



# Methanierung von Synthesegasen aus der allothermen Wirbelschichtvergasung

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom- Ingenieurs  
der Studienrichtung Verfahrenstechnik an der  
Technischen Universität Graz

Stefan Mair

Betreuer

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl  
Dipl.-Ing. Thomas Kienberger

Graz, September 2010

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom  
10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

### EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am .....

.....

(Mair Stefan)

Englische Fassung:

### STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(Mair Stefan)

## Kurzfassung

Stichworte: allotherme Vergasung, Synthesegas, Methanierung, Substitute Natural Gas

Um eine geringe Abhängigkeit von erdgasexportierenden Staaten zu erreichen, besteht die Möglichkeit, aus Biomasse synthetisches Erdgas, sogenanntes *Substitute Natural Gas* (SNG), herzustellen. Dafür kann die zu Genüge vorhandene, nachwachsende Biomasse verwendet werden. Im untersuchten Prozess wird im ersten Schritt die eingesetzte Biomasse in ein Synthesegas umgesetzt. Dieses besteht hauptsächlich aus Wasserstoff ( $H_2$ ), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid ( $CO_2$ ) und Methan ( $CH_4$ ). Teer und Schwefelverbindungen befinden sich als Verunreinigungen im Gas, und müssen entfernt werden. Ein nachgeschalteter Methanierungsreaktor setzt das aus der Vergasung gewonnene Gas zu Methan ( $CH_4$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) um. Nach Abtrennung des Kohlendioxids ( $CO_2$ ) und Entfeuchtung kann das Erdgassubstitut dem bestehenden Erdgasnetz zugeführt werden. SNG aus Biomasse ist zurzeit Thema vieler Forschungsprojekte.

In dieser Arbeit wird das verunreinigte Synthesegas ohne weitere Aufbereitung dem Methanierungsreaktor zugeführt. Es wird untersucht, inwieweit Teer und Schwefel die Methanierung beeinflusst. Dieser Prozess verringert Investitionskosten und ist daher besonders für dezentrale Anlagen geeignet. Ein Nachteil ist der erhöhte Verbrauch an Katalysatormedium. Die Versuchsanlage, die aus einem allothermen Wirbelschichtvergaser und einem einstufigen Methanierreaktor, der als Festbettreaktor ausgeführt ist, befindet sich am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz.

Zuerst werden die Einflüsse von Brennstoffwärmeleistung, Vergasungstemperatur, Reaktordruck und Menge des Vergasungsmediums Wasser auf die Synthesegaszusammensetzung aufgezeigt. Dabei wird besonders auf Teerbeladung und Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ )-Konzentration im Vergasergas eingegangen. Für den katalytischen Methanierungsprozess wurden zwei unterschiedliche Nickel Katalysatoren mit einem Nickelgehalt von ca. 40 Gew.% verwendet. In den Versuchen danach, wurden Katalysatortyp, Gaszusammensetzung des Synthesegases und Space Velocity variiert um den Einfluss auf die Lebensdauer und Methanierleistung der einzelnen Katalysatoren zu eruieren. Die Auswirkungen von höheren Kohlenwasserstoffen (Teer) auf die Methanierung, sind ebenfalls Teil der Untersuchung.

Die Versuche zeigten, dass die im Synthesegas vorhandenen höheren Kohlenwasserstoffe zur Gänze umgesetzt werden. Dabei sind Katalysatortyp, Space Velocity und Temperatur der Methanierungszone entscheidende Einflussfaktoren. Bezüglich der Lebensdauer des

Katalysatormediums führten mehrere Langzeitversuche zur Erkenntnis, dass Kohlenstoffablagerungen an der Katalysatoroberfläche der Hauptgrund für die Deaktivierung sind. Weiters konnte gezeigt werden, dass eine Synthesegaszusammensetzung die außerhalb des kohlenstoffabscheidenden Bereichs liegt, die Lebensdauer des Katalysators erheblich verlängert.

## Abstract

Title: Methanation of synthesis gases from the allothermal fluidized bed gasification

Author: Stefan Mair

Keywords: allothermal gasification, synthesis gas, methanation, substitute natural gas

This master thesis discusses the methanation of a synthesis gas resulting from the allothermal fluidized bed gasification. All experiments were carried out on a test plant consisting of an allothermal gasifier and a fixed bed methanation reactor. The experimental test plant is located at the Institute for Thermal Engineering at Graz University of Technology.

We first focus on the investigation of how the gasification parameters such as fuel capacity, gasification temperature, reactor pressure, and the amount of water, which is the gasification medium, influence the chemical composition of the resulting synthesis gas. For the subsequent catalytic methanation, we used two different Ni-catalysts which containing an active mass percentage of approximately 40%.

Subsequently, we discuss the methanation experiments conducted with different catalyst types, a different composition of synthesis gas, and variations of space velocity in order to investigate the effect of these parameters on the durability and methanation performance of each of the catalysts.

The experiments show that the higher hydro carbons, also referred to as tar, are completely converted. The catalyst type, space velocity and the temperature of the methanation zone play a substantial role in this process. Concerning the durability of the catalyst media, several long term experiments revealed that the carbon precipitation on the catalyst surface area is the main reason for deactivation of the nickel catalysts.

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz erstellt.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei Diplomarbeitbetreuer Herrn Dipl.-Ing. Thomas Kienberger bedanken, der mir mit seinen Ratschlägen und seiner Unterstützung in allen Phasen meiner Arbeit hilfreich zur Seite stand.

Weiters bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, die mich in jeglicher Lebenslage unterstützten und mir diese Ausbildung überhaupt ermöglichten.

Ein weiteres Dankeschön gilt meiner Tante und meinem Onkel, die immer an mich glaubten und mir mit Ratschlägen weiterhalfen.

Danke.

Graz, September 2010

Stefan Mair

## Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis.....	10
1 Einleitung .....	1
2 Aufgabenstellung .....	3
3 Stand der Technik .....	4
3.1. Thermische Vergasung .....	5
3.1.1. Autotherme Vergasung.....	6
3.1.2. Allotherme Vergasung.....	7
3.2. Methanierung.....	9
4 Theoretische Grundlagen .....	11
4.1. Grundlagen der Vergasung.....	11
4.1.1. Dampfbildung $\sigma$ .....	13
4.1.2. $\text{CO}_2$ Zahl $\delta$ .....	14
4.1.3. Teer.....	15
4.2. Katalytische Methanierung .....	16
4.2.1. Thermodynamische Grundlagen [23] .....	17
4.2.2. GHSV (gas hourly space velocity) .....	20
4.3. Katalysatordeaktivierung.....	21
4.3.1. Schwefelvergiftung.....	22
4.3.2. Kohlenstoffablagerung.....	23
4.3.3. Nickeltetracarbonyl.....	25
5 Versuchsaufbau.....	26
5.1. Vergaser.....	27
5.2. Methanierungsversuchsstand .....	30
5.3. Verwendete Messinstrumente.....	32
5.3.1. Permanentgasanalysator .....	32

---

5.3.2.	H <sub>2</sub> S Messung.....	36
5.3.3.	Teermessung nach CEN-Norm CEN/TS 15439 [34] .....	37
5.3.4.	SPA Verfahren (solid phase adsorption) [35] .....	40
6	Versuchsdurchführung Vergasung.....	41
6.1.	Vorgehensweise .....	41
6.1.1.	Brennstoffleistung.....	41
6.1.2.	Vergasungstemperatur .....	42
6.1.3.	Dampfzahl $\sigma$ .....	43
6.1.4.	Reaktordruck .....	43
6.1.5.	Zugabe von CO <sub>2</sub> .....	43
6.2.	Hochfahren der Vergasungsanlage .....	44
6.3.	Auswertung.....	45
6.3.1.	Brennstoffwärmeleistung .....	46
6.3.2.	Druck .....	47
6.3.3.	Temperatur.....	48
6.3.4.	Dampfzahl .....	50
6.3.5.	Zugabe CO <sub>2</sub> .....	52
6.3.6.	Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S).....	53
6.3.7.	Restkoks.....	54
6.3.8.	Zusammenfassung Vergasungsversuche .....	55
6.3.9.	Ideale Methanierungsbedingungen.....	56
7	Versuchsdurchführung Methanierung .....	58
7.1.	Vorgehensweise .....	58
7.2.	Versuchsdurchführung .....	59
7.2.1.	Katalysatoren .....	60
7.2.2.	Aktivierung des Katalysators .....	62
7.2.3.	Methanieren.....	63
7.2.4.	Deaktivieren des Katalysators.....	63
7.3.	Auswertung.....	64



---

7.3.1.	Katalysatortyp .....	65
7.3.2.	Raumgeschwindigkeit GHSV .....	67
7.3.3.	Wanderverhalten .....	70
7.3.4.	Einfluss des Wassergehalts im SynGas auf das Langzeitverhalten .....	74
7.4.	Zusammenfassung Methanierversuche .....	80
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	81
9	Literaturverzeichnis .....	83
Anhang	.....	86

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Wirkungsgrade verschiedener Technologien zur Erzeugung synthetischer Treibstoffe [2].....	2
Abbildung 3-1: Prozesskette der Erzeugung von SNG aus Biomasse [2] 4	
Abbildung 3-2: Thermische Zersetzung von Holz und Holzbestandteilen [3].....	5
Abbildung 3-3: Imbert-Vergaser im Schnitt [5].....	6
Abbildung 3-4: Wirbelschichtvergaser [3].....	6
Abbildung 3-5: Fließschema des FICFB-Prozesses [6] .....	7
Abbildung 3-6: Fließbild des Verfahrens der gestuften Reformierung [7] .....	8
Abbildung 3-7: Aufbau des Heatpipe-Reformers [8] .....	8
Abbildung 3-8: Prozesskette des ECN Verfahrens [11] .....	9
Abbildung 3-9: AER-Methanierungsreaktor [12] .....	10
Abbildung 3-10: Prozessablauf der Anlage in Güssing [11] .....	10
Abbildung 4-1: Pfade der Teerentstehung nach [15].....	15
Abbildung 4-2: Kohlenstoffgrenzen der Synthesegase $H_2/CO$ , $H_2/(CO+CO_2)$ und $H_2/(CO+CO_2+H_2O)$ [2] .....	24
Abbildung 4-3: Bildungstemperatur von $Ni(CO)_4$ in Abhängigkeit vom CO Partialdruck [24].	25
Abbildung 5-1: Vereinfachtes Fließbild der gesamten Versuchsanlage .....	26
Abbildung 5-2: vereinfachtes Anlagenfließbild Vergaser.....	27
Abbildung 5-3: pneumatisch betätigter Kugelhahn .....	28
Abbildung 5-4: Differenzdruck über Dampfmessblende .....	29
Abbildung 5-5: vereinfachtes Anlagenfließbild Methanierer .....	30
Abbildung 5-6: Gasreglungseinheit .....	31
Abbildung 5-7: axiale Temperaturlaufaufnahme .....	31
Abbildung 5-8: Skizze axiale Temperaturlaufaufnahme .....	31
Abbildung 5-9: Fließbild Produktgasanalyse .....	32
Abbildung 5-10: Schematischer Aufbau des Analysemoduls URAS 14 [32].....	33
Abbildung 5-11: Dräger Probenahmeröhrchen und die dazugehörige Pumpe [24].....	36
Abbildung 5-12: Aufbau der Probenentnahme [34] .....	38
Abbildung 5-13: Messanordnung Teerprotokoll [30] .....	39
Abbildung 5-14: Messaufbau für die SPA-Methode [37] [2] .....	40
Abbildung 6-1: Schnitt durch Wirbelschichtreaktor [30].....	42
Abbildung 6-2: Einfluss Brennstoffwärmeleistung auf Gaszusammensetzung .....	46
Abbildung 6-3: Druckeinfluss auf Teerbelastung.....	47

---

Abbildung 6-4: Einfluss der Vergasungstemperatur auf Teerbeladung.....	48
Abbildung 6-5: Einfluss der Vergasungstemperatur auf Gaszusammensetzung.....	49
Abbildung 6-6: Einfluss von $\sigma$ auf Teerbeladung .....	50
Abbildung 6-7: Einfluss Dampfzahl $\sigma$ auf Gaszusammensetzung .....	51
Abbildung 6-8: Einfluss $\text{CO}_2$ -Zahl $\delta$ auf Gaszusammensetzung.....	52
Abbildung 6-9: $\text{H}_2\text{S}$ im Produktgas .....	53
Abbildung 6-10: Bildung Restkoks in der WS .....	54
Abbildung 6-11: Restkoksbett .....	54
Abbildung 6-12: Sensitivitätsanalyse Teer .....	55
Abbildung 6-13: Gaszusammensetzung SynGas für Methanierung.....	57
Abbildung 7-1: Konstruktion des Methanierungsreaktors [31].....	59
Abbildung 7-2: TUG-01 .....	60
Abbildung 7-3: TUG-02 .....	61
Abbildung 7-4: $\text{H}_2$ -Anteil des trockenen Produktgases.....	66
Abbildung 7-5: $\text{CH}_4$ -Anteil des trockenen Produktgases .....	67
Abbildung 7-6: Einfluss Katalysatorschüttvolumen auf Gaszusammensetzung .....	68
Abbildung 7-7: Einfluss GHSV auf Gaszusammensetzung.....	69
Abbildung 7-8: Temperaturprofil mit Zonenbeschreibung.....	71
Abbildung 7-9: Temperaturen über Methanierreaktor .....	72
Abbildung 7-10: Produktgaszusammensetzung Methanierung trocken .....	73
Abbildung 7-11: Gaszusammensetzung Roh-SNG .....	77
Abbildung 7-12: Einfluss von $\sigma$ auf GHSV der Methanierung und $y_{\text{H}_2\text{O}}$ des SynGases.....	74
Abbildung 7-13: Gibbs'sches Gleichgewicht BSM, $t=350^\circ\text{C}$ , $p=1\text{bar}$ , Methanierung.....	76
Abbildung 7-14: Einfluss von $\sigma$ auf Gaszusammensetzung SNG und GHSV.....	75
Abbildung 7-15 :Ausschnitt Kohlenstoffdreiecksdiagramm .....	76
Abbildung 7-16: Gaszusammensetzung SNG; Vergaserbetriebspunkt 1,5 kW, $750^\circ\text{C}$ , 1 bar und $\sigma=5$ .....	79

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Auswirkung der Standardreaktionsenthalpie- $\Delta G_R^\circ$ und K- Werte auf den Reaktionsverlauf [25] .....	19
Tabelle 4-2: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung [27].....	22
Tabelle 4-3: Mechanismen der Kohlenstoffentstehung nach Seemann [21] und Schweiger [29] .....	23
Tabelle 6-1: Referenzbetriebspunkt Vergaser .....	41
Tabelle 6-2: Versuchsmatrix Vergaser .....	45
Tabelle 6-3: Vergaserbetriebspunkt Methanierung.....	56
Tabelle 6-4: Gaszusammensetzung SynGas für Methanierung .....	57
Tabelle 7-1: Spezifikation TUG-01 .....	60
Tabelle 7-2: Spezifikation TUG-02 .....	61
Tabelle 7-3: Versuchsmatrix Methanierung.....	64
Tabelle 7-4: Betriebspunkt Vergaser .....	65
Tabelle 7-5: Methanierungsbedingungen .....	65
Tabelle 7-6: Methanierungsbedingungen mit und ohne Inertschüttung .....	68
Tabelle 7-7: Versuchsparameter TUG-02 .....	77
Tabelle 7-8: Ergebnisse Methanierversuch TUG-02.....	78
Tabelle 7-9: Versuchsparameter TUG-01 .....	78
Tabelle 7-10: Ergebnisse Langzeitversuch .....	79
Tabelle 7-11: Erreichte Gaszusammensetzung SNG .....	80

## Abkürzungsverzeichnis

AER	Absorption Enhanced Reforming
AKZ	Abkühlzone
BSM	Boudouard-, Schift- und Methanierungsreaktion
BTX	aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol Toluol Xylol
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
FICFB	fast internally circulating fluidized bed
GHSV	gas hourly space velocity
HRZ	Hauptreaktionszone
IWT	Institut für Wärmetechnik
Kond	Kondensat
MFC	mass flow controller
MS	Massenspektrometrie
PG,tr	Protuktgas, trocken
PSI	Paul Scherrer Institut
SNG	Substitute Natural Gas
SPA	solid phase adsorption
SZ	Startzone
WS	Wirbelschicht
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff
$\Delta G_R^\circ$	Freie Standardreaktionsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta G_f^\circ$	Freie Standardbildungsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
a	Aktivität [-]
c	Messgaskonzentration
d	optische Weglänge
$\delta$	CO <sub>2</sub> -Zahl
$\epsilon(\lambda)$	von der Wellenlänge $\lambda$ abhängiger Extinktionskoeffizient
G	Freie Gibbs'sche Enthalpie [kJ/mol]
H	Enthalpie [kJ]
$I_0$	Anfangsintensität
$I_1$	Intensität
K	Gleichgewichtskonstante [-]

---

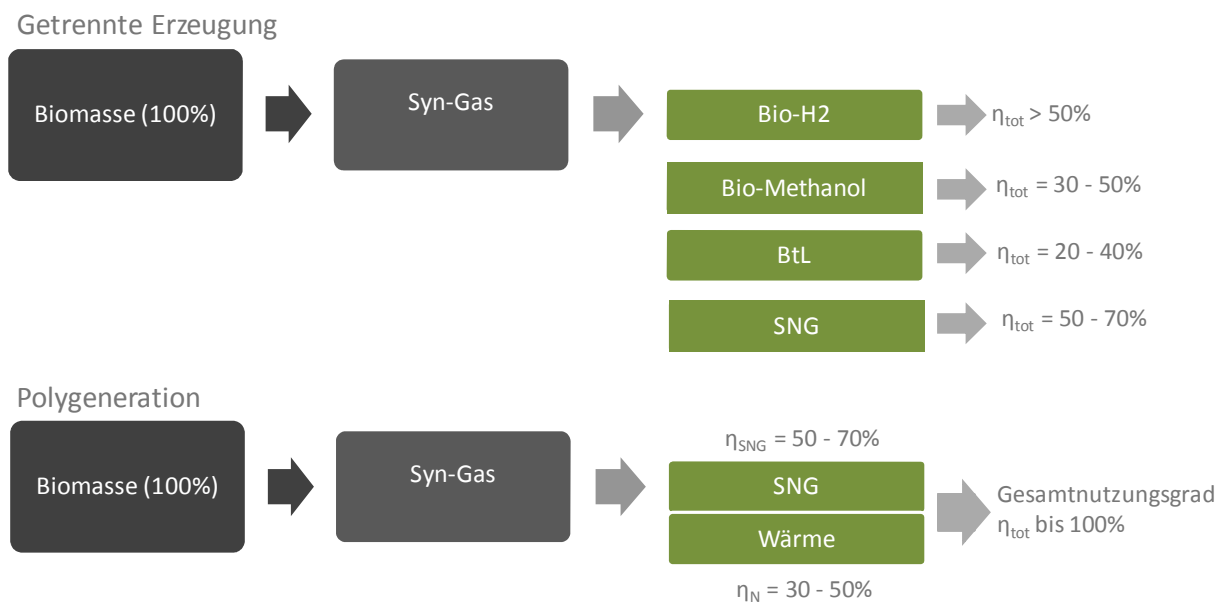
L/D	Länge/Durchmesser [-]
$\lambda$	Luftüberschuss [-]
$\mu$	chemisches Potential [kJ/mol]
M	Molmasse [kg/kmol]
$\dot{m}$	Massenstrom [kg/h]
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient [-]
$n_i$	Molanteil der Komponente i [-]
p	Druck [bar]
R	Gaskonstante [kJ/mol K]
Re	Reynoldszahl [-]
$\rho$	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
S	Entropie [kJ/K]
$\sigma$	Dampfzahl [-]
T	Temperatur [K]
V	Volumen [m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	Volumenstrom [m <sup>3</sup> /h]
w	Massenanteil [-]
x	Molenbruch Flüssigphase [-]
y	Molenbruch Gasphase [-]

# 1

## Einleitung

Um den weltweit zunehmenden Energieverbrauch abzudecken, werden großteils fossile Energieträger wie Erdöl, Erdgas und Kohle eingesetzt. Das dabei freiwerdende CO<sub>2</sub> beeinflusst das Weltklima massiv. Daher wird seit den letzten Jahren verstärkt daran gearbeitet, die CO<sub>2</sub> Emissionen durch einen reduzierten Einsatz fossiler Energieträger zu verringern. Nicht nur die ökologischen Auswirkungen, sondern auch die dadurch entstehenden wirtschaftlichen und politischen Konsequenzen führen vermehrt zu Konfliktsituationen. Auf europäischer Ebene konnte man sich bereits darauf einigen den CO<sub>2</sub> Ausstoß bis 2020 um 20% zu verringern [1].

Um dieses sehr ambitionierte Ziel auch zu erreichen, ist die Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen unumgänglich. Die „CO<sub>2</sub>-neutralen“ biogenen Roh- und Reststoffe sind gerade in unseren Breiten zu Genüge vorhanden. Dabei spielt Holz eine sehr wichtige Rolle. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Technologien ermöglicht im vorherrschenden modernen Energiesystem den flexiblen Einsatz von Holz. Nicht nur Wärme sondern auch Elektrizität und Kraftstoffe können aus diesem Energieträger gewonnen werden. An dieser Stelle sei auf die geringe Energiedichte im Vergleich zu fossilen Energieträgern hingewiesen. Die damit verbundenen erhöhten Aufwendungen dürfen nicht außer Acht gelassen werden. Dezentrale Biomassevergasungsanlagen eignen sich daher ganz besonders für die ökologische und wirtschaftliche Gewinnung von Energie aus lokal vorhandenen Ressourcen. Das beispielsweise bei der allothermen Wasserdampfvergasung erzeugte Synthesegas kann durch den Einsatz von Katalysatoren zur Erzeugung von „Substitute Natural Gas“(SNG) herangezogen werden. Dieses Erdgassubstitut gehört zu den synthetischen Treibstoffen, den sogenannten „Second Generation Fuels“.



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

In Abbildung 1-1 werden die Erzeugungswirkungsgrade für Treibstoffe der zweiten Generation dargestellt. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass das gereinigte Methan (SNG) mittels bestehender Pipelinenetze zu den großen Energieverbrauchern in die Ballungszentren transportiert werden kann. Da es für dieses Konzept noch genügend technisches und vor allem wirtschaftliches Potential gibt, kann für die nächsten Jahre mit einer deutlichen Weiterentwicklung von Verfahren zur Erzeugung von SNG aus Biomasse gerechnet werden.



# 2

## Aufgabenstellung

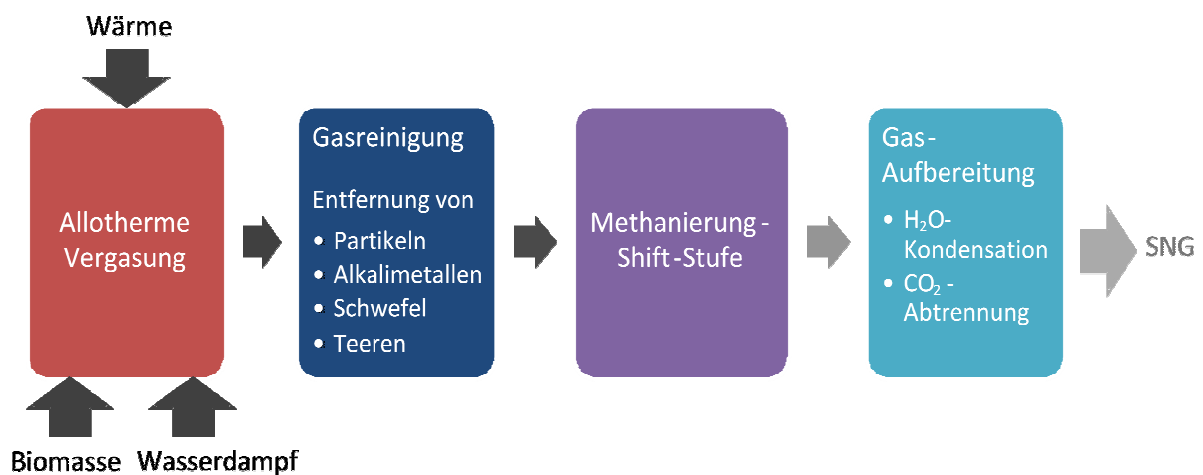
Im Zuge dieser Diplomarbeit wird Synthesegas aus der allothermen Wirbelschichtvergasung zu Roh-SNG umgesetzt. Die Versuchsanlage befindet sich in der Versuchshalle des Institutes für Wärmetechnik (IWT) an der Technischen Universität Graz. Auslegung, Konstruktion und Inbetriebnahme der einzelnen Anlagenteile waren bereits Thema vorangegangener Arbeiten. Durch das Erstellen einer Versuchsmatrix sollen die Betriebsgrenzen der allothermen Vergasungsanlage bestimmt werden. Um reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erzielen, soll der Versuchsaufbau optimiert werden. Hinsichtlich Langzeituntersuchungen muss eine stabile Betriebsführung gewährleistet werden können.

Die aus der Abarbeitung der Versuchsmatrix für die Vergasung gewonnenen Ergebnisse, sollen die Einflüsse der unterschiedlichen Betriebsparameter auf die Synthesegaszusammensetzung zeigen. Der als Festbettreaktor ausgeführte Methanierungsreaktor wird mit Nickel-Katalysatoren betrieben. Untersucht wird der Einfluss der Vergasungsparameter auf die Methanierung. Ein spezieller Fokus liegt auf der Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen auf der aktiven Katalysatoroberfläche. Auch soll der Einfluss von höheren Kohlenwasserstoffen (Teere), die Teil des Synthesegases sind, auf das Degradationsverhalten des Katalysators untersucht werden. Die Messung des axialen Temperaturprofils über die Reaktorhöhe gibt Aufschluss über den Fortschritt der Deaktivierung des Katalysators. Aus diesen Temperaturmessaufzeichnungen lässt sich die Wandergeschwindigkeit der Methanierungszone errechnen.

## 3

## Stand der Technik

Die in Abbildung 3-1 dargestellte Prozesskette soll den technischen Ablauf der einzelnen Verfahrensschritte, die zur Erzeugung von SNG aus Biomasse benötigt werden, veranschaulichen.



**Abbildung 3-1: Prozesskette der Erzeugung von SNG aus Biomasse [2]**

Das Produktgas aus der allothermen Biomassevergasung wird einer Gasreinigung unterzogen. Dabei sollen Partikel, Teer sowie Schwefel und Chlorverbindungen abgetrennt werden. Das Synthesegas wird nach der Reinigung der Methanierungsstufe zugeführt. Als Bettmaterial für die Methanierung sind Nickel-Katalysatoren im Einsatz. Das bei der Methanierung erzeugte SNG muss sich je nach Art der Weiterverwendung einer Trocknung, oder einer CO<sub>2</sub> Abscheidung unterziehen.

In Kapitel 3 wird der aktuelle Stand der Technik für die Teilprozessschritte allothermen Vergasung und Methanierung näher betrachtet. Auf die Prozessschritte Gasreinigung und Gasaufbereitung wird in diesem Kapitel nicht weiter eingegangen.

### 3.1. Thermische Vergasung

Bei der thermischen Vergasung wird fester Brennstoff in einen gasförmigen Zustand übergeführt. Dabei werden grundsätzlich drei Teilschritte durchlaufen: Trocknung, Pyrolyse und Vergasung.

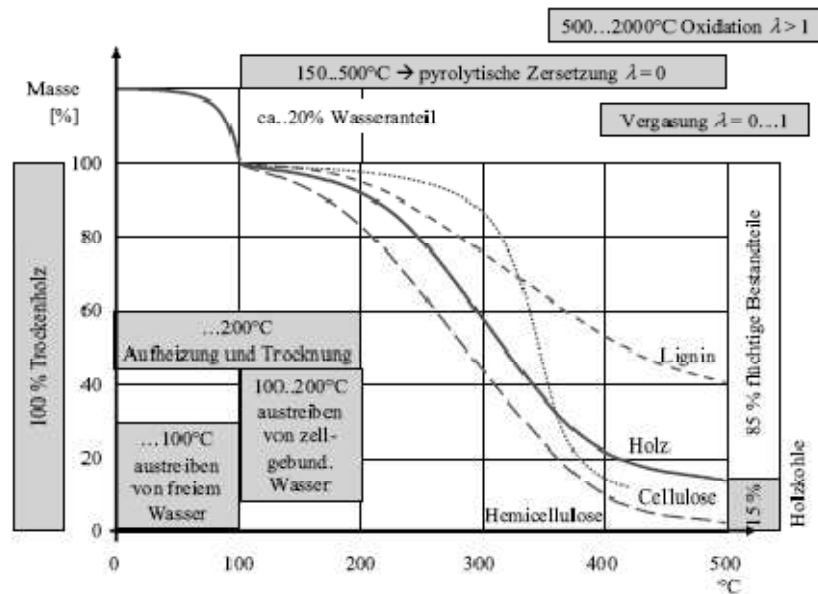


Abbildung 3-2: Thermische Zersetzung von Holz und Holzbestandteilen [3]

Die Trocknung ist der langsamste und daher geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei einer Temperatur bis ca. 200°C wird der Wasseranteil ausgegast und das Brennstoffpartikel gleichzeitig vorgewärmt. Im Temperaturbereich von ca. 200 - ca. 700°C findet die Pyrolyse statt. Die ersten Kohlenwasserstoffe und flüchtige Bestandteile gasen aus und die Ligninstruktur der Biomasse wird gecrackt. Pyrolysekoks und langkettige Kohlenwasserstoffe (Teer) bilden sich ebenfalls bei diesem Verfahrensschritt. Die eigentliche Vergasung beginnt dann ab ca. 700°C. [4]

Das entstandene Pyrolysegas sowie der noch vorhandene Koks werden in diesem Schritt unter Zuhilfenahme eines Reaktionsmittels (Vergasungsmedium) zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Luft, Sauerstoff, Wasserdampf sowie Kohlendioxid können als Vergasungsmedium herangezogen werden. [4]

Damit die einzelnen Teilschritte der thermischen Vergasung ablaufen können, muss dem Prozess Wärme zugeführt werden. Die Vergasung kann sowohl autotherm, als auch allotherm erfolgen. Beide Vorgänge werden in Folge näher beschrieben.

### 3.1.1. Autotherme Vergasung

Bei der autothermen Vergasung wird die benötigte Wärme durch partielle Oxidation des Brennstoffes aufgebracht. Die partielle Oxidation ist gleichzusetzen mit einer understöchiometrischen Verbrennung ( $\lambda < 1$ ). In den meisten Fällen wird Luft als Vergasermedium eingesetzt. Im unteren Leistungsbereich sind Festbettvergaser, die prinzipiell dem klassischen Imbertvergaser (Abbildung 3-3) entsprechen, am weitesten verbreitet. Für Großanlagen hat sich der autotherme Wirbelschichtvergaser (Abbildung 3-4), der mit einer zirkulierenden Wirbelschicht ausgeführt ist, bewährt. [4]

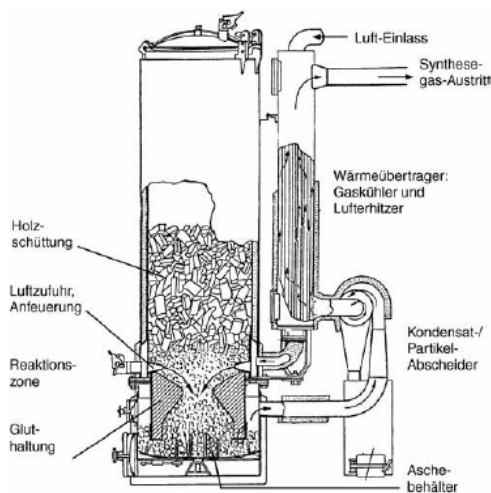


Abbildung 3-3: Imbert-Vergaser im Schnitt [5]

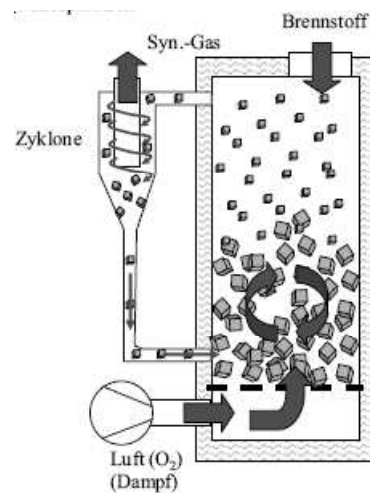


Abbildung 3-4: Wirbelschichtvergaser [3]

### 3.1.2. Allotherme Vergasung

Im Gegensatz zur autothermen Vergasung wird bei der allothermen Vergasung die zur Vergasung benötigte Wärme nicht über die Reaktionsenthalpie des Brennstoffs zugeführt. Der Wärmeeintrag bei allothermen Wirbelschichtvergäsern kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen.

- Austausch von heißem Inertmaterial

Der FICFB-Prozess (fast internally circulating fluidized bed), der an der TU-Wien entwickelt wurde, wird mit zirkulierendem Bettmaterial (Sand) betrieben. Derzeit ist im österreichischen Güssing eine Biomassevergasung nach diesem Verfahren in Betrieb. Die thermische Leistung dieser Anlage (Abbildung 3-5) liegt bei 8 MW<sub>th</sub>. [6]

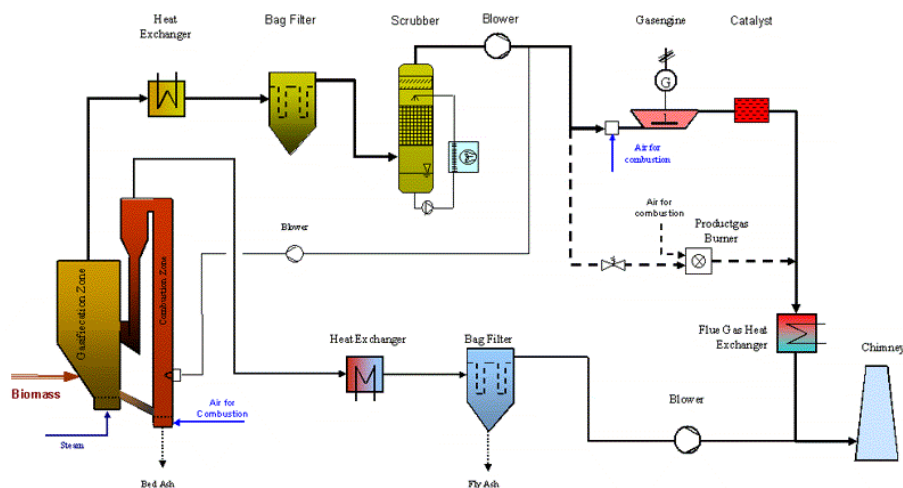


Abbildung 3-5: Fließschema des FICFB-Prozesses [6]

Ein weiteres erwähnenswertes Verfahrenskonzept ist die gestufte Reformierung. Diese findet beim sogenannten „Blauen Turm“ ihre Anwendung (siehe Abbildung 3-6). Den Wärmetransport übernimmt eine wandernde Schüttung aus Keramik-Kugeln. Zurzeit entsteht eine Demonstrationsanlage mit einer thermischen Leistung von 13 MW<sub>th</sub> am Standort Herten, Deutschland. [7]

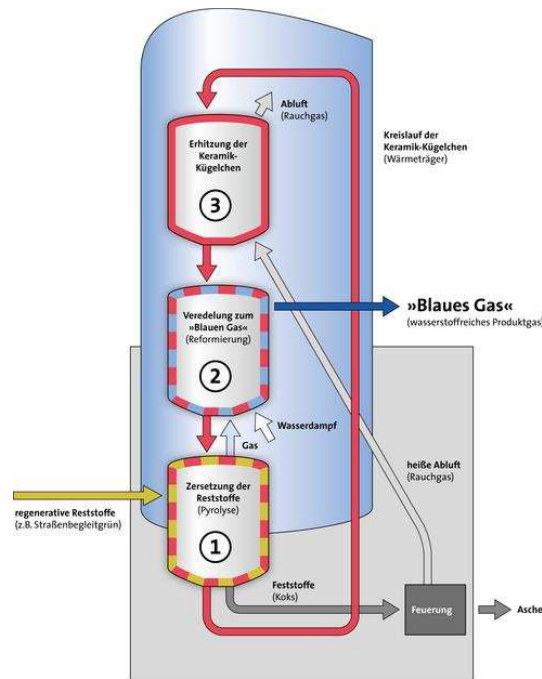


Abbildung 3-6: Fließbild des Verfahrens der gestuften Reformierung [7]

- Indirekte Beheizung

An der TU-München wurde ein Konzept entwickelt, bei dem der Wärmeeintrag indirekt erfolgt. Realisiert wurde dies durch die Verwendung von Heatpipes. Abbildung 3-7 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Heatpipe-Reformers.

