

# AUSLEGUNG UND INBETRIEBNAHME EINER VERSUCHSANLAGE ZUR METHANISIERUNG VON SYNTHESEGAS AUS DER KOHLEVERGASUNG

von

Andrea JANICS

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung der  
Studienrichtung Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau, Energie- und Umwelttechnik an  
der Technischen Universität Graz über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer:

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Dipl.-Ing. Thomas Kienberger

Dipl.-Ing. Christoph Baumhagl

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

Deutsche Fassung:

### **EIDESSTATTLICHE 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.

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.

Graz, April 2010

.....  
(Andrea Janics)

## Kurzfassung

**Titel:** Auslegung und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Methanisierung von Synthesegas aus der Kohlevergasung

**Autor:** Andrea Janics

**Stichworte:** Methanisierung, Kohlevergasung, Entschwefelung, SNG, Aspen Plus®

Steigende Erdgaspreise, Verknappung von Ressourcen und Abhängigkeit von gasfördernden Ländern sind die Ursachen vieler Probleme und Konflikte zwischen erdgasimportierenden und -exportierenden Ländern. Eine mögliche Lösung könnte die Erzeugung von Substitute Natural Gas (kurz SNG) bieten. Dabei wird ein Synthesegas aus der thermochemischen Vergasung von Kohle oder Biomasse in Methan - dem Hauptanteil des natürlichen Erdgases - umgewandelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am Institut für Wärmetechnik ein Versuchsstand zur Methanisierung aufgebaut und in Betrieb genommen. Zu Beginn wurden die einzelnen Prozessschritte der SNG Herstellung in der Simulationssoftware Aspen Plus® modelliert. Die Simulation umfasste die allotherme Wasserdampfvergasung von Kohle, die Heißgasentschwefelung und die anschließende Methanisierung. Bei der Heißgasentschwefelung durchströmt das schwefelbeladene Gas ein Bett aus Metalloxiden, welche den Schwefel adsorbieren. In Aspen Plus® wurden dafür unterschiedliche Materialien wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  oder  $\text{CaCO}_3$  auf ihre Entschwefelungseigenschaften hin untersucht. In der Simulation konnte im Weiteren der Einfluss verschiedener Parameter wie Wasserdampfgehalt oder Temperatur auf die Methanisierung simuliert werden.

Nach Auslegung und Konstruktion der Entschwefelungs- und Methanisierungsstufen, konnte der Versuchsstand aufgebaut werden. Dieser umfasste einen mit Nickelkatalysator gefüllten Methanisierreaktor und eine Gasfackel zur Verbrennung der Produktgase. Darüber hinaus wurde eine entsprechende Messtechnik am Prüfstand angeschlossen, sowie eine Regel- und Steuerungseinheit installiert. Als Synthesegasquelle diente eine Gasregelstrecke, in der synthetische Gase zusammengemischt wurden. Die Zusammensetzung des Synthesegases basierte auf den Ergebnissen der Vergasersimulation.

Der Prüfstand konnte in Betrieb genommen werden und im Zuge dessen wurden erste Methanisierversuche durchgeführt. Die Resultate der Inbetriebnahmeversuche waren zufriedenstellend und wurden den Ergebnissen der Simulation gegenübergestellt.

## Abstract

Title: Design and implementing of a testing rig for the methanation of synthesis gas from coal gasification

Author: Andrea Janics

Keywords: methanation, coal gasification, desulfurization, SNG, Aspen Plus®

Rising natural gas prices, shortages of resources and the dependency of gas producing countries result in many problems and conflicts between natural gas importing and exporting countries. Therefore a possible solution could be the production of substitute natural gas, so called SNG. In that process a synthesis gas from the thermochemical gasification of coal or biomass is converted into methane - the main component of natural gas.

In this work, a test rig for methanation has been constructed and commissioned. First of all the complete SNG production was simulated within the software package Aspen Plus®. The simulation included the allotherme steam gasification of coal, the desulfurization as well as methanation. For the hot gas desulfurization the gas is passed over a bed of material that adsorbs the sulfur. For that, the desulfurization behaviour of different materials such as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  and  $\text{CaCO}_3$  were examined in Aspen Plus®. Furthermore, the influences of various parameters on the methanation, such as steam content or the temperature range were simulated. Next, the two process stages desulfurization and methanation were designed and constructed. The next step was the construction of the test rig. In addition to the methanation reactor, control systems and measurement equipment, a gas flare for combustion of product gases were installed in the laboratory. The reactor was filled with nickel catalyst and operated at ambient pressure between 260°C and 500°C. The entering gas composition based on the results of the gasifier simulation and was mixed of synthetic gas. In order to examine the reactor's performance, first satisfactory tests were conducted. The final results were compared to the simulation outcomes and interpreted.

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir während meines Studiums und vor allem während meiner Diplomarbeit unterstützend zur Seite gestanden sind.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl bedanken, der mir das Arbeiten am Institut für Wärmetechnik ermöglicht hat. Ein besonderer Dank gilt auch meinen Diplomarbeitbetreuern Dipl.-Ing. Thomas Kienberger und Dipl.-Ing Christoph Baumhakl. Vielen Dank für die Betreuung und die vielen fachlichen Ratschläge und Diskussionen!

Im Besonderen möchte ich auch meiner Familie für ihre Unterstützung danken. Danke!

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Konzept .....	4
2.1.	Aufgabenstellung.....	4
2.2.	Vorgehensweise .....	5
2.3.	Prozessschema .....	6
3	Grundlagen.....	8
3.1.	Kohle.....	8
3.2.	Kohlevergasung .....	10
3.3.	Heißgasentschwefelung .....	16
3.4.	Katalytische Methanisierung.....	18
3.4.1.	Thermodynamische und reaktionstechnische Betrachtung .....	19
3.4.2.	Stand der Technik.....	26
3.4.3.	Katalysator – Katalysatordeaktivierung .....	29
4	Simulation .....	36
4.1.	Vergasung .....	36
4.2.	Entschwefelung .....	43
4.3.	Methanisierung .....	47
4.4.	Gesamtprozess .....	50
5	Auslegung und Design.....	53
5.1.	Auslegung .....	53
5.1.1.	Reaktoren .....	53
5.1.2.	Begleitheizung.....	59
5.2.	Gesamtkonzept.....	60
6	Inbetriebnahme der Versuchsanlage.....	63
6.1.	Versuchsaufbau .....	63
6.2.	Versuchsdurchführung und Auswertung .....	66
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	71
	Literaturverzeichnis.....	73
	Anhang .....	76

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema SNG Erzeugung .....	1
Abbildung 2: Great Plains Synfuel Plant, Dakota Gas [3] .....	2
Abbildung 4: Temperaturprofile in Methanisierreaktoren [4].....	7
Abbildung 5: Klassifikation der Kohle [9] .....	10
Abbildung 6: autotherme Vergasung [6].....	12
Abbildung 7: Beispiele - autotherme Vergasung [11] .....	13
Abbildung 8: allotherme Vergasung [6] .....	13
Abbildung 9: Heatpipe-Reformer [17].....	14
Abbildung 10: Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtszusammensetzung, $p=1\text{bar}_{\text{abs}}$ [16] .....	22
Abbildung 11: Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtszusammensetzung, $T=350^{\circ}\text{C}$ [16].....	23
Abbildung 12: Einfluss des $\text{H}_2/\text{CO}$ Verhältnisses auf die Gaszusammensetzung, $p=1\text{ bar}_{\text{abs}}$ [28] .....	24
Abbildung 13: Lurgi Prozess [2] .....	26
Abbildung 14: TREMP Prozess [2] .....	27
Abbildung 15: Comflux Prozess [2].....	28
Abbildung 16: C-H-O Dreiecksdiagramm.....	32
Abbildung 17: Mechanismen der Kohlenstoffablagerung nach [29] .....	33
Abbildung 18: Simulationsmodell - Vergaser .....	37
Abbildung 19: Parameter des DMT Prozesses [15] .....	38
Abbildung 20: Verläufe der simulierten Vergasergaszusammensetzung .....	41
Abbildung 21: $\text{H}_2/\text{CO}$ Verhältnis in Abhängigkeit von Sigma .....	41
Abbildung 22: Dreiecksdiagramm mit Vergasergaszusammensetzung .....	42
Abbildung 23: Simulationsmodell – Entschwefelung.....	43
Abbildung 24: Vergleich der Entschwefelungsvarianten .....	47
Abbildung 25: Simulationsmodell – Methanisierung .....	48
Abbildung 26: Temperaturabhängigkeit der SNG Gaszusammensetzung .....	48
Abbildung 27: Verläufe der simulierten SNG-Zusammensetzung, trocken .....	49
Abbildung 28: Verhältnis der Molaren Zusammensetzung.....	50
Abbildung 29: Simulationsmodell - Gesamtprozess.....	52
Abbildung 30: Entschwefelungsreaktor .....	54
Abbildung 31: Methanisierreaktor .....	55
Abbildung 32: 3D Modell des zweiten Methanisierreaktors [4] .....	55
Abbildung 33: 3D Modell – Prüfstand .....	61
Abbildung 34: R&I Schema - Gesamtprozess .....	62
Abbildung 35: Foto des gesamten Versuchsaufbaus .....	63
Abbildung 36: Foto - Methanisierreaktor.....	64
Abbildung 37: R&I Schema des aufgebauten Versuchstandes .....	64
Abbildung 38: Schüttungshöhe .....	66

Abbildung 39: Temperaturprofil ..... 68  
Abbildung 40: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Austrittstemperatur – Messung ..... 69  
Abbildung 41: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Austrittstemperatur – Simulation..... 70

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung einiger Kohlearten [8].....	9
Tabelle 2: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung [40] .....	30
Tabelle 3: Simulationsparameter – DMT Vergasung.....	39
Tabelle 4: schwefelfreie Kohle .....	39
Tabelle 5: Kohleanalyse.....	39
Tabelle 6: Simulationsbedingungen – Heatpipe-Reformer Vergaser.....	40
Tabelle 7: Gaszusammensetzung nach Vergaser .....	42
Tabelle 8: Entschwefelung - Parameter und Ergebnisse .....	46
Tabelle 9: Gaszusammensetzung nach der Methanisierung.....	48
Tabelle 10: Berechnungsdaten.....	57
Tabelle 11: Ergebnisse.....	57
Tabelle 12: Abmessungen und Auslegungsdaten der Rohrreaktoren .....	58
Tabelle 13: Abmessungen - Methanisierreaktor .....	58
Tabelle 14: Berechnungsdaten der Überschlagsrechnung der Begleitheizungen .....	60
Tabelle 15: Messbereiche des Gasanalysators.....	65
Tabelle 16: Versuchsparameter .....	67
Tabelle 17: eingestellte Gaszusammensetzung .....	67
Tabelle 18: Gaszusammensetzung am Austritt .....	67

# 1

## Einleitung

Der Großteil des Weltprimärenergiebedarfs wird durch Erdöl, Erdgas und Kohle gedeckt. Die Folgen der jahrzehntelangen Nutzung von fossilen Energieträgern, stellen die Menschheit nun vor eine Reihe von Problemen. Neben ökologischen Auswirkungen wie der globalen Erwärmung aufgrund von CO<sub>2</sub> Emissionen oder der Umweltbelastung durch Schadstoffe, treten vermehrt auch wirtschaftliche und politische Fragestellungen auf. Die Tatsache, dass Erdgas- und Erdölvorkommen weltweit ungleich verteilt sind und die Vorräte immer knapper werden, kommt es zu steigenden Preisen und Konfliktsituationen zwischen energieträgerimportierenden und -exportierenden Ländern. Da sich gerade Erdgas auf einige wenige Lagerstätten beschränkt, kommt es hier zu einer außerordentlich starken Abhängigkeit von gasfördernden Ländern. Dieses Problem wurde in den Gaskrisen in den Jahren 2007 und 2008 verdeutlicht. Zusätzlich dazu weisen Erdöl und Erdgas eine endliche Reichweite auf. Deren Reserven reichen laut dem BP Statistical Review of World Energy 2009 bei gleichbleibendem Verbrauch für nur weitere 42 bis 60 Jahre. Der Preis für Erdgas hat sich folglich in der Europäischen Union zwischen 2001 und 2008 verdreifacht. Die Nachfrage nach Alternativen wird daher immer stärker und der Wunsch nach nachhaltigen Lösungen wächst. Das Bestreben, Ersatz für den Energieträger Erdgas zu finden, löste bereits in der Vergangenheit eine Reihe an Forschungs- und Entwicklungsarbeiten aus. Eine Möglichkeit ist die Erzeugung von synthetischem Methan – auch SNG (Substitute Natural Gas) genannt. In Abbildung 1 ist ein allgemeines Schema einer Prozesskette zur SNG Erzeugung dargestellt.

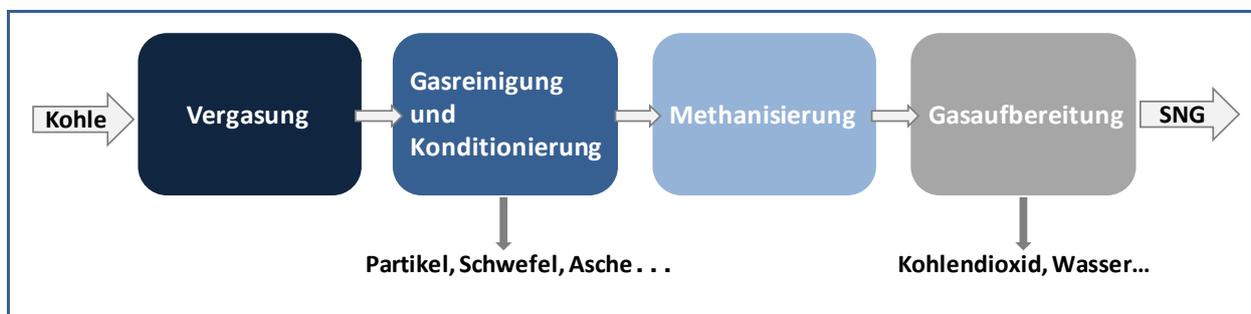


Abbildung 1: Schema SNG Erzeugung

Bei der SNG Produktion wird ein Synthesegas, beispielsweise aus der Kohlevergasung oder der Vergasung von Biomasse, gereinigt und anschließend in Methan umgewandelt. Schaltet

man eine entsprechende Gasaufbereitung nach, kann das erzeugte Gas über das Erdgasnetz verteilt werden und so unabhängig vom Herstellungsort beliebig eingesetzt werden.

Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts gab es erste Bemühungen und Versuche, aus Kohle Methan zu gewinnen. Der Prozess geriet allerdings in Vergessenheit und erst durch den Anstieg des Erdgasverbrauchs und schlussendlich die Energiekrise in den 1970er Jahren, wurde man wieder auf die SNG-Erzeugung aufmerksam. Viele Entwicklungen und Verfahren zur Vergasung und Methanisierung von Kohle kommen aus dieser Zeit. Man errichtete Demonstrations- und Pilotanlagen, aber der kommerzielle Durchbruch blieb aus. Eine Ausnahme ist die Great Plains Synfuels Plant in North Dakota, USA (siehe Abbildung 2). In dieser Anlage wurde von der Kohlevergasung bis hin zur Einspeisung in das Erdgasnetz die gesamte Prozesskette realisiert. Im Jahr 1984 speiste man das erste synthetisch produzierte Erdgas ins Netz und erzeugt seither täglich 4,8 Mio. m<sup>3</sup> SNG. [2]

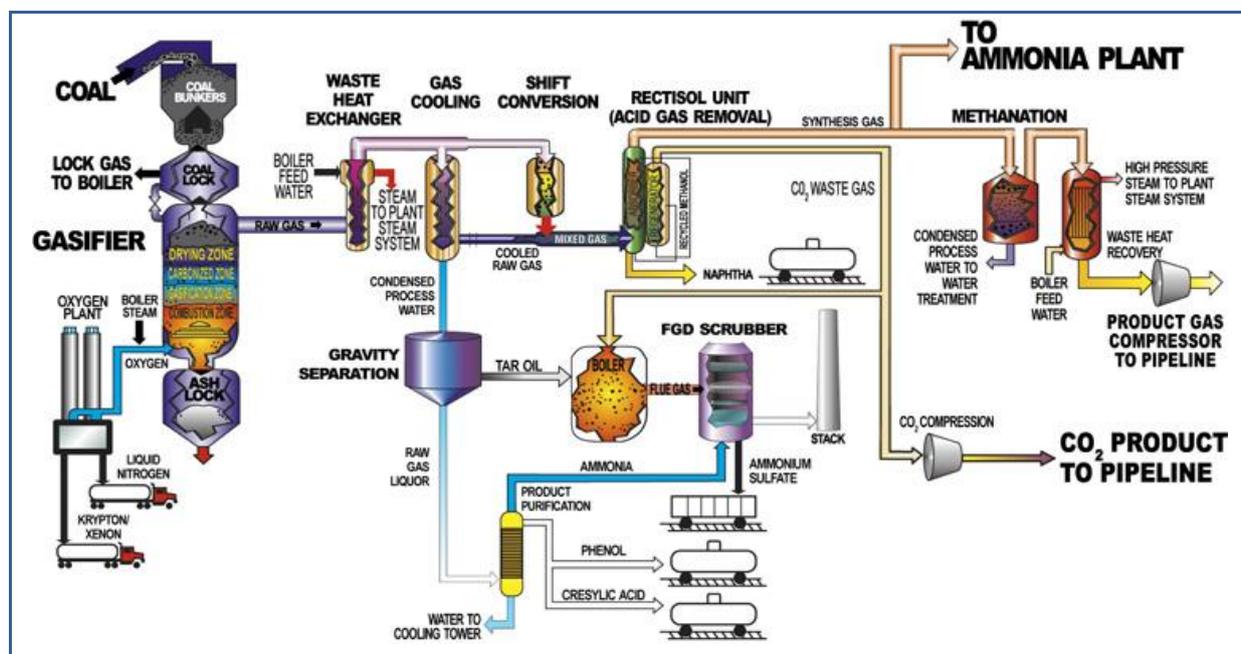


Abbildung 2: Great Plains Synfuel Plant, Dakota Gas [3]

Seit einigen Jahren steigt das Interesse an der SNG Erzeugung wieder. Aufgrund ökologischer Überlegungen und politischer Maßnahmen wie dem CO<sub>2</sub> Handel, möchte man außerdem den Ausstoß von CO<sub>2</sub> während der SNG-Herstellung vermeiden. Eine Möglichkeit ist die Kohlendioxid Sequestrierung, auch „Carbon Capture and Storage“ Technologie (kurz CCS) genannt. Dabei wird das CO<sub>2</sub> aus dem Prozess abgetrennt und unterirdisch gelagert. Eine Kombination dieser zwei Technologien, SNG Herstellung und CCS, stellt besonders für Kohle eine saubere Zukunftsalternative dar.

Ein weiterer großer Vorteil ist, dass eine neue Technologie mit alt bewährten Strukturen wie dem existierenden Erdgasnetz oder bestehenden Endabnehmern (z.B. Gasmotoren und GuD-Kraftwerken) ohne größere Probleme genutzt werden können. [2]

Aus diesen Gründen hat das Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz das EU-Projekt „CO<sub>2</sub>freeSNG“ initiiert. Im Rahmen dieses Projekts soll mittels allothermer Kohlevergasung ein Synthesegas produziert und anschließend in Methan umgewandelt werden. Das dabei entstehende CO<sub>2</sub> soll aus dem Produktgas abgetrennt werden.

# 2

## Konzept

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde für das Projekt „CO<sub>2</sub>freeSNG“ ein Versuchsstand aufgebaut. Die Aufgabenstellung und ein kurzer Überblick über die Vorgehensweise werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

### 2.1. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, eine Versuchsanlage zur Methanisierung auszulegen und in Betrieb zu nehmen. Die Anlage wird mit einem aus Flaschengasen vorgemischtem Synthesegas gespeist, welches auf der Gaszusammensetzung eines Produktgases aus der Kohlevergasung basiert. Neben der Auslegung, der Konstruktion und der Inbetriebnahme des Versuchsaufbaus soll ein vereinfachtes thermodynamisches Modell mit Hilfe der Simulationssoftware Aspen Plus® erstellt werden. Besondere Beachtung gilt dabei der Reinigung des Gases von auftretenden Schwefelkomponenten nach der Kohlevergasung.

Aus dem EU-Projekt ergeben sich für diese Arbeit mehrere Punkte, die berücksichtigt werden müssen. Erstens ist für die Vergasung der Kohle ein allothermer Vergasungsprozess vorgesehen. Der Heatpipe-Reformer, ein Vergaser zur Wasserdampfvergasung von Biomasse, wird für Kohle adaptiert und im Rahmen des Projekts getestet. Zweitens soll eine Heißgasentschwefelung anstelle der üblichen Nasswäscheverfahren verwendet werden. Da sich das Projekt mit der SNG Erzeugung für Kleinanlagen beschäftigt, ist eine anlagentechnisch aufwändige Entschwefelung bei tiefen Temperaturen aus wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll. Drittens sollen die Versuche der Entschwefelung und der Methanisierung sowohl mit synthetischem als auch mit realem Synthesegas durchgeführt werden.

## 2.2. Vorgehensweise

Unter Berücksichtigung der festgelegten Aufgabenstellung und der Projektvorgaben wurde die Diplomarbeit in mehrere Teilaufgaben aufgegliedert. Im Laufe des Arbeitsfortschritts ist es immer wieder zu Iterationsschleifen gekommen, wodurch sich Zwischenergebnisse und Modelle verändert und verbessert haben. Die schriftliche Dokumentation der Arbeit stützt sich auf den chronologischen Ablauf. Die einzelnen Teilschritte der Diplomarbeit werden hier kurz zusammengefasst:

- Literaturstudie

Im Zuge der Literaturrecherche werden die Grundlagen und der Stand der Technik in den Bereichen Kohlevergasung, Heißgasentschwefelung und Methanisierung erarbeitet.

- Thermodynamische Simulation

Für die Simulation wird Aspen Plus® verwendet, in welcher der Vergasungsprozess, die anschließender Entschwefelung und die Methanisierung modelliert werden. Es sind vereinfachte Modelle, die die realen Vorgänge nicht exakt abbilden, aber erste Abschätzungen über die Gaszusammensetzungen liefern können. Weiters kann man hier unterschiedliche Parameter variieren und Sensitivitätsanalysen durchführen.

- Auslegung und Konstruktion des Versuchsstandes

Der nächste Schritt ist die Auslegung. Mit Hilfe einiger Randbedingungen wie Massenstrom, Space Velocity, L/D-Verhältnis etc. erhält man Geometrieansätze, die in das Reaktordesign einfließen. Für die Dimensionierung der Begleitheizungen, die notwendig sind, um den Versuchsstand auf Betriebstemperatur zu bringen, werden die Heizleistungen in einer groben Berechnung abgeschätzt. Der gesamte Prozess wird zusätzlich in einem R&I Anlagenschema und in einer 3D Zeichnung dargestellt.

- Versuchsaufbau

Der nächste Arbeitsschritt ist die Beschaffung der erforderlichen Bauteile und Materialien sowie die Implementierung der Steuer- und Regelungseinrichtung. Der Versuchsstand kann danach im Labor des Instituts für Wärmetechnik aufgebaut werden.

- Inbetriebnahme

Bei der Inbetriebnahme wird der Versuchstand in Betriebszustand gebracht. Erste Methanisierungsversuche werden gefahren. Als Abschluss dieser Teilaufgabe werden die Ergebnisse ausgewertet und interpretiert.

### 2.3. Prozessschema

Die Umwandlung von Kohle zu Methan bedarf, wie bereits in Abbildung 1 gezeigt, mehrerer Schritte. Die erste wichtige Komponente des Umwandlungsprozesses ist der Vergaser. Im vorliegenden Fall der allothermen Vergasung wird die Kohle zusammen mit Wasserdampf unter Einbringung von Wärme in einer Wirbelschicht vergast. Es entsteht ein Produktgas, das hauptsächlich aus  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  und einem kleinen Anteil  $CH_4$  besteht. Der zweite wichtige Schritt ist die Methanisierung. In der Methansynthese reagiert ein Teil der Gase weiter zu Methan. Damit diese Reaktionen ablaufen können, benötigt man einen Katalysator. Um eine Zerstörung des Katalysators zu vermeiden, müssen Verunreinigungen wie beispielsweise Staub oder Schwefelverbindungen zuvor entfernt werden. Daher muss zwischen Vergasung und Methanisierung eine Gasreinigung vorgesehen werden. Der Schwefel tritt bei der allothermen Kohlevergasung hauptsächlich in Form von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) auf. Das  $H_2S$  soll bei einem Temperaturniveau über dem der Methanisierung entfernt werden, weshalb eine Heißgasentschwefelung bei Temperaturen größer  $300^\circ C$  eingesetzt werden soll. Um die notwendige Gasreinheit zu erreichen, können mehrere Entschwefelungsstufen notwendig sein. Sowohl die Entschwefelungs- als auch die Methanisierreaktoren werden als Festbettreaktoren ausgeführt. Bei der Entschwefelung durchströmt das heiße Gas ein Bett aus Metalloxiden, die den Schwefel adsorbieren. Bei der Methanisierung bildet ein nickelbasierender Katalysator das Reaktorbett. In Abbildung 3 ist das Schema des geplanten Gesamtprozesses dargestellt.

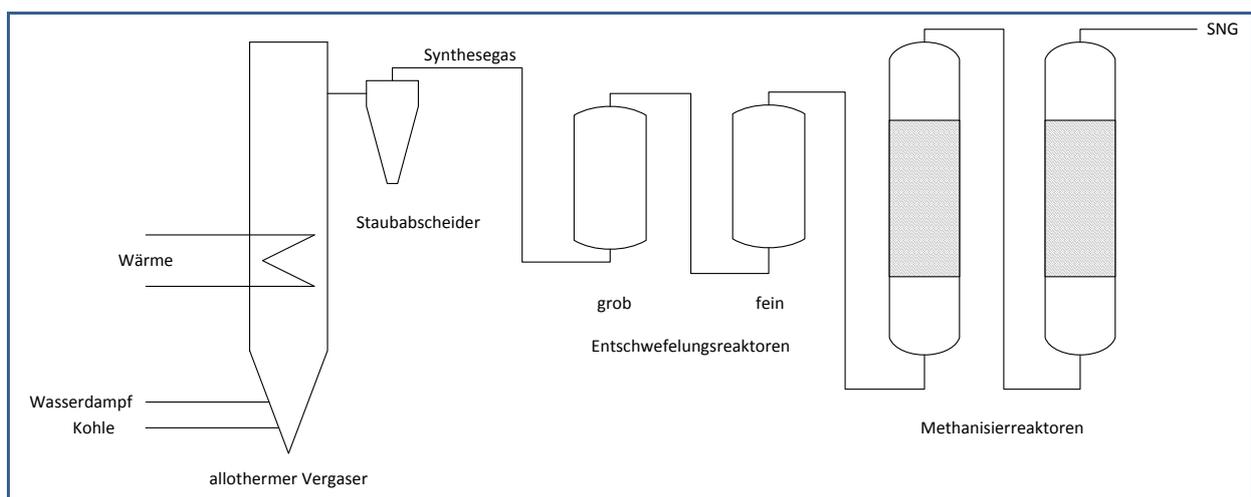


Abbildung 3: Prozessschema

Die chemischen Abläufe in der Methanisierungsstufe sind stark exotherm, d.h. Reaktionswärme wird freigesetzt. Da die Austrittsgaszusammensetzung auch von der Temperatur beeinflusst wird, kann der Methangewinn durch richtige Temperaturführung positiv beeinflusst werden. Einen tieferen Einblick findet man in Kapitel 3.4.1.

In Abbildung 4 sind die axialen Temperaturverläufe einiger Reaktorkonzepte dargestellt. Aufgrund dieser Überlegungen soll die Methanisierung in zwei Stufen aufgeteilt werden. Der erste Methanisierreaktor sollte annähernd adiabat ausgeführt sein und der zweite Reaktor sollte bei möglichst konstanter Temperatur betrieben werden (isotherm). Im Vergleich zu einer einstufigen Methanisierung hofft man, die Methanausbeute zu erhöhen.

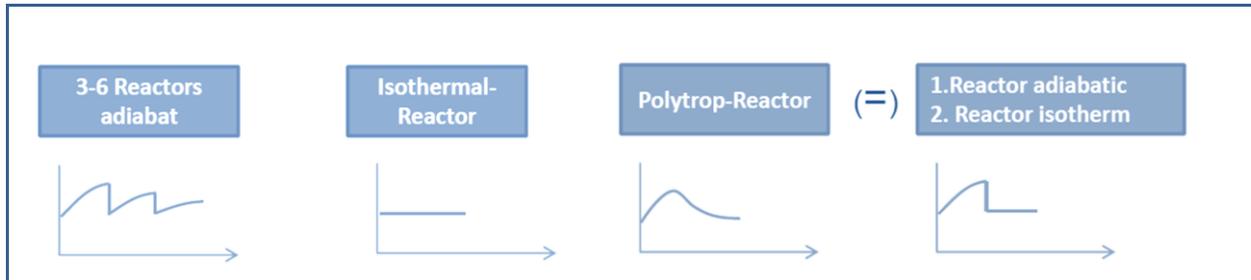


Abbildung 4: Temperaturprofile in Methanisierreaktoren [4]

Aufgrund des Projektfortschritts des „CO<sub>2</sub>freeSNG“ Projekts wurde vorerst nur ein Teil der Anlage realisiert. Im ersten Schritt sollte lediglich die Methanisierung aufgebaut werden, die mit synthetischem Flaschengas gespeist wird. In späteren Phasen des Projekts sollen auch der zweite Methanisierreaktor und die Entschwefelung aufgebaut werden.

# 3

## Grundlagen

In Kapitel 3 wird nun ein kurzer Überblick über die Grundlagen bzw. den Stand der Technik gegeben. Die für diese Arbeit relevanten Bereiche der SNG Herstellung werden erläutert. Beginnend mit Kohle und Kohlevergasung wird auch die Heißgasentschwefelung erklärt. Das Hauptaugenmerk liegt aber auf der Erklärung der Methanisierung. Im Zuge dessen wird auch auf die wichtigsten thermodynamischen und reaktionstechnischen Grundlagen eingegangen.

### 3.1. Kohle

Kohle ist ein natürliches Sedimentgestein, das sich binnen Millionen von Jahren bildet. Bei der Entstehung werden abgestorbene Pflanzenreste unter Sauerstoffabschluss, Druck und Wärme durch den sogenannten Inkohlungsprozess in Kohle umgewandelt. Daher besteht Kohle aus einer organische Brennstoffsubstanz, Mineralstoffen und Wasser. Je nach Fortschritt der Inkohlung, der Materialzusammensetzung und der Umgebungsbedingungen entstehen verschiedene Kohlearten, die unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Im Allgemeinen können feste Brennstoffe über die Elementaranalyse oder die Immediatanalyse charakterisiert werden.

*„Bei der Elementaranalyse werden die Massenanteile in der untersuchten Substanz ohne Rücksicht auf vorhandene chemische Bindungen (z.B. zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff) ausgewiesen.“* [5] Bei der Kohle sind die Hauptelementarbestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Asche und Wasser. Je länger der Umwandlungsprozess dauert, desto größer ist der Kohlenstoffanteil. [6] Da es sich um einen natürlich entstandenen Rohstoff handelt, sind auch Spuren anderer Stoffe, wie beispielsweise Stickstoff-, Aluminium-, Silizium-, Kalzium-, Magnesium- oder Eisenverbindungen enthalten. Bei der Immediatanalyse wird der Brennstoff in fixen Kohlenstoff, flüchtige Bestandteile, Asche und Wasser aufgeteilt. [5] Die flüchtigen Bestandteile sind eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Kohle. Das sind jene Stoffe, die aus der organischen Brennstoffsubstanz bei einer Erwärmung der Kohle abgegeben werden. Den Rest bilden die organische Asche und der feste, brennbare Teil der Kohle. [7]

In Tabelle 1 sind unterschiedliche Kohlearten in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung aufgelistet:

Tabelle 1: Zusammensetzung einiger Kohlearten [8]

	Flüchtige Bestandteile in %	C Kohlenstoff in %	H Wasserstoff in %	O Sauerstoff in %	S Schwefel in %	Heizwert in kJ/kg
Torf (trocken)	65-70	55-60	Ca. 6,0	Ca. 35	~1	<29 310
Braunkohle	45-65	60-75	6,0-5,8	34-17	0,5-3	<28 470
Flammkohle	40-45	75-82	6,0-5,8	>9,8	~1	<32 870
Gasflammkohle	35-40	82-85	5,8-5,6	9,8-7,3	~1	<33 910
Gaskohle	28-35	85-87,5	5,6-5,0	7,3-4,5	~1	<34 960
Fettkohle	19-28	87,5-89,5	5,0-4,5	4,5-3,2	~1	<35 380
Esskohle	14-19	89,5-90,5	4,5-4,0	3,2-2,8	~1	35 380
Magerkohle	10-14	90,5-91,5	4,0-3,75	2,8-3,5	~1	<35 380
Anthrazit	7-12	>91,5	<3,75	<2,5	~1	<35 300

Flammkohle, Gasflammkohle, Gaskohle, Fettkohle, Esskohle und Magerkohle werden oft auch unter dem Begriff Steinkohle zusammengefasst. Bei Braunkohle unterscheidet man noch zwischen Weichbraunkohle, Mattbraunkohle und Glanzbraunkohle. Diese Unterteilungen sind hauptsächlich im deutschen Sprachraum gebräuchlich. Im US-amerikanischen Raum wird eine etwas andere Aufgliederung verwendet. Eine Übersicht über die Internationale Klassifikation der Kohle zeigt Abbildung 5.

