

Alexandra Mitteregger, BSc

**Regenerierung von deaktivierten  
Nickelkatalysatoren in der katalytischen  
Gasreinigung von Synthesegas aus der  
allothermen Biomassevergasung**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Dipl.-Ing. Christian Zuber, Highterm Research  
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer

Begutachter

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer  
Institut für Wärmetechnik

Graz, im Juli 2016

# EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

## AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

*I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.*

---

Datum / Date

---

Unterschrift / Signature

## KURZFASSUNG

Bei der allothermen Vergasung von Biomasse entstehen neben den Permanentgasen unerwünschte Begleitstoffe wie Biomasseteere, die aus dem Synthesegas entfernt werden müssen, bevor das Synthesegas einer weiteren Verwendung zugeführt werden kann. Bei dem bestehenden Verfahren werden die Biomasseteere an einem Nickelkatalysator umgesetzt, zeitgleich wird ein methanreiches Synthesegas hergestellt, das bei weiterer Aufbereitung als Erdgassubstitut, auch als Synthetic Natural Gas bezeichnet, verwendet werden kann.

Bei den am Nickelkatalysator ablaufenden Reaktionen bilden sich kohlenstoffhaltige Ablagerungen, die eine Deaktivierung des Katalysators bewirken und zu einem hohen Katalysatorverbrauch führen. Durch den Einsatz von verschiedenen Regenerierungsmitteln soll versucht werden, die Ablagerungen zu entfernen und somit die Katalysatorlaufzeit zu verlängern.

Es wurde je eine Regenerierung mit 0,43 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 300°C und 0,98 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 300°C und 350°C durchgeführt. Der meiste Aktivitätsgewinn wurde durch die Regenerierung mit 0,98 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 350°C erzielt. Dieser Gewinn wurde durch einer schnelleren Deaktivierung bei der darauffolgenden Methansynthese und Umsetzung der Biomasseteere zunichte gemacht.

Bei der Verwendung von 16 Vol.-% H<sub>2</sub>O und 20 Vol.-% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 500°C zeigte sich ein ähnliches Bild.

Durch die REM und EDX-Analyse des verwendeten Katalysators am Ende der Versuchsreihen wurde gezeigt, dass die gewählten Bedingungen während der Regenerierungen keine thermische Schädigung des Katalysators bewirkt hatten. Dabei wurde festgestellt, dass die Oberfläche des Katalysators mit Kohlenstoffwhiskern überzogen ist. Diese Art von Ablagerungen lassen sich zwar entfernen, dabei wird der Katalysator aber geschädigt, da auch ein Teil der Nickelkristalle entfernt werden. Da die ganze Oberfläche des Katalysators mit den Whiskern überzogen war, wurden die Katalysatorporen verstopft und somit konnten die Reaktionen bei der Methansynthese bzw. bei der Umsetzung der Biomasseteere nicht ablaufen und dies resultierte wiederum in einem hohen Katalysatorverbrauch.

## **ABSTRACT**

Synthesis gas is produced by the allothermal gasification of biomass in this work. In addition to permanent gas components the synthesis gas contains biomass tars. In the existing process tars are decomposed in a catalytic bed with a nickel catalyst. Simultaneously the synthesis gas methanation takes place to produce a methane rich gas. Because of reforming biomass tars and methanation reactions carbon deposits can be formed on the catalytic surface. Formation of carbon deposits causes increasing deactivation of the catalyst resulting in a high catalyst consumption.

For regeneration different conditions were used to remove the carbon deposits. Due to regeneration at 300°C with 0.43 vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> deposits were removed but the deactivated catalyst was not completely regenerated. The regeneration at 300°C with 0.98 vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> showed the same result. In 0.98 vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> at 350°C the deactivated catalysts was regenerated.

However, the activity loss was more rapid for the subsequent methanation and tar reduction. For the use of 16 vol% H<sub>2</sub>O and 20 vol% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> at 500°C it was the same.

Samples of the fresh catalyst and of the catalysts of the methanation/regeneration test series were examined with SEM and EDX. These micrographs showed that the catalysts were not damaged by thermal degradation during regeneration. The micrographs of the used samples showed that the surface was completely covered with whiskers. This type of carbon deposit can be removed but this results also in a loss of the nickel. Whiskers plug the pores of the catalyst and are the reason for the activity loss during methanation and tar reduction reactions.

## **Vorwort**

Diese Masterarbeit entstand bei der Firma Highterm Research Ges. mbH in Zusammenarbeit mit dem Institut für Wärmetechnik an der TU Graz.

Besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer Christian Zuber für die hilfreichen Anregungen und der tollen Unterstützung während der Versuchszeit und in der Aufbereitung der Ergebnisse bedanken.

Bei Professor Christoph Hochenauer möchte ich mich für Betreuung von Seiten des Institutes und der Beurteilung dieser Arbeit bedanken.

Bei Moritz Husmann möchte ich mich für die Hilfestellungen im Versuchsalldag bedanken und für die anregenden Gespräche in der Mittagspause. Darüber hinaus möchte ich mich bei Hartmuth Schröttner seitens des Instituts für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik - Zentrum für Elektronenmikroskopie für die REM- und EDX-Analyse der Katalysatorproben bedanken.

Bei den Mitarbeitern der Werkstatt des Institutes bedanke ich mich für die immer rasche Hilfe bei den angefallenen Problemen.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium durch ihre große Unterstützung ermöglicht haben.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Aufgabenstellung .....	2
1.2 Vorgehensweise und Gliederung .....	2
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1 Vergasung .....	5
2.1.1 Physikalisch-chemische Prozesse der Vergasung.....	6
2.1.2 Allothermer Wirbelschichtvergaser.....	9
2.2 Gasreinigung.....	10
2.3 Methanierung .....	12
2.3.1 Reaktionsablauf.....	13
2.3.2 Katalysatordeaktivierungsmechanismen .....	16
2.4 Umsetzung der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen .....	21
<b>3 Stand der Technik</b> .....	<b>24</b>
3.1 Regenerierung von deaktivierten Katalysatoren .....	24
3.2 Regenerierung in industriellen Prozessen .....	26
3.2.1 Eurecat Prozess.....	26
3.2.2 Tricat Prozess .....	28
3.2.3 Porocel Prozess .....	30
<b>4 Versuchsaufbau und verwendete Messtechnik</b> .....	<b>31</b>
4.1 Allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage .....	31
4.2 Methanierungsversuchsstand .....	35
4.3 Gasregelstrecke.....	40
4.4 Verwendete Messtechnik der Gasanalyse .....	42
4.4.1 ABB Gasanalysator AO2020 .....	44
4.4.2 Teeranalyse .....	48
4.4.3 Gilibrator 2 .....	48
4.5 REM und EDX .....	49
<b>5 Experimenteller Teil</b> .....	<b>50</b>
5.1 Bewertungskriterien.....	50
5.2 Teerumsatz.....	51

5.3	Versuchsablauf.....	52
5.4	Versuchsreihe 1.....	55
5.4.1	Methansynthese VR1 M1 .....	55
5.4.2	Regenerierung VR1 R1 .....	56
5.4.3	Reduktion VR1 Red1 .....	58
5.4.4	Methansynthese VR1 M2 .....	59
5.4.5	Regenerierung VR1 R2 .....	60
5.4.6	Reduktion VR1 Red2 .....	61
5.4.7	Methansynthese VR1 M3 .....	61
5.5	Versuchsreihe 2.....	63
5.5.1	Methansynthese VR2 M1 .....	63
5.5.2	Regenerierung VR2 R1 .....	64
5.5.3	Reduktion VR2 Red1 .....	65
5.5.4	Methansynthese VR2 M2 .....	65
5.5.5	Regenerierung VR2 R2 .....	67
5.5.6	Reduktion VR2 Red2 .....	68
5.5.7	Methansynthese VR2 M3 .....	68
5.6	Versuchsreihe 3.....	69
5.6.1	Methansynthese VR3 M1 .....	69
5.6.2	Regenerierung VR3 R1 .....	70
5.6.3	Reduktion VR3 Red1 .....	72
5.6.4	Methansynthese VR3 M2 .....	73
5.7	Versuchsreihe 4.....	74
5.7.1	Methansynthese VR4 M1 .....	74
5.7.2	Regenerierung VR4 R1 .....	75
5.7.3	Reduktion VR4 Red1 .....	77
5.7.4	Methansynthese VR4 M2 .....	77
<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>79</b>
6.1	Einfluss der Sauerstoffkonzentration .....	80
6.2	Einfluss der Temperatur .....	81
6.3	Änderung des Regenerierungsmediums .....	83
6.4	Einfluss von H <sub>2</sub> bei der Verwendung von H <sub>2</sub> O .....	86

6.5	Ergebnisse der REM und EDX-Analyse .....	87
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>94</b>
<b>8</b>	<b>Verzeichnisse .....</b>	<b>96</b>
8.1	Literaturverzeichnis .....	96
8.2	Abbildungsverzeichnis .....	99
8.3	Tabellenverzeichnis.....	100
8.4	Diagrammverzeichnis.....	101
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>104</b>



## Abkürzungsverzeichnis

BSE	Backscattered Elektrons (Rückstreuелеktronen)
DME	Dimethylether
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
FELMI-ZFE	Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik - Zentrum für Elektronenmikroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-Kraftstoff	Fischer-Tropsch-Kraftstoff
GC	Gaschromatographie
NDIR	nichtdispersive Infrarot Absorption
PAK	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SNG	Synthetic Natural Gas
SPA	solid phase adsorption
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XRD	Röntgendiffraktion

### Formelzeichen:

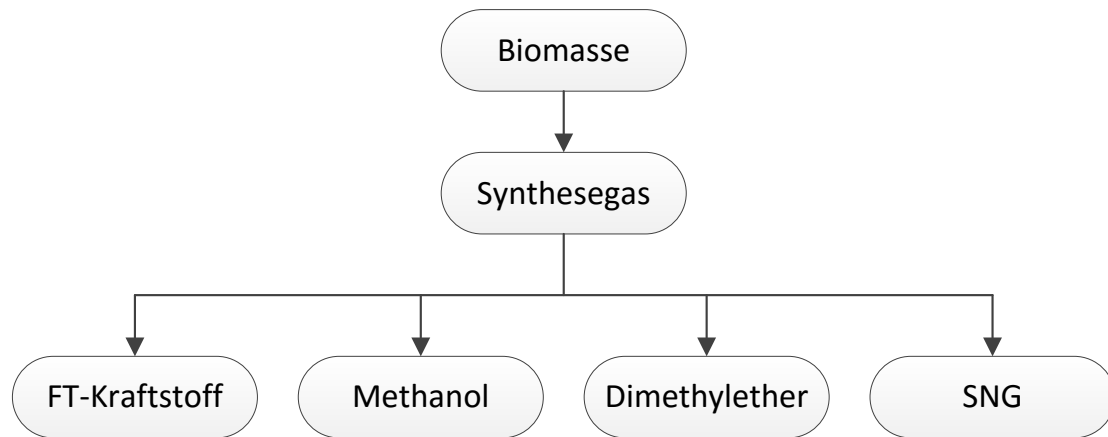
$\lambda$	Luftüberschusszahl [-]
$\Sigma$	Deaktivierung $\left[\frac{g}{Nm^3}\right]$
$m_{Kat}$	Katalysatormasse [g]
$\dot{V}_{Synthese\ Gas}$	Volumenstrom des Synthesegases $\left[\frac{Nm^3}{h}\right]$
$\tau_{deak}$	Zeitintervall bezogen auf die Deaktivierung [h]
$\Delta A_I$	Änderung der aktiven Fläche [-]
$A_{Start}$	aktive Fläche zur Startzeit [-]
$A_{Ende}$	aktive Fläche zur Endzeit [-]
$A_{Inert}$	Fläche des Inertprofils [-]
R	elektrischer Widerstand [ $\Omega$ ]
I	Strom [A]
$d_p$	Partikeldurchmesser [ $\mu m$ ]
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]

### 1 Einleitung

Das globale Energiesystem sieht sich mit den Problemen der Endlichkeit der fossilen und nuklearen Energieträgern, der Verteilung von Ressourcenquellen und -senken und mit der Emission von klimarelevanten Treibhausgasen konfrontiert [1]. Um diese drei Probleme zu lösen bedarf es einer Zusammenarbeit im globalen Kontext. Auf der europäischen Ebene wurde 2007 in eine Richtlinie zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quelle beschlossen die Treibhausgasemissionen um 20 % gegenüber dem Wert des Jahres 1990 zu verringern. Des Weiteren soll der Anteil an erneuerbaren Energien am Gesamtenergieverbrauch auf 20 % steigen. Der letzte Punkt des „20-20-20-Gesamtziels“ wäre die Erhöhung der Energieeffizienz in Richtung 20 % [2].

Eine Möglichkeit diese Ziele zu erfüllen besteht in der Nutzung von Biomasse. Neben der thermischen Nutzung, spielt auch die Substitution fossiler Energieträger durch Bioenergieträger eine Rolle. So werden beispielsweise Otto- und Dieselkraftstoffen Biokraftstoffe beigemischt oder aufbereitetes Biogas in das Erdgasnetz eingespeist [1]. Vor allem die Herstellung von Biokraftstoffen der 2. Generation, wie FT-Kraftstoff, Bio-Methanol, DME und Bioerdgas ist von besonderem Interesse, da diese Kraftstoffe aus vielen biogenen Roh- und Reststoffen gewonnen werden können. Dabei wird auch das Problem umgangen, dass nur gewisse Teile bzw. Inhaltsstoffe von Pflanzen genutzt werden, die genauso für die Lebensmittelproduktion von Bedeutung sind [1].

In Abbildung 1-1 ist schematisch die Herstellung von Biokraftstoffen 2. Generation dargestellt. Das gereinigte und aufbereitete Wasserstoff- und Kohlenmonoxid reiche Synthesegas, das aus der Vergasung gewonnen wird, stellt das Ausgangsprodukt für die vier genannten Biokraftstoffe dar. Dabei hängt es von den jeweiligen Prozessparametern wie Druck, Temperatur, dem Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff und dem eingesetzten Katalysator ab, welcher Weg der Synthese eingeschlagen wird [1].



**Abbildung 1-1: Übersicht zur Erzeugung synthetischer Kraftstoffe aus Biomasse nach [1]**

## 1.1 Aufgabenstellung

Bei der allothermen Vergasung von fester Biomasse entsteht Synthesegas, das mittels Methanierung zu Erdgassubstitut (SNG) umgesetzt wird. Das Synthesegas enthält unter anderem Teer- und Schwefelverbindungen, die vor einer weiteren Nutzung aus dem Synthesegas entfernt werden müssen. Am Institut für Wärmetechnik der TU Graz wird in Zusammenarbeit mit der Firma Highterm Research Forschung zu diesem Thema betrieben.

Bei dem bestehenden Verfahren werden die Biomasseteere direkt bei der katalytischen Methansynthese umgesetzt. Durch die Umsetzung der Biomasseteere am Nickelkatalysator bilden sich kohlenstoffhaltige Ablagerungen am Katalysator, die eine Deaktivierung des Katalysators bewirken. Dadurch ergibt sich ein hoher Katalysatorverbrauch. Ziel dieser Arbeit ist es, die Ablagerungen zu entfernen. Dabei soll die Regenerierbarkeit des eingesetzten Katalysators untersucht werden, um die Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu erhöhen.

## 1.2 Vorgehensweise und Gliederung

Zuerst wird im Kapitel Theoretische Grundlagen der theoretische Hintergrund bezüglich der Herstellung von SNG behandelt. Dabei wird auf die verschiedenen Schritte der Herstellung eingegangen. Die physikalisch-chemischen Prozesse der Vergasung als auch das Funktionsprinzip des allothermen Wirbelschichtvergasers werden erklärt. Die verschiedenen Möglichkeiten um unerwünschte Stoffe und Verunreinigungen aus dem Synthesegas zu entfernen werden behandelt. Im Unterkapitel Methanierung wird auf den Reaktionsablauf der heterogenen Katalyse und als auch auf die Katalysatordeaktivierungsmechanismen mit besonderem Augenmerk auf die Kohlenstoff- bzw. Koksablagerungen und deren

Bildungsmechanismen eingegangen. Des Weiteren werden die verschiedenen Möglichkeiten behandelt, um die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen zu entfernen,

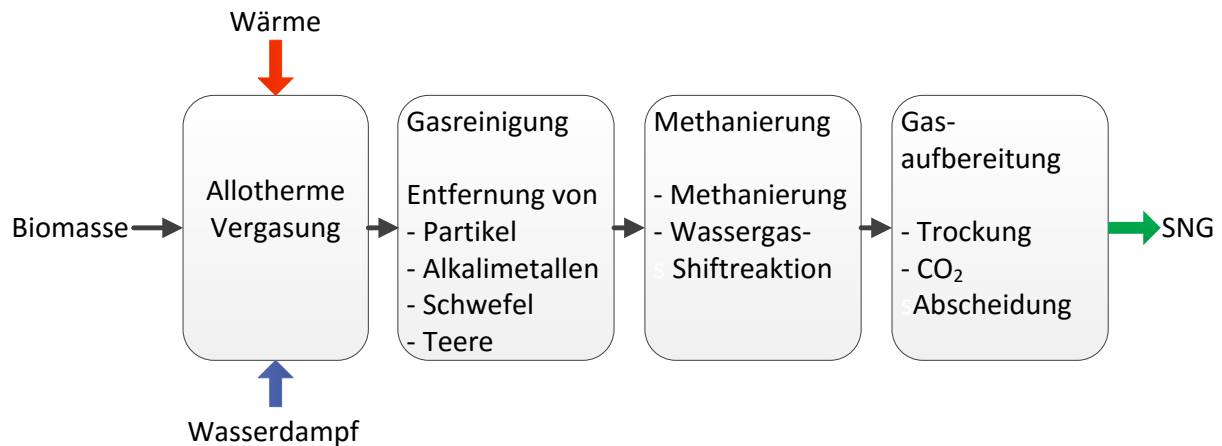
Im Kapitel Stand der Technik werden die Ergebnisse der Literaturrecherche bezüglich der Regenerierung von deaktivierten Katalysatoren zusammengefasst. Diese Recherche stellt die Grundlage für die gewählten Bedingungen der unterschiedlichen Regenerierungen dar. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden industrielle Regenerierungsprozesse beschrieben.

Im Kapitel Versuchsaufbau wird die verwendete Anlage erklärt. Anhand von Fließbildern und Fotografien werden der Aufbau vom Vergaser, dem Methanierungsversuchsstand und der Gasregelstrecke beschrieben. Auf die Messtechnik für die Gasanalyse wird eingegangen.

Im Kapitel Experimenteller Teil werden zuerst die Bewertungskriterien, die auf den Erfolg der Regenerierungen schließen lassen, dargestellt. Der prinzipielle Versuchsablauf und die durchgeführten Versuchsreihen werden beschrieben, danach werden die Ergebnisse der unterschiedlichen Versuchsreihen verglichen und diskutiert.

## 2 Theoretische Grundlagen

Um aus fester Biomasse SNG herstellen zu können, benötigt es einige Teilschritte, die nachfolgend erläutert werden. Dabei wird nur Augenmerk auf jene Möglichkeit der Herstellung von SNG gelegt, die für diese Arbeit von Bedeutung ist.



**Abbildung 2-1: Herstellung von Synthetic Natural Gas aus Biomasse mittels allothermer Vergasung nach [3], [4]**

Nach Kaltschmitt et al. [3] besteht die Erzeugung von SNG aus vier Teilschritten, wie in Abbildung 2-1 dargestellt. Der erste Schritt stellt die Vergasung dar, bei der die Biomasse mit einem Vergasungsmittel in Produktgas umgesetzt wird. In dieser Arbeit ist der Vergaser als allothermer Vergaser ausgeführt, der Vergasung wird Wärme von außen hinzugeführt. Als Vergasungsmittel wird Wasserdampf verwendet. Das dabei entstehende Produktgas ist reich an  $H_2$  und  $CO$ , man spricht auch von Synthesegas. Neben  $H_2$  und  $CO$  enthält das Synthesegas auch die Komponenten  $CO_2$  und  $CH_4$ . Aufgrund der Vergasung mit Wasserdampf ist das Synthesegas nahezu Stickstoff frei. Neben den erwünschten brennbaren Gasen  $CO$ ,  $CH_4$  und  $H_2$  enthält das Gas auch unerwünschte Begleitstoffe wie Staub, Asche, ggf. Bettmaterial, Alkalimetalle, Schwefelverbindungen, und höhere Kohlenwasserstoffverbindungen (Teere) als auch Stickstoffverbindungen und Halogenverbindungen.

Der zweite Teilschritt ist die Gasreinigung. Dabei werden unerwünschte Begleitstoffe, die im Produktgas enthalten sind, entfernt. Diese Stoffe würden einerseits sonst zu Erosionen, Korrosionen oder Ablagerungen in nachgeschalteten Anlagenteilen führen oder andererseits die Umwelt durch unzulässige Emissionen belasten bzw. bei der Verwendung des

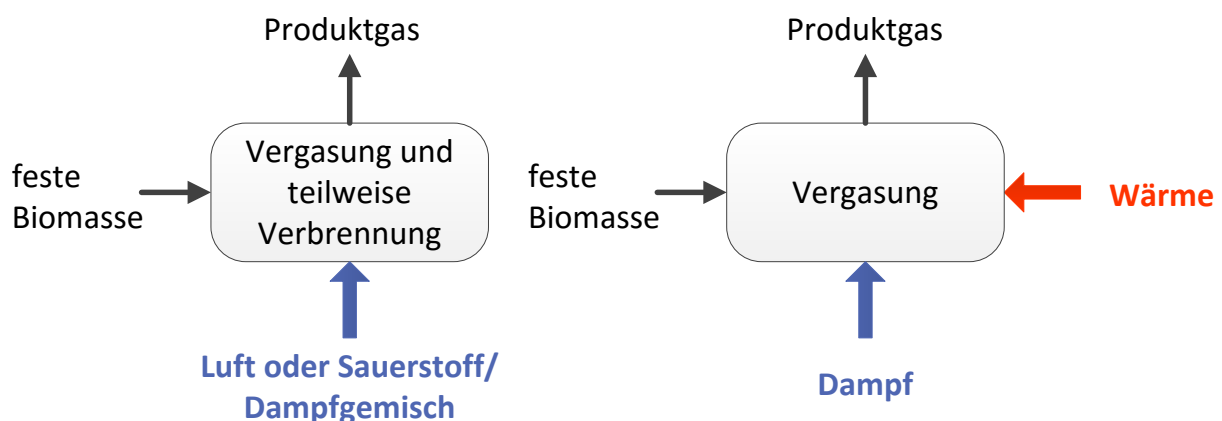
Gases in Synthesereaktoren den Katalysator deaktivieren oder schädigen [3].

Der dritte Prozessschritt stellt die Gaskonditionierung dar, in der das Wasserstoffreiche Synthesegas mit Hilfe eines Katalysators in methanreiches Gas umgesetzt. Neben der Methanierungsreaktion läuft auch die Wassergas-Shiftreaktion ab, die das  $H_2$  zu  $CO$ -Verhältnis des Synthesegases für eine stöchiometrische Methanierung einstellt. Bei dem hier betrachteten Verfahren läuft zusätzlich bei diesem Prozessschritt auch eine katalytische Umsetzung der Teere ab, bei der der Teergehalt des Produktgases reduziert wird. Dies führt zu dem Problem, dass dabei kohlenstoffhaltige Ablagerungen entstehen, die die Katalysatoraktivität herabsetzen und zu einem hohen Katalysatorverbrauch führen [3], [4].

Der letzte Prozessschritt stellt die Gasaufbereitung dar, in der enthaltenes  $CO_2$ ,  $H_2O$  bzw.,  $H_2$  entfernt werden, um das SNG in bestehende Erdgasnetze einspeisen zu können [3]. Auf die Gasaufbereitung wird in dieser Arbeit nicht eingegangen.

## 2.1 Vergasung

Nach Wesselak et al. [1] laufen bei der Vergasung verschiedene Reaktionen ab, bei denen es sich vorwiegend um endotherme Reaktionen handelt. Deswegen wird für die Vergasung von Biomasse Wärme benötigt, die dem Vergasungsprozess auf unterschiedlicher Weise zugeführt werden kann. Dadurch kann man einerseits eine Einteilung in allotherme und autotherme Vergasung treffen, in Abbildung 2-2 ist das Prinzip ersichtlich.



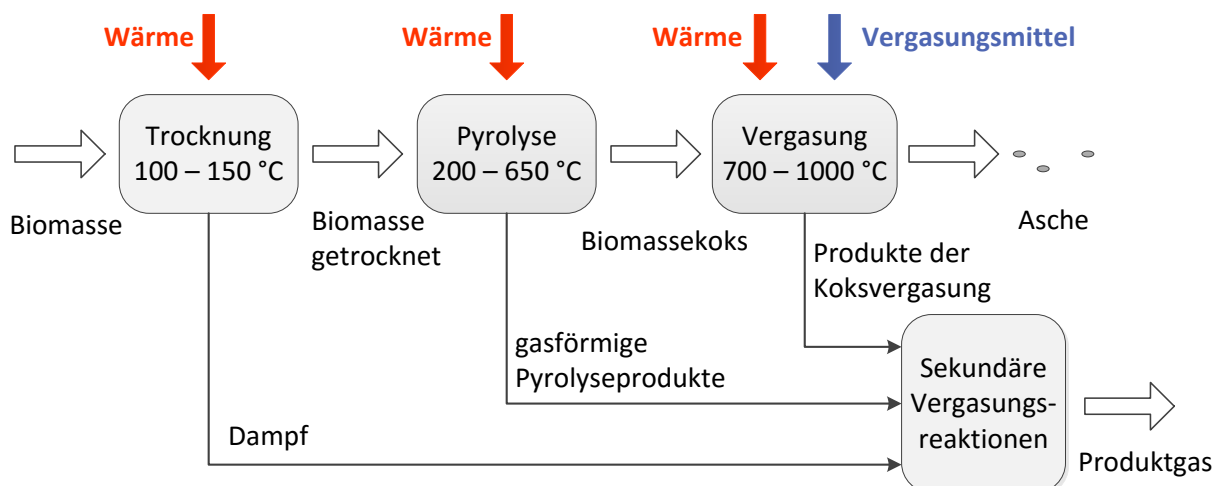
**Abbildung 2-2: Prinzip der autothermen und allothermen Biomassevergasung nach [1]**

Bei der autothermen Biomassevergasung erfolgt durch Luftzufuhr eine Teilverbrennung der Biomasse und damit wird die notwendige Wärme

erzeugt. Bei der allothermen Biomassevergasung hingegen wird die Wärme extern zugeführt [1]. Die einzelnen Vergasertypen lassen sich aber auch durch die Art des Kontakts zwischen Vergasungsmittel und Biomasse unterscheiden. Diese Unterteilung hat sich auch in der Praxis durchgesetzt, man unterscheidet zwischen Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser und Flugstromvergaser. Anhand des eingesetzten Vergasungsmittels wie z.B. Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf und der Druckverhältnisse im Vergasungsreaktor lässt sich auch eine Unterscheidung treffen [3].

### 2.1.1 Physikalisch-chemische Prozesse der Vergasung

Die bei der Vergasung ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse lassen sich in Trocknung, Pyrolyse und Vergasung einteilen, wie in Abbildung 2-3 ersichtlich.