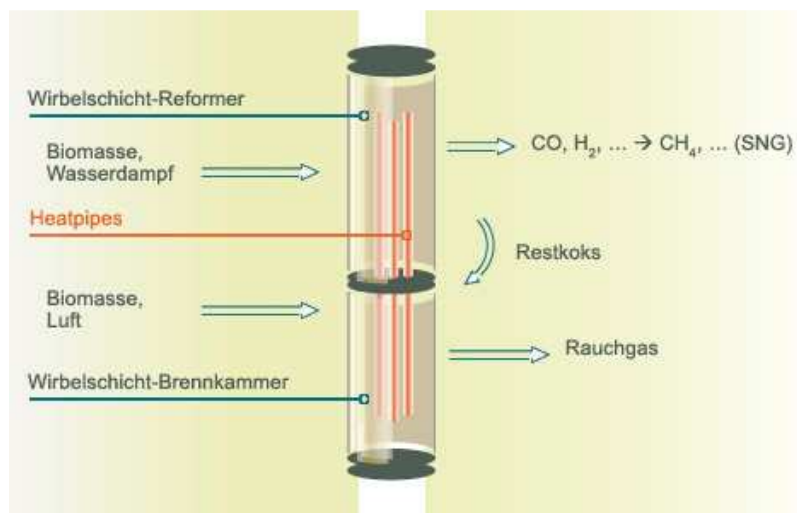


Abbildung 3-7: Aufbau des Heatpipe-Reformers [8]

### 3.2. Methanierung

Die derzeit verwendeten Konzepte für die Methanierung von Synthesegas aus der allothermen Biomassevergasung basieren auf der Methanierung von Synthesegas aus der Kohlevergasung. Diese Verfahrenskonzepte wurden in den 70er und 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts entwickelt. Die Prozesse der Festbettmethanierung und der Wirbelschichtmethanierung haben sich damals wie heute durchgesetzt. [2]

Das Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) arbeitet an einem Projekt namens MILENA [9]. Der Name MILENA steht für die allotherme Vergasungstechnologie (Doppelbett-Wirbelschichtvergasen) bei der ein Produktgas gewonnen wird, das nach der Teerentfernung und der anschließenden Entschwefelung in einem zweistufigen Festbett-Reaktor zu Roh-SNG umgesetzt wird. Einspeisequalität wird nach Wasserkondensation und CO<sub>2</sub>-Abtrennung gewährleistet. [10] Abbildung 3-8 zeigt das Prozessschema des ECN-Verfahrens.

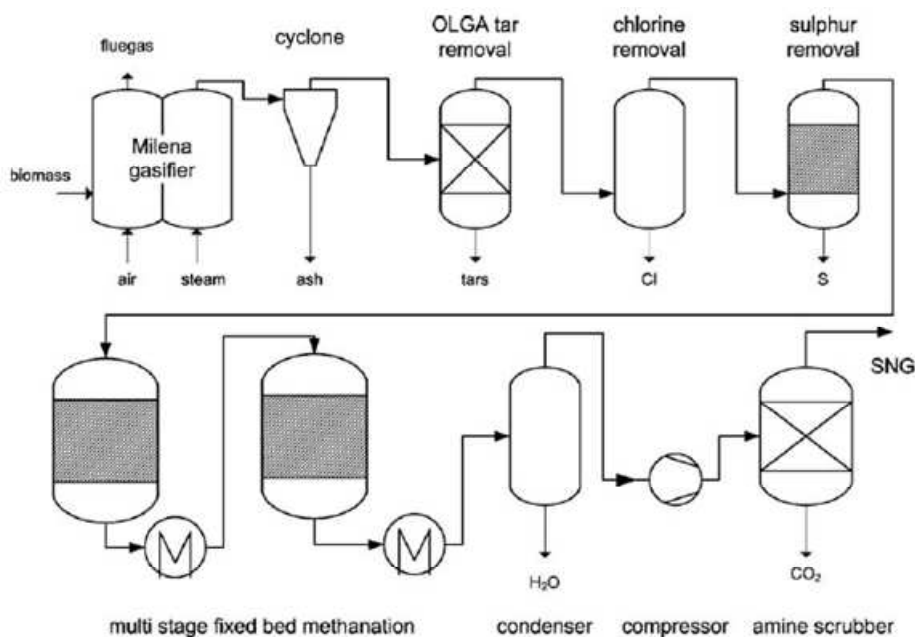


Abbildung 3-8: Prozesskette des ECN Verfahrens [11]

Das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW, Stuttgart) erforscht die Methansynthese von Vergasungsgasen aus der AER-Vergasung in Festbettreaktoren. [12] Das AER-Verfahren ist ein Sonderverfahren, basierend auf dem Prinzip der Doppelbett-Wirbelschichtvergasung. Die Methanierung erfolgt mittels einstufigen Festbett-Reaktors, der durch Salzschnmelze gekühlt wird. Abbildung 3-9 zeigt den prinzipiellen Verfahrensablauf.

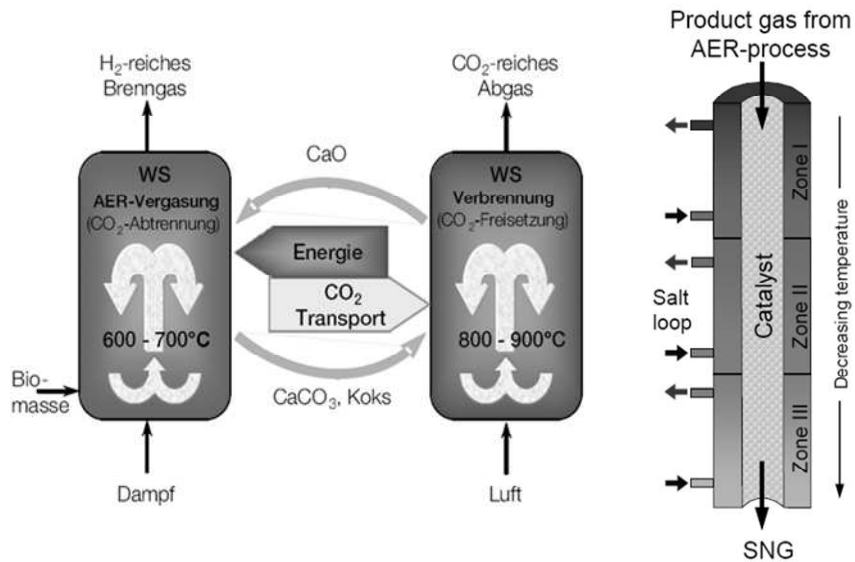


Abbildung 3-9: AER-Methanierungsreaktor [12]

Des weiteren beschäftigt sich auch das Paul Scherrer Institut (PSI, Schweiz) mit dieser Thematik. Bei diesem Konzept wird die Methanierung in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Das Synthesegas wird mittels FICFB-Vergaser (Abbildung 3-5) erzeugt. Im österreichischen Güssing steht eine 1MW<sub>SNG</sub> Anlage (Abbildung 3-10) die am PSI entwickelt wurde. [11]

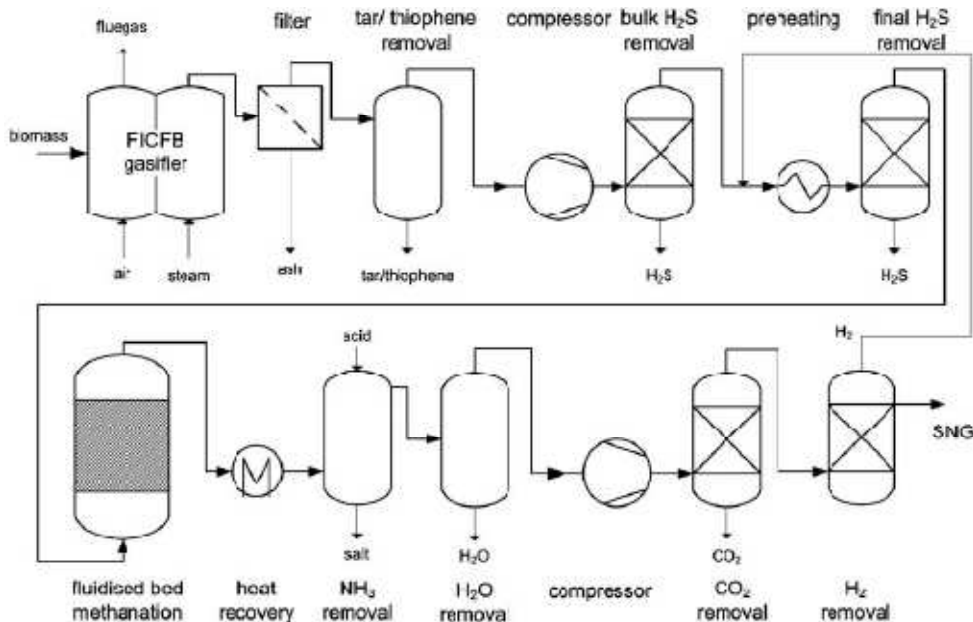


Abbildung 3-10: Prozessablauf der Anlage in Güssing [11]



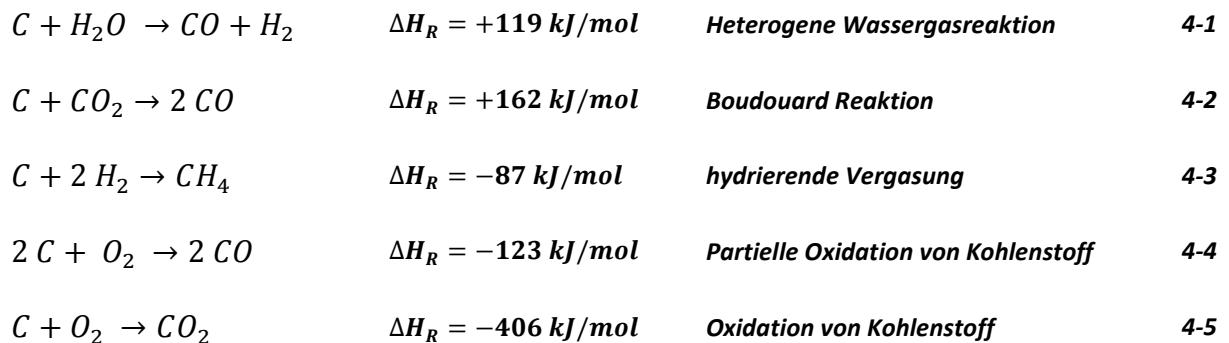
## 4

## Theoretische Grundlagen

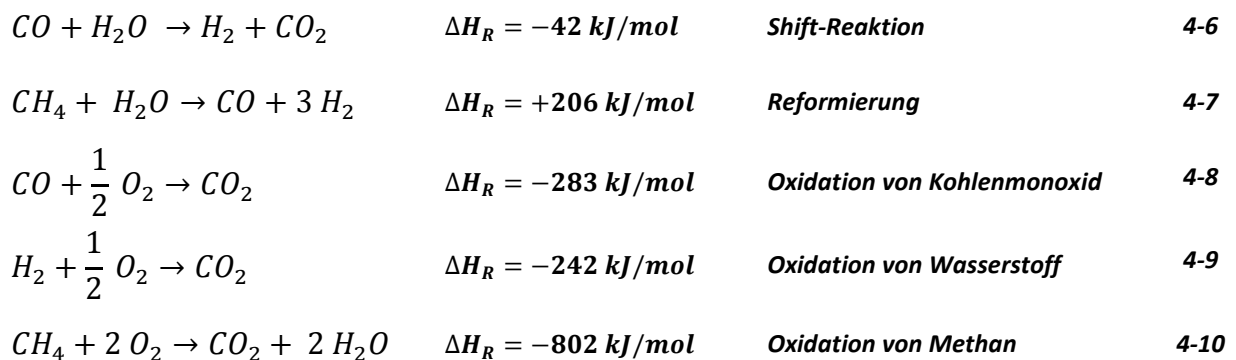
## 4.1. Grundlagen der Vergasung

Ab einer Temperatur von etwa 700 °C setzt die Vergasung der Pyrolyseprodukte ein. Dabei wird das bei der Pyrolyse entstandene Gas mit dem Vergasungsmedium zum Produktgas umgesetzt. Der entstandene Pyrolysekoks wird durch heterogene Reaktionen in gasförmige Komponenten übergeführt. Die wesentlichen Reaktionen, die dabei ablaufen sind:

Heterogene Reaktionen:



Homogene Reaktionen:



Die in den Gleichungen 4-4 und 4-5 beschriebenen Reaktionen liefern durch Oxidation des Restkohlenstoffes Wärme für die endotherme Vergasungsreaktion. Da diese Reaktionen nur bei autothermer Verfahrensführung ablaufen, sind sie für diese Arbeit nicht von Bedeutung. Auch die Reaktionen 4-8, 4-9 und 4-10 benötigen Sauerstoff als Reaktanten und laufen demnach bei der allothermen Vergasung nicht ab. Die durch die partielle Oxidation des Brennstoffs freiwerdende Enthalpie muss bei der allothermen Vergasung extern eingebracht werden.

Für die Bildung von Gas sind die endothermen, heterogenen Reaktionen 4-1 und 4-2 hauptverantwortlich. Neben den heterogenen Reaktionen finden auch homogene Gasphasenreaktionen statt. Das über Reaktion 4-1 und 4-2 gebildete Kohlenmonoxid reagiert mittels Shift-Reaktion (4-6) weiter. Dadurch erhöht sich der Wasserstoffanteil  $H_2$  im Gas. Die Reformierungsreaktion (4-7) setzt Methan, das hauptsächlich beim Pyrolyseschritt entsteht, zu CO und  $H_2$  um. [2]

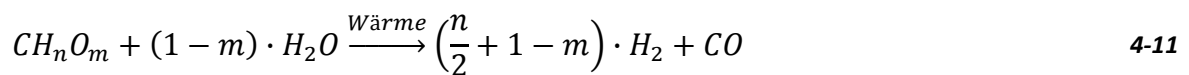
Der komplexe Reaktionsverlauf der Vergasung kann mit Hilfe folgender vier Reaktionsgleichungen beschrieben werden. Befinden sich diese im Gleichgewicht, so sind alle anderen Reaktionen, die Linearkombinationen der 4 Reaktionen sind, ebenfalls im Gleichgewicht.

- Oxidation von Kohlenmonoxid (nicht bei allothermer Vergasung)
- Boudouard Reaktion
- Shift Reaktion
- Methanreformierungsreaktion

### 4.1.1. Dampfzahl $\sigma$

Bei der allothermen Vergasung mit Wasserdampf als Vergasungsmedium wird die Dampfzahl  $\sigma$  eingeführt. Analog zum Luftüberschuss  $\lambda$ , der bei der Verbrennung üblich ist, beschreibt die Dampfzahl  $\sigma$  den Überschuss an Dampf. [13]

Aus der allgemeinen Reformierungsreaktion 4-11 des Brennstoffs  $CH_nO_m$  kann der stöchiometrische Wasserbedarf berechnet werden.



Der minimale Dampfbedarf  $x_{D,\min}$  wird wie folgt ermittelt.

$$x_{H_2O,\min} = \frac{M_{H_2O}}{M_{CH_nO_m}} \cdot (1 - m) = \frac{18}{12 + n + 16 \cdot m} \cdot (1 - m) \quad 4-12$$

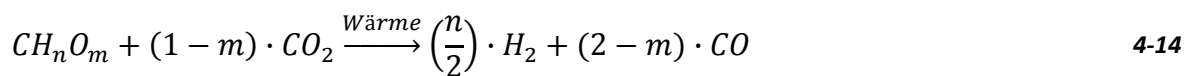
Das Verhältnis von zugeführtem Dampf  $x_D$  zu minimalem Dampfbedarf  $x_{D,\min}$  beschreibt die Dampfzahl  $\sigma$ .

$$\sigma = \frac{x_D}{x_{H_2O,\min}} \quad 4-13$$

### 4.1.2. CO<sub>2</sub> Zahl $\delta$

Durch zusätzliche Zugabe von CO<sub>2</sub> lässt sich das Verhältnis von H<sub>2</sub> zu CO des Gases beeinflussen. Dies ist notwendig, wenn das H<sub>2</sub>/CO Verhältnis für nachgeschaltete Prozesse zu hoch ist. Durch den erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdruck verschiebt sich die Gleichgewichtszusammensetzung der Shift-Reaktion in Richtung der Edukte. Der CO-Anteil im Gas steigt, das H<sub>2</sub>/CO Verhältnis sinkt.

Für die Bestimmung der für ein gewünschtes H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis benötigten CO<sub>2</sub>-Menge, wird von der allgemeinen Reaktionsgleichung der trockenen Reformierung ausgegangen. [2]



Der minimale CO<sub>2</sub>-Bedarf wird wie folgt ermittelt.

$$x_{CO_2, \min} = \frac{M_{CO_2}}{M_{CH_nO_m}} \cdot (1 - m) = \frac{44}{12 + n + 16 \cdot m} \cdot (1 - m) \quad 4-15$$

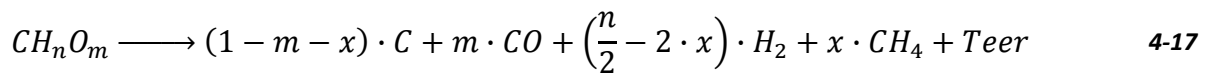
Der CO<sub>2</sub>-Überschuss  $\delta$  beschreibt das Verhältnis der zugeführten CO<sub>2</sub>-Menge zum stöchiometrischen CO<sub>2</sub>-Bedarf.

$$\delta = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO_2, \min}} \quad 4-16$$

### 4.1.3. Teer

Als Teer werden alle freiwerdenden kondensierbaren Kohlenwasserstoffe bezeichnet [14], [15]. Bei dieser Definition sind die BTX-Komponenten (Benzol, Toluol und Xylol), die im Gas vorkommen, als Teer interpretiert. Es gibt auch eine weitere Definition, die aus dem EU-Projekt „Tar-Protocol“ hervorging. Teer ist demnach ein generischer, unspezifischer Begriff, der die Gesamtheit aller im biogenen Produktgas vorhandenen, organischen Komponenten, mit Ausnahme der gasförmigen Kohlenwasserstoffe C1-C6, umfasst [16] [17].

Teer entsteht bei der Pyrolyse, der in den Vergaser zugeführten Biomasse. Die Reaktionsgleichung 4-17 beschreibt diesen Vorgang.



Ab ca. 240°C kommt es zu einer ersten Depolymerisation der langkettigen Lignin-Struktur und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe verflüchtigen sich. Methan und andere flüchtige Kohlenwasserstoffe gasen ab ca. 350°C aus. Die Lignin-Struktur wird dann ab ca. 600°C vollständig gecrackt. Der Großteil des Teers im Produktgas wird bei niedrigen Temperaturen gebildet. Niedermolekulare Kohlenwasserstoffe polymerisieren zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen. Dabei werden meist aromatische Kohlenwasserstoffe frei. Rund 20% der eingesetzten Biomasse geht während der Pyrolyse nicht in die Gasphase über, sondern wird in Pyrolysekoks übergeführt [2] [18].

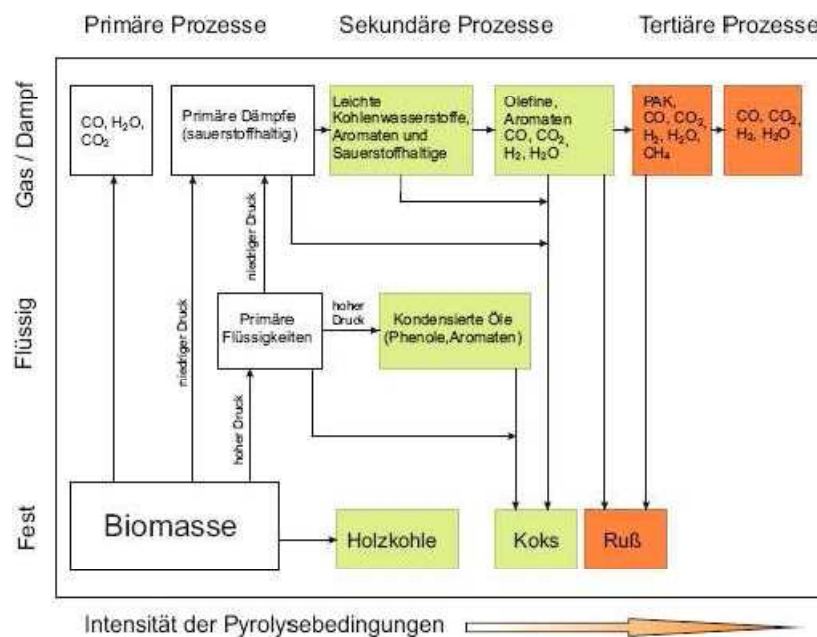
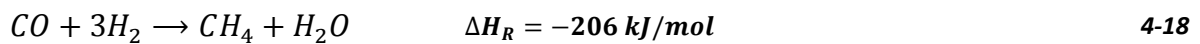


Abbildung 4-1: Pfade der Teerentstehung nach [15]

## 4.2. Katalytische Methanierung

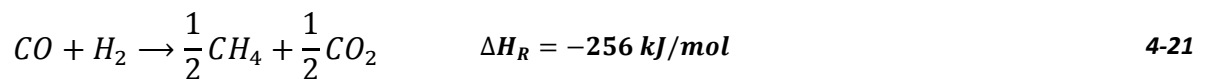
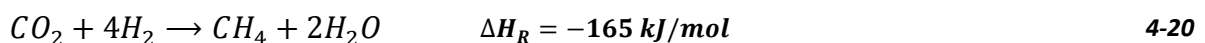
Bei der Methanierung wird Kohlenmonoxid CO bzw. Kohlendioxid CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff H<sub>2</sub> zu Methan CH<sub>4</sub> und Wasserdampf H<sub>2</sub>O umgesetzt. Bereits 1902 wurde das erste synthetische Methan vom französischen Chemiker Paul Sabatier erzeugt. Er war es auch, der Nickel als Katalysator für die Methanierungsreaktion verwendete. Damit war der Grundstein für die Erzeugung von SNG gelegt. [19] Dieser Katalysator setzt die Aktivierungsenergie der Methanierungs-Reaktion 4-18 und der Shift-Reaktion 4-19 herab.



Die Methanierungsreaktion 4-18 stellt die Umkehrreaktion der Reformierung dar und ist somit stark exotherm. Bei der Methanierung von SynGas, der allothermen Biomassevergasung, kann man nicht direkt auf die Sabatier'schen Untersuchungen schließen. Um das stöchiometrische Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO von 3 auch tatsächlich zu erreichen, bedient man sich der Wassergas-Shiftreaktion (4-19). Auch diese Reaktion ist leicht exotherm.



Die Reaktionen 4-18 und 4-19 laufen parallel ab. Dadurch ergeben sich zwei weitere Reaktionswege, die zur Methanerzeugung herangezogen werden können. Eine davon ist die Sabatierreaktion die unter 4-20 dargestellt ist. Besteht das Eduktgas aus nur jeweils einem Anteil CO und H<sub>2</sub>, läuft Reaktion 4-21 ab. [2] [20]



Die Sabatier-Reaktion und auch die Reaktion nach Gleichung 4-21 ergeben sich aus der Linearkombination von Shiftreaktion und Methanierungsreaktion [21] [22]. Die Shiftreaktion stellt durch Rückkonvertierung des CO<sub>2</sub> so viel CO zur Verfügung, dass die Methanierung ablaufen kann.

Bei parallelem Ablaufen dieser Reaktionen, findet aber erst dann eine Rückkonvertierung statt, wenn der Kohlenmonoxidanteil fast vollständig umgesetzt wurde. Erst wenn beinahe kein CO mehr vorhanden ist, können CO<sub>2</sub> und überstöchiometrische Zusammensetzungen zur Methanierung eingesetzt werden. [20]

### 4.2.1. Thermodynamische Grundlagen [23]

Die ablaufende Reaktion bestimmt die im Idealfall erreichbare Gaszusammensetzung. In welche Richtung eine Reaktion freiwillig abläuft und wie sich das Gasgemisch im Gleichgewicht zusammensetzt, kann mittels Gleichgewichts-Thermodynamik gezeigt werden.

Mit Hilfe der Freien Gibbs'schen Enthalpie  $G$  lässt sich das chemische Gleichgewicht erklären. Die Gl. 4-1 vereint den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

$$G = H - T \cdot S \quad \text{Gl. 4-1}$$

Die Änderung des Zustandes eines Systems hat die Änderung der Freien Enthalpie  $G$  zufolge, weil sich Enthalpie  $H$ , Temperatur  $T$  und Entropie  $S$  ändern. Dadurch kann die Gl. 4-1 wie folgt in differenzieller Form geschrieben werden.

$$dG = dH - TdS - SdT \quad \text{Gl. 4-2}$$

Ersetzt man die Enthalpie  $H$  durch  $dH = dU + pdV + Vdp$  und die Innere Energie  $U$  durch  $dU = TdS - pdV$ , so erhält man Gl. 4-3.

$$dG = Vdp - SdT \quad \text{Gl. 4-3}$$

In Gl. 4-3 ist ersichtlich, dass die Freie Enthalpie vom Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  abhängig ist. Das chemische Potential  $\mu$  (Gl. 4-4) beschreibt den Einfluss der Freien Enthalpie auf die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Durch Erweitern der Gl. 4-3 mit der Gl. 4-4 erhält man die Grundgleichung der chemischen Thermodynamik (Gl. 4-5).

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Gl. 4-5}$$

Eine Reaktion befindet sich dann im Gleichgewicht, wenn sich bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Freie Enthalpie nicht mehr ändert. Die Freie Enthalpie erreicht dabei ein Minimum.

$$dG = 0 \quad \text{Gl. 4-6}$$

Bei einer chemischen Reaktion kann die Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G_R^\circ$  aus den Freien Standardbildungsenthalpien  $\Delta G_f^\circ$  berechnet werden, welche aus Stoffdatentabellen entnommen werden können.

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_{f,Produkte}^0 - \Delta G_{f,Edukte}^0 \quad \text{Gl. 4-7}$$

$\Delta G_R^\circ < 0$	freiwillig von Edukte zu Produkte	exergonisch bzw. exotherm
$\Delta G_R^\circ > 0$	freiwillig von Produkte zu Edukte	endergonisch bzw. endotherm

Befindet man sich im chemischen Gleichgewicht, so beträgt die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R = 0$  und die Frei Standardreaktionsenthalpie ergibt sich aus Gl. 4-9 mit der Gleichgewichtskonstante K.

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln(K) \quad | \quad \Delta G_R = 0 \quad \text{Gl. 4-8}$$

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln(K) \quad \text{Gl. 4-9}$$



Die Größe  $K$  wird als Gleichgewichtskonstante bezeichnet und setzt sich aus dem Verhältnis der Aktivitäten der einzelnen Reaktanten zusammen. Deshalb wird sie als thermodynamische Gleichgewichtskonstante bezeichnet. Sie ist, wie in Gl. 4-10 ersichtlich, definiert.

$$K = \frac{a_{P_1}^{v_{n+1}} \cdot a_{P_2}^{v_{n+2}} \cdots a_{P_m}^{v_{n+m}}}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2} \cdots a_{R_n}^{v_n}} \quad \text{Gl. 4-10}$$

Dabei werden für  $a$  die Aktivität und für  $v$  die jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Produkte  $P$  bzw. Reaktanten  $R$  eingesetzt. Anstatt der Aktivität  $a_i$  kann auch die Konzentration  $c_i$ , der Molanteil  $x_i$  oder der Partialdruck  $p_i$  der jeweiligen Komponente eingesetzt werden. [23] [24]

Ist die Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G_R^\circ$  oder die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K$  bekannt, so kann das Ausmaß des Reaktionsablaufes ermittelt werden. In Tabelle 4-1 ist der Zusammenhang zwischen  $\Delta G_R^\circ$  und  $K$  und dem daraus folgenden Reaktionsablauf ersichtlich.

Freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_R^\circ$ [kJ/mol]	Gleichgewichtskonstante $K_{298}$	Reaktionsablauf
$\Delta G_R^\circ < -60$	$K > 10^{10}$	vollständig
$-60 < \Delta G_R^\circ < 0$	$1 < K < 10^{10}$	Produkte überwiegen im Gleichgewicht
$0 < \Delta G_R^\circ < 60$	$1 > K > 10^{-10}$	Edukte überwiegen im Gleichgewicht
$\Delta G_R^\circ > 60$	$K < 10^{-10}$	keine Reaktion

**Tabelle 4-1: Auswirkung der Standardreaktionsenthalpie-  $\Delta G_R^\circ$  und  $K$ - Werte auf den Reaktionsverlauf [25]**

#### 4.2.2. GHSV (gas hourly space velocity)

Die GHSV oder auch Raumgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Volumenstrom des Gases dividiert durch das Volumen, welches die Schüttung einnimmt. (Gl. 4-11).

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Norm}}{V_{Schüttung}} \quad [h^{-1}] \quad \text{Gl. 4-11}$$

Dieser Parameter gibt Aufschluss über die Verweilzeit des Gases in der Reaktionszone. Um eine genaue Bestimmung des GHSV zu ermöglichen, muss man den Stoffaustausch bzw. den Reaktionsprozess zwischen dem Gasvolumen und der Katalysatoroberfläche genauer untersuchen. Der Stoffaustausch setzt sich aus der Oberflächendiffusion (Adsorption) und der Porendiffusion zusammen. Je nach auftretender Diffusion muss man den Reaktor unterschiedlich betreiben. Bei einem Reaktorbetrieb im Porendiffusions-limitierten-Bereich ist darauf zu achten, dass die Verweilzeit möglichst hoch und die Gasgeschwindigkeit entsprechend niedrig gewählt wird ( $Re < 2300$  und  $2000 \text{ h}^{-1} < SV < 4000 \text{ h}^{-1}$ ). [24]

Die vom Katalysatorhersteller angegebene Raumgeschwindigkeit (GHSV), liegt für die adiabat geführte Methansynthese im Bereich von  $6000 \text{ h}^{-1}$ . Daraus kann mittels gegebenem Eduktgasvolumenstrom und unter Berücksichtigung der L/D-Vorgaben das Reaktorvolumen errechnet werden. Bei isothermem bzw. polytropem Betrieb des Reaktors werden geringere Raumgeschwindigkeiten bzw. größere Verweilzeiten vorgeschrieben. [2]

### 4.3. Katalysatordeaktivierung

Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie einer Reaktion herab. Dadurch kommt es zu einer Beschleunigung der chemischen Reaktion. Der Katalysator selbst wird nicht verbraucht. Man unterscheidet homogene Katalyse (Einphasensystem) und heterogene Katalyse (Mehrphasensystem). Die katalytische Methanierung gehört zur heterogenen Katalyse. Das Synthesegas umströmt den in fester Phase vorliegenden Katalysator. [23]

Die Aktivität eines Katalysators ist stark von seiner Oberflächenbeschaffenheit und deren Zusammensetzung abhängig. Ein Katalysator wird auch nach seiner Selektivität bewertet. So muss er bei gleichzeitig ablaufenden Reaktionen gezielt die Entstehung der gewünschten Produkte unterstützen.

Für die Methanierungsreaktion sind die Elemente der achten Gruppe des Periodensystems von Bedeutung. In [26] reiht Vannice die Elemente folgendermaßen.

Aktivierung: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir

Selektivität: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

Die Methan-Synthese wird mit Nickel katalysiert. Gründe für den Einsatz dieses Elements sind die günstigen katalytischen Eigenschaften sowie Kostenvorteile gegenüber anderen Metallen. Als Trägermaterial für das Nickel dienen z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> oder SiO<sub>2</sub>. Diese Träger beeinflussen durch ihre Oberflächenbeschaffenheit (Form, Porosität) die Aktivität des Katalysators positiv. Sehr wichtig ist die Vermeidung der Katalysatordeaktivierung. Darunter versteht man den Verlust der Aktivität über die Zeit. Ursachen die zu einer Katalysatordeaktivierung führen können sind in Tabelle 4-2 aufgelistet. [20]

<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 zu hoher 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.

*Tabelle 4-2: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung [27]*

#### 4.3.1. Schwefelvergiftung

Für die bei der Methanierung eingesetzten Nickel-Katalysatoren gilt Schwefel als das kritischste Katalysatorgift. Er hat eine hohe Affinität zu Nickel und bindet sich mit hoher Stabilität.

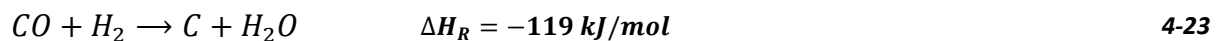
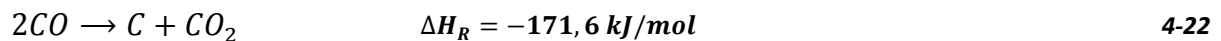
Im Produktgas der allothermen WS Vergasung tritt Schwefel vor allem in Form von  $H_2S$ , COS und Thiolen auf. Schon sehr geringe Konzentrationen von 1 – 10 ppm führen nach nur wenigen Stunden zu einem erheblichem Verlust der Katalysatoraktivität. Daher ist es zwingend notwendig, diese Verbindungen mit geeigneten Maßnahmen aus dem Gas zu entfernen.

Eine Regenerierung von schwefelvergiftetem Kat ist aufgrund der dafür aufzuwendenden hohen Temperaturen mit einer irreversiblen Zerstörung der Oberfläche verbunden. [28] [2]

### 4.3.2. Kohlenstoffablagerung

Diese Art der Katalysatordeaktivierung gehört zum Mechanismus des Fouling. Bei der Methanierung führen bestimmte Prozessbedingungen zu Kohlenstoffablagerungen an der Katalysatoroberfläche. Dabei bildet sich Kohlenstoff, der sich vorerst in der Gasphase befindet, als fester Kohlenstoff an der Katalysatoroberfläche. Das führt zur Deaktivierung des Katalysators. Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen Carbonablagerungen und Cokeablagerungen. Aus der Dissoziation von CO bzw. CH<sub>4</sub> (4-22 bis 4-24) entsteht Carbon. Coke ist ein Zerfalls- bzw. Kondensationsprodukt von höheren Kohlenwasserstoffen (Teer). Bei der Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen entstehen an der Katalysatoroberfläche intermediäre Produkte, die als Vorprodukte für Coke gelten. [2]

Die Boudouard-Reaktion (4-22) beschreibt die Bildung von Kohlenstoff über das thermodynamische Gleichgewicht. Auch die heterogene Wassergasreaktion (4-23) und die Methan-Zerfallsreaktion (4-24) können zur Entstehung von Kohlenstoff beitragen.



