

# Umstellung eines Verfahrens zur katalytischen Reinigung von Gasen aus der Holzvergasung vom allothermen auf den autothermen Betrieb

von

Stephan Lehner

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

Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger

Begutachter

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer

Graz, Oktober 2013

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

Graz, am 26.10.2013

(Stephan Lehner)

## Kurzfassung

Stichworte: allotherme und autotherme Wirbelschichtvergasung, katalytische Gasreinigung, Katalysatorvergiftung, Olefine

Biomasse kann in vieler Hinsicht einen entscheidenden Schritt in Richtung zukünftiger Energieversorgung leisten. Die Nutzung von Biomasse zur Umwandlung in Elektrizität oder in ein Erdgassubstitut (SNG) hat Potential für die Zukunft, ist aber erst in geringem Ausmaß erforscht. Vor allem im Bereich von Kleinkraftwerken zur dezentralen Energieversorgung ist Handlungsbedarf gegeben, die Effizienz und Wirtschaftlichkeit der verfügbaren Technologien zu steigern.

In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe eines Versuchsstandes zur Biomassevergasung untersucht, inwieweit ein bestehendes Verfahren zur katalytischen Gasreinigung adaptiert werden kann, um damit anstatt eines Synthesegases aus der allothermen Wasserdampfvergasung ein Vergasergas aus der autothermen Luftvergasung katalytisch zu reinigen. Das untersuchte Gas wird bei beiden Varianten im Wirbelschichtverfahren erzeugt und nach einer Partikelfilterung zu einem Teereinigungsversuchsstand geleitet. Dort wird in einem ersten Schritt der Schwefelwasserstoff im Gas mittels ZnO - Adsorber entfernt. In der zweiten Reinigungsstufe werden mit Hilfe eines Nickelkatalysators höhere Kohlenwasserstoffverbindungen im Gas umgesetzt. Der jeweilige Katalysatorverbrauch wird aus dem umgesetzten Gasvolumenstrom und einer ermittelten Aktivitätsabnahme des Katalysators ermittelt. Um Vergleiche zwischen den Verfahren ziehen zu können, wird in einem allotherm betriebenen Referenzversuch ein Katalysatorverbrauchswert ermittelt und mit jenem aus dem autothermen Vergasungsbetrieb verglichen. Vorversuche haben gezeigt, dass während der Teerreformierung eine massive Verkokung im Reformierungsreaktor einsetzt. Als Ursache dafür konnten ungesättigte Kohlenwasserstoffe identifiziert werden, die sich aufgrund der veränderten Bedingungen in der Wirbelschicht durch die Luftvergasung bilden. Durch Variation der Vergasungsparameter wurde versucht, die Olefinkonzentration unter den kritischen Wert von 1 Vol.-% zu verringern. Dabei konnte schließlich die Menge an Koks in der Wirbelschicht als maßgeblicher Verursacher für die Entstehung von Olefinverbindungen ermittelt werden.

## Abstract

Key words: allothermal and autothermal fluidized bed gasification, catalytic tar reforming, olefins, coking

Biomass can be essential for future energy supply in many respects. Although research in this field is little advanced yet, the use of biomass for the conversion into electricity or substitute natural gas has huge potential. Especially in the field of decentralized energy supply an urgent need for action to increase efficiency and profitability is given.

By using a test rig for biomass gasification, this thesis examines if an already existing method for catalytic gas cleaning can be adapted in order to clean a gas from autothermic air gasification instead of cleaning a synthetic gas from allothermic steam gasification.

In both variants the examined gas is produced in a fluidized bed gasifier. After passing a sintered metal filter the gas is directed to a tar-cleaning test rig. Initially hydrogen sulphides in the gas are removed by means of a ZnO – adsorber. In a next step hydrogen carbon compounds, especially tars, are converted on a nickel catalyst.

The respective catalyst deactivation is calculated from the converted gas volume flow rate and a calculated decrease in activity of the catalyst. In order to draw comparison between the methods, a catalyst deactivation value is calculated in an allothermic operated reference test and is then compared with that of the autothermal gasification operation.

The tests in autothermal operation have shown that massive coking occurs during the tar reforming process in the reforming reactor. As a cause of the coking, unsaturated hydrocarbons called olefins, which were generated during the air gasification in the fluidized bed, could be identified. The purpose of my research was to decrease the olefin concentration under the critical value of 1 vol.-% by varying the gasification parameters. It was finally proven that the amount of biomass char coal in the fluidized bed was the main cause for the emergence of olefin compounds.

## **Vorwort**

Diese Diplomarbeit wurde bei der Firma agnion in einer Forschungszusammenarbeit mit dem Institut für Wärmetechnik an der TU Graz erstellt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Thomas Kienberger bedanken, der einen maßgeblichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Lange und ausführliche Diskussionen konnten mich für die Welt der Biomassevergasung begeistern.

Ein herzlicher Dank gebührt auch Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer, der mir die experimentelle Arbeit am Institut ermöglicht hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Arbeitskollegen Christian Zuber, Gerald Binder und Harald Brugger, die mich immer bei der Arbeit unterstützt haben.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre großartige Unterstützung das Studium ermöglicht haben. Danke!

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Aufgabenstellung.....</b>	<b>6</b>
2.1 Vorgehensweise .....	7
<b>3. Stand der Technik .....</b>	<b>8</b>
3.1 Thermochemische Vergasung .....	8
3.1.1 Einteilung nach der technischen Realisierung .....	8
3.1.2 Einteilung nach der Wärmezufuhr .....	12
3.2 Gasreinigung .....	17
3.2.1 Partikelreinigung .....	17
3.2.2 Entschwefelung .....	17
3.2.3 Teer-Reinigung .....	20
<b>4. Theorie und verfahrenstechnischer Hintergrund.....</b>	<b>23</b>
4.1 Holz.....	23
4.2 Vergasung .....	24
4.2.1 Teer.....	30
4.2.2 Wahl der Luftzahl $\lambda$ und Heizwert des Vergasergases .....	33
4.2.3 Temperaturverteilung innerhalb einer Wirbelschicht .....	35
4.2.4 Temperaturabhängigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine).....	36
4.3 Entschwefelung .....	37
4.3.1 H <sub>2</sub> S - Adsorption .....	37
4.3.2 Hydrodesulfurierung (HDS).....	37
4.4 Katalytische Gasreinigung.....	38
4.4.1 Gleichgewichtsbetrachtung zur Entstehung von Kohlenstoffablagerungen bei der Katalyse .....	39
4.4.2 Deaktivierungsmechanismen am Katalysator.....	42
<b>5. Versuchsaufbau und Umbau .....</b>	<b>46</b>
5.1 Wirbelschichtvergasungsanlage .....	47
5.1.1 Vergasungsreaktor .....	47

5.1.2	Partikelreinigung .....	48
5.1.3	Gasreinigung.....	49
5.1.4	Schwefeladsorber.....	50
5.1.5	Teer-Reformierung.....	50
5.1.6	Methanierungsreaktor .....	51
5.1.7	Kondensator .....	52
5.2	<i>Umbauarbeiten</i> .....	53
5.3	<i>Verwendete Messtechnik</i> .....	55
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>60</b>
6.1	<i>Allothermer Referenzversuch</i> .....	60
6.1.1	Einfluss und Analyse des Kondensats hinsichtlich Ammoniakkonzentration .....	61
6.1.2	Einfluss der Rezirkulation auf die Gaszusammensetzung.....	62
6.1.3	Einfluss der Rezirkulation auf den Teergehalt und den Teerumsatz .....	64
6.1.4	Einfluss der Kondensatrezirkulation auf den Katalysatorverbrauch .....	65
6.2	<i>Versuchsreihe autotherme Vorversuche</i> .....	69
6.2.1	Berechnung des Luftbedarfes .....	69
6.2.2	Dampfzufuhr .....	71
6.2.3	Brennstoffeinbringung .....	71
6.2.4	Charakteristische Unterschiede der Temperaturprofile in der allothermen und autothermen Wirbelschicht .....	72
6.2.5	Mittlere Gaszusammensetzung bei der autothermen Vergasung.....	75
6.2.6	Vorversuch zur Bestimmung des Katalysatorverhaltens bei der autothermen Vergasung.....	78
6.2.7	Maßnahmen zur Verlängerung der Versuchsdauer.....	80
6.3	<i>Versuche zur Ermittlung der Einflussfaktoren auf die Olefin-Konzentration bei der autothermen Wirbelschichtvergasung</i> .....	86
6.3.1	Versuch mit Erhöhung der Reaktortemperaturen (V1) .....	86
6.3.2	Einfluss der Sandmenge auf die Freeboardtemperatur (V2).....	88
6.3.3	Einfluss der Sekundärluftzufuhr auf die Gasqualität (V3).....	90
6.3.4	Einfluss eines Vergasereinsatzes auf die Gaszusammensetzung (V4).....	92
6.3.5	Versuche zur katalytischen Reduktion von Olefinverbindungen (V5).....	94

6.4	<i>Einfluss von <math>\lambda</math> bzw. des Restkokes auf die Entstehung von Olefinen</i> .....	94
6.4.1	Versuchsüberprüfung durch stufenweises Umschalten .....	95
6.4.2	Unterschiede in der Wirbelschicht.....	97
6.4.3	Luft oder Koks als Ursache? .....	98
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>101</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>104</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>109</b>



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Energieproduktion aus alternativen Ressourcen in der EU [3] .....	2
Abbildung 1-2: Wirkungsgrad unterschiedlicher Technologien zur Stromerzeugung nach [8].	4
Abbildung 3-1: Flugstromvergaser [13] .....	8
Abbildung 3-2: Festbett-Gegenstromvergaser(a); Temperaturverteilung über Vergaser (b) [11] .....	9
Abbildung 3-3: Festbett-Gleichstromvergaser (links); Temperaturverteilung über Vergaser(rechts) [11] .....	10
Abbildung 3-4: Grundformen von Wirbelschichtvergäsern: stationäre Wirbelschicht (a), .....	11
Abbildung 3-5: Prozesskette der allothermen und autothermen Umwandlungsprozesse nach [18] .....	12
Abbildung 3-6: Allothermer Kraftwerksprozess nach Karl [6] .....	13
Abbildung 3-7: Prinzipskizze eines Heatpipe-Reformers [12] .....	13
Abbildung 3-8: Autothermer Kraftwerksprozess nach Karl [7] .....	14
Abbildung 3-9: Abhängigkeit der H <sub>2</sub> S-Aufnahmefähigkeit des Adsorbens von der Temperatur [25] .....	19
Abbildung 3-10: Prinzipskizze einer Gaswäsche mittels organischer Lösungsmittel [24] .....	21
Abbildung 4-1: Bildung und mittlere Zusammensetzung der Pflanzensubstanz [14] .....	23
Abbildung 4-2: Aufbau der Holzstruktur [20] .....	24
Abbildung 4-3: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe [13] .....	25
Abbildung 4-4: Schematischer Ablauf der Vergasung an einem Partikel [14] .....	25
Abbildung 4-5: Trocknung nach Karl [6] .....	26
Abbildung 4-6: Thermogravimetriekurve der einzelnen Teilprozesse [9] .....	26
Abbildung 4-7: Pyrolyse nach Karl [6] .....	27
Abbildung 4-8 Phasen der Teerentstehung nach [24] .....	28
Abbildung 4-9: Vergasung nach Karl [6] .....	28
Abbildung 4-10: Heizwert des Produktgases in Abhängigkeit von $\lambda$ nach Karl [6] .....	33
Abbildung 4-11: Vertikale Temperaturverteilung autothermer Vergasungsbetriebe [18] .....	35
Abbildung 4-12: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur [32] .....	36
Abbildung 4-13: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Druck [40] .....	37
Abbildung 4-14: Schematischer Temperaturverlauf der Prozesskette .....	39
Abbildung 4-15: Kohlenstoffablagerungsbereich im C-H-O Dreiecksdiagramm [57] .....	40

Abbildung 4-16: Formen der Kohlenstoffablagerung (vergl. Kaltschmitt [12]) .....	45
Abbildung 5-1: Versuchsstand am IWT der TU Graz .....	46
Abbildung 5-2: Konstruktionszeichnung des Wirbelschichtreaktors [42] .....	48
Abbildung 5-3: Fließschema des Gasreinigungsversuchsstandes .....	49
Abbildung 5-4: Teer-Reformierungsreaktor [25] .....	50
Abbildung 5-5: Fließschema der Vergasungsanlage .....	52
Abbildung 5-6: Gefertigter Vergasereinsatz .....	54
Abbildung 5-7: Abmessungen des Reaktoreinsatzes .....	54
Abbildung 5-8: Schematische Darstellung der Gasaufbereitung für die Gasanalyse .....	56
Abbildung 5-9: Hilfsmittel zur Durchführung der Kondensatanalysen .....	58
Abbildung 6-1: Ammoniumkonzentration in Abhängigkeit der Versuchszeit .....	61
Abbildung 6-2: Gaszusammensetzung im Vergleich mit und ohne Rezirkulation (trockenes Gas) .....	62
Abbildung 6-3: Mittlere Gaszusammensetzung bei der alltothermen Vergasung (trocken) ..	63
Abbildung 6-4: Teergehalte des allothermen Referenzversuches (trockenes Gas) .....	65
Abbildung 6-5: Aktivitätsabnahme des Katalysators im allothermen Referenzversuch .....	66
Abbildung 6-6: Verlauf der Reaktordeaktivierung .....	67
Abbildung 6-7: Innenseite des Kondensators .....	68
Abbildung 6-8: Temperaturverteilung im Reaktor .....	72
Abbildung 6-9: Temperaturverlauf der autothermen Wirbelschicht mit sprunghaftem Temperaturanstieg .....	73
Abbildung 6-10: Einteilung der Wirbelschichten nach Geldart [57] .....	74
Abbildung 6-11: Einteilung des Wirbelguts nach Geldart [57] .....	74
Abbildung 6-12: Gaszusammensetzung autothermes Vergasergas (trocken).....	75
Abbildung 6-13: Vergleich der Konzentration organischer Schwefelverbindungen im feuchten Produktgas .....	76
Abbildung 6-14: Vergleich der Teergehalte bei der allothermen und autothermen Vergasung im feuchten Synthesegas .....	78
Abbildung 6-15: Temperaturverlauf im Vergleich eines allothermen und autothermen Vergasergases .....	79
Abbildung 6-16: Druckverlust im Reinigungsreaktor .....	80
Abbildung 6-17: Füllbereich der unterschiedlichen Materialien .....	81
Abbildung 6-18: Druckverlust in Abhängigkeit der Versuchszeit.....	82
Abbildung 6-20: Verkokung des verdünnten Katalysators im Bereich des Reaktoreintritts ...	82
Abbildung 6-19: Reaktivitätsabnahme des Katalysators .....	83
Abbildung 6-21: Prozentuelle Flächenabnahme zur Ermittlung des Katalysatorverbrauches	83

Abbildung 6-22: Temperaturverlauf des Vergasers bei Erhöhung der Ofentemperatur .....	87
Abbildung 6-23: Temperaturverlauf in der Wirbelschicht bei unterschiedlichen Sandmengen .....	88
Abbildung 6-24: Schematisch dargestellte Temperaturverteilung und Eindringtiefe des Kokes bei unterschiedlichen Sandmengen im Vergaser .....	89
Abbildung 6-25: Einfluss der Sekundärlufteindüsung auf den Temperaturverlauf .....	90
Abbildung 6-26: Gaszusammensetzung des Vergasergases mit und ohne Sekundärluftzufuhr .....	91
Abbildung 6-27: Temperaturverlauf der Wirbelschicht bei der Vergasung mit Reaktoreinsatz .....	93
Abbildung 6-28: Verlauf der Olefinkonzentration (Messung durch Micro-GC) .....	93
Abbildung 6-29: Betriebsparameter beim Schrittweisen Umschalten .....	95
Abbildung 6-31: Temperaturverläufe der Wirbelschicht und Zeitpunkte der Messungen .....	96
Abbildung 6-31: Olefinkonzentrationen der einzelnen Messzeitpunkte .....	96
Abbildung 6-33: Gesamter Koksinhalt bei allothermer Betriebsweise: 180ml Koks .....	98
Abbildung 6-34: Gesamter Koksinhalt bei autothermer Betriebsweise: 80ml Koks .....	98
Abbildung 6-34: Temperaturverteilung in der Wirbelschicht bei allothermen und autothermen Betrieb .....	99
Abbildung 6-35: Verlauf der Olefinekonzentration und Koksmenge über die Versuchszeit.	100

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Zusammensetzung durchschnittlicher Produktgase existierender Anlagen (autotherm u. allotherm) [16] .....	16
Tabelle 4-1: ECN Teerklassen nach [36] .....	31
Tabelle 4-2: Festgestellte Teersubstanzen bei der autothermen Wirbelschichtvergasung [9] .....	32
Tabelle 4-3: Katalysatordeaktivierungsmechanismen nach Bartholomew [45] .....	42
Tabelle 4-4: Mechanismen der Kohlenstoffentstehung nach Seemann [48] .....	44
Tabelle 6-1: Betriebsparameter des allothermen Referenzversuches .....	60
Tabelle 6-2: Gaszusammensetzung des allothermen Referenzversuches (feucht) [Vol.-%] ...	63
Tabelle 6-3 Brennstoffzusammensetzung aus der Elementaranalyse .....	69
Tabelle 6-4: Gaszusammensetzung des autothermen Vergasergases in [Vol.-%] (feucht) .....	75
Tabelle 6-5: Betriebsparameter (autotherm) zur Ermittlung der Schwefelverbindungen .....	76
Tabelle 6-6: Betriebsparameter des Vorversuchs mit Inertmaterialschüttung .....	80
Tabelle 6-7: Normdichten der Gaskomponenten [kg/Nm <sup>3</sup> ] [59] .....	84
Tabelle 6-8: Betriebsmittelmassenstrom in den Vergaser [kg/h] .....	84
Tabelle 6-9: Vergaserparameter im Versuch 1 .....	87
Tabelle 6-10: Betriebskonfiguration bei 2000 ml Olivinsand .....	88
Tabelle 6-11: Betriebskonfiguration bei 500 ml Olivinsand .....	88
Tabelle 6-12: Betriebsparameter für Versuche mit Vergasereinsatz .....	92
Tabelle 6-13: Vergasungsparameter der allothermen Vergasung .....	99
Tabelle 6-14: Vergasungsparameter der autothermen Vergasung .....	99

# 1. Einleitung

Um den weltweiten Energiehunger zu decken, werden jährlich ca. 450 EJ [1] in Form fossiler Energieträger wie Öl, Kohle oder Erdgas als Primärenergie umgesetzt. Das sind 10,7 Milliarden Tonnen Öleinheiten. Und ergibt einen Kohlendioxidausstoß von weltweit 31,6 Milliarden Tonnen CO<sub>2</sub>, der den Hauptbestandteil einer stetig steigenden Treibhausgaskonzentration einnimmt. Um dem Leser eine Vorstellung zu vermitteln, wie groß diese Menge an fossilen Energieträgern ist, wird folgender Vergleich angestellt: Im Durchschnitt speichert ein Hektar Wald pro Jahr ca. 9-13 Tonnen CO<sub>2</sub> [2]. Die ausgestoßene Jahresmenge an Kohlendioxid entspräche ungefähr jener, die ein Wald in der Größe von 24 Millionen km<sup>2</sup> jährlich bindet. Die Fläche von Deutschland beträgt vergleichsweise ca. 357.000 km<sup>2</sup> [3].

Ein Großteil der Wissenschaftler ist sich darüber einig, dass die stetig steigende mittlere Erdtemperatur mit der zunehmenden Konzentration klimaschädlicher Treibhausgase zusammenhängt. Alleine die Beobachtung der sich häufenden Wetterextreme wie Hitzeperioden oder Überflutungen lassen auch bei den meisten Nichtwissenschaftlern den Zweifel an der Existenz des Klimawandels schwinden. Diese Beobachtungen werden auch durch zahlreiche Klimamodelle gestützt. Sie zeigen zudem, dass auch das ausgerufene 2-Grad-Ziel der Vereinten Nationen [4] immer weiter aus den Augen verloren gehen wird, sollte nicht mit intensiveren Bemühungen entgegengesteuert werden.

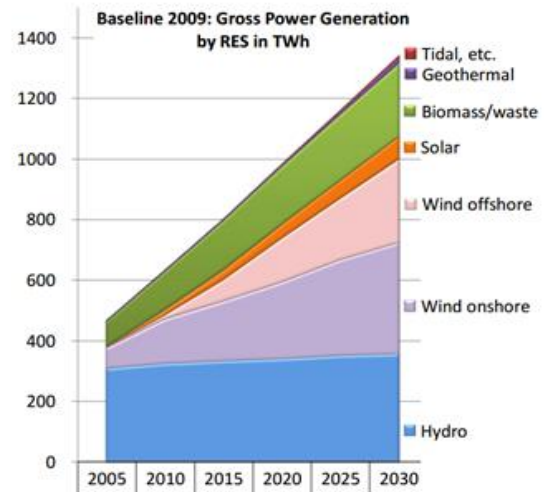
Seit einiger Zeit erfährt auch die Preisentwicklung fossiler Brennstoffe einen stetigen Aufwärtstrend, was eine langfristige Energieplanung heutzutage fast unmöglich macht. Beispielsweise hat sich der Preis von Erdgas in den letzten 10 Jahren mehr als verdoppelt [5]. Die, laut BP Statistical Review of World Energy 2012 [1], immer knapper werdenden fossilen Ressourcen, verstärkt durch einen dramatisch steigenden Energieverbrauch aufstrebender Länder und eine ständig steigende Bevölkerungszahl, lassen daher besonders eine brennende Frage aufkommen:

Wie können wir eine nachhaltige und sichere Energieversorgung realisieren, und gleichzeitig die Wettbewerbsfähigkeit und unsere Lebensqualität sicherstellen?

Erneuerbare Energie, im Speziellen die Biomasse, kann einen wesentlichen Beitrag dazu leisten, diese Frage zu beantworten. Zugleich kann die Importabhängigkeit von den weltweit

ungleich verteilten fossilen Energievorkommen reduziert werden. Außerdem hat Biomasse nicht nur hinsichtlich der Versorgungssicherheit und des Umweltschutzes eine zentrale Bedeutung, sondern aus volkswirtschaftlicher Betrachtung auch den Vorteil, die Wertschöpfung in ländlichen Gebieten zu steigern.

Die europäische Generaldirektion für Energie rechnete 2010 vor, dass sich der Primärenergiebedarf aus fossilen Ressourcen bis zum Jahr 2030 zwar kaum steigert, aber der elektrische Energiebedarf noch um mehr als 30% steigen wird [6]. Gedeckt werden muss der Verbrauch einerseits durch Effizienzsteigerungen und andererseits durch zusätzliche regenerative Alternativen, wie in Abbildung 1-1 dargestellt. Der Anteil der erneuerbaren Energie aus Biomasse soll dabei bis zum Jahr 2030 auf fast das Doppelte vom Wert aus dem Jahr 2010 anwachsen, wodurch



**Abbildung 1-1: Energieproduktion aus alternativen Ressourcen in der EU [3]**

sich eine Technologieinvestition gerade in diesem Bereich als zukunftssträftig erweisen sollte.

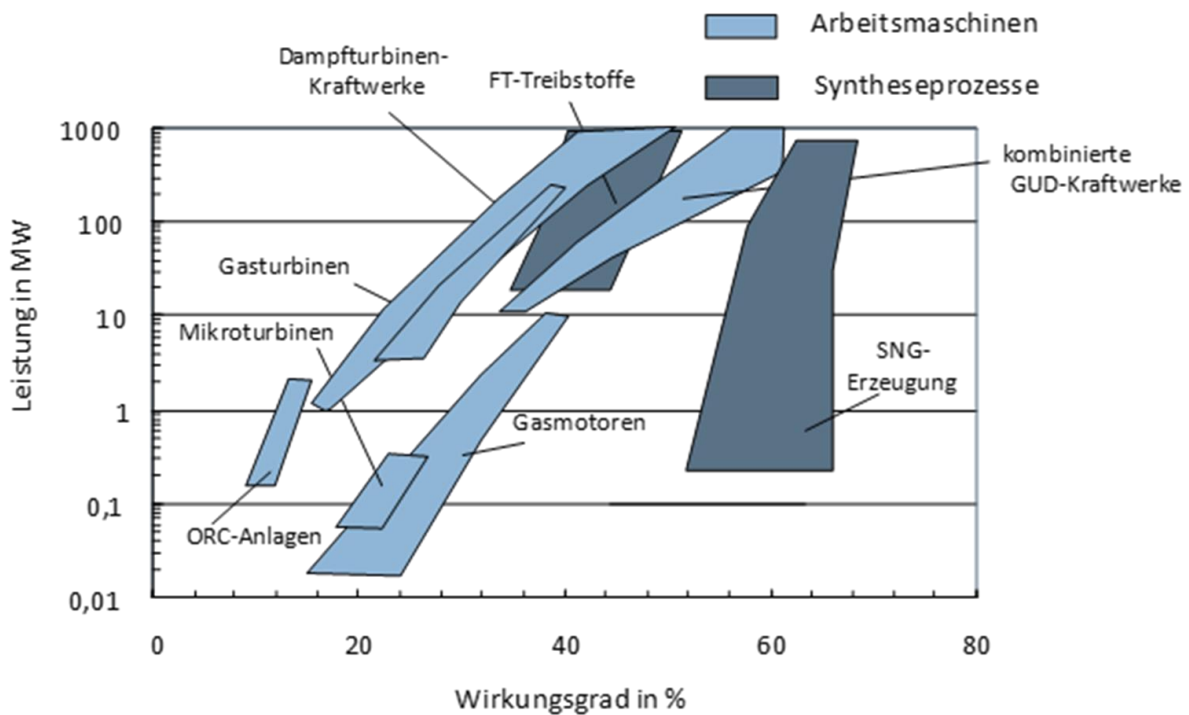
Unter Biomasse versteht man im Wesentlichen Stoffe organischer Herkunft, die aus lebenden und abgestorbenen Pflanzen und Tieren sowie deren Umwandlungsprozessen entstanden sind [7]. Nicht dazugerechnet werden fossile Stoffe. Abgesehen von Bearbeitung und Transport ist Biomasse ein CO<sub>2</sub> neutraler Brennstoff. Das bedeutet, dass jene Menge an CO<sub>2</sub>, die bei der Verbrennung von Biomasse freigesetzt wird, schon im Laufe seines Wachstums aus der Luft entzogen wurde. Biomasse liegt im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen geographisch einigermaßen verteilt vor und besitzt im Vergleich zu diesen eine geringere Energiedichte. Aus diesem Grund sollten auch die Transportwege so kurz wie möglich gehalten werden, um den zur Nutzung nötigen logistischen Aufwand gering zu halten.

Um die Biomasse logistisch und energetisch sinnvoll zu nutzen, eignen sich angepasste Kraftwerksprozesse in dezentralen Versorgungsnetzen. In welcher Form Biomasse dabei am sinnvollsten eingesetzt werden soll, kann nicht pauschal beantwortet werden. Eine Möglichkeit stellt beispielsweise die Nutzung in Anlagen mit Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) dar. Dabei wird Strom und Wärme möglichst nah am Verbrauchsstandort mittels Kleinkraftwerken erzeugt. Das hat zwar den Nachteil, dass kleinere Kraftwerke in der Regel auch kleinere Stromerzeugungswirkungsgrade aufweisen, jedoch auf Grund geringer

Distanzen zu den Abnehmern, nicht nur Strom, sondern auch Wärme ertragsbringend genutzt werden kann. Der Brennstoffnutzungsgrad wird dadurch im Vergleich zur getrennten Erzeugung erheblich vergrößert [8]. Als Beispiel für ein Biomassekraftwerk mit KWK sei das Kraftwerk Timelkam in Oberösterreich genannt, welches neben der Stromerzeugung ( $15 \text{ MW}_{\text{el}}$ ) die Region mit Fernwärme ( $15 \text{ MW}_{\text{th}}$ ) versorgt. Ausgekoppelt wird die Wärme nach der Niederdruckturbine eines Dampfkreislaufes [9]. In dem von der EU geförderten Projekt BioCoComb wurde im Kraftwerk Zeltweg (Österreich) eine externe Biomassevergasung mit einer anschließenden Mitverbrennung in einem Kohlekessel gekoppelt [10]. Eine weitere Methode zur Nutzung von holzartiger Biomasse soll bis 2016 im Kraftwerk Drax in England realisiert werden. Im größten kalorischen Kraftwerk Großbritanniens, welches 7 % des elektrischen Energiebedarfs des Landes deckt, soll zur dominierenden Kohlefeuerung Holz zugefeuert werden [11]. Durch die erwähnten Beispiele können auch kalorisch betriebene Kraftwerke durch Beimischung von erneuerbaren Brennstoffen unter gewissen Voraussetzungen sogar hohe Förderungen lukrieren [12]. Für Großkraftwerke kann sich jedoch der Nachteil ergeben, dass die anfallende Wärme aus Mangel an Abnehmern nicht mehr ausgekoppelt werden kann, und somit keine optimale Brennstoffnutzung vorliegt.

In kleineren KWK-Anlagen zur dezentralen Energieversorgung bieten gerade Kraftwerke mit integrierter Vergasung den Vorteil hoher Brennstoffnutzungsgrade, da Arbeitsmaschinen für gasförmige Energieträger im kleinen Leistungsbereich höhere Wirkungsgrade aufweisen, als jene für feste Brennstoffe (Abbildung 1-2).

Unter integrierter Vergasung wird jener Prozess verstanden, bei dem die Vergasung des Brennstoffes als Teil eines Gesamtprozesses angesehen werden kann.



**Abbildung 1-2: Wirkungsgrad unterschiedlicher Technologien zur Stromerzeugung nach [8]**

Mit dem Bereich der dezentralen Energieversorgung mit Strom und Wärme durch Kleinkraftwerke beschäftigt sich die Firma agnion mit Sitz in Zittau (D) seit mittlerweile 6 Jahren. Der Schwerpunkt liegt bei Anlagen im Leistungsbereich von 400 kW elektrischer Leistung und einem Gesamtnutzungsgrad von 80% [13]. Auch agnion nutzt in ihren KWK-Kraftwerken die Möglichkeit, Biomasse durch eine thermochemische Umwandlung zu vergasen.

Die von agnion entwickelte Heatpipe-Reformer-Vergasungstechnologie wurde entwickelt mit dem Ziel, das erzeugte Gas nach der Vergasung soweit aufzubereiten, dass es den Anforderungen zur Einspeisung in ein bestehendes Erdgasnetz entspricht und zur weiteren Verbreitung die gegebene Erdgasinfrastruktur genutzt werden kann. Dafür wird die sogenannte allotherme Vergasung angewendet, bei der die Biomasse unter Dampfzugabe umgewandelt wird. Die Wasserdampfvergasung ist zwar prinzipiell für die Herstellung eines Erdgassubstituts hinsichtlich Gaszusammensetzung und Gasqualität geeignet, die externe Wärmebereitstellung und Kraftwerkskomponenten wie Verdampfer oder Druckbehälter führen jedoch zu hohen Anlagenkosten. Diese Rahmenbedingungen führen daher heute noch zu großen Herausforderungen, um gegenüber Erdgas konkurrenzfähig zu sein.



Als Alternative zu allotherm<sup>1</sup> betriebenen Kraftwerken bieten sich kombinierte, sogenannte autotherm<sup>1</sup> betriebene Kraftwerke an, die als Vergasungsmedium Luft verwenden. Auf teure Anlagenkomponenten, wie Wärmetauschersysteme für die Wirbelschicht oder Verdampfer, kann bei diesem Kraftwerksprozess verzichtet werden. Der Nachteil ist hier allerdings, dass das Produktgas einen geringeren Heizwert aufweist. Wird das Gas noch vor Ort motorisch zur Stromerzeugung verwendet, kann dieser Nachteil in Kauf genommen werden.

---

<sup>1</sup> Begriffserklärungen für „allotherm“ und „autotherm“ finden sich in Kapitel 4

## 2. Aufgabenstellung

Im Zuge dieser Diplomarbeit soll untersucht werden, inwieweit es möglich ist, ein bestehendes Verfahren zur katalytischen Gasreinigung eines allotherm betriebenen Vergasers für einen autothermen Betrieb zu adaptieren.

Beim aktuellen, allothermen Prozess wird ein mit Schwefel- und Teerverbindungen belastetes Synthsegas zuerst in einem Adsorbermedium entschwefelt und anschließend in einem Katalysator gereinigt. Dieses Verfahren wird technisch weitestgehend beherrscht und ist auch aus wirtschaftlicher Sicht vertretbar.

Die von der Firma agnion geplante Erweiterung ihrer Produktbandbreite in Richtung autotherm betriebener Biomassevergasungsanlagen soll vorerst mit Hilfe des Versuchsreaktors am IWT an der TU Graz begonnen werden. Es ist zu ermitteln, inwieweit der bestehende katalytische Gasreinigungsprozess in einen ordnungsgemäßen, autothermen Betrieb übernommen werden kann, bzw. welche verfahrenstechnischen und konstruktiven Veränderungen dafür vorzunehmen sind. Diesbezüglich sollen insgesamt drei verschiedene Betriebsmittel zur Gasreinigung getestet werden, die wirtschaftlichen und ökologischen Gesichtspunkten standhalten können. Damit die Versuche unter möglichst realistischen Bedingungen stattfinden, muss zunächst eine möglichst stabile Vergaserkonfiguration für das Vergasungsmedium Luft am Versuchsreaktor gefunden werden. Nach Erreichen stabiler Vergasungspunkte soll das Gas der katalytischen Gasreinigung zugeführt werden. Abschließend ist eine Evaluierung der aufgetretenen Betriebsprobleme der unterschiedlichen Vergaserparameter vorzunehmen. Dies soll dabei helfen, die Ursachen für die Katalysatordeaktivierung zu identifizieren.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen im Ausblick für eine Weiterentwicklung des Verfahrens als Anstoß dienen, um diese Technologie noch effizienter zu gestalten.

## 2.1 Vorgehensweise

Zu Beginn der Diplomarbeit wurde eine umfassende Literaturrecherche zu gegenwärtig existierenden Anlagen betrieben und daraus der Stand der Technik erhoben. Als Grundlage dienen jene Technologien, die zum momentanen Zeitpunkt wirtschaftlich betrieben werden können und auch aus ökologischer Sicht unbedenklich sind. Die Ergebnisse dieser Recherche sind im Kapitel zum Stand der Technik zusammengefasst.

Im darauffolgenden Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert; im Speziellen sind das die Grundlagen zum Thema allotherme und autotherme Wirbelschichtvergasung, Entschwefelung, katalytische Gasreinigung sowie mögliche Ursachen für die Katalysatordeaktivierung.

Das nächste Kapitel beschreibt den Versuchsaufbau und die Versuchsanlage am IWT. Zusätzlich werden alle im Zuge der Diplomarbeit durchgeführten Modifikationen an der Anlage dargestellt. Zum Abschluss des Kapitels werden die verwendeten Messinstrumente beschrieben und kurz erklärt, wie diese eingesetzt werden.

Den überwiegenden Teil der Diplomarbeit bildet die wissenschaftliche Aufarbeitung der experimentellen Arbeit am Versuchsreaktor. In diesem Kapitel werden alle relevanten Versuche diskutiert. Die im Theorieteil erarbeiteten Zusammenhänge wurden experimentell überprüft und den Ergebnissen gegenübergestellt.

Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sollen in einem Ausblick als Inputs für die weitere Entwicklungen zur Verbesserung der Anlage beitragen.

### 3. Stand der Technik

#### 3.1 Thermochemische Vergasung

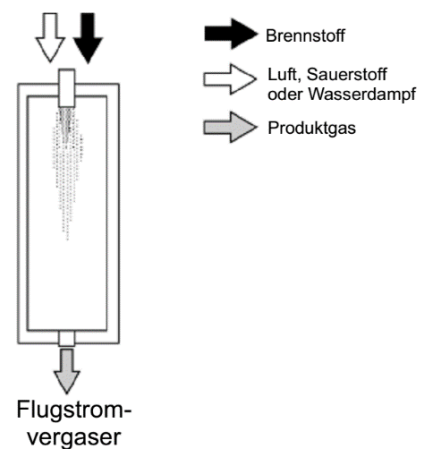
Bei der thermochemischen Vergasung handelt es sich im Allgemeinen um die Umwandlung eines festen Energieträgers in einen gasförmigen oberhalb einer Temperatur von 700°C [8]. Theoretisch steht eine Fülle verschiedener Technologien dazu zur Verfügung:

##### 3.1.1 Einteilung nach der technischen Realisierung

Eine Einteilung nach der technischen Realisierung unterscheidet häufig zwischen drei Typen von Vergasern.

- Flugstromvergaser

Bei Flugstromvergasern wird Brennstoff gemeinsam mit dem Vergasungsmedium in den Reaktor zugeführt. Als Vergasungsmedium wird Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder reiner Sauerstoff im Gleichstrom mit dem Brennstoff eingeblasen. Eine dadurch stattfindende Oxidation von Teilen des Brennstoffes führt zu einem Temperaturanstieg im Vergaser, wodurch der übrige Brennstoff eine Umwandlung in einen gasförmigen Zustand vollzieht. Höhere, langkettige Kohlenwasserstoffe werden durch hohe Temperaturen von bis zu 2000 °C thermisch gecrackt [14]. Dadurch entsteht ein teearmes Produktgas. Durch die Anforderung an einen



**Abbildung 3-1: Flugstromvergaser [14]**

sehr feinen Brennstoff ist der direkte Einsatz biogener Brennstoffe jedoch aufwändig. Alternativ dazu kann laut Tepper [15] ein vorgeschalteter Pyrolyseschritt aufgrund der einfacheren Zermahlbarkeit des in der Pyrolyse entstandenen Koks als sinnvoll erachtet werden.

- Festbettvergaser

Der Prozess wird bei diesem Vergasertyp mit dem Vergasungsmedium Luft durchgeführt. Je nach Durchströmungsrichtung unterscheidet man zwischen Gleich- und Gegenstromvergaser (Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3). In der Regel sind Festbettvergaser als Rohrreaktoren ausgeführt.

Das Vergasungsmedium wird beim **Gegenstromvergaser** an der Unterseite zugeführt und bildet zusammen mit Koks eine Oxidationszone aus (siehe Abbildung 3-2), in der ein Teil dieses Kohlenstoffes vollständig verbrannt wird und dabei die für die Vergasung notwendige Wärme liefert. In der Reduktionszone stromaufwärts wird der restliche Koks und das aufströmende Kohlendioxid unter Wärmeeinfluss zu Kohlenmonoxid reduziert. Danach strömt das heiße Gas weiter aufwärts in Richtung des frischen Brennstoffs, welcher durch Wärmeeinwirkung pyrolytisch zersetzt wird und der entstandene Koks wieder das Ausgangsprodukt des vorherigen Schrittes bildet. Im Gegenstrom wird kontinuierlich neuer Brennstoff von oben in den Reaktor zugeführt und durch das entgegenkommende Gas getrocknet. Da das Pyrolysegas in Richtung Reaktorausgang immer weiter abkühlt, werden die im Gas enthaltenen Teere nicht weiter thermisch umgesetzt. Dies kann zu Teergehalten von über  $100\text{g}/\text{Nm}^3$  führen [15]. Realisiert ist dieser Vergasertyp beispielsweise in einer  $1\text{ MW}_{\text{el}}$  KWK-Anlage in Harboøre (Dänemark) [16].

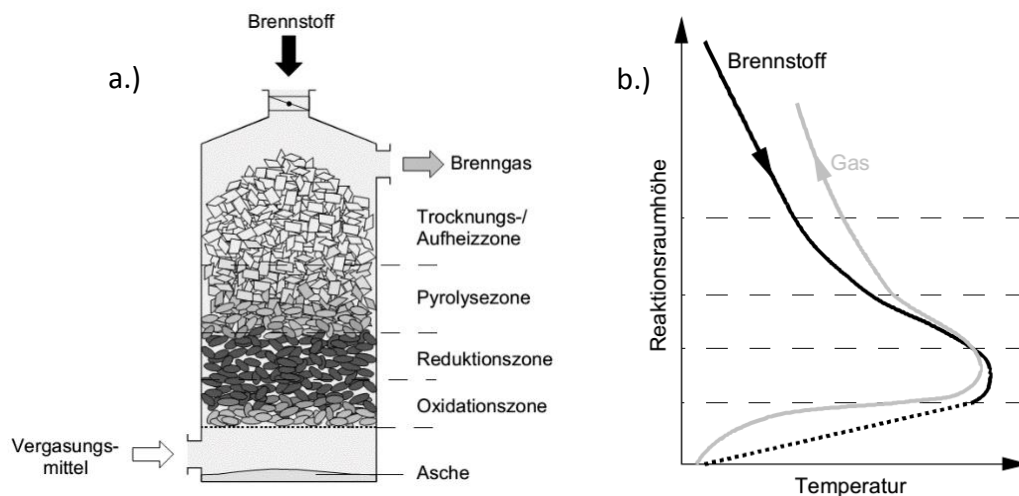
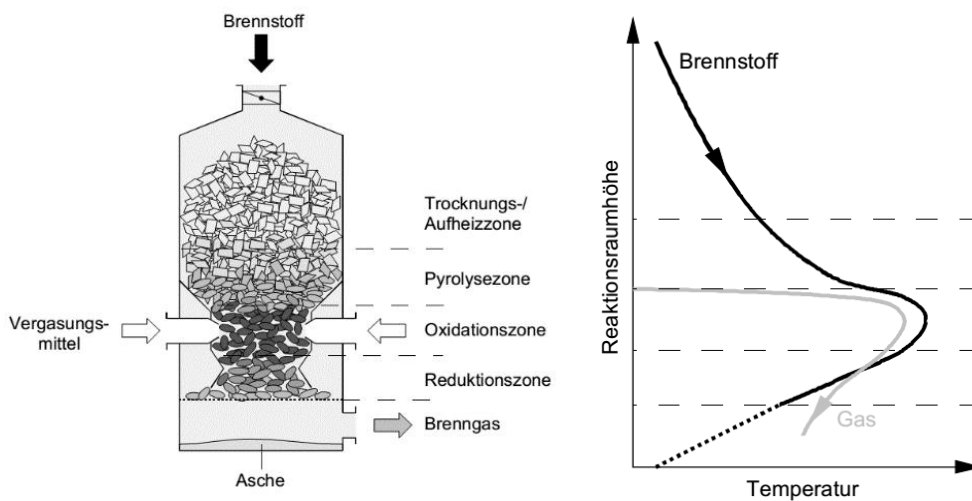


Abbildung 3-2: Festbett-Gegenstromvergaser(a); Temperaturverteilung über Vergaser (b) [15]

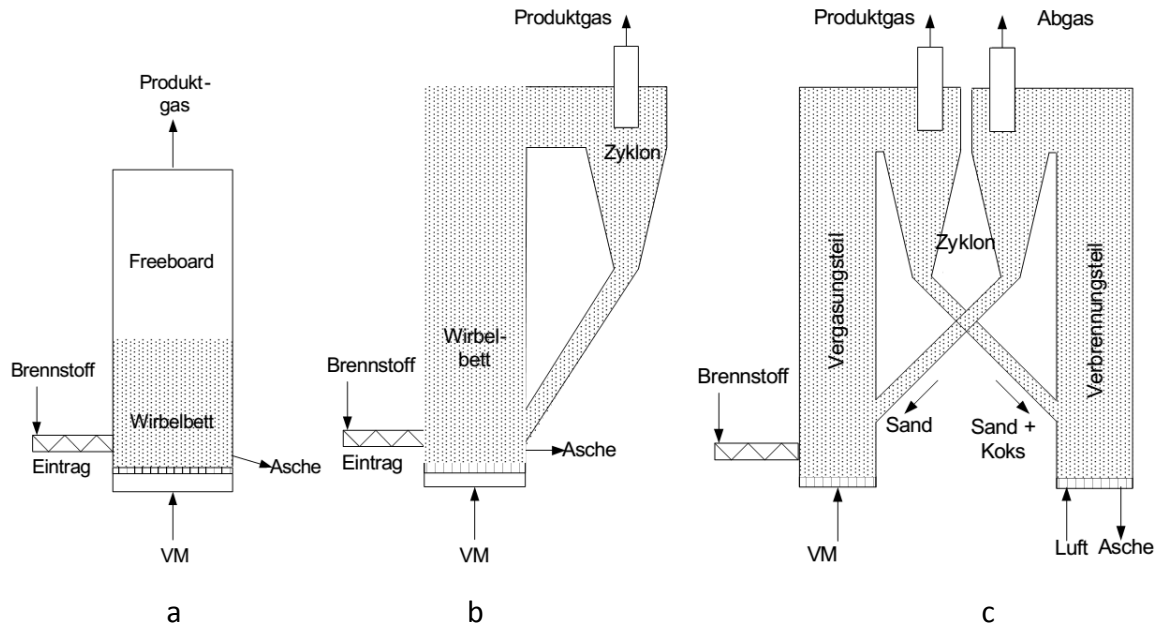
In **Gleichstromvergäsern** strömen das Vergasungsmedium und der Brennstoff in gleicher Richtung zum Reaktorausgang (siehe Abbildung 3-3). Im Gegensatz zum Gegenstromvergaser wird die Wärme für Pyrolyse und Brennstofftrocknung durch Wärmeleitung in Richtung Brennstoffeintragung übertragen. Das mit Teer beladene Gas durchströmt Richtung Austritt die heiße Oxidationszone, in welcher die Teere thermisch gecrackt werden. Die Teerbelastung des Gases ist dadurch wesentlich niedriger als beim Gegenstromverfahren ( $\ll 100 \text{ g/Nm}^3$ ) [15]. An die Reduktionszone anschließend bildet sich bei diesem Prozess die Reduktionszone aus. Vergaser dieses Typs werden beispielsweise von der Firma Christof Group (Österreich) kommerziell vertrieben. Die Holzgasheizkraftwerke bewegen sich im Leistungsbereich zwischen 13 bis 19,3  $\text{kW}_{\text{el}}$  und 31 bis 43  $\text{kW}_{\text{th}}$  [17] und werden mit Holzhackschnittel betrieben.