Kohlearten			Wasser- gehalt (%)	Energie- gehalt af* (kJ/kg)	flüchtige Anteile waf** (%)	
UN-ECE	USA (ASTM)	Deutschland (DIN)				
Peat	Peat	Torf				
Ortho-Lignite	Lignite	WEICHBRAUNKOHLE		75	6,700	
Meta-Lignite		Mattbraunkohle	Steinkohle HARTKOHLE	35	16,500	
Subbitum. Coal	Sub-bituminous Coal	Glanzbraunkohle		25	19,000	
Bituminous Coal		High Volatile Bituminous Coal		Flammkohle	10	25,000
	Gasflammkohle					40
	Gaskohle					35
	Medium Vol. Bitumin. Coal	Fettkohle		Kokskohle 36,000		28
		Eßkohle				19
	Low Vol. Bitumin. Coal	Magerkohle				14
Anthracite	Semi-Anthracite					
	Anthracite	Anthrazit		3	36,000	10

af \* = aschefrei waf \*\* = wasser- und aschefreie Substanz

Abbildung 5: Klassifikation der Kohle [9]

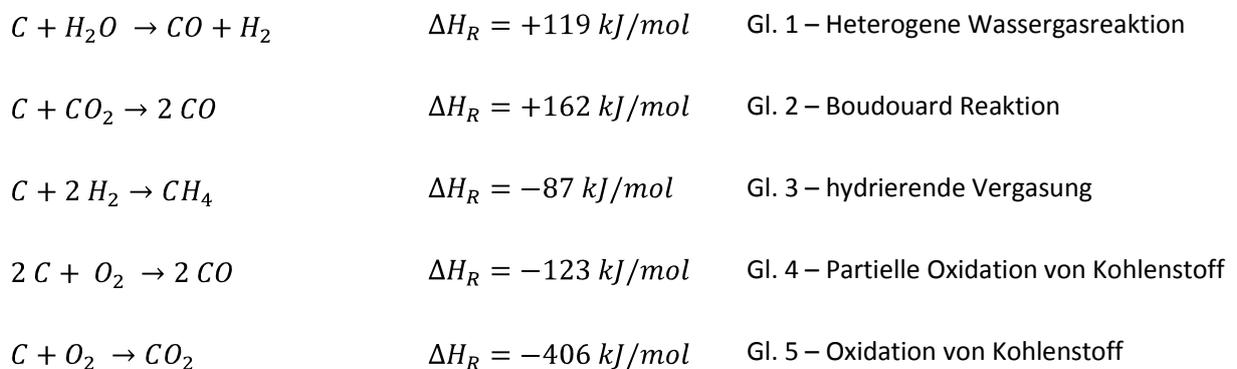
In der Europäischen Union lag der Verbrauch im Jahr 2008 bei 301,2 Mtoe Kohle, wobei 171,5 Mtoe innerhalb der EU abgebaut wurden. Der führende europäische Kohleproduzent ist Polen mit 60,5 Mtoe, wobei ca. 70% des Kohleexports Steinkohle darstellt. Der zweitgrößte europäische Kohleproduzent ist Deutschland mit 47,7 Mtoe, wobei der Schwerpunkt der Kohleförderung bei Braunkohle liegt. Im Vergleich zu Erdgas reichen die vorhandenen Kohlereserven bei gleichem Verbrauch um vielfaches länger. Allein die Vorräte in Europa und in Eurasien reichen für 218 Jahre. [1]

### 3.2. Kohlevergasung

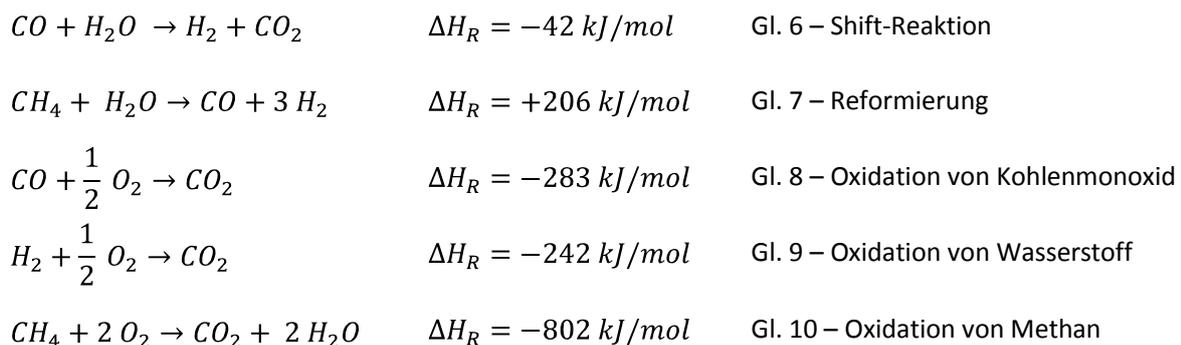
Eine Möglichkeit, Kohle als Energieträger zu nutzen, ist die thermochemische Vergasung. Dabei wird Kohle bei einer Temperatur zwischen 700°C [10] und 1800°C [6] zusammen mit einem oder mehreren Vergasungsmedien in Gas und Asche bzw. Restkoks umgewandelt. Der Begriff Vergasung umschreibt einerseits den Gesamtprozess und andererseits einen Teilschritt davon. Die drei Teilschritte der Vergasung sind: die Trocknung, die Pyrolyse und die Vergasung.

Das dabei entstehende Produktgas kann entweder direkt als Brennstoff verwendet oder in weiteren Schritten verarbeitet werden. Es kann beispielsweise als Grundlage zur SNG Herstellung eingesetzt werden. Die Gaszusammensetzung nach dem Vergaser ist abhängig vom Vergasungsprozess, dem Vergasungsmedium und der Kohle. Je nachdem, welche Bedingungen vorliegen, laufen im Vergaser verschiedene Reaktionen ab, deren Zusammenspiel maßgeblich für die Gaszusammensetzung verantwortlich ist. Die heterogenen Reaktionen beschreiben den Übergang des festen Kohlenstoffs in die Gasphase, wobei die gebildeten Gase wiederum über die homogenen Reaktionen weiter reagieren. Die Zusammensetzung der Produkte ergibt dann das Synthesegas am Austritt. Für die Vergasung sind folgende Reaktionen von Bedeutung: [6]

Heterogene Reaktionen: Gas/Feststoff [10]



Homogene Reaktionen: Gas/Gas [10]



Die Gleichungen Gl. 1, Gl. 2 und Gl. 7 beschreiben stark endotherme Reaktionen, d.h. sie benötigen eine Wärmezufuhr von außen, um ablaufen zu können. Die übrigen Reaktionen sind exotherm, d.h. bei Ablauf der Reaktion wird Wärme freigesetzt. Kombiniert man alle Gleichungen miteinander, können sie zusammengefasst werden, sodass die Vergasung formal durch nur vier bestimmende Gleichungen beschrieben werden kann: Die Shift Reaktion, die Reformierung, die Boudouard Reaktion und die Oxidation von Kohlenmonoxid.[10]

Aufgrund des Sachverhalts, dass für die exothermen Reaktionen keine Wärme bereitgestellt werden muss, ergeben sich für die Vergasung zwei Grundsysteme. Man unterscheidet zwischen:

- Autothermer Vergasung
- Allothermer Vergasung

Je nach Temperatur, Druck, Vergaserbauart wie z.B. Festbett- oder Wirbelschichtvergaser, Vergasungsmedium, Wärmeeintragssystem usw. haben sich daraus im Laufe der Zeit viele verschiedene Vergasertypen entwickelt. [6],[10]

Bei der *autothermen Vergasung* (siehe Abbildung 6) werden beispielsweise die Vergasungsmedien Sauerstoff, Luft und Wasserdampf verwendet. Aufgrund der Reaktionsabläufe im Vergaser ist keine Wärmezufuhr von außen notwendig. Die exothermen Reaktionen stellen die Wärme für die endothermen Reaktionen zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der oben genannten Gleichungen erhält man ein Produktgas, das hauptsächlich aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan besteht. [6]

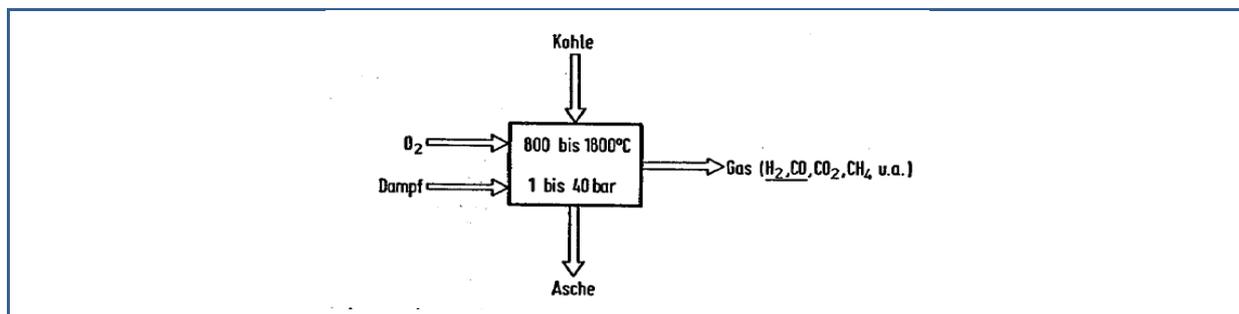


Abbildung 6: autotherme Vergasung [6]

In der Regel werden in der Kohlevergasung autotherme Prozesse eingesetzt. Vertreter dieses Verfahrens sind beispielsweise: Winkler Prozess, Lurgi Prozess und Koppers Totzek Prozess. (siehe Abbildung 7)

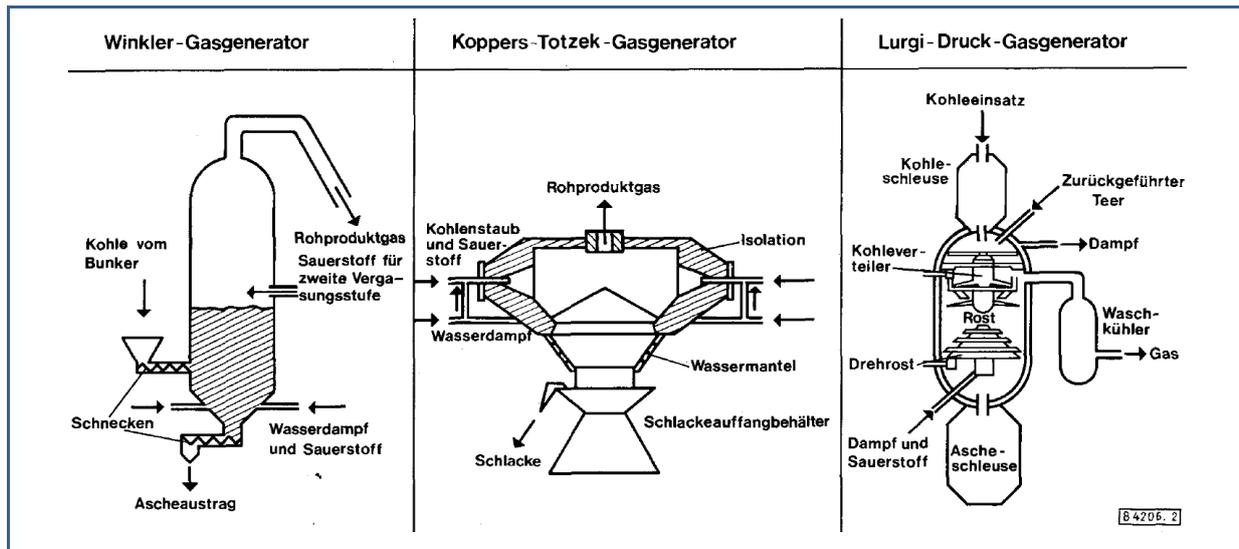


Abbildung 7: Beispiele - autotherme Vergasung [11]

Ein großer Nachteil bei Verwendung von Sauerstoff als Vergasungsmedium ist, dass dieser erst mittels einer aufwändigen Luftzerlegungsanlage gewonnen werden muss.

Nimmt man als Vergasungsmedium Luft statt Sauerstoff, ist der Heizwert wesentlich geringer. Der hohe Stickstoffanteil verdünnt das Produktgas so sehr, dass das Gas nur mehr als Brennstoff verbrannt und zum Beispiel für Heizzwecke eingesetzt werden kann. [6]

Im Gegensatz zur autothermen Vergasung muss bei der *allothermen Vergasung* (siehe Abbildung 8) die erforderliche Reaktionswärme von außen bereitgestellt werden. Als Vergasungsmedium verwendet man Wasserdampf [6] oder Kohlendioxid [12]. Bei der Wasserdampfvergasung erhält man ein wasserstoffreiches Synthesegas mit hohem Heizwert.

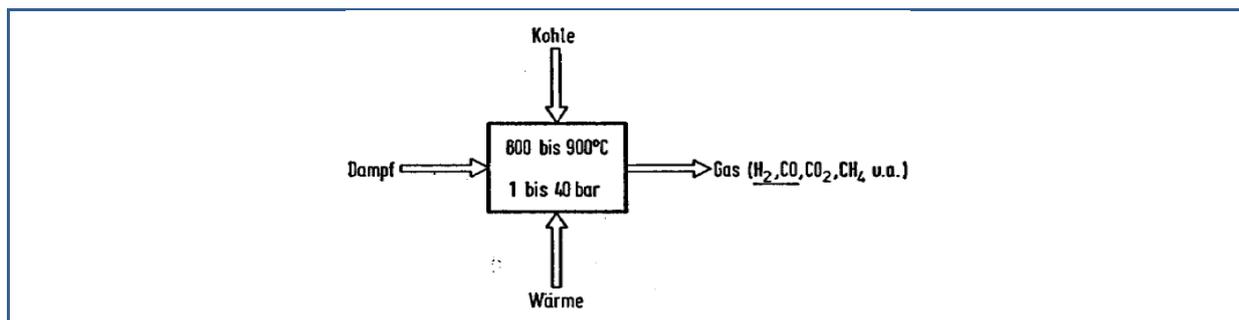


Abbildung 8: allotherme Vergasung [6]

Weitere Vorteile des Verfahrens sind, dass keine aufwändige Luftzerlegungsanlage benötigt und der gesamte Kohlenstoffanteil vergast werden, da keine Verbrennung von Kohlenstoff (Gl. 4 und Gl. 5) für die Wärmebereitstellung notwendig ist. [10]

Das größte Problem der allothermen Vergasung ist die technische Realisierung der Wärmeeinbringung. Es gibt im Wesentlichen zwei Konzepte für die Wärmezufuhr in den

Vergaser: Entweder wird die Wärme durch den Austausch von heißem Inertmaterial zugeführt oder über eine indirekte Beheizung mittels Heizflächen eingebracht. [10]

Trotz vieler Vorteile hat sich die allotherme Vergasung von Kohle bis heute nicht etabliert und findet keinen Einsatz in kommerziellen Anlagen. Vertreter der allothermen Vergasung von Kohle (Versuchsanlagen) sind z.B. MBG Verfahren [13], PNP Wasserdampfvergasung [14] oder DMT Verfahren [15].

Von besonderem Interesse war die allotherme Vergasung in den 1970er/80er Jahren, als man Versuchsanlagen errichtete, bei denen die Wärme durch nukleare Prozesswärme bereitgestellt wurde.

Im Gegensatz zur Vergasung von Kohle werden allotherme Vergasungsprozesse für Biomasse vermehrt eingesetzt. Beispiele dafür sind das FICFB Verfahren, der Heatpipe-Reformer (der Agnion Technologies GmbH) und der „Blaue Turm“ – auch als Verfahren mit „gestufter Reformierung“ bezeichnet. [16]

Aufgrund der Vorteile der allothermen Vergasung wird im Rahmen des „CO<sub>2</sub>freeSNG“ Projekts die Wasserdampfvergasung eingesetzt. Für das Projekt soll der *Heatpipe-Reformer* der Firma Agnion für Kohle adaptiert werden. Der Heatpipe-Reformer besteht aus dem Wirbelschicht-Reformer, der Wirbelschicht-Brennkammer und den sogenannten Heatpipes. Der Brennstoff wird mit Wasserdampf in der fluidisierten Wirbelschicht vergast. Der Wärmeeintrag erfolgt über die Heatpipes, welche Wärme aus der Brennkammer in den Reformer transportieren. Zum Zweck der Wärmebereitstellung wird in der Brennkammer der Restkoks aus der Vergasung zusammen mit Brennstoff und Luft verbrannt. [17]

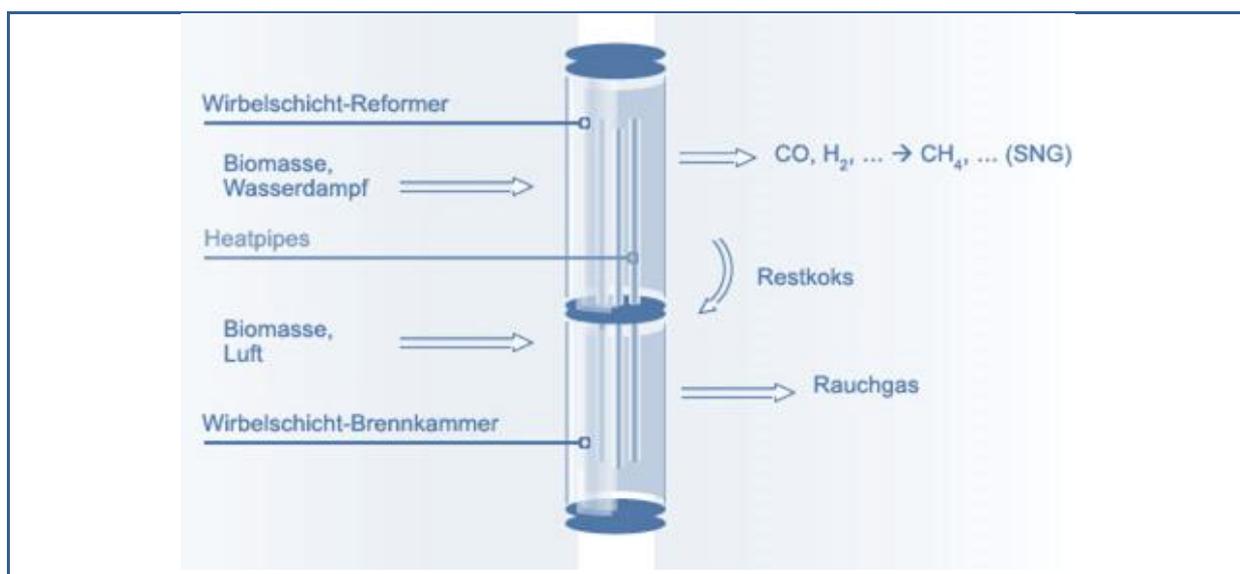


Abbildung 9: Heatpipe-Reformer [17]

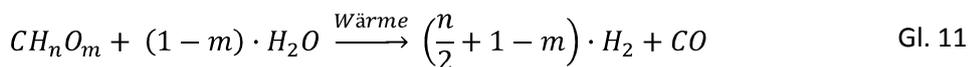
Weitere Informationen zum Thema Heatpipes findet man in einschlägiger Literatur wie beispielsweise dem VDI Wärmeatlas. [18]

Betrachtet man die Reaktionsabläufe der allothermen Vergasung mit Wasserdampf, müssen nur drei der vier oben genannten Gleichungen berücksichtigt werden: [10]

- die Shift-Reaktion (siehe Gl. 6)
- die Reformierung (siehe Gl. 7)
- die Boudouard Reaktion (siehe Gl. 2)

Die Gaszusammensetzung des Produktgases wird vor allem von Druck, Temperatur und Brennstoffzusammensetzung beeinflusst. In welcher Konzentration die einzelnen Stoffe theoretisch vorliegen, wird durch das chemische Gleichgewicht bestimmt. (siehe Kapitel 3.4.1) Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier gilt: Bei Erhöhung des Drucks wird die Bildung großatomiger Komponenten wie beispielsweise  $\text{CH}_4$  oder  $\text{CO}_2$  begünstigt. Erhöht man die Temperatur laufen endotherme Reaktionen bevorzugt ab und mehr  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  liegen im Produktgas vor.

Eine weitere, wichtige Einflussgröße auf die Gaszusammensetzung ist die verwendete Dampfmenge. Der stöchiometrische Dampfbedarf ergibt sich aus der Reformierungsreaktion des Brennstoffs.



Für den minimalen Dampfgehalt gilt:

$$x_{D_{\min}} = \frac{\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{M}_{\text{CH}_n\text{O}_m}} \cdot (1 - m) = \frac{18}{12+n+16 \cdot m} \cdot (1 - m) \quad [-] \quad \text{Gl. 12}$$

$\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}$	Molmasse Dampf [kg/kmol]
$\tilde{M}_{\text{CH}_n\text{O}_m}$	Molmasse Brennstoff [kg/kmol]
$n$	Molanteil Wasserstoff im Brennstoff [kmol/kmol Brennstoff]
$m$	Molanteil Sauerstoff im Brennstoff [kmol/kmol Brennstoff]
$x_{D_{\min}}$	stöchiometrischer Dampfbedarf [kmol Dampf/kmol Brennstoff]

Daraus ergibt sich die Dampfzahl  $\sigma$ . Sie bestimmt den Wasserdampfüberschuss, ähnlich dem bei der Verbrennung definierten Luftüberschuss  $\lambda$ . Sigma ist das Verhältnis zwischen eingesetzter Dampfmenge  $x_D$  und der Mindestwasserdampfmenge:

$$\sigma = \frac{x_D}{x_{D_{min}}} \quad [-] \qquad \text{Gl. 13}$$

Da der Dampfmassenstrom einen direkten Einfluss auf den Wasserstoffanteil im Gas hat, wird Sigma als Stellschraube für die Gaszusammensetzung eingesetzt. Sigma wird so gewählt, dass optimale Bedingungen für die folgende Methanisierung vorherrschen und gleichzeitig Gaszusammensetzungen erreicht werden, bei denen keine Kohlenstoffablagerungen im Katalysator stattfinden. (siehe 3.4.3)

Das Synthesegas besteht neben CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> auch aus Wasserdampf, kohlenstoffhaltigen Staub und höheren Kohlenwasserstoffen, dem sogenannten Teer. Außerdem enthält es Verunreinigungen in Form von Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Ammoniak, Stickoxid oder Cyanwasserstoff, sowie Schwefelverbindungen z.B. Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid [6] und kleine Mengen an Alkaliverbindungen. [19]

Bevor das Produktgas anderweitig eingesetzt werden kann, muss es also gereinigt werden.

### 3.3. Heißgasentschwefelung

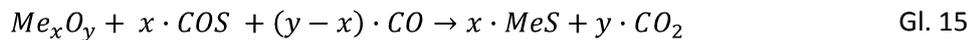
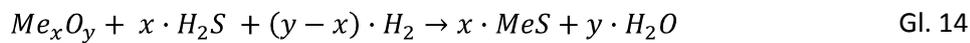
Ein wichtiger Zwischenschritt, bevor das Produktgas aus der Kohlevergasung weiter zur Methanisierung geleitet wird, ist die Gasreinigung. Um eine Deaktivierung des Katalysators zu verhindern, müssen im Besonderen Partikel, Teere, Stickstoff-, Alkalimetall- und Schwefelverbindungen abgetrennt werden. Wird das Gas auf höherem Temperaturniveau weiterverwendet, wie es bei der SNG Herstellung der Fall ist, sind vor allem heiße Reinigungsverfahren von Interesse. Da bei diesen Verfahren das gereinigte Gas nicht erneut erwärmt werden muss, spart man Energie und einen Teil der Anlagenkosten bei gleichzeitig höherem Wirkungsgrad. Da im Rahmen dieser Diplomarbeit nur die Entfernung von Schwefel genauer behandelt wird, soll an dieser Stelle lediglich auf die Heißgasentschwefelung eingegangen werden.

Unter Heißgasentschwefelung versteht man die Entfernung von Schwefel bzw. Schwefelverbindungen aus einem heißen Produktgas mit Temperaturen zwischen 300°C und 900°C. [20] Es gibt allerdings auch Untersuchungen bei denen Temperaturen bis zu 1500°C erreicht werden.[21],[22]

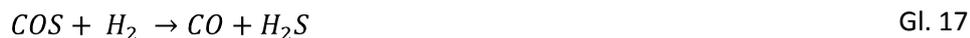
Wie bereits erwähnt, tritt Schwefel bei der Kohlevergasung fast ausschließlich in Form von Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S und in geringen Mengen als Carbonylsulfid COS auf. In Abhängigkeit von Kohlezusammensetzung und Vergasungsprozess ergeben sich H<sub>2</sub>S Konzentrationen zwischen 10 und 10000 ppm. [20]

Zur Entfernung der störenden Schwefelkomponenten gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder wird das schwefelbeladene, zu reinigende Gas durch ein Bett aus Metalloxiden geleitet oder

der Schwefel wird während der Vergasung gebunden. Im ersten Fall kommt es zu einem Adsorptionsvorgang des Schwefels am Bettmaterial. In Abhängigkeit des Sorbents kann dieses Verfahren sowohl zur Grob- als auch zur Fein- bzw. Tiefentschwefelung eingesetzt werden. Die andere Möglichkeit ist die sogenannte In-Situ-Entschwefelung, bei der ein meist kalziumhaltiger Sorbent wie beispielsweise Kalkstein oder Dolomit in den Vergaser eingebracht wird. Der Schwefel reagiert mit dem Kalzium und wird direkt im Vergasungsprozess entfernt. Diese Form der Entschwefelung eignet sich allerdings nur zur Grobentschwefelung, da der Restschwefelwasserstoffgehalt bei ca. 100 ppm liegt. [22] Da im Rahmen des Projekts eine In-Situ-Entschwefelung nicht vorgesehen ist, wird im Weiteren nur die Entschwefelung durch ein Adsorberbett behandelt. Die allgemeinen Reaktionen für die Sulfidbildung aus  $H_2S$  bzw.  $COS$  mit Metalloxiden lauten: [23]



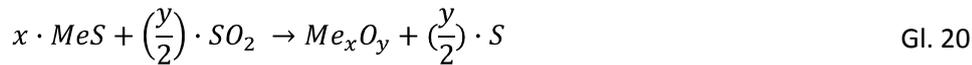
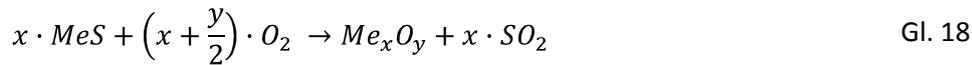
Das Carbonylsulfid kann entweder direkt am Adsorber-Material reagieren (Gl. 15) oder indirekt über die Hydrolyse mit Wasserdampf oder der Hydrierung Wasserstoff in  $H_2S$  und  $CO_2$  bzw.  $CO$  umgewandelt werden. Der Schwefelwasserstoff reagiert dann weiter gemäß der Gleichung Gl. 14. [20]



Parallel zur Sulfidierung und der Hydrolyse laufen auch andere Reaktionen wie beispielsweise die Shift-Reaktion (Gl. 6), die Boudouard Reaktion (Gl. 2) oder die Reformierungsreaktion (Gl. 7) ab. Werden Temperaturen über  $600^\circ\text{C}$  erreicht, kommt es vor allem bei Anwesenheit von  $CO_2$  zur Bildung von elementarem Schwefel. Hohe Temperaturen, geringe Drücke und ein geringer Wasseranteil fördern dessen Entstehung.[20]

Nach einer gewissen Zeit kann der beladene Adsorber nur mehr einen Teil des Schwefels binden und der Schwefelgehalt des Gases nach der Reinigungsstufe steigt folglich an. Wird der sogenannte Durchbruchsgrenzwert für eine bestimmte Anwendung überschritten, muss entweder das Adsorber-Material ausgetauscht oder regeneriert werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird in der Regel die Regeneration bevorzugt. Dabei wird das angereicherte Metalloxid mit Sauerstoff, Wasserdampf oder Schwefeldioxid beaufschlagt. Der Schwefel

reagiert mit dem Regenerationsmedium und das Metalloxid nimmt im Idealfall wieder seinen ursprünglichen chemischen Zustand an. [20] Es laufen folgende Reaktionen ab [23]



Neben der Regenerierbarkeit gibt es eine Reihe an weiteren Anforderungen, die das Material erfüllen muss: z.B. Reaktionsfähigkeit, Schwefelaufnahmekapazität, hohe mechanische und thermische Stabilität, Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen, Beständigkeit gegen Sintern. [20],[23] So dürfen beispielsweise bestimmte Sorbentien nur in einem gewissen Temperaturbereich eingesetzt werden, da sich sonst gasförmige oder flüssige Phasen bilden können.

In der Literatur findet man viele Untersuchungen, die sich mit Adsorbentmaterialien und deren Eignung zur Entschwefelung beschäftigen. [21],[22],[24]

In [23] findet man einen guten Überblick über die Entwicklungen der Entschwefelung heißer Produktgase aus der Kohlevergasung.

Für die Heißgasentschwefelung gibt es eine Reihe an Elementen, deren Oxide zur Entfernung von  $H_2S$  eingesetzt werden können. Für einen Temperaturbereich zwischen  $350^\circ C$  -  $450^\circ C$  kommen z.B. Fe, Zn, Mo, Mn, V, Co, Cu, W [23], Ce [25] oder Ni [26] basierende Sorbentien in Frage. In höheren Temperaturbereichen können auch Sr, Ba, und Ca basierende Materialien eingesetzt werden. [21]

Die Entschwefelungsleistung, die Stabilität und die Regenerationseigenschaft reiner Metalloxide stoßen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften allerdings an ihre Grenzen. Daher entwickelte man eine große Anzahl an Mischmetallsorbentien, mit denen man eine Verbesserung der Entschwefelungseigenschaften erreichen kann.

Neben Parametern wie Temperatur und Druck hat auch die Gaszusammensetzung einen großen Einfluss auf die Entschwefelungsfähigkeit eines Sorbents. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Materialien und deren Eigenschaften findet man in der Literatur. (z.B. in [23] oder [24])

### 3.4. Katalytische Methanisierung

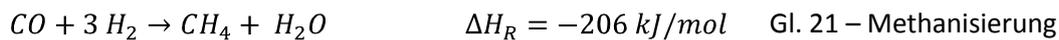
Das erste synthetische Methan wurde im Jahr 1902 vom französischen Chemiker Paul Sabatier erzeugt. Er entdeckte, dass Nickel als Katalysator für die Methanisierungsreaktion verwendet werden kann und legte damit den Grundstein zur Erzeugung von synthetischem

Methan. [27] Nickel war und ist bis heute der meist verwendete Katalysator zur Methansynthese. In erster Linie nutzte man die Methanisierung zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus den wasserstoffreichen Gasen bei der Ammoniakherzeugung. Als das Interesse an der SNG-Erzeugung stieg, gewann die Methanisierung zunehmend an Bedeutung und sie entwickelte sich von einer Gasreinigungsstufe zu einem eigenständigen Syntheseprozess.[2]

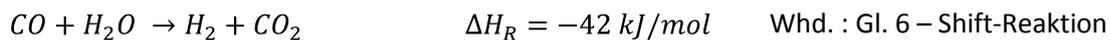
### 3.4.1. Thermodynamische und reaktionstechnische Betrachtung

(Vgl. [28])

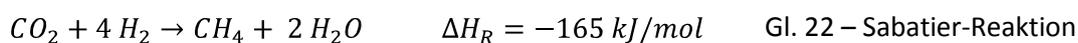
Für ein besseres Verständnis der einzelnen Reaktionsvorgänge der Methanisierung und der daraus abgeleiteten Parametern sind einige thermodynamische Grundlagen von wesentlicher Bedeutung. Die Methanisierung (Gl. 21), die Hauptreaktion der Methansynthese, ist die Umkehrreaktion der Reformierung und somit exotherm.



Wie man aus der Reaktionsgleichung erkennen kann, ist das stöchiometrische Verhältnis von  $H_2/CO$  gleich 3. Da das Produktgas aus der Vergasung nicht dieses Verhältnis aufweist und zusätzlich ein gewisser Kohlendioxid- und Wasserdampfanteil vorhanden ist, nutzt man die Shiftreaktion Gl. 6, um das notwendige Verhältnis von 3 einzustellen.



Die Shiftreaktion ist ebenfalls exotherm und wird durch Nickel katalysiert. Die Reaktionen Gl. 6 und Gl. 21 laufen parallel ab. In der technischen Umsetzung kann die Shiftstufe entweder gleichzeitig im Methanisierreaktor realisiert werden oder in einem vor die eigentliche Methansynthese vorgeschalteten Shiftreaktor stattfinden. Neben diesen beiden Reaktionen existieren zwei weitere Reaktionswege, die zur Methanherzeugung verwendet werden können. Reagieren Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan, spricht man von der sogenannten Sabatierreaktion (Gl. 22). Besteht das Eduktgas aus nur jeweils einem Anteil  $CO$  und  $H_2$ , läuft die Reaktion aus Gl. 23 ab.



