



## Dissertation

# Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen

Als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grads eines Doktor der technischen  
Wissenschaften

Dipl.-Ing. Thomas Kienberger

Begutachter

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Graz, Oktober 2010

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 wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 21.10.2010

(Dipl.-Ing. Thomas Kienberger)

„Das Ziel weicht ständig vor uns zurück. Genugtuung liegt im Einsatz, nicht im Erreichen.  
Ganzer Einsatz ist ganzer Erfolg“.

Mahatma Gandhi

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Verfahren zur Methanierung des Synthesegases der allothermen Wirbelschichtvergasung. Beim vorgestellten Verfahren wird das, mit Teer und Schwefelverbindungen verunreinigte Synthesegas, ohne weitere Gasaufbereitung auf einen Festbett-Methanierungsreaktor geleitet. Zur Methanierung werden kommerzielle Nickel-Katalysatoren eingesetzt. Dies bietet die Möglichkeit, die Stöchiometrie des Synthesegases direkt im Methanierungsreaktor einzustellen, Schwefelverbindungen über Adsorption aus dem Gas zu entfernen, sowie die Teerfraktion abzubauen. Als nachteilig stellt sich bei diesem Verfahren ein erhöhter Katalysatorverbrauch heraus. Zur Verfahrensentwicklung wurde im Zuge dieser Arbeit eine mit Biomasse betriebene, allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage ( $\dot{Q}_{Br} = 5\text{kW}$ ), sowie ein polytrop temperaturgeführter Methanierungsreaktor konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Es besteht die Möglichkeit die Anlage ferngesteuert zu betreiben, dadurch ermöglichen sich Langzeittests ohne Personal vor Ort. Über den Schritt der Modellierung im Software-Paket ASPEN Plus wurden vorab Parameterstudien, sowohl der Vergasung, als auch des Methanierungsprozesses durchgeführt. Als maßgebliches Ergebnis kann gezeigt werden, dass aufgrund der Verwendung von Nickel als Methanierungskatalysator, der Eduktgasumsatz weitgehend unabhängig vom  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis des Synthesegases ist. Mithilfe von Vergasungsversuchen wurde der allotherme Wirbelschichtvergaser hinsichtlich optimaler Betriebspunkte zur Methansynthese untersucht. Im gefundenen Betriebspunkt können aufgrund einer ausreichenden Wasserdampfzufuhr, aus thermodynamischer Sicht, Kohlenstoffablagerungen am nachgeschalteten Methanierungskatalysator, vermieden werden. Das Synthesegas weist eine durchschnittliche gravimetrische Teerbelastung von  $10,4\text{ g/Nm}^3$  auf; Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) mit einer Konzentration von rund  $8\text{ ppm}_v$  wird als repräsentative Schwefelkomponente gemessen. Wird dieses Gas im Methanierungsreaktor zu Roh-SNG umgesetzt, kann im Gegensatz zu Versuchen mit sauberem Gas, die Gleichgewichtszusammensetzung nicht erreicht werden. Um diese zu erreichen, wurde eine benötigte Raumgeschwindigkeit GHSV von  $1000\text{ h}^{-1}$  ermittelt. Bei einem stöchiometrischen Dampfüberschuss  $\sigma$  von 6, kann die Katalysatordeaktivierung durch Kohlenstoff soweit verringert werden, dass bereits ein Einfluss der Schwefelverbindungen des Synthesegases auf die Degradation des Katalysators festgestellt wird. Der spezifische Katalysatorverbrauch beträgt dabei  $2,75\text{ g/Nm}^3_{\text{SynGas}}$ . Im gezeigten Methanierungsprozess, kann die Teerbelastung des Synthesegases zu über 97% umgesetzt werden. Im Bereich des Temperaturpeaks des polytropen Reaktors werden Temperaturen gemessen, die eine Teerreformierung wahrscheinlich erscheinen lassen.

## Abstract

The present work deals with a process for the methanation of the synthesis-gas from allothermal fluidized bed gasification. In the proposed process, the tar and sulfur contaminated syngas is used in a fixed-bed methanation reactor without further gas-treatment. Commercial nickel catalysts are applied, which offer the opportunity to bring the gas to stoichiometry, in order to remove sulfur compounds by adsorption and to reform the synthesis-gas tar-content directly in the methanation reactor. An increased catalyst consumption turns out to be disadvantageous for the process.

For process development in the course of this work, a biomass-fueled allothermic fluidized bed gasifier ( $\dot{Q}_{BR} = 5\text{kW}$ ) as well as a polytropic temperature-controlled methanation-reactor was constructed, built up and put into operation. It is possible to operate the system fully remote-controlled, which enables long-term tests without staff on site. Within the step of modeling with the software package ASPEN Plus in advance of experiments, parametric studies of both, the gasifier as well as of the process of methanation, were performed. As a major result, it can be shown that due to the use of nickel as methanation-catalyst-material, the eductgas-conversion is independent of the synthesis-gas's  $\text{H}_2/\text{CO}$ -ratio. Gasification tests were made to investigate the allothermic fluidized bed gasifier, in order to find an optimum point of operation for the downstream methane-synthesis. In the found point of operation, due to a sufficient water-content in the synthesis gas, from the thermodynamic perspective, carbon deposits on the methanation-catalyst can be avoided. The synthesis gas has a gravimetric tar-load of  $10.4\text{ g/Nm}^3$ ; furthermore hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) with a concentration of around  $8\text{ ppm}_v$  was measured as the representative sulfur component. If this gas is led to the methanation-reactor, in contrast to attempts with a clean synthesis-gas, the equilibrium-composition cannot be achieved. To reach the equilibrium-composition, a required space velocity GHSV of  $1000\text{ h}^{-1}$  was determined. The stoichiometric excess steam ratio  $\sigma$  strongly determines the catalysts lifetime. When an excess steam ratio  $\sigma$  of 6 is applied, the catalyst deactivation by the extent of carbon is reduced, so that an influence of the sulfur compounds of the synthesis gas is already detected. The specific catalyst consumption is thereby  $2.75\text{ g/Nm}^3\text{Syn}_{\text{Gas}}$ . In the proposed methanation-process, the synthesis gas's tar-load is converted to more than over 97%. The temperature peaks measured in the polytropic reactor show that reforming of the tars likely appears.

## Vorwort

Die nunmehr vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz im Rahmen der Forschungszusammenarbeit mit der Firma AGNION Energy Inc.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl für das in mich gesetzte Vertrauen, fürs Zuhören und den daraus entstandenen Anregungen, die maßgeblich am Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme der Zweitbegutachtung.

An dieser Stelle sei meinen Arbeitskollegen DI Martin Hauth und DI Lorenz Griendl für die Einführung in den Maschinenbau gedankt. Herrn DI Christoph Baumhagl und Herrn Dr. Andreas Schweiger danke ich für die Konfusionen zur Katalyse, die wir gemeinsam gesponnen und zum Teil auch wieder entwirrt haben.

Ohne die im Fortschritt dieser Arbeit entstanden Diplomarbeiten wäre das vorliegende, geschlossene Werk nicht entstanden. Es sei Herrn DI Gerald Schluckner und Herrn DI Josef Lettner für Konstruktion und Aufbau der Versuchsanlagen, Herrn DI Thomas Mühlberger, Herrn DI Stefan Mair und Herrn Christian Zuber für die Unterstützung bei der experimentellen Arbeit, gedankt.

Dir Marlene möchte ich für Deinen Rat und Deine Wärme danken.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Geschichtliche Entwicklung</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Aufgabenstellung</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. Vorgehensweise</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Stand der Technik</b> .....	<b>7</b>
<b>3.1. Prozessschritt 1: Vergasung</b> .....	<b>8</b>
<b>3.2. Prozessschritt 2: Gasreinigung</b> .....	<b>12</b>
<b>3.3. Prozessschritt 3: Methanierung</b> .....	<b>15</b>
<b>4. Theoretischer Hintergrund</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1. Prozessschritt 1: Vergasung</b> .....	<b>19</b>
4.1.1 Physikalisch-chemische Grundlagen der allothermen Vergasung – Entstehung des Biomasseteers .....	20
4.1.2 Beeinflussung der Gasqualität allothermer Vergasungsanlagen.....	29
<b>4.2. Prozessschritt 3: Methanierung</b> .....	<b>31</b>
4.2.1 Thermodynamik .....	32
4.2.2 Reaktionsablauf, Reaktionskinetik .....	44
4.2.3 Katalysatorvergiftungsmechanismen.....	51
<b>5. Versuchsaufbau</b> .....	<b>59</b>
<b>5.1. Allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage</b> .....	<b>61</b>
5.1.1 Anlagenaufbau .....	62
5.1.2 Brennstoffsystem .....	63
5.1.3 Vergasungsreaktor [81].....	65
5.1.4 Vergasungsmedienzufuhr .....	67

5.1.5	Hochtemperatur – Partikelreinigung .....	67
5.1.6	Ferngesteuerter Betrieb, Sicherheitstechnik .....	68
<b>5.2.</b>	<b>Methanierungsversuchsstand</b> .....	<b>71</b>
5.2.1	Anlagenaufbau .....	72
5.2.3	eingesetzte Katalysatoren .....	74
<b>5.3.</b>	<b>Verwendete Messtechnik</b> .....	<b>77</b>
5.3.1	Messung der Permanentgas-Komponenten .....	78
5.3.2	Schwefelwasserstoffmessung .....	81
5.3.3	Teermessung .....	82
<b>6.</b>	<b>Thermodynamische Systemanalyse</b> .....	<b>83</b>
<b>6.1.</b>	<b>Modellaufbau</b> .....	<b>83</b>
<b>6.2.</b>	<b>Theoretische erreichbare Methanierungsergebnisse</b> .....	<b>85</b>
6.2.1	Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf die Synthesegaszusammensetzung.....	86
6.2.2	Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf die Roh-SNG-Zusammensetzung.....	88
6.2.3	Stöchiometrische Methanierung .....	89
6.2.3	Nicht-stöchiometrische Methanierung.....	98
<b>7.</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>99</b>
<b>7.1.</b>	<b>Ermittlung von auf die Methanierung abgestimmten Betriebsbedingungen des allothermen Wirbelschichtvergasers</b> .....	<b>99</b>
7.1.1	Einfluss der Vergasungs-Betriebsparameter auf die Synthesegas-Zusammensetzung .....	100
7.1.2	Einfluss der Vergasungsparameter auf den Teergehalt.....	116
7.1.3	Einfluss des Restkoksbedts auf den Anteil an Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) im Synthesegas .....	119
7.1.4	Auf die Methanierung abgestimmte Vergasungsbedingungen .....	121
<b>7.2.</b>	<b>Untersuchung der Methanierung von sauberen Synthesegasen</b> .....	<b>126</b>
7.2.3	Einfluss der Methanierungsbedingungen auf Temperaturprofil und Gaszusammensetzung .....	128
7.2.2	Zusammenfassende Erkenntnisse im Hinblick auf die Methanierung von sauberen Synthesegasen .....	136



<b>7.3. Untersuchung der Methanierung verunreinigter Synthesegase aus der allothermen Vergasung .....</b>	<b>137</b>
7.3.1 Einfluss der Vergasungs-Betriebsparameter auf die Roh-SNG Zusammensetzung und die Katalysatorlebensdauer .....	139
7.3.2 In-Situ Teerumsetzung .....	156
7.3.3 Zusammenfassende Erkenntnisse der Methanierung verunreinigter Synthesegase .....	160
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>161</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>164</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>172</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Wirkungsgrade verschiedener Stromerzeugungstechnologien nach [2] im Vergleich zum Wirkungsgrad der SNG-Erzeugung sowie der Erzeugung von Fischer-Tropsch-Treibstoffen .....	1
Abbildung 1-2: Wirkungsgrade verschiedener Technologien zur Erzeugung synthetischer Treibstoffe .....	2
Abbildung 3-1: Prozesskette der SNG-Erzeugung aus Biomasse .....	7
Abbildung 3-2: Fließschema des FICFB-Prozesses [18] .....	9
Abbildung 3-3: Fließbild des Verfahrens der gestuften Reformierung [20].....	10
Abbildung 3-4: Aufbau des Heatpipe-Reformers [12], [21] .....	11
Abbildung 3-5: Entschwefelungsgrenzen für verschiedene Adsorbentien [23], [26] .....	13
Abbildung 3-6: Prozesskette des ECN-Verfahrens aus [30] basierend auf [31] .....	16
Abbildung 3-7: AER-Methanierungsreaktor [34], [33] .....	17
Abbildung 3-8: Prozesskette des PSI-Verfahren [30] .....	18
Abbildung 4-1: Pfade der Teerentstehung nach [21] .....	22
Abbildung 4-2: Messaufbau nach „tar-protocol“ [45] .....	25
Abbildung 4-3: Messaufbau für die SPA-Methode [47] .....	26
Abbildung 4-4: Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtszusammensetzung bei einem Verhältnis $H_2/CO$ von 3 .....	35
Abbildung 4-5: Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtszusammensetzung ( $H_2/CO = 3$ )..	36
Abbildung 4-6: Zusammenhang zwischen Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur der Methan-Synthese bei verschiedenen Wasserstoff-Umsätzen.....	37
Abbildung 4-7: Einfluss des Verhältnis $H_2/CO$ auf die Gleichgewichtszusammensetzung ....	38
Abbildung 4-8: Einfluss des Verhältnis $H_2/CO$ eines SynGases $\alpha \cdot H_2/CO + CO_2$ auf die Gleichgewichtszusammensetzung .....	39

Abbildung 4-9: Einfluss des Verhältnis $H_2/CO$ eines Syn-Gases $\alpha \cdot H_2/CO + CO_2 + H_2O$ auf die Gleichgewichtszusammensetzung .....	40
Abbildung 4-10: Chemische Effizienz der Methanierung bei verschiedenen Wasserdampfanteilen .....	41
Abbildung 4-11: Kohlenstoffgrenzen der Synthesegase $\alpha \cdot H_2/CO$ , $(\alpha \cdot H_2/CO)+CO_2$ und $(\alpha \cdot H_2/CO)+CO_2+H_2O$ .....	43
Abbildung 4-12: Nickel-Kristallstrukturen [61].....	45
Abbildung 4-13: Formen der Kohlenstoffablagerung nach [16] .....	54
Abbildung 4-14: Pfade der Kohlenstoffablagerung nach [68] und [16] .....	55
Abbildung 4-15: Katalysatoroberflächen-Mechanismen bei der Methanierung biogener Synthesegase [78] .....	56
Abbildung 4-16: Bildungstemperaturen von $Ni(CO)_4$ in Abhängigkeit vom Kohlendioxid-Partialdruck [26].....	57
Abbildung 5-1: Überblick der Gesamtanlage .....	59
Abbildung 5-2: Vereinfachtes Fließschema der gesamten Versuchsanordnung .....	60
Abbildung 5-3: Foto und 3D-CAD-Zeichung [80] des allothermen Wirbelschichtvergasers..	61
Abbildung 5-4: Fließschema der Vergasungsanlage .....	62
Abbildung 5-5: Pelletsbehälter und Förderschnecke nach [80].....	64
Abbildung 5-6: Pneumatischer Kugelhahn [84] .....	64
Abbildung 5-7: Aufbau des Wirbelschichtreaktors nach [80] .....	65
Abbildung 5-8: Druckverlust des Wirbelbetts bei einer Betthöhe von 11cm, 3bar Überdruck und 850°C [81].....	66
Abbildung 5-9: Heißgasreinigung; Links Zyklon zur Grobreinigung; Rechts Sintermetallfilter zur Feinreinigung [80] .....	68
Abbildung 5-10: HMI der allothermen Vergasungsanlage.....	69
Abbildung 5-11: Sicherheitsebenen der allothermen Vergasungsanlage.....	70
Abbildung 5-12: Foto und 3D-CAD Zeichnung [79] des Methanierungs-Versuchsstands .....	71
Abbildung 5-13: Fließschema des Methanierungsversuchsstands .....	72
Abbildung 5-14: Konstruktion des Methanierungsreaktors [79] .....	73

Abbildung 5-15: Verschaltung der Gasanalyse.....	78
Abbildung 5-16: Funktionsweise NDIR .....	79
Abbildung 6-1: Modell der allothermen Vergasungsanlage aufgebaut in AspenPLUS.....	84
Abbildung 6-2: Modell des Methanierungsreaktors aufgebaut in AspenPLUS.....	85
Abbildung 6-3: Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Dampfzahl $\sigma$ ( $t_{\text{verg}}= 750^{\circ}\text{C}$ , $p_{\text{verg}}= 2\text{bar}_{\text{abs}}$ , $\dot{Q}_{\text{Br}}= 1,5\text{kW}$ , $\dot{m}_{\text{N}_2}= 0,15\text{ kg/h}$ ) .....	86
Abbildung 6-4: Einfluss des Koksumsatzes auf die Kohlenstoffgrenze .....	87
Abbildung 6-5: Methanierung in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{H}_2/\text{CO}$ . Oben: Paralleler Ablauf von Shift- und Methanierungsreaktion . Unten: Beschränkung auf die Methanierungsreaktion. ....	88
Abbildung 6-6: CHO Dreiecksdiagram: Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf den Eduktgasumsatz der Methanierung.....	91
Abbildung 6-7: CHO Dreiecksdiagram: Vollständiger Eduktgasumsatz durch Zugabe von Wasserstoff .....	92
Abbildung 6-8: CHO Dreiecksdiagram: Vollständiger Eduktgasumsatz durch Entfernung von Kohlendioxid.....	95
Abbildung 6-9: Anteil an Kohlendioxid, Methan und Wasser bei der nicht-stöchiometrischen Methanierung.....	98
Abbildung 7-1: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Synthesegaszusammensetzung ...	101
Abbildung 7-2: Einfluss des Reaktordrucks auf die Synthesegaszusammensetzung .....	102
Abbildung 7-3: Einfluss der Brennstoffleistung auf die Synthesegaszusammensetzung ....	104
Abbildung 7-4: Vergleich der Reaktionskonstanten der Shiftreaktion, der Reformierungsreaktion und der heterogenen Wassergasreaktion (Gleichung 7–3 bis Gleichung 7–5) mit den Gleichgewichtskonstanten. ....	105
Abbildung 7-5: Einfluss der Brennstoffleistung auf den Koksumsatz .....	106
Abbildung 7-6: Einfluss der $\text{CO}_2$ -Zahl $\delta$ auf die Synthesegaszusammensetzung .....	108
Abbildung 7-7: Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf die Synthesegaszusammensetzung .....	110
Abbildung 7-8: Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf die Kohlenstoffablagerungstendenz am Methanierungskatalysator, dargestellt im Dreiecksdiagramm C-H-O.....	112

Abbildung 7-9: Einfluss der Brennstoffleistung auf die Kohlenstoffablagerungstendenz am Methanierungskatalysator, dargestellt im Dreiecksdiagramm C-H-O .....	113
Abbildung 7-10: Einfluss der CO <sub>2</sub> -Zahl $\delta$ auf die Kohlenstoffablagerungstendenz am Methanierungskatalysator, dargestellt im Dreiecksdiagramm C-H-O .....	115
Abbildung 7-11: Abhängigkeit der Teerbelastung von den Vergasungsbedingungen Temperatur, Druck und Dampfzahl.....	116
Abbildung 7-12: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Teerzusammensetzung.....	117
Abbildung 7-13: Abnahme des H <sub>2</sub> S-Anteils beim Aufbau des Restkoksbeds .....	119
Abbildung 7-14: Struktur des Restkoksbeds.....	120
Abbildung 7-15: Langzeitversuch bei auf die Methanierung abgestimmten Vergasungsbedingungen .....	121
Abbildung 7-16: CHO-Zusammensetzung des Synthesegases im für die Methanierung abgestimmten Punkt .....	123
Abbildung 7-17: Schwankungen der Synthesegaszusammensetzung .....	125
Abbildung 7-18: axiales Temperaturprofil im Referenzpunkt; Einsatz von sauberem Synthesegas.....	126
Abbildung 7-19: Einfluss der Reaktorkühlung auf das axiale Temperaturprofil .....	129
Abbildung 7-20: Einfluss der Reaktoraustrittstemperatur auf die Gaszusammensetzung..	130
Abbildung 7-21: Einfluss des Wasseranteiles auf das axiale Temperaturprofil.....	131
Abbildung 7-22: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf das axiale Temperaturprofil .....	133
Abbildung 7-23: Einfluss des Katalysators auf das axiale Temperaturprofil.....	135
Abbildung 7-24: axiales Temperaturprofil im Referenzpunkt; Einsatz von verunreinigtem Synthesegas.....	139
Abbildung 7-25: Korrelation der Temperaturänderungen mit der Roh-SNG-Zusammensetzung .....	142
Abbildung 7-26: Einfluss des Katalysators auf die Roh-SNG-Zusammensetzung [84] .....	144
Abbildung 7-27: Einfluss des Wasseranteils im Synthesegas auf die Roh-SNG-Zusammensetzung bei konstanter Raumgeschwindigkeit.....	146
Abbildung 7-28: Einfluss der Raumgeschwindigkeit GHSV auf die Roh-SNG Zusammensetzung; .....	147

Abbildung 7-29: Einfluss der Raumgeschwindigkeit GHSV auf die Roh-SNG Zusammensetzung; Prognose der Raumgeschwindigkeit, die zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts benötigt wird. ....	149
Abbildung 7-30: Langzeitversuch Methanierung (Versuch 5).....	151
Abbildung 7-31: Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf den spezifischen Katalysatorverbrauch $\Sigma$ ..	152
Abbildung 7-32: Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf die Kohlenstoffablagerungstendenz bei den Langzeit-Methanierungsversuchen, dargestellt im Dreiecksdiagramm CHO .....	153
Abbildung 7-33: Veränderung des axialen Temperaturprofils bei geringem Wasserdampfanteil im Synthesegas ( $\sigma= 4$ ), Langzeitversuch 3.....	154
Abbildung 7-34: Veränderung des axialen Temperaturprofils bei hohem Wasserdampfanteil im Synthesegas ( $\sigma= 6$ ), Langzeitversuch 5 .....	155
Abbildung 7-35: In-situ Teerumsetzung beim Prozess der Methanierung .....	158

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: ENC-Teerklassen nach [43] .....	23
Tabelle 4-2: Katalysatordeaktivierungsmechanismen nach [74] .....	51
Tabelle 4-3: Mechanismen der Kohlenstoffentstehung nach [23] und [15].....	53
Tabelle 4-4: Kohlenstoff-Spezies [15].....	55
Tabelle 4-5: Technische Richtkonzentration für Ni(CO) <sub>4</sub> [79] .....	57
Tabelle 5-1: Zusammensetzung der eingesetzten Holzpellets CH <sub>1.358</sub> O <sub>0.609</sub> .....	63
Tabelle 5-2: Katalysatordaten TUG <sub>1</sub> [87].....	74
Tabelle 5-3: Katalysatordaten TUG <sub>2</sub> [87].....	75
Tabelle 7-1: Versuchsmatrix zur Ermittlung von Vergasungs-Betriebsparameter, abgestimmt auf die nachgeschaltete Methanierung. ....	100
Tabelle 7-2: Vergleich der Gasverweilzeiten verschiedener allothermer WS-Vergasungsanlagen .....	107
Tabelle 7-3: Vergleich der Gaszusammensetzung mit der Vergasungsanlage Güssing [92]	107
Tabelle 7-4: Vergleich des H <sub>2</sub> /CO-Verhältnisses bei Variation der CO <sub>2</sub> -Zahl $\delta$ .....	109
Tabelle 7-5: Vergasungsparameter abgestimmt für die Methanierung .....	121
Tabelle 7-6: Gaszusammensetzung im Referenzpunkt .....	122
Tabelle 7-7: Polytrope Reaktionsführung im Referenzpunkt im Vergleich mit adiabaten Bedingungen.....	127
Tabelle 7-8: Einfluss des Kühlluftvolumenstroms auf die Reaktoraustrittstemperatur .....	130
Tabelle 7-9: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Raumgeschwindigkeit GHSV .....	132
Tabelle 7-10: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Eduktgaszusammensetzung .....	134
Tabelle 7-11: Einsatzbedingungen der eingesetzten Katalysatoren .....	134

Tabelle 7-12: Versuchsmatrix zur Methanierung des verunreinigten Synthesegases.....	138
Tabelle 7-13: Betriebsparameter der Methanierung: Vergleich sauberes Synthesegas, verunreinigtes Synthesegas .....	140
Tabelle 7-14: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Katalysator-Einflusses .....	143
Tabelle 7-15: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses des Wasseranteils im Synthesegas.....	145
Tabelle 7-16: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Raumgeschwindigkeit .....	148
Tabelle 7-17: trockene Roh-SNG-Zusammensetzung im 275°C, 1bar, Gleichgewicht.....	149
Tabelle 7-18: Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse zur Untersuchung der Katalysatorlebensdauer .....	150
Tabelle 7-19: Teerspezies und Teerbeladung im Synthesegas und im Roh-SNG.....	157



## Abkürzungsverzeichnis

AER	Adsorption Enhanced Reforming
BTX	Aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol Toluol Xylol
CTU	Conzepte, Technik, Umwelt AG, Schweiz
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
FICFB	Fast Internally Circulating Fluidized Bed
FID	Flammen Ionisations Detektion
GC	Gaschromatographie
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
HMI	Mensch-Maschinen-Schnittstelle
IWT	Institut für Wärmetechnik
KZW	Kurzzeitwert
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
MFC	Mass Flow Controller
MS	Massenspektrometrie
ÖVGW	Österreichische Vereinigung des Gas- und Wasserfachs
PAK	Poly-Aromatische Kohlenwasserstoffe
PID	Photo Ionisations Detektion
PSI	Paul Scherrer Institut
SNG	Substitute Natural Gas
SPA	Solid Phase Adsorption
USV	Unterbrechungsfreie Spannungsversorgung
TMW	Tagesmittelwert
TÜV	Technischer Überwachungsverein
VDI	Verband Deutscher Ingenieure
VNC	Virtuell Network Computing
WS	Wirbelschicht
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Indizes:

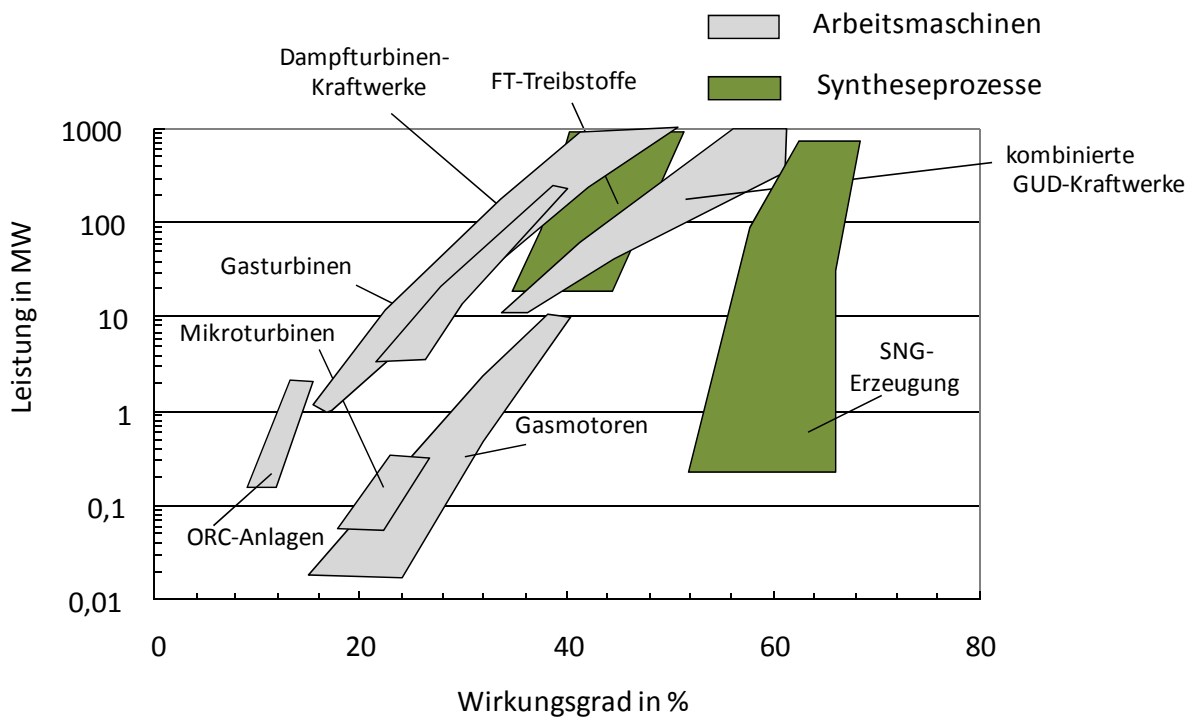
$\beta$	Durchmesser Verhältnis
$\Delta G_R^\circ$	Freie Standardreaktionsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta G_f^\circ$	Freie Standardbildungsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
C	Durchflusskoeffizient
c	Messgaskonzentration [mol/l]
d	optische Weglänge [m]
$\delta$	CO <sub>2</sub> -Zahl [-]
$\epsilon(\lambda)$	Extinktionskoeffizient [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
$\epsilon$	Porosität [-]
$\epsilon$	Expansionszahl
G	Freie Gibbs'sche Enthalpie [kJ/mol]
H	Enthalpie [kJ]
H <sub>u</sub>	Unterer Heizwert [kWh/kg]
I <sub>0</sub>	Anfangsintensität [W/m <sup>2</sup> ]
I <sub>1</sub>	Intensität [W/m <sup>2</sup> ]
K	Gleichgewichtskonstante [-], Reaktionskonstante [-]
$\kappa$	Isentropenexponent
L/D	Länge/Durchmesser [-]
$\lambda$	Luftüberschuss [-]
$\mu$	chemisches Potential [kJ/mol]
M	Molmasse [kg/kmol]
$\dot{m}$	Massenstrom [kg/h]
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i [-]
$n_i$	Molanteil der Komponente i [-]
$\dot{n}_i$	Molstrom der Komponente i [-]
$\eta$	Wirkungsgrad [-]
$\eta_{\text{Chem}}$	Chemische Effizienz
P	Leistung [kW]
p	Druck [bar]
p <sub>i</sub>	Partialdruck [bar]
R	Gaskonstante [kJ/mol K]
$\dot{Q}$	Wärmeleistung [kW]

Re	Reynoldszahl [-]
$\rho$	Dichte [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
S	Entropie [ $\text{kJ}/\text{K}$ ]
$\Sigma$	Spezifischer Katalysatorverbrauch [ $\text{g}/\text{Nm}^3$ ]
$\sigma$	Dampfzahl [-]
T	Temperatur [K]
t	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$\tau$	Zeit [s]
V	Volumen [ $\text{m}^3$ ]
$\dot{V}$	Volumenstrom [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]
w	Massenanteil [-]
W	Massenbeladung [ $\text{kg}/\text{kg}$ ]
x	Molenbruch bzw. Volumenanteil Gasphase [-]
$\xi$	Reaktionslaufzahl [-]
X	Umsatz [-]



# 1. Einleitung

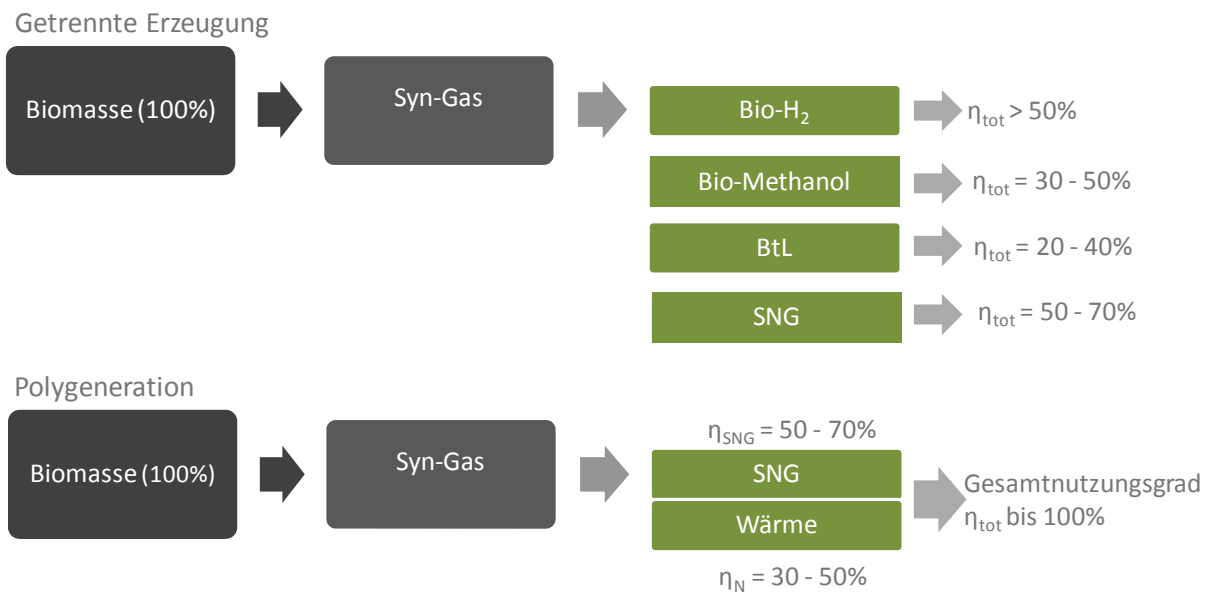
Das heutige Energiesystem basiert überwiegend auf dem Einsatz fossiler Energie. Aufgrund einer spürbaren Ressourcen Verknappung sind die eingesetzten Energieträger starken Preissteigerungen ausgesetzt. Da fossile Energieträger zudem hauptverantwortlich für den anthropogenen Treibhauseffekt sind, finden in den letzten Jahren verstärkte Bemühungen statt, ihren Einsatz zu verringern. Auf europäischer Ebene wurde im Dezember 2008 eine Einigung auf eine integrale Klimaschutz Strategie erzielt. Bis 2020 soll eine Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstosses um mindestens 20% auf Basis des Werts von 1990 erreicht werden [1].



**Abbildung 1-1: Wirkungsgrade verschiedener Stromerzeugungstechnologien nach [2] im Vergleich zum Wirkungsgrad der SNG-Erzeugung sowie der Erzeugung von FT-Treibstoffen**

Eine der vielen Möglichkeiten dieses ambitionierte Ziel zu erfüllen, liegt in der Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Da bei ihrer thermischen Nutzung genauso viel CO<sub>2</sub> anfällt, wie zuvor beim Wachstum aufgenommen wurde, werden sie als „CO<sub>2</sub>-neutral“ betrachtet. In

unseren Breiten wird seit jeher das Holz der Wälder zur Energiebereitstellung in Form von Wärme genutzt. In einem modernen Energiesystem reicht es nicht aus, Holz ausschließlich zur Wärmeerzeugung zu verwenden. Soll zusätzlich Strom hergestellt werden, muss berücksichtigt werden, dass Holz, sogenannte feste Biomasse, im Vergleich zu fossilen Energieträgern eine geringere Energiedichte aufweist. Für eine Verstromung in hocheffizienten, zentralen Kraftwerken, ist daher ein ungleich höherer logistischer Aufwand nötig. Aus diesem Grund wird in Großkraftwerken zurzeit Biomasse nur zur Zufeuerung eingesetzt. Dezentrale Biomassekraftwerke, die in der Regel bis zu einem Leistungsbereich von maximal 100 MW<sub>th</sub> eingesetzt werden, erreichen nicht die elektrischen Wirkungsgrade, die mit Großkraftwerken erzielt werden können (vgl. Abbildung 1-1). Um dezentrale Einheiten ökonomisch sinnvoll zu betreiben, ist eine Nutzung der Abwärme des Kraftwerksprozesses essentiell. Die wirtschaftliche Darstellbarkeit einer solchen Kraft-Wärme-Kopplung verbessert sich mit der Anzahl der Jahresvolllaststunden. Kraftwerksstandorte mit einem ganzjährigen Wärmebedarf sind jedoch nicht die Regel.



**Abbildung 1-2: Wirkungsgrade verschiedener Technologien zur Erzeugung synthetischer Treibstoffe**

Eine interessante Alternative zur effizienten Nutzung fester Biomasse stellt die Erzeugung von synthetischen Treibstoffen, sogenannten „Second Generation Fuels“ dar. Beispiele für flüssige Second Generation Fuels sind Fischer-Tropsch-Diesel, synthetisches Methanol und Bio-Wasserstoff (BioH<sub>2</sub>). Ein Erdgassubstitut „Substitute Natural Gas (SNG)“, kann ebenfalls erzeugt werden. Die Erzeugung dieser Treibstoffe der zweiten Generation erfolgt aus einem wasserstoff- und kohlenmonoxidhaltigen Synthesegas, welches beispielsweise mithilfe der allothermen Wasserdampfvergasung gewonnen werden kann. Die allotherme

Wasserdampfvergasung eignet sich im Speziellen für die dezentrale Umwandlung fester Biomasse, da bei geringen Investitionskosten hohe Kaltgaswirkungsgrade erzielt werden können. Mit dem alternativen autothermen Verfahren, der Sauerstoff geblasenen Flugstromvergasung werden zwar tendenziell höhere Wirkungsgrade erreicht, das Verfahren ist jedoch aufgrund der Notwendigkeit einer Sauerstoffzerlegungsanlage für dezentrale Biomasseanlagen ungeeignet [2]. Kaltgaswirkungsgrade von allothermen Wasserdampfvergasern bewegen sich laut Literatur im Bereich von 65 – 80 %. Abbildung 1-2 zeigt Erzeugungswirkungsgrade für Treibstoffe der zweiten Generation. Die dabei gezeigten Werte wurden [3] entnommen. Es ist zu erkennen, dass sich die Erzeugung von SNG als besonders effizient herausstellt. Wird neben der Gasproduktion eine Abwärmenutzung vorgesehen, spricht man von „Polygeneration“. Wird insbesondere bei einer druckaufgeladenen Prozessführung analog zur Brennwerttechnologie die latente Wärme des im Synthesegas enthaltenen Wasserdampfes genutzt, können Wirkungsgrade im Bereich von 100 % erreicht werden. Um diese Vorteile im dezentralen Leistungsbereich nutzen zu können, müssen die Investitionskosten der SNG-Erzeugungsanlage gering gehalten werden. Dies ist nur mit hoher Systemintegration möglich. Das in dieser Arbeit vorgestellte Methanierungsverfahren beruht darauf, die zur SNG-Erzeugung benötigten Prozessschritte in möglichst wenigen Prozesseinheiten ablaufen zu lassen.

Neben einer effizienten Erzeugung, ergeben sich die Nutzung von SNG betreffend eine Reihe von Vorteilen. Mithilfe eines intereuropäischen Pipelinesystems kann das CO<sub>2</sub>-frei erzeugte Erdgassubstitut in Ballungszentren transportiert werden. Für die Erdgasnutzung stehen dort effiziente Technologien zur Verfügung. Exemplarische Beispiele dafür sind GuD-Kraftwerke oder Brennwert-Geräte. Durch die Konvertierung in einen gasförmigen Energieträger wird zudem eine Vermeidung von Feinstaub erreicht. Auch energiestrategisch betrachtet, erweist sich SNG als vorteilhaft. Beispielsweise wird in Österreich rund 24 % des Primärenergieaufwandes mit Erdgas gedeckt. Dieses Gas wird zu rund 85 % von ausländischen Quellen bezogen [4]. Eine Möglichkeit die Primärenergieträger-Importabhängigkeit Österreichs zu verringern, ist eine teilweise Substitution des importierten Erdgases durch ein aus heimischen, erneuerbaren Rohstoffen erzeugtes SNG.

### **1.1. Geschichtliche Entwicklung**

Die Erzeugung von Methan aus Synthesegasen hat bereits eine lange Tradition. Im Jahre 1902 gelang es dem späteren Chemienobelpreisträger Paul Sabatier, Methan aus einem Synthesegasgemisch mit drei Teilen Wasserstoff und einem Teil Kohlenmonoxid zu

synthetisieren [5]. Zu dieser Zeit scheiterte ein kommerzieller Einsatz dieser Erfindung, da europaweit Stadtgas eingesetzt wurde. Eine kommerzielle Nachfrage nach Methan war daher nicht gegeben. In den Zwischenkriegsjahren war man in Deutschland bestrebt, eine Energieautarkie zu erreichen. Die damalige Forschung hatte das Ziel, aus heimischer Kohle synthetische Treibstoffe zu erzeugen. Im Zuge dieser Bemühungen wurden das Fischer-Tropsch, sowie das Bergius-Verfahren entwickelt. Insbesondere das Fischer-Tropsch-Verfahren wird bis heute zur Erzeugung von Flüssigkraftstoffen aus Kohle eingesetzt [6]. Obwohl der Fokus der Untersuchungen auf der Erzeugung flüssiger Energieträger lag, wurde auch die Methan-Synthese erforscht. Nach dem Einsetzen der ersten Energiekrise im Jahr 1973, wurde man sich weltweit der Endlichkeit von Öl- und Erdgasressourcen bewusst. Die Forschung an der Methansynthese aus Kohle erlebte eine Renaissance. Es wurden großtechnische Methanierungsanlagen entwickelt. In den vereinigten Staaten errichtete die Firma Dakota-Gas 1984 die bis dato größte Anlage zur Methanerzeugung aus Kohle [7]. Nachdem sich die Energiepreise erholten, wurde die Realisierung weiterer geplanter Projekte gestoppt.

In den letzten Jahren wurde, aufgrund der massiv einsetzenden Klimaveränderungen verstärkt begonnen, CO<sub>2</sub>-freie Technologien zu entwickeln. Dabei wird unter anderem an der Entwicklung der SNG-Erzeugung aus Biomasse gearbeitet. Im EU-Projekt „BioSNG“ wurde im österreichischen Güssing die Erzeugung von SNG im 1 MW Maßstab demonstriert [8], [9]. Auch im niederländischen „Milena-Projekt“ wird erfolgreich die Methanierung biogener Synthesegase gezeigt [10], [11]. Das deutsche Start-up Unternehmen „Agnion“ [12] entwickelt in Zusammenarbeit mit der TU-Graz [13], [14] seit 2007 dezentrale SNG-Erzeugungsanlagen.



## 2. Aufgabenstellung

Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung der Methanierung des verunreinigten, biogenen Synthesegases der allothermen Wirbelschichtvergasung. Ausgehend von einem partikelfreien, jedoch mit Schwefelverbindungen und höheren Kohlenwasserstoffen (Biomasseteer) verunreinigtem Gas, soll im Speziellen untersucht werden, wie sich die höheren Kohlenwasserstoffe im Prozess der katalytischen Methansynthese verhalten. Folgende zwei Extremfälle des Verhaltens scheinen möglich:

- Der Teer-Anteil des Gases wird am Katalysator bei Temperaturen um 500°C vollständig reformiert.
- Der Teer-Anteil verbleibt in der Gasphase und muss nach dem Methanierungsprozess mit herkömmlichen Methoden entfernt werden.

Zudem soll untersucht werden, inwieweit der Biomasseteer die Degradation des für die Methansynthese eingesetzten Katalysators aufgrund von Kohlenstoffablagerungen beeinflusst, bzw. mit welchen Faktoren auftretende Degradationseffekte beeinflusst werden können. Dabei soll insbesondere die Abhängigkeit von Wasserdampfgehalt des Synthesegases betrachtet werden.

Für eine wirtschaftlich sinnvolle Prozessführung ist es notwendig, die Methansynthese so ablaufen zu lassen, dass ein möglichst vollständiger Umsatz des Synthesegases erreicht wird. Es soll untersucht werden, welche Prozessbedingungen (Temperatur, Verweilzeit), dazu vorgegeben werden müssen.

### 2.1. Vorgehensweise

Um den Einfluss von verunreinigten Synthesegasen auf die Methansynthese zu beurteilen, wurden zwei Versuchsanlagen – ein kleinskaliger, dauerbetriebsfähiger Wirbelschichtvergaser und ein luftgekühlter Methanierungsreaktor aufgebaut und betrieben. Die in Langzeitversuchen gemessenen Gaszusammensetzungen wurden mit theoretisch ermittelten Werten verglichen.

In der Arbeit werden zunächst mithilfe einer Literaturstudie die Grundlagen der allothermen Vergasung, sowie der Methansynthese hergeleitet. Hinblickend auf die Methansynthese wird gezeigt, mit welchen Synthesegaszusammensetzungen eine möglichst effiziente Methanierung erreicht werden kann. Die Deaktivierungsmechanismen der eingesetzten Ni-Katalysatoren werden erläutert, wobei ein Schwerpunkt auf der Erklärung der Entstehung von Kohlenstoffablagerungen liegt. (Kapitel 4)

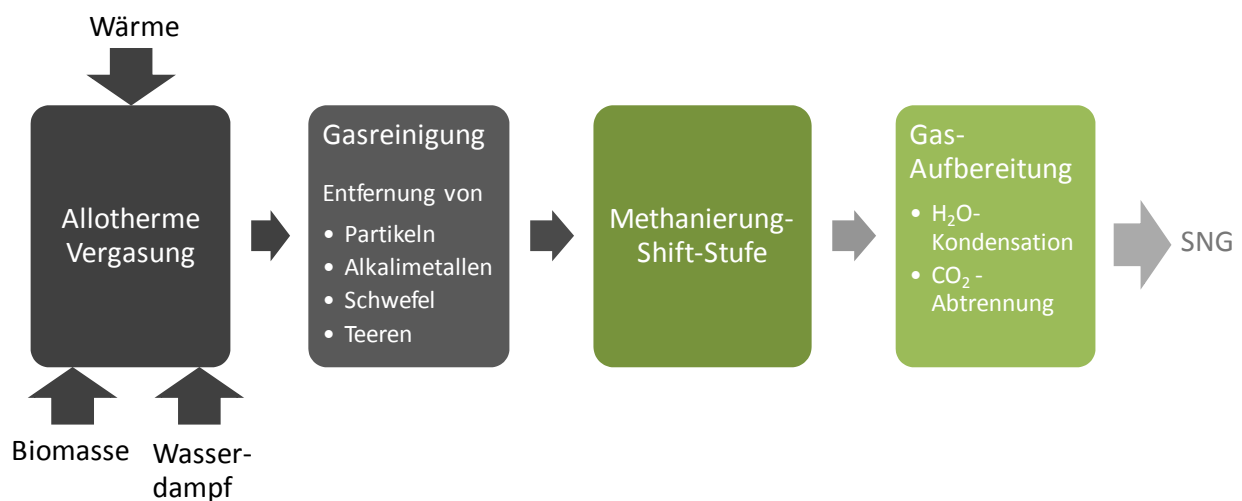
Der im Zuge dieser Arbeit entstandene Versuchsaufbau, bestehend aus einer allothermen Vergasungsanlage, dem Methanierungsversuchsstand sowie der zugehörigen Analytik, wird beschrieben. Die wichtigsten konstruktiven Merkmale und Auslegungsrechnungen detailliert erklärt. (Kapitel 5)

Um für die experimentellen Untersuchungen vorab Versuchsbedingungen, sowohl der Vergasungsanlage als auch des Methanierungsreaktors zu eruieren, bei denen aus thermodynamischer Sicht Kohlenstoffablagerungen am Katalysator verhindert werden können, wird die gesamte Anlage in einem Simulationsmodell aufgebaut im Softwaretool ASPEN Plus, abgebildet. Im Zuge der Simulationen wird zudem hergeleitet, inwieweit mit dem biogenen Synthesegas der allothermen Vergasung eine stöchiometrische Methanierung möglich ist. Dazu bedient man sich des CHO-Dreiecksdiagramms. (Kapitel 6)

Im experimentellen Teil der Arbeit wird im ersten Schritt die allotherme Vergasungsanlage dahingehend untersucht, optimale Betriebspunkte der nachgeschalteten Methanierung zu finden. Über die Variation der Vergasungstemperatur, des Vergasungsdrucks und des Vergasungsmediums werden neben der erzielbaren Permanentgaszusammensetzung, der Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen sowie der Anteil an Schwefelwasserstoff als repräsentative Schwefelkomponente untersucht. In einem zweiten Schritt wird die gefundene Permanentgaszusammensetzung mit Flaschengasen vorgemischt und als sauberes Synthesegas dem Methanierungsreaktor zugeführt. Die dabei gewonnenen Daten dienen der Charakterisierung der Methansynthese. Im letzten Schritt wird die Methanierung des ungereinigten Gases der allothermen Vergasung untersucht. Dabei dienen Verweilzeit-Untersuchungen der Beantwortung der Frage, mit welchen Betriebsbedingungen die erzielbare Gasqualität dem thermodynamischen Gleichgewicht angenähert werden kann. Das Degradationsverhalten des Katalysators wird mithilfe der Variation des Wassergehalts im Synthesegas untersucht. Im Speziellen wird darauf eingegangen, inwieweit die höheren Kohlenwasserstoffe des Synthesegases durch den Methanierungsvorgang beeinflusst werden können. (Kapitel 7)

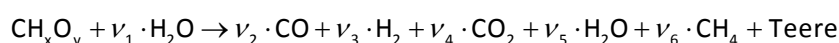
### 3. Stand der Technik

Die in dieser Arbeit betrachtete dezentrale Erzeugung von SNG aus fester Biomasse ist ein komplexer Prozess, der sich in vier Teilprozessschritte aufteilen lässt.



**Abbildung 3-1: Prozesskette der SNG-Erzeugung aus Biomasse**

Wie in Abbildung 3-1 dargestellt, muss die eingesetzte feste Biomasse in einem ersten Schritt mit Hilfe von Wasserdampf und Wärme in ein Produktgas umgesetzt werden. Dieser Prozess, wird für dezentrale Biomassevergasungsanlagen vorzugsweise mithilfe der allothermen Wasserdampfvergasung durchgeführt [2]. Neben den Synthesegaskomponenten H<sub>2</sub> und CO entstehen CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sowie höhere Kohlenwasserstoffe, sogenannte Teere (vgl. Kapitel 3–1). Aufgrund der Vergasung mit Wasserdampf, ist das entstandene Gas nahezu stickstofffrei. Weist das Produktgas ein für Synthesen geeignetes H<sub>2</sub> zu CO Verhältnis auf, so ist der Terminus Synthesegas, bzw. Bio-Synthesegas üblich [15].



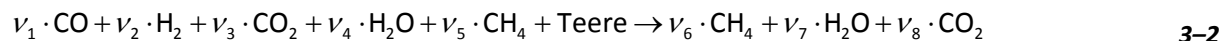
**3–1**

Während der Vergasung gehen die, in der naturbelassenen Biomasse vorkommenden Schwefel- Erdalkali- und Chlorkomponenten in gasförmige Verbindungen über. Asche, Koks-

sowie im Fall von Wirbelschichtvergasungsanlagen, Bettmaterialpartikel befinden sich als Aerosole im Gasstrom [16].

Die Gasreinigung stellt den zweiten Prozessschritt dar. Es findet eine Entfernung jener Produktgasverunreinigungen statt, die sich für die nachgeschaltete Methansynthese als problematisch erweisen. Dazu müssen im Gas vorhandene Partikel abgeschieden werden. Zudem findet eine Abtrennung von Schwefel- und Alkaliverbindungen statt. Die bei der Vergasung entstehenden, höheren Kohlenwasserstoffe erweisen sich als kritisch und bedürfen besonderer Betrachtung. Für Hochtemperaturanwendungen, wie der Erzeugung von SNG, sind Reinigungsverfahren auf hohem Temperaturniveau sehr interessant. Dadurch, dass eine Abkühlung des Produktgases vermieden wird, kann bei verringerten Anlagenkosten ein höherer Wirkungsgrad des Gesamtsystems erzielt werden. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit nur Verfahren zur Heißgasreinigung betrachtet, insbesondere die Möglichkeit Schwefelverbindungen direkt im Prozess der Vergasung abzuscheiden.

Prozessschritt 3 stellt die katalytische Konvertierung des Synthesegases in ein methanreiches Rohgas dar.



Neben der Methanierungsreaktion findet die Wassergas-Shiftreaktion statt. Mit dieser Reaktion wird das  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$ -Verhältnis des gereinigten Synthesegases für eine stöchiometrische Methanierung konditioniert. Im hier betrachtenden Verfahren, findet im Sinne einer optimierten Systemintegration, beim Schritt der Methansynthese eine katalytische Teerentfernung statt.

Um den Einspeise-Verordnungen [17] für die Einspeisung in ein bestehendes Erdgasnetz Genüge zu tun, ist eine weitere Aufbereitung des Roh-SNGs notwendig. Dabei wird Wasser sowie  $\text{CO}_2$  aus dem Gas abgetrennt. Sollten nach der katalytischen Umsetzung nach wie vor Reste von Wasserstoff vorhanden sein, müssen diese ebenfalls abgeschieden werden. Der Schritt der Gasaufbereitung wird in dieser Arbeit nicht betrachtet.

### 3.1. Prozessschritt 1: Vergasung

Der folgende Abschnitt beschreibt den Stand der Technik. Es werden zurzeit eingesetzte, allotherme Vergasungsanlagen für Biomasse beschrieben. Dabei können aufgrund des externen Wärmeeintrags keine herkömmlichen Festbettreaktoren eingesetzt werden.

- FICFB-Prozess

Beim an der TU-Wien entwickelten FICFB (fast internally circulating fluidized bed) – Verfahren wird der Wärmeeintrag in den Vergasungsreaktor mithilfe vom heißem Quarzsand durchgeführt. Die Anlage besteht aus zwei kommunizierenden Wirbelschichten. In der Brennkammer, die als zirkulierende Wirbelschicht ausgeführt ist wird Biomasse verbrannt. Dadurch findet eine Erwärmung des Bettmaterials statt. Das Bettmaterial wird über einen Abscheidezyklon dem Vergasungsreaktor zugeführt. Dieser ist als stationäre Wirbelschicht ausgeführt, die Fluidisierung findet mithilfe des Vergasungsmediums statt. Nicht umgesetzter Restkoks wird über ein Siphonsystem aus dem Vergasungsreaktor abgezogen und der Brennkammer zugeführt. Bei diesem Verfahren werden die heißen Verbrennungsgase im Abscheidezyklon vom heißen Bettmaterial entkoppelt. Dadurch kann gewährleistet werden, dass das im Reformer erzeugte Produktgas weitgehend stickstofffrei ist.

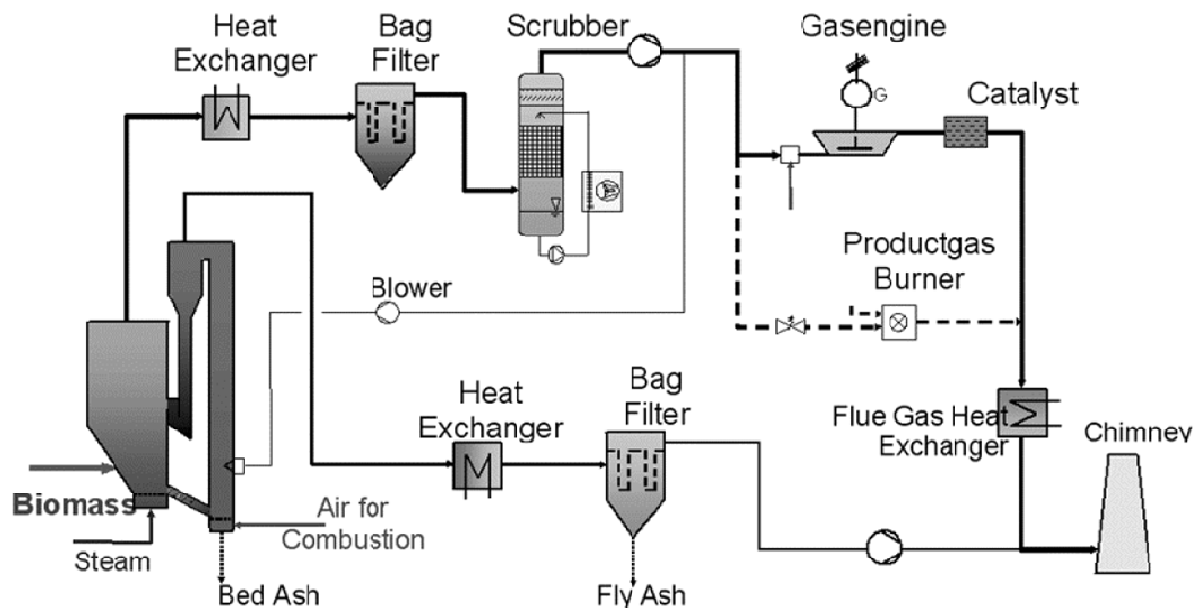


Abbildung 3-2: Fließschema des FICFB-Prozesses [18]

Im österreichischen Güssing wird eine Biomassevergasungsanlage nach dem FICFB-Verfahren betrieben. Dabei wird bei einer thermischen Leistung von  $8 \text{ MW}_{\text{th}}$  neben elektrischer Energie ( $2 \text{ MW}_{\text{el}}$ ) auch Wärme und BioSNG erzeugt [8] [18] [19]. Eine Verbreitung dieser Technologie ist im Gange. Im benachbarten Oberwart wurde eine annähernd baugleiche Anlage errichtet, die sich zurzeit in der Inbetriebnahmephase befindet. Daneben sind weitere Anlagen in der Bau- bzw. Projektierungsphase.

- Gestufte Reformierung

Das Verfahren der gestuften Reformierung findet beim sogenannten „Blauen Turm“ Anwendung. Der Wärmeeintrag in den Vergasungsreaktor findet über eine wandernde Schüttung aus Keramik-Kugeln statt.

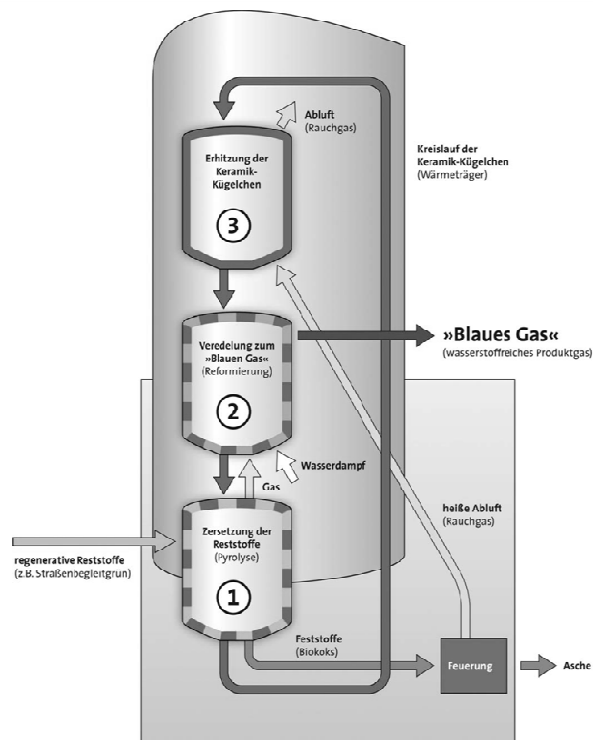


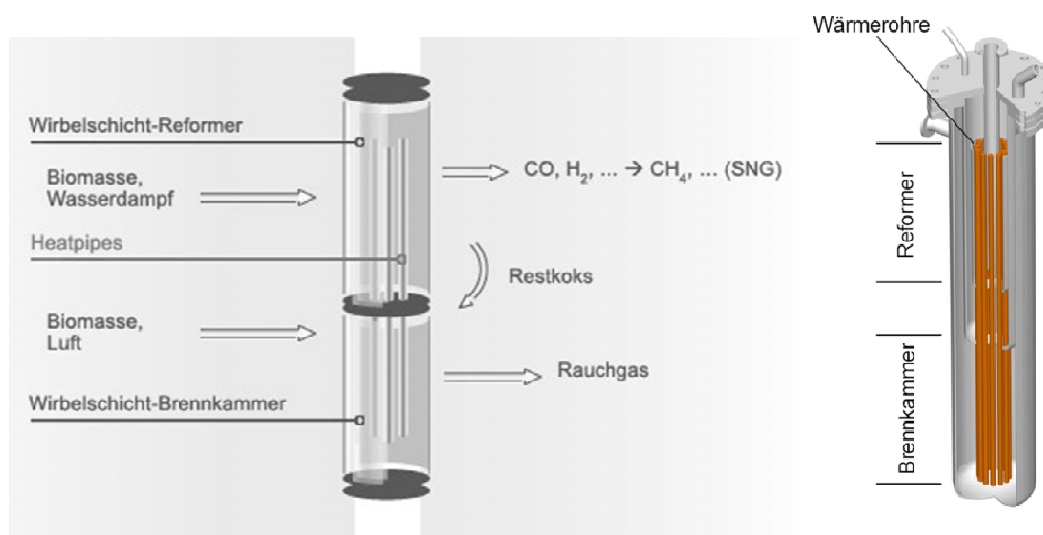
Abbildung 3-3: Fließbild des Verfahrens der gestuften Reformierung [20]

Der Prozess der gestuften Reformierung stellt ein dreistufiges Verfahren dar (vgl. Abbildung 3-3). In der ersten und kältesten Stufe (1) wird biogener Brennstoff zugeführt. Bei Temperaturen im Bereich von 600°C findet eine Pyrolyse des Einsatzstoffes statt. Der dabei entstehende Restkoks wird aus dem Pyrolysereaktor abgezogen und einer Feuerung zugeführt. Das Pyrolysegas strömt nach oben in den Vergasungsreaktor (2). Dort wird in der zweiten Stufe des Prozesses das Gas unter Zugabe von Wasserdampf bei Temperaturen von rund 950°C reformiert. Das Produktgas ist aufgrund des hohen Dampfüberschusses bei der Reformierung sehr wasserstoffreich und kann zur Erzeugung von regenerativem Wasserstoff verwendet werden. Die dritte Prozessstufe (3) dient der Vorwärmung der für den Wärmeeintrag in den Vergasungsreaktor und die Pyrolysestufe benötigten Keramik-Kugeln. Dazu werden die heißen Verbrennungsgase, die durch die Verbrennung des Restkoks entstehen, verwendet. Durch die Trennung von Pyrolyse- und Vergasungsstufe kann mit diesem Verfahren ein breites Brennstoffspektrum eingesetzt werden [21], [22], [20].

Anhand einer Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von  $1 \text{ MW}_{\text{th}}$  wurde die Funktionsfähigkeit der Technologie nachgewiesen. Am Standort Herten, Deutschland entsteht zurzeit eine Demonstrationsanlage mit einer thermischen Leistung von  $13 \text{ MW}_{\text{th}}$ . Weitere Projekte sind in Vorbereitung.

- Heatpipe-Reformer

Abbildung 3-4 zeigt den prinzipiellen Aufbau des an der TU-München entwickelten Heatpipe-Reformers. Bei diesem Konzept wird der Wärmeeintrag in den Vergasungsreaktor über integrierte Wärmetauscherflächen erreicht. Der Heatpipe-Reformer besteht aus zwei übereinanderliegenden, stationären Wirbelschichten. In der untenliegenden Brennkammer wird bei Temperaturen von rund  $900^\circ\text{C}$  Wärme erzeugt, die über sogenannte Heatpipes – Wärmeübertragerrohre – in den obenliegenden Vergasungsreaktor übertragen wird. Der Betrieb der Heatpipes verläuft nahezu isotherm.



**Abbildung 3-4: Aufbau des Heatpipe-Reformers [12], [21]**

Im Vergasungsreaktor herrschen Temperaturen im Bereich vom  $800^\circ\text{C}$ . Dabei wird Biomasse bei einem Druck von 5 bar mit Wasserdampf als Vergasungsmedium vergast. Nicht umgesetzter Restkoks wird über ein Schleusensystem der Brennkammer zugeführt und dient deren Beheizung.

Durch den druckaufgeladenen Betrieb eignet sich das erzeugte Gas für die Nutzung in Arbeitsmaschinen wie Mikrogasturbinen und Gasmotoren. Für das Erzielen von optimierten Anlagenwirkungsgraden muss kein weiterer Verdichtungsaufwand geleistet werden. Auch für eine nachgeschaltete Methansynthese erweist sich ein druckaufgeladener Betrieb als vorteilhaft. Durch die übereinander liegende Anordnung von Brennkammer und Reformer,

können sehr kompakte Anlagen errichtet werden, die sich besonders für dezentrale Anlagen im Leistungsbereich von 500 kW<sub>th</sub> bis 5 MW<sub>th</sub> eignen.

Der Heatpipe-Reformer wird zurzeit von der Firma AGNION zur Marktreife geführt. Im deutschen Pfaffenhofen a.d. Ilm wurde eine Demonstrationsanlage mit einer thermischen Leistung vom 500 kW<sub>th</sub> aufgebaut, weitere Anlagen sind in Planung.

### 3.2. Prozessschritt 2: Gasreinigung

Die Reinigung des Produktgases dient der Entfernung jener Verunreinigungen, die in der nachgeschalteten Methansynthese zu Betriebsstörungen führen würden. Um dies zu vermeiden, müssen Partikel, Alkali- und Schwermetallverbindungen, Schwefelkomponenten, sowie Teere aus dem Gasstrom abgetrennt werden. Im folgenden Abschnitt ist der Stand der Technik zur Hochtemperatur-Gasreinigung für die oben angeführten Produktgas-Verunreinigungen angeführt. Weiterführende Information ist in [23] zu finden.

- Partikelentfernung

Partikelbeladene Gase führen in der nachgeschalteten Methanierung neben einer Verstopfung der Poren am eingesetzten Katalysator, zu einer Agglomeration der Katalysatorpartikel. Dadurch kommt es zu einem erhöhten Druckverlust im Reaktor und folglich zum Anlagenausfall. Zur Entfernung von festen Verunreinigungen wird für Hochtemperaturanwendungen ein zweistufiges Verfahren vorgeschlagen. In einem Hochtemperaturzyklon werden Partikel in einer Größenordnung von 5-10 µm abgeschieden. Der Hochtemperaturzyklon dient der Entlastung eines nachgeschalteten Filterabscheiders. In diesem können Partikel kleiner 1 µm abgetrennt werden. Geeignete Materialien für die Hochtemperaturfiltration sind hauptsächlich keramische und metallische Werkstoffe. Besonders metallische Filterkerzen weisen einen breiten Betriebsbereich auf und können bei Einsatztemperaturen zwischen 250°C bis 900°C eingesetzt werden. [24]

Über eine katalytisch aktive Beschichtung der Filteraußenseite können Verunreinigungen wie Teere reduziert werden. Solche Filter befinden sich in der Entwicklungsphase.

- Entfernung von Schwer- und Alkalimetallen

Bei der Vergasung fester Biomasse treten Schwermetalle wie Blei, Zink und Quecksilber, sowie Alkalimetalle beispielsweise Natrium und Kalium in die Gasphase über. Meist genügt ein Abkühlen der Gase auf Temperaturen unter 500°C, um Schwer- und Alkalimetalle an Partikeln zu kondensieren. Dies legt im Wesentlichen die Betriebstemperatur der



Partikelabreinigung fest. Werden Schwer- und Alkalimetalle erst im Methanierungs-Reaktor auskondensiert, lagern sie sich an den dort eingesetzten Katalysatorpartikeln an. Dies führt zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche, bzw. bei Schwermetallen zu einer Katalysatorvergiftung.

- Schwefelabtrennung

Schwefel tritt in Produktgasen aus der Biomassevergasung hauptsächlich in Form von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) auf. Dabei werden abhängig von der eingesetzten Biomasse und dem Vergasungsverfahren, Konzentrationen bis ca. 200 ppm<sub>v</sub> gemessen. Neben  $H_2S$  liegt Schwefel in Form von organischen Verbindungen vor. Hauptsächlich treten Thiole, sowie Carbonylsulfit (COS) auf. Organischer Schwefel liegt, bezogen auf  $H_2S$ , in ein- bis zwei Zehnerpotenzen niedrigeren Konzentrationen vor [25].

Bei der homogen-katalysierten Methan-Synthese ist die Schwefeltoleranz der eingesetzten Katalysatoren sehr gering. Um eine Deaktivierung zu vermeiden, müssen Gasreinheiten im ppb<sub>v</sub>-Bereich gewährleistet werden. Für eine solche Tiefentschwefelung kommen im Hochtemperaturbereich Metalloxide zum Einsatz. Ihre Temperaturbeständigkeit, sowie ihre guten thermodynamischen Eigenschaften prädestinieren sie für die adsorptive Schwefelentfernung.

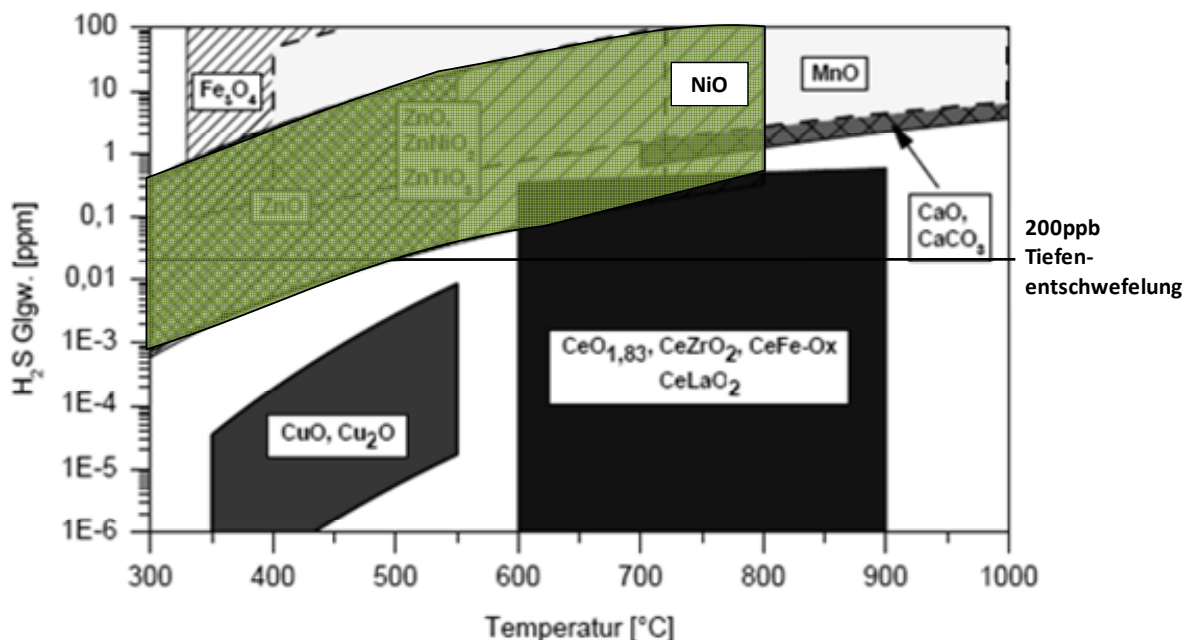


Abbildung 3-5: Entschwefelungsgrenzen für verschiedene Adsorbentien [23], [26]

Abbildung 3-5 zeigt die Entschwefelungsgrenzen verschiedener Adsorbentien. Diese wurden mit einem  $H_2S$  Eintrittsvolumenanteil von 1000 ppm<sub>v</sub> in inerter Atmosphäre, jeweils für ein

trockenes Gas, sowie ein Gas mit einem Wassergehalt von 50 % berechnet. Trockene Gase können bei allen untersuchten Adsorbentien besser entschwefelt werden. Bei einer nachgeschalteten Methanierung empfiehlt sich eine Entschwefelung im Temperaturbereich von 300°C – 400°C. Für eine Tiefentschwefelung kommen hierbei Adsorbentien auf Zinkoxid Basis sowie auf Kupferoxid Basis in Frage. Auch mit nickelbasierenden Adsorbentien können H<sub>2</sub>S-Anteile im ppb<sub>v</sub>-Bereich erreicht werden.

Bei der adsorptiven Entschwefelung wird H<sub>2</sub>S durch Chemisorption an das Metalloxid angelagert. Eine direkte Adsorption von COS kann bei Metalloxiden wie ZnO und CuO nicht erreicht werden, bei Verwendung dieser Materialien muss eine Hydrolyse-Stufe (HDS-Stufe) vorgeschaltet werden. Dabei wird COS mit Wasserdampf zu H<sub>2</sub>S umgewandelt. In der HDS-Stufe kann Nickel als Katalysator eingesetzt werden.

Es empfiehlt sich der Tiefentschwefelung eine Grobentschwefelung vorzuschalten. Bei der allothermen Biomassevergasung entstehender Restkoks weist eine große spezifische Oberfläche auf. Eine Anlagerung von H<sub>2</sub>S an den Koks kann festgestellt werden. Versuche am IWT zeigen eine Reduktion des H<sub>2</sub>S-Anteils in den niedrigen ppm<sub>v</sub>-Bereich [14].

- Teerentfernung

Teere können mithilfe mechanischer und chemischer Methoden aus dem Produktgas entfernt werden. Eine mechanische Entfernung setzt eine Abkühlung des Produktgases voraus und wird aus diesem Grund in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Die chemischen Verfahren werden in thermochemische und katalytische Verfahren unterteilt. Bei der thermochemischen Teerumsetzung wird durch geeignete Wahl der Vergasungsparameter, in-situ, d.h. direkt während des Vergasungsprozesses versucht, die Teerkonzentration des Produktgases zu verringern. Dazu werden drei Verfahren eingesetzt.

- *Thermische Zersetzung:*

- Bei Temperaturen > 1200°C kommt es zu einem Aufbrechen der Bindungen der Teermoleküle. Dieses Verfahren wird bei der Flugstromvergasung angewendet.

- *Dampfreformierung*

- Durch Zugabe von Wasserdampf werden Teere verstärkt zu CO und H<sub>2</sub> umgesetzt. Primäre Teere wie Phenol sind verstärkt im Produktgas enthalten. Dieser Effekt kann bei der allothermen Vergasung festgestellt werden.

- *Partielle Oxidation*

- Wird Sauerstoff eingebracht kommt es zu einer Verbrennung der Teerbestandteile. In der Oxidationszone von Gegenstromvergasern wird dies ausgenutzt. Niedrige Teerkonzentrationen sind die Folge. Durch partielle Oxidation wird der Heizwert des Produktgases gemindert.

Katalytische Verfahren beruhen auf der Reformierung von Teeren mit Kohlendioxid bzw. Wasserdampf. Durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie kann bereits bei niedrigen Temperaturen vollständiger Teerumsatz erzielt werden. Die Teerreformierung wird in der Regel im Temperaturbereich 700°C-900°C durchgeführt. Schweiger [23] zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten Arbeiten. In [27] beschreiben Vosecký et al., dass bei einer Temperatur von 500°C Benzol, Toluol und Naphthalin zu 95 % in Synthesegas reformiert werden kann. Dies eröffnet die Möglichkeit, Teere direkt während des Methanierungsvorgangs umzusetzen. In Kapitel 3.3.2 wird im Zuge der Erklärung des Reaktionsverlaufs der Methan-Synthese, auf die Teerreformierung eingegangen.

Wird Teer nicht entfernt, so steigt im nachgeschalteten Methanierreaktor die Gefahr der Entstehung von Kohlenstoffablagerungen und damit die Wahrscheinlichkeit der vorzeitigen Katalysator-Deaktivierung [28]. Im Zuge dieser Arbeit wird untersucht, ob sich Teer direkt beim Prozess der katalytischen Methanierung in einem Festbettreaktor, umsetzen lässt.

Auf den Prozessschritt der Methanierung folgt der Prozessschritt der Gas-Aufbereitung. Dort findet eine Abkühlung des Gases statt. Wird Teer nicht entfernt, so kommt es durch das Kondensieren der Teerfraktion in Rohrleitungen und Apparaten zu Verstopfungen und damit zum Anlagenausfall.

### **3.3. Prozessschritt 3: Methanierung**

Die Konzepte, die zurzeit für die Methanierung des Synthesegases der allothermen Biomassevergasung verwendet werden, befinden sich im Entwicklungsstadium. Sie alle fußen auf Prozessen, welche in den 70er und 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts zur Methanierung des Synthesegases der Kohlevergasung, entwickelt wurden. Dabei haben sich zwei Prozess-Familien durchgesetzt. Zum Einen die Festbettmethanierung, zum Teil in der Ausführung als Schlaufenreaktor, zum Anderen die Wirbelschichtmethanierung. Ein Überblick über die Entwicklung der verschiedenen Reaktorkonzepte ist in [29] sowie, sehr ausführlich, in [30] zu finden.

Für die Methanierung des Synthesegases der allothermen Biomassevergasung sind neben dem in dieser Arbeit gezeigten Verfahren, zurzeit drei weitere Verfahren in Erprobung bzw. in Entwicklung

- ECN-Verfahren

Seit 2002 arbeitet das Energy Center of the Netherlands (ECN) an einem Verfahren zur Methanierung eines Synthesegases, welches mit einem Doppelbett-Wirbelschichtvergaser (MILENA-Vergaser) [11] erzeugt wird. Nach der Teerentfernung in einem Mitteltemperatur-Ölwäscher (Konzept OLGA), soll das Gas entschwefelt und anschließend in einem zweistufigen Festbett-Reaktor zu Roh-SNG umgesetzt werden [10], [31]. Über Wasserkondensation und CO<sub>2</sub>-Abtrennung mittels Amin-Wäsche wird Einspeisequalität erreicht. Bereits 2003 wurde die Festbett-Methanierung eines wasserstoffangereicherten Reingases aus der Holzvergasung anhand eines 150 Stunden Dauertest erfolgreich demonstriert [32]. In Abbildung 3-6 wird das Prozessschema des ECN-Verfahrens gezeigt.