**Abbildung 3-3: Festbett-Gleichstromvergaser (links); Temperaturverteilung über Vergaser(rechts) [15]**

- Wirbelschichtvergaser

Im praktischen Einsatz zeigt sich, dass der Prozess der Brennstoffumwandlung auch in Wirbelschichten sehr gut umsetzbar ist. [8]. Unterschiedliche Bauformen und Auslegungsarten von Wirbelschichtvergäsern lassen verschiedene Betriebsweisen zu. Bei einer Einteilung nach dem Verhalten der Wirbelschicht unterscheidet man zwischen stationären und zirkulierenden Wirbelschichten. (Abbildung 3-4)



**Abbildung 3-4: Grundformen von Wirbelschichtvergäsern: stationäre Wirbelschicht (a), zirkulierende Wirbelschicht (b), zirkulierende Zweibettwirbelschicht (c) [14]**

Das Bild aus Abbildung 3-4a zeigt den schematischen Aufbau einer stationären Wirbelschicht. In diesem Fall wird der Brennstoff zusammen mit dem Bettmaterial in Schwebelage gehalten und umgesetzt, wobei für die Aufrechterhaltung der Wirbelschicht unterschiedliche Fluidisierungsmedien verwendet werden können (siehe später allothermer bzw. autothermer Prozess).

Wird die Strömungsgeschwindigkeit so weit erhöht, dass die resultierende Auftriebskraft auf das Bettmaterial größer ist als seine Gewichtskraft, wird dieses mit dem Produktgas aus dem Reaktor ausgetragen (Abbildung 3-4b). Ein Zyklonabscheider trennt das Bettmaterial vor dem Austritt vom Gasstrom ab und führt es zurück in die Wirbelschicht. Da sich das Bettmaterial in einem Kreislauf befindet, wird diese Betriebsart als zirkulierende Wirbelschicht bezeichnet.

Eine Vergaserform, wie sie in Abbildung 3-4c skizziert ist, ist als FICFB-Reaktor (Fast Internally Circulating Fluidised Bed) im Biomassekraftwerk Güssing im Betrieb. Bei dieser Bauart wird die Wärmeeintragung über erhitztes Bettmaterial erreicht, welches aus einer zirkulierenden Wirbelschicht über einen Zyklon aus einem Verbrennungstrakt in den Reformer gebracht wird. Die in Zusammenarbeit mit der TU Wien entwickelte Anlage in Güssing erreicht eine Leistung von  $2 \text{ MW}_{\text{el}}$  und  $4,5 \text{ MW}_{\text{th}}$  [18].

Durch die ideale Durchmischung innerhalb der Wirbelschicht können bei diesen Reaktoren Teergehalte im Bereich zwischen  $1 \text{ g/Nm}^3$  und  $10 \text{ g/Nm}^3$  erreicht werden [19]. Reaktionstechnisch werden alle drei Grundformen als Rohrreaktoren charakterisiert.

## Einteilung nach der Wärmeeintragung

Die erforderliche Prozesswärme kann, je nach Anforderung an das Produktgas, durch eine externe Wärmequelle in das System eingebracht werden (allotherm) oder im Vergaser durch eine Teilverbrennung direkt erzeugt werden (autotherm). Abbildung 3-5 veranschaulicht mögliche Prozessketten autothermer und allothermer Verfahren:

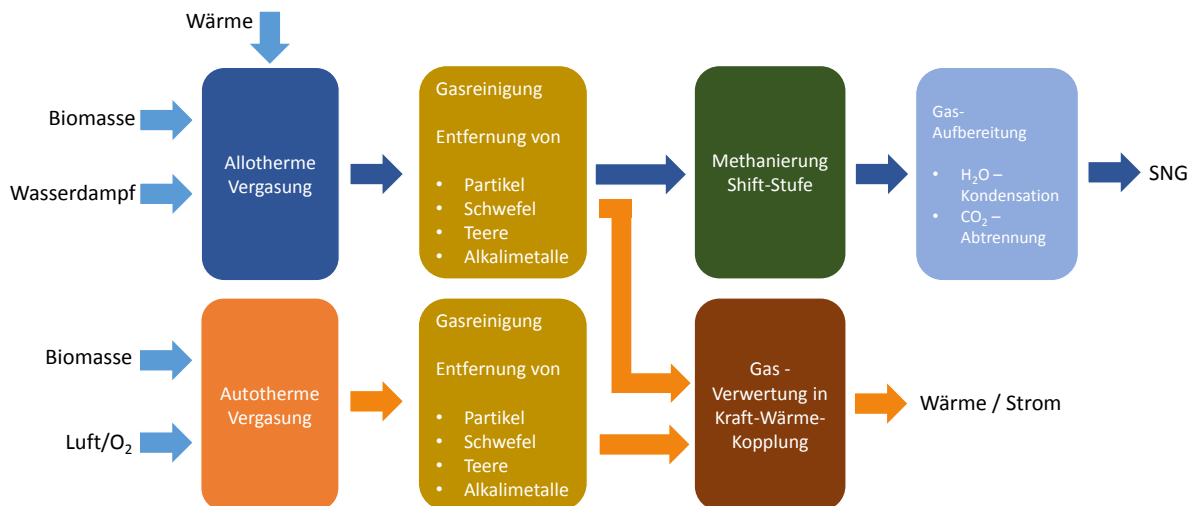


Abbildung 3-5: Prozesskette der allothermen und autothermen Umwandlungsprozesse nach [18]

### 3.1.2 Einteilung nach der Wärmezufuhr

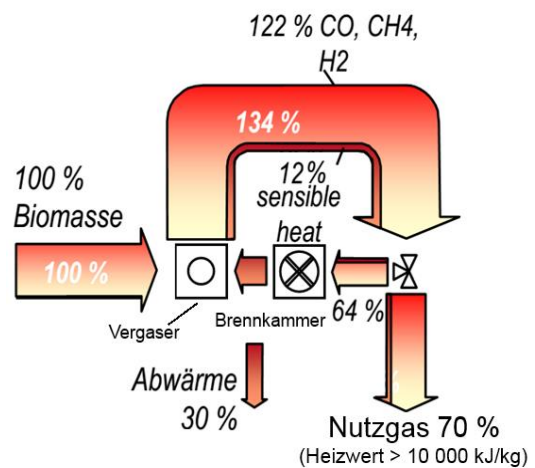
#### Allotherme Vergasung

Bei der allothermen Vergasung wird die zur Umwandlung des eingesetzten Brennstoffes in ein brennbares Gas erforderliche Prozesswärme von außen in den Vergasungsreaktor eingebracht. Für die Wärmebereitstellung bzw. den Wärmeeintrag stehen unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung.

Unabhängig von der Methode des Wärmeeintrags ist für die Umsetzung des Vergasungsprozesses die Wirbelschichttechnologie von besonderem Interesse. Laut Karl [8] lässt sich die allotherme Vergasung in sinnvoller Weise überhaupt nur durch eine Wirbelschicht realisieren. Zu dieser These trägt die Tatsache bei, dass sich in Wirbelschichten die Wärmeeinbringung gut bewerkstelligen lässt, und eine optimale Verteilung der Wärme durch die Wirbelschicht gegeben ist. In Abbildung 3-6 ist die vereinfachte Energiebilanz einer allothermen Vergasungsanlage abgebildet.

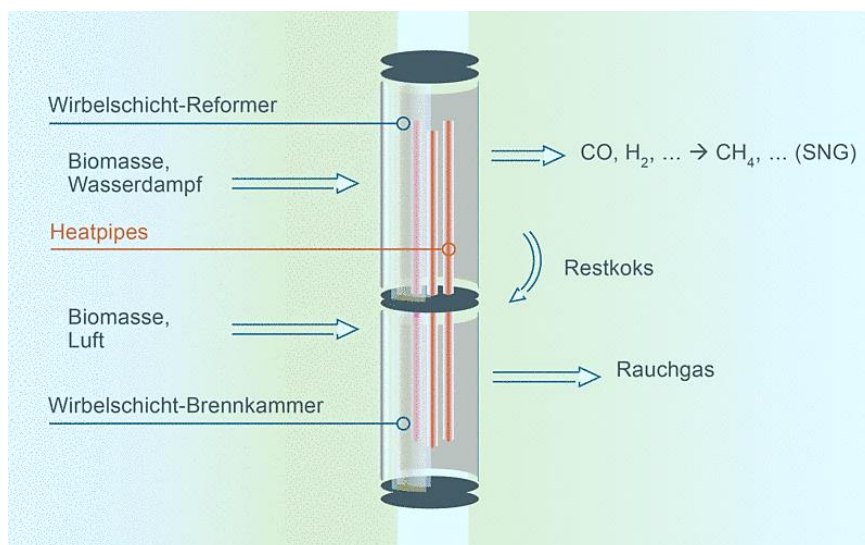


Die mittels Brennstoff in den Vergaser eingebrachte Energie wird in Form von chemisch gebundener Energie im Nutzgas wieder aus dem System ausgeschleust, sofern ein vollständiger Umsatz vorausgesetzt werden kann. Zusätzliche Brennstoffenergie muss für die notwendige Prozesswärme aufgewendet werden. Die Erzeugung dieser Wärmeenergie erfolgt in einer separaten Brennkammer und wird über Wärmeaustragungssysteme dem Vergaser zugeführt. Da der Anteil an Inertgasen relativ gering ist, kann das Nutzgas Heizwerte über 10.000 kJ/kg erreichen [8].



**Abbildung 3-6: Allothermer Kraftwerksprozess nach Karl [6]**

Der von der Firma agnion entwickelte Heatpipe-Reformer führt die in einer separaten Brennkammer erzeugte Wärmeenergie über sogenannte Heatpipes dem Reformer zu. Als Reformer wird jene Komponente des Vergasers bezeichnet, in dem die Vergasung stattfindet. Heatpipes sind Wärmerohre zur Wärmeübertragung. Sie werden mit einem Wärmeübertragungsmedium befüllt, welches sich in einem Zweiphasen-Nassdampfgebiet befindet. Im Bereich der Wärmesenke (Wärmeeintrag in den Vergaser) kondensiert der Inhalt, strömt durch die Schwerkraft zu Boden und verdampft dort wieder an der Wärmequelle (Abbildung 3-7).

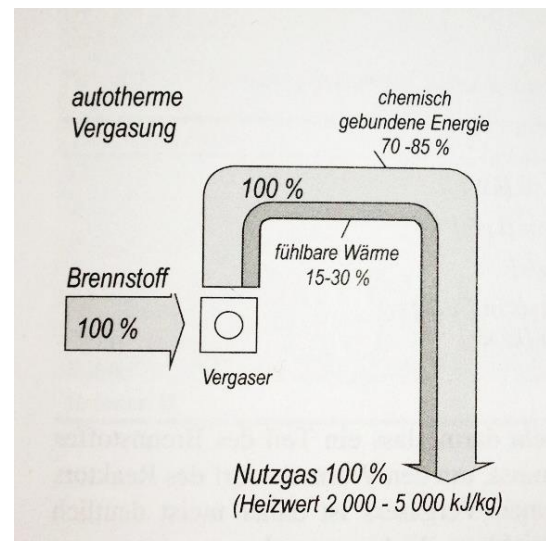


**Abbildung 3-7: Prinzipskizze eines Heatpipe-Reformers [12]**

Als Vergasungsmedium wird in den meisten Fällen Wasserdampf verwendet, weshalb der Prozess auch als Wasserdampfvergasung oder Biomasse-Reforming bezeichnet wird [20]. Durch die Wasserdampfvergasung stellt sich im trockenen Synthesegas ein Wasserstoffanteil von bis zu 50 % ein, was dieses Gas, gemeinsam mit dem vernachlässigbaren Anteil von inerten Gasen, als Ausgangsprodukt für die Synthese von Biotreibstoffen, Methanol oder Ammoniak bedeutsam macht [8]. Mit größer werdendem Interesse wird die Produktion von Wasserstoff aus Biomasse verfolgt [8]. Die allotherme Vergasung eignet sich zudem, im Gegensatz zur autothermen Vergasung, für Produktion von SNG, da die Methansynthese technisch machbar erscheint, und nicht brennbare Komponenten aus dem Gas mit angemessenem Aufwand entfernt werden können.

### Autotherme Vergasung

Wird die, für die endotherme Vergasung benötigte Wärme mittels partieller Oxidation des Brennstoffes zugeführt, spricht man von autothermer Vergasung [8]. Praktisch ist das Verfahren so abgestimmt, dass die Reaktionswärme sowohl den Wärmebedarf für die endotherme Vergasungsreaktionen, als auch die Wärmeverluste des Vergasers abdeckt. Je nach Anlage werden zwischen 20 % ( $\lambda = 0,2$ ) und 50 % ( $\lambda = 0,5$ ) des stöchiometrischen Luftbedarfes in den Reaktor zum Brennstoff zugegeben [15]. Im Falle der Vergasung in einer stationären Wirbelschicht wird Luft als Fluidisierungsmedium am Boden der Wirbelschicht eingeblasen. Der Vorteil dieser Technologie ist der einfache technische Aufbau von Anlagen dieser Art und die Möglichkeit, die Gaszusammensetzung zu variieren [21]. Als Nachteilig der autothermen Vergasung wird der relativ hohe Anteil nicht brennbarer Inertgase gesehen, der durch den Prozess geschleppt werden muss. Der Heizwert wird dabei vor allem durch den hohen Stickstoffanteil herabgesetzt. Die Teiloxidation zur Wärmebereitstellung führt außerdem zu höheren Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  [15].



**Abbildung 3-8: Autothermer Kraftwerksprozess nach Karl [7]**

am Boden der Wirbelschicht eingeblasen. Der Vorteil dieser Technologie ist der einfache technische Aufbau von Anlagen dieser Art und die Möglichkeit, die Gaszusammensetzung zu variieren [21]. Als Nachteilig der autothermen Vergasung wird der relativ hohe Anteil nicht brennbarer Inertgase gesehen, der durch den Prozess geschleppt werden muss. Der Heizwert wird dabei vor allem durch den hohen Stickstoffanteil herabgesetzt. Die Teiloxidation zur Wärmebereitstellung führt außerdem zu höheren Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  [15].

Als Alternative zur Luftvergasung besteht die Möglichkeit mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) angereicherte Luft oder reinen Sauerstoff als Vergasungsmedium zu verwenden. Aus wirtschaftlicher Sicht stellen diese Alternativen allerdings keine Option dar [15].

Die erreichbaren Heizwerte liegen beim trockenen Produktgas zwischen 2 kJ/kg und 5 kJ/kg [8]. Das ist für eine motorische Verwertung in einem Blockheizkraftwerk lt. Tepper [15] in den meisten Fällen ausreichend. Das in Abbildung 3-8 ersichtliche Energieflussbild zeigt, dass bei der autothermen Vergasung im Durchschnitt 15-30% der im Brennstoff enthaltenen Energie zur Bereitstellung der notwendigen Prozesswärme verwendet werden muss. An dieser Stelle sei angemerkt, dass nicht a priori von einem höheren Gesamtwirkungsgrad der Wasserdampfvergasung ausgegangen werden kann. Zusätzlicher Energieaufwand bei der allothermen Vergasung entsteht durch Wärmebereitstellung in einer separaten Verbrennungszone und bei der Erzeugung von Wasserdampf. Der niedrigere Heizwert im autothermen Produktgas wird zusätzlich durch einen wesentlich höheren Volumenstrom des Produktgases ausgeglichen [16].

### Kaltgaswirkungsgrad

Der Kaltgaswirkungsgrad ist im Bereich der Vergasung eine übliche Bewertungskennzahl, um den Nutzen zum betriebenen Aufwand unterschiedlicher Verfahren in Relation zu setzen. Er ist definiert als das Verhältnis der im erzeugten Produktgas chemisch gebundenen Energie zu der im Brennstoff enthaltenen Energie. Der Kaltgaswirkungsgrad beschreibt demnach die exergetische Effizienz des Systems.

$$\eta_{KG} = \frac{\dot{m}_G \cdot H_{u,G}}{\dot{m}_{Br} \cdot H_{u,Br}} \quad \mathbf{3-1}$$

$\dot{m}_G$  Gasmassenstrom [kg/h]

$\dot{m}_{Br}$  Brennstoffmassenstrom [kg/h]

$H_{u,G}$  unterer Heizwert des erzeugten Produktgases

$H_{u,Br}$  unterer Heizwert des Brennstoffes

$\dot{m}_{Br} \cdot H_{u,Br}$  entspricht dabei der Feuerungswärmeleistung des Gesamtsystems  $\dot{Q}_{FWL}$ .

Eine etwaige Wärmeauskopplung aus dem Rauchgas ( $\dot{Q}_{RG} = \dot{m}_{RG} \cdot c_{pRG} \cdot \Delta T$ ) oder aus dem erzeugten Produktgas ( $\dot{Q}_{PG} = \dot{m}_{PG} \cdot c_{pPG} \cdot \Delta T$ ) für andere Zwecke wird nicht berücksichtigt.

Der Nachteil der allothermen Vergasung besteht unter dieser Betrachtungsweise darin, dass ein Teil des Produktgases bzw. ein Teil des zugeführten Brennstoffes zur Bereitstellung der erforderlichen Wärme der Brennkammer abgezweigt werden muss. Zwar besitzt das

allotherm erzeugte Produktgas einen höheren Heizwert (Tabelle 3-1), der produzierte Gasmassenstrom  $\dot{m}_G$  ist aber geringer als der des autotherm erzeugten Gases, vorausgesetzt der eingesetzte Brennstoffmassenstrom ist gleich groß [8]. Die technische Realisierung einer allothermen Vergasungsanlage ist aufgrund mehrerer zusätzlich benötigter Komponenten (Brennkammer, Wärmeübertragungssystem, Verdampfer,..) aufwendiger. Jeder dieser Komponenten ist wirkungsgradbehaftet und damit mit Verlusten verbunden. Eine Wirkungsgradkette ( $\eta_{W\ddot{U}} \text{ Reformer} * \eta_{W\ddot{U}} \text{ Verdampfer} * \eta_{W\ddot{U}} \text{ Überhitzer} * \dots$ ) trägt also zusätzlich dazu bei, dass die Brennstoffausnutzung beim allothermen Verfahren geringer ist. Da aber in einigen Fällen ein Inertgas freies Gas benötigt wird, wie das beispielsweise auch bei der Produktion von SNG der Fall ist, kann nicht alleine der Kaltgaswirkungsgrad für die Entscheidung des Vergasungssystems herangezogen werden.

In Tabelle 3-1 sind überblicksmäßig noch einmal die wesentlichen Bestandteile des Produktgases als Volumenanteil in Abhängigkeit vom Vergasungsmittel dargestellt. Die Werte spiegeln eine Bandbreite von Messwerten existierender Anlagen wieder. Ein Vergleich der einzelnen Heizwerte zeigt, dass jener mit Wasserdampf als Vergasungsmittel den höchsten Wert liefert. Die Begründung liegt unter anderem beim hohen Wasserstoffanteil und am geringen Stickstoffanteil, welcher sich bei der Luftvergasung durch einen Anteil von 79% im Vergasungsmittel als hoch erweist.

**Tabelle 3-1: Zusammensetzung durchschnittlicher Produktgase existierender Anlagen (autotherm u. allotherm) [16]**

Gaskomponente [Vol-%]	Vergasungsmittel		
	Luft	Luft/O <sub>2</sub> (80 %)	Wasserdampf
	autotherm	autotherm	allotherm
CO	10 - 20	40 - 50	25 - 47
H <sub>2</sub>	9 - 20	9 - 17	35 - 50
CH <sub>4</sub>	1 - 8	< 1	14 - 25
CO <sub>2</sub>	10 - 20	19 - 25	9 - 15
N <sub>2</sub>	40 - 55	15 - 30	2 - 3
Heizwert [MJ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ] <sub>tr</sub>	4 - 6,5	7 - 9	12 - 17

## **3.2 Gasreinigung**

Unter Gasreinigung werden im Folgenden physikalische und chemische Reinigungsmechanismen aufgelistet, die in der thermochemischen Biomassevergasung angewendet werden. Die angeführten Reinigungstechniken beschränken sich auf jene, die zur Heißgasreinigung im Zuge einer katalytischen Gasreinigung der in Wirbelschichtanlagen allotherm, bzw. autotherm erzeugten Gase kostengünstig Anwendung finden.

### **3.2.1 Partikelreinigung**

Aus einer stationären Wirbelschicht werden immer auch kleinste Partikel mit dem Gasstrom mitgerissen. In nachgeschalteten katalytischen Prozessen führen diese Partikel zu Ablagerungen und Verstopfungen, die zum einen eine Deaktivierung des Katalysators verursachen, und zum anderen durch die Erhöhung des Druckverlustes einen Ausfall der Anlage herbeiführen können. Um diese Partikel aus dem Gasstrom zu entfernen, kommen unterschiedliche Filtersysteme aus verschiedenen Werkstoffen zum Einsatz, die hohen Temperaturen standhalten können. Sintermetallfilterkerzen oder Filter aus keramischen Werkstoffen sind die am häufigsten verwendeten Komponenten, um Partikel kleiner 1  $\mu\text{m}$  aus dem Gas abzuscheiden. Für die größeren Fraktionen werden in der Regel Hochtemperaturzyklone eingesetzt. Ihre Abscheidungsgröße liegt bei Partikelgrößen um die 5-10  $\mu\text{m}$  [19].

### **3.2.2 Entschwefelung**

Der Schwefelgehalt in biogenen Festbrennstoffen ist im Vergleich zu fossilen Energieträgern niedrig [14]. Für den Fall einer direkten Verbrennung des Synthesegases kann oftmals auf eine Entschwefelung verzichtet werden [16]. Im Falle einer weiteren katalytischen Verwertung des Vergasergases bzw. wenn das Gas in einer Brennstoffzelle umgesetzt werden soll, ist eine Entfernung der Schwefelverbindungen unerlässlich. Der Schwefel (S) liegt aufgrund der reduzierten Atmosphäre bei der Vergasung hauptsächlich in Verbindung mit Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) in Form von Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  vor. Weitere Verbindungen treten in Form von organischen Schwefelverbindungen wie Carbonylsulfit (COS) und Thiolen auf [19].

Laut Kaltschmidt et al. [14] liegt der Massenanteil von Schwefel bei holzartiger Biomasse zwischen 0,015 % und 0,045 %. Um zu verhindern, dass ein Katalysator oder eine Brennstoffzelle dauerhaft durch Schwefelanlagerungen geschädigt wird, müssen diese bis in den ppm Bereich entfernt werden, da die Schwefeltoleranz meist sehr gering ist [19]. Im Folgenden sind die gebräuchlichsten Verfahren zur Schwefelabtrennung aufgelistet.

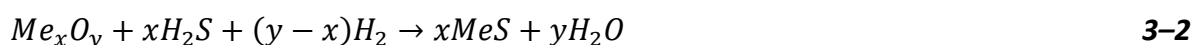
Abhängig von der Gastemperatur unterscheidet man zwischen zwei Arten der Entschwefelung. Von **Niedertemperaturentschwefelung** spricht man bei Temperaturen bis 200°C. Ein Verfahren, das über dieser Temperatur arbeitet, wird als **Hochtemperaturentschwefelung** bezeichnet [22].

Verfahren der kalten Entschwefelung arbeiten nach physikalischen, absorptiven, adsorptiven oder biologischen Prinzipien. Bei einer anschließenden katalytischen Umwandlung eignen sich diese Verfahren bei niedrigen Temperaturen aber weder aus thermodynamischer Sicht (heißes Gas muss abgekühlt und wieder aufgeheizt werden), noch aus Sicht hinsichtlich Teerproblematik (hohe Kondensationstemperaturen der Teere (Tabelle 4-2).

Unter Hochtemperaturentschwefelung werden vorwiegend jene Verfahren verstanden, die nach dem Prinzip der Adsorption auf einem höheren Temperaurniveau betrieben werden. Als Adsorbens werden bevorzugt folgende Metalloxide verwendet [23]:

- Eisen
- Zink
- Molybdän
- Mangan
- Vanadium
- Kobalt
- Kupfer
- Wolfram

Folgende Reaktionsgleichung beschreibt den Vorgang der Entschwefelung, bei dem Metalloxide in Metallsulfide umgewandelt werden [24].



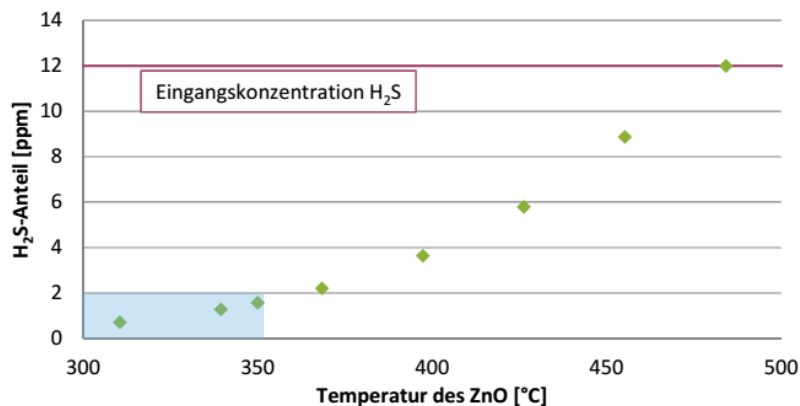
Meng et al. [24] geben an, welche Anforderungen Adsorptionsmittel aufweisen müssen. Darunter fallen Eigenschaften, wie zum Beispiel eine hohe Beladungskapazität, eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Schwefelaufnahme und geringe Verbrauchskosten.

### Kupfer-basierende Adsorbentien (vergl. Bamberger [25])

Eine häufig angewendete Methode ist die Entschwefelung mittels Kupfer. Versuche diesbezüglich wurden bei der Firma agnion von Novosel [26] durchgeführt. Das Kupfer in oxidierter Form bindet durch Chemisorption den Schwefel und gibt nach dem Austausch Wasserdampf frei. Theoretisch ist die maximale Beladung von reinem Kupferoxid auf 0,22 g H<sub>2</sub>S/g CuO beschränkt. Es können sehr hohe Abscheideraten erreicht werden und auch eine Entfernung von organischen Schwefelverbindungen ist auf diese Weise möglich. Als problematisch stellt sich allerdings der Wasserstoffgehalt im von Novosel [26] eingesetzten Synthesegas heraus, da das Kupferoxid unter dieser reduzierenden Atmosphäre zu einer Reduktion zu metallischem Kupfer neigt. Eine Regeneration erscheint möglich. Der Einsatzbereich liegt zwischen 350°C-550°C [22].

### Zink-basierende Adsorbentien (vergl. Meng et al. [24])

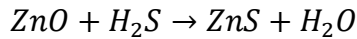
Ein weiteres Verfahren zur H<sub>2</sub>S-Abtrennung mittels Adsorbens stellt die Abscheidung mit Hilfe von Zinkoxid dar. Zinkoxid weist sehr gute thermodynamische Eigenschaften auf; es zeigt auch im Bereich der Hochtemperaturentschwefelung noch sehr gute chemisorptive Eigenschaften [26]. Gerade für nachgeschaltete katalytische Stufen sind Schwefelabscheidungen bis in einen sehr kleinen ppm Bereich notwendig [19].



**Abbildung 3-9: Abhängigkeit der H<sub>2</sub>S-Aufnahmefähigkeit des Adsorbens von der Temperatur [25]**

Abbildung 3-9 zeigt einen von der Firma agnion durchgeführten Entschwefelungsversuch. In der Abbildung ist der Verlauf der H<sub>2</sub>S-Konzentration nach dem Durchlauf der ZnO – Schwefeladsorptionsstufe abgebildet. Zu erkennen ist die starke Temperaturabhängigkeit der H<sub>2</sub>S-Aufnahme des Adsorbens. Auch im Zuge dieser Diplomarbeit

wurde mittels Zinkoxid basierendem Adsorbentium entschwefelt. Markiert ist jener Temperaturbereich, in dem Versuche im experimentellen Teil durchgeführt wurden. Dabei findet folgende Reaktion statt:



3-3

### Aktivkohle als Adsorbentium

Eine Methode, Schwefelverbindungen durch nichtmetallische Stoffe abzutrennen, arbeitet mit Aktivkohle als Adsorbens. Ergebnisse der Firma agnion zu dieser Entschwefelungsmethode finden sich in Zuber [22]. Beim Ausgangsmaterial handelt es sich um sehr reine Kohlenstoffe, die aufgrund ihrer Atomstruktur eine riesige spezifische Oberfläche (300 m<sup>2</sup>/g - 2000 m<sup>2</sup>/g) aufweisen. Nach Puri et al. [27] kann zwischen zwei Reaktionsmechanismen zur Schwefelaufnahme unterschieden werden. Schwefel kann sich zum einen an freien Stellen der Aktivkohle anlagern und zum anderen einen Austausch mit an der Aktivkohle vorhandenen Sauerstoffatomen eingehen.

### In-Situ-Entschwefelung

Gegenstand der Forschung ist auch am IWT an der TU Graz die Bindung von Schwefelverbindungen noch am Ort der Entstehung mittels Zugabe von Zusatzstoffen ins Bettmaterial. Auch Meng [24] beschreibt, dass beispielsweise mit calciumhaltigen Additiven die H<sub>2</sub>S Bildung relativ gut unterbunden werden kann.

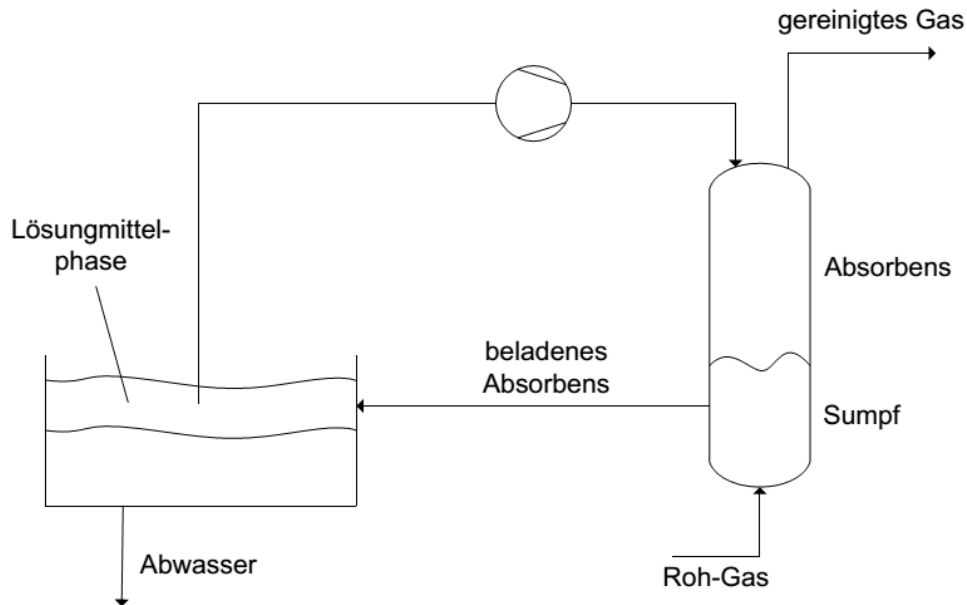
## 3.2.3 Teer-Reinigung

Prinzipiell kann bei der Teerreinigung zwischen physikalischen und chemischen Methoden unterschieden werden. (vergl. Kienberger [19] und Anis [28])

Bei der **physikalischen** Abtrennung nutzt man die hohen Kondensationstemperaturen von Teeren und kühlt das entsprechende Gas ab. Realisiert wird die Abkühlung beispielsweise durch Gaswäscher, die mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten befüllt sind. Eine ähnliche Methode zur Kaltgasreinigung bietet eine Wäsche mit organischen Lösungsmitteln, in denen die Teere ausgewaschen und somit absorbiert werden (Abbildung 3-10). Anwendung findet letztgenanntes Verfahren im Biomassekraftwerk Güssing, in dem das produzierte Synthesegas



über gekühlte RME Wäscher ausgewaschen wird. Ab einem gewissen Sättigungsgrad wird das Lösungsmittel ausgetauscht. Die Entsorgung erfolgt durch eine Verbrennung durch Zudosierung zum Brennstoff in die Brennkammer [29].



**Abbildung 3-10: Prinzipskizze einer Gaswäsche mittels organischer Lösungsmittel [24]**

Die **chemischen** Methoden werden ihrerseits wieder in katalytische und in thermochemische Verfahren unterteilt. Die thermochemische Umsetzung erfolgt mittels geeigneter Vergasungsparameter, die entweder unter sehr hohen Temperaturen (>1000 °C) ein Aufbrechen der Teermoleküle verursachen, durch höhere Dampfzugabe zu mehr CO und H<sub>2</sub> Bildung führen, oder durch Sauerstoffzufuhr in Gegenstromvergasern die Teerbestandteile partiell oxidieren lassen.

Die katalytische Teerreinigung ist im Begriff, eine zunehmend interessantere Alternative zu vielen bisher angewandten Methoden zu werden. Schon die Definition des Katalysators hebt den Vorteil dieser Methode hervor.

*„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.“* - Wilhelm Ostwald, Pionier der Katalyse.

Katalysatoren werden demnach dazu eingesetzt, die Aktivierungsenergie zur Teerreinigung soweit herabzusetzen, dass die Kohlenwasserstoffverbindungen zu einem möglichst großen Teil umgesetzt werden können. Werden die Teere aus dem Gas nicht entfernt, besteht die Gefahr, dass es zu Koksbildung bei nachgeschalteten

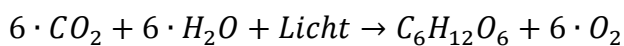
Methanierungsreaktoren kommt, oder dass bei einer Unterschreitung der Kondensationstemperatur Teerablagerungen entstehen [19]. Für die katalytische Umsetzung höherer Kohlenwasserstoffe, zu denen auch die vielen Teerfraktionen im Synthesegas zählen, wurde im Zuge des experimentellen Teils ein Nickelkatalysator verwendet. Er besitzt in seiner eingesetzten Funktion besonders günstige katalytische Eigenschaften.

## 4. Theorie und verfahrenstechnischer Hintergrund

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen zur thermochemischen Konversion von holzhaltiger Biomasse erarbeitet werden. Insbesondere wird auf die Umwandlung des Brennstoffes bei der autothermen und allothermen Wirbelschichtvergasung eingegangen, sowie auf thermodynamische und reaktionstechnische Grundzüge dieses Umwandlungsprozesses hingewiesen. Des Weiteren soll erklärt werden, welche Einflussgrößen zu unterschiedlichen Gaszusammensetzungen und Gasinhaltsstoffen führen.

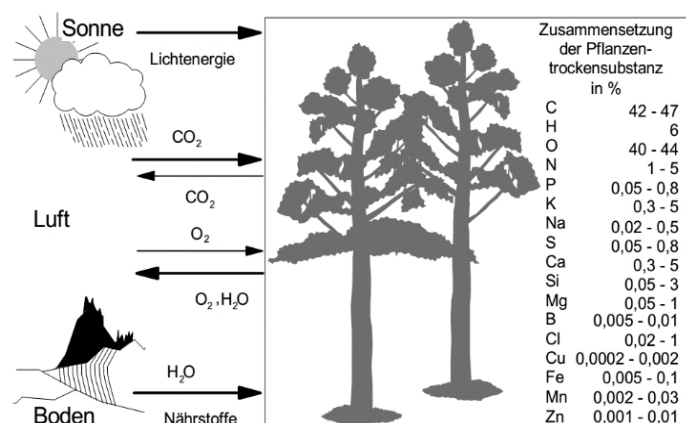
### 4.1 Holz

Mit der im Sonnenlicht enthaltenen Energie wird Kohlendioxid aus der Luft mit Wasser durch Photosynthese in Zucker und Sauerstoff umgewandelt. Dieser Zucker wird in Folge des weiteren Stoffkreislaufes der Pflanze zu den verschiedensten Bestandteilen von Holz verarbeitet (Gl. 4-1) [30].



4-1

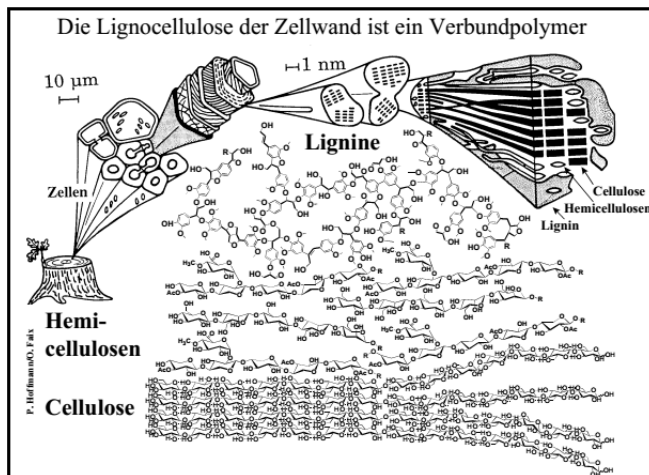
Die Biomasse kann somit als eine Speicherform von Sonnenenergie angesehen werden, welche im Gegensatz zu vielen anderen erneuerbaren Energiequellen bedarfsgerecht abgerufen werden kann. Der eingesetzte Brennstoff in Form von Holzpellets oder Holzhackgut besteht im Wesentlichen aus Zellulose, Hemizellulose, anderen nichtspezifizierten Kohlehydraten, akzessorischen Bestandteilen und Wasser (vergl. Niemz [30] und Kaltschmidt et al. [14]).



**Abbildung 4-1: Bildung und mittlere Zusammensetzung der Pflanzensubstanz [14]**

Elementaranalysen verschiedener Pflanzensubstanzen können je nach Art variieren, wobei der C-H-O-Anteil der Trockensubstanz oftmals sehr ähnlich ist [14]. In Abbildung 4-1 sind die Durchschnittswerte angegeben.

Der strukturelle Aufbau verschiedener Pflanzen unterscheidet sich von einander, wobei holzartige Biomasse speziell von seiner Ligninstruktur geprägt ist. Eine vereinfachte Darstellung der Holzstruktur ist in Abbildung 4-2 ersichtlich.



**Abbildung 4-2: Aufbau der Holzstruktur [20]**

verantwortlich. Es bildet auch Schutz vor eindringendem Wasser in die Zelle.

**Akzessorische Bestandteile:** Bestandteile verschiedener chemischen Klassen, die nicht zu den bisher genannten zählen.

## 4.2 Vergasung

Ziel bei der Vergasung ist es, den in Abbildung 4-3 ersichtlichen Prozess einer Oxidation von Biomasse, nach dem Teilprozess der Vergasung, zu stoppen und damit von der vollständigen Oxidation zeitlich und räumlich zu entkoppeln. Die chemisch gebundene Energie des Festbrennstoffes wird in einen vielseitig einsetzbaren gasförmigen Zustand „veredelt“. Einen wesentlichen Einfluss auf den Prozess hat dabei die zugeführte Menge an Sauerstoff.

**Zellulose:** Ein Polysaccharid, der hauptsächlich für die Biegesteifigkeit verantwortlich ist und einen charakteristischen Bestandteil der Zellwand bildet.

**Hemizellulose:** Der Aufbau ist ähnlich der Zellulose. Hat eine unterstützende Funktion für Zellulose und Lignin.

**Lignin:** Hat in den Zellwänden verholzter Pflanzenzellen eine Festigungsfunktion und ist für die Druckfestigkeit der Zelle

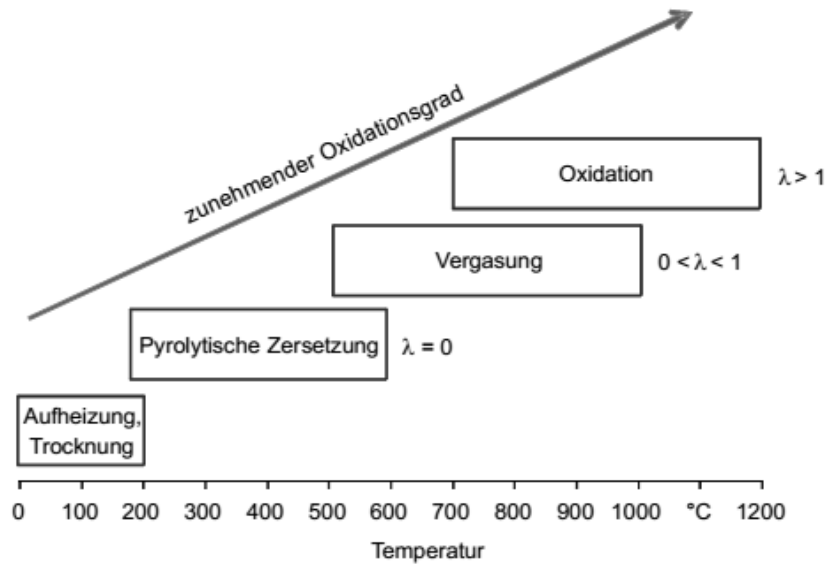


Abbildung 4-3: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe [14]

Die Brennstoffumwandlung wird in die drei Teilschritte Trocknung, pyrolytische Zersetzung, und Vergasung eingeteilt. Diese Teilprozesse laufen innerhalb der Wirbelschicht parallel ab, und finden bei unterschiedlichen Temperaturniveaus statt (Abbildung 4-3). Die Vergasung eines Biomassepartikels wird zum einen durch die Partikeltemperatur bestimmt, und zum anderen nimmt das verwendete Vergasungsmittel (Wasserdampf, Luft) einen erheblichen Anteil am Endprodukt ein (siehe Abbildung 4-4)

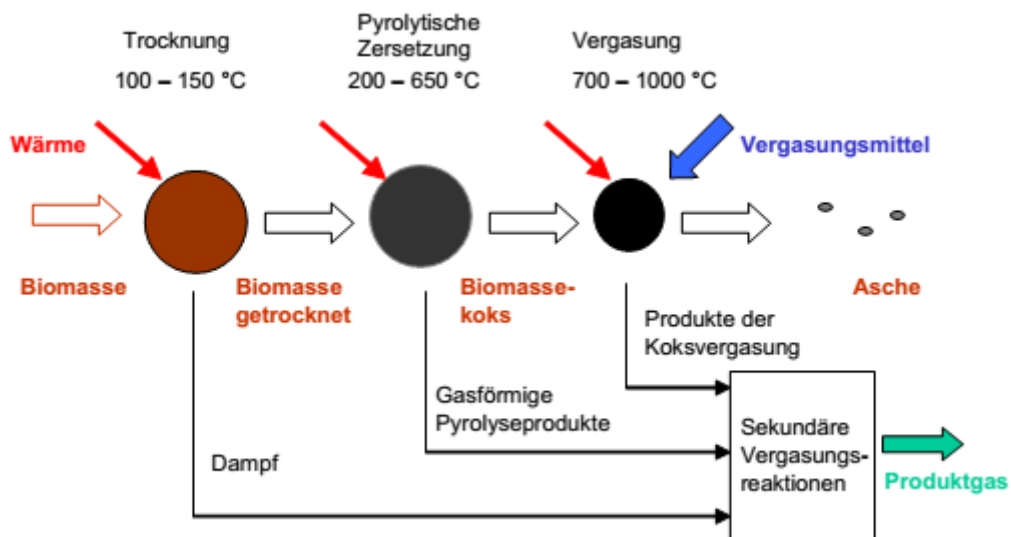
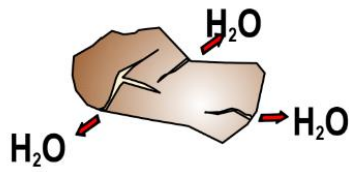


Abbildung 4-4: Schematischer Ablauf der Vergasung an einem Partikel [14]

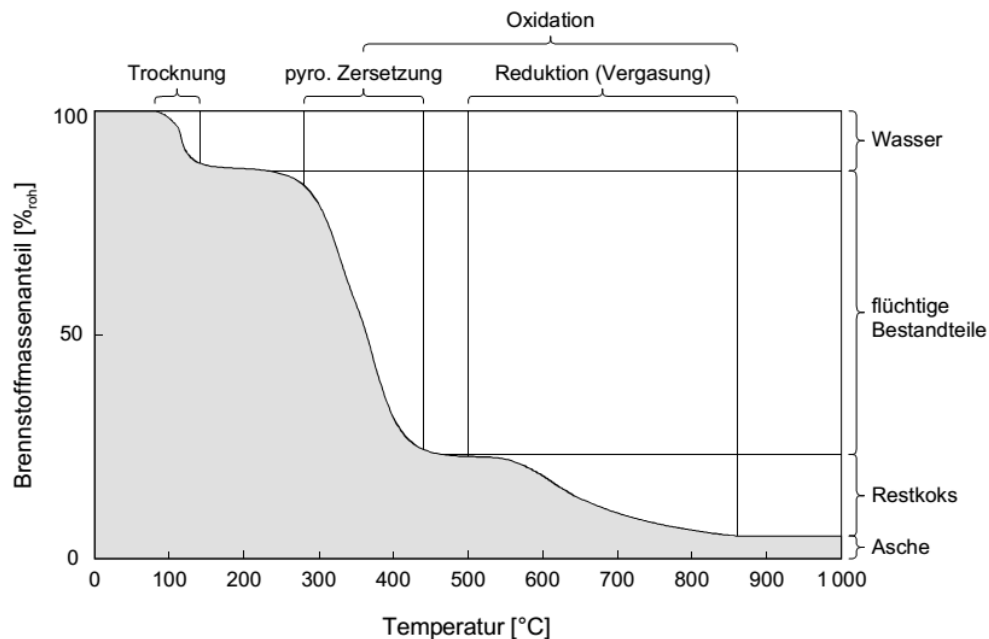
Die einzelnen Teilschritte werden im Folgenden näher beschrieben:



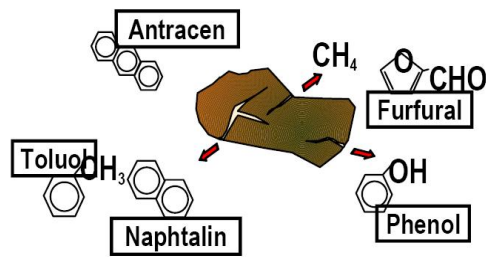
**Abbildung 4-5: Trocknung nach Karl [6]**

**Trocknung:** Ab einer Temperatur um die 100°C beginnt das im Brennstoff vorhandene freie Wasser zu verdampfen (Abbildung 4-5). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis 200°C verflüchtigt sich auch das in der organischen Masse gebundene Wasser, wobei die organische Substanz weitestgehend als solche erhalten bleibt [15]. Geschwindigkeitsbestimmend bei diesem Schritt ist zum einen die Wärmeleitfähigkeit des

Feststoffpartikels für die Trocknungswärme ins Innere des Partikels und zum anderen die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers aus dem Inneren des Partikels. Bis zur vollständigen Verdampfung des Wassers ist der weitere Temperaturanstieg stark eingebremst [15]. Durch den hohen Wärmebedarf bei der Verdampfung von Wasser ( $\Delta H_V$  Verdampfungsenthalpie) ist der maximale Brennstoffwassergehalt auch aus wirtschaftlichen Gründen begrenzt. Je nach Wassergehalt kann die Wassermenge einen erheblichen Massenanteil des Brennstoffes einnehmen. Abbildung 4-6 zeigt diesbezüglich die prozentuelle Massenabnahme dieses und der nachfolgenden Teilprozesse über die Temperatur aufgetragen (siehe Abbildung 4-6).