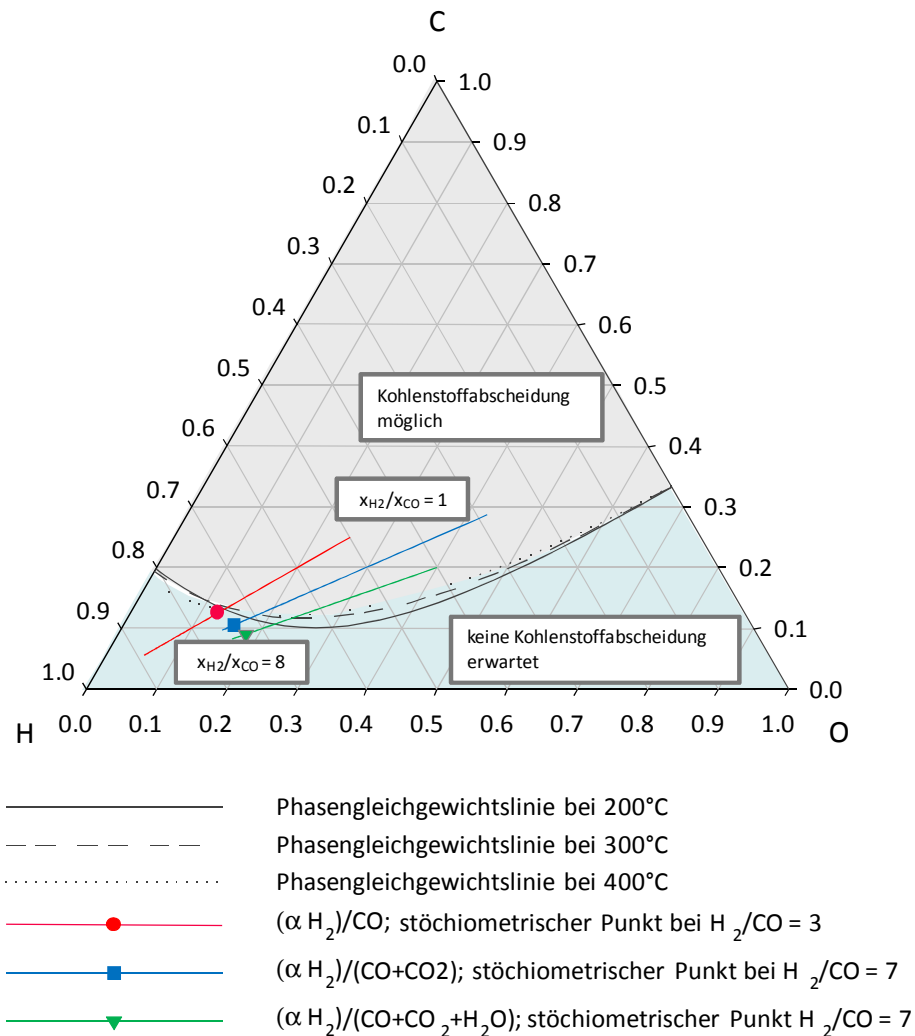
Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur sind jene Parameter die Einfluss auf diesen unerwünschten Effekt haben. Aber auch die Katalysatorzusammensetzung hat einen Einfluss auf deren Bildung. [20]

Bildungsmechanismus	Auswirkung	Bedingungen
Polymerer Kohlenstoff	Blockierung der Ni-Oberfläche	geringes H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis, niedrige Temperaturen, Aromaten vorhanden
Verstopfung von Nano- und Mesoporen	Verringerung der aktiven Oberfläche	geringes H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis, niedrige Temperaturen, Aromaten vorhanden
Whisker-Kohlenstoff	Verlust an aktivem Nickel durch Aufbrechen der Kat-Oberfläche	geringes H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis, hohe Temperaturen, Aromaten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden

**Tabelle 4-3: Mechanismen der Kohlenstoffentstehung nach Seemann [21] und Schweiger [29]**

Um eine Abschätzung zu treffen ob sich Kohlenstoff abscheidet, bedient man sich des Dreiecksdiagrammes (Abbildung 4-2) des Systems C-H-O. Hierfür wird das chemische Gleichgewicht herangezogen. Durch Eintragen der vorliegenden Gaszusammensetzung kann man überprüfen, ob Kohlenstoffbildung zu erwarten ist oder nicht.

Mit der Zuhilfenahme des Dreiecksdiagramms können Betriebsparameter bestimmt werden, bei denen keine Kohlenstoffablagerung zu erwarten ist. [20]

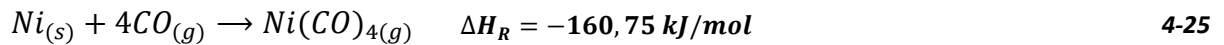


**Abbildung 4-2: Kohlenstoffgrenzen der Synthesegase  $\text{H}_2/\text{CO}$ ,  $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$  und  $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$  [2]**

Die in Abbildung 4-2 eingetragenen Phasengleichgewichtsisothermen werden anhand der Shift-, Methanierungs- und der Boudouard-Reaktion berechnet. Punkte oberhalb der Phasengleichgewichtsisotherme liegen in einem Bereich, im thermodynamischen Gleichgewicht, wo Kohlenstoffablagerungen entstehen. [2]

### 4.3.3. Nickeltetracarbonyl

Das auch unter dem Namen „Liquid Death“ bekannte hochgiftige, gasförmige Nickel-tetracarbonyl kann sich bei der Reaktion des aktiven Nickels mit Kohlenmonoxid bilden. Dabei läuft die Reaktion nach Gleichung 4-25 ab.



Die Temperatur muss in jedem Punkt des Reaktors über 200°C liegen um eine  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Konzentration > 1ppb zu vermeiden.

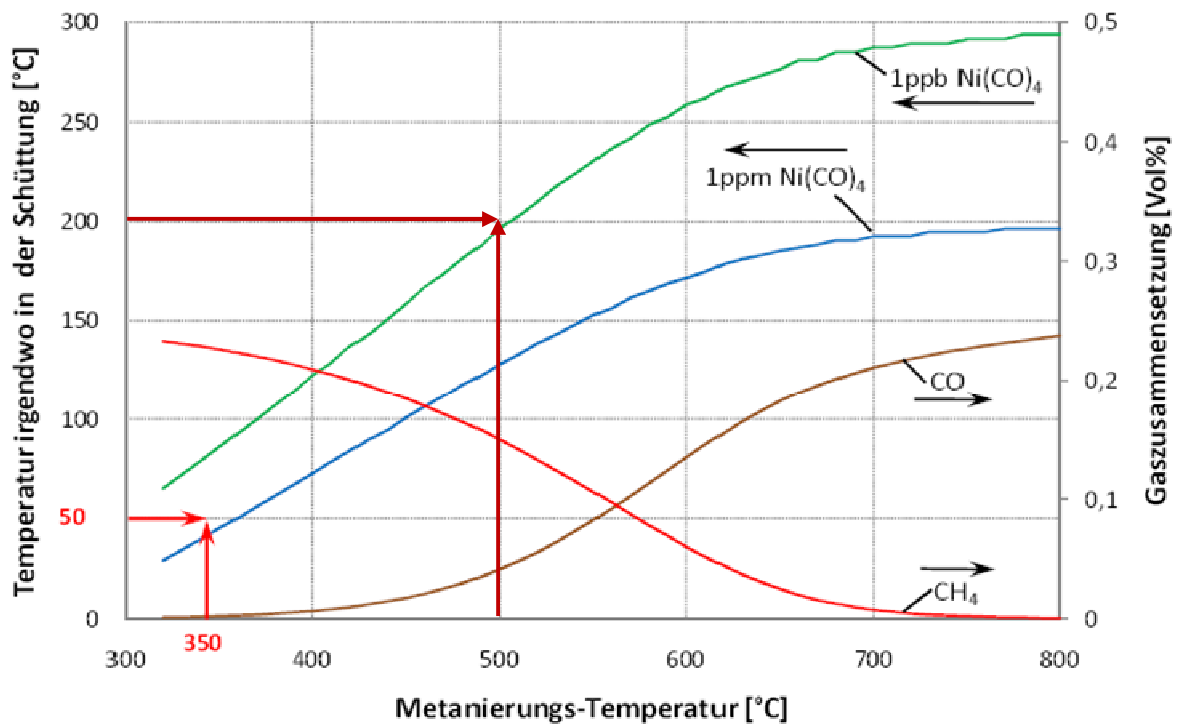


Abbildung 4-3: Bildungstemperatur von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in Abhängigkeit vom CO Partialdruck [24]

# 5

## Versuchsaufbau

Am IWT der TU-Graz ist ein allothermes Vergasersystem aufgebaut. Das aus dieser Biomassevergasung gewonnene Synthesegas wird in einem nachgeschalteten Methanierungsreaktor zu Roh-SNG umgesetzt. Abbildung 5-1 zeigt das vereinfachte Fließbild des gesamten Versuchsaufbaus.

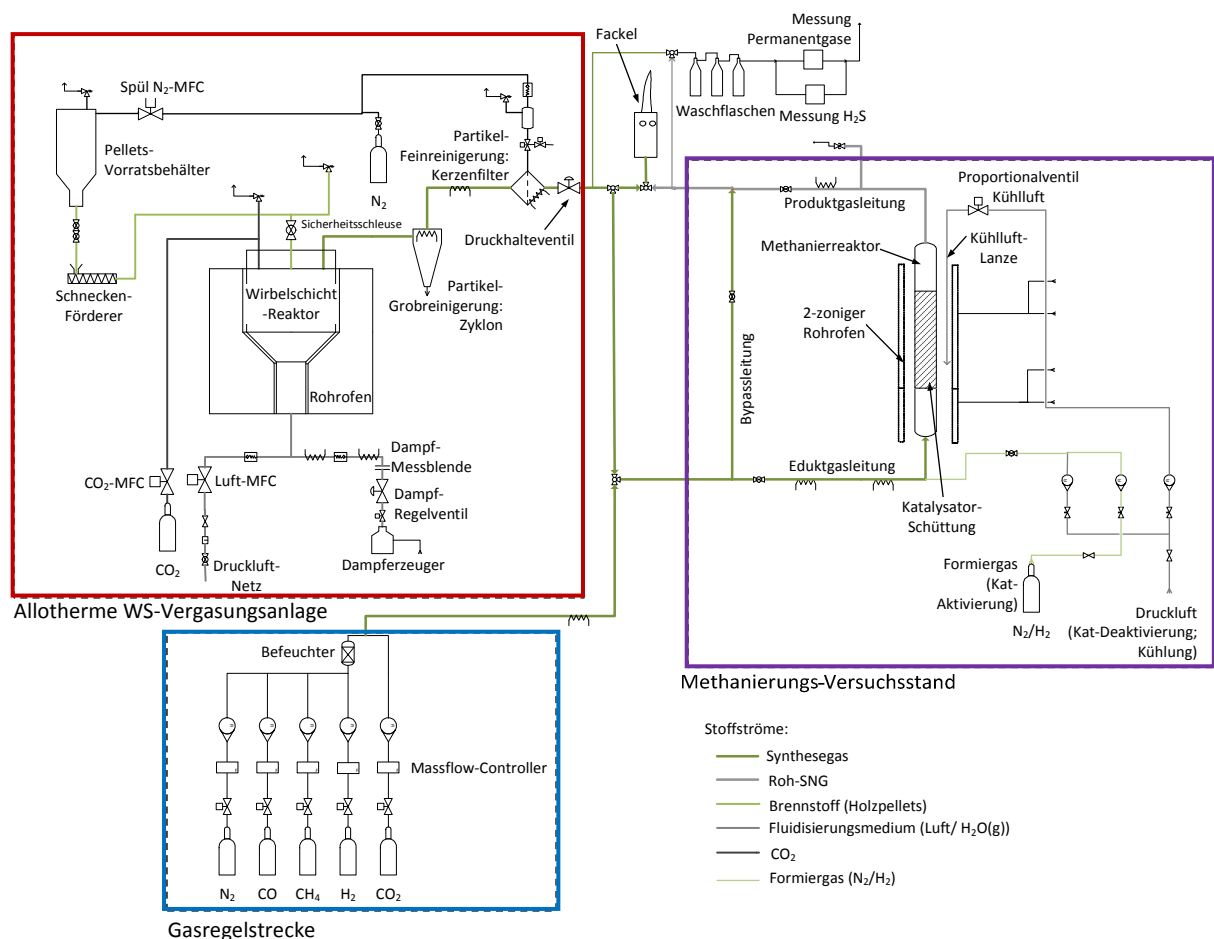


Abbildung 5-1: Vereinfachtes Fließbild der gesamten Versuchsanlage



## 5.1. Vergaser

Als Biomasse stehen Holzpellets, genormt nach ÖNORM 7135, zur Verfügung. Die Anlage funktioniert nach dem Prinzip einer allothermen Wirbelschichtvergasung, die druckaufgeladen mit bis zu 3 bar betrieben werden kann. Da der Reaktor druckaufgeladen ist, und die Brennstoffzufuhr über keine Schleusenanlage verfügt, werden Pelletsbehälter und die Förderschnecke mit  $N_2$  gespült. Dadurch soll ein Rückströmen des Produktgases in die Brennstoffzuführungsleitungen verhindert werden. Ein MFC sorgt für einen Massenstrom von 0,15 bis 0,74 kg/h. Der Vergaser ist mit einer Brennstoffleistung von 5 kW für den Laborbetrieb ausgelegt. Die bei der allothermen Vergasung notwendige Wärme wird von einem Rohrofen mit einer elektrischen Leistung von 3 kW zur Verfügung gestellt. Diese Art der Wärmeeinbringung ermöglicht eine flexibel einstellbare Vergasungstemperatur. Als Vergasungsmedium dient überhitzter Wasserdampf. Der vom Dampferzeuger bis zu 5 bar Überdruck bereitgestellte Wasserdampf wird vor dem Eintritt in den Vergasungsreaktor noch auf etwa 400 °C überhitzt. Zudem ist es möglich, über die Zugabe von  $CO_2$ , Änderungen der Gaszusammensetzung zu erzielen. Bei der Gasreinigung werden nur die Partikel aus dem Produktgasstrom abgeschieden. Dafür wird ein Heißgasfilter mit Sintermetallfilterkerze herangezogen. Das vereinfachte Anlagenfließbild ist in Abbildung 5-2 ersichtlich.

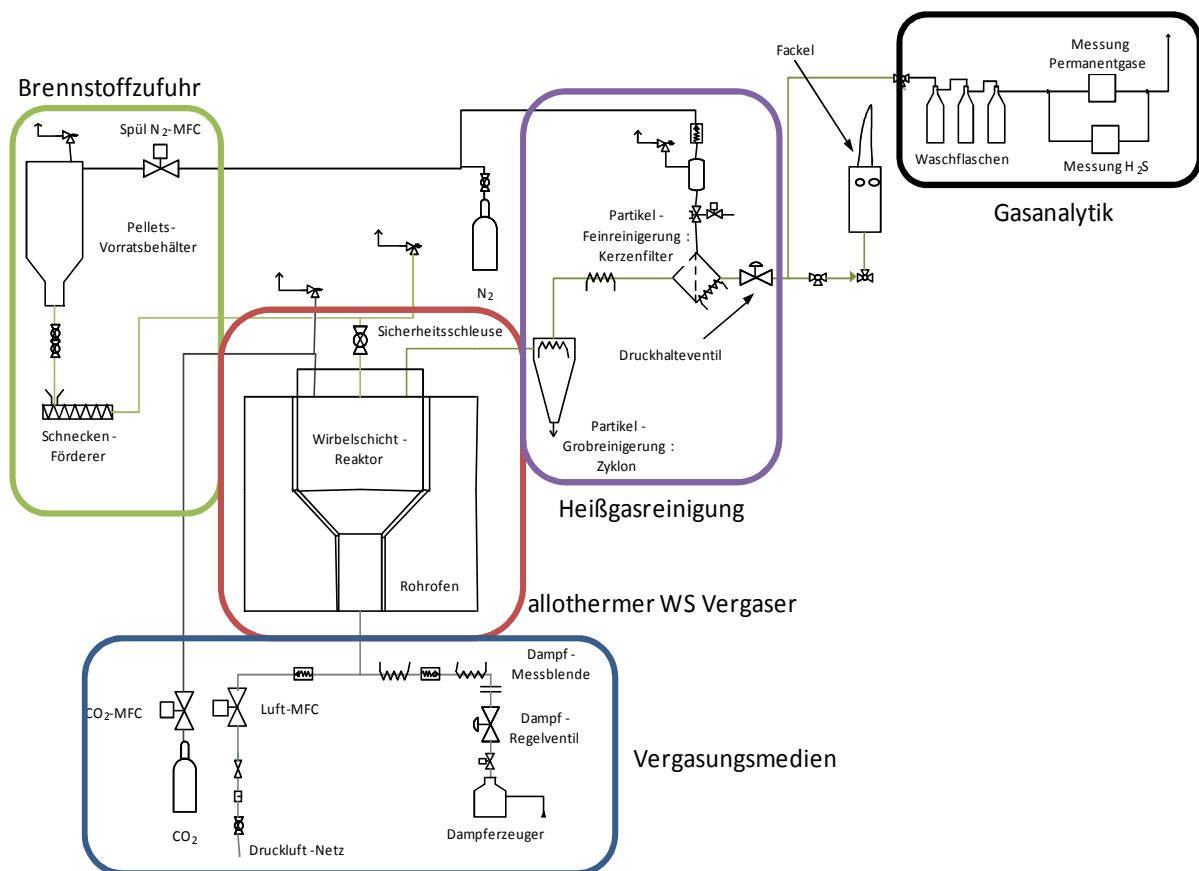


Abbildung 5-2: vereinfachtes Anlagenfließbild Vergaser

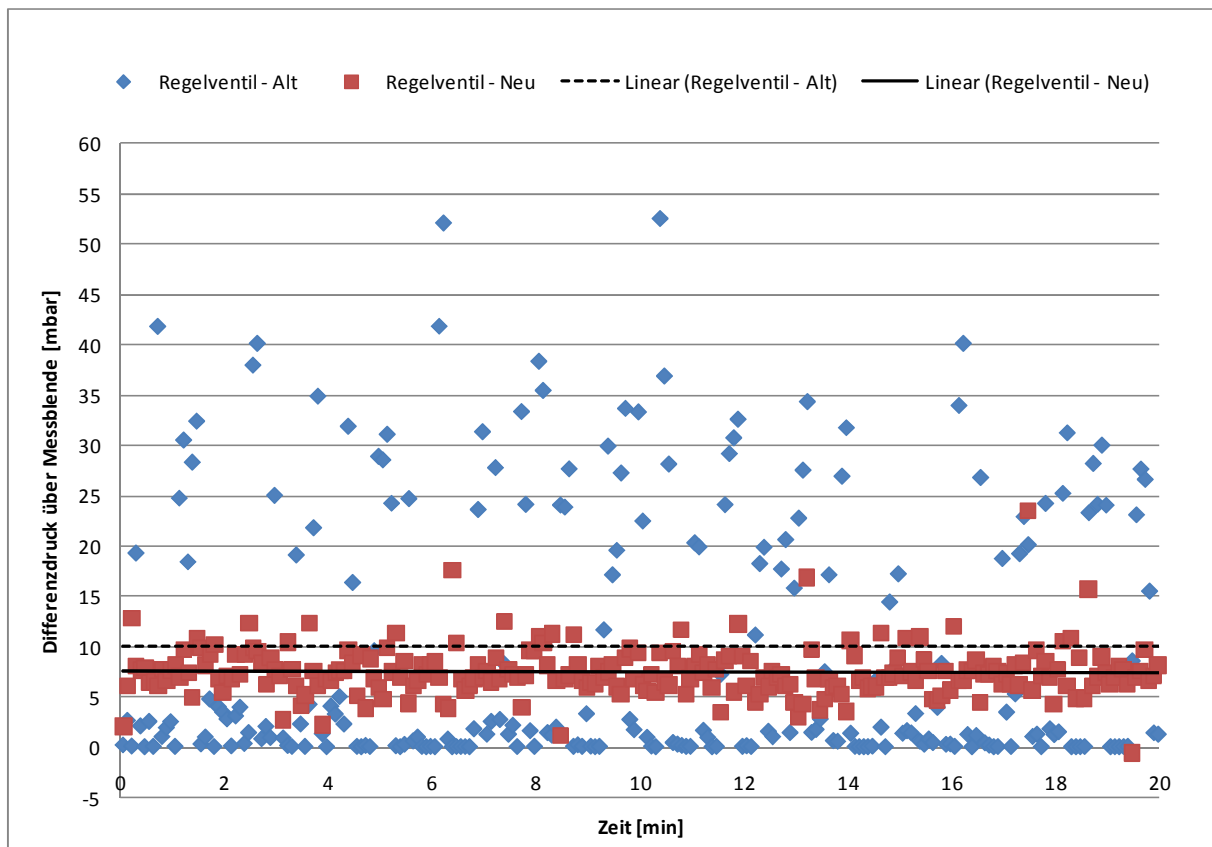
Aufbauend auf die Arbeit von Thomas Mühlberger [30] wurde die Versuchsanlage so optimiert, dass die Produktion nachvollziehbarer Gaszusammensetzungen gewährleistet ist. Dies ist, vorausschauend auf Langzeit-Methanierversuche, besonders wichtig.

Verstopfungen der Brennstoffzufuhr durch aufgequollene Pellets führten zu Störungen, da beim Anfahren der Anlage Dampf mit den Pellets in Kontakt kam. Dieses Problem konnte durch den Einbau eines pneumatisch betätigten Kugelhahns unmittelbar vor dem Reaktor behoben werden (Abbildung 5-3). Der Kugelhahn wurde so in die Steuerung eingebunden, dass er sich nur bei Brennstoffzufuhr mit Stickstoffspülung öffnet. Eine Fehlströmung vom Vergasungsmedium Dampf in den Bereich der Brennstoffzuführung ist nicht mehr möglich.



**Abbildung 5-3: pneumatisch betätigter Kugelhahn**

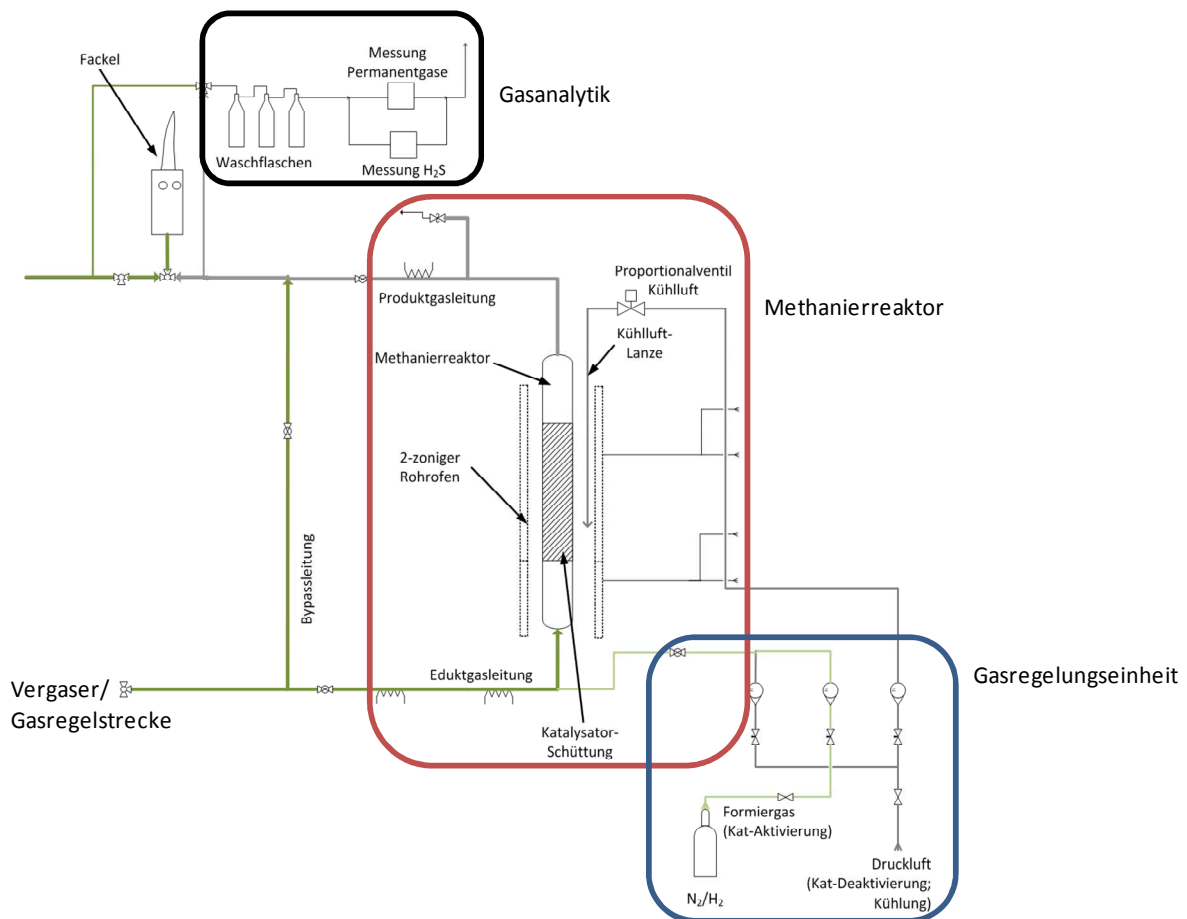
Um die Anforderung eines stabileren Vergasungsbetriebs zu erfüllen, mussten die Dampfzufuhr und die Brennstoffzufuhr überarbeitet werden. Der Einbau eines elektropneumatischen Regelventils in die Dampfregelstrecke führte zu einem stabileren und konstanteren Dampfeintrag. Vergleiche Differenzdruck über Dampfmesblende mit altem Ventil und neuem Ventil (Abbildung 5-4). Weiters wurden alle Heizschnüre, die zur Dampfüberhitzung eingesetzt waren, durch stabilere Heizbänder ersetzt.



**Abbildung 5-4: Differenzdruck über Dampfmesblende**

## 5.2. Methanierungsversuchsstand

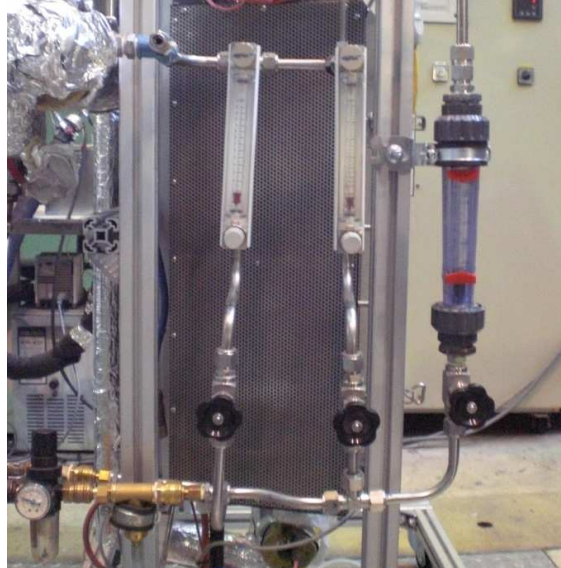
An die vorher beschriebene allothermen WS Vergasungsanlage ist der Methanierungsreaktor nachgeschaltet. Der am IWT zum Einsatz kommende Teststand wird in Abbildung 5-5 schematisch dargestellt. Ausgelegt wurde der einstufige Festbettprozess so, dass er mit der bestehenden Vergaseranlage betrieben werden kann.



**Abbildung 5-5: vereinfachtes Anlagenfließbild Methanierer**

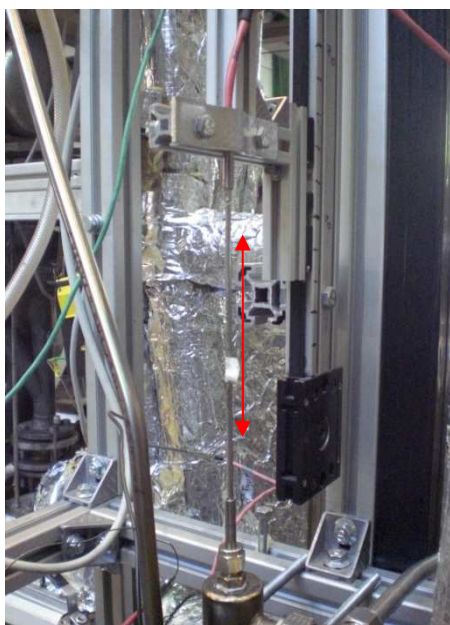
Gefüllt ist der Reaktor mit einer auf Nickel basierenden Katalysatorschüttung. Die Raumgeschwindigkeit (GHSV) im Reaktor wird vom Produktgasvolumenstrom des Vergasers bestimmt. Ausgelegt ist der Reaktor auf ein SV von  $4500 \text{ h}^{-1}$ . Ein zweizoniger Rohrofen umschließt den Reaktor und gewährleistet einen polytropen Betrieb. Die Temperaturregelung, der stark exothermen Methanierung, erfolgt mithilfe einer äußeren Luftkühlung (Abbildung 5-5). Eine detailliertere Beschreibung des Methanierversuchsstandes findet man bei Lettner [31].

Um die Aktivierung und Deaktivierung der verwendeten Katalysatoren nach dem, vom Hersteller vorgegebenen Prozedere durchführen zu können, musste eine Gasregelungseinheit (Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6) an die Anlage adaptiert werden. Dabei wurde auch gleich die Regelung des Kühlluftstromes neu gestaltet.

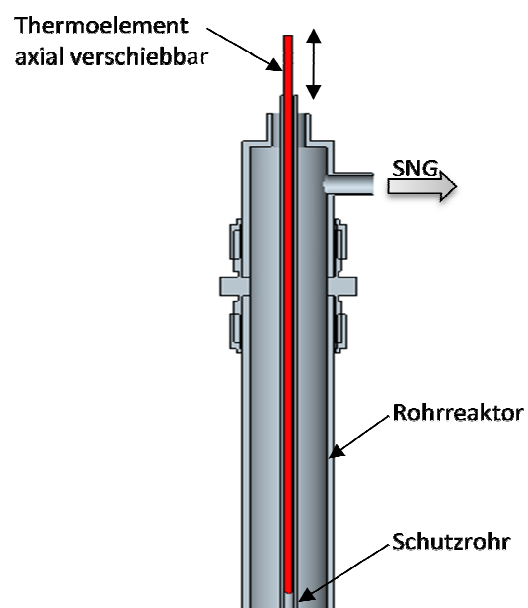


**Abbildung 5-6: Gasregelungseinheit**

Anfänglich befanden sich alle Thermoelemente im mittig liegenden Schutzrohr. Das Verlegen der Thermoelemente in jeweils eigene Schutzrohre ermöglicht eine betriebssichere axiale Temperaturprofil-Aufnahme. Diese kann durch Verschieben des Thermoelements (Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8) mit der Hand, oder optional durch Anfahren von vorgegebenen Messpunkten mittels Schrittmotor, durchgeführt werden.



**Abbildung 5-7: axiale Temperatureaufnahme**



**Abbildung 5-8: Skizze axiale Temperatureaufnahme**

### 5.3. Verwendete Messinstrumente

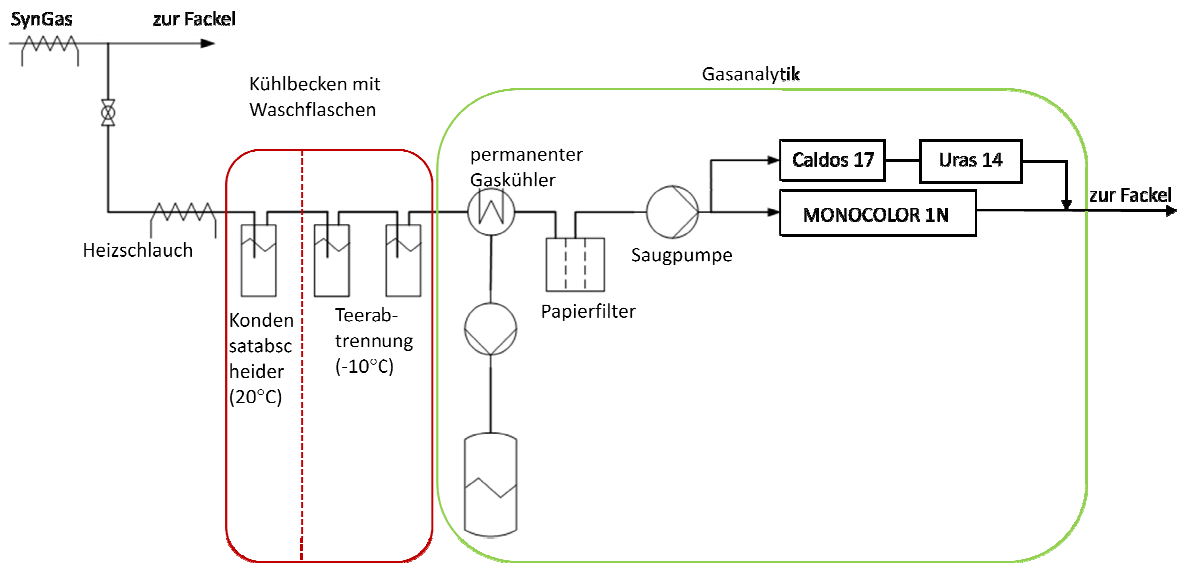


Abbildung 5-9: Fließbild Produktgasanalyse

#### 5.3.1. Permanentgasanalysator

Der modular aufgebaute Gasanalysator der Firma ABB besteht aus der Messgaspumpe, der Kühlfalle, den Analysator-Modulen (CALDOS 17, URAS 14) und der Zentraleinheit (CPU) [32].

#### Messprinzip URAS 14 [2]

Das Messmodul URAS 14 dient der Detektion von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. Dabei kommt das NDIR Messverfahren (nicht-dispersive Infrarot Absorption) zum Einsatz, das auf der Resonanzabsorption gasspezifischer Schwingungsrotationsbanden heteroatomiger Gase im mittleren Infrarot Spektralbereich zwischen 2 µm und 12 µm beruht. Durch die Befüllung des Strahlungsempfängers kann die selektive Messung der unterschiedlichen Komponenten erfolgen.

Der Zusammenhang zwischen Strahlungsabsorption und Messgaskonzentration ist durch die LAMBERT-BEER Beziehung gegeben:

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c} \quad \text{Gl. 5-1}$$

- $I_1$      Intensität
- $I_0$      Anfangsintensität
- $d$      optische Weglänge
- $c$      Messgaskonzentration
- $\varepsilon(\lambda)$      von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängiger Extinktionskoeffizient

Abbildung 5-10 zeigt den schematischen Aufbau des URAS 14. Ein Infrarot-Spektrum wird über ein Chopper-Rad (3) abwechselnd durch eine Mess- und eine Vergleichsküvette geleitet. Die Messküvette (4) ist vom Messgas durchströmt. Das Gas absorbiert entsprechend Gl. 5-1 die Strahlungsbanden von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. Die Vergleichsküvette (4) ist mit Stickstoff gefüllt, es findet keine Absorption statt. Anschließend trifft das Licht auf die Empfängergerkammer (6). Diese ist mit dem Gas gefüllt, dessen Konzentration ermittelt werden soll.

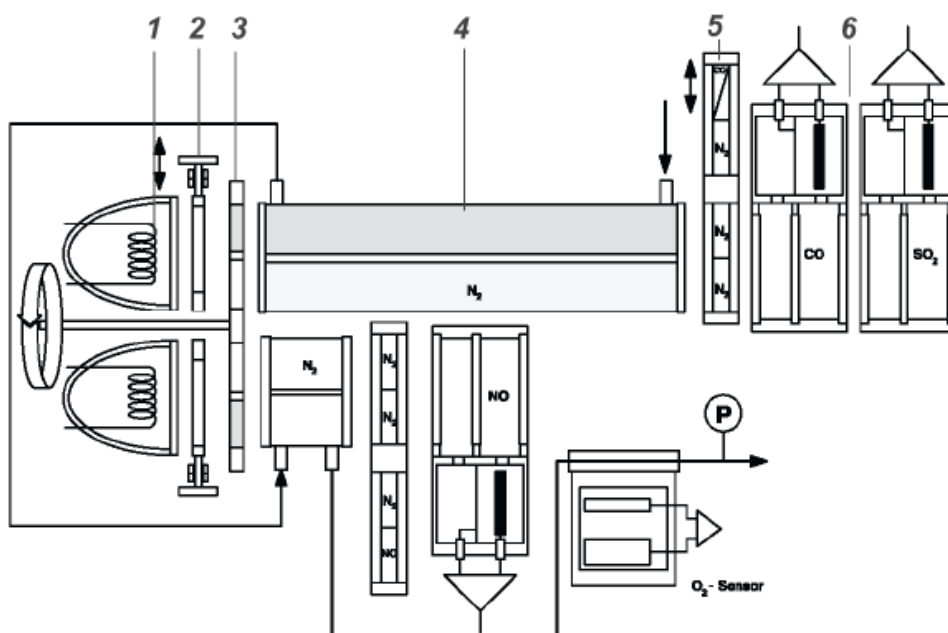


Abbildung 5-10: Schematischer Aufbau des Analysemoduls URAS 14 [32]

Licht, das zuvor durch die Messküvette geleitet wurde, weist im Bereich des zu messenden Gases, aufgrund der zuvorigen Absorption, keine Strahlungsbanden auf. Folglich kann das Licht in der Empfängerammer keine Energie an das Gas abgeben. Trifft Licht, welches durch die Vergleichsküvette geleitet wurde, auf die Empfängerammer, so kann diese Energie in Form von Wärme an das Gas abgeben. Dadurch kommt es in der Empfängerammer zu einem Druckanstieg, welcher proportional der zur ermittelnden Gaskonzentration ist. Dieses Verfahren ermöglicht eine selektive Messung der Permanentgase. Durch in Serie geschaltete Empfängerammern kann gleichzeitig die Konzentration mehrerer Gase ermittelt werden. [2]

### **Messprinzip CALDOS 17 [24]**

Das Wärmeleitfähigkeits-Analysatormodul CALDOS 17 dient zur Messung des  $H_2$  Anteils im Messgas, wobei sich das Modul die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Gase zu Nutze macht. Drei übereinander angeordnete Siliziumchips bilden zusammen die Analyseammer, die das Kernstück des Moduls bildet. Der mittlere Siliziumchip enthält eine Membran, auf die zwei durch elektrischen Strom beheizbare Dünnschichtwiderstände aufgebracht sind. Durch Diffusion gelangt das zu messende Gas in die Messkammern. Hierbei kommt das Messgas mit einem der Dünnschichtwiderstände in Berührung und entzieht diesem seine Wärme. Die dabei entstehende Temperaturdifferenz wird durch den elektrischen Strom ausgeglichen. Er ist ein Maß für die Konzentration der Messkomponente im Messgas. Die im Gas noch enthaltenen Gase wie  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$ , welche jeweils eine unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit besitzen, werden intern im Gasanalysator rechnerisch kompensiert [24].