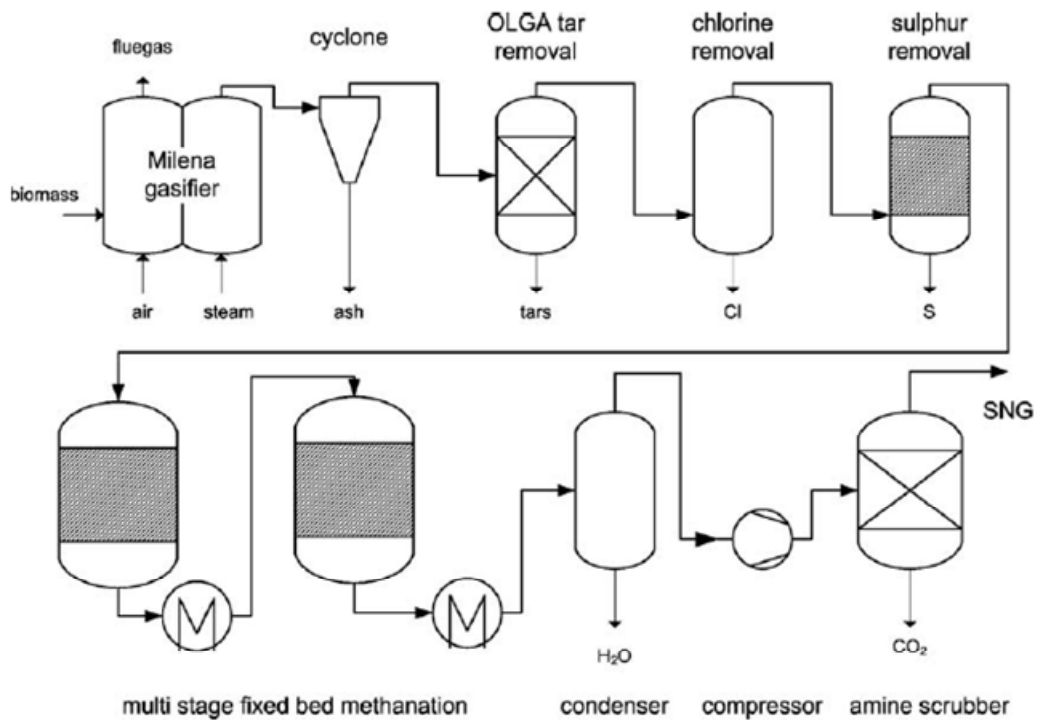


Abbildung 3-6: Prozesskette des ECN-Verfahrens aus [30] basierend auf [31]

- AER-Methanierung

Am Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung (ZWS), wird an einem Methanierungs-Prozess gearbeitet, bei dem das Synthesegas des AER-Verfahrens in Methan umgesetzt wird [33]. Das AER-Verfahren ist ein Sonderverfahren, basierend auf dem Prinzip der Doppelbett-Wirbelschichtvergasung. Auf geringem Temperatur-Niveau wird dabei über einen CaO – CaCO<sub>3</sub> Bettmaterial-Kreislauf eine allotherme Wirbelschichtvergasung betrieben: In der Brennkammer, ausgeführt als zirkulierende Wirbelschicht, wird Biomasse verbrannt und dadurch das Bettmaterial (CaCO<sub>3</sub>) kalziniert. Dieses wird dem Reformer in

Form von heißem CaO zugeführt und dient als Wärmeträger für die endotherme Biomassereformierung. Direkt im Reformier wird dem Synthesegas aufgrund der Bildung von Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ )  $\text{CO}_2$  entzogen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit das  $\text{H}_2$  zu CO-Verhältnis des Synthesegases so einzustellen, dass eine stöchiometrische Methanierung ohne  $\text{CO}_2$ -Schlupf erreicht wird. Zur Methanierung wird ein einstufiger Festbett-Reaktor eingesetzt, welcher über eine Salzschnmelze gekühlt wird (Abbildung 3-7). Aufgrund der stöchiometrischen Methanierung steht nach dem Auskondensieren des Wasserdampfs ein bereits einspeisefähiges SNG zur Verfügung.

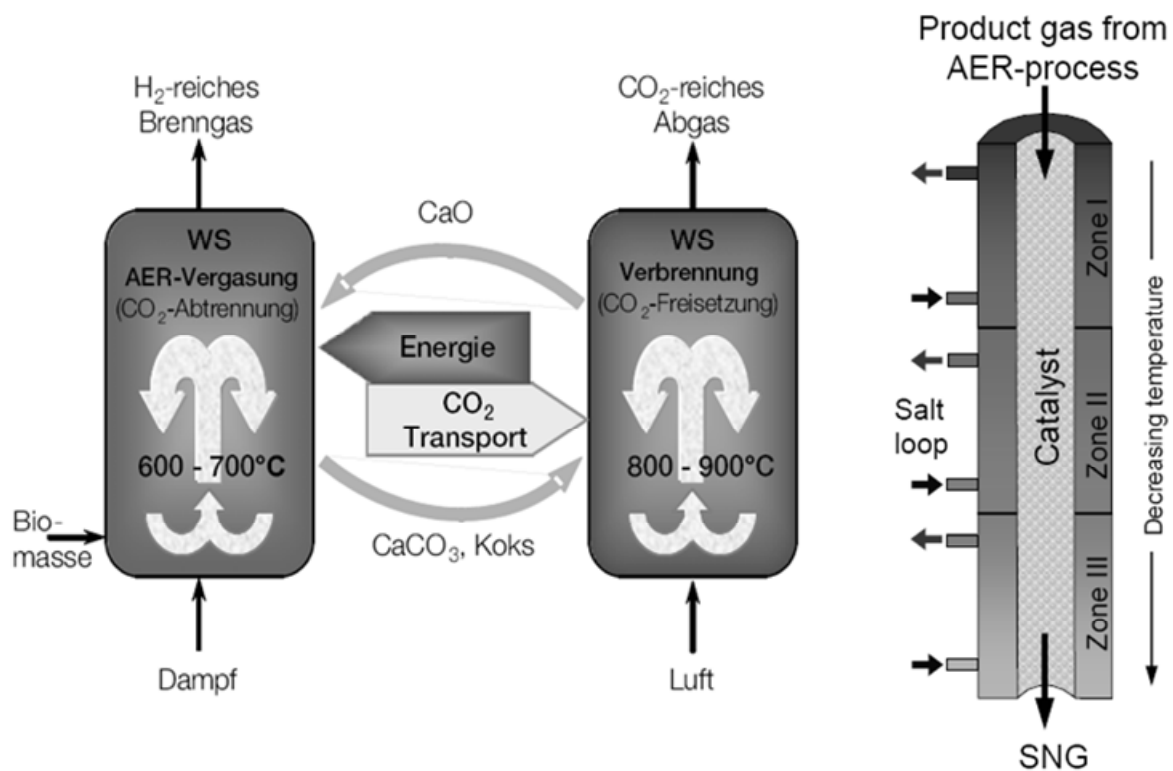


Abbildung 3-7: AER-Methanierungsreaktor [34], [33]

- PSI-Verfahren [30]

In Abbildung 3-8 ist die Prozesskette des vom Paul Scherer Institut (PSI) entwickelten Methanierungsverfahren abgebildet. Im Gegensatz zu den beiden zuvor vorgestellten Methanierungsverfahren, wird die Methanierung in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt, welcher auf dem für die Kohlemethanierung entwickelten ComFlux-Verfahren beruht. Als Synthesegas-Quelle wird der unter Punkt 3.1.3 beschriebene FICFB-Vergaser eingesetzt. Über eine Entschwefelungsstrecke wird aus dem verunreinigten Roh-Synthesegas organischer Schwefel und Schwefelwasserstoff entfernt und anschließend das gereinigte Gas dem Wirbelschicht-Methanierreaktor zugeführt. Die Methanierung in der Wirbelschicht bietet, im Vergleich zur Festbett-Methanierung, den Vorteil der besseren Temperaturkontrolle. Zudem können

Kohlenstoffablagerungen am Katalysator weitgehend vermieden werden. Dies begründet sich im guten Stoffaustausch zwischen festem Kohlenstoff und der Gasphase, sowie im Abrieb des Kohlenstoffs bei Berührung der fluidisierten Katalysator-Partikel. Zudem werden kohlenstoffbeladene Katalysatorpartikel innerhalb der Wirbelschicht in wasserstoffreiche Zonen transportiert. Dort findet eine Hydrierung des angelagerten Kohlenstoffs statt. Als nachteilig erweist sich bei diesem Verfahren der erhöhte Aufwand zur Entfernung von Katalysator-Partikeln aus dem Roh-SNG Strom.

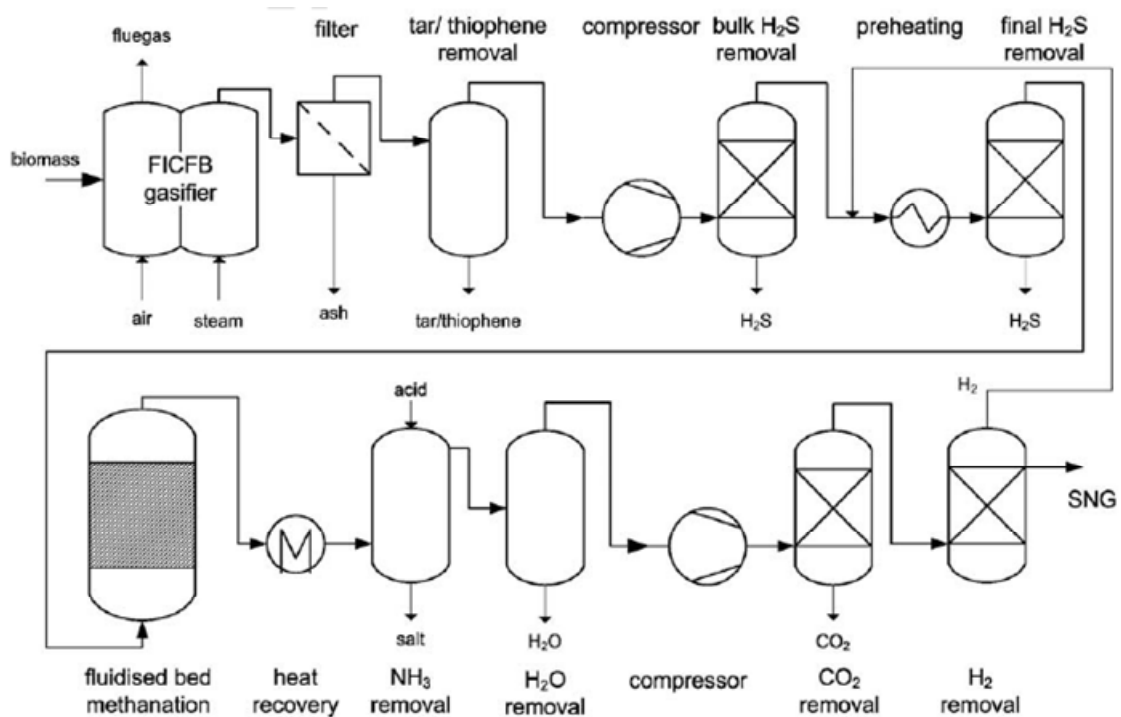


Abbildung 3-8: Prozesskette des PSI-Verfahren [30]

Im Jahr 2007 wurde im Bench-Maßstab (10 kW<sub>SNG</sub>) mithilfe eines 1000 h Dauertest die Funktionsfähigkeit des Verfahrens unter Beweis gestellt. Zwischen 2007 und 2009 errichtete die Firma CTU (Concepte, Technik, Umwelt AG, Schweiz) am Standort Güssing eine semikommerzielle SNG-Anlage mit einer Leistung von 1000 kW<sub>SNG</sub>.

## 4. Theoretischer Hintergrund

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit benötigten, theoretischen Grundlagen hergeleitet. Dabei wird so vorgegangen, dass zuerst die Synthesegasherstellung mithilfe der allothermen Vergasung, sowie die Entstehung der, als Biomasse-Teer bezeichneten höheren Kohlenwasserstoffe, betrachtet wird. Wie unter Punkt 2 erklärt, wird das partikelfreie, jedoch mit Schwefelverbindungen und höheren Kohlenwasserstoffen verunreinigte Synthesegas direkt dem Methanierungsreaktor zugeführt und insbesondere die Beeinflussung der Methanierung durch höhere Kohlenwasserstoffen untersucht. Aus diesem Grund wird neben den Grundlagen der Methanierung, auch die katalytische Teerentfernung erläutert.

### 4.1. Prozessschritt 1: Vergasung

Der Begriff der thermischen Vergasung weist zwei Bedeutungen auf. Er beschreibt den Prozess der Umwandlung fester Brennstoffe in gasförmige Brennstoffe. Dieser Vorgang kann in drei Teilschritte unterteilt werden: Trocknung, Pyrolyse und Vergasung.

Der dritte dieser Teilschritte wird ebenfalls als Vergasung bezeichnet. Er beschreibt die reaktionstechnische Umwandlung der im Pyrolyseschritt entstandenen Pyrolysegase sowie des Pyrolysekoks mithilfe eines Reaktionsmittels. Als Reaktionsmittel, bzw. als Vergasungsmedium können Luft, Sauerstoff, Wasserdampf sowie Kohlendioxid eingesetzt werden. Oftmals kommt ein Gemisch dieser Medien zum Einsatz. Die Teilschritte des Vergasungsprozesses benötigen Wärme, um ablaufen zu können. Wird die Wärme mithilfe einer partiellen Oxidation des Brennstoffs aufgebracht, spricht man von autothermer Vergasung. Die partielle Oxidation entspricht dabei einer unterstöchiometrischen Verbrennung, d.h. einer Verbrennung mit  $\lambda < 1$ . Zumeist werden autotherme Vergasungsanlagen mit Luft als Vergasungsmedium betrieben. Aufgrund der Verdünnung durch den Luftstickstoff entsteht ein Gas mit einem moderaten Heizwert im Bereich von  $2 \text{ MJ/m}^3$ - $5 \text{ MJ/m}^3$ .

Wird die zur Vergasung benötigte Wärme nicht über die Reaktionsenthalpie des Brennstoffs zugeführt, spricht man von allothermer Vergasung. Der Wärmeeintrag in den Vergasungsreaktor wird dabei über Wärmetauscher bzw. über ein Wärmeträgermedium durchgeführt. Die benötigte Wärmeenergie wird meist über eine unabhängige Brennkammer bereitgestellt. Bei der überwiegenden Anzahl der dezentralen, allothermen Vergasungsanlagen wird Wasserdampf als Vergasungsmedium eingesetzt. Dadurch, dass keine Verdünnung des Gases mit Stickstoff stattfindet, können Heizwerte im Bereich von  $10 \text{ MJ/m}^3$  erreicht werden [2], [35], [21].

#### **4.1.1 Physikalisch-chemische Grundlagen der allothermen Vergasung – Entstehung des Biomasseteers**

Die Grundlagen der allothermen Vergasung können mit denen der autothermen Vergasung gleichgesetzt werden, beide Verfahren laufen in den zuvor beschriebenen drei Teilschritten ab.

- **Trocknung:**

Der kalte Brennstoff wird bis auf Temperaturen von ca.  $200^\circ\text{C}$  erwärmt, ohne dass es zu chemischen Veränderungen der Brennstoffpartikel kommt. Das in der Biomasse enthaltene Wasser wird verdampft. Der Schritt der Trocknung, bzw. der Wassergehalt der Biomasse, bestimmt die Verweilzeit des Vergasungsmediums im Vergaser. Dabei ist die Wärmeleitung in den Brennstoffpartikel, sowie der diffusive Stoffübergang des Wasserdampfs an die Partikeloberfläche geschwindigkeitsbestimmend.

- **Pyrolyse; Entstehung des Biomasseteers:**

Unter Abschluss des Vergasungsmediums beginnt ab rund  $200^\circ\text{C}$  der Pyrolyseprozess. Die flüchtigen Komponenten der Holzbestandteile Hemicellulose, Cellulose und Lignin werden freigesetzt. Dabei entstehen neben flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf die Permanentgase  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$ . Die entstehenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe werden unter dem Begriff „Biomasse-Teer“ zusammengefasst. International ist jedoch strittig, inwieweit bestimmte Kohlenwasserstoffe zur „Teerfraktion“ gezählt werden:

*Teerdefinitionen:*

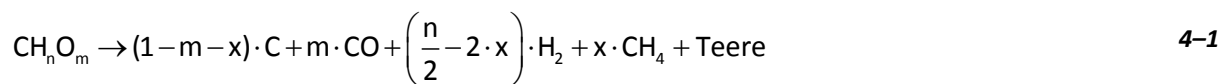
Die oftmals zitierten Autoren Dayton und Milne schlagen vor, alle freiwerdenden kondensierbaren Kohlenwasserstoffe mit dem zusammenfassenden Begriff „Teer“ zu bezeichnen [36], [37]. Die im Gas vorkommenden BTX-Komponenten (Benzol, Toluol und Xylol) werden in dieser Definition als Teer interpretiert. Diese Komponenten können zwar



kondensiert werden, sind aber bei den im Synthesegas üblicherweise vorliegenden Partialdrücken bei Raumtemperatur gasförmig. Eine weitere, häufig zitierte Teerdefinition ging aus den Arbeiten im Zuge des EU-Projekts „Tar-Protocol“ hervor. Dabei wird Teer als ein generischer, unspezifischer Begriff definiert, der die Gesamtheit aller im biogenen Produktgas vorhandenen, organischen Komponenten mit Ausnahme der gasförmigen Kohlenwasserstoffe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (Molmasse größer 78 g/Mol) umfasst. Benzol wird in dieser Definition nicht als Teer interpretiert [38], [39].

*Pyrolyse, Teerentstehung:*

Reaktionstechnisch wird die Pyrolyse der in den Vergaser zugeführten Biomasse mit Gleichung 4-1 geschrieben:



Bei der Erwärmung der Biomasse kommt es ab ca. 240°C zu einer ersten Depolymerisation der langkettigen Lignin-Struktur. Niedermolekulare Kohlenwasserstoffe verflüchtigen sich. Bei Temperaturen über 350°C werden im Brennstoff aliphatische Molekülbindungen aufgebrochen. Methan und weitere flüchtige Kohlenwasserstoffe gasen aus. Wird die Biomasse auf über 600°C erhitzt, kommt es zu einem vollständigen Cracken der Lignin-Struktur. Die bei niedrigen Temperaturen entstandenen, oftmals sauerstoffhaltigen niedermolekularen Kohlenwasserstoffe polymerisieren zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen. Große Mengen hochmolekularer, meist aromatischer Kohlenwasserstoffe werden frei. In dieser Phase des Pyrolysevorgangs entsteht der Großteil der Teere des Produktgases. Rund 20 % der eingesetzten Biomasse geht während der Pyrolyse nicht in die Gasphase über, sondern wird in Pyrolysekoks übergeführt [40], [23], [41], [42].

Die beim Pyrolyseprozess ablaufenden Vorgänge, insbesondere die Teerentstehung lassen sich schwer beschreiben. Milne und Evans [37] schlagen vor, den Pyrolyseprozess in primäre, sekundäre und tertiäre Teilprozesse zu gliedern. Abhängig von der Pyrolyseintensität, die eine Funktion von Pyrolysetemperatur und Verweildauer der Produkte im Reaktionsraum ist, entstehen primäre, sekundäre und tertiäre Reaktionsprodukte bzw. primäre, sekundäre und tertiäre Teere (vgl. dazu Abbildung 4-1). Primäre Teere entstehen bei der Zersetzung der grundlegenden Holzbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Sie bestehen aus Säuren, Aldehyden, Ketonen, Furanen sowie substituierten Phenolen. Bei erhöhten Temperaturen dehydratisieren, decarbonylieren und decarboxylieren diese zu sekundären Teeren die hauptsächlich aus leichten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Olefinen wie

Pyridin, Furan, Inden, Thiophen und Phenol bestehen, wobei laut Milne und Evans [37] Phenol sowohl zu den primären als auch zu den sekundären Teeren zuzuordnen ist. Wird die Temperatur weiter erhöht, rekombinieren die sekundären Teere. Schwere, polyaromatische, tertiäre Teere wie Naphthalin, Phenanthren und Pyren formen sich. Die Temperaturabhängigkeit des Umwandlungsprozesses von primären- zu tertiären Teeren bedingt es, dass diese Pyrolyse Produkte kaum gemeinsam entstehen.

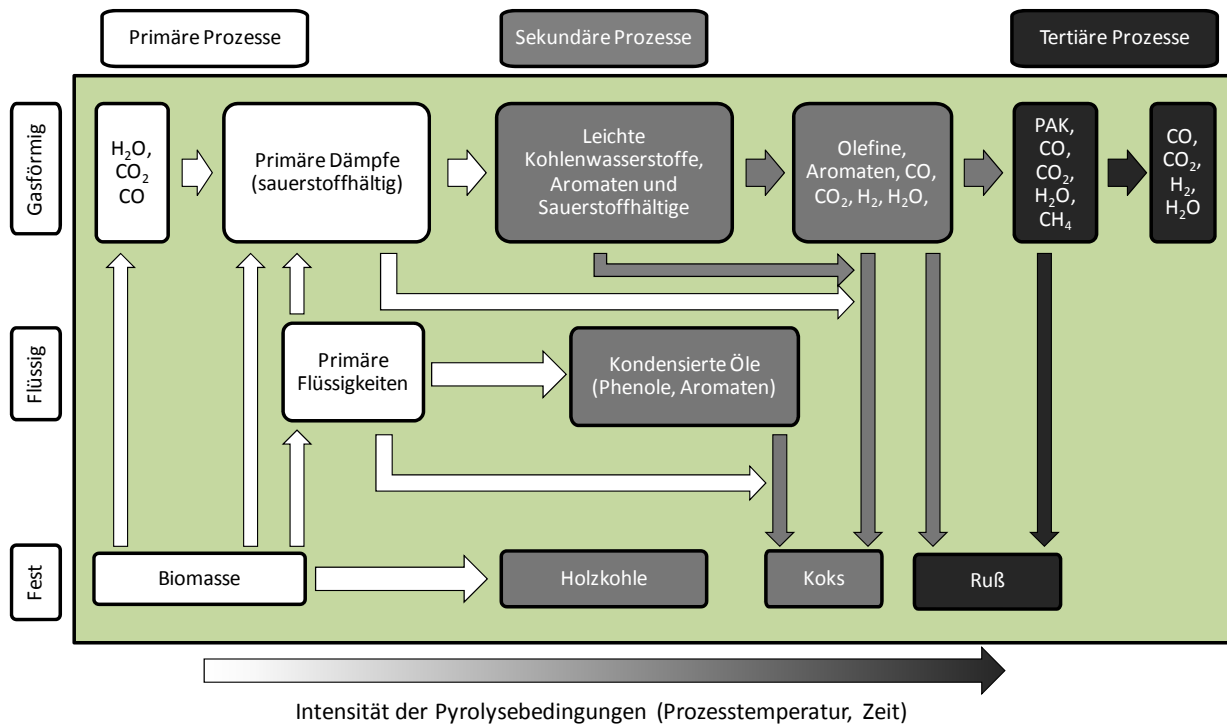


Abbildung 4-1: Pfade der Teerentstehung nach [21]

Neben der von Milne et al. vorgeschlagenen Einteilung, hat eine, von ECN (Energy Center of the Netherlands) vorgeschlagene Teer-Klassifizierung internationale Zustimmung gefunden. Es findet im Gegensatz zu Milne et al. keine Einteilung aufgrund der Teer-Entstehung statt, die Klassifizierung wird aufgrund der physikalischen Eigenschaften wie dem Taupunkt der unterschiedlichen Teer-Spezies durchgeführt [43], [44]. Um einen praktischen Nutzen zu gewährleisten, werden nur jene Teere klassifiziert, die auch gemessen werden können. Die Spezies der Teere der Klassen 2-5 können quantitativ bestimmt, die schweren Teer-Komponenten der Klasse 1 (> 7 Ring PAK) nur als Summenkonzentration gemessen werden.

**Tabelle 4-1: ECN-Teerlassen nach [43]**

Klasse	Teer-Type	Beispiele
1	Vom GC nicht detektierbare Teere (größer C <sub>24</sub> )	Biomasse Fragmente, schwerste Teere
2	Heterozyklische Komponenten. In der Regel gut wasserlöslich	Phenol, Kresol, Pyridin
3	Aromatische Komponenten. Leichte Kohlenwasserstoffe. Wichtig in Hinsicht der Teerentstehung, nicht jedoch in Bezug auf Kondensation, bzw. Wasserlöslichkeit	Toluol, Xylol, Styrol (exklusive Benzol)
4	Leichte, polyaromatische Kohlenwasserstoffe (2-3 Ring-PAK). Diese Teerbestandteile kondensieren in hohen Konzentrationen bei mittleren Temperaturen (Beispielsweise bei einer Beladung von 1000 mg/Nm <sup>3</sup> bei 100°C)	Naphthalin, Inden, Biphenyl, Anthracen
5	Schwere, polyaromatische Kohlenwasserstoffe (> 4 Ring-PAK). Diese Teerbestandteile kondensieren in niedrigen Konzentrationen bei hohen Temperaturen (Beispielsweise bei einer Beladung von 10 mg/Nm <sup>3</sup> bei 170°C)	Fluoranthren, Pyren

Ein Vergleich der beiden Teer-Klassifizierungsmethoden ist insofern schwierig, da bei der Zuordnung nach Milne et al. bestimmte Teer-Spezies im mehreren Prozessen entstehen können. Beispielsweise können sauerstoffhaltige Teere wie Phenole und Kresole, die aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit nach ECN in Klasse 2 eingestuft sind, in primären- als auch in sekundären Pyrolyseprozessen entstehen. Analog dazu bilden sich leichte aromatische Kohlenwasserstoffe der Klasse 3 wie zum Beispiel Toluol in sekundären- sowie tertiären Prozessen. Neben der Einteilung nach ECN und Milne werden Biomasse-Teere nach einer Vielzahl von Methoden kategorisiert. Besonders die Einteilung nach Corella et al. ist verbreitet. Neubauer gibt einen Überblick über die bekannten Klassifizierungsverfahren [41].

Abhängig von der verwendeten Vergasungstechnologie, der Vergasungstemperatur und der Gasverweilzeit, der eingesetzten Biomasse sowie dem Vergasungsmittel, sind im Produktgas mehr oder weniger der verschiedenen Teer-Spezies vorhanden. Bei Gegenstromvergäsern durchläuft das Produktgas vor dem Austritt die Pyrolysezone. Folglich überwiegen primäre Teere. Es werden Beladungen im Bereich von 20 g/m<sup>3</sup> bis 100 g/m<sup>3</sup> gemessen. Bei Gleichstromanlagen passiert das Produktgas vor dem Austritt eine heiße Oxidationszone. Bei

diesen Vergasern, dominieren tertiäre Teere. Zudem werden sehr niedrige Teerbelastungen im Bereich von deutlich unter  $1 \text{ g/m}^3$  gemessen. Bei Wirbelschichtvergasern können im Gegensatz zu Gleich- und Gegenstromvergasern keine diskreten Temperaturzonen gemessen werden, folglich sind sowohl primäre, sekundäre als auch tertiäre Teere im Produktgas vorhanden. Als Richtwert kann von einer Teerbelastung im Bereich von  $10 \text{ g/m}^3$  ausgegangen werden [37].

Unabhängig von den Randbedingungen der Vergasung treten bestimmte Teer-Spezies in erhöhten Konzentrationen auf. Diese Teere wie Phenol (Klasse 2-Teer), Toluol (Klasse 3-Teer) und Naphthalin (Klasse 4-Teer) dienen als Leitkomponenten und werden bei Untersuchungen betreffend der Teereinigung verwendet.

#### *Methoden zur Teer-Analyse*

Die Bestimmung des Teergehalts von Biomasse-Produktgasen ist essentiell für den ordnungsgemäßen Betrieb nachgeschalteter Anlagen wie Gasmotoren oder Syntheseprozesse. Es ist möglich qualitative Messungen der einzelnen Spezies durchzuführen bzw. eine Summen-Teer-Konzentration zu ermitteln. Im Zuge des schon erwähnten EU-Projekts „tar-protocol“ wurde eine Richtlinie geschaffen, die eine Methode zur Bestimmung des Teergehalts vorschlägt. Dabei wird sowohl die Ermittlung der Konzentrationen der Einzel-Komponenten, als auch die Ermittlung der Summen-Teer-Konzentration beschrieben. Die erarbeitete Richtlinie wurde mittlerweile in die DIN-Vornorm CEN/TS 15439 übergeführt [45], welche breite Anwendung findet. Erst mithilfe der in diesem Normungsprozess durchgeführten Standardisierung wurde ein Vergleich der Teerkonzentrationen verschiedenster Vergaserbauweisen ermöglicht.

Die Vornorm CEN/TS 15439 beschreibt ein nass-chemisches Verfahren, bei dem im ersten Modul des Messaufbaus die im Produktgas vorhandenen Stäube in einem beheizten Filter abgeschieden werden. Im zweiten Modul wird das Produktgas durch 6 Impingerflaschen geleitet. Die Impingerflaschen befinden sich auf zwei Temperaturniveaus (Flaschen 1, 2 und 4 zwischen  $35^\circ\text{C}$ - $40^\circ\text{C}$ ; Flaschen 3,5 und 6 zwischen  $-15^\circ\text{C}$  und  $-20^\circ\text{C}$ ), wobei die Flaschen 2-5 mit dem organischen Lösungsmittel Isopropanol gefüllt sind, die Flasche 1 leer bleibt. Die leere Flasche dient dem Abkondensieren von Wasser aus dem Produktgas. Im Lösungsmittel der weiteren Flaschen werden die Biomasseteere gelöst. Das dritte Modul dient der Messung des Volumenstroms der Gasbeprobung. Über eine Membran-Pumpe wird das Produktgas durch die Waschflaschen gesaugt und anschließend mithilfe eines Balgengaszählers und einer Zeitmessung der trockene Volumenstrom bestimmt. Nach dem Auswaschen der vom Produktgas durchströmten Komponenten mit Isopropanol, wird die

Lösung gesammelt. Ein Teil der homogenen, flüssigen Probelösung wird unter exakt definierten Bedingungen in einem Rotationsverdampfer abgedampft. Aus dem Volumenstrom der Gasbeprobung und dem gravimetrisch vermessenen Verdampfungsrückstand wird eine Summen-Teer-Beladungen in  $\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{trocken}}$  bestimmt.

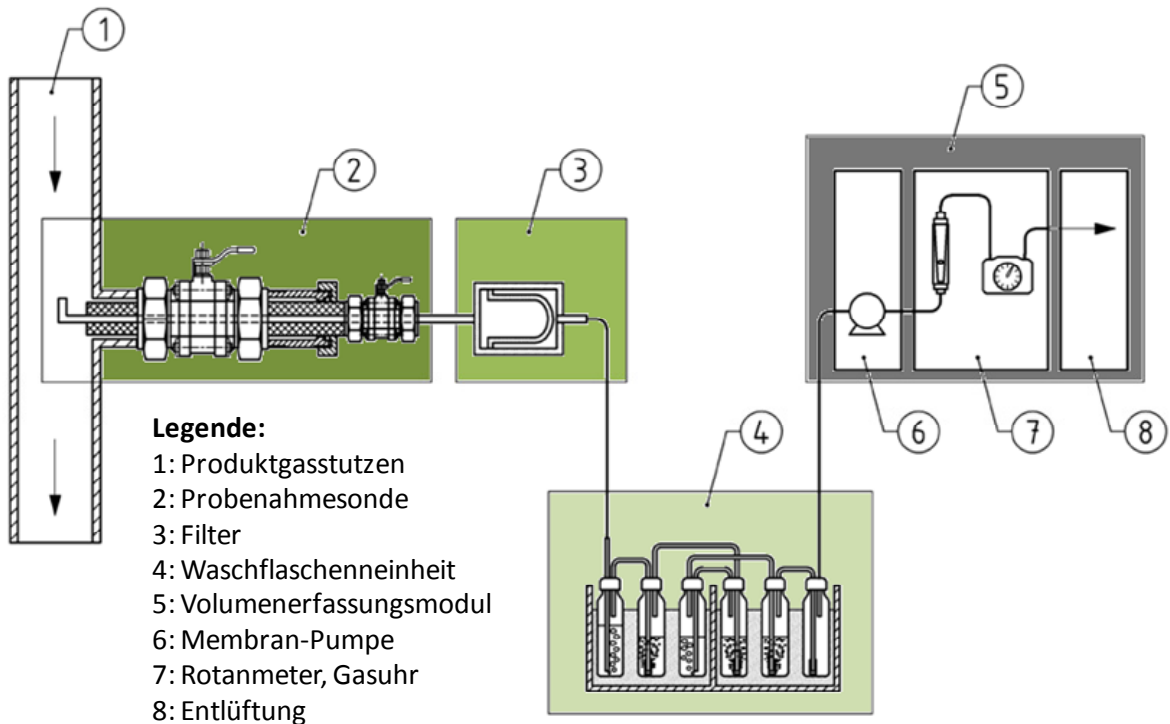
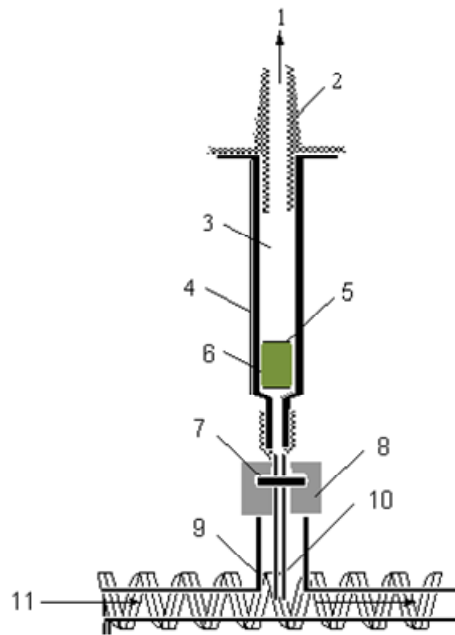


Abbildung 4-2: Messaufbau nach „tar-protocol“ [45]

Zur Ermittlung der Konzentrationen der einzelnen Teer-Komponenten wird ein weiterer Teil der homogenen Flüssigkeitsprobe in einen Gaschromatographen injiziert. Zur Analyse der Teer-Spezies wird Massenspektroskopie (MS) oder Flammenionisationsdetektion (FID) eingesetzt. Generell muss beim Einsatz des Teerprotokolls zwischen GC detektierbaren Teeren und gravimetrisch bestimmbar Teeren unterschieden werden. Mithilfe gängiger GC-Methoden können Teere mit mehr als 7 aromatischen Ringen nicht detektiert werden. Die nach dem Sampling gravimetrisch ermittelte Summenteerkonzentration wird aus diesem Grund über der mit dem GC bestimmten liegen. Nachteilig beim Verfahren nach CEN/TS 15439 erweist sich, besonders bei geringen Teerkonzentrationen, eine lange Probenahmedauer. Dies setzt sehr stabile Betriebspunkte der Vergasungsanlage voraus. Bei instationären Vorgängen, kann mit dieser Methode nur eine mittlere Teerkonzentration über die Probenahmedauer ermittelt werden. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens liegt in einer geringen Wiederholgenauigkeit der Messungen. Die Norm gibt im Teer-Beladungsbereich von  $2\text{-}12 \text{ g}/\text{Nm}^3$  eine Wiederholstandardabweichung von 27 % an.

Neben dem Verfahren nach CEN/TS 15439 gewinnt das von Brage et al. an der KTH Stockholm entwickelte SPA (solide phase adsorption)- Verfahren an Bedeutung [46], [47]. Dabei wird eine definierte Menge des Produktgases (100 ml) mithilfe einer Probenahmespritze bzw. einer Probenahmepumpe über einen Aminophasenadsorber geleitet. Der dazu eingesetzte Versuchsaufbau ist in Abbildung 4-3 dargestellt.



**Legende:**

- |  |                      |
|--|----------------------|
| 1: Leitung zur Probenahmespritze<br>bzw. Probenahmepumpe | 7: Septum            |
| 2: Adapter   | 8: Verschraubung     |
| 3: Sample Reservoir                                      | 9: T-Stück           |
| 4: Adsorbens-Patrone                                     | 10: Probenahme-Nadel |
| 5: Fritte  | 11: Begleitheizung   |
| 6: Aminophasen Adsorbens                                 |                      |

**Abbildung 4-3: Messaufbau für die SPA-Methode [47]**

Im Vergleich zur Methode nach CEN/TS 15439 wird eine wesentlich geringere Produktgasmenge untersucht. Dadurch verkürzt sich die Probenahmezeit von durchschnittlich 30 min, auf einige Sekunden. Folglich können auch instationäre Betriebspunkte vermessen werden. Durch die vereinfachte Probenahme-Prozedur erhöht sich die Wiederholgenauigkeit bei der Untersuchung von stationären Betriebsbedingungen. Für die anschließende Analyse wird die zu untersuchende Teerfraktion aus dem Adsorbens extrahiert. Die gewonnene Extraktphase wird ebenfalls mit GC-MS, bzw. GC-FID untersucht. Zur Extraktion sind im Vergleich zum Verfahren nach CEN/TS 15439 wesentlich geringere Lösungsmittelmengen erforderlich. Dadurch, dass leichte Teere schlecht adsorbiert werden können und bei der Extraktion die Löslichkeit schwerer Teere beschränkt ist, kommt es bei

Teer-Spezies kleiner Phenol und größer wie Pyren (Molmasse 200 g/mol) zu Einbußen in der Messgenauigkeit [39]. Im Bereich zwischen Phenol und Pyren, entsprechen die mit der SPA-Methode ermittelten Konzentrationen den Werten, die mit dem in der Vornorm beschriebenen Verfahren gemessen werden [39], [48].

SPA und CEN/TS 15439 sind Methoden, bei denen die Ermittlung der Teerkonzentration Offline erfolgt. Eine Online Ermittlung der momentanen Teerkonzentration lässt Rückschlüsse auf das Betriebsverhalten der Vergasungsanlage zu. Durch eine frühzeitige Erkennung von Funktionsstörungen kann in den Vergasungsprozess eingegriffen, und teure Anlagenschäden vermieden werden. Die Entwicklung eines solchen Online-Messverfahrens ist derzeit Forschungsthema und wird von mehreren Forschungsgruppen untersucht. Neubau et al. beschäftigen sich mit der Entwicklung eines Verfahrens welches auf dem Prinzip der Lasermassenspektroskopie beruht. Mithilfe eines UV-Lasers werden Teermoleküle angeregt und die emittierte Strahlung über ein Massenspektrometer ausgewertet [41]. An der TU-Graz wird zurzeit ein kostengünstiges Online-Messverfahren entwickelt, welches auf der Methode der Fluoreszenzspektroskopie beruht. Selbst bei Beladung im  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ -Bereich, kann bei gewissen Teerbestandteilen mithilfe einer Hochleistungs-LED Fluoreszenz angeregt werden. Für diese Anregung können sich die Teere in der Gasphase befinden, eine Messung direkt im Produktgasstrom ist möglich. Zur Auswertung der Fluoreszenz-Signale kann eine handelsübliche Photodiode eingesetzt werden [49]. BTG in den Niederlanden, maßgeblich bei der Standardisierung für CEN/TS 15439 beteiligt, entwickelt zusammen mit der KTH-Stockholm ein Verfahren, welches nach dem Prinzip der Photoionisations-Detektion (PID) arbeitet. Die dabei untersuchte Methode eignet sich besonders für Anlagen mit geringen Teerkonzentrationen. Mithilfe von Photonen können Elektronen aus bestimmten Teermolekülen herausgeschlagen werden, ein Stromfluss kommt zustande. Um eine solche Photoionisation anregen zu können, muss das Ionisationspotential der jeweiligen Teerspezies unter der der eingesetzten Lichtquelle liegen. Es wurden erste Experimente durchgeführt, dabei wurde erfolgreich demonstriert, mithilfe einer UV-Lampe die Leitkomponente Naphthalin anzuregen [50].

- Vergasung:

Bei Temperaturen größer 700°C reagieren die im Pyrolyseschritt entstanden Produkte mit dem Vergasungsmedium zum Produktgas. Dabei wird der Pyrolysekoks in heterogenen Reaktionen in gasförmige Komponenten übergeführt. Permanentgase werden mit dem Vergasungsmedium über homogene Reaktionen umgesetzt. Die dabei wesentlichen Reaktionen sind:

*Heterogene Reaktionen:*

$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta H_R = -406 \text{ kJ/mol}$	<b>Oxidation von Kohlenstoff</b>	<b>4-2</b>
$2 \cdot C + O_2 \rightleftharpoons 2 \cdot CO$	$\Delta H_R = -123 \text{ kJ/mol}$	<b>Partielle Kohlenstoffoxidation</b>	<b>4-3</b>
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$\Delta H_R = +119 \text{ kJ/mol}$	<b>Heterogene Wassergasreaktion</b>	<b>4-4</b>
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 \cdot CO$	$\Delta H_R = +162 \text{ kJ/mol}$	<b>Boudouard-Reaktion</b>	<b>4-5</b>
$C + 2 \cdot H_2 \rightleftharpoons CH_4$	$\Delta H_R = -87 \text{ kJ/mol}$	<b>Hydrierende Vergasung</b>	<b>4-6</b>

*Homogene Reaktionen:*

$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta H_R = -283 \text{ kJ/mol}$	<b>Oxidation von Kohlenmonoxid</b>	<b>4-7</b>
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$	$\Delta H_R = -242 \text{ kJ/mol}$	<b>Knallgas-Reaktion</b>	<b>4-8</b>
$CH_4 + 2 \cdot O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 \cdot H_2O$	$\Delta H_R = -802 \text{ kJ/mol}$	<b>Methanverbrennung</b>	<b>4-9</b>
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$	<b>Shift-Reaktion</b>	<b>4-10</b>
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 \cdot H_2$	$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$	<b>Methanreformierung</b>	<b>4-11</b>

Die in Gleichung 4-2 und 4-3 beschriebenen Reaktionen liefern durch Oxidation des Restkohlenstoffs Wärme für die Pyrolyse. Diese Reaktionen können natürlich nur bei autothermer Verfahrensführung ablaufen. Für die Gasbildung sind die heterogenen Reaktionen 4-4 und 4-5 hauptverantwortlich. Sie sind endotherm und benötigen Wärme. Neben den heterogenen Reaktionen finden auch homogene Gasphasenreaktionen statt: Das über Reaktion 4-4 und 4-5 gebildete Kohlenmonoxid reagiert über die Shift-Reaktion (4-10) weiter. Dadurch erhöht sich der Wasserstoffanteil im Gas. Methan, welches hauptsächlich im Pyrolyseschritt entsteht, wird über die Reformierungsreaktion (4-11) in CO und H<sub>2</sub> umgesetzt. Die Reaktionen 4-7 und 4-8 benötigen Sauerstoff als Reaktanten und laufen demnach bei allothermen Vergasungsprozessen nicht ab.



Formal kann der komplexe Reaktionsverlauf der Vergasung, mithilfe der folgenden vier Brutto-Reaktionsgleichungen beschrieben werden [51]. Bei der allothermen Vergasung wird dem Prozess üblicherweise kein Sauerstoff (O<sub>2</sub>) zugeführt. Die Oxidation von Kohlenmonoxid muss daher nicht betrachtet werden.

- (Oxidation von Kohlenmonoxid)
- Boudouard Reaktion
- Shift Reaktion
- Methanreformierungsreaktion

Befinden sich die Brutto-Reaktionen im chemischen Gleichgewicht, so ist die Gleichgewichtszusammensetzung aller beteiligten Permanentgase erreicht. Physikalisch gesehen finden natürlich alle der zuvor angeführten Reaktionen statt.

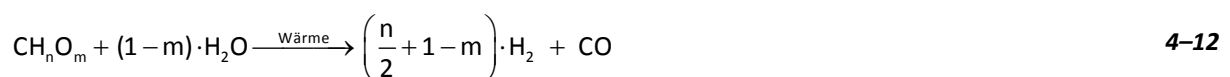
#### 4.1.2 Beeinflussung der Gasqualität allothermer Vergasungsanlagen

Die theoretisch erreichbare Gleichgewichtszusammensetzung des Produktgases hängt von den Vergasungsrandbedingungen Druck, Temperatur, Brennstoffzusammensetzung und dem Vergasungsmedium ab.

Hohe Vergasungstemperaturen begünstigen nach der Regel von Le Chatelier endotherme Reaktionen. Nach den zuvor gezeigten Reaktionsgleichungen steigt folglich bei Temperaturerhöhung der CO und H<sub>2</sub>-Anteil des Gases. Eine Erhöhung des Reaktionsdrucks führt vermehrt zur Bildung von großatomigen Komponenten wie CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>.

Auch die Zugabe des Vergasungsmediums beeinflusst die Gleichgewichts-Zusammensetzung. Bei der allothermen Vergasung übt neben dem Wasserdampfeintrag die zugeführte Menge an CO<sub>2</sub> Einfluss auf die Gaszusammensetzung aus:

Aus der allgemeinen Reformierungsreaktion des trockenen Brennstoffs CH<sub>n</sub>O<sub>m</sub> kann der stöchiometrische Wasserdampfbedarf berechnet werden.



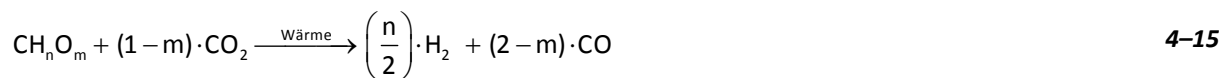
Für den minimalen Dampfbedarf  $x_{\text{H}_2\text{O},\text{min}}$  gilt:

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{min}} = \frac{\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{M}_{\text{CH}_n\text{O}_m}} \cdot (1-m) = \frac{18}{12+n+16 \cdot m} \cdot (1-m) \left[ \frac{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{kg}_{\text{Brennstoff}}} \right] \quad 4-13$$

Analog zum bei der Verbrennung üblichen Luftüberschuss  $\lambda$  wird der Wasserdampfüberschuss  $\sigma$  eingeführt.

$$\sigma = \frac{x_D}{x_{\text{H}_2\text{O},\text{min}}} \quad 4-14$$

Wird mit hohem Wasserdampfüberschuss vergast, kann ein hoher Wasserstoffanteil im Gas erzielt werden. Dies setzt allerdings voraus, dass der Wasserdampfanteil auskondensiert wird. Besonders bei Vergasung mit hohem Wasserdampfüberschuss wird das  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$ -Verhältnis des Gases für bestimmte, nachgeschaltete Prozesse zu hohe Werte annehmen. In diesem Fall kann mit zusätzlich zugeführtem  $\text{CO}_2$  eine Anpassung erzielt werden. Durch einen erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdruck verschiebt sich dabei die Zusammensetzung der Shift-Reaktion in Richtung der Edukte. Der  $\text{CO}$ -Anteil im Gas steigt, das Verhältnis  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  sinkt. Für die Bestimmung der für ein gewünschtes  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$ -Verhältnis nötigen  $\text{CO}_2$ -Menge, wird von der allgemeinen Reaktionsgleichung der trockenen Reformierung des trockenen Brennstoffs  $\text{CH}_n\text{O}_m$  ausgegangen:



Daraus kann ein minimaler  $\text{CO}_2$ -Bedarf angegeben werden:

$$x_{\text{CO}_2,\text{min}} = \frac{\tilde{M}_{\text{CO}_2}}{\tilde{M}_{\text{CH}_n\text{O}_m}} \cdot (1-m) = \frac{44}{12+n+16 \cdot m} \cdot (1-m) \left[ \frac{\text{kg}_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{Brennstoff}}} \right] \quad 4-16$$

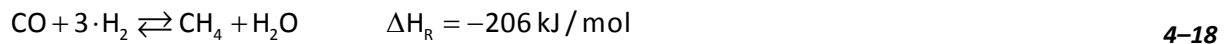
Der  $\text{CO}_2$ -Überschuss  $\delta$  beschreibt das Verhältnis der zugeführten  $\text{CO}_2$ -Menge zum stöchiometrischen  $\text{CO}_2$ -Bedarf:

$$\delta = \frac{x_D}{x_{\text{CO}_2,\text{min}}} \quad 4-17$$

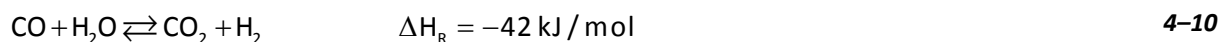
Eine Bestimmung der theoretischen Gleichgewichtszusammensetzung des Produktgases ist mithilfe einer Vielzahl von Berechnungsprogrammen möglich. Viele der real ausgeführten Vergasungsanlagen erreichen die Gleichgewichtszusammensetzung nicht. Die Gasverweilzeit dieser Reaktoren wird zu kurz gewählt, die langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten der heterogenen Reaktionen bei Temperaturen um  $800^\circ\text{C}$  [40], demnach nicht berücksichtigt. Für eine Modellierung der Produktgas-Zusammensetzung real ausgeführter Anlagen muss neben der Gibb'schen Gleichgewichte die Reaktionskinetik dieser Reaktionen berücksichtigt werden.

## 4.2. Prozessschritt 3: Methanierung

Wie einleitend erwähnt, gelang es Sabatier und Senderens bereits 1902 aus einem Synthesegas, bestehend aus drei Teilen Wasserstoff und einem Teil Kohlenmonoxid, Methan zu synthetisieren. Dabei wurde die nach Gleichung 4–18 ablaufende Methanierungsreaktion an einem Nickelkatalysator gezeigt [5]. Diese Reaktion stellt die Umkehrung der Methan-Reformierungsreaktion dar, ist stark exotherm und reduziert das Gasvolumen um die Hälfte.

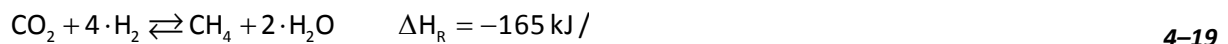


Bei der Methanierung des Synthesegases der allothermen Biomassevergasung kann nicht von den idealen Voraussetzungen der Sabatier'schen Untersuchungen ausgegangen werden. Das  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  Verhältnis des zu methanierenden Synthesegases weicht in der Regel vom stöchiometrischen Wert ab. Zudem befindet sich Kohlendioxid und Wasserdampf im Gas. Um einen vollständigen Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxidumsatz zu erreichen, muss im Synthesegas ein  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  Verhältnis von 3 eingestellt werden (Gleichung 4–18). Dazu bedient man sich der Wassergas-Shiftreaktion (vgl. Gleichung 4–10). Diese leicht exotherme Reaktion wird ebenfalls mit Nickel katalysiert.



Wird ein in Bezug auf die Methanierungs-Reaktion nicht-stöchiometrisches Synthesegas dem Methanierreaktor zugeführt, findet im Reaktor aufgrund des verwendeten Nickelkatalysators eine Parallel-Reaktion der Reaktionen nach Gleichung 4–10 und Gleichung 4–18 statt. Dies impliziert, dass sofern  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  in einem ausreichenden Maß vorhanden ist, Gase mit einem von 3 abweichenden  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  Verhältnis direkt im Methanierreaktor vollständig methanier werden können. Vergleiche dazu Punkt 4.2.1.

Wird  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff als Eduktgas eingesetzt, kann ebenfalls Methan synthetisiert werden. Diese Reaktion (Gleichung 4–19) wird als Sabatier-Reaktion bezeichnet.



Die Sabatier-Reaktion stellt allerdings keine unabhängige Reaktion dar [15], [52]. Stattdessen findet wie oben beschrieben eine Parallelreaktion nach Gleichung 4–10 und Gleichung 4–18 statt. Über die Shift-Reaktion wird das zugeführte  $\text{CO}_2$  in  $\text{CO}$  rückkonvertiert. Dabei wird ein Mol Wasserstoff verbraucht. Für die Methanierungsreaktion steht damit eine stöchiometrische Gaszusammensetzung zur Verfügung.

Selbst für Gaszusammensetzungen mit einem H<sub>2</sub> zu CO Verhältnis von 1 kann ein stöchiometrischer Ansatz zur Methanierung gefunden werden.



Analog zur Sabatier-Reaktion kann diese Reaktion ebenfalls durch eine Linearkombination der Shift- und der Methanierungs-Reaktion dargestellt werden.

Bei Gaszusammensetzungen bei denen ein zusammengesetzter Reaktionsablauf stattfindet wird Kohlendioxid erst dann rückkonvertiert, wenn Kohlenmonoxid annähernd vollständig umgesetzt ist [52], [53], [15]. Eine reaktionstechnische Beschreibung findet sich unter Punkt 4.2.2.

### 4.2.1 Thermodynamik

Die theoretisch erreichbare Produktgas-Zusammensetzung wird neben der Stöchiometrie, von der gewählten Reaktionstemperatur, dem Reaktionsdruck sowie der Eingangs-Gaszusammensetzung bestimmt. In wieweit die beschriebenen Reaktionen ablaufen können, wird durch das thermodynamische Gleichgewicht beschrieben.

Ein Gasgemisch befindet sich genau dann im thermodynamischen Gleichgewicht wenn die infinitesimale Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie  $G$  über die Reaktionslaufzahl  $\xi$  gleich Null wird (vgl. Gleichung 4–21). In diesem Fall nimmt die freie Gibbs'sche Enthalpie  $G$  ein Minimum an.

$$\Delta_R G = \left( \frac{dG}{d\xi} \right) = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln K = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_R G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad 4-21$$

Die nach Gleichung 4–22 berechnete Änderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  beschreibt die Differenz der freien Enthalpie des End- und des Ausgangszustands einer Reaktion bei der von  $\xi$  abhängigen Zusammensetzung des Gasgemisches. Nur Reaktionen bei denen die Änderung der freien Enthalpie negativ ist, können grundsätzlich freiwillig ablaufen (exergonische Reaktionen). Reaktionen mit positiver Änderung der freien Enthalpie können nur als Rückreaktion ablaufen, bzw. müssen über die Zufuhr äußerer Arbeit angetrieben werden (endergonische Reaktionen).

$$\Delta_R G = \Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S_R^0 + R \cdot T \cdot \ln K \quad 4-22$$

Der Zusammenhang der freien Gibbs'schen Enthalpie mit der Gaszusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht, wird über die Gleichgewichtskonstante  $K$  hergestellt.

$$\Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S_R^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \Rightarrow \quad \ln K(T) = -\frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_R^0}{R} \quad 4-23$$

$$\ln K(T) = \ln \frac{\prod p_i^{\nu_i}}{p_0^{\sum \nu_i}} \quad 4-24$$

Die für die Berechnung von K benötigte Gleichung 4–23 leitet sich aus Gleichung 4–21 ab und beschreibt, dass die Gleichgewichtskonstante K für beliebige Temperaturen mithilfe der über Tabellenwerte ermittelten Größen Standardreaktionsenthalpie und Standardreaktionsentropie berechnet werden kann. Gleichung 4–24 ist eine mathematische Formulierung des Massenwirkungsgesetzes. Sie gibt an, dass im Gleichgewicht das Verhältnis der Konzentration der Endprodukte zu den Ausgangsstoffen konstant ist.

Aus der Van't Hoff'schen Reaktionsisobare nach Gleichung 4–23 ist die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung ersichtlich. Bei Temperaturänderung bestimmt das Vorzeichen der Standardreaktionsenthalpie die Richtung in die sich das thermodynamische Gleichgewicht verschiebt. Eine Temperaturerhöhung führt bei Reaktionen mit einem positiven  $\Delta_R H^0$  (endotherme Reaktionen) zu einer Vergrößerung der Gleichgewichtskonstante K. Die Gleichgewichtszusammensetzung verschiebt sich hin zu den Produkten. Bei exothermen Reaktionen ( $\Delta_R H^0 < 0$ ) verhält es sich umgekehrt. Wird die Temperatur erhöht, bewirkt das eine Verschiebung der Gleichgewichtszusammensetzung in Richtung der Edukte. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung ist aus Gleichung 4–24 erkennbar. Dabei ist die Gleichgewichtskonstante K selbst in erster Näherung vom Druck unabhängig. Bei Reaktionen bei denen es zu einer Vergrößerung des Reaktionsvolumens kommt, führt eine Druckerhöhung zu einer Verschiebung der Gleichgewichts-Gaszusammensetzung in Richtung der Edukte. Verringert sich hingegen das Reaktionsvolumen, wird bei Druckerhöhung eine Verschiebung der Zusammensetzung auf die Produkt-Seite erkennbar sein. Dieses Verhalten des Systems auf Änderungen der Zustandsgrößen Temperatur und Druck kann mit dem von Le Chatelier beschriebenen Prinzip des kleinsten Zwangs verdeutlicht werden [54], [55], [56], [57].

Um die Gleichgewichtszusammensetzung des Simultangleichgewichts der Methan-Synthese zu ermitteln, können die Molenteile der Reaktionsteilnehmer über die Reaktionslaufzahlen der beiden Reaktionen ausgedrückt werden. Für das Verhältnis  $H_2$  zu CO wird der Parameter  $\alpha$  eingeführt.



Für die Reaktion von 1 Mol CO mit  $\alpha$  Mol  $H_2$  errechnen sich damit die Stoffmengen des Produktgases aus den Gleichungen 4–27 bis 4–31.

$$n_{CO} = 1 - \xi_1 - \xi_2 \quad 4-27$$

$$n_{H_2} = \alpha - 3 \cdot \xi_1 + \xi_2 \quad 4-28$$

$$n_{CH_4} = \xi_1 \quad 4-29$$

$$n_{H_2O} = \xi_1 - \xi_2 \quad 4-30$$

$$n_{CO_2} = \xi_2 \quad 4-31$$

Die Molenteile  $n_i$  werden über Gleichung 4–32 in Molenbrüche  $x_i$  umgerechnet und die Formeln für die Gleichgewichtskonstanten für Methanierungs- und Shift-Reaktion eingeführt (vgl. Gleichung 4–33 und Gleichung 4–34).

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{1 + \alpha - 2 \cdot \xi_1} \quad 4-32$$

$$\ln(K_{\text{Meth.}}) = -\frac{\Delta H^0_{\text{Meth.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0_{\text{Meth.}}}{R} = \ln \left( \frac{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}}{x_{H_2}^3 \cdot x_{CO}} \cdot \left( \frac{p_0}{p} \right)^2 \right)$$

$$K_{\text{Meth.}} = \frac{(\xi_1 - \xi_2) \cdot \xi_1 \cdot (1 + \alpha - 2 \cdot \xi_1)^2}{(\alpha - 3 \cdot \xi_1 + \xi_2)^3 \cdot (1 - \xi_1 - \xi_2)} \cdot \left( \frac{p_0}{p} \right)^2 \quad \text{Gleichgewichtskonstante der Methanierungs-Reaktion} \quad 4-33$$

$$\ln(K_{\text{Shift.}}) = -\frac{\Delta H^0_{\text{Shift.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0_{\text{Shift.}}}{R} = \ln \left( \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}} \right)$$

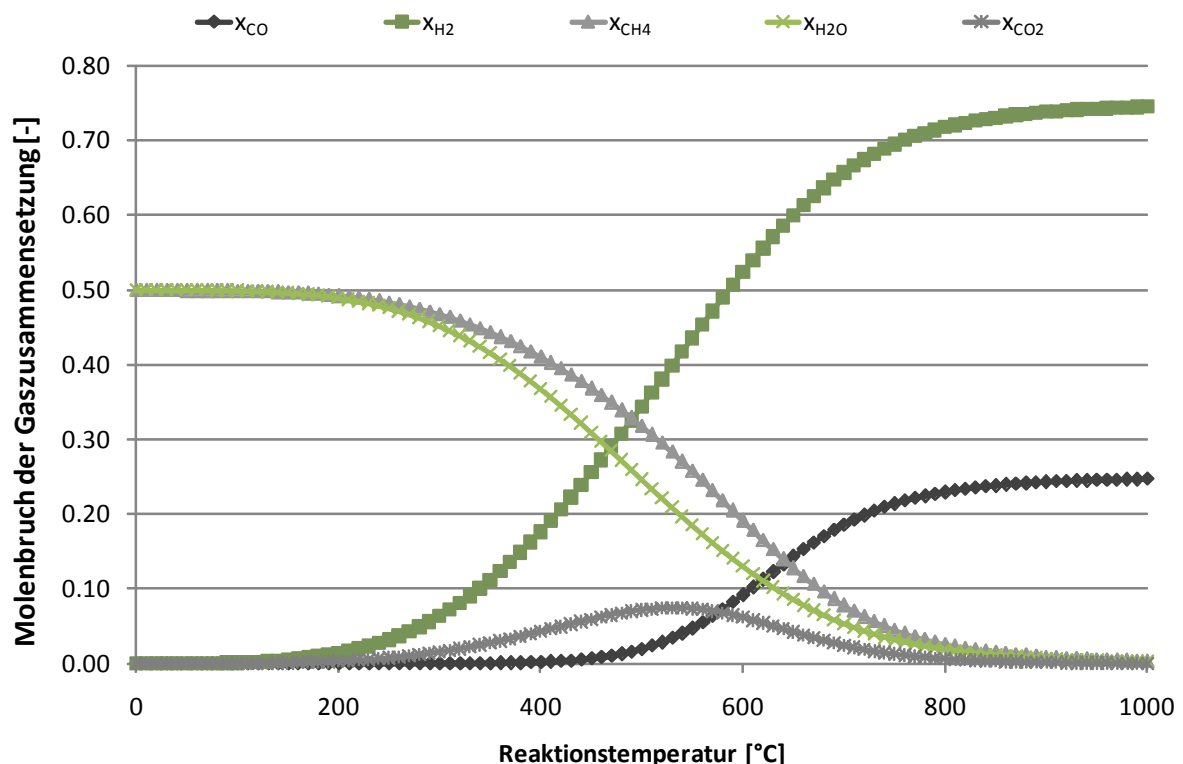
$$K_{\text{Shift.}} = \frac{\xi_2 \cdot (\alpha - 3 \cdot \xi_1 + \xi_2)}{(1 - \xi_1 - \xi_2) \cdot (\xi_1 - \xi_2)} \quad \text{Gleichgewichtskonstante der Shift-Reaktion} \quad 4-34$$

Zur Berechnung der Gleichgewichtsgaszusammensetzung, bzw. zur Lösung des obigen Gleichungssystems stehen eine Vielzahl von numerischen Berechnungsprogrammen zur Verfügung. Die hier gezeigten Gaszusammensetzungen wurden mit dem Softwarepaket ASPEN Plus<sup>®</sup> berechnet.

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Reaktionsbedingungen Temperatur, Druck und Eduktgaszusammensetzung auf die Produktgaszusammensetzung im Gleichgewicht gezeigt. Bei der Methanierung biogener Gase sind die gezeigten Zusammenhänge entscheidend für die Wahl der Betriebsbedingungen der Methanierungsanlage als auch des Vergasers.

- Einfluss der Reaktionstemperatur

Abbildung 4-4 zeigt die, mit dem Software Tool ASPEN Plus ermittelte, Temperaturabhängigkeit der Methansynthese im Bereich von 0°C bis 1000°C, bei einem Verhältnis  $H_2$  zu CO von 3 sowie einem Systemdruck von 1 bar<sub>abs</sub>.



**Abbildung 4-4: Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtszusammensetzung bei einem Verhältnis  $H_2/CO$  von 3**

Man erkennt, dass die Methanbildung bei niedrigen Temperaturen bevorzugt stattfindet. Mit steigender Temperatur verkleinern sich die Gleichgewichtskonstanten der zu betrachtenden exothermen Methanierungs- und Shiftreaktion (vgl. Gleichung 4–33 und Gleichung 4–34), das Synthesegas wird nicht mehr umgesetzt. Im Temperaturfenster zwischen 250°C und 800°C entsteht aufgrund der Shift-Reaktion  $CO_2$ .

Aufgrund der starken Exothermie der Methan-Synthese stellt sich das Wärmemanagement des Prozesses als entscheidend heraus. Wird die Reaktionswärme nicht abgeführt, steigt die Reaktortemperatur, der Umsatz des Eduktgases sinkt. Für adiabat geführte Prozesse sind aus

diesem Grund mehrstufige Reaktorkaskaden, oder hohe Produktgas-Rezirkulationsraten notwendig. In Kapitel 3.3 werden verschiedene Konzepte zur Betriebsweise von Methanierungsanlagen vorgestellt.

- Einfluss des Reaktionsdrucks

Abbildung 4-5 zeigt die Abhängigkeit der Methansynthese vom Reaktionsdruck. Dabei wird wie zuvor ein Synthesegas-Verhältnis  $H_2$  zu  $CO$  von 3 betrachtet, die Berechnung jedoch bei einer konstanten Reaktionstemperatur von  $350^\circ C$  durchgeführt. Bei Vergrößerung des Systemdrucks verschiebt sich, bei unveränderten Gleichgewichtskonstanten, die Gleichgewichts-Gaszusammensetzung auf die Seite der Reaktionsprodukte. Dies begründet sich durch eine Verringerung des gesamten Reaktionsvolumens aufgrund des reduzierten Reaktionsvolumens der Methanierungs-Reaktion. Beim Ablauf dieser Reaktion werden aus vier Molekülen zwei Moleküle synthetisiert, was mit einer Halbierung des Reaktionsvolumens gleichzusetzen ist (Gleichung 4–18). Die Shift-Reaktion ist hingegen äquimolar und wird somit vom Reaktionsdruck nicht beeinflusst (Gleichung 4–10).

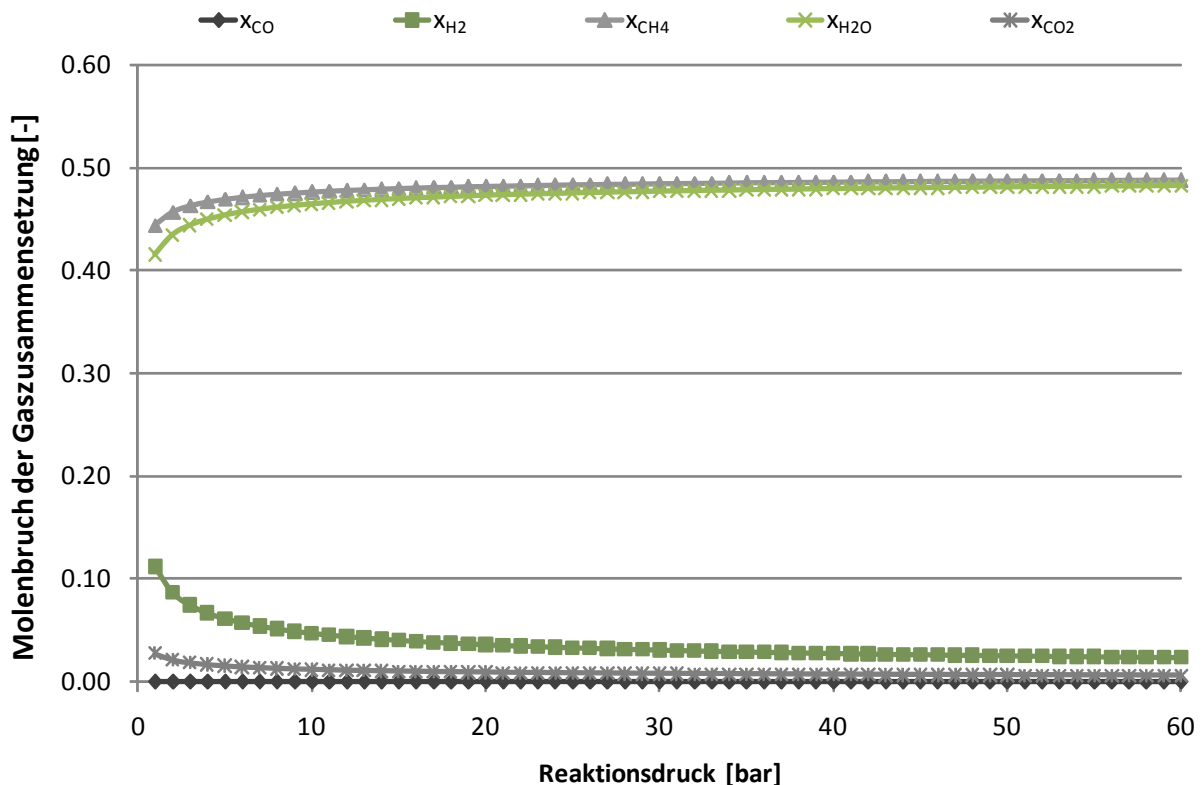


Abbildung 4-5: Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtszusammensetzung ( $H_2/CO = 3$ )

Die in Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 gezeigten Zusammenhänge verdeutlichen, dass durch ein Erhöhen des Reaktionsdrucks selbst bei erhöhten Temperaturen ein vollständiger

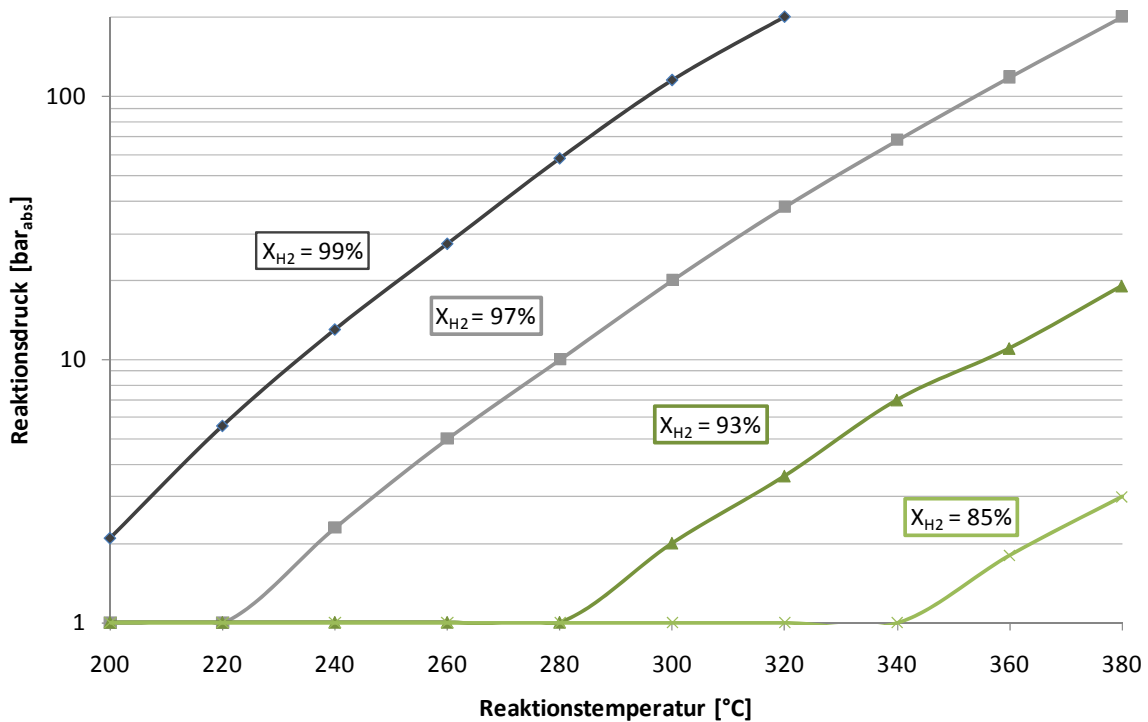


CO bzw. H<sub>2</sub>-Umsatz erzielt werden kann. Abbildung 4-6 zeigt jenen Reaktionsdruck der bei Variation der Reaktionstemperatur benötigt wird, um einen konstanten Wasserstoffumsatz zu erzielen.

Die dargestellten Berechnungen gelten für ein Synthesegas mit einem H<sub>2</sub> zu CO Verhältnis von 3 und wurden für verschiedene Wasserstoffumsätze durchgeführt. Der Wasserstoffumsatz wird dazu nach Gleichung 4–35 berechnet

$$X_{H_2} = \frac{X_{H_2, \text{zugef}} - X_{H_2, \text{abgef}}}{X_{H_2, \text{zugef}}} \quad 4-35$$

In Abbildung 4-6 ist, unabhängig vom betrachteten Wasserstoffumsatz, ein logarithmischer Zusammenhang ersichtlich. Eine um 20 K erhöhte Betriebstemperatur kann bei gleichem Umsatz mit einer Verdopplung des Reaktionsdrucks kompensiert werden. Die in Abbildung 4-6 dargestellte, geringe Varianz der Steigung der Linien konstanten Umsatzes sind auf numerische Fehler des ASPEN-Solvers zurückzuführen.



**Abbildung 4-6: Zusammenhang zwischen Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur der Methan-Synthese bei verschiedenen Wasserstoff-Umsätzen**

- Einfluss der Eduktgaszusammensetzung

Wie einleitend erwähnt, können durch den parallelen Ablauf der Methanierungs- und der Shift-Reaktion auch nicht stöchiometrische Gaszusammensetzungen so methaniert werden,

sodass kein CO-Schlupf auftritt. Abbildung 4-7 zeigt den Einfluss des molaren  $H_2$  zu CO Verhältnisses auf die Gaszusammensetzung. Bei Temperaturen von  $200^\circ C$ ,  $250^\circ C$  und  $300^\circ C$ , einem Reaktionsdruck von  $1 \text{ bar}_{\text{abs}}$ , wird das molare  $H_2$  zu CO Verhältnis von 1 bis 5 variiert.

Betrachtet man Abbildung 4-7 erkennt man folgendes: Bei unterstöchiometrischer Gaszusammensetzung wird der fehlende Wasserstoff über die Shiftreaktion gebildet. Dabei wird das bei der Methanierungsreaktion entstehende Wasser mit Kohlenmonoxid umgesetzt [15]. Bei unterstöchiometrischen Zusammensetzungen ist der Wasserstoffschlupf nur von der Reaktionstemperatur abhängig. Bei überstöchiometrischer Gaszusammensetzung kommt es unabhängig von der Reaktionstemperatur zu einem Wasserstoffschlupf, da der Kohlenstoffanteil im Gas für eine vollständige  $H_2$ -Konversion nicht ausreicht. Um den Wasserstoffschlupf bei überstöchiometrischen Gaszusammensetzungen zu vermeiden, muss im Eduktgas Kohlenstoff vorhanden sein. Bei allothermen Vergasungsanlagen bewegt sich der im Gas vorhandene  $CO_2$ -Anteil im Bereich von 10-25 Vol% [2].