**Abbildung 4-6: Thermogravimetrie-Kurve der einzelnen Teilprozesse [15]**



**Abbildung 4-7: Pyrolyse nach Karl [6]**

abgespalten [31]. Der Ablauf verläuft unabhängig vom Vergasungsprozess (allotherm oder autotherm) gleich, da die vom Partikelinneren nach außen gerichtete Strömung der sich abspaltenden Moleküle dazu führt, dass die umgebende Atmosphäre keinen nennenswerten Einfluss auf diesen inneren Vorgang hat.

Das von Evans und Milne [32] vorgeschlagene Modell zur Entstehung von Teeren ist in Abbildung 4-8 ersichtlich. Der Pyrolyseprozess wird darin als dreistufiger Prozess beschrieben, in denen es jeweils zur Bildung von primären, sekundären und tertiären Teeren kommt.

Der erste Teilprozess der Pyrolyse wird als primärer Prozess bezeichnet. Während dieses Prozesses werden bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C zunächst jene Moleküle mit den geringsten Bindungsenergien abgespalten. Zu Beginn in Form von CO<sub>2</sub>, CO und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen. Während dieser Depolymerisation entsteht zusätzlich Wasserdampf [31]. Ab Temperaturen von 350°C werden nichtaromatische Kohlenwasserstoffverbindungen aufgespalten und verflüchtigen sich. Abbildung 4-6 zeigt, dass in diesem Bereich eine starke Massenabnahme erfolgt. Mehr als 50% der Brennstoffmasse geht in einen gasförmigen Zustand über. Hauptsächlich entstehen Kohlenstoffmonoxid, Methan, Wasserstoff, Methanol, unterschiedliche Säuren und aromatische Kohlenwasserstoffe [31].

In der zweiten Stufe werden die Ligninstrukturen ab Temperaturen um die 600°C vollständig aufgebrochen. Es kommt teilweise zu einer Polymerisation der bei niedrigeren Temperaturen entstandenen Kohlenwasserstoffe. Während dieses Teilprozesses entstehen neue aromatische Stoffe, welche auch als sekundäre Teere bezeichnet werden. Ihr Aufbau ist von den Parametern Aufheizrate, Pyrolysetemperatur und Verweilzeit abhängig [33].

Bei weiterer Aufheizung kommt es in der dritten Pyrolysestufe zur Bildung sogenannter tertiärer Teere. Als Restprodukt der Pyrolyse entsteht Koks. Dieser bleibt übrig, nachdem die meisten flüchtigen Stoffe die Feststoffmatrix verlassen haben. Der Massenanteil des übrigen Koks beträgt nur noch ca. 20% des Brennstoffes [19].

Feinste Tropfen dieser aromatischen Verbindungen entstehen an Kondensationskeimen und werden mit dem Gasstrom hinausgerissen, wodurch es während der Pyrolyse zu einer Rauchbildung kommt [15].

Die Pyrolyse kann durch folgende chemische Reaktionsgleichung beschrieben werden [34]:

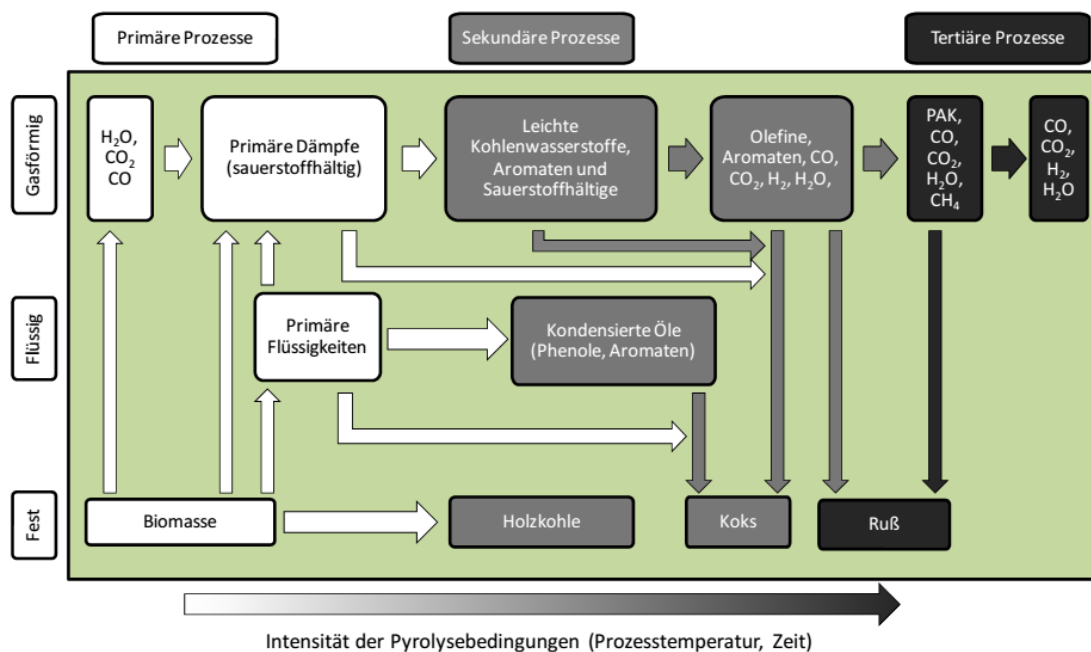
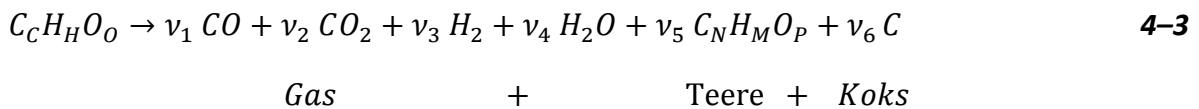


Abbildung 4-8 Phasen der Teerentstehung nach [32]

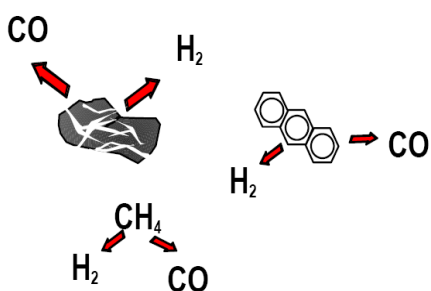


Abbildung 4-9: Vergasung nach Karl [6]

**Vergasung (Reduktion):** Den letzten Schritt zur Erzeugung eines gasförmigen Brennstoffes stellt die Vergasung dar. Vergasergase bestehen in erster Linie aus den Hauptkomponenten  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  sowie den Inertgaskomponenten  $H_2O$ ,  $N_2$  und  $CO_2$ . Durch heterogene Vergasungsreaktionen werden die bei der Pyrolyse entstandenen Kohlenstoffreste (Koks) durch weitere Wärmeeinwirkung mit Hilfe geeigneter Vergasungsmedien reduziert oder oxidiert (Gl.7 - 4–

Gl.7 - 8). Gleichzeitig zu diesen Reaktionen treten homogene Gasphasenreaktionen auf, die ihren Gleichgewichtszustand in Reaktion mit anderen Gasen anstreben (Gl. 7-9 – Gl. 7-10). Als



Vergasungsmedium kommen, wie schon erwähnt Luft, Wasserdampf, Kohlendioxid oder reiner Sauerstoff zum Einsatz.

**Heterogene Reaktionen: Feststoff/Gas [8]**

$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta H_R = - 406 \text{ kJ/mol}$	<b>Oxidation von Kohlenstoff</b>	<b>4-4</b>
$2 \cdot C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	$\Delta H_R = - 123 \text{ kJ/mol}$	<b>Partielle Kohlenstoffoxidation</b>	<b>4-5</b>
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$\Delta H_R = - 119 \text{ kJ/mol}$	<b>Heterogene Wassergasreaktion</b>	<b>4-6</b>
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 \cdot CO$	$\Delta H_R = + 162 \text{ kJ/mol}$	<b>Boudouard-Reaktion</b>	<b>4-7</b>
$C + 2 \cdot H_2 \rightleftharpoons CH_4$	$\Delta H_R = - 87 \text{ kJ/mol}$	<b>Hydrierende Vergasung</b>	<b>4-8</b>

**Homogene Reaktionen: Gas/Gas [8]**

$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta H_R = - 283 \text{ kJ/mol}$	<b>Oxidation von Kohlenmonoxid</b>	<b>4-9</b>
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$	$\Delta H_R = - 242 \text{ kJ/mol}$	<b>Knallgas-Reaktion</b>	<b>4-10</b>
$CH_4 + 2 \cdot O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 \cdot H_2O$	$\Delta H_R = - 802 \text{ kJ/mol}$	<b>Methanverbrennung</b>	<b>4-11</b>
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$\Delta H_R = - 42 \text{ kJ/mol}$	<b>Shift-Reaktion</b>	<b>4-12</b>
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 \cdot H_2$	$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$	<b>Methanreformierung</b>	<b>4-13</b>

Die vollständige Oxidation von Kohlenstoff (Gl. 4-4) und die partielle Kohlenstoffoxidation (Gl. 4-5) sind exotherme Reaktionen und erzeugen die für die Trocknung, Pyrolyse und endothermen Vergasungsreaktionen notwendige Wärme. Sie treten primär bei der autothermen Vergasung mit Luft auf, da hier der Sauerstoff in der Wirbelschicht mit dem Koks aus der Pyrolyse reagieren kann. Die heterogenen Reaktionen (Gl. 4-6 - Gl. 4-8) sind jene Reaktionen, die den restlichen Koks aus der Wirbelschicht umsetzen und ihn in einen gasförmigen Zustand überführen.

Die restlichen Reaktionsgleichungen aus Gl. 4-4 – Gl. 4-13 stellen sich je nach Temperatur und Druckbedingung möglichst nach ihrem thermodynamischen Gleichgewicht ein. Der Prozess

muss also so ausgelegt sein, dass Verweildauer, Temperaturniveau und Reaktordruck zur gewünschten Produktgaszusammensetzung führen. Die vorliegende Temperatur ist dabei der entscheidende Faktor. Mit steigender Temperatur verschiebt sich aber nicht nur die Gleichgewichtslage der Reaktionen, sondern es verkürzen sich auch die erforderlichen Reaktionszeiten zum Erreichen der Gleichgewichte (Gl. 4-14). Ein vollständiges Gleichgewicht wird allerdings nicht erreicht, sondern stellt den thermodynamischen Idealfall dar. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_n$  der parallel ablaufenden Reaktionen sind bei homogenen Reaktionen i. d. R. viel größer als bei heterogenen Reaktionen [35]. Die Vorgänge sämtlicher Reaktionen lassen sich mittels komplexen Differentialgleichungssystemen beschreiben.

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} =: k \cdot \prod c_i^n \quad \text{Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung} \quad \mathbf{4-14}$$

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_0}{R \cdot T}} \quad \text{Arrheniusgleichung} \quad \mathbf{4-15}$$

r	Reaktionsgeschwindigkeit	t	Zeit
$\nu_i$	stöchiom. Koeffizient d. Komponente i	$k_0$	Arrheniuskonstante
$c_i$	Konzentration	$E_0$	Aktivierungsenergie
R	Gaskonstante	T	Temperatur
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante		

### 4.2.1 Teer

Zahlreiche Definitionen von „Teer“ lassen keine eindeutige Bestimmung dieses Begriffs zu. In einem EU-Projekt („Tar-Protocol“) zur Erarbeitung einer einheitlichen Definition von Teeren wurde festgelegt, alle in einem Vergasergas enthaltenen organischen Komponenten, mit Ausnahme der gasförmigen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, als Teer zu bezeichnen [33]. Die Autoren Dayton und Milne schlagen wiederum vor, alle durch Vergasung frei werdenden kondensierbaren Kohlenwasserstoffe als „Teer“ zu definieren [32]. Dazu werden auch die sogenannten BTX – Teere gezählt, welche zwar kondensierbar sind, jedoch bei Umgebungstemperatur in einem gasförmigen Zustand vorliegen. Dadurch tragen sie auch zum

Heizwert des jeweiligen Gases bei. Unter dem Akronym BTX werden die Aromaten Benzol, Toluol und Xylen-Isomere zusammengefasst.




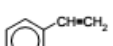



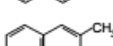










Das ECN (Energy Center of the Netherlands) hat ihrerseits eine Einteilung wie die in Tabelle 5 - 1 angegebene Klassifizierung unternommen. Dabei wird, nicht wie bei Milne et al., eine Einteilung nach der Entstehung durchgeführt, sondern die Teer-Bestandteile nach ihren physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Kondensationstemperatur, klassifiziert [36].

Genau diese Kondensierbarkeit stellt nämlich die große technische Herausforderung dar. In Tabelle 4-2 sind die bei der Vergasung häufig auftretende Teersubstanzen und ihre Kondensationstemperaturen zusammengefasst. Hohe Kondensationstemperaturen führen zu Ablagerungen von Teeren in fester und flüssiger Form und können dadurch Betriebsstörenden hervorrufen. Vor allem auch die gesundheitsschädliche und teils karzinogene Wirkung muss beim Umgang mit Teeren berücksichtigt werden.

**Tabelle 4-1: ECN Teerklassen nach Bergmann et al. [36]**

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

**Tabelle 4-2: Festgestellte Teersubstanzen bei der autothermen Wirbelschichtvergasung [15]**

Bezeichnung	Summenformel	Struktur	molare Masse [g/mol]	Schmelztemperatur [°C]	Siedetemperatur [C°] <sup>1</sup>	Anteil [Ma.-%] <sup>2</sup>
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78,11	5,5	80,1	16,7
Toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		92,13	-95	111	13,2
Xylen <sup>3</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106,17	-48 bis 13	138 bis 144	5,0
Styren	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>		104,14	-30	145	5,7
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		94,11	43	182	12,2
Inden	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>		116,15	-2	181	5,3
Naphthalen	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		128,16	80,2	218	5,3
Methyl-Naphthalen <sup>4</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>		142,20	-30 bis 35	241 bis 245	2,0
Acenaphthylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>		152,19	92	265	1,5
Dibenzofuran	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O		168,19	82	285	0,3
Fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>		166,21	115	298	0,5
Phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		178,23	101	340	0,8
Anthracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		178,23	216	340	0,2
Fluoranthren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		202,26	110	384	2,0
Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		202,25	150	393	0,4
Chrysen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		228,29	256	448	0,1
Benzofluoranthren <sup>5</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		252,32	168 bis 217	481	0,2
Benzo(a)pyren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		252,32	177	496	0,1

<sup>1</sup> bei 1 013 mbar, <sup>2</sup> auszugsweise Auflistung der wichtigsten gemessenen Teersubstanzen, weshalb die Summe der in Tabelle erfassten Anteile nicht 100 % ergibt, <sup>3</sup> Strukturformel für o-Xylen, <sup>4</sup> Strukturformel für 2-Methyl-Naphthalen, <sup>5</sup> Strukturformel für Benzo(b)fluoranthren

### 4.2.2 Wahl der Luftzahl $\lambda$ und Heizwert des Vergasergases

Unter einer Verbrennung versteht man per Definition eine chemische Reaktion des Brennstoffes mit Sauerstoff. Den dominierenden Reaktionspartner zur Verbrennung mit Sauerstoff bilden die kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Bestandteile des in die Wirbelschicht zugeführten Brennstoffes ( $C_cH_hO_o$ ). Eine vollständige Verbrennung erfordert eine ausreichende Bereitstellung von Sauerstoff. Als Kennwert dafür gilt die Luftzahl  $\lambda$  [37]. Sie gibt das Verhältnis der tatsächlichen Luftmenge zu jener Luftmenge an, die einen stöchiometrisch vollständigen Umsatz erlaubt.

$$\text{Luftzahl } (\lambda) = \frac{m_{L_{ist}}}{m_{L_{st\ddot{o}ch}}} = \frac{L \cdot m_{Br}}{m_{L_{st\ddot{o}ch}}} = \frac{L}{L_{min}} \quad 4-16$$

Ein vollständiger Umsatz ist demnach dann möglich, wenn  $\lambda \geq 1$  gewählt wird. Zusätzlich muss eine gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffes vorliegen und, wie erwähnt, den Reaktionen aus reaktionskinetischen Gründen genügend Zeit gegeben werden (Gl. 4.14 u. Gl. 4.15) [35].

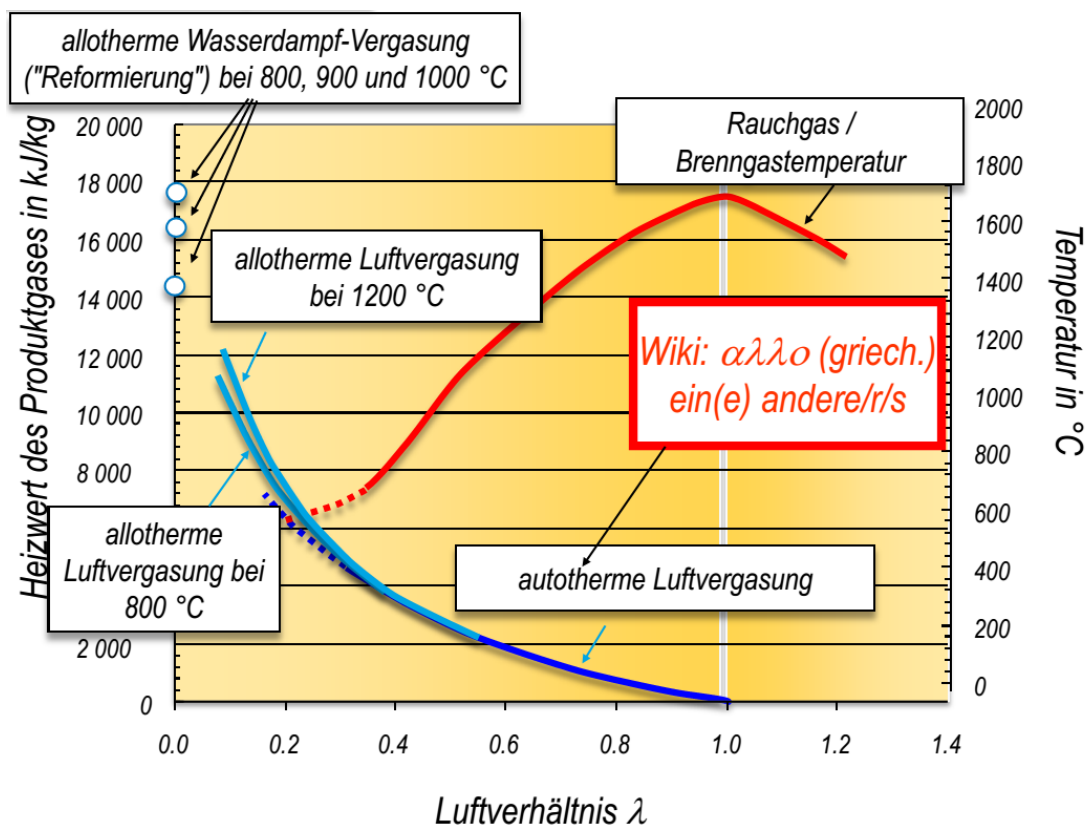


Abbildung 4-10: Heizwert des Produktgases in Abhängigkeit von  $\lambda$  nach Karl [6]

Abbildung 4-10 veranschaulicht die Zusammenhänge zwischen Vergasungstemperatur, Luftverhältnis  $\lambda$  und Heizwert des Produktgases.

Am Verlauf des Heizwertes wird ersichtlich, dass mit sinkendem Luftverhältnis  $\lambda$  die Ausbeute brennbarer Gase steigt. Als eine Begründung kann der Mangel an verfügbarem Sauerstoff genannt werden, welcher zu einer Erhöhung des Kohlenmonoxidanteils führt, da die Verbrennungsreaktionen aufgrund des durch  $\lambda$  vorgegebenen Sauerstoffmangels nur mehr partiell ablaufen können. Gleichzeitig ist bei der autothermen Vergasung das System darauf angewiesen, dass die Verbrennungsreaktionen die notwendige Wärme für den Vergasungsprozess bereitstellen. Mit sinkenden exothermen Verbrennungsreaktionen sinkt auch die Prozesstemperatur im Vergaser. Aus Abbildung 4-10 kann man auch entnehmen, dass bei Temperaturen unter  $800\text{ °C}$  ( $\lambda = 0,2$ ) aus thermodynamischer Gleichgewichtsbetrachtung zwar theoretisch ein vergleichsweise heizwertreiches Gas entsteht, aus Gl. 4-14 und Gl.4-15 wird jedoch ersichtlich, dass mit sinkenden Temperaturen sinkende Reaktionsgeschwindigkeiten verbunden sind. Davon betroffen sind auch die Zerfallsreaktionen höherer Kohlenwasserstoffverbindungen (Teere), deren Konzentration im Vergasergas mit sinkender Temperatur ansteigt [14]. Eine zu geringe Temperatur verschiebt zudem das Gleichgewicht der endothermen Boudouard-Reaktion auf die Seite der Edukte, was zur Folge hat, dass nicht mehr der gesamte Koks umgesetzt werden kann.

Eine Vergasung unter Sauerstoffabschluss ( $\lambda = 0$ ) kann ohne Verbrennungswärme nur durch Wärmebereitstellung von außen funktionieren. Dadurch wird das Gas aber weder durch Luftstickstoff verdünnt, noch mit Rauchgase vermischt. Der Heizwert des allotherm erzeugten Gases ist dadurch höher. Ausführliche Erklärungen zur allothermen Vergasung finden sich in Kienberger [19] und Novosel [26].

### Heizwert

Der Heizwert des erzeugten Gases kann vereinfacht berechnet werden, indem die Anteile der wichtigsten brennbaren Permanentgase mit den molaren Heizwerten der Einzelkomponenten multipliziert werden. In Gl. 4-17 ist die Berechnung angegeben [37]:

$$H_U = 12654 y_{CO} + 35824 y_{CH_4} + 10768 y_{H_2} \text{ in } kJ/m_{Norm}^3 \quad \mathbf{4-17}$$

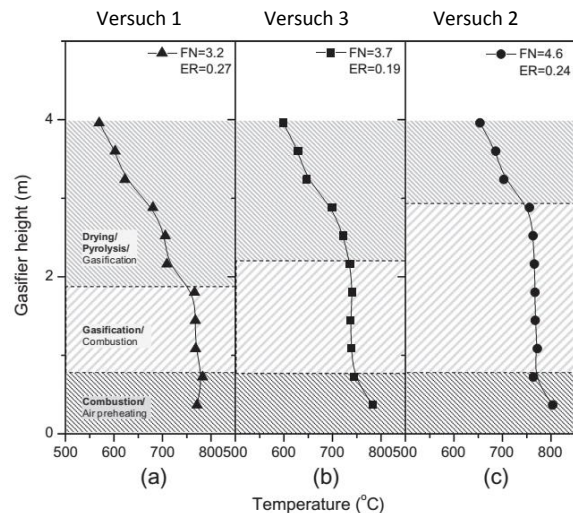
### 4.2.3 Temperaturverteilung innerhalb einer Wirbelschicht

Die Temperaturverteilung in einem Wirbelschichtvergaser ist hauptsächlich abhängig vom vorgegebenen Luftverhältnis und der zugeführten Brennstoffleistung. Kim et al. [21] beschreiben diese Zusammenhänge durch drei verschiedene Versuche in einer Wirbelschichtvergasungsanlage. Für die näherungsweise Identifizierung der Zonen wird eine ideal fluidisierte Wirbelschicht vorausgesetzt.

In allen drei Versuchen herrschen unterschiedliche Luftzahlen  $\lambda$ . Die Versuche 2 und 3 werden mit gleicher Brennstoffleistung betrieben, Versuch 1 mit geringerer Leistung. Die axiale Temperaturverteilung ist in Abbildung 4-11 abgebildet. Die Bezeichnung ER (equivalence ratio) ist gleichbedeutend mit der Luftzahl  $\lambda$ . Die einzelnen Reaktionszonen können mit Hilfe dieser Temperaturverteilung in erster Näherung sehr gut abgegrenzt werden. Die Vergasungszone ist dadurch charakterisiert, dass der Temperaturverlauf über die Höhe des Reaktors einen konstanten Wert einnimmt. Vereinfacht ausgedrückt laufen in dieser Zone Verbrennungs- und Pyrolysereaktionen parallel ab. Dadurch gleichen sich exotherme und endotherme Reaktionen aus. Die Differenz der Maximaltemperatur zur Minimaltemperatur ist im Versuch 1 am größten, da aufgrund der geringeren Brennstoffleistung auch die Verbrennungswärmemenge geringer ist, jedoch die Wärmeverluste über die Reaktorwand vergleichbar mit Versuch 2 und 3 als gleich hoch anzunehmen sind. Zusätzlich verstärkt wird der Effekt auf der oberen Seite der Wirbelschicht durch den Verlust sensibler Wärme, wenn kalter Brennstoff zugeführt wird.

Eine unterschiedliche Höhe der Vergasungszone, wie in Versuch 2 und Versuch 3 ersichtlich, kann mit der unterschiedlichen Luftzahlen begründet werden, weil sich durch ein größeres  $\lambda$  auch eine stärkere Fluidisierung ergibt und damit eine Expansion der gesamten Wirbelschicht auftritt.

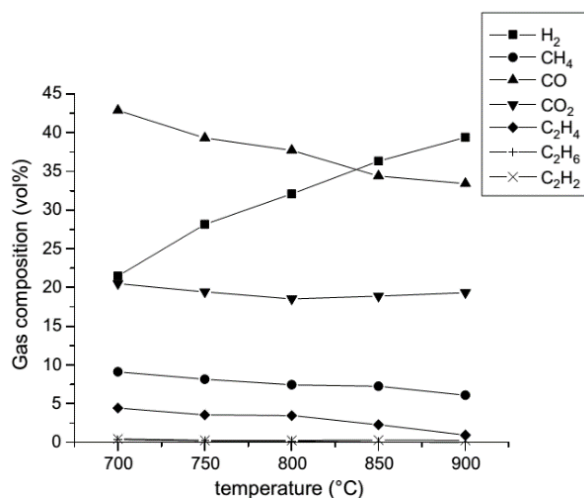
Abhängig von der Fluidisierung und der Brennstoffmenge ist auch die Eindringtiefe des Brennstoffes. Diese kann an der Temperatur an der Unterseite der Wirbelschicht wie bei Versuch 1 und 2 abgeschätzt werden. In Versuch 2 befindet sich der heißeste Punkt in der



**Abbildung 4-11: Vertikale Temperaturverteilung autothermer Vergasungsbetriebe [18]**

Verbrennungszone direkt im Eintrittsbereich, bei Versuch 1 knapp unterhalb der Vergasungszone. Daraus lässt sich schließen dass der Brennstoff nicht bis ganz nach unten eindringen kann, sondern vorher schon soweit pyrolysiert ist, dass dieser durch die Auftriebskraft nicht weiter sinken kann.

#### 4.2.4 Temperaturabhängigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine)



**Abbildung 4-12: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur [32]**

Lv et al. [38] stellten Untersuchungen zur Vergasung von Holzresten mit Luft an und verdeutlichten Überlegungen zur Reduktion von Olefinen anhand einiger Versuche. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit einzelner Gleichgewichtsreaktionen lässt sich anhand der in Abbildung 4-12 abgebildeten Gaszusammensetzungen in Abhängigkeit der Temperatur erläutern. Es ist beispielsweise ein sinkender Verlauf von Kohlenmonoxid zu erkennen, der aufgrund steigender Temperatur durch Verschiebung des Gleichgewichts der Shift-Reaktion auf die

Seite der Edukte (Gl. 4-12) hervorgerufen wird. Die gleichzeitige Erhöhung von Wasserstoff ist auf die Verschiebung einzelner Reaktionen auf die Seite des elementaren Wasserstoffs zurückzuführen, wie beispielsweise Gl. 4-8, Gl. 4-10 und Gl. 4-13.

Die Abbildung 4-12 zeigt ebenso, dass mit steigender Temperatur die Konzentration größerer Moleküle (z.B. Ethen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) abnimmt. Als eine Ursache sei hier lt. Lv [38] die Zunahme der Reformierungsreaktion (Gl. 4-13) und das temperaturbedingte Aufbrechen des Ethen-Moleküls zu nennen. In unabhängigen Versuchen konnte der gleiche Zusammenhang auch von Wang und Chen [39] dargestellt werden.

Valin et al. [40] stellten Untersuchungen an, welche Auswirkungen unterschiedliche Prozessdrücke auf die Gaszusammensetzungen haben können. Neben der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgleichgewichte besteht nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs auch die Abhängigkeit vom Druck. Im Speziellen untersuchten sie die Beeinflussbarkeit von einfachen und höheren Kohlenwasserstoffverbindungen. Aus Abbildung 4-13 lässt sich ein klarer Trend ablesen, dass durch steigenden Druck die Olefineverbindungen



( $C_2H_2$  und  $C_2H_4$ ) deutlich zurückgehen. Die Hauptursache dafür dürften zum einen längere Verweilzeiten im Reaktor sein, und zum anderen die Verschiebung der Gleichgewichte zu größeren Molekülen wie beispielsweise Ethan ( $C_2H_6$ ) oder Benzol ( $C_6H_6$ ).

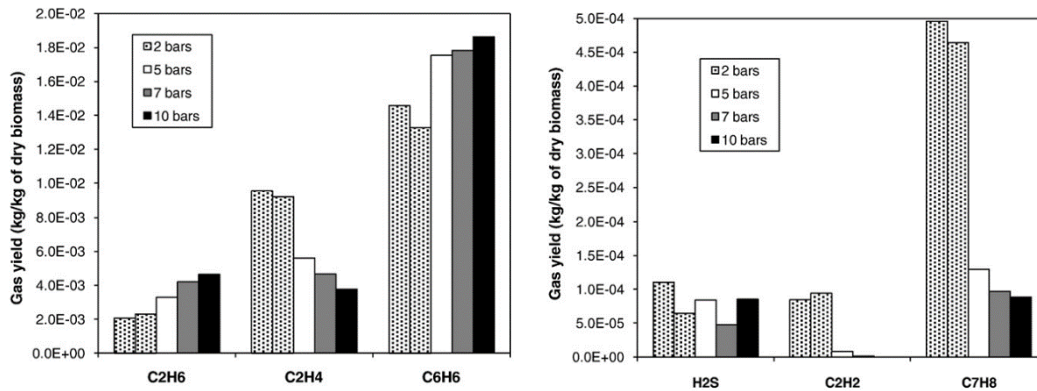


Abbildung 4-13: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Druck [40]

## Verweilzeit

Die Verweilzeit kann prinzipiell durch zwei Prozessparameter beeinflusst werden. Zum einen durch eine Erhöhung des Prozessdruckes, was aber anlagentechnische Schwierigkeiten hervorrufen kann (Fluidisierungsprobleme, etc.) und auch teurer ist (Druckbehälter, etc) und zum anderen durch eine Vergrößerung der Vergasergeometrie, durch welchen die Durchströmungsgeschwindigkeit um den Größenfaktor der Vergrößerung abnehmen soll.

## 4.3 Entschwefelung

### 4.3.1 H<sub>2</sub>S - Adsorption

Die technisch relevanten Entschwefelungsverfahren wurden im Kapitel 3.2.2 bereits erwähnt. Zu den adsorptiven Wirkmechanismen bei der Entschwefelung soll auf Zuber [22] verwiesen werden.

### 4.3.2 Hydrodesulfurierung (HDS)

Organische Schwefelverbindungen (z.B. Thiophen, COS, Thiole) können nicht direkt adsorptiv aus dem Vergasergas abgeschieden werden [19]. Ein Kupferoxid-Katalysator würde sich zwar

zur teilweisen Entfernung von org. Schwefelverbindungen eignen, durch den hohen Wasserstoffanteil im Gas wird das CuO jedoch reduziert und verliert dadurch bezüglich H<sub>2</sub>S seine adsorptive Wirkung [26]. Es besteht aber die Möglichkeit, vor dem Prozessschritt der H<sub>2</sub>S – Entschwefelung eine HDS mittels geeigneter Katalysatoren durchzuführen. Dabei wird oftmals auf molybdän- und cobalthaltige Katalysatoren zurückgegriffen, welche die organischen Schwefelverbindungen mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) hydrieren. In einem Folgeprozess kann durch bekannte Methoden (siehe H<sub>2</sub>S - Adsorption) H<sub>2</sub>S abgeschieden werden [41]. Beispielhaft können folgende Reaktionsgleichungen angegeben werden [42]



Rabou et al. [43] konnten in Versuchen zur Hydrodesulfurierung von Synthesegas zeigen, dass ab Temperaturen von 350°C gleichzeitig mehrere, parallel ablaufende Hydrierungsreaktionen einsetzen:

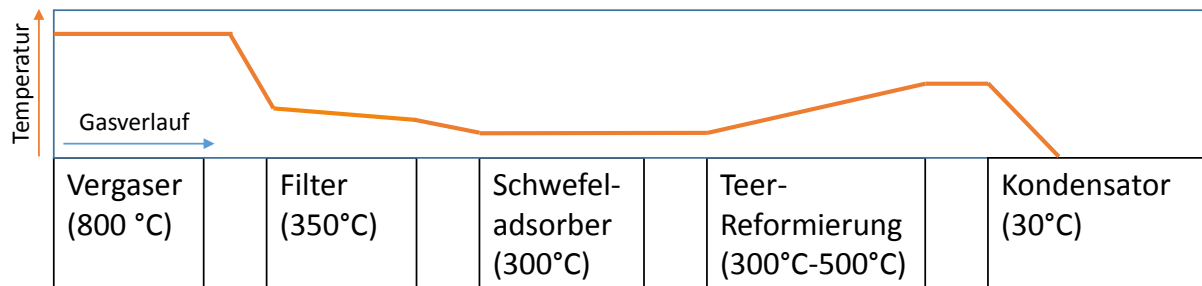
- Wassergas-Shift-Reaktion
- Hydrierung von Ethen (Olefine) und Ethin
- Hydrierung von Thiolen

Im Speziellen stellt sich vermehrte Entstehung von Olefinen im Produktgas bei der autothermen Vergasung als problematisch hinsichtlich Kohlenstoffablagerung heraus (siehe Fouling, Kap. 4.4.2). Aus diesem Grund wurde im experimentellen Teil versucht, sich die Hydrierungsfähigkeit von Molybdän/Cobalt-Katalysatoren zu Nutze zu machen.

## 4.4 Katalytische Gasreinigung

Nicht nur die Ablagerungsproblematik kondensierbarer Teere, sondern auch der Erhalt des Brennwertes hebt den Vorteil einer katalytischen Gasreinigung im Gegensatz einer physikalischen Teerabscheidung hervor. Grundlagen und Funktionsweisen werden ausführlich in Kienberger [19] und Novosel [26] beschrieben.

Die aktuelle Prozessführung erscheint zunächst aus thermodynamischer Sicht nicht optimal, da es Aufheiz- und Abkühlphasen in der Prozesskette gibt.



**Abbildung 4-14: Schematischer Temperaturverlauf der Prozesskette**

Der Prozessablauf und der Temperaturverlauf des Prozesses verläuft schematisch so, wie in Abbildung 4-14 dargestellt. Das Vergasergas aus dem Vergaser wird von 800°C auf dem Weg zum Schwefeladsorber auf 300°C abgekühlt. Dies ist erforderlich, da ansonsten die Adsorptionsfähigkeit des Zinkoxids zu gering wäre (vergl. Abbildung 3-9). Bei noch niedrigeren Temperaturen würden bei einigen Teerfraktionen die Kondensationstemperaturen unterschritten, was zu Teerablagerungen führt (Tabelle 4-2).

Den eigentlichen Zweck der Katalyse, nämlich die Teerreformierung, kann der Katalysator erst ab einer gewissen Betriebstemperatur erreichen. Die Teerreformierung wird durch die exotherme Methanierungsreaktion im Katalysator erst ermöglicht.

### 4.4.1 Gleichgewichtsbetrachtung zur Entstehung von Kohlenstoffablagerungen bei der Katalyse

Besonders bei den Prozessen der Gasreinigung und der Methanierung spielen Kohlenstoffablagerungen eine große Rolle. Eine sich vorerst noch in der Gasphase befindliche Kohlenstoffverbindung kann nach der Reaktion am Katalysator atomaren Kohlenstoff ausbilden und dort eine Schädigung hervorrufen (siehe Fouling 4.4.2). Einen ersten Anhaltspunkt, ob es zur Bildung von Kohlenstoff kommt, liefert das C-H-O Diagramm. Es spiegelt das chemische Gleichgewicht festen Kohlenstoff bindender Reaktionen wieder.

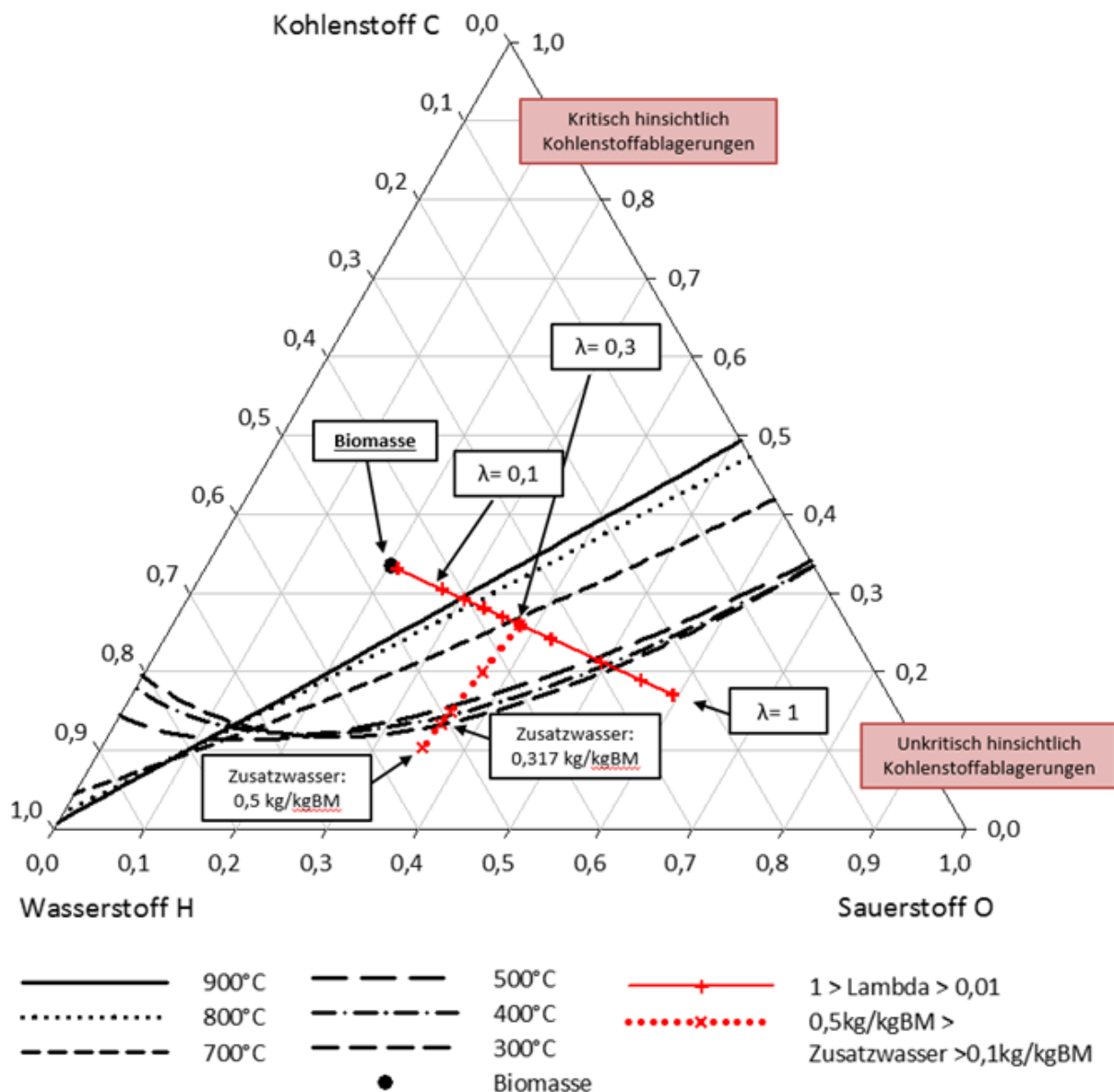


Abbildung 4-15: Kohlenstoffablagerungsbereich im C-H-O Dreiecksdiagramm [57]

In Abbildung 4-15 wurde die Boudouard-Reaktion in Abhängigkeit der molaren Konzentration von C, H, und O sowie der Temperatur mit dem Prozesssimulationsprogramm Fact-Sage ins Gleichgewicht gesetzt. Daraus ergibt sich bei gegebener Temperatur und vorgegebenem Druck eine Gleichgewichtsisotherme, die das Diagramm in zwei Bereiche teilt; - in einen kritischen Bereich, in dem es zu Kohlenstoffablagerungen kommen kann, und einen unkritischen Bereich.