Aus den gewonnenen Meßdaten des Permanentgasanalysators lassen sich Restkoks und Produktgasfeuchte bilanzieren.

### Restkoks

Bei der Vergasung von Biomasse entsteht neben dem Produktgas auch Koks. Dieser wird im Fall der vollständigen Vergasung über die heterogenen Vergasungsreaktionen zur Gänze umgesetzt wird. Ob der Koks vollständig umgesetzt wird, bzw. wie groß der Massenstrom an nicht umgesetztem Material ist, wird über die Bilanzgleichungen Gl. 5-2 bis Gl. 5-5 errechnet.

$$\dot{m}_B + \dot{m}_{Luft} + \dot{m}_{Dampf} + \dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{N_2} = \dot{m}_{PG,tr} + \dot{m}_{Koks} + \dot{m}_{Kond} \quad \text{Massenbilanz Gl. 5-2}$$

$$\frac{\dot{m}_{B,tr}}{M_B} \cdot w_{C,B} \cdot \frac{M_B}{M_C} + \frac{\dot{m}_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{\dot{m}_{PG,tr}}{M_{PG,tr}} \cdot (y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4}) + \frac{\dot{m}_{Koks}}{M_C} \quad \text{C-Bilanz Gl. 5-3}$$

$$\begin{aligned} \frac{\dot{m}_{Dampf}}{M_{H_2O}} + \frac{\dot{m}_{CO_2}}{M_{CO_2}} \cdot 2 + \frac{\dot{m}_{Luft}}{M_{Luft}} \cdot 0,42 + \frac{\dot{m}_{B,tr}}{M_B} \cdot w_{O_2} \cdot \frac{M_B}{M_{O_2}} \cdot 2 + \frac{\dot{m}_{H_2O,B}}{M_{H_2O}} \\ = \frac{\dot{m}_{PG,tr}}{M_{PG,tr}} \cdot (y_{CO} + 2 \cdot y_{CO_2}) + \frac{\dot{m}_{Kond}}{M_{H_2O}} \end{aligned} \quad \text{O-Bilanz Gl. 5-4}$$

$$\begin{aligned} \frac{\dot{m}_{B,tr}}{M_B} \cdot w_{H,B} \cdot \frac{M_B}{M_{H_2}} \cdot 2 + \frac{\dot{m}_{H_2O,B}}{M_{H_2O}} \cdot 2 + \frac{\dot{m}_{Dampf}}{M_{H_2O}} \cdot 2 \\ = \frac{\dot{m}_{PG,tr}}{M_{PG,tr}} \cdot (2 \cdot y_{H_2} + 4 \cdot y_{CH_4}) + \frac{\dot{m}_{Kond}}{M_{H_2O}} \cdot 2 \end{aligned} \quad \text{H-Bilanz Gl. 5-5}$$

Als Eingabegrößen sind Brennstoffmenge, Luftmenge, Dampfmenge, N<sub>2</sub>-Menge und zugeführte Menge an CO<sub>2</sub> bekannt. Um die unbekannt Größen, trockene Produktgasmenge, Menge-Restkoks und Kondensatmenge zu ermitteln, sind 3 Gleichungen (Gl. 5-2 Gl. 5-3 Gl. 5-4) notwendig. Die Wasserstoff-Bilanz (Gl. 5-5) dient der Kontrollrechnung.

### Feuchtebestimmung Produktgas

Der Wassergehalt des Vergasergases wurde einerseits über die Bilanzierung des gesamten Vergasungsprozesses nach Gl. 5-6 und andererseits gravimetrisch ermittelt. Mit dem bekannten Gasvolumenstrom bei der Teermessung nach „Teerprotokoll“ und der Ein- bzw. Auswaage der ersten Waschflasche der Probenahmeanordnung, kann der Wasseranteil im Produktgas errechnet werden. Die Abweichung zwischen Bilanz und Gravimetrie liegen im Bereich der Messgenauigkeit der eingesetzten Messgeräte.

$$y_{H_2O} = \frac{\frac{\dot{m}_{Kond}}{M_{H_2O}}}{\frac{\dot{m}_{PG,tr}}{M_{PG,tr}} + \frac{\dot{m}_{Kond}}{M_{H_2O}}} \quad \text{Feuchtegehalt Gl. 5-6}$$

### 5.3.2. H<sub>2</sub>S Messung

Bei der Biomassevergasung tritt Schwefel in Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), Carbonylsulfid (COS), Kohlenstoffdisulfid (CS<sub>2</sub>) und Methylmercaptan (CH<sub>3</sub>SH) als Verbindung auf. Dabei ist H<sub>2</sub>S anteilmäßig am Größten und wird deshalb als Leitkomponente verwendet. Zur Detektion von H<sub>2</sub>S werden folgende Messverfahren angewandt.

#### Dräger Röhrchen

Man kann Dräger Röhrchen sowohl für die Detektion von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) als auch für das Auftreten von Nickeltetracarbonyl (NiCO<sub>4</sub>) einsetzen. Bevor mit der Messung begonnen werden kann, müssen beide Spitzen des Probenahmeröhrchens abgebrochen werden. Ein Ende wird in die dazugehörige Pumpe gesteckt und das andere Ende wird mit dem Probenahmestutzen luftdicht verbunden. Ein Pfeil am Röhrchen gibt die Strömungsrichtung vor. Die Pumpe dient dazu, den zu messenden Gasstrom durch das Probenahmeröhrchen zu saugen. Abbildung 5-11 zeigt die verwendete Messapparatur.



**Abbildung 5-11: Dräger Probenahmeröhrchen und die dazugehörige Pumpe [24]**

Neben der H<sub>2</sub>S Messung ist eine Messung von Ni(CO)<sub>4</sub> möglich. Dazu wird ein geeignetes Röhrchen eingesetzt.

Mit dieser Messmethode wurden nur Stichproben genommen um die Richtigkeit der vom MONOCOLOR 1N ausgegebenen Werte zu überprüfen. Die Proben wurden nach der Teerabtrennung (Abbildung 5-9) gezogen.

### Colorimetrische H<sub>2</sub>S-Messung

Das MONOCOLOR 1N ist ein Messgerät, das quasikontinuierlich nach dem colorimetrischen Messprinzip arbeitet. Dabei reagiert H<sub>2</sub>S in einer trockenen Reaktion mit dem Reagenzpapierstreifen, der mit einem chemischen-selektiven Farbindikator (Bleiazetat) getränkt ist. Die mittlere H<sub>2</sub>S-Konzentration lässt sich aus der Intensität der Verfärbung (weiß → braun) des Reagenzpapiers ableiten. Ein optisches Messverfahren erkennt die Verfärbung. Die von einem optischen Sensor detektierte Intensität des vom Reagenzpapier reflektierten Lichts steht in Relation zum Verfärbungsgrad des Papierstreifens. Der Messwert entsteht durch eine Vergleichsmessung zwischen unbegastem und begastem Reagenzpapier. Dabei wird eine Helligkeitsdifferenz, die proportional zum Gasdurchfluss ist, festgestellt. Für die Messung von SO<sub>2</sub> oder Mercaptane wird ein alternatives, mit Silbernitrat getränktes, Reagenzpapier verwendet [33].

Mit dem Messgerät MONOCOLOR 1N wurde der H<sub>2</sub>S Gehalt des Produktgases online aufgezeichnet. Das Messgerät ist nach 90 minütiger Aufwärmphase einsatzbereit. Musste neues Reagenzpapier eingelegt werden, wurde gleichzeitig eine Kalibrierung durchgeführt. Der Messbereich liegt zwischen 0 ppm und 32 ppm. Abbildung 5-9 veranschaulicht die Verschaltung des H<sub>2</sub>S Messgerätes in der Gasanalytik.

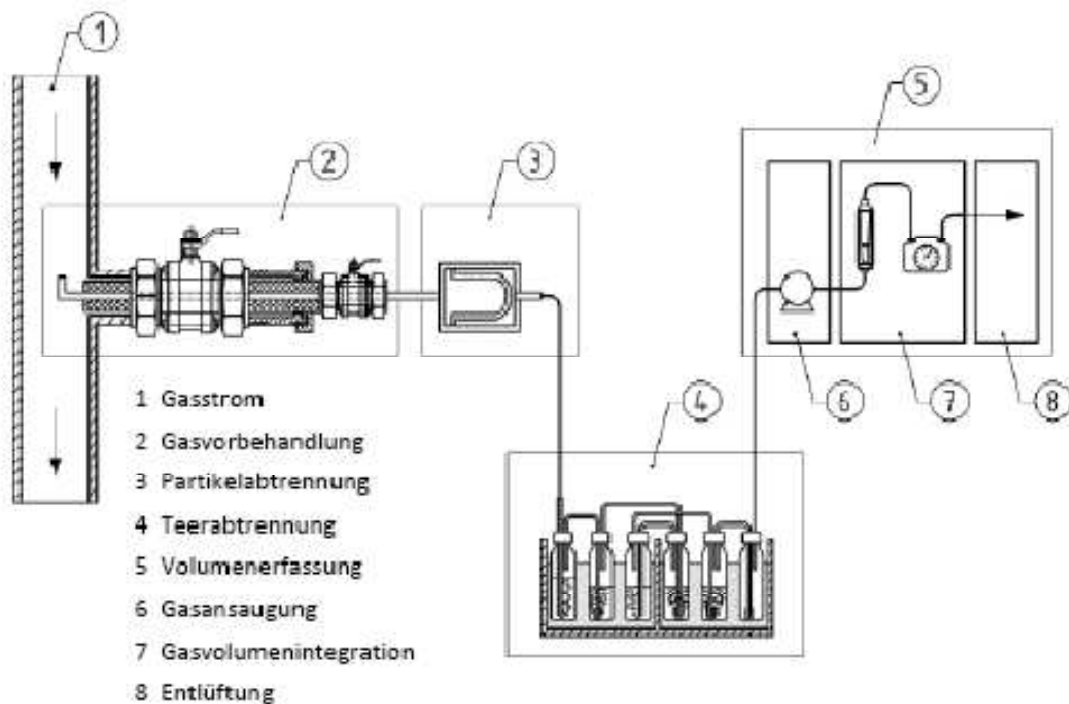
### 5.3.3. Teermessung nach CEN-Norm CEN/TS 15439 [34]

Dieses Messprinzip gehört zu den Offline-Teeranalysen und wurde entwickelt, um einheitliche Verfahrensabläufe bei der Teer- und Staubmessung zu schaffen. Die Messergebnisse werden so besser vergleichbar. Das Messverfahren beruht auf der diskontinuierlichen, extraktiven Probenahme eines repräsentativen Teils eines Gasstroms unter isokinetischen Bedingungen. In zwei Schritten erfolgt die Bestimmung der Teere im Produktgas aus der Biomassevergasung.

Der an der Probenahmeöffnung des Vergasers abgezogene Volumenstrom wird durch einen beheizten Partikelfilter geleitet um feste Bestandteile zu entfernen. Die flüchtigen Teere werden in gekühlten Impingerflaschen mit einem Absorptionsmittel in Form einer organischen Flüssigkeit aufgenommen. Der trockene Messgasvolumenstrom wird mit einem Gaszähler gemessen. Durch ein nass-chemisches Verfahren werden die Teere ausgewaschen und anschließend gravimetrisch bestimmt.

Bei geringen Teerkonzentrationen wirkt sich die lange Probenahmedauer nachteilig aus. Auch die Wiederholgenauigkeit, die nach Norm im Teer-Beladungsbereich von 2-12 g/Nm<sup>3</sup> mit einer Wiederholstandardabweichung von 27% liegt, ist ein Nachteil.

Wie in Abbildung 5-12 ersichtlich, besteht der Probenentnahmeaufbau aus vier Hauptmodulen. Die Gasvorbehandlung (2) dient der Kühlung und Druckminderung des Gases. Anschließend werden die festen Partikel im beheizten Filter (3) abgetrennt. Im dritten Modul kommt es zur Teerabtrennung (4). Das Produktgas wird durch mehrere Impingerflaschen, die mit Isopropanol gefüllt und unterschiedlich temperiert sind, geführt. Ein Wasserbad mit einem Kryostaten sorgt für die geforderten Temperaturen der Waschflaschen. Bevor das Gas die Membranpumpe (6) erreicht, erfolgt noch die Trocknung durch Silica Gel. Mittels Nadelventil lässt sich der gewünschte Volumenstrom einstellen. Ein Balgengaszähler (7) sorgt für die Bestimmung des gesamten Probe-Gasvolumenstroms. [34]



**Abbildung 5-12: Aufbau der Probenentnahme [34]**

Nach 30 Minuten ist die Probeentnahme abgeschlossen. Der Inhalt der Impingerflaschen wird in einer Vorratsflasche dekantiert. Alle Oberflächen, die mit dem Gas in Kontakt waren, müssen mit Lösungsmittel (Isopropanol) gewaschen werden. Die gesamte Spülflüssigkeit wird dabei gesammelt und anschließend mit der tatsächlichen Probe vereinigt. Aus diesem bekannten Volumen an Lösung, wird ein Teil in einem Rotationsverdampfer eingedampft. Das Auswägen des Rückstandes erfolgt nach der Akklimatisierung im Exsikkator. Eine genauere Zusammensetzung des Teers kann mittels Gaschromatographen (GC), Massenspektrometer (MS) oder mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) ermittelt werden. [34] [30]

### Teerprotokoll

Die Teermessung nach CEN-Norm CEN/TS 15439:2006 [34] (Abbildung 5-13) wurde ohne isokinetische Probeentnahmesonde mit Partikelfilter durchgeführt. Der untersuchte Gasvolumenstrom wird nach dem Druckhalteventil (Abbildung 5-2) des Vergasers abgezweigt und über einen beheizten Schlauch der Messeinrichtung zugeführt. Dabei muss sichergestellt werden, dass die Temperatur an der Probenahmestelle nicht unter 350 °C liegt. Bei niedrigeren Temperaturen beginnt Teer auszukondensieren. Dem, bei der nass-chemischen Analyse anfallenden Lösungsmittel, werden 100 ml entnommen und in einem Rotationsverdampfer eingedampft. Um etwaige Messfehler zu minimieren, wurden immer 2 Proben eingedampft. Der Mittelwert dieser beiden Messungen wird als Messergebnis protokolliert.

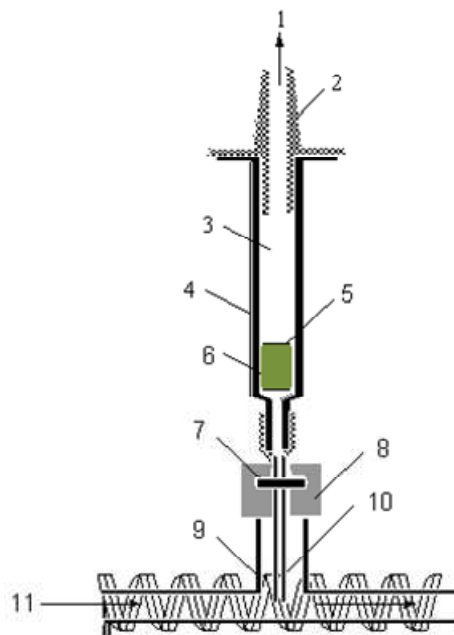


Abbildung 5-13: Messanordnung Teerprotokoll [30]

### 5.3.4. SPA Verfahren (solid phase adsorption) [35]

Mittels einer Spritze wird an der Entnahmestelle der Produktgasleitung die Gasprobe (100 ml) entnommen. Dabei wird das Gas über einen Adsorber mit einer Aminophase (Festphasenextraktionssäule aus 100 mg Silicagel gebundener Aminopropylsilanphase) geführt. Der beladene Adsorber wird im Labor mittels Dichlormethan extrahiert und anschließend anhand verschiedener Methoden analysiert.

Die Vorteile dieses Messverfahrens sind die einfach und schnell durchführbaren Probenahmen (1 bis 3 Minuten) und der geringe Bedarf an Lösungsmittel, im Vergleich zu dem nass-chemischen Verfahren. In Abbildung 5-14 ist das Prinzip der Messmethode dargestellt. Die schlechte Desorbition schwerer Teere wirkt sich nachteilig aus. Um den Verlust von leichten aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol oder Toluol zu vermeiden, müssen die Proben bis zur Analyse gekühlt und dicht versiegelt aufbewahrt werden. [36]



**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 5-14: Messaufbau für die SPA-Methode [37] [2]**

Die SPA Teerprobenentnahme findet an derselben Stelle wie die des Teerprotokolls statt. Bei Brage [37], [35] an der KTH Stockholm werden dann die gesammelten Proben analysiert.

# 6

## Versuchsdurchführung Vergasung

Die Versuche dieser Arbeit sollen die Umsetzung eines aus der allothermen Vergasung von Biomasse gewonnenen Synthesegases zu SNG beschreiben. Um belastbare Ergebnisse der Methanierungsversuche zu erhalten, musste zuerst ein geeigneter Vergaserbetriebspunkt gefunden werden. Aus einer abgearbeiteten Versuchsmatrix (Tabelle 6-2) lassen sich geeignete Betriebspunkte für Langzeitmethanierungsversuche ermitteln.

### 6.1. Vorgehensweise

Ausgehend von einem festgelegten Referenzbetriebspunkt (Tabelle 6-1) werden Brennstoffleistung, Vergasungstemperatur, Dampfbildung und Reaktordruck variiert. Auch die Auswirkung von zusätzlich zugeführtem  $\text{CO}_2$  in den Vergaser wird untersucht. Der  $\text{N}_2$  Spülstrom wurde immer konstant bei 0,15 kg/h gehalten.

Temperatur [°C]	Brennstoffleistung [kW]	Dampfbildung $\sigma$ [-]	Druck [bar]
750	1,5	4	1

*Tabelle 6-1: Referenzbetriebspunkt Vergaser*

Die Untersuchungen werden hinsichtlich Gaszusammensetzung, Teerbelastung und Schwefelgehalt im erzeugten Synthesegas durchgeführt.

#### 6.1.1. Brennstoffleistung

Die Brennstoffleistung wird von 1 kW bis 2 kW gewählt. Da die Brennstoffzufuhr durch eine Schnecke erfolgt, ist ein kontinuierlicher Eintrag der Pellets nicht gegeben. Eine Brennstoffleistung unter 1 kW führt zu nicht erwünschten Unregelmäßigkeiten in der Gaszusammensetzung. Die Obergrenze wird mit 2 kW festgelegt. Eine höhere Leistung führt zur Mehrbelastung der Versuchsanlage und ist daher nicht notwendig.

### 6.1.2. Vergasungstemperatur

Die Grenztemperatur im unteren Bereich liegt bei ca. 700°C. Liegt man unter dieser Temperatur, befindet man sich im Pyrolyse Abschnitt und die Teerbelastung des Produktgases steigt enorm. Das kann bis zur Verstopfung der Produktgasleitungen durch auskondensierte Teere führen. Bei 800°C liegt die Obergrenze. Höhere Temperaturen über einen längeren Zeitraum würden der Anlage schaden. Gemessen wird die Vergasungstemperatur direkt in der Wirbelschicht. Ein Schutzrohr (Abbildung 6-1), in dem sich mehrere Thermoelemente befinden, ermöglicht dies.

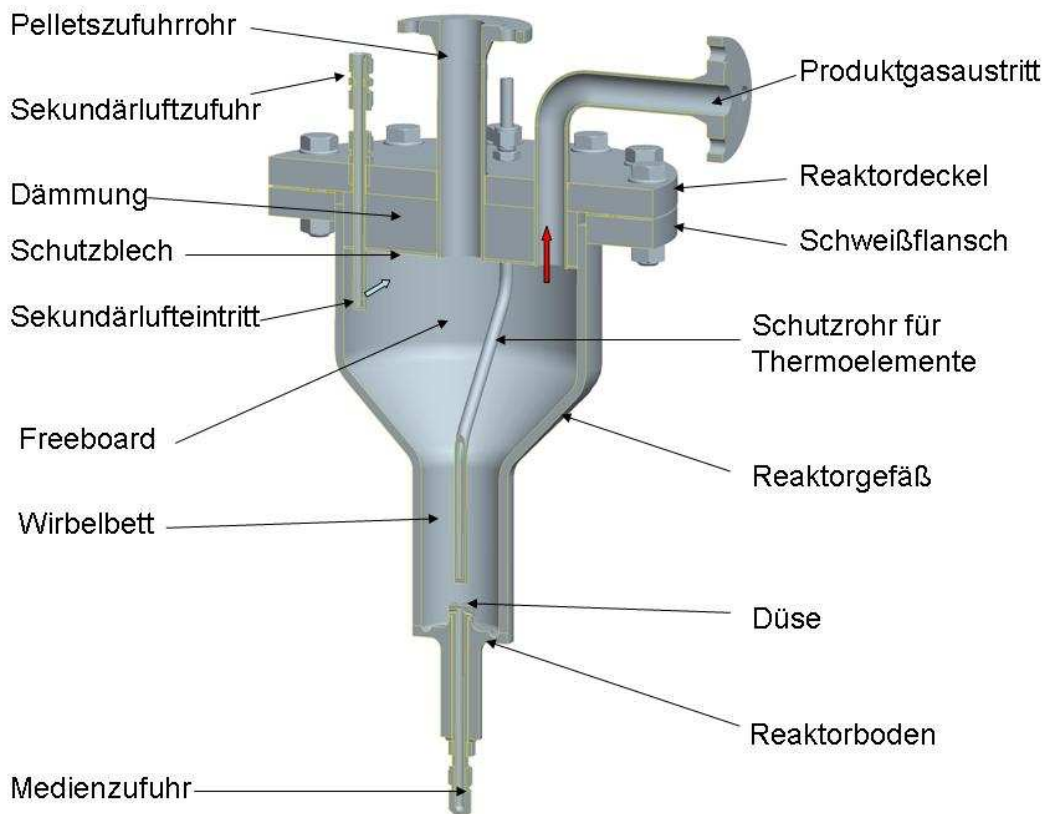


Abbildung 6-1: Schnitt durch Wirbelschichtreaktor [30]



### 6.1.3. Dampfzahl $\sigma$

Mit der Variation der Dampfzahl lassen sich unterschiedliche Gaszusammensetzungen erzielen. Man beeinflusst dadurch das Verhältnis von  $H_2$  zu CO und den Wasseranteil im Produktgas. Untersucht werden die Auswirkungen unterschiedlicher Dampfzahlen auf die Gaszusammensetzung und die Teerbeladung des Synthesegases.

### 6.1.4. Reaktordruck

Der Einfluss des Vergaserdrucks auf die Teerbeladung und die Gaszusammensetzung des Produktgases wird ebenso untersucht. Wird der Druck erhöht, so erhöhen sich auch die Partialdrücke der Reaktionspartner. Dies hat eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Gleichzeitig sinkt auch der Volumenstrom und somit erhöht sich die Verweilzeit im Reaktor.

### 6.1.5. Zugabe von $CO_2$

Über die bestehende Sekundärluftzufuhr (Abbildung 6-1) wird  $CO_2$  in das Freeboard des Vergasungsreaktors eingebracht. Ein MFC sorgt für den gewählten Massenstrom. Dadurch lässt sich die Gaszusammensetzung beeinflussen. Durch einen erhöhten  $CO_2$ -Partialdruck verschiebt sich die Shift-Reaktion (6-1Gl. 4-6) in Richtung der Edukte. Der CO-Anteil im Gas steigt und das Verhältnis an  $H_2/CO$  wird gesenkt.



## 6.2. Hochfahren der Vergasungsanlage

### 1.Schritt: Anlage auf Betriebstemperatur bringen

Den Wirbelschicht-Reaktor mit einer Aufheizrate von 15°C/h auf Betriebstemperatur aufheizen. Produktgasleitungen und Gasreinigung auf 350°C aufheizen, um die Kondensation von Teer zu vermeiden. Bei geschlossenem Dampf-Magnetventil einen Dampfmassenstrom vorgeben um die Dampfleitungen aufzuheizen. Dadurch soll vermieden werden, dass beim Öffnen des Magnetventils Wasser auskondensiert.

### 2.Schritt: Betriebsdrücke einstellen

Bei geschlossenem Kugelhahn mittels N<sub>2</sub> Spülung den Pelletsbehälter und die Brennstoffzufuhr auf Betriebsdruck aufdrücken. Der Soll-Druck des Dampferzeugers muss um ca. 2 bar über dem Reaktordruck liegen, um einen konstanten Dampfeintrag zu gewährleisten. Den Reaktor durch Dampfeintrag auf den vorgegebenen Betriebsdruck bringen. Dabei ist es besonders wichtig, den Differenzdruck über der Wirbelschicht und den Differenzdruck der Dampfmeßblende zu überwachen. So lässt sich schnell erkennen, ob der vorgegebene Dampfmassenstrom auch tatsächlich in den Reaktor eingebracht wird.

### 3.Schritt: Start der Vergasung

Sind alle Temperaturen und Drücke erreicht, kann mit der Vergasung begonnen werden. Nach Vorgabe der Brennstoffleistung, N<sub>2</sub>-Spülstrom und Dampfzahl  $\sigma$  wird der Kugelhahn geöffnet. Um Messungenauigkeiten der Dampfmeßblende zu vermeiden, wird der Kondensatbehälter in einem einstellbaren Intervall von 4 Stunden automatisch entleert. Zur Kontrolle eines stabilen Vergasungsprozesses, müssen Differenzdrücke und Temperaturen regelmäßig kontrolliert werden. Auch an der Gaszusammensetzung lassen sich Störungen erkennen. Liegt der N<sub>2</sub>-Anteil des Synthesegases über 25 Vol.%, wird nicht genügend Brennstoff eingetragen. Ein CO-Anteil über 15 Vol.% lässt auf einen zu geringen Dampfeintrag schließen.

### 6.3. Auswertung

Die Tabelle 6-2 zeigt die untersuchten Vergasungsbetriebspunkte. Für das Erstellen dieser Versuchsmatrix wurden ca. 280 Betriebsstunden an Messungen durchgeführt. Detailliertere Ergebnisse einzelner Betriebspunkte findet man im Anhang.

Brennstoffleistung [kW]	Temperatur [°C]	Dampfzahl $\sigma$ [-]	Druck [bar]	CO <sub>2</sub> $\Delta$ [-]
1	750	4	1	-
1	750	4	1	-
1	750	4	1	1
1	750	4	1	1,5
1	750	4	1	2
1	750	6	1	-
1	750	6	1	1,5
1	750	6	2	-
1	750	8	1	-
1	800	4	1	-
1	800	4	1	-
1	800	4	1,5	-
1	800	4	2	-
1	800	6	1	-
1	800	6	1,5	-
1	800	8	1	-
1	800	8	1,5	-
1,5	800	4	1	-
1,5	750	4	1	-
1,5	750	4	1	-
1,5	750	4	1	-
1,5	750	4	1	-
1,5	750	4	1	-
1,5	750	4	1	-
1,5	660	4	1	-
2	750	4	1	-
2	750	4	1	0,5

*Tabelle 6-2: Versuchsmatrix Vergaser*

### 6.3.1. Brennstoffwärmeleistung

Die Änderung der Brennstoffleistung von 1 kW auf 2 kW wurde bei einer Vergasungstemperatur von 750 °C, einer Dampfzahl von  $\sigma=4$  und einem Reaktordruck von 1 bar durchgeführt. Der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems wurde mit 0,15 kg/h festgelegt. Dabei wurde der Zusammenhang zwischen der Synthesegaszusammensetzung und der Brennstoffleistung untersucht.

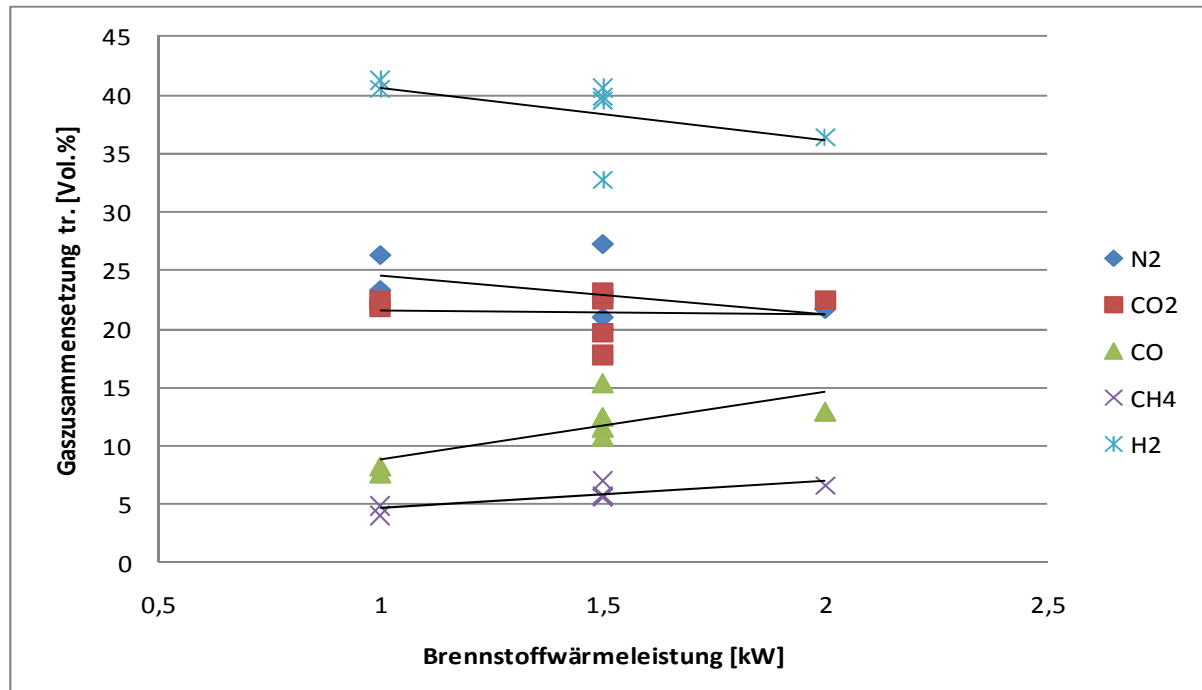
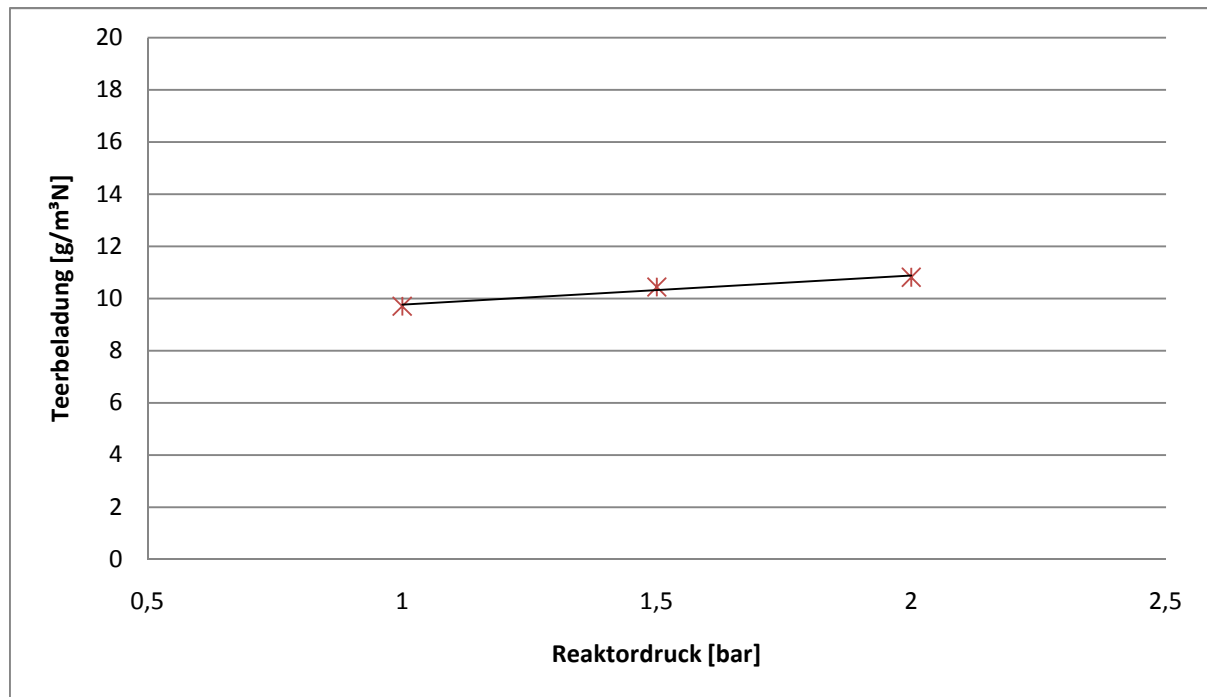


Abbildung 6-2: Einfluss Brennstoffwärmeleistung auf Gaszusammensetzung

Da die Steigerung der Brennstoffwärmeleistung zu kürzeren Verweilzeiten in der Wirbelschicht führt, laufen die endothermen Vergasungsreaktionen unvollständiger ab. Das thermodynamische Gleichgewicht der Reformierungs- und heterogene Wassergasreaktion kann nicht erreicht werden. Die Shiftreaktion befindet sich, beim untersuchten Leistungsbereich, im thermodynamischen Gleichgewicht. Dies führt bei steigender Brennstoffleistung zu einem Anstieg der Hauptbestandteile des Pyrolysegases CO und CH<sub>4</sub>. Auch der H<sub>2</sub>O-Anteil im Gas nimmt mit zu. Abbildung 6-2 zeigt den Anstieg von CO und CH<sub>4</sub> sowie die Abnahme an H<sub>2</sub>. Annähernd konstant bleiben N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>.

### 6.3.2. Druck

Bei einer Temperatur in der Wirbelschicht von 800 °C, einer Brennstoffleistung von 1 kW und einem  $\sigma=4$  wurde der Reaktordruck zwischen 1 und 2 bar variiert. Der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems wurde mit 0,15 kg/h festgelegt. Abbildung 6-3 zeigt den Einfluss des Reaktordrucks auf die Teerbeladung des erzeugten Produktgases.