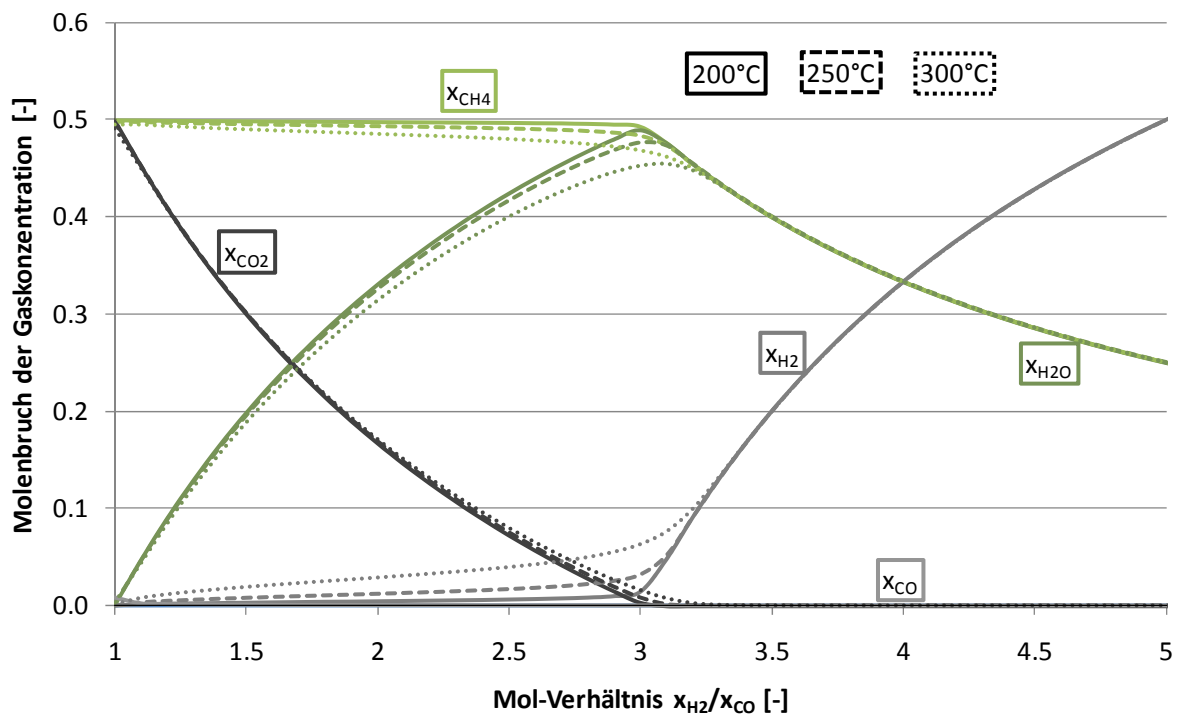
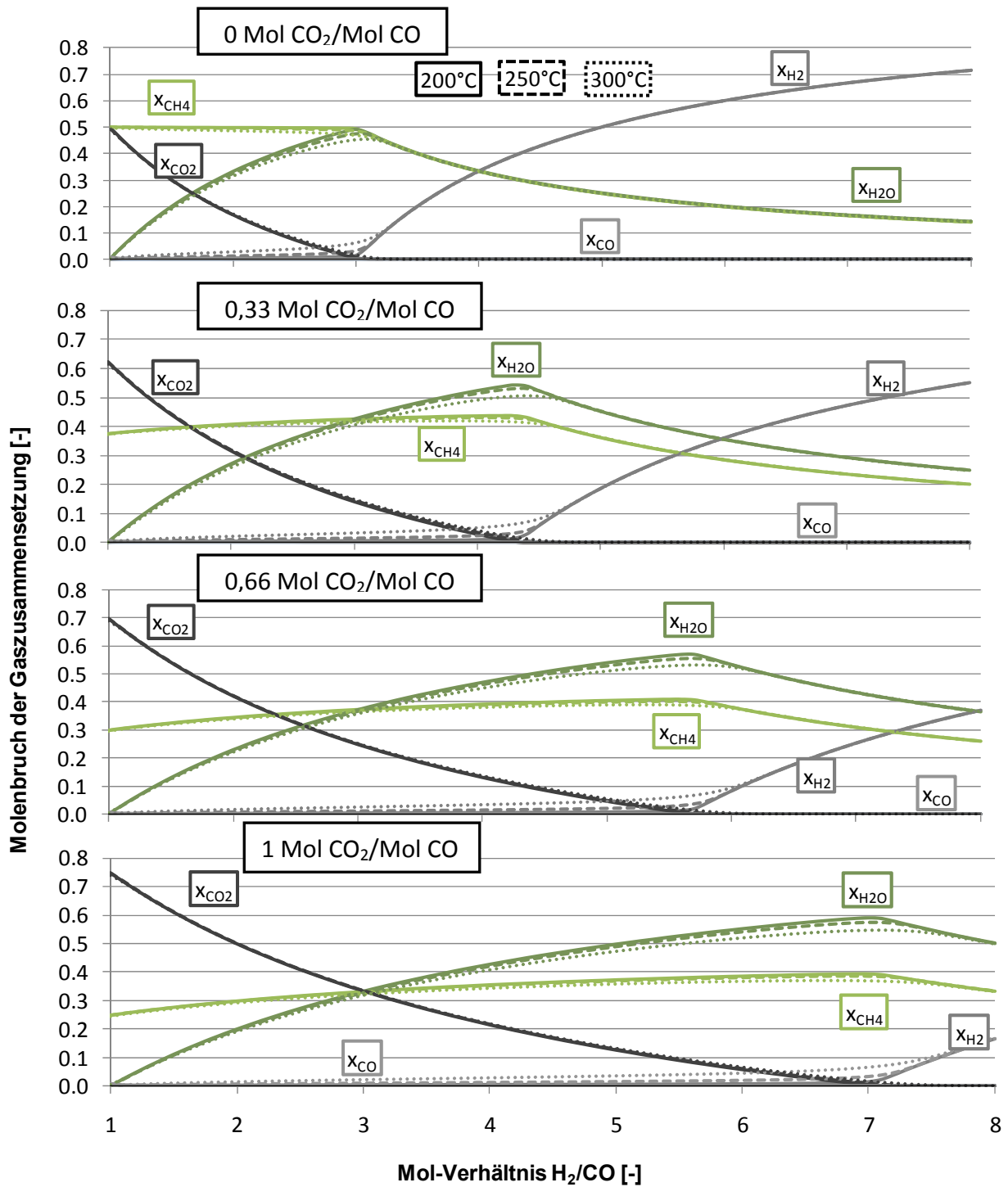


Abbildung 4-7: Einfluss des Verhältnis  $H_2/CO$  auf die Gleichgewichtszusammensetzung

In Abbildung 4-8 wird ebenfalls der Einfluss des  $H_2$  zu  $CO$  Verhältnisses auf die Gaszusammensetzung diskutiert. Bei gleichen Prozessbedingungen ( $t = 200^\circ C - 300^\circ C$ ;  $p = 1 \text{ bar}_{\text{abs}}$ ), wird zusätzlich  $CO_2$  zugeführt. Ausgehend von einem Gas, bestehend nur aus  $CO$  und  $H_2$ , wird der  $CO_2$ -Anteil schrittweise von 0.33 Mol  $CO_2$  je Mol  $CO$ , auf 1 Mol  $CO_2$  je Mol  $CO$  gesteigert.



**Abbildung 4-8:** Einfluss des Verhältnis H<sub>2</sub>/CO eines SynGases  $\alpha$  H<sub>2</sub>/CO + CO<sub>2</sub> auf die Gleichgewichtszusammensetzung

Man erkennt, dass durch das zusätzlich zugeführte CO<sub>2</sub> auch Gaszusammensetzungen, überstöchiometrisch in Bezug auf die Methanierungsreaktion, mit vollständigem Wasserstoffumsatz methaniert werden können. Aufgrund des erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdrucks verschiebt sich die Gleichgewichtsgaszusammensetzung der Shift-Reaktion auf die Seite der Reaktionsedukte (vgl. Gleichung 4–24). Kohlenmonoxid entsteht, welches über die

Methanierungsreaktion zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  konvertiert wird. Abhängig vom zugeführten  $\text{CO}_2$ -Anteil verschiebt sich der Punkt der höchsten  $\text{CH}_4$ -Ausbeute hin zu höheren  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$ -Verhältnissen, wobei neben  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  auch  $\text{CO}_2$  vollständig umgesetzt wird (Abbildung 4-8). Für den Betrieb einer Methanierungsanlage an allothermen Vergasern stellt dieser stöchiometrische Punkt der Gesamtreaktion ein theoretisches Optimum dar, da auf eine Abtrennung überschüssigen Kohlendioxids verzichtet werden kann. Ob ein solcher Punkt mit vertretbaren Dampfüberschüssen erreicht werden kann, wird in Kapitel 6.2 geklärt.

Wird ein Mol  $\text{CO}_2$  je Mol  $\text{CO}$  als Edukt zugeführt, so ergibt sich der stöchiometrische Punkt der Gesamtreaktion bei einem  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$ -Verhältnis von 7. Eine anschauliche Erklärung dafür liefert die Stöchiometrie nach Gleichungssystem 4–36.



Wie in Abbildung 4-9 dargestellt, verändert auch als Edukt zugeführtes Wasser die Gleichgewichtszusammensetzung. Die dargestellte Simulation wird bei einer Methanierungstemperatur von  $250^\circ\text{C}$ , sowie einem Druck von  $1 \text{ bar}_{\text{abs}}$  durchgeführt. Bei einer Variation des molaren  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$ -Verhältnis zwischen 1 und 8, wird ein konstantes Edukt-Verhältnis  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  von 1 vorgegeben. Der zugegebene Wasser-Anteil wird von einem molaren Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}$  von 0 auf ein Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}$  von 1 gesteigert.

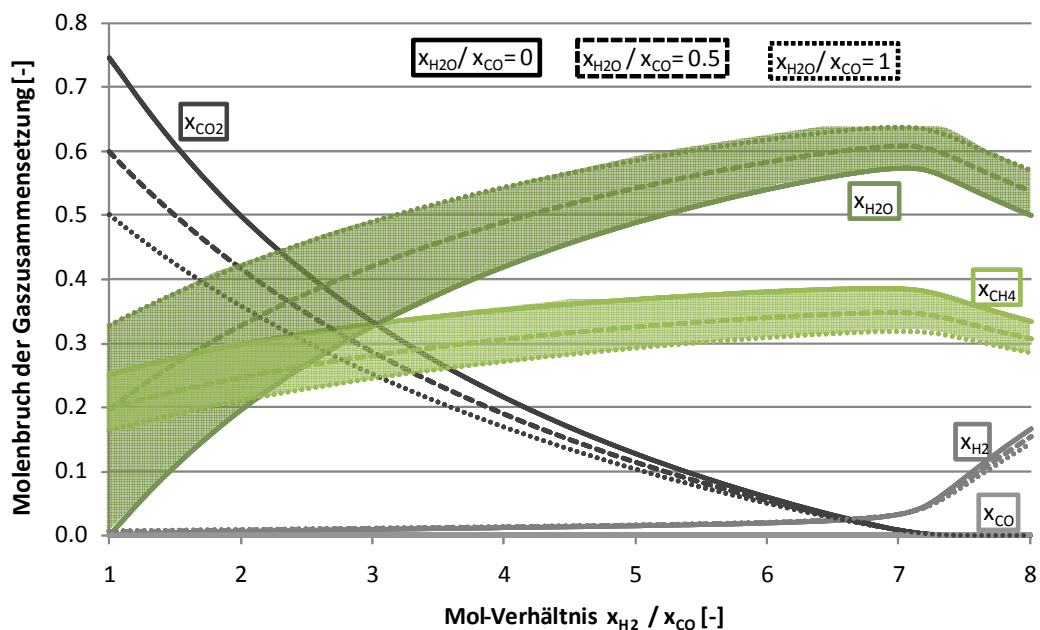


Abbildung 4-9: Einfluss des Verhältnis  $\text{H}_2/\text{CO}$  eines Syn-Gases  $\alpha \text{H}_2/\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  auf die Gleichgewichtszusammensetzung

Man erkennt, dass mit steigendem Partialdruck des zugeführten Wasserdampfs die CH<sub>4</sub>-Ausbeute geringer wird. Mathematisch kann dieser Effekt mit den, aus den Gleichgewichtskonstanten von Shift- und Methanierungsreaktion berechneten Gaszusammensetzungen (Gleichung 4–33, Gleichung 4–34) erklärt werden. Durch den erhöhten Wasserdampfanteil kommt es zu einer Verdünnung des Gases, der CH<sub>4</sub>-, sowie der CO<sub>2</sub>-Anteil nehmen ab.

Abbildung 4-10 zeigt bei gleichen Reaktionsbedingungen den Einfluss des H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnisses auf den theoretisch maximal möglichen chemischen Wirkungsgrad des Prozesses (vgl. Gleichung 4–37). Man erkennt, dass mit steigendem H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnis der Prozess effizienter wird. Maximale Effizienz wird im Bereich des stöchiometrischen Punkts erreicht. Wird dieser überschritten, sinkt die chemische Effizienz aufgrund des Wasserstoffschlupfs (vgl. Abbildung 4-9) wieder ab. Ein hoher CH<sub>4</sub>-Anteil begünstigt natürlich den chemischen Wirkungsgrad der Methansynthese.

$$\eta_{\text{chem.CH}_4} = \frac{H_{u,\text{CH}_4} \cdot \dot{n}_{\text{CH}_4}}{(x_{\text{CO}} \cdot H_{u,\text{CO}} + x_{\text{H}_2} \cdot H_{u,\text{H}_2} + x_{\text{CH}_4} \cdot H_{u,\text{HCH}_4}) \cdot \dot{n}_{\text{Syn-Gas}}} \quad 4-37$$

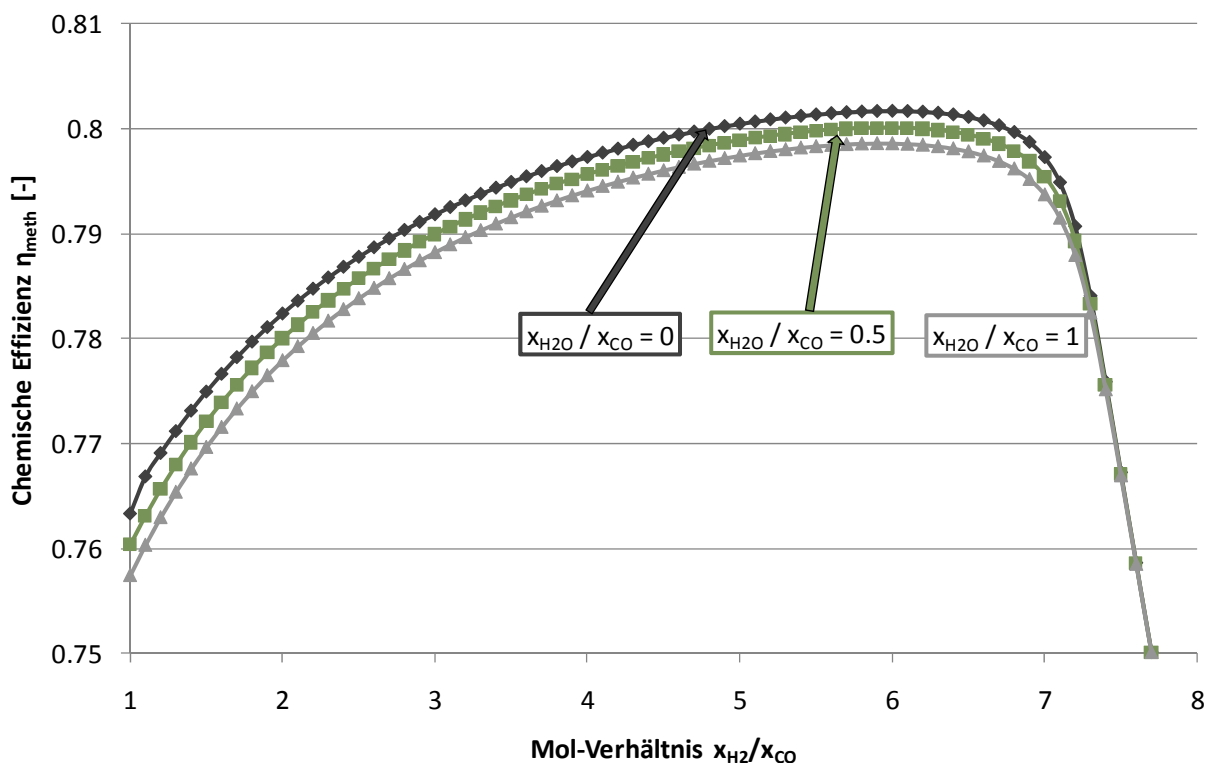


Abbildung 4-10: Chemische Effizienz der Methanierung bei verschiedenen Wasserdampfanteilen

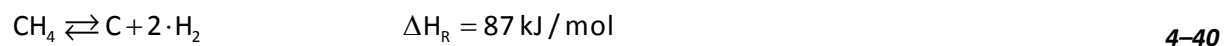
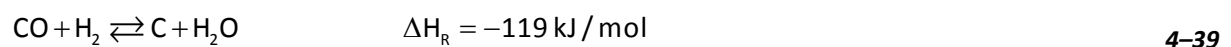
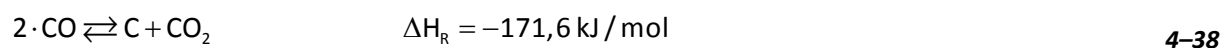
Wasserdampf im Edukt-Gas wirkt sich energetisch betrachtet negativ aus. Nach Gleichung 4–37 führt eine Vergrößerung des Eduktgas-Molenstroms aufgrund des

zusätzlichen Wasseranteils, bei einem verringerten CH<sub>4</sub>-Molenstrom im Produkt zu einem Absinken der chemischen Effizienz. Die zu erwartenden Wirkungsgradeinbußen sind jedoch als gering zu bewerten. Der zusätzliche Wasserdampf wirkt sich natürlich auf die Effizienz des Gesamtprozesses aufgrund der aufzubringenden Verdampfungswärme, äußerst negativ aus.

- Gleichgewichtsbetrachtung der Entstehung von Kohlenstoffablagerungen

Gaszusammensetzungen mit einem geringen Wasserstoff zu Kohlenstoff Verhältnis neigen dazu, Kohlenstoffablagerungen am Nickel-Katalysator zu bilden. Durch Kohlenstoffablagerungen wird die Standzeit des Katalysators negativ beeinflusst. Eine genaue Erklärung der Kohlenstoffbildungsmechanismen ist unter Punkt 4.2.3 anführt.

Thermodynamisch wird die Kohlenstoffbildung über das thermodynamische Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion (Gleichung 4–38) beschrieben, welche die Dissoziation von Kohlenmonoxid zu Kohlenstoff und CO<sub>2</sub> darstellt. Die Reaktion ist exotherm und läuft bevorzugt bei geringen Temperaturen, sowie bei geringen H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnissen, bzw. hohen CO-Partialdrücken ab. Weitere Reaktionen, die zwar für die thermodynamische Beschreibung nicht notwendig sind, aber trotzdem zu Kohlenstoffablagerungen führen können, sind die Methan-Zerfallsreaktion (4–39), sowie die heterogene Wassergasreaktion (4–40). Beide lassen sich als Linearkombinationen von Shift- Methanierungs- und Boudouard-Reaktion darstellen. Während die exotherme heterogene Wassergasreaktion bei ähnlichen Bedingungen wie die Boudouard-Reaktion abläuft, ist der endotherme Zerfall von CH<sub>4</sub> erst bei sehr hohen Temperaturen zu beobachten [58].



Zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen, scheint die Vorgabe geeigneter Edukt-Gaskonzentrationen die am einfachsten zu realisierende Methode zu sein. Eine Methode zur Abschätzung geeigneter Prozessbedingungen bedient sich dem Dreiecksdiagramm des Systems C-H-O. Im in Abbildung 4-11 dargestellten Dreiecksdiagramm, sind Phasengleichgewichtsisothermen eingezeichnet. Diese Gleichgewichtslinien werden mit Hilfe der Shift,- Methanierungs- und der Boudouard-Reaktion berechnet und geben einen Bereich der Gaszusammensetzungen an, die dazu neigen, Kohlenstoffablagerungen zu bilden. Im betrachteten Temperaturbereich vergrößert sich dieser Bereich mit steigender Temperatur.

Aufgrund des zuvor beschriebenen Reaktionsmechanismus verschiebt sich dabei die Tendenz Kohlenstoff abzulagern hin zu Gasmischungen mit geringem H zu C-Verhältnis.

Für eine Abschätzung jenes kritischen  $H_2$  zu CO-Verhältnis ab dem keine Kohlenstoffablagerungen zu erwarten sind, werden die molaren C, H und O-Anteile der zuvor untersuchten Synthesegase ins Dreiecksdiagramm eingetragen, wobei die Eckpunkte einer 100%igen Konzentration der Atome entsprechen. Das Verhältnis  $H_2$  zu CO der untersuchten Gase wird zwischen 1 und 8 variiert.

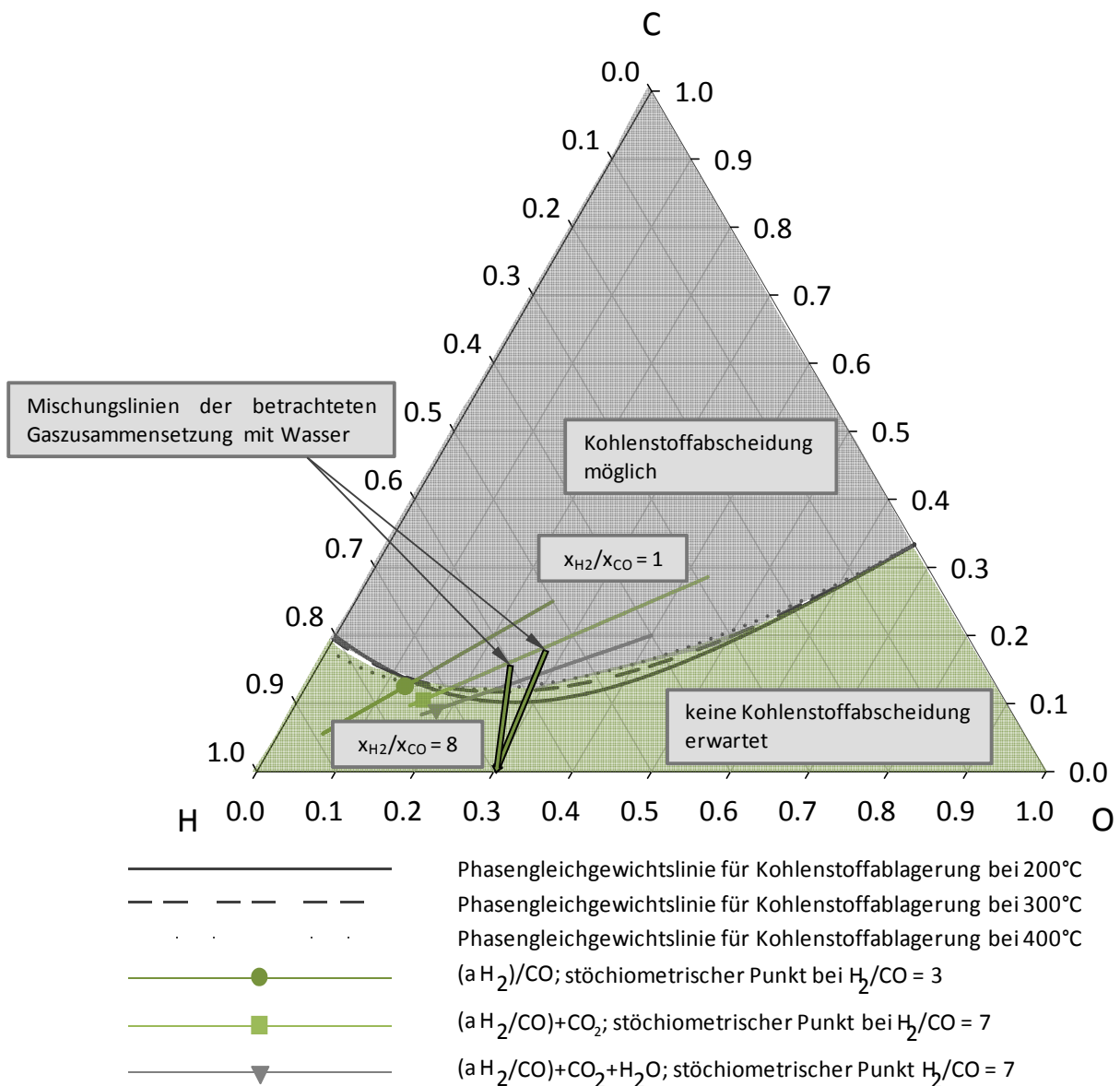


Abbildung 4-11: Kohlenstoffgrenzen der Synthesegase  $\alpha H_2/CO$ ,  $(\alpha H_2/CO)+CO_2$  und  $(\alpha H_2/CO)+CO_2+H_2O$

Man erkennt, dass bei einem Synthesegas bestehend aus  $H_2$  und CO, Zusammensetzungen bis annähernd zum stöchiometrischen Punkt im Kohlenstoffabscheidungsgebiet liegen. Wird ein Synthesegas, bestehend aus CO,  $H_2$  und  $CO_2$  betrachtet, verschiebt sich aufgrund des

zusätzlich zugeführten Sauerstoffs, das für Kohlenstoffablagerungen kritische  $H_2$  zu  $CO$  Verhältnis in den unterstöchiometrischen Bereich. Zusätzlich eingebrachtes Wasser (Linie  $(\alpha: H_2/CO) + CO_2 + H_2O$ ) wirkt sich ebenfalls positiv hinsichtlich der Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen aus. Für beliebige Gaszusammensetzungen kann der Einfluss zusätzlichen Wassers anhand der in Abbildung 4-11 exemplarisch gezeigten Mischungslinien ermittelt werden. Man erkennt, dass durch Wasserzufuhr jeder Punkt innerhalb der Kohlenstoffgrenzen in den Bereich ohne Kohlenstoffablagerungen überführt werden kann. Die stöchiometrischen Gaszusammensetzungen der betrachteten Synthesegase liegen jedenfalls immer außerhalb des kohlenstoffgefährdenden Gebiets. Die Literatur spricht zudem bei überstöchiometrischen  $H_2/CO$ -Verhältnissen von einer kinetischen Hemmung der Boudouard-Reaktion [52], [58]. Das für Kohlenstoffablagerungen kritische  $H_2$  zu  $CO$  Verhältnis muss jedoch für jeden Katalysator individuell ermittelt werden, wobei aus kinetischen Gründen selbst bei Gaszusammensetzungen die nicht im kohlenstoffgefährdeten Gebiet liegen, Kohlenstoffablagerungen nicht zu 100 % ausgeschlossen werden können [15].

#### 4.2.2 Reaktionsablauf, Reaktionskinetik

Für die heterogen katalysierte Methan-Synthese werden die Übergangsmetalle der VIII-Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt. Vannice [59] reiht die einzelnen Metalle betreffend der Aktivität und Selektivität gegenüber der Methan-Synthese.

Aktivität: Ru>Fe>Ni>Co>Rh>Pd>Pt>Ir

Selektivität Pd>Pt>Ir>Ni>Rh>Co>Fe>Ru

Aufgrund der günstigen katalytischen Eigenschaften, sowie einem im Vergleich zu den anderen Metallen günstigen Preis, wird die Methan-Synthese in meisten Anwendungsfällen mit Nickel katalysiert, wobei sich eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Schwefel als negativ herausstellt. Als Katalysatorträger wird in der Regel  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  bzw.  $SiO_2$  verwendet.

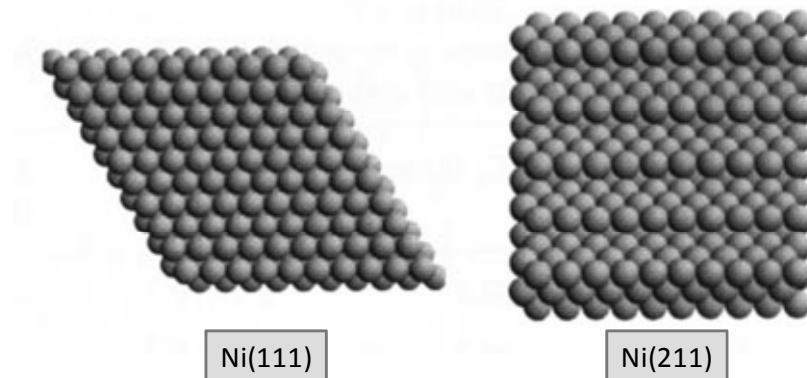
Um die Aktivität von Nickel zur Katalyse der Methansynthese zu verstehen, müssen die Faktoren, die im Allgemeinen die Aktivität eines Katalysators bestimmen, betrachtet werden:

- 1 Anzahl der aktiven Zentren (Taylor'sche Zentren): Aktive Zentren sind Fehlstellen in der Kristallstruktur, die für die Wechselwirkung mit den chemisorbierten Edukten infrage kommen. Um eine hohe Anzahl von Taylor-Zentren zu erreichen, werden kommerzielle Ni-Katalysatoren als poröse Struktur mit hohen spezifischen



Oberflächen ausgeführt. Soll eine Pore zur katalytisch aktiven Oberfläche beitragen, muss der Porendurchmesser mindestens so groß sein, wie der Durchmesser der Edukt- und Produktmoleküle. [60]

- 2 Topographie der Kristalloberfläche (geometrischer Faktor): Aufgrund des Atomabstands innerhalb der Eduktgas-Moleküle, kommt es bei bestimmter Kristalloberflächenanordnungen zu einer bevorzugten Anlagerung.



**Abbildung 4-12: Nickel-Kristallstrukturen [61]**

Bei Ni-Katalysatoren findet die Anlagerung besonders gut an den Stufenplätzen der Ni(211)-Kristallstrukturen statt. [62], [61].

- 3 Der elektronische Faktor beschreibt die Elektronenstruktur von Katalysator und Reaktionspartner. Aufgrund der freien d-Orbitale ermöglicht Nickel eine optimale Chemisorption von Gasen und eignet sich daher zur Hydrierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen [54], [63], [60]. Die Elektronenstruktur von Katalysatoren kann durch Dotierung verändert werden. Um die Sensibilität gegenüber Katalysatorgiften zu verringern, kommt oft eine Dotierung mit Alkalimetallen, Kobalt, Cer, Molybdän oder Wolfram zum Einsatz. Nach Brückner und Jacobus [64], zeigt besonders die Wahl des Katalysator-Trägermaterials signifikanten Einfluss auf das Deaktivierungsverhalten.

Beim Ablauf der homogen katalysierten Methan-Synthese strömen die Reaktionspartner als fluide Phase an der porösen Oberfläche eines Katalysatorpartikels vorbei. Dabei unterliegt der Reaktionsablauf im Allgemeinen folgenden Teilschritten. Der langsamste der sequentiell ablaufenden Teilschritte bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion.

1. Konvektiver Stoffübergang der Reaktionspartner aus der Gasströmung an die Grenzschicht der äußeren Oberfläche des Katalysatorpartikels. Andiffusion an die äußere Porenoberfläche.
2. Andiffusion der Reaktionspartner durch die Poren an die innere Oberfläche des Katalysatorkorns.
3. Chemisorption eines oder mehrerer Reaktionspartner an der inneren Katalysatoroberfläche.
4. Chemische Reaktion der chemisorbierten Edukte miteinander oder mit den Edukten in der fluiden Phase. Die Verringerung der Aktivierungsenergie findet dabei aufgrund einer Veränderung der chemisorbierten Edukte statt.
5. Desorption der Reaktionsprodukte von der inneren Katalysatoroberfläche
6. Abdiffusion der Produkte von der inneren Porenoberfläche zur äußeren Katalysatoroberfläche.
7. Abdiffusion durch die äußere Grenzschicht, konvektiver Stoffübergang in die Gasströmung

Die Teilschritte 3-5 werden mit dem Langmuir-Hinshelwood, bzw. dem Eley-Rideal-Mechanismus beschrieben [54]. Beim Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood wird davon ausgegangen, dass beide reagierenden Edukt-Moleküle am Katalysator chemisorbieren. (Aktive Zentren sind mit einem Stern markiert.)



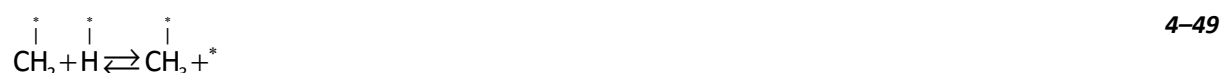
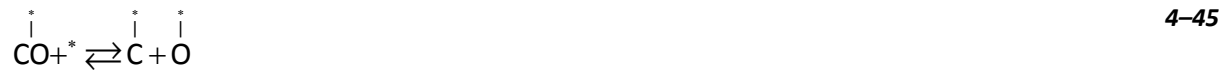
Der Eley-Rideal-Mechanismus ist dadurch charakterisiert, dass für die Wechselwirkung der beiden Eduktmoleküle nur ein Molekül chemisorbiert sein muss.



Aus diesen Reaktionsmechanismen abgeleitet, findet man in der Literatur verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Reaktionsablaufs der Methansynthese, wobei die Methanierungs- und Shift-Reaktion in der Regel getrennt betrachtet werden.

- Reaktionsablauf der Methanierungs-Reaktion

Für die Beschreibung der Methanierungs-Reaktion wird in der Literatur [65], [66], [67], [58] oft folgender Langmuir-Hinshelwood Mechanismus verwendet. Über die schrittweise Anbindung von Wasserstoff an oberflächengebundenen Kohlenstoff wird Methan gebildet. Der oberflächengebundene Kohlenstoff liegt in Form von über die Dissoziation von Kohlenmonoxid entstandenen, elementaren Kohlenstoff (4–45) [65], bzw. in Form von CH-Radikalen (4–46) [66] vor. Die Anlagerung der Kohlenstoffatome des Eduktgases an die Nickel-Kristallstruktur bestimmt die Geschwindigkeit der Methanierungs-Reaktion [67], [62].

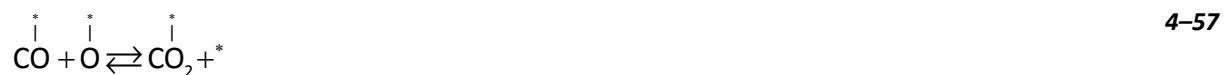


Der Mechanismus impliziert, dass sich mit sinkendem H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnis, mehr Kohlenstoff an der Ni-Oberfläche akkumuliert. Dadurch, dass in diesem Fall weniger Wasserstoff an die Oberfläche gebunden wird, werden weniger CH-Radikale gebildet. [66] Kohlenstoff bleibt zurück und verringert die Anzahl aktiver Zentren.

- Reaktionsablauf der Shift-Reaktion

Der Reaktionsablauf der Shift-Reaktion kann ebenfalls mit einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus beschrieben werden. Lie at al. [68] schlagen einen regenerativen Redox-

Mechanismus vor, bei dem eine sukzessive Reduktion und Oxidation der chemisorbierten Edukte abläuft. Kohlenmonoxid und H<sub>2</sub>O werden an die Oberfläche des Nickelkristalls gebunden. H<sub>2</sub>O dissoziiert über einen OH-Radikal-Zwischenschritt zu oberflächengebundenen, elementaren Wasserstoff und Sauerstoff. Zuvor adsorbiertes Kohlenmonoxid wird mit dem Sauerstoffatom zu Kohlendioxid oxidiert. Die Wasserstoffatome verbinden sich zu H<sub>2</sub>.



- Reaktionsablauf bei der Methanierung eines kohlendioxidhaltigen Gases.

Das Synthesegas der allothermen Vergasung weist immer einen bestimmten CO<sub>2</sub>-Anteil auf. Wie im vorigen Kapitel erklärt, kann dieses Gas im thermodynamischen Gleichgewicht aufgrund der rückwärts ablaufenden Shiftreaktion bei vollständigem CO-Umsatz ohne Wasserstoffschlupf methaniert werden. Kinetisch betrachtet, kommt es jedoch zu einem konkurrierenden Ablauf der beiden Reaktionen.

Mehrere Autoren [69], [70], [71] beobachten, dass die CO<sub>2</sub>-Hydrierung über die rückwärts ablaufende Shift-Reaktion erst dann einsetzt, wenn der CO-Anteil im Gas unter einen Schwellenwert gesunken ist. Dieser Schwellenwert liegt nahe am vollständigen CO-Umsatz. Dies begründet sich mit einer stärkeren Adsorption des Kohlenmonoxidsmoleküls im Vergleich zur Adsorption von Kohlendioxid [69].

Trotz der bevorzugten Kohlenmonoxid-Methanierung, werden bei Temperaturen unter 230°C bei der Umsetzung eines CO und CO<sub>2</sub>-haltigen Synthesegases höhere Eduktgas-Umsätze festgestellt, als bei Zufuhr eines Synthesegases bestehend nur aus H<sub>2</sub> und CO [69]. Ein möglicher Grund dafür ist, dass bei der CO Methanierung intermediärer elementarer Kohlenstoff entsteht, der an den Katalysatorporen adsorbiert wird (4-45). Dieser kann bei

geringen Temperaturen nur langsam zu einem CH-Radikal weiterreagieren (4–47). Befindet sich jedoch CO<sub>2</sub> im Gas wird die Boudouard-Reaktion (Gleichung 4–38) nach links gedrängt. Es wird weniger elementarer Kohlenstoff an der Kristalloberfläche gebunden. Das CH-Radikal wird über die schnell ablaufende Reaktion nach Gleichung 4–46 direkt aus adsorbierten CO gebildet - der Eduktgas-Umsatz erhöht sich [70]. Dieser Vorgang erklärt, dass auch bei höheren Temperaturen, bei CO<sub>2</sub> haltigen Synthesegasen die Tendenz Kohlenstoff abzulagern, geringer ist als bei Gasen, die nur CO und Wasserstoff enthalten.

- Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktorauslegung

Aus den Reaktionsmechanismen der beiden Reaktionen, sowie aus ihren Wechselwirkungen untereinander, gehen Berechnungsvorschriften zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. der Geschwindigkeitskonstante der Methansynthese hervor. Neben der chemischen Reaktion, werden dabei die Diffusionsvorgänge berücksichtigt. Diese Berechnungsvorschriften sind als Terme in den Reaktor-Auslegungsgleichungen von besonderem Interesse. In einer Fülle von Arbeiten sind Modellansätze entstanden. Für die Shift-Reaktion sind die Ergebnisse übereinstimmend [60]. Für die Methanierungs-Reaktion ist keine generelle Übereinstimmung zu erkennen. Die Berechnungsvorschriften reichen von formalen Langmuir-Hinshelwood Ansätzen [66], [62], hin zu empirisch bestimmten Potenzansätzen), die nur für bestimmte Reaktionskonfigurationen Berechtigung haben, Hayes, et al. [67] werden hierzu oft zitiert.

Oftmals findet zudem das, auf mikrokinetischen Daten basierende Modell von Alstrup [65] Erwähnung. Einen weiten Überblick über die vorhandenen Modelle liefern die Arbeiten nach [58], [52], [63] und [60]. Neben der Reaktorauslegung über Stoff- und Wärmebilanzen beruht ein oftmals angewandter Zugang zur Reaktorauslegung auf vom Katalysatorhersteller angegebenen Fahrbedingungen. Für die Methansynthese werden in der Regel bei gegebener Einsatztemperatur Werte für die Raumgeschwindigkeit (GHSV) vorgeben.

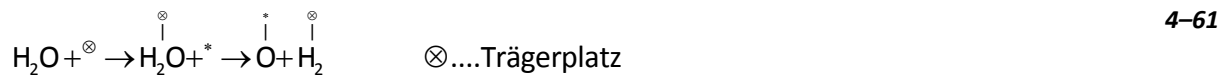
$$\text{GHSV} = \frac{\dot{V}_{\text{Norm}}}{V_{\text{Schüttung}}} \quad [\text{h}^{-1}] \quad 4-60$$

Daraus kann bei gegebenem Eduktgasvolumenstrom, unter Berücksichtigung von L/D-Vorgaben, das Reaktorvolumen berechnet werden. Bei adiabater Betriebsweise und einer Reaktoreintrittstemperatur von rund 300°C, befinden sich die vorgeschlagenen Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 6000 h<sup>-1</sup>. Wird der Reaktor isotherm, bzw. polytrop betrieben, werden geringere Raumgeschwindigkeiten bzw. größere Verweilzeiten vorgeschrieben.

- Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen

Durch die stark exotherme Methanierungs-Reaktion kommt es zu einem Temperaturanstieg im Methanierungsreaktor. Bei entsprechendem Wärmemanagement kann der daraus resultierende Temperaturpeak zur katalytischen Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Die Teerreformierung wurde eingehend untersucht, es wird versucht, einen kurzen Überblick über die diskutierten Modelle zu geben.

Das Modell nach Rostrup-Nielsen [72], welches auf den Annahmen der Methanreformierung basiert, findet oft Betrachtung. Dabei wird davon ausgegangen, dass der zu reformierende höhere Kohlenwasserstoff an einem Doppelplatz adsorbiert und anschließend dehydriert wird. Danach kommt es zu einem Bruch der Kohlenstoff-Doppelbindung und der Bildung eines  $\text{CH}_x$ -Radikals. Rostrup-Nielsen vermutet, dass Wasser am Katalysator-Träger adsorbiert und in weiterer Folge dissoziiert. Der dabei entstehende Sauerstoff reagiert mit dem  $\text{CH}_x$ -Radikal und bildet die Reformierungsprodukte  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ . Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei nicht geklärt. [42]



Für die Umsetzung von Cyclokohlenwasserstoffen vermutet Korre [73] einen ähnlichen Mechanismus. Als erste Spaltprodukte von Naphthalin werden häufig Tetralin und Decalin (Strukturaufbau und Formeln der genannten Kohlenwasserstoffe, siehe Anhang) festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Umsetzung von Naphthalin über die Dehydrierung des ersten Rings, gefolgt von der Dehydrierung des zweiten Rings fortschreitet. [42]

Inwieweit Teer an Nickelkatalysatoren umgesetzt werden kann, hängt von Faktoren wie dem Wassergehalt und der Zusammensetzung des zu reinigenden Gases, der Gasverweilzeit, sowie dem verwendeten Katalysator ab. Zudem müssen Wechselwirkungen der einzelnen Teere miteinander berücksichtigt werden. Es wird eine Vergrößerung des Teerumsatzes mit steigender Temperatur, steigendem Wassergehalt sowie, mit Ausnahme von Naphthalin, mit sinkender Ringzahl, festgestellt. Naphthalin hat eine geringe Aktivität und wird von den häufig vorkommenden Teeren am langsamsten reformiert [42].

### 4.2.3 Katalysatorvergiftungsmechanismen

Die Vermeidung, bzw. Verzögerung der Deaktivierung des eingesetzten Katalysators, stellt eine der größten Herausforderungen bei der Methanierung des biogenen Synthesegases der allothermen Vergasung dar. Für die als Deaktivierung bezeichnete, zeitliche Abnahme der Katalysatoraktivität, werden eine Reihe von Mechanismen verantwortlich gemacht. In [74] gibt Bartholomew eine detaillierte Beschreibung aller Deaktivierungsmechanismen. Diese werden in Tabelle 4-2 aufgelistet und kurz erklärt.

**Tabelle 4-2: Katalysatordeaktivierungsmechanismen nach [74]**

<b>Mechanismus</b>	<b>Typ</b>	<b>Kurze Erklärung</b>
Vergiftung	Chemisch	Blockierung der gewünschten katalytischen Reaktion aufgrund einer starken Chemisorbtion von unerwünschten Fremdstoffen an der Katalysatoroberfläche.
Fouling	Mechanisch	An der äußeren und inneren Katalysatoroberfläche bilden sich aus dem Reaktionsgemisch entstandene, physikalische Ablagerungen.
Versinterung	Thermisch	Verlust an aktiver Oberfläche aufgrund von zu hohen Einsatztemperaturen.
Verdampfung	Chemisch	Durch Reaktionen von Gasen mit dem Katalysator kommt es zu einer Verdampfung des aktiven Materials.
Fest-Fest und Gas-Feststoff Reaktionen	Chemisch	Durch Reaktionen der katalytisch aktiven Phase mit dem Reaktionsgemisch, dem Trägermaterial oder den Promotoren bilden sich inaktive Phasen.
Abrieb/Brechen	Mechanisch	Abrieb des katalytischen Materials aufgrund von Abrasion. Verluste der inneren Katalysatoroberfläche aufgrund von mechanischen Vorgängen.

Bei der katalytischen Methan-Synthese werden die Schädigungsmechanismen Schwefeladsorption, Fouling aufgrund von Kohlenstoffablagerungen sowie eine thermische Schädigung, als dominierend erachtet [15]. Zudem kommt es unter bestimmten Betriebsbedingungen zum Verdampfen des aktiven Nickels und dadurch zu Bildung von Nickeltetracarbonyl.

- Thermische Schädigung des Katalysators

Bei Temperaturen größer 500°C muss mit einer Versinterung der porösen Katalysatoroberfläche gerechnet werden [75]. Dieser Effekt wird durch die Gegenwart von Wasserdampf beschleunigt.

Beim Vorgang der Versinterung kommt es durch die Bildung von sogenannten Clustern, zur Verringerung der aktiven Katalysatoroberfläche. Man unterscheidet drei grundlegende Mechanismen der Cluster-Bildung: [74]

*Kristalline Migration:* Kristallwanderung über die Trägeroberfläche mit anschließendem Zusammenstoß und Kristall-Verbindung.

*Atomare Migration:* Aus dem Kristall-Verbund herausgelöste Atome werden von größeren Kristallstrukturen eingefangen.

*Transport in der Dampfphase* (Hochtemperaturvorgang): Ist O<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub> im Gas vorhanden, gehen bestehende Kristallstrukturen in die Dampfphase über. An anderer Stelle kommt es zu einem Zefall der Verbindung – neue Kristalle werden gebildet.

Neben der Cluster-Bildung kommt es zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche aufgrund eines Zusammenbrechens der porösen Trägerstruktur. Versinterungen sind im Allgemeinen nicht bzw. nur sehr schwer rückgängig zu machen. Die Betriebsbedingungen sollten daher so gewählt werden, dass thermische Degradation vermieden wird. [74]

- Schwefelvergiftung

Bei den bei der Methan-Synthese eingesetzten Nickel-Katalysatoren gilt Schwefel als das kritischste Katalysatorgift. Durch eine hohe Nickel-Affinität werden Schwefelverbindungen durch dissoziative Adsorption mit hoher Stabilität am Katalysator gebunden. Dieser Mechanismus führt zu einer physikalischen Blockade der Reaktionsflächen des Katalysators [76]. Es wird dabei zwischen zwei Vergiftungsarten differenziert:

- Bei der *Selektiven Vergiftung* werden Schwefelverbindungen an jenen aktiven Zentren adsorbiert, die für die Katalyse einer bestimmten Reaktion zuständig sind. Diese Reaktion wird somit blockiert und kann nicht mehr ablaufen.
- Bei der *Totalen Vergiftung* wird Schwefel gleichverteilt an allen aktiven Zentren adsorbiert, bzw. kommt es zu einer gleichmäßigen Bildung von Metallsulfiden [77]. Der Katalysator verliert gegenüber jeglichen Reaktionen seine Aktivität.

Die starke Bindung der Schwefelverbindungen an den Nickelkristall beeinflusst neben den direkt beteiligten Atomen, auch benachbarte Ni-Strukturen. Dadurch verlieren auch diese



die Fähigkeit zu Adsorption und Dissoziation der Reaktanten. Weiters kann es durch die Schwefelverbindungen zu einer Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche kommen. Dies führt zu veränderten Katalysatoreigenschaften, wie z.B. zu Veränderungen in der Selektivität gegenüber bestimmten Reaktionen, die bis hin zu einer Unterstützung der Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen führen kann [77]. Darüber hinaus werden gewisse Gasphasenreaktionen in Anwesenheit von adsorbiertem Schwefel gehemmt [74].

Im Gas der allothermen Vergasung tritt Schwefel vor allem in Form von  $H_2S$ ,  $COS$  und Thiolen auf. Diese Verbindungen müssen mit Hilfe geeigneter Maßnahmen aus dem Gas entfernt werden (vgl. dazu Kapitel 3.2), da ansonsten bereits bei sehr geringen Konzentrationen im Bereich von 1 – 10 ppm<sub>v</sub> nach kurzer Zeit ein Aktivitätsverlust eintritt.

Eine Regenerierung von schwefelbeladenen Katalysatoren ist bei Nickel-Katalysatoren aufgrund der dafür benötigten hohen Temperaturen mit einer irreversiblen Zerstörung der Oberflächenstruktur verbunden [15].

- Fouling aufgrund von Kohlenstoffablagerungen

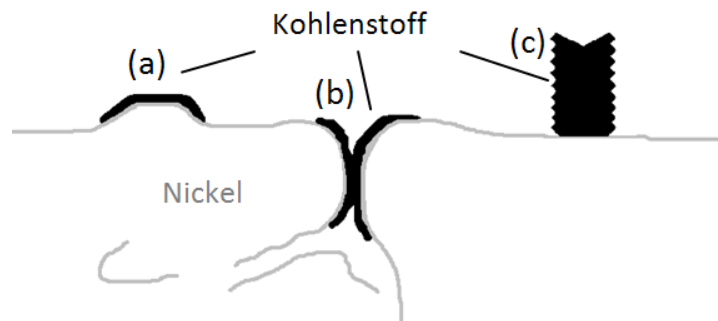
Wie bei der thermodynamischen Betrachtung unter Punkt 4.2.1 erklärt, kann es bei der Methanierung unter bestimmten Prozessbedingungen zu Kohlenstoffabscheidung kommen. Dabei wird aus der Gasphase fester Kohlenstoff am Katalysator angelagert und deaktiviert diesen. Deaktivierung erfolgt beim Prozess der Methanierung im Wesentlichen aufgrund der in Tabelle 4-3 beschriebenen Mechanismen [74].

**Tabelle 4-3: Mechanismen der Kohlenstoffentstehung nach [23] und [15]**

<b>Bildungsmechanismus</b>	<b>Auswirkung</b>	<b>Bedingungen</b>
Verschließen der Ni-Oberfläche (a)	Verringerung der äußeren Oberfläche	Geringes $H_2/CO$ -Verhältnis, niedrige Temperaturen, Aromaten vorhanden
Verstopfung von Nano- und Mesoporen (b)	Verringerung der inneren Oberfläche	Geringes $H_2/CO$ -Verhältnis, niedrige Temperaturen, Aromaten vorhanden
Whisker-Kohlenstoff (c)	Verlust an aktivem Nickel durch Aufbrechen der Katalysatoroberfläche	Geringes $H_2/CO$ -Verhältnis, hohe Temperaturen, Aromaten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Während verschlossene, äußere Katalysatoroberflächen (a) aufgrund von benachbartem aktivem Nickel über die Umkehrung der Reaktionen nach Gleichung 4–38 bis 4–40 einfach

regeneriert werden können, ist die Regenerierung von verstopften Poren (b) ungleich schwieriger. Dadurch, dass keine aktiven Oberflächen zur Verfügung stehen, werden höhere Temperaturen, bzw. ein höherer Wasserdampfpartialdruck benötigt. Eine Regenerierung von durch Whisker-Kohlenstoff deaktivierten Katalysatoren (c) ist nicht möglich, da es bei dieser Form der Kohlenstoffablagerung zu einer mechanischen Zerstörung des Katalysatorpartikels kommt. Bei der Bildung von Whiskern löst sich Kohlenstoff im Nickel und diffundiert an die Grenzschicht zwischen Nickel und Trägermaterial. In der Wachstumsphase des Whiskers drückt der Kohlenstoff Nickelfragmente vom Träger weg. Der typische Whisker mit einem Nickelkristall an der Spitze entsteht. In Abbildung 4-13 sind die beschriebenen Formen der Kohlenstoffablagerung dargestellt.



**Abbildung 4-13: Formen der Kohlenstoffablagerung nach [16]**

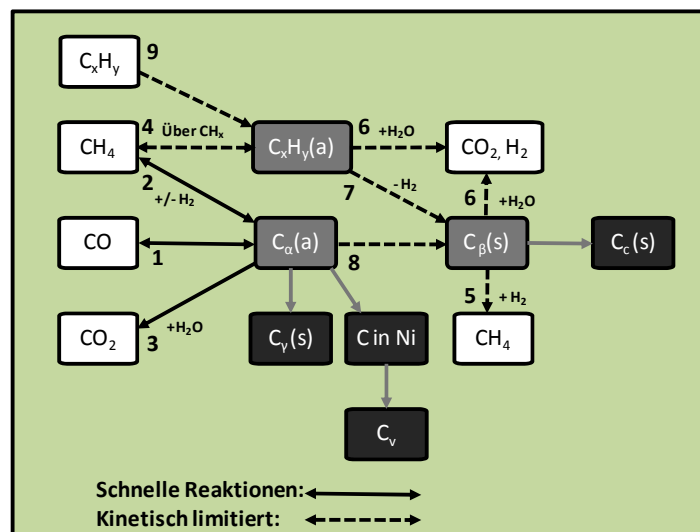
Bei den Mechanismen, die zur Ablagerung von Kohlenstoff führen, wird im Allgemeinen zwischen Carbon- und Cokeablagerung unterschieden. Carbon entsteht aus der Dissoziation von Kohlenmonoxid bzw. Methan. Maßgeblich sind dabei die Reaktionen nach Gleichung 4–38 bis 4–40. Coke ist ein Zerfalls- bzw. Kondensationsprodukt von höheren Kohlenwasserstoffen. Beim Reaktionsablauf der Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen entstehen intermediäre Produkte welche auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden (vgl. Gleichung 4–62) und als Vorprodukt für Coke dienen. [15]

Auch der Reaktionsverlauf der Methanierung (Vgl. Punkt 3.3.2) beginnt mit der Dissoziation von CO. Dabei entsteht Kohlenstoff als Zwischenprodukt, welcher in weiteren Reaktionsschritten hydriert wird (vgl. Gleichung 4–44 – Gleichung 4–46). Findet die Hydrierung nicht statt, dient der Kohlenstoff nicht länger als notwendiges Zwischenprodukt, sondern führt zur Katalysatordeaktivierung. Die ambivalente Tatsache, dass Kohlenstoff sowohl als notwendiges Zwischenprodukt als auch als Katalysatorgift auftritt, macht es notwendig die entstehenden Kohlenstoff-Spezies genau zu beschreiben, sowie den Temperaturbereich ihrer Bildung und Regenerierung zu betrachten [15] (Vergleiche dazu Tabelle 4-4).

**Tabelle 4-4: Kohlenstoff-Spezies [15]**

Kohlenstoff-Spezies	Bildungs- Temperatur	Hydrierungs- Temperatur
$C_{\alpha}(a)$ Adsorbierter Kohlenstoff	200-400°C	200°C
$C_{\beta}(s)$ Polymere, amorphe Kohlenstofffilme	250-500°C	400°C
$C_{\nu}(s)$ Kohlenstoff-Fäden, Whisker-Kohlenstoff (c)	300-1000°C	400-600°C
$C_{\nu}(s)$ Nickel-Carbid (Bulk)	150-250°C	275°C
$C_c(s)$ graphitischer Kohlenstoff	500-550°C	550-850°C

Die Bildung der in Tabelle 4-4 beschriebenen Kohlenstoffspezies ist in Abbildung 4-14 dargestellt. An der Katalysator-Oberfläche adsorbierter Kohlenstoff  $C_{\alpha}(a)$  -Carbon-, welcher bei der Dissoziation von Kohlenmonoxid entsteht (Schritt 1, 2 und 3), dient dabei als Ausgangsprodukt. Kann dieser intermediäre Kohlenstoff aufgrund des Stofftransports nicht weiterreagieren, so verbleibt er an der Katalysator-Oberfläche und polymerisiert zu weniger reaktivem polymeren Kohlenstoff  $C_{\beta}(s)$ . Die Hydrierung, bzw. Reformierung (Schritt 5 und 6) des polymeren Kohlenstoffs weist eine, um zwei Zehnerpotenzen langsamere Reaktionsgeschwindigkeit auf. Löst sich  $C_{\alpha}(a)$  im Nickel des Katalysators (Schritt 8), kann es zur bereits erklärten Bildung von Whisker-Kohlenstoff  $C_{\nu}(s)$  kommen. Bei niedrigen Temperaturen dient adsorbierter Kohlenstoff  $C_{\alpha}(a)$  auch als Ausgangsprodukt für die Bildung von Nickel-Carbid  $C_{\nu}(s)$ . [15]

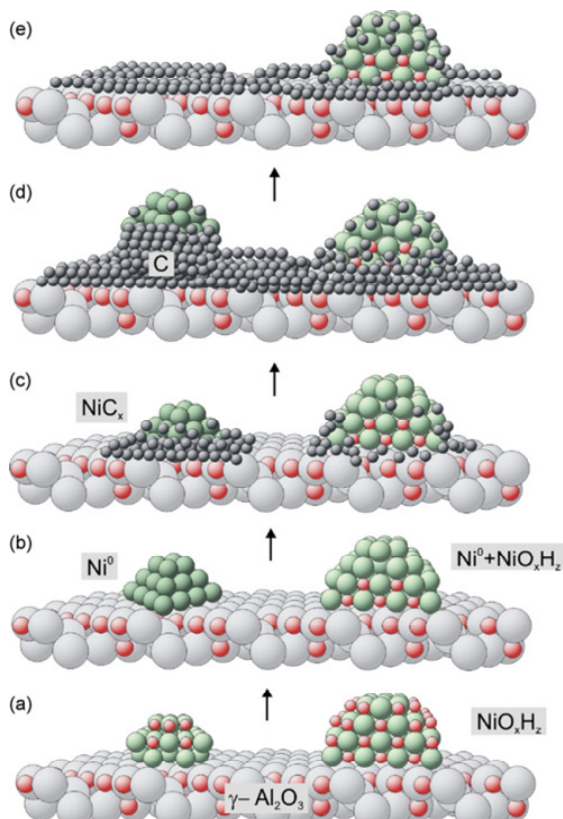


**Abbildung 4-14: Pfade der Kohlenstoffablagerung nach [68] und [16]**

Adsorbierte höhere Kohlenwasserstoffe ( $C_xH_y(a)$ ) - Coke - entstehen zum Einen (Schritt 4) aus hydrierten Zwischenprodukten der Methanierung ( $CH_x$ ), zum Anderen (Schritt 9) aus höheren Kohlenwasserstoffen ( $C_xH_y$ ). Coke wird über die Reformierungsreaktion (Schritt 6)

abgebaut, bzw. über De-Hydrierung in polymeren Kohlenstoff  $C_{\beta}(s)$  umgewandelt. Die Reaktionskinetik dieser Vorgänge ist im Vergleich zu den Schritten 1-3 als langsam zu bewerten. Bei hohen Temperaturen kann polymerer Kohlenstoff  $C_{\beta}(s)$  in graphitischen Kohlenstoff übergehen  $C_c(s)$ . Im Temperaturbereich der Methanierung ist das Auftreten von Nickel-Karbid, sowie von graphitischen Kohlenstoff unwahrscheinlich. Nach dem Reaktionsschema aus Abbildung 4-14 liegt beim Prozess der Methanierung oberflächengebundener Kohlenstoff in Form von adsorbierten Kohlenstoff  $C_{\alpha}(a)$ , Coke  $C_xH_y(a)$ , sowie als polymerer Kohlenstoff  $C_{\beta}(s)$  vor. [15] Zudem liegen Voraussetzungen vor, die die Bildung von Whisker-Kohlenstoff  $C_v(s)$  möglich machen (vgl. dazu Abbildung 4-15).

Befinden sich höhere Kohlenwasserstoffe im Gas, kommt es zu einer verstärkten Bildung von Kohlenstoffablagerungen. Die Tendenz Kohlenstoffablagerungen zu bilden, steigt mit dem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe, respektive mit deren Ringzahl. Czekaj et al. [78] erklären, dass bei Vorhandensein von ungesättigten Kohlenwasserstoffen Kohlenstoffablagerungen in Form von Coke und dem daraus resultierenden  $C_{\beta}$ -Kohlenstoff verstärkt die Katalysatoroberfläche blockiert. Mit zunehmender Kohlenstoffbeladung der Katalysatoroberfläche sinkt die Methanausbeute.



**Abbildung 4-15: Katalysatoroberflächen-Mechanismen bei der Methanierung biogener Synthesegase [78]**

Abbildung 4-15 wurde [78] entnommen und zeigt den Mechanismus der zeitlichen Oberflächenveränderung beim Prozess der Methanierung biogener Synthesegase. Nachdem der fabrikneue Katalysator (a) reduziert wird (b), beginnt die Methanierung. Bereits nach wenigen Stunden (c), beginnt sich Kohlenstoff zu bilden. Die Aktivität des Katalysators verändert sich nicht signifikant. Nach langer Testdauer (>100h), wird die gesamte Katalysatoroberfläche von Kohlenstoff eingenommen, wobei auch Whisker-Kohlenstoff  $C_v(s)$  entsteht (d). Es kommt zu einem Teilverlust der Katalysatoraktivität. Bild (e) zeigt den Katalysator nach der Entfernung von losen Kohlenstoff. Die Whisker-Bildung verursacht Nickelverlust.

- Nickeltettracarbonyl (Ni(CO)<sub>4</sub>)

Über die Reaktion des aktiven Nickels mit Kohlenmonoxid wird nach Gleichung 4–64 hochgiftiges, gasförmiges Nickeltettracarbonyl gebildet. Nickeltettracarbonyl ist auch unter dem Namen „Liquid Death“ bekannt.

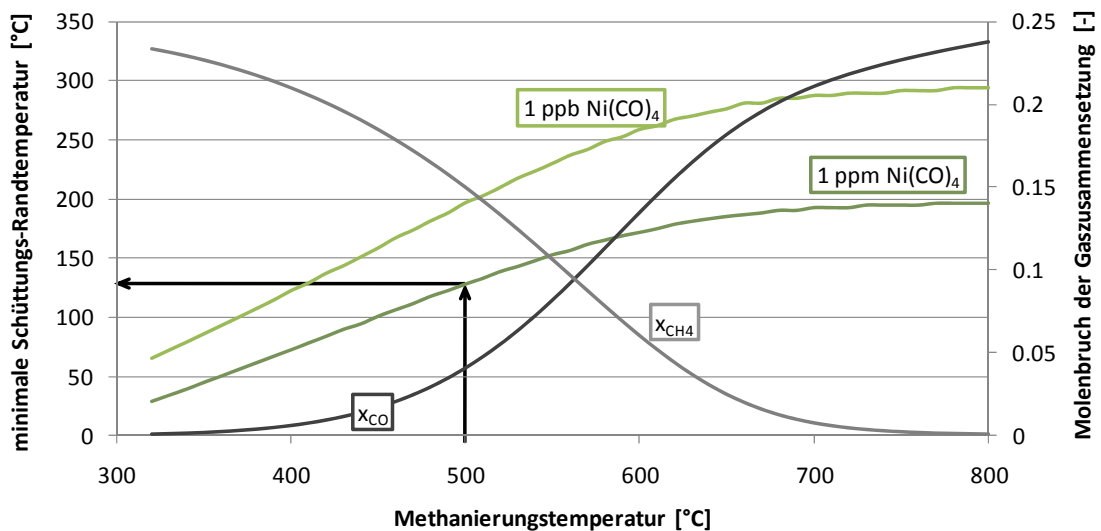


Aufgrund seiner Giftigkeit wird für Nickeltettracarbonyl keine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) angegeben, stattdessen werden für die erlaubten Ni(CO)<sub>4</sub>-Emissionen, technische Richtkonzentrationen (TRK) vorgegeben. Es wird dabei zwischen einer Kurzzeitbelastung (KZW) und einem Tagesmittelwert (TMW) unterschieden.

**Tabelle 4-5: Technische Richtkonzentration für Ni(CO)<sub>4</sub> [79]**

	TMW	KZW
[ppm]	0,05	0,2
[mg/m <sup>3</sup> ]	0,35	1,4

Die Bildung von Nickeltettracarbonyl, welche nach Bartholomew der Deaktivierung des Katalysators über Verdampfung des Nickels zuzuordnen ist [76], tritt bevorzugt bei niedrigen Temperaturen und hohen CO-Partialdrücken auf.



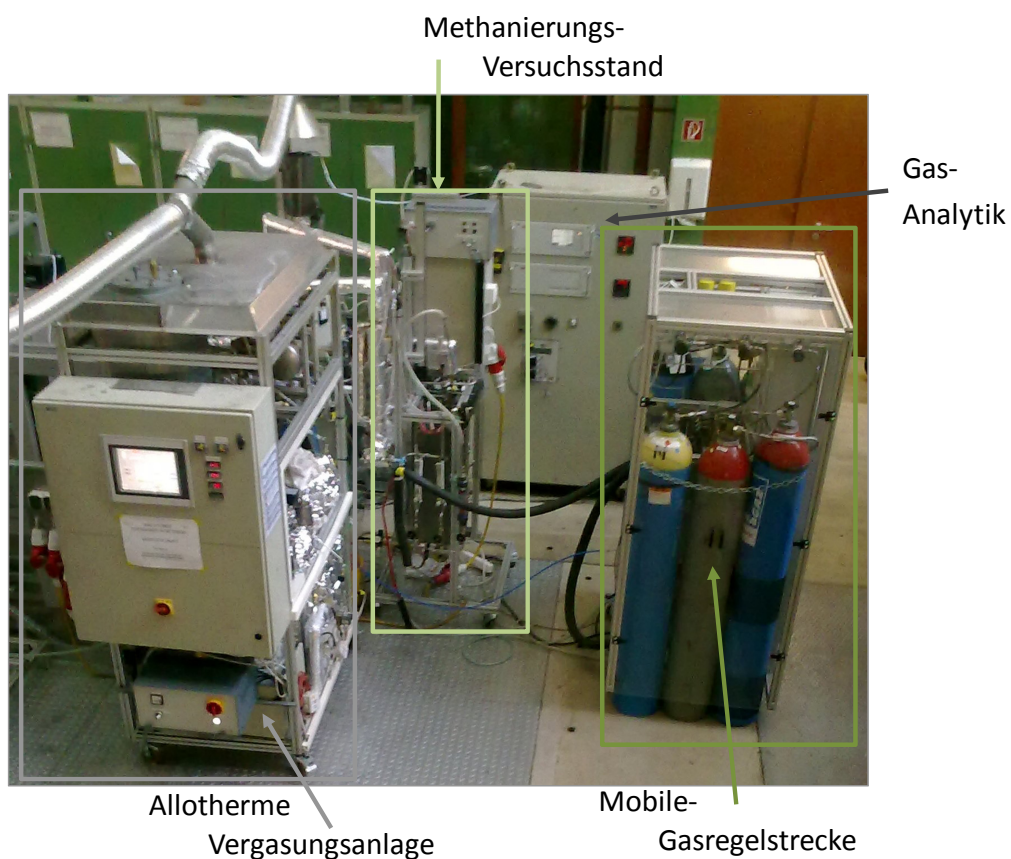
**Abbildung 4-16: Bildungstemperaturen von Ni(CO)<sub>4</sub> in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck [26]**

Abbildung 4-16 erklärt die Bildung von Nickeltriacarbonyl in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung beim Prozess der Methanierung. Dazu wird ein typisches Synthesegas der allothermen Biomassevergasung herangezogen [26]. Bei der Methansynthese sinkt mit steigender Temperatur der CO-Umsatz. Befinden sich in diesem Fall kalte Zonen im Reaktor, so reagiert Nickel mit CO zu Nickeltriacarbonyl. Bei einer Methanierungstemperatur von 500°C – eine solche Temperatur wird im Temperatur-Peak des hier betrachteten Reaktorkonzepts erreicht – entsteht bei einer Temperatur von 130°C eine Nickeltriacarbonyl-Konzentration von 1 ppm. Besonders beim Anfahren der Anlage muss somit darauf geachtet werden, dass auch am Rand der Katalysator-Schüttung, Temperaturen von mindestens 200°C herrschen. Bei solchen Temperaturen wird ein vollständiger CO-Umsatz erreicht, zudem verhindert das thermodynamische Gleichgewicht der Gleichung 4-64 eine Bildung von Nickeltriacarbonyl (vgl. Abbildung 4-16). Bei geringeren Temperaturen kann aus kinetischen Gründen von keinem vollständigen CO-Umsatz ausgegangen werden, die Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist möglich.

Hat sich  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  gebildet, kommt es sofern kein CO vorhanden ist, über die Rückreaktion von Gleichung 4-64 zum Zerfall von zuvor gebildetem  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Nickel lagert sich dabei stromabwärts am Katalysator an.

## 5. Versuchsaufbau

Der in dieser Arbeit eingesetzte Versuchsaufbau lässt sich in drei Hauptkomponenten teilen (Abbildung 5-1). Die allotherme Vergasungsanlage dient der Erzeugung eines mit Teer und Schwefel beladenen Synthesegases. Ohne weitere Gasreinigung wird dieses Gas im nachgeschalteten Methanierungs-Versuchsstand in Roh-SNG umgesetzt. Dabei wird der Einfluss der Synthesegas Verunreinigungen, insbesondere der des Biomasse-Teers, auf die katalytische Methanierung untersucht.

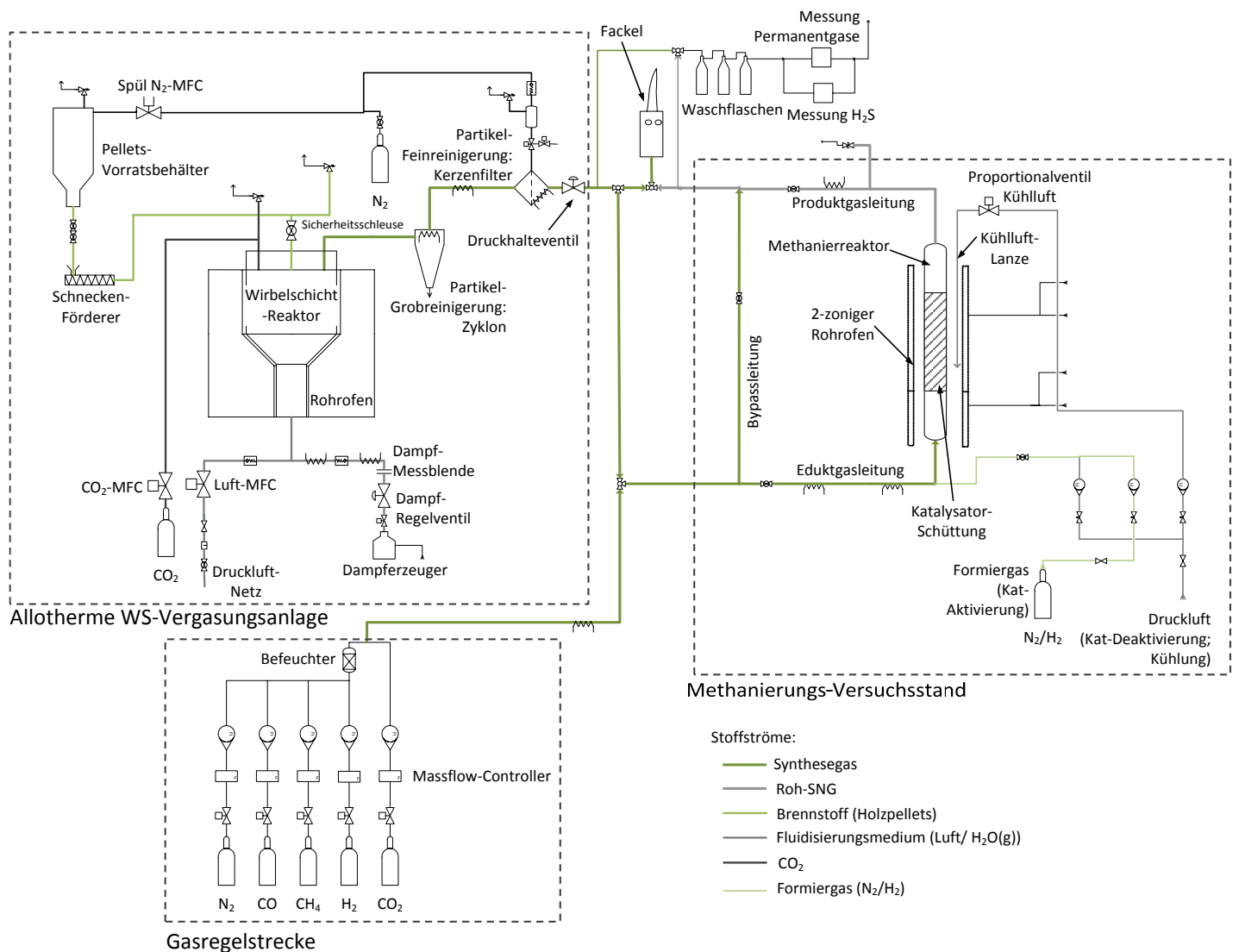


**Abbildung 5-1: Überblick der Gesamtanlage**

Um für Referenzmessungen ein nicht-kontaminiertes Synthesegas zur Verfügung zu stellen, wird eine Gasregelstrecke eingesetzt. Synthesegaszusammensetzungen, welcher der

Permanentgaszusammensetzung der allothermen Vergasungsanlage entsprechen, werden dazu aus Flaschengasen gemischt und mit Wasser befeuchtet. Zudem dient die Gasregelstrecke zur Bereitstellung des für die Aktivierung- und Deaktivierung des Katalysators benötigten Gases.

Zur Messung der Permanentgaszusammensetzung vor, bzw. nach dem Methanierungsreaktor, sowie zur Messung von Schwefelwasserstoff (als repräsentative Schwefelverbindung) und Biomasse-Teer, sind geeignete Analysengeräte installiert.



**Abbildung 5-2: Vereinfachtes Fließschema der gesamten Versuchsanordnung**

Im Zuge dieser Arbeit wurde die gesamte Anlage konstruiert, aufgebaut [80], vom TÜV abgenommen und in Betrieb gesetzt [81]. Ein vereinfachtes Anlagenschema ist in Abbildung 5-2 dargestellt.



## 5.1. Allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage

Die allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage die in dieser Arbeit als Gasquelle für die Methanierung dient, wurde für eine maximale Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  von 5 kW ausgelegt, wird aber in der Regel im Bereich 1 kW - 2.5 kW betrieben. Als Brennstoff dienen Holzpellets nach ÖNORM M 7135. Eine genaue Brennstoffanalyse findet sich in Tabelle 5-1. Die für die allotherme Vergasung benötigte, externe Wärmezufuhr wird über einen elektrisch betriebenen Rohrofen mit einer Leistung  $P_{RO} = 3$  kW, bereitgestellt. Als Vergasungsmedien dienen Wasserdampf bzw.  $CO_2$ , wobei über die Dampfzufuhr die Fluidisierung des Wirbelbetts realisiert wird.  $CO_2$  kann als zusätzliches Vergasungsmedium im Freeboardbereich dem Reaktionsgefäß zugeführt werden. In einem Zyklon und einem Sintermetallkerzenfilter werden auf einem Temperaturniveau von  $350^\circ C$  Partikel aus dem Rohgas entfernt. Die Anlage wird druckaufgeladen betrieben. Der maximale Betriebsdruck beträgt  $4 \text{ bar}_{abs}$ . Durch eine Entspannung gegen atmosphärischen Druck bzw. gegen den nachgeschalteten Methanierungsversuchsstand, kann der Druckverlust der Anlagenkomponenten sowie des Methanierungsreaktors überwunden werden.

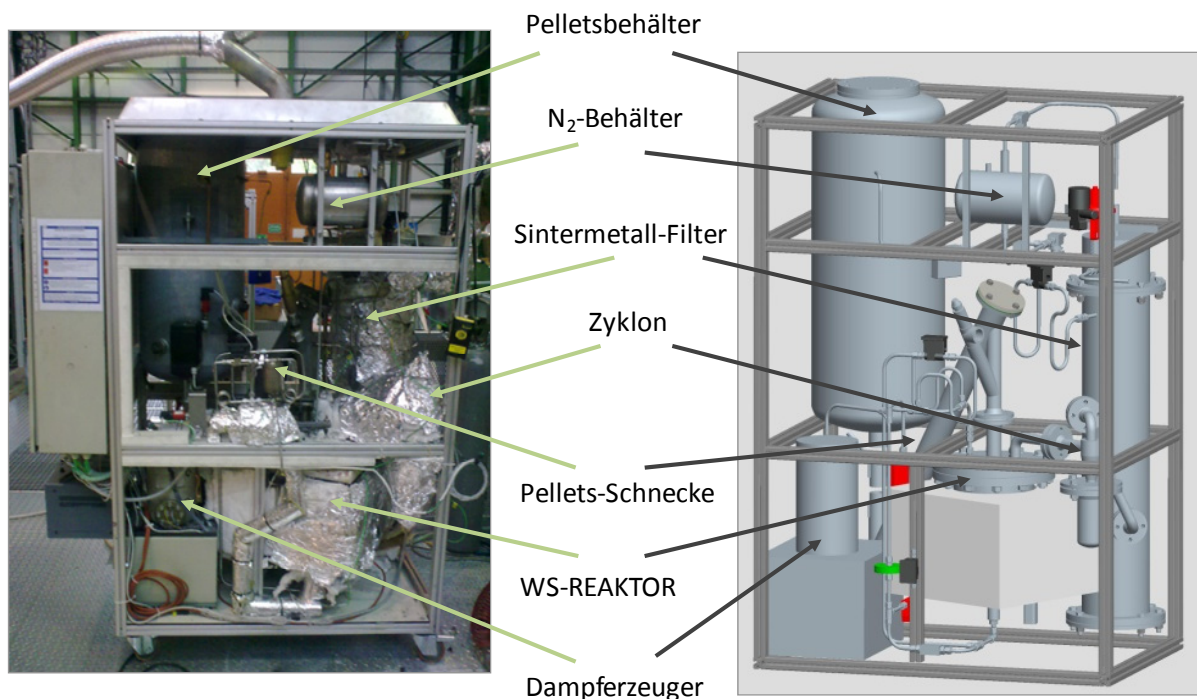


Abbildung 5-3: Foto und 3D-CAD-Zeichung [80] des allothermen Wirbelschichtvergasers

Mithilfe einer großzügig dimensionierten Lüftungsanlage wird eine Aufkonzentration gefährlicher Gase vermieden. Die Einhaltung der MAK Werte von  $CO$  und  $H_2$  wird überwacht. Durch die überschaubare Anlagengröße, sowie der eingesetzte Sicherheitstechnik kann die

Anlage vollkommen ferngesteuert betrieben werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit Langzeittests ohne Personal vor Ort zu absolvieren. Detaillierte Information zur Anlagenkonstruktion ist in [80] angeführt.