Weder die Sabatierreaktion Gl. 22 noch die Reaktion Gl. 23 sind unabhängige Reaktionen. Sie sind Kombinationen aus der Methanisierung und der Shift-Reaktion. Die Shiftreaktion stellt durch Rückkonvertierung des  $\text{CO}_2$  so viel  $\text{CO}$  zur Verfügung, dass die Methanisierung ablaufen kann. Bei parallelem Ablauf dieser Reaktionen, findet aber erst dann eine Rückkonvertierung statt, wenn der Kohlenmonoxidanteil fast vollständig umgesetzt wurde. [29],[30] Somit können zwar auch Kohlendioxid und unterstöchiometrische Zusammensetzungen des Kohlegases zur Methanisierung eingesetzt werden, aber erst dann, wenn beinahe kein Kohlenmonoxid mehr vorhanden ist.

Welche Gaszusammensetzung im Idealfall erreicht werden kann, hängt von den ablaufenden Reaktionen ab. Weiters wird sie durch Temperatur, Druck und Eintrittsgaszusammensetzung beeinflusst. Inwieweit die einzelnen Reaktionen theoretisch ablaufen, sagt uns das thermodynamische Gleichgewicht.

Das thermodynamische Gleichgewicht ist jener Zustand eines Systems, bei dem alle Reaktionen so abgelaufen sind, dass die Ableitung der freien Gibbs'schen Enthalpie  $G$  über die Reaktionslaufzahl  $\xi$  gleich null wird. Das heißt, dass die freie Enthalpie ein Minimum wird. (siehe Gl. 25)

$$\Delta_R G = \left( \frac{dG}{d\xi} \right) = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln(K) = 0 \quad \text{Gl. 24}$$

$$\Delta_R G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad \text{Gl. 25 – Gleichgewicht}$$

Die Größe  $K$  wird als Gleichgewichtskonstante bezeichnet. Setzt man für die freie Standardreaktionsenthalpie (bei konstanter Reaktionstemperatur)

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0 \quad \text{Gl. 26}$$

ein, erhält man in Gl. 27 einen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante  $K$  und der Standardreaktionsenthalpie, der Standardreaktionsentropie und der Temperatur. Somit kann  $K$  für jede beliebige Temperatur mittels Tabellenwerten für  $\Delta_R H^0$  und  $\Delta_R S^0$  berechnet werden.

$$\Delta_R G = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0 + R \cdot T \cdot \ln(K) = 0 \Rightarrow \ln(K) = -\frac{\Delta_R H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R S^0}{R} \quad \text{Gl. 27}$$

Der Einfluss der Eingangsgaszusammensetzung auf das Gleichgewicht, wird durch die Gleichgewichtskonstante berücksichtigt. Sie kann auch beschrieben werden als

$$K = \prod a_i^{v_i} = \frac{\prod p_i^{v_i}}{p_0^{\sum v_i}} = \frac{p^{\sum v_i}}{p_0^{\sum v_i}} \cdot \prod x_i^{v_i} \quad \text{Gl. 28}$$

Die Aktivitäten werden durch  $a$  und die Stöchiometriezahlen durch  $v$  dargestellt und mit dem jeweils richtigen Vorzeichen in der Gleichung berücksichtigt. (Produkte sind positiv - Edukte sind negativ) Anstelle der Aktivitäten können in der Praxis auch näherungsweise die molaren Konzentrationen oder Partialdrücke ( $p_i/p_0$ ) eingesetzt werden. Man kann auch sagen, dass das Verhältnis der Konzentrationen der Edukte und Produkte im Gleichgewicht konstant ist. Im Allgemeinen gilt, dass eine Erhöhung der Gleichgewichtskonstante eine Verschiebung der Zusammensetzung in Richtung Produkte verursacht und bei einer Verringerung von  $K$  das Gleichgewicht Richtung Eduktseite geht. Die Anwesenheit eines Katalysators beeinflusst die Gleichgewichtskonstante nicht.

Wie man aus Gl. 27 sehen kann, ist die Gleichgewichtszusammensetzung von der Temperatur abhängig. Erhöht man diese, verschiebt sich das Gleichgewicht bei einer exothermen Reaktion ( $\Delta_R H^0 < 0$ ) zugunsten der Edukte. Bei einer endothermen Reaktion ( $\Delta_R H^0 > 0$ ) verlagert sich das Gleichgewicht in Richtung der Produkte.

Verändert man den Druck oder die Temperatur eines Systems im Gleichgewicht, kommt das Prinzip von Le Chatelier (das Prinzip des kleinsten Zwanges) zu tragen. Die Gleichgewichtskonstante ist in erster Näherung druckunabhängig. Verwendet man die Definition von  $K$  über die Partialdrücke, sieht man jedoch, dass der Druck sehr wohl einen Einfluss auf das Gleichgewicht haben kann. Findet bei der Reaktion eine Vergrößerung des Volumens statt, verursacht eine Druckerhöhung eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Edukte und bei einer Drucksenkung verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Produkte. Betrachtet man beispielsweise die Methanisierung (Gl. 21), kann man anhand der Stöchiometriezahlen erkennen, dass die Anzahl der Moleküle sinkt und sich eine Druckerhöhung positiv auf die Methanausbeute auswirkt.

Die Gleichgewichtskonstanten der drei für die Methanisierung wichtigsten Reaktionen sind: [10]

$$\text{Boudouard-Reaktion} \quad K = \frac{p_{CO}^2}{p_0 \cdot p_{CO_2}} = \frac{p}{p_0} \cdot \frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} \quad \text{Gl. 29}$$

$$\text{Reformierung} \quad K = \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{p_{H_2O} \cdot p_{CH_4} \cdot p_0^2} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \cdot \frac{x_{H_2}^3 \cdot x_{CO}}{x_{H_2O} \cdot x_{CH_4}} \quad \text{Gl. 30}$$

Shift-Reaktion 
$$K = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO}} = \frac{x_{H_2} \cdot x_{CO_2}}{x_{H_2O} \cdot x_{CO}}$$
 Gl. 31

(Vgl. [28])

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der Temperatur, des Drucks und des Eintrittsgases auf die Produktgaszusammensetzung verdeutlicht werden. Als Beispiel wird in Abbildung 10 die Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Das Eduktgas besteht nur aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, dessen Verhältnis  $H_2$  zu  $CO$  gleich 3 ist.

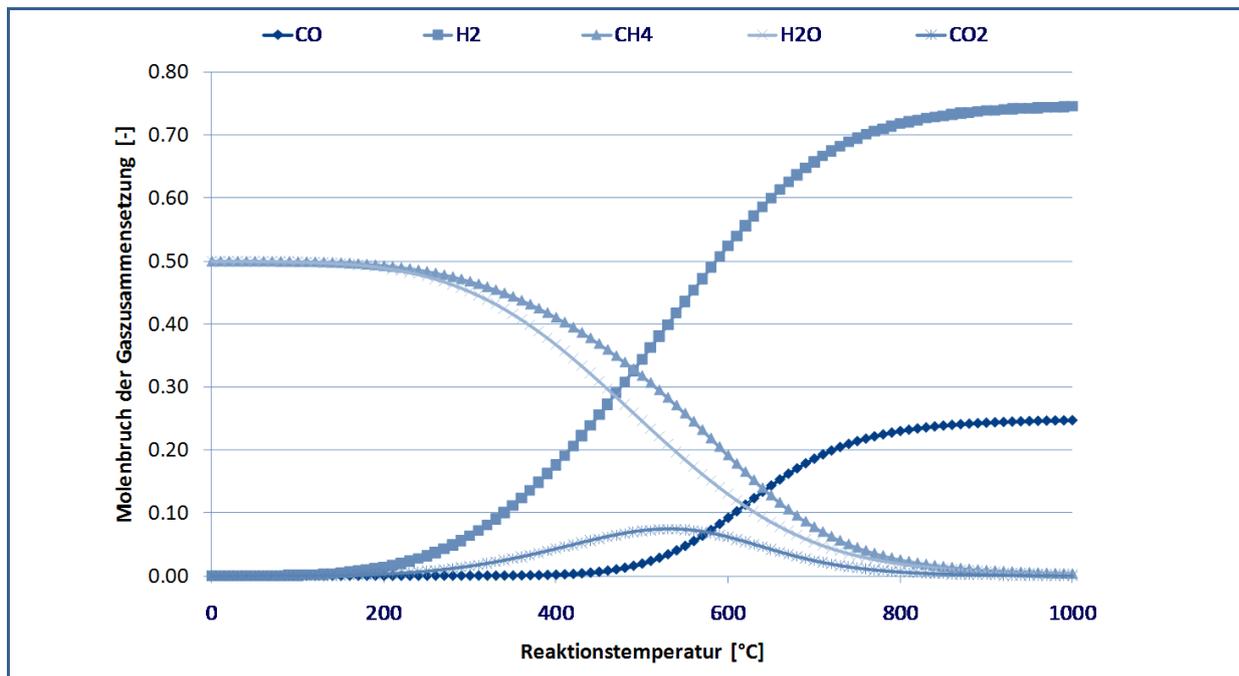


Abbildung 10: Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtszusammensetzung,  $p=1\text{bar}_{\text{abs}}$  [16]

Man erkennt, dass bei tiefen Temperaturen mehr Methan entsteht als bei höheren Temperaturen. Da sowohl die Methanisierung (Gl. 21) als auch die Shiftreaktion (Gl. 6) exotherm sind, verschiebt sich das Gleichgewicht bei steigenden Temperaturen auf die Eduktseite. Ab ca. 900 °C kommen die Reaktionen beinahe vollständig zu erliegen und es werden nur mehr geringe Mengen  $CH_4$ ,  $CO$  und  $H_2O$  gebildet.

Aus diesem Grund spielt die Regelung der Temperatur eine besondere Rolle bei der Methansynthese.

Im Diagramm in Abbildung 11 sind wieder die Verläufe der Gaszusammensetzung im Gleichgewicht bei einem  $H_2/CO=3$  aufgetragen. Hier wurde jedoch die Temperatur konstant auf 350 °C gehalten und der Druck variiert.

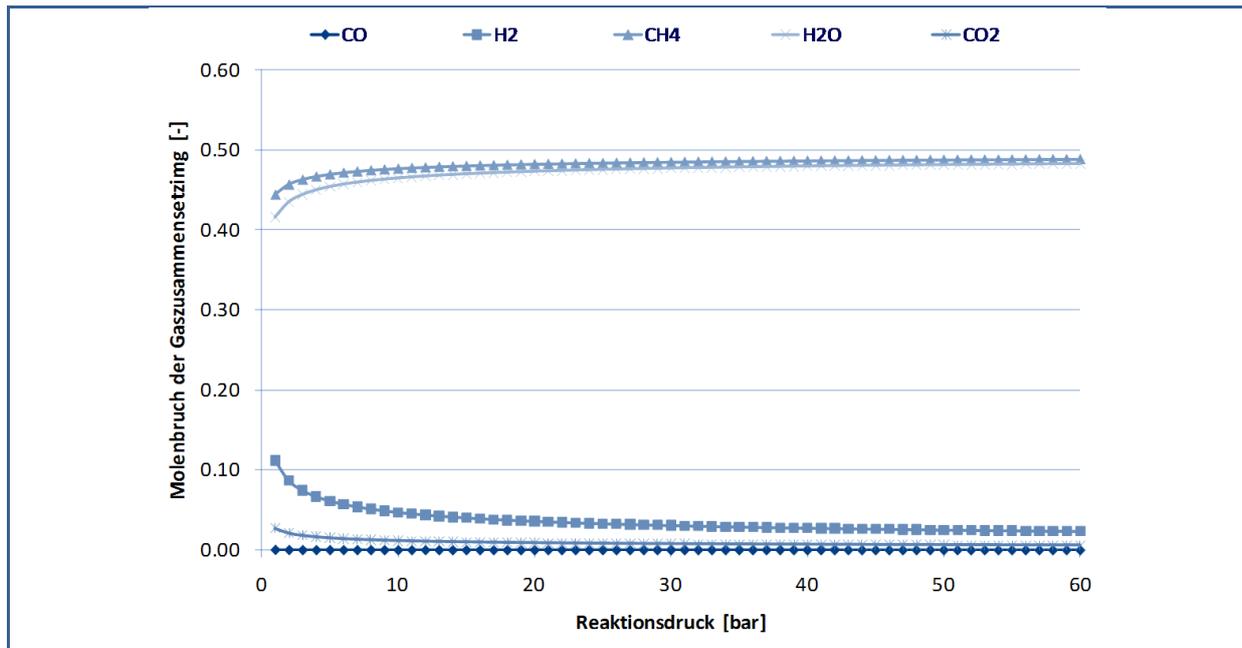
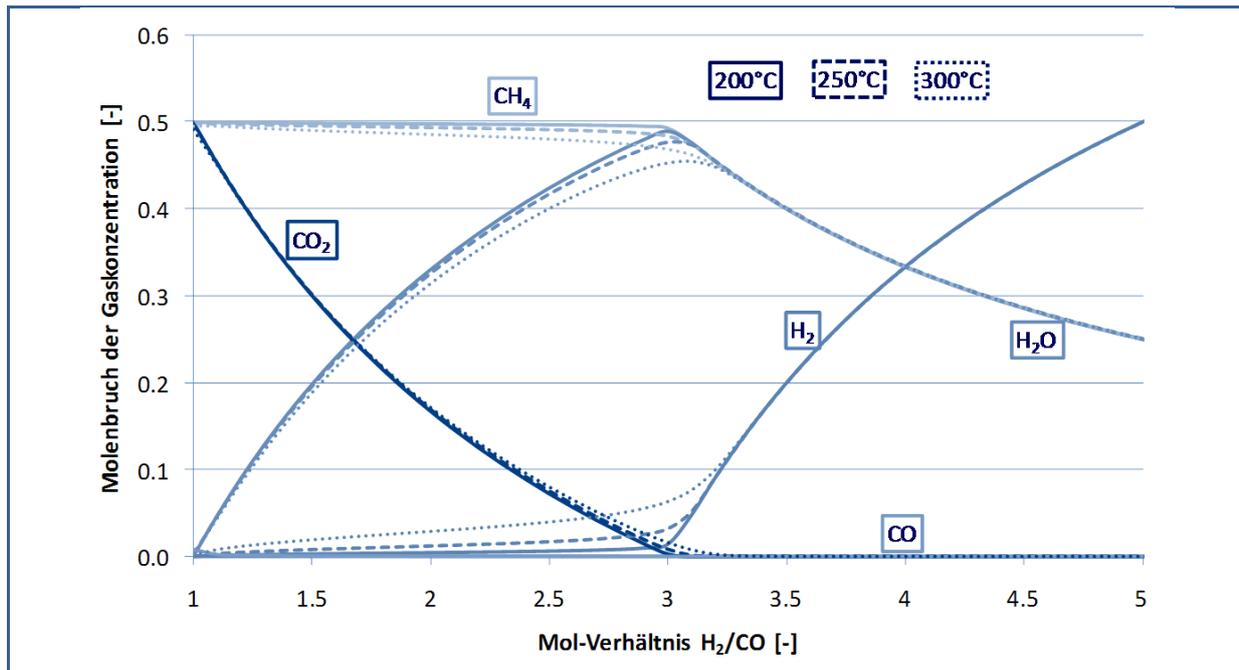


Abbildung 11: Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtszusammensetzung, T=350°C [16]

Trotz gleichbleibender Gleichgewichtskonstante verschiebt sich das Gleichgewicht bei hohen Drücken auf die Seite der Produkte. Wie bereits erwähnt, haben hohe Drücke einen positiven Einfluss auf die Methanausbeute. Da es bei der Shiftreaktion zu keiner Veränderung des Reaktionsvolumens kommt bzw. die Gesamtzahl der Mole bei ablaufender Reaktion gleich bleibt, wird die Gaszusammensetzung nicht beeinflusst; sie ist druckunabhängig.

Die letzte Einflussgröße auf die Gaszusammensetzung im Gleichgewicht ist die Eintrittsgaszusammensetzung. In Abbildung 12 wird das H<sub>2</sub>/CO Verhältnis bei konstantem Druck für drei unterschiedliche Temperaturen variiert. Entsprechend den Gleichungen Gl. 22 und Gl. 23 sieht man, dass es auch bei unterstöchiometrischen Gaszusammensetzungen zur Bildung von Methan kommt.

Abbildung 12: Einfluss des H<sub>2</sub>/CO Verhältnisses auf die Gaszusammensetzung,  $p=1 \text{ bar}_{\text{abs}}$  [28]

Das Eduktgas besteht bei  $\text{H}_2/\text{CO}=1$  aus jeweils 50% Wasserstoff und 50% Kohlenmonoxid. Damit die Methanisierung trotzdem ablaufen kann, werden die zwei notwendigen Teile Wasserstoff über die Shiftreaktion bereitgestellt. Dabei reagiert das Kohlenmonoxid mit dem bei der Methanisierung entstehenden Wasser. [31] Als Produkte erhält man ausschließlich Methan und Kohlendioxid. Der minimale Wasserstoffschlupf in diesem Bereich hängt lediglich von der Temperatur ab. Erhöht man das Mol-Verhältnis  $\text{H}_2/\text{CO}$ , wird das Kohlendioxid beinahe gänzlich umgesetzt, bis das stöchiometrische Verhältnis von 3 erreicht wird. Im Punkt  $\text{H}_2/\text{CO}=3$  läuft die Methanisierung fast vollständig ab.

Im rechten Teil des Diagramms bei  $\text{H}_2/\text{CO} > 3$  wird der gesamte Kohlenmonoxid umgesetzt, sodass für den restliche Wasserstoff kein Reaktionspartner vorhanden ist. Das  $\text{H}_2$  geht ohne zu reagieren in die Austrittsgaszusammensetzung über. Es kommt zum Wasserstoffschlupf.

Bei der nachgeschalteten Methanisierung möchte man den hohen Wasserstoffanteil nutzen und den Reaktor mit einem überstöchiometrischen Gas betreiben, um auftretende Kohlenstoffabscheidungen (siehe Kapitel 3.4.3) am Katalysator zu verhindern. [16]

Die theoretischen Gleichgewichtszusammensetzungen werden in der Praxis nicht zwingend erreicht. Neben der Stöchiometrie und der Gleichgewichtsthermodynamik spielen auch die Reaktionskinetik bzw. die Reaktionszeit, also die benötigte Gasverweilzeit im Reaktor, eine entscheidende Rolle. Im Allgemeinen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  von der Zusammensetzung und der Temperatur ab. Sie wird definiert als die Ableitung der Konzentration nach der Zeit bzw. der Reaktionslaufzahl  $\xi$  nach der Zeit gebrochen durch das Volumen (Gl. 32).

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \text{Gl. 32}$$

mit

$$\xi = \frac{(n_i - n_{i0})}{\nu_i} \quad \text{Gl. 33}$$

Die Reaktionslaufzeit wird auch als Reaktionsgrad bezeichnet und beschreibt die Differenz der Molanteile eines Stoffes  $i$  vor und nach der Reaktion, bezogen auf dessen Stöchiometriezahl (Gl. 33). Möchte man nun auf die Produktgaszusammensetzung schließen, benötigt man eine Gesetzmäßigkeit, mit dem die Geschwindigkeit errechnet werden kann. [32] Für die Methanisierung gibt es eine Reihe an Modellansätzen, die von z.B. einem allgemeinen Langmuir-Hinshelwood Kinetikansatz (Gl. 34) bis hin zu empirisch ermittelten Geschwindigkeitsgesetzen reichen, die nur für bestimmte Reaktionsbedingungen gültig sind. Einen guten Überblick finden man beispielsweise in [29],[33],[34] und [35].

$$r = \frac{k \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2} \quad \text{Gl. 34 [32]}$$

(Vgl. [28])

Die Reaktionsgeschwindigkeit fließt in die Berechnungen der Reaktorauslegung mit ein. Eine einfachere Möglichkeit ist es, Verweilzeiten zu berücksichtigen. Die Verweilzeitvorschläge seitens der Katalysatorhersteller dienen hierzu als Grundlage. Für die Methansynthese werden für bestimmte Einsatztemperaturen Werte für die Raumgeschwindigkeit (GHSV - Gas hourly space velocity) vorgegeben, aus denen man bei bekanntem Eduktgasvolumenstrom, das Reaktorvolumen berechnen kann. (siehe Gl. 35)

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Norm}}{V_R} \quad [h^{-1}] \quad \text{Gl. 35}$$

Bei adiabaten Reaktoren und einer Eintrittstemperatur von ca. 300°C, beträgt die empfohlene Raumgeschwindigkeit ungefähr 6000 1/h. Bei Reaktoren die isotherm, bzw. polytrop betrieben werden, werden kleinere Raumgeschwindigkeiten bzw. größere Verweilzeiten vorgeschrieben.

Da der Reaktionsverlauf im Methanisierreaktor stark von der Temperatur abhängt, kann durch gezielte Temperaturführung die Produktgaszusammensetzung beeinflusst werden. Aufgrund dessen ist im Anlagendesign das Wärmemanagement von großer Bedeutung. Im folgenden Kapitel werden bestehende Konzepte dazu vorgestellt.

### 3.4.2. Stand der Technik

Wie bereits erwähnt, stammt der Großteil der Technologien zur Methanisierung aus den 1970er und 1980er Jahren. Abgesehen von einigen speziellen Reaktorkonzepten, haben sich zwei Reaktortypen bewährt: einerseits der Festbettreaktor, der oftmals mit einer Gasrückführung zur Kühlung ausgestattet ist und andererseits der Wirbelschichtreaktor. Da die Methanisierungsreaktion exotherm ist, spielt im Reaktordesign die Wärmeabfuhr eine bedeutende Rolle. Kommen adiabate Reaktoren zum Einsatz, werden oftmals mehrere Stufen hintereinander geschaltet, um einen zu hohen Temperaturanstieg zu vermeiden.

Einen guten Überblick über die Entwicklung der Methanisierungsverfahren sowohl für Kohle als auch für Biomasse von 1950 bis 2009 findet man in [2], wo jeder Prozess kurz beschrieben wird. An dieser Stelle soll nur beispielhaft aufgezählt werden, welche Methanisierungsverfahren existieren und exemplarisch erklärt werden, wie diese vereinfacht funktionieren.

#### **Projekte oder Verfahren mit Festbettreaktoren**

(Vgl. [2])

- Der **Lurgi Prozess** kommt in der heute einzigen kommerziellen SNG Anlage, der Great Plains Synfuel Plant in North Dakota, zum Einsatz. Er ist Stand der Technik und soll hier deswegen kurz erläutert werden. Beim Lurgi Verfahren (siehe Abbildung 13) werden zwei mit Nickelkatalysatorpellets gefüllte, adiabate Festbettreaktoren hintereinander geschaltet. In den Reaktoren herrscht ein Temperaturniveau zwischen 260-450°C. Zur Wärmeabfuhr ist nach jedem Reaktor ein Wärmetauscher eingebaut, wobei zur Kühlung zusätzlich ein Teilstrom des Gases rückgeführt werden kann. Die Shiftreaktion läuft in einem, dem eigentlichen Lurgi-Prozess vorgeschaltetem Reaktor ab.

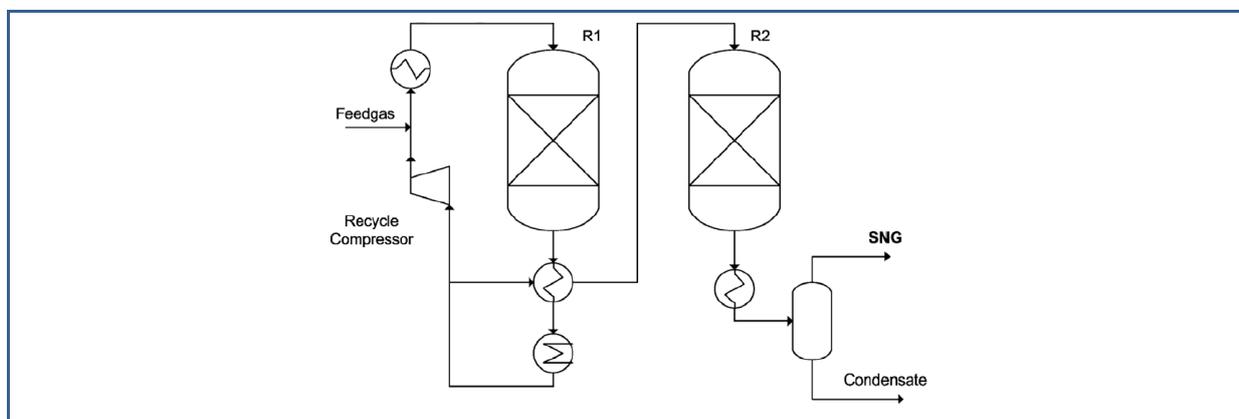


Abbildung 13: Lurgi Prozess [2]

- Ein weiteres Verfahren ist der **TREMP Prozess**, welcher vom Katalysator-Hersteller Haldor Topsøe entwickelt wurde. In den Vereinigten Staaten sind momentan zwei SNG Projekte, mit Kohle geplant - das „Kentucky Newgas Projekt“ von ConocoPhillips und das „Southern Illinois Coal to SNG Facility Project“ der Power Holdings LLC - die zur Methanisierung diesen Prozess einsetzen werden. TREMP Prozess steht für Topsøe's Recycle Energy efficient Methanation Process. Es ist ein Verfahren mit drei adiabaten Reaktoren. Mit der anfallenden Wärme wird überhitzter Hochdruckdampf erzeugt. Aus Abbildung 14 kann man entnehmen, dass auch hier ein Teilstrom rezirkuliert wird. Die Reaktoren erreichen Drücke bis zu 30 bar und Temperaturen zwischen 250 und 700°C. Wie auch beim Lurgi Verfahren werden Festbettreaktoren eingesetzt.

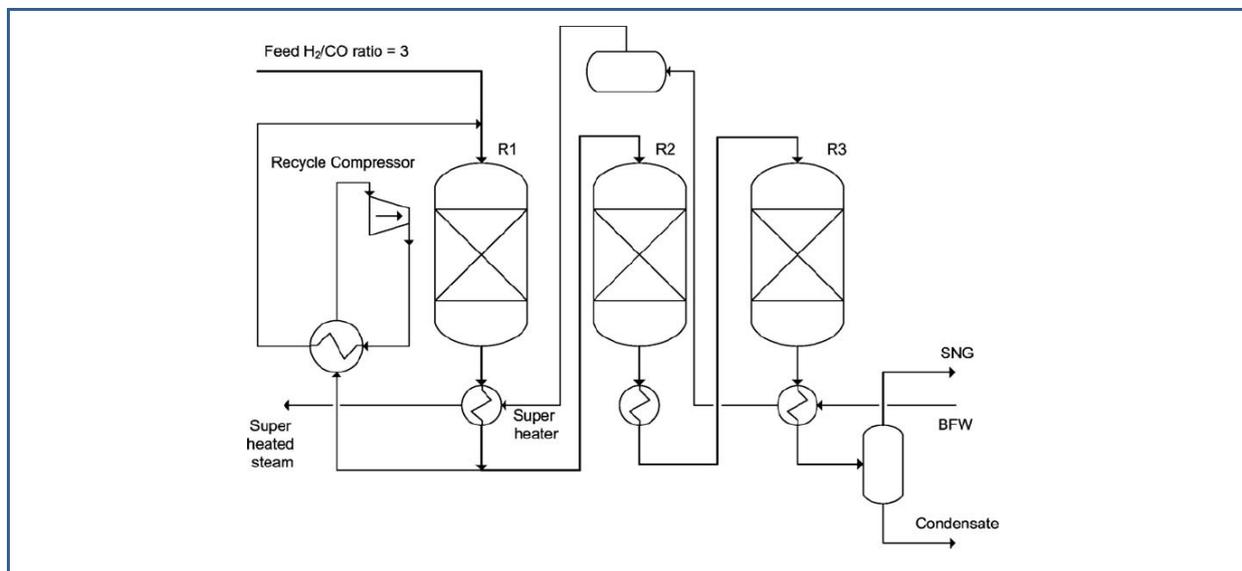


Abbildung 14: TREMP Prozess [2]

Weitere Prozesse mit Festbettmethanisierreaktoren sind: [2]

- der Conoco/BGC Prozess
- der HICOM Prozess
- der Linde Prozess
- der RMP Prozess
- der ICI/Koppers Prozess

### Projekte oder Verfahren mit Wirbelschichtreaktoren

(Vgl. [2])

- Beim **Comflux Prozess** oder Thysengas Prozess (siehe Abbildung 15) wird der Katalysator in einer Wirbelschicht fluidisiert, die durch Wärmetauscher gekühlt wird. Dadurch kann die Temperatur über einen großen Bereich der Reaktorhöhe konstant gehalten werden. Ein Vorteil dieses Reaktors ist, dass die Shiftstufe und die Methanisierung im selben Reaktor stattfinden. Im Reaktor erreicht man Drücke zwischen 20 und 60 bar und Temperaturen im Bereich von 300 - 500°C.

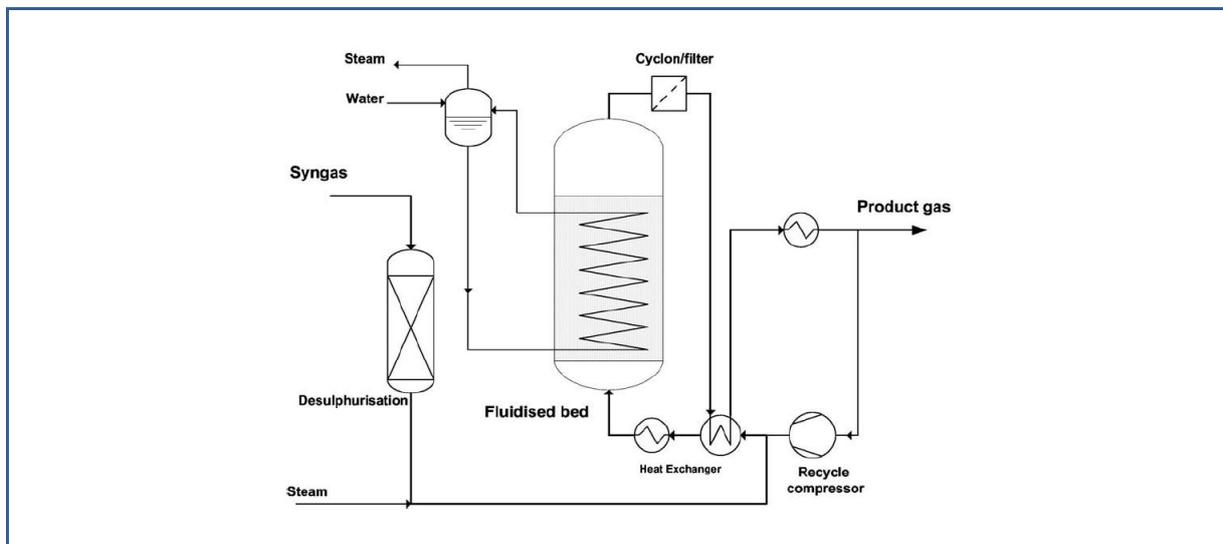


Abbildung 15: Comflux Prozess [2]

Weitere Verfahren mit Wirbelschichtreaktoren sind: [2]

- der Bi-Gas Prozess
- Bureau of Mines

Sonderkonzepte die nicht eindeutig zuzuordnen sind: [2]

- Synthane Projekt: Verwendung eines mit Katalysator beschichteten Reaktors, gefolgt von einem adiabaten Plattenreaktor und einem Hybridreaktor.
- Exxon Prozess: Hier findet die Methanisierung direkt im Vergaser statt, dessen Wirbelschicht mit Calciumhydroxid und Kaliumhydroxid versetzt ist.
- Liquid Phase Methanation: Um die Wärme besser abtransportieren zu können, methanisiert man hier in einer Dreiphasen-Wirbelschicht. Das verwendete Mineralöl nimmt die Wärme im Methanisierreaktor auf und gibt sie in einem späteren Schritt wieder ab.

Besonders in den letzten zehn Jahren erlebte die Methanisierung einen Aufschwung. Vor allem im Bereich der Biomasse gab es viele neue Entwicklungen. (siehe [2]) Auch im Bereich Kohle wurden neue Prozesse entwickelt. Methanisierungsverfahren die für Kohle konzipiert wurden, sind: [2]

- Great Point Energy
- Research Triangle Institute
- Hydrogasification Prozess

### 3.4.3. Katalysator – Katalysatordeaktivierung

Als Katalysator bezeichnet man einen Stoff, der die Aktivierungsenergie einer Reaktion herabsetzt, ohne selbst eine (Netto-)Reaktion einzugehen. Das bedeutet, der Katalysator beschleunigt die chemische Reaktion, indem er einen alternativen Reaktionsweg öffnet und den langsam ablaufenden Schritt der unkatalysierten Reaktion umgeht. Dabei wird er selbst nicht verbraucht. Befinden sich der Katalysator und das Reaktionsgemisch im selben Phasenzustand, spricht man von der homogenen Katalyse. Liegt hingegen ein Mehrphasensystem vor, so spricht man von der heterogenen Katalyse. [36] Ein Beispiel dafür ist die katalytische Methanisierung, in welcher der Katalysator in fester Phase von Gas umströmt wird. Da im vorliegenden Fall lediglich die heterogene Katalyse von Bedeutung ist, wird die homogene Katalyse nicht weiter betrachtet.