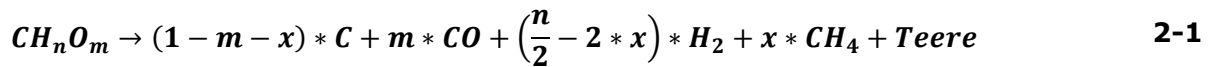


**Abbildung 2-3: Schritte der Vergasung nach [3]**

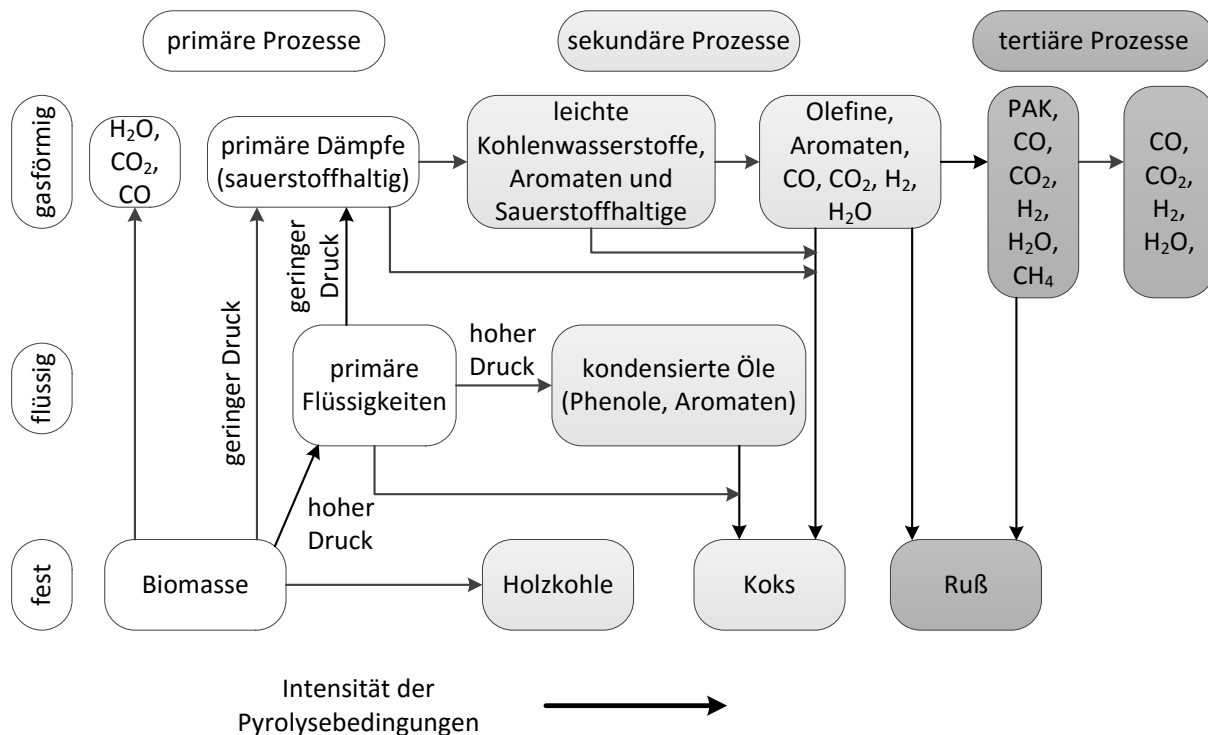
Bei der **Trocknung** wird die Biomasse aufgeheizt und das vorhandene freie und in der organischen Masse gebundene Wasser bei Temperaturen bis zu 200°C verdampft. Dabei kommt es zu keiner chemischen Veränderung des Brennstoffs [1], [3].

Die **Pyrolyse** beginnt bei festen Brennstoffen bei Temperaturen von 200°C mit der Zersetzung erster Makromoleküle. Dabei werden die Holzbestandteile Hemicellulose, Cellulose und Lignin unter Abschluss des Vergasungsmediums bzw. unter Abschluss von Sauerstoff zersetzt, die Luftüberschusszahl  $\lambda$  ist gleich null. Aufgrund der nach außen strömenden Zersetzungsprodukte kommt Sauerstoff, falls er in der umgebenen Atmosphäre vorhanden wäre, nicht an das Brennstoffpartikel heran [3]. Neben den Permanentgasen  $CO$ ,  $CH_4$  und  $H_2$  entstehen hierbei Wasser-

dampf und flüchtige Kohlenwasserstoffe, Pyrolyseöle und Pyrolysekoks. In Reaktion 2-1 sind die im Vergaser bei der Pyrolyse von Biomasse ablaufenden Reaktionen beschrieben [4]:



Die dabei entstehenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe werden auch Teere genannt, inwiefern bestimmte Kohlenwasserstoffe zur Teerfraktion zählen ist abhängig von der gewählten Definition. Milne et al. [5] zählen alle organischen Produkte, die bei der Vergasung von organischem Material entstehen, zu den Teeren, wobei anzunehmen ist, dass diese Produkte hauptsächlich aromatisch sind. Eine Einteilung der Teere erfolgt dabei nach den vorherrschenden Prozessbedingungen bei denen die Teerkomponenten entstehen, in Abbildung 2-4 ersichtlich.



**Abbildung 2-4: Wege der Teerentstehung nach [5]**

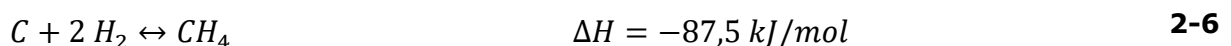
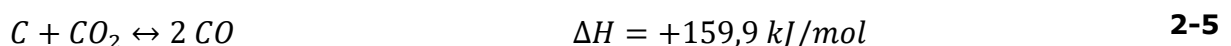
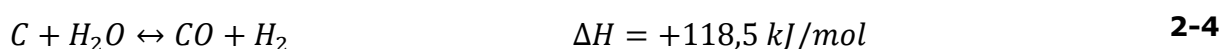
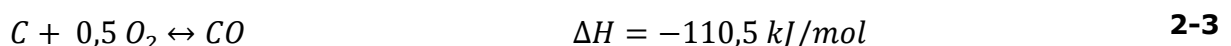
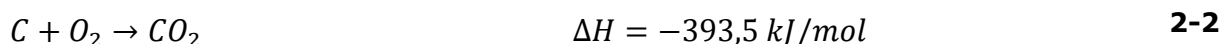
Nach Maniatis et al. [6] hingegen werden alle Kohlenwasserstoffe mit einem größerem Molekulargewicht als Benzol zu den Teeren gezählt. Das ECN (Energy Research Centre of the Netherlands) teilt die Teere nicht nach ihrer Entstehung sondern nach ihren Taupunkt ein und es werden nur Komponenten aufgelistet, die auch gemessen werden können [7], [8]. Dadurch ergibt sich eine Klassifizierung, die in Tabelle 2-1 zusammengefasst ist.



**Tabelle 2-1: ECN Teerklassifizierung nach [7]**

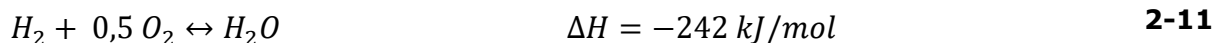
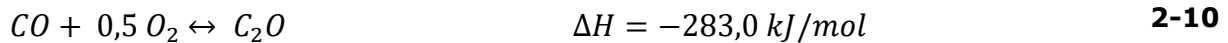
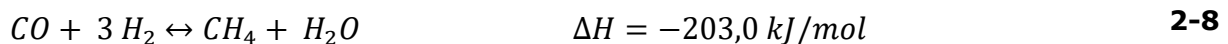
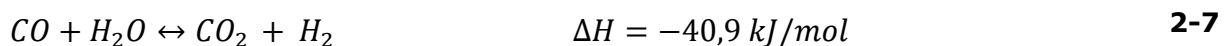
<b>Klasse</b>	<b>Typ</b>	<b>Beispiele</b>
1	vom GC nicht detektierbare Teere	Biomasse Fragmente, schwerste Teere
2	Heterozyklische Komponenten, generell gut wasserlöslich	Phenol, Kresol, Pyridin
3	Aromatische Komponenten, leichte Kohlenwasserstoffe, von Bedeutung für die Teerentstehung, aber nicht wichtig hinsichtlich Kondensation und Wasserlöslichkeit	Toluol, Xylol, Styrol (exklusive Benzol)
4	Leichte polyaromatische Kohlenwasserstoffe (2-3 Ring-PAK). Diese Komponenten sind kondensierbar bei hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen	Naphthalin, Inden, Biphenyl, Anthracen
5	Schwere polyaromatische Kohlenwasserstoffe ( $\geq 4$ Ring-PAK). Diese Komponenten kondensieren bei hohen Temperaturen und niedrigen Konzentrationen.	Fluoranthren, Pyren, Chrysen

Bei dem letzten Teilschritt, als **Vergasung** bezeichnet, reagieren die bei der Pyrolyse entstehenden gasförmigen, flüssigen und festen Produkte mit dem zugeführten Vergasungsmittel ab einer Temperatur von etwa 700°C. Die Luftüberschusszahl im eingesetzten Vergasungsmittel liegt im Bereich zwischen 0 und 1. Die dabei ablaufenden heterogenen Reaktionen sind nach Kaltschmitt et al. [3]: die vollständige Kohlenstoffoxidation 2-2, die partielle Kohlenstoffreaktion 2-3, die heterogene Wassergas-Reaktion 2-4, die Boudouard-Reaktion 2-5 und die hydrierende Vergasung 2-6. Durch die folgenden Reaktionen ergeben sich auch die Vergasungsmittel, die je nach Anwendung zum Einsatz kommen: Luft, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff.



Der Kohlenstoff in den oben genannten Reaktionen ist im Pyrolysekoks gebunden. Bei diesen heterogenen Reaktionen laufen die folgenden Teilschritte ab: Zuerst werden die gasförmigen Reaktionspartner, hauptsächlich das Vergasungsmedium, in die Reaktionszone des Pyrolysekoks transportiert. Die gasförmigen Reaktionspartner diffundieren durch die Gasgrenzschicht zur Oberfläche des Partikels und in weiterer Folge in die Poren. Dort findet die eigentliche Reaktion zwischen Vergasungsmittel und Feststoff statt. Die gasförmigen Produkte der Reaktion diffundieren durch die Poren zurück an die Oberfläche und durch die Grenzschicht nach außen. Per Stofftransport verlassen die Produkte die Reaktionszone [3].

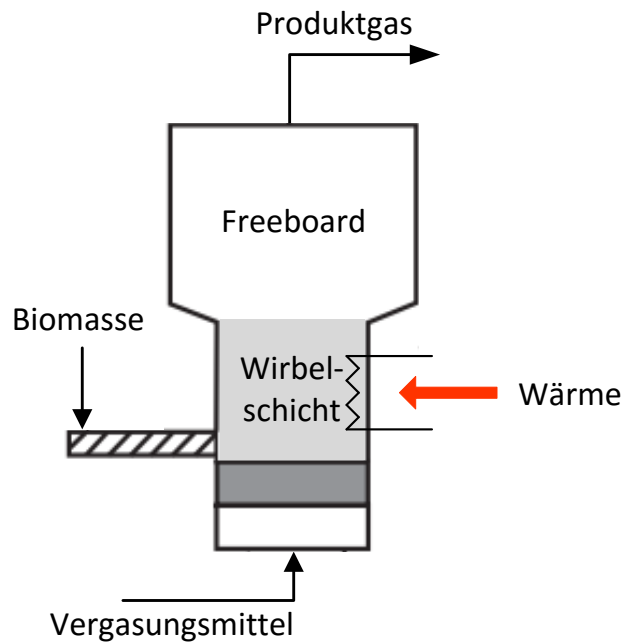
Die bei der Vergasung ablaufenden homogenen Reaktionen sind die Wassergas-Shiftreaktion 2-7, die Methanierungs-Reaktion 2-8, die Reformierung von Kohlenwasserstoffen 2-9 [3], die Oxidation von Kohlenmonoxid 2-10 und die Knallgas-Reaktion 2-11 [4].



Bei der autothermen Vergasung liefern die Reaktionen 2-2 und 2-3 die Wärme für die Pyrolyse und laufen demnach bei der allothermen Vergasung nicht ab. Das gleiche gilt für die Oxidation von Kohlenmonoxid 2-10 und die Knallgas-Reaktion 2-11 [4].

### 2.1.2 Allothermer Wirbelschichtvergaser

Wie schon erwähnt lassen sich die Vergasertypen in unterschiedliche Kategorien einteilen, in diesem Abschnitt wird nur auf den für die Arbeit von Bedeutung habenden Vergasertyp eingegangen. In Abbildung 2-5 ist das Prinzip einer stationären Wirbelschicht dargestellt.



**Abbildung 2-5: Funktionsschema einer stationären Wirbelschichtvergasung, allotherme Ausführung nach [1]**

Kennzeichen einer stationären Wirbelschicht ist ein klar erkennbares Wirbelbett, das durch die spezielle Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Reaktor zur Stande kommt. Die Strömungsgeschwindigkeit ist im Bereich zwischen der Lockerungsgeschwindigkeit und der Schwebegeschwindigkeit des Einzelpartikels des Bettmaterials. Durch die klare Ausbildung des Wirbelbettes wird der Austrag des Bettmaterials gering gehalten. Die Brennstoffzufuhr erfolgt entweder über das Freeboard, das sich oberhalb des Wirbelbettes befindet, oder über einer Schnecke. Im Wirbelbett herrschen Temperaturen von 700 bis 900°C, nach einer raschen Einmischung der Brennstoffpartikel erfolgt die Trocknung, pyrolytische Zersetzung und Vergasung. Diese Teilschritte laufen nicht in eigenen Reaktionszonen ab, durch die gute Durchmischung des Wirbelbettes laufen sie parallel ab. Im Freeboard reagieren die austretenden Gase weiter, homogene als auch heterogene Vergasungsreaktionen können stattfinden. Als Bettmaterial eignet sich Quarzsand mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 1 mm. Daneben spielen auch Kalkstein, Dolomit und Olivin eine Rolle, da diese katalytisch aktiven Materialien die Vergasungsreaktionen beschleunigen [3].

## 2.2 Gasreinigung

Die im Produktgas enthaltenen Verunreinigungen wie Partikel, Alkalien, Teere und Schwefelverbindungen müssen, um einer weiteren Nutzung gerecht zu werden, abgetrennt werden. Dabei gibt es je nach Anwendung

spezifische Minimalanforderungen, die die Produktgase erfüllen müssen, in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

**Tabelle 2-2: Minimalanforderungen an Produktgase, bezogen auf trockenes Gas im Normzustand nach [3]**

Gasparameter	Verbrennungsmotor	Gasturbine	Synthesereaktoren	Brennstoffzelle
Partikelgehalt	< 50 mg/m <sup>3</sup>	< 30 mg/m <sup>3</sup>	< 0,1 mg/m <sup>3</sup>	k.A.
Partikelgröße	< 3 µm	< 5 µm	k.A.	k.A.
Teergehalt	< 100 mg/m <sup>3</sup>	k.A.	< 0,1 mg/m <sup>3</sup>	< 100 mg/m <sup>3</sup>
Alkaliengehalt	< 50 mg/m <sup>3</sup>	< 0,25 mg/m <sup>3</sup>	< 10 ppb	k.A.
NH <sub>3</sub> -Gehalt	< 55 mg/m <sup>3</sup>	k.A.	< 1 ppm	< 0,1 mg/m <sup>3</sup>
S-Gehalt	< 1150 mg/m <sup>3</sup>	k.A.	< 0,1 ppm	< 200 ppm
Cl-Gehalt	< 500 mg/m <sup>3</sup>	k.A.	< 0,1 ppm	< 1 ppm

- Partikelentfernung

Für die Abtrennung von Partikel stehen mehrere Abscheidetypen zur Verfügung, die an das jeweilige Verfahren mit seinen Anforderungen angepasst werden müssen. Zyklone entfernen Stäube ab  $d_p > 5 \mu m$ , verursachen einen geringen Druckverlust und sind bei hohen Temperaturen einsetzbar. Gewebefilter entfernen Stäube  $d_p < 5 \mu m$  und weisen eine hohe Abscheideleistung auf. Die Nachteile zeigen sich im hohen Druckverlust und in der notwendigen Abkühlung des Produktgases auf  $< 250^\circ C$ . Wäscher und Nassabscheider sind zwar kommerziell erprobt und universell einsetzbar, jedoch ist eine Abkühlung erforderlich, ein hoher Druckverlust und ein hoher Abwasseranfall bei Wassereinsatz tritt auf. Elektroabscheider weisen hohe Abscheidegrade bei geringen Druckverlusten auf, die Nachteile liegen bei dem Abscheideminimum von  $d_p = 5 \mu m$ , bei den hohen Anschaffungskosten und den Abwasseranfall bei Nasselektroabscheidern. Heißgasfilter sind bei Partikeln mit einem Durchmesser von  $d_p < 5 \mu m$  und bis Temperaturen von  $900^\circ C$  einsetzbar und haben einen hohen Abscheidegrad. Nachteilig wirkt sich der hohe Druckverlust, die hohen Anschaffungskosten als auch die Problematik aus, dass Teere den Filter verstopfen und Alkalien korrosiv auf ihn wirken [3].

- Teerentfernung

Zur Teerentfernung stehen physikalische, thermische und katalytische Methoden zur Verfügung. Zu den auf den physikalischen Methoden basierenden Verfahren zählen Wäscher und Elektroabscheider. Dabei wird

das Produktgas abgekühlt, die Teere kondensieren und werden abgeschieden. Bei der katalytischen Teerentfernung werden die Teere in kürzerkettig-kürzerkettige Gaskomponenten gespalten. Als Katalysator werden katalytisch aktive Mineralien wie Kalziumoxid, Magnesiumoxid und Dolomit als auch Metalle (Nickel, Eisen) eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit zur Teerentfernung stellt das thermische Cracken dar, bei dem höhere Kohlenwasserstoffe in kürzerkettige gespalten werden. Dabei wird Luft oder Sauerstoff hauptsächlich bei Wirbelschichtvergaser in das Rohgas eingeblasen und dadurch eine partielle Oxidation bewirkt, wodurch aber der Heizwert des Rohgases verringert wird. Alternativ wird das Produktgas über eine heiße Oberfläche geleitet, bei optimalen Bedingungen bei Temperaturen von  $>1000^{\circ}\text{C}$  sind Teerreduktionsraten von 80 % bis 90 % erreichbar [3].

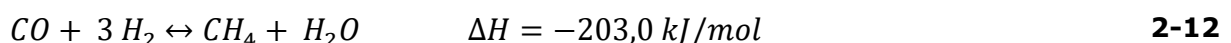
- Entfernung von Schwefelverbindungen

Absorptive Verfahren entfernen Schwefelverbindungen unter Anwendung von basischen Wäschern. Als nachteilig erweist sich, dass dabei Abwässer anfallen, die aufgearbeitet werden müssen. Andere Verfahren arbeiten mit Lösungsmitteln wie Rectisol oder Purisol, die größere Mengen an Schwefel im Produktgas entfernen. Diese Verfahren sind lediglich bei großen Produktgasströmen wirtschaftlich einsetzbar.

Bei adsorptiven Verfahren wird  $\text{H}_2\text{S}$  durch Adsorption an Metalloxiden gebunden. Dabei können geringe Schwefelkonzentrationen im ppb-Bereich erreicht werden. Bei diesen Verfahren fallen auch Abfälle an [3].

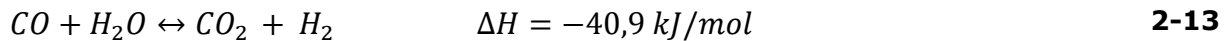
### 2.3 Methanierung

Der dritte Schritt in der SNG-Herstellung stellt die Methanierung des gereinigten Produktgases dar. Bereits 1902 brachten es Sabatier und Senderens zu Stande aus Synthesegas, das aus einem Teil Kohlenmonoxid und drei Teilen Wasserstoff bestand, Methan an einen Nickelkatalysator zu synthetisieren [4]. Die Methanierungsreaktion ist in Reaktion 2-12 beschrieben. Diese Reaktion findet bevorzugt bei Temperaturen von 300 bis  $450^{\circ}\text{C}$  und bei Drücken zwischen 1 und 5 bar statt [3].



Das Synthesegas aus der allothermen Biomassevergasung weist in der Regel nicht das stöchiometrische Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  von 3 auf. Außerdem sind noch Kohlenstoffdioxid als auch Wasserdampf im Gas vorhanden. Um nun Kohlenmonoxid und Wasserstoff vollständig umsetzen zu können, muss das stöchiometrische Verhältnis  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  von 3

eingestellt werden. Die ebenfalls durch Nickel katalysierte Wassergas-Shiftreaktion 2-13 kann das Verhältnis positiv beeinflussen [4].

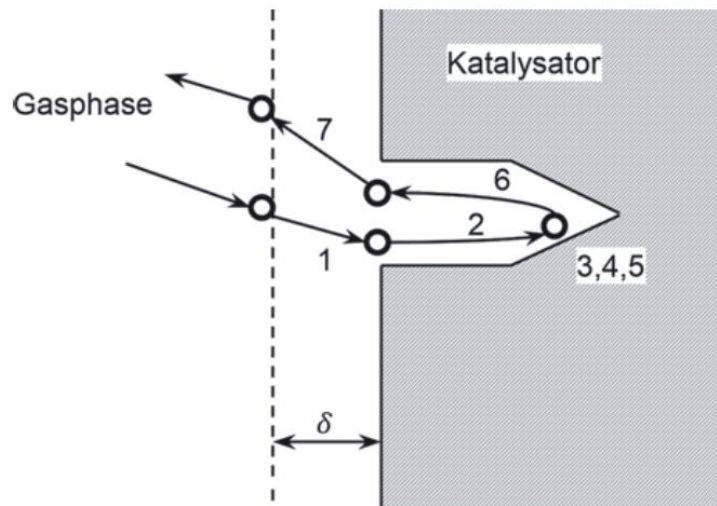


Für eine genauere reaktionstechnische und thermodynamische Betrachtung wird auf Kienberger [4] verwiesen.

### 2.3.1 Reaktionsablauf

Der bei heterogen katalysierten Reaktionen stattfindenden Ablauf lässt sich mit sieben Teilschritten beschreiben, in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt [9].

1. Konvektiver Stoffübergang der Reaktionspartner aus der Hauptströmung durch die Grenzschicht an die äußere Oberfläche des Katalysatorpartikels.
2. Diffusion der Reaktionspartner von der äußeren Oberfläche an die innere Oberfläche in den Poren des Partikels.
3. Adsorption der Reaktionspartner an der inneren Oberfläche des Katalysatorpartikels.
4. Chemische Reaktion zwischen den adsorbierten Reaktanten oder mit Edukten aus der fluiden Phase.
5. Desorption der Produkte der Reaktion von der inneren Katalysatoroberfläche.
6. Diffusion der Reaktionsprodukte aus den Poren an die äußere Katalysatoroberfläche.
7. Konvektiver Stoffübergang der Reaktionsprodukte von der äußeren Katalysatoroberfläche durch die äußere Grenzschicht in die Hauptströmung.



**Abbildung 2-6: Teilschritte bei der heterogen katalysierten Reaktion nach [9]**

Die Schritte 3-5 lassen sich bei Reaktionen des Typs  $A + B \rightarrow P$  durch zwei Mechanismen den Langmuir- Hinshelwood- bzw. den Eley-Rideal-Mechanismus beschreiben. Beim Langmuir-Hinshelwood Mechanismus geht man davon aus, dass beide Reaktionspartner an zwei gleichartigen benachbarten Zentren adsorbieren und das Reaktionsprodukt nach der Bildung desorbiert [9]. Der Reaktionsablauf ist in Formel 2-14 zusammengefasst, die Sterne markieren aktive Zentren.



Beim Eley-Rideal-Mechanismus hingegen geht man davon aus, dass nur ein Reaktionspartner an die Katalysatoroberfläche adsorbiert. Der zweite Reaktionspartner trifft aus der Gasphase auf den adsorbierten Partner auf, vgl. 2-15.



Bei einer komplexen Kinetik, wenn die Adsorption oder die Desorption geschwindigkeitsbestimmend ist oder die chemische Reaktion an der Oberfläche in mehreren Schritten abläuft, werden die oben genannten Mechanismen mit dem Hougen-Watson-Ansatz erweitert [9].

Neben den genannten Reaktionsmechanismen spielen auch die atomaren Oberflächenvorgänge eine bedeutende Rolle um die Wirkungsweise von heterogenen Katalysatoren zu beschreiben. Dabei spielen die von Taylor beschriebenen aktiven Zentren eine Rolle. Die Theorie von den aktiven Zentren besagt, dass nicht die ganze Feststoffoberfläche katalytisch wirksam ist, sondern nur spezielle Atome, die sich beispielsweise an Ecken und Kanten von Kristallen befinden. Eine weitere Rolle spielen die

räumliche Anordnung der Oberflächenatome (geometrischer Faktor), die Wechselwirkungsstärke zwischen Reaktant und Oberfläche (energetischer Faktor) als auch die elektronischen Eigenschaften im Festkörper (elektronischer Faktor) [9].

- Reaktionsablauf der Methanierungsreaktion (nach [4])

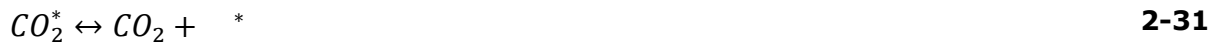
Um den Reaktionsablauf der Methanierungsreaktion zu beschreiben wird der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus verwendet [10], [11]. Nach der Adsorption von Wasserstoff (2-16) und Kohlenmonoxid (2-17) wird Schritt für Schritt Wasserstoff an Kohlenstoff angebunden. Bei zu kleinen  $H_2$  zu  $CO$  Verhältnis wird mehr Kohlenstoff an die Oberfläche gebunden als Wasserstoff vorhanden ist um  $CH$ -Radikale zu bilden. Dadurch bleibt der Kohlenstoff zurück und verringert dadurch auch die Zahl an aktiven Zentren [11].



- Reaktionsablauf der Wassergas-Shiftreaktion (nach [4])

Der Reaktionsablauf der Wassergas-Shiftreaktion lässt sich nach Liu et al. [12] ebenfalls mit dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschreiben. Die Reaktionspartner  $CO$  und  $H_2O$  adsorbieren an die Oberfläche und  $H_2O$  dissoziiert. Über einige Zwischenschritte bildet sich Kohlendioxid und Wasserstoff.





- Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen

Nach Rostrup-Nielsen [13] werden höhere Kohlenwasserstoffe die im Synthesegas enthalten sind, über Reformierung in die gasförmigen Produkte überführt, in Reaktion 2-33 ersichtlich.



Kienberger [4] hat einige Arbeiten zusammengefasst, nach dem Modell von Rostrup-Nielsen wird der höhere Kohlenwasserstoff an einem Doppelplatz adsorbiert und dehydriert. Anschließend bricht die Kohlenstoff-Doppelbindung und ein  $CH_x$ -Radikal wird gebildet. Nach diesem Modell adsorbiert ebenfalls  $H_2O$  und zerfällt dabei. Dabei entsteht Sauerstoff, der mit dem  $CH_x$ -Radikal reagiert. Dabei werden die te  $CO$  und  $H_2$  gebildet.

### 2.3.2 Katalysatordeaktivierungsmechanismen

Der Verlust an katalytischer Aktivität stellt ein großes Problem bei der Methanierung von Synthesegasen aus der allothermen Wirbelschichtvergasung dar. In [14] gehen Argyle und Bartholomew auf die Deaktivierungsmechanismen und die Regenerierung von Katalysatoren ein. In Tabelle 2-3 sind Katalysatordeaktivierungsmechanismen, die für die Abnahme der Aktivität von Katalysatoren verantwortlich gemacht werden, zusammengefasst.

**Tabelle 2-3: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung nach [14]**

<b>Mechanismus</b>	<b>Art</b>	<b>Kurze Beschreibung</b>
Vergiftung	chemisch	Starke Chemisorption von unerwünschten Komponenten mit Katalysatoroberfläche, Blockierung der katalytischen Reaktion
Ablagerung/Fouling	Mechanisch	Physikalische Ablagerung von Komponenten aus Gasphase auf Katalysatoroberfläche und Poren
Thermische Schädigung und Versinterung	Thermisch	Verlust an katalytisch aktiver Oberfläche wegen zu hohen Temperaturen
Verdampfung	chemisch	Reaktion der Gasphase mit Katalysator, Verlust an aktiven Materials durch Verdampfung
Gas-Feststoff und Feststoff-Feststoff Reaktionen	chemisch	Durch Reaktionen zwischen Gas, Trägermaterial und Promotoren mit katalytisch aktivem Material entsteht eine inaktive Phase.
Abrieb, Brechen	mechanisch	Verlust der Aktivität des Katalysators durch Abrasion, Verlust der inneren Oberfläche wegen mechanischen Vorgängen

Bei der Synthese von Methan sind vor allem die Vergiftung durch Schwefel, Ablagerungen von Kohlenstoff als auch Versinterung von Bedeutung [4].

- Vergiftung

Nach Argyle und Bartholomew [14] bezeichnet die Vergiftung die starke Chemisorption von Reaktanten, Produkten oder Verunreinigungen an der Katalysatoroberfläche und dadurch wird die katalytische Reaktion blockiert. Die Mechanismen dahinter sind vielfältig, einerseits werden durch die starke Adsorption von beispielsweise Schwefel die aktiven Zentren für die Reaktion blockiert. Andererseits verändert die starke chemische Bindung die Ladung der benachbarten Metallatome der Katalysatoroberfläche und dadurch sind diese auch nicht mehr in der Lage die Reaktanten zu adsorbieren und dissoziieren. Ein weiterer Effekt ist die mögliche Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche, die zur Folge hat, dass die Eigenschaften des Katalysators verändert werden. Weiters blockiert ein adsorbiertes Katalysatorgift die adsorbierten Reaktanten zueinander und

verhindert bzw. verlangsamt die Oberflächendiffusion von adsorbierten Reaktanten.