### 5.1.1 Anlagenaufbau

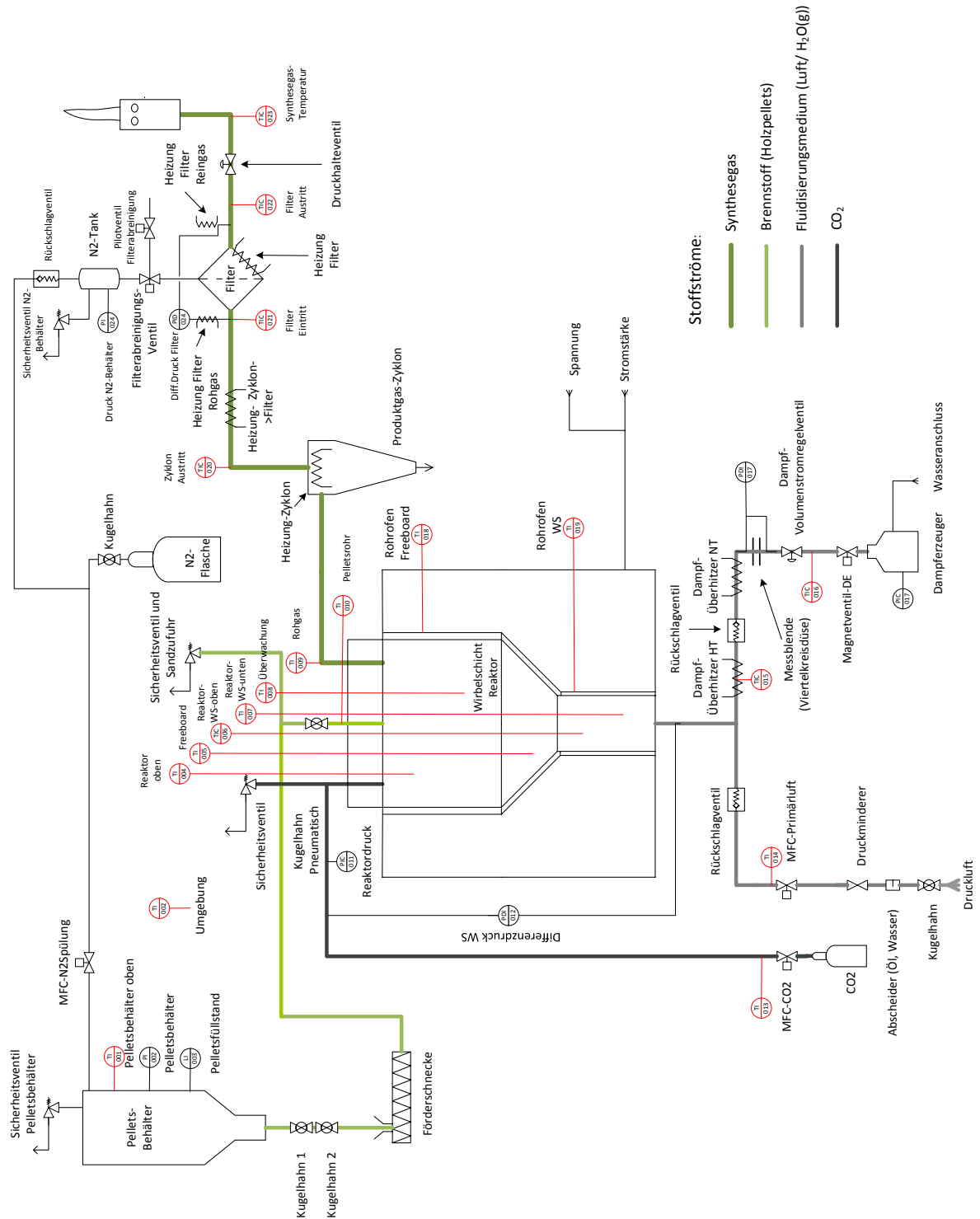


Abbildung 5-4: Fließschema der Vergasungsanlage

In Abbildung 5-4 ist das Fließbild der allothermen Vergasungsanlage dargestellt. Die Anlage besteht aus folgenden Hauptkomponenten:

- Brennstoffsystem
- Vergasungsreaktor
- Vergasungsmedienzufuhr
- Heißgas - Partikelreinigung

Das partikelfreie Synthesegas wird einer Fackel zugeführt und verbrannt. Ein erdgasbetriebener Stützbrenner stellt auch bei nicht zündfähigen Gasgemischen eine sicherheitstechnisch unbedenkliche Verbrennung des Gases sicher. Als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme wird eine Flammenüberwachung über ein Ionisationsstrommessgerät eingesetzt.

### 5.1.2 Brennstoffsystem

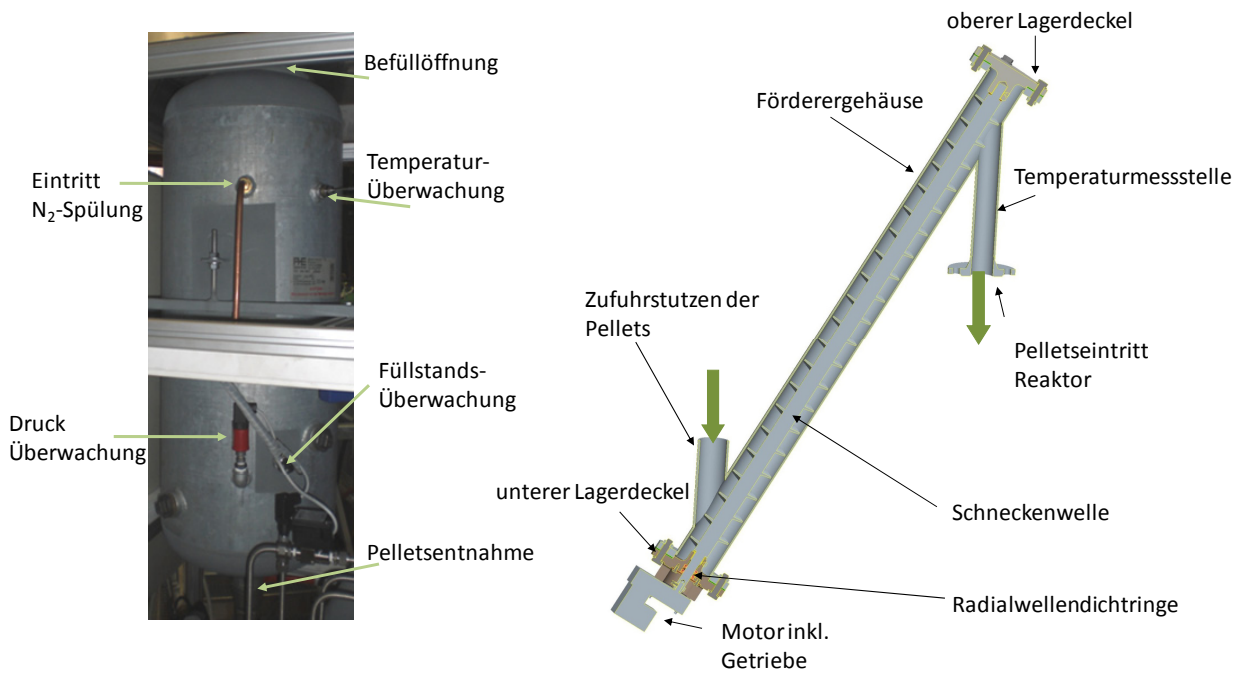
Aufgrund der definierten Brennstoffeigenschaften, es werden Holzpellets nach ÖNORM M7135 [82] eingesetzt, erleichtert sich die Aufnahme von reproduzierbaren Messergebnissen.

**Tabelle 5-1: Zusammensetzung der eingesetzten Holzpellets  $CH_{1.358}O_{0.609}$**

Ulternal Analyse [23]		Proxanal Analyse [83]	
Komponente	Zusammensetzung	Komponente	Zusammensetzung
C	0.4739 kg/kg	„Fixed Carbon“ FC	0.2632 kg/kg
H	0.054 kg/kg	„Volatile Matter“ VM	0.6533 kg/kg
O	0.3845 kg/kg	Wasser	0.069 kg/kg
N	0.0036 kg/kg	Asche	0.0142 kg/kg
S	0.0006 kg/kg		
Asche	0.0142 kg/kg	Unterer Heizwert	5.041 kWh/kg
Wasser	0.069 kg/kg	Molare Masse	23.125 kmol/kg

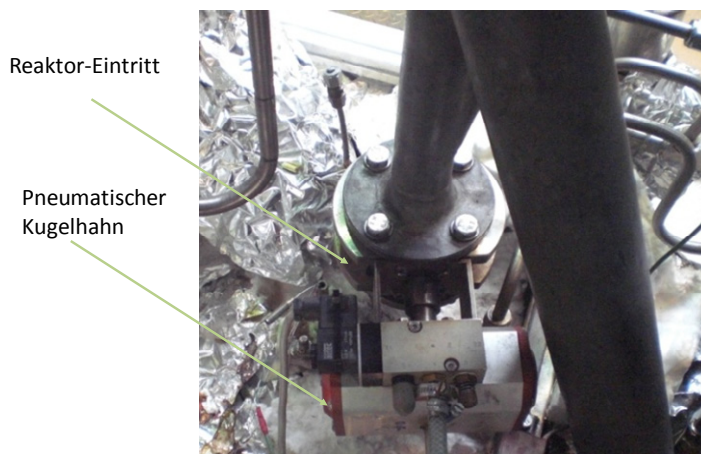
Der Brennstoff wird in einem auf Betriebsdruck aufgeladenen Vorlagebehälter, welcher ein Fassungsvermögen von 150 l umfasst, bevorratet. Damit lassen sich Versuche mit einer Dauer von rund 100 h durchführen. Um auch während des laufenden Anlagenbetriebs Brennstoff nachfüllen zu können, kann der Brennstoffbehälter über ein Schleusensystem bestehend aus zwei Kugelhähnen, vom restlichen Anlagenteil abgekoppelt werden. Vor dem

Befüllen wird der Behälter drucklos gemacht. Dazu bedient man sich des zu öffnenden Sicherheitsventils des Behälters. Mithilfe von Stickstoff wird der Pelletsbehälter nach erfolgter Befüllung auf Betriebsdruck gebracht und über das Schleusensystem ein Druckausgleich mit der Anlage durchgeführt. Während des laufenden Vergasungsbetriebs stellt ein kontinuierlicher Stickstoffmassenstrom die Inertisierung des Brennstoffsystems sicher und dient somit als Rückbrandschutz.



**Abbildung 5-5: Pelletsbehälter und Förderschnecke nach [80]**

Die Zufuhr des Brennstoffs in den Reaktor erfolgt über die in Abbildung 5-5 dargestellte Förderschnecke. Die Schnecke wird getaktet betrieben, es findet somit ein quasi-kontinuierlicher Brennstoffeintrag in den Reaktor statt.

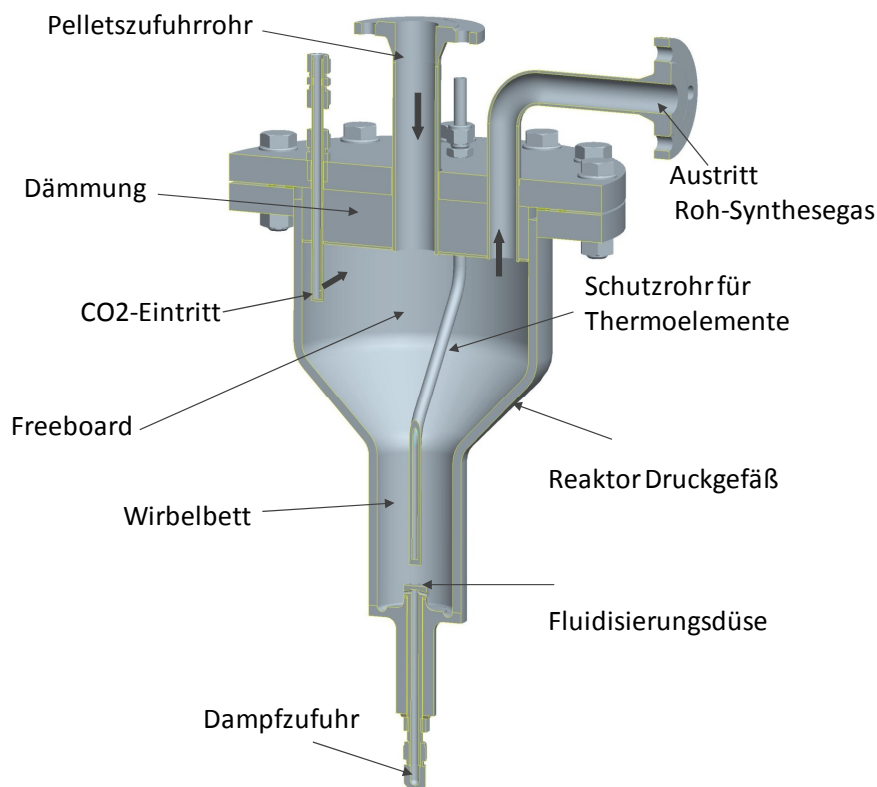


**Abbildung 5-6: Pneumatischer Kugelhahn [84]**

Um ein Aufquellen der Pellets aufgrund von in die Förderschnecke rückdiffundierenden Wasserdampf zu vermeiden, wird ein pneumatisch betätigter Kugelhahn eingesetzt. Dieser ist direkt am Reaktoreintritt angeordnet. Der Kugelhahn ist in die Anlagensteuerung so eingebunden, dass er nur bei eingeschalteter Brennstoffzufuhr und eingeschalteter Stickstoffspülung geöffnet ist.

### 5.1.3 Vergasungsreaktor [81]

Der Vergasungsreaktor ist als stationäre Wirbelschicht mit einem Innendurchmesser von 80 mm ausgeführt. Aufgrund der Verwendung eines sehr feinen Bettmaterials mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 250  $\mu\text{m}$ , sowie einer ausgeprägten Freeboard-Erweiterung, lässt sich eine Fluidisierung des Betts in einem weiten Betriebsbereich bewerkstelligen.



**Abbildung 5-7: Aufbau des Wirbelschichtreaktors nach [80]**

Als Bettmaterial kommt Olivin, bestehend aus Magnesiumoxid (50 %), Siliziumdioxid (42 %), Eisenoxid (8 %) sowie aus Spuren von Nickeloxid und Kalziumoxid zum Einsatz. Aufgrund der katalytischen Wirkung von Nickel findet dadurch eine begünstigte in-situ Teerumsetzung statt [85]. Dies wirkt sich positiv auf die erzielbare Synthesegasqualität aus.

Die Fluidisierung des Betts wird mit dem Vergasungsmedium Wasserdampf durchgeführt, welcher über eine austauschbare Düse zugeführt wird. In Abbildung 5-8 ist das Betriebsdiagramm der Wirbelschicht dargestellt. Die Lockerungsgeschwindigkeit  $u_0$  beträgt in etwa 2.4 cm/s. Aus der Lockerungsgeschwindigkeit ergibt sich bei einer Dampffzahl  $\sigma$  von 4 und einer Reaktortemperatur von 750°C, eine minimale Brennstoffleistung von 1 kW.

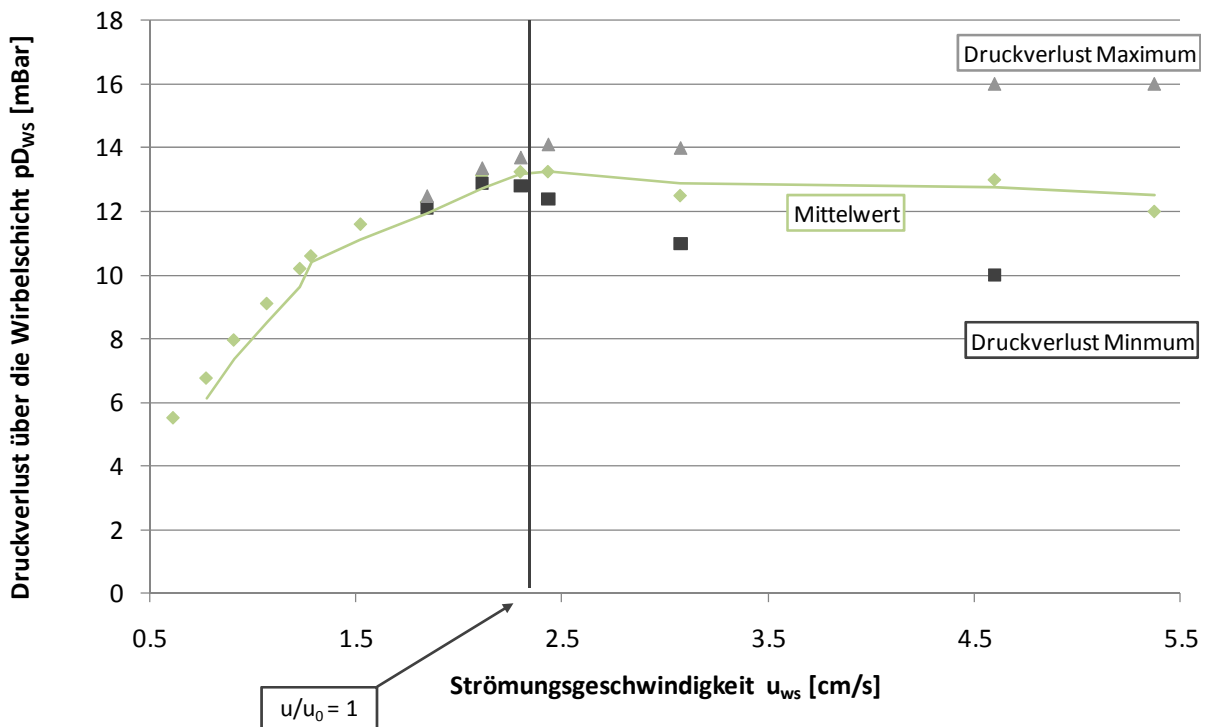


Abbildung 5-8: Druckverlust des Wirbelbetts bei einer Betthöhe von 11cm, 3bar Überdruck und 850°C [81]

Der Brennstoffeintrag in den Reaktor erfolgt von oben (Abbildung 5-7). Ab einer Betriebsporosität  $\epsilon$  von rund 0.6 wird gewährleistet, dass die Dichte des Wirbelbetts geringer als die Dichte der Pellets ist. Dadurch erreicht man, dass der Brennstoff in der Wirbelschicht absinkt und die Entgasung direkt im Bett stattfindet. Eine Porosität  $\epsilon$  von 0.6 entspricht einem Verhältnis  $u/u_0$  von zwei.

Zur Bereitstellung der für die allotherme Vergasung benötigten Wärme wird ein, den Reaktor umgebender, elektrischer Rohrofen mit einer Leistung  $P_{Ro}$  von 3kW eingesetzt. Um ein axiales Temperaturprofil über die Reaktorhöhe aufnehmen zu können, ist ein Schutzrohr angebracht in dem sich Thermolemente unterschiedlicher Länge befinden. Bettmaterial wird über den Pellets-Förderschacht nachgefüllt, dazu muss der Reaktor drucklos gemacht- und das Sicherheitsventil abgebaut werden.

### 5.1.4 Vergasungsmedienzufuhr

Als Vergasungsmedien kommen wie erwähnt Wasserdampf und CO<sub>2</sub> zum Einsatz. Die Wasserdampfmenge wird über den Dampfüberschuss  $\sigma$  (Gleichung 4–14) vorgeben. Zur Dampferzeugung dient ein kommerzieller Dampferzeuger, welcher Sattdampf bis zu einem Druck von 6 bar<sub>abs</sub> zur Verfügung stellen kann. Um die im System auftretenden Druckverluste überwinden zu können, muss im Dampferzeuger ein um ca. 1 bar höherer Druck vorgegeben werden, als im restlichen System herrscht. Die Regelung des zuzuführenden Dampfmassenstroms erfolgt über eine Messblende sowie ein Dampfregelventil. Als Messblende kommt eine Viertelkreisedüse mit Ringkammerentnahme zum Einsatz, wobei der Dampfmassenstrom mithilfe eines Bernoulli-Ansatzes nach VDI 2041 [86] aus dem Differenzdruck über die Blende, der Blendengeometrie, der Dampftemperatur sowie dem Reaktordruck, ermittelt wird (Gleichung 5–1 bis 5–3). Die berechneten Werte wurden messtechnisch überprüft, entsprechende Kalibrationskurven sind im Prozessleitsystem der Anlage hinterlegt.

$$\dot{m}_{\text{Dampf}} = \frac{C}{\sqrt{1-\beta^4}} \cdot \varepsilon_1 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_b^2 \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \rho_1(t, p)} \quad 5-1$$

$$\varepsilon_1 = 1 - (0,484 + 1,54 \cdot \beta^4) \frac{\Delta p}{p_1 \cdot \kappa} \quad 5-2$$

$$C = 0,769 + 0,527 \cdot \beta^4 + 0,432 \cdot \beta^8 \quad 5-3$$

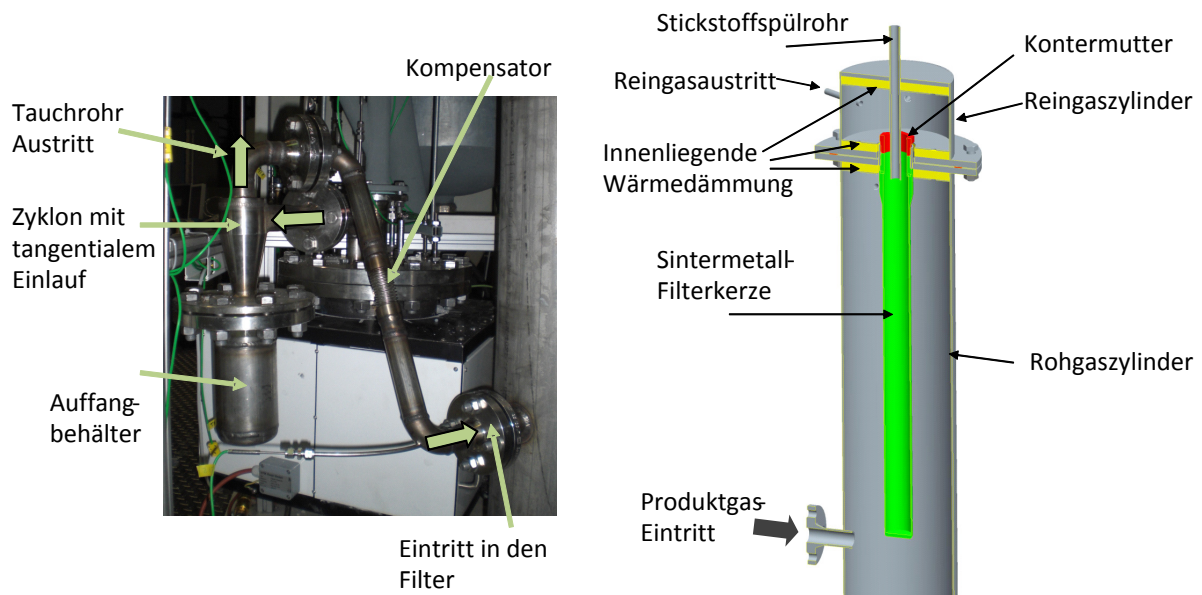
Im Bereich der Blende wird der Dampf auf 220°C überhitzt. Um die fühlbare Wärme zur Erwärmung des Dampfs auf Reaktortemperatur zu vermindern, erfolgt vor der Dampfeinbringung in den Reaktor eine Hochtemperatur-Überhitzung auf 400°C.

Die zugeführte CO<sub>2</sub>-Menge wird analog zum Dampfüberschuss über eine CO<sub>2</sub>-Zahl  $\delta$  vorgeben (vergleiche dazu Gleichung 4–17). Es wird Flaschengas verwendet, welches über einen Druckminderer entspannt und über einen Mass-Flow-Controller (MFC) dem Reaktor zugeführt wird. Die CO<sub>2</sub>-Einbringung erfolgt, wie in Abbildung 5-7 dargestellt, ins Freeboard des Reaktors.

### 5.1.5 Hochtemperatur – Partikelreinigung

Zur Partikelentfernung wird ein zweistufiges Verfahren auf einem Temperaturniveau von 350-500°C eingesetzt. Die Partikelreinigung auf hohem Temperaturniveau ist nötig um sicherzustellen, dass der im Synthesegas vorhandene Teer nicht kondensiert. In der ersten Stufe findet mithilfe eines Heißgas-Zyklons eine Grobreinigung des Gases statt. Der Zyklon,

ausgeführt mit einem tangentialen Schlitzeinlauf dient in erster Linie der Abscheidung von Asche- und Bettmaterialpartikeln. Zur Abscheidung von feinen Partikeln kommt in der zweiten Stufe eine Sintermetallfilterkerze, Typ SIKA-HX-20IS zum Einsatz. Der Filter weist bei einem Partikeldurchmesser von  $2,3\ \mu\text{m}$  einen Trenngrad von 98 % auf. Auf Basis einer, der Arbeit von Metz [21] entnommenen Aufgabegutverteilung, kann damit eine vollständige Entstaubung des Gases erreicht werden.



**Abbildung 5-9: Heißgasreinigung; Links Zyklon zur Grobreinigung; Rechts Sintermetallfilter zur Feinreinigung [80]**

Im laufenden Vergasungsbetrieb kommt es an der Filterkerze zum Aufbau eines Filterkuchens, durch den sich der Druckverlust zwischen Roh- und Reingasseite vergrößert. Um Betriebsstörungen zu vermeiden muss dieser in regelmäßigen Abständen abgereinigt werden. Dazu kommt ein Stickstoffimpuls zum Einsatz, welcher über einen auf  $7\ \text{bar}_{\text{abs}}$  aufgeladenen Vorlagebehälter mithilfe eines Jet-Ventils aufgebracht wird und von der Reingasseite den Filterkuchen absprengt.

### 5.1.6 Ferngesteuerter Betrieb, Sicherheitstechnik

Im universitären Betrieb können Langzeitversuche nur dann durchgeführt werden, wenn sich der dazu nötige Personalaufwand in Grenzen hält. Dazu müssen dauerbetriebsfähige, ferngesteuerte Anlagen zur Verfügung stehen. Um einen ferngesteuerten Betrieb der allothermen Vergasungsanlage zu ermöglichen, wird Prozessleittechnik nach



Industriestandard verwendet. Zum Einsatz kommt Hardware der Firma Bernecker und Rainer Automatisierungstechnik. In Abbildung 5-10 ist das Bedieninterface der Anlage dargestellt. Der Zugriff erfolgt entweder direkt über ein an der Anlage angebrachtes Touch-Display, oder über das Internet Protokoll VNC (Virtuell Network Computing), wodurch die Anlage über konventionelle Mobiltelefone betrieben werden kann.

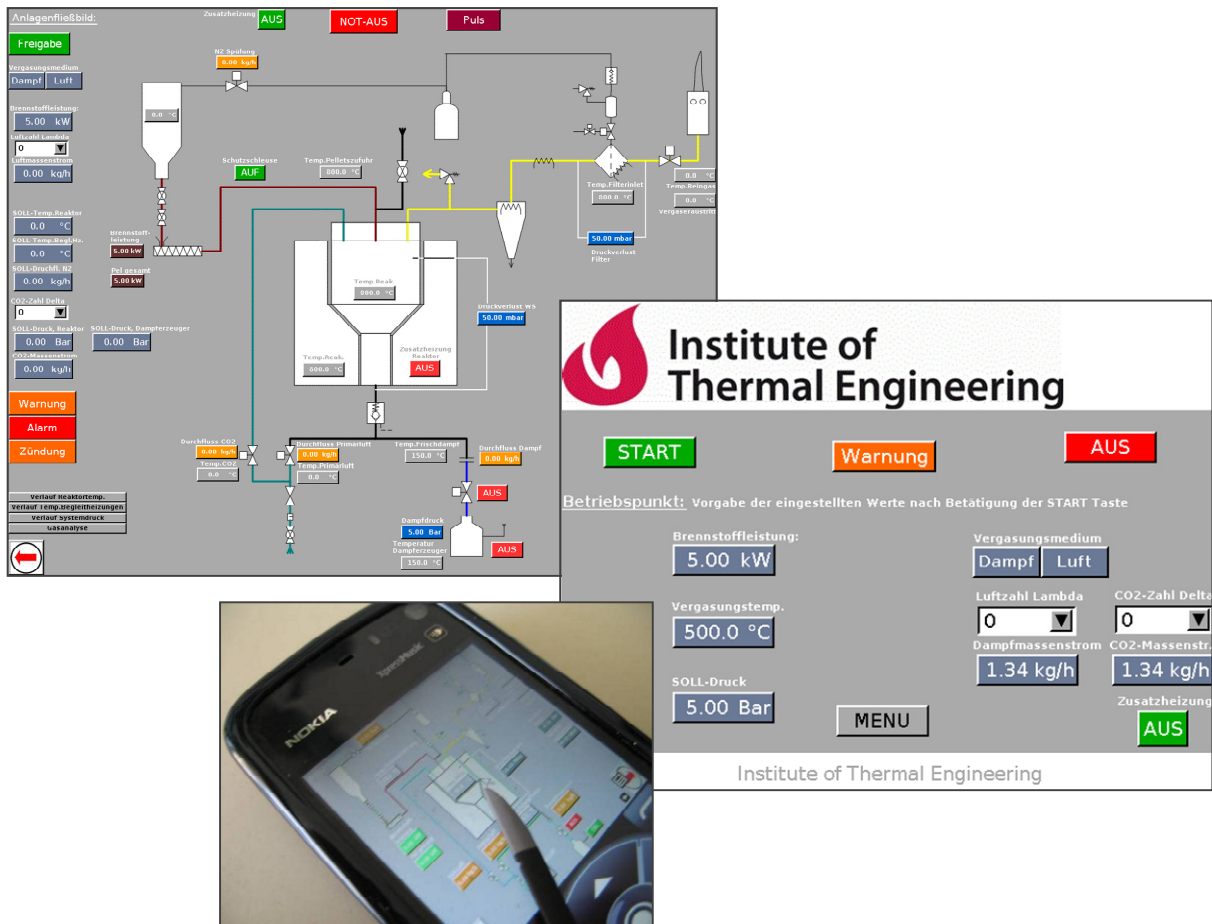
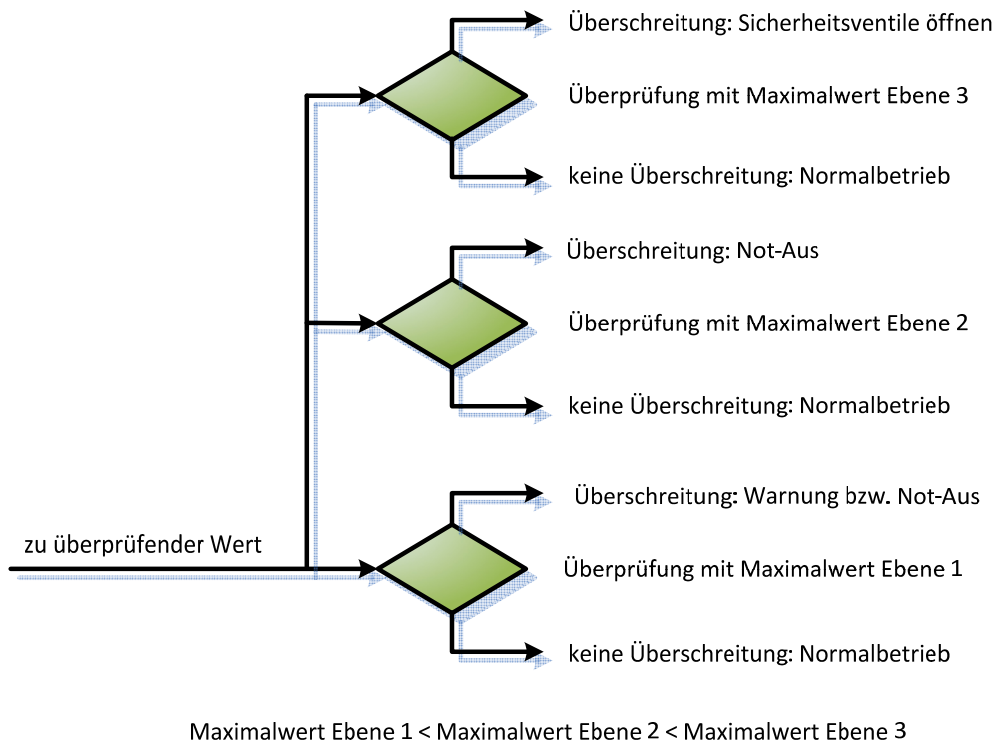


Abbildung 5-10: HMI der allothermen Vergasungsanlage

Das Sicherheitskonzept der Anlage umfasst drei voneinander unabhängige Sicherheitsebenen. Wie in Abbildung 5-11 dargestellt, findet dabei eine kaskadierte Überprüfung der zu überwachenden Werte statt. Das bedeutet, dass die der jeweiligen Sicherheitsebene übergeordnete Ebene nur dann aktiv wird, wenn der zu überprüfende Maximalwert überschritten wird und aufgrund eines Systemfehlers keine Abschaltung erfolgt.

- Ebene 1: Softwaremäßige Grenzwertüberwachung über das Prozessleitsystem der Anlage
- Ebene 2: Grenzwertüberwachung über hart-verdrahtete Grenzwertschalter
- Ebene 3: Mechanische Sicherheit durch Sicherheitsventile

Beim Überschreiten der Maximalwerte sicherheitsrelevanter Betriebsparameter, wird ein Anlagen Not-Aus eingeleitet. Dabei wird die Brennstoff- und Vergasungsmedienzufuhr unterbrochen, alle Heizungen abgeschaltet und mithilfe des Druckregelventils die Anlage druckdicht verschlossen. Die sich in der Anlage befindlichen Gase können somit nicht in die Umgebung entweichen. Wird ein Not-Aus eingeleitet, so wird über SMS eine Fehlermeldung an den Anlagen-Operateur abgesetzt.

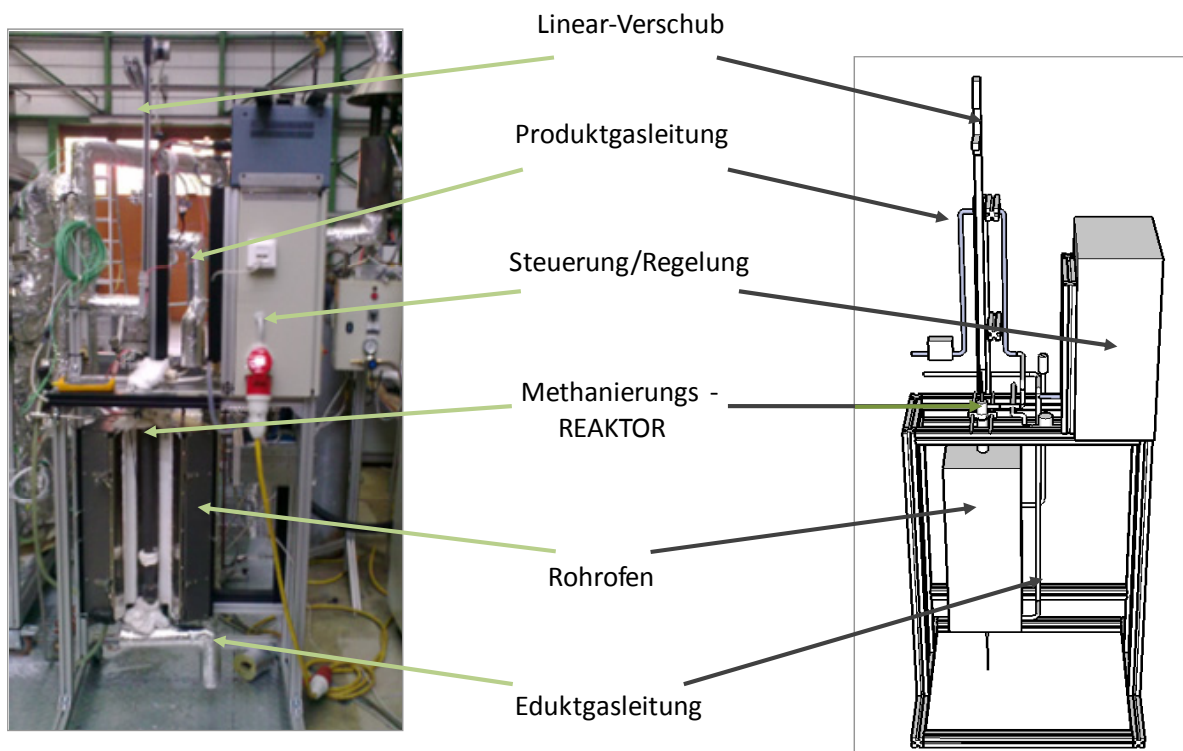


**Abbildung 5-11: Sicherheitsebenen der allothermen Vergasungsanlage**

Kommt es zu einem Stromausfall, so geht die Anlage aufgrund des stromlos schließenden Sicherheitsventils, in einen sicheren Zustand über. Um auch bei Stromausfall die Aufkonzentration gefährlicher Gase zu vermeiden, ist die Lüftungsanlage an einer unterbrechungsfreien Spannungsversorgung (USV) angeschlossen.

## 5.2. Methanierungsversuchsstand

Die allotherme Vergasungsanlage ist mit dem Methanierungsversuchsstand verbunden, welcher bei annähernd atmosphärischem Druck betrieben wird. Bei der hier beschriebenen Anordnung kommt ein polytrop betriebener Festbett-Rohrreaktor zum Einsatz, dessen axiales Temperaturprofil und damit die, für die Produktgaszusammensetzung wesentliche Produktgastemperatur, über eine Kühl/Heiz- Anordnung beeinflusst werden kann.



**Abbildung 5-12: Foto und 3D-CAD Zeichnung [79] des Methanierungs-Versuchsstands**

Es werden zwei nickelbasierende Katalysatortypen eingesetzt, welche in weiterer Folge als TUG<sub>1</sub> und TUG<sub>2</sub> bezeichnet werden. Die die Gasverweilzeit in der Schüttung repräsentierende Raumgeschwindigkeit GHSV (Gleichung 4–60), wird über den Eduktgasvolumenstrom bzw. über die Länge der aktiven Katalysatorschüttung vorgeben. Der Eduktgasvolumenstrom kann dabei über die Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$ , sowie den Dampfüberschuss  $\sigma$  variiert werden. Die Veränderung der Raumgeschwindigkeit über die Länge der Kat-Schüttung wird mittels einer Inertschüttung bewerkstelligt.

Details zur Konstruktion und Auslegung des Methanierungsversuchsstands sind in [79] angeführt.

### 5.2.1 Anlagenaufbau

In Abbildung 5-13 ist das Fließbild der Methanierungsanlage dargestellt. Man erkennt, dass das Synthesegas dem Methanierungsreaktor über eine auf 350°C beheizte Eduktgasleitung zugeführt wird. Die Beheizung ist notwendig, um ein Auskondensieren des Biomasse-Teers zu verhindern. Der Methanierungsreaktor kann, um Wartungsarbeiten bei laufendem Vergasungsbetrieb durchführen zu können, über eine Bypassleitung überbrückt werden.

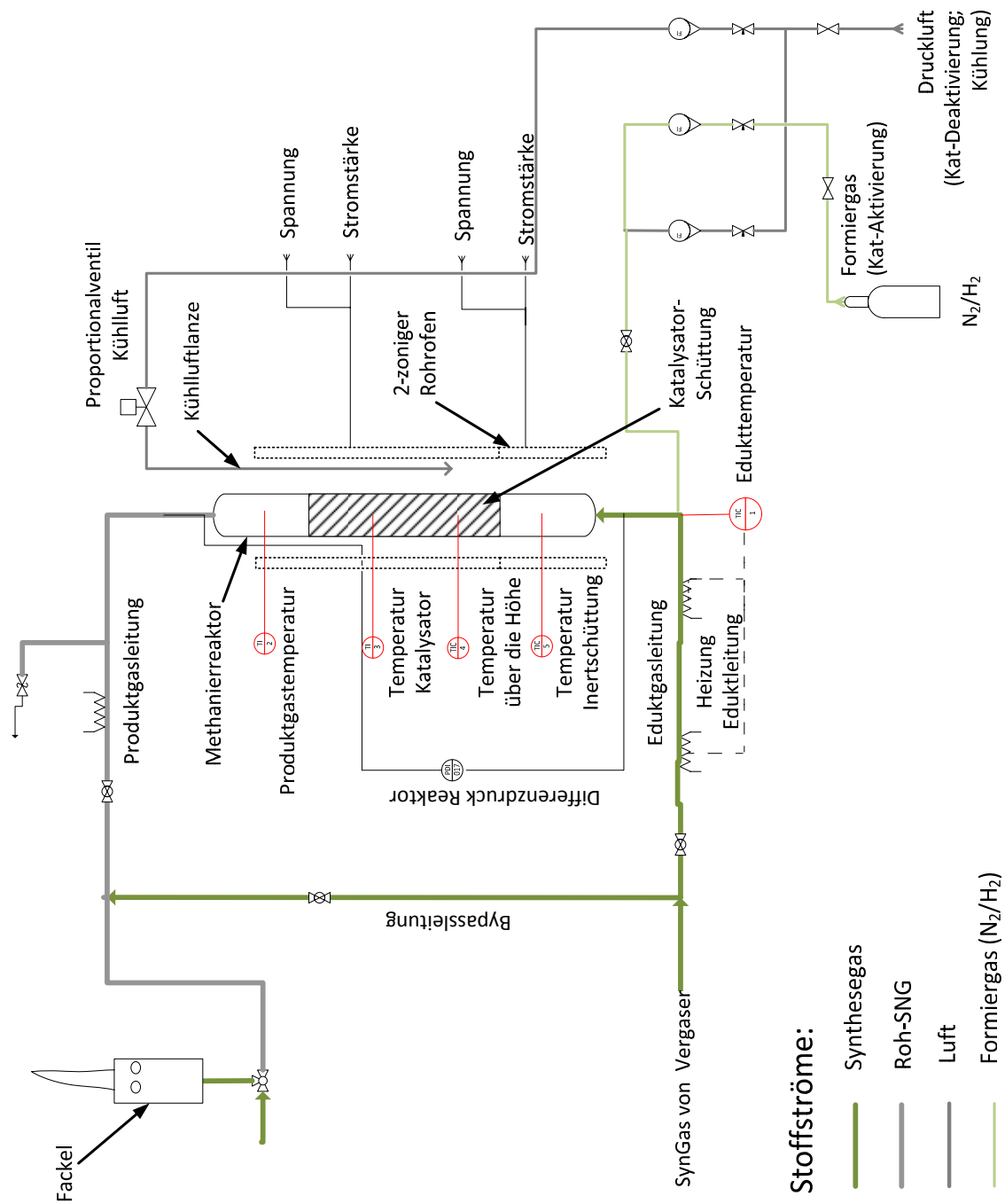
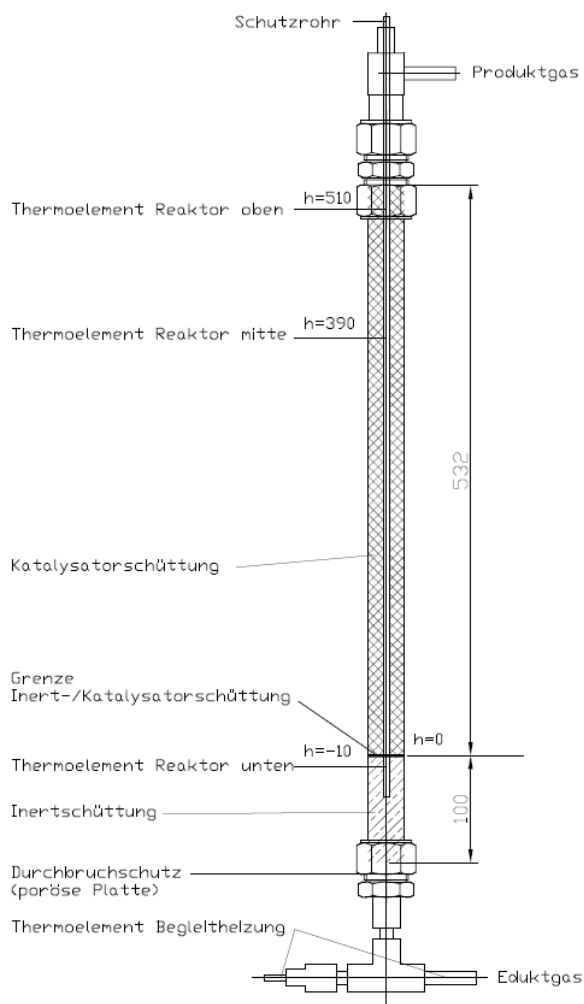


Abbildung 5-13: Fließschema des Methanierungsversuchsstands

Im Reaktor, Abbildung 5-14, kann zur Veränderung der Raumgeschwindigkeit die aktive Länge der Katalysatorschüttung über die Vorgabe einer Inertschüttung verändert werden. Man erkennt dass sich bei Vorgabe einer Inertschüttung die aktive Länge um 100 mm verkürzt. Bei einem Reaktorinnendurchmesser von 27,3 mm verringert sich dadurch das Verhältnis Reaktorlänge zu Reaktordurchmesser von 23,2 auf 19,5. Das Verhältnis ist in beiden Fällen ausreichend groß um eine gleichmäßige Propfenströmung zu ermöglichen.



**Abbildung 5-14: Konstruktion des Methanierungsreaktors [79]**

Neben der Inertschüttung wird die Raumgeschwindigkeit über verschiedene Vergaserbetriebspunkte verändert. Aufgrund der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit des Wirbelschicht-Reaktors (Punkt 5.1.3) beträgt die mit diesem Aufbau erzielbare minimale Raumgeschwindigkeit  $GHSV_{\min}$  rund  $2200 \text{ h}^{-1}$ . Dabei wird im Methanierungsreaktor keine Inertschüttung eingesetzt. Betriebspunkte mit einem  $GHSV$  größer  $4150 \text{ h}^{-1}$  können zwar eingestellt werden, eine Untersuchung solcher Punkte wurde jedoch nicht durchgeführt.

Damit eine Bildung von Nickeltetracarbonyl unterbunden wird, darf die Reaktor-Wandtemperatur  $200^\circ\text{C}$  nicht unterschreiten (Punkt 4.2.3). Dies wird über die Verwendung eines den Reaktor umgebenden Rohrofens gewährleistet. Aufgrund der Exothermie der Methanierung kommt es im Bereich der Katalysatorschüttung bereits nach wenigen Zentimetern zur Ausbildung eines ausgeprägten Temperatur-Peaks. Um

nun einerseits eine Überhitzung und damit eine Versinterung des Katalysators zu vermeiden und um andererseits die, die Gleichgewichtszusammensetzung bestimmende Temperatur am Produktgasaustritt zu beeinflussen, wird über eine Lanze Kühlluft in den Spalt zwischen Reaktor und Rohofen, eingeblasen. Mithilfe der Kühlluft wird die Temperatur am

Produktgasaustritt auf 250°C konstant gehalten. Abhängig vom Betriebspunkt stellt sich dabei eine Peak-Temperatur im Bereich zwischen 450°C und 500°C ein. Zur Aufnahme des axialen Temperaturprofils ist ein zentrales Schutzrohr vorgesehen, in dem über einen Linearverschub ein Thermoelement verschoben wird. Der Antrieb des Linearverschubs erfolgt entweder per Hand oder über einen annähernd stufenlos arbeitenden Schrittmotor. Das den Reaktor verlassende Roh-SNG wird auf eine Temperatur von 120°C abgekühlt. Diese Temperatur verhindert ein Auskondensieren des Wasserdampfs im Gas.


Zur Aktivierung und Deaktivierung der eingesetzten Katalysatoren nach dem vom Hersteller vorgegebenen Prozedere, können über eine Gasregelunit H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischungen bzw. Luft eingebracht werden. Vergleiche dazu Abbildung 5-13.

### 5.2.3 eingesetzte Katalysatoren

Die beiden eingesetzten Katalysatoren sind kommerziell verfügbar und beinhalten Nickel in hohen Gewichtsanteilen als aktives Element.

Katalysator TUG<sub>1</sub> wird neben der Methanierung, vor allem zur adiabaten Vorreformierung von Kohlenwasserstoffen (von Methan bis hin zu aromatischen Kohlenwasserstoffen) bei Temperaturen ≤ 650°C, eingesetzt [23]. In Tabelle 5-2 findet man die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen.

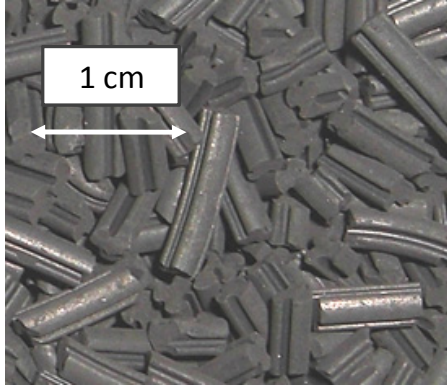
**Tabelle 5-2: Katalysatordaten TUG<sub>1</sub> [87]**

Partikelgröße	1,5 x 1,5 mm	Abbildung des Katalysators: 
Zusammensetzung in Gew.%	NiO 63,6 %	
	MgO 13,5 %	
	SiO <sub>2</sub> 22,9 %	
Feststoffdichte ρ <sub>FS</sub>	3174 kg/m <sup>3</sup>	
Rütteldichte ρ <sub>Rü</sub>	1123 kg/m <sup>3</sup>	
Schüttungsporosität ε	0,364	
Farbe	schwarz	
Form	Pellets	
Schmelzpunkt	1600°C	

Katalysator TUG<sub>2</sub> wird aufgrund seines hohen Nickelgehalts und seiner großen spezifischen Oberfläche als Adsorbentium für anorganischen und organischen Schwefel verkauft. Er eignet sich aufgrund seiner Spezifikation auch für die hier untersuchte Problemstellung, ist

jedoch seitens des Herstellers nicht expliziert für die Methanierung und die Teer-Reformierung freigeben. In Tabelle 5-3 findet man die vom Hersteller angegebenen Daten.

**Tabelle 5-3: Katalysatordaten TUG<sub>2</sub> [87]**

Korngröße	1,5 x 3mm	Abbildung des Katalysators: 
	NiO 20-30 %	
Zusammensetzung in Gew.%	Ni 20-30 %	
	SiO <sub>2</sub> 25-35 %	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5-15 %	
Feststoffdichte ρ <sub>FS</sub>	3230 kg/m <sup>3</sup>	
Rütteldichte ρ <sub>Rü</sub>	670 kg/m <sup>3</sup>	
Schüttungsporosität ε	0,472	
Farbe	schwarz	
Form	Extrudat	
Schmelzpunkt	> 700°C	

- Aktivierung der Katalysatoren [84]

Der Nickelanteil der eingesetzten Katalysatoren liegt zum Teil in Form von nicht-aktivem Nickel-Oxid vor. Zur Aktivierung muss Nickel-Oxid mit Wasserstoff zu Nickel reduziert werden (Gleichung 5-4).



Bei jedem Methanierungsversuch wird zur Aktivierung des Katalysators die exakt selbe Prozedur durchgeführt. Als Gasquelle dient die in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 dargestellte Gasregelstrecke.

### 1.Schritt: Einwiegen

Bevor der Katalysator dem Reaktor zugeführt wird, findet eine Bestimmung des Schüttvolumens und der zugeführten Katalysatormasse statt. Das Schüttvolumen wird zur Bestimmung der Raumgeschwindigkeit GHSV benötigt.

### 2.Schritt: Spülen mit N<sub>2</sub>

Nach dem Befüllen des Reaktors findet über den Zeitraum von 1 Stunde eine Inertisierung mit Stickstoff statt. Dabei wird ein Stickstoffvolumenstrom vom 5 lN/min vorgeben.

### 3.Schritt: Aufheizen

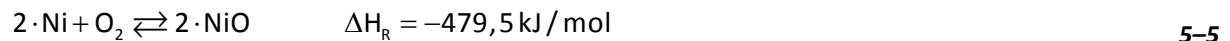
Über eine Temperaturrampe von 40 K/h wird das Katalysatorbett auf eine Temperatur von 200°C gebracht. Dabei wird der Stickstoffpülstrom mit 5 lN/min beibehalten.

### 4.Schritt: Aktivierung

Befindet sich die Katalysatorschüttung isotherm auf 200°C, wird der N<sub>2</sub>-Strom durch eine H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasmischung ersetzt. Bei einer Raumgeschwindigkeit GHSV von 500 h<sup>-1</sup>, beträgt der H<sub>2</sub> Anteil im Gas 20 Vol%. Der Reaktor wird mit einer Aufheizrate von 25 K/h bis auf eine Temperatur von 400°C aufgeheizt. Kann mittels Gasanalyse festgestellt werden, dass keine Reduktion mehr stattfindet, in diesem Fall werden die zugeführten 20 Vol% H<sub>2</sub> am Reaktorausgang gemessen, wird der Reaktor, um die Aktivierung abzuschließen, bei 400°C für weitere 5 Stunden mit dem H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gemisch gespült.

- Deaktivierung der Katalysatoren [84]

Nach dem Abschließen eines Methanierungsversuchs muss der Katalysator kontrolliert oxidiert werden. Dies ist notwendig, da der Katalysator im reduzierten Zustand an Luft-Atmosphäre pyrophor ist. Die Deaktivierung findet nach der stark exothermen Reaktion nach Gleichung 5–5 statt.



Zur Deaktivierung sind folgende Schritte einzuhalten:

#### 1.Schritt: Spülen mit N<sub>2</sub>

Bei einem Stickstoff-Volumenstrom von 5 l/min N<sub>2</sub> wird das Katalysatorbett auf eine Temperatur von 200°C abgekühlt.

#### 2.Schritt: Zugabe von Sauerstoff

Befindet sich das Katalysatorbett auf konstanten 200°C, wird ein Gasstrom bestehend aus 10 lN/min N<sub>2</sub> und 1 lN/min Luft aufgegeben. Dieses Gas, welches einen O<sub>2</sub>-Anteil von rund 2 Vol% aufweist, bewirkt im Reaktor einen Temperaturanstieg von rund 30 K.



### 3.Schritt: Erhöhen der Sauerstoff-Konzentration

Stellt sich eine stationäre Reaktortemperatur ein, kann die Sauerstoffkonzentration auf 4 Vol% angehoben werden. Dies führt zu einem Temperaturanstieg um rund 80 K. Um den Katalysator vollständig zu oxidieren, wird abschließend eine Sauerstoffkonzentration von 6 Vol% aufgegeben, dies hat ein ansteigen der Temperatur um weitere 160 K zur Folge.

### 4.Schritt: Abkühlen

Ist trotz Sauerstoffzugabe ein Sinken der Reaktortemperatur zu beobachten, so ist der Katalysator vollständig oxidiert und die Deaktivierung abgeschlossen. Nach erfolgter Abkühlung kann der Katalysator an Luftatmosphäre sicher entnommen werden.

## **5.3. Verwendete Messtechnik**

Neben der Temperatur-, Druck- und Durchflussmesstechnik, die in der allothermen Vergasungsanlage und dem Methanierungsversuchsstand eingesetzt wird und mit einer Sampling-Zeit von 5 s Messwerte liefert, (siehe Verfahrensbilder Abbildung 5-4 und Abbildung 5-13) kommt folgende Messtechnik zum Einsatz:

- Ermittlung der Permanentgaskonzentration:  
Online: ABB-Gasanalysator(CALDOS 17,URAS 14)
- Ermittlung der H<sub>2</sub>S-Konzentration:  
Online: Maihak MONOCOLOR 1N [88]  
Offline: Prüfröhrchen für H<sub>2</sub>S
- Ermittlung der Teerbelastung:  
Teerprotokoll nach CEN-Norm CEN/TS 15439 [45]
- Ermittlung der Teer-Spezies  
SPA-Methode [47]

Zur Online Messung der Permanentgases sowie der Schwefelwasserstoffkonzentration, kommt die in Abbildung 5-15 dargestellte Verschaltung zum Einsatz. Ein Teilstrom des zu messenden Gases wird über einen beheizten Schlauch mithilfe einer Messgas-Pumpe abgezogen und durch eine Waschflaschenkaskade geleitet. Die erste Waschflasche befindet sich auf Raumtemperatur und dient der Kondensation des Wassers im Produktgas. In den beiden weiteren Flaschen wird das organische Lösungsmittel Isopropanol vorgelegt, um Teer auszuwaschen. Diese Flaschen werden mithilfe eines Kryostaten auf -10°C thermostatisiert. Innerhalb des Gasanalytik-Messschanks wird das Gas durch einen redundanten Gaskühler

geleitet und somit eine vollständige Gastrocknung sichergestellt. Die in Serie verschalteten online-Permanentgasmodule Caldos 17 und Uras 14 sind mit dem online-H<sub>2</sub>S-Analysator parallel verbunden.

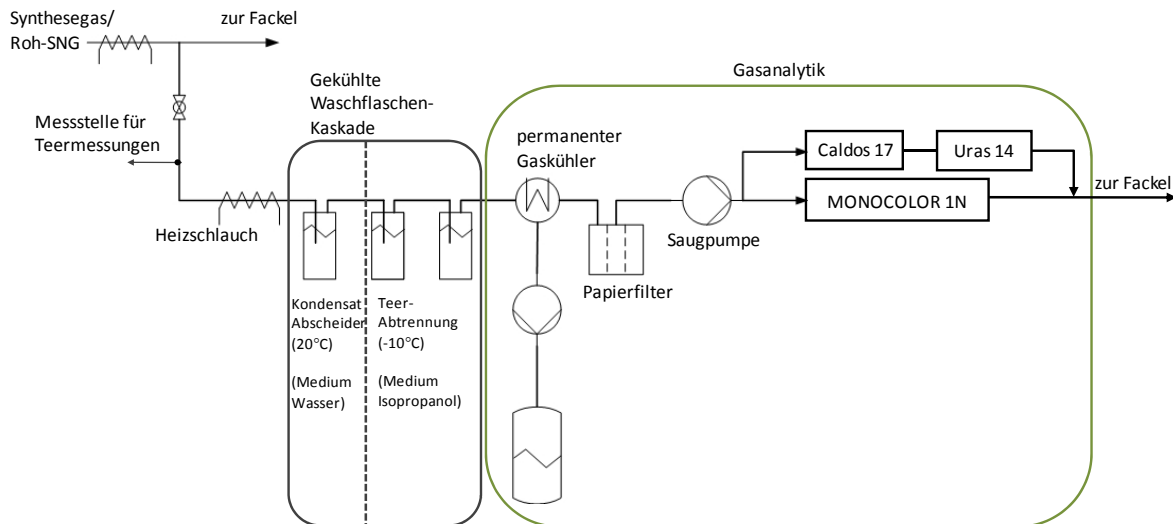


Abbildung 5-15: Verschaltung der Gasanalyse

### 5.3.1 Messung der Permanentgas-Komponenten

Der verwendete Gasanalysator ist modular aufgebaut, die beiden Analysemodule (CALDOS 17, URAS 14) werden über eine Zentraleinheit gesteuert und liefern zeitlich aufgelöste Messwerte der trockenen Zusammensetzung der Permanentgase CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>. Der Wasseranteil sowie der Koksumsatz der Vergasung werden über Bilanzierung ermittelt.

- Messprinzip URAS 14

Das Modul URAS 14 arbeitet nach dem Prinzip der nicht-dispersiven Infrarot Absorption (NDIR) und liefert Messwerte für die Gase CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. NDIR beruht auf der Resonanzabsorption von gasspezifischen Schwingungsrotationsbanden heteroatomiger Gase im mittleren Infrarot Spektralbereich zwischen 2 μm und 12 μm. Aus der Lambert-Beer'schen Beziehung (Gleichung 5–6) kann aus der Messsignal-Intensität  $I_1$  auf die Messgaskonzentration  $c$  geschlossen werden

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c} \quad 5-6$$

Dabei stellt  $d$  die optische Weglänge (Länge der Messküvette) und  $\varepsilon$  den von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängigen Extinktionskoeffizient dar.

Ein Infrarot-Spektrum wird über ein Chopper-Rad (1) abwechselnd durch eine Mess- und eine Vergleichsküvette geleitet. Die Messküvette (2) ist vom Messgas durchströmt. Das Gas absorbiert entsprechend Gleichung 5–6 die Strahlungsbanden von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. Die Vergleichsküvette (3) ist mit Stickstoff gefüllt, es findet keine Absorption statt. Anschließend trifft das Licht auf die Empfänger kammer (4). Diese ist mit dem Gas gefüllt, dessen Konzentration ermittelt werden soll. Licht, das zuvor durch die Messküvette geleitet wurde, weist im Bereich des zu messenden Gases aufgrund der vorherigen Absorption keine Strahlungsbanden auf (5). Folglich kann das Licht in der Empfänger kammer keine Energie an das Gas abgeben. Trifft Licht, welches durch die Vergleichsküvette geleitet wurde, auf die Empfänger kammer, so kann diese Energie in Form von Wärme an das Gas abgeben (6) werden. Dadurch kommt es in der Empfänger kammer zu einem Druckanstieg, welcher proportional der zur ermittelnden Gaskonzentration ist. Dieses Verfahren ermöglicht eine selektive Messung der Permanentgase. Durch in Serie geschaltete Empfänger kammern kann gleichzeitig die Konzentration mehrerer Gase ermittelt werden.

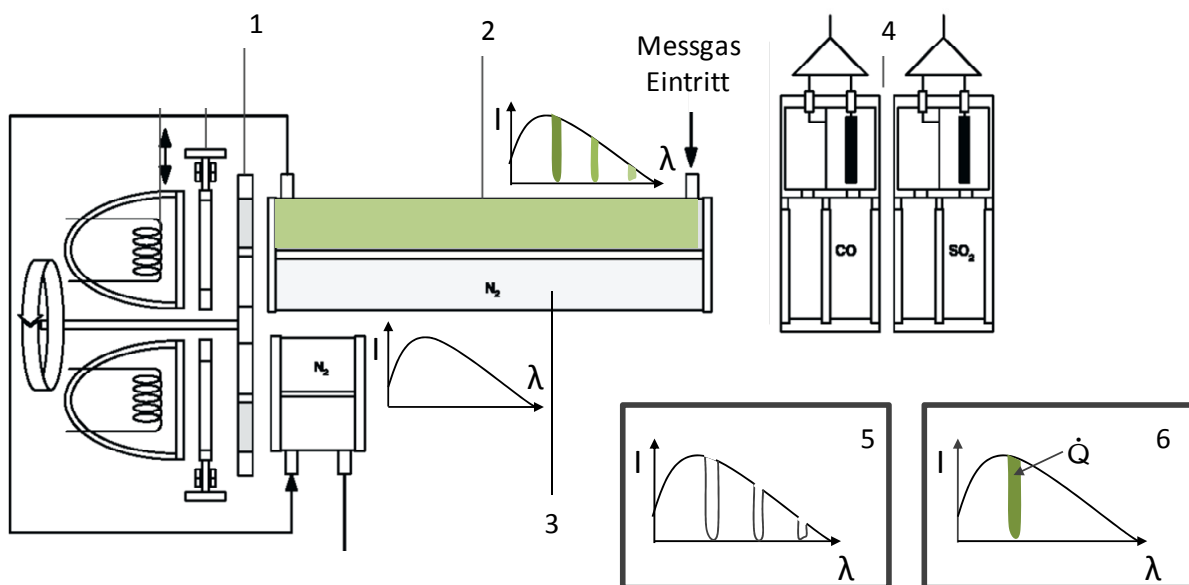


Abbildung 5-16: Funktionsweise NDIR

- Messprinzip CALDOS 17 [89]

Das Modul CALDOS 17 arbeitet nach dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsdetektion, welches sich die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von Gasen zu Nutze macht und zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration dient. Das Modul weist eine Analyse kammer auf, in welcher sich zwei thermostatisierte Dünnschichtwiderstände befinden. Über eine Membran diffundiert das zu messende Gas in die Kammer und entzieht den Dünnschichtwiderständen

Wärme, es entsteht eine Temperaturdifferenz, welche über einen elektrischen Strom ausgeglichen wird. Dieser ist ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des Gases, welche im Wesentlichen von der H<sub>2</sub>-Konzentration bestimmt wird. Der Einfluss der über das Modul URAS ermittelten Gase, wird rechnerisch kompensiert.

- Ermittlung des Wasseranteils im Synthesegas bzw. im Roh-SNG; Ermittlung des Koksumsatzes der Vergasung

Beide Größen werden rechnerisch aus der Permanentgas-Zusammensetzung und den Betriebsdaten der Vergasungsanlage ermittelt. Man bedient sich folgender Bilanzgleichungen:

Massenbilanz über die Anlage:

$$\dot{m}_{\text{Brennstoff}} + \dot{m}_{\text{Luft}} + \dot{m}_{\text{Dampf}} + \dot{m}_{\text{CO}_2} + \dot{m}_{\text{N}_2} = \dot{m}_{\text{PG,trocken}} + \dot{m}_{\text{Kond}} + \dot{m}_{\text{Koks}} \quad 5-7$$

Kohlenstoff-Molbilanz:

$$\frac{\dot{m}_{\text{Brennstoff,trocken}}}{M_{\text{Brennstoff}}} \cdot c_{\text{Brennstoff}} \cdot \frac{M_{\text{Brennstoff}}}{M_{\text{C}}} + \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{\dot{m}_{\text{PG,trocken}}}{M_{\text{PG,trocken}}} \cdot (x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}) + \frac{\dot{m}_{\text{Koks}}}{M_{\text{C}}} \quad 5-8$$

Wasserstoff-Molbilanz:

$$2 \cdot \frac{\dot{m}_{\text{Dampf}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\dot{m}_{\text{Brennstoff,trocken}}}{M_{\text{Brennstoff}}} \cdot h_{\text{Brennstoff}} \cdot \frac{M_{\text{Brennstoff}}}{M_{\text{H}}} + 2 \cdot \frac{\dot{m}_{\text{Brennstoff,Wasser}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\dot{m}_{\text{PG,trocken}}}{M_{\text{PG,trocken}}} \cdot (2 \cdot x_{\text{H}_2} + 4 \cdot x_{\text{CH}_4}) + 2 \cdot \frac{\dot{m}_{\text{Kond}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad 5-9$$

Sauerstoff-Molbilanz:

$$\frac{\dot{m}_{\text{Dampf}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + 2 \cdot \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + 0.42 \cdot \frac{\dot{m}_{\text{Luft}}}{M_{\text{Luft}}} + \frac{\dot{m}_{\text{Brennstoff,trocken}}}{M_{\text{Brennstoff}}} \cdot o_{\text{Brennstoff}} \cdot \frac{M_{\text{Brennstoff}}}{M_{\text{O}}} + \frac{\dot{m}_{\text{Brennstoff,Wasser}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\dot{m}_{\text{PG,trocken}}}{M_{\text{PG,trocken}}} \cdot (x_{\text{CO}} + 2 \cdot x_{\text{CO}_2}) + \frac{\dot{m}_{\text{Kond}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad 5-10$$

Aus den angegebenen Gleichungen soll der trockene Produktgasmassenstrom, der Kondensat-Massenstrom, sowie der Koksmassenstrom errechnet werden. Für drei unbekannte Größen sind vier Gleichungen verfügbar. Aus diesem Grund werden die gesuchten Größen einmal über Massenbilanz, Kohlenstoff-Molbilanz und Wasserstoff-

Molbilanz, sowie einmal über Massenbilanz, Kohlenstoff-Molbilanz und Sauerstoff-Molbilanz gelöst und aus den Ergebnissen ein Mittelwert berechnet. Dadurch verringern sich Bilanzabweichungen, die aufgrund von Messabweichungen der zugeführten Dampf- und Brennstoffmenge, sowie aufgrund von nicht gemessenen Anteilen an C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen und Teeren, entstehen. Der Einfluss dieser Größen muss in weiteren Arbeiten quantifiziert, und in die Bilanzgleichungen aufgenommen werden.

Der Wasseranteil im Synthesegas sowie Roh-SNG errechnet sich nun zu:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{\dot{m}_{\text{Kond}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{\dot{m}_{\text{PG,trocken}}}{M_{\text{PG,trocken}}} + \frac{\dot{m}_{\text{Kond}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad 5-11$$

Für den Koksumsatz der Vergasung wird der aus der Proxananalyse bekannte „Fixed Carbon“-Anteil (FC) der Biomasse herangezogen:

$$X_{\text{C}} = \frac{\dot{m}_{\text{FC}} - \dot{m}_{\text{Koks}}}{\dot{m}_{\text{FC}}} = \frac{\dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot \text{FC} - \dot{m}_{\text{Koks}}}{\dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot \text{FC}} \quad 5-12$$

### 5.3.2 Schwefelwasserstoffmessung

Mithilfe des Maihak MONOCOLOR 1N (Abbildung 5-15) wird die H<sub>2</sub>S-Konzentration online erfasst und mit einer Samplingzeit von 5 s aufgezeichnet. Mittels Drägerröhrchen-Methode wird dieser Wert in regelmäßigen Abständen überprüft.

- Colorimetrische online-Messung [84]

Bei der colorimetrischen Messung reagiert Schwefelwasserstoff in einer trockenen Reaktion mit auf einem Reagenzpapierstreifen befindlichem Bleilazetat. Bei dieser Reaktion kommt es zu einer Verfärbung des Papierstreifens von weiß auf braun. Die Intensität dieser Verfärbung ist ein Maß für die H<sub>2</sub>S-Konzentration. Zur Auswertung kommt ein optisches Verfahren zum Einsatz, bei dem die Intensität des vom begasten Papier reflektierten Lichts, mit der Lichtintensität verglichen wird, die vom unbegasten Papier reflektiert wird. Es ergibt sich eine Helligkeitsdifferenz, die vom Gasdurchfluss und der H<sub>2</sub>S-Konzentration abhängig ist. Das colorimetrische Messverfahren weist eine hohe Selektivität gegenüber H<sub>2</sub>S auf.

- Offline-Messung mittels Prüfröhrchen

Prüfröhrchen sind mit einer Indikatorsubstanz gefüllt, welche nach Reaktion mit der zu detektierenden Substanz, einen Farbumschlag zeigt. Zur Messung wird die Spitze des Röhrchens abgebrochen und Gas über eine Pumpe eingeleitet. Neben der Überprüfung der H<sub>2</sub>S-Konzentration, wird das Roh-SNG mittels Prüfröhrchen-Methode auf Spuren von Nickeltetracarbonyl überprüft.

### 5.3.3 Teermessung

- Ermittlung der Teerbelastung:

Die gravimetrische Teerbelastung des trockenen Gases in g/Nm<sup>3</sup> wird nach CEN-Norm CEN/TS 15439 durchgeführt. Dabei wird keine Probenahmesonde mit Partikelfilter eingesetzt, da im partikelfreien Gas gemessen wird. Wie in Abbildung 5-15 dargestellt, wird das Gas aus der Synthesegas/Roh-SNG-Leitung abgezogen und über einen beheizten Schlauch einer Waschflaschen- und Gassampleeinrichtung nach Abbildung 4-2 zugeführt. Um ein Auskondensieren des Teers zu vermeiden, darf die Temperatur der Probenahmestelle sowie des beheizten Schlauchs 350°C nicht unterschreiten. Bei der nasschemischen Analyse der bei der Teermessung verwendeten Lösungsmittelprobe, werden 100 ml der Probelösung in einem Rotationsverdampfer eingedampft. Über das abgezogene Gasvolumen kann anschließend die Teerbelastung des trockenen Gases ermittelt werden (Gleichung 5–13).

$$W_{\text{Teer}} \left[ \frac{\text{g}_{\text{Teer}}}{\text{m}_{\text{N}}^3} \right] = \frac{m_{\text{Teer}} \left[ \frac{\text{g}_{\text{Teer}}}{\text{Probe}} \right]}{V_{\text{Probe,tr}} \left[ \frac{\text{m}_{\text{N}}^3}{\text{Probe}} \right]} \quad 5-13$$

Zur Verringerung von Messabweichungen wurde bei jeder Messung eine Doppelbestimmung der Teerbelastung durchgeführt und der Mittelwert der Messungen als Messergebnis protokolliert.

- Ermittlung der Teer-Spezies:

Zur Ermittlung der Teer-Zusammensetzung kommt die SPA-Methode [47] zum Einsatz. Die Probenahme wird an der selben Stelle wie bei der gravimetrischen Teerbestimmung, durchgeführt. Die Analyse der Proben findet bei Brage [46], [47] an der KTH-Stockholm statt.

## 6. Thermodynamische Systemanalyse

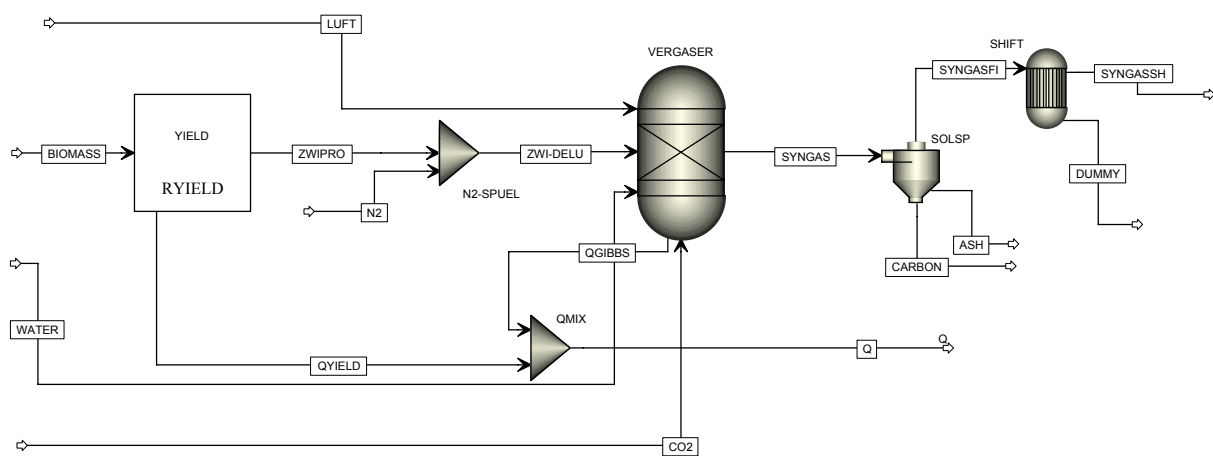
Um vorab für Realgasversuche geeignete Betriebsparameter zu evaluieren, kommt ein thermodynamisches Simulationsmodell zum Einsatz, welches den Prozessschritt der Synthesegaserzeugung sowie den Schritt der Methanierung abbildet. Ziel der Modellierung ist es, Betriebsbedingungen zu finden, bei denen eine Deaktivierung des Katalysators aufgrund von Kohlenstoffablagerungen, sowie unerwünschter  $H_2$  bzw. CO-Schlupf vermieden werden kann. Zudem wird untersucht, ob es möglich ist den Prozess der Methanierung so zu gestalten, dass auch das  $CO_2$ , welches bei der Vergasung entsteht, vollständig umgesetzt werden kann.

### 6.1. Modellaufbau

Das hier gezeigte Versuchsmodell, aufgebaut mit dem Softwaretool ASPEN PLUS®, lässt sich in die Funktionsblöcke allotherme Vergasung und Methanierung unterteilen und stellt demnach eine Nachbildung der am IWT betriebenen Versuchsanlage dar. Im Simulationsmodell wird der allotherme Wirbelschichtvergaser über beschränkte Gibbs'sche Gleichgewichte abgebildet, mit welcher eine unvollständige  $CH_4$  Reformierung sowie ein unvollständiger Umsatz des Restkohlenstoffs berücksichtigt werden kann. Bei der Modellbildung des einstufigen Festbettreaktors gilt die Annahme, dass sich auf der Produktgasseite des Reaktors das thermodynamische Gleichgewicht einstellt. Für die untersuchten Permanentgase ist diese Betrachtungsweise aufgrund der schnellen Gasphasenkinetik der bei der Methanierung ablaufenden Reaktionen zulässig.

Analog zur Realanlage werden Holzpellets als Brennstoff, sowie Wasserdampf und  $CO_2$  als Vergasungsmedien eingesetzt. Ein Stickstoff-Strom simuliert den Brennstoffsystem-Spülstrom des realen Systems. Mit dem bestehenden Modell kann zudem, über die Zufuhr von Luft als Vergasungsmedium, ein autothermer Betrieb nachgebildet werden, in dieser Arbeit wird darauf jedoch nicht eingegangen. Das hier gezeigte Modell dient zur Berechnung der Gaszusammensetzung des Synthesegases. Der über die Lösung von Wärmebilanzen berechnete Kaltgaswirkungsgrad der Anlage wird nicht diskutiert.

Die in Ulternal- und Proxanal-Analysen vorgegebene Zusammensetzung der Holzpellets kann im Vergasungsreaktor nicht direkt verarbeitet werden. In einem sogenannten Yield Reaktor wird daher aus der Ulternalzusammensetzung des trockenen Brennstoffs, gegeben in Massenprozenten für C-H-O in Massenprozent für C, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> auf feuchter Basis, umgerechnet. Diese Umrechnung muss erfolgen, da der nachgeschaltete, isotherm betriebene Gibbs-Reaktor, welcher den Vergasungsreaktor nachbildet, Gase in elementarer Form nicht verarbeiten kann. Der Wasseranteil im Brennstoff wird nicht auf eine H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> Zusammensetzung umgerechnet, da ansonsten die Verdampfungsenthalpie des Wassers unberücksichtigt bleibt.