Vereinfacht kann die Funktionsweise des Katalysators wie folgt erklärt werden: Auf der Oberfläche des Katalysators gibt es sogenannte aktive Zentren, welche die Edukte kurzfristig an sich binden und so die Reaktion zwischen den gasförmigen Komponenten begünstigen bzw. beschleunigen. [37] Die Aktivität eines Katalysators, also dessen Fähigkeit die Reaktion zu beschleunigen, hängt somit stark von seiner Oberflächenbeschaffenheit und deren Zusammensetzung ab. Eine weitere wichtige Eigenschaft neben der Aktivität ist die Selektivität. Laufen in einem System mehrere Reaktionen ab, so kann der Katalysator gezielt die Entstehung der gewünschten Produkte unterstützen und systematisch Reaktionen katalysieren. [38]

Man entdeckte, dass für die Methanisierungsreaktion die Elemente der achten Gruppe des Periodensystems als Katalysatoren eingesetzt werden können.[31] In [39] reiht Vannice die Elemente nach ihrer Selektivität: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru und Aktivität: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir.

Da Nickel neben seinen guten Eigenschaften verhältnismäßig kostengünstig ist, wird es besonders häufig als aktive Komponente eingesetzt. Es ist üblich, das Nickel auf ein sogenanntes Trägermaterial wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> oder SiO<sub>2</sub> aufzubringen. [31] Diese Träger

sind durch ihre Oberfläche bzw. durch passende Formgebung besonders porös, was einen positiven Effekt auf die Aktivität des Katalysators hat. [37] Eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften des Katalysators zu beeinflussen, ist das Versetzen des Nickels mit Promotern wie z.B. Kobalt, Molybdän, Cerium oder Wolfram. Die Hauptziele all dieser Maßnahmen des Katalysatordesigns sind die Erhöhung der Aktivität, der Selektivität und die Vermeidung der Katalysatordeaktivierung. Darunter versteht man den Verlust der Aktivität über die Zeit. Es gibt unterschiedliche Ursachen, die zu einer Deaktivierung führen können. Bartholomew [40] unterscheidet zwischen mehreren Mechanismen, die er in seiner Publikation „Mechanisms of catalyst deactivation“ ausführlich beschreibt. In Tabelle 2 sind die Mechanismen aufgelistet und kurz erklärt:

Tabelle 2: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung [40]

<b>Mechanismus</b>	<b>Typ</b>	<b>Kurze Erklärung</b>
Vergiftung	Chemisch	Fremdstoffe binden sich durch starke Chemisorption an die Katalysatoroberfläche, wodurch die katalytische Reaktion blockiert wird.
Fouling	Mechanisch	Auf der Katalysatoroberfläche und in den Poren bilden sich physikalische Ablagerungen aus der flüssigen/gasförmigen Phase.
Thermische Schädigung	Thermisch	Zu hohe Temperaturen führen zu einem Verlust der Katalysator- oder Trägermaterialoberfläche und können Reaktionen zwischen den aktiven Zentren und dem Träger verursachen.
Dampfbildung	Chemisch	Durch Reaktionen von Gasen mit dem Katalysator bilden sich flüchtige Bestandteile.
Reaktionen zwischen Feststoffen bzw. gasförmigen und festen Stoffen	Chemisch	Durch Reaktionen der katalytischen Phase mit dem Reaktionsgemisch, dem Trägermaterial oder den Promotern bilden sich inaktive Phasen.
Abrieb/Brechen	Mechanisch	Verluste des katalytischen Materials durch Abrasion. Verluste der internen Oberfläche aufgrund von mechanischen Vorgängen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Mechanismen *Schwefelvergiftung*, *Kohlenstoffablagerung* – eine Form des Foulings – und *thermische Schädigung* genauer betrachtet.

### **Schwefelvergiftung**

Bei Nickel gibt es eine Reihe von Stoffen, die wie beispielsweise Phosphor, Arsen, Zink, Quecksilber, Blei oder Halogenverbindungen zur Katalysatorvergiftung führen können. Das wichtigste und bekannteste Katalysatorgift, das bei der SNG Herstellung aus Kohle oder Biomasse eine Katalysatordeaktivierung verursacht, ist jedoch Schwefel. Er hat eine hohe Affinität zu Nickel und bildet eine starke Bindung mit hoher Stabilität aus. [41] Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, treten im Produktgas der Vergasung vor allem die Schwefelverbindungen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{COS}$  auf. Es muss daher vor der katalytischen Methanisierung eine Entschwefelungsstufe vorgesehen werden.

Bereits bei einer  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentration von 1 - 10 ppm kommt es nach nur wenigen Stunden zu einem erheblichen Verlust der Katalysatoraktivität. Es müssen daher Gasreinheiten mit einem  $\text{H}_2\text{S}$  im niedrigen ppm Bereich erreicht werden.

Bei der Schwefelvergiftung wird der Schwefel an der Oberfläche durch dissoziative Adsorption an dem Nickel gebunden und blockiert physikalisch die Reaktionsflächen des Katalysators. [41] Dabei unterscheidet man zwischen zwei Vergiftungsarten:

Die *Selektive Vergiftung* bei der die Schwefelverbindungen an den für eine bestimmte Reaktion zuständigen aktiven Zentren adsorbiert werden und diese Zentren selektiv blockieren. Der Katalysator ist für eine bestimmte Reaktion vergiftet.

Bei der *Totalen Vergiftung* werden alle aktiven Flächen gleichermaßen durch Adsorption bzw. Bildung von Metallsulfiden vergiftet. [42]

Aufgrund der starken chemischen Bindung zwischen Schwefel und Nickel beeinflusst der Schwefel nicht nur die unmittelbar beteiligten Nickelatome, sondern auch die benachbarten Atome, sodass diese ihre Fähigkeit verlieren, Reaktanten zu adsorbieren und/oder dissoziieren. Ein weiterer möglicher Effekt der auftreten kann, ist die Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche. Überdies hinaus besteht die Möglichkeit, dass der Schwefel die Reaktionen zwischen den Gaskomponenten verhindert. [40]

Durch diese Einflüsse auf den Katalysator kann dessen Selektivität auch dahin gehend verschoben werden, dass Reaktionen unterstützt werden, die höhere Kohlenwasserstoffe bilden. [42]

### **Kohlenstoffablagerung**

Bei der Methanisierung spielt das Fouling in Form von Kohlenstoffablagerungen eine wichtige Rolle. Der Kohlenstoff der Gasphase bildet festen Kohlenstoff, der sich am Katalysator ablagert und zu dessen Deaktivierung führt. Parameter wie Gaszusammensetzung, Druck, und Temperatur beeinflussen die Entstehung von Kohlenstoffabscheidungen. Dabei hat auch die Zusammensetzung des Katalysators einen Einfluss auf deren Bildung.

Als Anhaltspunkt, ob Kohlenstoffbildung stattfindet oder nicht, kann das chemische Gleichgewicht herangezogen werden. Eine Veranschaulichung dafür ist das sogenannte C-H-O Dreiecksdiagramm (siehe Abbildung 16). Dabei setzt man die Methanisierungsreaktion, die Shiftreaktion und die Boudouardreaktion ins Gleichgewicht und errechnet sich für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck eine Linie, die das Dreieck in zwei Bereiche unterteilt: Einen Bereich, in dem keine Kohlenstoffbildung und einen, in dem Kohlenstoffbildung stattfinden kann. In Abbildung 16 werden die Isothermen bei einem konstanten Druck von 6 bar abgebildet. Trägt man nun die C-H-O Anteile einer vorliegenden Gaszusammensetzung ein, kann man überprüfen, ob Kohlenstoffbildung zu erwarten ist oder nicht. Trägt man die Linien für mehrere Temperaturen ein, so erkennt man beispielsweise, dass mit steigender Temperatur die Tendenz zur Bildung von Kohlenstoff bei hohem Wasserstoffanteil steigt. Bei Gaskompositionen mit geringem Wasserstoff- und hohem Sauerstoffanteil sinkt die Tendenz mit steigender Temperatur. [31]

Mit Hilfe des Gleichgewichts können Betriebsparameter bestimmt werden, bei denen keine Kohlenstoffablagerungen zu erwarten sind. Aufgrund von Reaktionsmechanismen durch Katalyse, Oberflächenreaktionen und Kinetik, kann eine Kohlenstoffbildung nicht ausgeschlossen werden. [31]

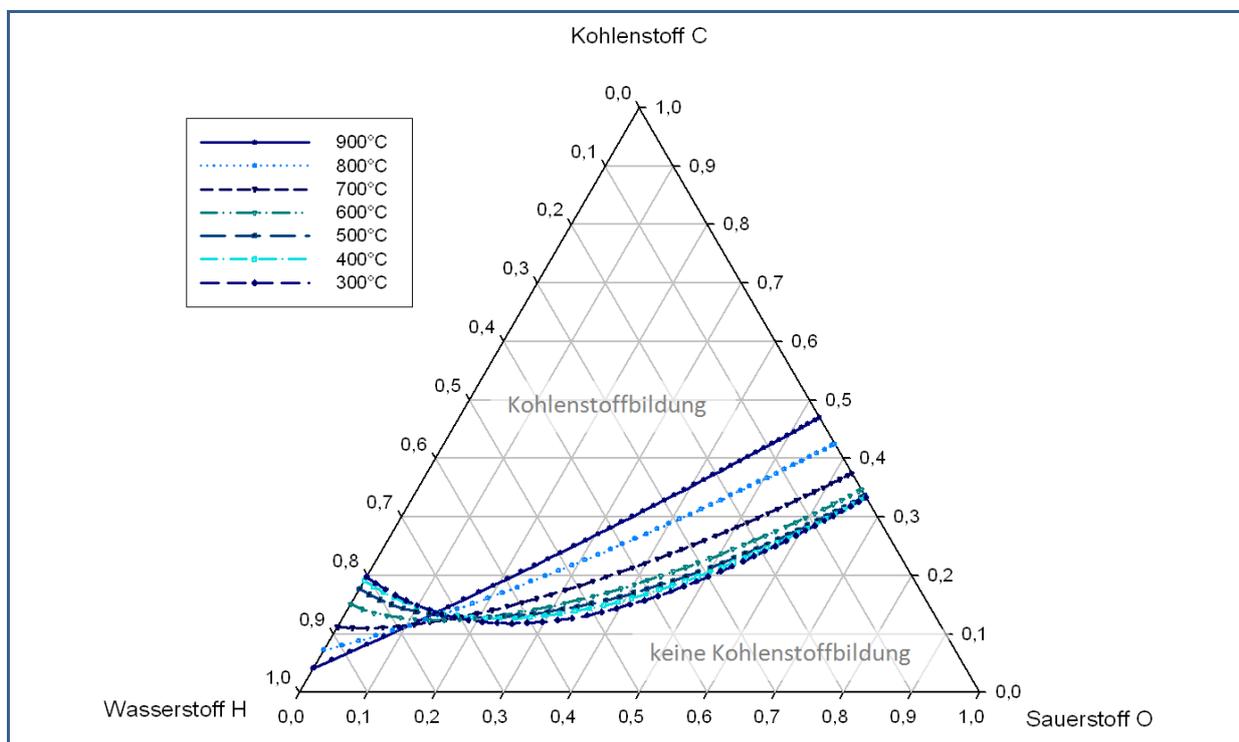
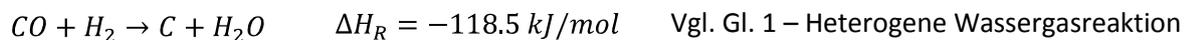
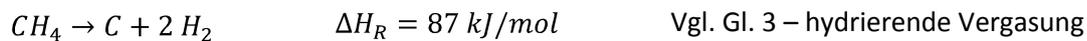
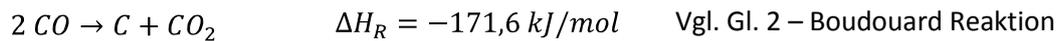


Abbildung 16: C-H-O Dreiecksdiagramm

Im Allgemeinen unterscheidet man bei Kohlenstoffablagerungen zwischen Carbon- und Cokeablagerungen. Oftmals wird nicht eindeutig zwischen den beiden Formen unterschieden. Laut [40] hat man sich aber darauf geeinigt, dass die Unterscheidung

aufgrund der ursprünglichen Verbindung des Kohlenstoffs vor dessen Entstehung zu treffen ist. Carbon hat seinen Ursprung im Kohlenmonoxid, wohingegen Coke aufgrund des Zerfalls oder der Kondensation von Kohlenwasserstoffen entsteht. Üblicherweise besteht der Coke aus polymerisierten, schweren Kohlewasserstoffen. Dessen Entstehung ist in [40] genauer beschrieben. Die Struktur der Carbon- und Cokeablagerungen hängt von den Reaktionsbedingungen, dem Katalysator und dem Reaktionstyp ab. [40] Für die Entstehung von Kohlenstoff sind drei Reaktionen verantwortlich:



Die Boudouard Reaktion ist exotherm und läuft tendenziell bei tieferen Temperaturen, kleinem  $\text{H}_2/\text{CO}$  Verhältnis bzw. einem hohen  $\text{CO}$ -Partialdruck ab. Der Methanzerfall (Umkehrung der hydrierenden Vergasung) und die heterogene Wassergasreaktion ergeben sich durch Kombination der Shift Reaktion (Gl. 6) bzw. der Methanisierungsreaktion (Gl. 7) mit der Boudouard Reaktion. [31] Die heterogene Wassergasreaktion wird durch ähnliche Bedingungen begünstigt wie die Boudouardreaktion. Der endotherme Zerfall von Methan tritt nur bei sehr hohen Temperaturen auf.

Bei der Bildung von Kohlenstoffablagerungen unterscheidet man zwischen mehreren Möglichkeiten. Bei Trägermetallkatalysatoren treten folgende Mechanismen auf: [31]

- Adsorption des Kohlenstoffs, was zur Blockade von aktiven Flächen führt
- Umschließen von Nickelkristallstrukturen mit polymeren Kohlenstoff (Abbildung 17(a))
- Verstopfen von Mikro- und Mesoporen (b)
- Bildung von Nadel- oder Haarkristallen aus Kohlenstoff (auch Whisker-Kohlenstoff genannt) (c)

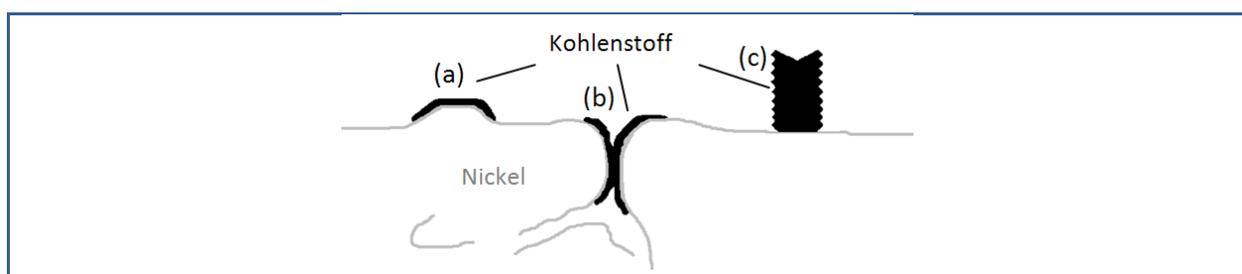


Abbildung 17: Mechanismen der Kohlenstoffablagerung nach [31]

Die Entfernung der Kohlenstoffablagerung nennt man Regeneration. Dabei wird der deaktivierte Katalysator mit Wasserdampf, Wasserstoff oder Kohlendioxid durchströmt. Idealerweise laufen Reaktionen, die für die C-Bildung verantwortlich sind, in entgegengesetzter Richtung ab [31] und der Kohlenstoff geht wieder in die Gasphase über. In Abhängigkeit von Art und Form der Ablagerung ist die Regeneration mehr oder weniger möglich. Blockaden von aktiven Teilflächen sind gut regenerierbar, wohingegen eingeschlossene Strukturen und verstopfte Poren wesentlich schwieriger regeneriert werden können. Treten nadelförmige Kohlenstoffablagerungen auf (siehe Mechanismus c), wurde die Struktur der Katalysatoroberfläche so sehr zerstört, sodass keine Regeneration mehr möglich ist. [31]

Die Regeneration verursacht zusätzliche Kosten und eine Störungen im Prozessablauf. Es gilt daher, Kohlenstoffablagerungen grundsätzlich zu verhindern. Bei der SNG Herstellung gibt es mehrere Parameter, die so hingehend verstellt werden können, dass Ablagerungen weitgehend vermieden werden können:

- Erhöhung des Prozessdrucks
- Veränderung der Temperatur, sodass es entsprechend dem CHO-Diagramm zu keiner Kohlenstoffbildung kommt
- Beeinflussung der Gaszusammensetzung bzw. des  $H_2/CO$  Verhältnisses durch z.B. erhöhte Dampfbeimischung im allothermen Vergaser

### **Sintern**

Ein weiteres Problem, ist das Auftreten von thermischen Schäden, im Besonderen durch Sintern. Das Sintern tritt in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator beispielsweise bei Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$  auf und wird durch die Gegenwart von Wasserdampf beschleunigt. [40] Einerseits kann es zu einem Verlust von aktiver Oberfläche kommen. Dies passiert entweder durch eine Agglomeration von Nickel zu Kristallen, den sogenannten Clustern, oder durch ein Zusammenbrechen der Porenstruktur der Oberfläche. Andererseits kann es zu einer Zerstörung der Trägerstruktur kommen, was ebenfalls einen Einfluss auf die aktiven Bereiche hat. Bei der Clusterbildung unterscheidet man drei grundlegende Mechanismen: [40]

- *Kristalline Migration*: Kristalle wandern über die Trägeroberfläche, stoßen zusammen und verbinden sich.
- *Atomare Migration*: Metallatome lösen sich aus dem kristallinen Verbund, wandern über die Trägeroberfläche und werden schließlich von größeren Kristallen eingefangen.

- *Transport durch Dampf* (bei sehr hohen Temperaturen): In der Anwesenheit von O<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub> reagieren bestehende Kristallstrukturen und gehen in die Dampfphase über. In einem weiteren Schritt kommt es anderorts wieder zu einem Zerfall der Verbindung und neue Kristalle werden gebildet.

Im Allgemeinen laufen Sinterprozesse bei moderaten Bedingungen kinetisch gesehen langsam ab und sind nicht bzw. nur sehr schwer rückgängig zu machen. Das Ziel muss daher sein, ein Sintern zu vermeiden. [40]

Ein gesondertes Problem, das eher dem Mechanismus der **Dampfbildung** zuzurechnen ist, tritt im Speziellen bei Nickelkatalysatoren auf: Die Bildung von giftigen Nickel-tetracarbonyl (gasförmig). Nickel reagiert mit dem CO der Gasphase zu Ni(CO)<sub>4</sub>, wobei Nickel abgetragen und an anderer Stelle wieder angelagert wird. Im Gegensatz zum oben erwähnten Mechanismus, entsteht Nickelcarbonyl bei tiefen Temperaturen. Ni(CO)<sub>4</sub> zerfällt allerdings bei Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom CO Partialdruck bei Temperaturen zwischen 150°C und 200°C. Aus gesundheitlichen Gründen und zur Vermeidung der Deaktivierung durch Nickelabtrag muss die Bildung von Ni(CO)<sub>4</sub> verhindert werden. Der Methanisierreaktor muss daher stets bei Temperaturen über 300°C betrieben werden. [43]

# 4

## Simulation

Für die thermodynamischen Simulationen wurde in dieser Arbeit die Simulationssoftware Aspen Plus® verwendet. Es ist ein Softwaretool zur Prozessmodellierung, das vor allem in den Zweigen Chemie, Metall, Mineralien und in der Kohlekraftwerksbranche eingesetzt wird. [44] In diesem Kapitel sollen zuerst die Modelle der einzelnen Prozessstufen Vergasung, Entschwefelung und Methanisierung erläutert und im Anschluss der Gesamtprozess dargestellt werden.

Für die Simulation des Vergasungsprozesses und der Methanisierung wurden die am Institut für Biomasse existierenden Modelle für Kohle adaptiert. [28]

### 4.1. Vergasung

Im Rahmen des „CO<sub>2</sub>freeSNG“ Projekts soll die Vergasung der Kohle im Heatpipe-Reformer realisiert werden. Da das erst zu einem späteren Zeitpunkt geschieht, muss für vorhergehende Methanisier- und Entschwefelungsversuche eine Synthesegaszusammensetzung abgeschätzt werden. In der Literatur konnten zwar Gaszusammensetzungen von Synthesegasen zwei ausgeführter, allothermer Vergasungsanlagen gefunden werden, jedoch entsprechen die Vergasungsparameter nicht denen des Heatpipe-Reformers. Sowohl der Prozess der Deutschen Montan Technik, kurz DMT-Prozess aus [15], als auch das MBG-Verfahren (MAN-Bergbau-Forschung-Gaserzeugung) wird bei weit höheren Drücken betrieben.

Aus diesem Grund wurde das Modell der allothermen Wasserdampfvergasung in Aspen Plus® erstellt. Die Simulationsergebnisse bilden somit die Grundlage der Eintrittsgaszusammensetzung der Versuche.

Der Vergaser des Simulationsmodells ist ein sogenannter Gibbs-Reaktor, der das bestehende System ins chemische Gleichgewicht rechnet. Dabei können Temperatur und Druck vorgegeben werden. Für die Simulation im Reaktor kann man die ablaufenden Reaktionen definieren und jene Reaktionsprodukte angeben, die in der Gleichgewichtsberechnung berücksichtigt werden sollen. In der vorliegenden Simulation wurde die Vergasung über die

Shift-Reaktion Gl. 6, die Reformierung-Reaktion Gl. 7 und die Boudouard-Reaktion Gl. 2 definiert. In Abbildung 18 ist das Vergasungsmodell in Aspen Plus® dargestellt.

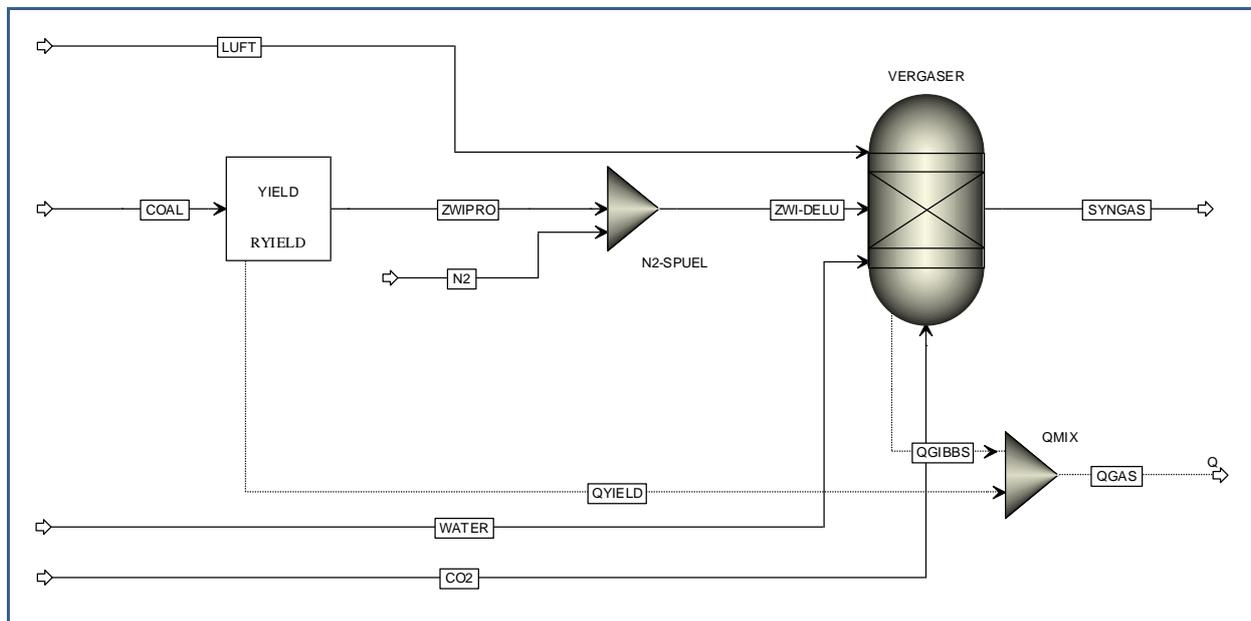


Abbildung 18: Simulationsmodell - Vergaser

Da der Gibbs-Reaktor keine elementare Zusammensetzung eines Brennstoffs in C-, H-, O-, N-, S- und Ascheanteilen verwerten kann, müssen die Bestandteile vorher in einem Yield-Reaktor in  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  und  $H_2O$  umgewandelt werden. Neben der elementaren Zusammensetzung der Kohle müssen auch der Wassergehalt, die flüchtigen und festen Bestandteile, sowie der Aschegehalt der Kohle angegeben werden. Für die Simulation sind im Allgemeinen zusätzlich Eintrittsströme von Kohlendioxid, Luft und Stickstoff eingerichtet, die in den weiteren Berechnungen allerdings nicht berücksichtigt werden. Es werden ausschließlich Kohle und Wasserdampf in den Vergaser eingebracht.

Das Gleichgewicht wird in realen Anlagen aufgrund der Kinetik nicht erreicht. Die heterogenen Reaktionen des Kohlenstoffs benötigen mehr Zeit, weswegen nach der Vergasung eine geringe Menge an festem Kohlenstoff übrigbleibt. Gleiches gilt für die ebenfalls im Vergaser ablaufende Reformierungsreaktion (Gl. 7). Die Reaktion ist langsamer, weswegen im Austritt mehr Methan vorhanden ist als in der Gleichgewichtszusammensetzung.

Um das im Simulationsmodell zu berücksichtigen, gibt es laut Literatur [45],[46] mehrere Möglichkeiten. Eine davon ist das Quasi-Gleichgewicht, welches im vorliegenden Modell angewandt wird. Dabei legt man den Kohlenstoffanteil in der Austrittsgaszusammensetzung fest, was mit einer Beschränkung des Kohlenstoffumsatzes während der Vergasung gleichzusetzen ist. [47] Der Methananteil des Austrittsgases wird ebenso vorgegeben. Die

Reformierungsreaktion läuft im Modell solange ab, bis dieser Grenzwert erreicht wird und kommt dann zum Erliegen.

Da in [15] die notwendigsten Informationen wie Kohlezusammensetzung, Vergasungsparameter und Synthesegaszusammensetzung (siehe Abbildung 19) angegeben sind, orientiert man sich bei dem Simulationsmodell am DMT-Prozess. Im ersten Schritt wird dieser Prozess nachgebildet und erst in einem weiteren Schritt werden die Vergasungsbedingungen an den Heatpipe-Reformer angepasst.

Process name	DMT	High-temperature Winkler		U gas	Winkler	
Feedstock	bituminous coal	brown coal	peat	bituminous coal	lignite	lignite
Size of gasifier	pilot	commercial	commercial	pilot, commercial	commercial	commercial
Volatile matter, wt %	12.2	44 – 46	57 – 61			
Fixed carbon, wt %	68.2	37 – 40	20 – 24			
Moisture, wt %	1.2	12 (10 – 25)	15 (12 – 18)		8.0	8.0
Ash, wt %	18.4	4 (2 – 18)	4 (3.5 – 4.5)			
C, wt %, (daf <sup>c</sup> )	86.9	69	60		71.1	71.2
H, wt %	4.0	5.0	5.0		5.5	4.8
O, wt %	4.9	25	31		18.9	20.2
N, wt %	2.0	0.9	2.8		0.9	2.2
S, wt %	2.2	0.1	0.2		3.8	1.6
Molar ratio						
H/C	0.559	0.870	1.200		0.920	0.818
O/C	0.042	0.272	0.387		0.199	0.213
Feed throughput, t/h (daf <sup>c</sup> )		22	21	1 – 5	29	41
Reactor diameter, m		2.71	2.4		6	6
Operating pressure, MPa	4.0	1.0	1.0	1.6 – 2.4	0.105	0.105
Gasification temperature, °C	830	950	950	ca. 1000	815 – 1200	815 – 1200
Gasifying medium	st	st/ox	st/ox <sup>c</sup>	st/air	st/air	st/ox
Ratio of steam to O <sub>2</sub>						1.43
Ratio of steam to air				ca. 0.3	0.06	
Crude gas composition, vol %						
CO <sub>2</sub>	22.3	22.8	21.3	9.9	7.7	19.5
CO	13.7	35.7	31	19.6	22.5	36.0
H <sub>2</sub>	56.2	35.9	29.7	17.5	12.6	40.0
CH <sub>4</sub>	7.8	4.9	5.6	3.4	0.7	2.5
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>		0.1	0.1			
N <sub>2</sub>		0.6	12.3	48.9	55.7	1.7
Crude gas yield, m <sup>3</sup> (STP)/t (daf <sup>c</sup> )		2000	2100	3596	3058	1760
Tar – oil yield, kg/t (daf <sup>c</sup> )						
Oxygen consumption, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (STP)		0.19	0.19			0.14 – 0.24
Air consumption, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (STP)					0.43 – 0.76	
Cold gas efficiency, <sup>d</sup> %		80	73	71 – 79	61.9	74.4
Carbon conversion, <sup>d</sup> %	95	94	92	96 – 98	83.0	81.0
Reference	[96, 97]	[102]	[102]	[105]	[55, 56]	

<sup>a</sup> For abbreviation, see Section 4.2.1.  
<sup>b</sup> Predried.  
<sup>c</sup> Gasification with oxygen-enriched air.  
<sup>d</sup> For definition, see Section 4.2.2.  
<sup>e</sup> daf = dry and ash free.

Abbildung 19: Parameter des DMT Prozesses [15]

Die Beschränkungen des DMT Modells werden so gewählt, dass die Gaszusammensetzung aus obiger Abbildung erreicht werden können. Aufbauend auf dem angegebenen Kohlenstoffumsatz wird dieser in der Simulation ebenso auf 95% beschränkt. Da der Wasserdampfgehalt nicht angegeben ist, variiert man den eingebrachten Wasserdampf

solange, bis ein Methananteil von 7,8 mol% (siehe Abbildung 19) im Austrittsgas erreicht wird. In diesem Punkt ist das einem  $H_2/CO$  Verhältnis annähernd 3.

Im Weiteren wird auch der  $CH_4$ -Anteil im Produktgas beschränkt. Die Angabe bezieht sich auf den Anteil im trockenen, stickstoff- und aschefreien Gas (daf +  $N_2$ frei) und wurde mit 7,8 mol% festgelegt. Die Simulationsparameter der DMT Vergasung findet man in folgender Tabelle:

Tabelle 3: Simulationsparameter – DMT Vergasung

Parameter	Einheit	DMT Vergasermmodell
Druck	bar	40
Temperatur	°C	830
C-Umsatz	%	95
$CH_4$ Beschränkung	mol%	7,8
$\dot{m}_{D_{min}}$	kg/h	-
$\dot{m}_{Kohle}$	Kg/h	1

In den Vergasungsmodellen werden der Schwefel und die Schwefelwasserstoffbildung nicht berücksichtigt. Daher berechnet man eine „schwefelfreie Kohle“ als Brennstoff. Bei der Simulation der Entschwefelung bzw. des Gesamtmodells wird danach der ursprüngliche Schwefelanteil auf einen Schwefelwasserstoffanteil umgerechnet und dem Produktgas des Vergasers zugegeben. In den folgenden Tabellen sind alle relevanten Eingabedaten des Brennstoffs angeführt:

Tabelle 4: schwefelfreie Kohle

wt%	feucht	trocken
<b>C</b>	71,1	72,0
<b>H<sub>2</sub></b>	3,3	3,3
<b>O<sub>2</sub></b>	4,0	4,1
<b>N<sub>2</sub></b>	1,6	1,7
<b>Ash</b>	18,7	19,0
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,2	-

Tabelle 5: Kohleanalyse

	Flüchtige	Fester Kohlenstoff	Feuchte	Asche
<b>wt%</b>	10,62	69,43	1,22	18,73

Über die Brennstoffzusammensetzung aus Tabelle 4 ergibt sich nach Gl. 12 eine Mindestwasserdampfmenge von 1,02 kg  $H_2O$ /kg Brennstoff, basierend auf einem asche-, schwefel- und stickstofffreien Brennstoff. Der Wasserdampf wird bei 6 bar mit einer Temperatur von 400°C eingebracht.

Im nächsten Schritt werden die Parameter Druck und Temperatur des Vergasungsmodells an die Betriebsparameter des Heatpipe-Reformers angepasst. Wie schon in Kapitel 3.4 erwähnt, haben sowohl Temperatur, als auch Druck einen Einfluss auf die Reformierungsreaktion.