Bei der Methansynthese werden Nickelkatalysatoren eingesetzt, bei diesen Katalysatoren ist vor allem Schwefel als Katalysatorgift bekannt. Dabei treten vor allem die Schwefelverbindungen  $H_2S$ ,  $CO_S$  und Thiole im Synthesegas der allothermen Vergasung auf [4].

- Thermische Schädigung und Versinterung

Nach Argyle und Bartholomew [14] beruht die Deaktivierung von Katalysatoren, verursacht durch thermische Schädigung und Versinterung, auf drei Effekten. Einerseits ist die abnehmende Aktivität im Verlust von Katalysatoroberfläche begründet, der durch das kristalline Wachstum der katalytischen Phase verursacht wird. Weiters bewirkt das kristalline Wachstum der katalytischen Phase einen Verlust an Trägermaterialfläche bzw. einen Zusammenbruch dieses Materials und der Porenstruktur. Ein weiterer Grund für den Aktivitätsverlust stellt die chemische Umwandlung von katalytischen Phasen zu nichtkatalytischen Phasen dar. Die ersten zwei ablaufenden Prozesse sind als Versinterung bekannt, der drittgenannte zählt zu den Feststoff-Feststoffreaktionen. Die Versinterung läuft bei hohen Temperaturen  $>500^\circ\text{C}$  ab und wird durch Wasserdampf verstärkt.

Das kristalline Wachstum beruht auf drei Mechanismen [14].

*Kristalline Migration:* Dabei wandern ganze Kristalle über die Trägeroberfläche, sie kollidieren und wachsen zusammen.

*Atomare Migration:* Atome, die aus Kristallen herausgelöst wurden, wandern über die Trägeroberfläche und werden von größeren Kristallen aufgenommen.

*Transport in der Dampfphase:* Bei sehr hohen Temperaturen und in Anwesenheit von  $O_2$  und  $Cl_2$  bilden sich flüchtige Metalloxide bzw. Metallchloride, die sich mit dem Trägermaterial verbinden und dann wiederum in kleine Kristalle zerfallen.

Die thermische Schädigung gilt es zu vermeiden, da sie nicht bzw. kaum umzukehren ist [14].

- Fouling/Ablagerungen

Bilden sich Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, hat das einen Aktivitätsverlust des Katalysators zur Folge. Kohlenstoffablagerungen entstehen bei der Dissoziation von  $CO$  und  $CH_4$ , währenddessen sich Koksablagerungen durch den Zerfall oder Kondensation von höheren Kohlenwasserstoffen bilden und aus polymerisierten langkettigen

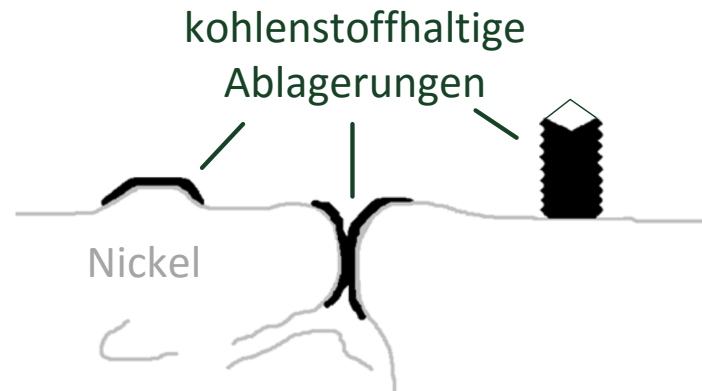
Kohlenwasserstoffen bestehen. Wobei die Koksablagerungen auch aus sehr einfachen Kohlenstoffverbindungen wie Graphit bestehen können. Dabei spielen die Bedingungen eine Rolle, bei denen sich die Ablagerungen gebildet haben [14].

In Tabelle 2-4 sind die verschiedenen Bildungsmechanismen der Kohlenstoffentstehung bei der Methanierung, deren Auswirkung auf den Katalysator und die dabei kritischen Parameter aufgelistet.

**Tabelle 2-4: Bildungsmechanismen der Kohlenstoffablagerung nach [4]**

<b>Bildungsmechanismus</b>	<b>Auswirkung</b>	<b>Kritische Parameter</b>
Adsorption von Kohlenstoff auf Katalysatoroberfläche (a)	Verringerung der äußeren Oberfläche	Geringe Temperaturen, niedriges $H_2/CO$ Verhältnis, Aromaten vorhanden
Verstopfen von Micro- und Mesoporen (b)	Verringerung der inneren Oberfläche	Geringe Temperaturen, niedriges $H_2/CO$ Verhältnis, Aromaten vorhanden
Bildung von Whisker-Kohlenstoff (c)	Beanspruchen des Trägermaterials bis zum Aufbrechen der Katalysatoroberfläche	hohe Temperaturen, niedriges $H_2/CO$ Verhältnis, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten vorhanden

Kohlenstoff kann sich auf verschiedenen Arten auf dem Katalysator ablagern, entweder er verbindet sich durch Chemisorption in einzelnen Schichten mit der Katalysatoroberfläche oder in mehreren Lagen durch physikalische Adsorption und hält somit die Reaktanten von dem aktiven Nickel ab [14]. In Abbildung 2-7 sind die verschiedenen Arten der Ablagerungen bildlich dargestellt. Ablagerungen, die sich auf äußeren Oberflächen befinden, können durch benachbarten aktiven Nickel wieder entfernt werden (a). Bei verstopften Poren (b) gilt die Regenerierung als schwieriger, es werden höhere Temperaturen bzw. ein höherer Wasserdampfdruck benötigt aufgrund der fehlenden aktiven Oberflächen. Bei Whisker-Kohlenstoffen (c) ist keine Regenerierung möglich, da Kohlenstoff durch den Nickel an das Trägermaterial diffundiert, beim Wachstum des Whiskers drängt er Nickel vom Trägermaterial weg, auf der Spitze des typischen Whiskers befindet sich ein Nickelkristall [4].



**Abbildung 2-7: Formen der Kohlenstoffablagerungen nach [4]**

Bei der Dissoziation von  $CO$  entsteht Kohlenstoff  $C_{\alpha}$  als Zwischenprodukt, der, wenn er nicht hydriert wird, zu weniger reaktiven polymeren Kohlenstoff  $C_{\beta}$  reagiert. Wie schon erwähnt ist es auch möglich, dass sich der adsorbierte Kohlenstoff im Nickel löst und Whisker-Kohlenstoff  $C_{\nu}$  bildet. Nickelcarbid  $C_{\nu}$  bildet sich bei niedrigen Temperaturen aus adsorbiertem Kohlenstoff. Graphitischer Kohlenstoff  $C_{\nu}$  bildet sich bei höheren Temperaturen aus polymeren Kohlenstoff [14]. Die verschiedenen Arten der Kohlenstoffablagerung sind in Tabelle 2-5 aufgelistet.

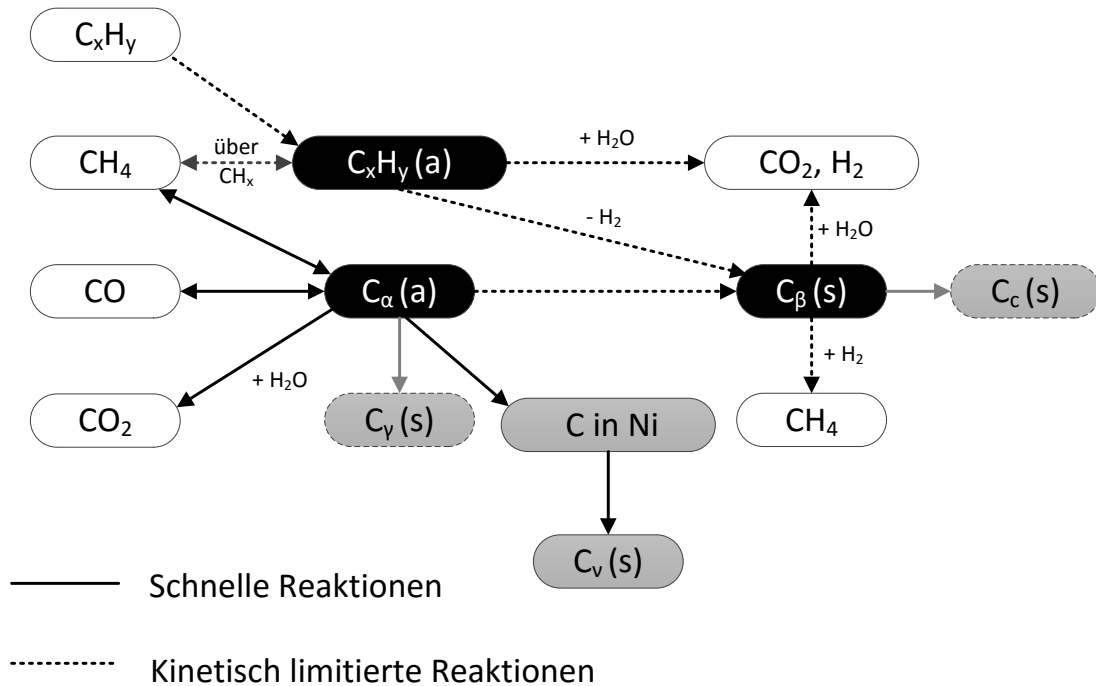
**Tabelle 2-5: Arten von Kohlenstoffablagerungen nach [14]**

Strukturtyp	Symbol	Bildungs- temperatur	Hydrierungs- temperatur
Adsorbierter Kohlenstoff	$C_{\alpha}$	200-400°C	200°C
Polymere, amorphe Filme	$C_{\beta}$	250-500 ° C	400°C
Kohlenstofffäden, Whisker-Kohlenstoff	$C_{\nu}$	300-1000°C	400-600°C
Nickelcarbid	$C_{\gamma}$	150-250°C	275°C
Graphitische Plättchen oder Filme	$C_c$	500-550°C	550-850°C

Koksablagerungen  $C_xH_y(a)$  entstehen aus höheren adsorbierten Kohlenwasserstoffen bzw. aus hydrierten Zwischenprodukten der Methanierung über  $CH_x(a)$  [14]. Aufgrund der Temperaturen, die bei der Methanierung herrschen, ist die Bildung von Nickelcarbid und graphitischem Kohlenstoff

eher unwahrscheinlich. Die Bildung von Whisker-Kohlenstoffen ist jedoch möglich [4].

Die Pfade der eben erwähnten Ablagerungen sind in Abbildung 2-8 ersichtlich.



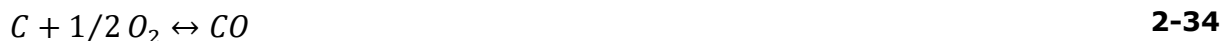
**Abbildung 2-8: Wege der Kohlenstoffablagerung nach [4], [14], [15]**

## 2.4 Umsetzung der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen

Nach Argyle und Bartholomew [14] lassen sich die bei der Methanierung gebildeten Ablagerungen mit verschiedenen Regenerierungsmedien entfernen. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind die dieselben, die auch schon bei der Vergasung des Pyrolysekoks ablaufen. Dadurch ergeben sich  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  und  $H_2$  als mögliche Regenerierungsmedien. Die Entfernung ist abhängig von der Art des Regenerierungsmediums, der Art der Kohlenstoffablagerung und der Aktivität des Katalysators sind unterschiedliche Temperaturen notwendig, um die Ablagerungen mit akzeptablen Geschwindigkeiten zu entfernen.

So lässt sich polymerer Kohlenstoff, der bei der Methanierung entstanden ist, mittels  $O_2$  in 15 bis 30 Minuten bei  $300^\circ C$  entfernen. Dabei wird nicht reiner Sauerstoff verwendet sondern Luft, da die Oxidation von Kohlenstoff in reinem Sauerstoff zu schnell stattfindet und sich zu hohe Temperaturen entwickeln würden, die wiederum zu einer Versinterung führen. Auch beim Einsatz von Luft ist die Vermeidung von Hotspots und

Übertemperaturen ein Hauptproblem. Dabei wird so vorgegangen, dass beim Start der Regenerierung die Luft verdünnt wird und mit vorschreitendem Kohlenstoffumsatz der Gehalt an Sauerstoff erhöht wird. Als Verdünnungsmittel dient hierbei Wasserdampf bei Großanlagen und Stickstoff bei Anlagen im Labormaßstab [14]. Die Oxidation von Kohlenstoff läuft über den Zwischenschritt der partiellen Oxidation ab, siehe Reaktion 2-34. Das dabei entstehende Kohlenstoffmonoxid adsorbiert an der Katalysatoroberfläche und reagiert dort mit einem adsorbierten Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid, in Reaktion 2-35 ersichtlich [9].



Argyle und Bartholomew [14] fassen zusammen, dass polymerer Kohlenstoff, der bei der Methanierung entstanden ist, sich mit  $H_2$  bei Temperaturen zwischen 400-450°C innerhalb ein paar Stunden entfernen lässt. Bei der Hydrierung von Kohlenstoff entsteht wiederum Methan, Reaktion 2-36 ersichtlich. Um graphitische Ablagerungen bzw. weniger reaktiven Kohlenstoff mit  $H_2$  und  $H_2O$  zu entfernen, benötigt man Temperaturen zwischen 700 bis 900°C. Bedingungen, die die meisten Katalysatoren thermisch Schädigen würden. Bei der Wasserdampfreformierung von Kohlenstoff entsteht neben  $CO$  auch  $H_2$ , in Reaktion 2-37 dargestellt.

Nach Marafi et al. [16] sind bei der Verwendung von Wasserdampf als Regenerierungsmittel höhere Temperaturen notwendig, als bei der Verwendung von Sauerstoffgemischen. In dieser Arbeit wird ein Katalysator zwischen 540°C und 680°C in Wasserdampf regeneriert. Die Zusammensetzung des verwendeten Katalysators, wie auch die Struktur wird nicht erwähnt.



Nach Argyle und Bartholomew [14] lassen sich Koksablagerungen mit  $H_2$  und  $H_2O$  bei 400°C entfernen. Mittels Dehydrierung können die Koksablagerungen in polymeren Kohlenstoff umgewandelt werden bzw. über die Reformierung mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgesetzt werden. Auch nach Seemann et al. [15] können Koksablagerungen mit  $H_2O$  umgesetzt werden, dabei entstehen  $CO$  und  $H_2$ , vgl. Reaktion 2-38. Die Hydrierung von Koks, in Reaktion 2-39 ersichtlich, wird

durch einem hohen Partialdruck von  $H_2$  begünstigt. Auch die Reformierung von Koks läuft durch einen hohen Wasserpartialdruck verstärkt ab. Bei der Dehydrierung von Koks entsteht neben Wasserstoff polymerer Kohlenstoff in Reaktion 2-40 ersichtlich. Bei der Oxidation von Koks läuft nach Marafi et al. [16] die Reaktion 2-41 ab. Bei der Darstellung der Reaktionen wird zum Teil auf die stöchiometrische Bilanz verzichtet. Das Augenmerk liegt auf den gasförmigen Produkten, die während der jeweiligen Umsetzung von Koks entstehen können.



Nach Marafi et al. [16] entsteht bei der Oxidation von Koks  $CO_2$  als Hauptprodukt und nicht  $CO$ , auch bei beschränkter Verfügbarkeit von Sauerstoff.

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umsetzung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen lässt sich eine Reihenfolge der möglichen Regenerierungsmedien mit absteigenden Reaktionsgeschwindigkeiten festlegen:  $O_2 > H_2O > CO_2 > H_2$  [14],[17].

Neben der Verwendung von  $O_2$  als oxidatives Regenerierungsmedium hat sich Ozon als sehr wirkungsvoll herausgestellt, Marafi et al. [16] haben einige Arbeiten zusammengefasst. Ozon kann bereits bei niedrigen Temperaturen von 150 – 190°C wirksam eingesetzt werden. Die Verfügbarkeit von Ozon ist begrenzt, so ist ein kommerzieller Einsatz nicht möglich.



## 3 Stand der Technik

### 3.1 Regenerierung von deaktivierten Katalysatoren

In [16] fassen die Autoren Marafi et al. zusammen, dass der Erfolg der Regenerierung von deaktivierten Katalysatoren von mehreren Bedingungen abhängt. Bei der oxidativen Regenerierung spielen einerseits der Sauerstoffgehalt als auch die Temperatur eine große Rolle. Bei niedrigen Temperaturen bzw. Sauerstoffkonzentrationen ist der Abbrand chemisch kontrolliert, bei höheren Temperaturen wäre der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Porendiffusion. Die Größe der Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung können durch die gewählten Bedingungen während der Regenerierung maßgeblich beeinflusst werden. Um diesen Einfluss zu zeigen wurden ein  $CoMo/Al_2O_3$  Katalysator mit 8 Gew.-% und ein  $NiMo/Al_2O_3$  Katalysator mit 20 Gew.-% an Koksablagerungen regeneriert. Die Regenerierungen fanden jeweils mit Luft und mit einem Gemisch aus 2 %  $O_2$  in  $N_2$  statt. Dabei zeigte sich, dass 94 % der Oberfläche des  $CoMo/Al_2O_3$  Katalysators durch die Regenerierung in 2 %  $O_2$  in  $N_2$  wiedergewonnen werden konnte. Wurde Luft als Regenerierungsmedium verwendet, betrug die Größe der wiederhergestellten Oberfläche nur 43 % im Vergleich zum neuen Katalysator. Ähnliches ergab sich auch für den  $NiMo/Al_2O_3$  Katalysator. Neben Temperatur und Sauerstoffgehalt spielt auch die Strömungsgeschwindigkeit des Regenerierungsmediums eine Rolle bei der Wiederherstellung der Oberfläche.

Bei Li und Smith [18] wurde Methan katalytisch zu Wasserstoff zersetzt, dabei wurden  $Ni$  bzw.  $Co$  Katalysatoren verwendet, der Katalysatorträger besteht aus  $Al_2O_3$  mit Zusätzen aus  $MgO$  und  $CeO_2$ . Die bei der Zersetzung von Methan zurückbleibenden Kohlenstoffablagerungen wurden bei 500°C mit  $O_2$  oder  $CO_2$  bei 101 kPa entfernt. Nach jeweils 12 Minuten katalytischer Methanzersetzung wird der  $Ni-CeO_2/MgO/Al_2O_3$  Katalysator bei verschiedenen Bedingungen regeneriert, in 10 %  $O_2/He$  bei 500°C für 5 Minuten und 40 %  $CO_2/He$  bei 500°C für 40 Minuten. Im Vergleich zeigt sich für  $O_2$  als Regenerierungsmedium eine 20fach höhere Reaktionsgeschwindigkeit als bei der Verwendung von  $CO_2$ .

Bei der Arbeit von Yao et al [19] wurde Methanol mit Kohlenmonoxid zu Essigsäure auf einem  $Ni$ -Katalysator mit einem Träger aus Aktivkohle umgesetzt. Nach 300 Stunden Essigsäure Produktion wurde der Katalysator bei 400°C für 2 Stunden mit  $H_2$  regeneriert. Es wurde zwar an Aktivität

zurückgewonnen, es zeigte sich aber, dass der regenerierte Katalysator sehr viel schneller deaktiviert. Durch eine Analyse des Katalysators mittels TEM wurde festgestellt, dass durch die Regenerierung ein Wachstum der Nickelkristalle bewirkt worden war. Dies wird als möglicher Grund für die schnellere Deaktivierung genannt.

Die Autoren Aiello et al. [20] befassten sich mit den bei dem Cracken von Methan entstehenden Kohlenstoffablagerungen und deren Entfernung. Der dabei verwendete  $Ni/SiO_2$  Katalysator wurde bei  $650^\circ\text{C}$  in Wasserdampf regeneriert. Nach jeweils drei Stunden katalytischer Methanzerersetzung wurde die Regenerierung für 6 Stunden durchgeführt. Nach 10 Zyklen von abwechselnden Cracken und Regenerieren zeigt sich kein Verlust an Katalysatoraktivität. Durch eine XRD Analyse des regenerierten Katalysators nach einem und nach 10 Zyklen wurde festgestellt, dass durch die Regenerierung keine offensichtlichen Änderungen an der Struktur der Nickelpartikel bewirkt worden war und sich die Probe nach dem 10. Zyklus nicht von jener nach dem ersten unterschied. Auch die Menge an Kohlenstoff, der nicht durch die Regenerierung umgesetzt wurde, nahm im Vergleich zu der Probe des ersten Zyklus nicht zu. Eine REM-Analyse zeigte die Struktur der Kohlenstoffablagerungen, dabei stellte sich heraus, dass die ganze äußere Oberfläche mit Kohlenstoffwhiskern überzogen waren.

Kern und Jess [17] befassten sich mit der Katalysatorregeneration durch den Abbrand des Koks im Einzelkorn als auch im Festbettreaktor. Dabei wird der Koksabbrand für das Einzelkorn als auch für den Festbettreaktor modelliert und mit Versuchsergebnissen verglichen. Die Ergebnisse des vorgestellten Modells des Koksabbrandes in einer Schüttung wurden mit Messdaten einer realen Reformieranlage während der Regeneration verglichen und zeigten gute Übereinstimmung. Die Regenerierung der Reformieranlage wurde bei 20 bar und einem Sauerstoffgehalt von 0,9 Vol.-% durchgeführt. Zu Beginn der Regenerierung betrug die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen etwa 20 Gew.-% der Katalysatorpellets.

Bednarczuk et al. [21] befassen sich mit der Herstellung von  $H_2$  durch die Wasserdampfreformierung von Ethanol. Dabei wurden Nickelkatalysatoren mit verschiedenen Trägerstoffen wie  $Al_2O_3$  oder  $MgO$  verwendet. Der Reformierung wurde nach 7 Stunden zusätzlich  $CO_2$  als mildes Oxidationsmittel hinzugegeben, um die Kohlenstoffablagerungen, die sich am Katalysator gebildet hatten, zu entfernen. Die Ethanolreformierung bzw. die kombinierte Reformierung/Regenerierung wurden bei  $600^\circ\text{C}$  und bei einem molaren Verhältnis  $Ethanol/H_2O/CO_2$  von 1/1,6/1,6 durchgeführt.

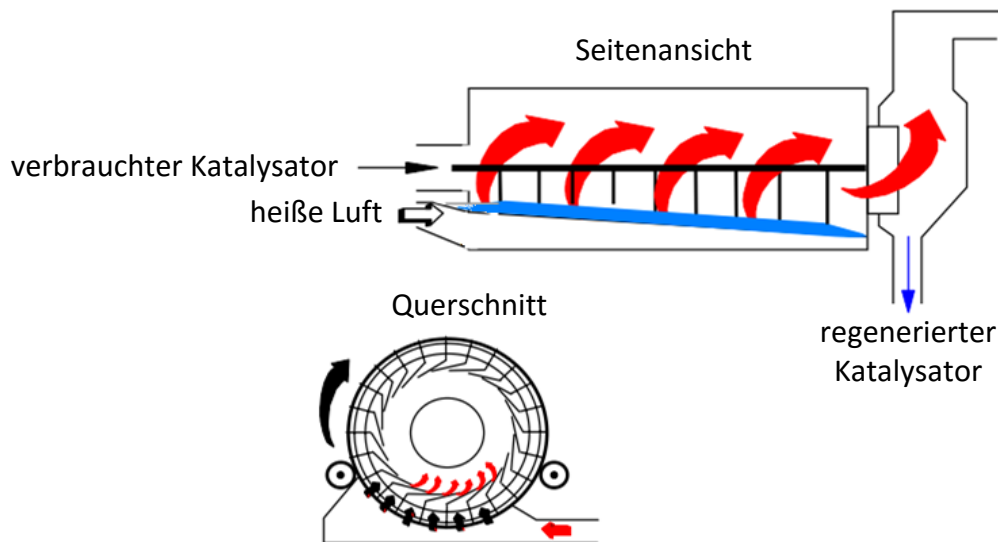
Das zusätzliche Einleiten von  $CO_2$  bei der Reformierung zeigte sich vor allem bei  $Ni/La_2O_3$  und  $Ni/Y_2O_3$  Katalysatoren hinsichtlich der Entfernung von Kohlenstoffablagerungen als wirkungsvoll.

## 3.2 Regenerierung in industriellen Prozessen

Nach Marafi et al. [16] lässt sich die Regenerierung bei industriellen Prozessen in zwei Arten aufteilen. Vor 1980 wurde bei gebrauchten Hydroprozess-Katalysatoren hauptsächlich die in-situ Regenerierung durchgeführt, bei der Luft mit Stickstoff oder Wasserdampf verdünnt wird. Heutzutage hat die off-site Regenerierung die in-situ Regenerierung abgelöst. Mehrere Gründe sprechen für die off-site Regenerierung, einerseits kann es bei der in-situ Regenerierung zu Korrosionen bei Anlagenteilen kommen, andererseits können bei der Prozessführung der off-site Regenerierung Übertemperaturen vermieden werden, und damit kann die Aktivität der zu regenerierenden Katalysatoren besser zurückgewonnen werden. Ein weiterer Vorteil der off-site Regenerierung liegt in der Möglichkeit die Katalysatorpartikel vor der Regenerierung nach Größen zu sortieren und Feinmaterial zu entfernen. Dadurch ergeben sich höhere Raten bei der Rückgewinnung der Katalysatoraktivitäten und eine höhere Anzahl von Zyklen von abwechselnder Nutzung und Regenerierung.

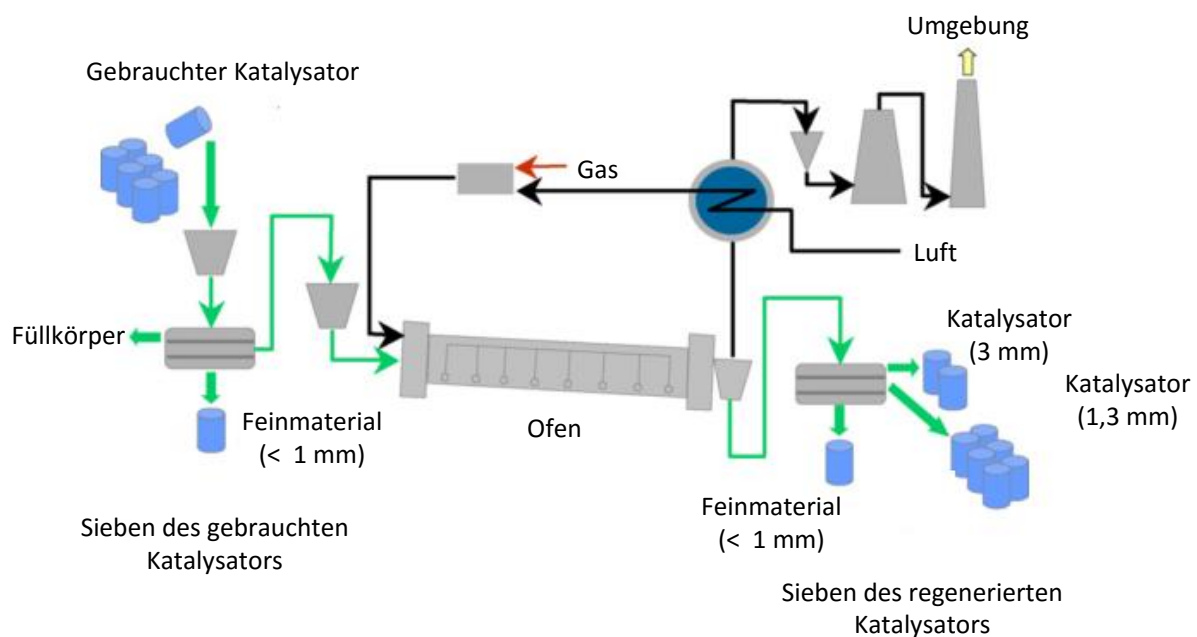
### 3.2.1 Eurecat Prozess

Der Eurecat Prozess [22] arbeitet mit einem rotierenden Ofen mit Luftschlitzen. Durch die Prozessführung wird gewährleistet, dass der Kontakt zwischen Luft und Katalysator gleichmäßig ist. Eine dünne Schicht an Katalysator rotiert langsam in der konischen inneren Trommel und heiße Luft strömt durch die Luftschlitze. Durch Überwachen der bei der Regenerierung ablaufenden Reaktionen und Kontrolle von verschiedenen Prozessparametern wie Katalysatormassenstrom, Lufttemperatur, Luftmassenstrom werden Übertemperaturen vermieden. In Abbildung 3-1 ist eine Skizze des bei dem Eurecat Prozess verwendeten Ofen dargestellt.