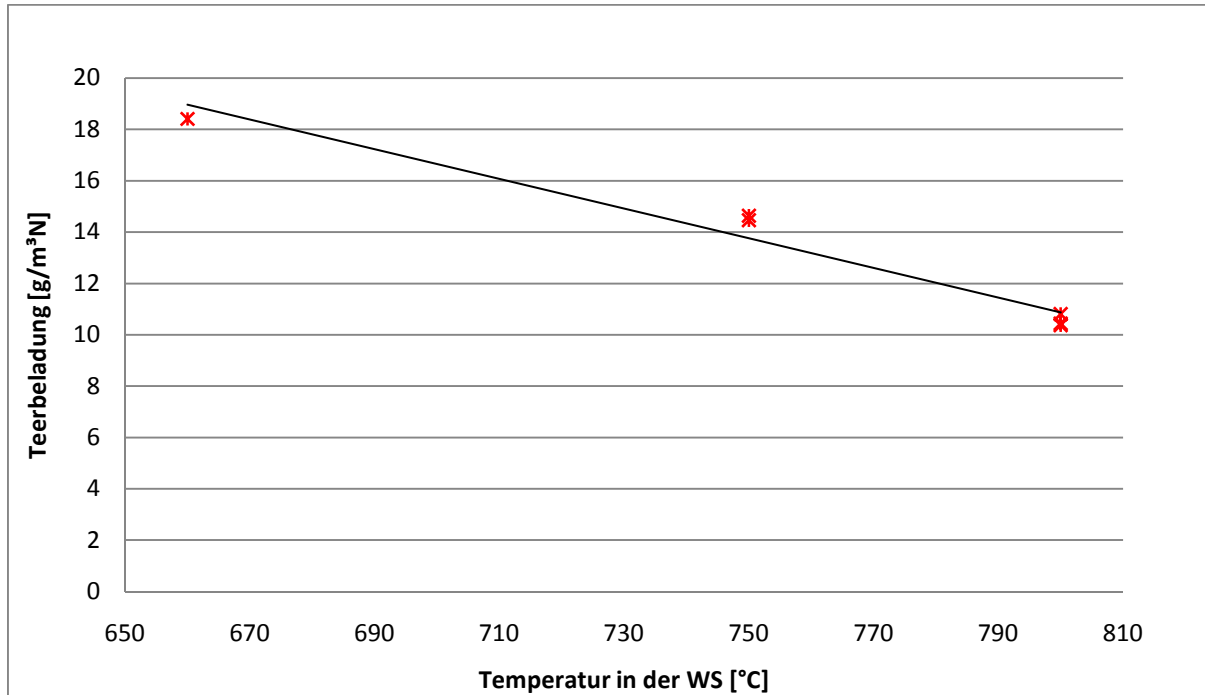


**Abbildung 6-3: Druckeinfluss auf Teerbeladung**

Bei der Teermessung nach „Teerprotokoll“ muss man laut Norm, von einer Messgenauigkeit von  $\pm 2,5 \text{ g/m}^3\text{N}$  ausgehen. Betrachtet man die Messwerte, so ist die Auswirkung auf die Teerbeladung durch Änderung des Reaktordruckes im Bereich von 1 bis 2 bar vernachlässigbar. Da die konstruktive Auslegung des Vergasers schon eine sehr hohe Verweilzeit mit sich bringt, ist der Druckeinfluss nicht messbar. Wird der Betriebsdruck jedoch weiter angehoben, kann mit einer Abnahme der Teerbeladung gerechnet werden. [38] Aufgrund der steigenden Gasverweilzeit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass Teer umgesetzt wird. Bei dieser Versuchsdurchführung konnte kein messbarer Einfluss des Drucks auf die Gaszusammensetzung erkannt werden.

### 6.3.3. Temperatur

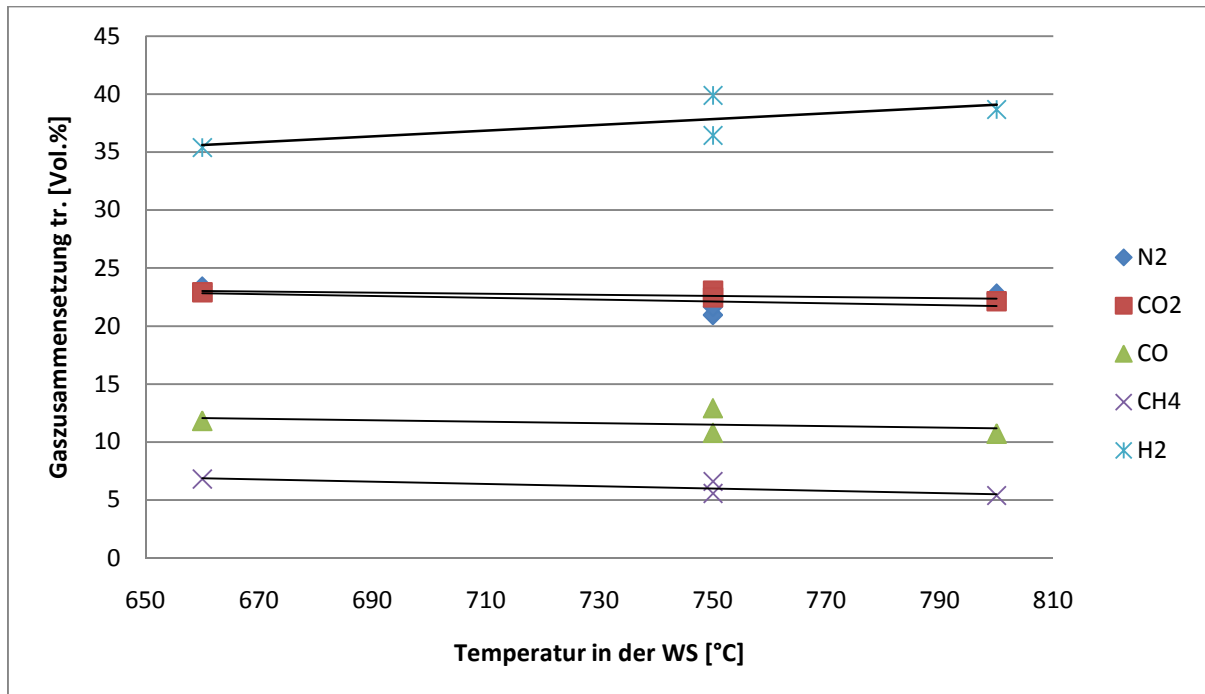
Bei einer Brennstoffleistung von 1,5 kW,  $\sigma=4$  und einem Reaktordruck von 1 bar wurde die Temperatur in der Wirbelschicht zwischen 660 °C und 800 °C variiert. Der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems wurde mit 0,15 kg/h festgelegt. Dabei wurde der Zusammenhang zwischen Teerbeladung des Synthesegases und der Vergasungstemperatur untersucht.



**Abbildung 6-4: Einfluss der Vergasungstemperatur auf Teerbeladung**

Vergast man bei einer WS Temperatur von unter 700 °C, so werden die bei der Pyrolyse entstehenden Kohlenwasserstoffverbindungen nicht vollständig umgesetzt. Die Teerbeladung ist dann sehr hoch. Abbildung 6-4 zeigt, dass bei ansteigender Vergasungstemperatur die Teerbeladung stark abnimmt. Grund dafür ist, dass bei steigender Temperatur die Geschwindigkeit der internen Teerumsetzung zunimmt.

Untersucht wurde auch der Zusammenhang zwischen Synthesegaszusammensetzung und Vergasungstemperatur. Abbildung 6-5 zeigt die Veränderung der Gaszusammensetzung bei variiertes WS Temperatur zwischen 660 °C und 800 °C.

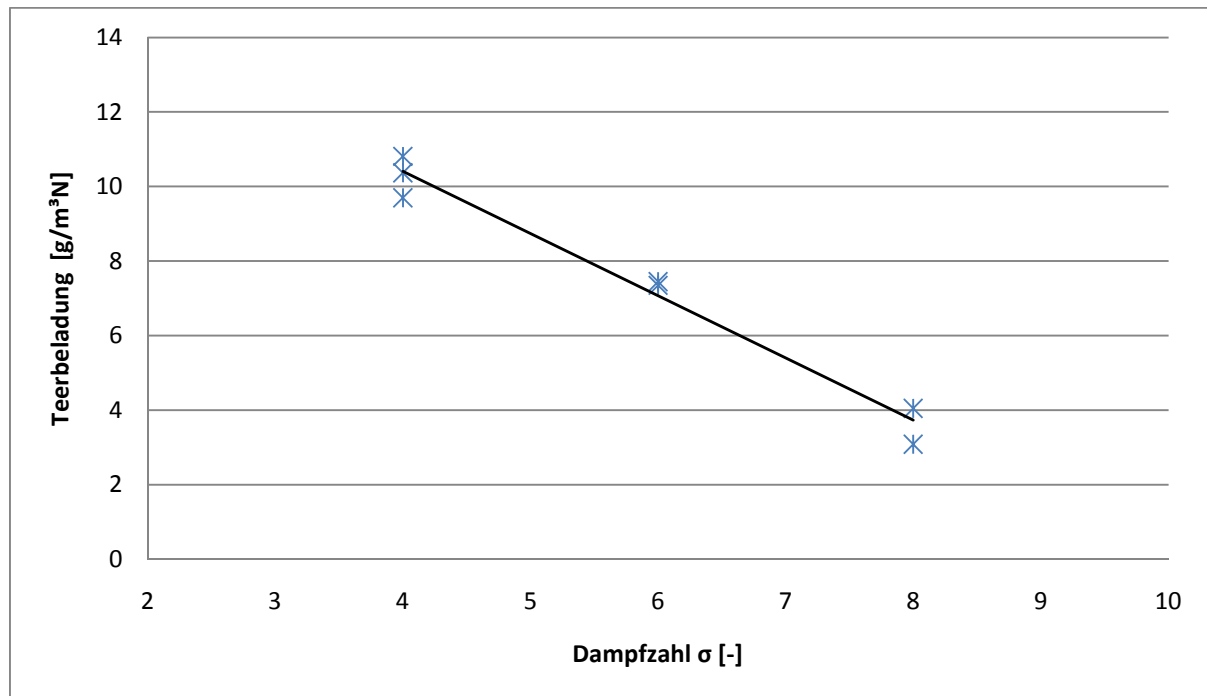


**Abbildung 6-5: Einfluss der Vergasungstemperatur auf Gaszusammensetzung**

Endotherme Reaktionen, wie die heterogene Wassergasreaktion oder die Reformierungsreaktion, werden durch die Temperaturzunahme bevorzugt. Die Gleichgewichtsgaszusammensetzung verschiebt sich auf die Produktseite. Aufgrund des Arrhenius-Zusammenhangs wird auch die Reaktionskinetik beeinflusst. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Anstieg von Wasserstoff und der gleichzeitig weniger werdende Methangehalt lassen auf einen verstärkten Ablauf der Reformierungsreaktion schließen.

#### 6.3.4. Dampfzahl

Bei einer Brennstoffleistung von 1 kW, einer Vergasungstemperatur von 750°C und einem Reaktordruck von 1 bar wurde die Dampfzahl zwischen  $\sigma=4$  und  $\sigma=8$  variiert. Der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems wurde mit 0,15 kg/h festgelegt. Die Auswirkung des Dampfüberschusses auf die Teere im erzeugten SynGas ist in Abbildung 6-6 sehr deutlich erkennbar.



**Abbildung 6-6: Einfluss von  $\sigma$  auf Teerbelastung**

Mit zunehmender Dampfzahl verringert sich die Teerbelastung des Produktgases sehr stark. Rostrup-Nielsen [39] erklärt, dass mit erhöhtem Wasserdampfpartialdruck mehr Wassermoleküle an Bettmaterialpartikel adsorbiert werden und so mit den Teermolekülen reagieren können. Die daraus gesteigerte Teer-Umsatzgeschwindigkeit führt somit zu einer geringeren Teerbelastung.



Untersucht wurde auch der Zusammenhang zwischen Synthesegaszusammensetzung und der Dampfzahl  $\sigma$ . Bei einer Brennstoffleistung von 1 kW, einer Vergasungstemperatur von 800 °C und einem Reaktordruck von 1 bar wurde die Dampfzahl zwischen  $\sigma=4$  und  $\sigma=8$  variiert. Abbildung 6-7 zeigt den Einfluss der unterschiedlichen Dampfzahlen auf die Gaszusammensetzung.

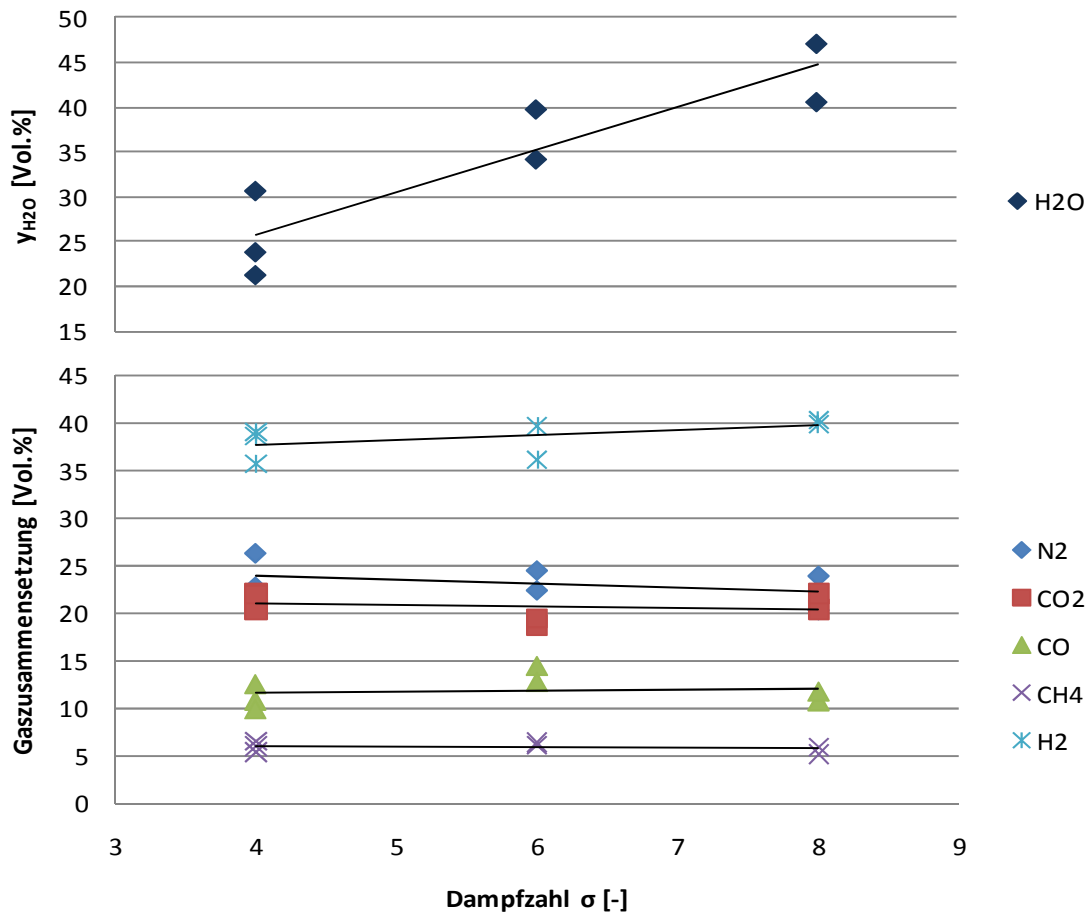


Abbildung 6-7: Einfluss Dampfzahl  $\sigma$  auf Gaszusammensetzung

Die Synthesegaszusammensetzung wird nur geringfügig beeinflusst. Da mit sinkender Dampfzahl die Shift-Reaktion auf die Eduktseite gedrängt wird, nimmt der CO-Anteil etwas zu. Wird mit sehr geringem Dampfüberschuss vergast, so erhöht sich die Verweilzeit des Gases. Das kann dazu führen, dass der CO-Anteil den CO<sub>2</sub>-Anteil übersteigt. Der Wassergehalt nimmt mit steigendem Dampfüberschuss deutlich zu.

### 6.3.5. Zugabe CO<sub>2</sub>

Bei einer Leistung von 1 kW, einem  $\sigma=4$ , einer Temperatur von 750 °C und einem Reaktordruck von 1 bar wurden die verschiedenen  $\delta$  eingestellt. Dabei wurde zwischen  $\delta=1$  und  $\delta=2$  variiert. Der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems wurde mit 0,15 kg/h festgelegt. Durch die Zugabe von CO<sub>2</sub> in das Freeboard des Vergasers lässt sich die Gaszusammensetzung beeinflussen.

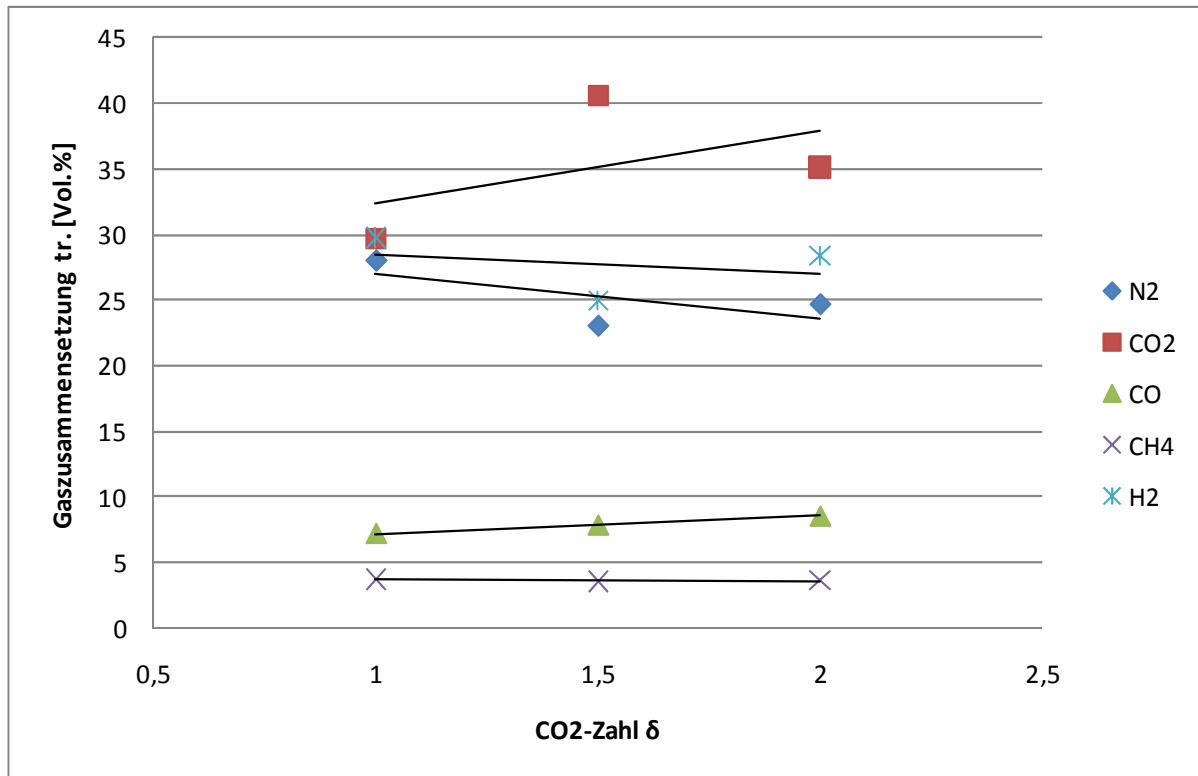


Abbildung 6-8: Einfluss CO<sub>2</sub>-Zahl  $\delta$  auf Gaszusammensetzung

In Abbildung 6-8 kann man deutlich die Zunahme, wie unter Punkt 6.1.5 erklärt, von CO<sub>2</sub> und die gleichzeitige Abnahme an H<sub>2</sub> erkennen. Der hohe Anteil an CO<sub>2</sub> führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung der Shift-Reaktion. Daraus resultiert eine Verringerung des H<sub>2</sub> Gehaltes im Produktgas. Dieser Eingriff in die Shift-Reaktion dient dazu, das Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO zu beeinflussen. Mit steigender CO<sub>2</sub>-Zahl  $\sigma$  nimmt, wie in Abbildung 6-8 dargestellt, das Verhältnis ab. Der Nachteil ist, der dadurch erhöhte Kohlenstoff-Anteil im Gas, kann zu Fouling am Methanierungskatalysator führen.

### 6.3.6. Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)

Bei der Vergasungsanlage wird im stationären Betrieb eine H<sub>2</sub>S-Konzentration von rund 10 ppm gemessen. Dieser Wert ist im Vergleich zu anderen allothermen Vergaseranlagen niedrig. Die vielen Betriebsstunden des Vergasers haben natürlich auch Verschleißerscheinungen zur Folge. Nach diesen Reparaturarbeiten, bei denen neuer Sand in den Reaktor gefüllt und der Heißgasfilter gereinigt wurde, konnte immer ein erhöhter H<sub>2</sub>S Gehalt gemessen werden.

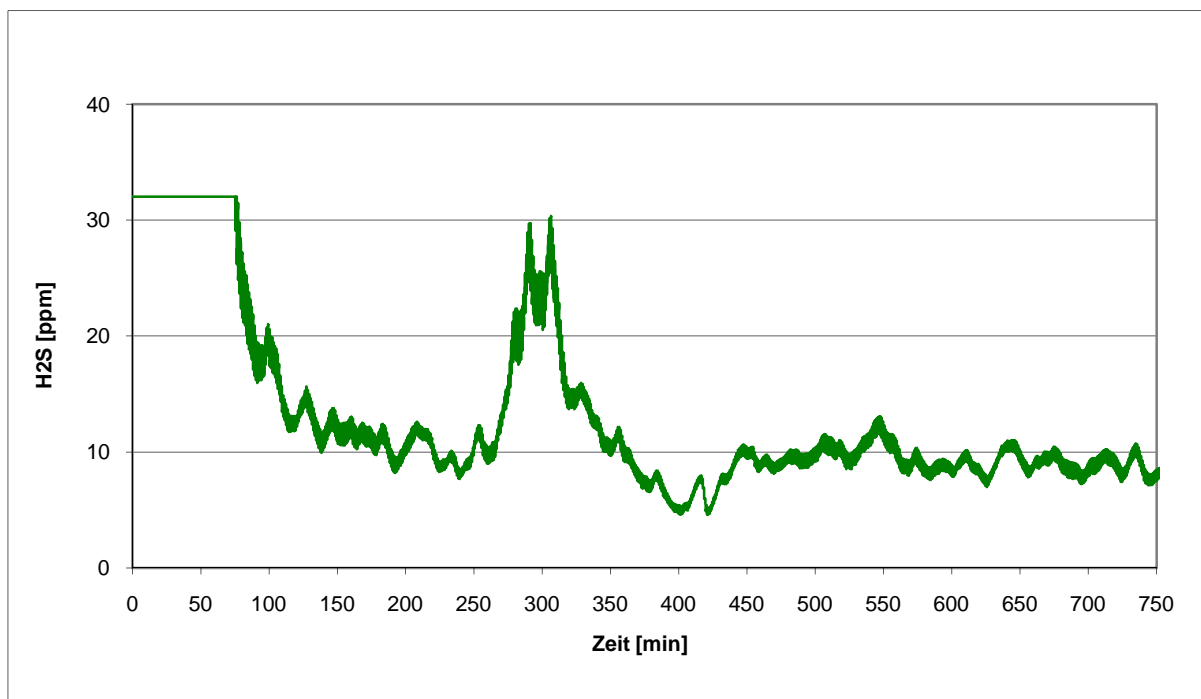
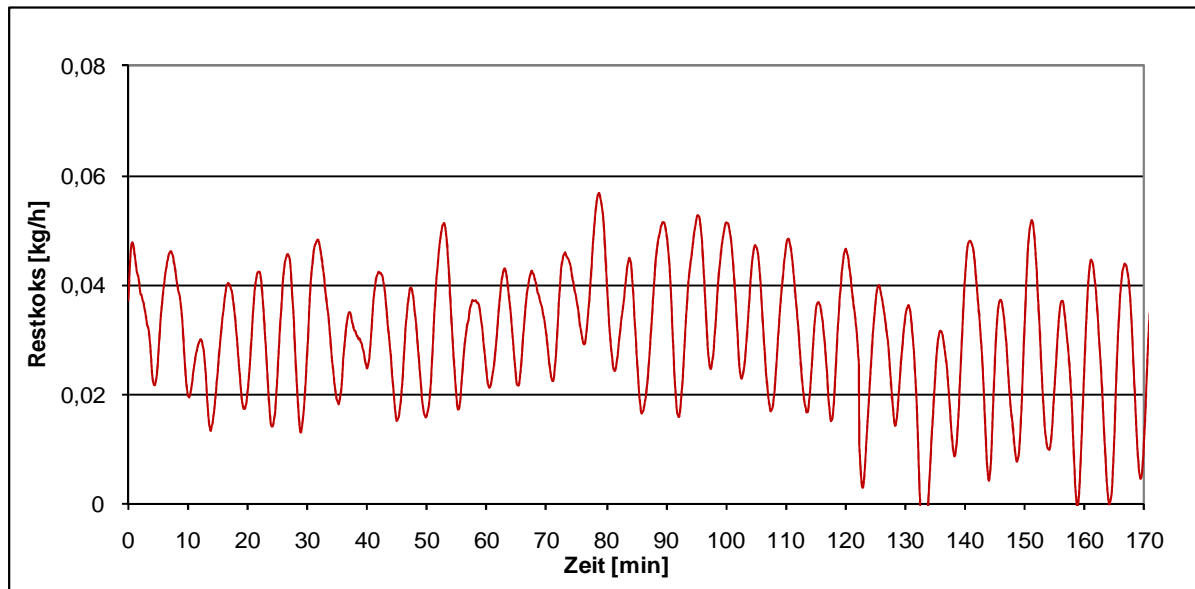


Abbildung 6-9: H<sub>2</sub>S im Produktgas

Erst nachdem sich genügend Restkoks (Abbildung 6-11) in der WS und im Filter angesammelt hat, nimmt der H<sub>2</sub>S Gehalt im Produktgas ab. Ein möglicher Grund für diesen Effekt ist die Entstehung von Aktivkohle. Teile des Restkoks werden zu Aktivkohle umgesetzt und der Schwefelwasserstoff adsorbiert an der Aktivkohlenoberfläche. Die Überschreitung des maximalen Messwertes von 32 ppm führt zu einer waagerechten Linie am Anfang der Messaufzeichnung (Abbildung 6-9). Nach einigen Betriebsstunden stellt sich ein H<sub>2</sub>S Gehalt von 5ppm bis 10ppm ein. Bis sich eine ausreichende Menge an Restkoks angesammelt hat, kann es immer wieder vorkommen, dass eine erhöhte H<sub>2</sub>S-Konzentration gemessen wird. Mittels Dräger Röhrchen durchgeführte Stichproben kamen zum selben Ergebnis wie die Messung mit dem MONOCOLOR 1N Messgerät.

### 6.3.7. Restkoks

Bei einer Leistung von 1,5 kW, einem  $\sigma=4$ , einer Temperatur von 750 °C und einem Reaktordruck von 1 bar wurde die Entstehung von Restkoks untersucht. Der Stickstoffstrom zur Spülung des Brennstoffsystems wurde mit 0,15 kg/h festgelegt.



**Abbildung 6-10: Bildung Restkoks in der WS**

Neben dem Synthesegas entsteht bei der allothermen Vergasung von Biomasse auch Koks. Dieser wird im Fall der vollständigen Vergasung über die heterogenen Vergasungsreaktionen zur Gänze umgesetzt. Da diese Reaktion aber nicht zur Gänze abläuft, bildet sich Restkoks. Abbildung 6-10 zeigt die Menge an Restkoks, die bei Referenzbetriebspunkt der Vergasung entsteht. Dabei fielen durchschnittlich 0,03 kg/h Koks im Vergaser an. Dieser bildet eine Schicht über dem Sandbett im Vergaser aus (Abbildung 6-11). Durch die Reibung der Sand- und Kokspartikel in der fluidisierten Wirbelschicht wird dieser Holzkohlenkoks zerkleinert. Diese feinen Partikel lagern sich in weiterer Folge am Heißgasfilter ab.



**Abbildung 6-11: Restkoksbed**

### 6.3.8. Zusammenfassung Vergasungsversuche

Die Auswirkungen der Betriebsparameter Brennstoffwärmeleistung, Druck, Temperatur, Dampfzahl und die zusätzliche Einspeisung von CO<sub>2</sub> auf die Gaszusammensetzung wurden untersucht. Gemessen wurde die Gaszusammensetzung, Teerbeladung und der H<sub>2</sub>S-Gehalt des erzeugten Synthesegases. Da die Teerbeladung des Produktgases für die nachgeschaltete Methanierung essentiell ist, wurde darauf besonderes Augenmerk gelegt. Abbildung 6-12 zeigt in Form einer Sensitivitätsanalyse, welche Parameter den größten Einfluss auf die Entstehung von Teeren bei der allothermen WS Vergasung haben. Den mit Abstand größten Einfluss auf die Bildung von Teeren hat die Vergasungstemperatur. Schon geringfügige Temperaturänderungen beeinflussen die Teerbeladung des Synthesegases stark. Auch die Dampfzahl  $\sigma$  hat einen wesentlichen Anteil an der Erzeugung von SynGas mit geringer Teerfracht. Mit steigender Dampfzahl verringert sich die Teerbeladung. Der Einfluss des Reaktordruckes auf die Teere ist, wie in Abbildung 6-12 gezeigt, sehr gering. Auswirkungen auf den Teergehalt liegen im Bereich der Messungengenauigkeit. Bei diesem am IWT betriebenen Vergaser gibt es keine Wechselwirkung zwischen Reaktordruck und Teerentstehung.

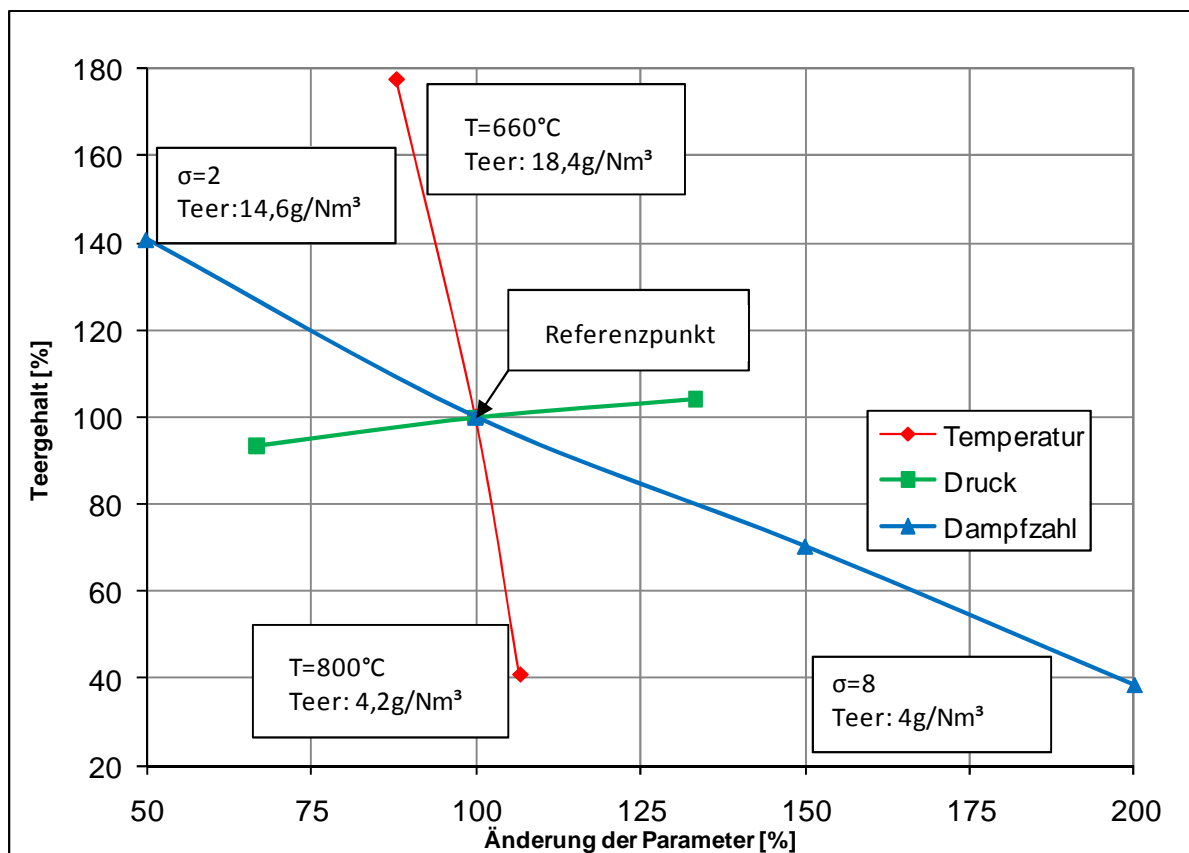


Abbildung 6-12: Sensitivitätsanalyse Teer

Die Teerbelastung des Synthesegases ist für die nachfolgende Methanierung von wesentlicher Bedeutung, da sich Teer negativ auf die Methanierung auswirkt. Für die Reformierung des Teers muss Energie aufgebracht werden. Dieser Aufwand führt zu einer Verlangsamung der Methanierungsreaktion. Große Teer-Moleküle lagern sich an der Katalysatoroberfläche an und verringern dadurch die aktive Oberfläche. Zudem steigt die Gefahr der vorzeitigen Deaktivierung aufgrund der Bildung von Kohlenstoffablagerungen.

Hinsichtlich der Betriebsführung des Vergasers in Bezug auf die Methanierung ist besonders darauf zu achten, dass sich keine Kohlenstoffablagerungen am Katalysator bilden. Betreibt man den Vergaser mit genügend Dampfüberschuss, sind keinen Kohlenstoffablagerungen zu erwarten. Der dafür nötige minimale Dampfüberschuss  $\sigma$  lässt sich mit Hilfe des CHO-Dreiecksdiagramm (Abbildung 4-2) bestimmen. Ob dieser ausreicht, um trotz des Teer Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden, wird in Punkt 7.3 gezeigt.

### 6.3.9. Ideale Methanierungsbedingungen

Nach den durchgeführten Vergasungsversuchen (Tabelle 6-2) hat sich ein geeigneter Vergasungsbetriebspunkt für Real-Gas Untersuchungen der katalytischen Methanierung ergeben. Der in Tabelle 6-3 angeführte Betriebspunkt hat sich in Bezug auf die Gaszusammensetzung und den stabilen Vergasungsprozess hervorgetan.

Temperatur [°C]	Brennstoffleistung [kW]	Dampfzahl $\sigma$ [-]	Druck [bar]	N <sub>2</sub> -Spülstrom [kg/h]
750	1,5	4	1	0,15

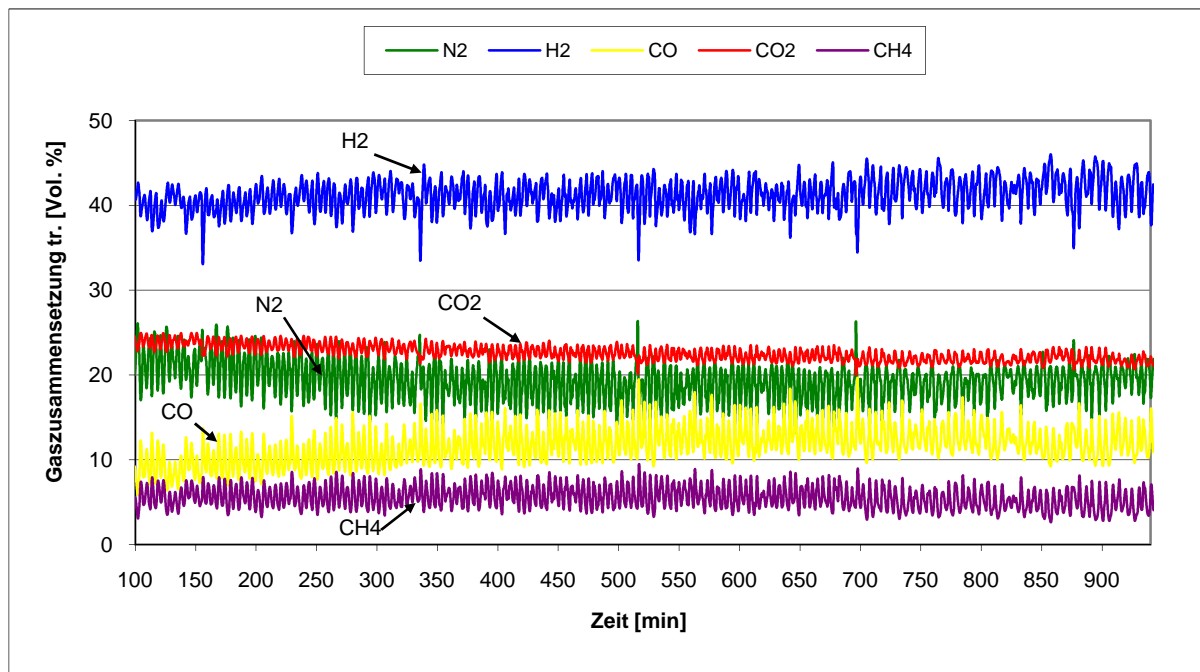
*Tabelle 6-3: Vergaserbetriebspunkt Methanierung*

Bei einer Versuchsdauer von ca. 17 h wurde ein Synthesegas mit der in Tabelle 6-4 angeführte Zusammensetzung erzeugt.