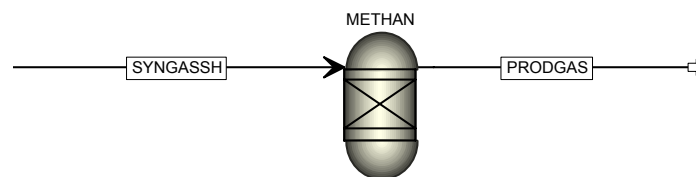
**Abbildung 6-1: Modell der allothermen Vergasungsanlage aufgebaut in AspenPLUS**

Der Gibbs-Reaktor verwendet einen Gleichgewichts-Ansatz, welcher bei den angegebenen Betriebsbedingungen, sämtliche Eingangskomponenten ins thermodynamische Gleichgewicht rechnet. Da die Gasverweilzeit in der Realanlage in den meisten Betriebspunkten nicht ausreicht um eine vollständige Umsetzung des Brennstoffs zu erreichen, muss der Gleichgewichtsansatz korrigiert werden. Villaneava et al. [4] schlagen dazu für Wirbelschicht-Vergasungsanlagen die Verwendung eines sogenannten Quasi-Gleichgewichtsansatz vor. Real ausgeführte Vergasungsanlagen weisen aufgrund der nicht vollständig ablaufenden Methanreformierungsreaktion im Produktgas eine erhöhte CH<sub>4</sub>-Konzentration auf. Durch die langsam ablaufenden heterogenen Reaktionen wird zudem das Restkoksgerüst des Brennstoffs unvollständig umgesetzt. Diese beiden Komponenten werden bei dem hier diskutierten Modell auf experimentell ermittelte Werte fixiert. Im dem Vergasungsreaktor nachgeschalteten Separator, werden Feststoffanteile (Asche, Restkoks) abgetrennt. Die Realanlage, weist eine Freeboard-Erweiterung auf. In dieser befindet sich Restkoks, welcher die Shift-Reaktion katalysiert. Um diesen Effekt zu modellieren, wird ein Equilibrium-Reaktor eingesetzt, welcher die Gleichgewichtszusammensetzung der Shift-



Reaktion bei der Temperatur des Restkoks im Freeboard berechnet. Nach dem Shiftreaktor steht das saubere Synthesegas zur Verfügung. Dieses kann, um den Einfluss von Verunreinigungen zu untersuchen, mit weiteren Gaskomponenten wie z.B. H<sub>2</sub>S, oder höheren Kohlenwasserstoffen, vermischt werden. In der hier diskutierten Arbeit findet jedoch ausschließlich eine Permanentgas-Betrachtung statt.

Das Modell der Methanierungsanlage (siehe Abbildung 6-2) ist ungleich einfacher aufgebaut, als das Modell der Vergasungsanlage. Während bei der Vergasungsanlage der Ansatz des beschränkten thermodynamischen Gleichgewichts verfolgt werden muss, kann die Gaszusammensetzung am Roh-SNG-Austritt der Methanierungsanlage über einen einfachen Gleichgewichts-Ansatz gefunden werden. Dieser wird in Aspen über einen isotherm betriebenen Gibbs-Reaktor implementiert. Der Gibbs-Reaktor bietet die Möglichkeit, die bei der Methanierung ablaufende Methanierungsreaktion (Gleichung 4–18) sowie die ebenfalls ablaufende Shiftreaktion (Gleichung 4–10) getrennt zu betrachten.



**Abbildung 6-2: Modell des Methanierungsreaktors aufgebaut in AspenPLUS**

## 6.2. Theoretische erreichbare Methanierungsergebnisse

Zur Ermittlung theoretisch möglicher Methanierungsergebnisse wird das Vergasungsmodell mit einer Reaktionstemperatur von 750°C, einem Systemdruck von 2 bar<sub>abs</sub>, einer Brennstoffleistung von 1.5 kW, sowie einem Stickstoffspülstrom von 0.15 kg/h beaufschlagt. Die dem Vergasungsreaktor nachgeschaltete Shiftstufe wird mit derselben Temperatur wie der Vergasungsreaktor betrieben und beeinflusst daher die Gaszusammensetzung nicht. Zur Simulation des Quasi-Gleichgewichts wurde der CH<sub>4</sub>-Anteil im trockenen Produktgas auf 5 Vol% beschränkt. Der Koksumsatz, berechnet nach Gleichung 5–12, wird mit 65 % vorgegeben.

$$X_C = \frac{\dot{m}_{FC} - \dot{m}_{Koks}}{\dot{m}_{FC}}$$

5–12

Der Methanierungsreaktor wird bei einem Systemdruck von  $2 \text{ bar}_{\text{abs}}$ , isotherm bei einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  betrieben. Es wird ein, auf die Methanierungsreaktion beschränkter- sowie ein paralleler Reaktionsablauf von Shift- und Methanierungsreaktion betrachtet.

Die verwendeten Simulationsrandbedingungen entsprechen einem typischen Betriebspunkt der real ausgeführten Versuchsanlage

### 6.2.1 Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf die Synthesegaszusammensetzung

In Abbildung 6-3 ist die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung des Vergasermodells von der Dampfzahl  $\sigma$  dargestellt.

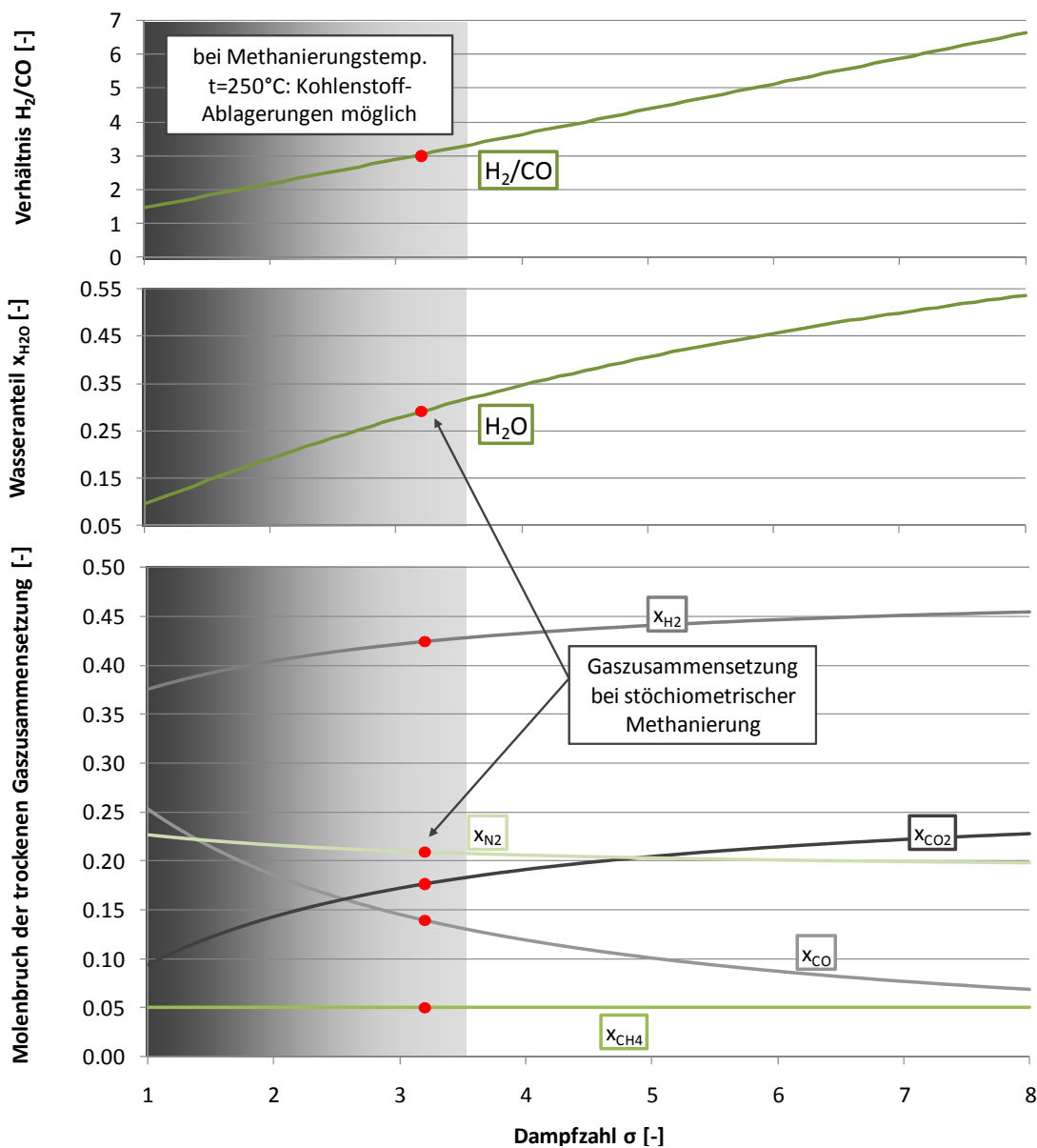
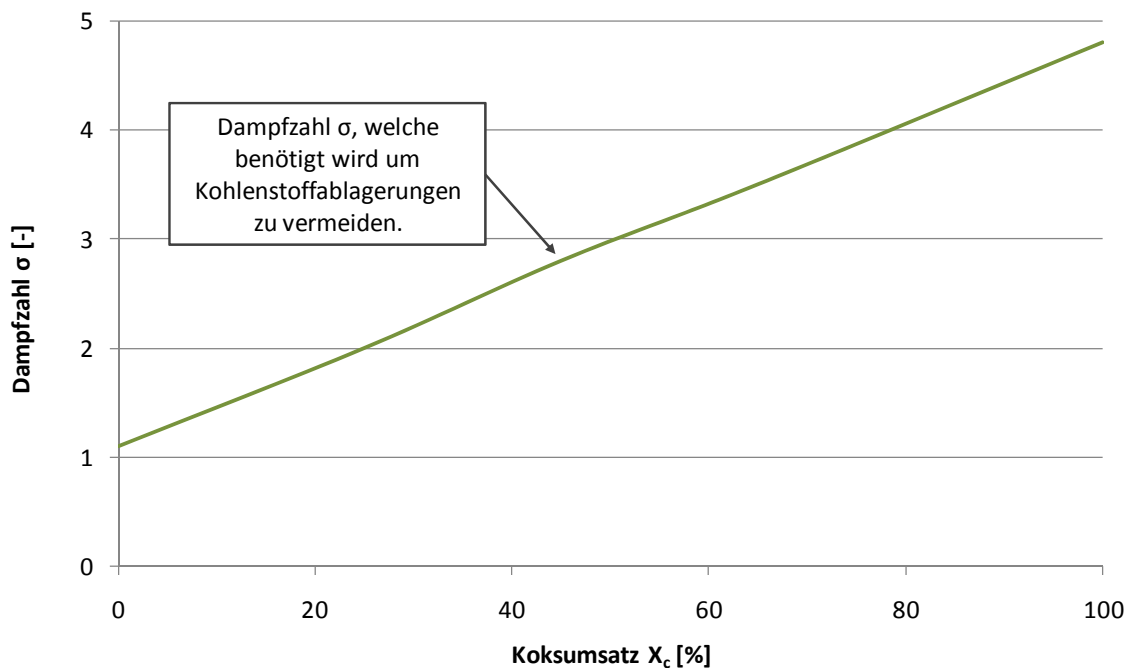


Abbildung 6-3: Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Dampfzahl  $\sigma$  ( $t_{\text{verg}} = 750^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{verg}} = 2 \text{ bar}_{\text{abs}}$ )

$$\dot{Q}_{\text{Bf}} = 1,5 \text{ kW}, \dot{m}_{\text{N}_2} = 0,15 \text{ kg/h}$$

Man erkennt, dass es mit steigender Dampfzahl  $\sigma$  zu einem Anstieg des  $H_2$ -Anteils kommt, die CO-Konzentration jedoch absinkt. Dies führt zu einer Erhöhung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses (Abbildung 6-3, oben). Bei einer Dampfzahl  $\sigma$  von 3,2 wird das stöchiometrische  $H_2/CO$ -Verhältnis der Methanierungsreaktion erreicht. In einem solchen Punkt können bei einer Methanierungs-Temperatur von  $250^\circ C$  aufgrund der Gleichgewichtszusammensetzung der Boudouard-Reaktion Kohlenstoffablagerungen am Methanierungskatalysator entstehen. Erst bei Vorgabe einer Dampfzahl größer 3,5 befindet sich die Gaszusammensetzung außerhalb des kohlenstoffgefährdeten Gebiets. Betrachtet man Abbildung 6-3, so erkennt man einen Stickstoffanteil von rund 20%. Dieser resultiert aus dem Stickstoff-Spülstrom  $\dot{m}_{N_2} = 0,15 \text{ kg/h}$ , der zur Nachbildung der Realanlage eingestellt wird. Das Modell ist so aufgebaut, dass  $C_2-C_3$  Kohlenwasserstoffe ins Gleichgewicht gerechnet werden und somit im Gas nicht vorhanden sind.

Jene Dampfzahl, die zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen am Methanierungskatalysator vorgegeben werden muss, nimmt mit steigendem Koksumsatz zu (vergleiche dazu Abbildung 6-4).

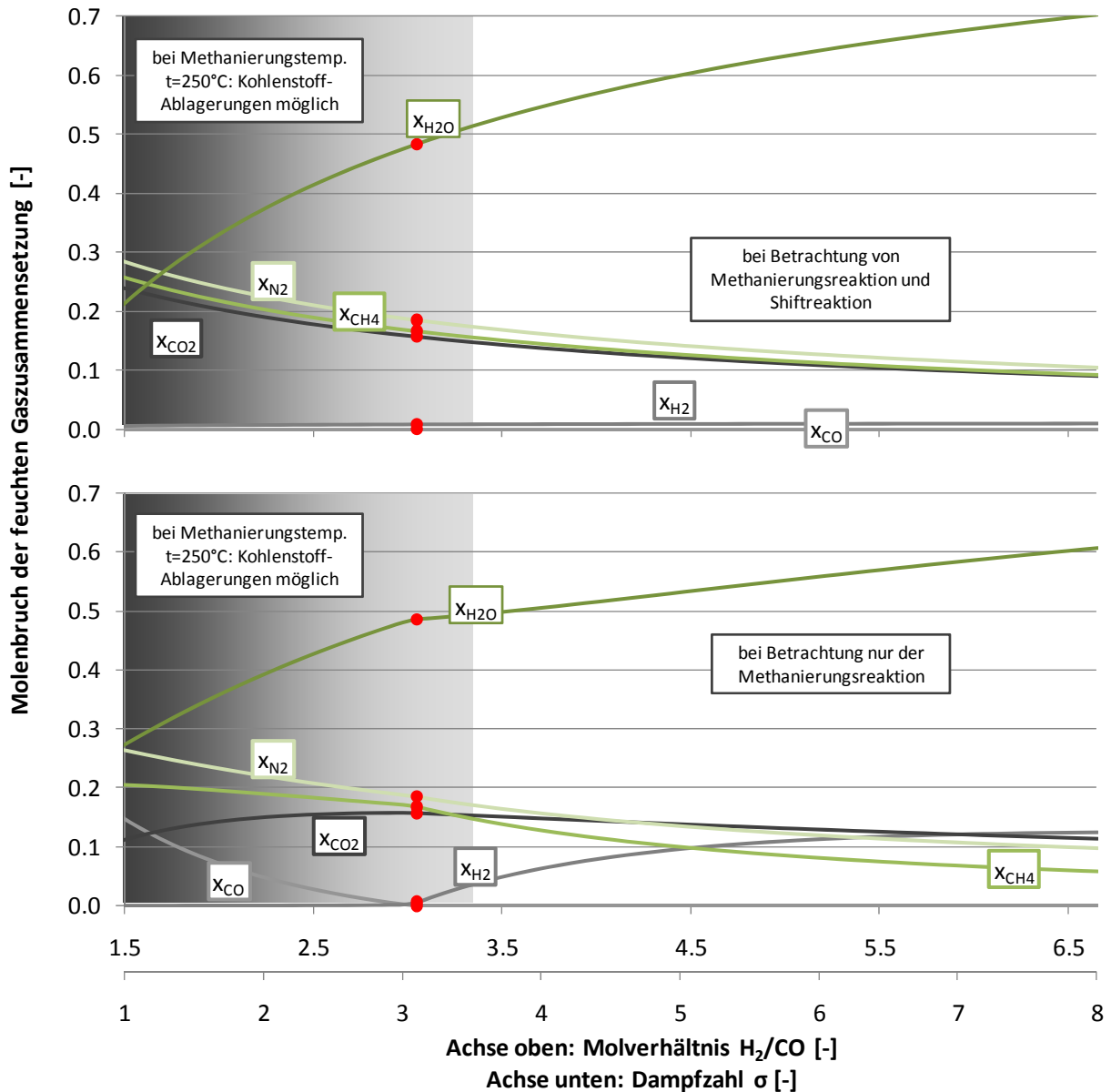


**Abbildung 6-4: Einfluss des Koksumsatzes auf die Kohlenstoffgrenze**

Dies lässt sich dadurch begründen, dass bei zunehmendem Koksumsatz mehr Wasser über die heterogene Wassergasreaktion (Gleichung 4–4) umgesetzt wird. Das Wasser muss nun, um Kohlenstoffablagerungen am Katalysator zu vermeiden, über die Steigerung der Dampfzahl zugegeben werden. Vergleiche dazu auch Kapitel 7.1.1

### 6.2.2 Einfluss der Dampfzahl $\sigma$ auf die Roh-SNG-Zusammensetzung

Mithilfe von Abbildung 6-5 wird der Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  auf die Gaszusammensetzung des Roh-SNGs diskutiert. Dabei wird dem Methanierungsreaktor ein Synthesegas zugeführt, welches dem in Abbildung 6-3 untersuchten Gas entspricht.



**Abbildung 6-5: Methanierung in Abhängigkeit vom Verhältnis H<sub>2</sub>/CO. Oben: Paralleler Ablauf von Shift- und Methanierungsreaktion. Unten: Beschränkung auf die Methanierungsreaktion.**

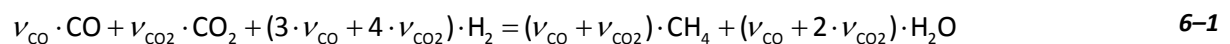
In Abbildung 6-5, unten ist der Reaktionsablauf auf die Methanierungsreaktion beschränkt. Man erkennt, dass es zu einem unvollständigen Umsatz der Reaktions-Edukte kommt, sobald die Synthesegaszusammensetzung vom stöchiometrischen Wert abweicht. Eine

stöchiometrische Eduktgaszusammensetzung ist in diesem Fall unerlässlich um H<sub>2</sub> und CO vollständig umzusetzen. Kann eine Parallelreaktion stattfinden (Abbildung 6-5, oben), wird bei unterstöchiometrischer Gaszusammensetzung der fehlende Wasserstoff mithilfe der Shiftreaktion aus dem bei der Methanierungsreaktion entstehenden Wasser erzeugt. Bei überstöchiometrischer Gaszusammensetzung wird das CO<sub>2</sub> im Synthesegas mit Hilfe des überschüssigen Wasserstoffs in CO rückkonvertiert. Unabhängig vom Verhältnis H<sub>2</sub> zu CO kann ein nahezu vollständiger Eduktgasumsatz erreicht werden.

Wie erwähnt liegt der stöchiometrische Punkt der Methanierungsreaktion ( $\sigma=3.2$ ) innerhalb des Gebiets, in dem bei 250°C Kohlenstoffablagerungen entstehen können. Methanierungskatalysatoren, welche nur die Methanierungsreaktion katalysieren, müssen demnach in einem Punkt betrieben werden, indem ein unvollständiger Wasserstoffumsatz unumgänglich ist (Abbildung 6-5, unten). Hingegen kann bei der Verwendung von Methanierungskatalysatoren, welche Shift- und Methanierungsreaktion katalysieren, auch außerhalb der Kohlenstoffgrenze ein vollständiger H<sub>2</sub> und CO Umsatz erreicht werden. Der zumeist verwendete Nickel katalysiert wie bereits diskutiert beide Reaktionen (vgl. dazu Kapitel 4.2).

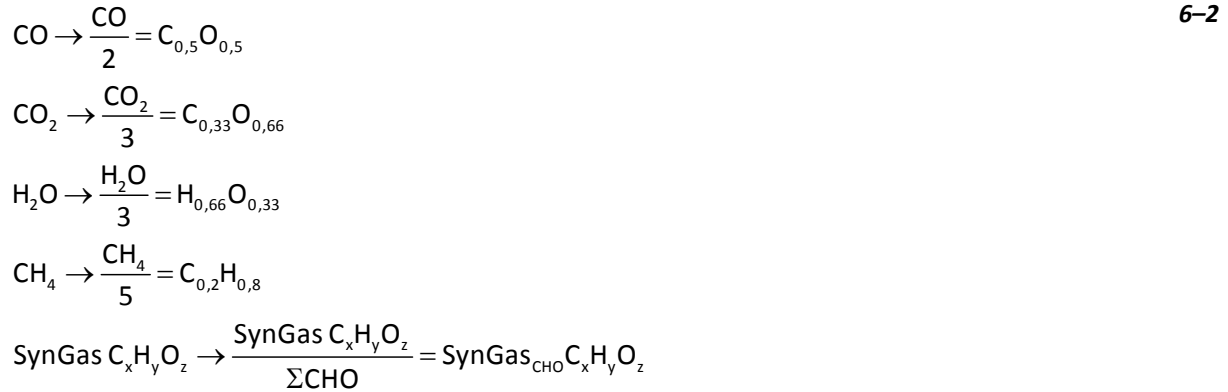
### 6.2.3 Stöchiometrische Methanierung

In Kapitel 4.2 wird hergeleitet, dass der Prozess der Methanierung im stöchiometrischen Punkt der Gesamtreaktion einen optimalen chemischen Wirkungsgrad aufweist. Im Roh-SNG befindet sich in diesem Fall nur CH<sub>4</sub> und Wasser, eine CO<sub>2</sub>-Abtrennung muss demnach nicht vorgenommen werden.



Als stöchiometrisch werden Methanierungs-Betriebspunkte genannt, bei denen der CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>-Anteil des Eduktgases vollständig umgesetzt werden kann. Der Umsatz wird in diesen Punkten vom thermodynamischen Gleichgewicht und somit in erster Näherung von der Methanierungstemperatur (Abbildung 4-4), beschränkt. Stöchiometrische Punkte gehorchen der allgemeinen Reaktionsgleichung der Methanierung (Gleichung 6-1) und liegen im CHO-Dreiecksdiagramm auf der Mischungslinie von CH<sub>4</sub> und Wasser.

Um das CHO-Dreiecksdiagramm zur anschaulichen Darstellung der Methansynthese verwenden zu können muss, da das Diagramm für ein-molare CHO-Zusammensetzungen gilt, jede einzuzuzeichnende Verbindung auf 1 Mol CHO umgerechnet werden. Es gilt somit:

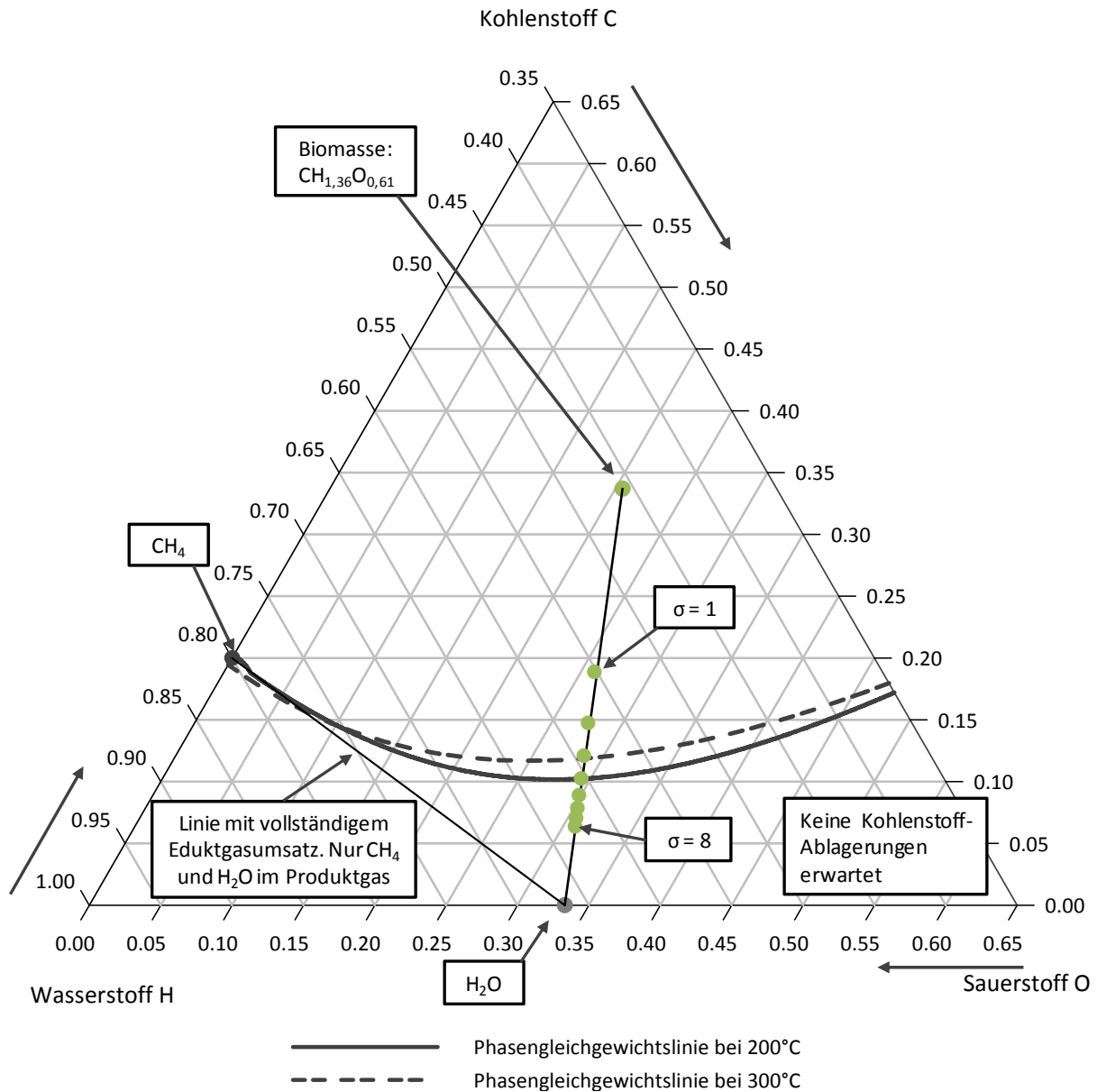


Die aus dem Diagramm ermittelten Stoffmengenverhältnisse bez. Stoffmengenanteile gelten daher für ein-molare CHO-Verbindungen. Um von den erhaltenen Stoffmengenanteilen an ein-molaren CHO-Verbindungen auf die gesuchten Stoffmengenanteile der entsprechenden Moleküle zu gelangen, muss wie folgt umgerechnet werden:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \text{C}_{0,5}\text{O}_{0,5} = \text{CO} &\rightarrow n_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{C}_{0,5}\text{O}_{0,5}}}{2} && \mathbf{6-3} \\ 3 \cdot \text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66} = \text{CO}_2 &\rightarrow n_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66}}}{3} \\ 3 \cdot \text{H}_{0,66}\text{O}_{0,33} = \text{H}_2\text{O} &\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_{0,66}\text{O}_{0,33}}}{3} \\ 5 \cdot \text{C}_{0,2}\text{H}_{0,8} = \text{CH}_4 &\rightarrow n_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{C}_{0,2}\text{H}_{0,8}}}{5} \\ \Sigma\text{CHO} \cdot \text{SynGas}_{\text{CHO}} \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z = \text{SynGas } \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z &\rightarrow n_{\text{Syn}} = \frac{n_{\text{Syn-CHO}}}{\Sigma\text{CHO}} \end{aligned}$$

Betrachtet man nun die allotherme Wasserdampfvergasung im CHO-Dreiecksdiagramm, so ist ersichtlich, dass alle Betriebspunkte auf der Mischungsgeraden des Punkts der einmolaren CHO-Zusammensetzung des Brennstoffs mit Wasser ( $\text{H}_{0,66}\text{O}_{0,33}$ ), liegen. In Abbildung 6-6 ist neben der Linie der allothermen Wasserdampfvergasung, die Linie der stöchiometrischen Methanierung, eingezeichnet. Diese stellt die Verbindung zwischen  $\text{CH}_4$  ( $\text{C}_{0,2}\text{H}_{0,8}$ ) und Wasser dar. Man erkennt, dass über den Weg der Wasserdampfvergasung kein, in Bezug auf die allgemeine Reaktionsgleichung der Methanierung, stöchiometrisches Synthesegas erzeugt werden kann. Der Schnittpunkt der beiden Mischungslinien liegt im Dreiecksdiagramm im Punkt eines unendlich großen Wasserdampfüberschusses. Zur

Erklärung des Einflusses des Wasserdampfüberschusses wird in Abbildung 6-6 ein Synthesegas nach Abbildung 6-3 verwendet. Die simulierten Punkte für  $\sigma=1$  bis  $\sigma=8$  sind im Diagramm eingetragen.



**Abbildung 6-6: CHO Dreiecksdiagramm: Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  auf den Eduktgasumsatz der Methanierung**

Soll nun das Synthesegas der allothermen Vergasung so aufbereitet werden, dass eine vollständige Methanierung des Eduktgases möglich ist, bieten sich zwei Strategien an.

1. Zugabe von (regenerativem) Wasserstoff zum Synthesegas
2. Entfernung von CO<sub>2</sub> aus dem Synthesegas

- Zugabe von Wasserstoff:

Im zukünftigen Energiesystem wird der Anteil an über Photovoltaik und Windenergie erzeugtem Strom im Energiemix zunehmen. Dieser Strom kann in der Regel nicht bedarfsgerecht erzeugt werden. Zur Speicherung der Energie wird vorgeschlagen, über Elektrolyse Wasserstoff zu erzeugen, um damit mithilfe von CO<sub>2</sub> aus Biogasanlagen, Methan herzustellen, welches anschließend dem Erdgasnetz zugeführt wird [90]. Der Wasserstoff kann auch dazu genutzt werden, um das Synthesegas der allothermen Wasserdampfvergasung für eine stöchiometrische Methanierung einzustellen.

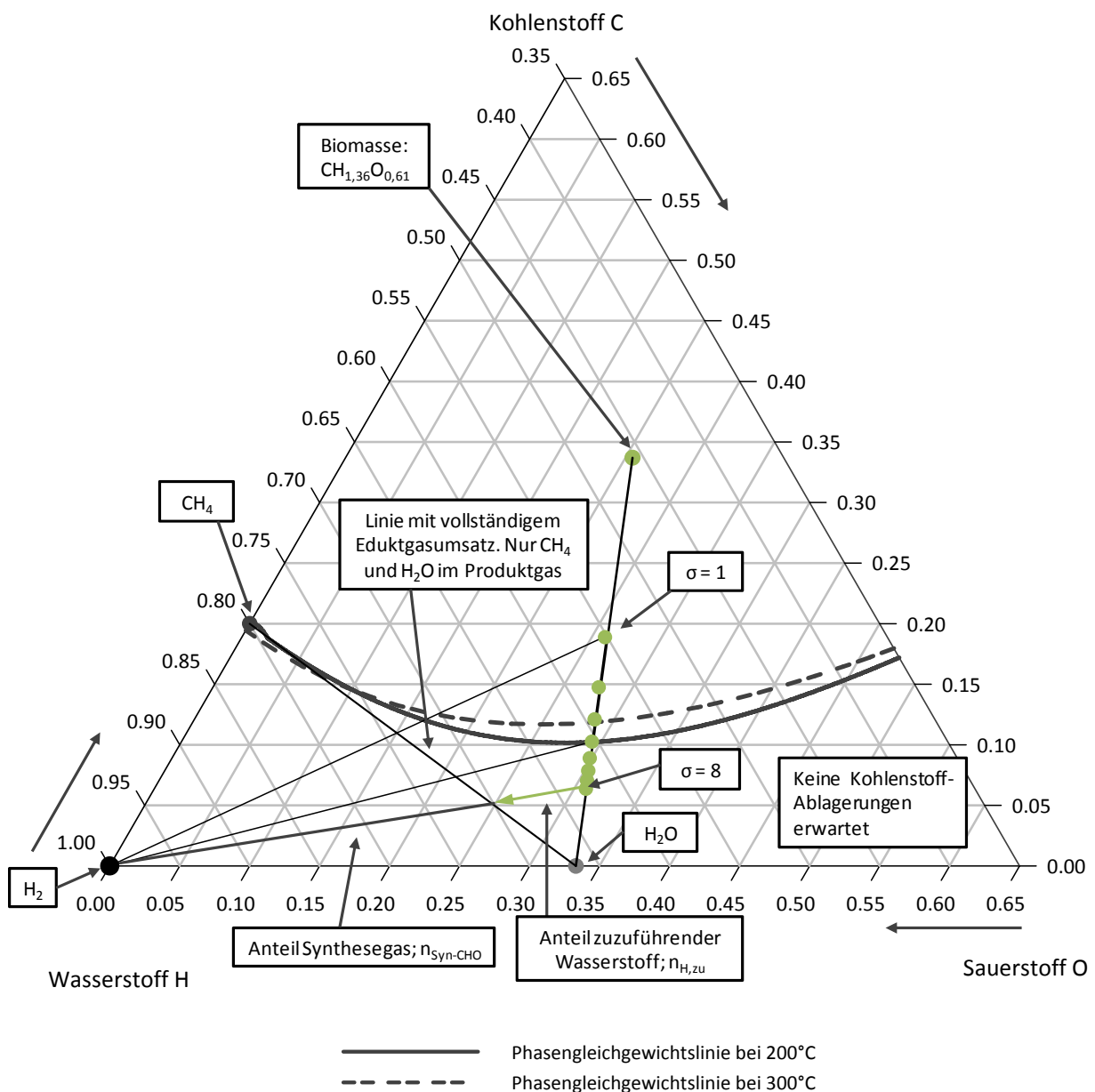


Abbildung 6-7: CHO Dreiecksdiagramm: Vollständiger Eduktgasumsatz durch Zugabe von Wasserstoff



Das in Abbildung 6-7 dargestellte Dreiecksdiagramm liefert eine anschauliche Erklärung der Ermittlung des dafür benötigten Wasserstoffmassenstroms. Wird dem Synthesegas Wasserstoff zugeführt, verschiebt sich die CHO-Zusammensetzung des Gases auf der Mischungsgeraden Wasserstoff/Synthesegas in Richtung H<sub>2</sub>. Die für die „Stöchiometrierung“ zuzuführende Wasserstoffmenge kann mithilfe dieser Mischungsgeraden ermittelt werden. Dazu ist das Streckenverhältnis Wasserstoff/Synthesegas im Schnittpunkt der Mischungsgeraden mit der Linie des vollständigen Eduktgasumsatzes heranzuziehen. Da das Längenverhältnis der Strecke Synthesegas-Mischungspunkt (MP) zur Strecke Wasserstoff-Mischungspunkt umgekehrt proportional dem Verhältnis der Molenteile von Synthesegas und zuzuführendem Wasserstoff ist, für den Mol-Anteil  $n_{H_2, zu}$ .

$$\frac{l_{\text{Syngas-MP}}}{l_{\text{H-MP}}} = \frac{n_{H_2, zu}}{n_{\text{Syn-CHO}}} \Rightarrow n_{H_2, zu} = n_{\text{Syn-CHO}} \cdot \frac{l_{\text{Syngas-MP}}}{l_{\text{H-MP}}} \quad 6-4$$

Da das Verhältnis der Molenteile dem Verhältnis der Molenströme entspricht, kann geschrieben werden:

$$\dot{n}_{H_2, zu} = \dot{n}_{\text{Syn-CHO}} \cdot \frac{l_{\text{Syngas-MP}}}{l_{\text{H-MP}}} \quad 6-5$$

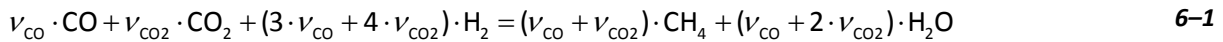
Für die Umrechnung der Molenströme in Massenströme gilt:

$$\dot{n}_{H_2, zu} = \frac{\dot{m}_{H_2, zu}}{M_H} = \frac{\dot{m}_{H_2, zu}}{M_{H_2}} \cdot 2 \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{\text{Syn-CHO}} = \frac{\dot{m}_{\text{Syngas}}}{M_{\text{Syn-CHO}}} = \frac{\dot{m}_{\text{Syngas}} \cdot \sum \text{CHO}_{\text{Syngas}}}{M_{\text{Syngas}}} \quad 6-6$$

Demnach kann der zuzuführende Wasserstoffmassenstrom mithilfe des Streckenverhältnisses und des, aus gemessenen Größen über Bilanzierung errechneten, stickstofffreien Synthesegasmassenstrom ermittelt werden:

$$\dot{m}_{H_2, zu} = \dot{m}_{\text{Syngas}} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{\text{Syngas}}} \cdot \frac{\sum \text{CHO}_{\text{Syn}}}{2} \cdot \frac{l_{\text{Syngas-MP}}}{l_{\text{H-MP}}} \quad 6-7$$

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung des zuzuführenden Wasserstoffmassenstroms behilft sich der allgemeinen Reaktionsgleichung der Methanierung:



Die messtechnisch erfasste Synthesegaszusammensetzung liegt in der Regel in Volumenprozenten bzw. in Molenbrüchen vor. Zur Umrechnung in Molenteile  $n_i$  bzw.  $n_i^*$  wird Gleichung 6–8 verwendet, wobei eine Normierung auf CO erfolgt.

$$n_i = x_i \cdot \sum n \quad 6-8$$

$$n_i^* = \frac{n_i}{n_{\text{CO}}} = v_i = \frac{x_i \cdot \sum n}{x_{\text{CO}} \cdot \sum n}$$

Es gilt somit:

$$n_{\text{CO}}^* = n_{\text{CO}} \cdot \frac{1}{n_{\text{CO}}} \quad n_{\text{CH}_4}^* = n_{\text{CH}_4} \cdot \frac{1}{n_{\text{CO}}} \quad 6-9$$

$$n_{\text{CO}_2}^* = n_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1}{n_{\text{CO}}} = \quad n_{\text{H}_2\text{O}}^* = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1}{n_{\text{CO}}}$$

$$n_{\text{H}_2}^* = n_{\text{H}_2} \cdot \frac{1}{n_{\text{CO}}}$$

Der Anteil an zuzuführenden Wasserstoff berechnet sich mit den in Gleichung 6–9 ermittelten Werten zu:

$$3 \cdot v_{\text{CO}} + 4 \cdot v_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2}^* + n_{\text{H}_2,\text{zu}}^* \Rightarrow n_{\text{H}_2,\text{zu}} = 3 \cdot n_{\text{CO}} + 4 \cdot n_{\text{CO}_2} - n_{\text{H}_2} \quad 6-10$$

Über die stickstofffreie molare Zusammensetzung des Synthesegases kann der zuzuführende Wasserstoff-Massenstrom berechnet werden:

$$n_{\text{Syngas}} = n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} \quad 6-11$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2,\text{zu}} = \dot{m}_{\text{Syngas}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{Syngas}}} \cdot \frac{n_{\text{H}_2,\text{zu}}}{n_{\text{Syngas}}} \quad 6-12$$

In Abbildung 6-7 erkennt man, dass der, dem Prozess zuzuführende Wasserstoffmassenstrom mit abnehmender Dampfbzahl, zunimmt. Bei Verringerung der Dampfbzahl verschiebt sich der stöchiometrische Punkt in Richtung der Kohlenstoffgrenze.

- Entfernung von CO<sub>2</sub> aus dem Synthesegas

Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung der Stöchiometrie besteht darin, CO<sub>2</sub> aus dem Synthesegas zu entnehmen. Dieses Verfahren wird beim, am ZWS betriebenen AER-Methanierungsverfahren (siehe Abbildung 3-7), untersucht. Mithilfe des CaO-CaCO<sub>3</sub>-Kreislaufs wird dem Synthesegas CO<sub>2</sub> direkt im Vergaser entzogen. Der für die Stöchiometrierung abzuführende CO<sub>2</sub>-Anteil kann, analog zur zuvor gezeigten Vorgehensweise, auf anschauliche Weise über das CHO-Dreiecksdiagramm ermittelt werden. Vergleiche dazu Abbildung 6-8.

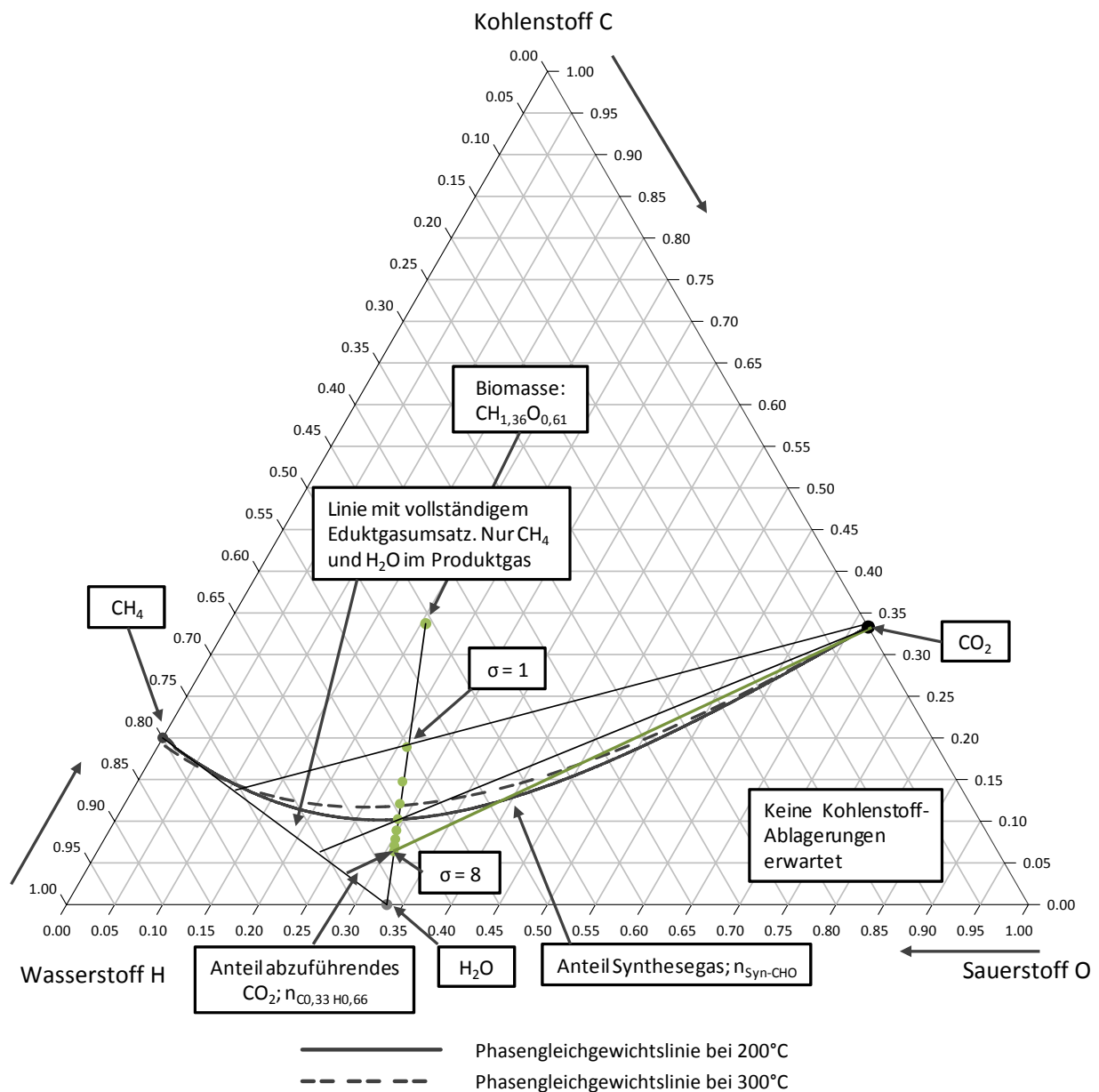


Abbildung 6-8: CHO Dreiecksdiagramm: Vollständiger Eduktgasumsatz durch Entfernung von Kohlendioxid

Die abzuführende CO<sub>2</sub>-Menge ergibt sich aus dem Streckenverhältnis CO<sub>2</sub>/Synthesegas im Schnittpunkt der Mischungsgeraden mit der Linie des vollständigen Eduktgasumsatzes. Da das Längenverhältnis der Strecke Synthesegas-Mischungspunkt zur Strecke CO<sub>2</sub>-Mischungspunkt umgekehrt proportional dem Verhältnis der Molenteile von Synthesegas und abzuführendem CO<sub>2</sub> ist, gilt für den Mol-Anteil C<sub>0,33</sub>O<sub>0,66</sub>:

$$\frac{l_{\text{Syngas-MP}}}{l_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66}\text{-MP}}} = \frac{n_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66},\text{ab}}}{n_{\text{Syn-CHO}}} \Rightarrow n_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66},\text{ab}} = n_{\text{Syn-CHO}} \cdot \frac{l_{\text{Syngas-MP}}}{l_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66}\text{-MP}}} \quad 6-13$$

Da das Verhältnis der Molenteile dem Verhältnis der Molenströme entspricht, kann geschrieben werden:

$$\dot{n}_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66},\text{ab}} = \dot{n}_{\text{Syn-CHO}} \cdot \frac{l_{\text{Syngas-MP}}}{l_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66}\text{-MP}}} \quad 6-14$$

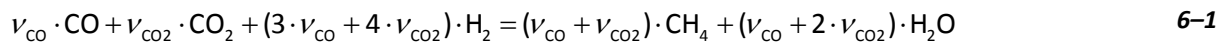
Für die Umrechnung der Molenströme in Massenströme gilt:

$$\dot{n}_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66},\text{ab}} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2,\text{ab}}}{M_{\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,66}}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2,\text{zu}} \cdot 3}{M_{\text{CO}_2}} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{\text{Syn-CHO}} = \frac{\dot{m}_{\text{Syngas}}}{M_{\text{Syn-CHO}}} = \frac{\dot{m}_{\text{Syngas}} \cdot \Sigma\text{CHO}_{\text{Syngas}}}{M_{\text{Syngas}}} \quad 6-15$$

Demnach kann der abzuführende CO<sub>2</sub>-Massenstrom mithilfe des Streckenverhältnisses und des, aus gemessenen Größen über Bilanzierung errechneten, stickstofffreien Synthesegasmassenstrom ermittelt werden:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2,\text{ab}} = \dot{m}_{\text{Syngas}} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{Syngas}}} \cdot \frac{\Sigma\text{CHO}_{\text{Syn}}}{3} \cdot \frac{l_{\text{Syngas}}}{l_{\text{CO}_2}} \quad 6-16$$

Die Bestimmung des aus dem Synthesegas zu entfernenden CO<sub>2</sub>-Massenstroms kann auch mithilfe der allgemeinen Reaktionsgleichung der Methanierung erfolgen:



Zur Berechnung des Molenteils an abzuführendem CO<sub>2</sub> werden die in Gleichung 6-9 ermittelten Molenteile der Synthesegaseskomponenten verwendet:

$$3 \cdot v_{\text{CO}} + 4 \cdot v_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2}^* = 3 \cdot n_{\text{CO}}^* + 4 \cdot (n_{\text{CO}_2}^* - n_{\text{CO}_2, \text{ab}}^*) \Rightarrow n_{\text{CO}_2, \text{ab}} = \frac{3 \cdot n_{\text{CO}} + 4 \cdot n_{\text{CO}_2} - n_{\text{H}_2}}{4} \quad 6-17$$

Über den stickstofffreien Molenanteil des Synthesegases kann der CO<sub>2</sub>-Massenstrom berechnet werden:

$$n_{\text{Syngas}} = n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} \quad 6-18$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{ab}} = \dot{m}_{\text{Syngas}} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{Syngas}}} \cdot \frac{n_{\text{CO}_2, \text{ab}}}{n_{\text{Syngas}}} \quad 6-19$$

Aus Abbildung 6-8 geht hervor, dass sich mit abnehmender Dampfzahl der abzuführende CO<sub>2</sub>-Massenstrom vergrößert. Der stöchiometrische Punkt verschiebt sich dabei in Richtung der Kohlenstoffgrenze.

### 6.2.3 Nicht-stöchiometrische Methanierung

Werden keine Maßnahmen angewendet um die Synthesegaszusammensetzung in den stöchiometrischen Punkt zu bringen, wird bei der Methanierung  $\text{CO}_2$  nicht vollständig umgesetzt und muss, um den Netz-Einspeisebedingungen zu genügen, aus dem Roh-SNG entfernt werden.

Die aus dem Roh-SNG zu entfernende  $\text{CO}_2$ -Menge berechnet sich nach Gleichung 6–17 bis Gleichung 6–19 und kann wie in Abbildung 6-9 dargestellt, aus dem CHO-Dreiecksdiagramm abgelesen werden. Neben der abzuführenden  $\text{CO}_2$ -Menge liefert das Dreiecksdiagramm die Molenanteile  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  des feuchten Erdgassubstituts.

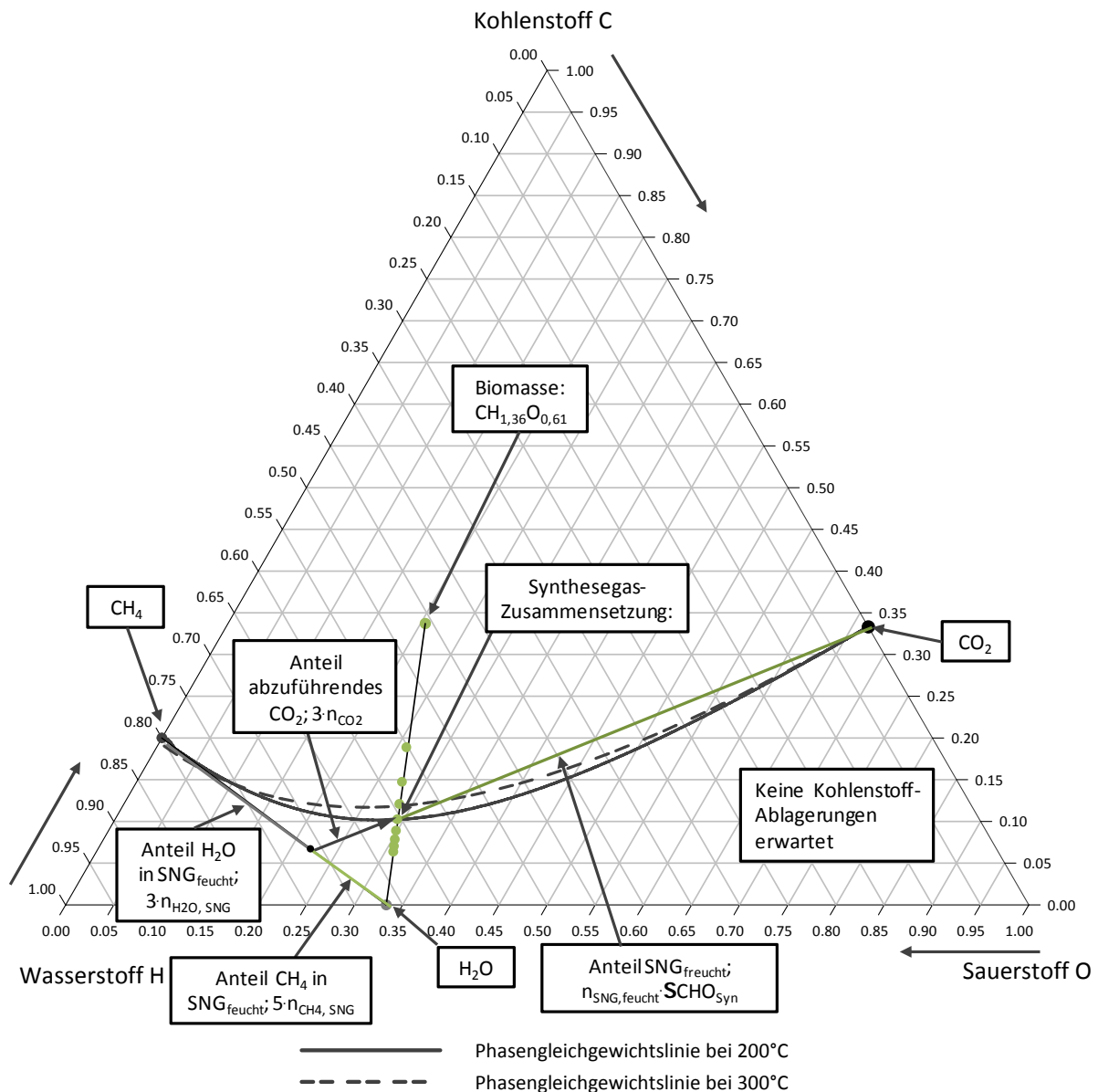


Abbildung 6-9: Anteil an Kohlendioxid, Methan und Wasser bei der nicht-stöchiometrischen Methanierung

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Ermittlung von auf die Methanierung abgestimmten Betriebsbedingungen des allothermen Wirbelschichtvergasers

Ziel dieser Experimente ist es, Betriebsparameter der Vergasungsanlage zu finden, bei denen die Synthesegaszusammensetzung eine langzeitstabile Methanierung erlaubt. Dazu müssen Kohlenstoffablagerungen am zur Methanierung verwendeten Katalysator vermieden werden. Eine weitere Forderung ist es, die Zusammensetzung des Gases so einzustellen, dass eine Methanierung mit vollständigem  $H_2$  und  $CO$ -Umsatz erzielt werden kann. Es wird zudem untersucht, inwieweit die Veränderung der Betriebsparameter den Teergehalt des Synthesegases beeinflusst. Dies ist nötig, da wie unter Punkt 3.3.3 erklärt, bei hoher Teerbeladung die Katalysatordeaktivierung aufgrund von Kohlenstoffablagerungen begünstigt stattfindet. Die Untersuchungen werden über die Variation der Reaktionstemperatur, des Reaktionsdrucks, der Brennstoffleistung sowie der Dampfbildung  $\sigma$  und des  $CO_2$ -Überschusses  $\delta$ , durchgeführt und hinsichtlich der Methansynthese diskutiert. Eine Adsorption von Schwefelverbindungen am aktiven Nickel führt ebenfalls zu einer Deaktivierung des Katalysators (vgl. Punkt 3.3.3). Um die zu erwartende Katalysatordeaktivierung aufgrund von Schwefel zu ermitteln, wird der Einfluss der Vergaserbetriebsweise auf die Entstehung der repräsentativen Schwefelkomponente Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) festgestellt. Zur Durchführung der Untersuchungen wurde eine Versuchsmatrix (Tabelle 7-1) aufgestellt. Die Auswertung der aus der Versuchsmatrix entstandenen Datenpunkte zur Untersuchung der Synthesegaszusammensetzung wird über Fit-Kurven durchgeführt (vgl. dazu Abbildung 7-1 bis Abbildung 7-7), während die Abhängigkeit der Teerbeladung des Synthesegases von den Vergasungsbedingungen über eine Sensitivitätsanalyse (Abbildung 7-11) untersucht wird. Im Laufe der Untersuchungen wurden Messdaten im Umfang von rund 280 Stunden aufgezeichnet. Die gezeigten Datenpunkte stellen allesamt Daten von Langzeitversuchen mit einer Versuchsdauer von bis zu 100h dar. Da bei Langzeitversuchen die Streuung der Messdaten über Mittelung verringert wird, wurde aus zeitlichen Gründen zumeist auf eine Mehrfachbestimmung verzichtet.

**Tabelle 7-1: Versuchsmatrix zur Ermittlung von Vergasungs-Betriebsparameter, abgestimmt auf die nachgeschaltete Methanierung.**

Brennstoffleistung	Temperatur	Dampfzahl	Systemdruck	CO <sub>2</sub>
Q <sub>Br</sub> [kW]	t <sub>reak</sub> [°C]	σ [-]	p <sub>reak</sub> [bar <sub>abs</sub> ]	δ [-]
1	750	4	2	-
1	750	4	2	1
1	750	4	2	1.5
1	750	4	2	2
1	750	6	2	-
1	750	6	2	1,5
1	750	6	3	-
1	750	8	2	-
1	800	4	2	-
1	800	4	2	-
1	800	4	2,5	-
1	800	4	3	-
1	800	6	2	-
1	800	6	2,5	-
1	800	8	2	-
1	800	8	2,5	-
1,5	800	4	2	-
1,5	750	4	2	-
1,5	750	4	2	-
1,5	750	4	2	-
1,5	750	4	2	-
1,5	750	4	2	-
1,5	750	4	2	-
1,5	660	4	2	-
2	750	4	2	-

### 7.1.1 Einfluss der Vergasungs-Betriebsparameter auf die Synthesegas-Zusammensetzung

- Einfluss der Reaktortemperatur

Bei den Versuchen zur Untersuchung der Reaktortemperatur wurde die Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  mit 1.5 kW vorgegeben, der Reaktionsdruck mit 2 bar<sub>abs</sub>, die Dampfzahl  $\sigma$  mit 4 eingestellt. Es wurde kein CO<sub>2</sub> zugegeben und der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems  $\dot{m}_{N_2}$  mit 0.15 kg/h festgelegt. Unter diesen Randbedingungen erfolgte die Variation der Reaktortemperatur im Bereich zwischen 660°C und 800°C.



Wie unter Punkt 4.1.2 ausgeführt, verschiebt eine Zunahme der Reaktionstemperatur die Gleichgewichtsgaszusammensetzung von endothermen Reaktionen auf die Produktgasseite, exotherme Reaktionen werden auf die Eduktseite gedrängt. Aufgrund des Arrhenius-Zusammenhangs kommt es zudem mit steigender Temperatur zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit [54].

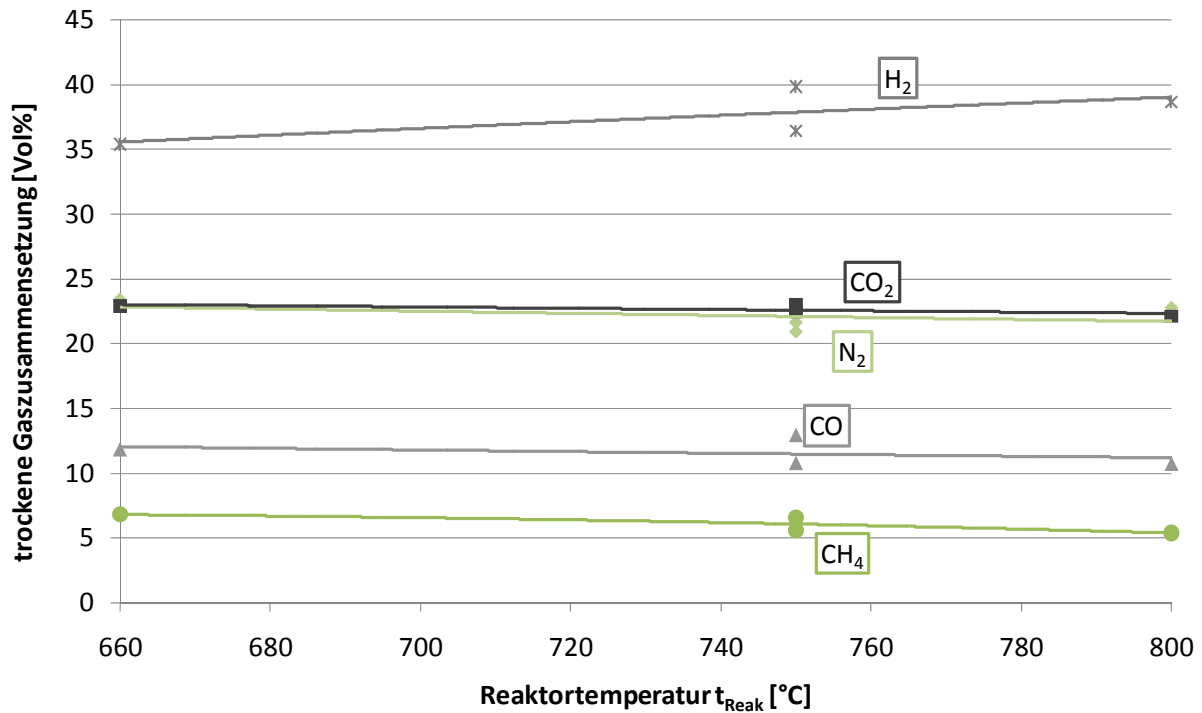


Abbildung 7-1: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Synthesegaszusammensetzung

Steigende Temperatur führt zu einer Zunahme an Wasserstoff, sowie zu einer Abnahme des CH<sub>4</sub>-Anteil (Abbildung 7-1). Dies lässt sich dadurch erklären, dass es durch die höhere Temperatur, aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtszusammensetzung sowie der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten, zu einem verstärkten Ablauf der endothermen Reformierungs-Reaktion (vgl. Gleichung 4–11) kommt. Die endotherme, heterogene Wassergas-Reaktion (vgl. Gleichung 4–4) läuft ebenfalls bevorzugt ab.



Da H<sub>2</sub> zunimmt, CO hingegen annähernd konstant bleibt, kommt es mit steigender Temperatur zu einem Anstieg des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses von 3 auf 3,6. Die Brutto-Reaktionen erhöhen mit ansteigender Temperatur die Anzahl der Mole im Gas. Da der Stickstoff-

Spülstrom  $\dot{m}_{N_2}$  mit 0.15 kg/h konstant bleibt, kommt es daher zu einer geringfügigen Verringerung des Stickstoffanteils im Gas. In der Realanlage wird Stickstoff nicht gemessen. Der den folgenden Gaszusammensetzungs-Diagrammen als  $N_2$  bezeichnete Gasanteil setzt sich aus Stickstoff sowie einem geringen Anteil (ca. 1-3 Vol%)  $C_2$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffen zusammen. In Abbildung 7-1 sowie in den folgenden Diagrammen erkennt man, dass sich bei konstanter Regelgröße (konstante Temperatur, Druck,  $CO_2$ -Zahl bzw. Dampfzahl), eine Variation der gemessenen Werte ergibt. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in der Brennstoffzufuhr in den Vergaser. Es findet aufgrund der kleinen Anlagenleistung keine Regelung der Brennstoffzufuhr statt. Stattdessen wird die Brennstoffschnecke über eine Ein-Aus-Steuerung getaktet betrieben. Bei unterschiedlicher Brennstoff-Stückigkeit führt dies zu einem ungleichmäßigen Brennstoffeintrag und somit zu Messabweichungen.

- Einfluss des Reaktordrucks

Die Untersuchung des Einflusses des Reaktordrucks auf die Synthesegaszusammensetzung, erfolgte bei einer Reaktortemperatur von  $800^\circ C$ , einer Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  von 1 kW sowie einer Dampfzahl  $\sigma$  von 4. Es wurde kein  $CO_2$  zugegeben, der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems  $\dot{m}_{N_2}$  mit 0.15 kg/h festgelegt. In Zuge der Testreihe fand eine Veränderung des Reaktordrucks im Bereich zwischen 2 bar<sub>abs</sub> und 3 bar<sub>abs</sub> statt.

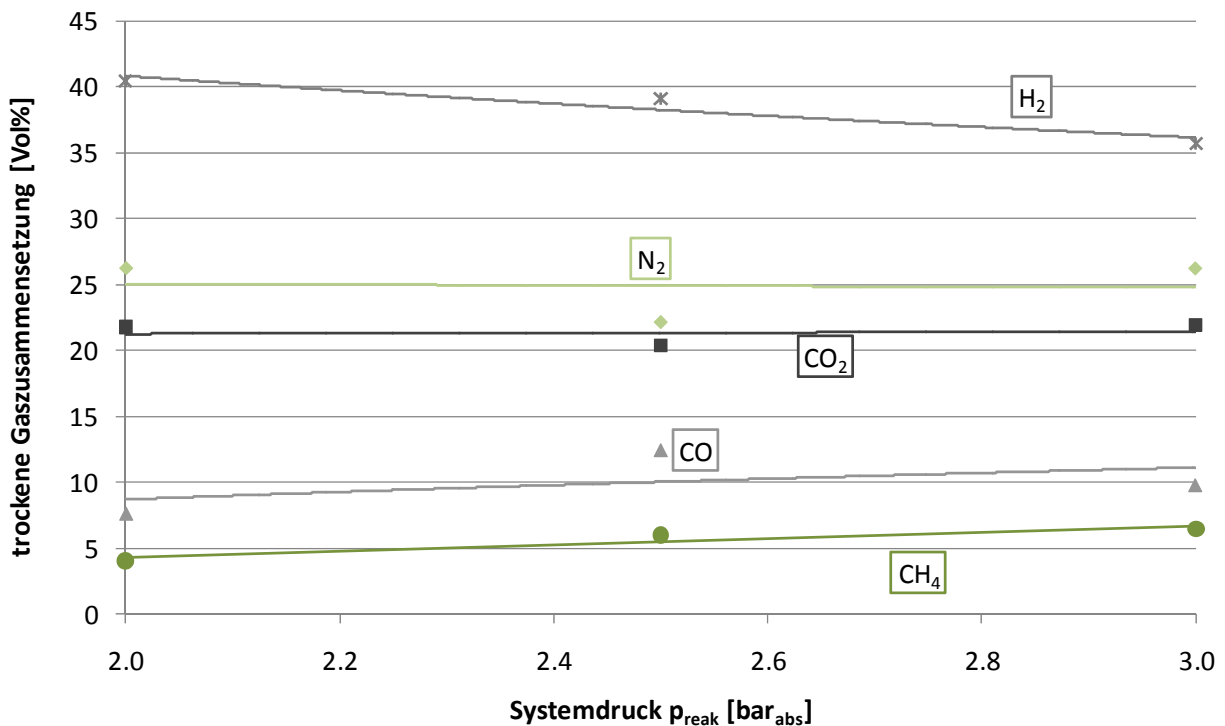


Abbildung 7-2: Einfluss des Reaktordrucks auf die Synthesegaszusammensetzung

Wird der Systemdruck erhöht so vergrößert sich gleichzeitig die Gasverweilzeit. Der dadurch erwartete Effekt, dass es aufgrund des verstärkten Ablaufes Vergasungsreaktionen (Gleichung 4–2 bis 4–11) zu einer Umsetzung der Pyrolyseprodukte und somit zu einer Erhöhung des Wasserstoffanteils bei sinkendem CO-Anteil kommt [91], ist nicht festzustellen. Man erkennt jedoch, dass es mit steigendem Druck zu einer Zunahme des Methananteils kommt. Eine Erklärung dafür liefert nach Karl [2] das Prinzip von LeChatellier, wonach bei Steigerung des Reaktionsdrucks die Bildung großer Moleküle bevorzugt wird, bzw. in diesem Fall die Verschiebung der Zusammensetzung der CH<sub>4</sub>-Reformierungsreaktion in Richtung der Edukte stattfindet.

- Einfluss der Brennstoffleistung

Um den Zusammenhang zwischen der Synthesegaszusammensetzung und der Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  zu untersuchen, wurde letztere zwischen 1 kW und 2 kW variiert. Als Randbedingungen dienten eine Reaktortemperatur von 750°C, ein Reaktordruck von 2 bar<sub>abs</sub>, sowie eine Dampffzahl  $\sigma$  von 4. Es wurde kein CO<sub>2</sub> zugegeben und der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems  $\dot{m}_{N_2}$  mit 0.15 kg/h festgelegt. Über die Veränderung der Brennstoffleistung kann die Beeinflussung der Synthesegaszusammensetzung durch die Gasverweilzeit  $\tau$  (Gleichung 7-2) untersucht werden. Zur Berechnung der Gasverweilzeit wird vereinfachend mit einer Dichte  $\rho_{SynGas}$  von 0,46 kg/m<sup>3</sup> gerechnet. Dieser Wert gilt bei den angegebenen Reaktionsbedingungen (t= 750°C, p= 2 bar<sub>abs</sub>), für eine mittlere, feuchte Gaszusammensetzung bestehend aus 28 % H<sub>2</sub>, 5,5 % CO, 15 % CO<sub>2</sub>, 3,5 % CH<sub>4</sub>, 15 % N<sub>2</sub> sowie 33 % H<sub>2</sub>O.

Aus dem Volumenstrom  $\dot{V}$

$$\dot{V} = (\dot{m}_{Br} + \dot{m}_{Dampf} + \dot{m}_{N_2}) \cdot \rho_{SynGas} = \left( \frac{\dot{Q}_{Br}}{H_u} + \dot{m}_{Br} \cdot x_{H_2Omin} \cdot \sigma + \dot{m}_{N_2} \right) \cdot \rho_{SynGas} \quad 7-1$$

errechnet sich die mittlere Verweilzeit  $\tau$  zu:

$$\tau = \frac{V_{Reaktor}}{\dot{V}} \quad [s] \quad 7-2$$

Durch die Erhöhung der Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  von 1 kW auf 2 kW verringert sich die Gasverweilzeit im Reaktor  $\tau$  von 28,2 s auf 16,2 s. Aufgrund der ausgeprägten Freeboarderweiterung ( $V_{Reaktor} = 10 \text{ l}$ ,  $V_{Bett} = 1 \text{ l}$ ), verringert sich dadurch die Gasverweilzeit im Wirbelbett von 2,6 s auf 1,5 s.

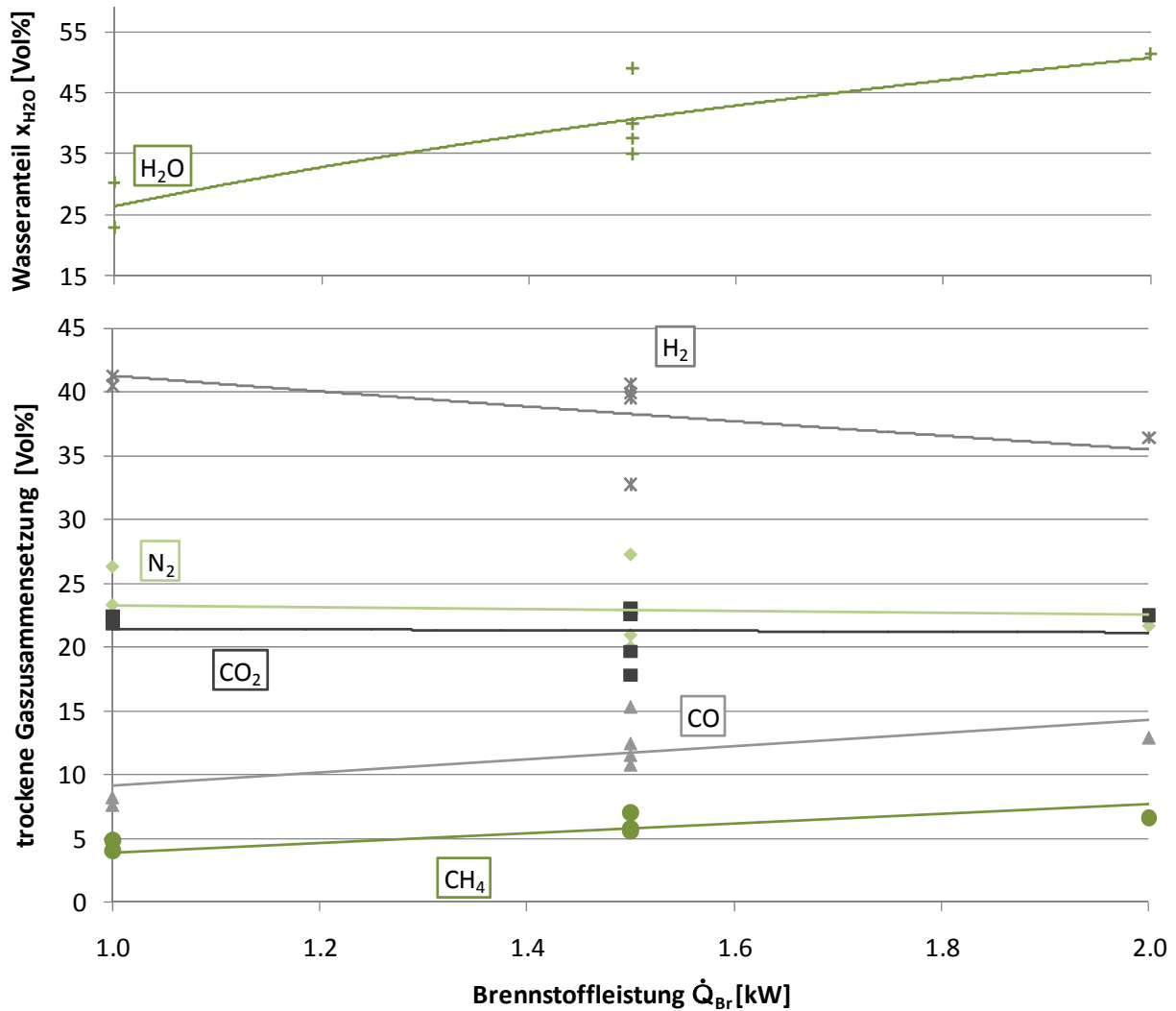


Abbildung 7-3: Einfluss der Brennstoffleistung auf die Synthesegaszusammensetzung

Mit abnehmender Gasverweilzeit verschiebt sich die Synthesegaszusammensetzung hin zu einem geringeren Wasserstoffanteil. Der CO-, CH<sub>4</sub>- sowie auch der H<sub>2</sub>O-Anteil im Gas nehmen hingegen zu, wodurch sich das H<sub>2</sub> zu CO Verhältnisses von 4,4 auf 2,8 reduziert. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die endothermen Vergasungsreaktionen, welche die Pyrolyse Produkte CO und CH<sub>4</sub> sowie den Restkoks in H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> konvertieren, bei verringerter Verweilzeit nur unvollständig ablaufen können. Die Gasverweilzeit reicht nicht aus um, das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktionen zu erreichen.

Abbildung 7-4 vergleicht die mithilfe der Van't Hoff'schen Reaktionsisobaren (Gl. 4–23) berechneten Gleichgewichtskonstanten der Shift-, der Reformierungs- und der heterogenen Wassergasreaktion bei 750°C, mit aus gemessenen Daten berechneten Reaktionskonstanten, welche nach Gleichung 7–3 bis Gleichung 7–5 ermittelt wurden.

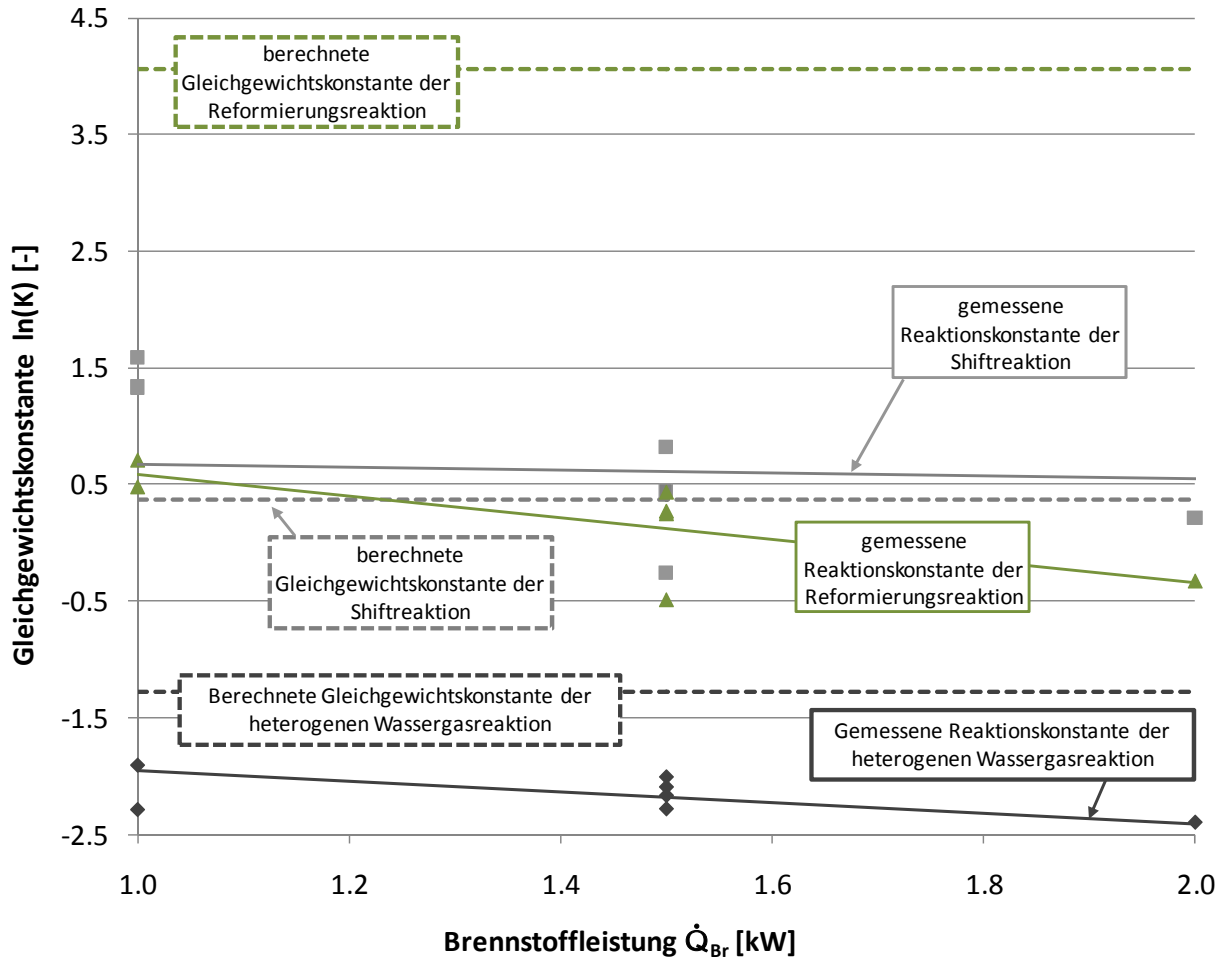


Abbildung 7-4: Vergleich der Reaktionskonstanten der Shiftreaktion, der Reformierungsreaktion und der heterogenen Wassergasreaktion (Gleichung 7–3 bis Gleichung 7–5) mit den Gleichgewichtskonstanten.

$$\ln(K_{\text{Shift}}) = \ln\left(\frac{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad 7-3$$

$$\ln(K_{\text{Ref}}) = \ln\left(\frac{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{CO}}}{x_{\text{CH}_4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^2}\right) \quad 7-4$$

$$\ln(K_{\text{Wasserg}}) = \ln\left(\frac{x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{CO}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad 7-5$$

Im betrachteten Leistungsbereich befindet sich die Zusammensetzung der Shiftreaktion im thermodynamischen Gleichgewicht. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in [35] festgestellt. Die Reaktionszusammensetzung der Reformierungs- sowie der heterogenen Wassergasreaktion weicht mit steigender Leistung, bzw. sinkender Verweilzeit immer weiter vom Gleichgewicht ab. Bei der nicht dargestellten Boudouardreaktion, bleibt die Abweichung von der Gleichgewichtszusammensetzung mit steigender Leistung in etwa konstant.