**Abbildung 3-1: Off-Site Regenerierung der Firma Eurecat nach [23],[22]**

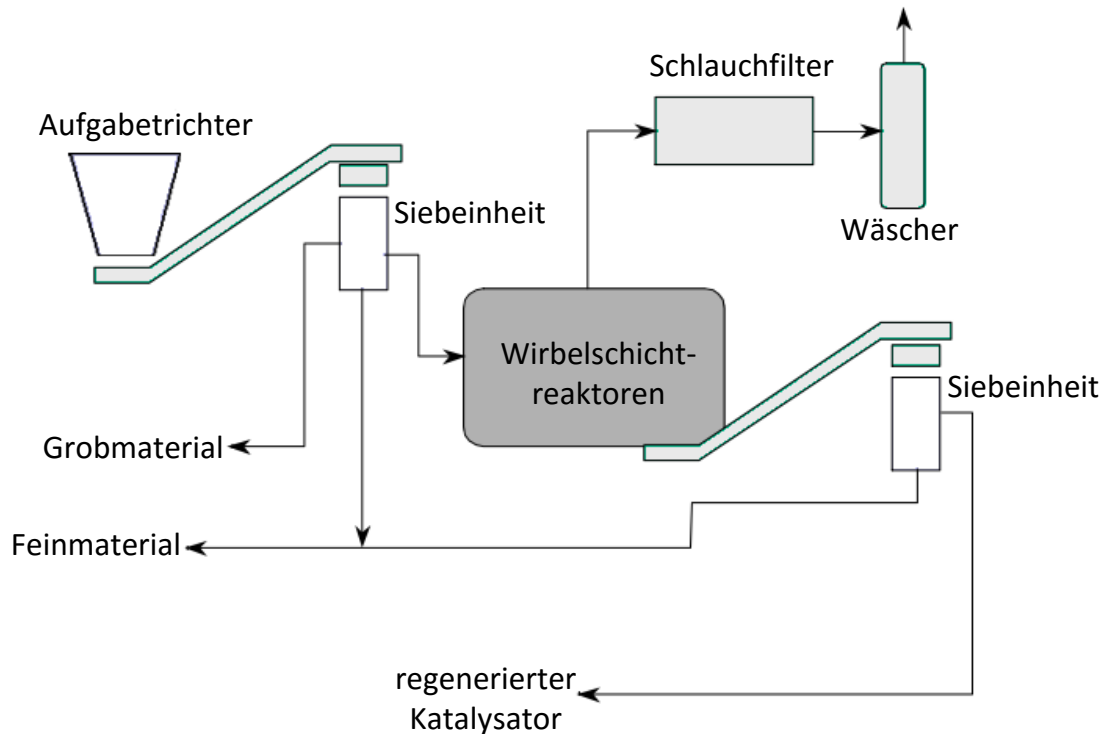
In Abbildung 3-2 ist ein vereinfachtes Prozessschema des Eurecat Prozesses dargestellt. Der bereits verwendete Katalysator wird separiert, Feinmaterial und Füllkörper (Keramikringe oder -kugeln) werden abgeschieden. Der Katalysator wird dem Ofen zugeführt und tritt dort mit Luft in Kontakt. Die Luft wird mit einem Wärmetauscher vorgewärmt und falls es notwendig ist, durch einen Gasbrenner weiter erwärmt. Die Abluft strömt durch den Wärmetauscher, das Feinmaterial und Schwefeldioxid werden entfernt. Der regenerierte Katalysator wird abschließend noch einmal gesiebt und nach Partikelgrößen eingeteilt.



**Abbildung 3-2: vereinfachtes Prozessschema des Eurecat Prozesses nach [24]**

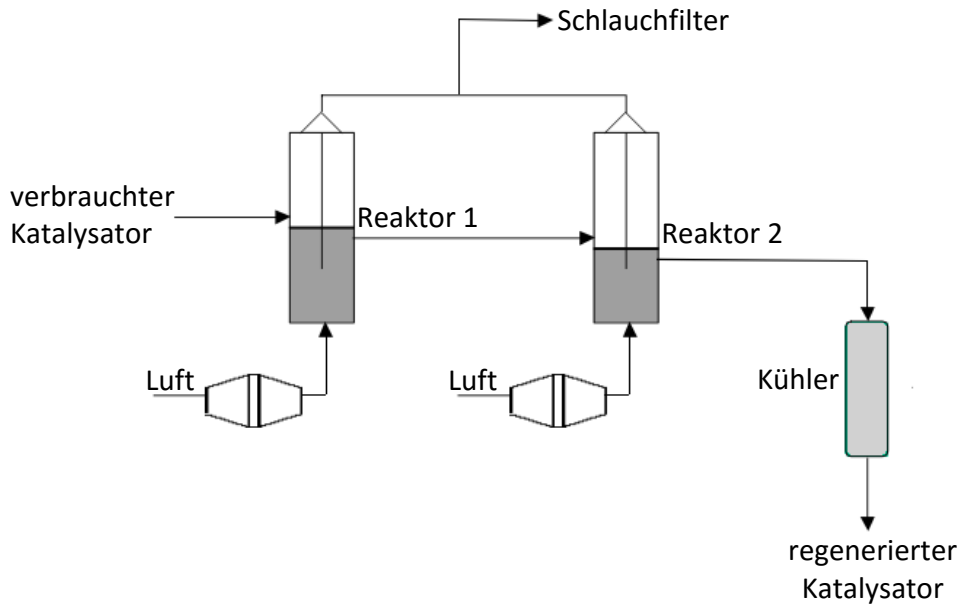
### 3.2.2 Tricat Prozess

Der Tricat Prozess [25] ist in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt. Der zu regenerierende Katalysator wird, nachdem Feinmaterial und Füllkörper abgetrennt worden sind, den Wirbelschichtreaktoren zugeführt.



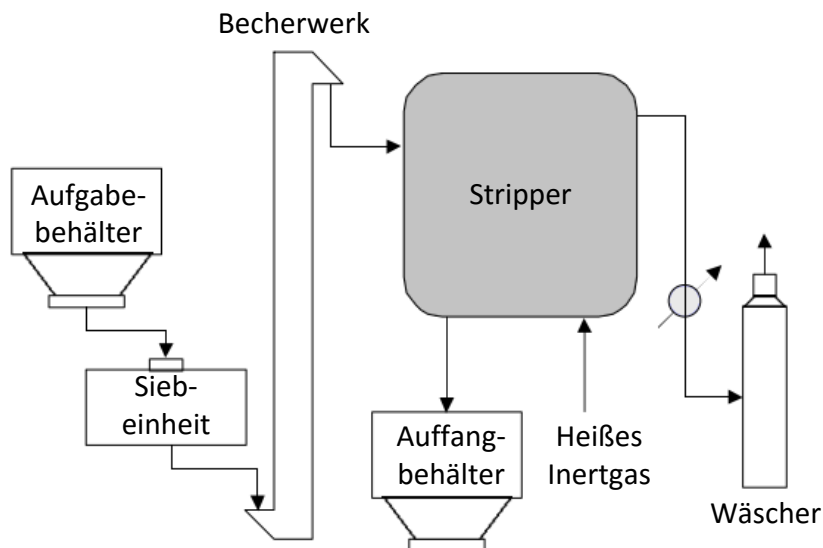
**Abbildung 3-3: Prozessschema des Tricat Regenerierungsprozesses nach [26]**

Wie in Abbildung 3-4 ersichtlich, wird der Katalysator dem ersten Wirbelschichtreaktor zugeführt. Die verwendete Luft dient sowohl für die Regenerierung als auch für die Fluidisierung des Katalysatorbettes. Um Einfluss auf die in den Reaktoren vorherrschenden Temperaturen zu nehmen, wird der Massenstrom des Katalysators verändert, da die Menge an Kohlenstoff, die sich am Katalysator befindet, die Regenerierungstemperatur beeinflusst. Die Luft wird mit Gasbrennern beheizt, bei Anfahrvorgängen liegt die Temperatur dabei bei etwa 420°C. Für den stationären Zustand wird im ersten Reaktor Luft mit Umgebungstemperatur verwendet. Beide Reaktoren werden mit Wasser gefüllten Kühlschlangen gekühlt. Bei der Regenerierung selbst herrschen Temperaturen zwischen 450°C und 510°C. Der regenerierte Katalysator wird gekühlt, bevor er nach Größen eingeteilt und verpackt wird. Die Abluft wird gekühlt und Partikel werden durch einen Schlauchfilter abgeschieden. Zusätzlich werden in einem Wäscher vorhandene Schwefeloxide entfernt, bevor die Luft wieder der Umgebung zugeführt werden kann [26].



**Abbildung 3-4: vereinfachtes Schema der Reaktoren für die Regenerierung nach [26]**

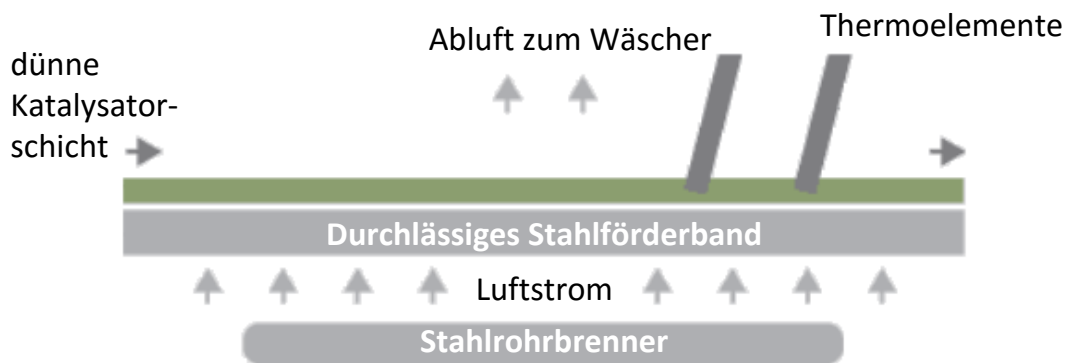
Bevor die Regenerierung durchgeführt wird, besteht auch die Möglichkeit den deaktivierten Katalysator in einem Stripper vorzubehandeln. Im Gegenstrom passiert der Katalysator entweder beheizten Stickstoff oder Kohlenmonoxid. Dadurch werden übermäßig vorhandene Kohlenwasserstoffe und Wasser entfernt [26]. Das vereinfachte Fließschema ist in Abbildung 3-5 ersichtlich.



**Abbildung 3-5: vereinfachtes Fließschema des Strippingprozesses bei der Tricat Regenerierung nach [26]**

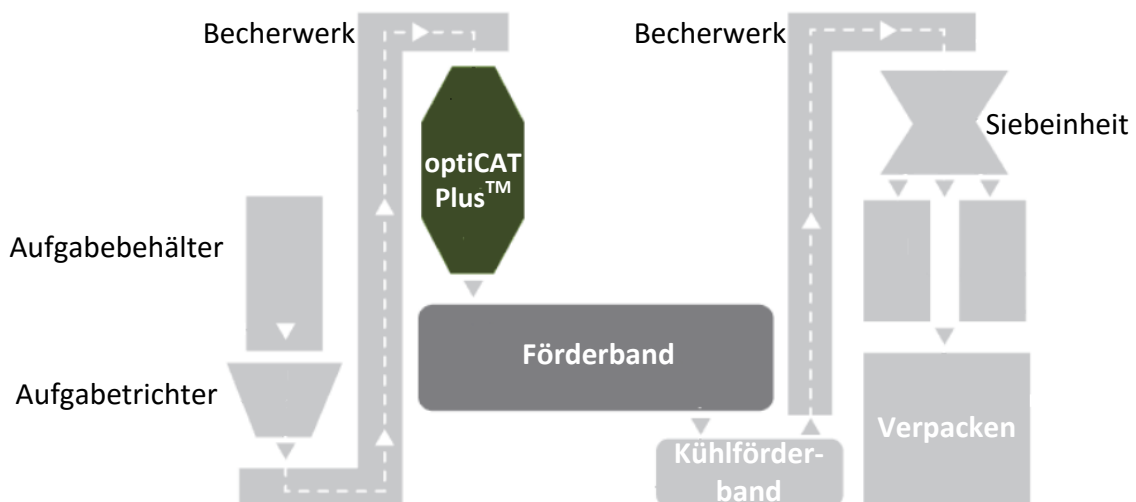
### 3.2.3 Porocel Prozess

Beim Porocel Prozess wird ein Förderband verwendet, auf dem sich eine dünne Schicht des zu regenerierenden Katalysators befindet. Der Katalysator wird durch verschiedene Regenerierungszonen transportiert, wodurch sich Übertemperaturen und die damit verbundene Versinterung vermeiden lassen. Die Zonen unterscheiden sich durch die dort herrschenden Temperaturen, die mittels Thermoelementen überprüft werden. Als Regenerierungsmedium dient Luft, die durch Strahlungsrohrbrenner erhitzt wird und durch das durchlässige Stahlförderband zum Katalysator strömt [27].



**Abbildung 3-6: Regenerierung mittels Förderband nach [27]**

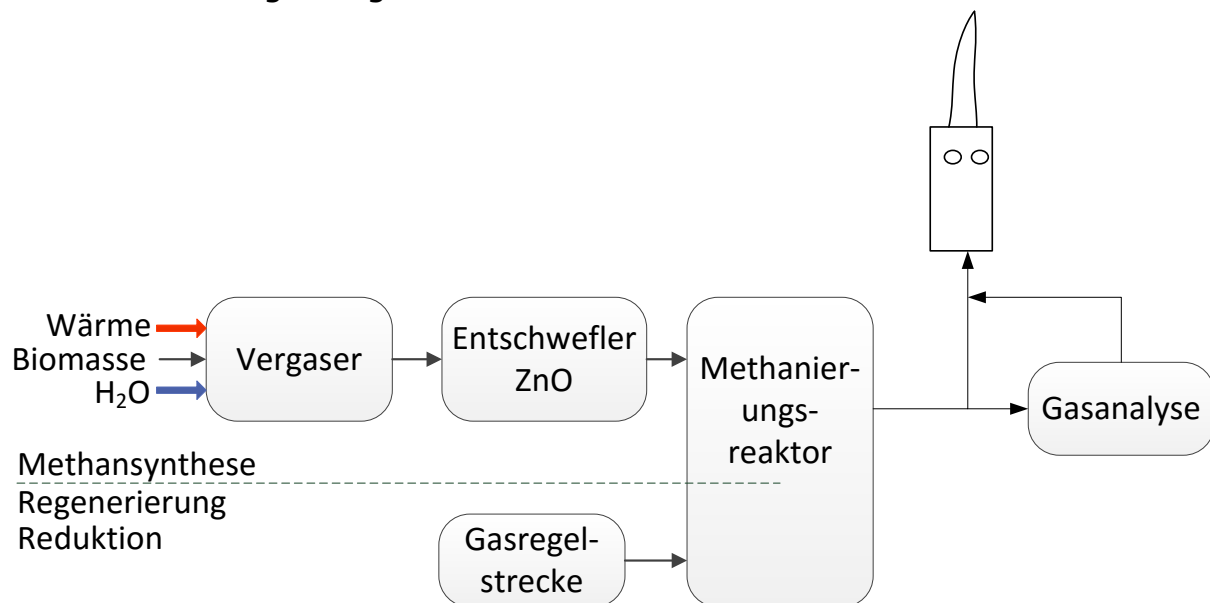
Der zu regenerierende Katalysator kann wahlweise in optiCAT Plus™, einem Wirbelschichtreaktor, vorbehandelt werden. Dabei werden überschüssige Kohlenwasserstoffe und Schwefel ausgetrieben. Nach diesem Wirbelschichtreaktor wird der Katalysator dem Stahlförderband zugeführt. Nach der Regenerierung wird der Katalysator auf einem Förderband gekühlt, nach Größen klassifiziert und verpackt [27]. Das Prozessschema ist in Abbildung 3-7 ersichtlich.



**Abbildung 3-7: Schematische Skizze des Porocel Prozesses nach [27]**

## 4 Versuchsaufbau und verwendete Messtechnik

Die Anlage mit der die Versuche durchgeführt werden, lässt sich in vier Hauptkomponenten teilen. Im allothermen Wirbelschichtvergaser wird Synthesegas erzeugt, das im nachgeschalteten Methanierungsversuchsstand in methanreiches Synthesegas umgesetzt wird. Bei der Methanierung werden ebenfalls Biomasse-Teere umgesetzt, die einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben. Um die Permanentgaszusammensetzung, den Gehalt an Schwefelwasserstoff und Biomasseteer zu bestimmen, sind geeignete Geräte für die Analyse vorhanden. Für die Entfernung der bei der Methanierung entstehenden Kohlenstoff- bzw. Koksablagerungen ist eine Gasregelstrecke installiert, welche es ermöglicht, dem Methanierungsversuchsstand verschiedene Regenerierungsmedien zuzuführen. Dies erfolgt bei unterbrochener Synthesegasherstellung. In Abbildung 4-1 ist ein vereinfachtes Fließbild der Gesamtanlage dargestellt.



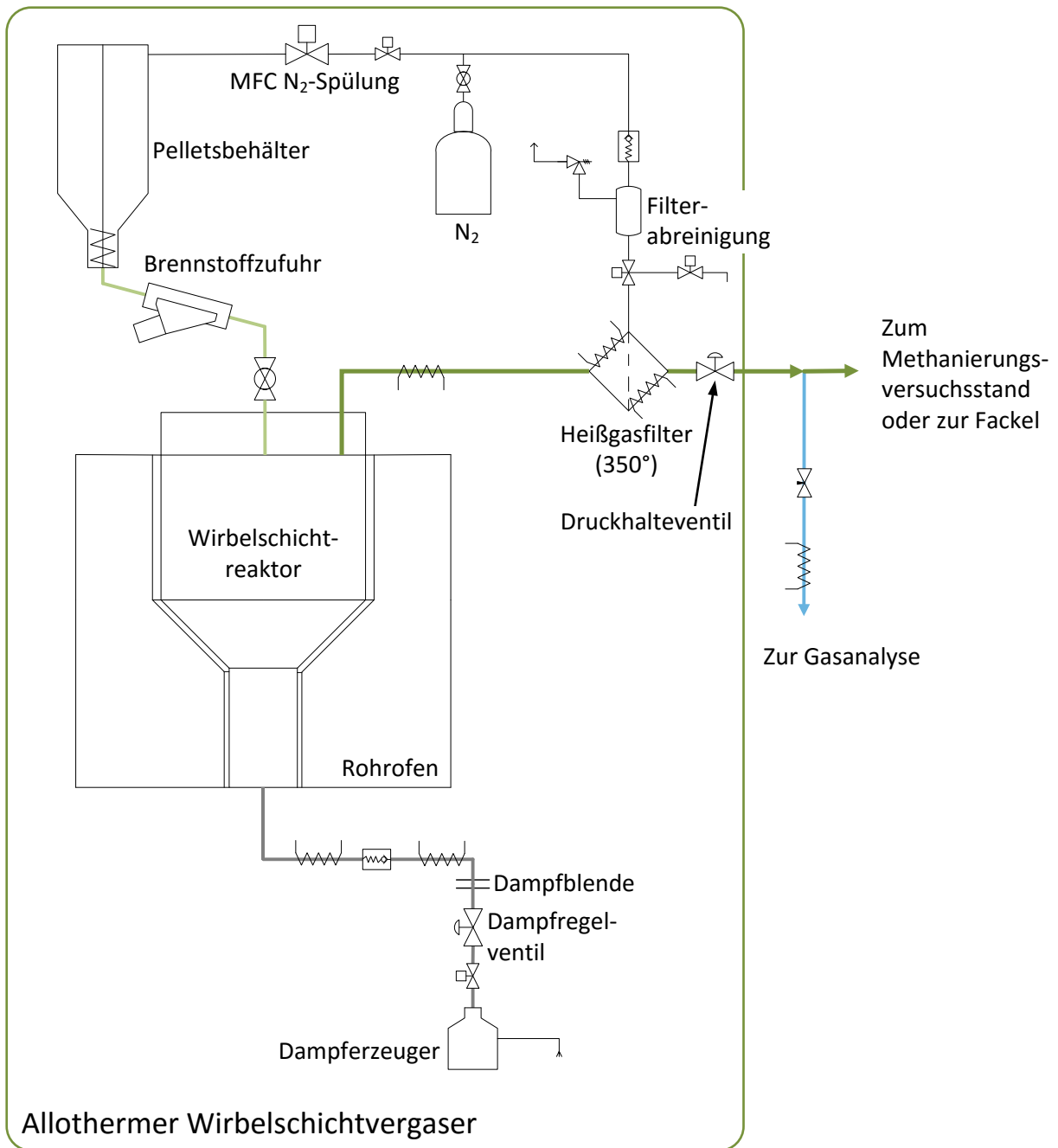
**Abbildung 4-1: Blockfließbild der Hauptkomponenten der Versuchsanlage**

### 4.1 Allotherme Wirbelschichtvergasungsanlage

Der allotherme Wirbelschichtvergaser wird bei einer Brennstoffleistung von 1,5 kW betrieben. Als Brennstoff dienen handelsübliche Holzpellets mit einem Durchmesser von 6 mm. Die verwendeten Pellets sind ENplus-A1 zertifiziert, basierend auf den ISO-Standards 17225-2 [28]. Wasserdampf wird als Vergasungsmedium eingesetzt, wobei dieser zugleich zur Fluidisierung des Wirbelbettes dient. Aus dem Synthesegas werden Partikel in einem Sintermetallkerzenfilter bei einer Temperatur von 350°C entfernt. Die Anlage wird bei einem Druck von 2 bar<sub>abs</sub> betrieben, wobei



ein Druckhalteventil einen konstanten Arbeitsdruck garantiert. Ein vereinfachtes Fließbild der Vergasungsanlage ist in Abbildung 4-2 dargestellt.



Stoffströme:

- Synthesegas
- Brennstoff
- Wasserdampf

**Abbildung 4-2: Vereinfachtes Fließbild des allothermen Wirbelschichtvergaser [29]**

Wie in der Abbildung 4-2 ersichtlich ist, besteht die Vergasungsanlage aus dem Brennstoffsystem, dem Vergasungsreaktor mit Rohrofen, dem Dampferzeuger und dem Heißgasfilter. Die Leitungen, durch die das Synthesegas strömt, sind auf 350°C beheizt um ein Auskondensieren der Biomasseteere zu vermeiden.

Die Vergasungsanlage wird bei den in Tabelle 4-1 aufgelisteten Betriebsparameter betrieben. Der durch diese Parameter beschriebene Betriebspunkt ist in vorausgegangenen Arbeiten [4], [30] erprobt worden und erwies sich für Langzeittests als geeignet.

**Tabelle 4-1: Betriebspunkt des Vergasers**

---

Brennstoffleistung	1,5 kW
Vergasungstemperatur	820°C
Begleitheizungen	350°C
Anlagendruck	2 bar <sub>absolut</sub>
Dampfmassenstrom	0,34 kg/h
Druck im Dampferzeuger	2,13 bar <sub>absolut</sub>
Stickstoffmassenstrom	0,15 kg/h

---

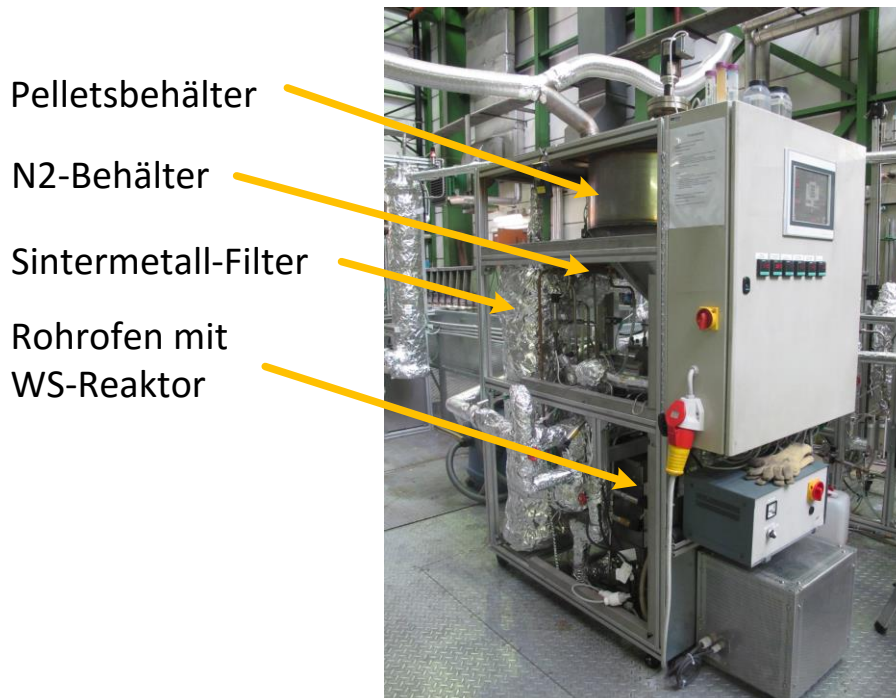
Der Brennstoff befindet sich in einem Behälter, der bei einer Brennstoffleistung von 1,5 kW, Brennstoff für eine Versuchsdauer von etwa 200 Stunden bevorraten kann. Der Behälter ist ebenfalls auf Betriebsdruck aufgeladen. Ein konstanter Stickstoffstrom während des Betriebs dient einerseits als Rückbrandschutz und andererseits wird so ein Aufquellen der Pellets verhindert. Die Zufuhr der Pellets erfolgt über eine Förderschnecke im Pelletsbehälter, die den Brennstoff taktweise in die Pelletszuleitung befördert. Der Brennstoff rutscht über die Zuleitung von oben über das Freeboard in den Vergaser bzw. in die fluidisierte Wirbelschicht.

Der Vergasungsreaktor ist als stationäre Wirbelschicht ausgeführt, als Bettmaterial dient Olivin. Das Bettmaterial wird durch Wasserdampf fluidisiert, die Freeboarderweiterung verhindert, dass zu viel an Bettmaterial ausgelesen wird. Um die benötigte Wärme für die alltherme Vergasung bereitzustellen, befindet sich um den Reaktor ein Rohrofen mit einer Leistung von 5 kW. Im Inneren des Vergasers befindet sich ein Schutzrohr, in dem Thermoelemente angebracht sind. Diese Thermoelemente dienen dazu die Temperaturen über die Reaktorhöhe zu überprüfen.

Der Wasserdampf wird in einem kommerziellen Dampferzeuger erzeugt. Durch den erhöhten Druck von 2,13 bar<sub>absolut</sub> im Dampferzeuger soll gewährleistet werden, dass das Vergasungsmedium in den Vergaser strömt. Um ein Auskondensieren des Sattdampfes zu vermeiden, sind die Zuleitungen beheizt.

Die im Synthesegas befindlichen Partikel werden mit einem Filtermetallkerzenfilter, Typ SIKA-R 20 Cu IS, bei einem Temperaturniveau von 350°C entfernt. Dieser Filter weist einen Trenngrad von 89 % bei einer Partikelgröße von 24 µm auf. Im Vergasungsbetrieb bildet sich an der Filterkerze ein Filterkuchen, der mit zunehmender Dicke den Druckverlust zwischen Roh- und Reingasseite vergrößert. Dieser Filterkuchen muss entfernt werden, sobald der Druckverlust zu hoch ist. Dies erfolgt durch einen Stickstoffpuls, der über die Reingasseite in den Filter strömt und den Kuchen absprengt.

Das partikelfreie Synthesegas wird entweder in einer Fackel verbrannt oder dem Methanierungsversuchsstand zugeführt. Bei der Fackel wird ein erdgasbetriebener Stützbrenner eingesetzt, um sicherzustellen, dass auch nicht zündfähige Gasgemische verbrannt werden. Ein Foto des allothermen Wirbelschichtvergasers ist in Abbildung 4-3 dargestellt.



**Abbildung 4-3: Foto des allothermen Wirbelschichtvergasers**

Das Synthesegas weist einen Wassergehalt von etwa 40 Vol.-% auf. Die durchschnittliche Zusammensetzung des trockenen Synthesegases ist in Tabelle 4-1 aufgelistet.