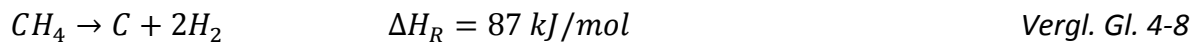
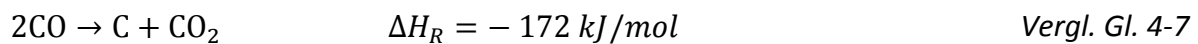
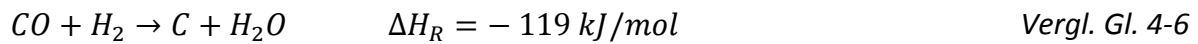
Die Wahl der Luftzahl  $\lambda$  erfährt sowohl nach unten als auch nach oben eine Beschränkung. Wird sie zu niedrig angesetzt, kommt es, wie beschrieben, zu einer Verminderung der endothermen kohlenstoffbindenden Reaktionen. Dadurch kann der Koks nicht mehr

vollständig reagieren. Eine zu hohe Luftzahl würde hingegen zu sehr hohen Temperaturen führen, was lt. C-H-O-Diagramm aus Abbildung 4-15 genauso zu Kohlenstoffabscheidung führen kann, weil sich dadurch die Reaktionsgleichgewichte und somit die Linien zwischen kritischem und unterkritischem Bereich verschieben. In der Abbildung sind diese Linien für den Bereich zwischen 300 °C und 900 °C abgebildet.

Als Erklärungsmodell, in welche Richtung die genannten Reaktionen präferiert ablaufen, soll das Prinzip von LeChatelier, dem Prinzip des kleinsten Zwangs, dienen [44]. Es beschreibt die Erkenntnis, dass ein Gleichgewicht, welches durch äußere Einflüsse gestört wurde, in ein neues Gleichgewicht übergeht. So wird z. B. dem Zwang durch eine Temperaturerhöhung mit Wärmeverbrauch entgegengewirkt (und umgekehrt), oder dem Zwang einer Druckerhöhung mit einer volumenverkleinernden Reaktion ausgewichen.

Eine Erhöhung auf  $\lambda > 0,3$  (Abbildung 4-10) würde aus energetischen und wirtschaftlichen Überlegungen die Verwertung des Produktgases aufgrund eines zu niedrigen Heizwertes unrentabel machen [8]. Aus Abbildung 4-15 ist erkennbar, dass durch Wasserzufuhr vor der Katalyse jeder Punkt in einen für Ablagerungen unkritischen Bereich überführt werden kann. Allerdings ist auch eine übermäßige Zuführung von Wasser bzw. eine zu hohe Brennstofffeuchtigkeit problematisch, weil dadurch mehr Wärme für die Verdampfung aufgewendet werden muss und sich so in Folge eine zu niedrige Reaktortemperatur einstellt. Zusätzlich muss die Feuchtigkeit im Gas wieder auskondensiert werden. Eine Zufuhr von reinem Wasserstoff bietet zwar theoretisch ebenfalls die Möglichkeit, die Reaktionen hinsichtlich Kohlenstoffablagerung zu beeinflussen, ist aber aus Kostengründen keine Alternative.

Generell wird bei Kohlenstoffablagerungen zwischen Carbon- und Cokeablagerungen unterschieden. Bartholomew [45] schlägt vor, die Bestimmung schon vor ihrer Entstehung vorzunehmen. Carbon entsteht hauptsächlich durch Dissoziation von Kohlenmonoxid zu elementarem Kohlenstoff und Kohlendioxid. Dabei handelt es sich um eine exotherme Reaktion, welche bevorzugt bei niedrigen Temperaturen abläuft. Hohe CO - Partialdrücke und ein geringes  $H_2/CO$  - Verhältnis sind weitere Faktoren, die die Zerfallsreaktion begünstigen [19]. Die Gleichungen 4-6 und 4-8 beschreiben zusätzliche Zerfallsreaktionen, bei denen es zu Kohlenstoffablagerungen kommen kann. Dabei handelt es sich um die Zerfallsreaktionen der hydrierenden Vergasung und der heterogenen Wassergasreaktion, welche sich allerdings auch als Linearkombination von Boudouard-, Methanierungs- und Shiftreaktion darstellen lassen [35].



Coke hingegen entsteht aus dem Zerfall und der Kondensation von Kohlenwasserstoffen. Aus diesem Aspekt erweisen sich nicht nur die höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe (Teere), sondern auch einfache Verbindungen aus der Gruppe der Olefine wie Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) bzw. Ethin (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) als problematisch, da auch diese Verbindungen Bestandteil des Vergasergases sind.

#### 4.4.2 Deaktivierungsmechanismen am Katalysator

Der Versuch, Deaktivierungsprozesse eingesetzter Katalysatoren zu verhindern, stellt sich als eine große Herausforderung in der katalytischen Gasreinigung heraus. Die in Tabelle 4-3 aufgelisteten Deaktivierungsmechanismen geben Aufschluss darüber, welche Vorgänge eine nachhaltige Schädigung hervorrufen und somit die Katalysatoraktivität dauerhaft herabsetzen.

Für die während dieser Diplomarbeit aufgetretenen Probleme sind im Besonderen die ersten beiden Schädigungsmechanismen hervorzuheben:

**Tabelle 4-3: Katalysatordeaktivierungsmechanismen nach Bartholomew [45]**

Mechanismus	Typ	Kurze Erklärung
Vergiftung	Chemisch	Blockierung der gewünschten katalytischen Reaktion aufgrund einer starken Chemisorbtion von unerwünschten Fremdstoffen an der Katalysatoroberfläche.
Fouling	Mechanisch	An der äußeren und inneren Katalysatoroberfläche bilden sich aus dem Reaktionsgemisch entstandene, physikalische Ablagerungen.
Versinterung	Thermisch	Verlust an aktiver Oberfläche aufgrund von zu hohen Einsatztemperaturen.
Verdampfung	Chemisch	Durch Reaktionen von Gasen mit dem Katalysator kommt es zu einer Verdampfung des aktiven Materials.

Fest-Fest und Gas-Feststoff Reaktionen	Chemisch	Durch Reaktionen der katalytisch aktiven Phase mit dem Reaktionsgemisch, dem Trägermaterial oder den Promotoren bilden sich inaktive Phasen.
Abrieb/Brechen	Mechanisch	Abrieb des katalytischen Materials aufgrund von Abrasion. Verluste der inneren Katalysatoroberfläche aufgrund von mechanischen Vorgängen.

---

### Vergiftung

Durch den allothermen bzw. autothermen Vergasungsprozess treten Schwefelverbindungen vorwiegend in Form von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) auf, aber auch in Form von Carbonylsulfit (COS) und anderen organischen Schwefelverbindungen (vergl. Zuber [22]).

Schwefelverbindungen dieser Art weisen eine besonders hohe Affinität zu Nickel auf, was dazu führt, dass die Schwefelatome an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden.

Eine Möglichkeit, die von Schwefelverbindungen hervorgerufenen Vergiftungsarten zu differenzieren, stammt von Cheng [46]. Dieser unterscheidet zwischen der

- selektiven Vergiftung, bei der die Schwefelverbindungen nur an bestimmten Zentren adsorbiert werden und somit die dort betroffenen Reaktionen nicht mehr ablaufen können,
- und der totalen Vergiftung, bei der eine Schwefeladsorption gleichmäßig über alle aktiven Zentren stattfindet, und damit eine gleichmäßig verteilte Abnahme der Aktivität hervorruft.

Bartholomew [45] liefert eine andere Einteilung der Vergiftungsmechanismen, mit welchen eine Änderung der Reaktivität verbunden ist.

- Zum einen führen adsorbierte Schwefelatome zu einer physikalischen Blockade der betroffenen Stellen,
- als zweites führen starke Bindungskräfte zu einer Änderung der elektrischen Eigenschaften der Nachbaratome und beeinflussen somit deren adsorbierenden und dissoziierenden Fähigkeiten,
- und zum dritten führt adsorbierter Schwefel zu einer Umstrukturierung der Nickeloberflächenstruktur.

Die relativ starke Bindung des Schwefels an den Nickel erschwert eine Regenerierung des Nickel-Katalysators, da die dafür notwendigen hohen Temperaturen die Oberflächenstruktur des Katalysators zerstören. Bereits ein Anteil von 1-10 ppm des Katalysatorgiftes im Produktgas reicht aus, um die Reaktivität nach kurzer Zeit herabzusetzen [47].

### Fouling

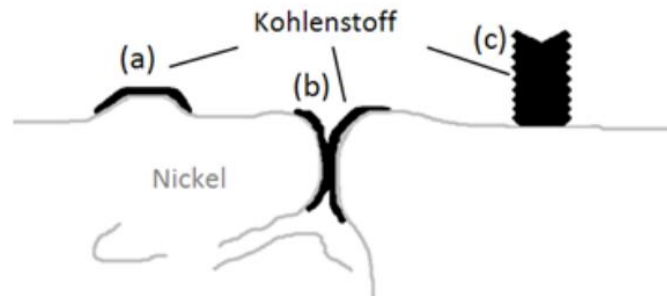
Mit Hilfe des Dreiecksdiagramms wurde bereits erläutert, welche Prozessbedingungen zu Kohlenstoffabscheidungen unterschiedlicher Art führen können. Diese Ab- bzw. Anlagerungen führen zu Blockaden auf den Reaktionsflächen, was die Reaktivität des Katalysators als Ganzes herabsetzt. Seemann [48] und Kienberger [19] beschreiben beispielsweise, dass speziell bei der Umsetzung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe wie Ethen und Ethin verstärkt Kohlenstoffablagerungen entstehen können. Diese bilden dann, abhängig von der Temperatur, verschiedene Kohlenstoff-Spezies aus. Auch Czekaj et al. [49] beschreiben, dass durch die Reformierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Nickel-Katalysatoren die Oberfläche blockiert werden kann, wodurch die in Tabelle 4-4 aufgelisteten Schädigungsmechanismen hervorgerufen werden können:

**Tabelle 4-4: Mechanismen der Kohlenstoffentstehung nach Seemann [48]**

<b>Bildungsmechanismus</b>	<b>Auswirkung</b>	<b>Bedingungen</b>
Verschließen der Ni-Oberfläche (a)	Verringerung der äußeren Oberfläche	Geringes H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis, niedrige Temperaturen, Aromaten vorhanden
Verstopfung von Nano- und Mesoporen (b)	Verringerung der inneren Oberfläche	Geringes H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis, niedrige Temperaturen, Aromaten vorhanden
Whisker-Kohlenstoff (c)	Verlust an aktivem Nickel durch Aufbrechen der Katalysator-Oberfläche	Geringes H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis, hohe Temperaturen, Aromaten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden.



Bei Trägermetallkatalysatoren können Kohlenstoffablagerungen die in Abbildung 4-16 abgebildeten Formen einnehmen:



**Abbildung 4-16: Formen der Kohlenstoffablagerung (vergl. Kaltschmitt [14])**

Ist in (a) und in (b) die Regenerationsfähigkeit noch gegeben, kann (c) auf Grund einer irreversiblen Schädigung nicht mehr regeneriert werden. Da diese Ablagerungen zu einem erhöhtem Katalysatorverbrauch führen, und somit auch höhere Betriebskosten verursachen, gilt es diese Kohlenstoffablagerungen bestmöglich zu verhindern [48].

## 5. Versuchsaufbau und Umbau

Mit dem an der TU Graz am Institut für Wärmetechnik befindlichen Wirbelschicht-Vergasungsversuchsstand wurden sämtliche Arbeiten und Versuche im Zuge der Diplomarbeit durchgeführt. In Abbildung 5-1 sind die einzelnen Hauptkomponenten, bestehend aus Wirbelschichtvergaser, Gasreinigung und Gas-Analytik, abgebildet. Ein in der Wirbelschicht erzeugtes Vergasergas wird in der Gasreinigungsstufe von Schwefel, Teer und anderen Schadstoffen gereinigt. Unterschiedlichste Analysegeräte sind dazu behilflich, die einzelnen Inhaltsstoffe im Vergasergas zu identifizieren. Nach der Analyse wird das Gas mittels einer Stützflamme in einer Fackel verbrannt und die Rauchgase über eine Absaugung dem Kaminsystem des Institutes zugeführt.

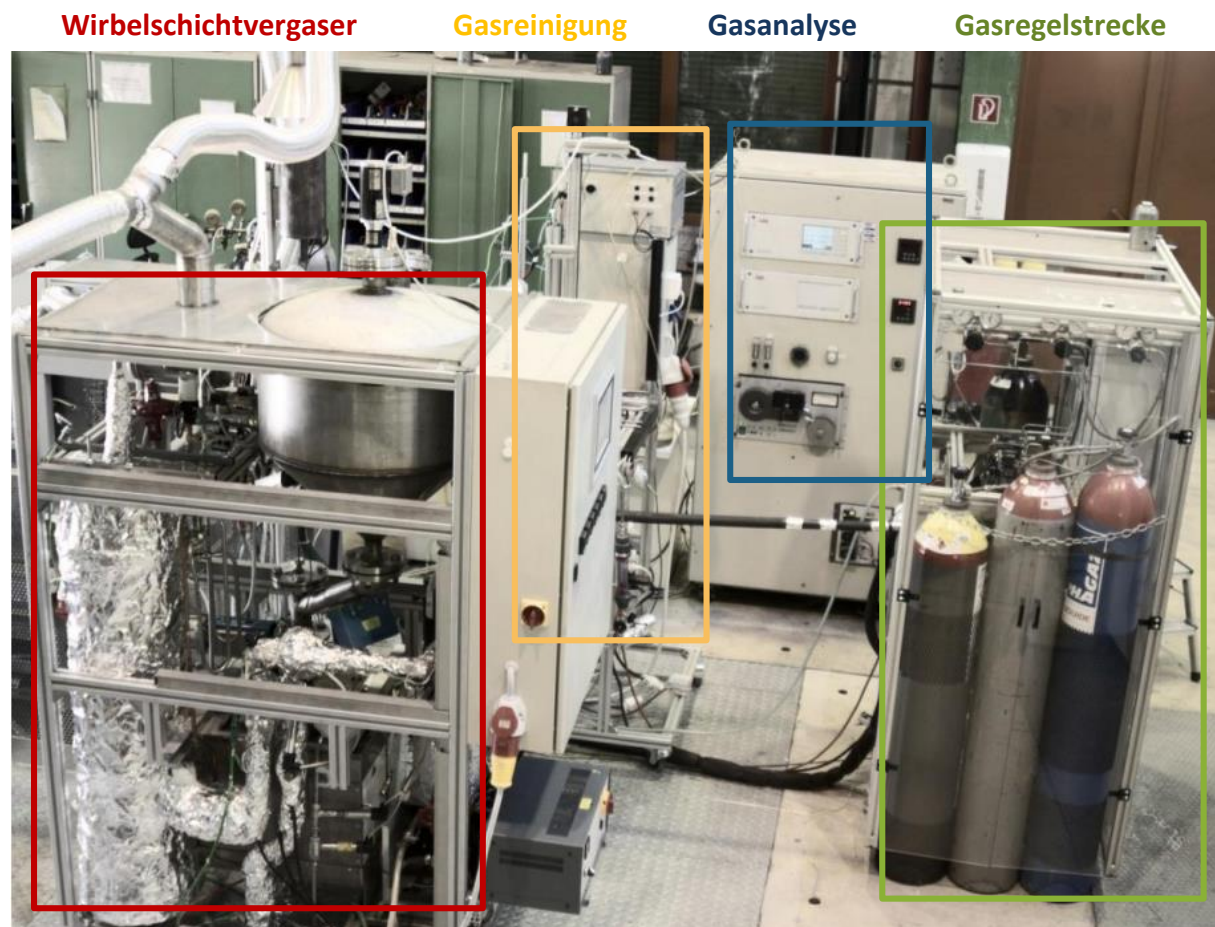


Abbildung 5-1: Versuchsstand am IWT der TU Graz

## 5.1 Wirbelschichtvergasungsanlage

Der Wirbelschichtvergaser dient als Bezugsquelle für das Vergasergas. Als Brennmaterial werden Holzpellets nach ÖNORM 7135 eingesetzt. Diese werden in einem über dem Vergasungsreaktor befindlichen Pelletsbehälter mittels einer Schnecke in die Wirbelschicht eingebracht. Die zuführbare Brennstoffleistung liegt, je nach Vergasungsbedingungen, bei  $1 \text{ kW}_{\text{FWL}}$  bis maximal  $5 \text{ kW}_{\text{FWL}}$ . Zur Bereitstellung der erforderlichen Wärme für den allothermen Betrieb bzw. zur Abdeckung der Wärmeverluste bei der autothermen Vergasung wird ein elektrisch betriebener Rohofen eingesetzt. Seine maximale Heizleistung beträgt  $4 \text{ kW}_{\text{el}}$ . Damit sind im allothermen Betrieb Temperaturen bis  $900 \text{ °C}$  erreichbar.

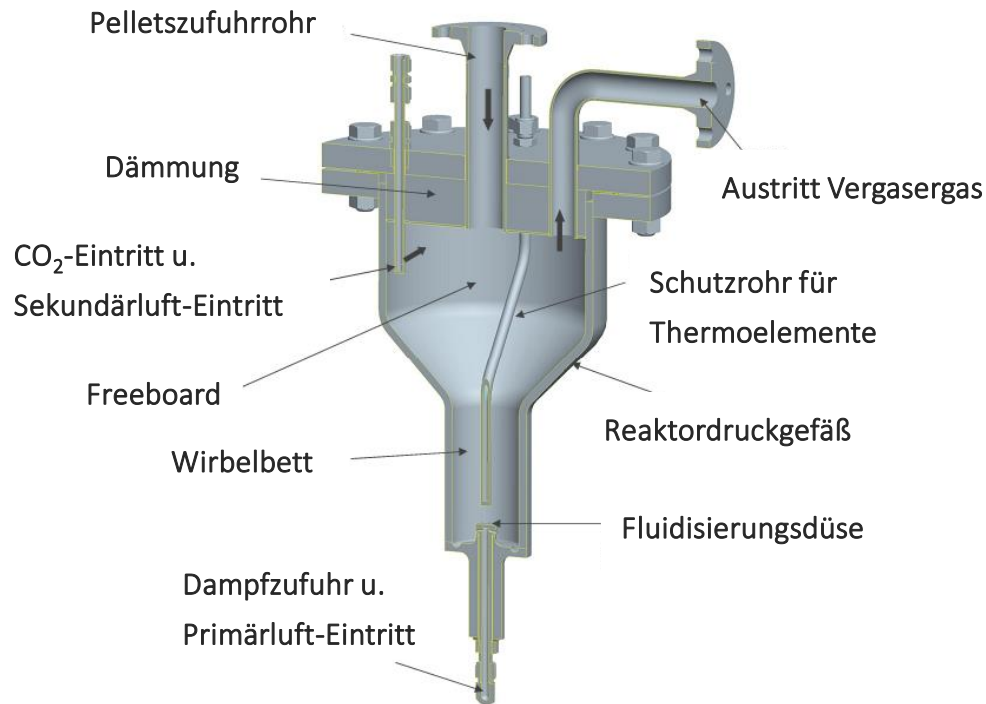
Da der Brennstoffvorratsbereich vom Vergasungsbereich während des Betriebes nicht durch eine Schleuse abgeriegelt ist, herrscht im Pelletsbehälter immer der jeweilige Druck wie im Vergasungsreaktor.

Durch eine Stickstoffspülung des Brennstoffsystems soll verhindert werden, dass Wasserdampf bzw. kondensierbare Teere in Richtung Vorratsbehälter diffundieren und dort zu Verklebungen führen. Zusätzlich soll diese Gefahr durch eine konische Verengung des Querschnittes im Übergangsbereich vom Pelletstank zum Vergasungsreaktor verringert werden, indem dadurch die Strömungsgeschwindigkeit vergrößert wird.

### 5.1.1 Vergasungsreaktor

Der Reaktorbehälter (Abbildung 5-2) ist lt. Datenblätter des Herstellers auf maximal 3 bar Überdruck ausgelegt. Der Durchmesser der stationären Wirbelschicht beträgt 80 mm. Der Betrieb erfolgt mit Olivin. Ein darüber liegendes Freeboard bietet zusätzlichen Reaktionsraum und verhindert übermäßigen Partikelaustrag. An der Unterseite des Wirbelbetts befindet sich eine Düse, mit deren Hilfe eine gleichmäßige Durchmischung der Wirbelschicht erreicht werden kann. Dies ist insofern wichtig, da nur durch eine ordentliche Fluidisierung ein Eindringen des Brennstoffes in die Wirbelschicht und eine optimale Durchmischung möglich ist. Eine schlechte Fluidisierung führt zu einer ungleichen Brennstoff- und Wärmeverteilung in der Wirbelschicht. Als Vergasungsmedium wird für die allotherme Vergasung überhitzter Wasserdampf eingesetzt, welcher mit Hilfe von Heizbändern auf  $400 \text{ °C}$  überhitzt, aus einem elektrisch betriebenen Sattedampferzeuger stammt. Der Dampfmassenstrom wird über eine Messblende gemessen und mit einem Dampfregelventil dosiert.

Soll eine autotherme Luftvergasung stattfinden, wird das Vergasungsmedium Luft mit einem MFC geregelt und ebenfalls auf ca. 400 °C vorgewärmt in die Wirbelschicht eingebracht. Zusätzlich bietet der Reaktor die Möglichkeit einer Sekundärzufuhr, durch die Luft bzw. CO<sub>2</sub> in den Freeboard-Bereich eingebracht werden kann. Um ein genaues axiales Temperaturprofil über den Reaktor zu erhalten, wurden im Zuge der Umbauarbeiten, innerhalb eines Schutzrohres um jeweils 2 cm versetzt, Thermoelemente vom Typ K verbaut.



**Abbildung 5-2: Konstruktionszeichnung des Wirbelschichtreaktors [42]**

### 5.1.2 Partikelreinigung

Das Produktgas strömt nach dem Verlassen des Reaktors über eine beheizte Leitung in einen auf 350 °C beheizten Filter. Hier sollen mitgerissenes Bettmaterial sowie Asche, Koks und Staub vom Gas abgetrennt werden. Dazu strömt das Gas durch eine Sintermetallkerze, die aufgrund seiner Porengröße für Partikel ab 2,3 µm undurchlässig ist, und somit fast 98% der besagten Schadstoffe abtrennt [19]. Ein sich dadurch bildender Filterkuchen wird ab einem Druckverlust von 100 mbar im Filter durch einen Stickstoffdruckstoß gegen die Fließrichtung abgesprengt. Um die Poren des Filters frei zu bekommen eignet sich auch die Möglichkeit, die Kohlenstoffreste bei hoher Temperatur mittels Luft weg zu oxidieren.

### 5.1.3 Gasreinigung

Das von Partikel gereinigte Gas strömt nach dem Filter vom Druckregelventil über beheizte Rohrleitungen (350 °C) zum Gasreinigungsversuchsstand. In diesem durchläuft das Gas die einzelnen Stufen Schwefeladsorber, Teer-Reformierung, Methanierung, Kondensator und wird zuletzt die Fackel zugeführt. Das in Abbildung 5-3 schematisch dargestellte Fließschema veranschaulicht diesen Verlauf. Die einzelnen Elemente können jeweils durch Bypass-Leitungen überbrückt werden, um auch separat Versuche vornehmen zu können. Der gesamte Prozess der Gasreinigung findet unter annähernd atmosphärischem Druck statt.

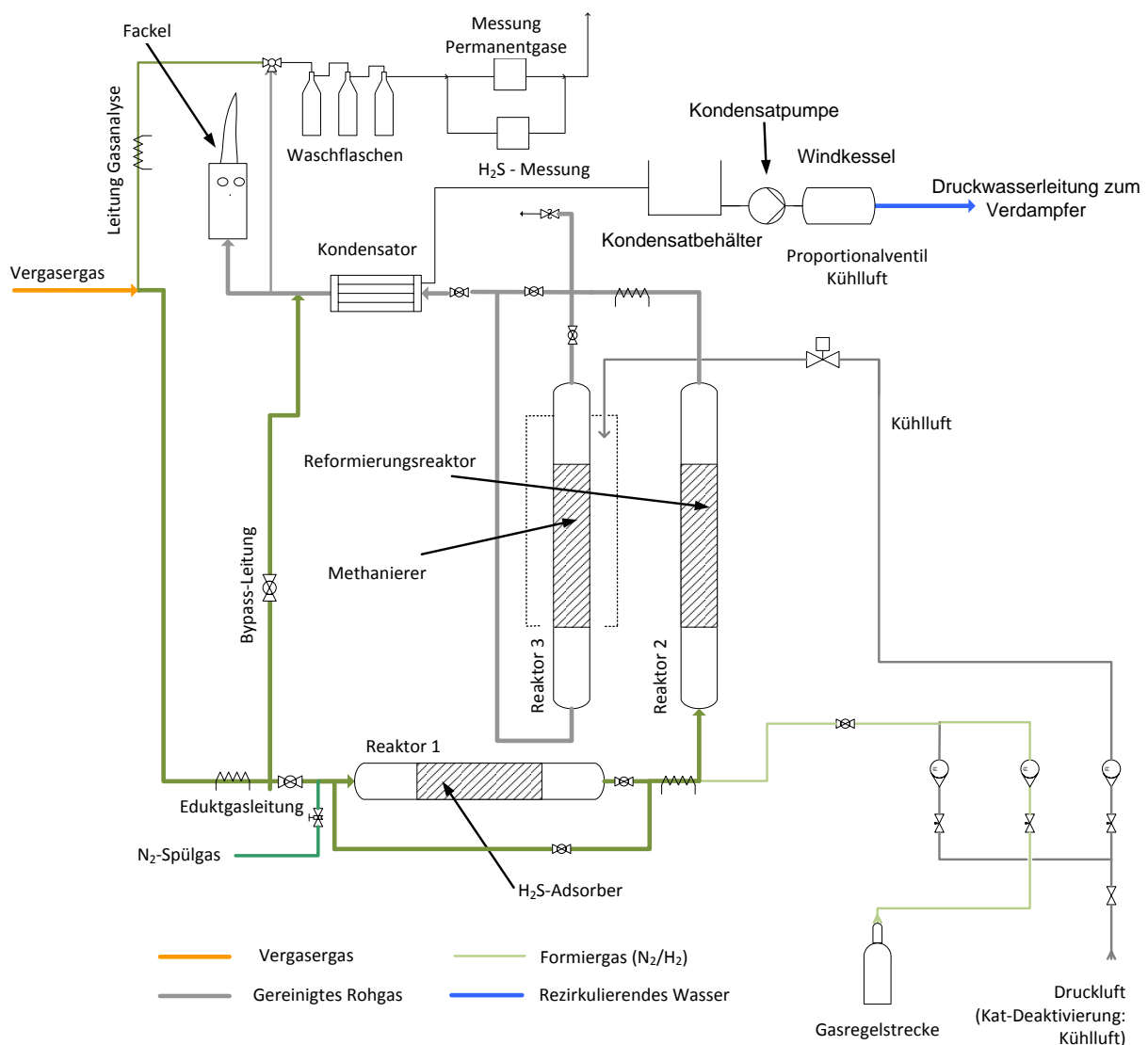


Abbildung 5-3: Fließschema des Gasreinigungsversuchsstandes

### 5.1.4 Schwefeladsorber

Der isotherm betriebene Schwefeladsorber ist mit Zinkoxid befüllt und wird, je nach Bedarf, mit einem Heizband auf konstanten Temperaturen zwischen 300 °C – 350 °C gehalten. Aus Abbildung 3-9 im Kap. 3 kann die theoretische Adsorptionsfähigkeit bei diesen Temperaturen entnommen werden. Eine weitere Temperaturabsenkung ist deshalb nicht mehr sinnvoll, weil dadurch die Kondensationstemperaturen mancher Teere bereits unterschritten werden, was zu Ablagerungen führen kann. Der Innenraum für die Versuchsreihen ist mit 1150 g ZnO befüllt.

### 5.1.5 Teer-Reformierung

Nachdem das Gas von H<sub>2</sub>S gereinigt wurde, strömt es in den Teer-Reformer. Dieser bildet eines der Kernstücke, der innerhalb dieser Diplomarbeit untersuchten Komponenten. Seine Konstruktion ist in Abbildung 5-4 dargestellt.

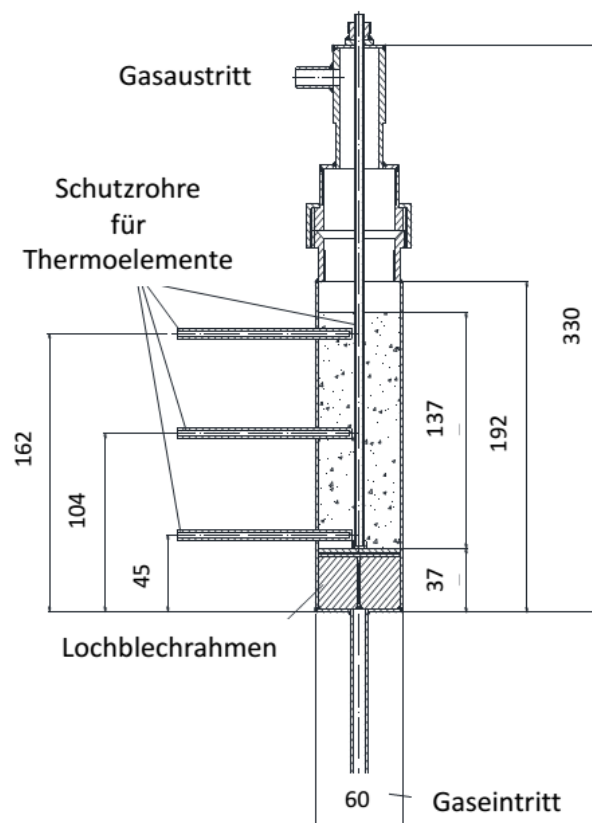


Abbildung 5-4: Teer-Reformierungsreaktor [25]

Der Reaktor ist mit einem auf Nickelbasis hergestellten Katalysator befüllt. Die stattfindenden Reaktionen innerhalb des Reaktors sind stark exotherm, wodurch es zu hohen Temperaturanstiegen kommt. Um die Außenseite ist ein Heizband gewickelt, welches für die erforderliche Reaktionstemperatur beim Versuchsstart sorgen muss, bzw. die auftretenden Wärmeverluste abdecken soll. Trotz hoher Wandtemperaturen an der Außenseite, kann von einem quasi-adiabaten System gesprochen werden. Die Temperaturen bewegen sich im Bereich zwischen 300°C bis maximal 530°C.

Der Reaktor bietet durch ein innen angeordnetes Schutzrohr die Möglichkeit, eine axiale Temperaturverteilung aufzuzeichnen. Diese ist besonders für die Auswertung der Katalysatordeaktivierung von Bedeutung. Dafür wurden im Abstand von jeweils einem Zentimeter zwölf Thermolemente eingebaut. Ein Längen-Durchmesser-Verhältnis von 2,5 führt zu einer für Teer-Reformierungsreaktoren vergleichsweise geringen Strömungsgeschwindigkeit (vergl. Novosel [26]).

### **5.1.6 Methanierungsreaktor**

Über ein kurzes Zwischenstück strömt das Gas weiter in den Methanierungsreaktor. Der Bereich vom Austritt aus dem Teer-Reformer bis hin zum Eintritt des Methanierungsreaktors ist unbeheizt und deshalb mit besonders aufwendiger Dämmung versehen. Der Methanierungsreaktor selbst ist luftgekühlt und sorgt durch die Verwendung eines ebenfalls nickelbasierten Katalysators für eine chemische Gleichgewichtsverschiebung in Richtung einer möglichst hohen Methanausbeute.

Für den experimentellen Teil dieser Arbeit spielt dieser nur eine untergeordnete Rolle, da vorrangig die Reinigungsstufen Entschwefelung und Teerreformierung analysiert wurden. Der bei der Methanierung stattfindende Prozess einer chemischen Gleichgewichtsverschiebung ergibt keine nennenswerten Informationen bezüglich der Gasreinigung. Genaue Einzelheiten zu den Reaktionen und deren Abläufe sind Kienberger [19] zu entnehmen.

### 5.1.7 Kondensator

Bevor der Gasstrom zur Fackel strömt und dort verbrennt, durchläuft das Gas einen Kondensator, um den im Gas enthaltenen Wasserdampf auszukondensieren. Die zur Kühlung vorhandene Rohrwendel wird mit Kühlwasser durchströmt, welches mit einem Kühlaggregat auf 5°C gekühlt wird. Im ersten Teil der Versuche wurde das gewonnene Kondensat über eine Wasserpumpe wieder dem Verdampfer zugeführt. Während der Versuche wurde es laufend auf Verunreinigungen untersucht.

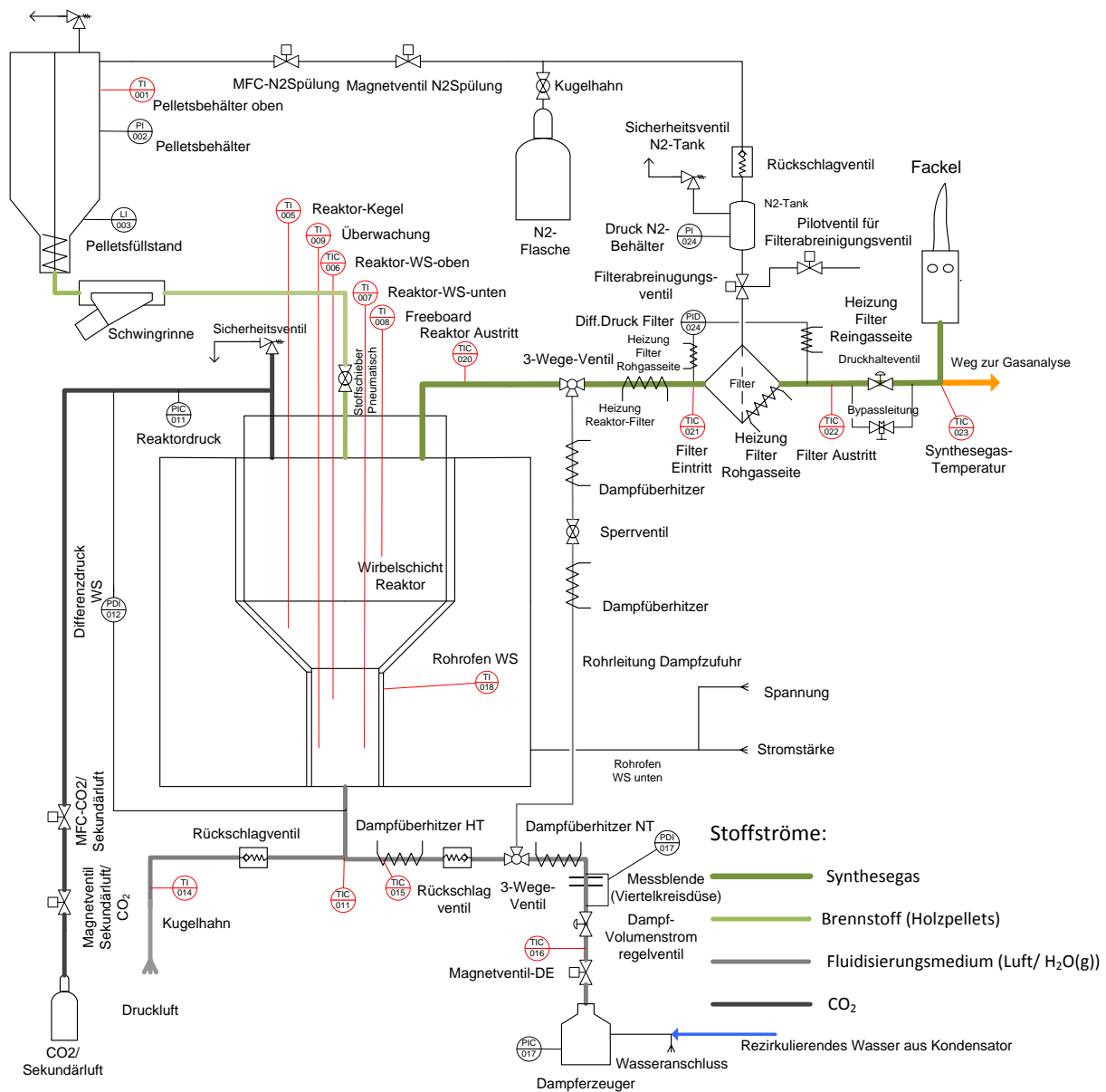


Abbildung 5-5: Fließschema der Vergasungsanlage



## 5.2 Umbauarbeiten

Ein wesentlicher Teil der Arbeit bestand in der Adaption der für den allothermen Betrieb optimierten Versuchsanlage hin zu einer autothermen Betriebsweise. Es sollen in diesem Abschnitt jedoch nur die Umbauarbeiten erläutert werden. Auf den Zweck der Anpassungen wird teilweise erst im Kapitel „Experimenteller Teil“ eingegangen.

### Dampfzufuhr

Wie im theoretischen Teil beschrieben, benötigt die Katalyse im autothermen Betrieb aus thermodynamischen Überlegungen zusätzlichen Wasserdampf. Die Zufuhr ist zum einen durch die bestehende Düse am Reaktorboden möglich, wurde aber durch eine zusätzliche Dampfleitung zum Reaktorausgang erweitert. Dies ist insofern notwendig, da sonst die Vergasungsbedingungen der Versuchsanlage von jenen der kommerziellen Anlage abweichen. Der Wasserdampf würde nämlich bei den im Reaktor vorherrschenden Bedingungen (Temperatur, Druck) aktiv an den Umwandlungsreaktionen teilnehmen.

Die Leitung wurde nach der Messblende an die bestehende Leitung angeschlossen, wodurch die Messblende weiterhin zur Dosierung verwendet werden kann (siehe Abbildung 5-5). Durch einen wesentlich geringeren Dampfmassenstrom bei der autothermen Vergasung muss jeweils auf die passende Kalibrierung geachtet werden.

### Reaktoreinsatz

Um den Betriebsanforderungen einzelner Versuchsserien gerecht zu werden, wurde ein Inneneinsatz für den Vergasungsreaktor gefertigt. Dieser sollte ohne aufwändige Anpassungen in den bestehenden Vergaser integriert werden können. In Abbildung 5-6 und Abbildung 5-6 ist der Einsatz abgebildet.



Abbildung 5-6: Gefertigter Vergasereinsatz

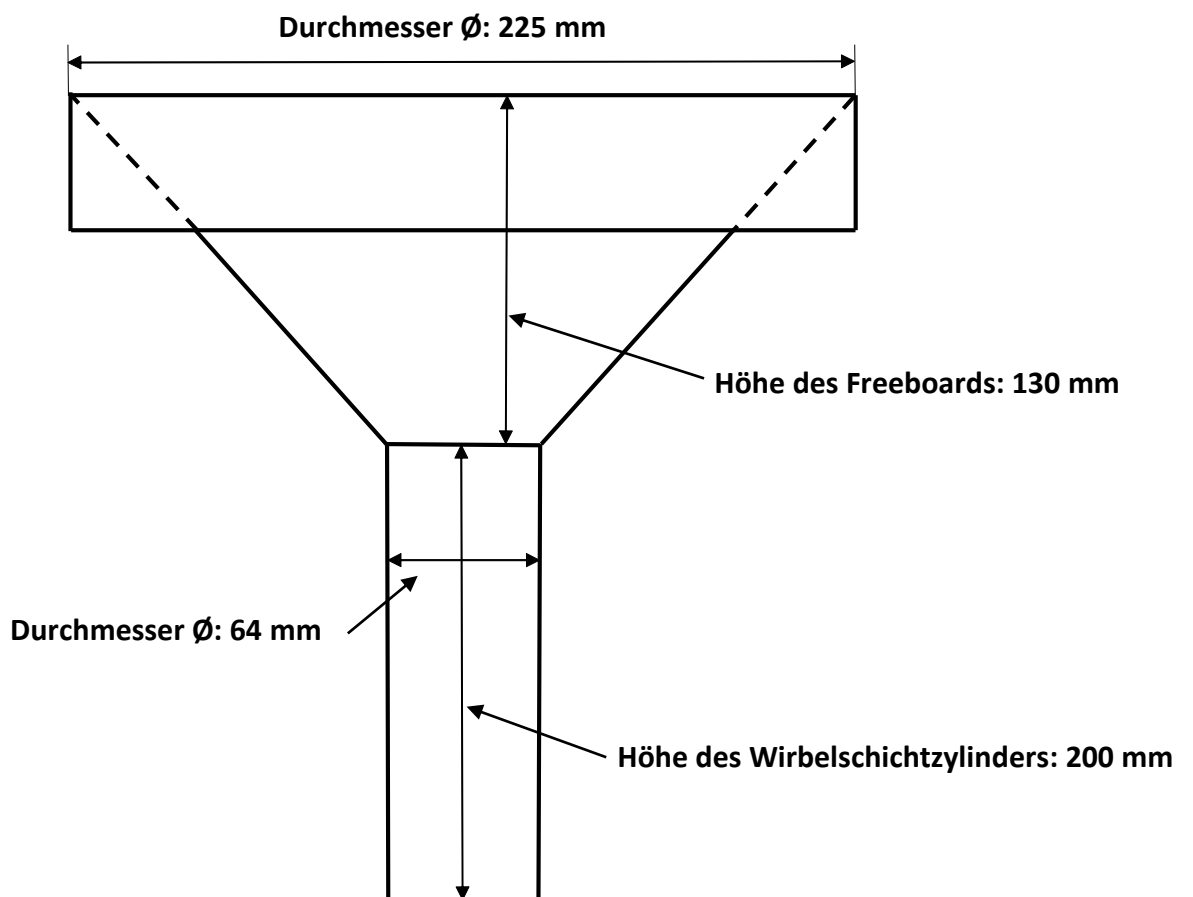


Abbildung 5-7: Abmessungen des Reaktoreinsatzes

Mit der veränderten Geometrie soll durch eine höhere Turbulenz in der Wirbelschicht eine bessere Durchmischung erreicht werden. Weiters soll mit den verkleinerten Abmessungen erreicht werden, dass der Leistungsbereich des Vergasers gesenkt werden kann. Hauptsächlich sollten die Wirbelschicht und der verkleinerte Freeboard-Bereich dazu führen, dass eine bessere Wärmeabtragung in den Bereich oberhalb der Wirbelschicht stattfinden kann, und somit die Temperaturen erhöht werden.

### Kondensator

Der im Punkt 5.1.7 bereits erwähnte Kondensator wurde gefertigt, um eine möglichst realistische Gesamtkonfiguration inklusive Wärmeauskopplung aus dem erzeugten SNG zu erhalten. Durch den Kondensator eröffnet sich die Möglichkeit,

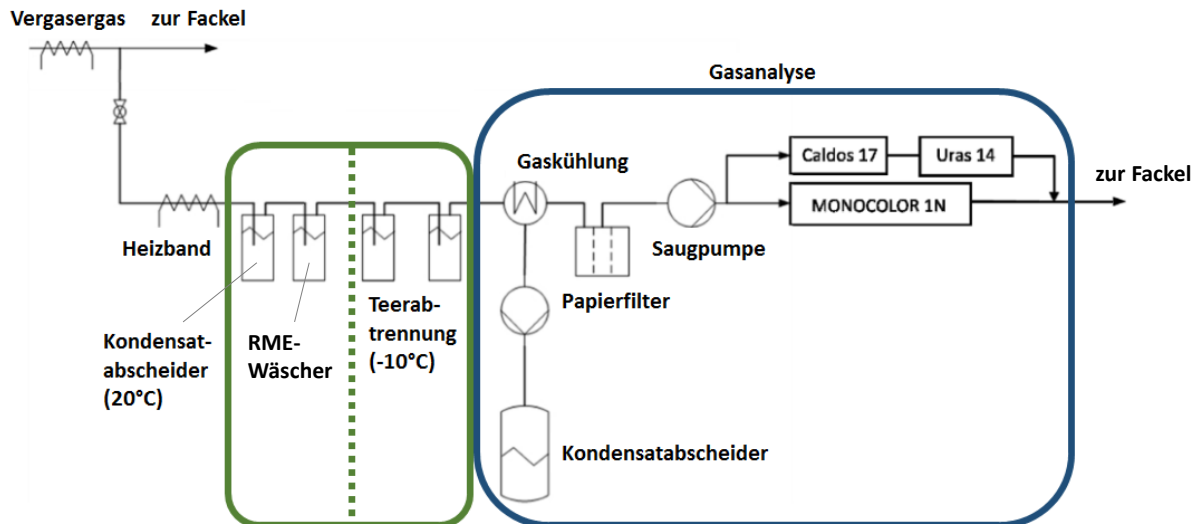
- das Kondensat zu recyceln,
- und der einfachen Probenentnahme des Kondensats für die Untersuchung auf Schadstoffe.