Da der Druck von 40 auf 6 bar (siehe Tabelle 6) herabgesetzt wird, muss die CH<sub>4</sub>-Beschränkung den neuen Parametern angepasst werden. Da sich mit sinkendem Druck der Methananteil am Austritt verringert, muss auch die Beschränkung des Methananteils verkleinert werden. Simuliert man das Gleichgewicht des Heatpipe-Reformer Modells ohne Methanbeschränkung, erhält man bei einem H<sub>2</sub>/CO Verhältnis von 3 im Austritt einen Methananteil von 0,97 mol% (daf + N<sub>2</sub>frei).

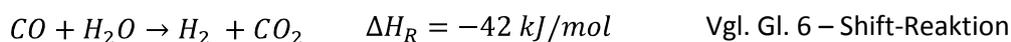
Als Vergleich wird nun das MBG Verfahren aus [14] herangezogen. Der Methananteil im Synthesegas beträgt dort 11,9% (daf und N<sub>2</sub>frei) bei einem Vergasungsdruck von 21 bar.

Da sowohl das DMT Verfahren als auch das MBG Verfahren weitaus höhere Methananteile im Synthesegas aufweisen, wird die Beschränkung des Methans in der Heatpipe-Reformer Simulation mit 7 mol% (ebenfalls daf + N<sub>2</sub>frei) angenommen. In Tabelle 6 sind alle Parameter der Heatpipe-Reformer Vergasung zusammengefasst:

Tabelle 6: Simulationsbedingungen – Heatpipe-Reformer Vergaser

Parameter	Einheit	Vergaser
Druck	bar	6
Temperatur	°C	800
C-Umsatz	%	95
CH <sub>4</sub> Beschränkung	mol%	7
$\dot{m}_{D_{min}}$	kg/h	-
$\dot{m}_{Kohle}$	Kg/h	1

In Abbildung 20 sind die Verläufe der einzelnen Gaskomponenten des trockenen Austrittsgases des Heatpipe-Reformers in Abhängigkeit von der Dampfzahl Sigma (Gl. 13) dargestellt. Man erkennt, dass mit steigendem Wasserdampfüberschuss der Wasserstoff- und der Kohlendioxidanteil ansteigen. Das Kohlenmonoxid nimmt hingegen ab, was mit der Shift-Reaktion erklärt werden kann. Erhöht man die Wasserdampfkonzentration auf der Eduktseite, müssen sich aufgrund der Gleichgewichtskonstante (Gl. 31) auch die Anteile der Produkte erhöhen >> mehr H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> entsteht.



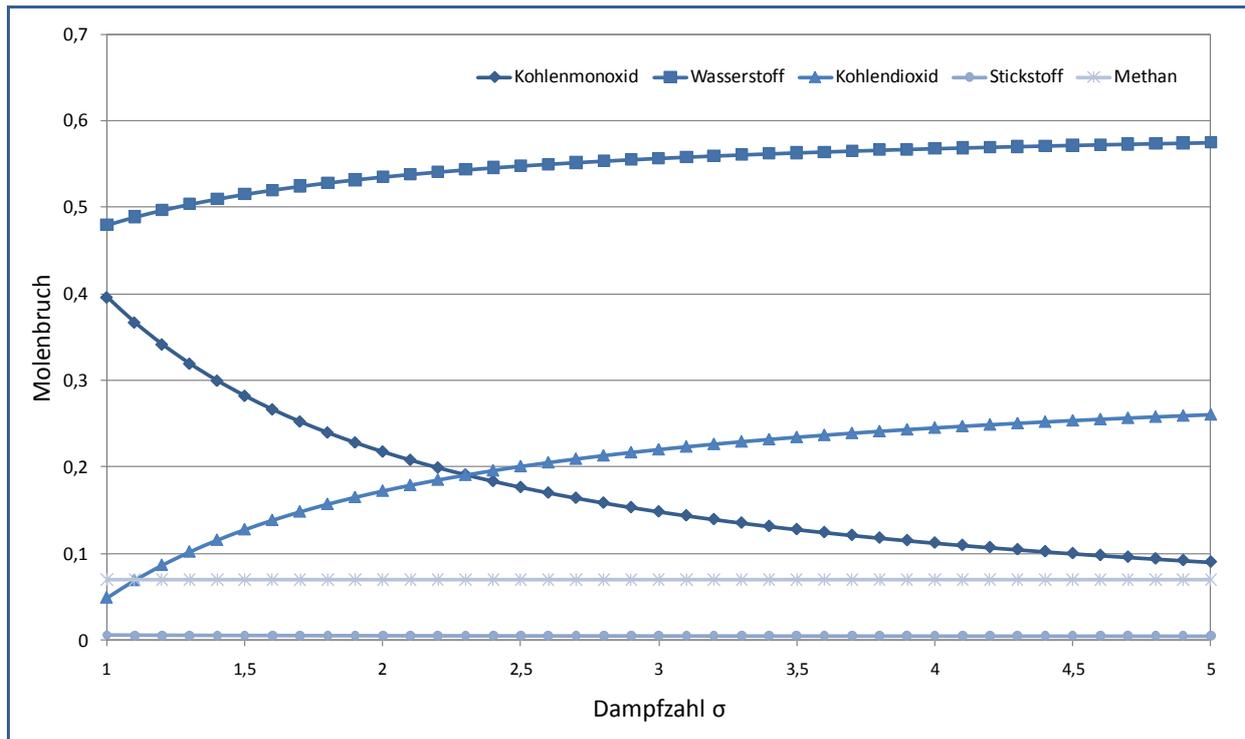


Abbildung 20: Verläufe der simulierten Vergasergaszusammensetzung

Für die Methansynthese, strebt man eine Gaszusammensetzung mit einem  $H_2/CO$  Verhältnis gleich 3 an. Mit Hilfe der Abbildung 21 kann man so eine entsprechende Dampfzahl und somit den richtigen Betriebspunkt auswählen.

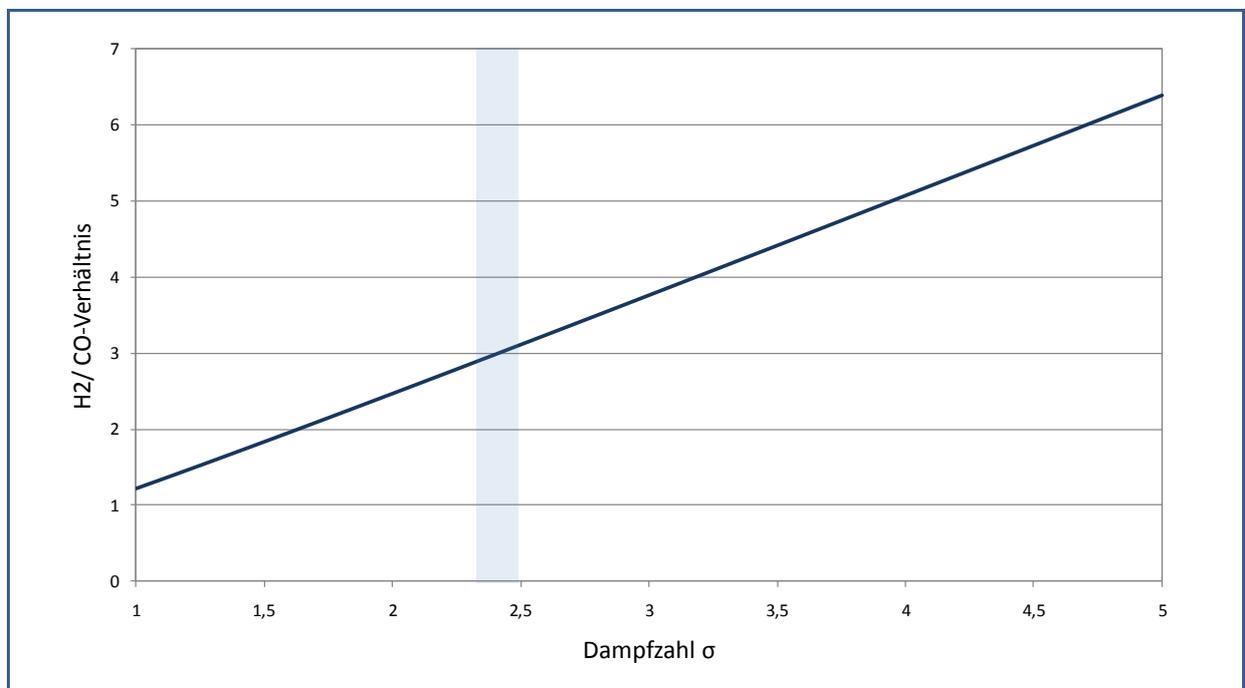


Abbildung 21:  $H_2/CO$  Verhältnis in Abhängigkeit von Sigma

Man sieht, dass bei gegebenen Bedingungen und  $\sigma=2,5$  sicher ein  $H_2/CO=3$  erreicht werden kann. Für diesen Punkt liegt ein Synthesegas mit folgender Zusammensetzung vor:

Tabelle 7: Gaszusammensetzung nach Vergaser

Zustand	Einheit	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
feucht	mol%	11,2	34,8	12,8	3,0	4,4	36,5
trocken	mol%	17,7	54,8	20,0	4,6	7,0	-

Um zu überprüfen, ob bei dieser Gaszusammensetzung Kohlenstoffablagerungen zu erwarten sind, wurde ein C-H-O – Dreiecksdiagramm erstellt (siehe Abbildung 22). Da der geplante Prüfstand bei Umgebungsbedingungen betrieben wird, gelten die Isothermen in Abbildung 22 für einen Druck von 1 bar. Die 300°C Isotherme für 6 bar würde aber annähernd identisch verlaufen. Mit  $\sigma=2,5$  befindet man sich auch bei einer Temperatur von 300°C im nicht kohlenstoffabscheidenden Bereich.

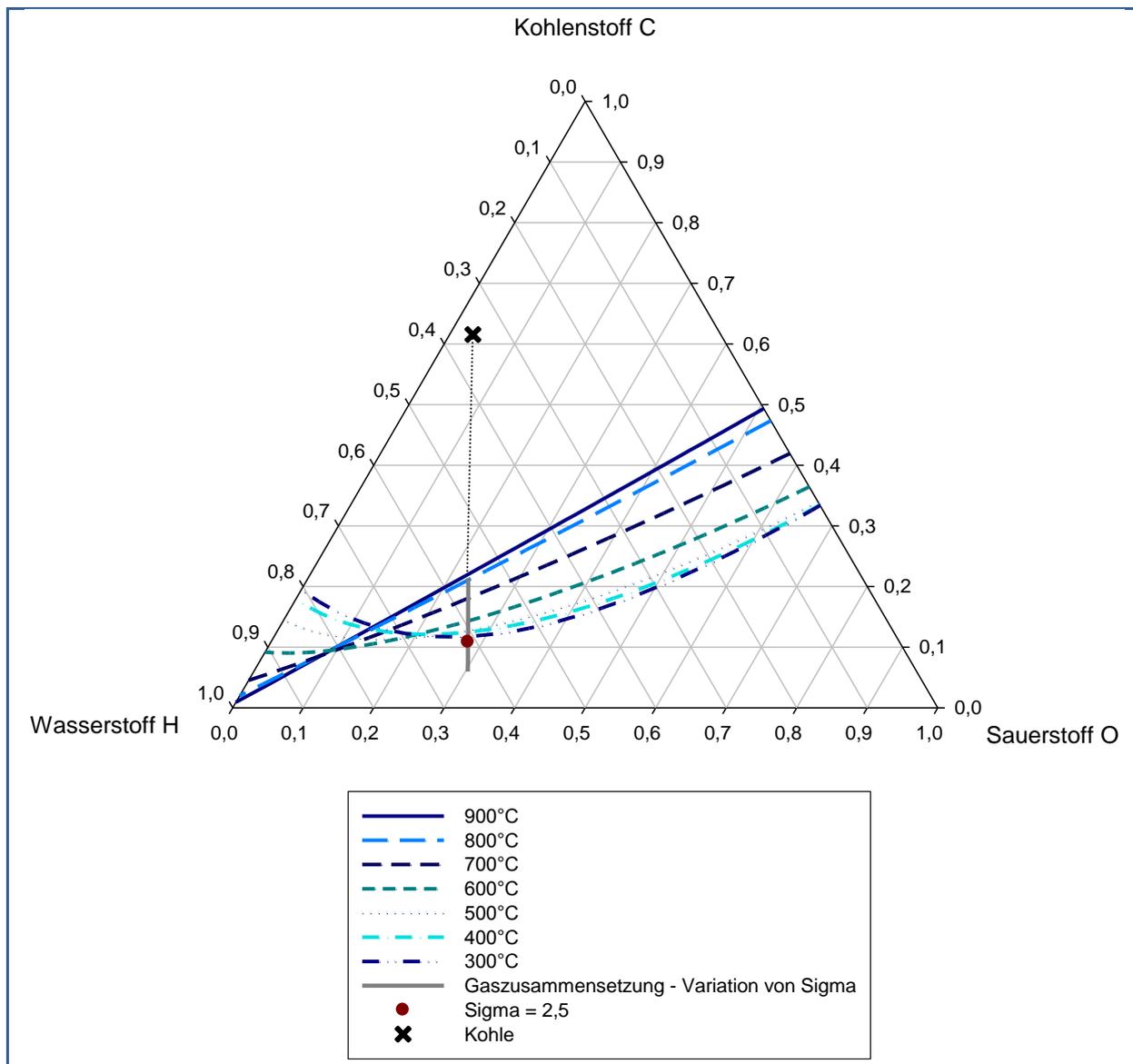


Abbildung 22: Dreiecksdiagramm mit Vergasergaszusammensetzung

## 4.2. Entschwefelung

Der nächste Prozessschritt ist die Entschwefelung. Wie bereits erwähnt, wird dem Synthesegas nachträglich Schwefelwasserstoff beigemischt. Der Schwefelanteil der Kohle (siehe Abbildung 19) wird auf die schwefelfreie Kohle aus Tabelle 4 umgelegt. Das entspricht einem Schwefelanteil von 1,8 % bzw. einer zuzuführenden, stündlichen  $H_2S$ -Massenbelastung von 19,1 g pro Kilogramm vergaster Kohle.

Im Rahmen der Simulation sollen eine Grob- und eine Feinentschwefelungsstufe simuliert werden. Am Austritt darf die Schwefelkonzentration nur wenige ppm  $H_2S$  betragen. Um diese tiefen Werte zu erreichen, müssen mehrere Entschwefelungsschritte vorgesehen werden. Da das Gas aus der Vergasung mit  $800^\circ C$  auf das Temperaturniveau der Methansynthese von  $300^\circ C$  abgekühlt werden soll, muss die Temperaturstufung der Entschwefelungsreaktoren entsprechend angepasst werden. Folglich muss die Temperatur der Grobentschwefelung über der der Feinentschwefelung liegen.

Das Ziel der Simulation ist es, die Schwefelkonzentrationen nach den Entschwefelungsstufen zu berechnen und verschiedenen Entschwefelungsmaterialien darauf zu untersuchen.

Das Grundmodell der Entschwefelungssimulation (siehe Abbildung 23) ist aus Gibbs-Reaktoren, Mixer und Splitter aufgebaut. Das Synthesegas wird mit dem Schwefelwasserstoff und dem festen Sorbentmaterial in einem Mixer zusammengemischt, wobei keine chemischen Reaktionen ablaufen. Es werden lediglich alle Eingangsströme zusammengefasst. Im Gibbs-Reaktor wird wieder das thermodynamische Gleichgewicht errechnet. Im Gegensatz zur Vergasung werden jedoch keine Reaktionsgleichungen angegeben, sondern nur die zulässigen Reaktionsprodukte definiert, die im Gleichgewicht berücksichtigt werden sollen. Die nachgeschalteten Splitter SolSp1 und SolSp2 haben dann die Aufgabe, die feste Phase von der Gasphase zu trennen. In den Reaktoren werden weder Adsorptionsmechanismen noch die vorliegende Reaktionskinetik berücksichtigt. Es wird nur das unbeschränkte chemische Gleichgewicht berechnet.

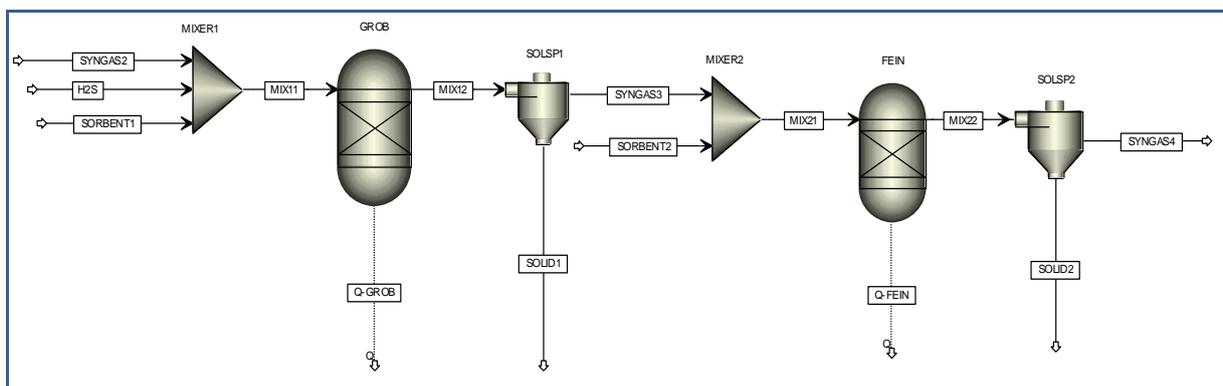


Abbildung 23: Simulationsmodell – Entschwefelung

Bei den Simulationen werden verschiedene Entschwefelungsmaterialien untersucht:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{CaCO}_3$ . Im ersten Schritt orientiert man sich an den Modellen von Elseviers [22], wo eine Reihe von Materialien zur Heißgasentschwefelung in Aspen Plus® simuliert werden. Anhand dieser Arbeit werden auch die angegebenen Reaktionsprodukte in den Gibbs-Reaktoren ausgewählt.

Ein Problem, das aus der Gleichgewichtsberechnung entsteht, ist die gleichzeitige Interpretation der Entschwefelung und der Gaszusammensetzung nach der Entschwefelung. Simuliert man ein unbeschränktes Gleichgewicht, laufen neben der Sulfidierung (Gl. 14) auch andere Reaktionen, wie beispielsweise die Shift-Reaktion, die Methanisierung oder die Boudouard-Reaktion ab. In Abhängigkeit des Entschwefelungssorbents können diese in realen Anlagen ablaufen, müssen aber nicht. Die Gaszusammensetzungen nach den Entschwefelungsreaktoren entsprechen also nicht der Realität. Betrachtet man die Simulation der Entschwefelung für sich, können daher keine Aussagen bezüglich der Permanentgaszusammensetzung gemacht werden. Da die Permanentgaszusammensetzungen für diese Arbeit nicht relevant sind, können die ablaufenden Nebenreaktionen vernachlässigt werden. Da die Permanentgas ebenso einen Einfluss auf die Entschwefelungsperformance eines Sorbents haben [23],[24], stimmt der Restschwefelanteil nicht exakt. Für eine erste Abschätzung können die Werte allerdings als ausreichend genau angesehen werden.

Im Zuge der Simulation werden drei Modellvarianten berechnet. In Tabelle 8 sind alle Randbedingungen und Schwefelkonzentrationen der einzelnen Varianten aufgezeigt. Die Werte aus der Tabelle gelten für die Eintrittsgaszusammensetzung aus Tabelle 7 und für einen beigemischten  $\text{H}_2\text{S}$ -Massenstrom von 19,1 g/h.

In **Variante 1** wird zur Grobentschwefelung Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) eingesetzt. Kalziumbasierende Sorbentien benötigen eine hohe Temperatur, um Schwefel adsorbieren zu können, weshalb sie häufig in der In-Situ-Entschwefelung eingesetzt werden. Damit unter Simulationsbedingungen überhaupt eine Sulfidierung (Gl. 14) des  $\text{CaCO}_3$  stattfindet, muss eine Mindesttemperatur von ca.  $710^\circ\text{C}$  vorliegen. Das Kalziumkarbonat hat den Vorteil, dass es wesentlich günstiger ist als die anderen Metalloxide und gleichzeitig das hohe Temperaturniveau des Synthesegases nutzen kann. Ein Nachteil ist, dass es wie alle kalziumbasierenden Sorbentien nur für die Grobentschwefelung geeignet ist, da der Schwefelanteil nicht bis in den unteren ppm-Bereich verringert werden kann. [24] Für die Feinentschwefelung in Variante 1 wird Zinkoxid verwendet, da es den Schwefelwasserstoffanteil auf wenige ppm reduzieren kann. Zinkbasierende Materialien werden als sehr vielversprechend angesehen und werden oft in Kombination mit Trägermetallen als Mischmetalladsorbentien eingesetzt, wodurch ihre Eigenschaften als Entschwefelungsadsorbent verbessert werden können. Variante 1 ist auch zur Entfernung von COS geeignet, da dieses entsprechend Gl. 15 vom Kalziumkarbonat adsorbiert wird.

Bei **Variante 2** wird sowohl zur Grob- als auch zur Feinentschwefelung Nickeloxid ( $\text{NiO}$ ) eingesetzt. Wie bereits erklärt wurde, soll in den Entschwefelungsreaktoren eine Temperaturstufung realisiert werden. Daher wird das Nickeloxid auf zwei Temperaturniveaus eingesetzt. Den niedrigsten  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil erreicht man mit dieser Variante, da im Austritt nur wenige ppb Schwefelwasserstoff vorhanden sind. Da das Nickel, wie von der Methanisierung bekannt ist, gleichzeitig katalytisch wirkt, wird das Gas während der Entschwefelung entsprechend dem Gleichgewicht geshiftet und methanisiert. (siehe Kapitel 3.4) Das Nickeloxid hat die Nachteile, dass es einerseits für ein Adsorbentmaterial teuer und andererseits aufgrund seiner hohen Affinität zu Schwefel nur sehr schwer regenerierbar ist. [22] Das Nickeloxid kann COS nicht adsorbieren, aber es tritt als katalytisches Element auf, sodass das Carbonylsulfid in einem Zwischenschritt (nach Gl. 16 und Gl. 17) in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird. [26] Dieser kann über die Sulfidierung (Gl. 14) weiterreagieren und gebunden werden.

In **Variante 3** wird Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zur Grobentschwefelung und Zinkoxid zur Feinentschwefelung eingesetzt. Eisenbasierende Sorbentien sind aufgrund der hohen Verfügbarkeit und der geringen Kosten weitverbreitet und sie zählen zu den ältesten Entschwefelungsmaterialien. Eisenoxide haben eine hohe Schwefelaufnahmekapazität und sind regenerierbar. Für die Tiefentschwefelung ist der Magnetit allerdings nicht geeignet. [20] Da er die Shiftreaktion katalysiert, beeinflusst er außerdem die Gaszusammensetzung am Austritt. Ebenso wie beim Zinkoxid gibt es eine Reihe von Mischmetallsorbentien mit Eisen,

um dessen Eigenschaften zu verbessern. Auch Variante 3 ist wie die vorhergehenden Varianten zur Reinigung von COS geeignet, da Magnetit nicht nur Schwefelwasserstoff, sondern auch Carbonylsulfid adsorbiert.

Tabelle 8: Entschwefelung - Parameter und Ergebnisse

Parameter	Einheit	Variante 1	Variante 2	Variante 3
<b>Grobentschwefelung</b>				
Entschwefelungssorbent	-	CaCO <sub>3</sub>	NiO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Temperatur	°C	770	450	450
Druck <sub>absolut</sub>	bar	6	6	6
H <sub>2</sub> S am Eintritt	ppm	2828	2828	2828
H <sub>2</sub> S am Austritt	ppm	1063	0,4	1455
zugelassene Produkte	-	CaCO <sub>3</sub> , CaO, Ca, CaS	NiO, NiS <sub>0,84</sub> , NiS, Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , NiS <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> C, NiCO <sub>3</sub> , Ni	Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeS, FeS <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> C, FeCO <sub>3</sub>
<b>Feinentschwefelung</b>				
Entschwefelungssorbent	-	ZnO	NiO	ZnO
Temperatur	°C	350	350	350
Druck <sub>abs</sub>	bar	6	6	6
H <sub>2</sub> S am Eintritt	ppm	1063	8,70	1455
H <sub>2</sub> S am Austritt	ppm	1,31	0,03	1,44
zugelassene Produkte	-	ZnO, Zn, ZnS	NiO, NiS <sub>0,84</sub> , NiS, Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , NiS <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> C, NiCO <sub>3</sub> , Ni	ZnO, Zn, ZnS

Für alle Varianten gilt, dass die Endschwefelkonzentrationen bei kleinerem Wasserdampfanteil geringer sind. Das kann anhand der Sulfidierungsreaktion Gl. 14 erklärt werden. Erhöht man den Wasseranteil, verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Edukte, wodurch weniger Schwefelwasserstoff adsorbiert wird.

Die Ergebnisse entsprechen der Literatur und sind konform mit verschiedenen Untersuchungen. [22],[23],[21],[20]

In Abbildung 24 sind die Schwefelkonzentrationen der drei Varianten gegenübergestellt.

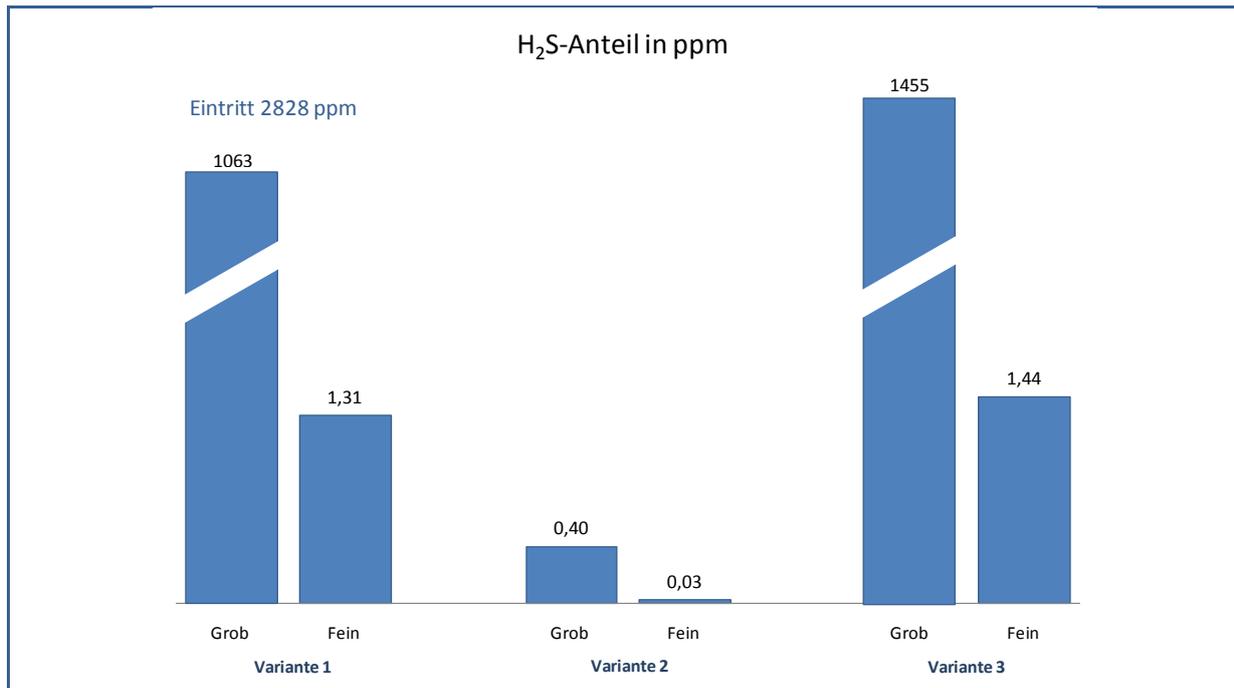


Abbildung 24: Vergleich der Entschwefelungsvarianten

Im Diagramm (Abbildung 24) ist eindeutig zu sehen, dass mit der zweiten Variante die tiefsten Schwefelwasserstoffkonzentrationen erreicht werden können. Bei Verwendung von Nickeloxid benötigt man daher nur eine Entschwefelungsstufe, da bereits nach der Grobentschwefelung weniger als ein ppm H<sub>2</sub>S im Austrittsgas vorhanden ist.

Für die Entschwefelung am Versuchsstand wurde die Grobentschwefelungsstufe so ausgelegt, dass sie Temperaturen bis 800°C standhält und somit mit CaCO<sub>3</sub> betrieben werden kann.

### 4.3. Methanisierung

Das Simulationsmodell der Methanisierung (siehe Abbildung 25) besteht aus nur einem Gibbs-Reaktor und den ein- und ausgehenden Stoffströmen. Das Gleichgewicht wird für die Methanisierung (Gl. 21), die Shift-Reaktion (Gl. 6) und die Boudouard Reaktion (Gl. 2) berechnet. Die Reaktionsprodukte werden zusätzlich angegeben und als gasförmig oder fest definiert. Mit Ausnahme des Kohlenstoffs und des Schwefels, die als Feststoffe definiert werden, sind alle anderen Komponenten gasförmig.

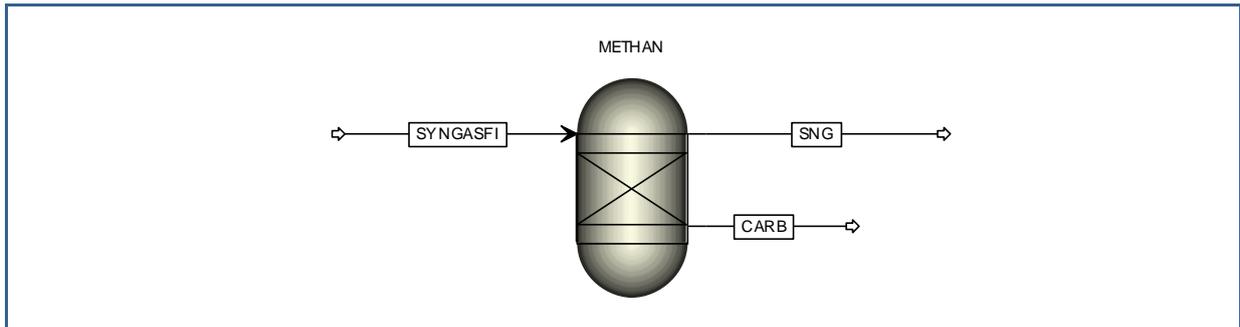


Abbildung 25: Simulationsmodell – Methanisierung

Für die Synthesegaszusammensetzung aus Tabelle 7 (Sigma=2,5) und einer Methanisierungstemperatur von 300°C, sowie einem Druck von 6 bar erhält man folgende SNG Zusammensetzung:

Tabelle 9: Gaszusammensetzung nach der Methanisierung

Zustand	Einheit	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
feucht	mol%	0,01	1,38	16,43	0,38	20,21	61,59
trocken	mol%	0,02	3,59	42,77	0,99	52,63	-

Variiert man nun die Temperatur im Methanisierreaktor, ist gut zu erkennen, dass die Simulationsergebnisse mit der Theorie übereinstimmen. In Abbildung 26 sind die Molenbrüche der Gaszusammensetzung über der Temperatur aufgetragen.

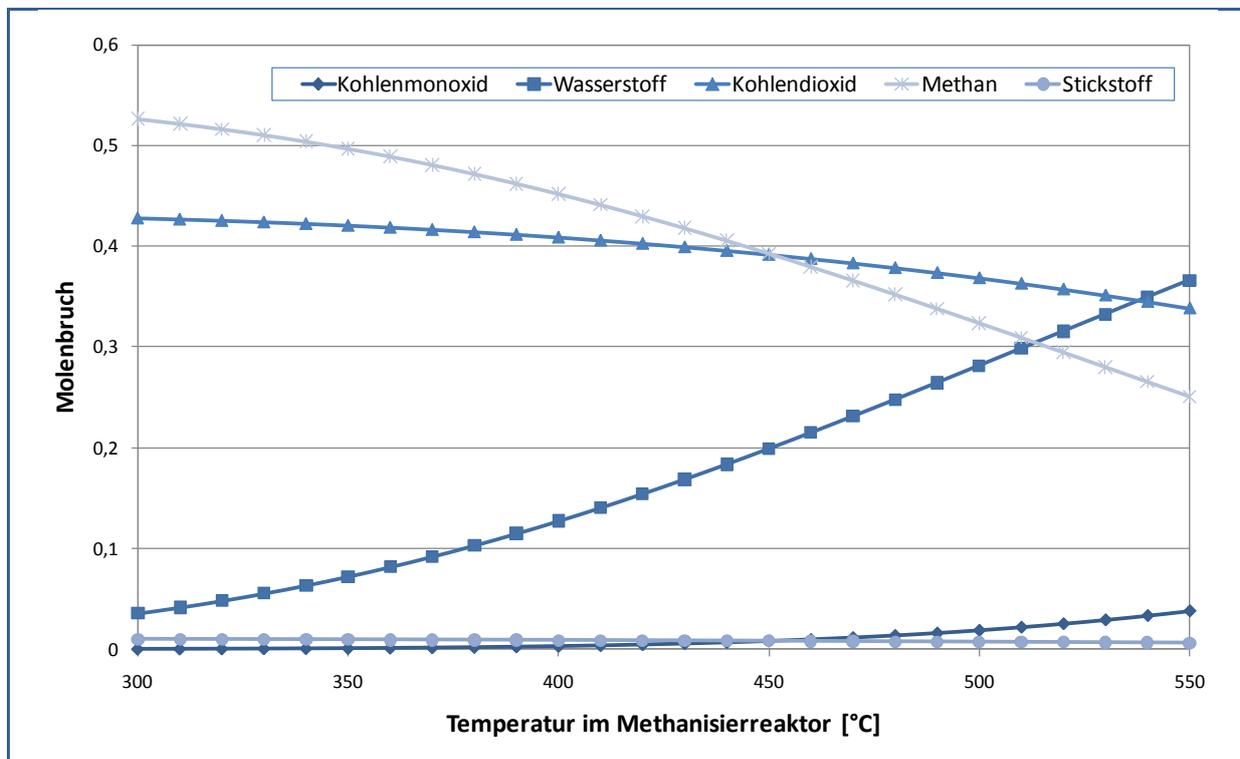


Abbildung 26: Temperaturabhängigkeit der SNG Gaszusammensetzung

Man erkennt, dass die Gaszusammensetzungen tendenziell gleich verlaufen wie in Abbildung 10. Die Edukte der exothermen Methanisierung, also  $H_2$  und  $CO$ , steigen bei höheren Temperaturen, wobei zeitgleich der Methananteil abnimmt. Parallel dazu verursacht der hohe Wasserstoffanteil eine Verschiebung des Shift-Gleichgewichts zugunsten der Edukte, was eine Abnahme des Kohlendioxids mit sich bringt. Es gilt, je tiefer die Temperatur, desto höher der Methananteil.