**Tabelle 4-2: Zusammensetzung des Synthesegases in [Vol.-%]**

---

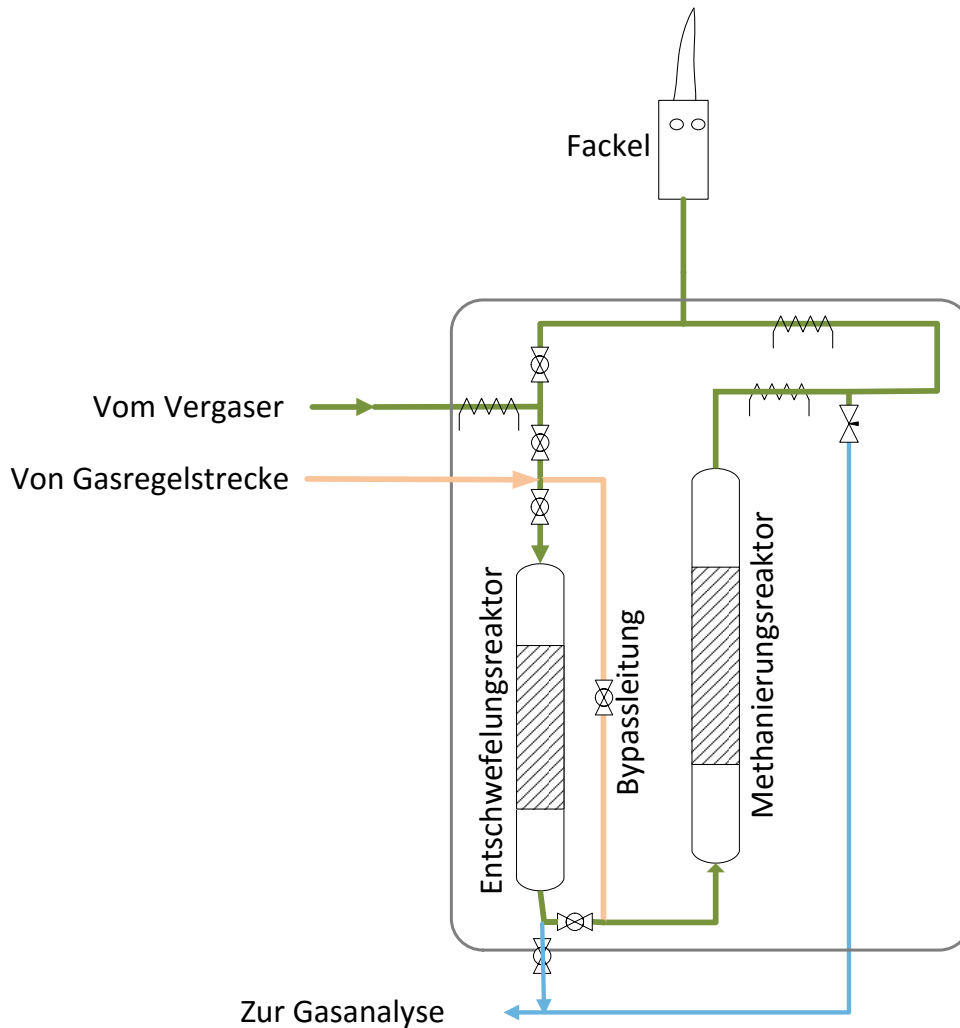
N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
22,40	17,35	15,10	6,05	39,10	39,30

---

## 4.2 Methanierungsversuchsstand

Das vom Vergaser kommende Synthesegas strömt über eine beheizte Leitung zum Methanierungsversuchsstand, der bei annähernd atmosphärischem Druck betrieben wird. Um die enthaltenen Schwefelkomponenten im Gas zu entfernen, strömt das Synthesegas zuerst durch einen Festbettreaktor, der mit *ZnO* befüllt ist und bei einer Temperatur von 300°C *H<sub>2</sub>S* adsorbiert [30]. Nach dem Entschwefler befindet sich der Methanierungsreaktor. Zur Methanierung und zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen wird ein Nickelkatalysator eingesetzt. Der Methanierungsreaktor wird auf 300°C beheizt, um zu vermeiden, dass giftiges Nickeltetracarbonyl entsteht. Im Inneren des Reaktors, in der Katalysatorschüttung befindet sich ein Schutzrohr mit zwölf Thermoelementen, das das axiale Temperaturprofil in der Katalysatorschüttung misst. Probenahmestutzen nach dem Entschwefler und dem Methanierungsreaktor ermöglichen sowohl eine Messung der Permanentgaskomponenten, als auch des Biomasseteers und *H<sub>2</sub>S* als repräsentative Schwefelverbindung. Nach der Methanierung wird das Gas der Fackel zugeführt und verbrannt.

In Abbildung 4-4 ist ein vereinfachtes Fließbild des Methanierungsversuchsstandes dargestellt. Während der Regenerierung wird das Regenerierungsmedium, kommend von der Gasregelstrecke, über die Bypassleitung schließlich dem Methanierungsreaktor zugeführt.



**Abbildung 4-4: Vereinfachtes Fließbild des Methanierungsversuchsstandes [29]**

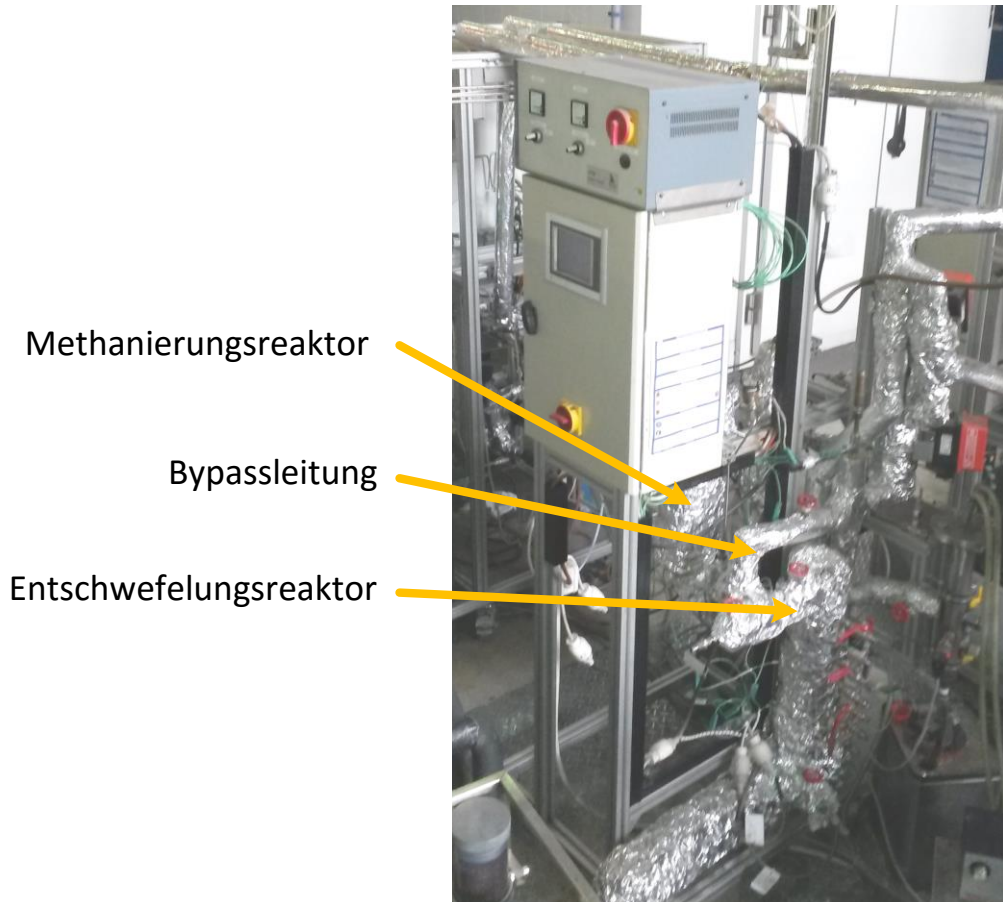
Die durchschnittliche Gaszusammensetzung des Synthesegases ist in Tabelle 4-3 aufgelistet. Das feuchte Gas weist einen Wassergehalt von etwa 32 Vol.-% auf. Der  $CH_4$ -Gehalt des methanierten Gases weist einen niedrigen Wert auf, da wegen der hohen Temperatur, die am Reaktoraustritt herrscht, das Gas nur teilweise methaniert wird. Einen hohen Gehalt an Methan zu erreichen ist bei der vorliegenden Arbeit allerdings auch nicht von Bedeutung.

**Tabelle 4-3: Zusammensetzung des methanierten Synthesegases in [Vol.-%]**

$N_2$	$CO_2$	CO	$CH_4$	$H_2$	$H_2O$
22,11	28,96	2,14	17,20	29,60	32,61

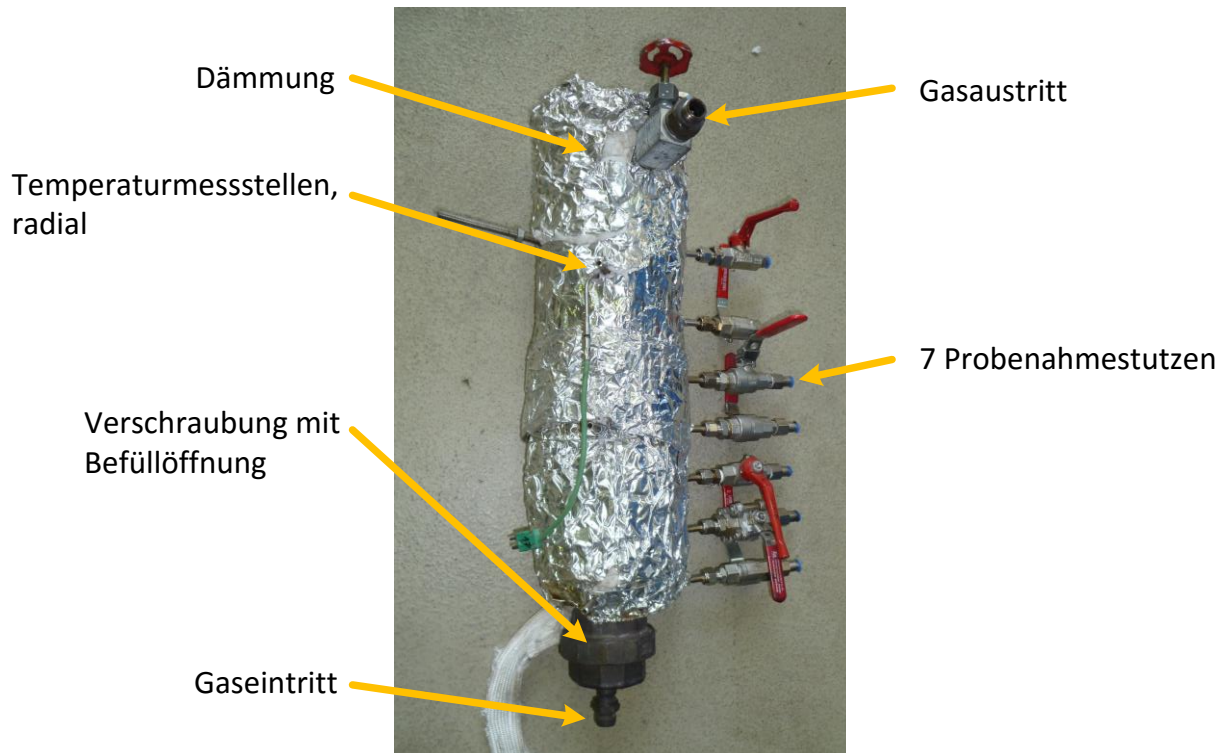
Ein Foto des Versuchsstandes ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Durch die Beheizung der Leitungen auf  $300^\circ C$  wird verhindert, dass Biomasseteeere auskondensieren und in weiterer Folge die Ablagerungen die Leitungen

verstopfen würden. Folgend wird näher auf den Entschwefelungsreaktor und vor allem auf den Methanierungsreaktor eingegangen.



**Abbildung 4-5: Foto des Methanierungsversuchsstandes**

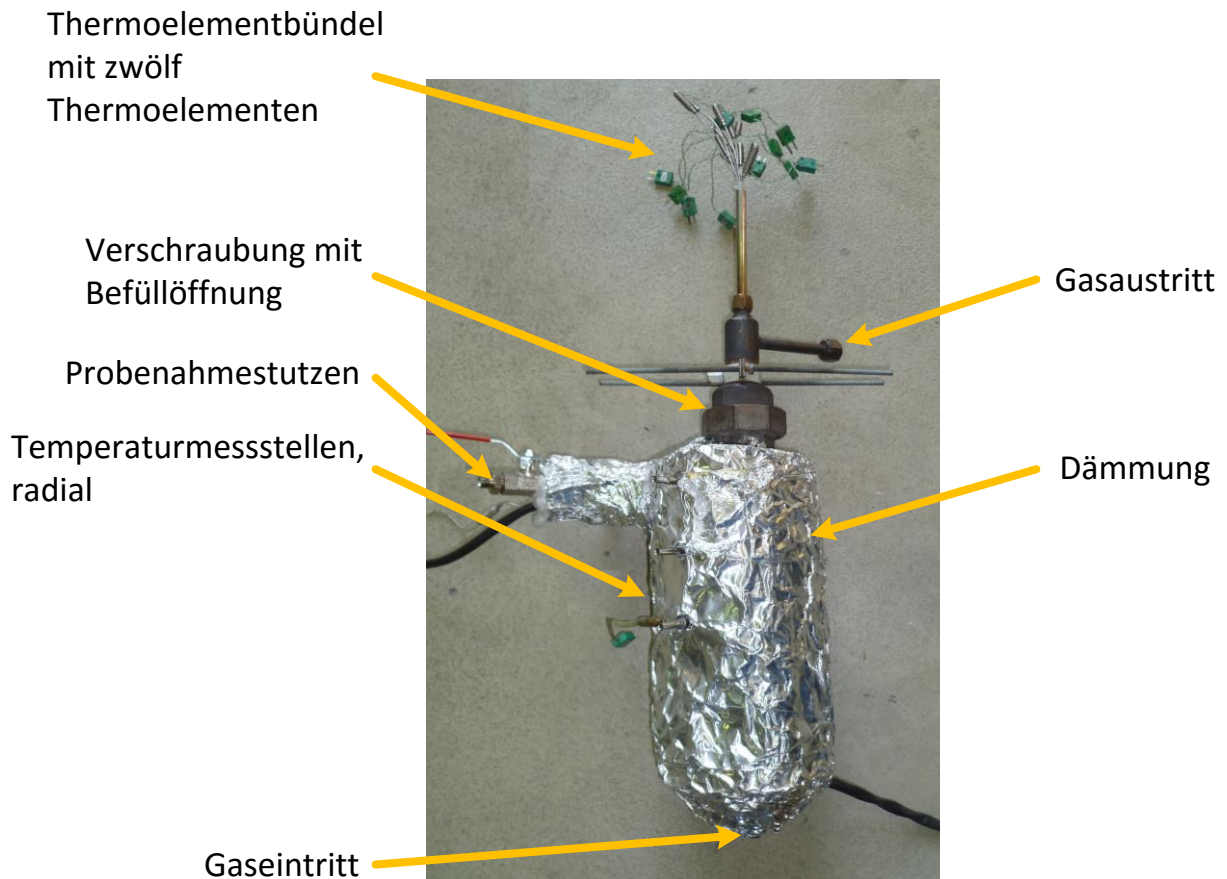
In Abbildung 4-6 ist der Entschwefelungsreaktor ersichtlich. Das Gas strömt von unten in den mit  $ZnO$  gefüllten Reaktor. An der Gaseintrittsseite befindet sich die Verschraubung, die gelöst wird, wenn der Reaktor befüllt oder entleert werden soll. Sieben Probenahmestutzen an verschiedenen Höhen können verwendet werden, um die Gaszusammensetzung und den  $H_2S$ -Gehalt zu messen. Der Innendurchmesser des Reaktors beträgt 53 mm, er kann mit bis zu 1200 g des verwendeten  $ZnO$  befüllt werden. Der Reaktor wird mit einer Begleitheizung, die um den Reaktor gewickelt worden ist beheizt, an der Gasaustrittsseite ist ein Stück der Heizung ersichtlich. Entlang des Reaktors befinden sich drei Temperaturmessstellen, um die Temperaturen in der  $ZnO$ -Schüttung feststellen zu können.



**Abbildung 4-6: Entschwefelungsreaktor**

In Abbildung 4-7 ist der Methanierungsreaktor dargestellt. Das Gas strömt von unten durch den Reaktor, an der Gasaustrittsseite befindet sich ein Probenahmestutzen, um die Gaszusammensetzung nach der Methanierung des Synthesegases messen zu können. An diesem Probenahmestutzen befindet sich auch der Aufsatz, über den mit einer Probenahmespritze eine definierte Menge an Produktgas für die Teeranalyse entnommen wird. An der Oberseite des Reaktors befindet sich die Befüllöffnung, für eine übersichtlichere Darstellung wurde die Dämmung entfernt. Der Innendurchmesser des Reaktors beträgt 42 mm. Um die Temperaturen in der Katalysatorschüttung messen zu können, wird ein Thermoelementbündel verwendet, das die Temperaturen auf verschiedenen Höhen mittig misst. Weitere Messstellen ermöglichen es, die Temperaturen auf verschiedenen radialen Höhen zu bestimmen.

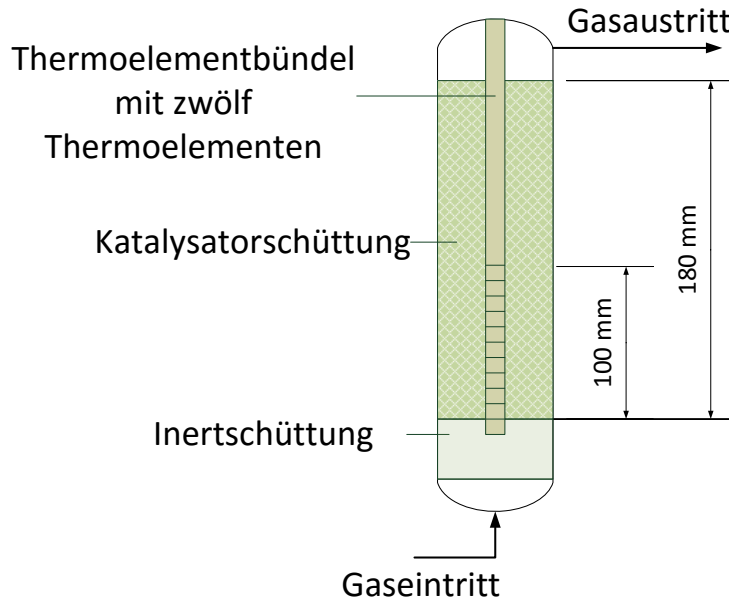




**Abbildung 4-7: Methanierungsreaktor**

Der Aufbau des Methanierungsreaktors ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Das Gas strömt von unten durch den Reaktor, im unteren Teil des Reaktors befindet sich eine inerte Schüttung, Raschigringe aus Keramik. Die Inertschüttung soll eine Höhe von 5 cm aufweisen, dies wird durch Messen der Schütthöhe festgestellt. Darauf befindet sich die Katalysatorschüttung, die Höhe dieser Schüttung beträgt etwa 180 mm, diese Höhe wird wiederum durch Messen festgestellt. Das Thermoelementbündel misst die Temperatur in der Inertschüttung, an der Grenzfläche zwischen Inertschüttung und Katalysatorschüttung als auch die Temperaturen in den ersten 10 cm der Katalysatorschüttung.





**Abbildung 4-8: Aufbau des Methanierungsreaktors**

#### Verwendeter Katalysator

Der im Methanierungsreaktor verwendete Katalysator besteht zu hohen Gewichtsanteilen aus Nickelmonoxid. Die Eigenschaften des Katalysators sind in Tabelle 4-4 aufgelistet.

**Tabelle 4-4: Eigenschaften des Katalysators laut Hersteller**

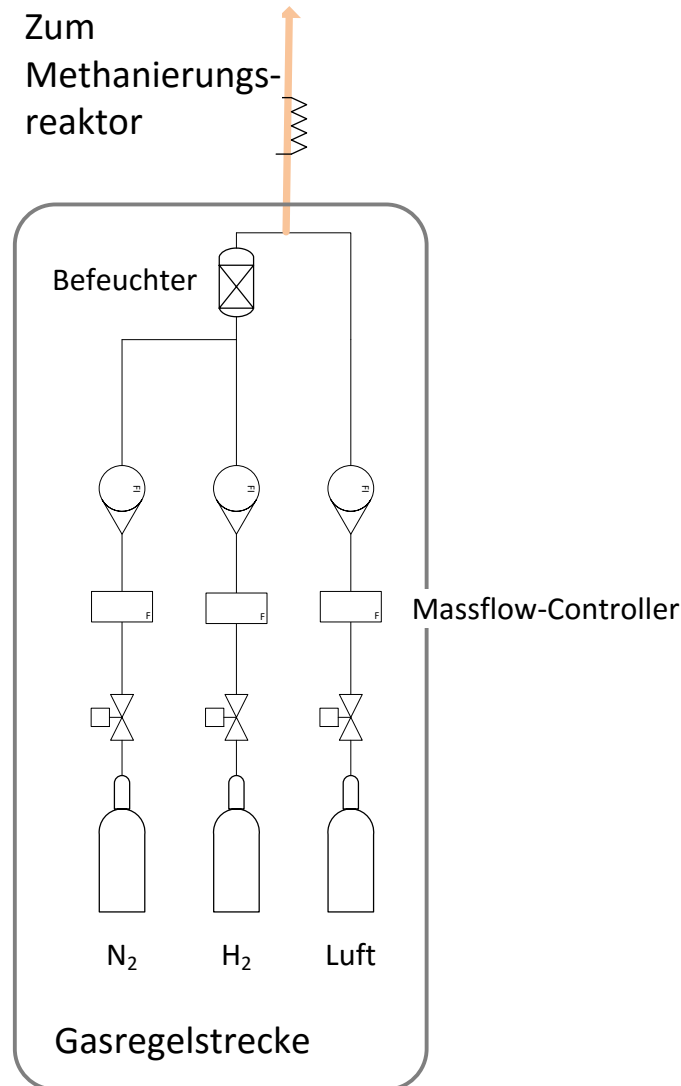
Form	Tabletten
Partikelgröße	3 x 3 mm
Farbe	Grau bis schwarz
Gehalt an Nickelmonoxid [Gew.-%]	$\geq 50\% - < 75\%$
Schüttdichte	950 – 1250 kg/m <sup>3</sup>

Bevor der Katalysator dem Reaktor zugeführt wird, wird die genaue Masse des Katalysators bestimmt. Nach dem Einfüllen in den Reaktor wird die Schütthöhe abgemessen um auf das Schüttvolumen zurückschließen zu können. Nach dem Befüllen wird der Reaktor mit Stickstoff mit einem Volumenstrom von 2 l/min gespült. Danach erfolgt das Aufheizen des Methanierungsreaktors.

### 4.3 Gasregelstrecke

Um den Katalysator zu regenerieren, werden verschiedene Regenerierungsmedien eingesetzt, welche aus Flaschengasen gemischt werden. Es besteht zum einen die Möglichkeit dem Methanierungsversuchsstand die

Regenerierungsmedien trocken zuzuführen. Zum anderen kann mittels eines Befeuchters ein gewünschter Wassergehalt eingestellt werden. In Abbildung 4-9 ist das vereinfachte Fließbild der Gasregelstrecke dargestellt.



**Abbildung 4-9: Vereinfachtes Fließbild der Gasregelstrecke [29]**

Die Volumenströme werden mit Durchflussregler geregelt, welche in regelmäßigen Abständen kalibriert werden. Dadurch ergibt sich eine Abweichung vom eingestellten Gasvolumenstrom von  $\pm 1\%$ . Für die Kalibrierung wird der Gilibrator 2 verwendet. Der Wassergehalt wird gravimetrisch in regelmäßigen Abständen überprüft. Dabei wird ein gewünschter Wassergehalt bei einem gegebenen Volumenstrom an Stickstoff eingestellt. Der Stickstoffstrom wird daraufhin durch eine Waschflasche geleitet, in der das Wasser auskondensiert. Gravimetrisch wird die Masse an auskondensierten Wasser bestimmt und mit dem

errechneten Sollwert verglichen. Ein Foto der Gasregelstrecke ist in Abbildung 4-10 dargestellt.



**Abbildung 4-10: Foto der Gasregelstrecke**

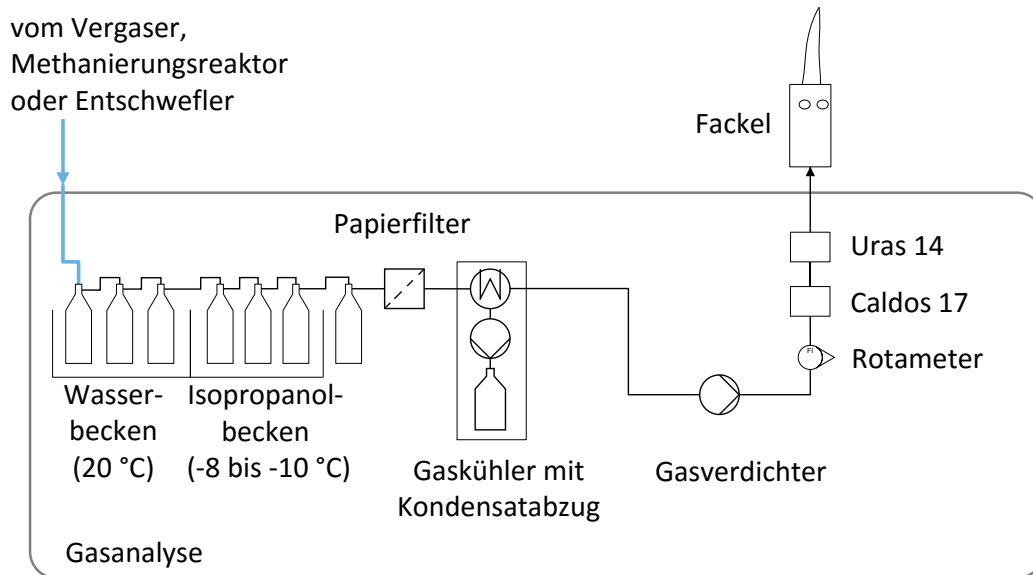
### 4.4 Verwendete Messtechnik der Gasanalyse

Während des Betriebs der Vergasungsanlage und des Methanierungsversuchsstandes werden die Temperaturen, der Druck und die Durchflüsse gemessen und aufgezeichnet. Um die Permanentgaszusammensetzung messen zu können, wird ein Permanentgasanalysator eingesetzt. Das entweder vom Vergaser, Methanierungsreaktor oder Entschwefler kommende Gas wird durch beheizte Leitungen zur Gasanalyse geführt. Da das Synthesegas aus dem Vergaser bzw. Entschwefler mit Biomasseteeren beladen ist, ist es zuerst notwendig, diese Teere durch eine Reihe von Waschflaschen abzutrennen. Dabei werden die Teere und das vorhandene Wasser auskondensiert. In Tabelle 4-5 ist die Anordnung der Waschflaschen zusammengefasst. Die ersten drei Waschflaschen stehen in einem Wasserbad, das nicht gekühlt wird. Die drei weiteren Waschflaschen stehen in einem gekühlten Isopropanolbecken. Um noch restliches Wasser und Teere kondensieren zu können, wird der Gasstrom durch eine zweite Waschflasche geleitet, die ebenfalls mit Glaswolle gefüllt ist. Diese Flasche befindet sich in keinem Becken.

**Tabelle 4-5: Waschflaschenanordnung**

Nummer der Gaswasch-Flasche	Fassungsvermögen der Gaswaschflasche	Füllung der Gaswasch-flasche	Temperatur des Beckens
1	500 ml	100 ml Wasser angesäuert mit 3 ml Phosphorsäure	20°C
2	100 ml	50 ml Wasser angesäuert mit 2 ml Phosphorsäure	20°C
3	250 ml	RME	20°C
4	500 ml	Isopropanol	-8 bis -10°C
5	250 ml	Isopropanol	-8 bis -10°C
6	100 ml	Glaswolle extrafein	-8 bis -10°C
7	500 ml	Glaswolle extrafein	-

Nach den Waschflaschen befinden sich noch zwei zusätzliche Papierfilter und ein Gaskühler mit Kondensatabscheider. Der Volumenstrom durch den Gasverdichter wird durch einen Schwebekörperdurchflussmesser geregelt. Danach strömt das Gas durch die zwei Module, in denen die Gaszusammensetzung bestimmt wird, bevor es in der Fackel verbrannt wird. In Abbildung 4-11 ist das vereinfachte Fließbild des Aufbaus der Gasanalyse dargestellt. Um die Teerzusammensetzung der Gase, kommend vom Vergaser oder des Methanierungsreaktors, bestimmen zu können, befindet sich jeweils eine Probenahmestelle an der Zuleitung vor den Waschflaschen. Um den Gehalt und die Zusammensetzung der Biomasseteere zu bestimmen wird die SPA-Methode verwendet.