Nicht näher sollen die zahlreichen sonstigen Erweiterungen erwähnt werden, die im Laufe der Versuchsserien entstanden sind. Darunter fallen viele neue Thermolemente für genauere Temperaturprofile, die Optimierung der Heizungen im Bereich von Rohrleitungen oder anderen Komponenten sowie zahlreiche Erneuerungen im Bereich der Wärmedämmung.

## **5.3 Verwendete Messtechnik**

Für den üblichen Vergaserbetrieb sind zur Steuerung und Regelung der gesamten WS-Vergasungsanlage zahlreiche Thermolemente, Druck- und Differenzdrucksensoren sowie Durchflussmessgeräte installiert. Ihre Messwerte werden automatisch alle 5 Sekunden aufgezeichnet und ermöglichen eine genaue Abbildung der Versuche. Neben diesen Aufzeichnungen zur Erfassung der Betriebspunkte, kommt Messtechnik zum Einsatz, welche für die Analyse der Gaszusammensetzung sowie die Bestimmung der Kondensat-inhaltsstoffe bestimmt ist. Bevor das Gas die einzelnen, teils empfindlichen Messgeräte durchströmt, wird es mittels nass-chemischer Gaswäsche und Feinfiltration gereinigt, sowie mittels eines Kondensators getrocknet. Der vom Hauptgasstrom abgezweigte Prüfgasstrom durchläuft dabei zuerst mehrere Flaschen einer Waschkolonne, die mit Wasser (Raumtemperatur), RME (Raumtemperatur) und Isopropanol (-10°C) gefüllt sind. Dadurch soll der Taupunkt der Teere

so weit unterschritten werden, dass diese in den mit Wasser gefüllten Flaschen auskondensieren, bzw. im RME und im Isopropanol ausgewaschen werden und in gelöster Form zurück bleiben. Filter aus Glaswolle und Papier sorgen danach dafür, dass noch einmal kleinste Reste an Verunreinigungen abgeschieden werden.



**Abbildung 5-8: Schematische Darstellung der Gasaufbereitung für die Gasanalyse**

### Ermittlung der Gaszusammensetzung:

Die Bestimmung des volumetrischen Gasanteils für Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) erfolgt mit dem Gasanalysator (GA) AO2020 der Firma ABB [50]. Dieser nutzt das Prinzip der nicht-dispersiven Infrarot-Adsorption (NDIR). Ein zweites Modul, welches zur Messung von Wasserstoff (H<sub>2</sub>) dient, macht sich die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Gase zu Nutze. Der nicht detektierte Stickstoffanteil (N<sub>2</sub>) ergibt sich als Differenz zu den anderen Anteilen auf 100 %. Der GA wurde auf Bereiche zu erwartender Gaszusammensetzung kalibriert, welche am Bedienterminal abhängig vom Vergasungsmodus umgestellt werden können. Die Messabweichung liegt lt. Hersteller [50] bei unter 2 % des Messwertes.

### Ermittlung der Schwefelwasserstoffe (H<sub>2</sub>S)

Die Ermittlung des H<sub>2</sub>S Anteils erfolgt über ein optisches Verfahren. Als Messinstrument kommt das System Maihak MONOCOLOR 1N zum Einsatz, bei dem ein mit Bleiazetat beaufschlagter Papierstreifen mit Schwefelwasserstoff aus dem Vergasergas zur Reaktion

gebracht wird. Der sich einfärbende Streifen wird danach mit einem unbegasten Stück des Streifens verglichen. Die Stärke der Verfärbung dient als Maß für die H<sub>2</sub>S – Konzentration.

Es ist zu beachten, dass der passende Messbereich eingestellt werden muss, um ein genaues Messergebnis zu erhalten. (Messbereich 1: 0-8 ppm H<sub>2</sub>S; Messbereich 2: 0-32 ppm H<sub>2</sub>S) Die Dauer der Einlaufphase, ab dem ein Messwert abgenommen werden kann, beträgt mindestens 30 Minuten. Die Genauigkeit der Messangabe wird lt. Hersteller [51] mit 10 % des Messbereichsendwertes angegeben.

### Ermittlung der Teer-Spezies

Die Untersuchung der Teer-Zusammensetzung erfolgt mit Hilfe einer SPA – Probe (Solid Phase Adsorption) und einer anschließenden GC-Analyse [52]. An den entsprechenden Entnahmestellen wird eine definierte Gasmenge (100 ml – 200 ml) mit einer Spritze entnommen und über ein adsorptives Festmedium geleitet. Danach wird der beladene Adsorber mit geeigneten Lösungsmitteln (z.B. Aceton) extrahiert und in einem GC mit einem FID analysiert. Um zu verhindern, dass sich die leichten Teere verflüchtigen, wird die Probe gekühlt gelagert.

### Dräger-Kurzzeitröhrchen

Dräger Kurzzeitröhrchen bieten eine gute Möglichkeit, ein breites Spektrum an zu messenden Komponenten mit einem relativ geringen finanziellen Aufwand abzudecken. Die Einwegtester bestehen aus einem geschlossenen Glaskörper, in welchem ein Trägermaterial für ein Reagenzsystem eingebettet ist. Vor der Messung müssen die Röhrchen an den Sollbruchstellen aufgebrochen werden. Danach wird mittels einer Handpumpe ein bestimmtes Volumen des Gases durch das Röhrchen gepumpt und das System reagiert. Es zeigt sich eine charakteristische Verfärbung, dessen Intensität auf die entsprechenden Konzentrationen im Gas schließen lässt. Im Zuge der Versuche wurden zwei unterschiedliche Messröhrchen verwendet:

- Messung von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)      Messbereich: 0,2 – 20 ppm
- Messung von Olefinen (als Propen)      Messbereich: 0,05 – 3 Vol.-%

In beiden Fällen ist lt. Datenblätter des Herstellers eine Messunsicherheit von  $\pm 5\text{...}10\%$  des Messbereichs angegeben. Im Fall der  $\text{H}_2\text{S}$ -Röhrchen wurden diese zur Bestimmung eines Kontrollwertes zum Monocolor verwendet.

### Chemische Kondensatanalysen

Damit die Umweltverträglichkeit des aus dem Gas kondensierten Wassers gewährleistet werden kann, muss in regelmäßigen Abständen eine Kondensatüberprüfung vorgenommen werden. Die gesamte Überprüfung setzt sich zusammen aus einem

- Ammonium-Test,
- Chloride-Test,
- Nickel-Test,
- Cyanide-Test
- CSB-Bestimmung,
- und einer pH-Wert-Messung.



**Abbildung 5-9: Hilfsmittel zur Durchführung der Kondensatanalysen**

Für die jeweiligen Tests werden Einwegteststreifen der Firma Merck verwendet. Die Messung selbst funktioniert mittels Indikatoren, die am Teststreifen angebracht sind. Je nach

Konzentration verfärben sich diese entlang einer Farbskala. Für den Ammoniumtest und den Cyanidetest muss die Probe zusätzlich mit verschiedenen Reagentien aufbereitet werden, um die Messung vornehmen zu können.

Die Messgenauigkeit liegt im Bereich der jeweiligen Skalenweite der Teststreifen. Sie können im Bereich von  $\pm 5\text{...}20\%$  des Messwertes angenommen werden. Für eine Beobachtung der Schadstoffkonzentration ist diese Genauigkeit ausreichend.

## 6. Experimenteller Teil

Das Kapitel 6 besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen. Zu Beginn des experimentellen Teils erfolgt eine Überprüfung des modifizierten allotherm betriebenen Vergasers mit katalytischer Gasteinigung. Diese Konfiguration stellt den letzten Stand der Technik in der Gasreinigung am IWT – Vergaser dar, und soll dazu dienen, Referenzwerte für die im zweiten Teil durchgeführten Versuche mit autothermer Betriebsweise zu ermitteln.

Der zweite Teil besteht aus der Inbetriebnahme der für den autothermen Betrieb umgebauten Vergaseranlage. Dabei sollen jene Betriebsparameter ermittelt werden, die einen langzeitstabilen Vergaserbetrieb ermöglichen. Das im Betrieb erzeugte Vergasergas durchläuft den bestehenden Reinigungsprozess. Die damit verbundene Katalysatordeaktivierung wird ermittelt. Die gewonnenen Ergebnisse werden jenen aus dem Referenzversuch gegenübergestellt.

### 6.1 Allothermer Referenzversuch

In der Beschreibung des Versuchsaufbaus bzw. der Umbauarbeiten wurden die durchgeführten Änderungsmaßnahmen bereits beschrieben. Im Speziellen wurden im Referenzversuch die möglichen Auswirkungen untersucht, die aufgrund einer Kondensatzirkulation auftreten können. Zur Analyse zählen eine umfassende Kondensatanalyse, eine Untersuchung der Gaszusammensetzung, Teeranalysen und Teerumsetzungstagen im Teer - Reformier sowie die Bewertung der Katalysatordeaktivierung. Die Betriebsparameter für den Referenzversuch beruhen auf bereits bewährten Vergasereinstellungen nach [19] und [26], und sind aus Tabelle 6-1 zu entnehmen.

**Tabelle 6-1: Betriebsparameter des allothermen Referenzversuches**

Temperatur	Brennstoffleistung	Dampfzahl	CO <sub>2</sub> -Zahl	$\dot{m}_{N_2}$	Druck
$t_{Reak}$ [°C]	$\dot{Q}_{Br}$ [kW]	$\sigma$ [-]	$\delta$ [-]	[kg/h]	$p_{Reakk}$ [bar <sub>abs</sub> ]
820	1,5	4	0	0,15	2



Die Dauer des Referenzversuches betrug 192 Stunden. Ab Stunde 34 erfolgte die Wasserzufuhr für den Verdampfer aus dem Vorratsbehälter des Kondensators und nicht mehr aus der Frischwasserleitung.

### 6.1.1 Einfluss und Analyse des Kondensats hinsichtlich Ammoniakkonzentration

Synthesegas dient seit der großtechnischen Einführung der Haber – Bosch – Synthesen als Ausgangsprodukt zur Ammoniakherstellung. Kleine Mengen entstehen auch unter den im Versuchsreaktor vorherrschenden Bedingungen aus elementarem Stickstoff und Wasserstoff. Das stechend riechende Nebenprodukt mit der Summenformel  $NH_3$  ist giftig und stellt daher ein Problem bei der Entsorgung ins Kanalsystem dar. Es wird in seiner im Wasser gelösten Form als Ammonium  $NH_4^+$  gemessen. Abhängig vom pH-Wert stellt sich für die Ammoniakbelastung gemäß Gleichung 6-1 der angegebene Zusammenhang ein. Genaue Informationen zum Zusammenhang zwischen der Ammonium- und Ammoniakkonzentration können aus einem Bericht des österr. Umweltbundesamtes [53] entnommen werden.



Durch die Rezirkulation des Kondensats konnte im Referenzversuch eine deutliche Zunahme der Ammoniumkonzentration gemessen werden. Die Messungen wurden jeweils unmittelbar nach der Probenentnahme sowohl mittels Teststreifen, als auch mittels Fotometer durchgeführt. Die Messungen zeigen eine sich zunehmend einstellende Sättigung im Kondensat (siehe Abbildung 6-1).

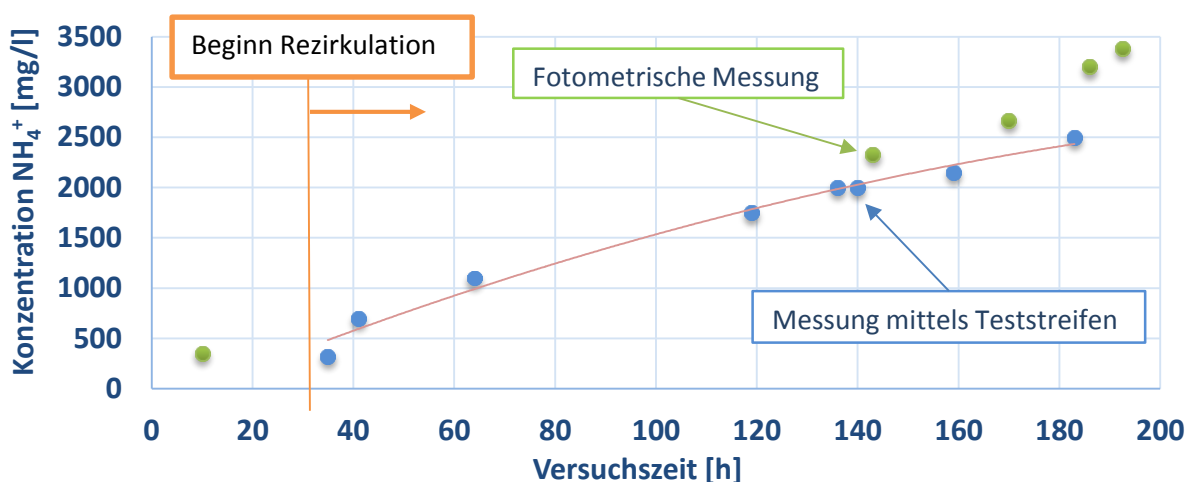


Abbildung 6-1: Ammoniumkonzentration in Abhängigkeit der Versuchszeit

Der pH-Wert pendelte sich nach mehreren Betriebsstunden auf einen konstanten Wert von 8,5 ein, womit das Kondensat als leicht alkalische Lösung vorlag. Die Bildung von Cyanid konnte durch regelmäßige Tests über den gesamten Versuchszeitraum ausgeschlossen werden. Cyanide sind Blausäureverbindungen (HCN) und können unter gewissen Voraussetzungen bei der Holzvergasung entstehen [54]. Eine Ermittlung des CSB-Wertes (chemischer Sauerstoffbedarf) ergab einen Wert von 25,5 mg/l. Der für die Steiermark zulässige Höchstwert liegt laut [55] bei 90 mg/l. Die im allothermen Vergasungsbetrieb ermittelten Höchstwerte von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus der Gruppe der Olefine betragen Werte <0,6 Vol.-% im feuchten Gas.

### 6.1.2 Einfluss der Rezirkulation auf die Gaszusammensetzung

Ein direkter Vergleich der Zusammensetzung der Permanentgase ergab keine auffälligen Unterschiede. Alle erkennbaren Abweichungen liegen im Bereich der Messungenauigkeit. Hingegen kann unter Berücksichtigung von H<sub>2</sub>S-Messungen früherer Versuche (vergl. [26]) eine leichte Zunahme an Schwefelwasserstoff festgestellt werden. Als mögliche Ursache liegen zwei Erklärungsmodelle vor. Zum einen könnte ein geringerer Sauerstoffanteil im rezirkulierten Wasser zu einer geringeren Bildung von organischen Schwefelverbindungen führen. Zum anderen kann aus bisher ungeklärter Ursache eine H<sub>2</sub>S-Zunahme mit fortschreitender Laufzeit der Wirbelschichten beobachtet werden. Es treten im Mittel H<sub>2</sub>S Zunahmen im Bereich von 2-4 ppm pro 100 Versuchsstunden auf.

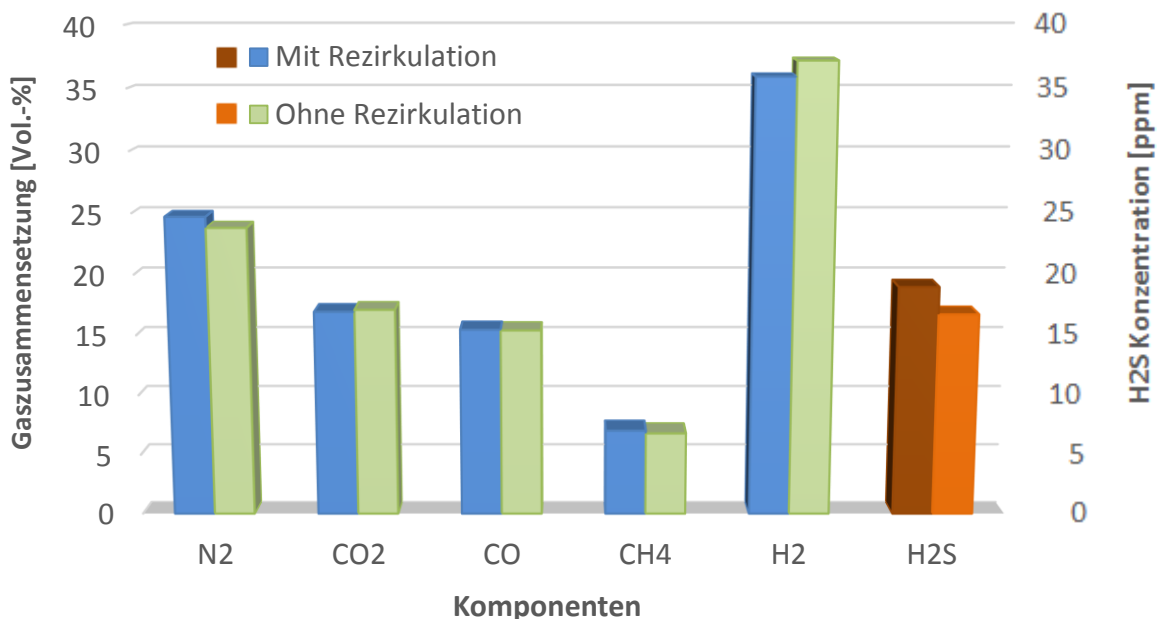
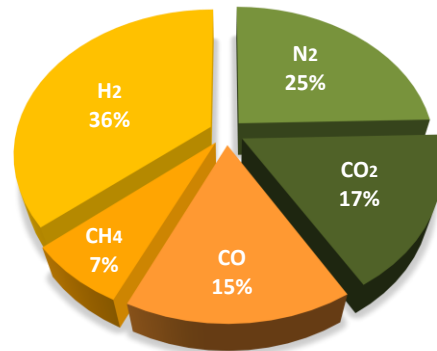


Abbildung 6-2: Gaszusammensetzung im Vergleich mit und ohne Rezirkulation (trockenes Gas)

In Abbildung 6-3 ist die durchschnittliche Gaszusammensetzung des allothermen Synthesegases abgebildet. Der hohe Anteil an Stickstoff ist hauptsächlich auf den eingestellten Stickstoffspülstrom zurückzuführen, der durch den Pelletsbehälter über die Schutzschleuse in den Reaktor strömt. Diese für den Versuchsreaktor notwendige Maßnahme soll eine Wasserdampfdiffusion in den Pelletsbehälter verhindern.



**Abbildung 6-3: Mittlere Gaszusammensetzung bei der allothermen Vergasung (trocken)**

Die Gasmessung im Gasanalysator kann nur im trockenen Zustand erfolgen. Daher durchläuft das Gas vor der Analyse neben der Gaswäsche auch einen Kondensator. Zur Berechnung des Heizwertes muss die Gaszusammensetzung hingegen im feuchten Zustand herangezogen werden. Dazu wird mittels atomarer Bilanz der im Gas enthaltenen Elemente und jener in den Reaktor strömenden Medien (Brennstoff, Dampf, Stickstoff) der sich ergebende Wasseranteil errechnet.

**Tabelle 6-2: Gaszusammensetzung des allothermen Referenzversuches (feucht) [Vol.-%]**

N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
13,84	9,29	8,55	3,84	19,81	44,68

Der untere Heizwert  $H_u$  des feuchten Synthesegases kann nach Gleichung 4-17 berechnet werden:

$$H_{U_f} = 12654 y_{CO} + 35824 y_{CH_4} + 10768 y_{H_2} \text{ in } kJ/m^3_{Norm}$$

$$H_{U_f} = 12654 \cdot 0,0855 + 35824 \cdot 0,0384 + 10768 \cdot 0,1981 = \mathbf{4590} \text{ kJ/Nm}^3$$

Umgerechnet entspricht dieser Wert **1,275 kWh/Nm<sup>3</sup>**

### 6.1.3 Einfluss der Rezirkulation auf den Teergehalt und den Teerumsatz

Die Bewertung der Aktivitätsabnahme eines Katalysators wird über die in Kap. 6.1.4 beschriebene Berechnungsmethode der Flächenabnahme bestimmt. Diese gibt jedoch keine Auskunft darüber, wie groß die tatsächliche Teerumsatzrate ist. Sie kann nur mit Hilfe der in Kap. 4 beschriebenen SPA - Analyse erfolgen, in der eine Probe direkt nach dem Vergaser mit einer anderen Probe vom Austritt des Gasreinigungsreaktors verglichen wird. Der Teerumsatz wird folgendermaßen definiert:

$$\text{Teerumsatz [\%]} = \frac{W_{\text{Vergaser}} - W_{\text{Reinigungsreaktor}}}{W_{\text{Vergaser}}} \quad \mathbf{6-2}$$

Verglichen werden jeweils die Summen der ermittelten Teere  $W$  in  $\left[\frac{\text{g}}{\text{Nm}^3}\right]$  vor und nach der Gasreinigung.

Die Teeranalysen der SPA-Proben ergaben im Verlauf des Versuches teils große Abweichungen von einander (Abbildung 6-4). Die Ursache für die hohen Teergehalte bei Stunde 185 lag an einer niedrigen Wirbelschichttemperatur im oberen Bereich der Wirbelschicht zum Zeitpunkt der Messung (siehe Versuchsprotokoll im Anhang). Durch geringe Temperaturen verlangsamten sich die Zerfallsreaktionen der Teere, da im Allgemeinen niedrigere Temperaturen zu langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten führen (vergl. Gl. 4-14).

Eine Betrachtung der Teerumsätze aus Abbildung 6-4 zeigt, dass selbst hohe Teerkonzentrationen im Synthesegas trotz fortgeschrittener Deaktivierung noch vollständig umgesetzt werden. Die Umsätze liegen über alle Messungen hindurch bei über 99%.

Daraus kann geschlossen werden, dass es keinen Hinweis auf eine höhere Teerbildungsrate oder eine verringerte Umsatzrate aufgrund einer Rezirkulation gibt.

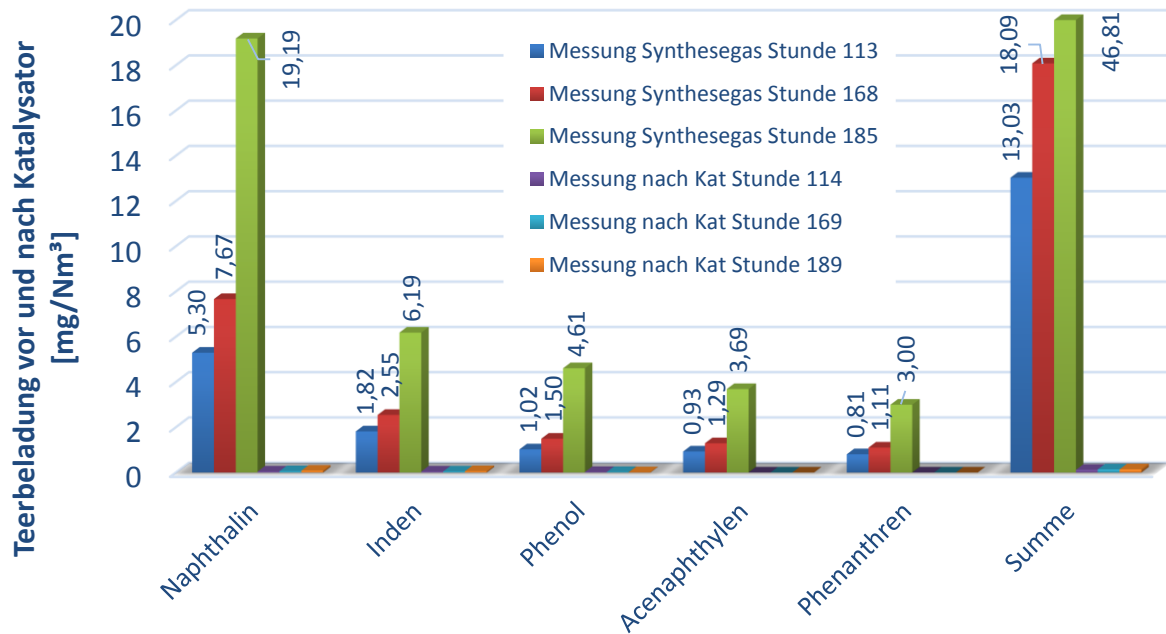


Abbildung 6-4: Teergehalte des allothermen Referenzversuches (trockenes Gas)

#### 6.1.4 Einfluss der Kondensatzirkulation auf den Katalysatorverbrauch

Eines der entscheidenden Kriterien für die Bewertung der Rezirkulation ist der spezifische Katalysatorverbrauch. Eine quantitative Bewertungsmethode, die Deaktivierung des Katalysators aus dem aufgezeichneten Temperaturprofil des Reaktors zu ermitteln, wurde in Novosel [26] erarbeitet. Im Berechnungsmodell spiegelt die Abnahme der Fläche unter dem Temperaturverlauf die Reaktivitätsabnahme wieder. Diese Fläche besitzt die Einheit [cm °C], da auf der Ordinate die Temperatur und auf der Abszisse die Reaktorhöhe aufgetragen ist (Abbildung 6-5). Das numerische Integral der Temperaturkurve über die axiale Koordinate des Reaktors, bezogen auf die Fläche eines Bezugsprofils, ergibt die prozentuelle Abnahme, da die Flächen durch die Temperaturabnahme immer kleiner werden. Die allgemeinen Berechnungsgleichungen lauten wie folgt:

$$A_{1Inert} = \frac{A_1 [cm \cdot ^\circ C]}{A_I [cm \cdot ^\circ C]} \quad 6-3$$

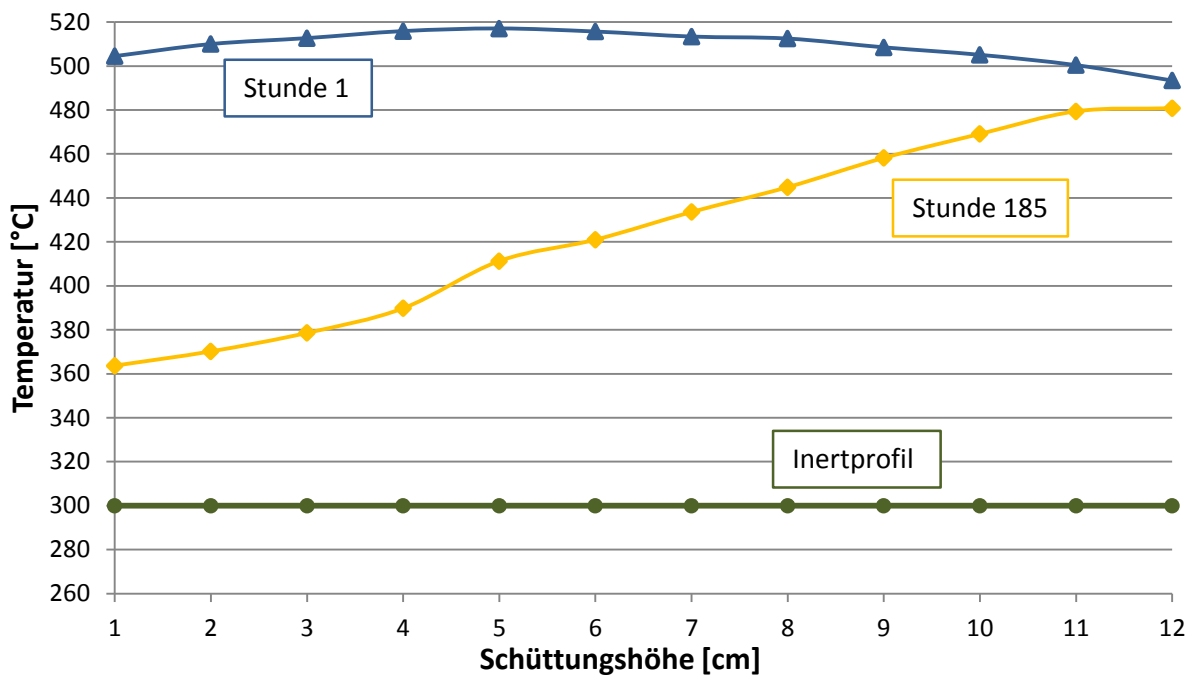
$$A_{2Inert} = \frac{A_2 [cm \cdot ^\circ C]}{A_I [cm \cdot ^\circ C]} \quad 6-4$$

Dabei ist  $A_1$  die Fläche unter der Temperaturkurve zu Beginn des Versuches,  $A_2$  jene am Ende des Versuches und  $A_I$  spiegelt die Fläche unter der Temperaturkurve während der Spülung mit einem Inertgas bei einer Reaktorbeheizung auf 300 °C wieder. Eine Division der Bezugsflächen wie in Gleichung 6-5 ergibt den Flächenverlust, welcher auch als prozentueller Aktivitätsverlust interpretiert werden kann.

$$\text{Flächenverlust } FV [\%] = \frac{A_{1I} - A_{2I}}{A_{1I} - 100} \quad 6-5$$

Um den genauen Verbrauch zu ermitteln, muss noch die verwendete Katalysatormasse auf das durchgeströmte Volumen bezogen werden und mit dem prozentuellen Aktivitätsverlust multipliziert werden.

$$\Sigma \left[ \frac{g}{Nm^3} \right] = \frac{m_{Kat} [g]}{t [h] \cdot \dot{V} \left[ \frac{m^3}{h} \right]} \cdot FV \quad 6-6$$



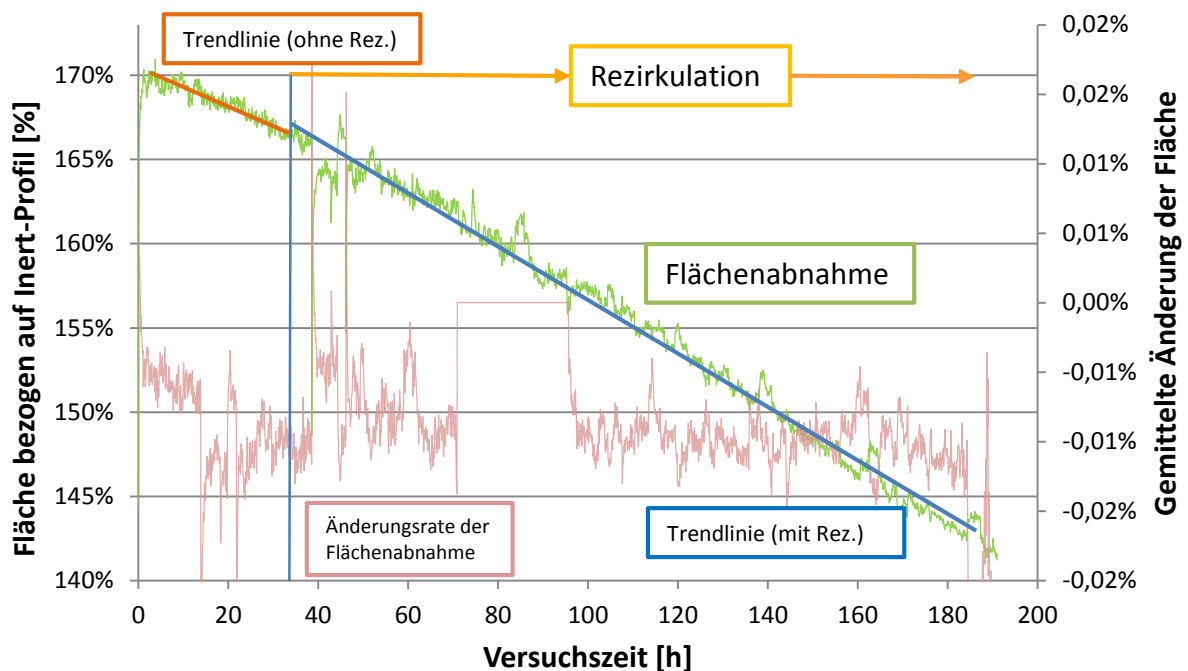
**Abbildung 6-5: Aktivitätsabnahme des Katalysators im allothermen Referenzversuch**

In Abbildung 6-6 ist diese Abnahme abgebildet. Da eine Katalysatorverbrauchsrechnung über die gesamte Versuchszeit keinen Aufschluss über Vor- und Nachteile der Kondensatzirkulation bringt, kann unter der Voraussetzung gleicher Vergasungsparameter

auch die alleinige Betrachtung der Flächenabnahme (Abbildung 6-6) Informationen über die Deaktivierung liefern.

Im ersten Teil des Referenzversuches ohne Kondensatrückführung kann eine minimal niedrigere Deaktivierung festgestellt werden. Erkennbar ist das anhand der braun gefärbten Trendlinie (ohne Rezirkulation), die im Vergleich zur blauen Trendlinie (mit Rezirkulation) flacher verläuft. Die Verbräuche im Bereich mit und ohne Rezirkulation weichen nicht signifikant von den Verbräuchen aus älteren Langzeitversuchen, wie beispielsweise aus [26], ab.

Eine genaue Betrachtung gegen Ende des Dauerversuches zeigt trotz hoher Teerkonzentrationen keine signifikant verstärkte Deaktivierung. Die gemittelte Änderungsrate der Aktivitätsflächenabnahme gibt zusätzlich Auskunft darüber, mit welcher Konstanz die Katalysatoraktivität abnimmt.



**Abbildung 6-6: Verlauf der Reaktordeaktivierung**

Die Berechnung des Verbrauches wurde mit der eben erklärten Methode berechnet und entspricht  $0,87 \frac{g}{Nm^3}$  (siehe Protokoll Anhang).

Mit dem unter Kap. 6.1.3 ermittelten Heizwert für das feuchte Synthesegas kann daraus ein

Katalysatorverbrauch von:  $\frac{0,87 \frac{g}{Nm^3}}{1,275 \frac{kWh}{Nm^3}} = 0,68 \frac{g}{kWh}$  ermittelt werden.

Durch Inspektionen des Versuchsstandes konnten keine nachhaltigen Schädigungen an Komponenten festgestellt werden. Besonders an den gefährdeten Teilen wie dem Verdampfer oder dem Kondensator traten durch die Rezirkulation weder Ablagerungen noch Korrosionserscheinungen auf. Abbildung 6-7 zeigt die Innenseite des Kondensators.



**Abbildung 6-7: Innenseite des Kondensators nach 300 Betriebsstunden**

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Rezirkulation des Kondensats aus dem Roh-SNG keine signifikante Abweichung hinsichtlich Katalysatordeaktivierung zu früheren Versuchen zu beobachten ist



## 6.2 Versuchsreihe autotherme Vorversuche

### 6.2.1 Berechnung des Luftbedarfes

Mit Hilfe der Abbildung 4-10 wurde beschrieben, welchen Einfluss das Luftverhältnis  $\lambda$  auf die Gaszusammensetzung bei der autothermen Vergasung und somit auch auf den Heizwert des Produktgases haben kann. Der Zusammenhang zwischen Brennstoffzusammensetzung und Luftbedarf kann wie folgt berechnet werden:

Der verwendete Brennstoff ist lt. Elementaranalyse aus den in Tabelle 6-3 angegebenen Komponenten aufgebaut. Die Anteile beziehen sich auf den feuchten Brennstoff.

**Tabelle 6-3 Brennstoffzusammensetzung aus der Elementaranalyse**

Ulternal Analyse [33]		Proxanal Analyse [56]	
Komponente	Zusammensetzung	Komponente	Zusammensetzung
C	0.4739 kg/kg	„Fixed Carbon“ FC	0.2632 kg/kg
H	0.054 kg/kg	„Volatile Matter“ VM	0.6533 kg/kg
O	0.3845 kg/kg	Wasser	0.069 kg/kg
N	0.0036 kg/kg	Asche	0.0142 kg/kg
S	0.0006 kg/kg		
Asche	0.0142 kg/kg	Unterer Heizwert	5.041 kWh/kg
Wasser	0.069 kg/kg	Molare Masse	23.125 kmol/kg

Der Mindestsauerstoff ergibt sich über die aus [8] entnommenen Berechnungsgleichungen. Diese sind im System des Vergasers hinterlegt, wodurch die erforderliche Luftmenge aus dem eingestellten Luftverhältnis automatisch berechnet wird.

$$O_{2,min} \left[ \frac{kmol_{O_2}}{kg_{Br_f}} \right] = \left( \frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32} \right) = \frac{0,4739}{12} + \frac{0,054}{4} + \frac{0,0006}{32} - \frac{0,3845}{32} \quad 6-7$$

$$O_{2,min} \left[ \frac{kg_{O_2}}{kg_{Br_f}} \right] = M_{O_2} \cdot \left( \frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32} \right) \quad M_{O_2} = \text{molare Masse} \quad 6-8$$

$$O_{2,min} \left[ \frac{kg_{O_2}}{kg_{Br_f}} \right] = 32 \cdot \left( \frac{0,4739}{12} + \frac{0,054}{4} + \frac{0,0006}{32} - \frac{0,3845}{32} \right) = \mathbf{1,3118} \left[ \frac{kg_{O_2}}{kg_{Br_f}} \right]$$

$$L_{min} \left[ \frac{kg_{Luft}}{kg_{Br_f}} \right] = \left( \frac{O_{2,min}}{\text{Sauerstoffanteil d. Luft [Gew. -\%]}} \right) \quad 6-9$$

$$L_{min} \left[ \frac{kg_{Luft}}{kg_{Br_f}} \right] = \left( \frac{1,3118}{0,232} \right) = \mathbf{5,654} \left[ \frac{kg_{Luft}}{kg_{Br_f}} \right]$$

$$\lambda = \frac{L}{L_{min}} \quad 6-10$$

Bei einem vorgegebenen  $\lambda$  von 0,3 ergibt sich eine Luftmenge von:

$$L(\lambda = 0,3) = L \cdot 0,3 = 5,654 \cdot 0,3 = \mathbf{1,696} \left[ \frac{kg_{Luft}}{kg_{Br_f}} \right]$$

Der untere Heizwert  $H_U$  des Brennstoffes beträgt lt. Tabelle 6-2 5,041 kWh/kg<sub>Br</sub>. Wenn die Vergasungsanlage mit einer Brennstoffleistung von 1,5 kW betrieben werden soll, ergibt sich ein Brennstoffmassenstrom von:

$$\frac{1,5}{5,041} \left[ \frac{\frac{kW}{1}}{\frac{kWh}{kg_{Br_f}}} \right] = \mathbf{0,298} \left[ \frac{kg_{Br_f}}{h} \right]$$

Bei einem Brennstoffbedarf von  $0,298 \frac{kg_{Br_f}}{h}$  resultiert daraus ein Luftbedarf von

$$1,696 \cdot 0,298 = \mathbf{0,505} \left[ \frac{kg_{Luft}}{h} \right].$$

Die errechnete Luftmenge wird durch einen Massendurchflussregler (MFC) eingestellt. Die Luftversorgung erfolgt aus der hauseigenen Druckluftanlage. Mittels eines Kalibriergerätes (Gilibrator) wurden sämtliche Gasströme, wie bei Zuber [22] diskutiert, vor der Inbetriebnahme kalibriert.

### 6.2.2 Dampfzufuhr

Aus dem in Kap. 3 abgebildeten C-H-O-Dreiecksdiagramm (Abbildung 4-15) ist ersichtlich, dass bei der autothermen Vergasung das erzeugte Synthesegas einen zu geringen Wasseranteil für die nachgeschaltete katalytische Gasreinigung aufweist. Es soll durch die Vorgabe der Eduktgaszusammensetzung der hinsichtlich Kohlenstoffablagerung kritische Bereich verlassen werden. Diesbezügliche Berechnungen wurden bei der Firma agnion mit Hilfe des Simulationsprogramms Fact-Sage© durchgeführt. Die Berechnungen ergaben, dass bei einer Brennstoffleistung von 1,5 kW und einer Dampfzuführung von 0,1 kg/h – 0,15 kg/h die Kohlenstoffbildung aus thermodynamischer Gleichgewichtsbetrachtung ausgeschlossen werden kann.

Die Dampfungabe kann gemäß den in Kapitel 5 erklärten Umbauarbeiten auch nach dem Vergaser erfolgen. Die Zugabe in die Wirbelschicht würde zu einer Beeinflussung der ablaufenden Vergasungsreaktionen führen. Es ergäbe sich ein Mischbetrieb aus allothermer und autothermer Betriebsweise, wodurch die Ergebnisse nur bedingt eine Aussagekraft hätten. Ein gewisser Spielraum bei der Dampfungabe direkt in die Wirbelschicht ergibt sich, weil dadurch ein Brennstofffeuchtebereich simuliert werden kann.

Eine Kalibrierung der Dampfmenge erfolgte gravimetrisch, indem der Dampf in ein Gefäß eingeleitet und abgekühlt (kondensiert) wurde und nach einer festgelegten Zeit abgewogen wurde. Der im Vergaser normalerweise herrschende Gegendruck wurde mittels Druckanschlusses und einem Druckregler im Gefäß erzeugt (siehe Loidolt [57]).

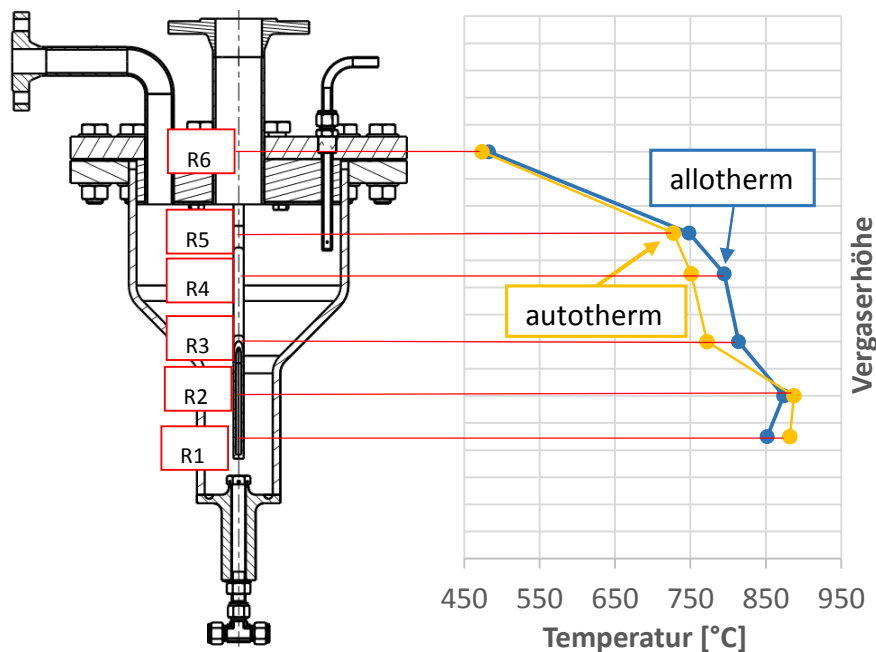
### 6.2.3 Brennstoffeinbringung

Die bisherige Stickstoffkonzentration bei der Dampfvergasung (vergl. Abbildung 6-3) war größtenteils bestimmt durch die Stickstoffspülung des Pelletsbehälters mit 0,15 kg/h im Standard-Betriebspunkt. Das bei der autothermen Vergasung verwendete Vergasungsmedium Luft enthält bereits einen N<sub>2</sub>-Anteil von ca. 79 Vol.-%. Eine zusätzliche Stickstoffspülung hätte eine sehr hohe Verdünnung der brennbaren Permanentgase zur Folge (vergl. Abbildung 6-12). Die Minimierung der N<sub>2</sub>-Spülung führte während der autothermen Versuchsreihe allerdings zu einem erhöhten Wartungsaufwand, da die Brennstoffzufuhr immer wieder durch Teerverklebungen und Brennstoffverstopfungen unterbrochen wurde. Neben der geringeren N<sub>2</sub>-Spülung (0,03 kg/h) sind auch im Vergleich zum allothermen Betrieb kältere Freeboardtemperaturen und Druckschwankungen aufgrund noch nicht stabiler

Betriebszustände zwischen Pelletsbehälter und Reaktor für den Teerbefall im Bereich der Brennstoffeintragung verantwortlich.

### 6.2.4 Charakteristische Unterschiede der Temperaturprofile in der allothermen und autothermen Wirbelschicht

Abbildung 6-8 zeigt zwei charakteristische Temperaturverläufe über den Querschnitt eines allothermen und eines autothermen Vergaserbetriebs. Gut erkennbar ist die höhere Wirbelschichttemperatur bei der autothermen Vergasung. Begründet werden kann diese mit den dort stattfindenden exothermen Verbrennungsreaktionen.