Gas	Gaszusammensetzung [Vol. %]	
	Trocken	Feucht
$y_{N_2}$	19,90	14,39
$y_{CO_2}$	22,50	16,22
$y_{CO}$	11,46	8,31
$y_{CH_4}$	5,56	4,03
$y_{H_2}$	40,58	29,23
$y_{H_2O}$	-	28,00
<b>H<sub>2</sub>/CO</b>	3,5	
<b>Volumenstrom</b>	0,9592 [m <sup>3</sup> /h]	
<b>Teergehalt</b>	10,37 [g/m <sup>3</sup> N]	
<b>H<sub>2</sub>S</b>	8 [ppm]	

**Tabelle 6-4: Gaszusammensetzung SynGas für Methanierung**

In Abbildung 6-13 ist der Verlauf der Gaszusammensetzung während des gesamten Vergasungsprozesses dargestellt.



**Abbildung 6-13: Gaszusammensetzung SynGas für Methanierung**

# 7

## Versuchsdurchführung Methanierung

In dieser Arbeit wurden Methanierungsversuche mit realem Synthesegas aus der allothermen Wirbelschichtvergasung durchgeführt. Hinsichtlich der Gaszusammensetzung des Produktgases (Roh-SNG) und der Lebensdauer des Katalysatormediums wurden Versuche durchgeführt, die folgende Ziele hatten:

- Produktgaszusammensetzung bis zum thermodynamischen Gleichgewicht
- Langzeitstabilität der Prozessführung hinsichtlich
  - der Feststellung des Einflusses von Teer auf die Methanierung
  - der Vermeidung von Kohlstoffablagerungen am Katalysator

Es standen zwei unterschiedliche Nickel-Katalysatoren zur Verfügung. Als Abbruchkriterium für den Versuch wird jener Zeitpunkt gewählt, bei dem CO nicht mehr vollständig umgesetzt wird. Das lässt sich erkennen, wenn sich im erzeugten Gas CO befindet. Daraus kann geschlossen werden, dass der Katalysator an Aktivität verloren hat.

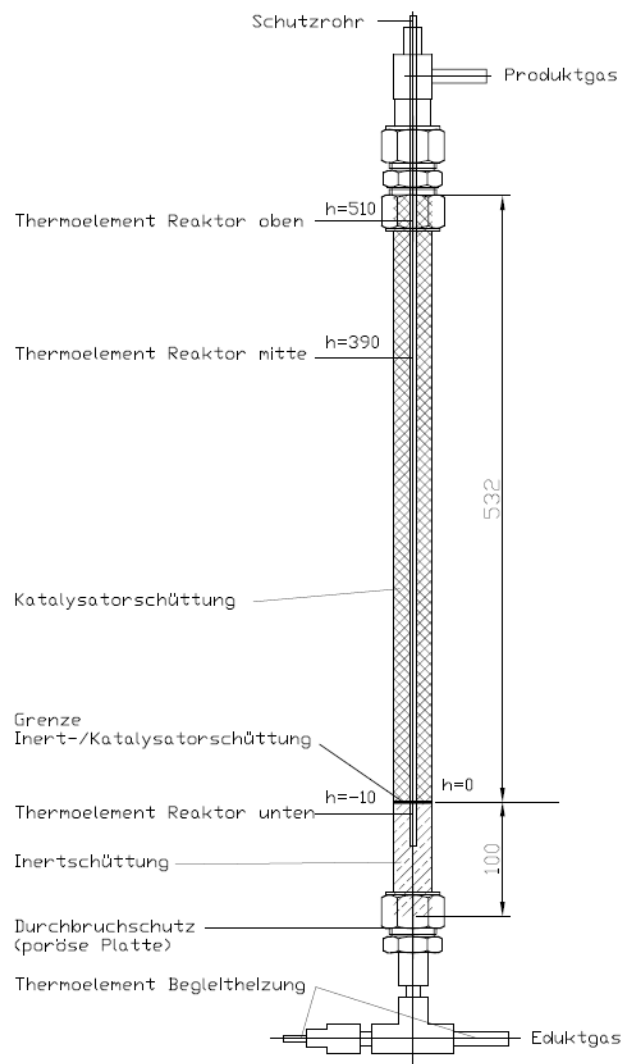
### 7.1. Vorgehensweise

Ausgehend von einer festgelegten Synthesegaszusammensetzung, die in Kapitel 6.3.9 auf Seite 56 näher beschrieben ist, wird die Brennstoffleistung zwischen 1,25 kW und 1,5 kW und die Dampfzahl zwischen  $\sigma=4$  und  $\sigma=6$  variiert. Der  $N_2$ -Spülstrom wird dabei immer konstant bei 0,15 kg/h gehalten. Weiters werden Versuche mit unterschiedlichen Katalysatortypen (TUG-01 und TUG-02) durchgeführt. Das Schüttvolumen des Katalysators wird durch Hinzugeben und Weglassen der Inertschüttung variiert. Untersucht wird die SNG-Zusammensetzung, die mit den unterschiedlichen Katalysatoren und verschiedener GHSV erreichbar ist. In Bezug auf die Lebensdauer des Katalysators werden ebenfalls Untersuchungen angestellt.



## 7.2. Versuchsdurchführung

Vor Beginn eines Versuches wird der Rohrreaktor (Abbildung 7-1) zuerst mit 40 ml Inertschüttung (Aluminiumoxid) gefüllt. Ein engmaschiges Edstahlgitter verhindert, dass sich die Katalysatorschüttung mit der Inertschüttung vermischt. Bevor der Katalysator in den Reaktor gegeben wird, muss zuerst das Schutzrohr zentriert werden. Anschließend wird der gesamte Reaktor mit einer gravimetrisch und volumetrisch bestimmten Menge an Katalysator angefüllt. Am oberen Ende des Reaktors wird wiederum ein Edstahlgitter angebracht, um den Austrag von Katpartikeln zu unterbinden. Zum Einsatz kommen die Katalysatoren TUG-01 und TUG-02. Es werden auch Versuche ohne Inertschüttung durchgeführt. Daraus ergibt sich ein größeres Katalysatorschüttvolumen, das wiederum einen Einfluss auf das GHSV hat. Nach Einbau des Reaktors wird die Kühlluftlanze ca. in halber Höhe positioniert.



**Abbildung 7-1: Konstruktion des Methanierungsreaktors [31]**

### 7.2.1. Katalysatoren

Beide Katalysatoren weisen Ni in hohem Gewichtsanteil auf. Deshalb und wegen der hohen aktiven Oberfläche werden diese Methanierungskatalysator ausgewählt.

#### TUG-01



*Abbildung 7-2: TUG-01*

In Tabelle 7-1 sind die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen angeführt.

<b>Korngröße</b>	1,5 x 1,5mm
<b>Zusammensetzung</b>	NiO 63,6%
<b>Gew.%</b>	MgO 13,5%
	SiO <sub>2</sub> 22,9%
<b>Schüttdichte <math>\rho_{Sch}</math></b>	1300 kg/m <sup>3</sup>
<b>Rütteldichte <math>\rho_{Rü}</math></b>	1150 kg/m <sup>3</sup>
<b>Farbe</b>	schwarz
<b>Form</b>	Tabletten
<b>Schmelzpunkt</b>	1600°C

*Tabelle 7-1: Spezifikation TUG-01*

Der Ni-Katalysator TUG-01 ist sowohl geeignet für die Methanierung als auch für die Schwefel-Adsorption. TUG-01 wird vom Hersteller in einem oxidierten Zustand bereitgestellt und muss deshalb vor Gebrauch reduziert werden. Bei Irschara [24] findet man detailliertere Angaben zu diesem Katalysatortyp.

## TUG-02



Abbildung 7-3: TUG-02

In Tabelle 7-2 sind die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen angeführt.

<b>Korngröße</b>	1,5 x 3mm
<b>Zusammensetzung</b>	NiO > 1%
<b>Gew.%</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	SiO
<b>Schüttdichte <math>\rho_{\text{Sch}}</math></b>	600 kg/m <sup>3</sup>
<b>Rütteldichte <math>\rho_{\text{Rü}}</math></b>	670 kg/m <sup>3</sup>
<b>Farbe</b>	schwarz
<b>Form</b>	Extrudat
<b>Schmelzpunkt</b>	> 700°C

Tabelle 7-2: Spezifikation TUG-02

Der Ni-Katalysator TUG-02 ist laut Hersteller ein Schwefel-Adsorbentium mit hoher Kapazität. TUG-02 wird vom Hersteller in reduzierter und stabilisierter Form bereitgestellt. Detailliertere Angaben zu diesem Katalysatortyp findet man bei Irschara [24].

### 7.2.2. Aktivierung des Katalysators

Ein Versuch beginnt mit der Aktivierung des Katalysators. Werden die Katalysatoren vom Hersteller in einem oxidierten Zustand bereitgestellt, müssen sie bevor sie als Methanierungskatalysator aktiv sind, einer Reduzierung unterzogen werden. Gleichung 7-1 beschreibt diesen chemischen Vorgang.



Die nachfolgenden Schritte beschreiben den Aktivierungsprozess.

#### 1.Schritt: Einwiegen des Katalysators

Der Ni-Kat wird gewogen und volumetrisch bestimmt, bevor er in den Reaktor gefüllt wird. Das gemessene Schüttvolumen wird für die Bestimmung der GHSV herangezogen.

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

Bevor mit dem Aufheizvorgang begonnen werden kann, muss der Reaktor mit N<sub>2</sub> gespült werden. Eine Menge von ca. 5 l/min über einen Zeitraum von 1 Stunde soll gewährleisten, dass sich kein Sauerstoff im Reaktor befindet.

#### 3.Schritt: Aufheizen

Der Katalysatorhersteller gibt an, dass das Katalysatorbett mit 40°C/h auf eine Temperatur von 200°C aufgeheizt werden soll. Während dieses Vorganges wird die N<sub>2</sub> Spülung mit 5 l/min beibehalten.

#### 4.Schritt: Aktivierung

Hat die gesamte Katschüttung eine Temperatur von 200°C eingenommen, wird die N<sub>2</sub> Spülung durch eine H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gasmischung ersetzt. Bei einem GHSV von 500 h<sup>-1</sup> beträgt der H<sub>2</sub> Anteil 20 Vol.%. Diese Gasmischung wird von einer Gasregelstrecke [24] zur Verfügung gestellt. Mit einer Aufheizrate von 25°C/h wird der Reaktor auf 400°C aufgeheizt. Die Überwachung des Reduktionsvorganges erfolgt mittels Gasanalysator. Wird kein H<sub>2</sub> mehr zu H<sub>2</sub>O umgesetzt, ist die Aktivierung abgeschlossen. Um sicher zu gehen, dass die Reduktion auch vollständig vollzogen wurde, wird anschließend bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C ca. 5 Stunden mit dem H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gemisch gespült.

### 7.2.3. Methanieren

Der mit Katalysatorschüttung gefüllte Festbettmethanierungsreaktor wird mit realem SynGas aus dem vorgeschalteten allothermen WS Vergaser beaufschlagt. In Tabelle 6-3 sind die Vergasungsparameter angeführt, bei denen der Vergaser betrieben wird. Das Eduktgas wird mit ca. 350°C in den Methanierungsreaktor eingespeist. Der Kühlluftstrom wird so gewählt, dass sich am Ende des Rohrreaktors eine Temperatur von ca. 250°C einstellt.

### 7.2.4. Deaktivieren des Katalysators

Nach Beendigung des Methaniervorganges muss der Katalysator, bevor er entnommen werden kann, deaktiviert werden. Diese gezielte Auf-Oxidation findet im Reaktor statt. Dabei sind folgende Schritte einzuhalten:

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

Bei einem Volumenstrom von 5l/min N<sub>2</sub> wird eine Temperatur von 200°C über das gesamte Schüttvolumen eingestellt.

#### 2.Schritt: Zugabe von O<sub>2</sub>

Hat sich die Katalysatortemperatur auf 200°C stabilisiert, wird zu 10 l/min N<sub>2</sub> eine Menge von 0,5 l/min Luft beigegeben. Dieser Anteil von ca. 1 Vol.% O<sub>2</sub> führt zu einem Temperaturanstieg im Reaktor von etwa 30°C.

#### 3.Schritt: Erhöhen der O<sub>2</sub>-Konzentration

Ist die Temperatur des Reaktors stationär, wird die O<sub>2</sub> Konzentration auf 2 Vol.% angehoben. Ein Temperaturanstieg um 80°C ist die Folge. Um eine vollständige Oxidation (Deaktivierung) zu gewährleisten, wird der O<sub>2</sub> Gehalt auf 4 Vol.% erhöht. Dabei steigt die Temperatur um ca. 160 K auf eine Maximaltemperatur von 360 °C.

#### 4.Schritt: Abkühlen

Beginnt die Reaktortemperatur trotz Zugabe von O<sub>2</sub> zu sinken, ist die Deaktivierung abgeschlossen. Der Rohrofen wird geöffnet und der Rohrreaktor durch Spülung mit Luft langsam abgekühlt.

### 7.3. Auswertung

Die Tabelle 7-3 zeigt die Methanierungsversuche, die für die Auswertung verwendet wurden. Für das Erstellen dieser Versuchsmatrix wurde die Versuchsanlage ca. 320 Stunden lang betrieben. Detailliertere Ergebnisse für einzelne Betriebspunkte sind im Anhang angeführt.

Katalysatortyp		TUG-02		
Vergasungsbedingungen		Methanierungsbedingungen		
Brennstoffleistung [kW]	Dampfzahl $\sigma$ [-]	H <sub>2</sub> /CO	V <sub>Kat</sub> [ml]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]
1,5	4	2,2	335	2834
1,5	4	3,7	280	3394
1,5	4	3,17	320	3046
Katalysatortyp		TUG-01		
Vergasungsbedingungen		Methanierungsbedingungen		
Brennstoffleistung [kW]	Dampfzahl $\sigma$ [-]	H <sub>2</sub> /CO	V <sub>Kat</sub> [ml]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]
1,25	4	4,49	346	2430
1,25	5	4,80	298	3195
1,4	5	5,73	298	3584
1,4	6	6,68	298	3960
1,5	4	3,7	347	2739
1,5	4	3,7	347	2268
1,5	4	2,66	292	3250
1,5	4	3,7	300	3168
1,5	5	4,62	298	3661
1,5	6	6,44	298	4141
1,5	6	5,03	298	4111

*Tabelle 7-3: Versuchsmatrix Methanierung*

### 7.3.1. Katalysatortyp

Um Unterschiede bezüglich der Gaszusammensetzung des Roh-SNGs der zwei verwendeten Katalysatortypen zu zeigen, wurden bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen nur die Katalysatortypen geändert. Bei den Versuchen wurde der Vergaser im Referenzpunkt (Tabelle 7-4) betrieben.

Temperatur [°C]	Brennstoffleistung [kW]	Dampfzahl $\sigma$ [-]	Druck [bar]
750	1,5	4	1

*Tabelle 7-4: Betriebspunkt Vergaser*

Mit den in Tabelle 7-4 angeführten Vergasungsparametern wird eine Synthesegaszusammensetzung nach Tabelle 6-4 erzielt.

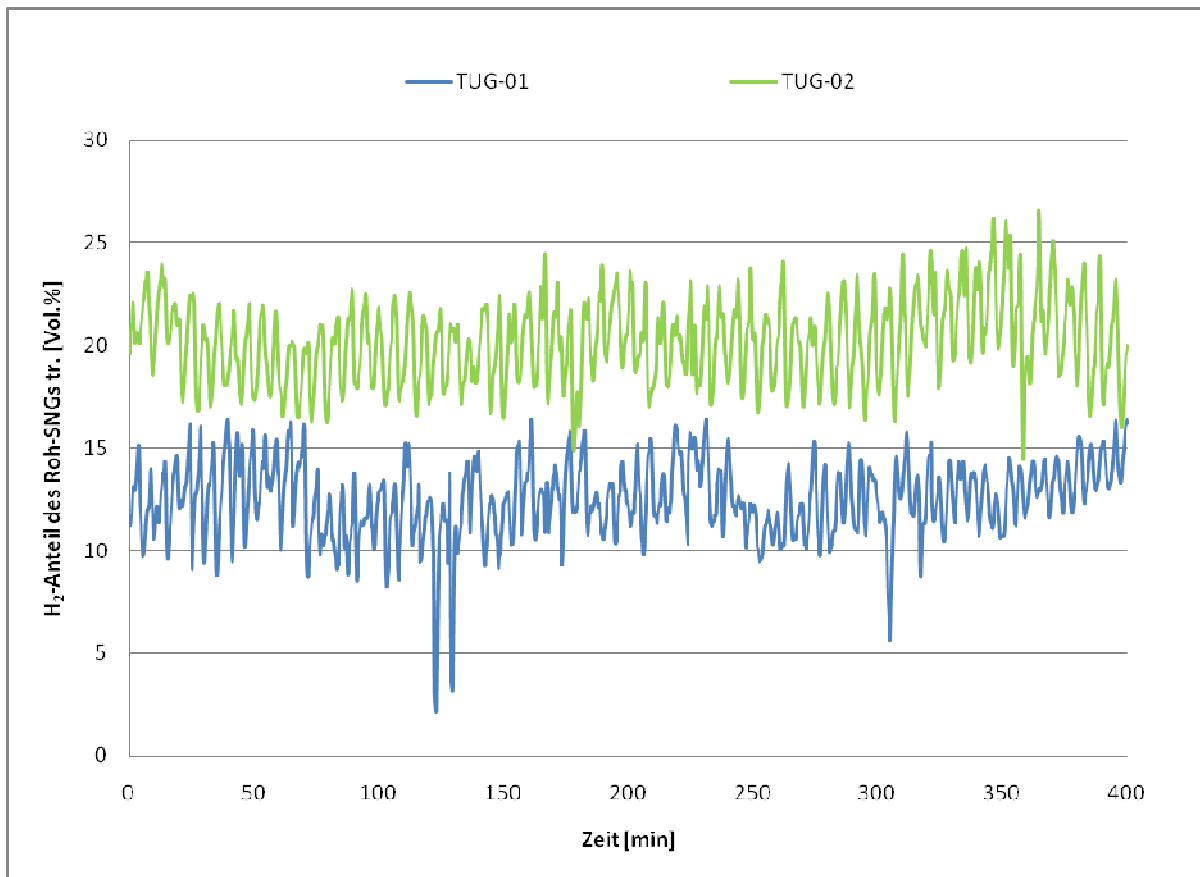
In Tabelle 7-5 sind die Versuchsbedingungen für diesen Versuch angegeben.

Katalysator	Schüttvolumen [ml]	Masse [g]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	T <sub>Peak</sub> [°C]
TUG-01	292	330,21	3250	495
TUG-02	280	186,49	3394	462

*Tabelle 7-5: Methanierungsbedingungen*

Der Methanierungsreaktor wurde bei einem GHSV im Bereich von 3300h<sup>-1</sup> und mit einer Reaktoraustrittstemperatur von 250°C betrieben.

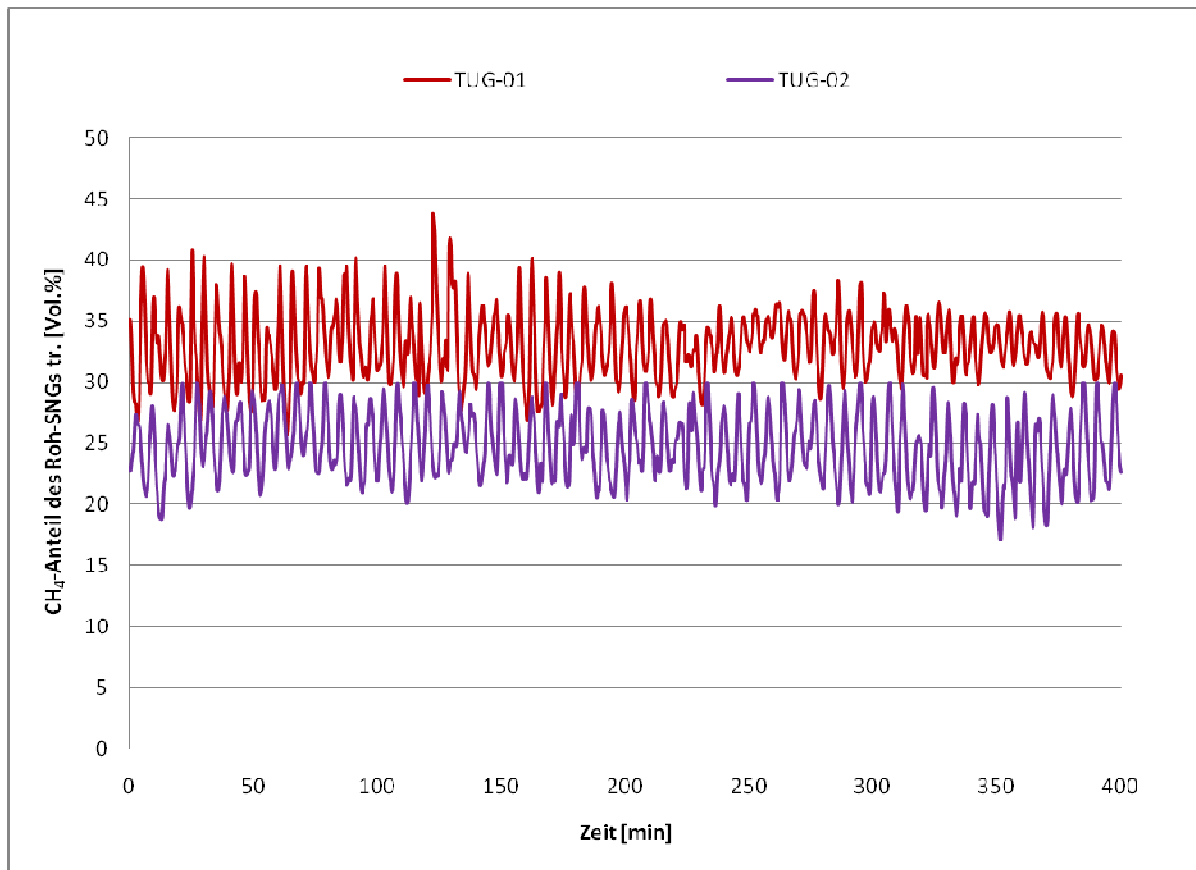
Dabei konnten große Unterschiede hinsichtlich der Gaszusammensetzung des Roh-SNGs gezeigt werden. Der Versuch mit TUG-01 erzielt bei einem  $H_2$ -Gehalt von durchschnittlich 12,5 Vol.% einen wesentlich höheren  $H_2$ -Umsatz als der TUG-02. Bei dessen Einsatz wurde ein  $H_2$ -Gehalt von durchschnittlich 20,2 Vol.% gemessen (Abbildung 7-4).



**Abbildung 7-4:  $H_2$ -Anteil des trockenen Produktgases**

Daraus resultiert, dass die mit den unterschiedlichen Katalysatoren erreichbare Ausbeute an  $CH_4$  stark voneinander abweicht. So kann in Abbildung 7-5 gezeigt werden, dass mit TUG-01 ein durchschnittlicher  $CH_4$ -Gehalt von 33 Vol.% erreicht wird. Der mit TUG-02 durchgeführte Versuch erzielte einen durchschnittlichen  $CH_4$ -Anteil im Produktgas von 24,8 Vol.%.





**Abbildung 7-5: CH<sub>4</sub>-Anteil des trockenen Produktgases**

Da der Katalysator TUG-02 nicht für die Methanierung von Synthesegasen, sondern laut Hersteller für die Entschwefelung konzipiert wurde, ist dies ein möglicher Grund für die schlechtere Umsetzung des Synthesegases. Daher kam für nachfolgende Versuche nur mehr der Katalysator TUG-01 zum Einsatz. Über die Lebensdauer der zwei unterschiedlichen Katalysatoren konnte bei diesen Versuchen keine Aussage getroffen werden.

### 7.3.2. Raumgeschwindigkeit GHSV

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, hat die Raumgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die erreichbare Roh-SNG Zusammensetzung. Um Versuche mit unterschiedlichen GHSV durchzuführen, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Durch Verändern des L/D-Verhältnisses einerseits, und eine Änderung des Synthesegasvolumenstroms andererseits, lässt sich eine Raumgeschwindigkeit vorgeben. Wird eine ausreichend kleine Raumgeschwindigkeit (erhöhte Verweilzeit) vorgegeben, stellt sich eine Gaszusammensetzung entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts ein.

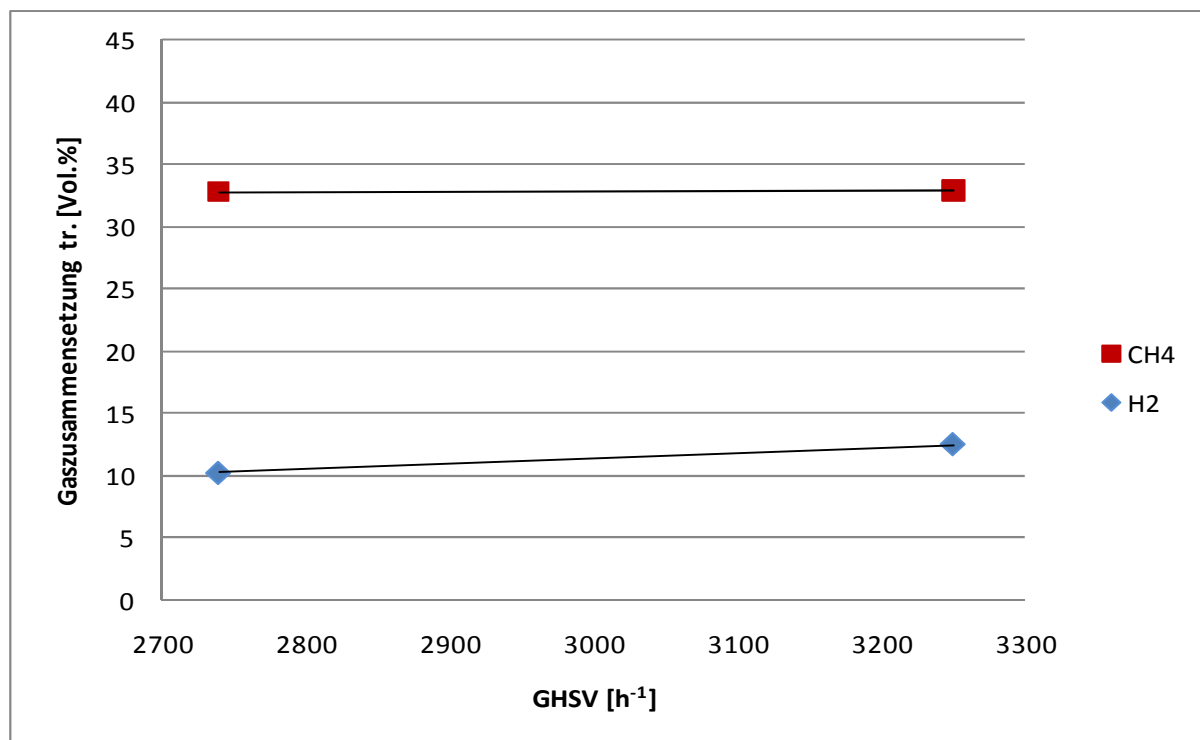
### Änderung des L/D-Verhältnisses

Um Versuche mit einem unterschiedlichem L/D-Verhältnis durchzuführen, wird der Reaktor einmal mit und einmal ohne Inertschüttung betrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Katalysatorschüttvolumen ändert sich die Raumgeschwindigkeit. Der Vergaser wird mit konstanten Vergasungsparametern betrieben (Tabelle 7-4). In Tabelle 7-6 sind die Parameter der Methanierung angeführt.

Katalysator	Schüttvolumen [ml]	Masse [g]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	L/D [-]	T <sub>Peak</sub> [°C]
TUG-01	347	392,99	2739	23,2	446
TUG-01	292	330,21	3250	19,4	495

*Tabelle 7-6: Methanierungsbedingungen mit und ohne Inertschüttung*

In Abbildung 7-6 ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem GHSV der H<sub>2</sub>-Schlupf zunimmt. Die verkürzte Verweilzeit ist der Grund, weshalb weniger H<sub>2</sub> umgesetzt wird. Auf die Bildung von CH<sub>4</sub> hat die Änderung der Raumgeschwindigkeit, im untersuchten Bereich, keinen Einfluss.



*Abbildung 7-6: Einfluss Katalysatorschüttvolumen auf Gaszusammensetzung*

## Änderung Synthesegasvolumenstrom

Durch das Einstellen verschiedener Vergaserbetriebspunkte lässt sich der Gasvolumenstrom beeinflussen. Dies kann durch eine Veränderung der Brennstoffleistung oder durch die Variation der Dampfzahl erfolgen. Aus der Gleichgewichtsberechnung ist bekannt, dass die Änderung der Dampfzahl nur einen sehr geringen Einfluss auf die Gaszusammensetzung nach der Methanierung hat (siehe Abbildung 7-13).

Die Gaszusammensetzung, die laut Gleichgewichtsberechnung erzielbar ist, liegt bei ca. 35 Vol.%  $\text{CH}_4$  und ca. 3 Vol.%  $\text{H}_2$ . Mit unterschiedlichem  $\sigma$  verändert sich jedoch der Synthesegasvolumenstrom. Wodurch es möglich wird, Punkte bei denen GHSV über  $\sigma$ , und Punkte bei dem GHSV über die Brennstoffleistung variiert wird, in einem Diagramm einzutragen. Bei einer Temperatur von 750 °C und einem Reaktordruck von 1 bar wurde zwischen  $\sigma=4$  und  $\sigma=6$  variiert. Die Brennstoffleistung wurde im Bereich von 1,25 kW bis 1,5 kW geändert. In Abbildung 7-7 kann man erkennen, dass die erzielbare Gaszusammensetzung nach der Methanierung stark vom GHSV abhängig ist.

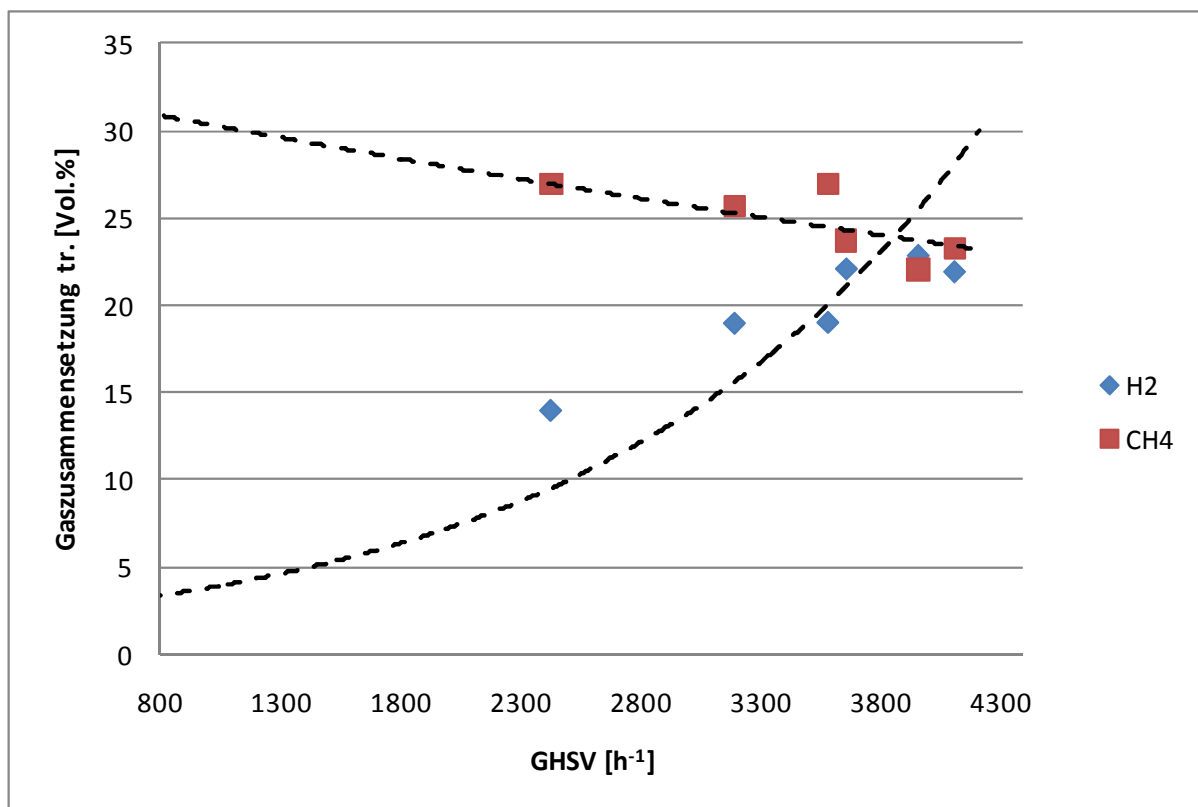


Abbildung 7-7: Einfluss GHSV auf Gaszusammensetzung

Die Tendenz von sinkendem GHSV in Richtung Gibbs'sches Gleichgewicht ist in Abbildung 7-7 deutlich zu erkennen. Um herauszufinden, welches GHSV notwendig ist, um die Gleichgewichtsgaszusammensetzung zu erreichen, werden die gemessenen Datenpunkte über exponentielle Fit-Kurven verbunden. Aus diesen Fit-Funktionen lässt sich herauslesen, dass

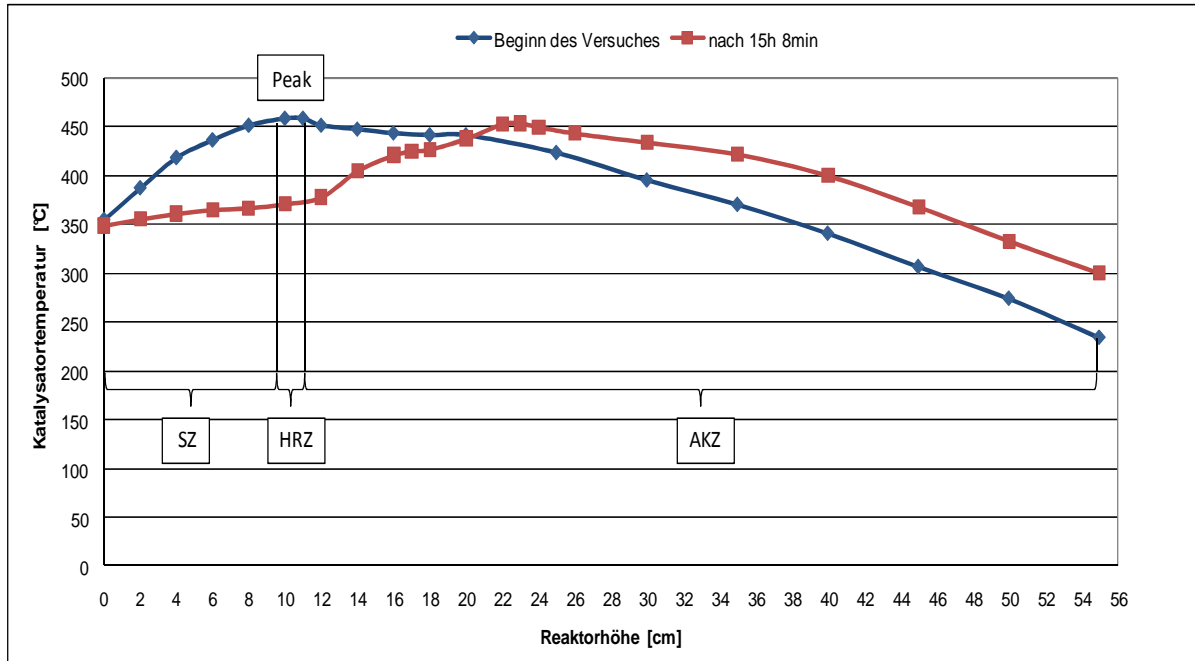
der Methanierreaktor mit einem GHSV von rund 1000 [h<sup>-1</sup>] betrieben werden muss, um eine Roh-SNG Zusammensetzung von ca. 30% CH<sub>4</sub> und einem Restwasserstoff von rund 4% zu erreichen.