**Abbildung 4-11: Vereinfachtes Fließbild der Gasanalyse**

#### 4.4.1 ABB Gasanalysator AO2020

Vgl. [29]

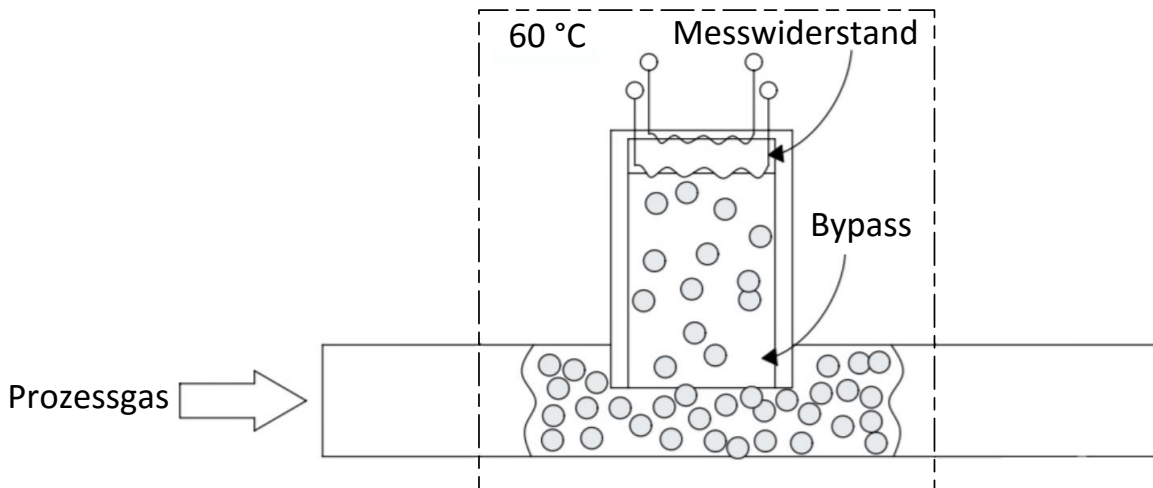
Die Zusammensetzung der Gase werden mit dem Gasanalysator ABB Advance Optima 2020 bestimmt. Der Analysator setzt sich aus zwei Modulen zusammen. In einem ist die Elektronik und der Wärmeleitanalysator Caldos 17 verbaut und im zweiten befindet sich ein Infrarotanalysatormodul Uras 14. Die verbauten Module sind in Abbildung 4-12 dargestellt. Zusätzlich ist noch ein Sauerstoffsensord verbaut, dieser ist dem Analysatormodul Caldos 17 zugeordnet. Die Messungengenauigkeit der Gasanalyse liegt unter 2 % des Messwertes.



**Abbildung 4-12: Gasanalysatormodule ABB AO2020**

### Caldos 17

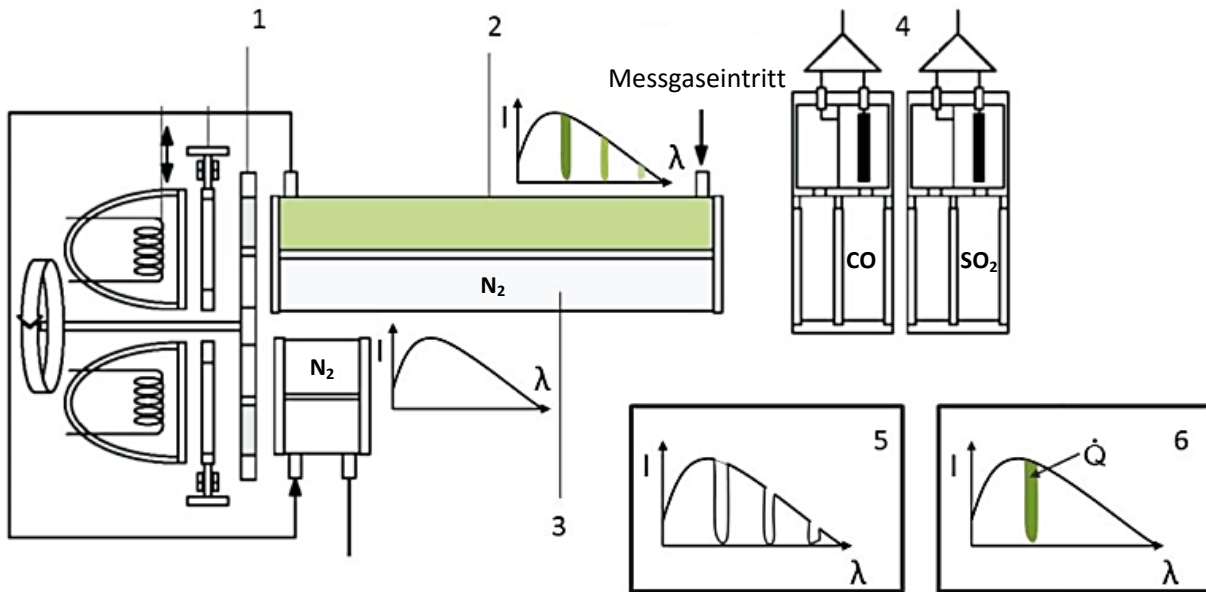
Das Messprinzip des Moduls Caldos 17 basiert auf der Wärmeleitfähigkeit des  $H_2$  im Gas. Das Gas diffundiert in die Messkammer, die eine konstante Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  aufweist. Dadurch nehmen Änderungen der Umgebungstemperatur keinen Einfluss auf die zu vermessende Gaskomponente. Der mittlere Teil des in der Messkammer verbauten Wärmeleitfähigkeitssensors besteht aus einer Membran, auf der zwei Dünnschichtwiderstände angebracht sind. Diese werden aufgeheizt. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes im Gas wird einem der Widerstände Wärme entzogen. Dadurch muss dieser Widerstand mehr beheizt werden. Der Strom, der notwendig ist, um die Temperaturdifferenz zwischen den Widerständen konstant zu halten, ist ein Maß für die Konzentration an Wasserstoff im Messgas [31]. In Abbildung 4-13 ist das Prinzip dargestellt.



**Abbildung 4-13: Messprinzip des Wärmeleitfähigkeitssensors Caldos 17 [31]**

### Uras 14

Die Konzentration der im Messgas enthaltenen Komponenten  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$  werden mit dem Analysatormodul Uras 14 bestimmt. Das Modul arbeitet nach dem Prinzip der nichtdispersiven Infrarotabsorption, abgekürzt NDIR. Ein thermischer Strahler erzeugt Infrarotstrahlung, die in einem Wellenlängenbereich zwischen 2 und  $12\ \mu\text{m}$  liegt. In Abbildung 4-14 ist das Messprinzip dargestellt.



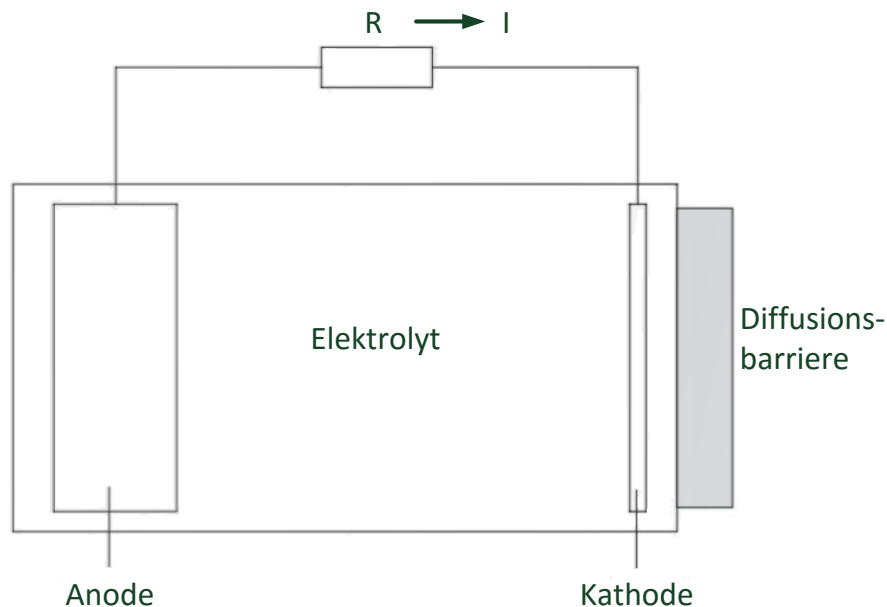
**Abbildung 4-14: Messprinzip des NDIR nach [31],[29]**

Die Strahlung geht durch eine Blende und durch ein rotierendes Blendenrad (1) und strahlt abwechselnd durch die Messküvette (2) oder durch die Referenzküvette (3). In der Messküvette befindet sich das zu vermessende Gas, während die Referenzküvette mit Stickstoff gefüllt ist. Jede Komponente, die im Messgas enthalten ist, absorbiert einen charakteristischen Wellenlängenbereich der erzeugten Infrarotstrahlung. Dadurch entstehen typische Spektren, beispielhaft in (5) dargestellt. Das Spektrum des Infrarotlichts, das die Referenzküvette durchquert, wird nicht verändert, da der Stickstoff in dem gewählten Wellenlängenbereich keine Strahlen absorbiert. Das Infrarotlicht hinter den Küvetten weist abwechselnd entweder das vollständige Spektrum oder das durch das Messgas beeinflusste Spektrum auf, abhängig von der Stellung des Blendenrades. Das Infrarotlicht trifft auf den Empfänger (4). Im Empfänger befindet sich eine Kammer, die mit jener Gaskomponente gefüllt ist, die es zu vermessen gilt. Trifft nun die Infrarotstrahlung auf den Empfänger, die zuvor durch die Messküvette geleitet wurde, wird nun der Rest der Strahlung im Wellenlängenbereich der sich in der Kammer befindlichen Gaskomponente absorbiert. Bei der Absorption wird im Empfänger Wärme frei. Die Menge der Wärme ändert sich, wenn das Messgas zuvor durch die Vergleichsküvette strahlte und dadurch die gesamte Strahlung im Absorptionsbereich des zu vermessenden Gases absorbiert wird (6). Dadurch tritt eine unterschiedliche Wärmefreisetzung im Empfänger auf, die der Frequenz des Blendenrades entspricht. Die schwankende Wärmefreisetzung erzeugt Druckschwankungen im abgeschlossenen Empfänger, die durch einen Membrankondensator aufgezeichnet und

durch einen Messverstärker in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Befindet sich die Messkomponente nicht im Gas entstehen auch keine Druckschwankungen in der Zelle. An der Rückseite des Empfängers befindet sich ein optisch transparentes Fenster, dadurch kann eine zweite Komponente in einem zweiten Empfänger vermessen werden. Durch eine zweite Mess- bzw. Referenzküvette und den dazugehörigen Empfängern können zwei weitere Gaskomponenten vermessen werden [29], [31].

### Elektrochemischer Sauerstoffsensoren

Die Funktionsweise des Sauerstoffsensors ähnelt der einer Brennstoffzelle. Sauerstoff diffundiert durch die Barriere und wird an der Grenzschicht Kathode und Elektrolyt elektrochemisch umgesetzt. Durch die dabei entstehende Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden entsteht am Widerstand  $R$  ein Strom, der proportional der Sauerstoffkonzentration ist.



**Abbildung 4-15: Messprinzip des Sauerstoffsensors [31]**

### Kalibrieren der Gasanalyse

Während eine Regenerierung stattfindet, wird die Gaszusammensetzung am Austritt des Methanierungsreaktors gemessen. Dadurch lässt sich einerseits feststellen, welche Produkte während der Regenerierung entstehen und andererseits wann die Regenerierung beendet ist. Sobald die gleiche Gaszusammensetzung gemessen wird, wie sie auch dem Methanierungsreaktor aufgegeben wird, kann davon ausgegangen werden, dass keine Reaktionen im Katalysatorbett stattfinden. Deswegen ist es von Bedeutung, die Gaszusammensetzung des Regenerierungsmedium vor der jeweiligen Regenerierung im Gasanalysator zu vermessen. Diese Messwerte stellen den Endwert dar, die es bei Messung am Reaktoraustritt

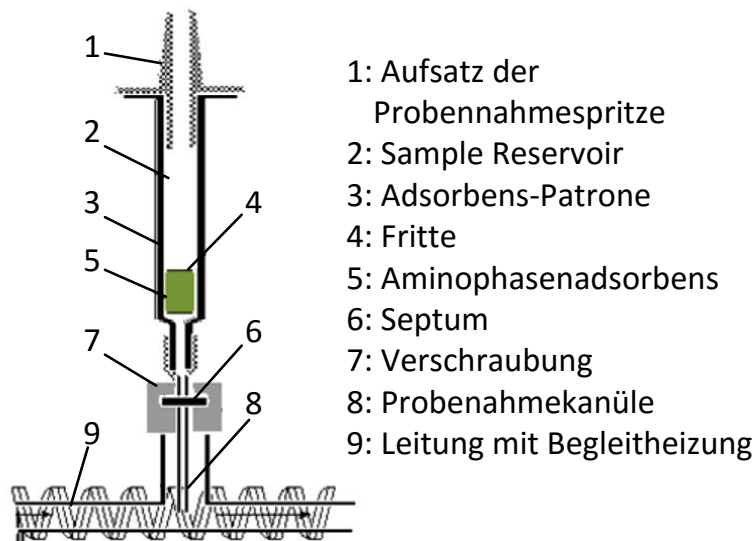


während der Regenerierung zu erreichen gilt. Diese Vorgangsweise, bezüglich der Aufnahme des zu erreichenden Endwertes, wird vor jeder Regenerierung und Reduktion wiederholt.

#### 4.4.2 Teeranalyse

Vgl. [4]

Um den Gehalt und die Art der vorhandenen Biomasseteere, die sich im Synthesegas befinden, zu bestimmen, wird die SPA (solid phase adsorption) Methode verwendet. Mit einer Probenahmespritze werden 100 ml des Produktgases durch einen Aminophasenadsorber geleitet. Der Messaufbau der SPA-Probennahme ist in Abbildung 4-16 dargestellt.



**Abbildung 4-16: Messaufbau bei der SPA-Probennahme nach [4]**

Anschließend werden die Teere aus dem Adsorbens extrahiert und mit einem Gaschromatographen (GC-FID) untersucht.

#### 4.4.3 Gilibrator 2

Das Kalibrieren der Durchflussmesser erfolgt durch den Gilibrator 2, dargestellt in Abbildung 4-17. Der Messzelle des Gilibrators wird ein Gasstrom zugeführt, durch den eine Seifenblase in der Messzelle erzeugt wird. Die Seifenblase passiert einen ersten Infrarotsensor, welcher eine elektronische Uhr startet. Diese wird wieder gestoppt, sobald die Blase den zweiten Infrarotsensor erreicht. Der Volumenstrom kann nun berechnet werden, da sowohl das Volumen der Zelle, als auch die benötigte Zeit, für das Durchqueren dieses Volumens, bekannt ist [32]. Die Messungenauigkeit liegt unter 1 % des Messwertes.



**Abbildung 4-17: Volumenstrommessgerät Gilibrator 2 [33]**

#### 4.5 REM und EDX

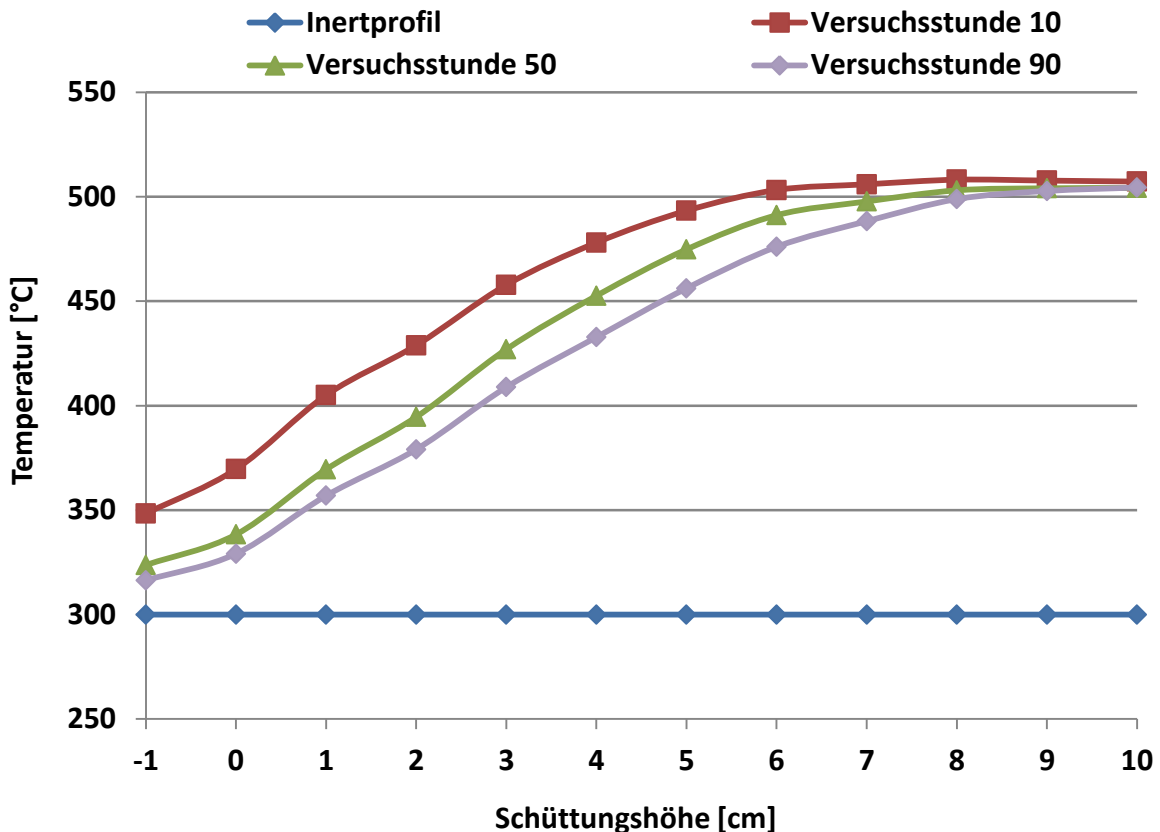
Die Oberflächenstruktur und Zusammensetzung des Katalysators werden mittels REM und EDX untersucht. Dies soll Aufschluss über die Art der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen bieten und zeigen ob durch die gewählten Bedingungen während der Regenerierungen eine thermische Schädigung des Katalysators bewirkt wurde. Die Analysen wurden am Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik - Zentrum für Elektronenmikroskopie (FELMI-ZFE) mit dem Rasterelektronenmikroskop Zeiss Ultra 55 durchgeführt.

Hornbogen und Skrotzki [34] wurde die Funktionsweise des REM und EDX entnommen. Das Rasterelektronenmikroskop arbeitet mit gebündelten Elektronenstrahlen, die in einer Elektronenquelle erzeugt wird. Dieser Strahl rastert die Probeoberfläche ab und tritt in Wechselwirkung mit dem jeweiligen Ort der Probe. Dabei werden Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (BSE) und auch Röntgenstrahlung erzeugt, die bei der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) gemessen wird. Die Wechselwirkungsprodukte treffen auf Detektoren und verarbeiten die Signale zu einem virtuellen Bild. Der Kontrast des Bildes ist abhängig von den Sekundärelektronen, da ihre Austrittswahrscheinlichkeit sehr von der Struktur der Oberfläche abhängig ist. Sekundärelektronen werden am häufigsten zur Abbildung verwendet. Die Intensität der Rückstrahlelektronen ist abhängig von der Ordnungszahl der streuenden Atome, dadurch ergibt sich, dass Phasen durch ihre Helligkeit unterschieden werden können. Die chemische Zusammensetzung der Proben wird durch die EDX-Analyse festgestellt. Durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe werden Röntgenstrahlen erzeugt, die charakteristisch für jedes Element sind.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Bewertungskriterien

Während der Methansynthese wird das axiale Temperaturprofil im Methanierungsreaktor mittels 12 Thermoelementen, vgl. Abbildung 4-8, aufgezeichnet. Durch dieses Temperaturprofil kann auf die Aktivität des Katalysators geschlossen werden. Bei fortschreitender Versuchszeit sinken aufgrund der fortschreitenden Deaktivierung des Katalysators die Temperaturen in der Katalysatorschüttung und die Größe der Fläche unter dem Temperaturprofil verringert sich. In Diagramm 5-1 sind verschiedene Temperaturprofile zu drei verschiedenen Versuchszeiten dargestellt.



**Diagramm 5-1: axiales Temperaturprofil zu verschiedenen Versuchszeiten über die Schüttungshöhe**

Auf der Abszisse ist die Schüttungshöhe aufgetragen, die ersten zwei Thermoelemente messen die Temperatur in der Inertschüttung. Der Reaktor ist zu Beginn der Methansynthese auf 300°C vorgeheizt und wird mit Stickstoff gespült. Dadurch ergibt sich der Temperaturverlauf des Inertprofils. Strömt nun Synthesegas durch den Reaktor, entsteht bei den

ablaufenden exothermen Reaktionen so viel Wärme, dass sich der Reaktor selbst beheizt. Dabei wird die Heizung automatisch abgeschaltet. Die dargestellten Temperaturen während den Versuchen werden somit nicht von der Heizung verfälscht. Beispielhaft sind drei Temperaturprofile zu verschiedenen Versuchszeiten angeführt. Es ist klar erkennbar, dass zur Versuchsstunde 10 die Fläche unter dem Temperaturprofil einen größeren Wert aufweist als die Fläche unter dem Temperaturverlauf mit fortschreitender Versuchszeit. Um nun die Aktivität des Katalysators zu berechnen, wird fortlaufend die Fläche unter dem jeweiligen Temperaturprofil berechnet und mit der Fläche des Inertprofils ins Verhältnis gesetzt. Diese Werte werden stundenweise gemittelt und über die jeweilige Versuchsstunde aufgetragen. Dabei ergibt sich ein sinkender Verlauf, über den man die unterschiedlichen Methansynthesen vergleichen kann und die Aktivität des Katalysators widerspiegelt.

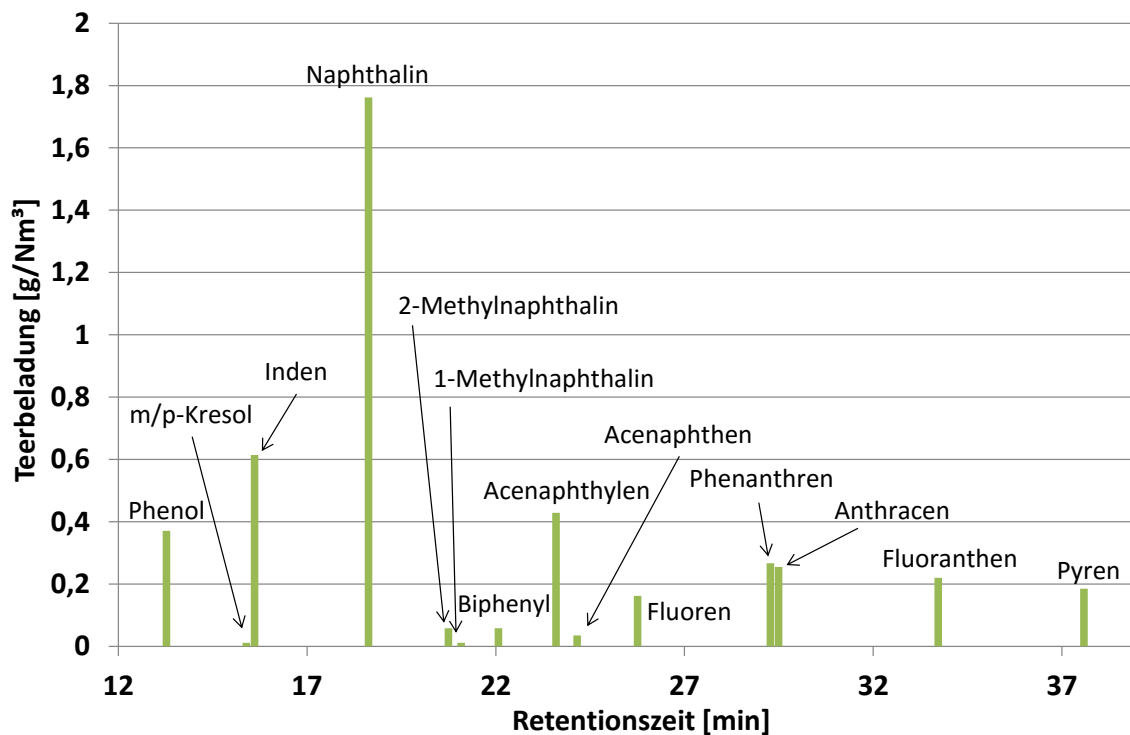
Um den Katalysatorverbrauch bzw. die Deaktivierung (5-1) während einer Methansynthese zu berechnen setzt man die eingesetzte Katalysatormasse ins Verhältnis mit dem Synthesegasvolumenstrom, das durch den Reaktor strömt. Dabei wird auch der betrachtete Zeitraum  $\tau_{deak}$ . Der Faktor  $\Delta A_I$  (5-2) beschreibt die Änderung der Fläche des axialen Temperaturprofils im Methanierungsreaktor. Dabei wird die Differenz zwischen der Start- und Endfläche  $A_{Start} - A_{Ende}$  der betreffenden Methansynthese gebildet und diese Differenz wird ins Verhältnis gesetzt mit der Differenz  $A_{Start} - A_{Inert}$ .  $A_{Inert}$  bezeichnet die Fläche unter dem Temperaturverlauf, der zu Stande kommt, wenn ein inerter Gasstrom durch den auf 300°C beheizten Reaktor strömt und es zu keiner Temperaturänderungen aufgrund von Reaktionen kommt [30].

$$\sum \left[ \frac{g}{Nm^3} \right] = \frac{m_{Kat} [g]}{\dot{V}_{Synthese\ Gas} \left[ \frac{Nm^3}{h} \right] * \tau_{deak} [h]} * \Delta A_I \quad \mathbf{5-1}$$

$$\Delta A_I = \frac{A_{Start} - A_{Ende}}{A_{Start} - A_{Inert}} \quad \mathbf{5-2}$$

## 5.2 Teerumsatz

Die Summe der Teere, die sich im Rohsynthesegas befinden, beträgt bei einer durchschnittlichen Beladung zwischen 4 und 5  $g/Nm^3$ . Die Ergebnisse einer exemplarischen Teeranalyse sind in Diagramm 5-2 dargestellt.



**Diagramm 5-2: Zusammensetzung der Teere im Rohsynthesegas**

Im Methanierungsreaktor werden die Teere vollständig umgesetzt. Es sind im methanierem Synthesegas, gemessen am Reaktorausstritt, keine Teerbestandteile messbar.