**Abbildung 6-8: Temperaturverteilung im Reaktor**

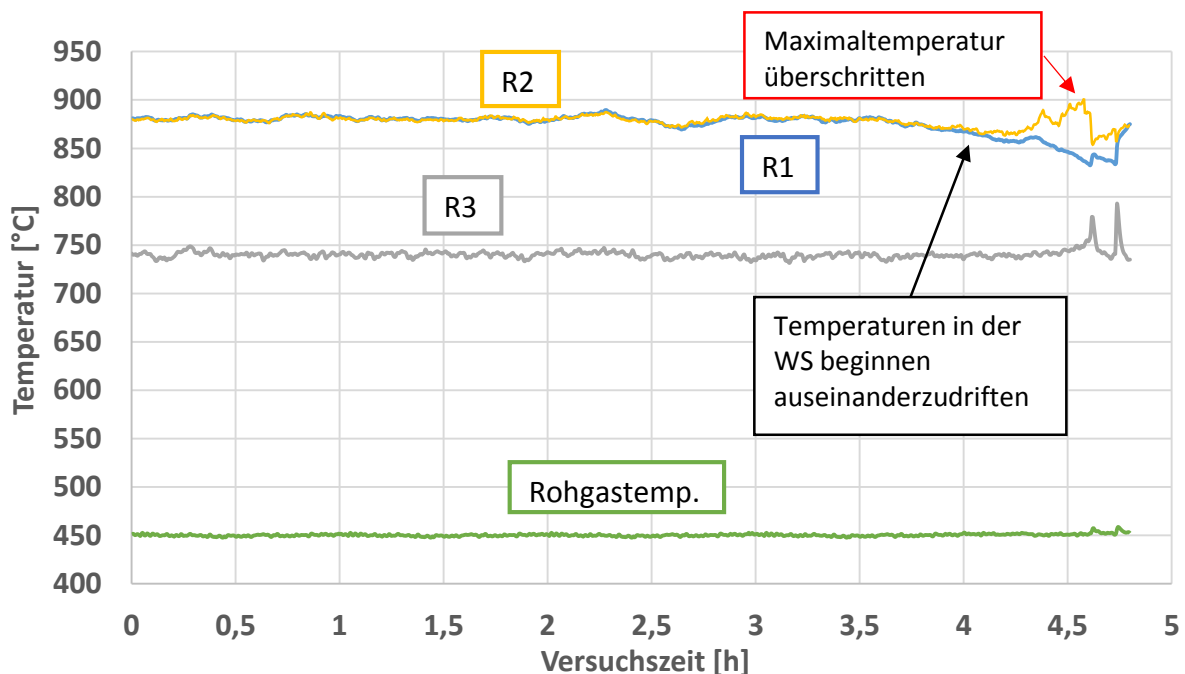
Mit einer guten Durchmischung ist in der Regel eine gleichmäßige Temperaturverteilung gegeben. Umgekehrt jedoch kann aus einer gleichmäßigen Temperaturverteilung noch nicht automatisch auf eine gute Fluidisierung geschlossen werden, da der Vermischung Verbrennungsreaktionen überlagert sind. Die Temperatur oberhalb der Wirbelschicht ist bei der autothermen Vergasung durch die kürzere Verweilzeit tendenziell niedriger. Die Versuche im autothermen Betrieb wurden aufgrund von Fluidisierungsproblemen mit geringerem Druck

durchgeführt. Die Verweilzeit verkürzt sich mit zunehmendem Reaktordruck. Auffallend hoch ist der Wärmeverlust über den Deckel an der Oberseite des Vergasers (R6).

### Stabilität der autothermen Wirbelschicht

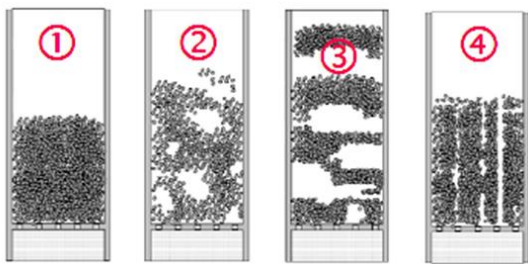
Die Bereitstellung einer langzeitstabilen Wirbelschicht wurde zu Beginn der Versuche immer wieder durch eine Notabschaltung, ausgelöst durch die externe Sicherheitskette des Vergasers, unterbrochen. Die vom TÜV maximal zugelassene Materialtemperatur für einen dauerhaften Betrieb der Anlage (d. h. keine Einschränkungen der Zeitstandsfestigkeit) beträgt 900 °C.

In aperiodischen Abständen fanden wiederholt Temperaturanstiege im oberen Bereich der Wirbelschicht (R2) statt. Gleichzeitig sank die Temperatur von R1 nach unten. Im weiteren Verlauf drifteten die Temperaturen R1 und R2 so weit auseinander, bis die maximale Höchsttemperatur erreicht wurde. Die Gaszusammensetzung bis zum Zeitpunkt des Anstieges zeigte stabile Betriebszustände. Durch die Abschaltung bzw. durch den Spülstrom beim Wiederhochfahren sanken die Temperaturen im Reaktor bis zum Erreichen eines neuen stabilen Betriebspunktes ab. Exemplarisch dafür ist in Abbildung 6-9 ein charakteristischer Temperaturverlauf abgebildet.

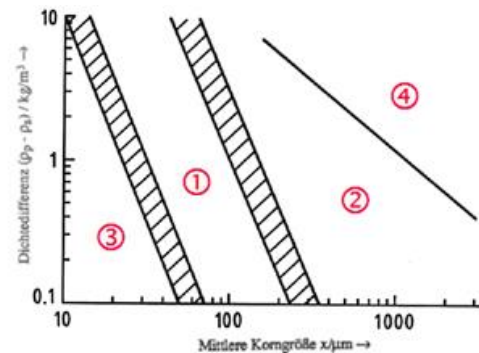


**Abbildung 6-9: Temperaturverlauf der autothermen Wirbelschicht mit sprunghaftem Temperaturanstieg**

Eine unregelmäßige Brennstoffförderung konnte für Vorfälle dieser Art aufgrund der konstanten Gaszusammensetzung als Ursache ausgeschlossen werden. Kleine Unregelmäßigkeiten bei der Brennstoffzufuhr müssten in irgendeiner Form durch die Gasanalyse sichtbar sein. Auch eine mehrmalige Inspektion der Koksschicht ergab keine Auffälligkeiten. Als wahrscheinlichste Ursache gilt ein Umschlag der Wirbelschicht auf eine sogenannte gassenbildende Wirbelschicht (Abbildung 6-11 Typ 4). Durch die Kanalbildung kommt es lokal zu einer vollständigen Verbrennung des Kokses (hot spots). Die verfügbare Luftmenge ergibt an den betroffenen Stellen ein Luftverhältnis  $\lambda > 1$ . Nach Geldart [58] könnte dafür eine zu hohe Dichtedifferenz zwischen dem Schüttkorn  $\rho_P$  und dem Fluidisierungsmedium  $\rho_s$  verantwortlich sein. Die Betriebsdrücke während der autothermen Vergasung wurden niedriger gewählt als jene bei der allothermen Vergasung. Mit sinkenden Betriebsdrücken ergibt sich aber gleichzeitig eine geringere Dichte des Fluidisierungsmediums. Es wird angenommen, dass dadurch der Betriebspunkt in Richtung der Ordinate nach oben in den Bereich 4 bzw. in einen Übergangsbereich wandert, in dem es spontan zur Gassenbildung kommen kann (Abbildung 6-10).



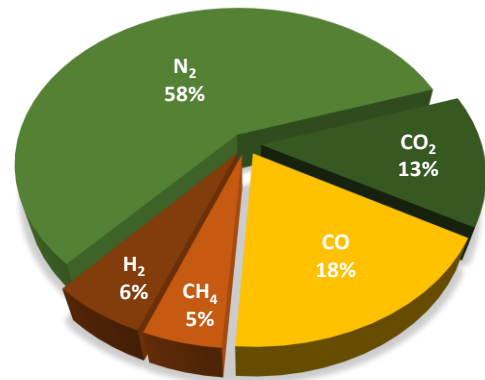
**Abbildung 6-11: Einteilung der Wirbelschichten nach Geldart [57]**



**Abbildung 6-10: Einteilung des Wirbelguts nach Geldart [57]**

## 6.2.5 Mittlere Gaszusammensetzung bei der autothermen Vergasung

Durch den Oxidationsprozess, den Stickstoffanteil der Luft und die Stickstoffspülung stellt sich im autothermen Vergasergas erwartungsgemäß ein geringer Anteil von brennbaren Gasen ein (Abbildung 6-12). Dadurch wird auch der Heizwert des Gases beträchtlich herabgesetzt. Die Zusammensetzung ist stark abhängig von den Vergasungsparametern, wie Stickstoffspülung oder Luftzahl. Für die Berechnung des Katalysatorverbrauches kann nur der Heizwert des feuchten Vergasergases herangezogen werden, um den Verbrauch mit jenem des Referenzversuches zu vergleichen. Im Folgenden ist die Gaszusammensetzung eines Versuches gegeben:



**Abbildung 6-12: Gaszusammensetzung des autothermen Vergasergases (trocken)**

**Tabelle 6-4: Gaszusammensetzung des autothermen Vergasergases in [Vol.-%] (feucht)**

N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
45,48	8,97	16,41	3,51	4,12	21,8

Der mittlere Heizwert des Vergasergases kann aus der in Tabelle 6-4 gegebenen Gaszusammensetzung wieder nach Gl. 4-17 berechnet werden.

Der Heizwert  $H_u$  beträgt damit **3777 kJ/Nm<sup>3</sup>**. Das entspricht **1,05 kWh/Nm<sup>3</sup>**.

### Vergleich der Schwefelverbindungen bei allothermer und autothermer Vergasung

Ein Vergleich der Schwefelverbindungen zwischen allotherm- und autotherm-betriebenen Versuchen wurde durchgeführt. Damit sollte Aufschluss darüber gewonnen werden, wie stark der Einfluss von bisher nicht aufgetretenen Schwefelverbindungen auf die Katalysatorvergiftung ist. Nach Biollaz [59] sind bei der Vergasung neben H<sub>2</sub>S auch organische Schwefelverbindungen in einer um eine Zehnerpotenz geringeren Konzentration zu erwarten. Die Proben der autothermen Vergasung wurden unter den in Tabelle 6-5 angegebenen Betriebsparametern aufgenommen. Die Probe „Autotherm 1“ wurde unter stabilen

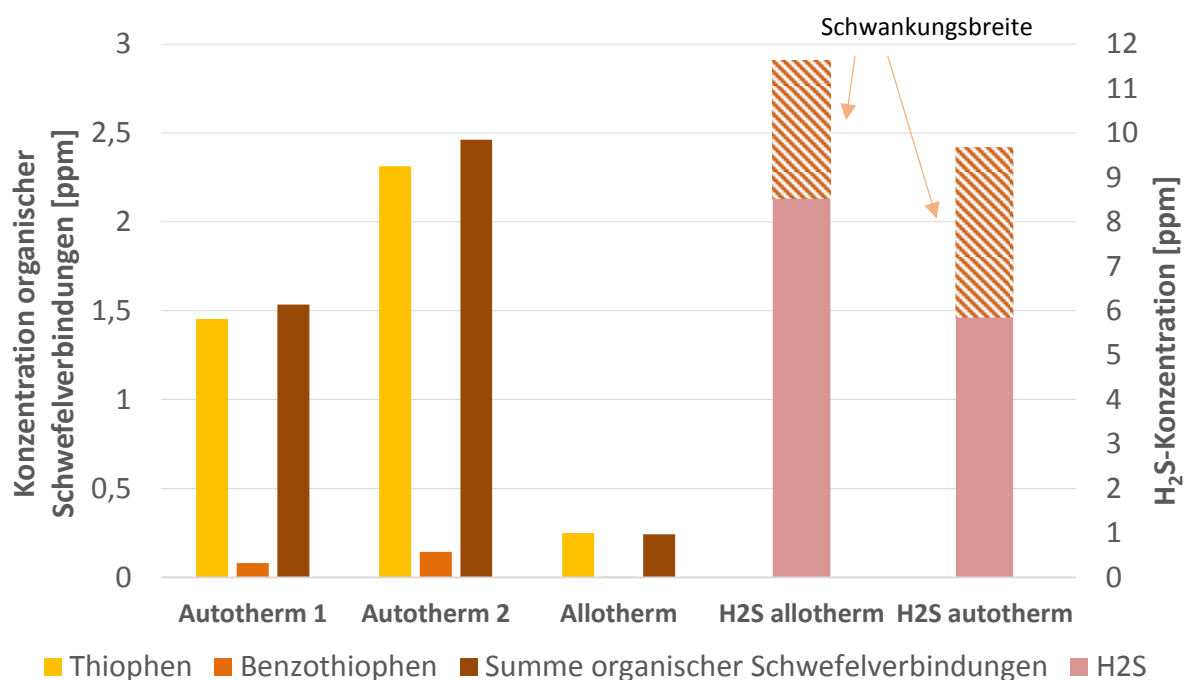
Wirbelschichtverhältnissen genommen. Bei der Probe „Autotherm 2“ lag eine schlechte Fluidisierung der Wirbelschicht vor.

Der Wert aus der allothermen Vergasung entspricht einem Durchschnittswert mehrerer Messungen mit gleicher Vergaserkonfiguration wie jener des Referenzversuches. Bedingt durch die Messmethode beziehen sich auch hier die Ergebnisse aus der Analyse auf das trockene Gas. Für die Angaben in Abbildung 6-13 wurden die Messergebnisse mittels Wasseranteil im Gas nach Gl. 6-11 auf das feuchte Gas umgerechnet.

$$x_f = x_{tr} \cdot (1 - y_{H_2O}) \quad 6-11$$

**Tabelle 6-5: Betriebsparameter (autotherm) zur Ermittlung der Schwefelverbindungen**

Temperatur $t_{\text{Reak}} [^{\circ}\text{C}]$	Brennstoffleistung $\dot{Q}_{\text{Br}} [\text{kW}]$	Dampfmasse- strom [kg/h]	Luftzahl $\lambda$ [-]	$\dot{m}_{\text{N}_2}$ [kg/h]	Druck $p_{\text{Reak}} [\text{bar}_{\text{abs}}]$
810	1,5	0,15	0,3	0,05	1,3



**Abbildung 6-13: Vergleich der Konzentration organischer Schwefelverbindungen im feuchten Produktgas**

Aus Abbildung 6-13 ist ersichtlich, dass die Mengen an organischen Schwefelverbindungen bei der autothermen Vergasung im Vergleich zur allothermen Vergasung um einiges höher



ausfallen. Im Gegensatz dazu ist die durchschnittliche H<sub>2</sub>S Konzentration bei der autothermen Vergasung niedriger. Der schraffierte Bereich gibt eine Schwankungsbreite an, in der sich die Messergebnisse aufgrund verschiedener Vergasungsparameter befinden können.

Aufgrund einer nicht vorhandenen Entnahmestelle nach dem Entschwefler war es während der Versuche nicht möglich, die Schwefeladsorptionsfähigkeit des Zinkoxides hinsichtlich organischer Schwefelverbindungen experimentell zu überprüfen. Somit fehlt die Information, welche Schwefelgehalte im Bereich zwischen Entschwefler und Reaktor R1 vorliegen.

Da die Aufnahmefähigkeit organischer Schwefelverbindungen mittels Zinkoxid laut Literatur [42] sehr begrenzt sein soll, müssten die vorliegenden Schwefelverbindungen zuerst in einer zusätzlichen Reinigungsstufe zu H<sub>2</sub>S hydriert werden. Geht man nämlich von der Annahme aus, dass organische Schwefelverbindungen in etwa das gleiche Deaktivierungsvermögen wie H<sub>2</sub>S besitzen, nimmt der Schwefel bei der autothermen Vergasung im Vergleich zur allothermen Vergasung einen nicht geringen Anteil zur Katalysatordeaktivierung ein. In Novosel [26] wurde ermittelt, dass Schwefelwasserstoff ohne einer Entschweflerstufe für 50% der Katalysatordeaktivierungsursache verantwortlich gemacht werden kann. Die Schwefelkonzentration im Synthesegas liegt zwischen 8 und 12 ppm. Eine angenommene durchschnittliche Belastung von 2 ppm organischer Schwefelverbindungen (Abbildung 6-13) im autotherm produzierten Gas entspräche damit ca. 10 % der Deaktivierungsursache.

### **Vergleich der Teerbelastung zwischen allothermer und autothermer Vergasung**

Ob, oder wie hoch der Einfluss der unterschiedlichen Teerzusammensetzungen von allothermer und autothermer Betriebsweise auf die Deaktivierung ausfällt, wurde bisher noch nicht ermittelt. In Kienberger [19] wird kein signifikanter Einfluss der Teerkonzentration auf die Deaktivierung festgestellt. Aus Abbildung 6-14 wird ersichtlich, dass die Summen-Teerkonzentrationen einiger repräsentativer Proben aus dem autothermen und allothermen Betrieb nicht stark voneinander abweichen. Tendenziell sind sie bei der Vergasung mittels Dampf sogar etwas höher. Die Analyse der Zusammensetzung zeigt hingegen, dass die Mengenbestandteile aus dem autothermen Betrieb gleichmäßiger verteilt sind. Es zeigt sich auch, dass die Summe der „Unknowns“, also aller nicht spezifizierbaren Teere, bei der Luftvergasung einen größeren Massenanteil einnehmen. Im Gegensatz dazu sticht bei der allothermen Vergasung besonders die Menge des Naphtalins hervor, die einen erheblichen Anteil der Gesamtsumme ausmacht. Eventuell ist die große Anzahl an messbaren Komponenten ein Indiz dafür, dass sich die Teerzusammensetzung bei der autothermen Vergasung näher im Bereich der im Pyrolysegas enthaltenen Teerbestandteile befindet.

Folglich müssten bei der allothermen Vergasung ein Teil der Teere durch die längere Verweilzeit und den hohen Wasserdampfanteil bereits im Vergaser reformiert werden.

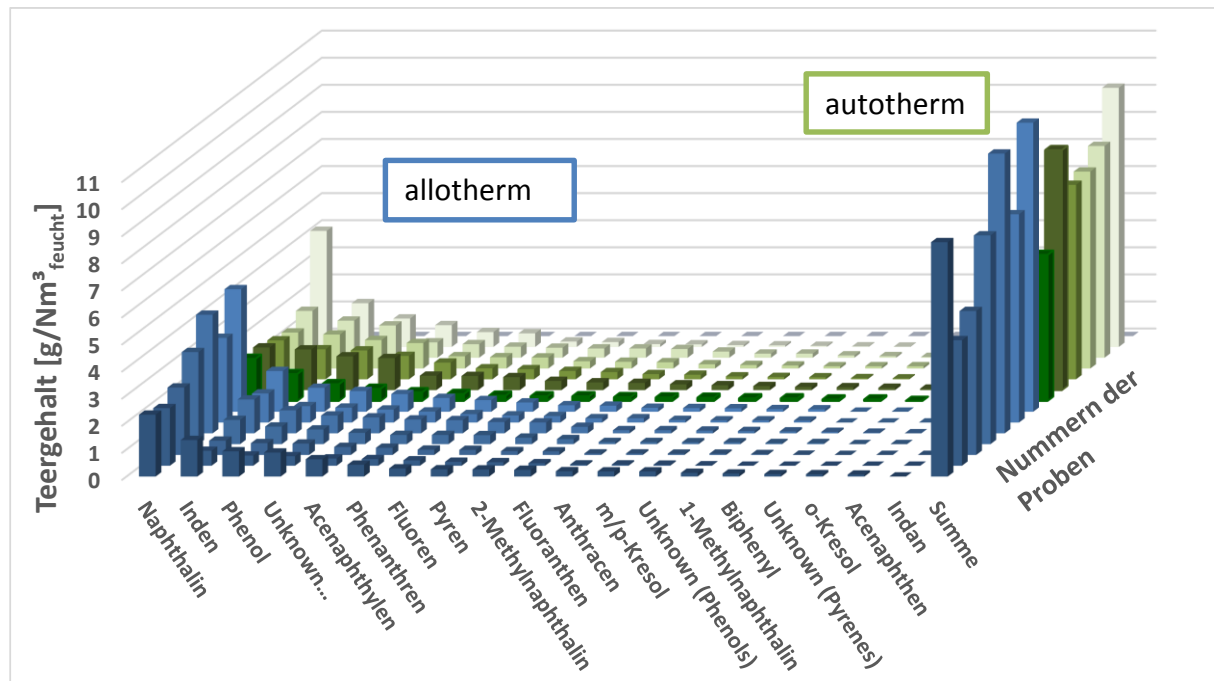


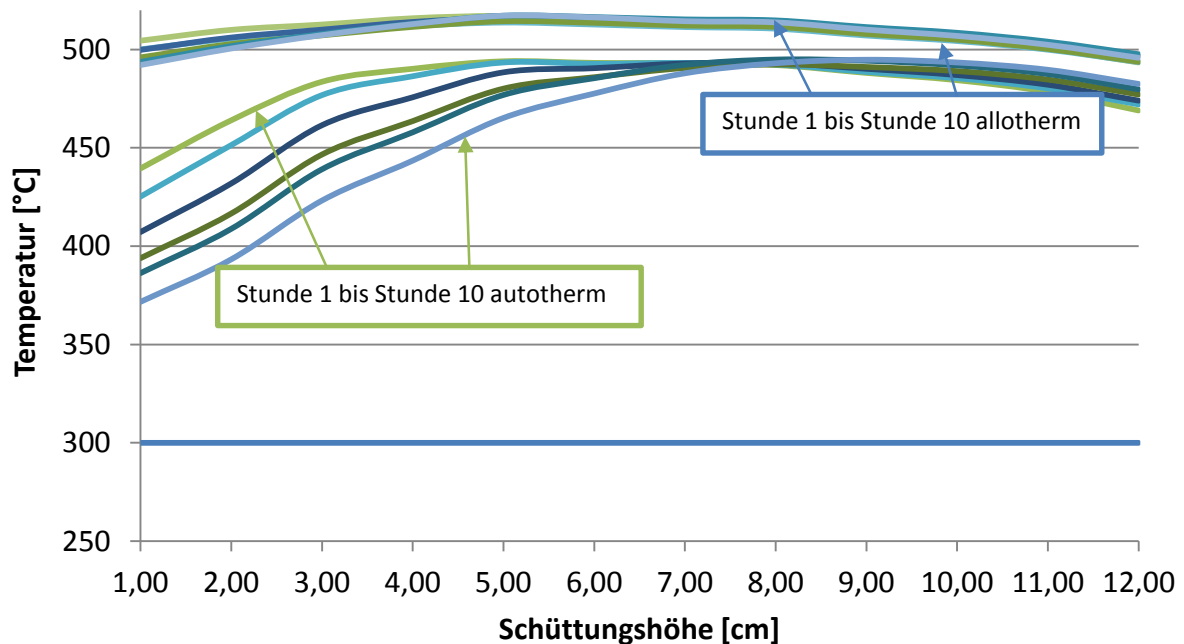
Abbildung 6-14: Vergleich der Teergehalte bei der allothermen und autothermen Vergasung im feuchten Synthesegas

### 6.2.6 Vorversuch zur Bestimmung des Katalysatorverhaltens bei der autothermen Vergasung

Erste Vorversuche zur Gasreinigung eines autothermen Synthesegases zeigten einen massiven Reaktivitätsverlust des Katalysators schon nach wenigen Betriebsstunden. Als anschauliches Beispiel dazu ist Abbildung 6-15 gegeben, welches exemplarisch den hohen Katalysatorverbrauch eines 10-stündigen Versuches darstellt. Dieses Verhalten konnte auch bei späteren Versuchen immer wieder beobachtet werden. Die Temperaturabnahme und der damit verbundene Flächenverlust beträgt das ca. 10-fache des Flächenverlusts bei einer Reformierung eines allotherm erzeugten Gases.

Durch die Stickstoffverdünnung und den niedrigeren Wasserstoffgehalt im Gas ergibt sich eine geringere adiabate Reaktionstemperatur im Vergleich zur Reinigung eines allotherm erzeugten Gases. Schon nach 10 Stunden ist die Temperatur im Einlaufbereich beim autothermen Versuch um ca. 100 °C eingebrochen. Der im Vergleich zum allothermen

Vergasergas langsamer verlaufende Temperaturanstieg im Einlaufbereich lässt vermuten, dass die Reaktionskinetik des autothermen Gases langsamer abläuft.



**Abbildung 6-15: Temperaturverlauf im Vergleich eines allothermen und autothermen Vergasergases**

Begleitet wird der hohe Aktivitätsverlust (Abbildung 6-15) von einem sehr schnell wachsenden Druckverlust im Reinigungsreaktor (Abbildung 6-16), hervorgerufen durch Kohlenstoffablagerungen in den Zwischenräumen der Schüttung. Im Vergleich dazu konnte dies bei der Gasreformierung im allothermen Referenzversuch selbst nach 180 Betriebsstunden nicht festgestellt werden. Aufgrund der Porosität der Schüttung ( $\epsilon = 0,6$ ) sowie der Partikelgeometrie des Katalysators ergeben sich entsprechende Zwischenräume zwischen den Katalysatorpartikeln. Schon eine geringe Menge an Ablagerungen kann einen großen Teil des Durchflusses blockieren. In weiterer Folge sammeln sich feinste Kohlenstoffablagerungen schwerkraftbedingt an der Unterseite des Reaktors und verstopfen dort zusätzlich den gitterförmigen Reaktorboden.

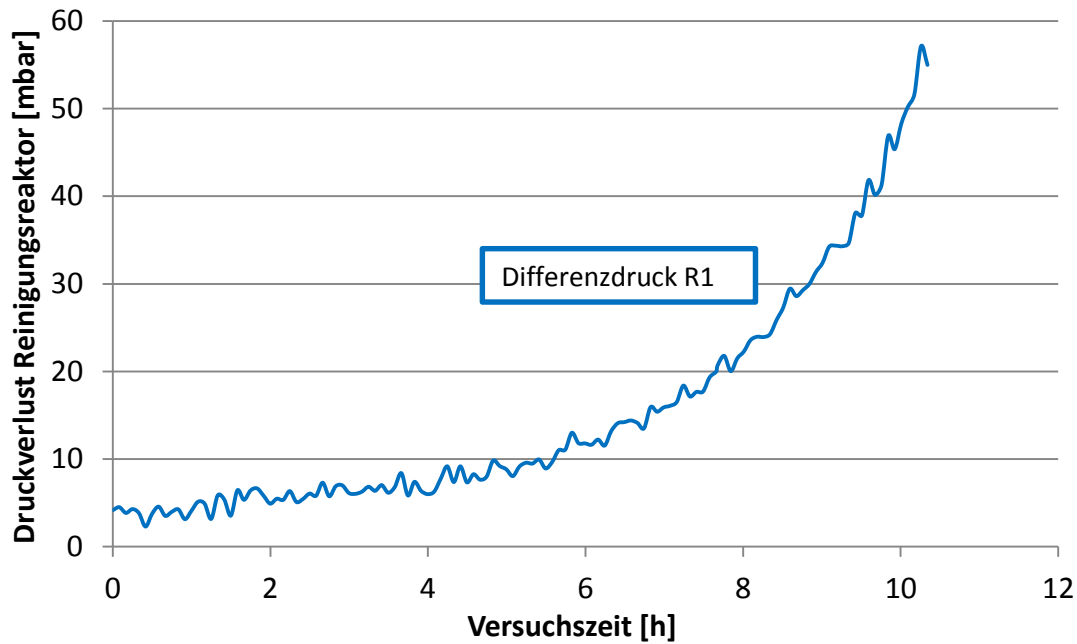


Abbildung 6-16: Druckverlust im Reinigungsreaktor

In welchem Zusammenhang die eklatant höhere Katalysatordeaktivierung und der Druckverlust durch die hohe Koksablagerung in der Schüttung stehen, konnte zunächst nicht geklärt werden. Der hohe Druckverlust ist jedoch ein Indiz dafür, dass Kohlenstoffbezogene Deaktivierung eine Rolle bei der Katalysatordeaktivierung einnimmt.

### 6.2.7 Maßnahmen zur Verlängerung der Versuchsdauer

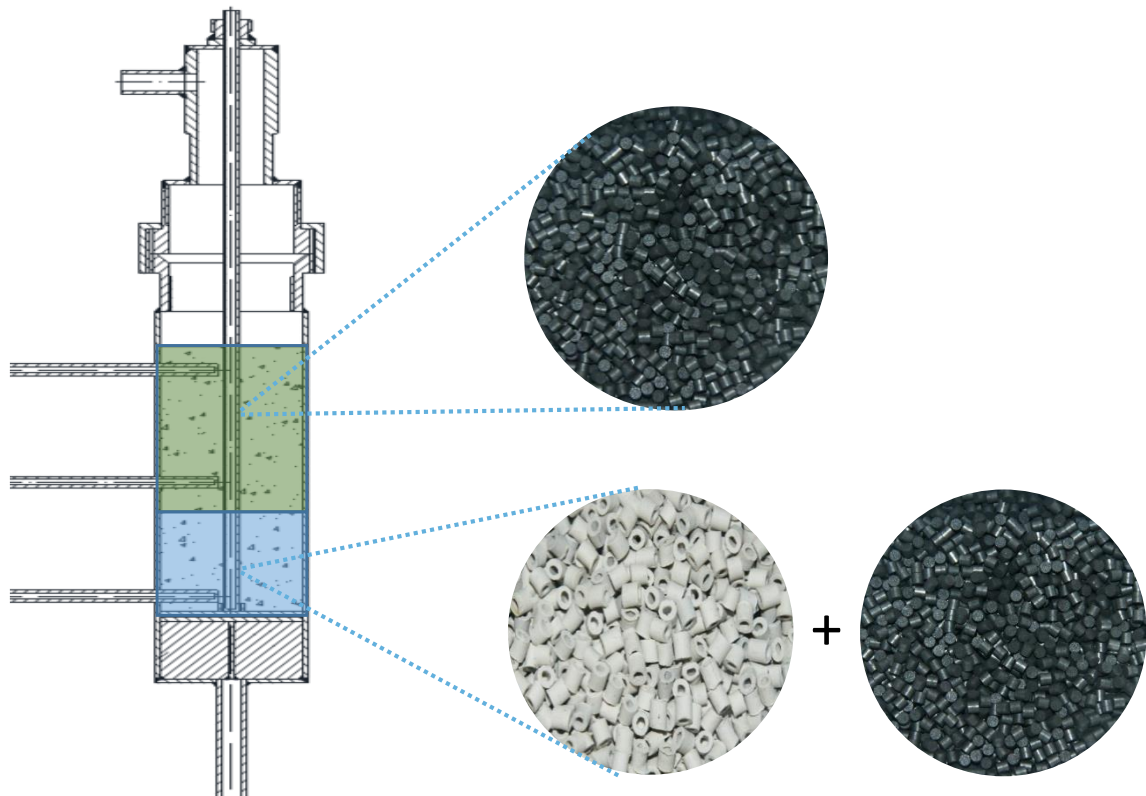
Die Betriebsparameter für diesen Vorversuch sind in Tabelle 6-6 angegeben:

Tabelle 6-6: Betriebsparameter des Vorversuchs mit Inertmaterialschtung

Temperatur $t_{\text{Reak}}$ [°C]	Brennstoffleistung $\dot{Q}_{\text{Br}}$ [kW]	Dampfmassen- strom [kg/h]	Luftzahl $\lambda$ [-]	$\dot{m}_{\text{N}_2}$ [kg/h]	Druck $p_{\text{reak}}$ [bar <sub>abs</sub> ]
820	1,5	0,1	0,3	0,03	1,35

Vor Beginn der Versuchsserien sollte ein Versuch gegen den rasant steigenden Druckverlust Abhilfe schaffen, bei dem im Gasreinigungsreaktor der verwendete Katalysator mit Inertmaterial verdünnt wurde (Abbildung 6-17). Es sollte damit erreicht werden, dass der

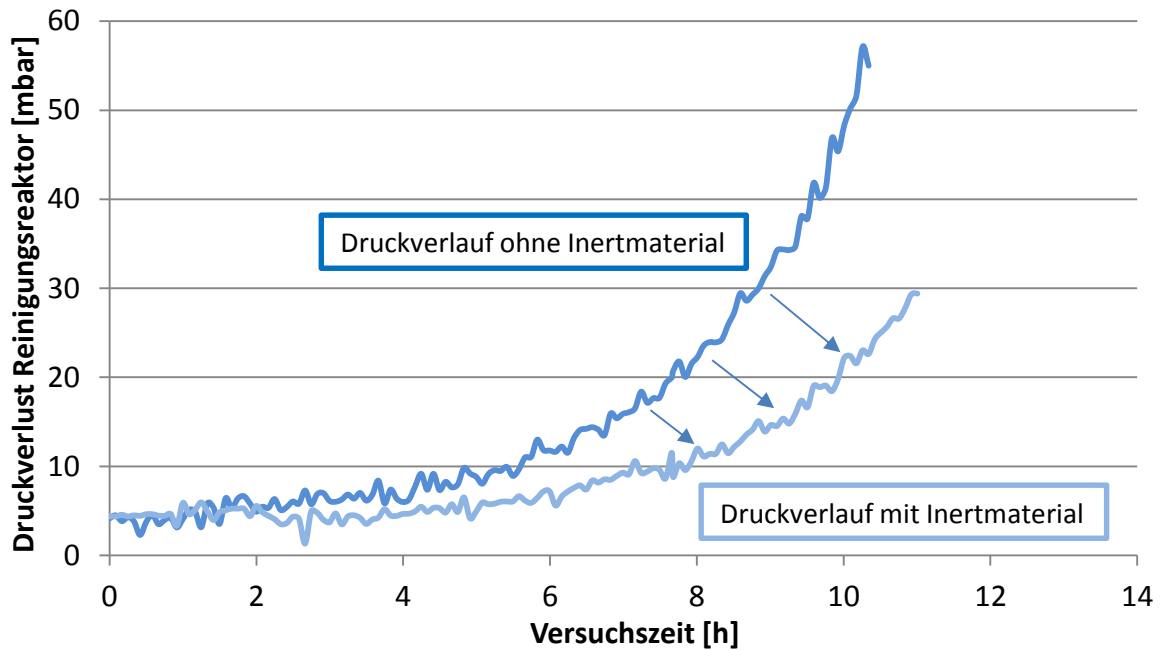
Versuch über einen längeren Zeitraum betrieben werden kann und somit das Verhalten über einen längeren Zeitraum zu beobachten wäre. Eine Verdünnung sollte zusätzlich den Effekt haben, dass die gesamten Reaktionen nach dem Eintritt in den Reaktor verzögert werden, und damit die Reformierungsreaktion weiter nach hinten geschleppt werden kann. Mit niedrigeren Temperaturen kann der Koks bildende Bereich lt. C-H-O-Diagramm sicherheitshalber noch weiter verlassen werden (vergl. Abbildung 4-15).



**Abbildung 6-17: Füllbereich der unterschiedlichen Materialien**

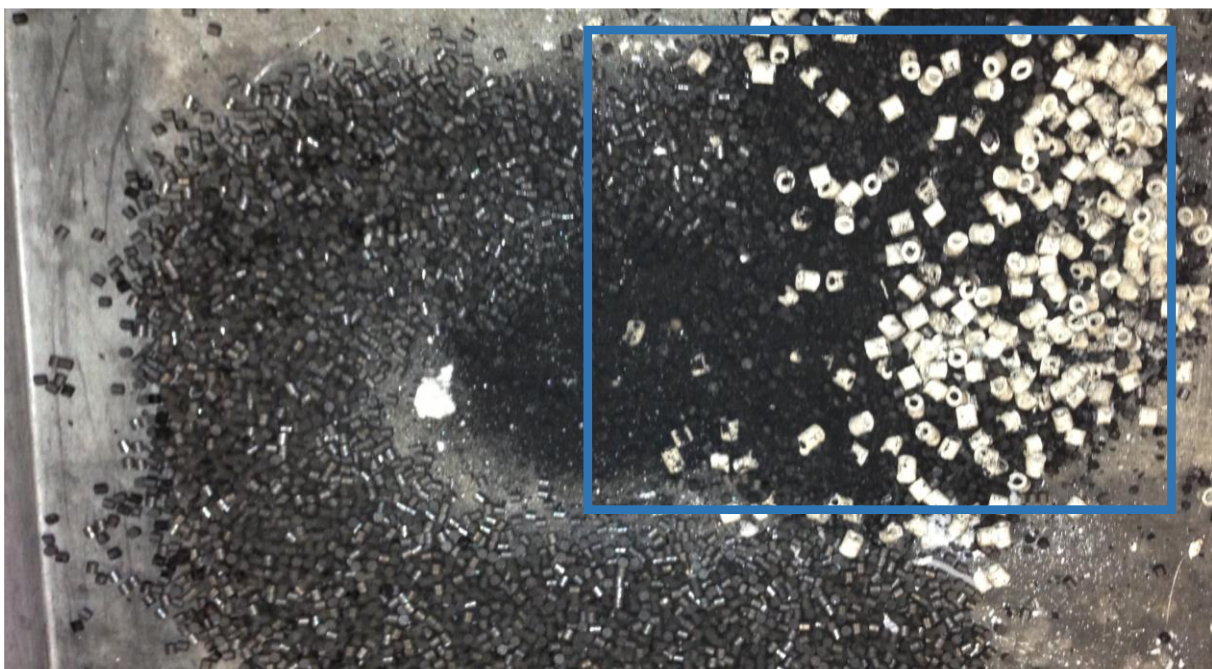
Der blaue Bereich in Abbildung 6-17 besteht aus einem Gemisch aus 50 ml Keramikfüllkörper und 40 ml (ca. 40 g) Katalysator. Der grüne Bereich ist mit 260 g unverdünntem Katalysator befüllt.

Die Versuchsauswertung zeigt, dass der durch Koksbildung hervorgerufene Reaktordruckverlust bei dieser Versuchsanordnung nicht in dem Ausmaß verringert werden kann, sodass sich dadurch eine merkliche Verlängerung der Versuchszeit ergibt. Der exponentiell steigende Druckverlust erreicht trotz einer Verdünnung sehr schnell einen Wert von 60 mbar, ab dem aus Sicherheitsgründen eine programmierte Abschaltung des AGR erfolgt.



**Abbildung 6-18: Druckverlust in Abhängigkeit der Versuchszeit**

Abbildung 6-18 zeigt jenen minimalen Zeitgewinn, der durch die Verdünnung erzielt werden kann. Diese Versuchsanordnung trägt somit nur in sehr geringem Ausmaß zu einer Verbesserung bei. Bei allen anderen Versuchen wurde daher auf eine Katalysatorverdünnung verzichtet. Optisch zeigt sich die massive Verkokung wie in Abbildung 6-19.



**Abbildung 6-19: Verkokung des verdünnten Katalysators im Bereich des Reaktoreintritts**

Aus Abbildung 6-20 kann die Temperaturverteilung im Reformierungsreaktor über die Versuchszeit entnommen werden. Der rapide Temperaturabfall und die großen Temperaturunterschiede im unteren Bereich des Reaktors ist die logische Konsequenz der Verdünnung im Eintrittsbereich. Die Deaktivierung in diesem Bereich ist durch die geringe Katalysatordichte sehr hoch.

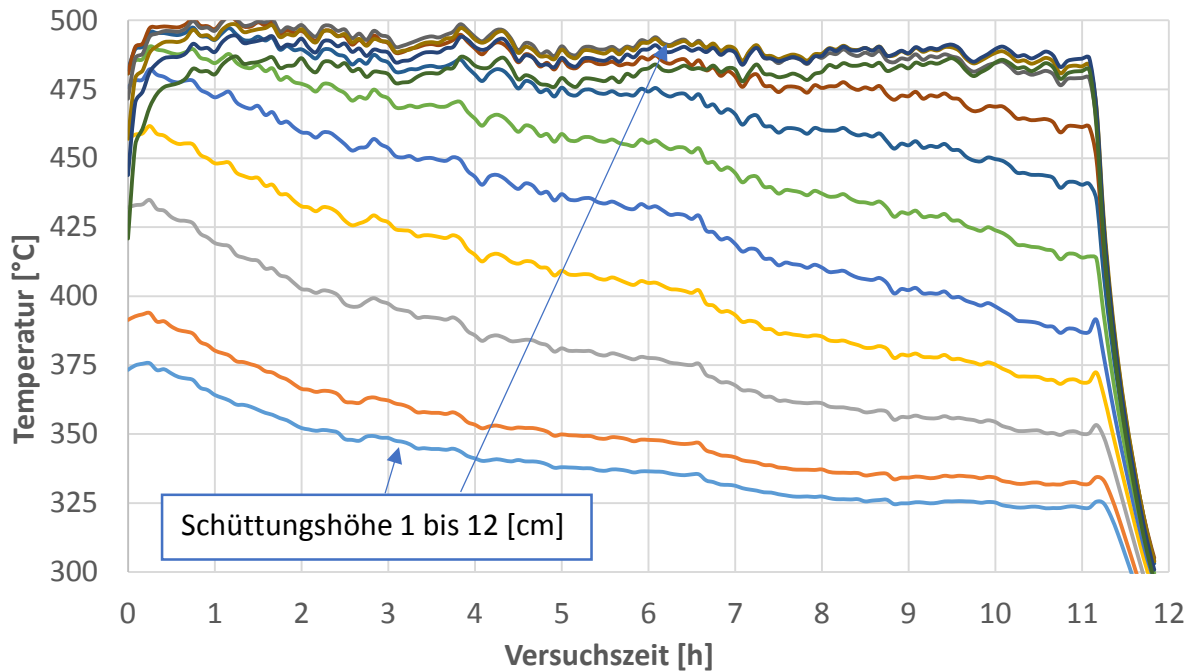


Abbildung 6-20: Reaktivitätsabnahme des Katalysators

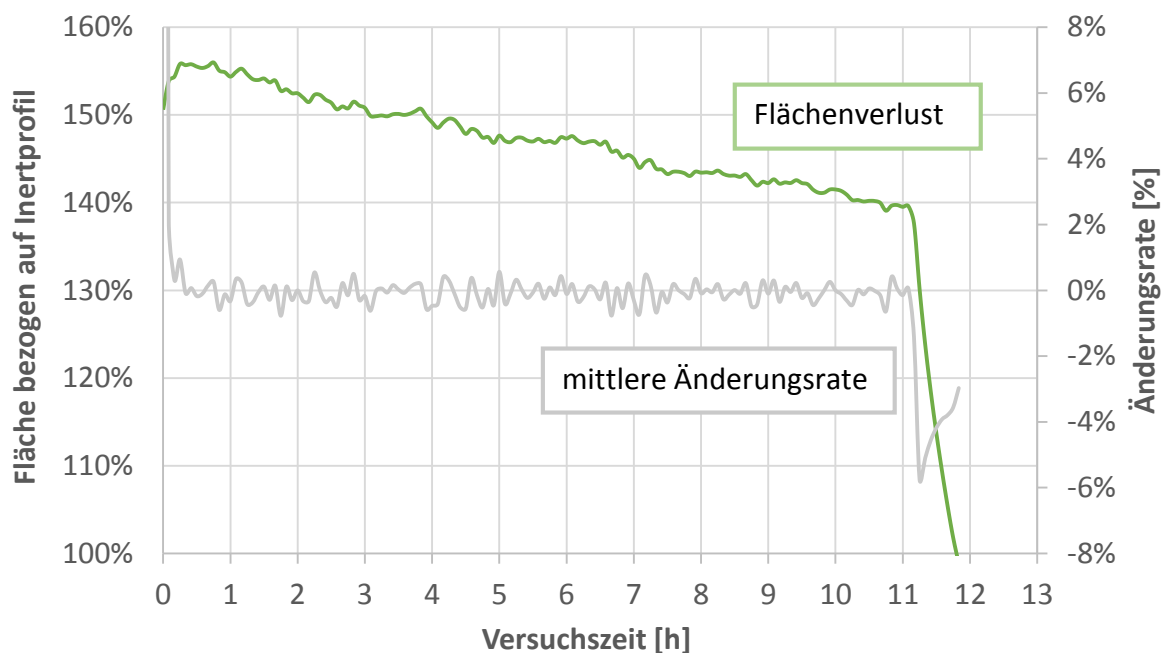


Abbildung 6-21: Prozentuelle Flächenabnahme zur Ermittlung des Katalysatorverbrauches

Die Berechnung des Katalysatorverbrauches erfolgt gleich wie bisher. Aus der mittleren Aktivitätsabnahme, dem Normvolumenstrom und der Katalysatormasse wird der Verbrauch bestimmt und mittels Heizwert des Gases in die Einheit g/kWh umgerechnet.