### 7.3.3. Wanderverhalten

Für die Prozessführung der Methanierung sind drei Temperaturen von wesentlicher Bedeutung. Dies sind die Reaktoreintrittstemperatur, die Reaktoraustrittstemperatur und die Temperatur der Hauptreaktionszone HRZ. Die Reaktoreintrittstemperatur gibt an, mit welcher Temperatur das Synthesegas in den Rohrreaktor eintritt. Um die Auskondensation von Teer zu vermeiden, wurde bei allen Versuchen eine Eintrittstemperatur von 350°C gewählt. Über den Kühlluftvolumenstrom lässt sich die Reaktoraustrittstemperatur einstellen.

Da bei der Verwendung von Ni-Katalysatoren mit der Entstehung des giftigen Nickeltriacarbonyls (Ni(CO)<sub>4</sub>) zu rechnen ist, wurde um diese zu vermeiden, eine Reaktoraustrittstemperatur von 250°C bis 280°C eingestellt. Durch Aufnahme eines axialen Temperaturprofils über die Reaktorhöhe lässt sich die Hauptreaktionszone lokalisieren. In dieser Zone verzeichnet man, wegen der dort ablaufenden exothermen Reaktionen, einen Temperaturpeak. Das in Abbildung 7-8 dargestellte axiale Temperaturprofil wurde bei einem Langzeitversuch mit TUG-02 bei einem GHSV von 3394 [h<sup>-1</sup>] aufgenommen. Der Vergaser wurde mit dem in Tabelle 7-4 angeführten Betriebspunkt betrieben.

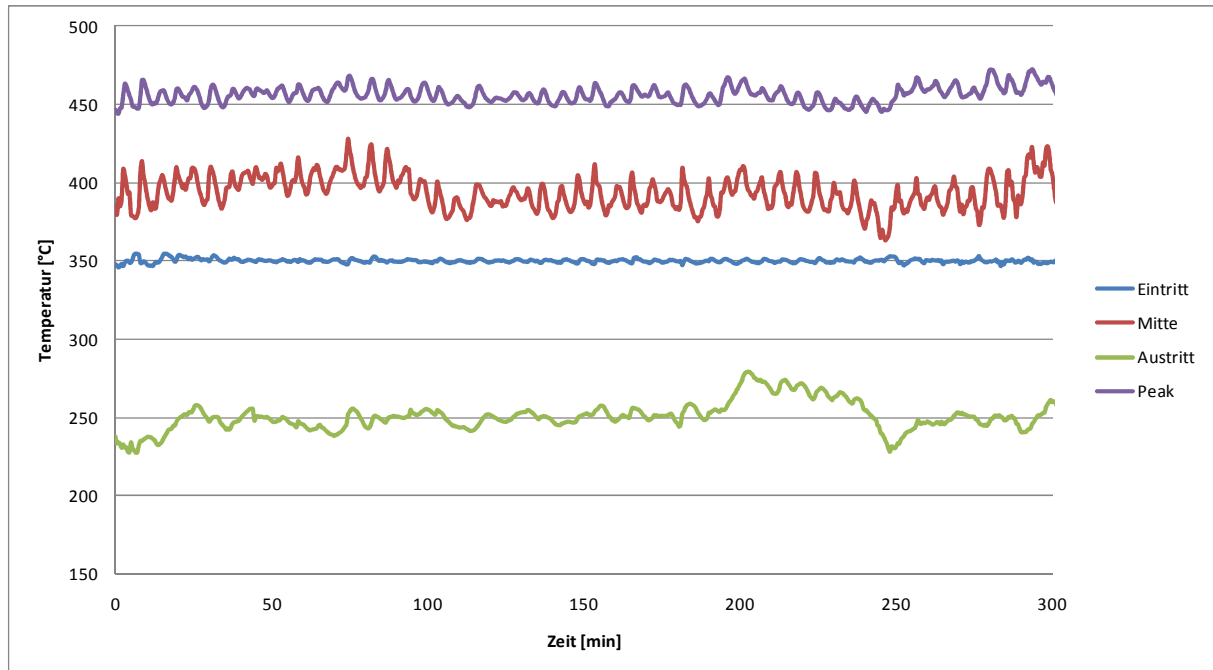
Trifft das Synthesegas aus dem allothermen Vergaser auf die im Reaktor befindliche Katalysatorschüttung, wird CO mit H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O umgewandelt. Die exotherme Reaktion führt zu einem Anstieg der Temperatur. Dieser Temperaturanstieg ist in Abbildung 7-8 als Startzone SZ eingezeichnet. In der Hauptreaktionszone HRZ wird die maximale Temperatur erreicht. Dieser Temperaturpeak muss zwischen 450°C und 500°C liegen. Liegt die Peaktemperatur unter 450°C ist der Katalysator nicht richtig aktiv. Ab 550°C steigt die Gefahr der Versinterung des Katalysatormediums. Mit fortlaufender Versuchsdauer wird der Katalysator inaktiv. Grund dafür ist der am Katalysator angelagerte Kohlenstoff. Eine Verschiebung der HRZ ist die Folge. Temperaturprofilaufnahmen lassen auf die Lebensdauer des verwendeten Katalysators schließen.



**Abbildung 7-8: Temperaturprofil mit Zonenbeschreibung**

Abbildung 7-8 veranschaulicht, dass die Hauptreaktionszone mit 0,8 cm/h wandert. Dadurch wird die Abkühlzone AKZ des Rohreaktors immer kürzer. Folglich verkürzt sich auch die Verweilzeit und ein unvollständigerer Umsatz von CO und H<sub>2</sub> tritt auf. Dieser Versuch wurde nach 28,85h abgebrochen, nachdem der CO Gehalt im Produktgas auf 0,1 Vol.% angestiegen war.

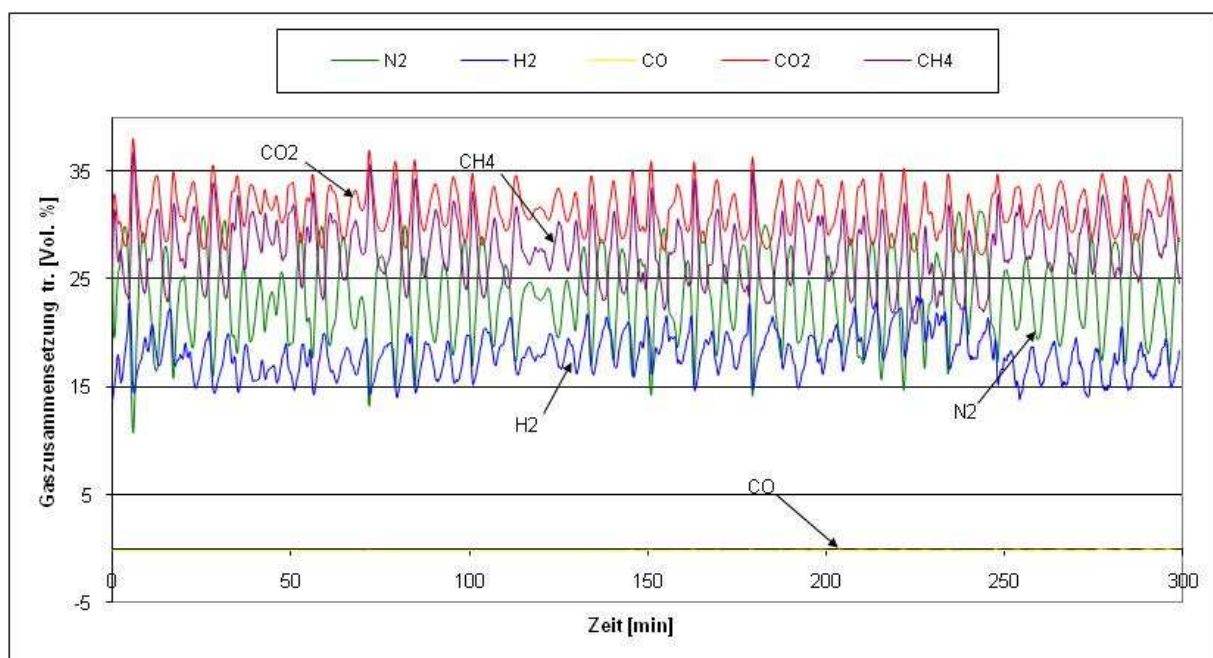
In Abbildung 7-9 ist ein Auszug eines Methanierungsversuches über 300 min dargestellt. Alle durchgeführten Versuche zeigen ein ähnliches Verhalten. Die aufgezeichneten Temperaturen wurden direkt im Reaktor gemessen.



**Abbildung 7-9: Temperaturen über Methanierreaktor**

Die in Abbildung 7-9 dargestellten Temperaturverläufe lassen sich folgendermaßen diskutieren. Da das SynGas bis zum Eintritt in den Reaktor auf 350°C begleitbeheizt wird, verhält sich die Eintrittstemperatur relativ konstant. Die Temperatureaufnahme auf halber Höhe des Reaktors und die variable Peaktemperatureaufnahme messen Temperaturschwankungen. Diese Schwankungen entstehen, da die Gaszusammensetzung des Synthesegases aus dem Vergaser nicht konstant ist.

In Abbildung 7-10 ist die gleichzeitig durchgeführte Produktgasaufzeichnung nach der Methanierung dargestellt. Die Periodendauer (6 min) der Gaszusammensetzung ist dieselbe wie die der Temperaturaufzeichnung. Durch die Schwankungen der Synthesegaszusammensetzung (Abbildung 6-13) variiert auch die freiwerdende Reaktionsenergie, die in Folge zu unterschiedlichen Temperaturen im Methanierreaktor führt. Mittels Kühlluftstroms wird die Austrittstemperatur auf ca. 250°C geregelt. Der Verlauf der Austrittstemperatur schwankt weniger wie die Temperaturen im Methanierreaktor. Um einen konstanten Verlauf zu erzielen, müsste die Regelung des Kühlluftstroms optimiert werden.



**Abbildung 7-10: Produktgaszusammensetzung Methanierung trocken**

### 7.3.4. Einfluss des Wassergehalts im SynGas auf das Langzeitverhalten

Der Wassergehalt des zur Methanierung verwendeten SynGases ist von wesentlicher Bedeutung. Mit Erhöhung der Dampfzahl  $\sigma$  steigt der  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil im Synthesegas. In Abbildung 7-11 sind die Einflüsse der Dampfzahl auf den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Vergasergases und die damit verbundene Auswirkung auf das GHSV des Methanierreaktors ersichtlich. Die Änderung von  $\sigma$  wurde bei konstanter Brennstoffwärmeleistung von 1,5 kW, einem Reaktordruck von 1 bar und einer Vergasungstemperatur von 750°C durchgeführt. Der Methanierreaktor war mit 300 ml TUG-01 gefüllt.

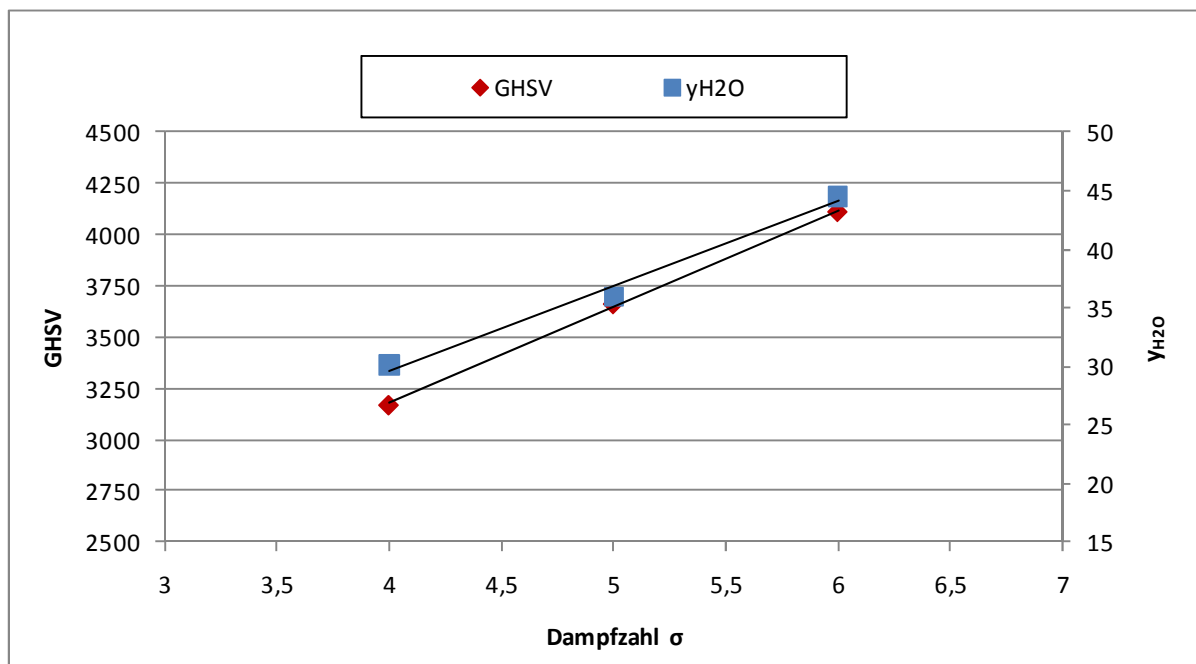


Abbildung 7-11: Einfluss von  $\sigma$  auf GHSV der Methanierung und  $y_{\text{H}_2\text{O}}$  des SynGases



In Abbildung 7-12 ist deutlich erkennbar, dass die Erhöhung der Dampfzahl den Gasvolumenstrom und somit auch das GHSV des verwendeten Reaktors ansteigen lässt. Dadurch verringert sich die Verweilzeit im Rohrreaktor und die Gleichgewichtsgaszusammensetzung kann nicht erreicht werden (vgl. Abbildung 7-7). Zusätzlich führt der hohe H<sub>2</sub>O-Anteil auch zur Senkung der Temperaturen im Methanierreaktor. Das kann dazu führen, dass die Peaktemperatur im Reaktor die geforderten 450°C nicht erreicht. Folglich kann Teer nicht mehr vollständig umgesetzt werden. Dadurch wird die aktive Katalysatoroberfläche verringert und die Lebensdauer des Katalysators drastisch herabgesetzt.

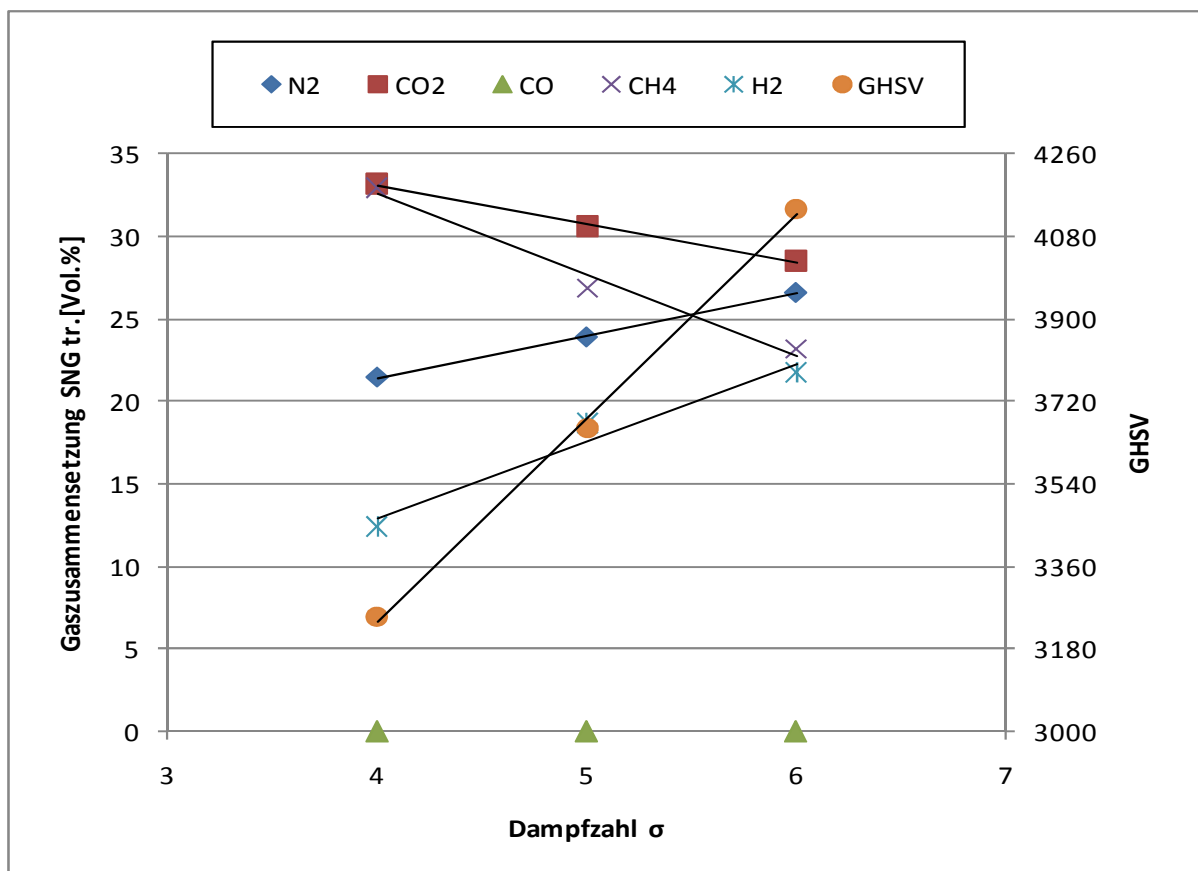


Abbildung 7-12: Einfluss von  $\sigma$  auf Gaszusammensetzung SNG und GHSV

Die Zunahme des Wassergehalts im Synthesegas führt zu einer Verschiebung des Betriebspunktes im CHO-Dreiecksdiagramm in den nicht kohlenstoffabscheidenden Bereich. Das wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Katalysators aus. Die theoretisch erzielbare Gaszusammensetzung ist von der Dampfzahl  $\sigma$  nahezu unabhängig (Abbildung 7-13).

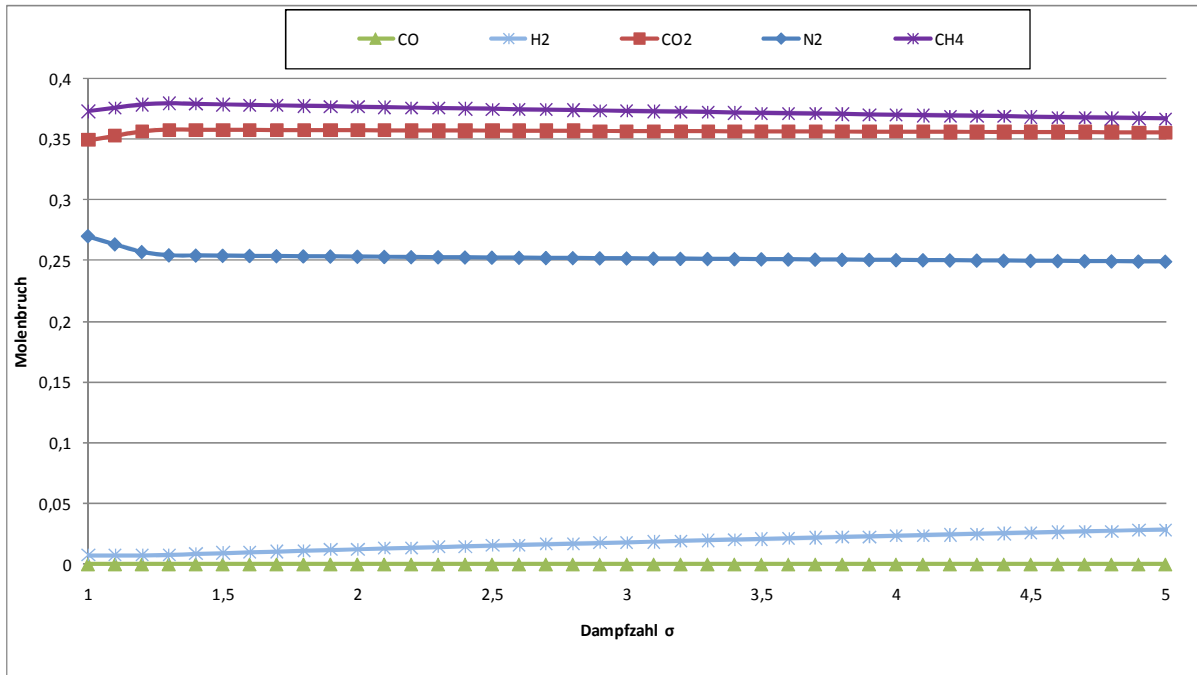


Abbildung 7-13: Gibbs'sches Gleichgewicht BSM,  $t=350^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1\text{bar}$ , Methanierung

Hinsichtlich der Lebensdauer des Katalysators wurden Versuche mit unterschiedlichem H<sub>2</sub>O-Anteil des Synthesegases durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass allein die Kohlenstoffablagerungen am Katalysator für die Deaktivierung verantwortlich sind. In Abbildung 7-14 sind zwei unterschiedliche Vergasungsbetriebspunkte als Mittelwerte eingezeichnet.

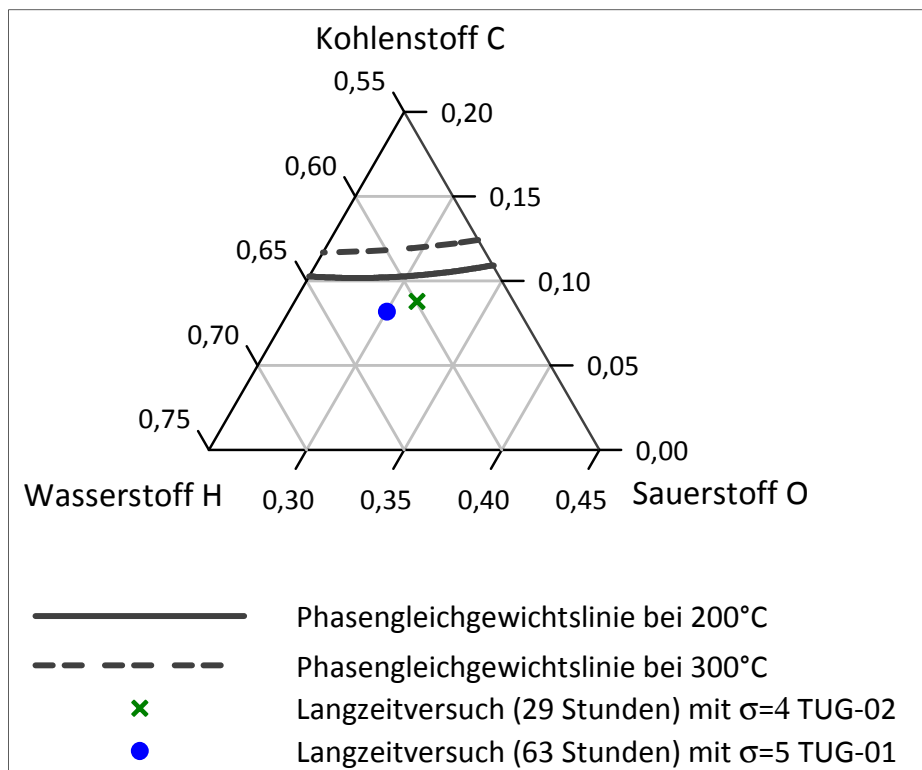


Abbildung 7-14 :Ausschnitt Kohlenstoffdreiecksdiagramm

Bezieht man sich auf das CHO-Dreiecksdiagramm so lassen sich folgende Aussagen treffen. Versuche die im oder nahe dem kohlenstoffabscheidenden Bereich betrieben wurden, mussten schon nach kurzer Zeit aufgrund der vollständigen Deaktivierung des Katalysators abgebrochen werden. Befand man sich jedoch weit genug außerhalb dieses Bereiches, wurden Versuche mit einer Dauer von bis zu 70h durchgeführt.

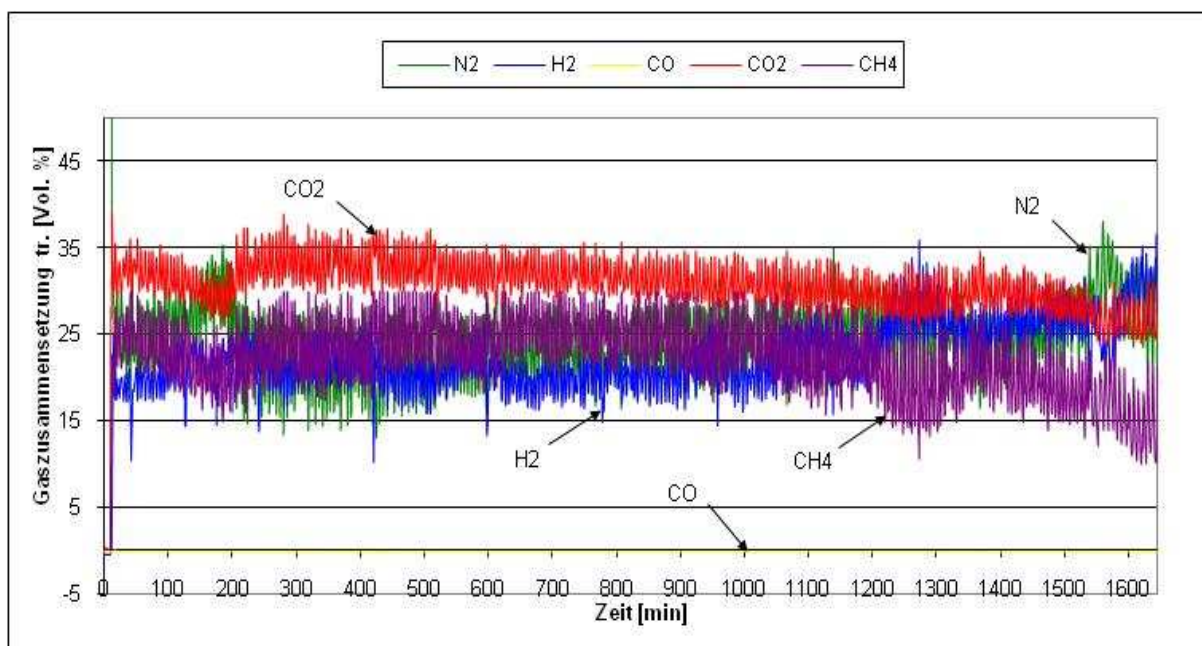
### Langzeitversuch $\delta=4$

Ein Langzeitversuch wurde mit den in Tabelle 7-7 angegebenen Versuchsparametern hinsichtlich der Lebensdauer, des TUG-02 Katalysators durchgeführt. Der Vergaser wurde mit konstanten Betriebsparametern betrieben (Tabelle 7-4).

$H_2/CO$	$y_{H_2O}$ [Vol. %]	GHSV [ $h^{-1}$ ]	$T_{Peak}$ [ $^{\circ}C$ ]
3,7	37,75	3394	460

**Tabelle 7-7: Versuchsparameter TUG-02**

Der Verlauf der trockenen Roh-SNG Zusammensetzung über die gesamte Versuchsdauer ist in Abbildung 7-15 dargestellt. Dabei betrug das  $H_2/CO$  Verhältnisses des Synthesegases 3,7. Nach 28,85h kam es zum CO Durchbruch und der Versuch wurde beendet. Die Hauptreaktionszone mit einer  $T_{Peak}$  von  $460^{\circ}C$  wanderte mit  $0,8$  cm/h.



**Abbildung 7-15: Gaszusammensetzung Roh-SNG**

Die Versuchsergebnisse im Detail sind in Tabelle 7-8 zu finden.

Gas	Mittelwerte Gaszusammensetzung Roh-SNG [Vol.%]	
	Trocken	Feucht
$y_{N_2}$	24,43	15,74
$y_{CO_2}$	30,59	19,71
$y_{CO}$	0,00	0,00
$y_{CH_4}$	22,20	14,30
$y_{H_2}$	22,28	14,35
$y_{H_2O}$	-	35,55
<b>Katalysator</b>	TUG-02	
$V_{Kat}$	280 [ml]	
$m_{Kat}$	186,49 [g]	
<b>GHSV</b>	3394 [h <sup>-1</sup> ]	
<b>Versuchsdauer</b>	28,85 [h]	
<b>Teere</b>	keine	

*Tabelle 7-8: Ergebnisse Methanierversuch TUG-02*

### Langzeitversuch $\delta=5$

Ein weiterer Langzeitversuch wurde mit den in Tabelle 7-9 angegebenen Versuchsparametern hinsichtlich der Lebensdauer, des TUG-01 Katalysators durchgeführt. Der Vergaser wurde mit einer Leistung von 1,5 kW, einem  $\sigma=5$ , einer Temperatur von 750 °C und einem Reaktordruck von 1 bar betrieben.

$H_2/CO$	$y_{H_2O}$ [Vol.%]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	$T_{Peak}$ [°C]
4,3	43,87	3168	480

*Tabelle 7-9: Versuchsparameter TUG-01*

Der Verlauf der trockenen Roh-SNG Zusammensetzung über die gesamte Versuchsdauer ist in Abbildung 7-16 dargestellt. Dabei betrug das  $H_2/CO$  Verhältnisses des Synthesegases 4,3. Nach 62,5h kam es zum CO Durchbruch und der Versuch wurde beendet.

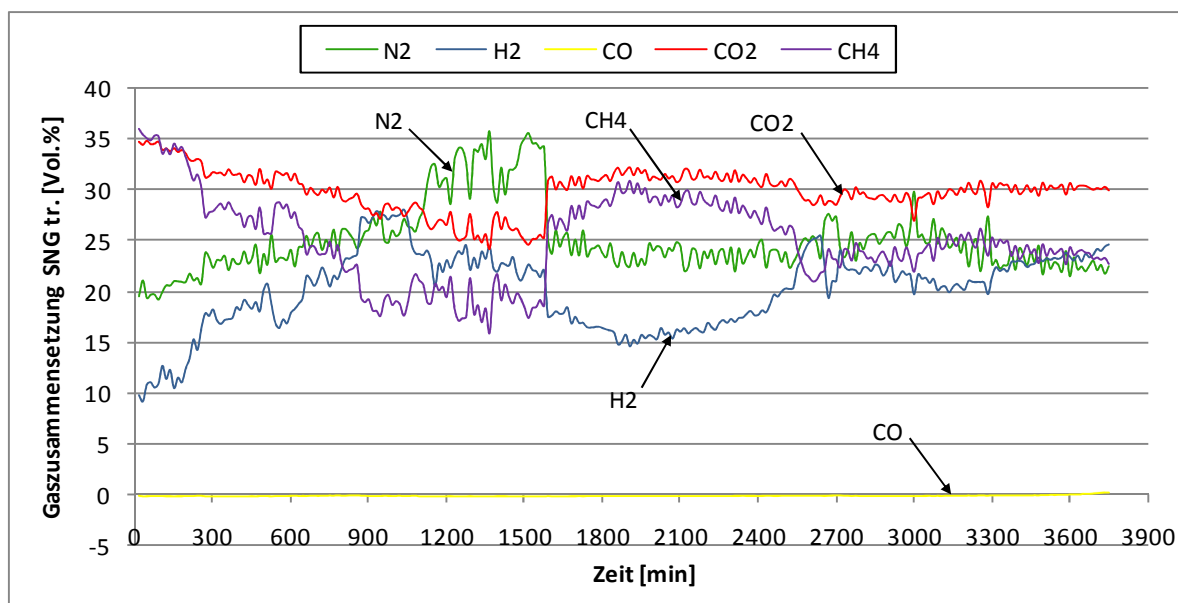


Abbildung 7-16: Gaszusammensetzung SNG; Vergaserbetriebspunkt 1,5 kW, 750°C, 1 bar und  $\sigma=5$

In Tabelle 7-10 sind die dazugehörigen Versuchsergebnisse angeführt.

Gas	Mittelwerte Gaszusammensetzung SNG [Vol.%]	
	Trocken	Feucht
$y_{N_2}$	25,03	16,83
$y_{CO_2}$	29,85	20,07
$y_{CO}$	0,00	0,00
$y_{CH_4}$	25,09	16,87
$y_{H_2}$	20,09	13,51
$y_{H_2O}$	-	32,76
<b>Katalysator</b>	TUG-01	
<b>V<sub>Kat</sub></b>	300 [ml]	
<b>m<sub>Kat</sub></b>	337,09 [g]	
<b>GHSV</b>	3168 [h <sup>-1</sup> ]	
<b>Versuchsdauer</b>	62,5 [h]	
<b>Teere</b>	keine	

Tabelle 7-10: Ergebnisse Langzeitversuch

## 7.4. Zusammenfassung Methanierversuche

Mit mehreren durchgeführten Versuchen wurden die Einflüsse von Katalysatortyp, GHSV und H<sub>2</sub>O-Gehalt des SynGases auf die erzielbare SNG Gaszusammensetzung und die Lebensdauer des eingesetzten Katalysators untersucht.

Es wurden Methanierversuche mit zwei Ni-Katalysatoren verschiedener Hersteller durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass sich Katalysator TUG-01 besser für die Methanierung von Synthesegasen aus der allothermen Biomassevergasung eignet als Katalysator TUG-02.

Um den Einfluss von GHSV auf die Produktgaszusammensetzung zu zeigen, wurden das L/D-Verhältnis des Methanierreaktors und der Synthesegasvolumenstrom variiert. Mit kleiner werdendem GHSV konnte man eine deutliche Tendenz hin zur Gleichgewichtsgaszusammensetzung erkennen. In Tabelle 7-11 ist das dem Gleichgewicht am nächsten kommende Versuchsergebnis angeführt. Der Vergaser wurde bei Referenzbedingungen (Tabelle 7-4) betrieben. Die Geometrie des Methanierreaktors und der instabile Betrieb des Vergasers im unteren Leistungsbereich begrenzten das Herabsetzen des GHSV bis auf ca. 2300 h<sup>-1</sup>.