### 5.3 Versuchsaufbau

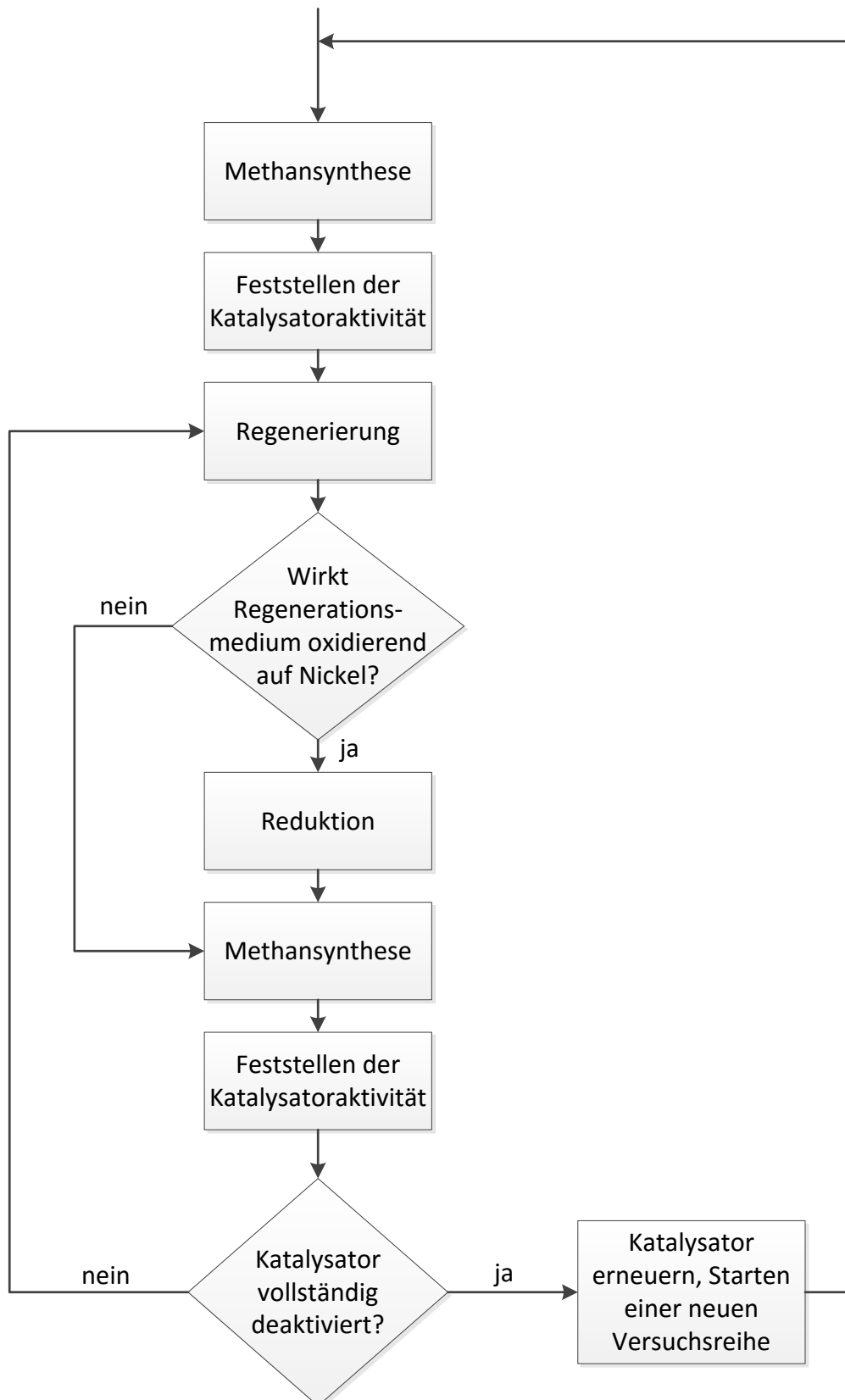
Der grundlegende Versuchsaufbau lässt sich durch 3 Teilschritte beschreiben, die sich immer wiederholen. Im ersten Teilschritt wird Synthesegas mit dem allothermen Wirbelschichtvergaser hergestellt. Das Synthesegas wird dem Methanierungsversuchsstand zugeführt. Im Methanierungsreaktor wird Methan synthetisiert und die Biomasseteere werden umgesetzt, dabei entstehen die Kohlenstoff- bzw. Koksablagerungen. Nach etwa 100 Stunden Methansynthese ist der erste Teilschritt des Versuches beendet, der Methanierungsversuchsstand wird mit Stickstoff gespült, das Synthesegas wird nicht mehr dem Methanierungsversuchsstand zugeführt. Während der Synthese wird über die Versuchszeit die Fläche bezogen auf das Inertprofil aufgezeichnet.

Dann beginnt der zweite Teilschritt des Versuches. Das Regenerierungsmedium wird dem Methanierungsreaktor zugeführt. Dabei werden die Permanentgaskomponenten aufgezeichnet um den Fortschritt der Regenerierung überprüfen zu können. Die Regenerierung wird so lange durchgeführt, bis dieselbe Gaszusammensetzung am Austritt des

Methanierungsreaktors gemessen wird, die dem Reaktor am Eintritt aufgegeben wird.

Sobald die Regenerierung beendet ist, wird der Reaktor wieder mit Stickstoff gespült. Je nachdem ob bei Regenerierung ein Regenerierungsmedium verwendet wird, dass eine Oxidation des Nickels bewirkt, muss der Katalysator reduziert werden. Das erfolgt mit einem 20 %  $H_2/N_2$  Gemisch bei 450°C. Sobald 20 %  $H_2$  in der Gaszusammensetzung am Austritt gemessen wird, wird die Reduktion beendet, da davon ausgegangen wird, dass eine vollständige Reduktion des Nickels erfolgte. Die Reduktion stellt den dritten Teilschritt des Versuchs dar.

Um nun festzustellen, ob die Regenerierung mit den ausgewählten Bedingungen erfolgreich war, wird wieder Schritt 1 wiederholt. Bei einer erneuten Methansynthese wird wiederum der Verlauf der Fläche des axialen Temperaturprofils bezogen auf das Inertprofil über die Versuchszeit festgestellt und mit dem Verlauf der ersten Methansynthese verglichen. Nach 100 Stunden Methansynthese wird der zweite Schritt, die Regenerierung, mit anderen Bedingungen wiederholt. Schritt 3 folgt. Die Schritte werden solange wiederholt bis bei der Katalysator deaktiviert ist. Der eben beschriebene Versuchsablauf einer Versuchsreihe ist in Abbildung 5-1 visualisiert.



**Abbildung 5-1: Versuchsablauf einer Versuchsreihe**

Nachfolgend werden die durchgeführten Versuchsreihen chronologisch beschrieben.

## 5.4 Versuchsreihe 1

Zu Beginn der Versuchsreihe 1 befindet sich frischer Katalysator im Methanierungsreaktor, dasselbe gilt für das  $ZnO$  im Entschwefler, die Einwaagen sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

**Tabelle 5-1: Einwaagen der Versuchsreihe 1**

---

Masse Katalysator	436,9 g
Masse $ZnO$	1143,3 g

---

Zu Beginn jeder Versuchsreihe befindet sich frischer Katalysator im Methanierungsreaktor. Beim Befüllen des Methanierungsreaktor wird so vorgegangen, dass zuerst das Thermoelementbündel im Reaktor mittig platziert wird. Dann wird die Inertschüttung hinzugegeben bis eine Schütthöhe von 5 cm erreicht wird. Diese Schütthöhe ergibt sich aus der Anordnung der Thermoelemente im Bündel. So wird erreicht, dass das unterste Thermoelement die Temperatur in der Inertschüttung und das zweitunterste die Temperatur an der Grenzfläche zwischen Inertschüttung und Katalysatorschüttung misst. Anschließend wird eine Masse >450 g an Katalysator abgewogen und in den Reaktor gefüllt, bis etwa eine Schütthöhe von 180 mm erreicht ist. Nun wird die Menge an Katalysator, die nicht in den Reaktor gefüllt worden ist, nochmals abgewogen und die Differenz zu ersten festgestellten Masse gebildet. So ergibt sich die Einwaage der Katalysatormasse.

Beim Befüllen des Entschwefelungsreaktors wird ebenfalls eine Masse >1200 g an  $ZnO$  abgewogen. Dieses wird in den Reaktor gefüllt bis etwa 2 cm unter dem Gaszulauf. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass sich die Befüllöffnung an der Unterseite des Reaktors befindet. Dann wird mit Inertschüttung aufgefüllt. Die verbleibende Masse an  $ZnO$  wird abermals abgewogen und es wird die Differenz zur ersten ermittelten Masse gebildet. So wird die Masse an  $ZnO$ , die sich im Entschwefler befindet, ermittelt.

Durch dieses Vorgehen kommt es bei den eingewogenen Massen, die sich in den Reaktoren befinden, zu Abweichungen bei den einzelnen Versuchsreihen.

### 5.4.1 Methansynthese VR1 M1

Zu Beginn der Methansynthese weißt der Katalysator eine aktive Fläche bezogen auf das Inertprofil von 168,8 % auf. Nach 122,5 Stunden

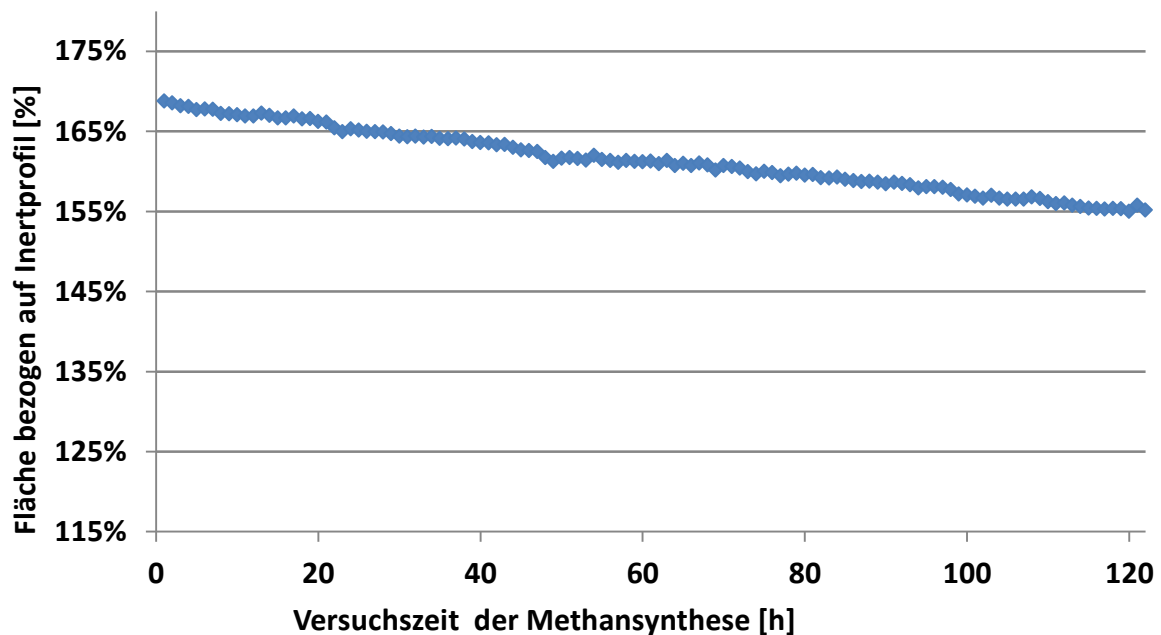


Methanierung und Teerreformierung beträgt die Größe der Endfläche 155,2 %. Das entspricht einer Deaktivierung von 0,46 g/Nm<sup>3</sup>, in Tabelle 5-2 sind die wichtigsten Informationen zur Methansynthese VR1 M1 zusammengefasst.

**Tabelle 5-2: Ergebnisse der Methansynthese VR1 M1**

$A_{Start}$	168,8 %
$A_{Ende}$	155,2 %
Dauer	122,5 h
Versuchsunterbrechungen	0
Deaktivierung	0,46 g/Nm <sup>3</sup>

Der Verlauf der aktiven Flächen über der Versuchszeit ist in Diagramm 5-3 dargestellt. Es ist ein stetig sinkender Verlauf erkennbar, während der Methansynthese kam es zu keinen Versuchsunterbrechungen.



**Diagramm 5-3: Verlauf der Aktivität während der Methansynthese VR1 M1**

#### 5.4.2 Regenerierung VR1 R1

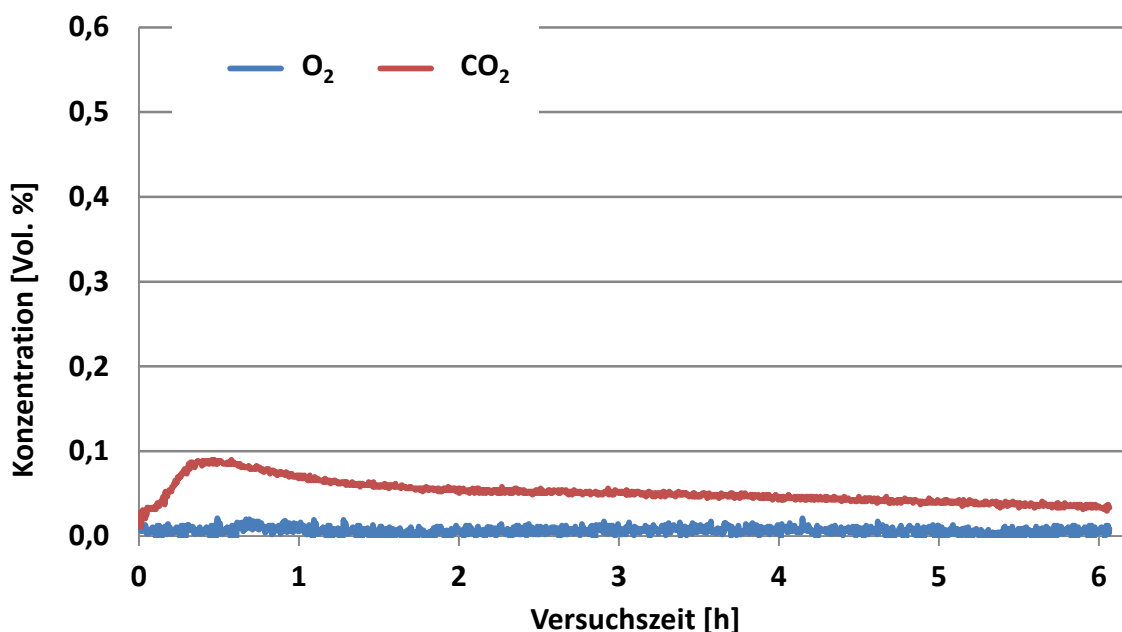
Die Methansynthese wird unterbrochen, die Regenerierung erfolgt bei den in Tabelle 5-3 zusammengefassten Bedingungen. Das Regenerierungsmedium wird bei einer Temperatur von 300°C dem Reaktor zugeführt. Während der Regenerierung wird die trockene Gaszusammensetzung am Ausgang des Methanierungsreaktors gemessen. Während der Regenerie-

ung entstand als Produkt  $CO_2$  in geringen Volumskonzentrationen, der Maximalwert betrug 0,090 Vol.-%.

**Tabelle 5-3: Bedingungen der Regenerierung VR1 R1**

Regenerierungsmedium	$O_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration [Vol.-%]	0,43 % $O_2$
Regenerierungstemperatur	300°C
Volumenstrom	4,55 l/min
Dauer	6,1 h

Betrachtet man den Verlauf der Konzentrationen in Diagramm 5-4 ist ersichtlich, dass die Regenerierung zu früh abgebrochen wurde, da der Gehalt an Kohlenstoffdioxid nicht den Nullwert erreicht hatte. Die Regenerierung sollte mindestens solange durchgeführt werden, bis am Austritt in der Gaszusammensetzung Sauerstoff festgestellt werden kann und die Oxidation von Kohlenstoff nicht mehr stattfindet.



**Diagramm 5-4: Verlauf der  $O_2$ - und  $CO_2$ -Konzentration während der Regenerierung VR1 R1 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung**

Die gemessene Höchsttemperatur betrug 320°C nach 5,93 Stunden. Diese Temperatur wurde in einer Schüttungshöhe von 6 cm gemessen. Da in der trockenen Gaszusammensetzung am Ausgang des Reaktors nur Kohlenstoffdioxid als Produkt der Regenerierung gemessen wurde, kann auf die ablaufenden Reaktionen geschlossen werden. Einerseits wurde abgelager-

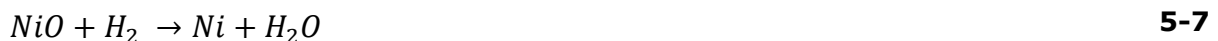
ter Koks, nach Reaktion 5-3, entfernt und andererseits wurde Kohlenstoff oxidiert, in 5-4 ersichtlich. Bei diesen Reaktionen entsteht Kohlenstoffmonoxid, das nach Reaktion 5-5 in Kohlenstoffdioxid umgesetzt worden war. Neben der Oxidation der verschiedenen Kohlenstoffspezies wurde auch der Nickel oxidiert, vgl. Reaktion 5-6. Dies macht eine anschließende Reduktion notwendig.



Nach der Regenerierung wird der Methanierungsreaktor mit Stickstoff mit einem Volumenstrom von 2 l/min gespült.

#### 5.4.3 Reduktion VR1 Red1

Bei Verwendung von Sauerstoff als Regenerierungsmittel ist die Reduktion des Katalysators notwendig, da auch der Nickel oxidiert wird. Das Reduktionsmittel wird dem Methanierungsreaktor bei 450°C zugeführt. Bei der Reduktion von NiO läuft die Reaktion 5-7 ab.



Die Reduktion wird so lange durchgeführt, bis in der Permanentgaszusammensetzung ein Wasserstoffanteil von 20 % gemessen wird.

**Tabelle 5-4: Bedingungen bei Reduktion VR1 Red1**

Reduktionsmedium	$H_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration [Vol.-%]	20 % $H_2$
Reduktionstemperatur	450°C
Volumenstrom	2,5 l/min
Dauer	18,2 h

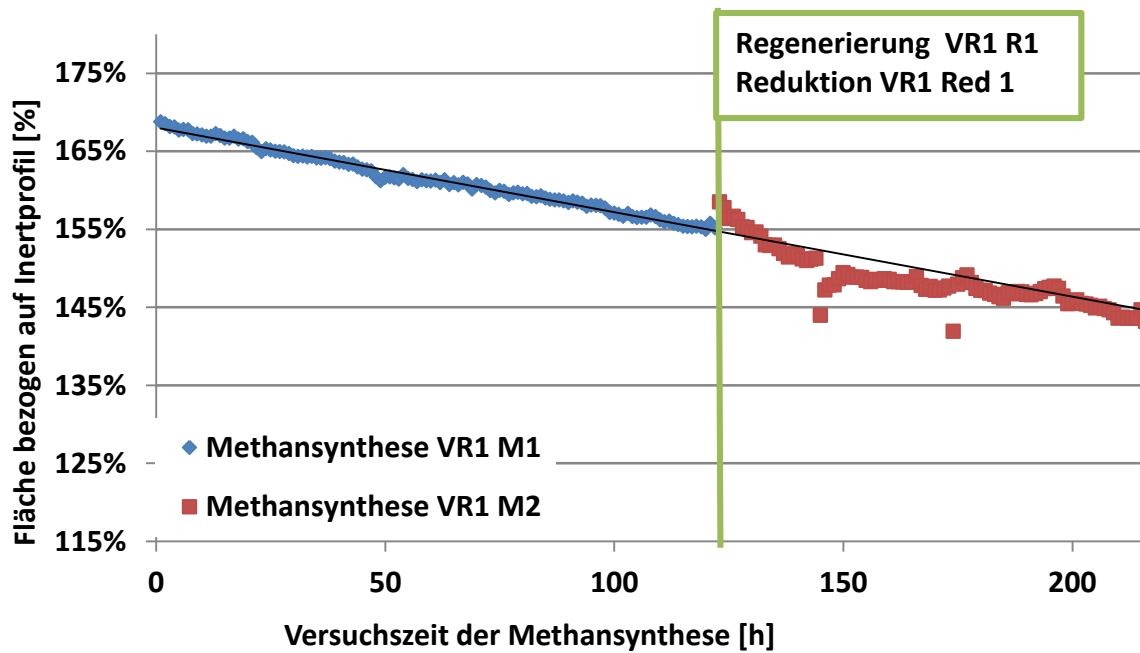
#### 5.4.4 Methansynthese VR1 M2

Zu Beginn der Methansynthese beträgt die Fläche des axialen Temperaturprofils bezogen auf die Inertfläche  $A_{Start}$  158,5 %. Im Vergleich zum Endwert der vorherigen Methansynthese  $A_{Ende}$  155,2 % zeigt sich ein geringer Aktivitätsgewinn durch die vorrausgegangene Regenerierung VR1 R1. Nach etwa 95 Stunden Methansynthese beträgt der Endwert 143,2 %. Das entspricht einer durchschnittlichen Deaktivierung von 0,47 g/Nm<sup>3</sup>.

**Tabelle 5-5: Ergebnisse der Methansynthese VR1 M2**

$A_{Start}$	158,5 %
$A_{Ende}$	143,2 %
Dauer	94,9 h
Versuchsunterbrechungen	2
Deaktivierung	0,47 g/Nm <sup>3</sup>

In Diagramm 5-5 ist der Verlauf der Flächenänderung dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass die gesamte Versuchszeit der Methansynthese dargestellt ist, sprich die Flächenänderungen der Methansynthese VR1 M1 als auch VR1 M2 bildlich dargestellt sind. Die grüne Linie markiert die Unterbrechung der Methansynthese für die Regenerierung VR1 R1 und der Reduktion VR1 Red1. Es ist ersichtlich, dass die Bedingungen der Regenerierung zu fast keinem Aktivitätsgewinn geführt haben bzw. der ursprüngliche Deaktivierungsverlauf der ersten 122 Stunden Methansynthese nach der Regenerierung fortgeführt wird. Durch Versuchsunterbrechungen, die anlagenbedingt sind, kommen die zwei Messpunkte zustande, die bei der Methansynthese VR1 M2 unter dem Niveau der restlichen Messpunkte liegen.



**Diagramm 5-5: Flächenänderung des Temperaturprofils über die gesamte Versuchszeit der bisherigen Methansynthese**

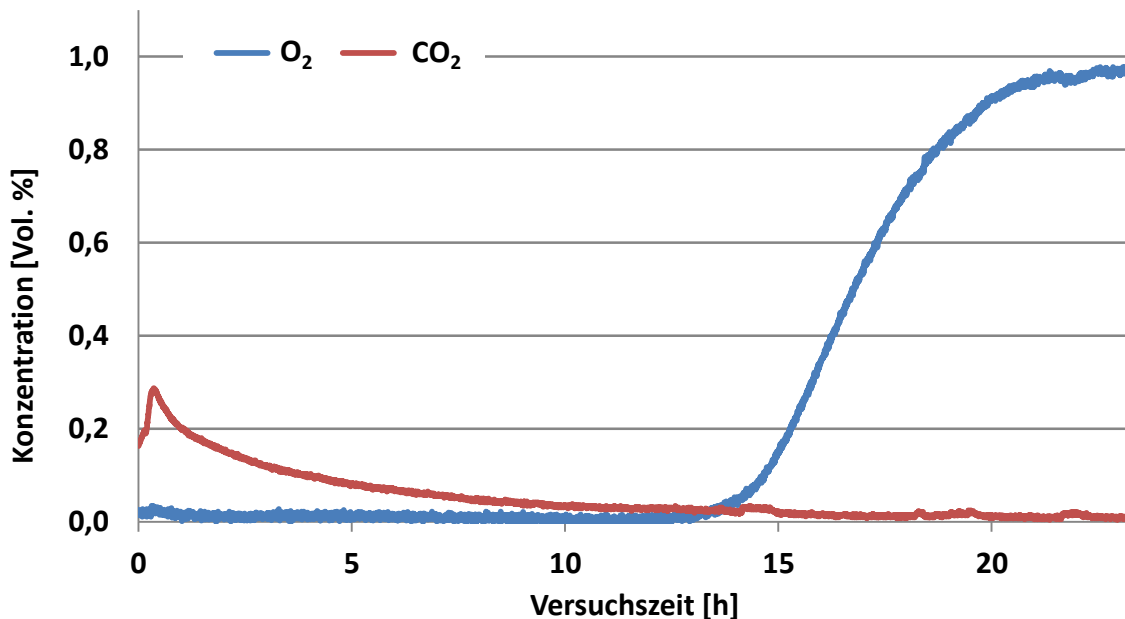
#### 5.4.5 Regenerierung VR1 R2

Die Bedingungen der Regenerierung VR1 R2 sind in Tabelle 5-6 aufgelistet. Im Vergleich zu der vorausgegangenen Regenerierung VR1 R1 wurde der Sauerstoffgehalt auf 0,98 Vol.-% erhöht.

**Tabelle 5-6: Bedingungen bei der Regenerierung VR1 R2**

Regenerierungsmedium	$O_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration [Vol.-%]	0,98 % $O_2$
Regenerierungstemperatur	300°C
Volumenstrom	4,14 l/min
Dauer	23,3 h

Die Gaszusammensetzung während der Regenerierung wird aufgezeichnet. Es zeigt sich, dass zu Beginn der Regenerierung Kohlenstoffdioxid entsteht. Der Gehalt des Kohlenstoffdioxides nimmt über der Regenerierungsdauer ab, bis er den Nullwert erreicht. Dies markiert das Ende der Regenerierung nach etwa 23 Stunden. In Diagramm 5-6 ist der Verlauf der  $O_2$ - und  $CO_2$ -Konzentrationen dargestellt. Auf die Darstellung anderer Gase wird verzichtet, da sich nur Kohlenstoffdioxid während der Regenerierung bildet. Die Höchstkonzentration an  $CO_2$  während der Regenerierung betrug 0,29 Vol.-% in der trockenen Gaszusammensetzung.



**Diagramm 5-6: Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid während Regenerierung VR1 R2 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung**

Nach 9,93 Stunden wurde eine Höchsttemperatur von 340,7°C auf einer Schüttungshöhe von 10 cm gemessen. Die ablaufenden Reaktionen während der Regenerierung gleichen jenen, wie sie bei der Regenerierung VR1 R1 schon erwähnt wurden.

#### 5.4.6 Reduktion VR1 Red2

Eine Reduktion des entstandenen *NiO* ist wieder erforderlich, die Bedingungen sind in Tabelle 5-7 aufgelistet.

**Tabelle 5-7: Bedingungen der Reduktion VR1 Red2**

Reduktionsmedium	$H_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration [Vol.-%]	20 % $H_2$
Reduktionstemperatur	450°C
Volumenstrom	2,5 l/min
Dauer	26,4 h

#### 5.4.7 Methansynthese VR1 M3

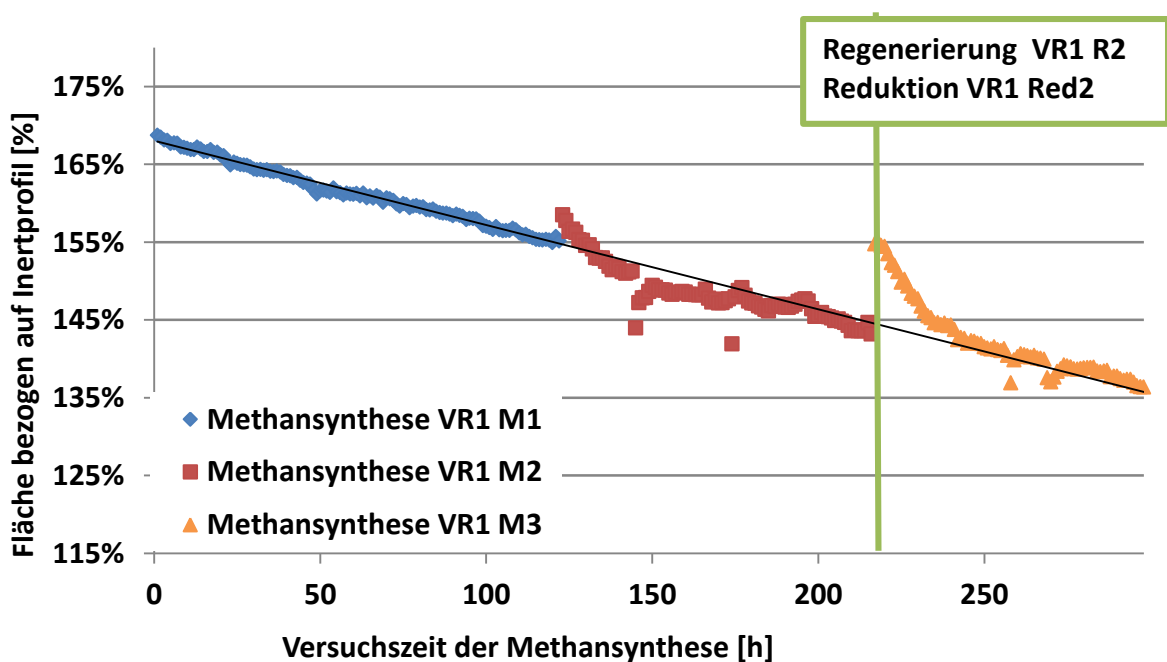
Eine erneute Methansynthese zeigt, ob die Regenerierung VR1 R2 erfolgreich war. Die Ergebnisse sind Tabelle 5-8 zusammengefasst. Zu

Beginn der Methansynthese VR1 M3 zeigt sich eine Startfläche bezogen auf das Inertprofil von 154,8 %. Das entspricht einem Aktivitätsgewinn von 11,6 % gegenüber der Endfläche der Methansynthese VR1 M2. Die durchschnittliche Katalysatordeaktivierung entspricht 0,61 g/Nm<sup>3</sup>.