Wie an der Reaktionskonstante der heterogenen Wassergasreaktion zu erkennen ist, reduziert sich durch eine Verringerung der Verweilzeit der Umsatz des Restkokes. Die Berechnung des Koksumsatzes, erfolgt mithilfe des über Bilanzierung errechneten Restkoksmassenstroms, sowie des Koksanteil („fixed carbon“ - FC) der zugeführten Biomasse - vgl. dazu Gleichung 7-6.

$$X_c = \frac{\dot{m}_{FC} - \dot{m}_{Koks}}{\dot{m}_{FC}} \quad 7-6$$

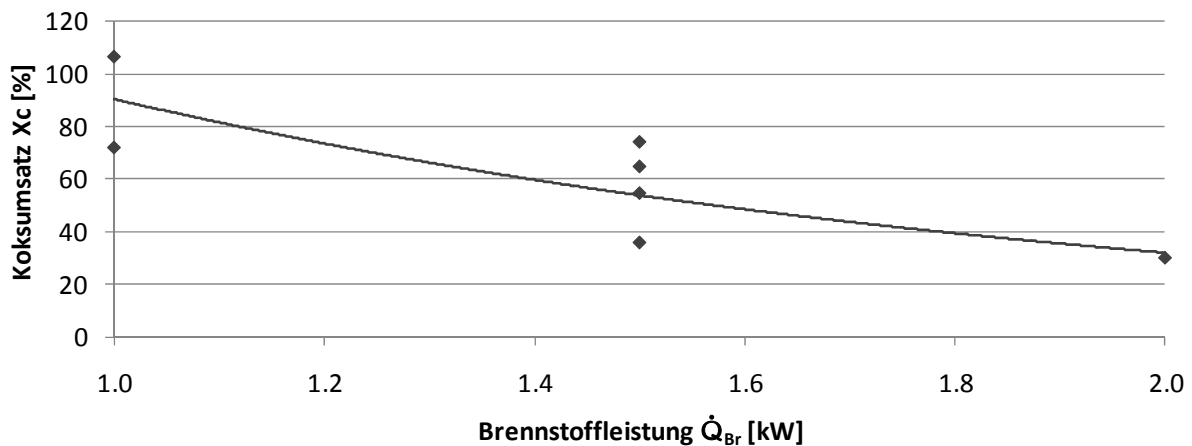


Abbildung 7-5: Einfluss der Brennstoffleistung auf den Koksumsatz

In Abbildung 7-5 ist dargestellt, dass bei einer Brennstoffleistung von  $\dot{Q}_{Br} = 1$  kW ein annähernd vollständiger Koksumsatz erreicht werden kann. Wird die Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  auf 2 kW verringert, so reduziert sich dieser auf rund 40%. Ein möglicher Grund für die in Abbildung 7-5 zu erkennende Varianz der ermittelten Werte liegt neben dem ungleichmäßigen Brennstoffeintrag in Bilanz-Abweichungen aufgrund von nichtberücksichtigtem Teer und  $C_2$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffen.

Im Zusammenhang mit dem Koksumsatz muss zudem erwähnt werden, dass andere allotherme Wirbelschichtvergaser mit weitaus geringeren Gasverweilzeiten betrieben werden. In Tabelle 7-2 wird die Gasverweilzeit dieser Anlage mit der, des an der TU-München entwickelten Heatpipereformers (HPR) verglichen.

**Tabelle 7-2: Vergleich der Gasverweilzeiten verschiedener allothermer WS-Vergasungsanlagen**

	HPR Prototyp A [21]	HPR Prototyp B [21]	TU-Graz
Gasverweilzeit $\tau$	1,1 s	1,4 s	19,0 s – 31,2 s

Auch die Anlage in Güssing stellt ein Beispiel für eine allotherme Betriebsweise dar. Trotz einer Vergasung mit vergleichbaren Dampfüberschüssen, übersteigt der CO-Anteil den CO<sub>2</sub>-Anteil im Gas. Die genaue Gasverweilzeit der Anlage geht aus dem Autor bekannten Daten nicht hervor. In Tabelle 7-3 wird die Gaszusammensetzung der Anlage in Güssing mit der Gaszusammensetzung der hier untersuchten Anlage verglichen.

**Tabelle 7-3: Vergleich der Gaszusammensetzung mit der Vergasungsanlage Güssing [92]**

	X <sub>CO,tr</sub> [Vol%]	X <sub>CO2,tr</sub> [Vol%]	X <sub>H2,tr</sub> [Vol%]	X <sub>CH4,tr</sub> [Vol%]	X <sub>N2,tr</sub> [Vol%]	X <sub>H2O</sub> [Vol%]	H <sub>2</sub> /CO [-]	$\tau$ [s]	$\sigma$ [-]	p <sub>reak</sub> [bar <sub>ab</sub> ]
Güssing (800°C)	24-26	20-22	38-40	10-11	-	30-45	~1,6	-	~2.7	1,013
TU-Graz (750°C)	13,1	19.9	37,6	6,1	23,3	35	2,94	28,2	4	2

- Einfluss der CO<sub>2</sub>-Zahl  $\delta$

Zusätzlich im Freeboardbereich des Reaktors eingebrachtes Kohlendioxid beeinflusst ebenfalls die Synthesegaszusammensetzung. Die zugeführte CO<sub>2</sub> Menge wird über den stöchiometrischen CO<sub>2</sub>-Bedarf berechnet und als CO<sub>2</sub>-Zahl  $\delta$  vorgegeben (Vergleiche dazu Gleichung 4–15 – Gleichung 4–17). Bei den Versuchen wurde die Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  mit 1 kW festgelegt, der Reaktionsdruck mit 2 bar<sub>abs</sub>, die Dampfzahl  $\sigma$  mit 4 eingestellt, sowie die Reaktortemperatur bei 750°C festgehalten. Die Spülung des Brennstoffsystems erfolgte, analog zu den Versuchen zuvor, mit einem Stickstoffstrom  $\dot{m}_{N_2}$  von 0.15 kg/h. Der Einfluss von CO<sub>2</sub> wurde anhand einer Variation der CO<sub>2</sub>-Zahl  $\delta$  im Bereich zwischen 0 und 2 untersucht.

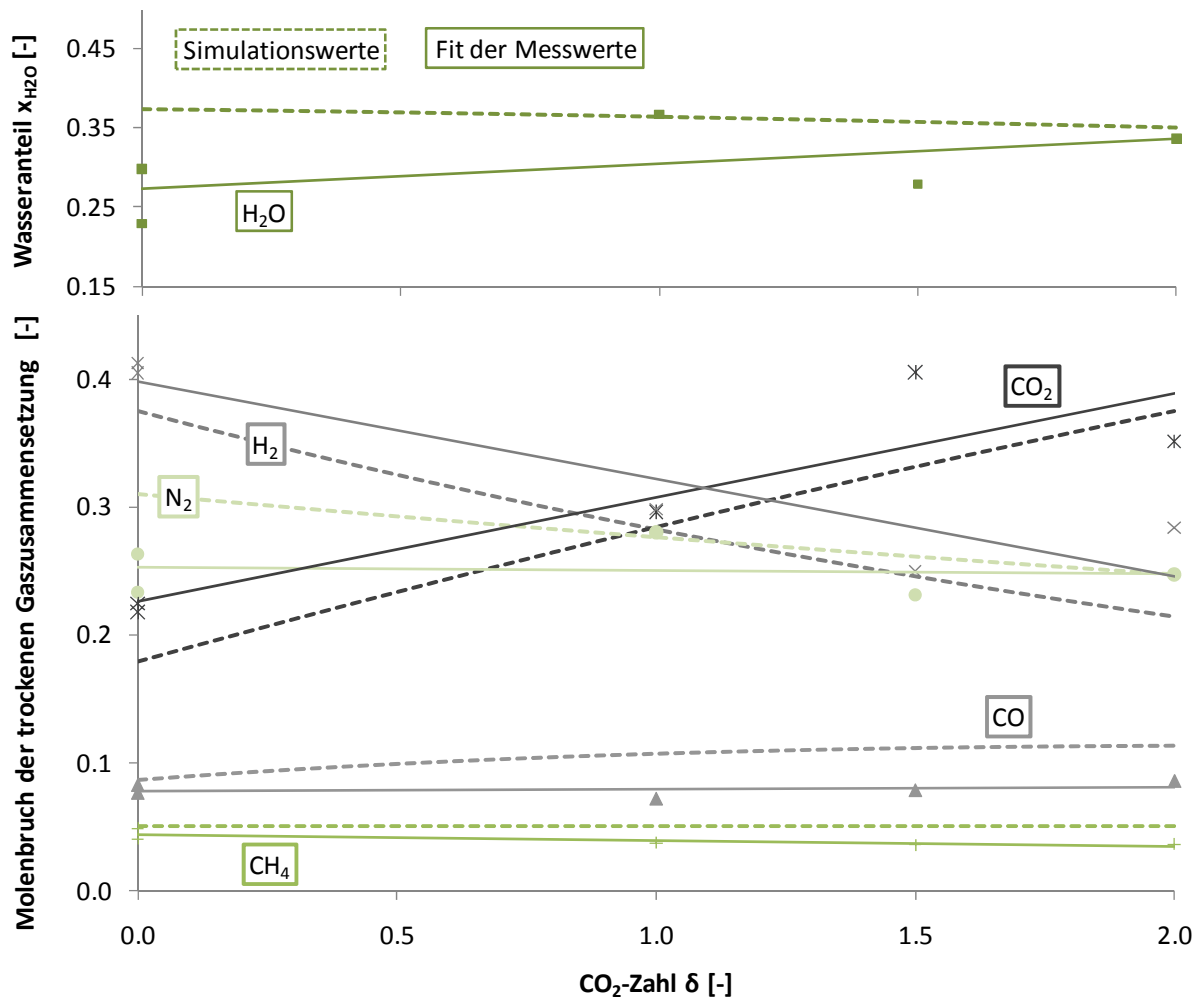


Abbildung 7-6: Einfluss der CO<sub>2</sub>-Zahl  $\delta$  auf die Synthesegaszusammensetzung

Zusätzlich eingebrachtes CO<sub>2</sub> beeinflusst hauptsächlich die Shift-Reaktion (Gleichung 4–10).



4–10



Mit ansteigendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck verschiebt sich die Gleichgewichtszusammensetzung der Reaktion in Richtung der Eduktseite. Wie in Tabelle 7-4 erkennbar, ergibt sich daraus eine Verringerung des H<sub>2</sub> zu CO Verhältnisses.

**Tabelle 7-4: Vergleich des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses bei Variation der CO<sub>2</sub>-Zahl  $\delta$**

	$\delta=0$	$\delta=1$	$\delta=2$
H <sub>2</sub> /CO [-]	5.15	4.14	3.32

Trotz des verringerten Ablaufs der Shift-Reaktion kommt nur zu einem geringen Ansteigen des Wassergehalts im Gas. Dies erklärt sich mit dem überstöchiometrisch zugeführten CO<sub>2</sub>, welches einen im Vergleich überproportional ansteigenden CO<sub>2</sub>-Anteil hervorruft. (Abbildung 7-6).

In Abbildung 7-6 werden die gemessenen Daten mit den Simulationswerten, des in Kapitel 6 beschriebenen Vergasermodells verglichen. Die besten Übereinstimmungen wurden bei einer simulationstechnischen Beschränkung des trockenen Methananteils auf 5 Vol%, sowie einer Festlegung des Koksumsatzes  $X_C$  auf 45 %, erzielt. Durch die Zugabe von CO<sub>2</sub> verschiebt sich die Stoffbilanz des Systems C-H-O in Richtung Kohlenstoff, was dazu führt, dass der Restkoks nicht mehr vollständig umgesetzt werden kann. Wird kein CO<sub>2</sub> zugegeben (Punkt  $\delta = 0$ ), kommt es wie bei der Diskussion des Einflusses der Brennstoffleistung erklärt, zu einem vollständigen Koksumsatz. Aus diesem Grund weichen im Speziellen im Punkt für  $\delta = 0$  die gemessenen Werte (vollständiger Koksumsatz) von den modellierten Werten (Koksumsatz = 45%) ab.

- Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$

Zur Untersuchung des zugeführten Wasserdampfs auf die Zusammensetzung des Synthesegases wird analog zur Vorgehensweise bei der Zufuhr von  $\text{CO}_2$  der stöchiometrische Wasserdampfbedarf berechnet und in Form einer Dampfzahl  $\sigma$  vorgegeben (vergleiche dazu Gleichung 4–12 – Gleichung 4–14).

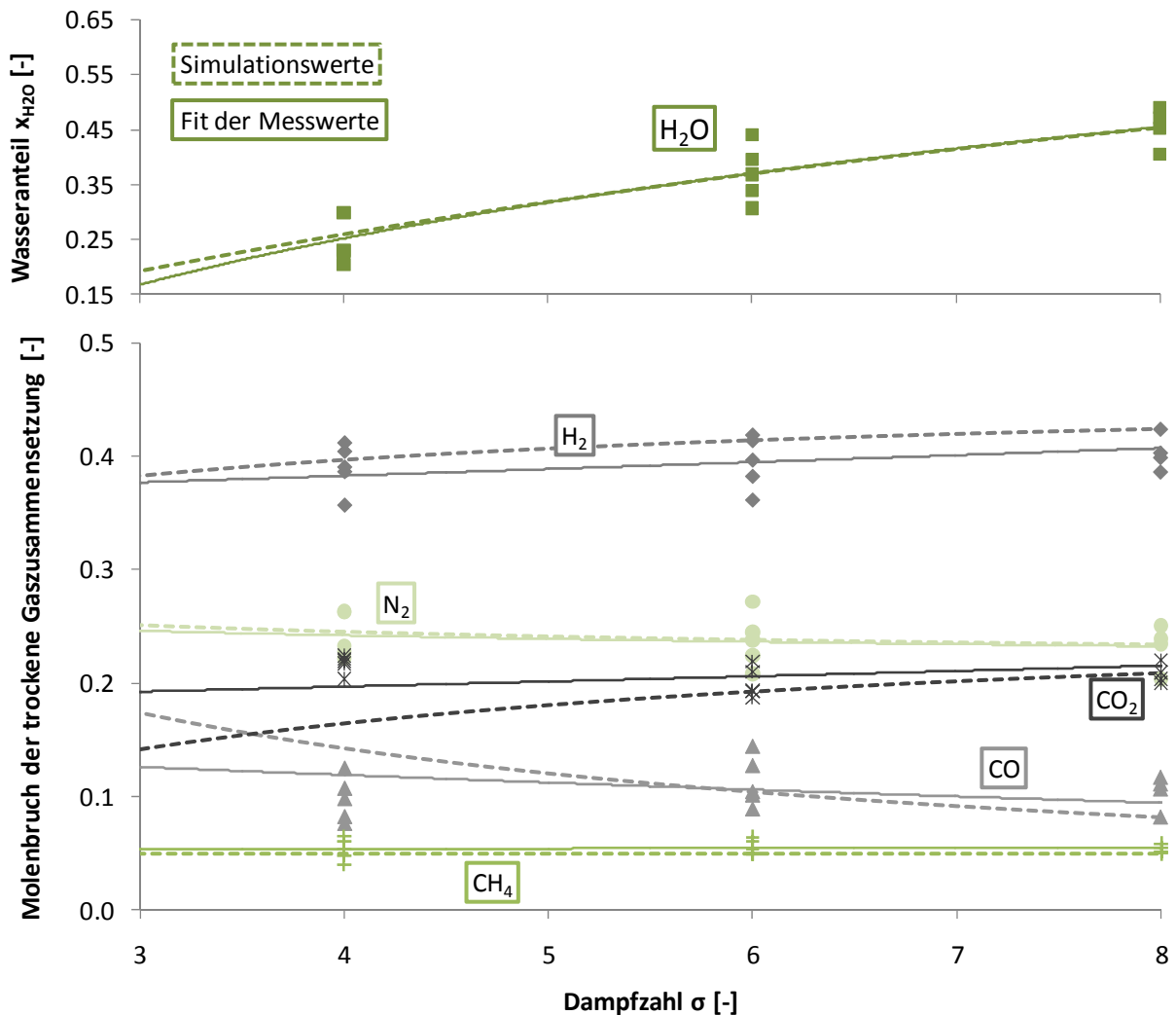


Abbildung 7-7: Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  auf die Synthesegaszusammensetzung

Die Ermittlung der gezeigten Datenpunkte erfolgte bei einer Reaktortemperatur im Bereich zwischen  $750^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$ , bei einem Reaktionsdruck von  $2 \text{ bar}_{\text{abs}}$ , sowie einer Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{\text{Br}}$  von  $1 \text{ kW}$ . Es wurde kein  $\text{CO}_2$  zugegeben und der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems  $\dot{m}_{\text{N}_2}$  mit  $0.15 \text{ kg/h}$  festgelegt. Die Untersuchungen erfolgten für Dampfzahlen im Bereich zwischen 4 – 8.

Es ist zu erkennen, dass im betrachteten Bereich der Wasserstoffüberschuss die trockene Synthesegaszusammensetzung nur geringfügig beeinflusst (Abbildung 7-7). Es ist ersichtlich, dass mit sinkender Dampfzahl der CO-Anteil zunimmt, da die Shift-Reaktion auf die Eduktseite gedrängt wird. Wird mit sehr geringem Wasserdampfüberschuss vergast und eine entsprechend große Gasverweilzeit gewährleistet, so übersteigt der CO-Anteil den Anteil an  $\text{CO}_2$  (vergleiche dazu Abbildung 6-3).

Bei einem Betrieb mit geringem Dampfüberschuss, ergibt sich nur eine geringe Menge an Wasserdampf im Synthesegas. Wird die Dampfzahl gesteigert, so erhöht sich dieser Anteil (vergleiche dazu Abbildung 7-7).

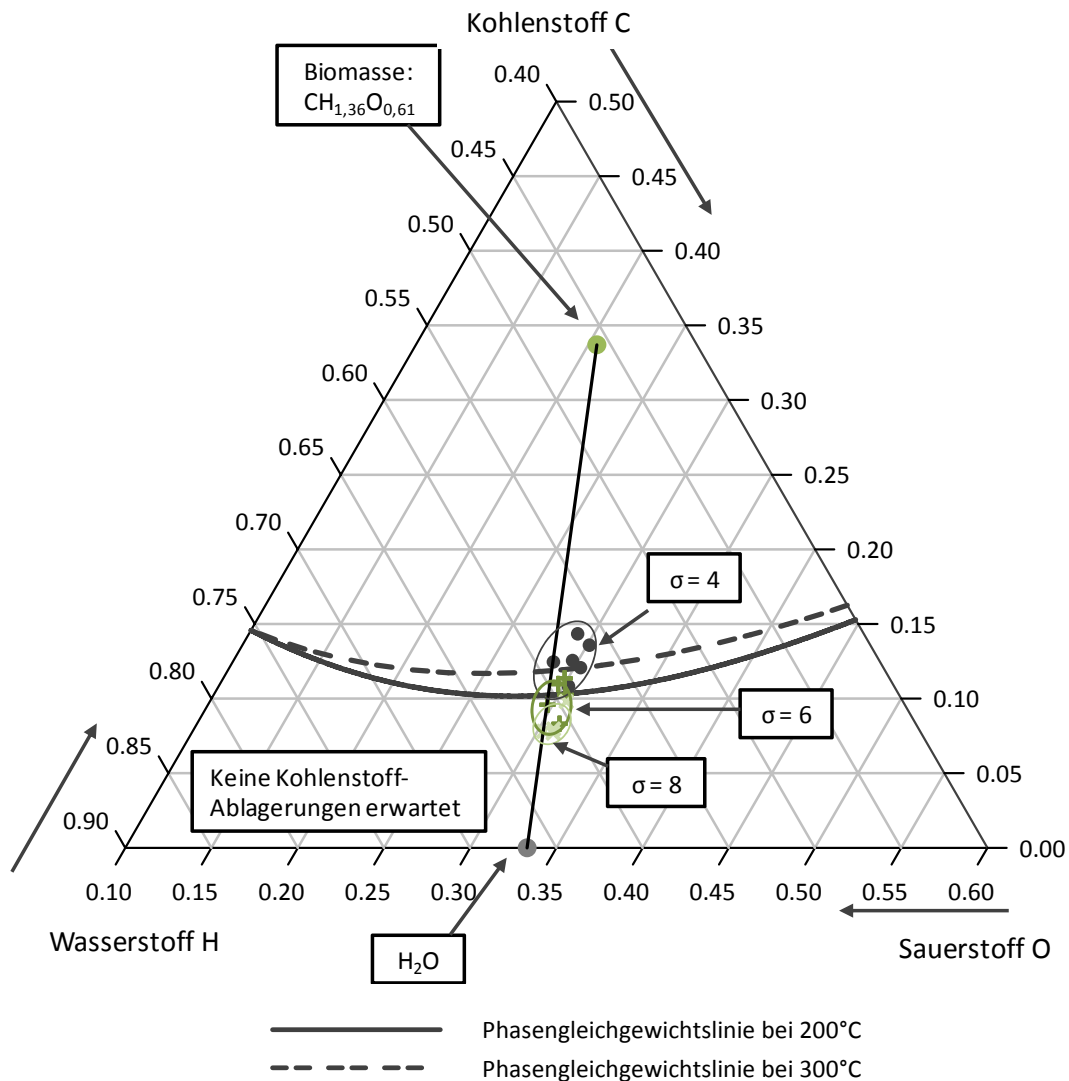
In Abbildung 7-7 werden zudem die Fitkurven der aufgenommenen Datenpunkte mit Simulationen verglichen, welche mit dem in Kapitel 6 beschriebenen Vergasermodell generiert wurden. Bei der Modellierung wurde von einem vollständigen Koksumsatz ( $\dot{Q}_{\text{Br}} = 1 \text{ kW}$  – vgl. Punkt „Einfluss der Brennstoffleistung“), sowie von einer Beschränkung des trockenen Methan-Anteils auf 5 Vol%, ausgegangen. Unterschiede zwischen Modellierung und Messwerten ergeben sich im Wesentlichen nur im Bereich von geringen Dampfzahlen für den CO- und  $\text{CO}_2$ -Anteil des Gases.

- Bewertung des Einflusses der Vergaserbetriebsbedingungen auf die Methanierung

Hinsichtlich der Bewertung des Einflusses der Vergaserbetriebsbedingungen auf die Methanierung stellt die Sicherstellung von Betriebsbedingungen, bei denen eine Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen am Katalysator gewährleistet ist, die größte Herausforderung dar. Kohlenstoffablagerungen können grundsätzlich über zwei Methoden verhindert werden.

Wird Wasserdampf zugegeben, verschiebt sich die molare CHO Zusammensetzung des Synthesegases, ausgehend von der CHO Zusammensetzung der Biomasse, über die in Abbildung 7-8 dargestellte Mischungslinie, hin zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Daraus ergibt sich die Möglichkeit die Synthesegaszusammensetzung so einzustellen, dass sich Kohlenstoffablagerungen vermeiden lassen. Um den dafür nötigen, minimalen Dampfüberschuss  $\sigma$  zu ermitteln, muss die CHO-Zusammensetzung des Synthesegases mit der Phasengleichgewichtsisotherme,

gültig für die Temperatur der Methanierung verglichen werden. Punkte oberhalb dieser Isotherme liegen in einem Bereich in dem im thermodynamischen Gleichgewicht Kohlenstoffablagerungen entstehen.

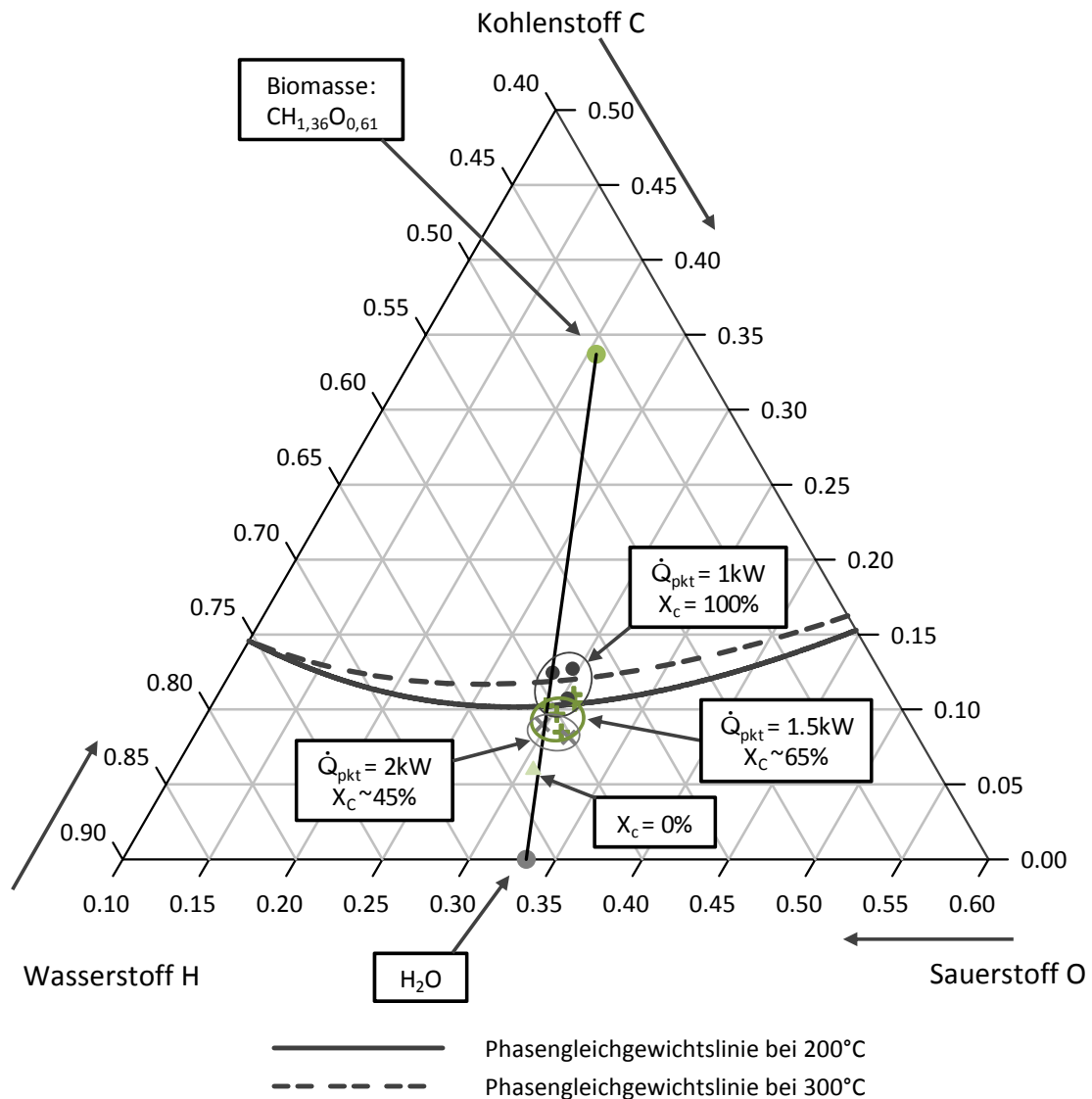


**Abbildung 7-8: Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  auf die Kohlenstoffablagerungstendenz am Methanierungskatalysator, dargestellt im Dreiecksdiagramm C-H-O**

Das in Abbildung 7-8 dargestellte Dreiecksdiagramm wurde mit denselben Daten aufgezeichnet, mit denen auch der Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  auf die Synthesegaszusammensetzung untersucht wurde. Die Daten wurden bei Reaktortemperaturen im Bereich zwischen 750°C und 800°C, bei einem Reaktionsdruck von 2 bar<sub>abs</sub>, sowie einer Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{\text{Br}}$  von 1 kW ermittelt. Es wurde kein CO<sub>2</sub> zugegeben und der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems  $\dot{m}_{\text{N}_2}$  mit 0.15 kg/h festgelegt. Wie bereits hergeleitet, kann bei einer Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{\text{Br}}$  von 1 kW von

einem annähernd vollständigen Koksumsatz ausgegangen werden. Wird ein vollständiger Koksumsatz erreicht, so ist um bei einer Methanierungstemperatur im Bereich von 250°C-300°C Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden, zumindest ein sechsfacher Dampfüberschuss ( $\sigma = 6$ ) vorzugeben.

Über die Veränderung der Brennstoffleistung und damit der Gasverweilzeit kann ebenfalls die molare CHO-Zusammensetzung des Synthesegases beeinflusst werden.



**Abbildung 7-9: Einfluss der Brennstoffleistung auf die Kohlenstoffablagerungstendenz am Methanierungskatalysator, dargestellt im Dreiecksdiagramm C-H-O**

Wie bereits bei den Untersuchungen zum Einfluss der Brennstoffleistung diskutiert, reduziert sich mit sinkender Verweilzeit der Koksumsatz. Dies führt dazu, dass sich aufgrund des im

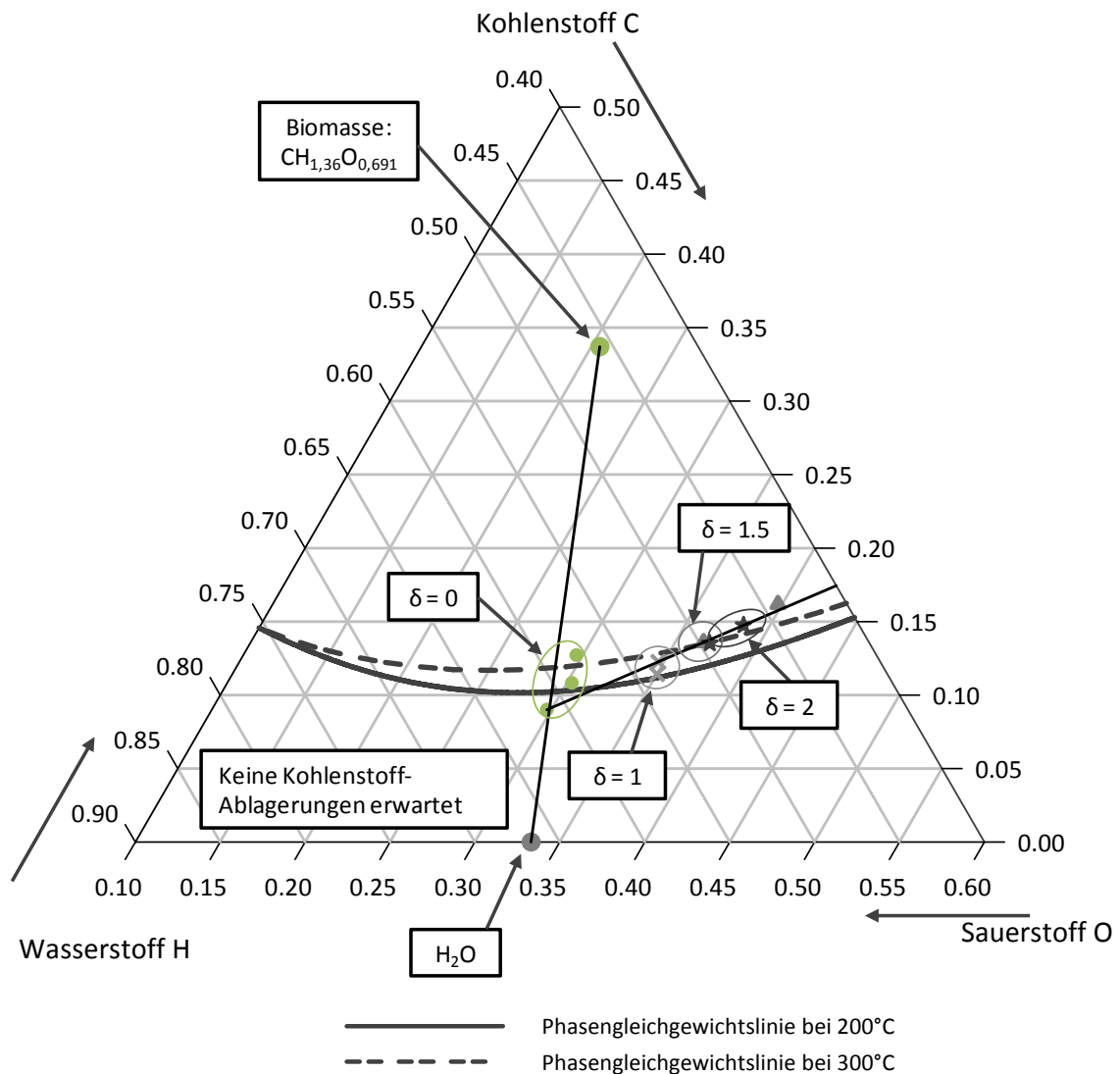
Reaktorgefäß verbleibenden Kohlenstoffs, die CHO Zusammensetzung des Synthesegases verändert. Anhand der Daten, die auch zur Untersuchung des Einfluss auf die Synthesegaszusammensetzung verwendet wurden, wird in Abbildung 7-9 der Einfluss der Brennstoffleistung auf die Tendenz, Kohlenstoffablagerungen am Methanierungskatalysator zu bilden, untersucht. Dabei wurde die Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  im Bereich zwischen 1 kW (vollständiger Koksumsatz) und 2 kW (Koksumsatz rund 45 %) variiert. Als Randbedingungen dienten eine Reaktortemperatur von 750°C, ein Reaktordruck von 2 bar<sub>abs</sub>, sowie eine Dampfzahl  $\sigma$  von 4. Es wurde kein CO<sub>2</sub> zugegeben und der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems  $\dot{m}_{N_2}$  mit 0.15 kg/h festgelegt. Mithilfe des in Kapitel 6 gezeigten Simulationsmodells wurde unter denselben Randbedingungen ein zusätzlicher Datenpunkt aufgenommen, bei dem ein Koksumsatz  $X_c$  von 0 % festgelegt wurde.

Mit sinkendem Koksumsatz verschiebt sich die CHO Zusammensetzung des Synthesegases, analog wie bei der Variation der Dampfzahl, ausgehend von der Biomassezusammensetzung hin zu H<sub>2</sub>O. Dadurch kann die minimale Dampfzahl, die zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen benötigt wird, bei unvollständigem Koksumsatz verringert werden. Bei einem Koksumsatz  $X_c$  im Bereich von 65%, kann bei einer Methanierungstemperatur im Bereich von 250°C - 300°C, eine Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen bereits mit einem vierfachen Dampfüberschuss ( $\sigma = 4$ ) erreicht werden. Dieser muss bei einem vollständigen Koksumsatz mindestens 6 betragen.

Ein vollständiger Umsatz der Edukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid, weitgehend unabhängig vom H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnis des Synthesegases, kann wie im Kapitel 6 erklärt, nur bei Verwendung von Katalysatoren erreicht werden, welche die Methanierungs- und Shiftreaktion parallel katalysieren. Wird ein Katalysator eingesetzt, welcher selektiv auf die Methanierungsreaktion arbeitet, muss ein stöchiometrisches H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnis von 3 vorgegeben werden.

Bei den hier betrachteten Datenpunkten kann das H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnis über die Veränderung des Drucks, der Temperatur sowie des Dampfüberschusses nur wenig beeinflusst werden. Das Verhältnis befindet sich aufgrund der hohen Dampfzahl ( $\sigma = 4$ ) im Bereich von 3,5 und ist somit im Bezug auf die Methanierungsreaktion überstöchiometrisch. Mit steigender Brennstoffleistung verschiebt sich, bei gleicher Dampfzahl, aufgrund des verringerten Koksumsatzes, das H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnis in Richtung des stöchiometrischen Punkts (vgl. Abbildung 7-9). Auch über eine Verringerung des Dampfüberschusses kann theoretisch ein stöchiometrisches H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnis eingestellt werden. In diesem Fall befindet sich die

CHO Zusammensetzung des Synthesegases im Bereich in dem im thermodynamischen Gleichgewicht Kohlenstoffablagerungen entstehen - vergleiche dazu Abbildung 7-8. Datenpunkte mit einer Dampfzahl  $< 4$  werden aus diesem Grund in dieser Arbeit nicht untersucht.



**Abbildung 7-10: Einfluss der  $\text{CO}_2$ -Zahl  $\delta$  auf die Kohlenstoffablagerungstendenz am Methanierungskatalysator, dargestellt im Dreiecksdiagramm C-H-O**

$\text{CO}_2$  als zusätzliches Vergasungsmedium, bietet die Möglichkeit in die Gaszusammensetzung der Shift-Reaktion einzugreifen und damit das  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$ -Verhältnis des Gases einzustellen. Wird  $\text{CO}_2$  zugegeben, muss zur Aufbereitung des Gases ein größerer  $\text{CO}_2$ -Volumenstrom aus dem Roh-SNG abgetrennt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses von  $\text{CO}_2$  wurde die Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{\text{Br}}$  mit 1 kW festgelegt, der Reaktionsdruck mit 2 bar<sub>abs</sub>, die Dampfzahl  $\sigma$  mit 4 eingestellt, sowie die Reaktortemperatur bei 750°C festgehalten. Die Spülung des Brennstoffsystems erfolgte, analog zu den Versuchen zuvor, mit einem Stickstoffstrom  $\dot{m}_{\text{N}_2}$  von 0.15 kg/h.

Durch den erhöhten Kohlenstoffanteil verschiebt sich, wie in Abbildung 7-10 dargestellt, die CHO Zusammensetzung des Synthesegases entlang der Mischungsgeraden mit  $\text{CO}_2$ . Dies führt dazu, dass sich die Gaszusammensetzung bereits bei Vorgabe von geringen  $\text{CO}_2$ -Zahlen im Bereich des kohlenstoffablagernden Gebiets befindet. Für eine Methanierung bei solchen Betriebsbedingungen muss ein für Kohlenstoffablagerungen regenerierbarer Katalysator verwendet werden.

### 7.1.2 Einfluss der Vergasungsparameter auf den Teergehalt

Die Vergasungsparameter beeinflussen neben der Synthesegaszusammensetzung auch die Teerbeladung des Synthesegases. In der in Abbildung 7-11 dargestellten Sensitivitätsanalyse, wird der Einfluss der Vergasungsparameter Druck, Temperatur und Dampfzahl gezeigt. Die Untersuchungen gehen dabei von einem Referenzpunkt ( $t_{\text{reak}} = 750^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{reak}} = 2 \text{ bar}_{\text{abs}}$ ,  $\sigma = 4$ ,  $\dot{Q}_{\text{Br}} = 1.5 \text{ kW}$ ) aus, bei dem die mittlere, gravimetrisch ermittelte Teerbeladung  $10,4 \text{ g/Nm}^3$  beträgt.

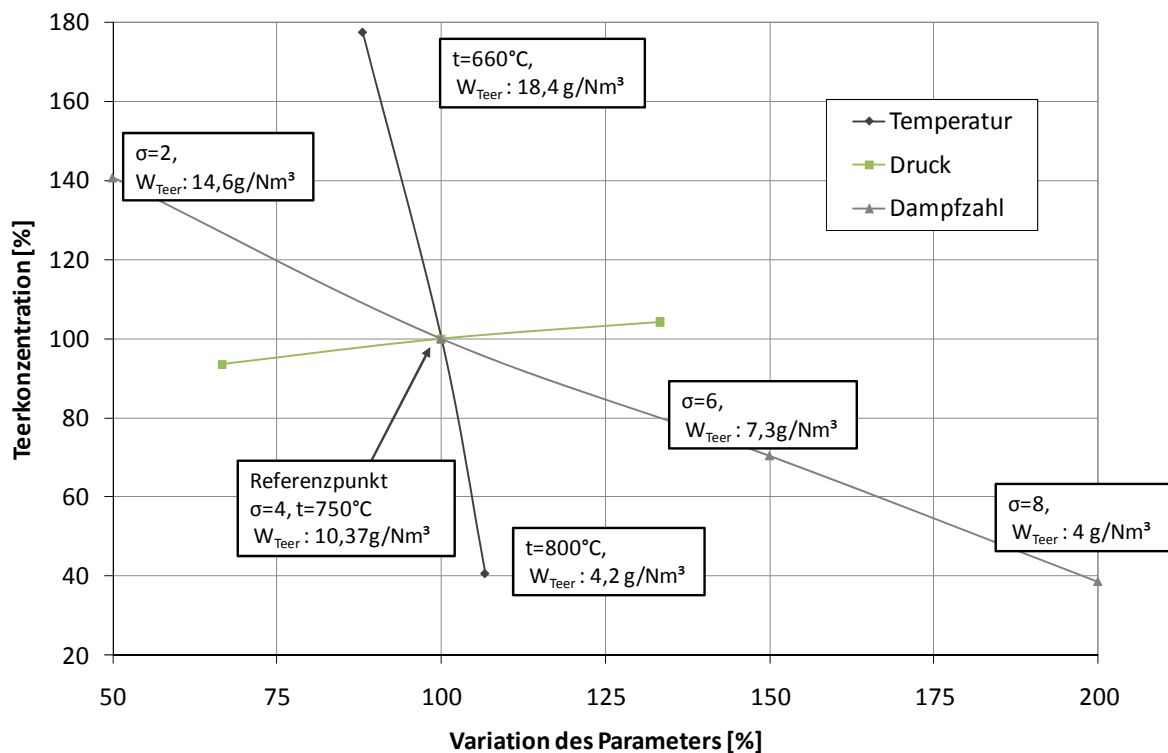


Abbildung 7-11: Abhängigkeit der Teerbeladung von den Vergasungsbedingungen  $t$ ,  $p$  und  $\sigma$



- Einfluss des Reaktordrucks

Aufgrund der steigenden Gasverweilzeit ist bei einem Erhöhen des Drucks eine Verringerung der Teerbeladung zu erwarten [93], da sich bei konstanter Teerumsetzungsgeschwindigkeit die Wahrscheinlichkeit der Umsetzung erhöht. Dieser Effekt ist nicht festzustellen (vgl. Abbildung 7-11). Ein möglicher Grund dafür liegt im geringen Bereich, in dem der Reaktordrucks variiert wurde ( $p_{\text{reak}} = 2 \text{ bar}_{\text{abs}} - 3 \text{ bar}_{\text{abs}}$ ). Valin et al. stellen im Druckbereich zwischen 2 und 10 bar ebenfalls keine signifikante Beeinflussung der Teerbeladung fest [91].

- Einfluss der Reaktortemperatur:

Steigende Reaktionstemperaturen führen zu einer Verringerung der Teerbeladung des Synthesegases. In Abbildung 7-11 ist zu erkennen, dass ein Temperaturanstieg von 50°C zu einer Reduktion der gravimetrischen Teerbeladung um rund 60% führt. Ähnliche Ergebnisse werden von Karellas [35] gezeigt. Die Verringerung der Teerbeladung mit steigender Reaktionstemperatur begründet sich mit der, mit steigender Temperatur zunehmenden Geschwindigkeit der internen Teerumsetzung.

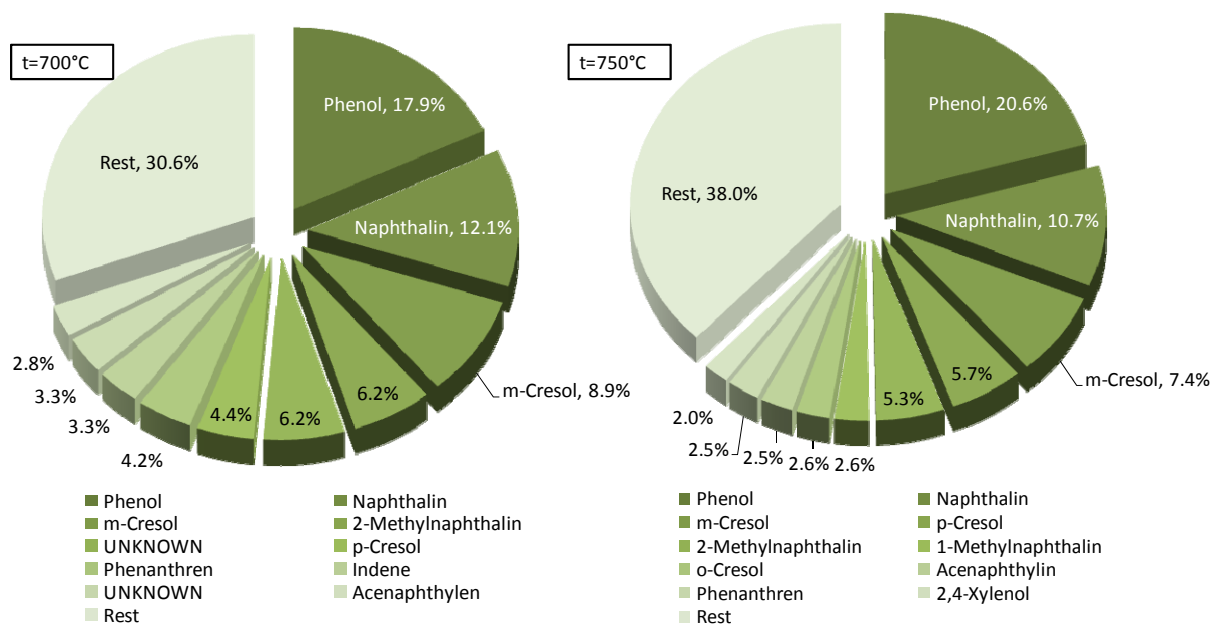


Abbildung 7-12: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Teerzusammensetzung

Vergleicht man die in Abbildung 7-12 dargestellten Teerzusammensetzungen, kann man durch die Temperaturerhöhung keine Rekombination der hauptsächlich vorhandenen sekundären Teerbestandteile hin zu tertiären Teeren, feststellen. Karellas [35] erwähnt, dass bei der Wasserdampfvergasung bevorzugt sekundäre Teere entstehen und begründet

dies mit der Dissoziation des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls in H-, O- und OH- Radikale, welche durch Oxidation und Hydrierung die tertiären polyaromatische Teere in kleinere, sekundäre Teerbestandteile spalten.

Vergleicht man die in Abbildung 7-12 dargestellte Teerzusammensetzung mit den Teerspezies, die im Gas der allothermen Wirbelschichtanlage Güssing gemessen wurden [94], so fällt auf, dass in Güssing die sekundäre Teerbestandteil Phenol nicht festgestellt wird, bei der hier beschriebenen Anlage jedoch Phenol die dominierende Spezies darstellt. Wolfesberger [95] beschreibt, dass die Phenolentstehung stark temperaturabhängig ist. Bei den in Güssing vorgegebenen Vergasungsbedingungen (Dampfzahl  $\sigma \sim 1$ ; vgl. Tabelle 7-3 [96]) wird laut [95] ab Temperaturen größer  $850^\circ\text{C}$  eine Phenolentstehung unterbunden sowie gleichzeitig ein Anstieg von tertiären Teerbestandteilen festgestellt. Schweiger [23] untersucht unter anderem die katalytische Teerumsetzung anhand des Synthesegases verschiedener Vergasertechnologien. Beim Test an der Wirbelschichtvergasungsanlage der TU-Delft, welche mit hohen Wasserdampfüberschüssen betrieben wird, konnte bei Temperaturen von rund  $800^\circ\text{C}$  [97] neben Naphthalin, Phenol als Hauptteerbestandteil festgestellt werden. Dies legt nahe, dass neben dem Wasserdampfüberschuss bzw. der von Karellas beschriebenen Wasserdampf-Dissoziation, die Reaktionstemperatur entscheidenden Einfluss auf die Entstehung von sekundären bzw. tertiären Teeren ausübt.

- Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$

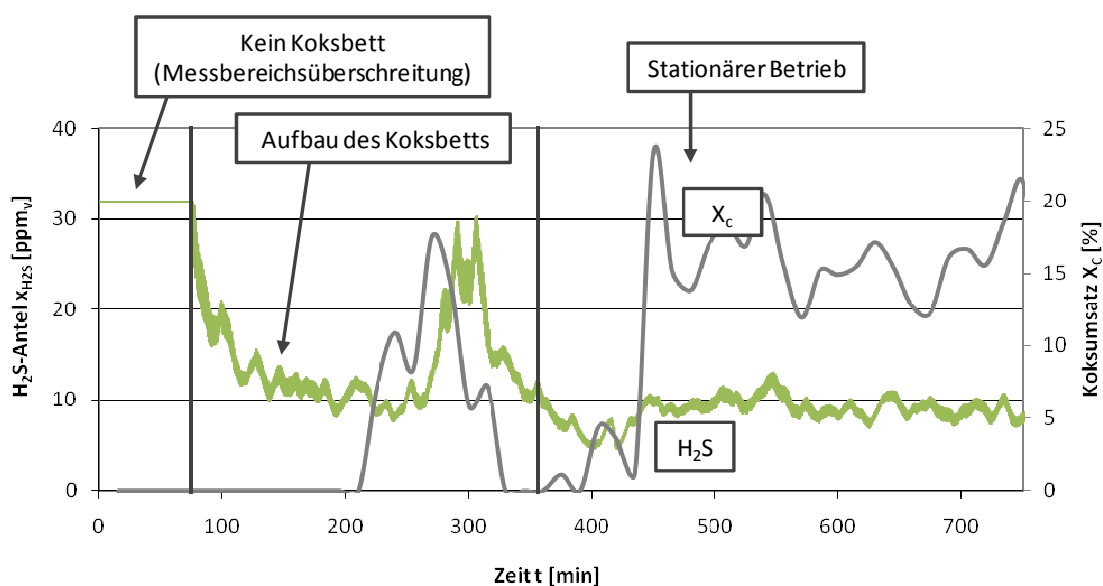
Neben der Reaktionstemperatur, beeinflusst der zugeführte Wasserdampf die Teerbelastung des Synthesegases. Wie in Abbildung 7-11 zu erkennen ist, führt eine Vergrößerung der Dampfzahl  $\sigma$  um 50% zu einer Verringerung der Teerbelastung um rund 60%. Ähnliche Ergebnisse werden auch von Karellas [35] gezeigt. Eine Begründung für die bevorzugte Teerumsetzung bei hohen Wasserdampfpartialdrücken liefert der Reaktionsmechanismus: Die in-situ Teerumsetzung in Wirbelschichtreaktoren ist ein adsorptiver Vorgang. Rostrup-Nielsen [72] erklärt, dass mit erhöhtem Wasserdampfpartialdruck mehr Wassermoleküle an Bettmaterialpartikeln adsorbiert werden und so mit den Teermolekülen reagieren können. Dadurch kommt es zu einer Vergrößerung der Teerumsetzungsgeschwindigkeit und somit zu einer geringeren Teerbelastung.

### 7.1.3 Einfluss des Restkoksbedts auf den Anteil an Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) im Synthesegas

Im stationären Anlagenbetrieb wird im Synthesegas ein Schwefelwasserstoffanteil im Bereich von 10 ppm<sub>v</sub> gemessen. Im Vergleich zum an der allothermen Wirbelschichtvergasungsanlage in Güssing ermittelten  $H_2S$ -Anteil von 200 mg/Nm<sup>3</sup>, bzw. 300 ppm<sub>v</sub> [98], erscheint dieser Wert sehr niedrig.

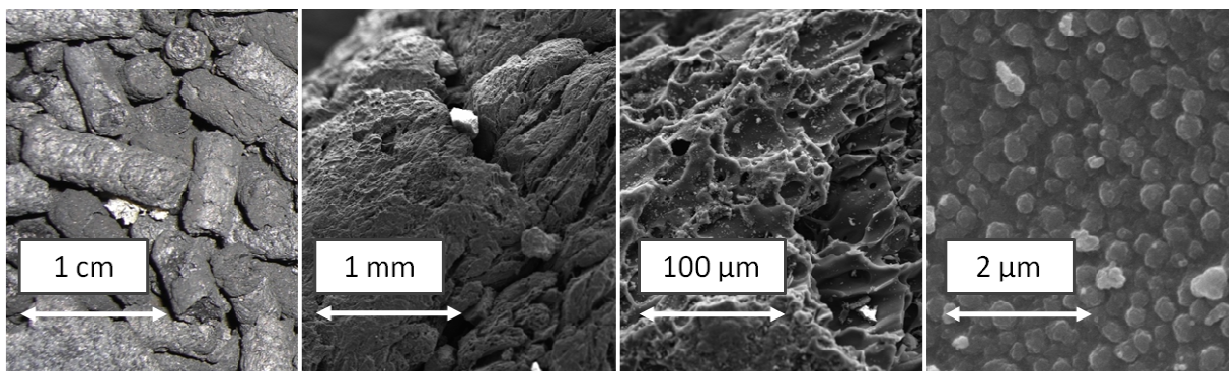
Vor der  $H_2S$ -Messung findet, wie unter Punkt 5.3 erklärt, eine Reinigung des Synthesegases statt, bei der in einer Waschflaschenkaskade Isopropanol bzw. Wasser vorgelegt wird (vgl. Abbildung 5-15). Die geringe Löslichkeit von  $H_2S$  in Wasser ist bekannt (bei 10°C und 1000 hPa;  $c_L = 6,72$  g/l; [99]) auch im unpolaren, organischen Lösungsmittel wird  $H_2S$  nur schlecht absorbiert [100]. Um den Einfluss der Gasaufbereitung auszuschließen, wurde das Gas vor und nach der Waschflaschenkaskade analysiert. Dabei wurde an beiden Messstellen die selbe  $H_2S$ -Konzentration festgestellt. Systematische Messfehler aufgrund der verwendeten Messmethode, sind daher als gering zu bewerten. Neben der Beprobung mit dem MONOCOLOR 1N Analysator wird der Messwert an der selben Messstelle stichprobenartig mittels Dräger Röhrchen Methode überprüft. Unregelmäßigkeiten wurden nicht festgestellt, beide Methoden liefern übereinstimmende Messwerte.

Der geringe  $H_2S$ -Wert steht im Zusammenhang mit dem im Reaktor vorhandenen Restkoksbedt. Nachdem im Zuge von Wartungsarbeiten der gesamte Koks aus Filter und Reaktor entnommen wurde, konnte der in Abbildung 7-13 dargestellte  $H_2S$ -Verlauf aufgezeichnet werden.



**Abbildung 7-13: Abnahme des  $H_2S$ -Anteils beim Aufbau des Restkoksbedts**

Zu Beginn des Vergasungsprozesses befindet sich kein Restkoks im Reaktor, der maximale Messbereich des H<sub>2</sub>S-Analysators wird überschritten. Während sich ein Restkoksbett im Reaktor aufbaut, beginnt der H<sub>2</sub>S-Anteil im Synthesegas abzunehmen. Erst nachdem sich, nach einer Betriebszeit von einigen Stunden eine ausreichende Koksmenge angesammelt hat, werden keine Konzentrationsspitzen mehr gemessen - ein gleichmäßiger H<sub>2</sub>S-Anteil von rund 10 ppm<sub>v</sub> stellt sich ein. Der Aufbau des Koksbetts ist am Koksumsatz ersichtlich. Zu Beginn der Messung ist dieser gering, der gesamte Koksanteil der Biomasse verbleibt im Reaktor. Im stationären Betrieb beträgt der Koksumsatz rund 20%, dies entspricht dem Wert bei einer Brennstoffleistung von 2kW (vgl. Abbildung 7-5).



**Abbildung 7-14: Struktur des Restkoksbetts**

Die gemessenen Werte führen zu dem Schluss, dass mit Hilfe des Restkoks eine Reduktion der H<sub>2</sub>S-Konzentration und damit zu eine Grobentschwefelung erreicht werden kann. Zudem kann aus dem Überschreiten des Messbereichs des H<sub>2</sub>S-Analysators zu Beginn der Messung darauf geschlossen werden, dass der niedrige H<sub>2</sub>S-Anteil im stationären Betrieb nicht von der Schwefel-Adsorption an nickelhaltigen Rohleitungen bzw. an der Filterkerze, bestimmt wird.

Eine Oberflächenanalyse nach der 6-Punkt - BET (Brunauer, Emmet, Teller) - Methode erbrachte für den untersuchen Koks (vgl. Abbildung 7-14) einen Wert für die spezifische Oberfläche von 677 g/m<sup>2</sup>, der auf eine Aktivierung des Restkoks schließen lässt.

Cal et al untersuchen die Hochtemperatur H<sub>2</sub>S-Adsorption an aktivierten Weichkohlen. Zur Aktivierung werden verschiedene Mechanismen getestet [101], wobei sich bei Wasserdampfaktivierung eine BET-Oberfläche von 600 g/m<sup>2</sup>, erreichen lässt. Ein Rohgas aus der Kohlevergasung mit einer H<sub>2</sub>S-Konzentration von 50000 ppm<sub>v</sub> wird bei Temperaturen zwischen 400°C und 600°C und Drücken im Bereich von 1 – 10 atm, entschwefelt. Ein Temperatureinfluss lässt sich nicht festzustellen, mit steigendem Druck kommt es jedoch zu

einer verbesserten Adsorption [102]. Bei Durchbruchzeiten im Bereich von 20 – 70 min. werden Endreinheiten von rund 10 ppm<sub>v</sub> erreicht. Die Adsorption von H<sub>2</sub>S an der aktivierten Kohle verläuft nach folgenden Reaktionsgleichungen [101], [102]:



### 7.1.4 Auf die Methanierung abgestimmte Vergasungsbedingungen

Zur Untersuchung der katalytischen Methanierung wird ein Referenz-Vergasungspunkt mit den in Tabelle 7-5 gezeigten Betriebsbedingungen gewählt. Der Betriebspunkt erweist sich in Bezug auf einen stabilen Vergasungsbetrieb sowie auf die Gaszusammensetzung als für Langzeitversuche geeignet.

Tabelle 7-5: Vergasungsparameter abgestimmt für die Methanierung

Temperatur	Brennstoffleistung	Dampfzahl	CO <sub>2</sub> -Zahl	$\dot{m}_{\text{N}_2}$	Druck
$t_{\text{Reak}} [^\circ\text{C}]$	$\dot{Q}_{\text{Br}} [\text{kW}]$	$\sigma [-]$	$\delta [-]$	$[\text{kg/h}]$	$p_{\text{reak}} [\text{bar}_{\text{abs}}]$
750	1,5	4	0	0,15	2

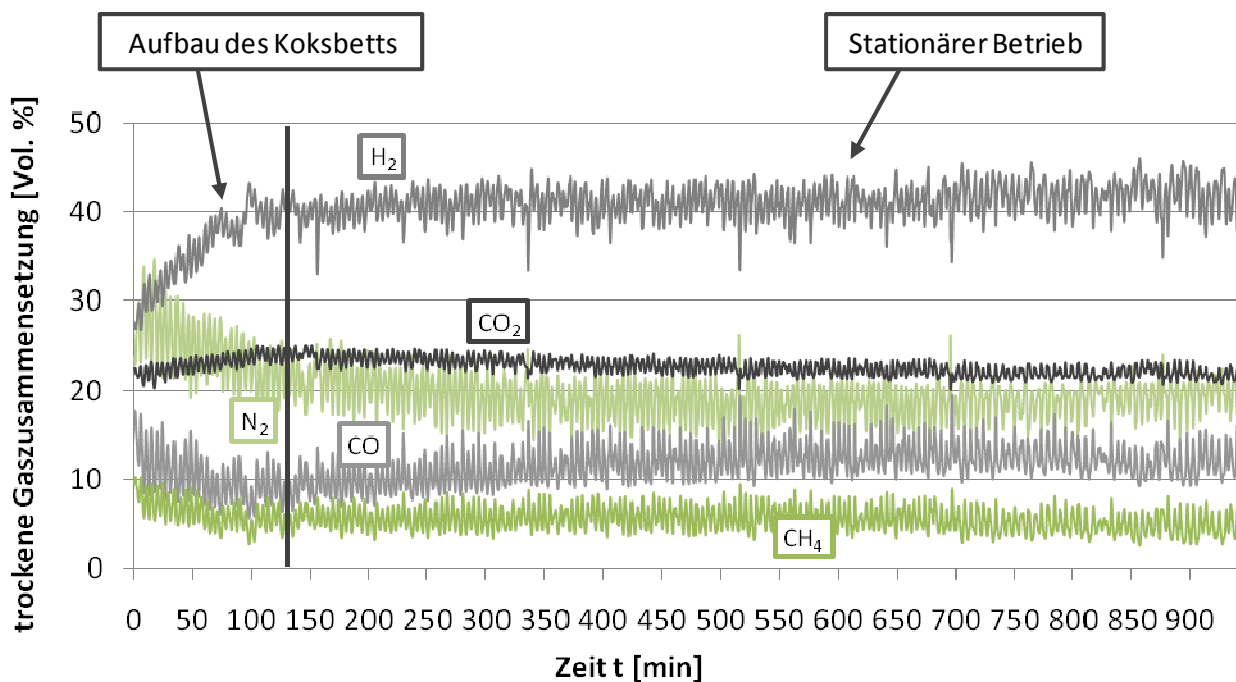


Abbildung 7-15: Langzeitversuch bei auf die Methanierung abgestimmten Vergasungsbedingungen

In Abbildung 7-15 ist die trockene Gaszusammensetzung bei einem Langzeitversuch dargestellt. Die Vergasungsanlage wurde mit den in Tabelle 7-5 gezeigten Vergasungsparametern betrieben. Bei Versuchsbeginn wird eine deutlich geringere Wasserstoffausbeute festgestellt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass zu Beginn des Versuchs kein Restkoks im Reaktor vorhanden ist. Nach dem Aufbau des Koksbetts entsteht über die heterogene Wassergasreaktion (Gleichung 4-4) vermehrt CO und H<sub>2</sub>, wobei das CO über die Shiftreaktion (Gleichung 4-10) zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> weiterreagiert [22].

Im stationären Betrieb wurde in einem rund 17-stündigen Versuch ein Synthesegas mit einer mittleren Gaszusammensetzung nach Tabelle 7-6 erzeugt. Das Gas ist überstöchiometrisch in Bezug auf die Methanierungsreaktion.

**Tabelle 7-6: Gaszusammensetzung im Referenzpunkt**

Gas	Gaszusammensetzung [Vol.%]	
	Trocken	Feucht
x <sub>N2</sub>	19,9	12,97
x <sub>CO2</sub>	22,5	14,66
x <sub>CO</sub>	11,46	7,47
x <sub>CH4</sub>	5,56	3,62
x <sub>H2</sub>	40,58	26,45
x <sub>H2O</sub>	-	34,81
H <sub>2</sub> /CO	~3,5	
Syngasvolumenstrom	~0,96 [m <sup>3</sup> /h]	
Teergehalt	~10,4 [g/m <sup>3</sup> N]	
H <sub>2</sub> S	~8 [ppm]	
Koksumsatz	75%	

Bei einem Koksumsatz von 75 % (Gleichung 7-6), entsteht mit einer Brennstoffleistung von 1.5 kW bei einem Restkoksanteil („fixed carbon“) von 26 % (Tabelle 5-1), ein Restkoksmassenstrom  $\dot{m}_{\text{Koks}}$  von 0.02 kg/h.

$$\dot{m}_{\text{Koks}} = (1 - X_c) \cdot \frac{\dot{Q}_{\text{Br}}}{H_u} \cdot FC = (1 - 0.75) \cdot \frac{1,5 \text{ kW}}{5,041 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}}} \cdot 0,263 \frac{\text{kg}_{\text{Koks}}}{\text{kg}_{\text{Br}}} = 0.019 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

7-9

Die messtechnisch ermittelte Dichte des Restkoks liegt im Bereich von 0.14 kg/l. Aufgrund des Freeboardvolumens von 9 l sowie des Filtervolumens von 28 l, wird die Anlage nach einer Versuchsdauer von ca. 272 Stunden mit Koks vollgelaufen sein.

$$\dot{V}_{\text{Koks}} = \frac{\dot{m}_{\text{Koks}}}{\rho_{\text{Koks}}} = \frac{0,019 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{0,14 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} = 0,136 \text{ l/h} \quad \text{7-10}$$

$$\tau_{\text{max}} = \frac{V_{\text{Freeb}} + V_{\text{Filter}}}{\dot{V}_{\text{Koks}}} = \frac{9 \text{ l} + 28 \text{ l}}{0,136 \frac{\text{l}}{\text{h}}} = 272,6 \text{ h} \quad \text{7-11}$$

Durch den Betrieb mit einer Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{\text{Br}} = 1.5 \text{ kW}$  kann bei einer Dampfzahl  $\sigma$  von 4 ein Betrieb außerhalb des kohlenstoffgefährdenden Bereichs erreicht werden (vgl. Abbildung 7-16).

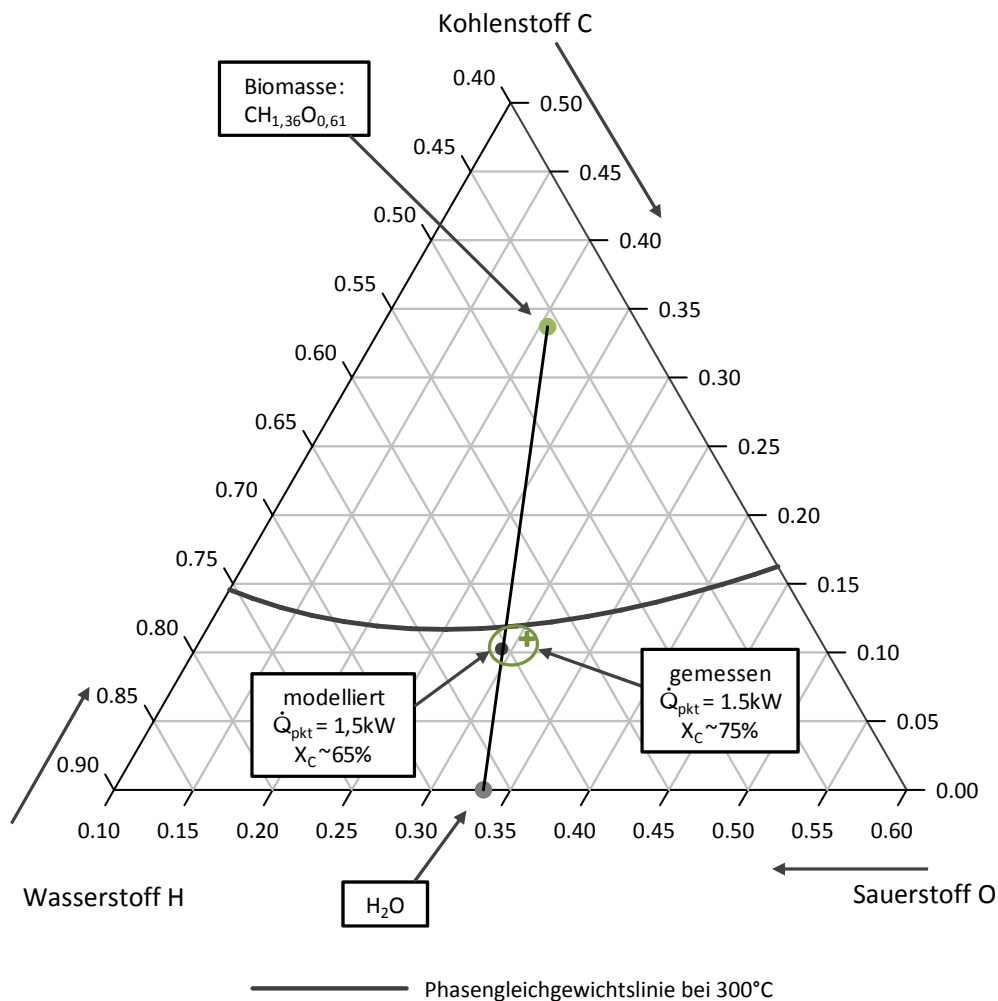


Abbildung 7-16: CHO-Zusammensetzung des Synthesegases im für die Methanierung abgestimmten Punkt

Wie unter Punkt „Einfluss der Brennstoffleistung“ gezeigt, bewegt sich der Koksumsatz bei einer Brennstoffleistung von 1.5 kW im Bereich zwischen 40 % und 75 %. Im hier gezeigten Punkt beträgt der mittlere Koksumsatz 75% und ist somit für die gewählte Brennstoffleistung als obere Grenze zu sehen.

Trotz des Betriebs außerhalb des kohlenstoffgefährdeten Bereichs muss aus kinetischen Gründen überprüft werden, ob es bei diesen Betriebsbedingungen beim Prozess der Methanierung aufgrund des Teers zur Entstehung von Kohlenstoffablagerungen kommt (vergleiche dazu Kapitel 7.3).

- Schwankungen in der Gaszusammensetzung

Wie in Abbildung 7-15 zu erkennen ist, kommt es im Vergasungsbetrieb zu Schwankungen der Gaszusammensetzung mit einer von der Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  abhängigen Periodendauer. Bei einer Leistung von 1.5 kW beträgt sie rund 6 min. Als Grund für die schwankende Gaszusammensetzung wurde ein unregelmäßiger Brennstoffeintrag festgestellt.

Gelangt mehr Brennstoff in die Wirbelschicht, so wird über das Ausgasen der flüchtigen Bestandteile der Biomasse ein größerer Synthesegasmassenstrom freigesetzt. Dies führt wie in Abbildung 7-17 dargestellt, bei einem konstanten Stickstoffmassenstrom zu einem sinkenden Stickstoffanteil im Gas. Analog dazu nimmt auch der Wasseranteil des Gases, einen konstanten Wassermassenstrom vorausgesetzt, ein Minimum an. Gelangt hingegen weniger Brennstoff in die Wirbelschicht, so steigt aufgrund des geringeren Synthesegasvolumenstroms der Stickstoff- und Wasseranteil im Gas an. Der Anteil an CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> im Gas nimmt ein Minimum an, der Wasserstoffanteil hingegen ein Maximum. Dies begründet sich darin, dass in diesem Fall jener Anteil am Synthesegas, der aus der Umsetzung des Restkokes resultiert, stärker ausgeprägt ist, als im Fall mit großem Brennstoffeintrag im dem sich das Synthesegas zu einem größeren Teil aus den flüchtigen Anteilen der Biomasse zusammensetzt.

Auch die Teerbeladung verändert sich mit den Schwankungen des Brennstoffeintrags. Gelangt mehr Brennstoff in die Wirbelschicht verringert sich die Verdünnung des Gases mit dem zugeführten Spülstickstoff. Zudem befinden sich mehr Gaskomponenten die aus den flüchtigen Bestandteilen der Biomasse resultieren (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) im Gas. In den in Abbildung 7-17 dargestellten SPA-Teermessungen erkennt man, dass die Teerbeladung sinkender Stickstoffverdünnung und höheren Pyrolysegasanteilen, zunimmt. Es kann festgestellt



werden, dass die über SPA festgestellte Teerbelastung mit dem  $\text{CH}_4$ -Anteil im Gas korreliert und für den untersuchten Referenzfall Werte im Bereich zwischen  $5 \text{ g/Nm}^3$  und  $10 \text{ g/Nm}^3$  einnimmt.

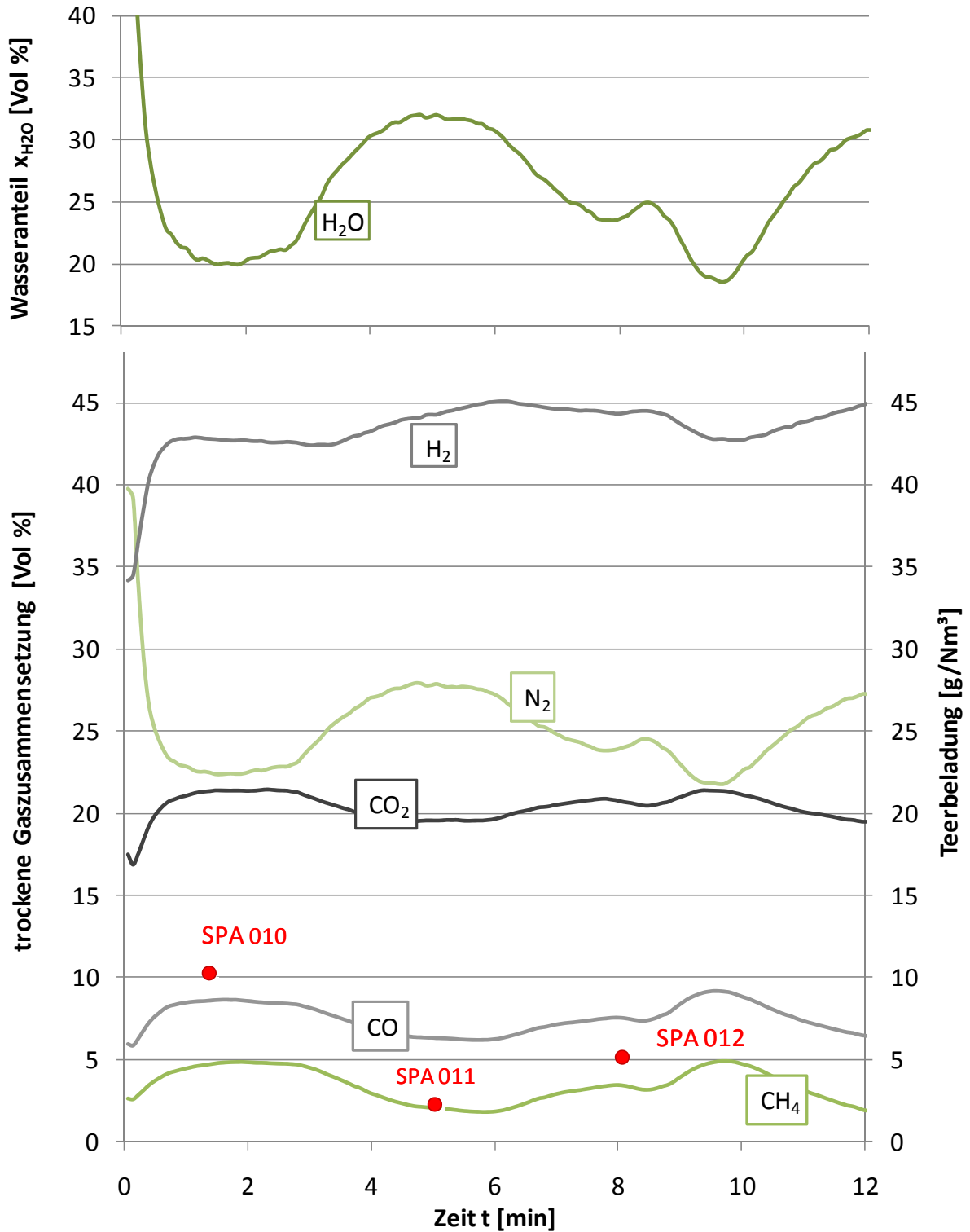


Abbildung 7-17: Schwankungen der Synthesegaszusammensetzung

## 7.2. Untersuchung der Methanierung von sauberen Synthesegasen

Die Untersuchung sauberer Synthesegase dient der Charakterisierung der Methansynthese im polytrop betriebenen Festbestreaktor. Aufgrund der Exothermie sowohl der Methanierungs- als auch der Shiftreaktion kommt es, wie in Abbildung 7-18 gezeigt, zur Ausbildung eines charakteristischen axialen Temperaturprofils. Das gezeigte Temperaturprofil wurde mit einem Gas aufgenommen, welches die in Tabelle 7-6 gezeigte Referenz-Gaszusammensetzung sowie den Referenzvolumenstrom aufweist und somit dem Gas bei einem Vergaserbetriebspunkt mit  $\sigma = 4$  bei einer Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  von 1.5 kW, entspricht. Die Betriebsbedingungen des Methanierungsreaktors in diesem Referenzpunkt, werden in Tabelle 7-7 dargestellt. Wie erwähnt wurde ein, mit der in Abbildung 5-1 abgebildeten Gasregelstrecke vorgemischtes, nicht-verunreinigtes Synthesegas eingesetzt. Alle abgebildeten Temperaturprofile sind über einer skalierten Reaktorlänge aufgetragen, die tatsächliche Lage des Messpunkts wird dabei auf die Gesamtlänge des Reaktors bezogen.