Gas	Mittelwerte Gaszusammensetzung SNG [Vol.%]	
	Trocken	Feucht
$y_{N_2}$	23,71	15,50
$y_{CO_2}$	33,33	21,78
$y_{CO}$	0,00	0,00
$y_{CH_4}$	36,11	23,60
$y_{H_2}$	7,02	4,58
$y_{H_2O}$	-	34,65
<b>Katalysator</b>	TUG-01	
<b>V<sub>Kat</sub></b>	347 [ml]	
<b>m<sub>Kat</sub></b>	392,99 [g]	
<b>GHSV</b>	2268 [h <sup>-1</sup> ]	
<b>Versuchsdauer</b>	4,1 [h]	
<b>Teere</b>	keine	

**Tabelle 7-11: Erreichte Gaszusammensetzung SNG**

# 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Es ist gelungen, die Versuchsanlage soweit zu optimieren, dass Versuche mit einer Dauer von 4 bis 5 Tagen durchgeführt werden können. Dabei erleichtern vorgenommene konstruktive Änderungen, die mit der Zeit notwendigen Revisionsarbeiten an der Anlage. Die verschiedenen Auswirkungen der Vergasungsparameter auf die Synthesegaszusammensetzung und dessen Beladung an Teer und Schwefelwasserstoff konnte erfolgreich gezeigt werden. Es stellte sich heraus, dass neben der Vergasungstemperatur die Dampfbildung einen großen Einfluss auf die Entstehung von Teeren bei der allothermen Wirbelschichtvergasung hat. Wird der Vergaser mit einer Brennstoffleistung von 1,5 kW, Reaktordruck 1 bar, Vergasungstemperatur 750°C und einer Dampfbildung von 4 betrieben, so befinden sich etwa 10 g/m<sub>N</sub> Teer und 8 ppm H<sub>2</sub>S im Produktgas. Es konnte auch nachgewiesen werden, dass der bei der Vergasung von Holz freiwerdende Schwefel vom gebildeten Restkoks adsorbiert wird. Bei den Methanierungsversuchen mit konstanter Betriebsführung und unterschiedlichen Katalysatoren hat sich herausgestellt, dass sich der TUG-01 wesentlich besser für die Methanierung von realen Synthesegasen eignet als der TUG-02. Da der Katalysator TUG-02 für die Entschwefelung konzipiert wurde, sind die Methanierungseigenschaften nicht ausreichend. Neben dem Einfluss des Katalysatortyps auf die Methanierung wurden auch die Auswirkungen von GHSV, Gaszusammensetzung des Synthesegases und H<sub>2</sub>O-Anteil im SynGas untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das Erreichen der theoretisch möglichen Gaszusammensetzung von der Methanierungstemperatur und dem GHSV abhängt. Mit einem GHSV von 2200 [h<sup>-1</sup>] konnte ein CH<sub>4</sub>-Anteil von 36 Vol.% im trockenen SNG erreicht werden. Teer wird bei der Methanierung vollständig reformiert. Dieser Vorgang hat eine Absenkung der Temperatur in der Methanierungszone zur Folge. Weiters konnte belegt werden, dass man den Betriebspunkt mit ansteigendem H<sub>2</sub>O-Gehalt des Vergasergases in den nicht kohlenstoffabscheidenden Bereich verschiebt. Die Erhöhung der Brennstoffwärmeleistung führt zu einem sinkendem Koksumsatz und eine Änderung der Synthesegaszusammensetzung in Richtung des nicht kohlenstoffablagernden Bereiches ist die Folge. Eine Deaktivierung durch angelagerten Kohlenstoff an der Katalysatoroberfläche kann somit beeinflusst werden.

Bezüglich des Vergasers ist festzustellen, dass die Prozessführung sehr gut unter Kontrolle ist. Vergleicht man die Werte aus den Versuchen mit denen der Simulation, so ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

Die durchgeführten Methanierversuche haben gezeigt, dass das mit Teer beladene Synthesegas höhere Verweilzeiten im Methanierreaktor benötigt um die Gleichgewichtsgaszusammensetzung (siehe Abbildung 7-13) zu erreichen. Da der betriebene Reaktor auf ein GHSV von  $4100 \text{ [h}^{-1}\text{]}$  ausgelegt wurde, konnte das thermodynamische Gleichgewicht nicht erzielt werden. Um dieses zu erreichen, muss der Methanierreaktor mit einem GHSV von rund  $1000 \text{ [h}^{-1}\text{]}$  betrieben werden. Der nächste Schritt wird die Auslegung eines neuen Methanierreaktors sein. Eine gestufte Methanierung könnte auch zu besseren Ergebnissen führen. In den Ni-Katalysatoren steckt, hinsichtlich der Methanierungseigenschaften, noch ein erhebliches Potential. Deshalb müssen dementsprechende Untersuchungen durchgeführt werden.



## Literaturverzeichnis

- [1]. **European Commission.** *Combating climate change - The EU leads the way.* Luxembourg : s.n., 2007. ISBN 978-92-79-06058-8.
- [2]. **Kienberger, Thomas.** Ein Beitrag zur Methanierung des biogenen Synthesegases der allothermen Vergasung mit Hinblick auf die Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen. TU Graz : s.n. [unveröffentlichte Dissertation, Stand 2010].
- [3]. **Watter, Holger.** *Nachhaltige Energiesysteme.* 10.1007/978-3-8348-9318-5\_7.
- [4]. **Karl, Jürgen.** *Dezentrale Energiesysteme.* München Wien : Oldenbourg, 2006. ISBN 3-486-57720-0.
- [5]. **Zahoransky, Richard A.** *Energietechnik, Systeme zur Energieumwandlung .*
- [6]. <http://www.ficfb.at/>. [Online] [Zitat vom: 16. März 2010.]
- [7]. **GmbH, Blue Tower.** [www.blue-tower.de](http://www.blue-tower.de). [Online] [Zitat vom: 25. 01 2010.]
- [8]. **Agnion.** [www.agnion.de](http://www.agnion.de). [Online] [Zitat vom: 21. 01 2010.]
- [9]. **van der Meijden, C.M.** The 800kWth allothermal Gasifier MILENA. *Proceedings 16th biomass conference & exhibition, Valencia, Spain.* 2008., S. 711 - 715.
- [10]. **Zwart, R.W.R.** Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass. *Project report from the project MILENA.* 2006.
- [11]. **Kopyscinski, Jan, Schildhauer, Tilman J. und Biollaz, Serge M.A.** Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel.* 2010.
- [12]. **Zuberbühler, et al.** *Adjusting methanation Stoichiometry via AER process.* Zürich, Schweiz : Proceedings, International conference on advanced biomass-to-SNG technologies , 2009.
- [13]. **Hammerer, Dominik.** *Vergasung von Biomasse zur gekoppelten Strom- und Wärmeerzeugung.* s.l. : Dissertation, TU-Graz, 2000.
- [14]. **Dayton, D.** *A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction.* s.l. : National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2002.
- [15]. **Milne, T.A., Evans, R.J.** *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion.* Colorado, US : National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [16]. **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.
- [17]. —. 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, S. 19-22.
- [18]. **Frank, Nadine.** *Teerumsetzung in der SOFC.* s.l. : Dissertation, TU-München, 2010.
- [19]. **Sabatier Paul, Senderens J.B.** New Synthesis of Methane. *Journal Chemical Society.* 1902.
- [20]. **Janics, Andrea.** *Auslegung und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Methanisierung von SynGas aus der Kohlevergasung.* TU Graz : s.n., 2010.
- [21]. **Seemann, Martin.** *Methanation of biosyngas in a fluidized bed reactor - Development of a one-step synthesis process.* s.l. : Dissertation, ETH Zürich, 2006.
- [22]. **Ziegan, G.** *Zur Reaktionstechnik der Methanierung von Kohlenmonoxid an borhaltigen Nickelkatalysatoren im Festbettreaktor.* Dissertation, TU Aachen : s.n., 1977.
- [23]. **Atkins, P.W. und de Paula, J.** *Physikalische Chemie.* Weinheim : Wiley-VCH, 2006. ISBN-13: 978-3-527-31546-8.
- [24]. **Irschara, Florian.** *Entschwefelung von biogenen Produktgasen.* s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [25]. **Siebenhofer, M.** *Skriptum zur Lehrveranstaltung Reaktionstechnik I.* Technische Universität Graz : s.n., 2009.
- [26]. **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, S. 449-461.
- [27]. **Bartholomew, Calvin H.** Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General.* 2001, 212, S. 17-60.
- [28]. **Cheng, Yi-Heng.** *Untersuchung zur gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Synthesegase in Gegenwart von Schwefelwasserstoff.* Düsseldorf : VDI Verla GmbH , 1983.
- [29]. **Schweiger, Andreas.** *Reinigung von heißen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen.* s.l. : Dissertation, TU-Graz, 2008.
- [30]. **Mühlberger, Thomas.** *Ermittlung optimaler Betriebszustände eines biomassebetriebenen Wirbelschichtvergasers.* s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [31]. **Lettner, Josef.** *Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Methanierung biogener Synthesegase.* s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [32]. **Bamberger, Gabriel.** *Heißgasentschwefelung für SOFC-Anwendungen.* s.l. : Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2006.
- [33]. **AG, Maihak.** Betriebsanleitung für den MONOCOLOR 1N. Hamburg : s.n., Juli 1995. 2.2.
- [34]. **DIN-Norm 15439.** *Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen - Probenahme und analytische Bestimmung.* s.l. : Deutsches Institut für Normung e.V., 2006.
- [35]. **Brage, et al.** Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel.* 1997, Bd. 76, 2, S. 137-142.

- [36]. **Poinsitt, Hans Georg.** Online Teeranalyse bei der Biomassevergasung auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie. Graz : s.n., März 2010.
- [37]. **Brage, C. und Yu, Q.** *The SPA (Solide-Phase Adsorption) Method for Analysis of GC-detectable Biomass tar.* s.l. : KTH-Stockholm.
- [38]. **Puchner, et al.** Biomass gasification in a pressurized fluidized bed - experimental results. *Proceedings, 16th biomass conference and exhibition, Valencia, Spain.* 2008.
- [39]. **Rostrup-Nielsen, Jens.** High-temperature methanation - Sintering and structure sensitivity. *Applied catalysis.* 2007, Bd. 330.

## Anhang

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas					
Name:	Mair	Datum:	20.01.2010	Katalysator:	TUG-02
Zeit:	13:53 - 17:27	Versuchsdauer [h]:	3,58	V Sch Kat [ml]	280
File Name:	msg_001_20_01_10			m_Kat [g]	186,49
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1,5	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,34
T [°C]	750	$\bar{\delta}$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	3394		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	26,60	Feuchte	40,62	N2	20,96
CO2	31,03			CO2	23,04
CO	-0,21			CO	10,79
CH4	22,46			CH4	5,57
H2	20,34			H2	39,88
				H2/CO	3,70
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 14:15</b>	
T <sub>BH</sub>	350		T <sub>Austritt</sub>	270	
T <sub>Eintritt</sub>	348		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		27 bei 5l/min N2 Spülen
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	336		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		98 ohne N2
T <sub>max</sub>			<b>Kühlluft [m³/h]</b>		5
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>14:50</b>	
T <sub>BH</sub>	348		T <sub>Austritt</sub>	270	
T <sub>Eintritt</sub>	348		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		100
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	418		<b>Kühlluft [m³/h]</b>		4
T <sub>max</sub>	458	an Position 10 [cm]			
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%] 0,0073
<b>Bemerkung</b>					
Versuch musste wegen defekter Vergaserzusatzheizung abgebrochen werden. Bis dorthin sehr aussagekräftiger Versuch. siehe auch vm_010_19_01_10					
					Seite 1_

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung reales SNG					
Name:	Mair	Datum:	02. und 03.12.2009	Katalysator:	TUG-02
Zeit:	19:58 - 09:38	Versuchsdauer [h]:	13,67	V_Sch Kat [ml]	280
File Name:	msg_002_02_12_09			m_Kat [g]	181,11
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1	$\sigma$	6	entsprechend in [kg/h]	0,34
T [°C]	750	$\delta$	1,5	entsprechend in [kg/h]	0,21
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	3038		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	31,62	Feuchte	53,84	N2	21,20
CO2	41,97			CO2	42,17
CO	0,27			CO	6,91
CH4	13,47			CH4	3,32
H2	12,85			H2	25,88
				H2/CO	3,75
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 19:50</b>	
T <sub>BH</sub>	350		T <sub>Austritt</sub>	289	
T <sub>Eintritt</sub>	327		Differenzdruck über Reaktor: 25 bei 5l/min N2 Spülen		
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	334		Differenzdruck über Reaktor: 80 mit 5l/min N2		
T <sub>max</sub>	334		Kühlluft [m³/h] 4,9		
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>20:50</b>	
T <sub>BH</sub>	348		T <sub>Austritt</sub>	290	
T <sub>Eintritt</sub>	299		Differenzdruck über Reaktor:		
T <sub>mitte</sub>					
T <sub>max</sub>	377	an Position 14 [cm]			
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%]
<b>Bemerkung</b>					
Seite					1_

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas					
Name:	Mair	Datum:	02. bis 04.02.2010	Katalysator	TUG-01
Zeit:	12:29 - 09:15	Versuchsdauer [h]:	69,73	V_Sch Kat [ml]	347
File Name:	msg_003_02_02_10			m_Kat [g]	392,99
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1,5	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,34
T [°C]	750	$\Delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	2739		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	24,33	Feuchte	36,6	N2	20,96
CO2	32,30			CO2	23,04
CO	0,00			CO	10,79
CH4	32,70			CH4	5,57
H2	10,72			H2	39,88
				H2/CO	3,70
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 12:29</b>	
T <sub>BH</sub>	354		T <sub>Austritt</sub>	228	
T <sub>Eintritt</sub>	411		Differenzdruck über Reaktor: 74 bei 5l/min N2 Spülen		
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	347		Differenzdruck über Reaktor: >100		
T <sub>max</sub>			Kühlluft [m³/h] 7,5		
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>16:48</b>	
T <sub>BH</sub>	353		T <sub>Austritt</sub>	247	
T <sub>Eintritt</sub>	348,5		Differenzdruck über Reaktor:		
T <sub>mitte</sub>	390,5		Kühlluft [m³/h] 2,6		
T <sub>max</sub>	446	an Position 12 [cm]			
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%]
<b>Bemerkung</b>					
Langzeitversuch					
					Seite
					1_

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas							
Name:	Mair	Datum:	28. bis 29.01.2010	Katalysator:	TUG-02		
Zeit:	13:05 - 14:20	Versuchsdauer [h]:	25,27	V_Sch Kat [ml]	280		
File Name:	msg_004_28_01_10			m_Kat [g]	186,49		
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>							
P [kW]	1,5	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,34		
T [°C]	750	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00		
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0		
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	3394				
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>				<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>			
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	24,14	Feuchte	36,86	N2	20,96	Feuchte	30,08
CO2	30,52			CO2	23,04		
CO	-0,22			CO	10,79		
CH4	22,17			CH4	5,57		
H2	22,54			H2	39,88		
				H2/CO	3,70		
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 13:05</b>			
T <sub>BH</sub>	337		T <sub>Austritt</sub>	256			
T <sub>Eintritt</sub>	300		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		27	bei 5l/min N2 Spülen	
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	400		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		100	ohne N2	
T <sub>max</sub>	457	an Position	10 [cm]	Kühlluft [m³/h]	4,25		
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>15:20</b>			
T <sub>BH</sub>	351		T <sub>Austritt</sub>	251			
T <sub>Eintritt</sub>	352		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		100		
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	408,5		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		100		
T <sub>max</sub>	462	an Position	10 [cm]	Kühlluft [m³/h]	4,25		
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]		C-Bilanz [%]	0,0073
<b>Bemerkung</b>							
Fortsetzung von Versuch am 20.01.2010 siehe msg_001_20_01_10							
siehe auch vm_010_19_01_10							
						Seite	1_

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas					
Name:	Mair	Datum:	19.02.2010	Katalysator:	TUG-02
Zeit:	13:09 - 14:50	Versuchsdauer [h]:	1,68	V_Sch Kat [ml]	320
File Name:	msg_005_19_02_10			m_Kat [g]	252,11
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1,5	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,34
T [°C]	750	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	3046		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	22,00	Feuchte	33,42	N2	22,73
CO2	30,11			CO2	19,66
CO	-0,02			CO	12,46
CH4	22,16			CH4	5,75
H2	25,78			H2	39,53
				H2/CO	3,17
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 13:09</b>	
T <sub>BH</sub>	350		T <sub>Austritt</sub>	315	
T <sub>Eintritt</sub>	367		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		*** bei 5l/min N2 Spülen
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	374		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		100 ohne N2
T <sub>max</sub>	426	an Position 10 [cm]	<b>Kühlluft [m³/h]</b>		6,2
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>13:35</b>	
T <sub>BH</sub>	350		T <sub>Austritt</sub>	258	
T <sub>Eintritt</sub>	345,6		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		100
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	371		<b>Kühlluft [m³/h]</b>		7
T <sub>max</sub>	402	an Position 20 [cm]			
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%]
<b>Bemerkung</b>					
Reaktor nur mit Kat befüllt um SV zu senken					
siehe auch vm_019_19_02_10					
					Seite
					1_



VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas					
Name:	Mair	Datum:	16.02.2010	Katalysator:	TUG-02
Zeit:	21:30 - 23:07	Versuchsdauer [h]:	1,62	V_Sch Kat [ml]	335
File Name:	msg_006_16_02_10			m_Kat [g]	255,32
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1,5	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,34
T [°C]	750	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	2834		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	25,46	Feuchte	39,27	N2	25,52
CO2	31,27			CO2	18,20
CO	-0,06			CO	15,46
CH4	28,95			CH4	6,95
H2	14,40			H2	33,98
				H2/CO	2,20
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 21:30</b>	
T <sub>BH</sub>	351		T <sub>Austritt</sub>	325	
T <sub>Eintritt</sub>	349		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		26 bei 5l/min N2 Spülen
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	374		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		>100 ohne N2
T <sub>max</sub>	491	an Position 10 [cm]	<b>Kühlluft [m³/h]</b>		7
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>22:15</b>	
T <sub>BH</sub>	351		T <sub>Austritt</sub>	230	
T <sub>Eintritt</sub>	347		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		>100
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	359		<b>Kühlluft [m³/h]</b>		7
T <sub>max</sub>	460	an Position 18 [cm]	<b>Kühlluft [m³/h]</b>		7
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%]
<b>Bemerkung</b>					
H2/CO < 3; Versuch mit CO Durchbruch beendet					
siehe auch vm_006_16_02_10					
					Seite
					1_

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas					
Name:	Mair	Datum:	08.bis 09.03.2010	Katalysator	TUG-01
Zeit:	19:22 - 09:54	Versuchsdauer [h]:	14,53	V_Sch Kat [ml]	346
File Name:	msg_007_08_03_10			m_Kat [g]	391,95
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1,25	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,28
T [°C]	750	$\Delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	2430		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	38,38	Feuchte	36,6	N2	22,23
CO2	25,11		Siehe IZV06	CO2	21,33
CO	-0,15			CO	9,37
CH4	22,64			CH4	4,96
H2	13,95			H2	42,11
				H2/CO	4,49
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 19:22</b>	
T <sub>BH</sub>	349,5		T <sub>Austritt</sub>	265	
T <sub>Eintritt</sub>	375		Differenzdruck über Reaktor: 74 bei 5l/min N2 Spülen		
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	344		Differenzdruck über Reaktor: >100		
T <sub>max</sub>	415	an Position 0 [cm]	Kühlluft [m³/h] 3,75		
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>20:20</b>	
T <sub>BH</sub>	349,5		T <sub>Austritt</sub>	253	
T <sub>Eintritt</sub>	376		Differenzdruck über Reaktor:		
T <sub>mitte</sub>	342,6		Kühlluft [m³/h] 3,75		
T <sub>max</sub>	400	an Position 0 [cm]			
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%]
<b>Bemerkung</b>					
GHSV wurde herabgesenkt					
vergleiche mit msg_003_02_02_10					
					Seite
					1_

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas					
Name:	Mair	Datum:	15.03.2010	Katalysator	TUG-01
Zeit:	10:34 - 21:40	Versuchsdauer [h]:	11,1	V_Sch Kat [ml]	292
File Name:	msg_008_15_03_10			m_Kat [g]	330,21
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1,5	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,34
T [°C]	750	$\Delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	3250		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	21,03	Feuchte	29,77	N2	22,06
CO2	33,02			CO2	20,36
CO	0,02			CO	13,46
CH4	31,81			CH4	8,36
H2	14,12			H2	35,80
				H2/CO	2,66
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 10:34</b>	
T <sub>BH</sub>			T <sub>Austritt</sub>		
T <sub>Eintritt</sub>			Differenzdruck über Reaktor:		bei 5l/min N2 Spülen
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>			Differenzdruck über Reaktor:		>100
T <sub>max</sub>	495	an Position 9 [cm]	Kühlluft [m³/h]		
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>21:40</b>	
T <sub>BH</sub>			T <sub>Austritt</sub>		
T <sub>Eintritt</sub>			Differenzdruck über Reaktor:		
T <sub>mitte</sub>			Kühlluft [m³/h]		
T <sub>max</sub>		an Position 0 [cm]			
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%]
<b>Bemerkung</b>					
ca. 60 ml Inertschüttung					
					Seite
					1_

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas					
Name:	Mair	Datum:	22.bis 25.03.2010	Katalysator	TUG-01
Zeit:	12:35 - 09:00	Versuchsdauer [h]:	68,5	V_Sch Kat [ml]	300
File Name:	msg_009_22_03_10			m_Kat [g]	337,09
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1,5	$\sigma$	5	entsprechend in [kg/h]	0,42
T [°C]	750	$\Delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	3168		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	25,31	Feuchte	44,66	N2	20,96
CO2	29,86			CO2	23,04
CO	-0,08			CO	10,79
CH4	25,49			CH4	5,57
H2	19,23			H2	39,88
				H2/CO	3,70
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 12:35</b>	
T <sub>BH</sub>	354		T <sub>Austritt</sub>	278	
T <sub>Eintritt</sub>	411		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		bei 5l/min N2 Spülen
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>	347		<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		>100
T <sub>max</sub>	500	an Position 12 [cm]	<b>Kühlluft [m³/h]</b>		7
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>16:48</b>	
T <sub>BH</sub>			T <sub>Austritt</sub>		
T <sub>Eintritt</sub>			<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		
T <sub>mitte</sub>			<b>Differenzdruck über Reaktor:</b>		
T <sub>max</sub>		an Position 12 [cm]	<b>Kühlluft [m³/h]</b>		
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%]
<b>Bemerkung</b>					
Langzeitversuch					
					Seite
					1_

VERSUCHSPROTOKOLL - Methanierung SynGas					
Name:	Mair	Datum:	22.bis 25.03.2010	Katalysator	TUG-01
Zeit:	12:35 - 09:00	Versuchsdauer [h]:	68,5	V_Sch Kat [ml]	300
File Name:	msg_009_22_03_10_fortsetzung		m_Kat [g]	337,09	
<b>Betriebspunkt Vergaser</b>					
P [kW]	1,5	$\sigma$	5	entsprechend in [kg/h]	0,42
T [°C]	750	$\Delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15	GHSV	3168		
<b>Gaszusammensetzung nach Methanierreaktor [Mittelwerte]</b>			<b>Gaszusammensetzung Vergaser [Mittelwerte]</b>		
	[Vol%]		[Vol%]		[Vol%]
N2	24,09	Feuchte	45,66	N2	20,96
CO2	29,71			CO2	23,04
CO	0,00			CO	10,79
CH4	24,00			CH4	5,57
H2	22,16			H2	39,88
				H2/CO	3,70
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>Start 12:35</b>	
T <sub>BH</sub>	354		T <sub>Austritt</sub>		
T <sub>Eintritt</sub>			Differenzdruck über Reaktor:		bei 5l/min N2 Spülen
T <sub>mitte (Startzeitpunkt)</sub>			Differenzdruck über Reaktor:		>100
T <sub>max</sub>	500 an Position	12 [cm]	Kühlluft [m³/h]		7
<b>Temperaturen [°C] und Drücke [mbar]</b>		<b>Zeitpunkt:</b>		<b>16:50</b>	
T <sub>BH</sub>	349,7		T <sub>Austritt</sub>	267	
T <sub>Eintritt</sub>	349,8		Differenzdruck über Reaktor:		>100
T <sub>mitte</sub>	416		Kühlluft [m³/h]		7,0
T <sub>max</sub>	470 an Position	22 [cm]			
Si Selektivität [%]		Xi Umsatz [%]		Yi Ausbeute [%]	C-Bilanz [%]
<b>Bemerkung</b>					
Ergänzung zu msg_009_...					
					Seite
					1_

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung							
Name:	Mair	Datum:	13.12.2009 - 14.12.2009				
Zeit:	16:06 - 09:00	Versuchsdauer [h]:	16,92				
File Name:	vm_002_14_12_09						
<b>Betriebspunkt</b>							
P [kW]	1,5	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]			0,34
T [°C]	750	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]			0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]			0
N2 [kg/h]	0,15						
<b>Gaszusammensetzung [Mittelwerte]</b>							
H2/CO	3,5	Feuchte	[Vol%]	28,02	Volumenstrom	[m³/h]	0,9568
<b>trocken</b>				<b>feucht</b>			
	[Vol%]				[Vol%]		
N2	19,99			N2	14,39		
CO2	22,53			CO2	16,22		
CO	11,55			CO	8,31		
CH4	5,61			CH4	4,03		
H2	40,61			H2	29,23		
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>							
		[°C]			[kg/h]	[mbar]	
Temp. WS Reaktor		789		Differendruck Messblende		7,03	
				Dampfmassenstrom	0,24		
<b>Gravimetrische Analysen</b>							
<b>Teerprotokoll</b>				<b>Wassergehalt Produktgas</b>			
	g/m³N				[Vol%]		
Teergehalt	10,37			Feuchte	43,14		
<b>Bemerkung</b>							
sehr guter Datensatz, für Methanierversuch sehr empfehlenswert							Seite 1_

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung						
Name:	Mair	Datum:	09.12.2009			
Zeit:	11:19 - 15:30	Versuchsdauer [h]:	4,18			
File Name:	vm_003_09_12_09					
<b>Betriebspunkt</b>						
P [kW]	2	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,45	
T [°C]	750	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00	
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0	
N2 [kg/h]	0,15					
<b>Gaszusammensetzung [Mittelwerte]</b>						
H2/CO	2,8	Feuchte	[Vol%]	43,21	Volumenstrom [m³/h]	1,203
<b>trocken</b>			<b>feucht</b>			
	[Vol%]			[Vol%]		
N2	21,67		N2	12,31		
CO2	22,48		CO2	12,77		
CO	12,91		CO	7,33		
CH4	6,60		CH4	3,74		
H2	36,43		H2	20,69		
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>						
Temp. WS Reaktor		[°C]	774	Differendruck Messblende	[mbar]	12,68
				Dampfmassenstrom	[kg/h]	0,31
<b>Gravimetrische Analysen</b>						
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>			
	g/m³N			[Vol%]		
Teergehalt	14,46		Feuchte	35,06		
<b>Bemerkung</b>						
erster Betriebspunkt nach Brennstoffkalibrierung						
					Seite 1_	

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung					
Name:	Mair	Datum:	09.12.2009 - 10.12.2009		
Zeit:	18:45 - 04:36	Versuchsdauer [h]:	9,85		
File Name:	vm_004_10_12_09				
<b>Betriebspunkt</b>					
P [kW]	2	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,45
T [°C]	750	$\delta$	0,5	entsprechend in [kg/h]	0,14
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15				
<b>Gaszusammensetzung [Mittelwerte]</b>					
H2/CO	2,3	Feuchte	[Vol%] 44,47	Volumenstrom	[m³/h] 1,32
<b>trocken</b>			<b>feucht</b>		
	[Vol%]			[Vol%]	
N2	19,65		N2	10,91	
CO2	26,30		CO2	14,61	
CO	14,66		CO	8,14	
CH4	6,27		CH4	3,48	
H2	33,34		H2	18,51	
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>					
		[°C]		[kg/h]	[mbar]
Temp. WS Reaktor		788	Differendruck Messblende		12,87
			Dampfmassenstrom	0,31	
<b>Gravimetrische Analysen</b>					
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>		
	g/m³N			[Vol%]	
Teergehalt	*****		Feuchte	****	
<b>Bemerkung</b>					
um 04:36 Uhr Reaktorofen ausgefallen (Klemme abgeschmolzen)					Seite 1_



VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung						
Name:	Mair	Datum:	14.12.2009 - 15.12.2009			
Zeit:	20:10 - 09:47	Versuchsdauer [h]:	13,61			
File Name:	vm_005_15_12_09					
<b>Betriebspunkt</b>						
P [kW]	1,5	$\sigma$	5	entsprechend in [kg/h]		0,42
T [°C]	750	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]		0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]		0
N2 [kg/h]	0,15					
<b>Gaszusammensetzung [Mittelwerte]</b>						
H2/CO	4,3	Feuchte	[Vol%]	43,87	Volumenstrom	[m³/h] 1,068
<b>trocken</b>			<b>feucht</b>			
	[Vol%]			[Vol%]		
N2	23,61		N2	13,25		
CO2	22,31		CO2	12,52		
CO	9,34		CO	5,24		
CH4	5,23		CH4	2,93		
H2	39,88		H2	22,38		
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>						
		[°C]			[kg/h]	[mbar]
Temp. WS Reaktor		695	Differendruck Messblende			11,22
			Dampfmassenstrom	0,29		
<b>Gravimetrische Analysen</b>						
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>			
	g/m³N			[Vol%]		
Teergehalt	18,41		Feuchte	42,46		
<b>Bemerkung</b>						
um ca. 09:47 Zusatzheizung-Reaktor ausgefallen, Temp. nicht mehr zu halten						
Teermessung bei Temp. WS Reaktor 660°C						Seite 1_

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung					
Name:	Mair	Datum:	30.09.2009 - 01.10.2009		
Zeit:	14:40 - 16:10	Versuchsdauer [h]:	22,28		
File Name:	vm_007_30_09_09				
<b>Betriebspunkt</b>					
P [kW]	1	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,23
T [°C]	800	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1,5	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15				
<b>Gaszusammensetzung trocken [Mittelwerte]</b>					
H2/CO	3,1	Feuchte	[Vol%]	Volumenstrom	[m³/h]
			16,75		0,6935
<b>trocken</b>			<b>feucht</b>		
	[Vol%]			[Vol%]	
N2	22,21		N2	18,49	
CO2	20,38		CO2	16,97	
CO	12,49		CO	10,40	
CH4	6,03		CH4	5,02	
H2	39,09		H2	32,54	
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>					
		[°C]		[kg/h]	[mbar]
Temp. WS Reaktor		821	Differendruck Messblende		2,75
			Dampfmassenstrom	0,14	
<b>Gravimetrische Analysen</b>					
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>		
	g/m³N			[Vol%]	
Teergehalt	10,44		Feuchte	****	
<b>Bemerkung</b>					
Langzeitversuch; sehr stabil gelaufen					Seite 1_

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung					
Name:	Mair	Datum:	01.10.2009 - 02.10.2009		
Zeit:	16:50 - 13:10	Versuchsdauer [h]:	20,33		
File Name:	vm_008_02_10_09				
<b>Betriebspunkt</b>					
P [kW]	1	$\sigma$	6	entsprechend in [kg/h]	0,34
T [°C]	800	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1,5	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15				
<b>Gaszusammensetzung trocken [Mittelwerte]</b>					
H2/CO	3,1	Feuchte	[Vol%]	32,42	Volumenstrom [m³/h]
					0,85485
trocken			feucht		
	[Vol%]			[Vol%]	
N2	22,40		N2	15,14	
CO2	19,38		CO2	13,10	
CO	12,72		CO	8,59	
CH4	6,04		CH4	4,08	
H2	39,70		H2	26,83	
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>					
Temp. WS Reaktor		[°C]	818	Differendruck Messblende	[kg/h]
				Dampfmassenstrom	0,24
					7,58
<b>Gravimetrische Analysen</b>					
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>		
	g/m³N			[Vol%]	
Teergehalt	6,65		Feuchte	****	
<b>Bemerkung</b>					
Dampfzufuhr mit starken Schwankungen					Seite 1_

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung					
Name:	Mair	Datum:	05.10.2009 - 06.10.2009		
Zeit:	13:38 - 10:46	Versuchsdauer [h]:	21,14		
File Name:	vm_009_06_10_09				
<b>Betriebspunkt</b>					
P [kW]	1	$\sigma$	8	entsprechend in [kg/h]	0,45
T [°C]	800	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1,5	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15				
<b>Gaszusammensetzung trocken [Mittelwerte]</b>					
H2/CO	3,4	Feuchte	[Vol%] 35,72	Volumenstrom	[m³/h] 0,9807
<b>trocken</b>			<b>feucht</b>		
	[Vol%]			[Vol%]	
N2	20,34		N2	13,08	
CO2	22,04		CO2	14,17	
CO	11,69		CO	7,51	
CH4	5,88		CH4	3,78	
H2	40,33		H2	25,93	
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>					
		[°C]		[kg/h]	[mbar]
Temp. WS Reaktor		816	Differendruck Messblende		10,13
			Dampfmassenstrom	0,28	
<b>Gravimetrische Analysen</b>					
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>		
	g/m³N			[Vol%]	
Teergehalt	3,09		Feuchte	38,22	
<b>Bemerkung</b>					
					Seite 1_

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung					
Name:	Mair	Datum:	19.01.2010		
Zeit:	09:52 - 16:18	Versuchsdauer [h]:	6,43		
File Name:	vm_010_19_01_10				
<b>Betriebspunkt</b>					
P [kW]	1,5	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]	0,34
T [°C]	750	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15				
<b>Gaszusammensetzung [Mittelwerte]</b>					
H2/CO	3,7	Feuchte	[Vol%] 30,08	Volumenstrom	[m³/h] 0,950400
<b>trocken</b>			<b>feucht</b>		
	[Vol%]			[Vol%]	
N2	20,96		N2	14,66	
CO2	23,04		CO2	16,11	
CO	10,79		CO	7,54	
CH4	5,57		CH4	3,89	
H2	39,88		H2	27,88	
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>					
		[°C]		[kg/h]	[mbar]
Temp. WS Reaktor		798	Differendruck Messblende		7,17
			Dampfmassenstrom	0,24	
<b>Gravimetrische Analysen</b>					
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>		
	g/m³N			[Vol%]	
Teergehalt	14,64		Feuchte	35,03	
<b>Bemerkung</b>					
Mit diesem Betriebspunkt wurde am nächsten Tag Methanieret; siehe auch Methanierung 20.01.2010					Seite 1_

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung					
Name:	Mair	Datum:	13.10.2009 - 14.10.2009		
Zeit:	14:25 - 12:00	Versuchsdauer [h]:	21,60		
File Name:	vm_014_14_10_09				
<b>Betriebspunkt</b>					
P [kW]	1	$\sigma$	8	entsprechend in [kg/h]	0,45
T [°C]	800	$\delta$	0	entsprechend in [kg/h]	0,00
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]	0
N2 [kg/h]	0,15				
<b>Gaszusammensetzung [Mittelwerte]</b>					
H2/CO	3,7	Feuchte	[Vol%] 47,08	Volumenstrom	[m³/h] 0,9957
<b>trocken</b>			<b>feucht</b>		
	[Vol%]			[Vol%]	
N2	23,91		N2	13,23	
CO2	20,38		CO2	11,28	
CO	10,66		CO	5,89	
CH4	5,15		CH4	2,85	
H2	39,92		H2	22,09	
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>					
		[°C]		[kg/h]	[mbar]
Temp. WS Reaktor		778	Differendruck Messblende		13,31
			Dampfmassenstrom	0,32	
<b>Gravimetrische Analysen</b>					
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>		
	g/m³N			[Vol%]	
Teergehalt	7,45		Feuchte	32,81	
<b>Bemerkung</b>					
ohne Störung gelaufen					Seite 1_

VERSUCHSPROTOKOLL - allotherme WS Vergasung						
Name:	Mair	Datum:	19.11.2009			
Zeit:	18:00 - 24:00	Versuchsdauer [h]:	6			
File Name:	vm_021_19_11_09					
<b>Betriebspunkt</b>						
P [kW]	1	$\sigma$	4	entsprechend in [kg/h]		0,23
T [°C]	750	$\delta$	1	entsprechend in [kg/h]		0,14
p [bar]	1	$\lambda$	0	entsprechend in [kg/h]		0
N2 [kg/h]	0,15					
<b>Gaszusammensetzung [Mittelwerte]</b>						
H2/CO	4,15	Feuchte	[Vol%]	37,29		Volumenstrom [m <sup>3</sup> /h]
0,7916						
<b>trocken</b>			<b>feucht</b>			
	[Vol%]			[Vol%]		
N2	28,01		N2	17,48		
CO2	29,63		CO2	18,49		
CO	7,18		CO	4,48		
CH4	3,71		CH4	2,31		
H2	29,78		H2	18,58		
<b>Gemessene Parameter [Mittelwerte]</b>						
		[°C]			[kg/h]	[mbar]
Temp. WS Reaktor		702	Differendruck Messblende			3,31
			Dampfmassenstrom			
<b>Gravimetrische Analysen</b>						
<b>Teerprotokoll</b>			<b>Wassergehalt Produktgas</b>			
	g/m <sup>3</sup> N			[Vol%]		
Teergehalt	***		Feuchte	***		
<b>Bemerkung</b>						
Versuch lief noch länger						Seite 1_