Leitet man das Rohgas aus dem Vergaser direkt in die Methanisierung, ergeben sich für das entstehende SNG die Verläufe in Abbildung 27. Das einströmende Gas variiert mit der Dampfzahl entsprechend Abbildung 20. Aufgrund der Gaszusammensetzungen bilden sich bei einem  $\Sigma < 2,2$  Kohlenstoffablagerungen. Im folgenden Diagramm kann man das anhand der Kurvenverläufe erkennen. Da ein Teil des Kohlenstoffs abgeschieden wird, ist die Molmasse der Gasphase geringer. Folglich ist der Methananteil in diesem Bereich prozentuell höher. Absolut gesehen ist der Anteil an  $CH_4$  allerdings wesentlich kleiner als bei beispielsweise  $\Sigma = 2,5$ .

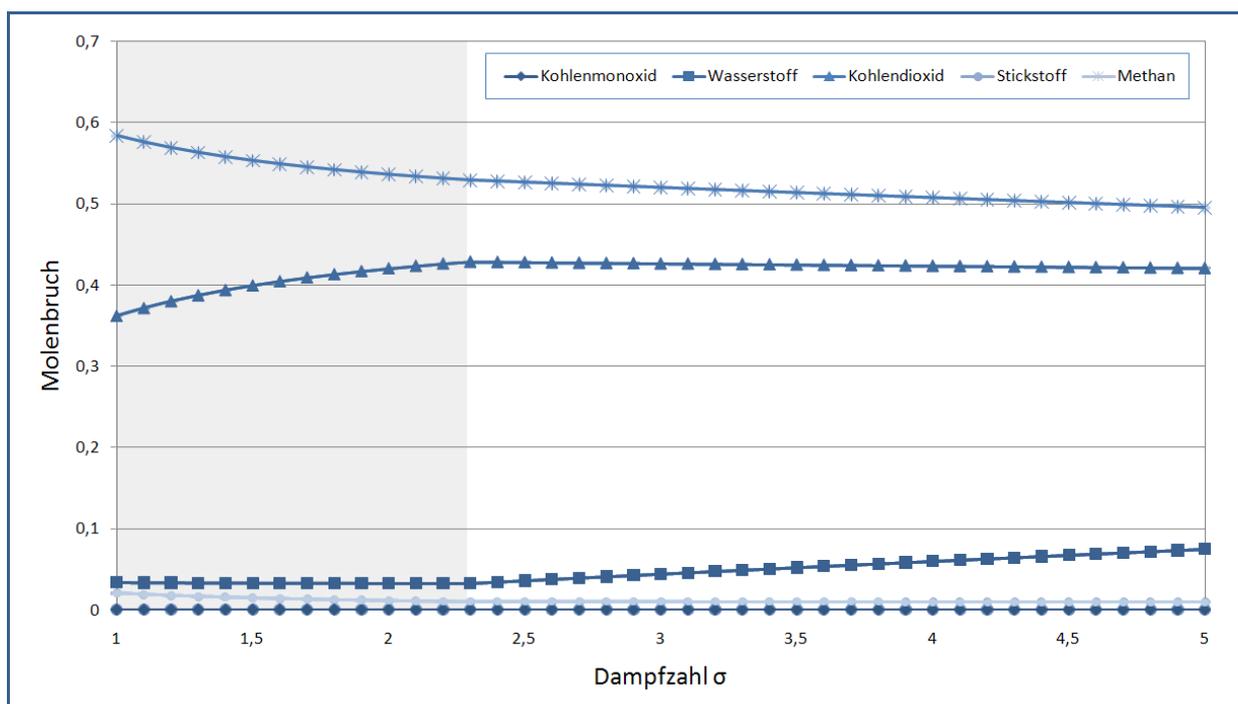


Abbildung 27: Verläufe der simulierten SNG-Zusammensetzung, trocken

Um die Verläufe besser interpretieren zu können, sollen nun die feuchte Zusammensetzung des Synthesegases am Eintritt mit dem feuchten SNG am Austritt verglichen werden. In Abbildung 28 ist das Verhältnis der Molenbrüche zwischen Austrittsgas und Eintrittsgas dargestellt.

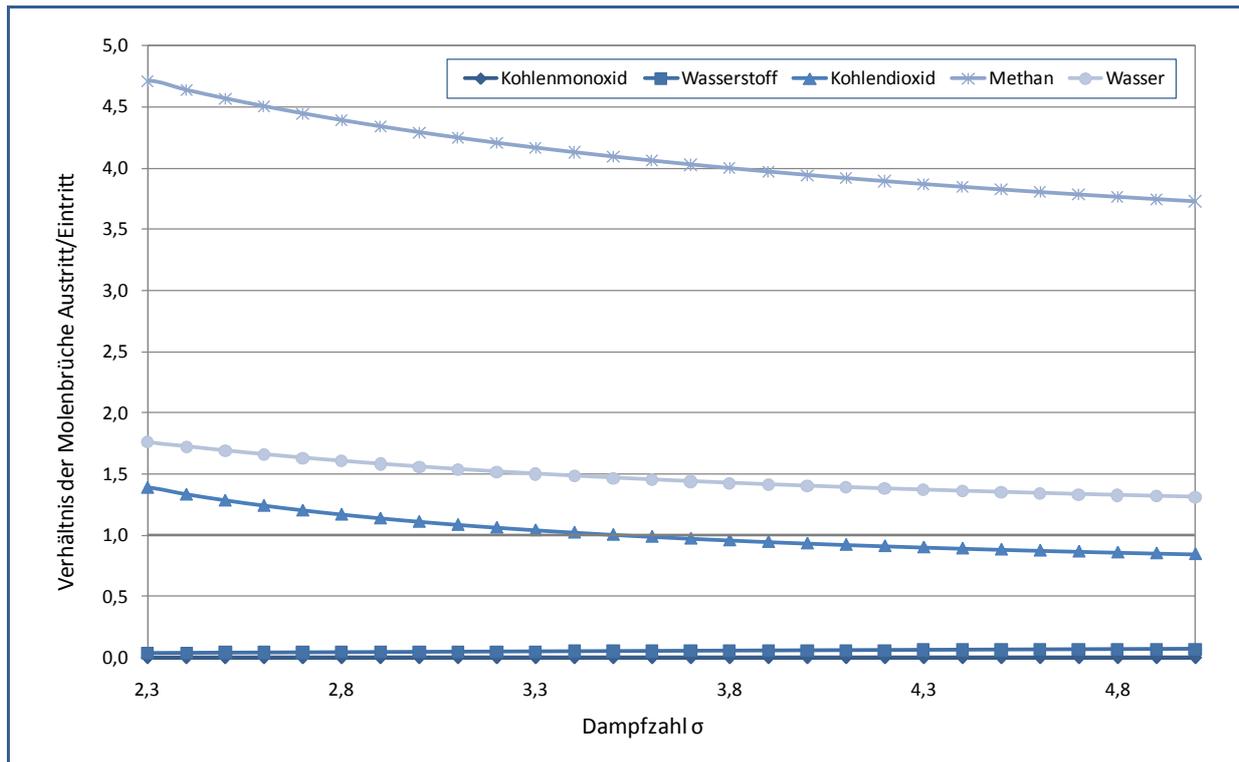


Abbildung 28: Verhältnis der Molaren Zusammensetzung

Die Gaskomponenten mit dem Verhältnis größer eins werden „produziert“, die mit einem Verhältnis kleiner eins werden „verbraucht“. In anderen Worten ausgedrückt, am Austritt ist mehr Wasserdampf und Methan vorhanden als am Eintritt. Die Verhältnisse für Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind nahezu null und sie sind von Sigma unabhängig. Die  $H_2$ - und  $CO$ -Anteile werden in Methan, Wasser und teilweise  $CO_2$  umgesetzt. Anhand des Kohlendioxidverlaufs kann man sehen, dass die Shift-Reaktion (Gl. 6) bis zu einem  $\sigma \approx 3,6$  in Richtung Produkte abläuft  $\gg CO_2$  wird gebildet. Danach ist der Kohlenmonoxidanteil so gering, dass sich die Reaktion umkehrt und  $CO_2$  in  $CO$  rückkonvertiert wird.

#### 4.4. Gesamtprozess

Verbindet man alle Modelle miteinander, erhält man den Gesamtprozess, der in Abbildung 29 dargestellt wird. Wie bereits in Kapitel 4.2 diskutiert wurde, können die Gaszusammensetzungen nach den Entschwefelungsstufen nicht verwendet werden. Die Reaktionen, die in den Entschwefelungsreaktoren ablaufenden, basieren auf einer Gleichgewichtsberechnung für bestimmte Drücke und Temperaturen in der Entschwefelung. Da der nachgeschaltete Methanisierreaktor wieder ein Gleichgewicht für den dort definierten Zustand berechnet, ist es egal welcher Gleichgewichtszustand zuvor simuliert wurde. Es liegt immer das derselbe Gleichgewicht im Methanisierreaktor vor. Vergleicht man die Gaszusammensetzungen am Austritt des Gesamtprozesses für die unterschiedlichen

Entschwefelungsvarianten und einem Prozess ohne Entschwefelung, erhält man bis auf kleine Abweichungen ähnliche SNG Zusammensetzungen. Geringe Unterschiede ergeben sich nur durch die Einbringung des Schwefelwasserstoffs und dessen Sulfidierung in den Entschwefelungsreaktoren, sowie durch auftretende Kohlenstoffabscheidungen in den Splittern. Der Entschwefelungsprozess kann aber als Blackbox angesehen werden, sodass die SNG Zusammensetzung mit und ohne Entschwefelung gleichzusetzen ist. Das Gesamtergebnis nach der Methansynthese kann daher dem Kapitel 4.3 entnommen werden, da es der Aneinanderreihung des Methanisierreaktors an das Vergasermodell entspricht.

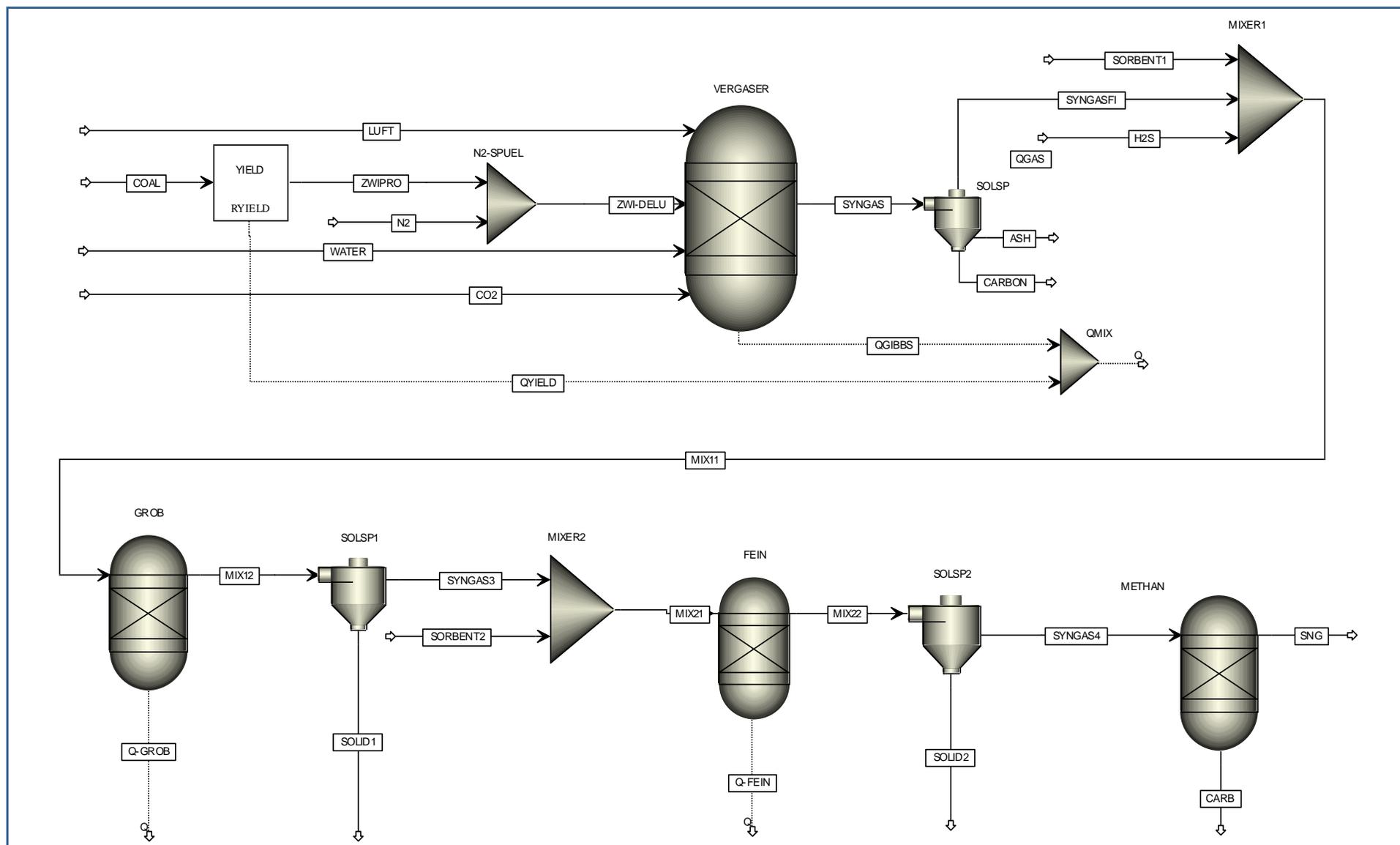


Abbildung 29: Simulationsmodell - Gesamtprozess

# 5

## Auslegung und Design

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde das Konzept für einen Versuchsstand mit zwei Entschwefelungsreaktoren und zwei Methanisierreaktoren entworfen. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, wurde allerdings nur der zweite Methanisierreaktor realisiert und im Labor aufgebaut. In diesem Kapitel soll trotzdem das gesamte Konzept erklärt und vorgestellt werden.

### 5.1. Auslegung

In Abschnitt 5.1 wird auf die Auslegung und Berechnung des Versuchsstandes eingegangen.

#### 5.1.1. Reaktoren

Die Reaktoren sind als Festbett-Rohrreaktoren bzw. Rohrbündelreaktor ausgeführt, die vertikal eingebaut und von oben nach unten durchströmt werden. Die Rohre werden mit dem Katalysator bzw. dem Entschwefelungssorbent sowie einem Inertmaterial befüllt. Um eine Vermischung der Schüttungen zu vermeiden, werden sie durch feine Metallsiebe voneinander getrennt. Die Entschwefelungsreaktoren und der erste Methanisierreaktor werden, wie man in Abbildung 30 bzw. Abbildung 31 sehen kann, auf der Oberseite durch einen Schraubverbinder verschlossen und auf der Unterseite entweder verschweißt oder ebenfalls verschraubt.

Der zweite Methanisierreaktor ist, wie in Abbildung 32 dargestellt, auf der Oberseite durch einen Flansch abgeschlossen. An der Unterseite wird dieser ebenso verschweißt. Da die Methanisierreaktion stark exotherm ist, müssen auch Möglichkeiten für die Wärmeabfuhr vorgesehen werden. Durch die Schüttung des zweiten Methanisierreaktors gehen daher fünf Rohre, die zur Kühlung mit Druckluft durchströmt werden. Zusätzlich wird ein Teil des Reaktorrohres von einem koaxial angeordneten, größeren Rohr umgeben. Der resultierende Mantelspalt zwischen den beiden Rohren kann ebenfalls mit Luft gekühlt werden.

Über die Reaktorhöhe verteilt, werden bei allen Reaktoren dünne Rohre mit einem Außendurchmesser von 6 mm angeschweißt, durch die man optional die Schütttemperatur

mittels Thermoelement messen oder Gas zur Gasanalyse entnehmen kann. In den Methanisierreaktoren ist außerdem in der Mitte je ein dünnes Schutzrohr angebracht, in dem ein Thermoelement zur Messung eines axialen Temperaturprofils positioniert werden kann.

Bei der Auswahl des Werkstoffs orientiert man sich an den auftretenden Temperaturen. Da man bei der Grobentschwefelung unter anderem kalziumbasierende Entschwefelungsadsorbentien einsetzen möchte, müssen hier Temperaturen bis zu 800°C erreichbar sein. Daher verwendet man für die erste Entschwefelungsstufe sowie bei den Rohrleitungen den hitzebeständigen Werkstoff 1.4841. Der Reaktor zur Feinentschwefelung wird hingegen bei Temperaturen bis zu 450°C bzw. die Methanisierungsstufen bis zu 550°C betrieben. Der Werkstoff muss im Vergleich geringeren Temperaturen standhalten, weswegen man sich für den Werkstoff 1.4571 entschieden hat.

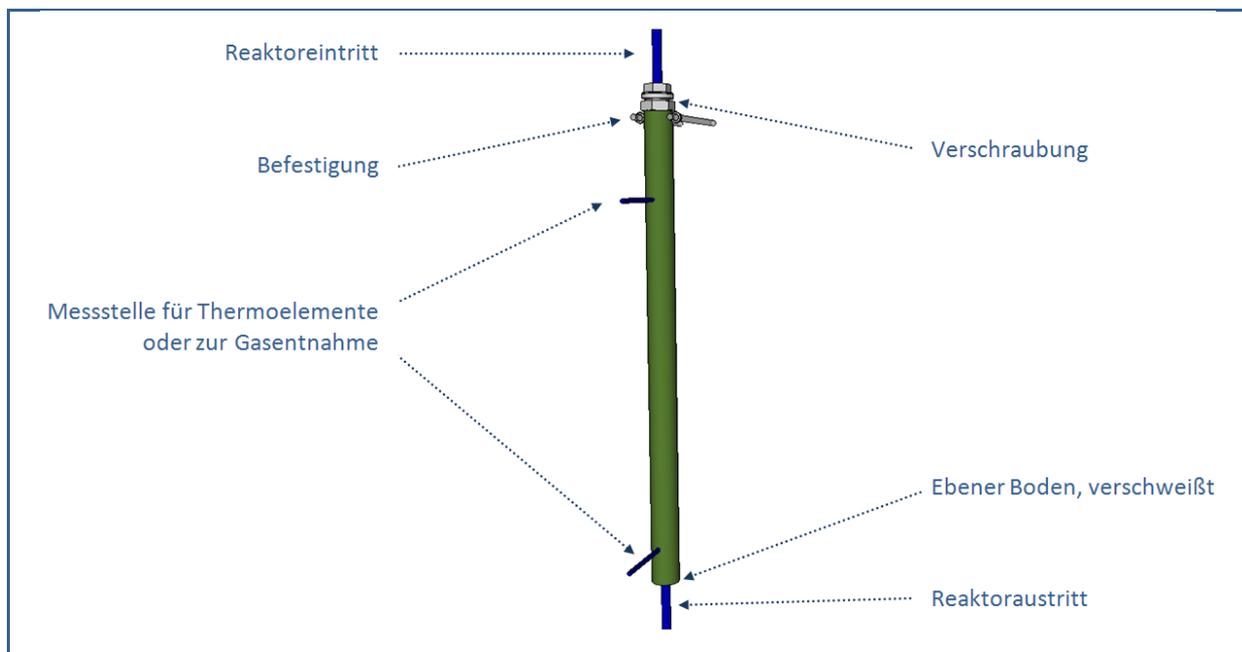


Abbildung 30: Entschwefelungsreaktor

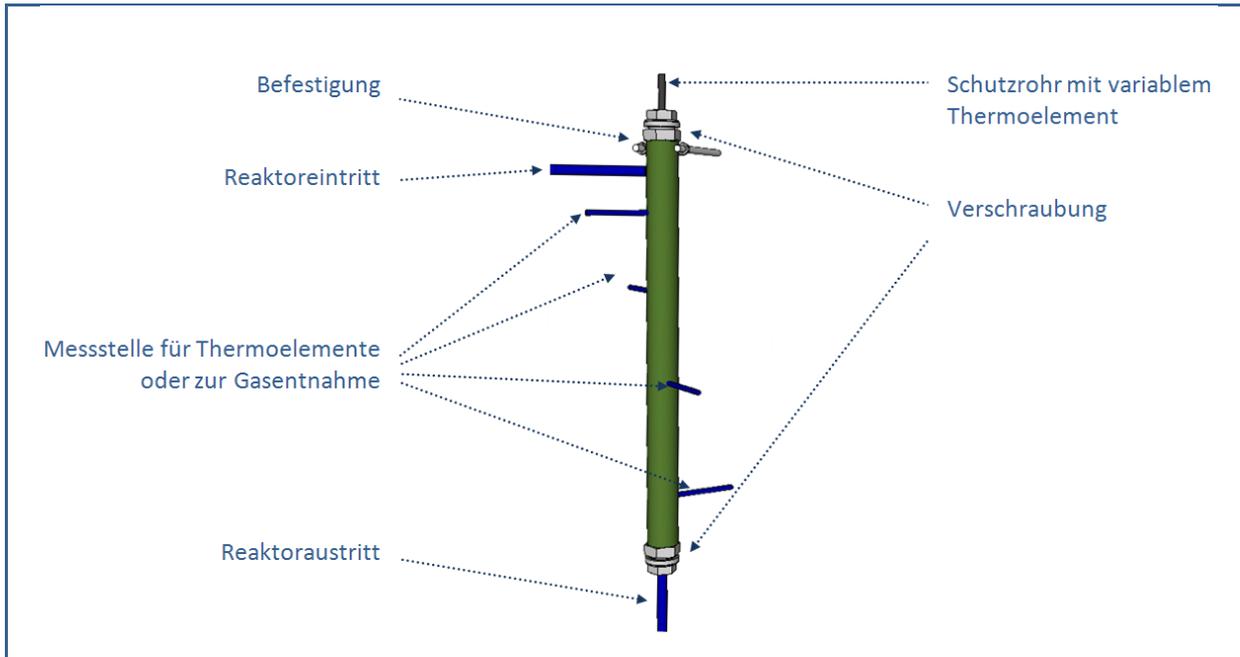


Abbildung 31: Methanisierreaktor

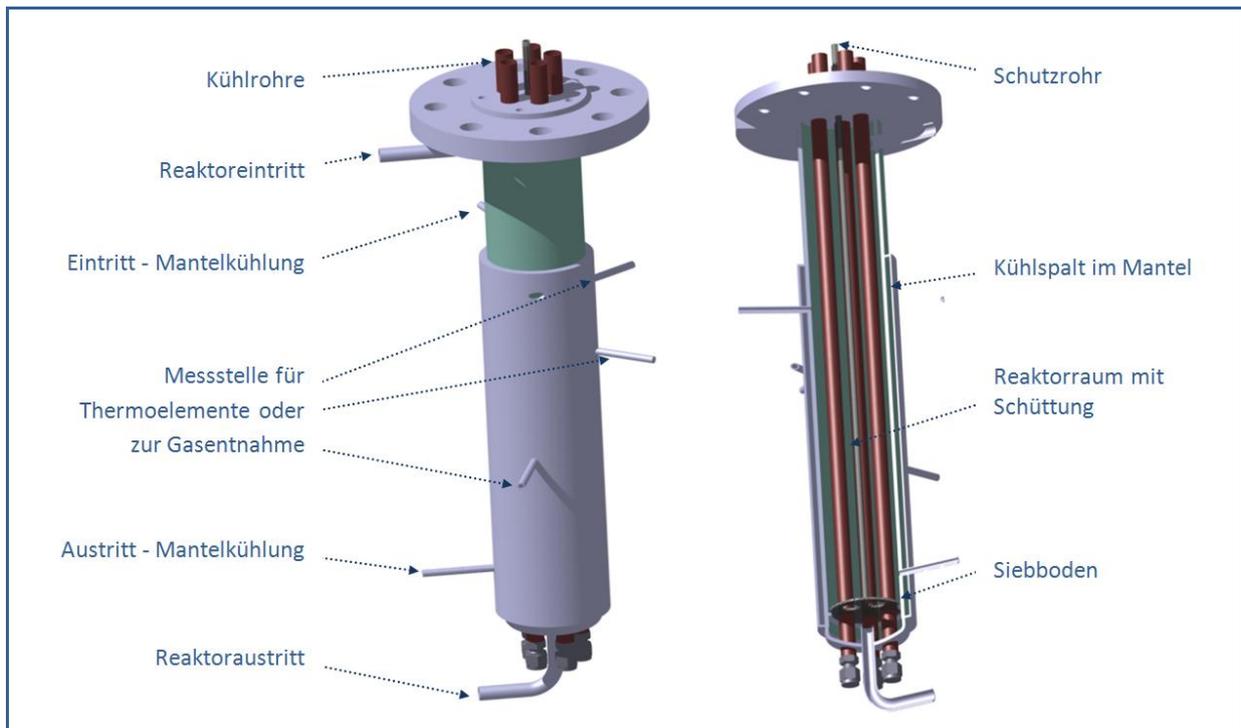


Abbildung 32: 3D Modell des zweiten Methanisierreaktors [4]

Um die Reaktoren auf Einsatztemperatur zu bringen und eine bestimmte Betriebstemperatur zu halten, müssen sie beheizt werden. Zu diesem Zweck wird den Reaktoren Wärme mit Hilfe von Begleitheizungen zugeführt. Zusätzlich dazu werden sie in eine Glasfaserdämmung und Aluminiumfolie eingepackt. Mehr Informationen zu den Heizelementen findet man in Kapitel 5.1.2.

Für die Auslegung wird von einem Gasmassenstrom von 1 kg/h ausgegangen und für die Entschwefelungs- und den ersten Methanisierreaktor ein Druck von maximal 5 bar angenommen. Der zweite Methanisierreaktor wird atmosphärisch betrieben, weswegen man auf eine Festigkeitsberechnung verzichtet hat.

Aufbauend auf den vorgeschriebenen Raumgeschwindigkeiten und dem festgelegten Massenstrom werden die Reaktoren entsprechend dimensioniert. Die Raumgeschwindigkeit GHSV wird im weiteren Space Velocity oder kurz SV genannt. Sie ist das Verhältnis des Normvolumenstroms zum Reaktorvolumen oder auch der Kehrwert der Gasverweilzeit im Reaktor (Gl. 35) Werte für das SV können entweder der Literatur oder den Angaben von Katalysatorherstellern entnommen werden.

$$SV = \frac{\dot{V}_{Norm}}{V_R} \quad [h^{-1}] \quad \text{Vgl. Gl. 35}$$

Im Fall der Entschwefelung und der Methanisierung entspricht das  $V_R$  dem Volumen der Katalysatorschüttung bzw. der Adsorbierschüttung. Für die Auslegung werden folgende Parameter festgelegt:

Gewähltes SV für Entschwefelung und Methanisierung	$SV = 4000 \text{ h}^{-1}$
Abschätzung der Gasdichte bei Normzustand	$\rho = 0,76 \text{ kg/m}^3$

>> Das ergibt ein Volumen für die aktive Schüttung von **0,33 dm<sup>3</sup>**.

Weitere Konstruktionsvorschriften, die berücksichtigt werden müssen, sind das Länge/Durchmesser ( $L/D_i$ ) und das Reaktordurchmesser/Partikeldurchmesser ( $D_i/d_p$ ) Verhältnis. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Konzentrationen bzw. einen geringen radialen Temperaturgradienten zu erreichen, muss  $L/D_i > 10$  sein. Für die Vermeidung von Randgängigkeiten sollte das  $D_i/d_p$  ebenfalls ein Verhältnis größer 10 aufweisen.

Für die Festigkeitsberechnung der Reaktoren reicht eine Auslegung und Fertigung nach guter Ingenieurspraxis aus. Da weder hohe Drücke noch große Reaktorvolumina zum Einsatz kommen, ist eine TÜV-Abnahmen nicht notwendig. Die Berechnungen werden gemäß den AD 2000 Merkblättern [48] durchgeführt.

Für die erforderliche Wanddicke einer Zylinderschale mit innerem Überdruck gilt für die Wandstärke Gl. 36 und für ebene Böden Gl. 37. In Tabelle 10 sind alle verwendeten Variablen aufgelistet, die zur Berechnung der Entschwefelungsreaktoren und des ersten Methanisierreaktor verwendet wurden.

$$s_W = \frac{D_a \cdot p}{20 \cdot \frac{K}{S} \cdot v_s + p} + c_1 + c_2 \quad \text{Gl. 36}$$

$$s_B = C \cdot D_1 \cdot \sqrt{\frac{p \cdot S}{10 \cdot K}} + c_1 + c_2 \quad \text{Gl. 37}$$

Der Festigkeitskennwert K bezieht sich auf den jeweiligen Werkstoff und gilt bei maximaler Einsatztemperatur.

Tabelle 10: Berechnungsdaten

Variable	Einheit	Bezeichnung	Grob	Fein	Methanisierung 1	Quelle
D <sub>a</sub>	mm	Außendurchmesser	38	38	38	-
p	bar	Berechnungsdruck	5	5	5	-
K	N/mm <sup>2</sup>	Festigkeitsbeiwert bei p	23	131	127	[49]
S	-	Sicherheitsbeiwert bei p	1,5	1,5	1,5	[48]
v <sub>s</sub>	-	Faktor zur Berücksichtigung von Verschwächungen	1	1	1	[48]
C	-	Berechnungsbeiwert	0,45	0,45	0,45	[48]
D <sub>1</sub>	mm	Berechnungsdurchmesser	34	34	34	-
c <sub>1</sub>	mm	Zuschlag zur Berücksichtigung der Wanddickenunterschreitung	0	0	0	[48]
c <sub>2</sub>	mm	Abnutzungszuschlag	0	0	0	[48]

Die errechneten Wandstärken und Dicken der ebenen Böden sind der Tabelle 11 zu entnehmen. Da die Ergebnisse von s<sub>W</sub> weit unter 1 mm liegen, wird die in [48] vorgegebene Kleinstwandstärke von mindestens 2 mm angenommen. Für die Rohrleitungen wurden Rohre mit einer Wandstärke von 1 mm und einem Außendurchmesser von 12 mm gewählt.

Tabelle 11: Ergebnisse

Größe	Einheit	Grobschwefelung	Feinentschwefelung	Methanisierung 1
s <sub>W</sub>	mm	0,61	0,11	0,11
s <sub>B</sub>	mm	2,76	1,16	-

Daraus abgeleitet können nun unter Berücksichtigung der oben erwähnten Verhältnisse und Volumina die einzelnen Reaktoren dimensioniert werden (siehe Tabelle 12). Für den zweiten Methanisierreaktor ergeben sich die Abmessungen nach Tabelle 12.

Tabelle 12: Abmessungen und Auslegungsdaten der Rohrreaktoren

Größe	Einheit	Grobschwefelung	Feinentschwefelung	Methanisierung 1
Da	mm	38	38	38
D <sub>i</sub>	mm	34	34	34
L	mm	570	470	470
L/D <sub>i</sub>	-	10,88	13,8	13,8
V	dm <sup>3</sup>	0,52	0,43	0,43
d <sub>p,max</sub>	mm	3,4	3,4	3,4

Tabelle 13: Abmessungen - Methanisierreaktor

Größe	Wert	Einheit
Außendurchmesser - Mantelrohr	88,9	mm
Außendurchmesser - Reaktorrohr	76,1	mm
Wandstärke - Reaktorrohr	3,65	mm
Länge - Reaktorrohr	500	mm
Außendurchmesser - Kühlrohre	20,5	mm
Flanschdurchmesser	185	mm
Gesamtlänge	≈ 640	mm

Vor und nach der aktiven Schüttung wird zusätzlich Aluminiumoxid als Inertmaterial eingefüllt. Einerseits kann dadurch am Eintritt ein gleichmäßiges Strömungs- und Temperaturprofil erreicht werden, andererseits werden feine, von der Strömung mitgerissene Partikel aufgefangen. In jedem Reaktor werden daher jeweils am Eintritt und am Austritt 50 mm Schüttungshöhe eingerechnet. Da das Gas für die Grobentschwefelung auf 800°C erwärmt werden muss, dient neben der beheizten Rohrleitung die Inertschüttung am Eintritt als Aufheizzone. Aus diesem Grund wird der Reaktor der Grobentschwefelung noch etwas länger ausgeführt. Eine genauere Erklärung dafür, findet man im nächsten Unterkapitel.