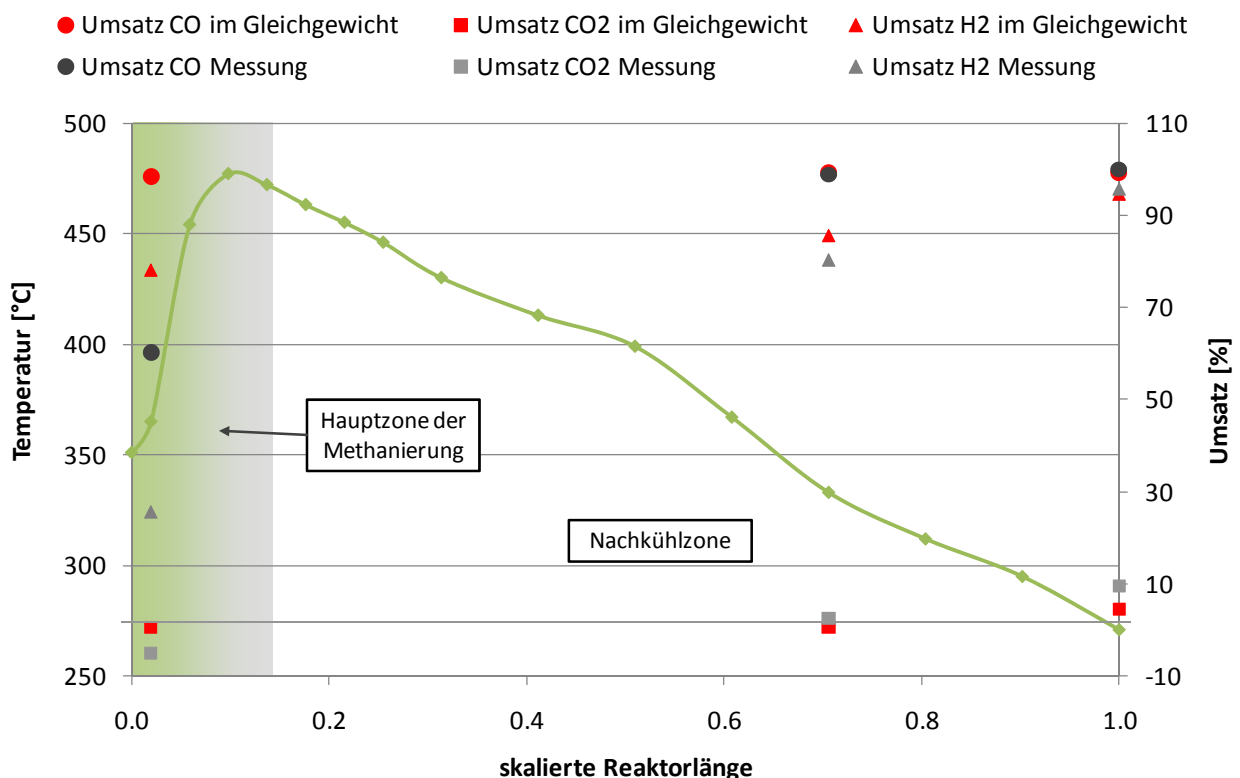


Abbildung 7-18: axiales Temperaturprofil im Referenzpunkt; Einsatz von sauberem Synthesegas

Betrachtet man Abbildung 7-18, erkennt man einen durch die Reaktionsenthalpie der Methansynthese hervorgerufenen, schnellen Temperaturanstieg direkt nach dem Reaktoreintritt. In dieser Hauptmethanierungszone verschiebt sich aufgrund der

Temperaturerhöhung die Gleichgewichtszusammensetzung in Richtung der Reaktions-Edukte, wodurch eine adiabate Maximaltemperatur nicht überschritten werden kann. Diese beträgt wie in Tabelle 7-7 dargestellt, im hier gezeigten Referenzpunkt 510°C. Die gemessene Maximaltemperatur liegt mit 477°C nur wenig unter dem adiabaten Wert und zeigt, dass im Bereich der Hauptzone der Methanierung nur wenig Wärme abgeführt werden kann.

**Tabelle 7-7: Polytrope Reaktionsführung im Referenzpunkt im Vergleich mit adiabaten Bedingungen**

		<b>Polytrope Reaktionsführung</b>	<b>Adiabate Reaktionsführung</b>
		<b>(gemessen)</b>	<b>(simuliert)</b>
$t_{\text{Eintritt}}$	[°C]	350	350
$t_{\text{Austritt}}$		270	510
$t_{\text{Max}}$	[°C]	477	510
$\dot{V}_{\text{KL}}$	[m <sup>3</sup> /h]	6,25	-
GHSV	[h <sup>-1</sup> ]	~3200	-
L/D	[-]	19,5	-
Kat		TUG <sub>1</sub>	

Im Bereich der Nachkühlzone wird durch die eingebrachte Kühlluft Wärme abgeführt, wodurch die Temperatur absinkt. Dadurch kommt es erneut zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts – diesmal in Richtung der Reaktionsprodukte.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Wärmeabfuhr aus der Katalysatorschüttung an die Umgebung maßgeblich vom inneren Wärmeübergang zwischen dem Rand der Schüttung und der Reaktorwand abhängt. In [87] erklärt Pramstaller, dass dieser innere Wärmeübergang hauptsächlich von der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung abhängt, die wiederum, von der Schüttungsporosität bestimmt wird. Die Porosität von Schüttungen nimmt nun im Bereich der Randzone zu, was bedeutet, dass diese Rand-Porosität die aus dem Reaktor abgeführte Wärmemenge bestimmt. Betrachtet man nun die geringe Abweichung der gemessenen Maximaltemperatur von der adiabaten Reaktionstemperatur in der Hauptzone der Methanierung, so erkennt man, dass aufgrund des schlechten Wärmeübergangs die große Menge an Reaktionswärme nicht abgeführt werden kann. In der Nachkühlzone wird pro Längeneinheit weniger Reaktionswärme frei, eine Beeinflussung der Reaktionstemperatur über die externe Kühlung wird möglich.

In Abbildung 7-18 ist neben dem axialen Temperaturprofil, der Umsatz der reaktiven Gase CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, berechnet nach Gleichung 7-12 bis 7-14, über die Reaktorlänge

aufgetragen. Am Reaktor sind drei Messstellen vorhanden. Messstelle 1 befindet sich innerhalb des Reaktors im adiabaten Bereich der Hauptmethanierzone. In diesem Bereich werden geringere Umsätze gemessen, als im thermodynamischen Gleichgewicht der betreffenden Temperatur möglich wäre. Die Messstellen 2 und 3 befinden sich innerhalb des Reaktors im Bereich der Nachkühlzone. An beiden Stellen kann eine Übereinstimmung der gemessenen Umsätze mit den Umsätzen im Gleichgewicht festgestellt werden. Es wird eine in Bezug auf die Methanierungsreaktion, überstöchiometrische Gaszusammensetzung eingesetzt. Wie am CO<sub>2</sub>-Umsatz zu erkennen, findet bei einem vollständigen Wasserstoffumsatz, über die rückwärts ablaufende Shiftreaktion eine CO<sub>2</sub> Rückkonvertierung in CO statt. Der Wasserstoff-Umsatz ist somit nurmehr von der Reaktionstemperatur abhängig – vergleiche Abbildung 7-20.

$$X_{\text{CO}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_{\text{SynGas}}} - \dot{n}_{\text{CO}_{\text{Roh-SNG}}}}{\dot{n}_{\text{CO}_{\text{SynGas}}}} \quad 7-12$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2 \text{ SynGas}} - \dot{n}_{\text{CO}_2 \text{ Roh-SNG}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2 \text{ SynGas}}} \quad 7-13$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2 \text{ SynGas}} - \dot{n}_{\text{H}_2 \text{ Roh-SNG}}}{\dot{n}_{\text{H}_2 \text{ SynGas}}} \quad 7-14$$

Aus den Messwerten geht hervor, dass der Eduktgas-Umsatz im Bereich der Hauptmethanierzone von der Reaktionskinetik bestimmt wird. Die Gasverweilzeit reicht nicht aus, um das Gas soweit umzusetzen, wie thermodynamisch möglich ist. In der Nachkühlzone ist die Gasverweilzeit ausreichend groß, es wird das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Der Eduktgas-Umsatz ist in diesem Bereich von der Reaktionstemperatur bestimmt und wird demnach von der über Kühlung an die Umgebung abgeführten Wärmemenge, limitiert. Daraus ergibt sich, dass auch die Gaszusammensetzung des Roh-SNG über die Temperatur am Ende der Katalysatorschüttung vorgegeben wird.

### 7.2.3 Einfluss der Methanierungsbedingungen auf Temperaturprofil und Gaszusammensetzung

Neben dem Kühlluftvolumenstrom hängt die axiale Dispersion sowie die daraus resultierende Roh-SNG Zusammensetzung, vor allem vom Wassergehalt des Synthesegases, von der Raumgeschwindigkeit, dem L/D-Verhältnis des Reaktors, sowie dem eingesetzten Katalysator ab.

- Einfluss der Reaktorkühlung

In Abbildung 7-19 wird der Einfluss verschiedener Kühlluftvolumenströme auf die Temperatur am Reaktorausgang untersucht. Eine Veränderung der Temperatur am Ende der Katalysatorschüttung beeinflusst die Roh-SNG-Zusammensetzung. In Abbildung 7-20 werden messtechnisch ermittelte Werte mit der simulatorisch ermittelten Gaszusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht verglichen. Für die Ermittlung der Datenpunkte wurde wiederum ein sauberes Synthesegas eingesetzt, welche den Referenzbedingungen nach Tabelle 7-6, entspricht. Die Versuche wurden wie zuvor mit dem Katalysator TUG<sub>1</sub> durchgeführt.

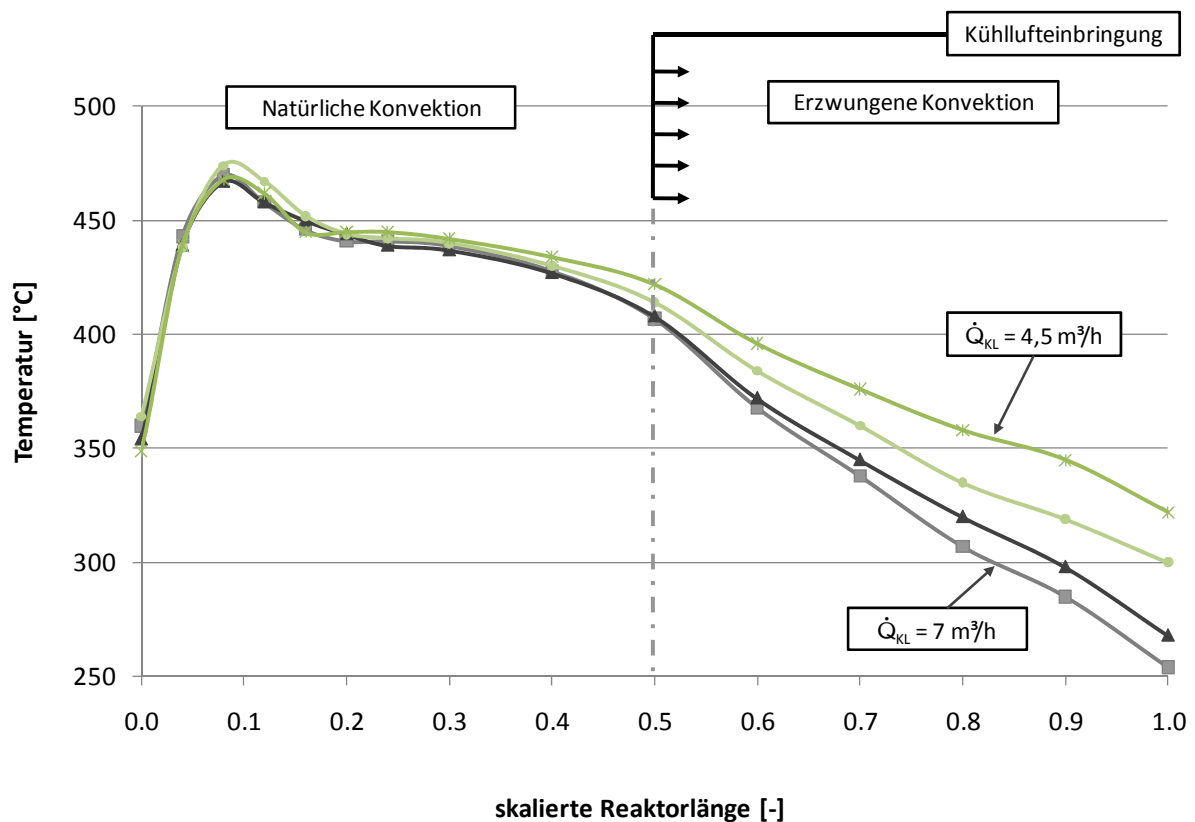


Abbildung 7-19: Einfluss der Reaktorkühlung auf das axiale Temperaturprofil

Im Spalt zwischen Reaktor und Rohrfen über die Kühlluft-Lanze auf halber Reaktorlänge (skalierte Reaktorlänge 0,5), Kühlluft im Gleichstrom zugeführt. Dies hat den Effekt, dass der Bereich vor der Kühlluft einbringung nur über natürliche Konvektion gekühlt wird und demnach von der externen Kühlung nicht beeinflusst wird. Im gekühlten Bereich kann die Reaktoraustrittstemperatur über den Kühlluft-Volumenstrom gemäß Tabelle 7-8 eingestellt werden.

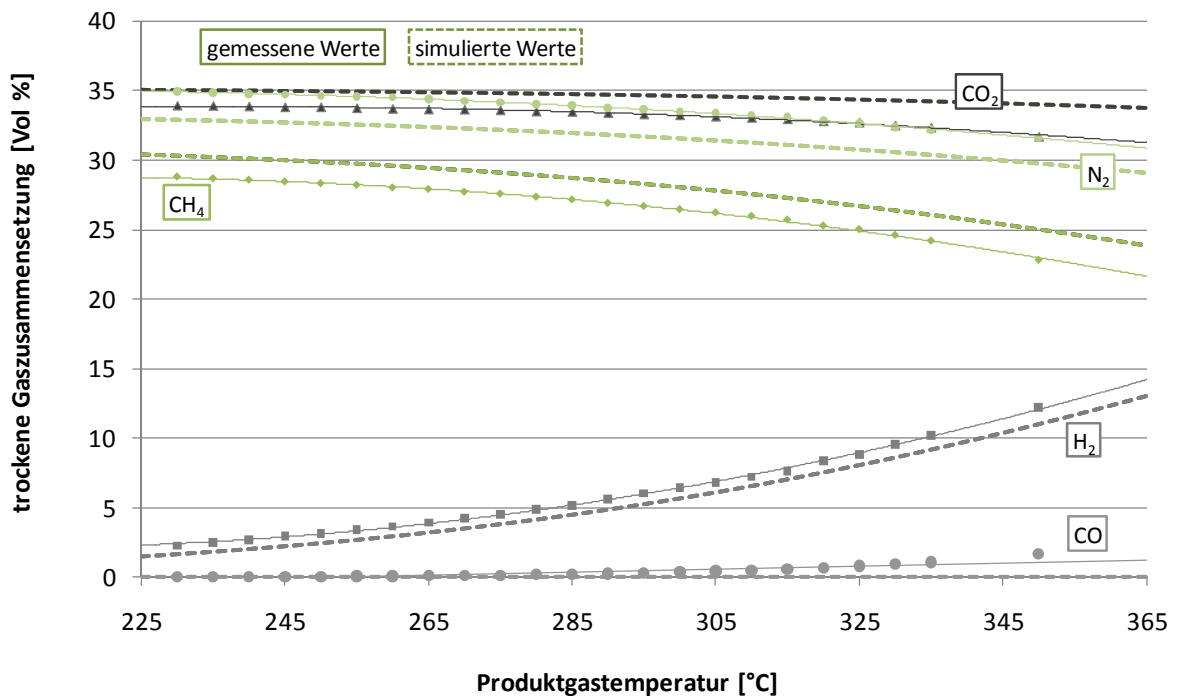
**Tabelle 7-8: Einfluss des Kühlluftvolumenstroms auf die Reaktoraustrittstemperatur**

$\dot{V}_{KL}$ [m <sup>3</sup> /h]	7	6,5	5,25	4,5
$t_{\text{Austritt}}$ [°C]	250	270	300	320

Aus Tabelle 7-8 leitet sich für die untersuchten Reaktionsbedingungen (Raumgeschwindigkeit GHSV = 3200 h<sup>-1</sup>, Katalysator TUG<sub>1</sub>), folgender linearer Zusammenhang ab, welcher die Einstellung der Reaktoraustrittstemperatur mithilfe des Kühlluft-Volumenstroms beschreibt:

$$\dot{V}_{KL} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] = -0,0369 \left[ \frac{\text{m}^3/\text{h}}{\text{°C}} \right] \cdot t_{\text{Austritt}} \left[ \text{°C} \right] + 16,23 \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \quad 7-15$$

In Abbildung 7-20 wird der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktgas-Zusammensetzung untersucht. Um Fehlmessungen zu vermeiden, muss dazu das exakte Ende der Katalysator-Schüttung ermittelt werden. Die Temperatur an dieser Stelle, wird mit der, an der Produktgasleitung gemessenen Gaszusammensetzung in Korrelation gebracht. Im hier gezeigten Fall befindet sich das Ende der Schüttung auf Höhe einer skalierten Reaktorlänge von 1,06.



**Abbildung 7-20: Einfluss der Reaktoraustrittstemperatur auf die Gaszusammensetzung**

Mit steigender Produktgasstemperatur verringert sich aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung 4–43 und 4–44, der  $\text{CH}_4$ -Anteil im Gas. Gleichzeitig kommt es zu einer Erhöhung der Anteile an  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ . Betrachtet man den in Abbildung 7-20 dargestellten Vergleich des Verlaufs der gemessenen Gaszusammensetzung mit den Werten im Gleichgewicht, so erkennt man, dass die Abweichungen zwischen Messwerten und rechnerisch ermittelten Werten, im Bereich der Messabweichung der eingesetzten Geräte liegt und am Reaktoraustritt somit nahezu Gleichgewichtsbedingungen herrschen. Hinsichtlich der Einspeisefähigkeit des Gases, empfiehlt es sich möglichst geringe Reaktorausgangstemperaturen einzustellen – die  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  Grenze (vergleiche Punkt 4.2.3) muss dabei jedoch berücksichtigt werden.

- Einfluss der Synthesegas-Zusammensetzung

Wie in Kapitel 7.1 ersichtlich, wirken sich Veränderungen der Vergasungsparameter hauptsächlich auf den Wassergehalt des Synthesegases aus, wohingegen sich die trockene Zusammensetzung nur wenig ändert. Aus diesem Grund wird bei einem konstanten Kühlluftvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{KL}}$  von  $5.25 \text{ m}^3/\text{h}$ , der Einfluss des Wasseranteils auf das axiale Temperaturprofil untersucht.

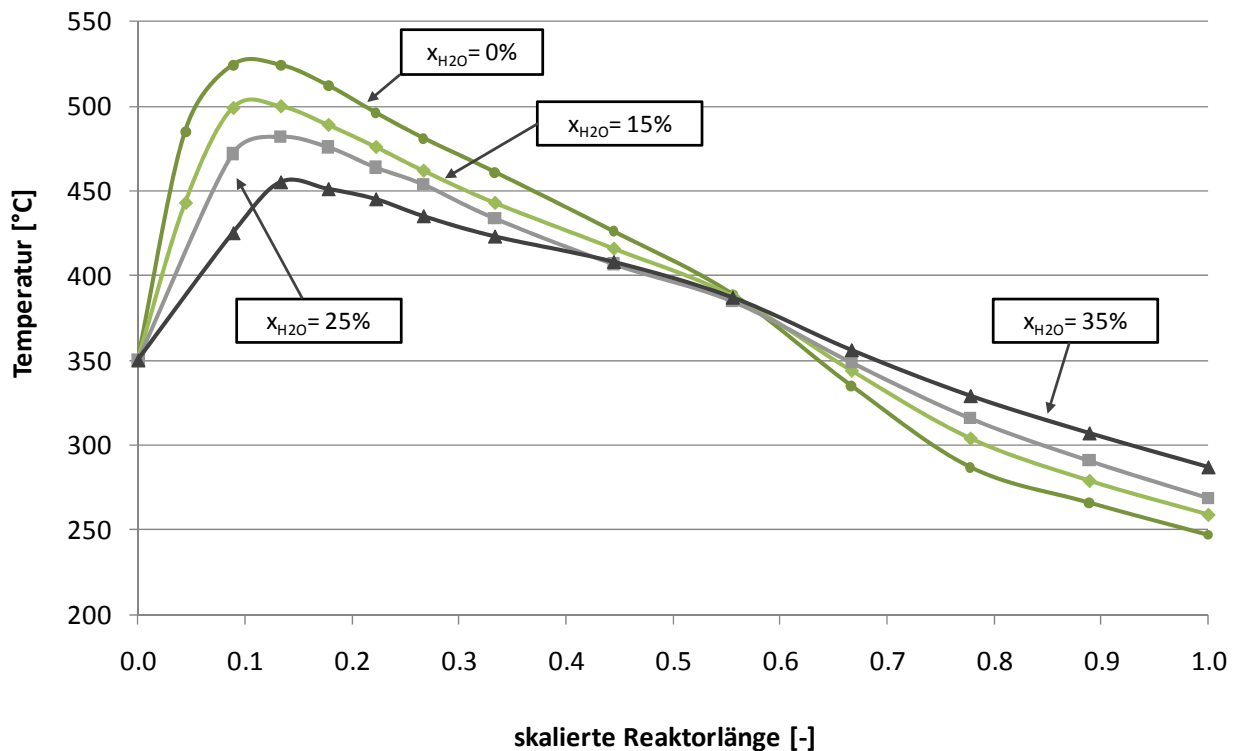


Abbildung 7-21: Einfluss des Wasseranteiles auf das axiale Temperaturprofil

Zum Einsatz kommt ein Gas mit einer trockenen Zusammensetzung, sowie einem trockene Volumenstrom nach Tabelle 7-6. Der Wasseranteil wird zwischen 0 und 35% variiert, dies entspricht in etwa Dampfzahlen im Bereich von  $\sigma = 0$  bis  $\sigma = 6$  (Abbildung 7-7).

Zusätzlicher Wasserdampf im Synthesegas wirkt sich sowohl auf den Temperaturpeak, als auch auf die Nachkühlzone aus. Wird der Wasseranteil im Gas gesteigert, so kommt es zu einer Verringerung der theoretisch erreichbaren adiabaten Temperatur und damit zu geringeren Temperatur-Peaks. Dieser Kühleffekt resultiert daraus, dass sich bei höheren Wasserdampfpartialdrücken die Reaktionswärme der Methanierung auf einen größeren Gas-Volumenstrom verteilt. Die nun im Gas in Form von fühlbarer Wärme gespeicherte Energie wird in der Nachkühlzone an die Umgebung abgeführt. Bei hohen Wasserdampfanteilen ergeben sich bei konstanter Kühlung, aufgrund des vergrößerten Wärmekapazitätsstroms höhere Reaktoraustrittstemperaturen. Nach Abbildung 7-20 führen erhöhte Austrittstemperaturen zu einem schlechteren Umsatz des zugeführten Eduktgases.

- Einfluss der Raumgeschwindigkeit

Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Raumgeschwindigkeit GHSV, wurden ebenfalls mit einem Gas mit der Referenz-Zusammensetzung nach Tabelle 7-6, sowie mit dem Katalysator TUG<sub>1</sub>, durchgeführt. Über die Veränderung des Eduktgas-Volumenstroms werden bei konstanter Gaszusammensetzung Raumgeschwindigkeiten im Bereich von  $2500 \text{ h}^{-1} - 3800 \text{ h}^{-1}$  untersucht. Bei den Versuchen wird die Reaktoreintrittstemperatur auf  $350^\circ\text{C}$  eingestellt. Um die Reaktoraustrittstemperatur bei  $275^\circ\text{C}$  konstant zu halten, bedient man sich einer Verstellung des Kühlluft-Volumenstroms.

**Tabelle 7-9: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Raumgeschwindigkeit GHSV**

GHSV [h <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{Eduktgas}}$ [m <sup>3</sup> /h]	L/D [-]	t <sub>Eintritt</sub> [°C]	t <sub>Austritt</sub> [°C]	$\dot{V}_{\text{KL}}$ [m <sup>3</sup> /h]
2500	0,75	19,5	350	276	4,5
3000	0,9	19,5	350	271	5,75
3200	0,96	19,5	350	271	6,25
3800	1,15	19,5	350	275	6,75

Bei den in Abbildung 7-22 untersuchten Raumgeschwindigkeiten wird der vorgegebene Eduktgas-Volumenstrom nach Tabelle 7-9 verändert. Man erkennt, dass im Bereich der natürlichen Konvektion (vor skaliertem Reaktorlänge 0,5) bei geringen Volumenströmen, bzw. niedrigen Raumgeschwindigkeiten, etwas geringere Temperaturen gemessen werden. Die



Temperatur des Peaks verringert sich bei einer Reduktion der Raumgeschwindigkeit von  $3800 \text{ h}^{-1}$  auf  $2500 \text{ h}^{-1}$  um rund 10 K. Dies begründet sich darin, dass bei geringeren Raumgeschwindigkeiten weniger Reaktionswärme frei wird und demnach die annähernd konstante Wärmeabfuhr über natürliche Konvektion, zu einer geringeren Peak-Temperatur führt. Die Unterschiede der betrachteten Profile sind im Bereich der natürlichen Konvektion jedoch als gering zu bewerten.

$$\dot{V}_{\text{KL}} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] = \left( -0,0369 \left[ \frac{\text{m}^3/\text{h}}{^\circ\text{C}} \right] \cdot t_{\text{Austritt}} [^\circ\text{C}] + 16,23 \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \right) \cdot \text{GHSV} \left[ \frac{1}{\text{h}} \right] \cdot 27,6 \cdot 10^{-5} [\text{h}] \quad 7-16$$

Im Bereich der Nachkühlzone stellen sich bei hohen Raumgeschwindigkeiten höhere Temperaturen ein. Um die Reaktoraustrittstemperatur auf den gewünschten Wert von  $275^\circ\text{C}$  zu fixieren, muss daher ein größerer Kühlluft-Volumenstrom eingesetzt werden (siehe Tabelle 7-9). Dies begründet sich darin, dass bei Erhöhung der Raumgeschwindigkeit in Summe mehr Reaktionswärme frei wird, die, um eine konstante Austrittstemperatur zu erreichen, über einen erhöhten Kühlluft-Volumenstrom abgeführt werden muss. Dieser Effekt wird in Gleichung 7-16 berücksichtigt, welche als Erweiterung von Gleichung 7-15 die Möglichkeit bietet, den bei einer bestimmten Raumgeschwindigkeit zur Einstellung einer gewünschten Reaktoraustrittstemperatur, benötigten Kühlluft-Volumenstrom zu berechnen. Die Gültigkeit von Gleichung 7-16 beschränkt sich auf den Katalysator TUG<sub>1</sub>, sowie auf eine Synthesegas-Zusammensetzung nach Tabelle 7-6. Die Roh-SNG Zusammensetzung für die Austrittstemperatur von  $275^\circ\text{C}$  entspricht Abbildung 7-20.

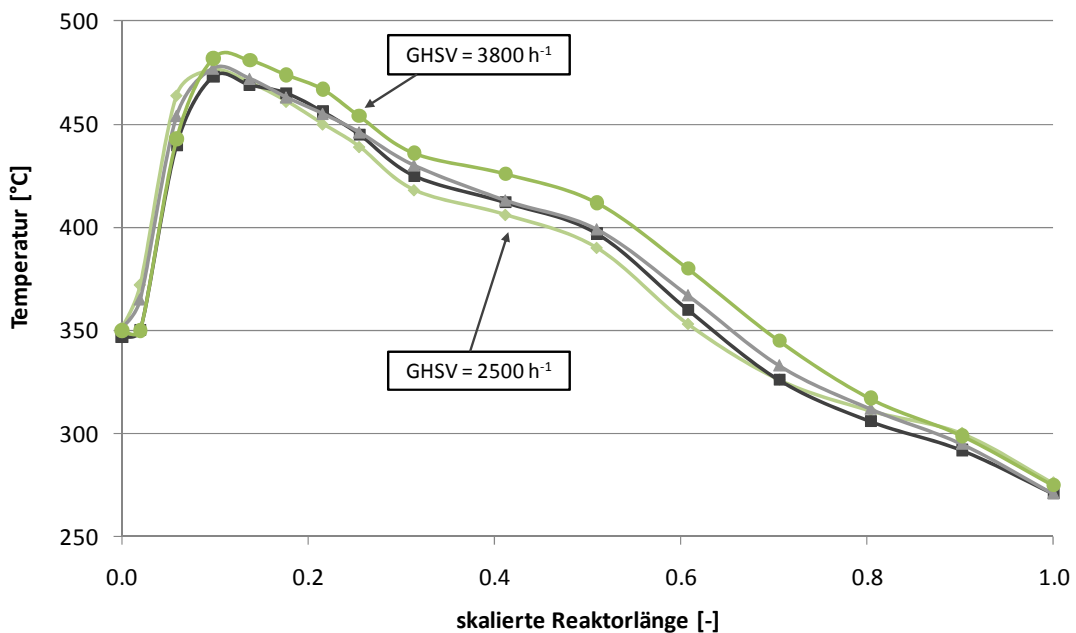


Abbildung 7-22: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf das axiale Temperaturprofil

In Tabelle 7-10 wird die gemessene Edukt-Gaszusammensetzung mit der Gleichgewichtszusammensetzung bei 275°C verglichen. Man erkennt, dass sich die gemessenen Gasanteile unabhängig von der Raumgeschwindigkeit einstellen und wiederum nahezu der Gleichgewichtsgaszusammensetzung entsprechen.

**Tabelle 7-10: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Eduktgaszusammensetzung**

GHSV [h <sup>-1</sup> ]	t <sub>Austritt</sub> [°C]	H <sub>2</sub> [Vol %]	CH <sub>4</sub> [Vol %]
Gleichgewicht	275	3,84	29,09
2500	276	3,7	27,8
3000	271	3,1	28,3
3200	271	2,8	28,4
3800	275	2,6	28,2

- Einfluss des Katalysators

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Katalysatoren TUG<sub>1</sub> und TUG<sub>2</sub> auf die Idealgas-Methanierung untersucht. Dabei wird wie zuvor, ein trockenes Synthesegas mit der Referenz-Zusammensetzung nach Tabelle 7-6 eingesetzt. Der Gesamtvolumenstrom beträgt 0.61 m<sup>3</sup>/h, daraus ergibt sich bei einem L/D-Verhältnis von 19,5 eine Raumgeschwindigkeit GHSV von rund 2100 h<sup>-1</sup>. Die Reaktoreintrittstemperatur soll bei 350°C, die Reaktoraustrittstemperatur bei 250°C festgehalten werden. Tabelle 7-11 zeigt die dazu verwendeten Einsatzbedingungen der Katalysatoren.

**Tabelle 7-11: Einsatzbedingungen der eingesetzten Katalysatoren**

Kat		TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>2</sub>
t <sub>Eintritt</sub>	[°C]	350	350
t <sub>Austritt</sub>	[°C]	243	250
t <sub>Max</sub>	[°C]	514	516
$\dot{V}_{KL}$	[m <sup>3</sup> /h]	4,75	2,75
V <sub>Schüttung</sub>	[ml]	298	292
m <sub>Schüttung</sub>	[g]	261,01	225,8

In Abbildung 7-23 werden die beim Einsatz der beiden Katalysatoren aufgenommenen, axialen Temperaturprofile miteinander verglichen. Bei Verwendung des Katalysators TUG<sub>2</sub> bildet sich im Bereich der Hauptzone der Methanierung ein im Vergleich geringer Temperaturgradient aus, infolge dessen stellt sich ein Temperaturprofil parallelverschoben

dem, aufgenommen mit dem Katalysator TUG<sub>1</sub> ein. Auch im gekühlten Bereich weichen die Profile voneinander ab. Aufgrund der gleichen Reaktoraustrittstemperaturen, liegen die bei beiden Katalysatoren gemessenen Gaszusammensetzungen im Bereich der Gleichgewichtszusammensetzung.

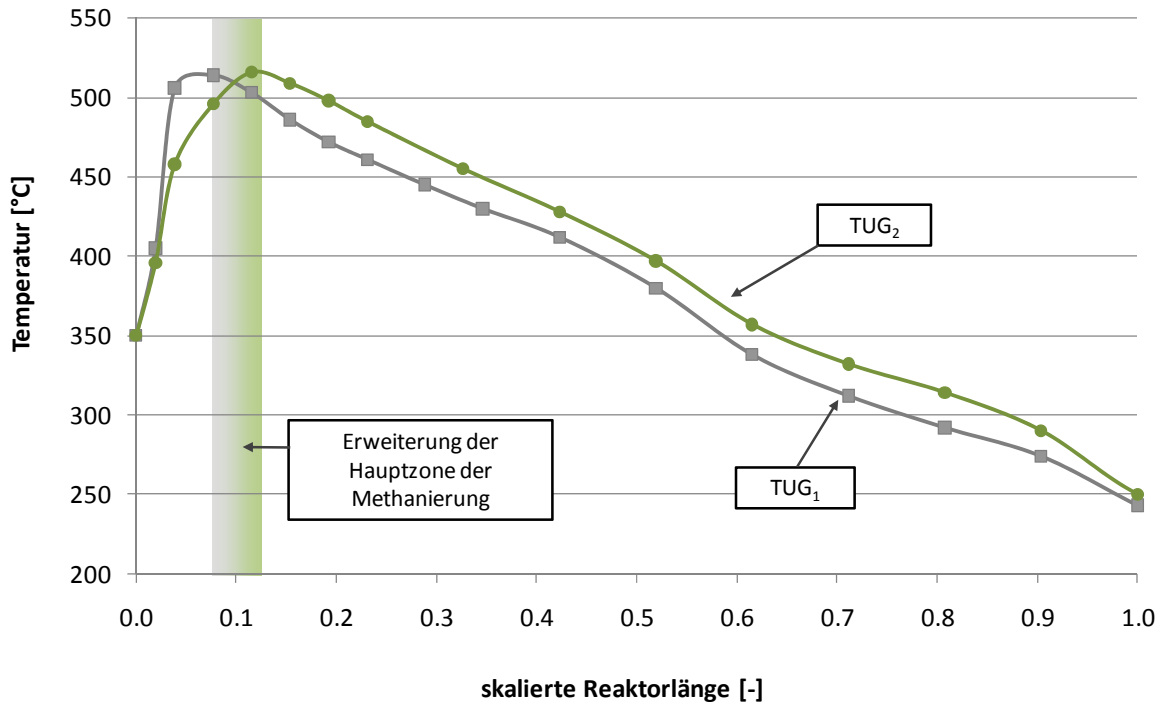


Abbildung 7-23: Einfluss des Katalysators auf das axiale Temperaturprofil

Zur Einstellung einer konstanten Reaktoraustrittstemperatur von 250°C, wird bei Verwendung von Katalysator TUG<sub>2</sub> ein geringerer Kühlluft-Volumenstrom benötigt (Tabelle 7-11). Daraus kann geschlossen werden, dass beim Einsatz dieses Katalysators in der Nachkühlzone im Vergleich zu Katalysator TUG<sub>1</sub>, pro Längeneinheit weniger Reaktionswärme frei wird. Ein möglicher Grund, warum trotz der geringeren Wärmeentwicklung in der Nachkühlzone höhere Temperaturen herrschen, liegt in der schlechteren Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung TUG<sub>2</sub>, welche wie in Tabelle 5-2, bzw. Tabelle 5-3 zu erkennen, aus einer im Vergleich höheren Schüttungsporosität resultiert. Aus diesem Grund kann Wärme schlechter an die Umgebung abgegeben werden. Bis zur Reaktoraustrittstemperatur die bei beiden Katalysatoren gleich ist, ist daher die Temperatur bei Profil TUG<sub>2</sub> höher, wobei sich die Temperaturdifferenz der Profile zum Schüttungsende hin verringert.

Aus den Versuchsergebnissen erkennt man, dass der Katalysator TUG<sub>2</sub> für die Methansynthese weniger Aktivität zeigt. Tabelle 7-11 zeigt, dass bei Verwendung dieses Katalysators aufgrund der höheren Schüttungsporosität weniger Katalysatormasse in den

Reaktor eingebracht werden kann. Zudem weist Katalysator TUG<sub>2</sub> eine im Vergleich geringere spezifische Oberfläche auf (Tabelle 5-2 bzw. Tabelle 5-3). Die, sich aus beiden Gründen ergebende, geringere Anzahl an aktiven Zentren, ist eine mögliche Erklärung für die geringere Aktivität des Katalysators.

### **7.2.2 Zusammenfassende Erkenntnisse im Hinblick auf die Methanierung von sauberen Synthesegasen**

Zusammenfassend sollen die wichtigsten Kenntnisse der Idealgas-Methanierung beschrieben werden. Dies soll Vergleiche zwischen Idealgas- und Realgas-Methanierung ermöglichen, mit dem Ziel, Effekte die aus den Biomasseverunreinigungen resultieren, diesen zuordnen zu können.

- Über die Reaktoraustrittstemperatur kann die Roh-SNG Zusammensetzung vorgegeben werden. Beim Einsatz sauberer Synthesegase herrschen am Ende der Katalysatorschüttung nahezu Gleichgewichtsbedingungen.
- Mithilfe des im Gegenstrom eingebrachten Kühlluft-Volumenstroms kann die Temperatur am Reaktorausritt auf einen gewünschten Wert eingestellt werden. Der Temperaturpeak wird von der Kühlluft wenig beeinflusst. Eine Beeinflussung von Temperaturpeak bzw. Nachkühlzone durch die Heizung des Rohrofens, ist nicht zu erkennen.
- Der Wasseranteil im Synthesegas wirkt sich sowohl auf den Temperaturpeak, als auch auf die Nachkühlzone aus. Bei höheren Wasseranteilen bildet sich ein verringerter Temperatur-Peak aus, in der Nachkühlzone stellen sich im Gegensatz dazu höhere Temperaturen ein. Das axiale Temperaturprofil wird insgesamt flacher.
- Bei Erhöhung der Raumgeschwindigkeit, bzw. des Eduktgas-Volumenstroms wird mehr Wärme freigesetzt. Um eine konstante Reaktoraustrittstemperatur zu erreichen, muss der Kühlluft-Volumenstrom gesteigert werden.
- Katalysator TUG<sub>1</sub> weist bezüglich der Methansynthese eine größere Aktivität auf, als Katalysator TUG<sub>2</sub>. Dies erkennt man an einem geringeren Kühlluft-Volumenstrom zur Einstellung einer konstanten Reaktoraustrittstemperatur. Der Umsatz im ungekühlten Teil ist dabei bereits soweit abgeschlossen, dass im konvektiven Teil weniger Kühlluft zur Abführung der Reaktionswärme benötigt wird.

### **7.3. Untersuchung der Methanierung verunreinigter Synthesegase aus der allothermen Vergasung**

In diesem Kapitel werden wichtige Fragen, die die Prozessführung der Methanierung des verunreinigten Synthesegases der allothermen Wasserdampfvergasung betreffen, beantwortet. Diese liegen aus Sicht des Autors in der Ermittlung von Betriebsparametern, sowohl der Vergasungsanlage als auch des Methanierungsreaktors, die eine langzeitstabile Methanierung bei einem vollständigen Umsatz der reaktiven Gase  $H_2$  und  $CO$ , ermöglichen. Werden Kohlenstoffablagerungen als bestimmender Deaktivierungsmechanismus betrachtet, kann der Katalysatordeaktivierung durch einen hohen Wasserdampfanteil im Synthesegas entgegengewirkt werden. Wie in Kapitel 6.2 erklärt, ist ein vollständiger  $H_2$  und  $CO$ -Umsatz aufgrund der Verwendung von nickelbasierenden Katalysatoren theoretisch möglich, sofern die Shift- und Methanierungsreaktion ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht werden können.

Die Untersuchung der Vergaserparameter wurde bereits in Kapitel 7.1 durchgeführt. Daraus wurde ein Vergaser-Referenzbetriebspunkt abgeleitet, von dem bei den hier gezeigten Ergebnissen ausgegangen wird. Analog zur Vorgehensweise bei der Untersuchung der Methanierung von sauberem Synthesegas, wird zunächst die Methanierung im Referenzbetriebspunkt betrachtet. Darauf aufbauend findet eine Analyse des Einflusses des eingesetzten Katalysators, der Dampfzahl  $\sigma$ , sowie der Raumgeschwindigkeit GHSV statt, wobei diese sowohl durch die Dampfzahl, als auch den Synthesegas-Volumenstrom beeinflusst wird. Die Reaktoraustrittstemperatur wird bei allen Versuchen im Bereich von  $250^\circ C$  eingestellt. Bei dieser Temperatur kann im thermodynamischen Gleichgewicht ein annähernd vollständiger Umsatz von Wasserstoff und Kohlenmonoxid erreicht werden.

Bei den Untersuchungen wird die Fragestellung ob und wie die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht werden kann, über die Variation von Katalysator und Raumgeschwindigkeit behandelt. Die Frage der Langzeitstabilität wird über die Variation der Dampfzahl  $\sigma$  behandelt. Zur Untersuchung der genannten Betriebsparameter wurde eine Versuchsmatrix aufgestellt (Tabelle 7-12). Die Versuchspunkte der Matrix wurden zumeist über Langzeitversuche ermittelt. Bei Langzeitmessungen wird die Streuung der Messwerte durch Mittelung verringert, weshalb auf eine Mehrfachbestimmung in vielen Fällen verzichtet wurde. Im Zuge der Untersuchungen konnten Messungen im Rahmen von 320 Stunden durchgeführt werden. Zur Auswertung der Datenpunkte wurden, analog zur Vorgehensweise in Kapitel 7.1, Ausgleichs-Kurven eingesetzt.

Weiters wird das Verhalten des Biomasseteers beim Prozess der Methanierung untersucht. Dabei wird wiederum vom Vergaser-Referenzbetriebspunkt ausgegangen, bei dem eine Teerbelastung von rund  $10,4 \text{ g/m}^3$  festgestellt wurde. Bei Betrachtung des Roh-SNG nach dem Methanierungsreaktor, kann mit den eingesetzten Messmethoden ein vollständiger Teerumsatz nachgewiesen werden. Mithilfe von thermodynamischen Berechnungen wird nun versucht, diesen Teerumsatz mathematisch zu beschreiben. Dabei wird so vorgegangen, dass die bei der exothermen Methansynthese freiwerdende Reaktionswärme mit der, für die Reformierung der Teer-Spezies benötigten Wärme, ins Verhältnis gesetzt wird.

**Tabelle 7-12: Versuchsmatrix zur Methanierung des verunreinigten Synthesegases**

Katalysatortyp		TUG <sub>2</sub>	
Vergasungsparameter		Methanierungsparameter	
Brennstoffleistung [kW]	Dampfzahl $\sigma$ [-]	GHSV [ $\text{h}^{-1}$ ]	L/D
1,5	4	2834	23,2
1,5	4	3394	19,5
1,5	4	3046	23,2
Katalysatortyp		TUG <sub>1</sub>	
Vergasungsbedingungen		Methanierungsbedingungen	
Brennstoffleistung [kW]	Dampfzahl $\sigma$ [-]	GHSV [ $\text{h}^{-1}$ ]	L/D
1,25	5	3195	19,5
1,25	4	2430	23,2
1,25	5	2771	23,2
1,4	5	3584	19,5
1,4	6	3960	19,5
1,4	5	2901	23,2
1,4	6	3379	23,2
1,5	4	3250	19,5
1,5	4	3168	19,5
1,5	5	3661	19,5
1,5	6	4141	19,5
1,5	6	4111	19,5
1,5	4	2739	23,2
1,5	4	2760	23,2
1,5	5	3044	23,2
1,5	6	3503	23,2
1,7	4	3083	23,2

### 7.3.1 Einfluss der Vergasungs-Betriebsparameter auf die Roh-SNG Zusammensetzung und die Katalysatorlebensdauer

Auch bei der Methanierung des verunreinigten Synthesegases kommt es zur Ausbildung eines charakteristischen axialen Temperaturprofils. In Abbildung 7-24 wird das Profil, aufgenommen zu Beginn eines Methanierungsversuchs, mit dem Referenz-Temperaturprofil der Methanierung sauberer Synthesegase verglichen. Um einen Vergleich der Profile durchführen zu können, wurde der Vergaser im Referenzbetriebspunkt ( $\sigma = 4$ ,  $\dot{Q}_{Br} = 1.5 \text{ kW}$ ; siehe Tabelle 7-6) betrieben.

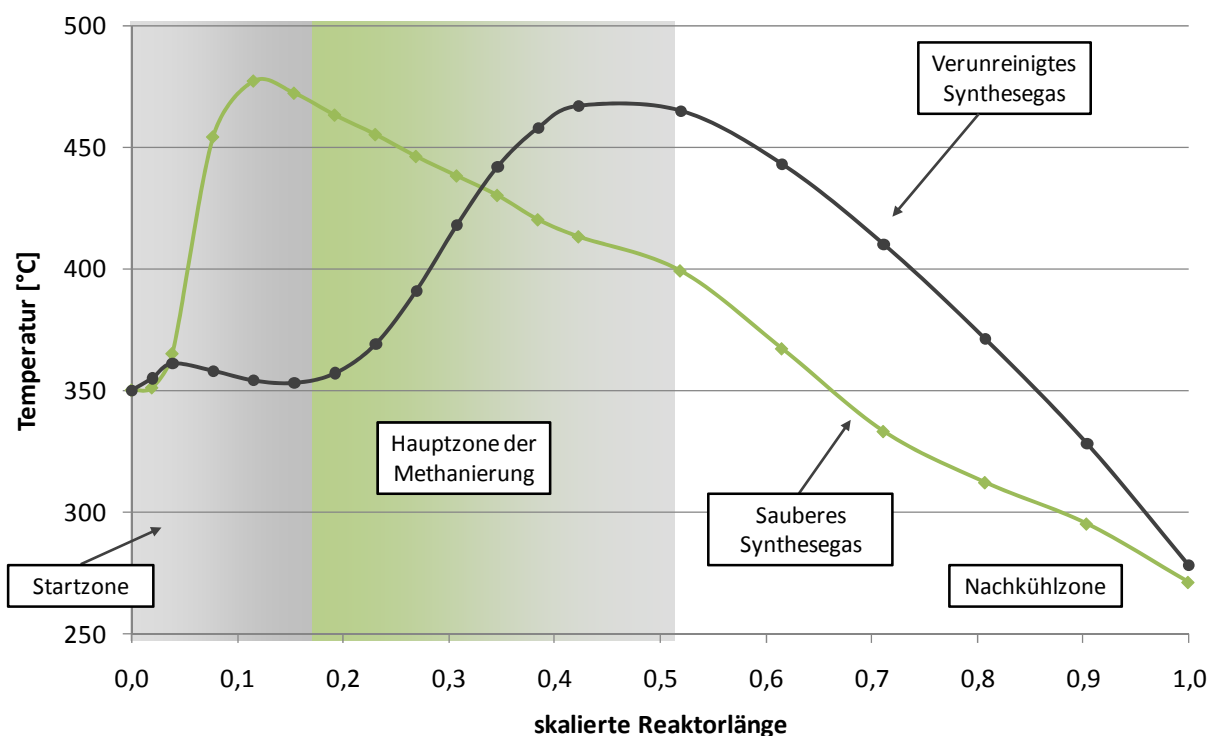


Abbildung 7-24: axiales Temperaturprofil im Referenzpunkt; Einsatz von verunreinigtem Synthesegas

In Tabelle 7-13 werden die Betriebsparameter des Methanierungsreaktors für sauberes, sowie für verunreinigtes Synthesegas gegenübergestellt. Man erkennt, dass beim Einsatz des teer- und schwefelverunreinigten Synthesegases sowohl das Temperaturprofil als auch die Betriebsparameter, von dem der Methanierung eines sauberen Gases, abweicht. Bei gleichen Reaktoreintrittstemperaturen, bildet sich bei der Untersuchung des verunreinigten Gases, eine katalytisch inaktive Startzone aus. Erst nach deren Durchlaufen beginnt der Temperaturanstieg der Hauptmethanierzone. Vergleicht man die Gradienten dieses Temperaturanstiegs, so erkennt man, dass die Temperatur bei der Beaufschlagung mit verunreinigtem Gas weitaus langsamer ansteigt. Auch das Maximum des Temperaturpeaks

ist um ca. 10 K geringer. Im Gegensatz dazu liegt im Bereich der Nachkühlzone die Temperatur bei der Methanierung des verunreinigten Gases höher. Werden die Kühlluftvolumenströme miteinander verglichen, so erkennt man, dass für die Einstellung einer konstanten Reaktoraustrittstemperatur von 270°C, bei verunreinigten Gasen ein erhöhter Kühlaufwand erforderlich ist (Tabelle 7-13).

**Tabelle 7-13: Betriebsparameter der Methanierung: Vergleich sauberes Synthesegas, verunreinigtes Synthesegas**

		Gleichgewicht	Sauberes Synthesegas	Verunreinigtes Synthesegas
$t_{\text{Eintritt}}$	[°C]	270	350	350
$t_{\text{Austritt}}$		270	271	278
$t_{\text{Max}}$	[°C]	270	477	467
$\dot{V}_{\text{KL}}$	[m <sup>3</sup> /h]		6,25	7
GHSV	[h <sup>-1</sup> ]		~3200	~3200
L/D	[-]		19,5	19,5
Kat			TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>
$X_{\text{CO}}$		99,9%	100%	100%
$X_{\text{CO}_2}$		4,52%	9,54%	-21,63%
$X_{\text{H}_2}$		94,6%	95,8%	54,73%

Bei der Methanierung von sauberem Synthesegas kann, wie in Abbildung 7-18 gezeigt wird, bereits im Bereich der Nachkühlzone das thermodynamische Gleichgewicht erreicht werden. Die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang ist daher nur mehr von der Reaktoraustrittstemperatur abhängig. In Tabelle 7-13 werden die Umsätze der reaktiven Gase CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> der beiden untersuchten Fälle verglichen. Während bei sauberem Gas wie erwähnt die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht werden kann, ist dies beim Einsatz von verunreinigtem Synthesegas mit der vorgegebenen Reaktorlänge nicht möglich.

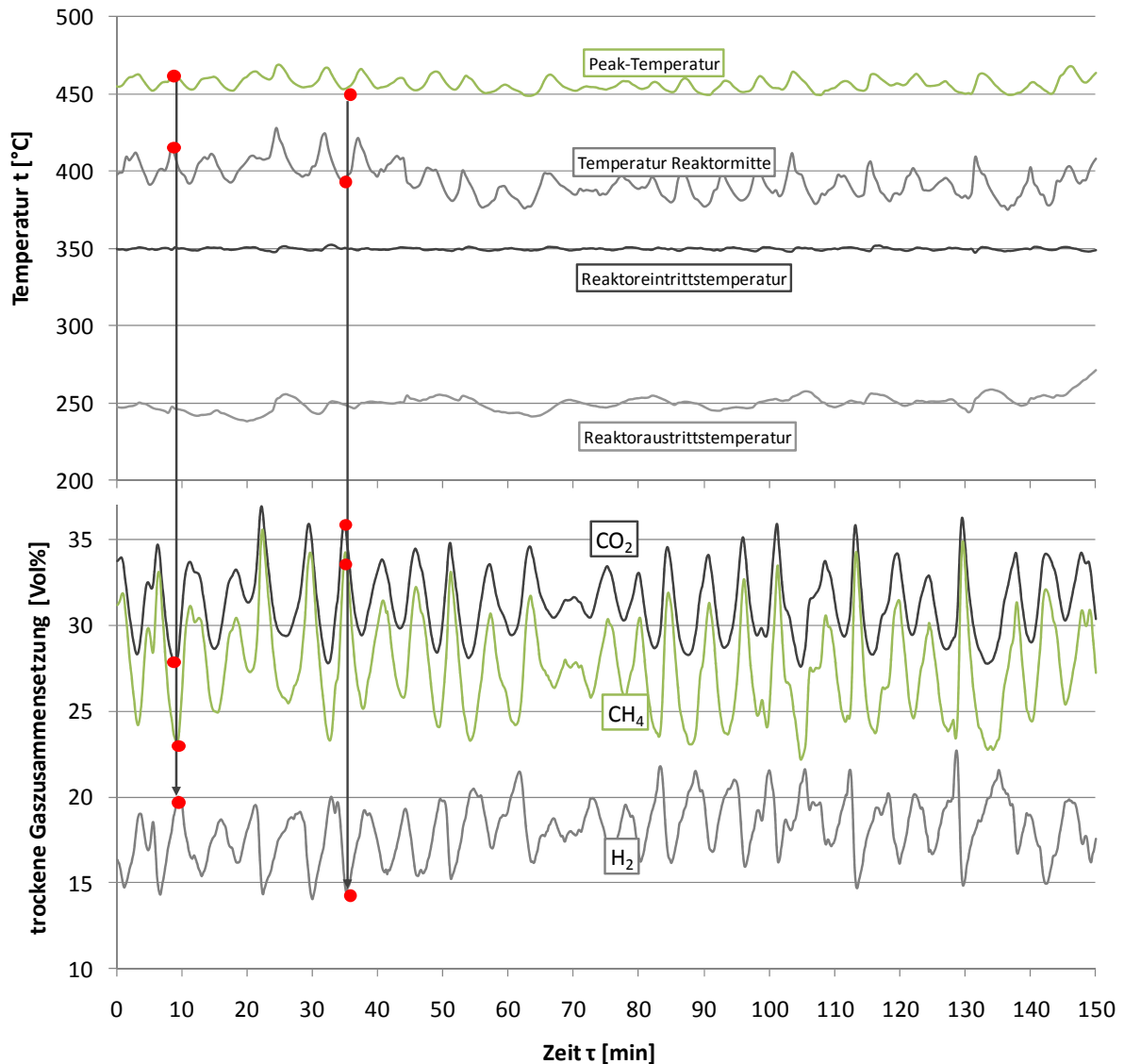
Um nun zu ermitteln, ob die Abweichungen der Temperaturprofile und der Gaszusammensetzung aus der Verunreinigung durch Biomasse-Teer oder aus den Schwefelkomponenten des Synthesegases resultieren, wird auf die Arbeit von Irschara [26] verwiesen. In dieser Arbeit wird die Methanierung von schwefelbeladenem Synthesegas untersucht. Die gemessene Gaszusammensetzung, sowie auch das Temperaturprofil des Reaktors, entsprechen der Methanierung sauberer Gase. Daraus kann geschlossen werden, dass der in Abbildung 7-24 dargestellte Unterschied in den Temperaturprofilen aufgrund der Teerbeladung des Synthesegases entsteht. Rostrup-Nielsen [72] beschreibt die Adsorption



der großen Teermoleküle an der Katalysatoroberfläche, welche einen möglichen Grund für das veränderte Temperaturprofil darstellt. Dadurch, dass in diesem Fall durch die Adsorption des Teers weniger aktive Zentren an der Reaktion beteiligt sind und somit die Aktivität des Katalysators abnimmt, werden in der Hauptzone der Methanierung pro Längeneinheit weniger Edukt-Moleküle umgesetzt. Es wird weniger Reaktionswärme frei, ein geringerer Temperaturgradient entsteht. Aufgrund der geringeren Reaktionswärme verringert sich, eine annähernd konstante Wärmeabfuhr über natürliche Konvektion vorausgesetzt, die Temperatur des Peaks im Reaktor. Da in der Hauptzone weniger Edukt-Moleküle umgesetzt werden, findet folglich in der Nachkühlzone ein verstärkter Umsatz statt. Dies führt dazu, dass die Temperatur in dieser Zone höher ist, als bei der Methanierung sauberer Gase. Zur Einstellung der Reaktorausgangstemperatur von 270°C wird somit ein höherer Kühlluftvolumenstrom benötigt. Trotz des verstärkten Reaktionsablaufs in der Nachkühlzone kann aufgrund der geringeren Aktivität des Katalysators die Gleichgewichtszusammensetzung am Reaktorausgang nicht erreicht werden. Während im Gleichgewicht (bei in Bezug auf die Methanierungsreaktion überstöchiometrischen Gaszusammensetzungen) über die rückwärts ablaufende Shiftreaktion  $\text{CO}_2$  teilweise umgesetzt wird (siehe Kapitel 4.2, bzw. Abbildung 7-18), läuft bei der Methanierung des verunreinigten Gases die Shiftreaktion in Richtung der Reaktionsprodukte ab. Dies ist am negativen  $\text{CO}_2$ -Umsatz zu erkennen. Bei den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wird gezeigt, inwieweit über eine Vergrößerung der Verweilzeit eine Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht werden kann.

In Abbildung 7-25 wird der zeitliche Verlauf der Temperaturen über den Methanierungsreaktor mit der am Reaktorausgang gemessenen Roh-SNG-Zusammensetzung in Korrelation gebracht. Dargestellt sind die Reaktoreintrittstemperatur, die mithilfe der Regelung des Prüfstands konstant auf 350°C gehalten wird, die Temperatur in der Reaktormitte (skalierte Reaktorlänge 0,65), die Peak-Temperatur, sowie die Temperatur am Reaktorausgang, welche mithilfe von Kühlluft auf rund 250°C eingestellt wird. Bei der Abbildung der Roh-SNG-Zusammensetzung wird aus Übersichtsgründen auf den Stickstoff-Anteil verzichtet.  $\text{CO}$  wird vollständig umgesetzt, und ist aus diesem Grund ebenfalls nicht dargestellt. Betrachtet man die Peak-Temperatur, sowie die Temperatur in der Reaktormitte, so erkennt man Temperaturschwankungen um ca. 30 K, welche eine Periodendauer von rund 6 min aufweisen. Diese resultieren aus den Schwankungen der Synthesegaszusammensetzung, hervorgerufen durch einen unregelmäßigen Brennstoffeintrag (Punkt 7.1.5). Bereits in Abbildung 7-17 wurde gezeigt, dass sich der Wasseranteil des Synthesegases umgekehrt proportional zum Brennstoffeintrag in den Vergasers verhält. Bei Betriebsverhältnissen mit großem Synthesegasmassenstrom befindet

sich wenig Wasser im Gas. Wie in Kapitel 7.2 ausgeführt wird, führen sowohl geringe Wasseranteile als auch große Synthesegasvolumenströme (bzw. hohe Raumgeschwindigkeiten) zu hohen Peak-Temperaturen. Hohe Peak-Temperaturen in Abbildung 7-25 lassen somit auf Vergaser-Betriebsverhältnisse mit großen Volumenströmen und demnach geringen Wasseranteilen, schließen.



**Abbildung 7-25: Korrelation der Temperaturänderungen mit der Roh-SNG-Zusammensetzung**

Die Schwankungen, wirken sich, wie in Abbildung 7-25 gezeigt, auch auf die am Reaktorausgang gemessene Roh-SNG-Zusammensetzung aus. Bei Betriebspunkten mit hohen Peak-Temperaturen, wird weniger Synthesegas umgesetzt, der  $\text{CH}_4$ -Anteil im Gas ist geringer als bei Punkten niedriger Peak-Temperatur, die Schwankungsbreite des  $\text{CH}_4$ -Anteils beträgt rund 10 %. Dies lässt darauf schließen, dass der Synthesegasvolumenstrom (bzw. die Raumgeschwindigkeit) die Roh-SNG-Zusammensetzung stärker beeinflusst, als der

Wasserdampfanteil im Gas. Im folgenden Abschnitt wird ein Versuch unternommen, diese Wechselwirkungen zu beschreiben. Dazu werden die Größen Wasserdampfanteil und Synthesegasvolumenstrom getrennt voneinander betrachtet. Zuvor wird jedoch auf den Einfluss des Katalysators eingegangen.

- Einfluss des Katalysators

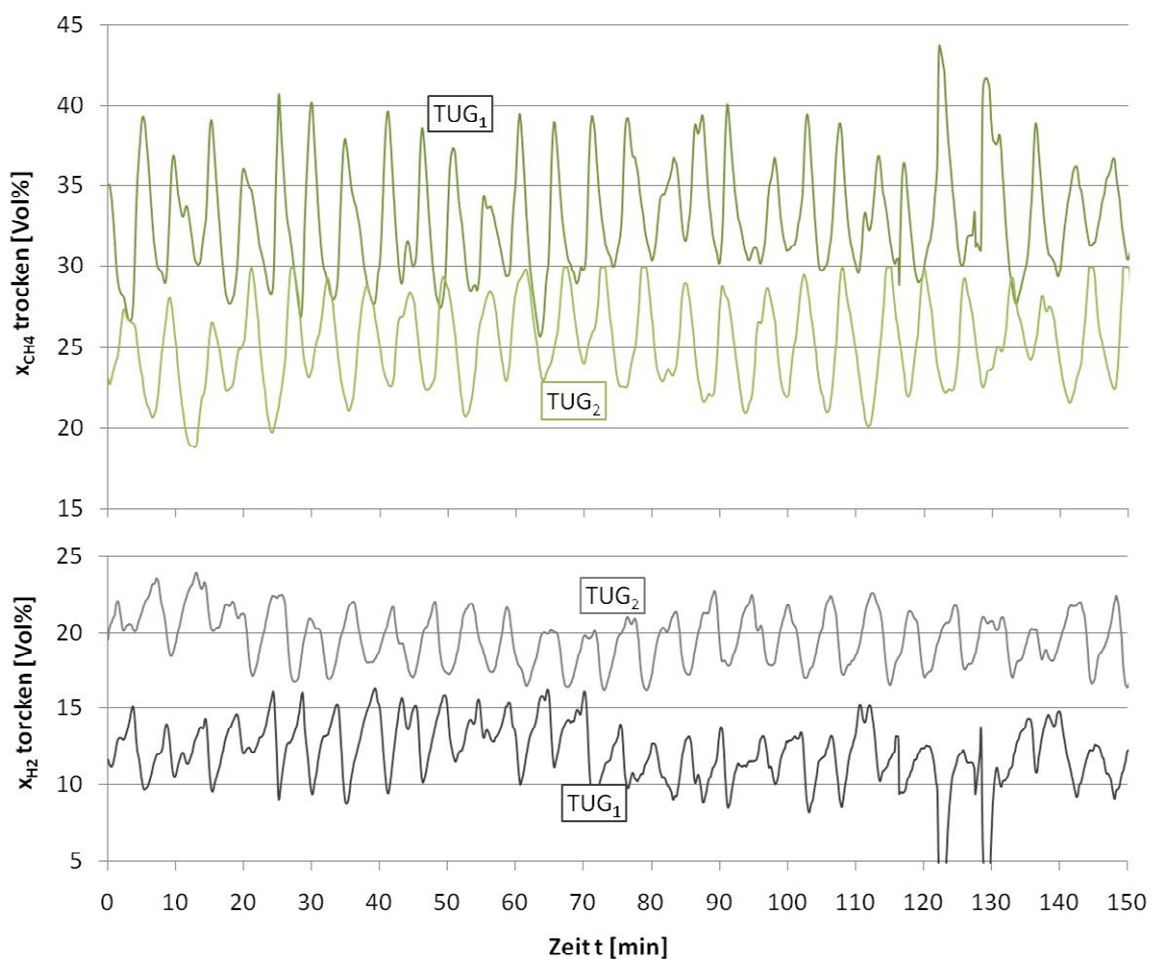
Zur Untersuchung des Katalysator-Einflusses wird wieder vom Referenz-Betriebspunkt des Vergasers ausgegangen (siehe Tabelle 7-6) Bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen wird nur der Katalysatortyp verändert. Dabei ergibt sich für beide Katalysatoren bei einem L/D-Verhältnis von 19,5 eine Raumgeschwindigkeit im Bereich von  $3300 \text{ h}^{-1}$ . Bei den Versuchen wird die Reaktoreintrittstemperatur auf  $350^\circ\text{C}$  eingestellt, mithilfe der Kühlluft eine Reaktoraustrittstemperatur im Bereich  $250^\circ\text{C}$  vorgegeben. Tabelle 7-14 zeigt die Einsatzbedingungen der Katalysatoren.

**Tabelle 7-14: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Katalysator-Einflusses**

Kat		TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>2</sub>
t <sub>Max</sub>	[°C]	471,5	460
$\dot{V}_{\text{KL}}$	[m <sup>3</sup> /h]	6	4,25
GHSV	[h <sup>-1</sup> ]	3250	3394
V <sub>Schüttung</sub>	[ml]	292	280
m <sub>Schüttung</sub>	[g]	330,3	186,5

In Abbildung 7-26 sind der CH<sub>4</sub>- sowie der H<sub>2</sub>-Anteil im Roh-SNG dargestellt. Man erkennt den Einfluss des Katalysators auf den Eduktgasumsatz, bzw. die CH<sub>4</sub>-Ausbeute. Während bei beiden Katalysatoren CO vollständig umgesetzt wird, sind deutliche Unterschiede im H<sub>2</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>-Umsatz erkennbar. Beim Versuch mit Katalysator TUG<sub>1</sub> konnte im Roh-SNG ein Anteil an nicht-umgesetzten H<sub>2</sub> von durchschnittlich 12,5 Vol% gemessen werden. Bei Verwendung von Katalysator TUG<sub>2</sub> liegt dieser Anteil mit 20,2 Vol% wesentlich höher. Dieser unterschiedlich starke Ablauf der Shiftreaktion beeinflusst den Anteil an CH<sub>4</sub> in der Roh-SNG-Zusammensetzung. Während dieser beim Einsatz von Katalysator TUG<sub>1</sub> im Durchschnitt 33 Vol% beträgt, werden bei Katalysator TUG<sub>2</sub> nur 24,8 Vol% gemessen. Der Anteil an synthetisiertem CH<sub>4</sub> ist somit um rund 30% geringer. Dadurch, dass bei Verwendung von Katalysator TUG<sub>2</sub> weniger Eduktgas umgesetzt wird, wird auch weniger Reaktionswärme frei. Aus diesem Grund ist zur Einstellung der gewünschten Reaktoraustrittstemperatur von  $250^\circ\text{C}$  ein verringerter Kühlluft-Volumenstrom nötig.

Ein möglicher Grund für die unterschiedliche Katalysator-Performance ist, wie schon in Abschnitt 7.2 erwähnt, die geringere Schüttdichte von Katalysator TUG<sub>2</sub>. Diese führt – eine ähnliche katalytische aktive Oberfläche vorausgesetzt – zu einer geringeren Katalysator Masse im Reaktor und damit zu einer verringerten Anzahl an aktiven Zentren, die für die zu katalysierenden Reaktionen verfügbar sind. Durch den Vergleich der Katalysatoren soll gezeigt werden, dass die erzielbaren Eduktgas-Umsätze bei der Methanierung des teer- und schwefelbeladenem Synthesegases der Biomassevergasung, durch die richtige Wahl des Katalysators wesentlich beeinflusst werden können. Aufgrund des besseren Eduktgas-Umsatzes, werden alle weiteren Versuche mit dem Katalysator TUG<sub>1</sub>, durchgeführt.



**Abbildung 7-26: Einfluss des Katalysators auf die Roh-SNG-Zusammensetzung [84]**

Im Zuge der durchgeführten Tests, wurde auch die Lebensdauer der untersuchten Katalysatoren unter den beschriebenen Testbedingungen, betrachtet. Beim Einsatz von Katalysator TUG<sub>2</sub> kam es bei Verwendung zweier Produkt-Chargen zu widersprüchlichen Versuchsergebnissen. Eine belastbare Aussage bezüglich der Lebensdauer der eingesetzten Katalysatoren kann daher nicht getroffen werden.

- Beeinflussung der Roh-SNG-Zusammensetzung

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Wasseranteils im Synthesegas, sowie der Einfluss der Gasverweilzeit, bzw. der Raumgeschwindigkeit, auf die Roh-SNG-Zusammensetzung untersucht.

Der Einfluss des Wasseranteils im Synthesegas wird über Datenpunkte untersucht, bei denen dieser bei einer annähernd konstanten Raumgeschwindigkeit von rund  $3000 \text{ h}^{-1}$  variiert wird. Aufgrund der geringen Abweichungen der Raumgeschwindigkeiten der untersuchten Punkte, wird der Einfluss der Gasverweilzeit ausgeschlossen. Bei allen Versuchen wird, bei einer Reaktoreintrittstemperatur von  $350^\circ\text{C}$ , mithilfe der Kühlluft-Regelung eine Reaktoraustrittstemperatur von  $275^\circ\text{C}$  vorgegeben. Tabelle 7-15 zeigt die Versuchsbedingungen.

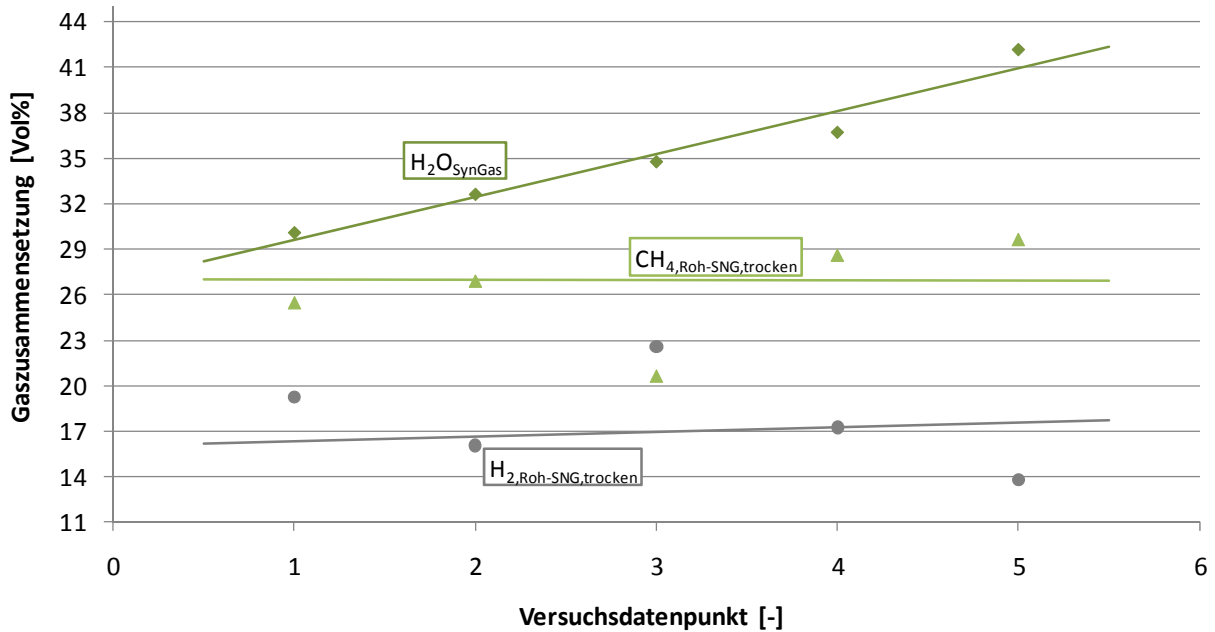
**Tabelle 7-15: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses des Wasseranteils im Synthesegas**

Datenpunkt		1	2	3	4	5
$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{SynGas}}$	[Vol%]	30,1	32,6	34,8	36,7	42,15
$\dot{Q}_{\text{Br}}$	[kW]	1,5	1,25	1,7	1,5	1,4
$\sigma$	[-]	4	5	4	5	5
GHSV	[ $\text{h}^{-1}$ ]	3168	3195	3083	3044	2901
$\dot{V}_{\text{KL}}$	[ $\text{m}^3/\text{h}$ ]	7	5	6	6	6
Kat	[-]	TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>

In Abbildung 7-27 ist neben dem Wasseranteil des Synthesegases, der  $\text{CH}_4$ - sowie der  $\text{H}_2$ -Anteil im trockenen Roh-SNG dargestellt. Man erkennt, dass bei steigendem Wasseranteil, der Anteil der betrachteten Gase  $\text{CH}_4$  und Wasserstoff konstant bleibt. Die Schwankungen der Messwerte um die Fitkurven entstehen aus Sicht des Autors aus den geringen Abweichungen der Raumgeschwindigkeiten zueinander. Bei Punkten mit höheren Raumgeschwindigkeiten wird tendenziell ein geringerer Methan-, bzw. ein höherer Wasserstoffanteil gemessen. Wird ein hoher Wasseranteil vorgegeben, kommt es wie bereits in Abbildung 7-21 gezeigt, zu einem Absinken der Peak-Temperatur. Bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$  findet eine Deaktivierung des Katalysators binnen weniger Stunden statt. Vergleiche Punkt Katalysatorlebensdauer

Die in Abbildung 7-27 gezeigte Untersuchung stellt nur den erste Schritt einer vollständigen Versuchsreihe dar. Der genaue Einfluss unterschiedlicher Synthesegas-Zusammensetzungen und unterschiedlicher Synthesegas-Verunreinigungen auf die Roh-SNG-Zusammensetzung,

muss in weiteren Arbeiten geklärt werden. Innerhalb dieser Arbeit wird der Einfluss des Wasseranteils im Synthesegas auf die Roh-SNG-Zusammensetzung als vernachlässigbar erachtet.



**Abbildung 7-27: Einfluss des Wasseranteils im Synthesegas auf die Roh-SNG-Zusammensetzung bei konstanter Raumgeschwindigkeit**

Neben dem Wasseranteil, wird der Einfluss der Gasverweilzeit auf die Roh-SNG-Zusammensetzung untersucht. Die Gasverweilzeit, welche in Form einer Raumgeschwindigkeit GHSV vorgegeben wird, kann über zwei Größen beeinflusst werden. Wird bei einer konstanten Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  die Dampfzahl  $\sigma$  erhöht, steigt, bei annähernd konstanter, trockener Synthesegaszusammensetzung der Wasseranteil (siehe Abbildung 7-7) und damit der Synthesegasvolumenstrom und die Raumgeschwindigkeit. Ähnliches gilt, wenn bei konstanter Dampfzahl  $\sigma$  die Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  verändert wird. Mit steigender Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  verringert sich der Koksumsatz, bei vergrößertem Synthesegasvolumenstrom und vergrößerter Raumgeschwindigkeit, steigt der Wasseranteil im Synthesegas (Abbildung 7-3). Die untersuchten Versuchspunkte weisen somit unterschiedliche Wasseranteile des Synthesegases auf. Wie zuvor hergeleitet, wird bei den Versuchen zum Einfluss der Gasverweilzeit angenommen, dass die Synthesegaszusammensetzung die Roh-SNG-Zusammensetzung nicht beeinflusst. Alle Versuche verwenden Katalysator TUG<sub>1</sub>, die Reaktoreintrittstemperatur beträgt 350°C, die Reaktoraustrittstemperatur wird mithilfe des Kühlluftvolumenstroms auf 270°C eingestellt.

In Abbildung 7-28 ist der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Roh-SNG-Komponenten  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  dargestellt. Zusätzlich zu den gezeigten Gasen befindet sich  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  im Roh-SNG, aus Übersichtsgründen werden diese Gase nicht abgebildet. Der  $\text{CO}$ -Anteil des Synthesegases wird bei allen Versuchen weitestgehend umgesetzt, Kohlenmonoxid befindet sich im Roh-SNG unter der Messbereichsgrenze.