Der Flächenverlust wurde im Intervall zwischen Stunde 1 und Stunde 10 ermittelt.

Berechnung des Normvolumenstroms bei der autothermen Vergasung berechnet sich aus der Gaszusammensetzung und einer aus den Einzelbestandteilen bestimmten Gasdichte:

**Tabelle 6-7: Normdichten der Gaskomponenten [kg/Nm<sup>3</sup>] [60]**

N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1,25	1,98	1,25	0,72	0,09	0,803

Aus der in Tabelle 6-4 gegebenen Gaszusammensetzung und den in Tabelle 6-7 angegebenen Normdichten der jeweiligen Komponenten ergibt sich eine mittlere Gasdichte von:

$$\rho_{Vergasergas} = \sum n_i \cdot \rho_i \quad \text{6-12}$$

$$\rho_{Vergasergas} = 0,4548 \cdot 1,25 + 0,0897 \cdot 1,98 + 0,1641 \cdot 1,25 + 0,0351 \cdot 0,72 + 0,0412 \cdot 0,09 + 0,218 \cdot 0,803 = 1,1553 \left[ \frac{kg}{Nm^3} \right]$$

Der Massenstrom des produzierten Gases ist gemäß Massenerhaltung gleich dem ins System strömenden Massenstroms der Betriebsmittel.

**Tabelle 6-8: Betriebsmittelmassenstrom in den Vergaser [kg/h]**

$\dot{m}_{\text{Brennstoff}}$	$\dot{m}_{\text{Luft}}$	$\dot{m}_{\text{Dampf}}$	$\dot{m}_{\text{Stickstoff}}$	$\dot{m}_{\text{Summe}}$
0,29756	0,50472	0,1	0,03	0,933

Es ergibt sich somit ein Gasvolumenstrom von:

$$\text{Gasvolumenstrom} = \frac{\text{Massenstrom}}{\text{Dichte}} = \frac{0,933 \left[ \frac{kg}{h} \right]}{1,1533 \left[ \frac{kg}{Nm^3} \right]} = 0,8089 \frac{Nm^3}{h} \quad \text{6-13}$$



Der Katalysatorverbrauch wird, wie schon zuvor im Referenzversuch, mittels Gl. 6-6 ermittelt:

$$\frac{300g}{0,8089 \frac{Nm^3}{h} * 9h} * \frac{1,544 - 1,406}{1,544 - 1} = 10,45 \frac{g}{Nm^3} \quad 6-14$$

Mit dem aus Gl. 6-13 ermittelten Katalysatorverbrauch pro Nm<sup>3</sup> und dem ermittelten Heizwert des Gases von 1,05 kWh/Nm<sup>3</sup> errechnet sich der effektive Katalysatorverbrauch zu 9,95 g/kWh (allothermer Referenzversuch: 0,68 g/kWh). Da die Katalysatorkosten einen wesentlichen Anteil der Gaserzeugungskosten einnehmen, kann mit diesem Betrag in keinsten Weise Konkurrenzfähigkeit erreicht werden.

Die durchgeführten Vorversuche brachten im Wesentlichen drei Schwerpunkte zum Vorschein, an denen gearbeitet werden musste:

- Langzeitstabilität der Wirbelschicht
- Katalysatordeaktivierung durch organische Schwefelverbindungen (Katalysatorvergiftung)
- Katalysatordeaktivierung auf Grund von Verkokung (Fouling)

Der Problematik der zusätzlichen organischen Schwefelverbindungen und deren Beseitigung im autothermen Betrieb wurde im Zuge dieser Diplomarbeit keine Priorität zugeordnet. Die Katalysatordeaktivierung durch die organischen Schwefelverbindungen ist im Verhältnis zur Deaktivierung durch die Verkokung als relativ gering einzustufen. Im Übrigen bedürfte es weiterer umfassender Versuche, um dieses komplexe Gebiet zu beleuchten.

Im Zuge dieser Arbeit wurde der Focus auf eine Reduktion der Koksablagerungen gelegt, da diese neben der Deaktivierung die Dauer der Versuche stark einschränken. Nachdem ein zu geringer Wasseranteil im Produktgas als Ursache ausgeschlossen werden kann, wird vermutet, dass Koksablagerungen bei einem Zerfall von Olefinverbindungen entstehen [49]. Die nachfolgende Versuchsmatrix soll einen Überblick geben, nach welchem Muster an einer Verbesserung der Situation gearbeitet wurde.

### 6.3 Versuche zur Ermittlung der Einflussfaktoren auf die Olefin-Konzentration bei der autothermen Wirbelschichtvergasung

**Tabelle 6-9: Versuchsmatrix**

Versuch	Katalysator	Temperatur [°C]	Luftz. $\lambda$ [-]	$\dot{Q}_{Br}$ [kW]	Druck $p_{Reak}$ [bar <sub>abs</sub> ]	Anmerkung
Vorv.	G1-80	820	0,3	1,5	1,35	Inertmaterial
V1	G1-80	880	0,3	1,5	1,3	
V2 <sub>1</sub>	G1-80	820	0,3	1,5	1,5	Sand: 500 ml
V2 <sub>2</sub>	G1-80	810	0,3	1,5	1,2	Sand: 2000 ml
V3	G1-80	820	0,3-0,25	2	1,3	Sekundärluft
V4	G1-80	835	0,3	1,5	1,5	Vergasereinsatz
V5	HDS-Kat	820	0,3	1,5	1,3	

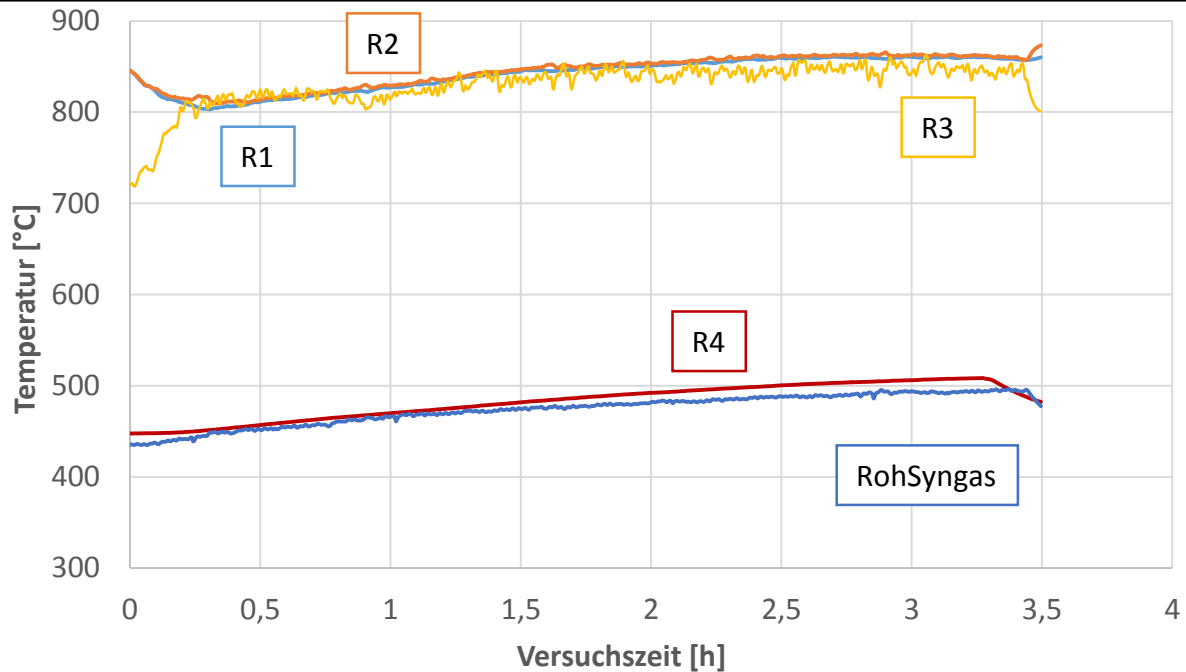
#### 6.3.1 Versuch mit Erhöhung der Reaktortemperaturen (V1)

Bisherige Erkenntnisse haben gezeigt, dass mit den bisher vorherrschenden Temperaturen im Freeboard eine bestimmte Konzentration an Olefinverbindungen vorliegt, die zu den Problemen führt. Da lt. Lv. [38] mit höheren Temperaturen eine Gleichgewichtsverschiebung, bzw. ein Aufbrechen der C-Doppelbindungen von Olefinen stattfindet, sollte in Versuchsreihe V1 eine Temperaturanhebung durch eine Leistungssteigerung des Reaktorofens erreicht werden.

Mit einer Anhebung der Ofenwendeltemperatur ist eine gleichmäßige Temperaturanhebung des Vergaserinnenbereichs genauso verbunden, wie ein Temperaturanstieg des gesamten Reaktormantels. Der etwas höhere Volumenstrom des Fluidisierungsmediums bei der autothermen Vergasung und die kürzere Verweilzeit aufgrund eines niedrigeren Vergaserdruckes führen dazu, dass der Temperaturanstieg im Freeboard-Bereich keinen erkennbaren Einfluss auf die Olefinkonzentration ausübt. Um einen möglichst großen Effekt messen zu können, wurde die Temperatur des Reaktorofens auf 880 °C erhöht.

**Tabelle 6-10: Vergaserparameter im Versuch 1**

Temperatur $t_{\text{Reak}} [^{\circ}\text{C}]$	Brennstoffleistung $\dot{Q}_{\text{Br}} [\text{kW}]$	Dampfmassen- strom [kg/h]	Luftzahl $\lambda$ [-]	$\dot{m}_{\text{N}_2}$ [kg/h]	Druck $p_{\text{Reak}} [\text{bar}_{\text{abs}}]$
880	1,5	0,10	0,3	0,03	1,3



**Abbildung 6-22: Temperaturverlauf des Vergasers bei Erhöhung der Ofentemperatur**

Ein Vergleich der Olefinkonzentration vor und nach der Temperaturerhöhung zeigte allerdings keine Unterschiede in den Messergebnissen. In beiden Fällen wurde ein Wert von 1,75 Vol.-% im Gas gemessen. Dieser und alle weiteren Olefinmessungen beziehen sich auf das trockene Gas. Es wurde ermittelt, dass trotz unterschiedlicher Wassergehalte zwischen allotherm und autotherm erzeugten Gas, ein Maximalwert von 1 Vol.-% nicht überschritten werden darf, um Koksablagerungen zu verhindern.

Eine weitere Erhöhung auf Temperaturen über 880 °C ist nicht mehr möglich, da sonst die maximal zulässige Temperatur für die Dichtung im Reaktorflansch überschritten werden würde. Ab einer Temperatur von 550 °C beginnt der verwendete Werkstoff zu glühen. An der oberen Seite des Flansches wurden bereits Temperaturen von über 750 °C gemessen (vergl. Abbildung 5-2).

### 6.3.2 Einfluss der Sandmenge auf die Freeboardtemperatur (V2)

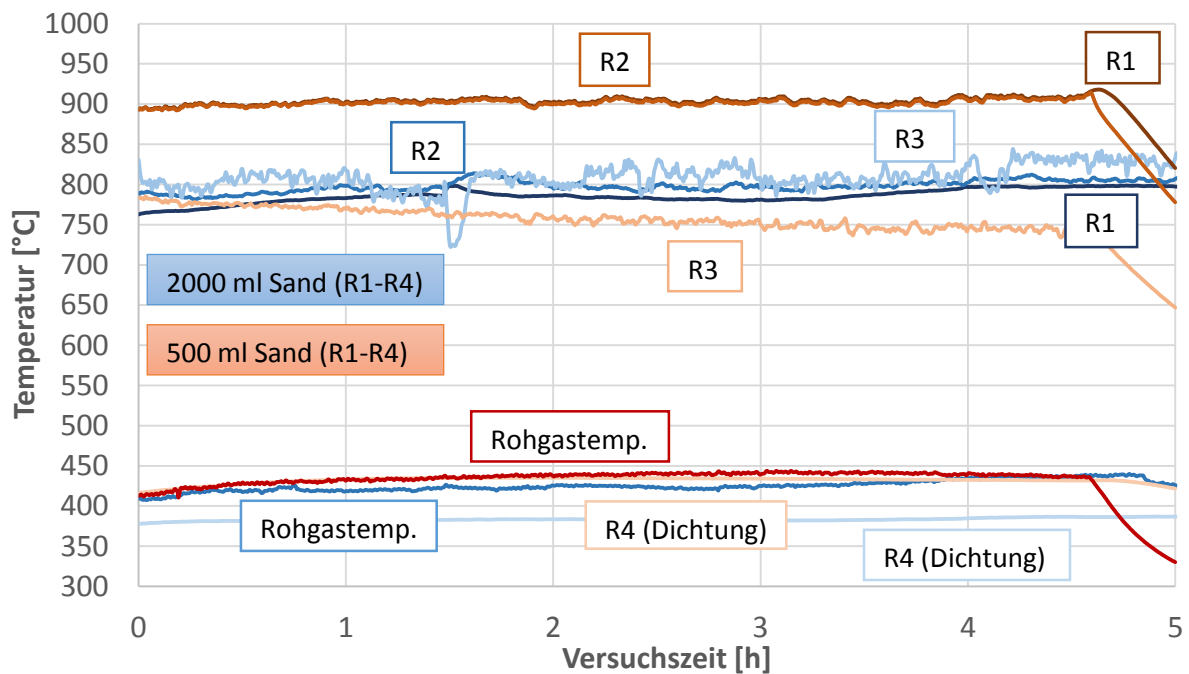
Dass die Menge des Bettmaterials (Olivin) einen Einfluss auf die Wirbelschichttemperaturen hat, wurde durch Versuche mit verschiedenen Sandmengen überprüft und in Abbildung 6-23 und Abbildung 6-24 dargestellt. Die Betriebsparameter für diese Versuchsreihe 2 sind in Tabelle 6-11 und Tabelle 6-12 angegeben.

**Tabelle 6-11: Betriebskonfiguration bei 2000 ml Olivinsand**

Temperatur $t_{\text{Reak}} [^{\circ}\text{C}]$	Brennstoffleistung $\dot{Q}_{\text{Br}} [\text{kW}]$	Dampfmassenstrom [kg/h]	Luftzahl $\lambda$ [-]	$\dot{m}_{\text{N}_2}$ [kg/h]	Druck $p_{\text{reak}} [\text{bar}_{\text{abs}}]$
820	1,5	0,1	0,3	0,03	1,5

**Tabelle 6-12: Betriebskonfiguration bei 500 ml Olivinsand**

Temperatur $t_{\text{Reak}} [^{\circ}\text{C}]$	Brennstoffleistung $\dot{Q}_{\text{Br}} [\text{kW}]$	Dampfmassenstrom [kg/h]	Luftzahl $\lambda$ [-]	$\dot{m}_{\text{N}_2}$ [kg/h]	Druck $p_{\text{reak}} [\text{bar}_{\text{abs}}]$
810	1,5	0,2	0,3	0,03	1,2

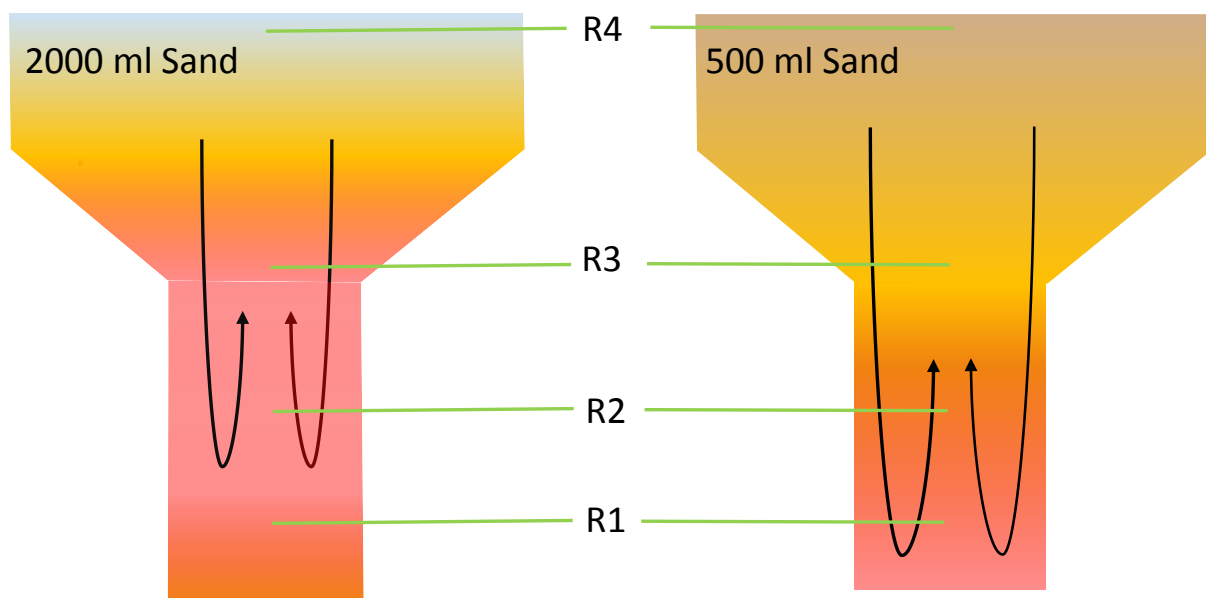


**Abbildung 6-23: Temperaturverlauf in der Wirbelschicht bei unterschiedlichen Sandmengen**

Die Temperaturen der Wirbelschicht bei einer Sandmenge von 500 ml als Bettmaterial heben sich deutlich von jenen bei einer Sandmenge von 2000 ml ab (Abbildung 6-23), obwohl sich

die Betriebsparameter nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Zu beachten ist, dass der eingestellte Dampfmassenstrom bei 2000 ml zwar das Doppelte des Versuchs mit 500 ml beträgt. Da dieser aber erst nach dem Vergaser beigemischt wird, kann er in keiner Weise Einfluss auf die Wirbelschichteigenschaften haben. Bei der Konfiguration mit weniger Bettmaterial herrschen insofern gute Bedingungen, weil dadurch eine optimale Durchmischung erzielt werden kann, was daran erkennbar ist, dass der Koks aus der Wirbelschicht bis an den Reaktorboden gelangt (Bereich R1 u. R2) und dort mit dem Fluidisierungsmedium (Luft) oxidieren kann. Es treten besonders heiße Stellen im Eintrittsbereich des Fluidisierungsmediums auf. Bei der Konfiguration mit 2000 ml Bettmaterial kann keine gleichmäßige Durchmischung erreicht werden. Der Koks kann dadurch nicht mehr bis zur Unterseite der Wirbelschicht eindringen. Die Oxidation des Kokes verläuft größtenteils im Bereich von R2 und R3. Obwohl die Verbrennungsreaktionen weiter oben stattfinden, kann keine Erhöhung der Temperaturen im Bereich des Freeboards erreicht werden. Die Rohgasaustrittstemperatur R4 ist sogar minimal geringer als im Versuch mit 500 ml Sand.

Die Messungen der Olefinkonzentration in dieser Versuchsreihe ergaben, wie aufgrund der gleichen Temperaturen im Freeboard zu erwarten war, Werte im Bereich von 1,75 Vol.-%.



**Abbildung 6-24:** Schematisch dargestellte Temperaturverteilung und Eindringtiefe des Kokes bei unterschiedlichen Sandmengen im Vergaser

### 6.3.3 Einfluss der Sekundärluftzufuhr auf die Gasqualität (V3)

Mit Versuchsreihe 3 wurden die Auswirkungen einer Luftstufung im Brennraum untersucht. Es sollte ermittelt werden, inwieweit die Temperatur im Freeboard durch eine lokale Feuerung am Austrittsbereich der Zuführungslanze erhöht werden kann.

Um den Gasheizwert nicht noch weiter herabzusetzen, wurde die Gesamtluftmenge (Fluidisierungsluft + Sekundärluft) in etwa gleich gehalten. Der Reaktordruck betrug 1,8 bar<sub>abs</sub>. Die wichtigsten Betriebseinstellungen sind in Abbildung 6-25 angegeben.

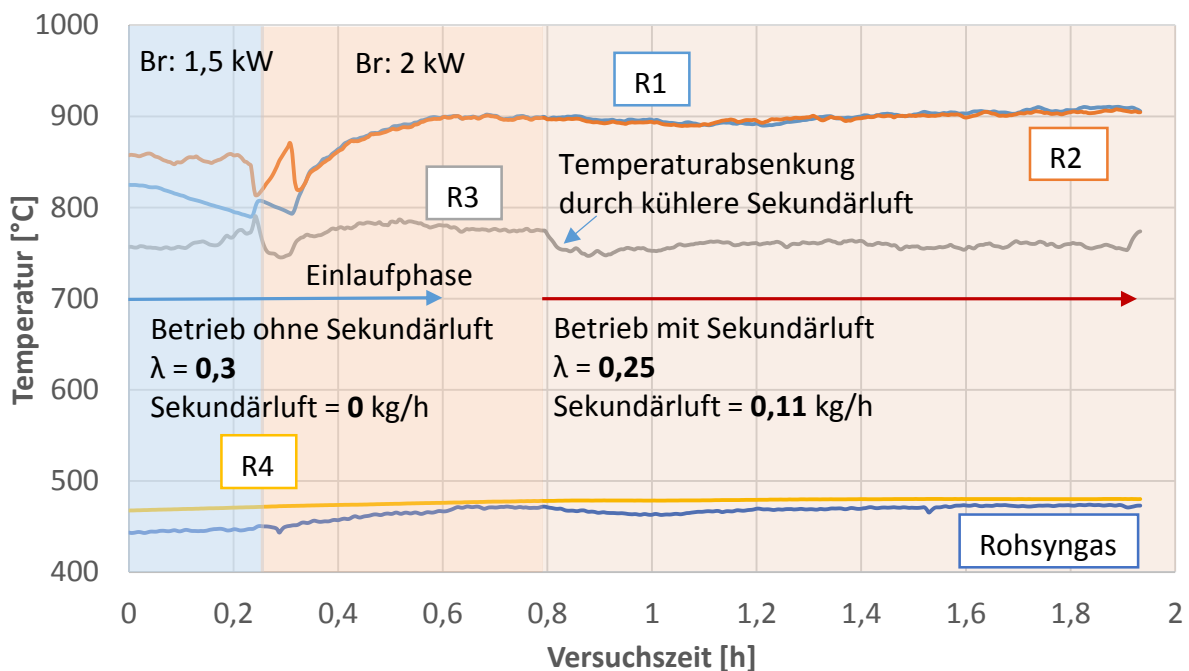
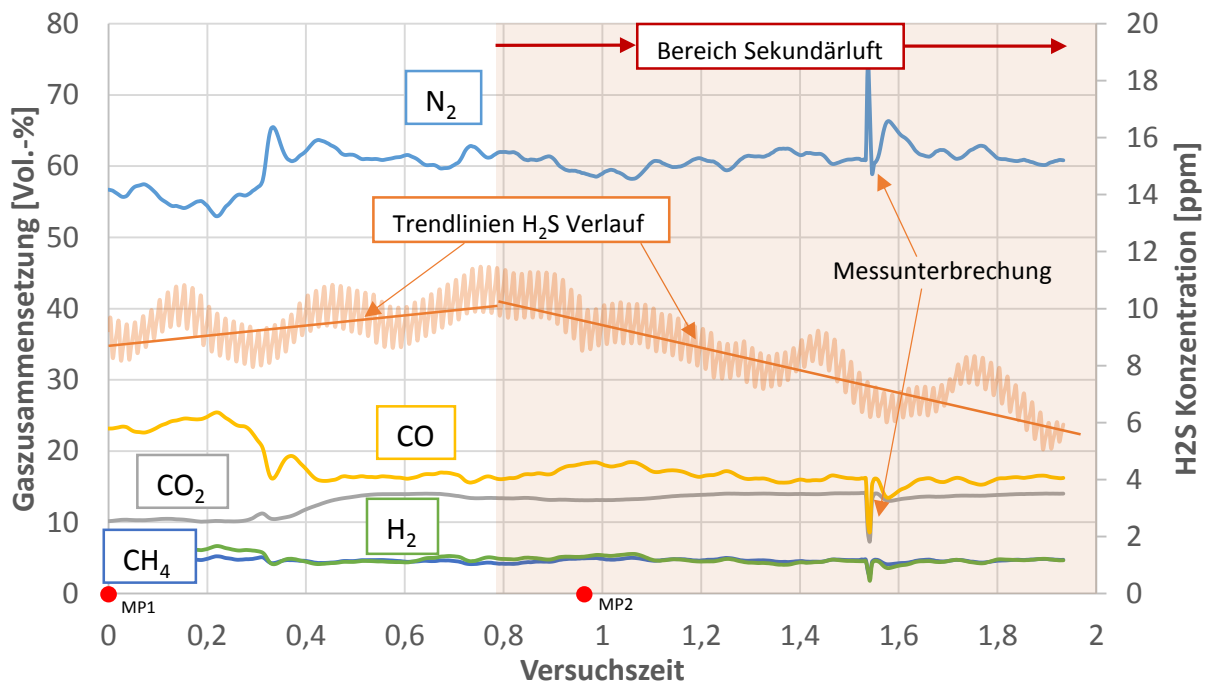


Abbildung 6-25: Einfluss der Sekundärlufteindüsung auf den Temperaturverlauf

Auf eine Vorwärmung der Sekundärluft wurde aufgrund des dafür notwendigen Aufwandes der Umbauarbeiten verzichtet.

Wie in Abbildung 6-25 ersichtlich, bewirkt die bestehende Temperaturdifferenz zwischen Sekundärluft und Freeboard (R3) eine Abkühlung der Temperatur im Bereich R3 oberhalb der Wirbelschicht um 20 °C. Trotz der stattfindenden Verbrennung in diesem Bereich kann eine Abkühlung nicht verhindert werden. Der Temperaturanstieg der Rohsyngastemperatur zu Beginn ist auf die Erhöhung der Brennstoffleistung zurückzuführen, da sich mit der eingebrachten Brennstoffmenge auch die zugeführte Luftmenge erhöht. Ein größerer Gasmassenstrom aus dem Vergaser bewirkt, dass auch eine größere Wärmemenge aus dem Vergaser transportiert wird, wodurch die Rohsyngastemperatur steigt.



**Abbildung 6-26: Gaszusammensetzung des Vergasergases mit und ohne Sekundärluftzufuhr**

Durch die zusätzliche Verbrennungsreaktion konnte keine nennenswerte Zunahme der CO<sub>2</sub> Konzentration festgestellt werden. Die augenscheinlichste Veränderung ab dem Zeitpunkt der Luftzufuhr war die signifikante Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration. Da die Schwefelbilanz ausgeglichen sein muss, kann davon ausgegangen werden, dass sich zusätzliche organische Schwefelverbindungen, wie Carbonylsulfit (COS) und Thiole, gebildet haben. Biollaz [59] gibt noch weitere dieser Gruppe an.

Im Zuge dieser Versuchsreihe wurde keine katalytische Gasreinigung durchgeführt. Es soll trotzdem die Vermutung aufgestellt werden, dass unter diesen Bedingungen die eben genannten Schwefelverbindungen zu einer noch höheren Katalysatordeaktivierung führen würden, da im Schwefeladsorber in erster Linie nur Schwefelwasserstoff adsorbiert wird.

Die Olefinkonzentration im Synthesegas konnte im Zuge dieser Versuchsanordnung nicht unter den angepeilten Höchstwert von 1 Vol.-% gesenkt werden. Der geringfügig kleinere Wert nach Messung 2 kann auf die im Freeboard stattfindende Nachverbrennung zurückgeführt werden, bei der die im Gas vorkommenden Permanentgase oxidiert werden. Darunter anteilmäßig auch Olefine.

Messzeitpunkt 1 (MP1): **1,75 Vol.-%**

Messzeitpunkt 2 (MP2): **1,5 Vol.-%**

Eine Temperaturerhöhung in der Wirbelschicht konnte trotz weiterer Versuche durch Variation der Betriebsparameter nicht erreicht werden. Eine weitere Erhöhung der

Sekundärluftzufuhr bei gleichzeitig sinkender Luftzahl ( $\lambda < 0,25$ ) hat den Effekt, dass zwar die Temperatur im Freeboard noch etwas gesteigert werden kann, die Temperatur in der Wirbelschicht aber soweit absinkt, dass die endothermen Vergasungsreaktionen nicht vollständig stattfinden können und dadurch der Koksumsatz nicht mehr zur Gänze gewährleistet ist (vergl. Kap. 4.4.1).

Ein zu geringer Luftmassenstrom führt außerdem dazu, dass sich die Parameter nicht mehr im Auslegungsbereich der Wirbelschicht befinden, und damit eine ordnungsgemäße Fluidisierung nicht mehr möglich ist.

Um weitere Erkenntnisse bezüglich Sekundärluftzuführung zu erlangen müsste eine Einrichtung zur Luftvorwärmung installiert werden. Dies wurde jedoch im weiteren Verlauf der Diplomarbeit, wie schon erwähnt, aufgrund des dafür notwendigen Aufwandes nicht weiter verfolgt.

### 6.3.4 Einfluss eines Vergasereinsatzes auf die Gaszusammensetzung (V4)

Versuchsserie 4 wurde mit dem in Kap. 4 beschriebenen Vergasereinsatz durchgeführt. Es sollte ermittelt werden, inwieweit sich die Temperaturen im Freeboard durch eine höhere Strömungsgeschwindigkeit und ein kleineres Freeboard erhöhen lassen, um dadurch die Umsetzung der Olefine zu steigern. Die Wirbelschicht wurde mit folgenden Parametern betrieben:

**Tabelle 6-13: Betriebsparameter für Versuche mit Vergasereinsatz**

Temperatur $t_{\text{Reak}} [^{\circ}\text{C}]$	Brennstoffleistung $\dot{Q}_{\text{Br}} [\text{kW}]$	Dampfmassen- strom [kg/h]	Luftzahl $\lambda$ [-]	$\dot{m}_{\text{N}_2}$ [kg/h]	Druck $p_{\text{Reak}} [\text{bar}_{\text{abs}}]$
835	1,5	0,15	0,3	0,03	1,5

Anhand von Erkenntnissen aus Vorversuchen wurde die Sandmenge für die Wirbelschicht auf 500 ml gewählt. Abbildung 6-27 zeigt den Temperaturverlauf eines Versuches mit dem Reaktoreinsatz.



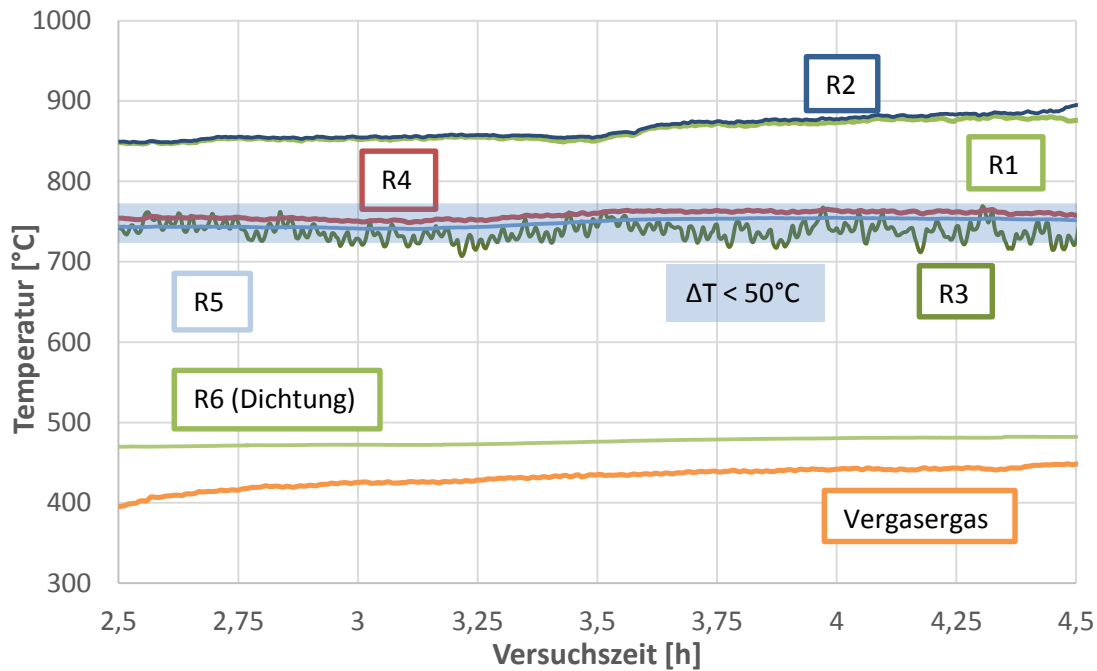


Abbildung 6-27: Temperaturverlauf der Wirbelschicht bei der Vergasung mit Reaktoreinsatz

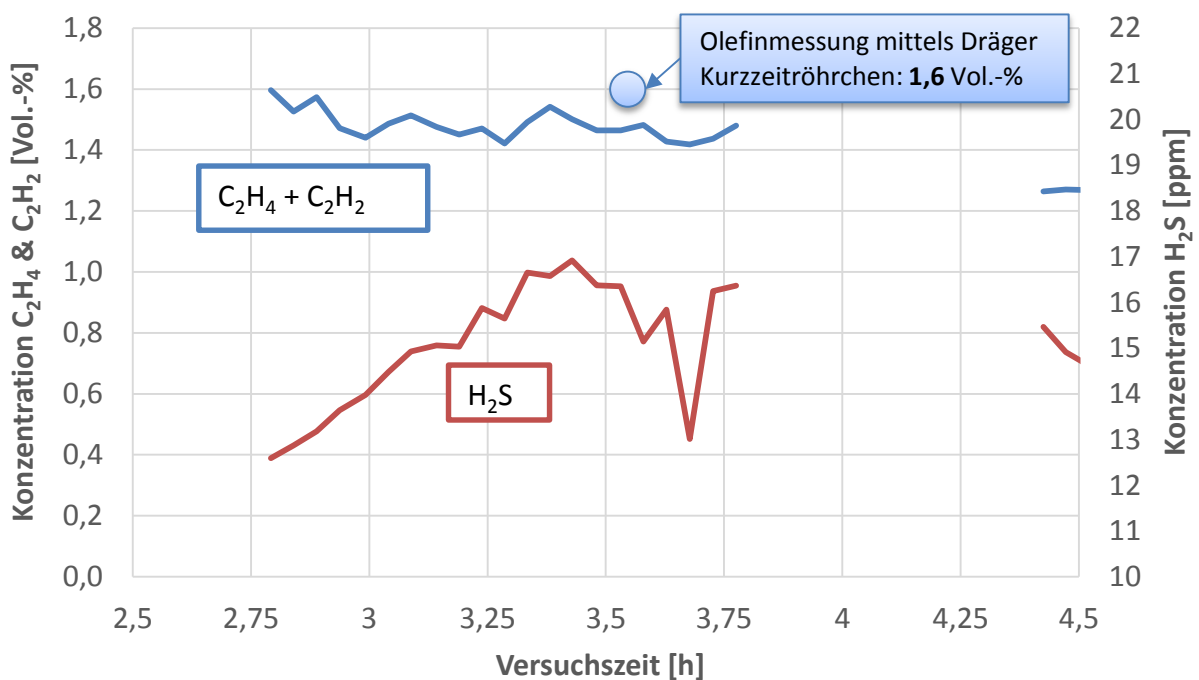


Abbildung 6-28: Verlauf der Olefinkonzentration (Messung durch Micro-GC)

Aus Abbildung 6-27 ist zu erkennen, dass die Temperaturdifferenz zwischen Wirbelschicht und Freeboard mit dem Vergasereinsatz gegenüber Versuchen ohne Einsatz auf unter  $50^\circ\text{C}$  gesenkt werden konnte. Zusätzlich konnte das gesamte Temperaturniveau oberhalb der Wirbelschicht etwas gehoben werden. Ein schwankender Verlauf einer

Temperaturaufzeichnung (hier R3) ist i.d.R. darauf zurückzuführen, dass dieser Punkt an der Oberkante der Wirbelschicht liegt und es durch natürliche Unregelmäßigkeiten der Wirbelschicht zu Temperaturschwankungen kommt.

Während dieses Versuches war es einmalig möglich, mittels eines Micro-GCs den Verlauf von Ethen ( $C_2H_4$ ) und Ethin ( $C_2H_2$ ) als Summenkonzentration zu bestimmen. In Abbildung 6-28 ist der Verlauf der Olefine während einer einstündigen Messung abgebildet. Durch diesen Referenzwert konnte auch die Genauigkeit der bisher verwendeten Dräger Kurzzeitröhrchen überprüft werden. Der Vergleich brachte eine sehr gute Übereinstimmung.

Der eigentliche Zweck, die Gesamtmenge der Olefine zu senken, konnte auch mit einer Verkleinerung des Freeboards nicht erreicht werden, da der Temperaturanstieg nicht wie erhofft erreicht wurde. Der Verlauf der Katalysatordeaktivierung zeigte ein ähnliches Verhalten wie schon bei Versuchen zuvor.

### **6.3.5 Versuche zur katalytischen Reduktion von Olefinverbindungen (V5)**

Die Ergebnisse sämtlicher durchgeführter Versuche haben gezeigt, dass eine Verringerung der Olefinverbindungen noch am Ort ihrer Entstehung (in situ) mit den technischen Möglichkeiten des Versuchsreaktors nicht möglich ist. Daher wurde versucht, sich die in Kapitel 3.2.2 erwähnten Eigenschaften von Cobalt-Molybdän-Katalysatoren zu Nutze zu machen. Der eingesetzte Katalysator sollte bewirken, dass die C-Doppel- und Dreifachbindungen der im Gas enthaltenen Alkene und Alkine aufgebrochen werden und die freien Stellen hydriert werden. Dazu wurde der Nickelkatalysator im Reformierungsreaktor durch den HDS-Katalysator ausgetauscht.

Sämtliche Olefinmessungen (keine Messung unter 1,5 Vol.-%) haben ergeben, dass es nach dem Durchströmen der HDS-Stufe weder zu einer Verminderung von Ethen und Ethin gekommen ist, noch haben sich signifikante Auswirkungen auf den  $H_2$ -Gehalt im Gas gezeigt.

## **6.4 Einfluss von $\lambda$ bzw. des Restkokes auf die Entstehung von Olefinen**

Die bisher durchgeführten Versuche haben ergeben, dass eine Temperaturerhöhung der Wirbelschicht nicht in der Weise möglich ist, dass dadurch, wie nach Lv. [38] beschrieben, eine

Verringerung von Olefinen und dadurch eine Verbesserung des Katalysatorverbrauches erreichbar wäre. Retrospektiv konnte allerdings festgestellt werden, dass Olefinmessungen in der Anfangsphase von Versuchsserien teilweise einen viel geringeren Messwert aufwiesen, als nach mehreren Stunden Betrieb. Aufgrund der Tatsache, dass auch im allothermen Vergasungsbetrieb die Olefinkonzentration deutlich unter einem Prozent liegt, wurden die genaueren Umstände der Entstehung untersucht:

### 6.4.1 Versuchsüberprüfung durch stufenweises Umschalten

Während dieses Versuches sollte in nachvollziehbarer Weise überprüft werden, ob und welchen Einfluss das Luftverhältnis und die Dampfmenge auf die Olefinkonzentration haben. Dafür wurde der Versuch aus dem allothermen Betrieb heraus schrittweise in den autothermen Betrieb überführt. Wie erwartet, liegt die Olefinkonzentration im allothermen Betrieb deutlich unter 1 Vol.-%. Dieser Wert spiegelt die durchschnittlich zu erwartende Menge bei der allothermen Vergasung wieder.

Damit der Fluidisierungsvolumenstrom in etwa konstant bleibt, wurde schrittweise die Luftzahl  $\lambda$  von 0 (allotherm) zum Zeitpunkt 0 bis 0,3 (autotherm) erhöht und parallel dazu der Dampfmassenstrom von 0,34 (allotherm) auf 0,1 gesenkt (Abbildung 6-29). Der Reaktordruck wurde mit 1 bar<sub>ü</sub> gewählt und die Brennstoffleistung konstant auf 1,5 kW<sub>FWL</sub> festgelegt. Der Massenstrom der Luft ist eine Funktion des gewählten Luftverhältnisses  $\lambda$ .

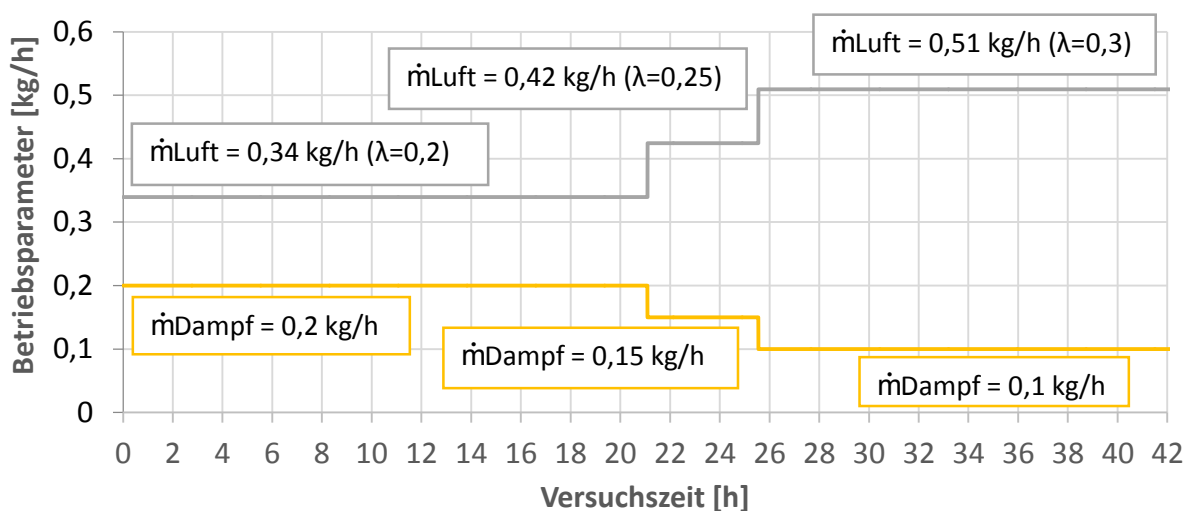
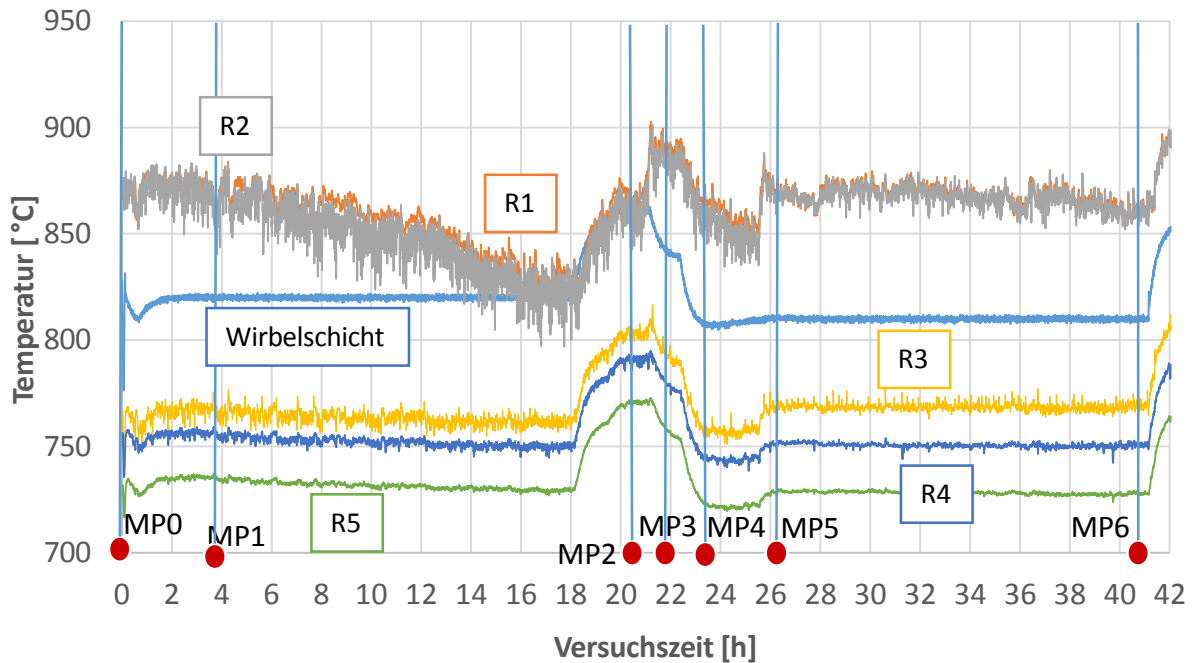
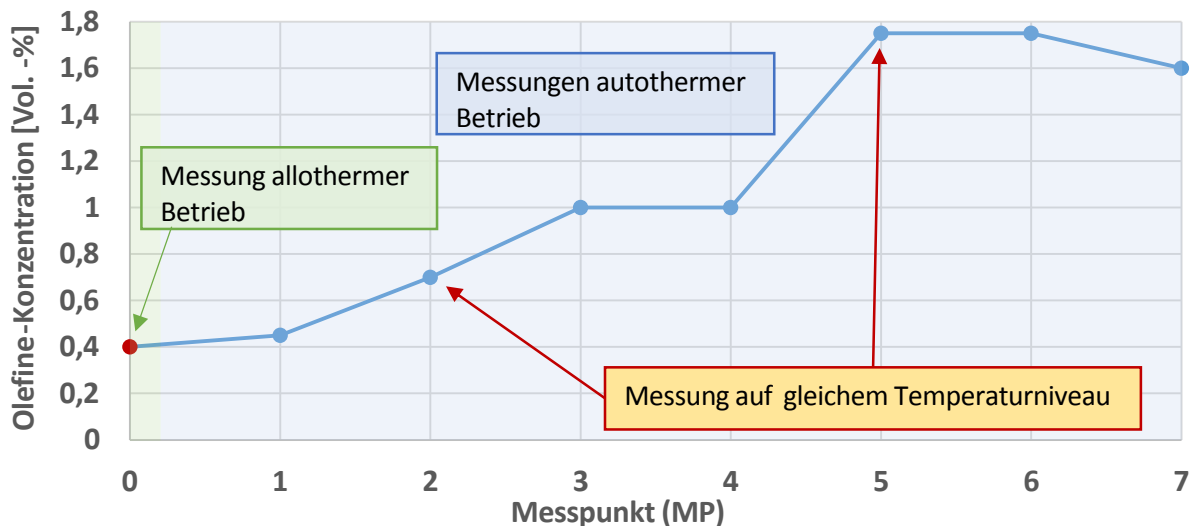


Abbildung 6-29: Betriebsparameter beim Schrittweisen Umschalten



**Abbildung 6-30: Temperaturverläufe der Wirbelschicht und Zeitpunkte der Messungen**

Nach einer Einschwingphase der Wirbelschicht wurden Olefinmessungen durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass sich die Wirbelschicht bzw. das Restkoks Bett auf die veränderten Bedingungen eingestellt hat. Laut Kienberger [19] beträgt die Aufbauzeit des entsprechenden Koks Bettes im allothermen Betrieb in etwa 100 Minuten.