Das tatsächliche Reaktorvolumen ist also größer als das notwendige Volumen, das sich aus dem SV ergibt. Dieser Sachverhalt hat gleichzeitig den Vorteil, dass die Inertschüttung als

„Pufferraum“ fungiert, wodurch man sich eine gewisse Flexibilität bezüglich der aktiven Schütthöhe bewahrt.

Um das  $D_i/d_p$  Verhältnis einzuhalten, muss bei der Auswahl der Schüttung außerdem darauf geachtet werden, dass der Teilchendurchmesser der Schüttpartikel nicht größer als  $d_{p,max}$  ist.

### 5.1.2. Begleitheizung

Wie bereits erwähnt, werden an den Reaktoren und den Verbindungsrohrleitungen Heizschnüre bzw. Heizbänder für den Wärmeeintrag befestigt. Für die Auswahl der Heizelemente wurden die notwendigen Heizleistungen in einer Überschlagsrechnung abgeschätzt. Darüber hinaus liefert die Berechnung Mindestlängen für Rohrleitungen und Inertschüttungen, um die erforderlichen Leistungen in die Strömung übertragen zu können. Da über die Methanisierung Reaktionswärme freigesetzt wird und die Reaktoren nur bis maximal 350°C aufgeheizt werden, ist der Wärmeeintrag in den Methanisierreaktoren nicht von solchem Interesse. Die Abschätzung der Heizleistung ist besonders für den ersten Entschwefelungsreaktor von Bedeutung, da hier Temperaturen bis zu 800°C erreicht werden müssen.

Tabelle 14 können alle Berechnungsdaten entnommen werden. Für die Abschätzung der Gasparameter, wie dynamische Viskosität, Dichte, Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität, wurde ein Excel-Makro mit hinterlegter Stoffdatenbank verwendet. Die Werte gelten für die Gaszusammensetzung aus Tabelle 7 und wurden über den jeweiligen Temperaturbereich gemittelt.

Daraus ergibt sich auf der Rohrinneenseite ein Wärmeübergang von 45 W/m<sup>2</sup>K. Für die Verluste an die Umgebung wird der Wärmeübergang mit 7 W/m<sup>2</sup>K angenommen. Um das Gas zwischen Gasregelstrecke und Entschwefelungsstufe auf 400°C aufzuheizen, ist folglich eine Leistung von mindestens 250 W notwendig. Damit die Temperatur von 800°C erreicht werden kann, müssen in der Inertzone der Grobentschwefelung weitere 305 W eingebracht werden. Diese Leistungen beziehen sich zur Vereinfachung immer auf den Außendurchmesser des Reaktors bzw. des Rohres. Außerdem werden dadurch auch auftretende Wärmeverluste an die Umgebung abgedeckt. Berücksichtigt man die Wärmeübertragung in das Gas, muss das Eintrittsrohr eine Länge von ca. 1200 mm aufweisen.

Tabelle 14: Berechnungsdaten der Überschlagsrechnung der Begleitheizungen

Variable	Einheit	Rohr	Grobentschwefelung	Feinentschwefelung
Temperaturbereich	°C	20 - 400	400 - 800	400
Außendurchmesser	m	0,012	0,038	0,038
Wandstärke	m	0,001	0,002	0,002
Innendurchmesser	m	0,01	0,034	0,034
Rohrquerschnitt - innen	m <sup>2</sup>	$7,85 \times 10^{-5}$	$9,08 \times 10^{-4}$	$9,08 \times 10^{-4}$
Massenstrom	kg/s	$2,78 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	1,33	0,39	1,53
dynamische Viskosität	Pa s	$3,38 \times 10^{-5}$	$8,64 \times 10^{-5}$	$2,87 \times 10^{-5}$
Geschwindigkeit (ohne Schüttung)	m/s	2,65	0,78	0,20
Wärmeleitfähigkeit von Stahl bei 20°C	W/mK	15	15	15
Reynolds-Zahl	-	1047	120,4	363,5
Prandtl-Zahl	-	0,444	0,655	0,402
Nusselt-Zahl	-	2,70	2,83	3,47

Um die Länge der Aufheizzone im ersten Entschwefelungsreaktor abschätzen zu können, wurde der Wärmeeintrag in die Inertschüttung berechnet. Es wurde ein vereinfachtes Modell zur Wärmeübertragung in durchströmten Schüttungen aus Kapitel Mh des VDI Wärmeatlas [18] angewandt, woraus sich eine Mindestlänge von 60 mm ergab. Zur Sicherheit wurde die 50 mm Inertschüttung am Eintritt um weitere 100 mm Schüttung erweitert.

Die Heizelemente sollten nach einmaliger Erwärmung nur mehr bedingt bewegt werden, da das Material spröde und brüchig wird. Aus diesem Grund werden sie so montiert, dass ein Ausbau des Reaktors mitsamt der Begleitheizung möglich ist. Für die Wärmebereitstellung der Leitungen werden an den Rohren breite Heizbänder montiert. Bei den Reaktoren hingegen werden dünne Heizschnüre verwendet, die an der Außenseite spiralförmig aufgewickelt werden.

## 5.2. Gesamtkonzept

Insgesamt hat der Versuchstand eine Grundfläche von 2160 x 780 mm und eine Höhe von 1800 mm. Zusätzlich dazu muss noch Platz für die nachgeschaltete Gasanalytik verfügbar sein. Aus Sicherheitsgründen müssen die austretenden Gase verbrannt werden, um ein Ausströmen giftiger Komponenten wie z.B. Kohlenmonoxid in die Umgebung zu verhindern. Daher muss eine sogenannte Fackel eingeplant werden.

In Abbildung 33 kann man sehen, dass der zweite Methanisierreaktor auf einem separaten Gestell befestigt ist. Die Idee dahinter ist es, den Reaktor mobil zu gestalten, um ihn beispielsweise an den bestehenden Biomasse-Vergaser anzuschließen. Zu diesem Zweck werden an der Unterseite Rollen montiert, die einen einfachen Transport sowohl des Methanisier- als auch des Hauptprüfstands ermöglichen. Weitere Bestandteile sind die Regel- und Steuereinrichtung sowie ein Kryostat mit Kältebecken. Darin wird das Wasser in Waschflaschen auskondensiert, um Schäden in der Gasanalytik zu vermeiden.

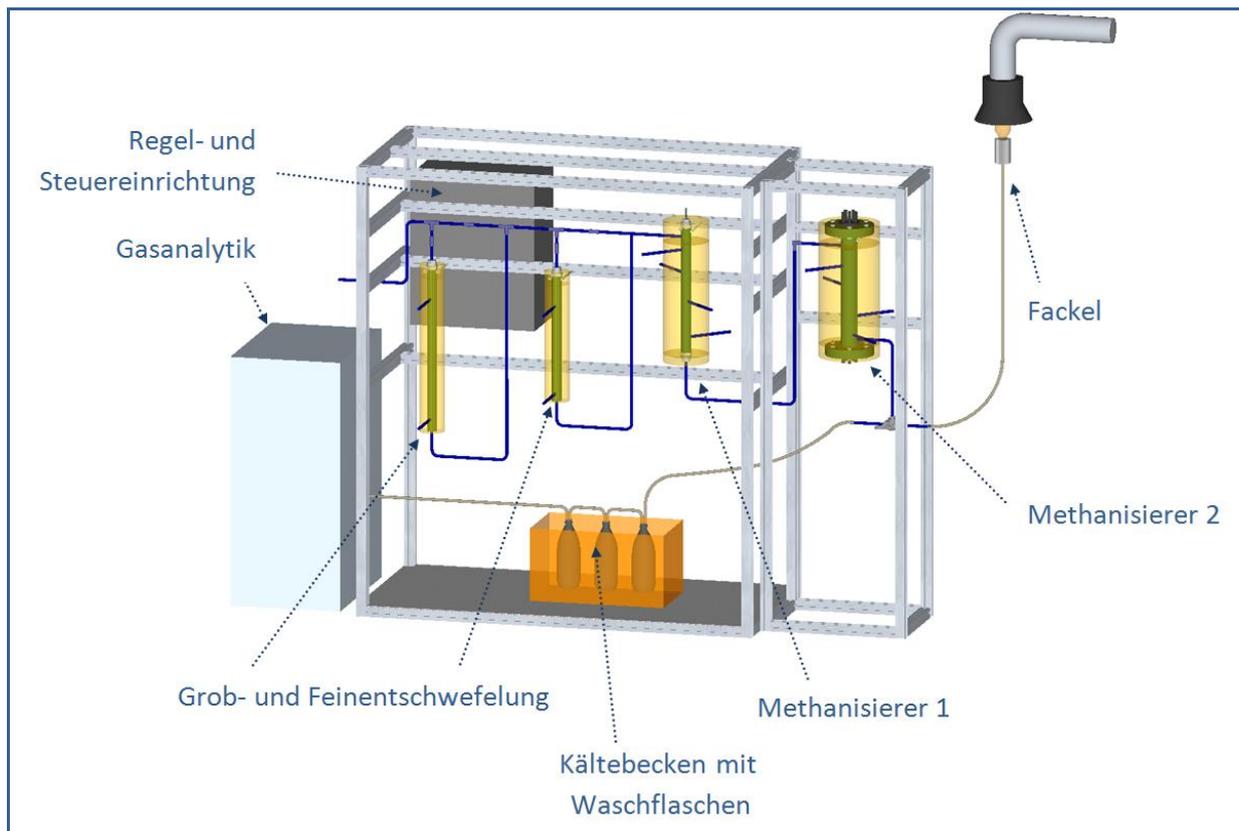


Abbildung 33: 3D Modell – Prüfstand

Anhand der Rohrleitungen erkennt man, dass jeder Reaktor mit einem Bypass versehen ist, sodass das Gas entweder durch die gesamte Anlage oder auch nur durch einen Teilprozess strömen kann. Die Verschaltung der Rohre und die eingesetzten Messeinrichtungen zeigt der dazugehörige Schaltplan in Abbildung 34.

Bei Realgasversuchen stammt das Synthesegas direkt aus der Kohlevergasung. Für die ersten Versuche wird aber synthetisches Synthesegas in der Gasregelstrecke zusammengemischt, sodass es mit realen Gaszusammensetzungen einer allothermen Kohlevergasung übereinstimmt. Für Entschwefelungsversuche hat man auch die Möglichkeit, Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid beizumischen.

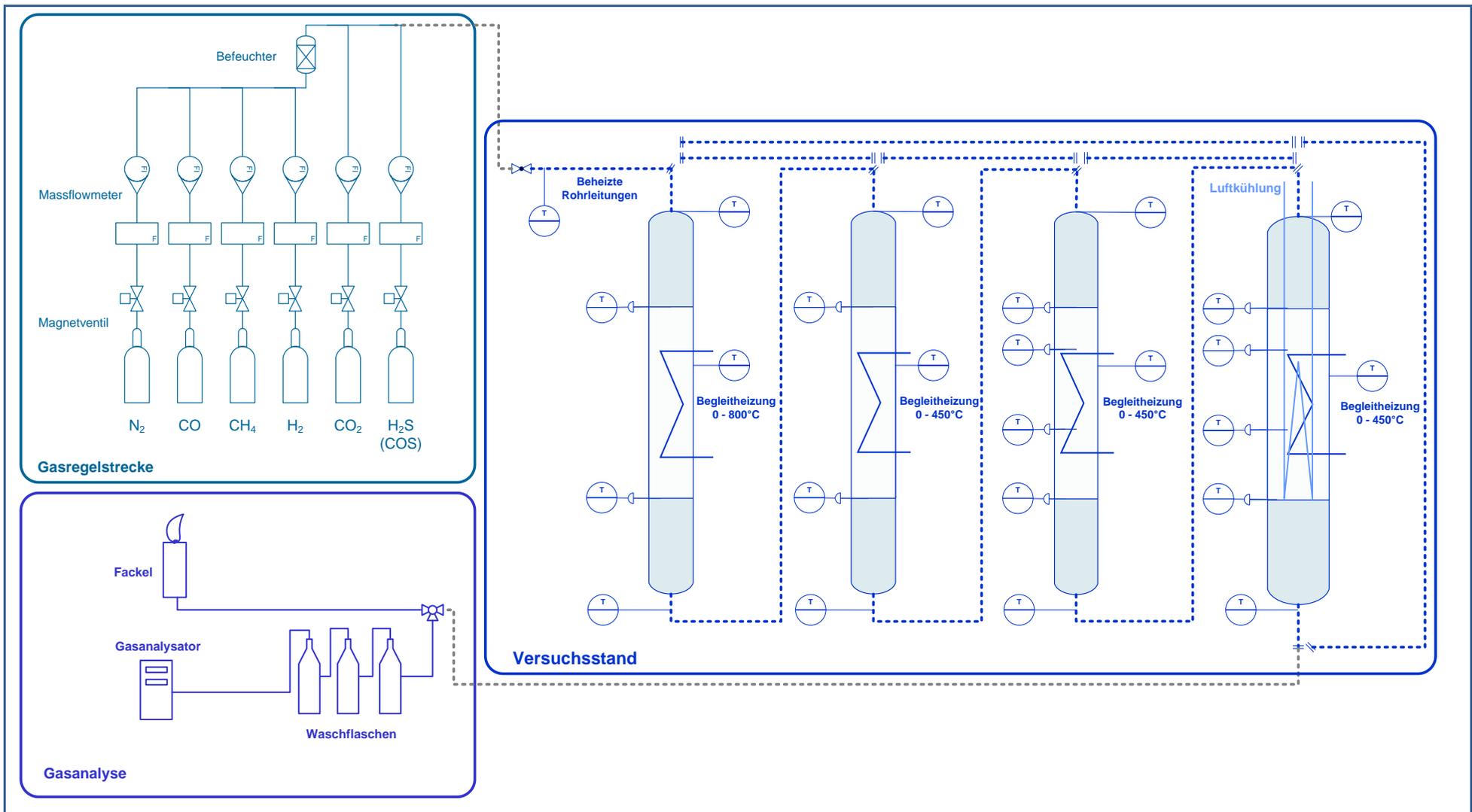


Abbildung 34: R&I Schema - Gesamtprozess

# 6

## Inbetriebnahme der Versuchsanlage

In diesem Kapitel wird auf die Inbetriebnahme und den Aufbau des Versuchstandes eingegangen. Die ersten Ergebnisse der Inbetriebnahmeversuche werden präsentiert und interpretiert. Wie bereits in Kapitel 2.3 erklärt, wurde aufgrund des Projektfortschritts des „CO<sub>2</sub>freeSNG“ Projekts nur der zweite Reaktor der Methanisierung aufgebaut.

### 6.1. Versuchsaufbau

In Abbildung 35 ist der gesamte Versuchsaufbau zu sehen. Von links nach rechts angeordnet erkennt man die Gasregelstrecke, den Methanisierversuchsstand mit Steuerungskasten, Kryostat und Reaktor, gefolgt von der Gasanalytik und der Fackel.

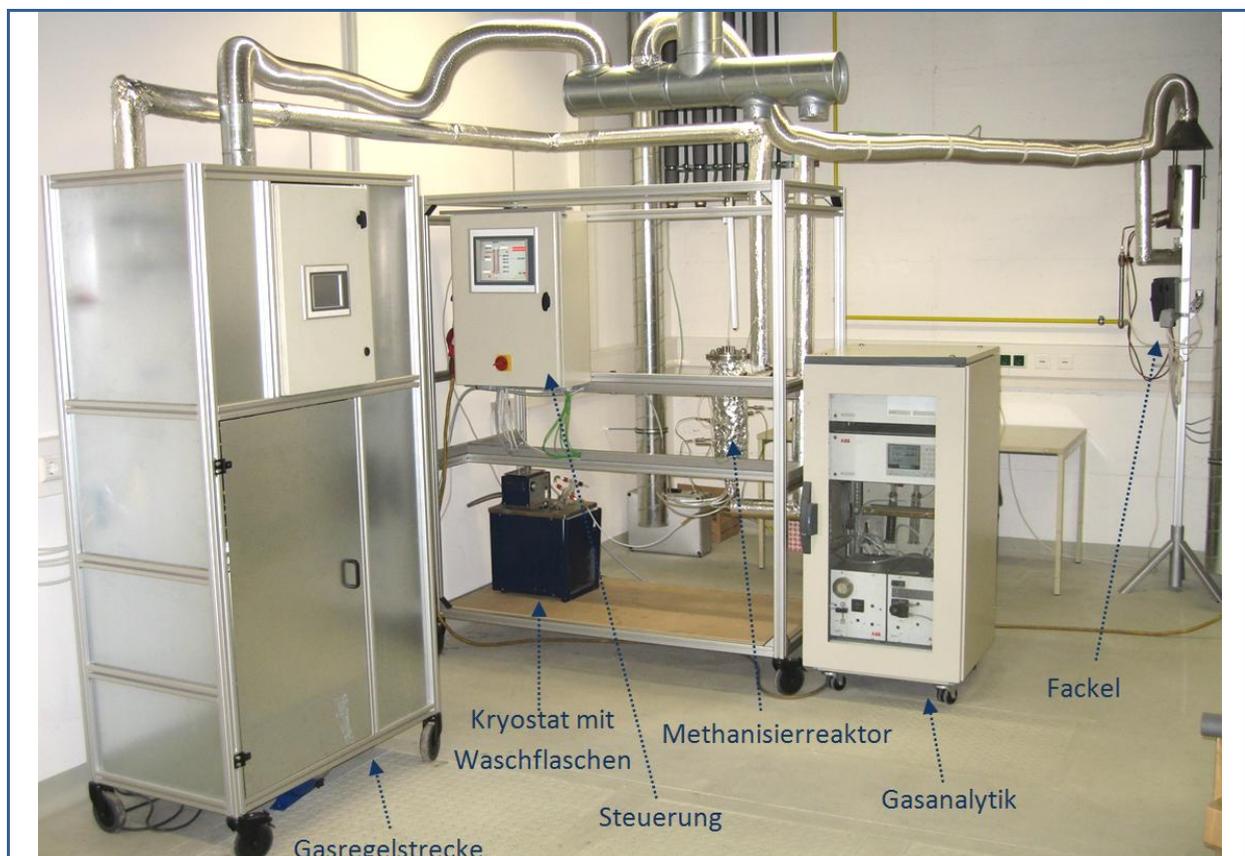


Abbildung 35: Foto des gesamten Versuchsaufbaus

Der Methanisierreaktor wurde, wie in Kapitel 5 beschrieben, konstruiert und zusammengebaut. In Abbildung 36 ist der Reaktor mit Thermoelementen abgebildet.

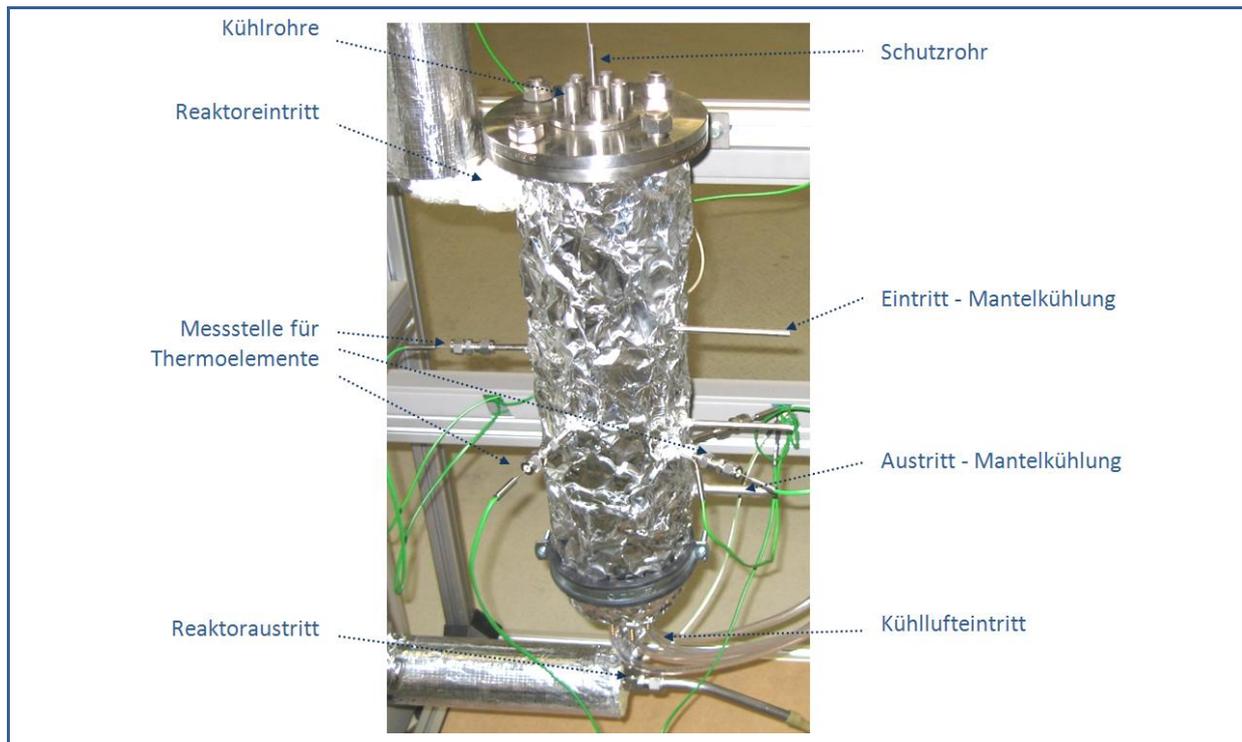


Abbildung 36: Foto - Methanisierreaktor

Um einen guten Überblick der einzelnen Messungen zu bekommen, wird im nächsten Abschnitt kurz auf die eingesetzte Messtechnik und Steuerung eingegangen. In Abbildung 37 ist nochmals ein R&I Schema der aufgebauten Anlage dargestellt.

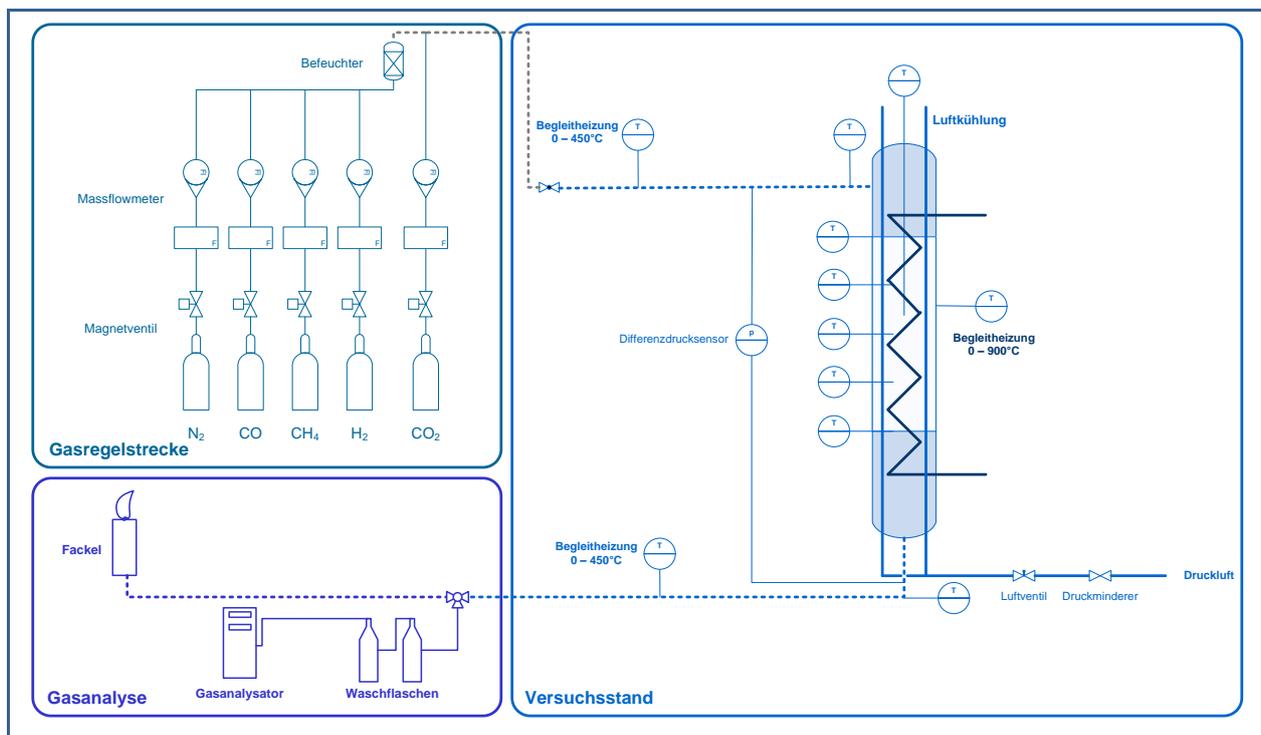


Abbildung 37: R&I Schema des aufgebauten Versuchsstandes

Wie man sehen kann, wurden insgesamt elf Temperaturmessstellen eingerichtet: Drei Thermoelemente wurden zur Überwachung unter den Begleitheizungen befestigt und zwei sind unmittelbar am Reaktorein- bzw. -austritt angebracht. Weitere fünf Thermoelemente sind über der Reaktorhöhe verteilt. Sie werden durch dünne, angeschweißte Rohre im Reaktor positioniert und messen die Temperatur direkt in der Schüttung. Ein Thermoelement befindet sich noch im Schutzrohr in der Reaktormitte und kann bewegt werden. Die Höhe der Temperaturmessung kann manuell über einen Schlitten variiert werden, wodurch ein axiales Temperaturprofil über die Reaktorhöhe aufgezeichnet werden kann. Alle Thermoelemente sind vom Typ K und haben einen Durchmesser von 1,5 mm. Die Temperatursignale werden an einen analogen Eingang einer B&R Industriesteuerung übertragen, dort weiterverarbeitet und aufgezeichnet.

Zur Überwachung des Druckverlustes über die Schüttung wurde ein Differenzdrucksensor eingebaut. Es handelt sich um einen Huba Control Differenzdrucktransmitter Typ 692 mit einem Druckbereich von 0...+0,6 bar. Der Sensor wurde mit Hilfe eines Differenzdruckkalibrators des Typs DP 205 und einer Handdruckpumpe kalibriert. Das 4 - 20 mA Messsignal wird ebenfalls von der Steuerung aufgezeichnet.

Zur Gasanalyse wurde ein ABB Gasanalysator eingesetzt, der die Gase Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Sauerstoff und Wasserstoff misst. CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> werden auf Basis des NDIR Prinzips (nichtdispersiver Infrarot-Absorptionsanalysator) ermittelt. Das O<sub>2</sub> wird über eine chemische Messzelle und das H<sub>2</sub> mittels Wärmeleitdetektor gemessen. Eine genaue Beschreibung des Gasanalysators findet man in [20]. Die Messbereiche sind für jedes Gas unterschiedlich und in Tabelle 15 aufgeführt. Neben einer direkten Anzeige am Gasanalysator werden auch 4 - 20 mA Signale über ein AO Steckmodul an die Steuerung weitergeleitet und aufgezeichnet.

Tabelle 15: Messbereiche des Gasanalysators

<b>Gaskomponente</b>	<b>Messbereich</b>	<b>Einheit</b>
Kohlenmonoxid	0 - 25	Vol%
Kohlendioxid	0 - 60	Vol%
Methan	0 – 30 [0-45]*	Vol%
Sauerstoff	0 - 25	Vol%
Wasserstoff/Stickstoff	0 - 100	Vol%

\*technisch möglicher Messbereich

Wie bereits erwähnt, wurde zur Regelung und Datenaufzeichnung eine Bernecker + Rainer Industriesteuerung verwendet. Der Versuchsstand kann so mittels Touchscreen vom Labor aus oder mittels VNC Viewer vom Büro aus bedient werden. Im Zuge der Arbeit wurde das Programm im B&R Automation Studio implementiert und die Benutzeroberfläche in einer Visualisierung erstellt. Das Programm wurde teilweise neu geschrieben und teilweise aus bestehenden Programmfragmenten zusammengefügt. Das B&R Programm umfasst folgende Aufgaben und Funktionen:

- Überwachung der Messgrößen
- Aufzeichnung von Messdaten
- Regelung (mittels integriertem PID Regler) und Überwachung der Begleitheizungen
- Steuerung und Überwachung der Fackel
- Aufnahme des Temperaturprofils
- Visualisierung der Temperatur- und Gaskomponentenverläufe
- Sicherheitsabschaltung bei zu hohen Temperaturen oder zu hohem Druckverlust
- Schaltung der Luftkühlung

## 6.2. Versuchsdurchführung und Auswertung

Für die ersten Versuche wurde ein 1,6 mm extrudierter Nickelkatalysator zwischen zwei Inertbettschichten aus Aluminiumoxidkugeln in den Reaktor gefüllt. Die Schütthöhen wurden gemäß Abbildung 38 gewählt. Daraus ergibt sich somit ein Katalysatorvolumen von  $0,51 \text{ dm}^3$ .

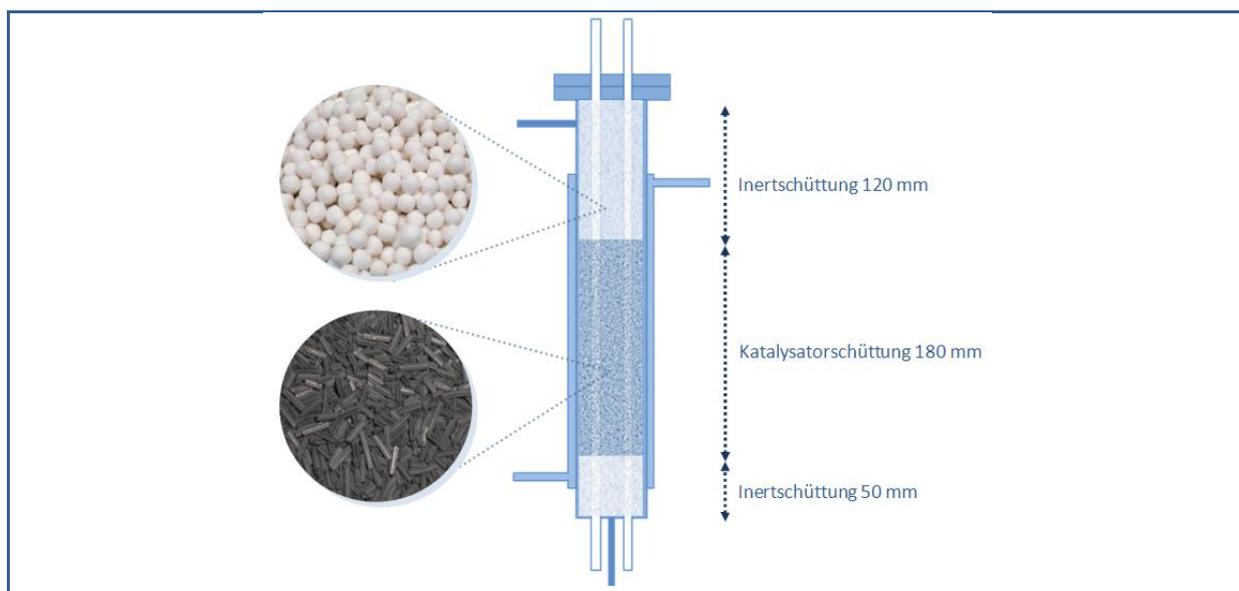


Abbildung 38: Schüttungshöhe

Zu Versuchsbeginn wurde der Reaktor mit Stickstoff gespült und langsam auf 300°C aufgeheizt. Der verwendete Katalysator wird vom Hersteller in reduzierter und stabilisierter Form geliefert. Um den Katalysator voll ausnutzen zu können, ist es trotzdem empfehlenswert, ihn vor Verwendung mit Wasserstoff zu spülen. Daher wurde der Katalysator über mehrere Stunden mit einem Wasserstoff/Stickstoff Gemisch, im Verhältnis 20/80, durchströmt. Danach war der Katalysator einsatzbereit und alle Komponenten waren auf Temperatur gebracht. Die Versuchsbedingungen der Inbetriebnahme und die verwendete Gaszusammensetzung können Tabelle 16 und Tabelle 17 entnommen werden:

Tabelle 16: Versuchparameter

Parameter	Wert	Einheit
Druck	1,013	bar
Durchfluss	25	l/min
SV	2940	h <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> /CO	≈ 3	-
Luftkühlung	30	l/min
Temperatur – Begleitheizung	280	°C

Tabelle 17: eingestellte Gaszusammensetzung

Einheit	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
mol%	11,0	34,0	12,6	2,4	4,4	35,0
l/min (bei $\dot{V}=25$ l/min)	2,75	8,50	3,14	0,60	1,10	8,75

Im Rahmen der Inbetriebnahme wurde ein Temperaturprofil aufgezeichnet, sowie durch Variation der Luftmenge die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Temperatur untersucht. Für die Einstellungen aus Tabelle 16 und Tabelle 17 ergab sich folgende Gaszusammensetzung:

Tabelle 18: Gaszusammensetzung am Austritt

Einheit	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
vol%	0	18,5	37,6	34,14

Für das Temperaturprofil wurde das Thermoelement im Schutzrohr schrittweise in axialer Richtung von unten nach oben um jeweils 20 mm verschoben. In jedem Messpunkt wurde ein annähernd stationärer Punkt abgewartet und aufgezeichnet. In Abbildung 39 ist der Verlauf dargestellt.