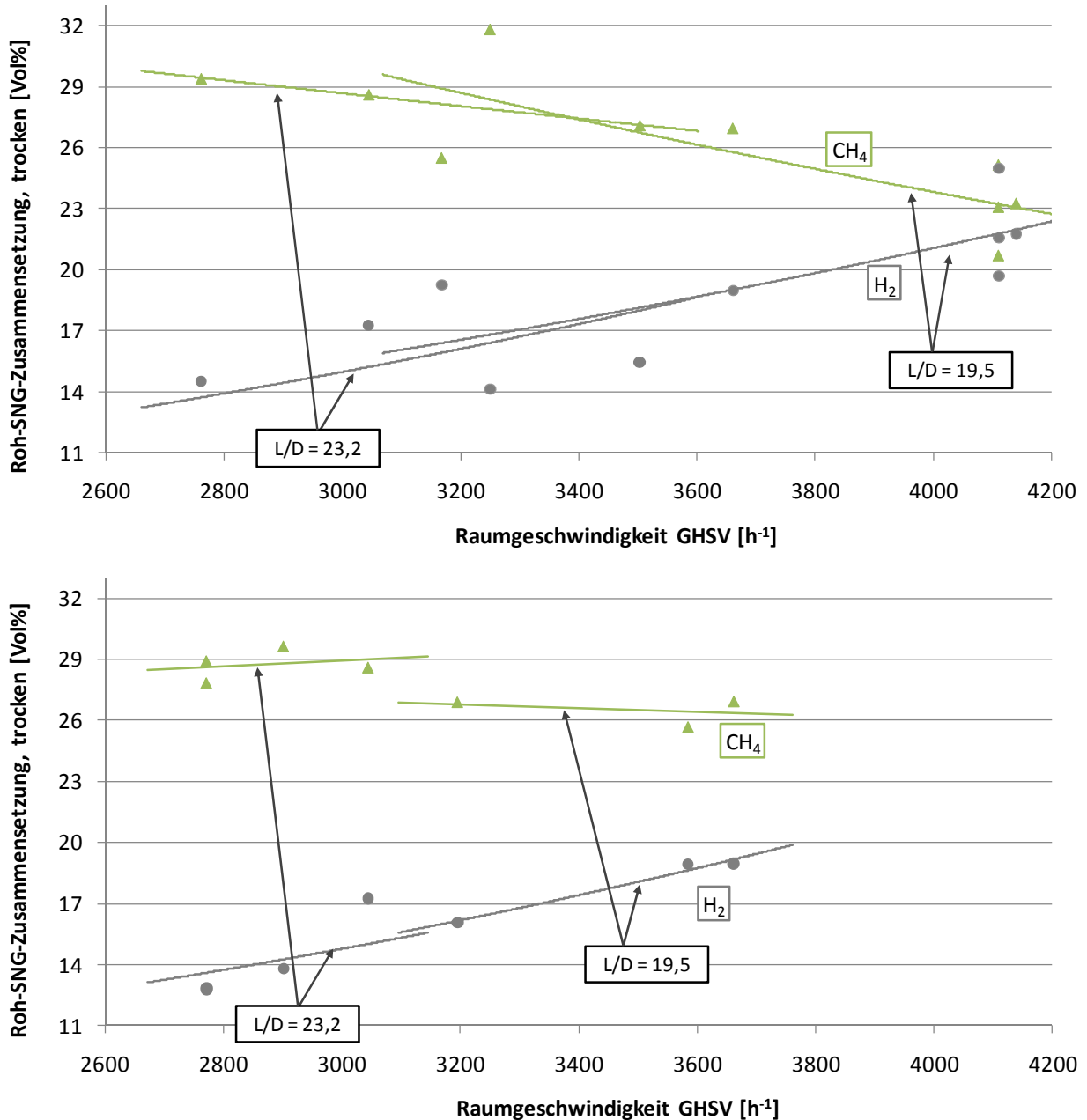


Abbildung 7-28: Einfluss der Raumgeschwindigkeit GHSV auf die Roh-SNG Zusammensetzung;

Oben: Veränderung der Raumgeschwindigkeit mithilfe der Dampfzahl  $\sigma$

Unten: Veränderung der Raumgeschwindigkeit mithilfe der Brennstoffwärmeleistung  $\dot{Q}_{Br}$

Zur Veränderung der Raumgeschwindigkeit wurde sowohl die Dampfzahl  $\sigma$ , als auch die Brennstoffleistung  $\dot{Q}_{Br}$  variiert und in getrennten Diagrammen dargestellt. Über verschieden lange Katalysatorschüttllängen wird das L/D-Verhältnis des Reaktors verändert und damit gezeigt, wie sich die Roh-SNG-Zusammensetzung verhält, wenn anstatt des Synthesegasvolumenstroms, die Reaktorlänge verändert wird. In Tabelle 7-16 werden die Versuchsbedingungen beschrieben.

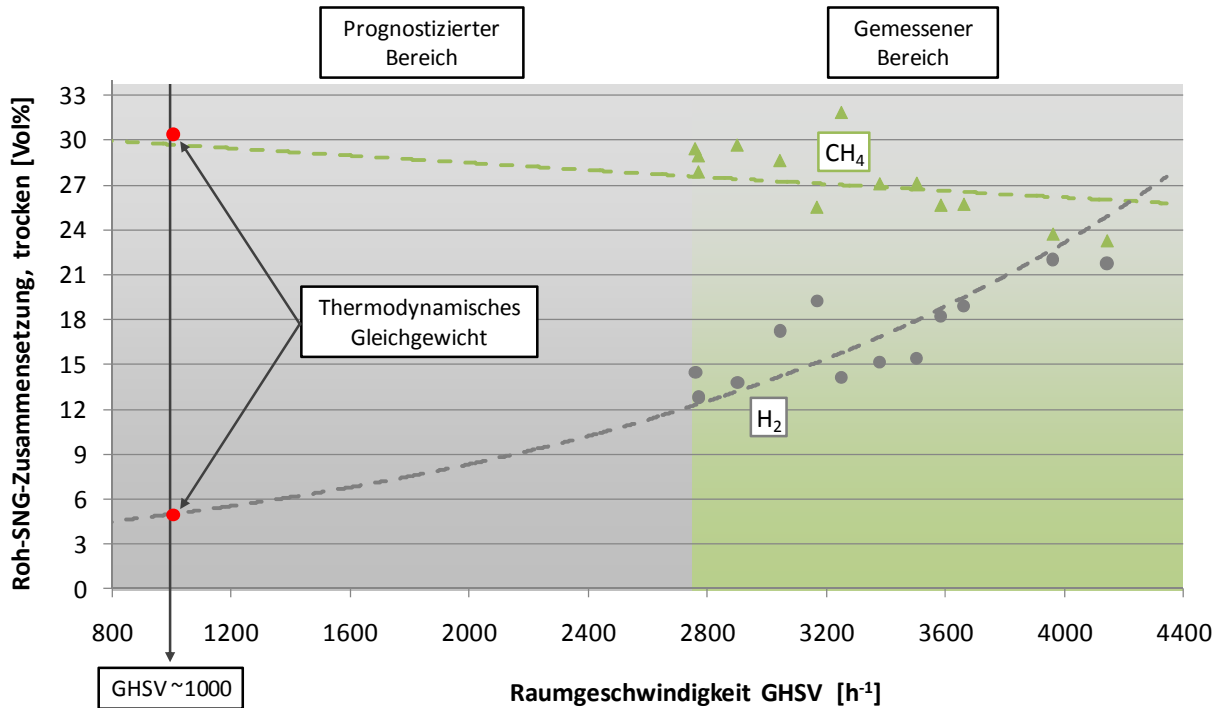
**Tabelle 7-16: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Raumgeschwindigkeit**

	L/D = 19,5			L/D = 23,2		
	$\sigma$ [-]	$\dot{Q}_{Br}$ [kW]	GHSV [ $h^{-1}$ ]	$\sigma$ [-]	$\dot{Q}_{Br}$ [kW]	GHSV [ $h^{-1}$ ]
Variation $\sigma$	4-6	1,5	3168-4141	4-6	1,5	2760-3503
Variation $\dot{Q}_{Br}$	5	1,25-1,5	3195-3661	5	1,25-1,5	2771-3044

Betrachtet man Abbildung 7-28, erkennt man, dass mit abnehmender Raumgeschwindigkeit der  $CH_4$ -Anteil und der  $H_2$ -Anteil abnimmt. Unabhängig davon, ob die Raumgeschwindigkeit über die Dampfzahl, oder über die Brennstoffleistung verändert wird, erkennt man ähnliche Steigungen der verwendeten linearen Ausgleichs-Kurven. Auch die Veränderung der Reaktorlänge, bzw. des L/D-Verhältnisses wirkt sich dementsprechend aus. Wird der Reaktor mit einem L/D-Verhältnis von 23,2 betrieben, befindet sich die Gaszusammensetzung aufgrund der höheren Gasverweilzeit näher am thermodynamischen Gleichgewicht, als bei einem Betrieb mit L/D = 19,5. Die Gaszusammensetzung befindet sich jedoch bei keinem der vermessenen Betriebspunkte im thermodynamischen Gleichgewicht.

Aufgrund der in Abbildung 7-28 festgestellten Tendenzen, wird versucht zu prognostizieren, bei welcher Raumgeschwindigkeit die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht wird. Abbildung 7-29 wird in einen gemessenen, sowie einen in prognostizierten Bereich unterteilt. Im gemessenen Bereich sind unabhängig davon, ob die Raumgeschwindigkeit über die Dampfzahl oder die Brennstoffleistung verändert wurde, alle vermessenen Datenpunkte eingetragen. Zur Auswertung werden diese über exponentielle Fit-Kurven verbunden. Für Raumgeschwindigkeiten kleiner als  $2800 h^{-1}$  befindet man sich im prognostizierten Bereich. Mit den gewählten Fit-Funktionen wird die Gleichgewichtszusammensetzung, bei der sich, bei einem Restwasserstoffanteil von rund 4 %, ca. 30 %  $CH_4$  im Gas befinden, mit einer Raumgeschwindigkeit GHSV von rund  $1000 h^{-1}$  erreicht. Wie in Abbildung 6-3 gezeigt, ist die Gleichgewichtszusammensetzung annähernd unabhängig von der Dampfzahl  $\sigma$ .





**Abbildung 7-29:** Einfluss der Raumgeschwindigkeit GHSV auf die Roh-SNG Zusammensetzung; Prognose der Raumgeschwindigkeit, die zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts benötigt wird.

Tabelle 7-17 zeigt die trockene Gleichgewichtszusammensetzung für eine Reaktoraustrittstemperatur von 275°C, welche laut Prognose bei einer Raumgeschwindigkeit von 1000 h<sup>-1</sup> am Produktgasaustritt gemessen wird.

**Tabelle 7-17:** trockene Roh-SNG-Zusammensetzung im 275°C, 1bar, Gleichgewicht

Gaskomponente	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
[Vol%]	0,02	3,84	29,09	34,85	32,21

- Katalysatorlebensdauer

Neben der Roh-SNG-Zusammensetzung, die sich für einen sinnvollen Betrieb im thermodynamischen Gleichgewicht befinden muss, ist es aus wirtschaftlichen Gründen notwendig, die Katalysatorlebensdauer zu optimieren. Für die Untersuchung der Katalysatorlebensdauer werden 5 Langzeitversuche herangezogen, die alle mit Katalysator TUG<sub>1</sub> durchgeführt wurden. Als maßgeblicher Einflussfaktor auf die Katalysatorlebensdauer stellt sich die Dampffzahl  $\sigma$  heraus. Bei den gezeigten Versuchen wird diese im Bereich zwischen 4 und 6 variiert. Für die Quantifizierung der Katalysatordeaktivierung, bzw. des Katalysatorverbrauchs wird eine neue Größe eingeführt. Der spezifische

Katalysatorverbrauch  $\Sigma$  beschreibt, wie viel Katalysatormasse pro Kubikmeter Synthesegas verbraucht wird.

$$\Sigma \left[ \frac{\text{g}}{\text{Nm}^3} \right] = \frac{m_{\text{Schüttung}} [\text{g}]}{\dot{V}_{\text{SynGas}} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] \cdot \tau [\text{h}]} \quad 7-17$$

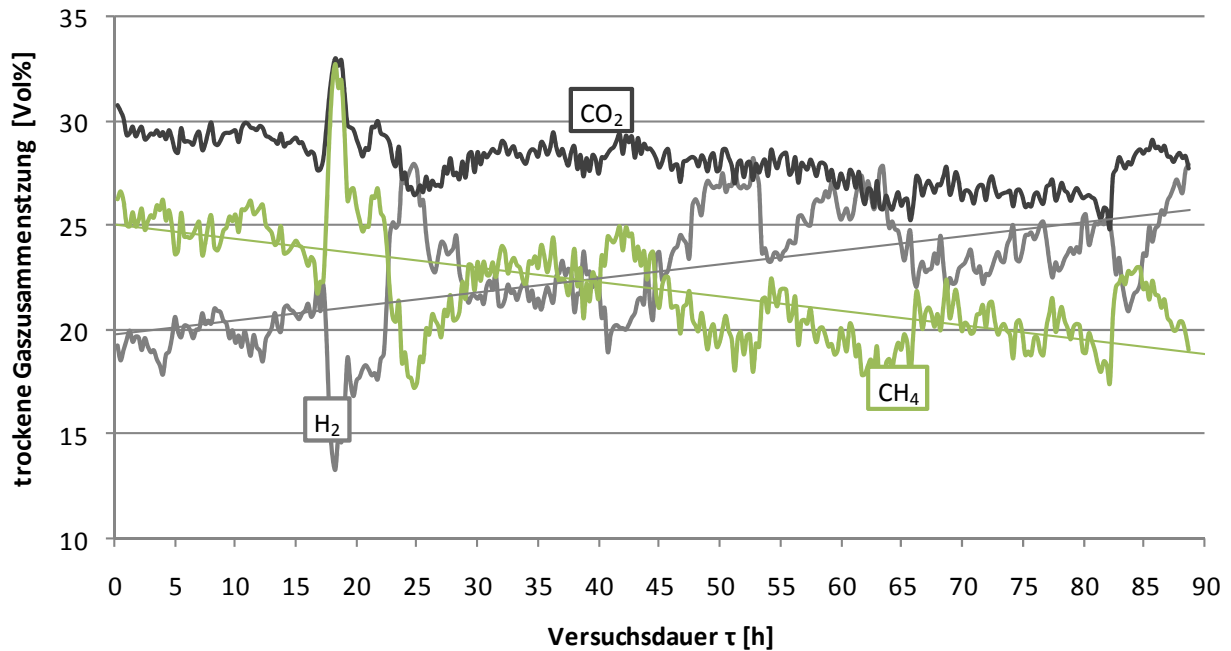
Durch diese Größe ist es möglich die Katalysatorlebensdauer unabhängig vom Synthesegasvolumenstrom (und damit von der Brennstoffleistung und der Dampfzahl des Vergasers), sowie unabhängig von der Masse der Katalysatorschüttung (und damit von der Reaktorgröße), zu bewerten. Eine massenbezogene, anstatt einer volumenbezogen Verbrauchsangabe ist aufgrund der stark unterschiedlichen Schüttdichten verschiedener Katalysatoren zielführend. Eine volumenbezogene Angabe würde dazu führen, dass der Katalysatorverbrauch nicht nur vom physikalischen Deaktivierungsverhalten, sondern auch von der Schüttdichte des Katalysators bestimmt wird. In diesem Fall ist ein Vergleich der Deaktivierungseigenschaften verschiedener Katalysatoren nicht möglich.

**Tabelle 7-18: Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse zur Untersuchung der Katalysatorlebensdauer**

Langzeitversuch		1	2	3	4	5
$\dot{Q}_{\text{Br}}$	[kW]	1,5	1,25	1,5	1,5	1,5
$\sigma$	[-]	4	4	4	5	6
$\dot{V}_{\text{SynGas}}$	[m <sup>3</sup> /h]	0,95	0,84	0,95	1,04	1,25
$x_{\text{H}_2\text{S}}$	[ppm <sub>v</sub> ]	~8	~8	~8	~8	~8
$W_{\text{Teer}}$	[g/Nm <sup>3</sup> ]	~10,4	~10,4	~10,4	~8,5	~7,3
$m_{\text{Schüttung}}$	[g]	393	392	330	337	336
Katalysator	[-]	TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>	TUG <sub>1</sub>
Versuchsdauer $\tau$	[h]	32,25	13,15	11,1	62,5	100
$\Sigma$	[g/Nm <sup>3</sup> ]	11,7	35,5	31,4	5,2	2,75

Unabhängig vom Betriebspunkt wurde ein Schwefelwasserstoffanteil des Synthesegases von rund 8 ppm<sub>v</sub> gemessen. Mit Hilfe des Teer-Protokolls konnte eine gravimetrische Teerbeladung im Bereich von 7,3 – 10,4 g/Nm<sup>3</sup> ermittelt werden (siehe Tabelle 7-18). Bei den Langzeitversuchen wurden abhängig von den untersuchten Bedingungen Versuchszeiten  $\tau$  zwischen 11 bis 100 Stunden erreicht. Während dieser Versuchszeit konnte in jedem der gezeigten Datenpunkte ein stabiler Vergasungsbetrieb aufrecht gehalten werden. CO im Roh-SNG diente als Abbruchkriterium für den Versuch. Bis zu diesem definierten Abbruchpunkt wurde die Deaktivierung des Katalysators dahingehend beobachtet, indem

ein fortschreitendes Abnehmen des  $\text{CH}_4$ -Anteils, hingegen ein Zunehmen des  $\text{H}_2$ -Anteiles des Gases, feststellbar war. In Abbildung 7-30 ist dieser Zusammenhang anhand des zeitlichen Verlaufs der trockenen Gaszusammensetzung des Langzeitversuchs 5 ( $\dot{Q}_{\text{Br}} = 1,5 \text{ kW}$ ,  $\sigma = 6$ ), ersichtlich. Aus Übersichtsgründen wird dabei der Stickstoffanteil im Roh-SNG nicht dargestellt.



**Abbildung 7-30: Langzeitversuch Methanierung (Versuch 5)**

In Abbildung 7-31 ist anhand der untersuchten teer- und schwefelverunreinigten Synthesegase nach Tabelle 7-18, der Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  auf den spezifischen Katalysatorverbrauch  $\Sigma$ , dargestellt. Zusätzlich wird der spezifische Katalysatorverbrauch, welcher sich bei Verwendung von schwefelbeladenen, jedoch teerfreien Synthesegasen ergibt, abgebildet. In der Arbeit von Irschara [26], wurde ein  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil von  $70 \text{ ppm}_v$  vorgegeben, woraus ein spezifischer Katalysatorverbrauch von rund  $2,5 \text{ g/Nm}^3$  resultiert. Zur Nachbildung des Schwefelanteils des in dieser Arbeit verwendeten Synthesegases, wurde aus Flaschengasen ein schwefelbeladenes Gas mit der Referenz-Gaszusammensetzung nach Tabelle 7-6 vorgemischt. Aus dem eingestellten  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil von  $10 \text{ ppm}_v$ , ergibt sich ein spezifischer Katalysatorverbrauch von  $0,65 \text{ g/Nm}^3$ . Betrachtet man den Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  erkennt man, dass mit steigendem Wasseranteil im Synthesegas, der spezifische Katalysatorverbrauch abnimmt. Während bei einer Dampfzahl von 4, die Deaktivierung kaum vom  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil des Gases bestimmt wird, nähert man sich bei einer Dampfzahl von 6 bereits der Linie, die der Deaktivierung durch den  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil des Gases

entspricht, an. In wieweit neben Schwefelwasserstoff weitere, organische Schwefelverbindungen an der Deaktivierung des Katalysators beteiligt sind [15], muss in weiteren Arbeiten geklärt werden.

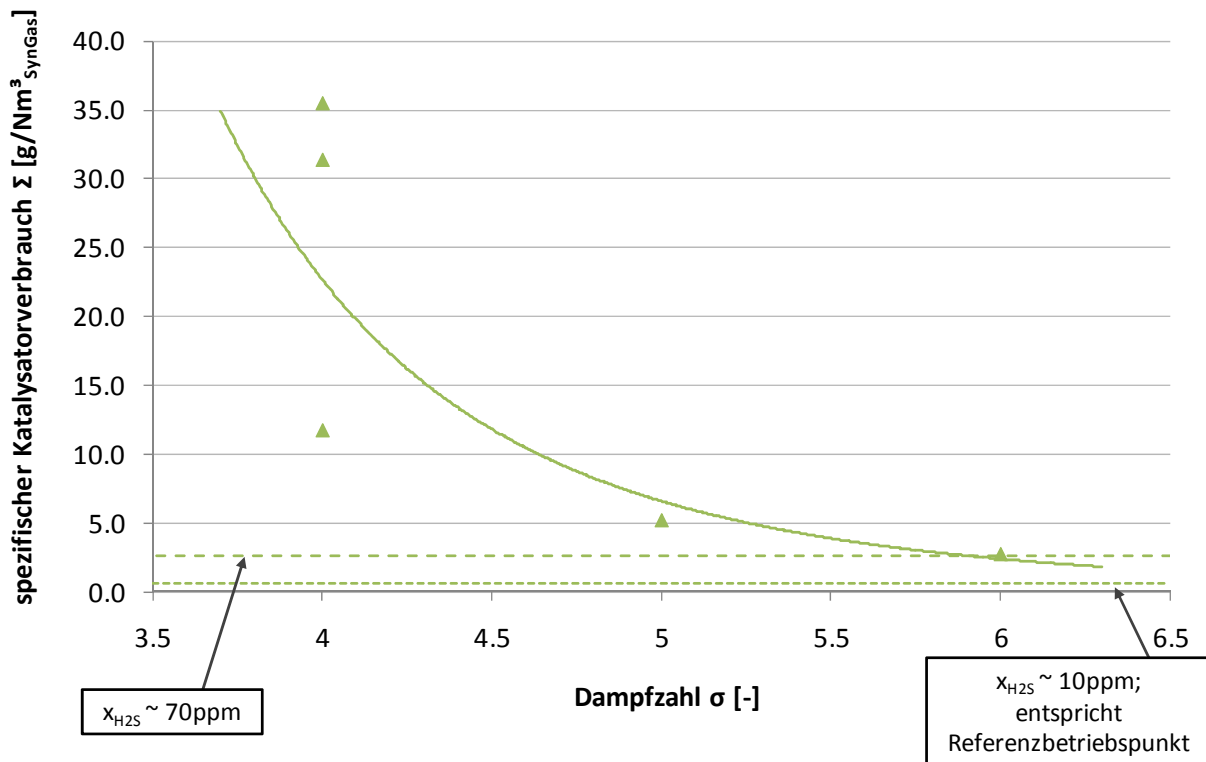
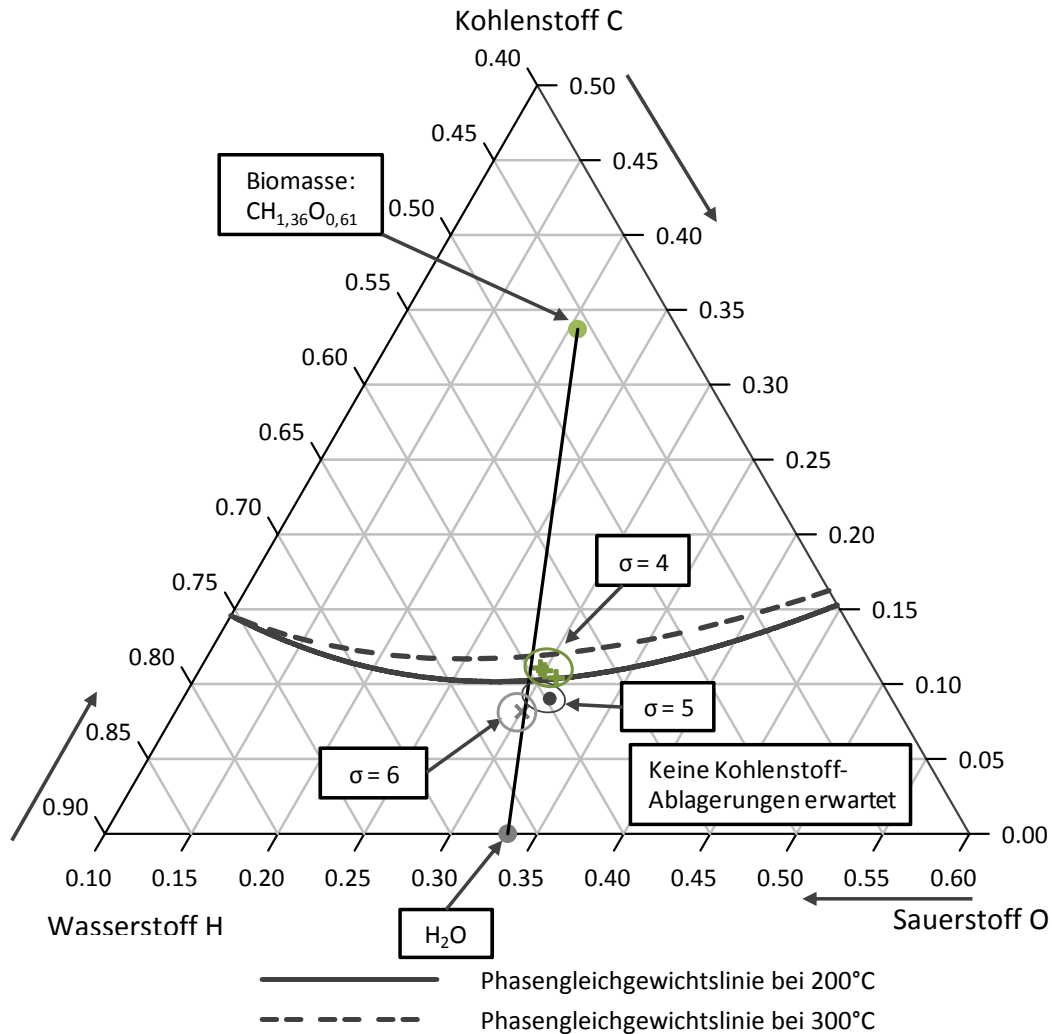


Abbildung 7-31: Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  auf den spezifischen Katalysatorverbrauch  $\Sigma$

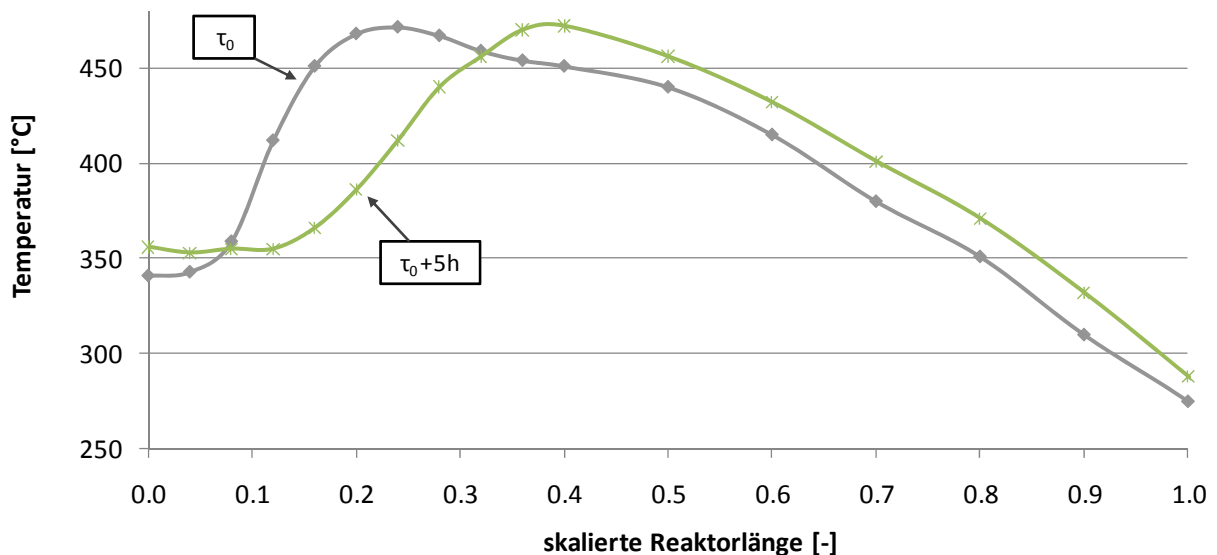
Zur Diskussion des Einflusses der Dampfzahl auf die Katalysatordeaktivierung, wird das Dreiecksdiagramm des Systems CHO herangezogen. Dazu werden die in Abbildung 7-32 die Gaszusammensetzungen der in den Langzeitversuchen eingesetzten Synthesegase ins CHO-Dreiecksdiagramm übertragen. Man erkennt, dass sich die Zusammensetzung der Gase bei  $\sigma=4$  im Bereich der Kohlenstoffgrenze befindet. Bei diesen Versuchen wird aufgrund der Teere im Gas, Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche angelagert [78], [15], eine schnelle Deaktivierung ist die Folge. Die CHO-Zusammensetzung bei  $\sigma=5$ , bzw.  $\sigma=6$  befindet sich außerhalb der Kohlenstoffgrenzen. Es werden weitaus geringere spezifische Katalysatorverbrauchswerte festgestellt, wobei bei  $\sigma=6$  der Verbrauch geringer ist als bei  $\sigma=5$ . Im Sinne eines möglichst ökonomischen Betriebs etwaiger Industrieanlagen nach gleichem Prinzip, muss das eingesetzte Synthesegas im CHO-Dreiecksdiagramm dahingehend überprüft werden, dass der Abstand zur Kohlenstoffgrenze mindestens dem hier gezeigten Punkt für  $\sigma=6$ , entspricht.



**Abbildung 7-32: Einfluss der Dampfzahl  $\sigma$  auf die Kohlenstoffablagerungstendenz bei den Langzeit-Methanierungsversuchen, dargestellt im Dreiecksdiagramm CHO**

Die in Abbildung 7-31 gezeigten spezifischen Katalysatorverbrauchswerte können nur dann erreicht werden, wenn gewährleistet wird, dass es zur Ausbildung eines Temperaturprofils ähnlich dem in Abbildung 7-24 kommen kann. Wird mit sehr kleinen Brennstoffleistungen und hohen Dampfzahlen (z.B.  $\dot{Q}_{B,r} = 1\text{ kW}$ ,  $\sigma = 6$ ) vergast, kommt es aufgrund der konvektiven Wärmeabfuhr nach außen, sowie der Kühlung durch den Wasseranteil des Gases zu einem Absinken der Peak-Temperatur auf unter  $400^\circ\text{C}$ . Bei diesen Temperaturen kommt es binnen 1 bis 2 Stunden zu einem Deaktivieren der Katalysatorschüttung. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass es bei zu geringen Temperaturen zu einer unvollständigen Umsetzung des Biomasse-Teers kommt, dieser in Form von Coke (adsorbierter höherer Kohlenwasserstoff; siehe Abbildung 4-14) an den Katalysatorporen zurückbleibt und die aktive Katalysatoroberfläche blockiert.

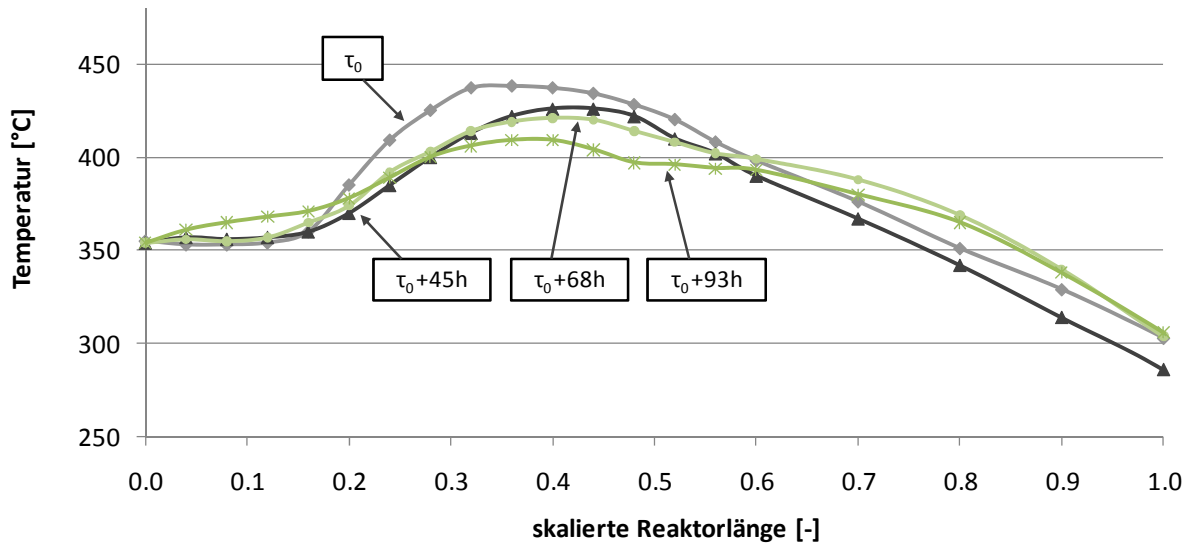
Wird eine Peak-Temperatur über 400°C gewährleistet, können bei der langsamen Deaktivierung des Katalysators zwei unterschiedliche Veränderungen des axialen Temperaturprofils beobachtet werden. Bei den Punkten mit  $\sigma=4$ , kommt es wie in Abbildung 7-33 dargestellt, zu einem Wandern der maximalen Peak-Temperatur. Dieser Effekt lässt auf eine Adsorptionsfront schließen, die den Katalysator vom Gaseintritt ausgehend, fortschreitend deaktiviert. In Abbildung 7-32 wird hergeleitet, dass bei einer Dampfzahl  $\sigma$  von 4, die Deaktivierung aufgrund von angelagerten Kohlenstoff erfolgt. Ein möglicher Deaktivierungsmechanismus geht davon aus, dass bei zu geringem Wasseranteil, aus dem Synthesegas-Teer resultierender, polymerer  $C_{\beta}(s)$ -Kohlenstoff, die aktiven Katalysatorzentren bei der Teer-Umsetzung nicht vollständig verlassen kann und somit eine „wandernde“ Verminderung von aktiven Zentren zur Folge hat.



**Abbildung 7-33: Veränderung des axialen Temperaturprofils bei geringem Wasserdampfanteil im Synthesegas ( $\sigma=4$ ), Langzeitversuch 3**

Bei hohen Dampfzahlen ( $\sigma=6$ ) kann ein anderer Effekt beobachtet werden. In diesem Fall kommt es wie in Abbildung 7-34 gezeigt, zu einem langsamen Absinken der Peak-Temperatur. Diesem Absinken ist ein langsames Wandern einer Adsorptionsfront überlagert. Es wird postuliert, dass die langsame Adsorptionsfront aus den Schwefelverbindungen des Synthesegases resultiert, die Temperaturminderung jedoch aus Kohlenstoffablagerungen entsteht. Die Literatur [77], [103] beschreibt, dass beim Prozess der Methanierung, abhängig von Katalysator und Synthesegasqualität, neben  $CH_4$  in geringen Mengen auch Ethin ( $C_2H_2$ ), Ethen ( $C_2H_4$ ), Ethan ( $C_2H_6$ ), sowie  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Gase, die mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik nicht erfasst werden können, führen wie von Czekej

[78] zeigt, zu einer verstärkten Verkokung des Methanierungs-Katalysators. Ein möglicher Grund für die Verminderung der Peak-Temperatur kann damit in einer langsamen Verkokung der gesamten Katalysatoroberfläche durch  $C_{\beta}(s)$ -Kohlenstoff liegen, die aus den bei der Methansynthese entstehenden,  $C_2$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffen resultiert.



**Abbildung 7-34:** Veränderung des axialen Temperaturprofils bei hohem Wasserdampfanteil im Synthesegas ( $\sigma=6$ ), Langzeitversuch 5

In weiteren Arbeiten sollte mit einem flaschengemischtem Synthesegas, welches definierte Teerbelastungen und definierte Teerspezies aufweist, gearbeitet werden. Erst durch Versuche mit einem solchen Gas ist es möglich den Einfluss von Teer, vom Einfluss der Schwefelverbindungen klar zu trennen. Bei solchen Versuchen kann auch mithilfe von  $C_2$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoff-Prüfgasen der postulierte Deaktivierungsverlauf mit absinkender Peak-Temperatur untersucht werden.

### 7.3.2 In-Situ Teerumsetzung

Wie bereits erwähnt, weist Nickel eine starke Schwefelaffinität auf und kann aus diesem Grund zur Gasentschwefelung verwendet werden. Aufgrund der Hydrierungseigenschaft, kann dabei sowohl anorganischer, als auch organischer Schwefel adsorbiert werden (siehe Abschnitt 3.2). Der Schwefelanteil des in dieser Arbeit eingesetzten Synthesegases mit einer typischen Schwefelbeladung von 10 ppm<sub>v</sub> Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) als Leitkomponente, wird bei allen Tests vollständig am Katalysator adsorbiert. Selbst nachdem der Katalysator deaktiviert ist, kann kein H<sub>2</sub>S im Roh-SNG festgestellt werden. Durch die Schwefeladsorption kommt es jedoch wie in Abschnitt 4.2.3 erklärt, zu einer Verringerung der aktiven Zentren des Katalysators und damit zu einer verminderten Aktivität in Bezug auf die Methansynthese. H<sub>2</sub>S im Bereich von 10 ppm<sub>v</sub>, führt wie in Abbildung 7-31 gezeigt, zu einem spezifischen Katalysatorverbrauch von rund 0,6 g/m<sup>3</sup><sub>SynGas</sub>.

Neben Schwefelverbindungen kann Biomasse-Teer als zweite, kritische Verunreinigung des Synthesegases betrachtet werden. Teer als Holzgas-Bestandteil stellt nachwievor das Haupthindernis zur erfolgreichen Kommerzialisierung jeglicher Vergasungstechnologie dar. Wie erwähnt kann mithilfe der katalytischen Methanierung im Festbettreaktor der Teer-Anteil im betrachteten Synthesegas annähernd vollständig abgebaut werden. Zur Untersuchung der Teerumsetzung wird wieder vom Referenzbetriebspunkt des Vergasers ausgegangen ( $\dot{Q}_{Br} = 1,5\text{kW}$ ,  $\sigma = 4$ ; Tabelle 7-6). Der Methanierungsreaktor wird bei einem GHSV von 3168 h<sup>-1</sup> betrieben. Bei einer Reaktoreintrittstemperatur von 350°C, wird die Reaktoraustrittstemperatur auf 275°C geregelt.

Abbildung 7-35 zeigt im untersuchten Betriebspunkt die Teerspezies sowie die Teerbeladung des Synthesegases, des Roh-SNGs, sowie einer Leerprobe. In Tabelle 7-19 werden diese Daten tabellarisch dargestellt. Betrachtet man die Teerzusammensetzung des Synthesegases, so werden Phenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O), Naphthalin (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) und Naphthalin-Derivate (1-Methylnaphthalin, 2-Methylaphthalin) sowie Kresol-Verbindungen (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O) als Hauptkomponenten festgestellt. Drei- oder Mehrring Polyaromaten (gemessen werden Fluoren, Acenaphthen und Acenaphthylen) werden nur als sehr kleiner Anteil der Gesamtteerbeladung festgestellt. Die in diesem Betriebspunkt mithilfe der SPA-Methode ermittelte Gesamtteerbeladung beträgt 6018 mg/Nm<sup>3</sup>. Durch die Methanierung werden die Hauptteerbestandteile des Synthesegases vollständig umgesetzt. Wie in Tabelle 7-19 gezeigt, kann im Roh-SNG weder Phenol noch Naphthalin noch Kresol festgestellt werden. Die 2-Ring-Aromaten die im Synthesegas mit geringem Anteil vorhanden sind, werden zwar verringert, können aber auch im Roh-SNG festgestellt werden. Ebenfalls in Roh-SNG Probe



vorhanden ist die Komponente Indan. Diese Spezies wird jedoch in der gleichen Konzentration auch in der Leerprobe gemessen. Es ist daher anzunehmen, dass sich kein Indan im Roh-SNG befindet.

**Tabelle 7-19: Teerspezies und Teerbeladung im Synthesegas und im Roh-SNG**

Teerspezies	Retentionszeit [min]	Synthesegas [mg/Nm <sup>3</sup> ]	RohSNG [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Phenol	7,76	1466	-
Naphthalin	16,53	831	-
o-Kresol	9,48	266	-
m-Kresol	9,68	495	-
p-Kresol	9,93	395	-
Σ Xylenole	~11,50	266	-
Inden	13,69	204	-
1-Methylnaphthalin	18,78	188,1	15,18
2-Methylnaphthalin	18,5	356,4	20,06
Biphenyl	19,65	60,17	10,41
Acenaphthen	21,65	106,9	22,33
Acenaphthylen	20,97	90,6	26,35
Fluoren	23,17	23,9	-
Σ UNKNOWN			31,87
Summe SPA-Teer		6018	126,2

Die Summen-Teerbeladung des Roh-SNGs beträgt 126,2 mg/Nm<sup>3</sup>. Damit kann nach Gleichung 7–18 der mithilfe der katalytischen Methansynthese erzielbare Teerumsatz berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 X_{\text{Teer}} &= \frac{W_{\text{Teer,SynGas}} - W_{\text{Teer,Roh-SNG}}}{W_{\text{Teer,SynGas}}} && \text{7-18} \\
 &= \frac{6018 \text{ mg/Nm}^3 - 126,2 \text{ mg/Nm}^3}{6018 \text{ mg/Nm}^3} \cdot 100\% = 97,9\%
 \end{aligned}$$

Nach Gleichung 7–18 beträgt der Teerumsatz 97,9%. Die ÖVGW Richtlinie G31 [17] legt für den Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen im Erdgas keinen Grenzwert fest. Stattdessen wird ein Taupunkt von 0°C beim Betriebsdruck der Gasleitung angegeben. Mithilfe des ECN „Tar-Dewpoint Calculators“ [104], wird für die Roh-SNG Teerzusammensetzung ein atmosphärischer Taupunkt von 30,1°C berechnet. Zur Gaseinspeisung muss somit eine weitere Aufbereitung erfolgen.

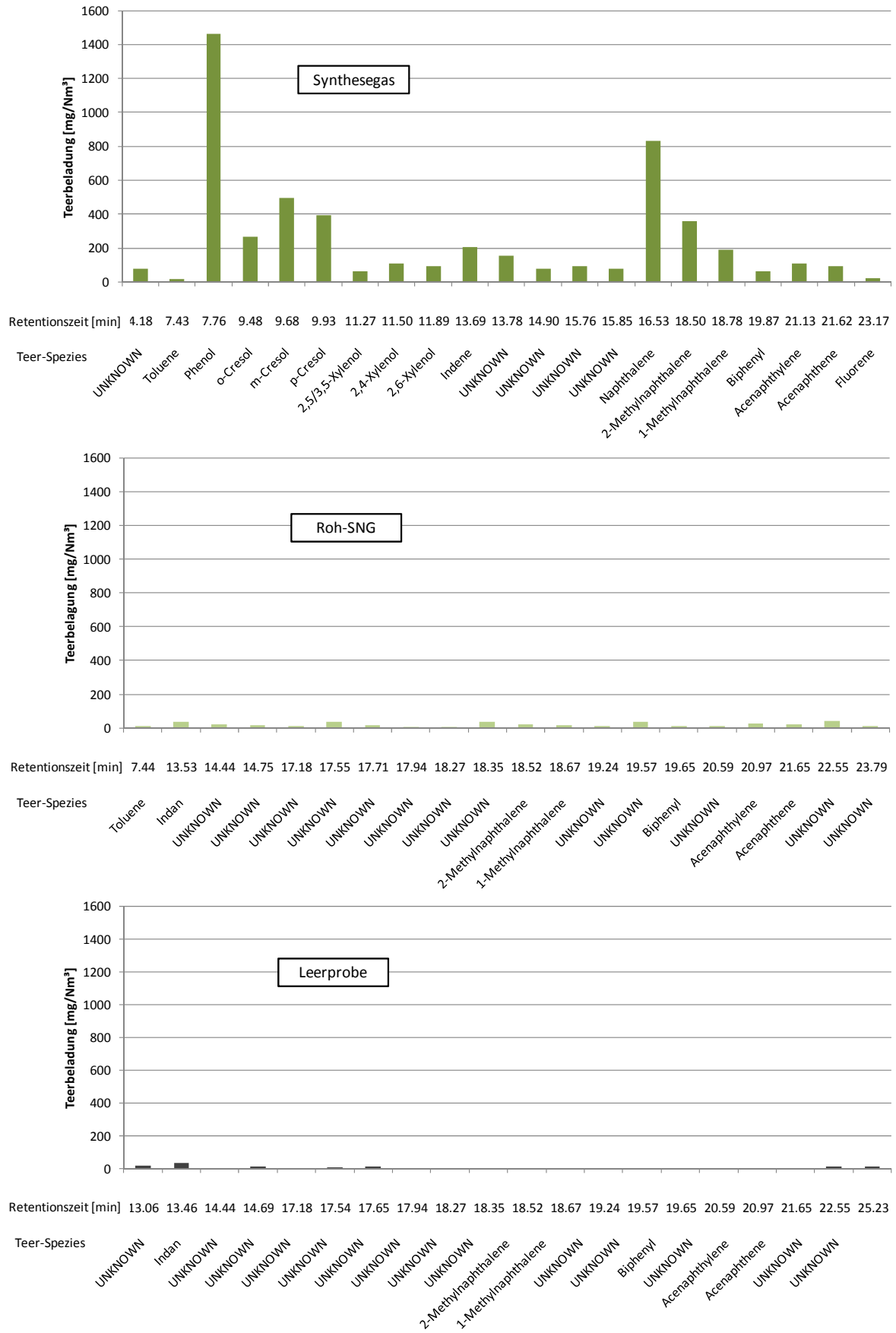


Abbildung 7-35: In-situ Teerumsetzung beim Prozess der Methanierung

Als Abbau-Mechanismus wird die Reformierung der einzelnen Teerspezies nach Gleichung 7–19 vermutet.



Vosecky et al. [27] zeigen im gleichen Temperaturbereich eine Reformierung sowohl der Modellteere Benzol, Toluol und Naphthalin, als auch eine 99 %ige Umsetzung der Teerfraktion eines realen Vergasergases. Langzeitversuche werden jedoch keine gezeigt.

Um zu überprüfen, ob die durch die Methansynthese freiwerdende Reaktionswärme ausreicht, um wie angenommen, die Teerfraktion des Synthesegases zu reformieren, muss in einem ersten Schritt, in weiteren Arbeiten die Energiebilanz nach Gleichung 7–20 gelöst werden.

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{SynGas}} \cdot H_{u,\text{SynGas}} &= \dot{m}_{\text{Roh-SNG}} \cdot H_{u,\text{Roh-SNG}} + \dot{Q}_{\text{Abw\u00e4rme}} \\ \dot{Q}_{\text{Abw\u00e4rme}} &> \dot{m}_{\text{Teer,ges.}} \cdot H_{\text{Teer,ges.}} \end{aligned} \quad 7-20$$

Um eine korrekte Bilanzierung zu ermöglichen müssen der Heizwert und der Massenstrom, sowohl des Synthesegases als auch des Roh-SNGs bestimmt werden. Zur Abw\u00e4rmebestimmung ben\u00f6tigt man, unter Vernachl\u00e4ssigung von Oberfl\u00e4chenverlusten, den Massenstrom sowie die Temperaturdifferenz des K\u00fchlluftstroms. Um Messabweichungen zu verringern wird vorgeschlagen, dabei mit synthetischen Gasen und synthetischen Teerbeladungen zu arbeiten.

### 7.3.3 Zusammenfassende Erkenntnisse der Methanierung verunreinigter Synthesegase

Zusammenfassend sollen die wichtigsten Kenntnisse der Methanierung teer- und schwefelbeladener Synthesegases beschrieben werden.

- Im Gegensatz zur Methanierung sauberer Synthesegase können bei Referenzbedingungen (Synthesegas nach Tabelle 7-6) am Ende der Katalysatorschüttung bei der verwendeten Reaktorlänge keine Gleichgewichtsbedingungen festgestellt werden – siehe Tabelle 7-13.
- Die erreichbare Gaszusammensetzung wird bei konstanter Raumgeschwindigkeit vom eingesetzten Katalysator beeinflusst. Analog zu den Versuchen mit sauberem Gas, weist der Katalysator TUG<sub>1</sub> eine höhere Aktivität bezüglich der Methansynthese auf als der Katalysator TUG<sub>2</sub>.
- Bei konstanter Raumgeschwindigkeit kann kein Einfluss des Wasseranteils des Synthesegases auf die erzielbare, trockene Roh-SNG Zusammensetzung festgestellt werden.
- Die Roh-SNG Zusammensetzung wird von der Raumgeschwindigkeit im Methanierungsreaktor bestimmt. Mittels Extrapolation wurde ermittelt, dass sich bei einer Raumgeschwindigkeit GHSV von 1000 h<sup>-1</sup> Gleichgewichtsbedingungen erreichen lassen. Diese Prognose ist in weiteren Arbeiten zu überprüfen.
- Die Lebensdauer des Methanierungskatalysators wird maßgeblich vom Wasseranteil des Synthesegases beeinflusst. Während bei einer Dampfzahl von 4 die Deaktivierung des Katalysators aufgrund von Kohlenstoffablagerungen erfolgt, welche aus dem Teeranteil des Synthesegases resultieren, kann bei einer Dampfzahl von 6 bereits ein Einfluss der Schwefelverbindungen des Synthesegases festgestellt werden.
- Mithilfe der katalytischen Methanierung im Festbettreaktor kann die Teerbelastung des Synthesegases mit der untersuchten Reaktorgeometrie zu 97,5 % reduziert werden. In weiteren Arbeiten muss überprüft werden, inwieweit der aufgrund der Exothermie der Methansynthese entstehende Temperaturpeak, die Reaktionswärme zur Reformierung des Synthesegas-Teers liefert.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird ein Methanierungsverfahren, geeignet für den dezentralen Leistungsbereich, vorgestellt. Bei diesem Verfahren wird das teer- und schwefelverunreinigte Synthesegas der allothermen Wirbelschichtvergasung, ohne vorherige Gasreinigungsschritte direkt auf einen Festbett-Methanierungsreaktor geleitet. Aufgrund des Einsatzes von Nickel-Katalysatoren kann das Synthesegas für die Methanierung stöchiometriert, Schwefelverbindungen adsorbiert, sowie der Teer im Synthesegas reformiert werden. Als Nachteil dieser integrierten Lösung muss ein erhöhter Katalysatorverbrauch berücksichtigt werden, der dieses Verfahren somit nur bei geringen Leistungen wirtschaftlich werden lässt.

Zur Entwicklung dieses Verfahrens wurde im Zuge dieser Arbeit sowohl eine allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage als auch ein Methanierungsversuchsstand konstruiert und in Betrieb genommen. Die Vergasungsanlage, welche als Brennstoff Holzpellets nach DIN 15439 verwendet, weist eine maximale Brennstoffleistung von 5 kW auf und stellt, mithilfe einer Hochtemperatur-Partikelabreinigung, ein partikelfreies Synthesegas zur Verfügung. Die Methansynthese wird im Festbettreaktor durchgeführt, zum Einsatz kommen kommerzielle Nickel-Katalysatoren. Aufgrund der überschaubaren Anlagengröße, sowie der eingesetzten Sicherheitstechnik kann die gesamte Anlage ferngesteuert betrieben werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Langzeittests ohne Personal vor Ort, durchführen zu können. Um für Vergasungs- sowie für Methanierungsversuche vorab Daten zu erhalten, wurde mithilfe des Software-Pakets ASPEN Plus eine Abbildung der Realanlage erzeugt und mithilfe dieses Modells Parameterstudien durchgeführt. Als Ergebnis dieser Versuche kann gezeigt werden, dass sofern Shift- und Methanierungsreaktion ablaufen können, der  $H_2$  und CO-Umsatz unabhängig vom  $H_2$  zu CO-Verhältnis des Synthesegases ist. Mithilfe des CHO-Dreiecksdiagrammes wird abhängig von der Dampffzahl  $\sigma$  der Vergasungsanlage hergeleitet, welcher Wasserstoffanteil dem Synthesegas zu- bzw. welcher Kohlendioxidanteil aus dem Synthesegas entfernt werden muss, um das Gas für eine stöchiometrische Methansynthese zu konditionieren. Im Fall einer stöchiometrischen Methansynthese befindet sich kein  $CO_2$

im Roh-SNG. Mithilfe der Vergasungsversuche wurde der allotherme Wirbelschichtvergaser dahingehend untersucht, optimale Betriebspunkte im Hinblick auf die Methansynthese zu finden. Dazu wurden der Einfluss der Betriebsparameter Druck, Temperatur, Brennstoffleistung, des stöchiometrischen Wasserdampfbedarfs  $\sigma$ , sowie von  $\text{CO}_2$  als Vergasungsmedium untersucht. Jene Dampffzahl, die benötigt wird, um bei der Methansynthese Kohlenstoffablagerung am Katalysator zu vermeiden, hängt vom Koksumsatz des Vergasers ab. Kann ein Koksumsatz von 75 % gewährleistet werden, so wird eine Dampffzahl von 4 benötigt, um aus thermodynamischer Sicht bei einer Methanierungstemperatur von  $250^\circ\text{C}$  Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden. Das Synthesegas der betrachteten Vergasungsanlage weist in diesem Betriebspunkt (siehe Tabelle 7-6) eine gravimetrische Teerbelastung von  $10,4 \text{ g/Nm}^3$  auf. Es wird als repräsentative Schwefelkomponente Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) mit einer Konzentration von rund  $8 \text{ ppm}_v$  gemessen. Zur Charakterisierung der Methansynthese im polytrop betriebenen Festbettreaktor kommen saubere Synthesegase mit der Referenzgaszusammensetzung zum Einsatz. Befinden sich keine Biomasse-typischen Verunreinigungen im Gas, so kann bei einer Raumgeschwindigkeit im Bereich von  $3200 \text{ h}^{-1}$  das thermodynamische Gleichgewicht erreicht werden. Die Roh-SNG-Zusammensetzung ist nur mehr von der Reaktoraustrittstemperatur abhängig (Abbildung 7-20). Der sich im polytropen Festbettreaktor ausbildende Temperaturpeak ist vom Wassergehalt des Synthesegases abhängig und erreicht bei einem Wasserdampfanteil zwischen 15 Vol% und 35 Vol% Temperaturen zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  (siehe Abbildung 7-21). Wird das verunreinigte Synthesegas der allothermen Vergasung im Methanierungsreaktor zu Roh-SNG umgesetzt, kann die Gleichgewichtszusammensetzung bei einer Raumgeschwindigkeit von  $3200 \text{ h}^{-1}$ , nicht erreicht werden. Es wird gezeigt, dass die Roh-SNG-Zusammensetzung unabhängig von der Synthesegaszusammensetzung ist, und nur von der Raumgeschwindigkeit im Methanierungsreaktor bestimmt wird. Über Extrapolation kann für den verwendeten Katalysator  $\text{TUG}_1$  eine Raumgeschwindigkeit GHSV von  $1000 \text{ h}^{-1}$  prognostiziert werden, bei der die Gleichgewichtsgaszusammensetzung des Roh-SNGs erreicht wird (Abbildung 7-29). Die Lebensdauer der eingesetzten Katalysatoren ist hingegen von der Synthesegaszusammensetzung, bzw. vom Wasseranteil im Gas abhängig. Während bei einer Dampffzahl von 4 die Deaktivierung des Katalysators aufgrund von Kohlenstoffablagerungen erfolgt, welche aus dem Teeranteil des Synthesegases resultieren, kann bei einer Dampffzahl von 6 bereits ein Einfluss der Schwefelverbindungen des Synthesegases festgestellt werden. In diesem Betriebspunkt wird ein spezifischer Katalysatorverbrauch von  $2,75 \text{ g/Nm}^3_{\text{SynGas}}$  festgestellt. Beim Prozess der Methanierung im katalytischen Festbett, kann die Teerbelastung des Synthesegases im untersuchten Reaktor zu über 97 % umgesetzt werden.

Die Peak-Temperatur des Methanierungsreaktors erreicht im Referenzpunkt der Methanierung verunreinigter Gase (Abbildung 7-24), einen Wert von ca. 460°C. Vosecky et al. [27] zeigen, dass in diesem Temperaturbereich eine Reformierung des Synthesegas-Teers möglich ist. Eine Teerreduktion nach diesem Mechanismus ist daher wahrscheinlich.

Ausblickend auf weitere Arbeiten sollen aus Sicht des Autors folgende Fragestellungen der katalytischen Methansynthese verunreinigter Synthesegase eingehend untersucht werden:

- In dieser Arbeit wird der Einfluss der Synthesegaszusammensetzung auf den Eduktgasumsatz, als vernachlässigbar erachtet. Mithilfe verschiedener Synthesegaszusammensetzungen kann eine Überprüfung dieser Aussage durchgeführt werden.
- Bei einer extrapolierten Raumgeschwindigkeit von  $1000 \text{ h}^{-1}$ , wird die Gleichgewichtsgaszusammensetzung des Roh-SNGs erreicht. Dieser Wert ist mittels eines geeigneten Reaktors zu überprüfen.
- Die Untersuchungen der auftretenden Deaktivierungsmechanismen sind zum Stand der Fertigstellung dieser Arbeit bei Weitem nicht abgeschlossen. In weiteren Arbeiten muss mit einem flaschengemischtem Synthesegas, welches definierte Teerbeladungen und definierte Teerspezies aufweist, gearbeitet werden. Erst durch Versuche mit einem solchen Gas ist es möglich, den Einfluss von aus Teer resultierenden Kohlenstoffablagerungen, klar vom Einfluss der Schwefelverbindungen des Synthesegases zu trennen.
- Inwieweit die in-situ Teerreduktion, die beim dargestellten Prozess erreicht wird, über den angenommenen Mechanismus der Reformierung erfolgt, muss überprüft werden.
- Die Regenerierung von Kohlenstoff-deaktivierten Katalysatoren ist zu untersuchen. In der Arbeit von Schober [105] wird in einem ersten Ansatz versucht, Mikrowellen für diesen Einsatz zu verwenden.

## Literaturverzeichnis

- [1]. **European Commission.** *Combating climate change - The EU leads the way.* Luxembourg : s.n., 2007. ISBN 978-92-79-06058-8.
- [2]. **Karl, Jürgen.** *Dezentrale Energiesysteme.* München Wien : Oldenbourg, 2006. ISBN 3-486-57720-0.
- [3]. —. Distributed Generation of Substitute Natural Gas from Biomass. *Proceedings 16th European Biomass Conference and Exhibition, Valencia, Spain.* 2008, pp. 2515 - 2519.
- [4]. **Österreichische Energieagentur.** *Energieflussbild Österreich.* 2005.
- [5]. **Sabatier Paul, Senderens J.B.** New Synthesis of Methane. *Journal Chemical Society.* 1902.
- [6]. **Sasol.** <http://www.sasol.com/>. [Online] [Cited: 01 21, 2010.]
- [7]. **Dakota-Gas.** <http://www.dakotagas.com/>. [Online] [Cited: 01 21, 2010.]
- [8]. **Hofbauer, Hermann.** Fischer-Tropsch-Fuels and Bio-SNG. *Proceedings Central European Biomass Conference .* 2008.
- [9]. **Biollaz, Serge and Stucki, Samuel.** Synthetic natural gas/biogas (bio SNG) from wood as transportation fuel – a comparison with FT liquids. *Proceedings 2nd world conference on biomass, Rome, Italy.* 2004, pp. 1914 - 1915.
- [10]. **Zwart, R.W.R.** Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass. *Project report from the project MILENA.* 2006.
- [11]. **van der Meijden, C.M.** The 800kWth allothermal Gasifier MILENA. *Proceedings 16th biomass conference & exhibition, Valencia, Spain.* 2008., pp. 711 - 715.
- [12]. **Agnion.** [www.agnion.de](http://www.agnion.de). [Online] [Cited: 01 21, 2010.]
- [13]. **Kienberger, Thomas.** Methanation with an allothermal smart lab-scale gasification system. *Proceedings, 17th Biomass Conference, Hamburg, Deutschland.* 2009.
- [14]. —. Tests on methanation with tar and sulphur loaded syngas. *Proceedings, 9th international conference on polygeneration strategies, Wien, Österreich.* 2009.



- [15]. **Seemann, Martin.** *Methanation of biosyngas in a fluidized bed reactor - Development of a one-step synthesis process.* s.l. : Dissertation, ETH Zürich, 2006.
- [16]. **Kaltschmitt, Martin and Hartmann, Hans.** *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren.* Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2001. ISBN: 3-540-64853-4.
- [17]. **Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach.** *Richtlinie G31.* Mai 2001.
- [18]. **Hofbauer, Hermann et al.** Six years experience with the FICFB-Gasification Process. *Proceedings 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate protection, Amsterdam, The Netherlands.* 2002.
- [19]. **Hofbauer, H., et al.** *Energiezentrale Güssing - Energie zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region in Wärme, Strom, BioSNG und flüssige Kraftstoffe.* Wien : österreichisches Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, 2006.
- [20]. **GmbH, Blue Tower.** [www.blue-tower.de](http://www.blue-tower.de). [Online] [Cited: 01 25, 2010.]
- [21]. **Metz, Thomas.** *Allotherme Vergasung von Biomasse in indirekt beheizten Wirbelschichten.* s.l. : Dissertation, TU-München, 2007.
- [22]. **Kuhn, Stephan.** *Funktions- und Betriebssicherheit eines druckaufgeladenen Wirbelschichtvergasers.* s.l. : Dissertation, TU-München.
- [23]. **Schweiger, Andreas.** *Reinigung von heißen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen.* s.l. : Dissertation, TU-Graz, 2008.
- [24]. **Basu, Prabir.** *Combustion and Gasification in Fluidized Beds.* Boca Raton, London, New York : Taylor and Francis.
- [25]. **Kleinhappel, Markus and Pogoreutz, Martin.** *Gasreinigung bei thermischen Vergasungsprozessen.* TU-Graz : Institut für Wärmetechnik, 1999.
- [26]. **Irschara, Florian.** *Entschwefelung von biogenen Produktgasen.* s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [27]. **Vosecky, Martin et al.** Efficient tar removal from biomass producer gas at moderate temperatures via steam reforming on nickel-based catalyst. *Proceedings 17th European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Deutschland.* 2009.

- [28]. **Ising, M.** *Zur katalytischen Spaltung teerartiger Kohlenwasserstoffe bei Wirbelschichtvergasung von Biomasse.* s.l. : Dissertation, Universität Dortmund, 2002.
- [29]. **Karl, Jürgen, Baumhagl, Christoph and Kienberger, Thomas.** Substitute Natural Gas aus Kohle. *Tagungsband Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, Deutschland.* 2009.
- [30]. **Kopyscinski, Jan, Schildhauer, Tilman J. and Biollaz, Serge M.A.** Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel.* 2010.
- [31]. **van Hal, et al.** *The ECN biomass to SNG process.* s.l. : technical report, ECN-L-09-88, 2009.
- [32]. **Deurwaarder, et al.** Methanation of the MILENA-product gas for the production of bio-SNG. *Proceedings, 14th European Biomass Conference and Exhibition, Paris.* 2005.
- [33]. **Zuberbühler, et al.** *Adjusting methanation Stoichiometry via AER process.* Zürich, Schweiz : Proceedings, International conference on advanced biomass-to-SNG technologies , 2009.
- [34]. —. H<sub>2</sub>-reiches Synthesegas aus Biomasse: Der AER-Prozess. *Proceedings der Fachtagung "Regenerative Kraftstoffe", Stuttgart, Deutschland.* 2003.
- [35]. **Karellas, Sotirios.** *Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems.* 2005 : Dissertation, TU-München.
- [36]. **Dayton, D.** *A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction.* s.l. : National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2002.
- [37]. **Milne, T.A., Evans, R.J.** *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion.* Colorado, US : National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [38]. **Neeft, et al.** *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases.* s.l. : Project Report: Energy project ERK6-CT1999-2002 (Tar Protocol), 2003.
- [39]. —. Tar guideline: A standard method for measurement of tars and particles in biomass producer gases. *Proceedings 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, the Netherlands.* 2002, pp. 19-22.

- [40]. **Hammerer, Dominik.** *Vergasung von Biomasse zur gekoppelten Strom- und Wärmeerzeugung.* s.l. : Dissertation, TU-Graz, 2000.
- [41]. **Neubauer, York.** *Online-Analyse von Teer aus Biomassevergasung mit Lasermassenspektroskopie.* s.l. : Dissertation, TU-Berlin, 2008.
- [42]. **Frank, Nadine.** *Teerumsetzung in der SOFC.* s.l. : Dissertation, TU-München, 2010.
- [43]. **Bergmann, et al.** The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas. *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting.* 2003.
- [44]. **Luc P.L.M, et al.** Tar in Biomass Producer Gas, the ECN Experience: An Enduring Challenge. *Energy and Fuels.* 2009, Vol. 23, pp. 6189-6198.
- [45]. **DIN-Norm 15439.** *Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen - Probenahme und analytische Bestimmung.* s.l. : Deutsches Institut für Normung e.V., 2006.
- [46]. **Brage, et al.** Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel.* 1997, Vol. 76, 2, pp. 137-142.
- [47]. **Brage, C. and Yu, Q.** *The SPA (Solide-Phase Adsorption) Method for Analysis of GC-detectable Biomass tar.* s.l. : KTH-Stockholm.
- [48]. **Dufour, et al.** Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar. *Journal of Chromatography A.* 2007.
- [49]. **Baumhagl, Christoph.** *Untersuchungen zur Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie.* s.l. : Diplomarbeit TU-Graz, 2009.
- [50]. **Knoef H.A.M, et al.** Development of an online tar measurement method for quantitative analysis of biomass producer gas. *Proceedings, 17th Biomass Conference, Hamburg, Deutschland.* 2009, pp. 884-888.
- [51]. **Jüntgen, H. and van Heek, K.H.** *Kohlevergasung.* München : Thiemig Taschenbücher, 1981.
- [52]. **Ziegen, G.** *Zur Reaktionstechnik der Methanierung von Kohlenmonoxid an borhaltigen Nickelkatalysatoren im Festbettreaktor.* Dissertation, RWTH-Aachen : s.n., 1977.
- [53]. **National Technical Information Service (NTIS).** *Methanation in Coal Gasification Processes.* Pittsburgh, Pennsylvania : Pittsburgh Energy Research Center, 1975.

- [54]. **Atkins, P.W. and de Paula, J.** *Physikalische Chemie*. Weinheim : Wiley-VCN, 2006. ISBN-13: 978-3-527-31546-8.
- [55]. **DeJaegher, P. and Klell, M.** *Skriptum zur Vorlesung Höhere Thermodynamik*. Technische Universität Graz : s.n., 2008.
- [56]. **Siebenhofer, M.** *Skriptum zur Lehrveranstaltung Reaktionstechnik I*. Technische Universität Graz : s.n., 2009.
- [57]. **Baehr, H.D. and Kabelac, S.** *Thermodynamik, Grundlagen und technische Anwendungen*. Dordrecht, Heidelberg, London, New York : Springer Verlag, 2009. ISBN: 978-3-642-00555-8.
- [58]. **Ballagi, A.** *Zur Reaktionstechnik der Methanierung vom Kohlenmonoxid in der Wirbelschicht*. Aachen : Dissertation RWTH-Aachen, 1979.
- [59]. **Vannice, M.A.** The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO Mixtures over the Group VIII Metals. *Journal of Catalysis*. 1974, 37, pp. 449-461.
- [60]. **Jakobi, H.J.** *Zur Methanisierung von Kohlenmonoxid an borhaltigen Nickelkatalysatoren unter Mitteldruck*. Aachen : Dissertation TU-Aachen, 1979.
- [61]. **Rostrup-Nielsen, J.R and Sehested, J.** Hydrogen and Synthesis Gas by Steam and CO<sub>2</sub>-Reforming. *Advanced Catalysis*. 2002, 47, pp. 65-139.
- [62]. **Sehested, et al.** Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H<sub>2</sub>/CO rates. *Journal of Phys. Chemistry B*. 2005, 109, pp. 2432-2438.
- [63]. **Hakim, I.** *Borhaltige Nickelkatalysatoren für die Methanisierung von Kohlenmonoxid*. Aachen : Dissertation RWTH-Aachen, 1975.
- [64]. **Brückner, H. and Jacobus, G.** *Brennstoff Chemie*. 1933, Vol. 14, p. 265.
- [65]. **Alstrup, I.** On the Kinetics of CO Methanation on Nickel Surfaces. *Journal of Catalysis*. 1994, Vol. 151, pp. 216-225.
- [66]. **Yadav, R. and Rinker, R.G.** Step-Response Kinetics of Methanation over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, pp. 502-508.
- [67]. **Hayes, R.E. and et, al.** A Study of the Nickel-Catalysed Methanation Reaction. *Journal of Catalysis*. 1984, 92, pp. 312-326.

- [68]. **Lie, et al.** Water-gas-shift reaction on a Ni<sub>2</sub>P(001) catalyst: Formation of oxy-phosphides and highly active reaction sites. *Journal of Catalysis*. 2009, 262, pp. 294-303.
- [69]. **Habazaki, et al.** Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys. *Applied catalysis A*. 1998, 172, pp. 131-140.
- [70]. **Inui, et al.** Simultaneous Methanation of CO and CO<sub>2</sub> on Supported Ni-Based Composite Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1980, 19, pp. 385-388.
- [71]. **Fujita, S.I. and Takezawa, N.** Difference in the selectivity of CO and CO<sub>2</sub> methanation reaction. *Chemical Engineering Journal*. 1997, Vol. 68, pp. 63-68.
- [72]. **Rostrup-Nielsen, Jens.** Activity of Nickel catalysts for steam reforming of Hydrocarbons. *Journal of Catalysis*. 1973, Vol. 31, pp. 173-199.
- [73]. **Korre, et al.** Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Hydrogenation, Experimental Pathways and Kinetics. *Znd. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, pp. 101-117.
- [74]. **Bartholomew, Calvin H.** Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 2001, 212, pp. 17-60.
- [75]. **Rostrup-Nielsen, Jens.** High-temperature methanation - Sintering and structure sensitivity. *Applied catalysis*. 2007, Vol. 330.
- [76]. **Bartholomew, C.H. et al.** Sulfur Poisoning of Nickel Methanation Catalyst. *Journal of Catalysis*. 60, 1979, pp. 257-269.
- [77]. **Cheng, Yi-Heng.** *Untersuchung zur gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Synthesegase in Gegenwart von Schwefelwasserstoff*. Düsseldorf : VDI Verla GmbH , 1983.
- [78]. **Czekaj, et al.** Charakterisation of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Applied Catalysis A*. 2007, Vol. 329, pp. 68-78.
- [79]. **Lettner, Josef.** *Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Methanierung biogener Synthesegase*. s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [80]. **Schluckner, Gerald.** *Aufbau einer allothermen Wirbelschichtanlage*. s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.

- [81]. **Mühlberger, Thomas.** *Ermittlung optimaler Betriebszustände eines biomassebetriebenen Wirbelschichtvergasers.* s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [82]. **ÖNORM, M7135.** *Preßlinge aus naturbelassenem Holz und naturbelassener Rinde. Pellets und Briketts; Anforderungen und Prüfbestimmungen.* s.l. : Österreichisches Normungsinstitut, 1998.
- [83]. **Demirbas, A.** Relationship between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. *Energy Conversion and Management.* 2003, Vol. 44, pp. 1481-1486.
- [84]. **Mair, Stefan.** *Methanierung von Synthesegasen aus der allothermen Wirbelschichtvergasungs.* s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2010.
- [85]. **Pfeifer, et al.** In-Bed Catalytic Tar Reduction in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier. *Ind. Eng. Chem.* 2004, Vol. 43, pp. 1634-1640.
- [86]. **VDI- Verband deutscher Ingenieure.** *VDI/VDE 2041 Durchflussmessung mit Drosselgeräten; Blenden und Düsen für besondere Anwendungen.* s.l. : VDI, 1991.
- [87]. **Pramstaller, Christian.** *Temperaturprofilmessungen von gasdurchströmten ruhenden Schüttungen zur Verifizierung von Wärmeleitfähigkeitsberechnungen.* s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [88]. **Maihak, AG.** Betriebsanleitung für den MONOCOLOR 1N. Hamburg : s.n., Juli 1995. 2.2.
- [89]. **Bamberger, Gabriel.** Heißgasentschwefelung für SOFC-Anwendungen. s.l. : Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2006.
- [90]. **Specht, et al.** Speicherung von Bioenergie und erneuerbaren Strom im Erdgasnetz. *DGMK Tagungsbericht 2010-2; Beiträge zur DGMK Fachbereichstagung in Gelsenkirchen.* 2010.
- [91]. **Valin, S. et al.** Study of the influence of total pressure on product yields in fluidized bed gasification of wood sawdust. *Proceedings of the 18th biomass conference, Lyon 2010.* 2010.
- [92]. **Pröll, et al.** H<sub>2</sub>-rich syngas by selective CO<sub>2</sub> removal from biomass gasification in a dual fluidized bed system - process modelling approach. *Fuel Processing Technologie.* 2008, 89, pp. 1207-1217.
- [93]. **Puchner, et al.** Biomass gasification in a pressurized fluidized bed - experimental results. *Proceedings, 16th biomass conference and exhibition, Valencia, Spain.* 2008.

- [94]. **Pfeifer, et al.** Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier. *Powder Technology*. 2007, 180, pp. 9-16.
- [95]. **Wolfesberger, U.** Tar Content and Composition in Producer Gas of Fluidized Bed Gasification of Wood - Influence of Temperature and Pressure. *Environmental Progress & Sustainable Energy DOI 10.1002/ep.10387*. 2009, 28.
- [96]. **Duret, et al.** Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification. *Journal of Cleaner Production*. 2005, Vol. 13, pp. 1434-1446.
- [97]. **Schweiger, A.** mündliche Auskunft. Graz : s.n., Mai 2010.
- [98]. **Rauch, R.** *Biomass CHP Güssing - Biomass Steam Reforming*. s.l. : IEA Bioenergy Task 33, Thermal Gasification of Biomass, 2009.
- [99]. **IFA GESTIS, Stoffdatenbank.** Suchbegriff: Schwefelwasserstoff. [Online] [Cited: 06 01, 2010.] <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>.
- [100]. **GHC Gerling, Holz & CO Handels GmbH.** Sicherheitsdatenblatt H2S gemäß Richtlinie 91/155/EWG. 2006.
- [101]. **Cal, et al.** High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon; I Effects of gas composition and metal addition. *Carbon*. 38, pp. 1757-1765.
- [102]. —. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon;II Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration. *Carbon*. 38, pp. 1767-1774.
- [103]. **Klose, Johannes.** *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methanisierung von Kohlenmonoxid*. s.l. : Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1982.
- [104]. **Energy Center of the Netherlands, ECN.** Tar Dewpoint Calculator. [Online] [Cited: 08 24, 2010.] <http://www.thersites.nl/completemodel.aspx>.
- [105]. **Schober, Rüdiger.** *Regnerierung von Methanisierungskatalysatoren mithilfe von Mikrowellen*. s.l. : Diplomarbeit, TU Graz, 2010.
- [106]. **Odert, Peter.** *Reformierung von Kohlenwasserstoffen*. s.l. : Diplomarbeit TU-Graz, 2005.
- [107]. **Yaccato, et al.** Competitive CO and CO2 methanation over supported noble metal catalyst in high throughput scanning mass spectrometer. *Applied Catalysis A*. 2005, 296, pp. 30-48.

## Anhang

### Definitionen, Formeln und Strukturen einiger Kohlenwasserstoffe [42]

#### Olefine

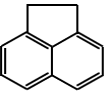
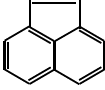
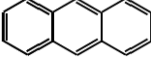
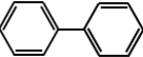
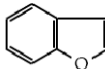
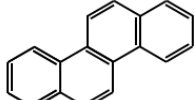
Als Olefine bzw. Alkene bezeichnet man ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei denen an beliebiger Stelle Kohlenstoffatome über eine Doppelbindung miteinander verbunden sind. An dieser Doppelbindung geht das Molekül besonders leicht Reaktionen ein.

#### Aliphatische Verbindungen

Als aliphatische Kohlenwasserstoffe werden laut IUPAC Richtlinien alle gesättigten und ungesättigten, azyklischen und zyklischen Kohlenwasserstoffverbindungen bezeichnet, die keine Aromaten sind.

#### Aromatische Verbindungen

Als aromatische Kohlenwasserstoffe werden Verbindungen bezeichnet, die zumindest einen aromatischen Ring enthalten. Solche aromatischen Ringe sind durch ein zyklisches Strukturmotiv aus konjugierten Doppelbindungen und/oder freien Elektronenpaaren gekennzeichnet. Gegenüber anderen Doppelbindungssystemen zeichnen sie sich durch eine stark verminderte und veränderte Reaktivität aus.

Teerspezies	ECN-Klasse	Struktur	Siedepunkt [°C]	Formel
Acenaphthen	4		279	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
Acenaphthylen	4		265-275	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
Antracen	4		340	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
Biphenyl	2		255	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
Benzofuran	2		174	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O
Chrysen	5		448	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>



Teerspezies	ECN-Klasse	Struktur	Siedepunkt [°C]	Formel
Decalin			189-191	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>
Dibenzofuran	2		285-287	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O
Flouranthen	4		375	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
Eugenol	2		253	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Guaiacol	2		206	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Kresol	2		202	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
Indan	4		178	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
Inden	4		183	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>
Naphthalin	4		218	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
Phenanthren	4		340	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
Phenol	2		182	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
Pyren	5		393	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
Pyridin	2		116	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
Styrol	3		145	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
Tetralin			208	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
Toluol	3		111	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Xylol	2		144	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>