**Abbildung 6-31: Olefinkonzentrationen der einzelnen Messpunkte (aus Abb. 6-30)**

Die Auswertung der Messungen zeigte auch bei diesem Versuch noch einmal, dass die Wirbelschichttemperaturen keinen erkennbaren Einfluss auf die Olefinkonzentration haben.

Die Wirbelschicht dieser Versuchsserie weist, wie in Abbildung 6-30 ersichtlich, keine optimale Stabilität auf. Sie durchläuft eine Temperaturschwankung um die 40 °C und spielt sich auch innerhalb des gleichen Betriebspunktes ab.

Die Zeitverzögerung, bedingt durch den Gasweg vom Reaktor bis zur Probenentnahmestelle, wurde in Abbildung 6-30 bereits berücksichtigt. Die Messungen aus MP0 und MP1 wurden im autothermen bzw. im allothermen Betrieb aufgenommen. Es kann zwischen diesen ersten Messpunkten aufgrund der geringen Differenz keine eindeutige Aussage getroffen werden, da die Werte innerhalb der Messtoleranz liegen. Ab diesem Zeitpunkt kann jedoch festgestellt werden, dass mit sinkender Wirbelschichttemperaturen eine steigende Olefinkonzentration auftritt, was an sich auch zu erwarten ist. Die nachfolgenden Messungen belegen jedoch auch, dass nicht nur eine reine Temperaturabhängigkeit vorliegen kann, sondern ein oder mehrere andere Parameter die Olefinbildung begünstigen. Ein Vergleich von MP2 und MP5 zeigt nämlich, dass trotz annähernd identischer Wirbelschichttemperaturen unterschiedliche Olefinkonzentrationen auftreten. Damit kam zusätzlich der Parameter „Zeit“ ins Spiel, den es in weiteren Versuchen zu untersuchen galt.

Aus diesem und den bisherigen Versuchen kann geschlossen werden, dass die Olefinkonzentration, wenn, dann nur in einem geringen Ausmaß durch Erhöhung der Temperaturen innerhalb der Wirbelschicht und im Freeboardbereich gemindert werden kann. Auch die Zufuhr eines übermäßig hohen Dampfmassenstroms nach der Wirbelschicht führt zu keiner erkennbaren Verbesserung des Katalysatorverbrauches. Um im Weiteren jene Parameter zu identifizieren, welche für die Olefinschwankungen im letzten Versuch verantwortlich waren, nachdem die Temperatur als solcher ausgeschlossen werden konnte, wurde eine Untersuchung der Wirbelschicht vorgenommen.

### **6.4.2 Unterschiede in der Wirbelschicht**

Neben einer Evaluierung aller bisherig variierten Parameter ergab eine Begutachtung der Wirbelschicht, dass die Mengenbestandteile von Bettmaterial und Sand der Wirbelschicht von autothermer und allothermer Vergasung erheblich voneinander abweichen. Nach Abtrennung des Bettmaterials vom Koks kann festgestellt werden, dass durchschnittlich mehr als die doppelte Menge an Koks in der Wirbelschicht nach allothermer Betriebsweise vorliegt, als bei autothermer Betriebsweise. Abbildung 6-32 und Abbildung 6-33 verdeutlichen diesen Unterschied. Beiden Versuchen lag eine mindestens 8-stündige stabile Vergaserlaufzeit vor.



**Abbildung 6-32: Gesamter Koksinhalt bei allothermer Betriebsweise: 180 ml Koks**



**Abbildung 6-33: Gesamter Koksinhalt bei autothermer Betriebsweise: 80 ml Koks**

### Identifikation der Entstehungsursache von Olefinen

Aus den Ergebnissen der Versuche können nun nur noch zwei Ursachen für die hohe Olefinbildungsrate bei der autothermen Vergasung verantwortlich sein:

- Vergasungsmedium Luft
- Geringere Koks menge in der autothermen Wirbelschicht

### 6.4.3 Luft oder Koks als Ursache?

Die Tatsache, dass im allothermen Vergasungsbetrieb eine größere Koksschicht vorliegt, als im autothermen Betrieb, lässt nach Ausschluss der bisher angenommenen Parameter die Vermutung aufkommen, dass die Ausbildung einer Koksschicht eine wesentliche Rolle in Bezug der im Rohgas vorhandener Olefinkonzentration darstellt. Zum Beweis dafür, ob Koks oder doch das Vergasungsmedium in irgendeiner Form eine größere Rolle spielt, wurde folgender Versuch durchgeführt:

Ein allothermer Vergasungsbetrieb wurde nach einer vierstündigen Vorlaufzeit sprunghaft auf einen autothermen Betrieb umgestellt. Nach einer kurzen Übergangszeit stellte sich sehr rasch ein stabiler autothermer Betrieb ein (Abbildung 6-34). Um die Einflüsse anderer Parameter wie Druck oder Brennstoffleistung möglichst gering zu halten, wurden diese für

beide Konfigurationen gleich behalten. Aus Tabelle 6-14 und Tabelle 6-15 sind alle für den Versuch relevanten Vergaserkonfigurationen zu entnehmen.

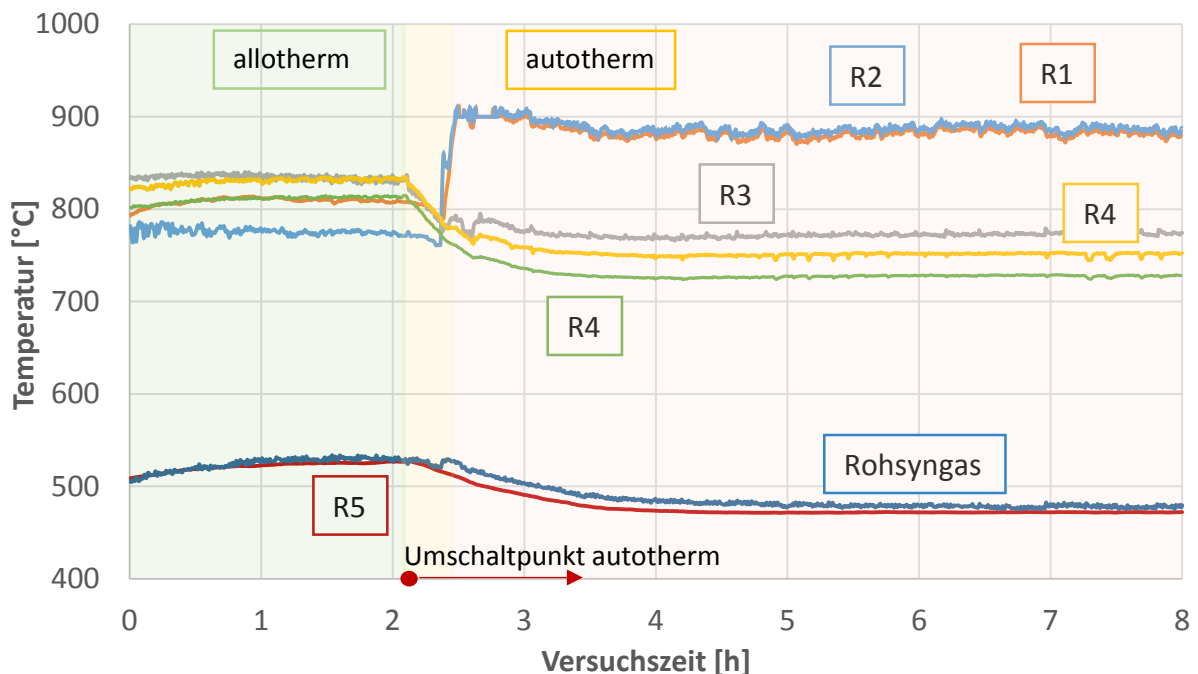
**Tabelle 6-14: Vergasungsparameter der allothermen Vergasung**

Temperatur $t_{\text{Reak}} [^{\circ}\text{C}]$	Brennstoffleistung $\dot{Q}_{\text{Br}} [\text{kW}]$	Dampfzahl $\sigma [-]$	CO <sub>2</sub> -Zahl $\delta [-]$	$\dot{m}_{\text{N}_2}$ [kg/h]	Druck $p_{\text{Reak}} [\text{bar}_{\text{abs}}]$
850	1,5	4	0	0,15	2

**Tabelle 6-15: Vergasungsparameter der autothermen Vergasung**

Temperatur $t_{\text{Reak}} [^{\circ}\text{C}]$	Brennstoffleistung $\dot{Q}_{\text{Br}} [\text{kW}]$	Dampfmassenstrom [kg/h]	Luftzahl $\lambda$ [-]	$\dot{m}_{\text{N}_2}$ [kg/h]	Druck $p_{\text{Reak}} [\text{bar}_{\text{abs}}]$
835	1,5	0,15	0,3	0,03	2

Im direkten Vergleich ist noch einmal die deutlich geringere Freeboardtemperatur bei der autothermen Vergasung erkennbar. Wie bereits ausführlich erläutert, ist der augenscheinliche Temperaturunterschied im Bereich oberhalb der Wirbelschicht, anders als von Beginn an angenommen, nicht von einflussreicher Bedeutung.



**Abbildung 6-34: Temperaturverteilung in der Wirbelschicht bei allothermen und autothermen Betrieb**

Eine der wichtigsten Erkenntnisse aus allen durchgeführten Autothermversuchen ist der mit Hilfe dieses Versuches nachgewiesene Einfluss der Koksschicht auf die Olefinkonzentration. Ab dem Umschaltzeitpunkt (Abbildung 6-35) steigt die Olefinkonzentration mit sinkender Koksmenge kontinuierlich an, bis sie sich bei einem Wert von 1,75 Vol.-% einpendelt. Die Mengen von 90 ml und 180 ml sind jene Mengenannahmen, die bei stabilen Versuchen zuvor für beide Betriebsweisen ermittelt wurden. Messungen haben ergeben, dass ab dem Zeitpunkt der Änderung des Vergasermediums keine abrupte, sondern eine allmähliche Steigerung der Olefinkonzentration auftritt. Ein abrupter Anstieg der Olefinkonzentration wäre dann feststellbar, wenn die Konzentration in Abhängigkeit zur Luftzahl stehen würde.

Ausreißer der Olefinkonzentration nach oben traten rückblickend dann auf, wenn bei einem Parameterwechsel oder aufgetretenen Hotspots die Luftmenge kurzzeitig auf über  $\lambda > 0,4$  gestellt wurde, um die Durchmischung der Wirbelschicht zu forcieren. Durch die verfügbare Luftmenge kam es wahrscheinlich zum Abbrand der Koksschicht und dadurch wieder zu einer geringeren Olefinreduktion durch den Koks.

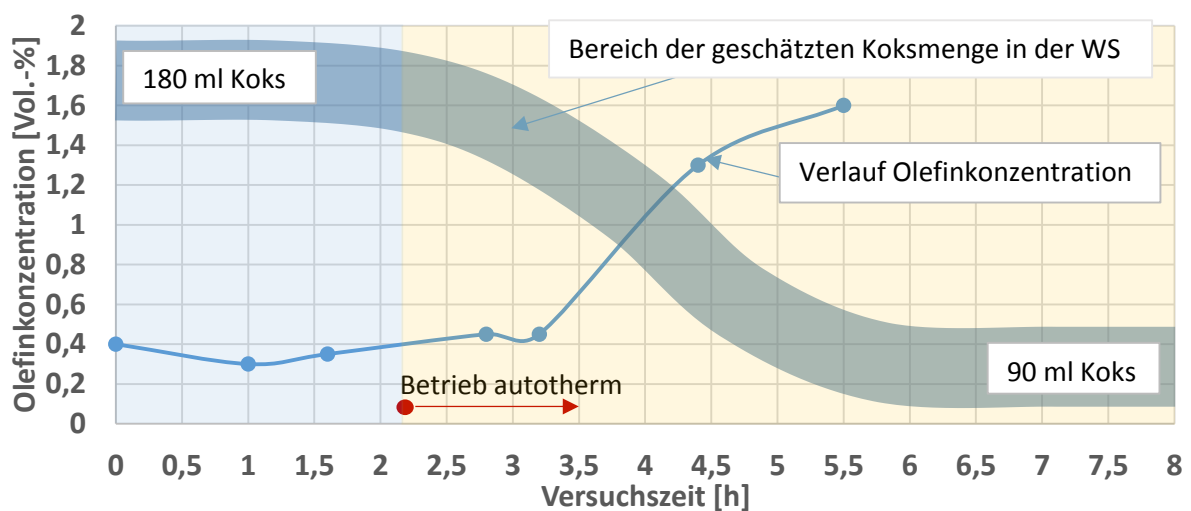


Abbildung 6-35: Verlauf der Olefinkonzentration und Koksmenge über die Versuchszeit



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse aus den Ergebnissen der Versuche zusammengefasst. Jener Teil der Aufgabenstellung, die Vergasungsanlage und den Gasreinigungsversuchsstand soweit zu modifizieren, dass Tests zur autothermen Vergasung mit anschließender katalytischer Gasreinigung möglich sind, wurde von technischer Seite erfüllt.

Der allotherme Referenzversuch konnte soweit Aufschluss bringen, dass im Allgemeinen durch eine Rückführung des im Roh-SNG enthaltenen Wasserdampfes kein negativer Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung zu erwarten ist. Das mit Ammonium belastete, leicht basische Kondensat kann problemlos dem System erneut zugeführt werden, wodurch auch die Abwasserentsorgungsproblematik entschärft wird. Kondensatanalysen haben zudem ergeben, dass selbst nach 180 Betriebsstunden der CSB - Wert unter den zugelassenen Höchstwerten lag und auch die gemessenen Werte hinsichtlich Nickel- und Chloridbelastung als unproblematisch anzusehen sind. Der Katalysatorverbrauch als Referenzwert für den autothermen Betrieb wurde mit 0,68 g/kWh ermittelt.

Die durchgeführten Versuche zur autothermen Vergasung beschäftigten sich größten Teils damit, Holzgas aus der autothermen Luftvergasung katalytisch zu reinigen. Schon in ersten Vorversuchen wurde aufgezeigt, dass es im Teereformierungsreaktor während des Umwandlungsprozesses der Kohlenwasserstoffverbindungen des Holzgases zu einer massiven Koksbildung in der Katalysatorschüttung kommt. Mit der Verkokung ist auch ein verstärkter Katalysatorverbrauch verbunden, der mit 9,95 g/kWh um mehr das 10-fache höher ist, als beim allothermen Referenzversuch.

Nach der Identifizierung von Olefinverbindungen (Ethen, Propen) als Ursache für die Verkokung wurde eine Reihe an Versuchen durchgeführt, in denen ermittelt wurde, inwieweit eine Abhängigkeit zwischen der Olefinkonzentration und den Vergasungstemperaturen besteht. Teer konnte im Vorhinein als Verursacher ausgeschlossen werden, da bei einem Vergleich der Gesamtbeladung und der Teerzusammensetzung zwischen den beiden unterschiedlichen Vergasungsverfahren keine nennenswerten Unterschiede feststellbar waren.

In Versuchsserie V1 sollte eine Verringerung der Olefinkonzentration durch einen Temperaturanstieg im Vergasungsreaktor erreicht werden. Durch die dafür notwendige Leistungssteigerung der Reaktorbeheizung wurde jedoch die zugelassene Höchsttemperatur am Reaktormantel überschritten. Eine Verringerung der Olefinkonzentration konnte aufgrund von zu geringem Temperaturanstieg nicht nachgewiesen werden. Der angepeilte Höchstwert der Olefinkonzentration von unter 1 Vol.-% wurde mit 1,75 Vol.-% deutlich überschritten.

In Versuchsserie V2 wurde jener Einfluss untersucht, den die Sandmenge der Wirbelschicht auf die Temperaturverteilung im Vergasungsreaktor hat. Mit einer größeren Sandmenge sollte erreicht werden, dass die hohen Wirbelschichttemperaturen weiter in den Freeboardbereich ausgedehnt werden können. Das Ergebnis der Olefinmessung war allerdings ähnlich wie jenes bei Versuchsserie 1. Eine höhere Sandmenge ergab zudem, dass sich die Durchmischung innerhalb der Wirbelschicht verschlechterte und der Brennstoff nicht mehr in die gesamte Wirbelschicht eintauchen konnte.

Durch eine Sekundärluftzufuhr in Versuchsserie V3 wurde überprüft, inwieweit die Temperatur des Freeboards durch eine zusätzliche Luftstufe im Bereich oberhalb der Wirbelschicht erhöht werden kann. Da eine Luftvorwärmung aus technischen Gründen nicht möglich war, konnte kein temperatursteigernder Effekt festgestellt werden, weil trotz zusätzlicher Feuerung auch eine Abkühlung durch die eingeblasene kühlere Luft stattfand. Folglich gelang es auch nur in sehr geringem Maße, die Olefinkonzentration zu reduzieren.

Für die Versuchsserie V4 wurde ein Reaktoreinsatz gefertigt, durch den sich die Durchmesser der Wirbelschicht und des Freeboards verkleinerten. Zum einen wurde dadurch die Strömungsgeschwindigkeit in der Wirbelschicht erhöht, und zum anderen die Temperaturspreizung zwischen dem Verbrennungsbereich in der Wirbelschicht und dem Freeboard verringert. Auch in dieser Konfiguration konnte festgestellt werden, dass eine temperaturbedingte Verringerung der Olefinkonzentration nicht erreichbar ist.

In Versuchsserie V5 wurde der verwendete Nickel-Katalysator im Reformierungsreaktor durch einen Cobalt/Molybdän-Katalysator ersetzt. Damit wurde untersucht, ob eine Hydrierung der Olefine durch den im Gas enthaltenen Wasserstoff durchgeführt werden kann. Die Messungen ergaben keine signifikante Änderung der Wasserstoffkonzentration und der Olefinkonzentration.

Eine Reduktion schien durch die gegebenen technischen Gegebenheiten nicht möglich zu sein. Aus diesem Grund wurde versucht, die Entstehungsursache von Olefinverbindungen zu identifizieren, anstatt durch weitere Maßnahmen eine Umsetzung der Olefine zu forcieren. Ein Vergleich der unterschiedlichen Vergasungsparameter zwischen allothermer und autothermer Vergasung führte nach einem Ausschlussverfahren dazu, dass nur noch das

Vergasungsmedium Luft und die Koksmenge in der Wirbelschicht als mögliche Verursacher in Frage kamen. In Versuchen mit allothermen und autothermen Mischbetrieben bzw. durch abrupte Änderungen des Vergasungsmediums konnte auch dieses als die verursachender Grund für die hohe Olefinkonzentration ausgeschlossen werden. Während der allothermen Betriebsweise bildete sich im stationären Betrieb die doppelte Koksmenge in der Wirbelschicht aus als im autothermen Betrieb. Durch diese Erkenntnis konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Koksmenge und der gemessenen Olefinkonzentration hergestellt werden. Als Ursache für diesen Zusammenhang sind mögliche katalytische Eigenschaften von Koks zu nennen.

Ausblickend für weitere Arbeiten zur Untersuchung von katalytischer Gasreinigung von autotherm erzeugten Holzgasen sollten folgende Fragestellungen bearbeitet werden.

- In welchem Zusammenhang das verwendete Vergasungsmedium Luft bei der autothermen Holzvergasung und die sich einstellende Koksmenge in der Wirbelschicht in Verbindung steht muss erarbeitet werden. Dazu sind die Gleichgewichte der beteiligten Oxidationsreaktionen und der Boudouardreaktion zu ermitteln.
- Inwieweit aufgetretene „hot spots“ in der Wirbelschicht durch eine veränderte Vergasergeometrie verhindert werden können, sollte weiter experimentell überprüft werden.
- Durch höhere Temperaturen scheint nach Lv. et al. [38] ein Abbau von Olefinen möglich zu sein. Eine katalytische Gasreinigung soll auch mittels geeigneter Wirbelschichtvergaser durchgeführt werden, die höhere Freeboardtemperaturen erreichen können.
- Die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde im Zuge der Diplomarbeit durch einen Cobalt/Molybdän-Katalysator untersucht und dieser für nicht geeignet erachtet. Versuche mit weiteren Katalysatoren sollen durchgeführt werden.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] BP, Statistical Review of World Energy 2013, June 2013.
- [2] Österreichischer Biomasseverband, „<http://www.biomasseverband.at>,“ [Online]. [Zugriff am 15 8 2013].
- [3] Der neue Fischer Weltalmanach 2013: Zahlen Daten Fakten; 1. Auflage, Fischer Taschenbuch Verlag, 2012.
- [4] UNO Vereinte Nationen, „<http://www.unric.org>,“ [Online]. [Zugriff am 14 10 2013].
- [5] E.-C. Austria, „<http://www.e-control.at/>,“ [Online]. [Zugriff am 2 8 2013].
- [6] P. Capros, L. Mantzos, N. Tasios, A. De Vita und N. Kouvaritakis, „EU energy trends to 2030 - UPDATE 2009,“ Publications Office of the European Union, Luxemburg, 2010.
- [7] M. Kaltschmitt und W. Streicher, Regenerative Energien in Österreich, Wiesbaden: LinkVieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.
- [8] J. Karl, Dezentrale Energiesysteme, München Wien: Oldenbourg, 2006.
- [9] Energie AG Oberösterreich, „[www.energieag.at](http://www.energieag.at),“ [Online]. [Zugriff am 15 09 2013].
- [10] J. Tauschitz, A. Mory und G. Moritz, BioCOCComb: Errichtung und Betrieb einer Biomassevergasungsanlage im Dampfkraftwerk Zeltweg, Wien: Verbund - Schriftreihe der Forschung im Verbund, 1999.
- [11] DRAX Group, „[www.drax.com](http://www.drax.com),“ [Online]. [Zugriff am 24 09 2013].
- [12] The Economist, „Environmental lunacy in Europe,“ *Wood - The fuel of the future*, 06 04 2013.
- [13] agnion Technologies GmbH, „[www.agnion.de](http://www.agnion.de),“ [Online]. [Zugriff am 28 06 2012].
- [14] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, Energie aus Biomasse, Springer, 2009.

- [15] H. Tepper, Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentralen Energieversorgungsanlagen, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2005.
- [16] H. Hofbauer, M. Kaltschmitt, A. Vogel und M. Bolhàr-Nordenkamp, Analyse und Evaluierung der thermo-chemischen Vergasung von Biomasse, Bd. 29, Münster: Landwirtschaftsverlag GmbH, 2006.
- [17] Christof Group - Renewable Energy Products Produktdatenblätter, *Holzgasheizkraftwerke HV 1-2-7, HV 1-3,6*, Graz, 2013.
- [18] B. Güssing, „www.renet.at,“ [Online]. [Zugriff am 4 8 2013].
- [19] T. Kienberger, Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen, Dissertation, TU Graz: VDI-Verlag, 2010.
- [20] T. Metz, Allotherme Vergasung von Biomasse in indirekt beheizten Wirbelschichten, Dissertation, TU München, 2005.
- [21] Y. Kim, C. Yang, B. Kim, B. Kim, J. Lee, J. Moon, W. Yang, T. Yu und U. Lee, „Air-blown gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed gasifier,“ *Applied Energy*, pp. 1-7, 25 03 2013.
- [22] C. Zuber, Untersuchung von Schwefelverbindungen und deren Entfernung beim Prozess der Biomassevergasung, Graz: Dissertation, TU Graz, 2012.
- [23] P. Westmoreland und D. Harrison, „Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases,“ *Environmental Science & Technology*, Bd. 10, Nr. 7, 1976.
- [24] X. Meng, W. De Jong, R. Pal und A. H. M. Verkooyen, „In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification,“ *Fuel Processing Technology*, Nr. 91, 2010.
- [25] G. Bamberger, Heißgasentschwefelung für SOFC-Anwendungen, Graz: Diplomarbeit, TU Graz, 2006.
- [26] K. Novosel, Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Katalysatordeaktivierung bei der Methanierung biogener Synthesegase, Graz: Diplomarbeit, TU Graz, 2013.
- [27] B. Puri und R. Hazra, „Carbon-Sulphur Surface Complexes on Charcoal,“ *Carbon*, Nr. 9, 1971.

- [28] S. Anis und Z. Zainal, „Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 2355-2377, 04 02 2011.
- [29] R. Rauch, H. Hofbauer, K. Bosch, I. Siefert, C. Aichernig, H. Tremmel, K. Voigtlaender, R. Koch und R. Lehner, „Steam gasification of biomass at CHP plant Güssing - Status of the demonstration,“ Institute of Chemical Engineering - TU Wien, Wien, 2004.
- [30] P. Niemz, Holzphysik - Skriptum zur Vorlesung, Zürich: Institut für Baustoffe, ETH, 2006.
- [31] C. Gerdes, Pyrolyse von Biomasse-Abfall: Thermochemische Konversion mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren, Hamburg: Dissertation, Universität Hamburg, 2001.
- [32] T. Milne und R. Evans, „Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion,“ National Renewable Energy Laboratory, Colorado, US, 1998.
- [33] A. Schweiger, Reinigung von heißen Produktgasen aus Biomassevergäsern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen, Graz: Dissertation, TU Graz, 2008.
- [34] P. Kerdoncuff, Modellierung und Bewertung von Prozessketten zur Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation, Karlsruhe: Dissertation, Universität Karlsruhe, 2008.
- [35] J. Karl und T. Kienberger, *Skriptum: Energetische Nutzung von Biomasse*, Graz: Institut für Wärmetechnik an der TU Graz, 2013.
- [36] e. a. Bergmann, „The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas,“ 2003.
- [37] H. Eichlseder, Thermodynamik Skriptum, Graz: TU Graz - Institut für Thermodynamik und Verbrennungskraftmaschinen, 2007.
- [38] P. Lv, Z. Xiong, J. Chang, C. Wu, Y. Chen und Z. J.X., „An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed,“ pp. 95-101, 24 3 2003.
- [39] L. Wang und Z. Chen, „Gas generation by co-gasification of biomass and coal in an autothermal fluidized bed gasifier,“ *Applied Thermal Engineering*, pp. 278-282, 03 06 2013.

- [40] S. Valin, S. Ravel, J. Guillaudeo und S. Thiery, „Comprehensive study of the influence of total pressure on products yields in fluidized bed gasification of wood sawdust,“ *Fuel Processing Technology*, pp. 1222-1228, 04 04 2010.
- [41] M. Polyakov, Molybdändisulfidkatalysatoren: Oberflächenreaktivität und katalytische Eigenschaften in Kohlenwasserstoffreaktionen, Bochum: Dissertation - Ruhr-Universität Bochum, 2007.
- [42] S. Bhatia, „Removal of organic sulphur from coal gas,“ *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, pp. 605-671, 1971.
- [43] L. Rabou und L. Bos, „High efficiency production of substitute natural gas from biomass,“ *Applied Catalysis B: Environmental*, Nr. 111-112, 2012.
- [44] P. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [45] C. H. Bartholomew, „Mechanism of catalyst deactivation,“ *Applied Catalysis A: General*, pp. 17-60.
- [46] Y.-H. Cheng, „Untersuchung zur gleichzeitigen Methanierung und Konvertierung CO-reicher Synthesegase in Gegenwart von Schwefelwasserstoff,“ VDI Verla GmbH, Düsseldorf, 1983.
- [47] C. Bartholomew und et al., „Sulfur Poisoning of Nickel Methanation Catalyst,“ *Journal of Catalysis*, pp. 257-269, 1979.
- [48] M. Seemann, Methanation of biosyngas in a fluidized bed reactor - Development of a one-stepsynthesis process, Dissertation, ETH Zürich, 2006.
- [49] I. Czekaj, f. Loviat, F. Raimondi, J. Wambach, S. Biollatz und A. Wokaun, „Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS),“ *Applied Catalysis*, pp. 68-78, 28 06 2007.
- [50] ABB Analytical, *Advance Optima Systembeschreibung*, Frankfurt am Main: ABB Automation Products GmbH.
- [51] Maihak AG, *Betriebsanleitung für den MONOCOLOR 1N*, Hamburg, 1995.
- [52] Varian Inc., *Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD) for CP-3800 - Operators Manual*, Walnut Creek, USA: Varian Inc, 2001.

- [53] Österreichisches Umweltbundesamt, „Ammoniak im Wasser - Ableitung einer Formel zur Berechnung von Ammoniak in wässriger Lösung,“ Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien, 1996.
- [54] Schweizer Bundesamt für Energie - Sektion erneuerbare Energie, „Aktivitäten und Berichte,“ Schweiz, 2005.
- [55] AEE - Arbeitsgemeinschaft ERNEUERBARE ENERGIE Dachverband Steiermark, „<http://www.aee.at>,“ [Online]. [Zugriff am 22 10 2013].
- [56] A. Demirbas, „Relationship between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples,“ *Energy Conversion and Management*, Bd. 44, pp. 1481-1486, 2003.
- [57] P. Loidolt, Inbetriebnahme eines allothermen Wirbelschichtvergasers, Graz: Bachelorarbeit TU Graz, 2011.
- [58] J. Karl, Vorlesung Wärmetechnik 2, Graz: Vorlesung, 2010.
- [59] S. Biollaz, „PSI's Tool Box for Synthesis Gas Characterisation,“ PSI, 2007.
- [60] F. Brandt, Wärmeübertragung in Dampferzeugern und Wärmeaustauschern, Essen: Vulkan-Verlag, 1995.
- [61] E. Terkovic, Optimierung einer allothermen Laborwirbelschichtvergasungsanlage, Graz: Diplomarbeit, TU Graz, 2011.
- [62] G. Schluckner, Aufbau einer allothermen Wirbelschichtanlage, Diplomarbeit, TU Graz, 2009.
- [63] L.-Q. Wang und Z.-S. Chen, „Gas generation by co-gasification of biomass and coal in an autothermal fluidized bed gasifier,“ *Applied Thermal Engineering*, pp. 278-282, 13 06 2013.
- [64] agnion Technologies GmbH, *Interne Dokumentation - Berechnung mit Fact-Sage*, Graz, 2013.
- [65] K.-F. Fischer und e. al., Taschenbuch der Technischen Formeln, Leipzig: Carl Hanser Verlag, 2005.

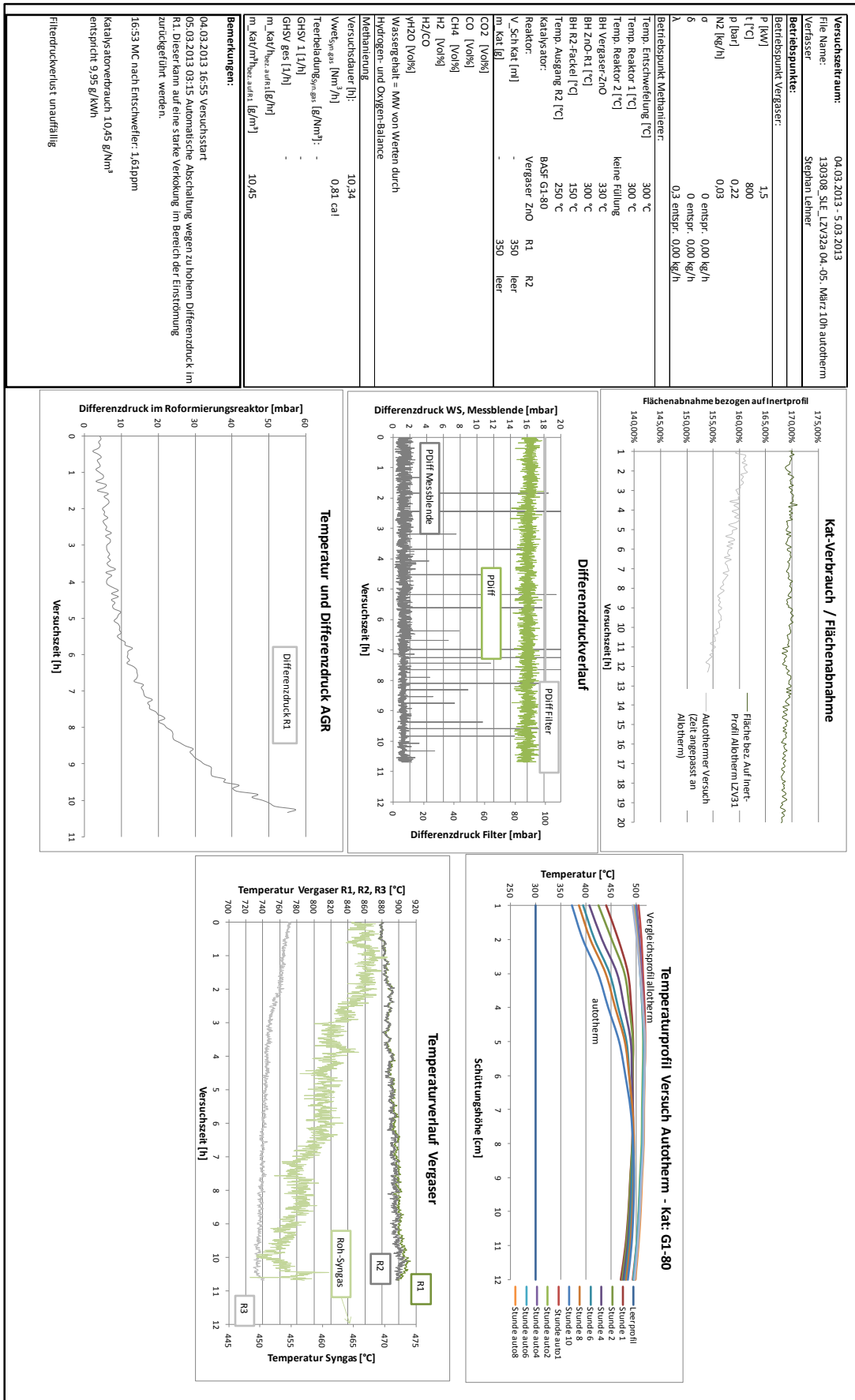


# 8. Anhang

## Auswerteprotokoll allothermer Referenzversuch

<p><b>Versuchszeitraum:</b> 04.02.2013 - 14.02.2013  <b>File Name:</b> Izw_031_04_02-14_02_2013  <b>Verfasser:</b> Stephan Lehner  <b>Berichtsnummer:</b>  <b>Berichtsdatum:</b>  <b>PKW:</b> 1,5  <b>t [°C]:</b> 850  <b>p [bar]:</b> 1  <b>N<sub>2</sub> [kg/h]:</b> 0,15  <b>0:</b> 4 entspr. 0,34 kg/h  <b>5:</b> 0 entspr. 0,00 kg/h  <b>10:</b> 0 entspr. 0,00 kg/h</p>	<p><b>Betriebspunkt Methanierung:</b>  <b>Temp. Entschwefung [°C]:</b> 300 °C  <b>Temp. Reaktor 1 [°C]:</b> 280 °C  <b>Temp. Reaktor 2 [°C]:</b> 300 °C  <b>BH Vergaser-ZnO:</b> 300 °C  <b>BH ZnO-R1 [°C]:</b> 300 °C  <b>BH R2-Fadell [°C]:</b> 150 °C  <b>Temp. Ausgang R2 [°C]:</b> 250 °C  <b>Katalysator:</b> BASF G1-80  <b>Reaktor:</b> R1, R2  <b>V_Sch [kg/h]:</b> 350  <b>m_Kat [kg]:</b> 347,9</p> <p><b>CO<sub>2</sub> [Vol%]:</b> 16,95, 16,77  <b>CO [Vol%]:</b> 15,45, 15,74  <b>CH<sub>4</sub> [Vol%]:</b> 7,00, 7,05  <b>H<sub>2</sub> [Vol%]:</b> 36,08, 35,87  <b>H<sub>2</sub>/CO:</b> 2,34, 2,28  <b>H<sub>2</sub>O [Vol%]:</b> 44,39  <b>Massengehalt = MW von Werten durch</b>  <b>Hydrogen- und Oxygen-Balance</b></p> <p><b>Methanierung</b>  <b>Versuchsdauer [h]:</b> 192  <b>V<sub>Weg, gas</sub> [m<sup>3</sup>/h]:</b> 0,92  <b>Treibleistung<sub>gas</sub> [g/Nm<sup>3</sup>]:</b> -  <b>GHSV 11 [1/h]:</b> -  <b>GHSV ges [1/h]:</b> -  <b>m_Kat/thes auf [g/h]:</b> 0,6118  <b>m_Kat/thes auf [g/m<sup>3</sup>]:</b> 0,665</p>
<p><b>Bemerkungen:</b>          04.02.2013 21:35 Versuchsstart          06.02.2013 08:30 Start Kondensatufführung          06.02.2013 12:10 Unterbrechung; Problem          Kondensatufführung          06.02.2013 21:50 Unterbrechung; Problem          Kondensatufführung          07.02.2013 15:40 Unterbrechung; Problem          Kondensatufführung          14.02.2013 14:47 Ermittlung CSB-Wert: 25,5          11., 12., u. 14.02.2013 PH-Wert jeweils 8-9          12. u. 14.02.2013 Cyanide-Test jeweils negativ          Grundlage für Katalysatorverbrauch: Repräsentativ wurde der Katalysatorverbrauch zwischen den Versuchsstunden 100-180 ermittelt.</p>	<p><b>Gaszusammensetzung</b></p> <p><b>H<sub>2</sub>S Konzentration</b></p> <p><b>Teergehalt aus SPA Analyse</b></p> <p><b>Ammonium Konzentration</b></p>
<p><b>Katalysatorverbrauch R1 =</b> <math>\frac{m_{\text{Kat}} \cdot \rho_{\text{Kat}}}{V_{\text{Weg}} \cdot t} \cdot \left( \frac{f_{\text{CO}_2} - f_{\text{CO}_2,0}}{f_{\text{CO}_2} + f_{\text{CO}_2,0}} \right)</math>  <math>\frac{349,7 \text{ g}}{0,92 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 192 \text{ h}} \cdot \left( \frac{1,687 - 1,42}{1,687 + 1,42} \right)</math>  <math>= 0,87 \frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3}</math></p>	<p><b>Temperaturverlauf Wirbelschicht</b></p> <p><b>Differenzdruckverlauf</b></p> <p><b>Flächenverlust Katalysator</b></p>

Beispielhaft: Versuchsprotokoll autothermer Vorversuch



Beispielhaft: Auswertungsprotokoll SPA-Analyse

SPA-Probennummer: 353		Datum/Zeit	11.02.2013 / 09:38																																				
<b>Betriebsparameter:</b>																																							
Vergaser / Probenahmestelle	Vergaser	Holzpellets																																					
Probenvolumen	100 ml																																						
Temperatur Probenahmestelle	350 °C																																						
Vergasertemperatur t	820 °C																																						
Dampfzahl $\sigma$	4,00																																						
Luftzahl $\lambda$	0,00																																						
Vergaserdruck p	1,00 bar																																						
Brennstoffleistung $Q_{fuel}$	1,50 kW																																						
Massenstrom Stickstoffspülung	0,15 kg/h																																						
<b>Auswertung:</b>	<b>AGNION</b>	<input type="button" value="Teerdaten einlesen"/>																																					
<b>Summe der Teere ohne BTX</b>	<b>13,03 g/Nm<sup>3</sup></b>	Anteil "Pyrolyseteere" (Unknown Phenols+Naphthas, Kresol) <b>9%</b>																																					
<b>Leitsubstanzen</b>																																							
Naphthalin	5,30 g/Nm <sup>3</sup>																																						
Inden	1,82 g/Nm <sup>3</sup>																																						
Phenol	1,02 g/Nm <sup>3</sup>																																						
Acenaphthylen	0,93 g/Nm <sup>3</sup>																																						
Phenanthren	0,81 g/Nm <sup>3</sup>																																						
<table border="1"> <caption>Concentration Data for Bar Chart</caption> <thead> <tr> <th>Substance</th> <th>Concentration (mg/Nm<sup>3</sup>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Naphthalin</td><td>5,30</td></tr> <tr><td>Inden</td><td>1,82</td></tr> <tr><td>Phenol</td><td>1,02</td></tr> <tr><td>Acenaphthylen</td><td>0,93</td></tr> <tr><td>Phenanthren</td><td>0,81</td></tr> <tr><td>Unknown (Naphthas)</td><td>~0,7</td></tr> <tr><td>Fluoren</td><td>~0,6</td></tr> <tr><td>Unknown (Phenols)</td><td>~0,5</td></tr> <tr><td>Pyren</td><td>~0,4</td></tr> <tr><td>2-MNva</td><td>~0,3</td></tr> <tr><td>Anthracen</td><td>~0,3</td></tr> <tr><td>Biphenyl</td><td>~0,2</td></tr> <tr><td>m-Kresol</td><td>~0,15</td></tr> <tr><td>Acenaphthen</td><td>~0,15</td></tr> <tr><td>1-MNva</td><td>~0,15</td></tr> <tr><td>o-Kresol</td><td>~0,15</td></tr> <tr><td>Indan</td><td>~0,1</td></tr> </tbody> </table>				Substance	Concentration (mg/Nm <sup>3</sup> )	Naphthalin	5,30	Inden	1,82	Phenol	1,02	Acenaphthylen	0,93	Phenanthren	0,81	Unknown (Naphthas)	~0,7	Fluoren	~0,6	Unknown (Phenols)	~0,5	Pyren	~0,4	2-MNva	~0,3	Anthracen	~0,3	Biphenyl	~0,2	m-Kresol	~0,15	Acenaphthen	~0,15	1-MNva	~0,15	o-Kresol	~0,15	Indan	~0,1
Substance	Concentration (mg/Nm <sup>3</sup> )																																						
Naphthalin	5,30																																						
Inden	1,82																																						
Phenol	1,02																																						
Acenaphthylen	0,93																																						
Phenanthren	0,81																																						
Unknown (Naphthas)	~0,7																																						
Fluoren	~0,6																																						
Unknown (Phenols)	~0,5																																						
Pyren	~0,4																																						
2-MNva	~0,3																																						
Anthracen	~0,3																																						
Biphenyl	~0,2																																						
m-Kresol	~0,15																																						
Acenaphthen	~0,15																																						
1-MNva	~0,15																																						
o-Kresol	~0,15																																						
Indan	~0,1																																						