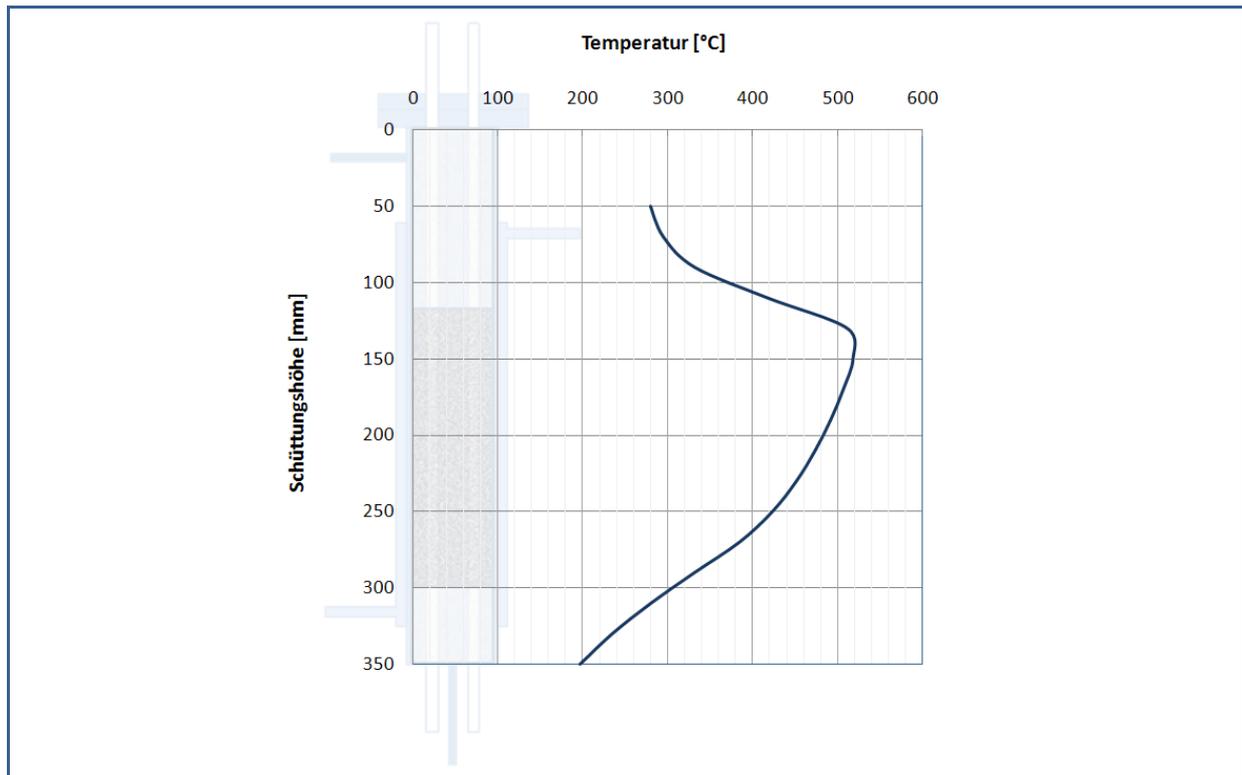


Abbildung 39: Temperaturprofil

Man erkennt, dass die Temperatur kurz nach Beginn der Katalysatorschüttung stark ansteigt, bis sie ein Maximum erreicht und danach langsam wieder geringer wird. Am Eintritt in die Katalysatorschüttung ist noch am meisten CO vorhanden, sodass hier die Methanisierung Gl. 21 und zeitgleich die Shift-Reaktion Gl. 6 am stärksten ablaufen können. Ein Teil des Kohlenmonoxids reagiert mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und der andere Teil reagiert mit Wasserstoff zu Methan. Die Wärme der beiden exothermen Reaktionen wird freigesetzt und verursacht den großen Temperaturanstieg. Danach sinkt die Temperatur mit zunehmender Schüttungshöhe wieder ab. Das hängt einerseits mit der Kühlung zusammen, welche die Wärme abtransportiert. Andererseits wird immer weniger Reaktionswärme freigesetzt, je weniger Kohlenmonoxid vorhanden ist, das reagieren kann.

Variiert man nun den Kühlluftstrom, erhält man den Verlauf der Gaskomponenten am Austritt in Abhängigkeit von der Temperatur. Für diesen Versuch wurde das unterste Thermoelement, also die Temperatur am Austritt der Katalysatorschüttung, als Basisgröße gewählt. Für den Versuch wurde der Luftdurchsatz schrittweise erhöht, was eine langsame Senkung der Temperatur zur Folge hatte.

In Abbildung 40 sind die Verläufe der einzelnen Gaskomponenten dargestellt. Der maximale Methananteil von 38 vol% wurde bei einer Austrittstemperatur von 260°C gemessen. Das untere Limit der Temperatur von 260°C sollte nicht unterschritten werden, um Kohlenstoffablagerungen und die Bildung von Nickeltetracarbonyl zu vermeiden.

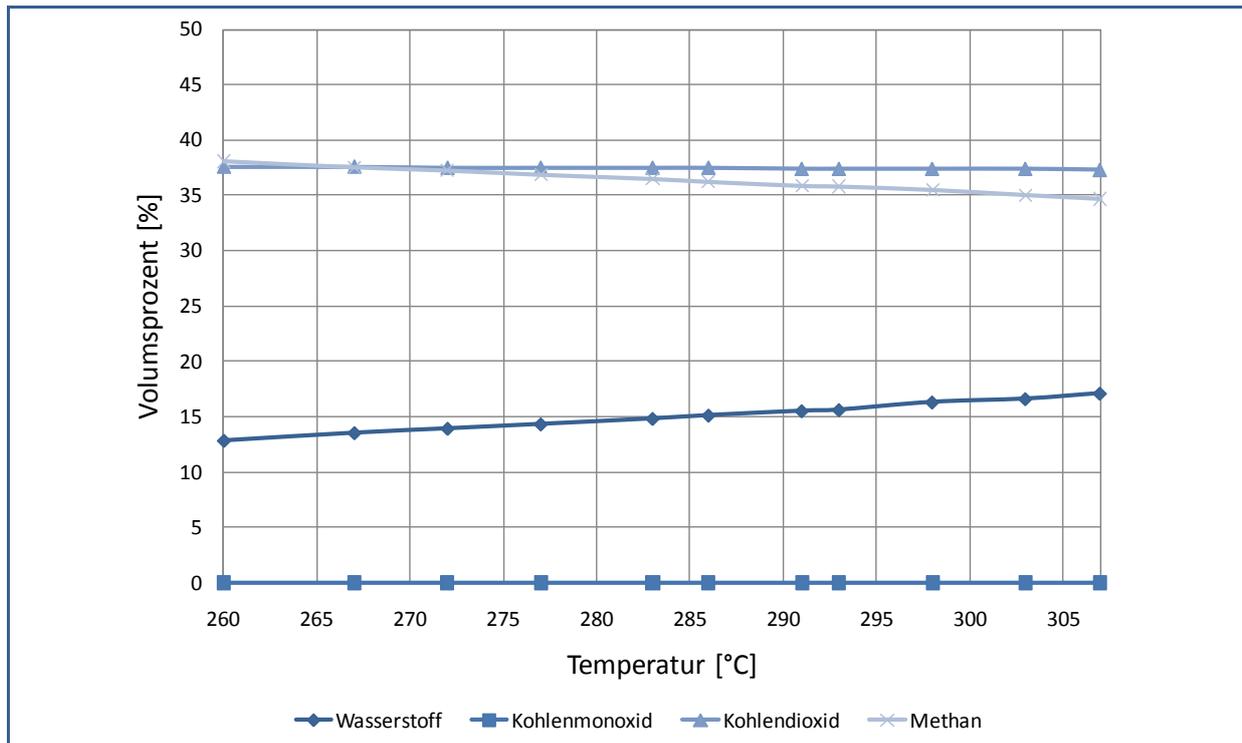


Abbildung 40: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Austrittstemperatur – Messung

Bei den Ergebnissen des Gasanalysators müssen zwei Dinge berücksichtigt werden: Erstens befinden sich die  $\text{CH}_4$  Messwerte über dem vorgegebenen Messbereich von max. 30 vol% (siehe Tabelle 15), wodurch gewisse Messunsicherheiten entstehen. Zweitens sind die Messküvetten der  $\text{CO}$ -,  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CH}_4$ -Messung verschmutzt und sollten gereinigt und kalibriert werden. Für weitere Experimente ist also eine vorhergehende Wartung des Gasanalysators notwendig.

Betrachtet man nun die Gleichgewichtszusammensetzung für die entsprechenden Temperaturen mit derselben Eingangsgaszusammensetzung, ergeben sich laut Aspen-Simulation nachstehende Verläufe (Abbildung 41):

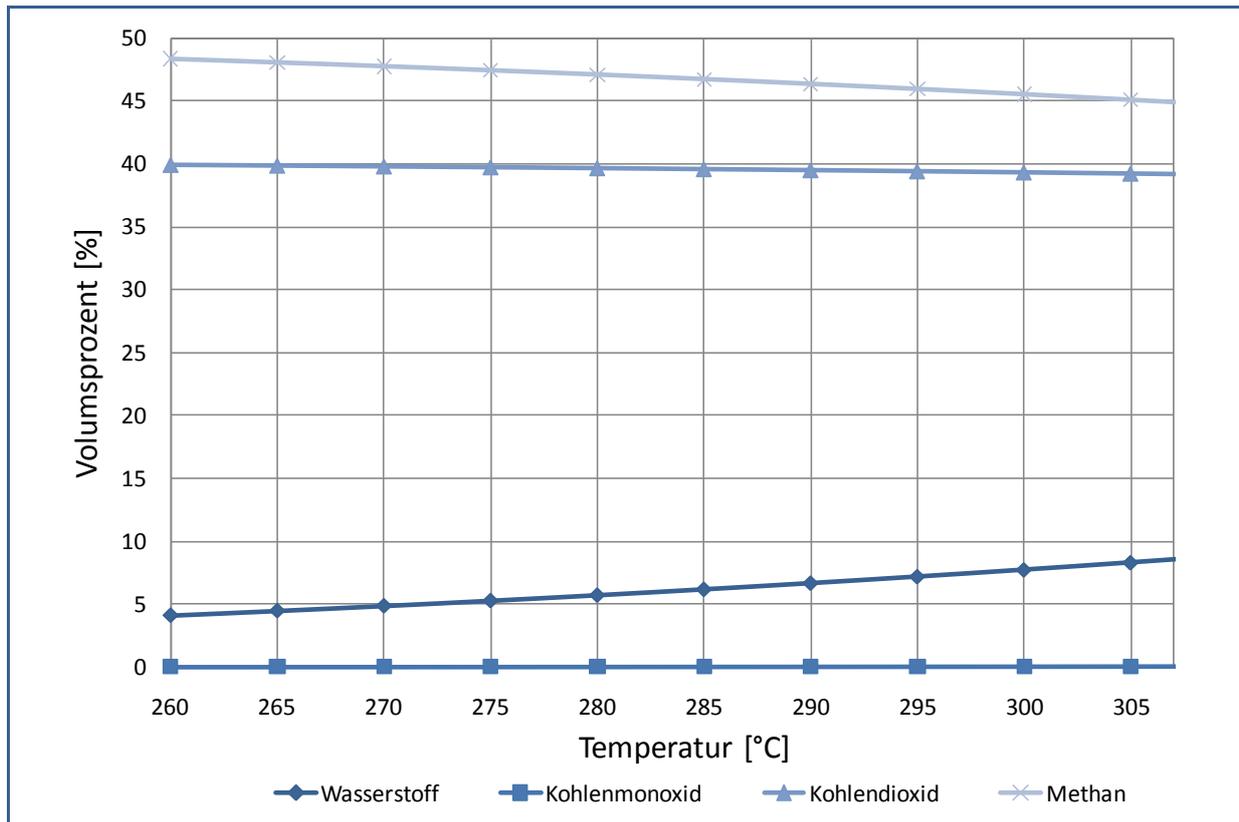


Abbildung 41: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Austrittstemperatur – Simulation

Vergleicht man die gemessenen Werte mit den Simulationsergebnissen, sieht man, dass das Gleichgewicht nicht erreicht wurde. Der Kohlendioxidanteil erlangt zwar annähernd jenen des Gleichgewichts, aber die Werte für Methan und Wasserstoff sind relativ weit davon entfernt. Ein Grund, warum man nicht in den Gleichgewichtszustand gekommen ist, kann mit der Temperatur erklärt werden. Wie man in der Abbildung 39 erkennen kann, werden die tiefen Temperaturen nur über ein sehr kurzes Stück in der Katalysatorschüttung erreicht, wodurch die Verweilzeit bei entsprechender Temperatur zu gering ist. Um weitere Aussagen über das Betriebsverhalten des Reaktors treffen zu können, müssen ausführliche Versuchsreihen durchgeführt und ausgewertet werden.

Für die Inbetriebnahme kann man sagen, dass die ersten Testergebnisse als zufriedenstellend bewertet werden können.

# 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, einen Versuchsstand zur Methanisierung von Synthesegas aus der Kohlevergasung auszulegen und in Betrieb zu nehmen. Diese Fragestellung ergab sich innerhalb des Projekts „CO<sub>2</sub>freeSNG“, in dem der Weg von der Kohle bis zum SNG untersucht werden soll.

Im Rahmen der Diplomarbeit entstand ein Simulationsmodell in Aspen Plus®, in dem neben der Methanisierung auch die allotherme Kohlevergasung mit Wasserdampf und die Heißgasentschwefelung simuliert wurden. Die Modelle basierten auf der Berechnung des chemischen Gleichgewichts in einem Gibbs-Reaktor. Für die Vergasung wurde ein Quasi-Gleichgewichtsmodell angewandt, in dem die Kohlenstoff- und Methananteile des Vergasergases beschränkt waren. Für die Entschwefelung und die Methanisierung konnte ein unbeschränktes Gleichgewicht angesetzt werden.

Daraus ergab sich ein Anlagenkonzept mit einer Grob- und Feinentschwefelungsstufe sowie zwei Methanisierreaktoren. Die Anlage wurde ausgelegt, konstruiert und in einem R&I-Schema des geplanten Versuchsstandes dargestellt. Unter Berücksichtigung der Raumgeschwindigkeiten (GHSV), des L/D-Verhältnisses und der AD-Merkblätter konnten die Reaktoren dimensioniert werden. Weiters wurden die notwendigen Heizleistungen und Heizlängen für Rohrleitungen und Reaktoren in einer Berechnung abgeschätzt.

Um den axialen Temperaturverlauf in der Methanisierung optimal gestalten zu können, legte man die Methansynthese in einem zweistufigen Verfahren aus. Der erste Reaktor sollte annähernd adiabatisch betrieben werden - der zweite annähernd isotherm. Die freigesetzte Reaktionswärme der exothermen Methanisierung verursacht einen starken Temperaturanstieg. Mit dem beschriebenen Verfahren, wollte man den entstehenden Temperaturpeak abschwächen. Ein weiteres Argument für zwei Reaktoren war die Möglichkeit diese optional in unterschiedlichen Versuchen einzusetzen. Aufgrund des Projektfortschritts im „CO<sub>2</sub>freeSNG“ Projekt wollte man zum damaligen Zeitpunkt noch keinen Entschwefelungsprüfstand errichten und nur einen Methanisierreaktor realisieren. Daher wurde im Zuge dieser Diplomarbeit nur der zweite Methanisierreaktor aufgebaut.

Für den Aufbau des Versuchsstandes musste man die notwendigen Materialien und Messeinrichtungen beschaffen, sowie eine Steuerungseinheit installieren. Als

Benutzeroberfläche des Prüfstandes wurde außerdem eine Visualisierung in der Steuerung in strukturiertem Text im B&R Automation Studio eingebettet.

Für die Inbetriebnahme des Versuchstandes verwendete man ein Synthesegas aus einer Gasregelstrecke, wobei die Zusammensetzung auf den Resultaten der Vergasersimulation basierte. Erste Versuche wurden durchgeführt und die daraus resultierenden Ergebnisse konnten präsentiert werden.

Um eine Aussage über das Betriebsverhalten des Reaktors machen zu können, sind mehrere, unterschiedliche Versuche notwendig. In weiteren Schritten können dazu die Raumgeschwindigkeiten sowie die Synthesegaszusammensetzung variiert werden und deren Auswirkung auf die Gaszusammensetzung untersucht werden.

Während der ersten Durchläufe hat sich außerdem abgezeichnet, dass das Luftkühlsystem nicht optimal ausgelegt war, um die entstehende Wärme abzutransportieren. Die Kühlung des Reaktors soll in Folgearbeiten durch gezielte Positionierung von Kühllanzen in den Luftröhren sowie dem Einsatz der bereits integrierten Mantelkühlung verbessert werden.

## Literaturverzeichnis

- [1]. **Bp.** *BP Statistical Review of World Energy 2009*. June 2009.
- [2]. **Kopyscinski, Jan, Schildhauer, Tilman J. and Biollaz, Serge M.A.** Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*. 2010.
- [3]. **Dakota Gasification Company.** [Online] [Cited: März 19, 2010.] [www.dakotagas.com/Gasification/Gasification\\_Process/index.html](http://www.dakotagas.com/Gasification/Gasification_Process/index.html).
- [4]. **Karl, Jürgen et.al.** *Annual Report 2009 - Substitute natural gas from coal with internal sequestration of CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>freeSNG*. 2010.
- [5]. **Steinbrecht, D.** Technische Verbrennung - Emissionen - Verfahrenstechnische Berechnungen mit Verbrennungsgasen. s.l. : Universität Rostock, 2005. Abschnitt 1.
- [6]. **Jüngten, Harald und van Heek, Heinrich.** *Kohlevergasung - Grundlagen und technische Anwendung*. München : Verlag Karl Thiemig, 1981.
- [7]. **Zelkowski, J.** *Kohleverbrennung*. Essen : VGB Kraftwerkstechnik GmbH, 1986.
- [8]. **Hoinkis, Jan and Lindner, Eberhard.** *Chemie für Ingenieure*. Weinheim : Wiley-VCH, 1997.
- [9]. Statistik der Kohlenwirtschaft e.V. [Online] 03 03, 2009. [Cited: September 03, 2009.] [www.kohlenstatistik.de/ftp/Kohlearten.pdf](http://www.kohlenstatistik.de/ftp/Kohlearten.pdf).
- [10]. **Karl, Jürgen.** *Dezentrale Energiesysteme - Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2006.
- [11]. **Franke, Friedrich H.** Zum Stand der Kohlevergasung. *Chemie Ingenieur Technik*. 1978, 50, Nr. 12.
- [12]. **Ochoa, J. et al.** CO gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization. *Fuel Processing Technology*. 74, 2001.
- [13]. **Rost, M., van Heek, K.H. and Knop, K.** Umweltfreundliche Stromerzeugung durch Einsatz der allothermen Kohlevergasung nach dem MBG-Verfahren. *VGB Kraftwerkstechnik*. Heft 5, 1988, Vol. 68.
- [14]. **van Heek, K.H. et al.** *Wasserdampfvergasung von Kohle Projekt Prototypenanlage Nukleare Prozeswärme*. Essen : Bergbau-Forschung GmbH, 1985.
- [15]. **Hiller, Heinz et al.** Gas production. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2007.
- [16]. **Kienberger, Thomas and Karl, Jürgen.** *Substitute natural gas (SNG) - Stand der Technik, Theoretische Grundlagen, Forschung am Institut für Wärmetechnik*. Graz : 11. Symposium Energieinnovation, 2010.

- [17]. [www.agnion.de](http://www.agnion.de). [Online] Agnion Technologies GmbH, 2008. [Cited: Februar 5, 2010.]
- [18]. *VDI Wärmeatlas*. 10. Auflage. Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [19]. **Hederer, Hartmut**. Trockenentschwefelung für Kombikraftwerke mit Kohlevergasung. *Chemie Ingenieur Technik - CIT*. 1989, 61 - Nr. 12, S. 948-952.
- [20]. **Bamberger, Gabriel**. Heißgasentschwefelung für SOFC-Anwendungen. s.l. : Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2006.
- [21]. **Westmoreland, Phillip R. and Harrison, Douglas P.** Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases. *Environmental Science & Technology*. Volume 10, 1976, Vol. Nr.7.
- [22]. **Elseviers, W.F. and Verelst, H.** Transition metal oxides for hot gas desulphurisation. *Fuel*. 78, 1999.
- [23]. **van der Ham, A.G.J. et al.** Survey of Desulfurization Processes for Coal Gas. *Desulfurization of Hot Coal Gas*. s.l. : NATO ASI Series, 1996.
- [24]. **Schweiger, Andreas**. *Reinigung von heißen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen*. s.l. : Dissertation, TU-Graz, 2008.
- [25]. **Yi, KwangBok**. Ceria-Zirconia Oxide high temperatur desulfurization sorbent. Korea : Chungnam National University, 2004.
- [26]. **Irschara, Florian**. *Entschwefelung von biogenen Produktgasen*. s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [27]. **Sabatier Paul, Senderens J.B.** New Synthesis of Methane. *Journal Chemical Society*. 1902.
- [28]. **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].
- [29]. **Ziegan, G.** *Zur Reaktionstechnik der Methanierung von Kohlenmonoxid an borhaltigen Nickelkatalysatoren im Festbettreaktor*. Dissertation, TU Aachen : s.n., 1977.
- [30]. **National Technical Information Service (NTIS)**. *Methanation in Coal Gasification Processes*. Pittsburgh, Pennsylvania : Pittsburgh Energy Research Center, 1975.
- [31]. **Seemann, Martin**. Methanation of biosyngas in a fluidized bed reactor. Zürich : s.n., 2006. Dissertation.
- [32]. **Atkins, P.W. and de Paula, J.** *Physikalische Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 2006. ISBN-13: 978-3-527-31546-8.
- [33]. **Ballagi, A.** *Zur Reaktionstechnik der Methanierung vom Kohlenmonoxid in der Wirbelschicht*. Aachen : Dissertation TU-Aachen, 1979.
- [34]. **Jakobi, H.J.** *Zur Methanisierung von Kohlenmonoxid an borhaltigen Nickelkatalysatoren unter Mitteldruck*. Aachen : Dissertation TU-Aachen, 1979.

- [35]. **Hakim, I.** Borhaltige Nickelkatalysatoren für die Methanisierung von Kohlenmonoxid. Aachen : s.n., 1975. Dissertation RWTH-Aachen.
- [36]. **Peter W. Atkins, Julio de Paula.** *Physikalische Chemie*. 4. Auflage. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
- [37]. **Müller-Erlwein, Erwin.** *Chemische Reaktionstechnik*. s.l. : Teubner, 2007.
- [38]. **Behr, A. et al.** *Einführung in die Technische Chemie*. s.l. : Spektrum Akademischer Verlag, 2009.
- [39]. **Vannice, M.A.** The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO Mixtures over the Group VIII Metals. *Journal of Catalysis*. 1974, 37, pp. 449-461.
- [40]. **Bartholomew, Calvin H.** Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 2001, 212, pp. 17-60.
- [41]. **Bartholomew, C.H. et al.** Sulfur Poisoning of Nickel Methanation Catalyst. *Journal of Catalysis*. 60, 1979, pp. 257-269.
- [42]. **Cheng, Yi-Heng.** *Untersuchung zur gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Synthesegase in Gegenwart von Schwefelwasserstoff*. Düsseldorf : VDI Verla GmbH , 1983.
- [43]. **Lettner, Josef.** *Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Methanierung biogener Synthesegase*. s.l. : Diplomarbeit, TU-Graz, 2009.
- [44]. [www.aspentech.com](http://www.aspentech.com). [Online] [Cited: März 31, 2010.]
- [45]. **Villaneuva, A.L. et al.** *Guidlines for Selection of Gasifiers Modelling Strategies*. Valencia, Spain : s.n., 2008.
- [46]. **Prins, Mark J. et al.** From coal to biomass gasification: COmparison of thermodynamic efficiency. *Energy*. 32, 2007.
- [47]. **Kienberger, Thomas and Karl, Jürgen.** Methanierung biogener Synthesegase - Einfluss von Vergasungs-Betriebsparametern auf Gasqualität und Katalysatordeaktivierung. Gelsenkirchen : DGMK - Fachbereichstagungsbericht , 2010.
- [48]. **Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter.** AD 2000 Merkblätter. Ausgabe Oktober 2000.
- [49]. **Böhler.** *Edelstahlhandbuch*. 2006.
- [50]. **Karl, Jürgen.** *Distributed generation of substitute natural gas from biomass*. Valencia : 16 th European Biomass Conference & Exhibition, 2008.
- [51]. **Hammerer, Dominik.** *Vergasung von Biomasse zur gekoppelten Strom- und Wärmeerzeugung*. s.l. : Dissertation, TU-Graz, 2000.
- [52]. **Siebenhofer, M.** *Skriptum zur Lehrveranstaltung Reaktionstechnik I*. Technische Universität Graz : s.n., 2009.
- [53]. **Hartman, M. et al.** Thermal Dissociation and H<sub>2</sub>S Reactivity of Czech Limestones. *Chemical Papers*. 2003, Vol. 57.

# Anhang

## Chemische Formeln

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid	NiS <sub>0,84</sub>	Nickel-0.84-Sulfid
Ba	Barium	NiS <sub>2</sub>	Nickeldisulfid
C	Kohlenstoff	O	Sauerstoff
Ca	Calcium	O <sub>2</sub>	Sauerstoff
CaCO <sub>3</sub>	Calciumkarbonat	Pd	Palladium
CaO	Calciumoxid	Pt	Platin
CaS	Calciumsulfid	Rh	Rhodium
Ce	Cerium	Ru	Ruthenium
CH <sub>4</sub>	Methan	S	Schwefel
Cl <sub>2</sub>	Chlor	SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
CO	Kohlenmonoxid	Sr	Strontium
Co	Kobalt	TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid	V	Vanadium
COS	Carbonylsulfid	W	Wolfram
Cu	Kupfer	Zn	Zink
Fe	Eisen	ZnO	Zinkoxid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematit		
Fe <sub>3</sub> C	Trieisencarbid		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetit oder Eisen(III)-Oxid		
FECO <sub>3</sub>	Eisencarbonat		
FEO	Eisenoxid		
FES	Eisenmonosulfid		
FES <sub>2</sub>	Eisendisulfid		
H	Wasserstoff		
H <sub>2</sub>	Wasserstoff		
H <sub>2</sub> O	Wasser		
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff		
Ir	Iridium		
Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Metalloxidverbindungen		
MeS	Metallsulfid		
Mn	Mangan		
Mo	Molybdän		
N	Stickstoff		
N <sub>2</sub>	Stickstoff		
Ni	Nickel		
Ni(CO) <sub>4</sub>	Nickeltetracarbonyl		
Ni <sub>3</sub> C	Trinickelcarbid		
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Trinickeldisulfid		
Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Trinickelsulfid		
Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Trinickeltetrasulfid		
NiCO <sub>3</sub>	Nickelcarbonat		
NiO	Nickeloxid		
NiS	Nickelsulfid		

**Formelzeichen**

$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta_R G^0$	freie Standardreaktionsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta_R S^0$	Standardreaktionsentropie [kJ/mol K]
$a$	Aktivität der Komponente i [-]
$C$	Berechnungsbeiwert [-]
$c_1$	Abnutzungszuschlag [mm]
$c_2$	Zuschlag zu Berücksichtigung der Wanddickenunterschreitung [mm]
$\frac{1}{dt}$	Ableitung nach der Zeit [-]
$d_p$	Partikeldurchmesser [mm]
$D_a$	Außendurchmesser [mm]
$D_i$	Reaktorinnendurchmesser [mm]
$D_1$	Berechnungsdurchmesser [mm]
$d_{p,max}$	maximaler Partikeldurchmesser [mm]
$G$	freie Enthalpie [kJ/mol]
$K$	Gleichgewichtskonstante [-]
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [-]
$K$	Festigkeitsbeiwert bei Berechnungsdruck [N/mm <sup>2</sup> ]
$\lambda$	Luftüberschuss [-]
$\tilde{M}_{H_2O}$	Molmasse Dampf [kg/kmol]
$\tilde{M}_{CH_nO_m}$	Molmasse Brennstoff [kg/kmol]
$\dot{m}_{D_{min}}$	Massenstrom des Mindestdampfbedarfs [kg/h]
$\dot{m}_{Kohle}$	Massenstrom Kohle [kg/h]
$v_i$	Stöchiometriezahl für Komponente i [-]
$n_i$	Molanteile der Komponente i [-]
$n_{i_0}$	Molanteile der Komponente i im Anfangszustand [-]
$p_i$	Partialdruck der Komponente i [bar]
$p_0$	Bezugsdruck = 1,013 bar
$p$	Berechnungsdruck [bar]
$R$	Gaskonstante [kJ/mol K]
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/dm <sup>3</sup> s]
$\rho$	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$SV$	Space Velocity [h <sup>-1</sup> ]
$S$	Sicherheitsbeiwert beim Berechnungsdruck [-]
$s_B$	Reaktorbodenstärke [mm]
$s_w$	Reaktor Wandstärke [mm]
$\sigma$	Dampfzahl [-]
$T$	Temperatur [K]
$V$	Volumen [dm <sup>3</sup> ]
$V_{Norm}$	Volumenstrom bei Normzustand (0°C, 1,013 bar) [dm <sup>3</sup> ]
$V_R$	Reaktorvolumen [dm <sup>3</sup> ]
$v_s$	Faktor zur Berücksichtigung von Verschwächungen [-]

---

$\dot{V}$	Volumensstrom [l/min]
$x_{D_{min}}$	stöchiometrischer Dampfbedarf [kmol Dampf/kmol Brennstoff]
$x_D$	eingesetzte Dampfmenge [kmol]
$x_i$	Molanteil der Komponente i [-]
$\xi$	Reaktionslaufzahl [mol]

### **Abkürzungen**

af	Aschefrei
B&R	Bernecker + Rainer
CCS	Carbon Capture and Storage
DMT	Deutsche Montan Technik
FICFB	Fast Internally Circulating Fluidised Bed
GHSV	Gas hourly space velocity [ $\text{h}^{-1}$ ]
MBG	Man Bergbau-Forschung Gaserzeugung
Mtoe	Millionen Tonnen Öl Äquivalent
NDIR	Nicht dispersiver Infrarot-Absorptionsanalysator
PID	Proportional - Integral - Differenzial
PNP	Prototypenanlagen Nukleare Prozesswärme
ppm	Parts per million
R&I	Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild
SNG	Substitute natural gas
SV	Space Velocity [ $\text{h}^{-1}$ ]
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VNC	Virtual Network Computing
waf	Wasser- und aschefrei

**Brennstoffzusammensetzung – Berechnung des Mindestwasserdampfbedarfs bei der Vergasung**

C	86,900	69,8676
H	4,000	3,2160
O	4,900	3,9396
N	2,000	1,6080
S	2,200	1,7688
Asche		18,4000
Feuchte		1,2000
	100,000	100,000

molare Massen [kg/kmol]

Luft	28,964
H2	2,016
H2O	18,015
CO	28,010
CO2	44,000
CH4	16,043
C	12,011
O2	32,000
N2	28,013
H2S	34,080

in Massen%-en	analysenfeucht	trocken	trocken, schwefelfrei	schwefelfrei	waf	asche- u. schwefelfrei	daf, schwefelfrei	CHO, trocken	CHO feucht
Kohlenstoff	69,868	70,716	72,005	71,126	86,900	87,519	88,855	90,710	89,318
Wasserstoff	3,216	3,255	3,314	3,274	4,000	4,029	4,090	4,175	4,111
Sauerstoff	3,940	3,987	4,060	4,011	4,900	4,935	5,010	5,115	5,036
Stickstoff	1,608	1,628	1,657	1,637	2,000	2,014	2,045		
Gesamtschwefel	1,769	1,790		1,801	2,200				
Wasser	1,200			1,222		1,503			1,534
Asche	18,400	18,623	18,963	18,731					
Summe	100,000	100,000	100,000	101,801	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

CHO feucht 79,632

Summeformel DRY Kohle  $CH_nO_m$  [1 kmol Brennstoff]:

C: 1,000  
 H: 0,548  
 O: 0,042

Wasserbedarf DRY CHO [kmol/kmol Brennstoff CHO]:

$CH_nO_m + (1-m)H_2O = (n/2 + 1 - m)H_2 + CO$   
 H2O: 0,958

Wasserbedarf DRY CHO [kg/kg Brennstoff CHO]:

H2O: 1,303

Wasserbedarf WET CHO [kg/kg Brennstoff CHO]:

H2O: 1,283

Wasserbedarf WET Kohle [kg/kg Brennstoff]

sigma = 1 H2O: 1,022