**Tabelle 5-8: Ergebnisse der Methansynthese VR1 M3**

$A_{Start}$	154,8 %
$A_{Ende}$	136,8 %
Dauer	82,3 h
Versuchsunterbrechungen	1
Deaktivierung	0,61 g/Nm <sup>3</sup>

Betrachtet man den Verlauf der Flächen bezogen auf die gesamte Versuchszeit der Methansynthese, ist erkennbar, dass durch die Regenerierung VR1 R2 mit den gewählten Bedingungen ein erkennbarer Aktivitätsgewinn erfolge. Dies ist in Diagramm 5-7 ersichtlich. Die Versuchsunterbrechung, die für die Regenerierung VR1 R2 und Reduktion VR1 Red2 genutzt wurden, ist markiert. Es ist ersichtlich, dass der Aktivitätsgewinn durch eine deutlichere Deaktivierung zunichte gemacht wurde. Nach 15 Stunden Methansynthese VR1 M3 wird der ursprüngliche Deaktivierungsverlauf der vorherigen Methansynthesen fortgeführt.



**Diagramm 5-7: Flächenänderung des Temperaturprofils über die gesamte Versuchsdauer von 298 Stunden der Methansynthese.**

Aufgrund der fortgeschrittenen Deaktivierung wird der Katalysator erneuert, das  $ZnO$  wird nicht ausgetauscht.

## 5.5 Versuchsreihe 2

Die eingewogene Katalysatormasse und die Masse des sich bereits im Entschwefler befindlichen  $ZnO$  sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst. Der Befüllvorgang wird zu Beginn der Versuchsreihe 1 beschrieben. Die Masse an Katalysator, die in den Reaktor gefüllt wurde, ist im Vergleich zu der Versuchsreihe 1 erhöht. Dies kam dadurch zustande, dass beim Befüllen zu wenig Interschüttung verwendet und trotz Feststellen der Schütthöhe dies nicht bemerkt wurde.

**Tabelle 5-9: Einwaagen der Versuchsreihe 2**

---

Masse Katalysator	503,9 g
Masse $ZnO$	1143,3 g

---

### 5.5.1 Methansynthese VR2 M1

Zu Beginn der Methansynthese weist der Katalysator eine aktive Fläche bezogen auf das Inertprofil von 173,7 % auf. Nach etwa 107 Stunden Methanierung und Teerreformierung beträgt die Größe der Endfläche 155,2 %. In Tabelle 5-10 sind die wichtigsten Informationen zur Methansynthese VR2 M1 zusammengefasst.

**Tabelle 5-10: Ergebnisse der Methansynthese VR2 M1**

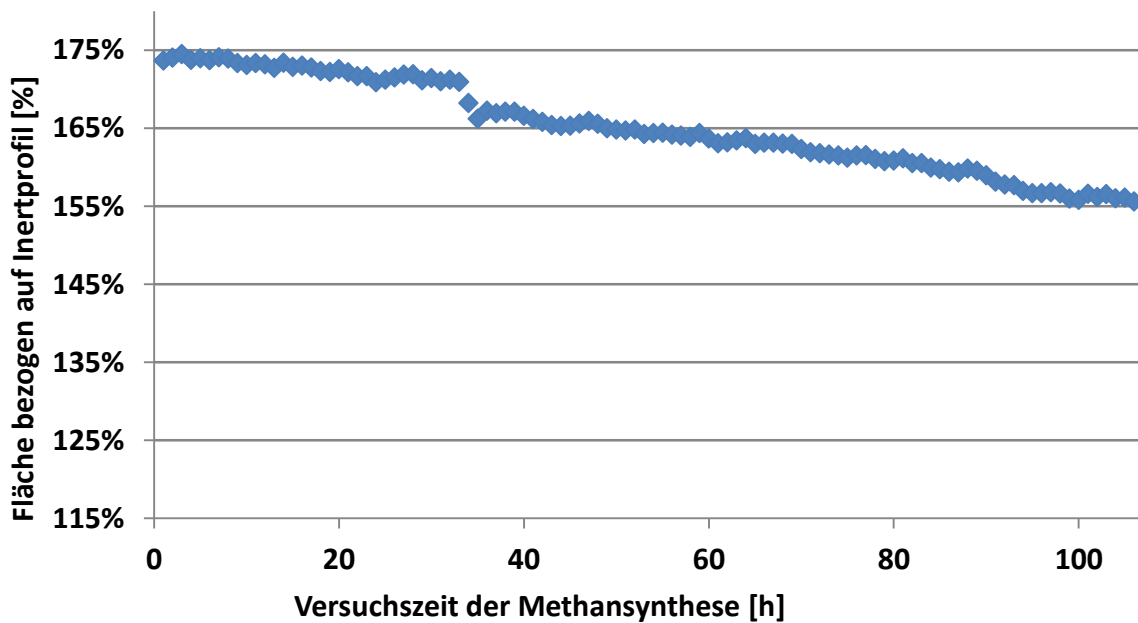
---

$A_{Start}$	173,7 %
$A_{Ende}$	155,6 %
Dauer	106,9 h
Versuchsunterbrechungen	1

---

Der Verlauf der Flächenänderung über der Versuchszeit ist in Diagramm 5-8 dargestellt. Der im Vergleich zu den anderen Methansynthesen erhöhte Wert der aktiven Fläche  $A_{Start}$  von 173,7 % ergibt sich durch die höhere Katalysatormasse, die in den Methanierungsreaktor eingefüllt worden war. Dadurch befanden sich alle Thermoelemente in der Katalysatorschüttung.





**Diagramm 5-8: Verlauf der der aktiven Fläche des Versuchs VR2 M1**

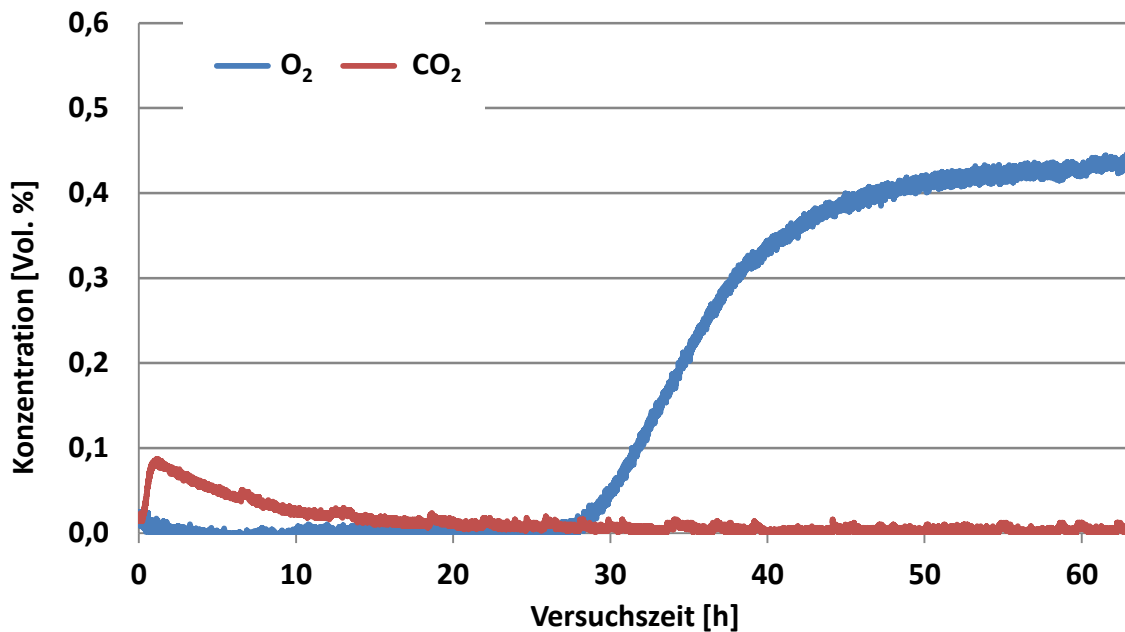
### 5.5.2 Regenerierung VR2 R1

Bei der Regenerierung VR2 R1 wurden die Bedingungen der Regenerierung VR1 R1 wiederholt. Die Regenerierungsdauer wurde auf 63 Stunden verlängert, da die Regenerierung VR1 R1 zu früh abgebrochen wurde.

**Tabelle 5-11: Bedingungen der Regenerierung VR2 R1**

Regenerierungsmedium	$O_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration (Vol.-%)	0,43 % $O_2$
Regenerierungstemperatur	300°C
Volumenstrom	4,55 l/min
Dauer	63,1 h

Während der Regenerierung wurde wiederum ein sehr geringer Kohlenstoffdioxidgehalt festgestellt. Der Maximalwert betrug 0,086 Vol.-%. Betrachtet man den Verlauf der Konzentrationen in Diagramm 5-9, ist ersichtlich, dass der Kohlenstoffdioxidgehalt, gemessen am Reaktoraustritt, nach etwa 20 Stunden den Nullwert erreicht. Der Gehalt an Sauerstoff nimmt zu und erreicht den Endwert von 0,43 Vol.-%.



**Diagramm 5-9: Verlauf der O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Konzentration während der Regenerierung VR2 R1 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung**

Die maximale Temperatur betrug 320°C auf einer Schüttungshöhe von 12 cm. Diese Maximaltemperatur wurde nach 20,77 Stunden erreicht. Die ablaufenden Reaktionen während der Regenerierung gleichen jenen, wie sie bei der Regenerierung VR1 R1 schon erwähnt wurden.

### 5.5.3 Reduktion VR2 Red1

Eine Reduktion ist wieder erforderlich, die Bedingungen sind in Tabelle 5-12 zusammengefasst.

**Tabelle 5-12: Bedingungen der Reduktion VR2 Red1**

Reduktionsmedium	$H_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration [Vol.-%]	20 % $H_2$
Reduktionstemperatur	450°C
Volumenstrom	2,5 l/min
Dauer	23,2 h

### 5.5.4 Methansynthese VR2 M2

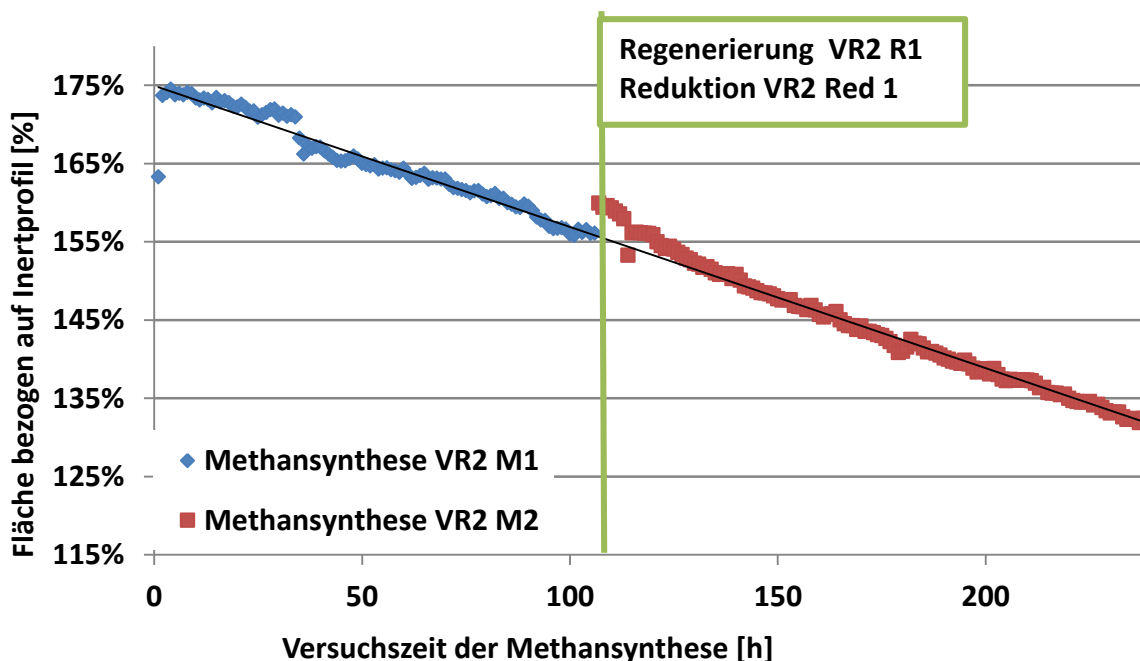
Zu Beginn der Methansynthese VR2 M1 beträgt die Fläche des axialen Temperaturprofils bezogen auf die Inertfläche  $A_{Start}$  159,9 %. Im Vergleich zum Endwert der vorherigen Methansynthese  $A_{Ende}$  155,6 % zeigt sich

ein geringer Aktivitätsgewinn. Nach etwa 132 Stunden Methansynthese VR2 M2 beträgt der Endwert 132,4 %. Die Ergebnisse der Methansynthese sind in Tabelle 5-13 zusammengefasst.

**Tabelle 5-13: Ergebnisse der Methansynthese VR2 M2**

$A_{Start}$	159,9 %
$A_{Ende}$	132,4 %
Dauer	132,1 h
Versuchsunterbrechungen	1

Betrachtet man den Verlauf der Abnahme der aktiven Fläche über die gesamte bisherige Versuchszeit der Methansynthese ist ersichtlich, dass die Bedingungen der Regenerierung VR2 R1 nur zu einem geringen Aktivitätsgewinn geführt haben. Der ursprüngliche Verlauf der Abnahme der aktiven Fläche der Methansynthese VR2 M1 wird bei der folgenden Synthese weitergeführt. In Diagramm 5-10 ist der Verlauf der Flächenänderung ersichtlich. Die grüne Linie markiert den Zeitpunkt der Regenerierung VR2 R1 mit anschließender Reduktion VR2 Red1.



**Diagramm 5-10: Verlauf der Flächenänderung über die bisherige Versuchszeit**

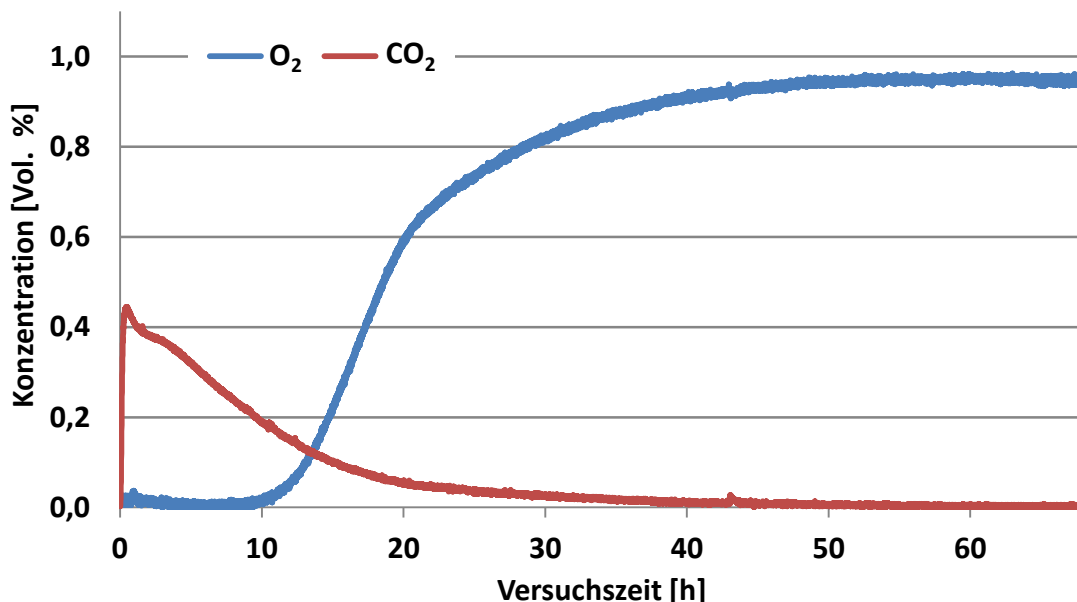
### 5.5.5 Regenerierung VR2 R2

Die Bedingungen der Regenerierung VR2 R2 sind in Tabelle 5-14 zusammengefasst. Bei dieser Regenerierung wurde wie in Regenerierung VR1 R2 ein Sauerstoffgehalt von 0,98 Vol.-% gewählt, die Regenerierungstemperatur wurde auf 350°C erhöht.

**Tabelle 5-14: Bedingungen der Regenerierung VR2 R2**

Regenerierungsmedium	$O_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration [Vol.-%]	0,98 % $O_2$
Regenerierungstemperatur	350°C
Volumenstrom	4,14 l/min
Dauer	68,4 h

In Diagramm 5-11 ist der Verlauf der  $O_2$ - und  $CO_2$ -Konzentrationen über die Versuchsdauer der Regenerierung dargestellt. Zu Beginn der Regenerierung ist ein sprunghafter Anstieg von Kohlenstoffdioxid in der Darstellung der Gaszusammensetzung ersichtlich. Der Gehalt nimmt ab, bis er nach etwa 40 Stunden Regenerierung den Nullwert erreicht.



**Diagramm 5-11: Verlauf der  $O_2$ - und  $CO_2$ -Konzentration während der Regenerierung VR2 R2 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung**

Der Höchstwert der Konzentration an  $CO_2$  betrug 0,45 Vol.-% nach 0,42 Stunden. Die gemessene Höchsttemperatur betrug 373°C auf einer

Schüttungshöhe von 3 cm. Die ablaufenden Reaktionen während der Regenerierung gleichen jenen, wie sie bei der Regenerierung VR1 R1 schon erwähnt wurden.

#### 5.5.6 Reduktion VR2 Red2

Eine Reduktion ist wieder erforderlich, der Bedingungen sind in Tabelle 5-15 zusammengefasst.

**Tabelle 5-15: Bedingungen der Reduktion VR2 Red2**

Reduktionsmedium	$H_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration [Vol.-%]	20 % $H_2$
Reduktionstemperatur	450°C
Volumenstrom	2,5 l/min
Dauer	38,2 h

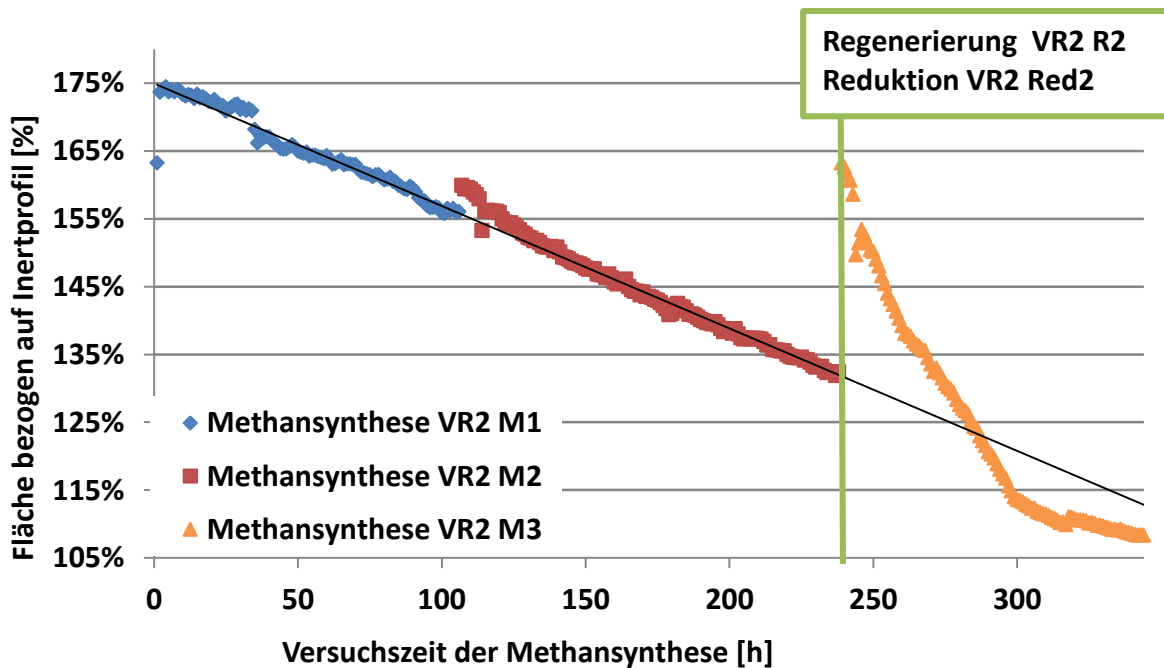
#### 5.5.7 Methansynthese VR2 M3

Bei einer erneuten Methansynthese wird die Aktivität des Katalysators festgestellt. Zu Beginn des Versuchs beträgt der Wert der aktiven Fläche bezogen auf das Inertprofil 163,3 %, das entspricht einem Aktivitätsgewinn von 30,9 %. Die Ergebnisse der Methansynthese VR2 M3 sind in Tabelle 5-16 aufgelistet.

**Tabelle 5-16: Ergebnisse der Methansynthese VR2 M3**

$A_{Start}$	163,3 %
$A_{Ende}$	136,8 %
Dauer	106,4 h
Versuchsunterbrechungen	2

Betrachtet man den Verlauf der aktiven Fläche während der Methansynthese VR2 M3, vgl. Diagramm 5-12, ist ersichtlich, dass durch die Regenerierung VR2 R2 deutlich an Aktivität zurückgewonnen wurde. Der Wert der Aktivität ist zu Beginn des Versuches VR2 M3 sogar höher als der Endwert der ersten Methansynthese VR2 M1. Die Bedingungen der Regenerierung VR2 R2 bewirkten aber eine starke Deaktivierung des Katalysators während der Methansynthese VR2 M3.



**Diagramm 5-12: Verlauf der aktiven Fläche bezogen auf das Inertprofil über die gesamte Versuchszeit der Methansynthese von 344 Stunden**

Aufgrund der sehr fortgeschrittenen Deaktivierung des Katalysators wird dieser erneuert. Auch das  $ZnO$  im Entschwefler bedarf einer Erneuerung, es weist mit Ende der Methansynthese VR2 M3 eine Versuchszeit von über 650 Stunden auf.

## 5.6 Versuchsreihe 3

Die Einwaagen des Katalysators und des  $ZnO$  sind in Tabelle 5-17 aufgelistet. Der Befüllvorgang wird zu Beginn der Versuchsreihe 1 beschrieben.

**Tabelle 5-17: Einwaagen der Versuchsreihe 3**

Masse Katalysator	473,0 g
Masse $ZnO$	1137,6 g

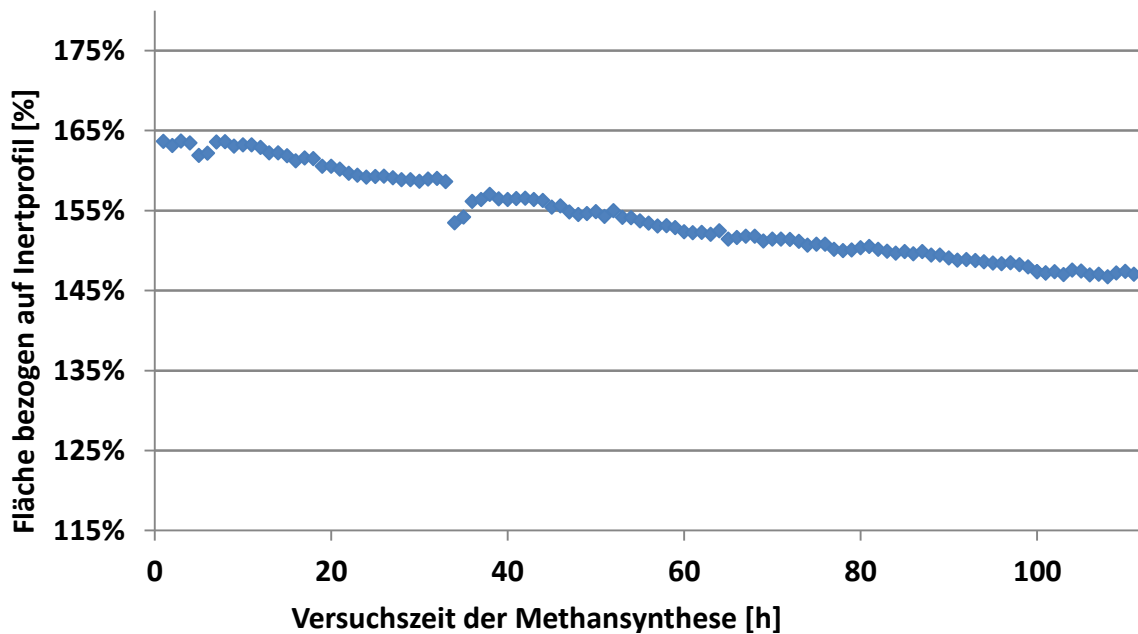
### 5.6.1 Methansynthese VR3 M1

Zu Beginn der Methansynthese weist der Katalysator eine aktive Fläche bezogen auf das Inertprofil von 163,6 % auf. Nach 113,9 Stunden Methanierung und Teerreformierung beträgt die Größe der Endfläche 147 %. In Tabelle 5-18 sind die wichtigsten Informationen zur Methansynthese VR3 M1 zusammengefasst.

**Tabelle 5-18: Ergebnisse der Methansynthese VR3 M1**

$A_{Start}$	163,6 %
$A_{Ende}$	147,0 %
Dauer	113,9 h
Versuchsunterbrechungen	1

Der Verlauf der aktiven Fläche über der Versuchszeit ist in Diagramm 5-13 dargestellt, es ist ein stetig sinkender Verlauf erkennbar. Es ist ersichtlich, dass es zur Versuchsstunde 37 zu einer anlagenbedingten Versuchsunterbrechung kam.



**Diagramm 5-13: Verlauf der aktiven Fläche während der Methansynthese VR3 M1**

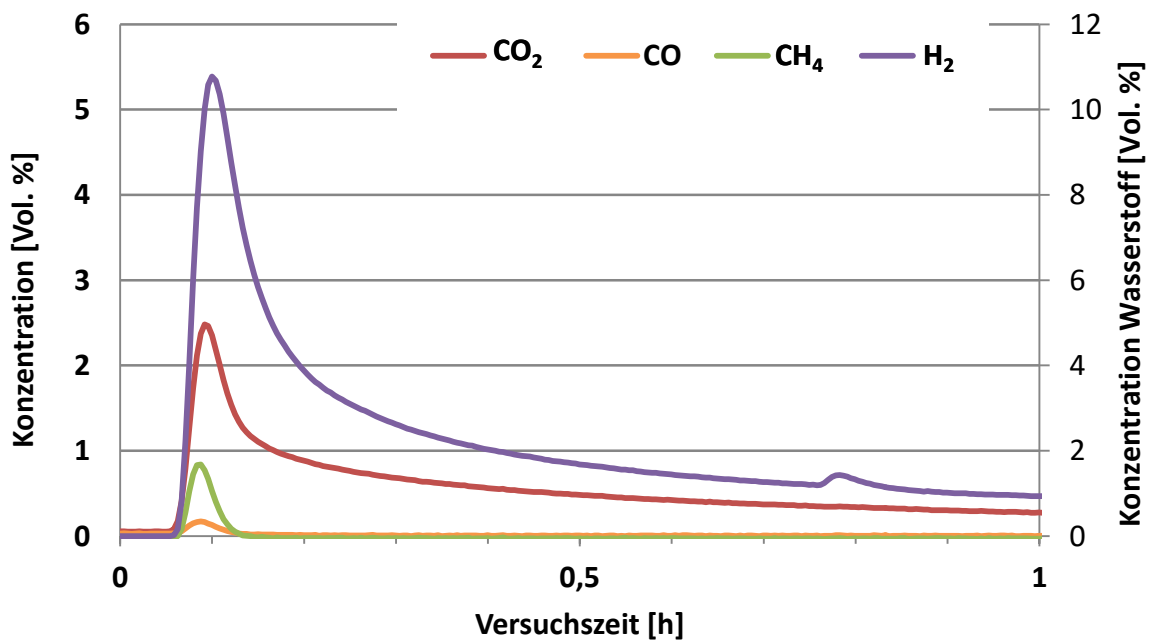
### 5.6.2 Regenerierung VR3 R1

Bei der Regenerierung VR3 R1 wird ein Wasserdampf-Stickstoffgemisch verwendet. Der Wassergehalt im Stickstoffstrom liegt bei 30 Vol.-%. Die Regenerierung wird bei 500°C durchgeführt. Die Bedingungen dieser Regenerierung sind in Tabelle 5-19 aufgelistet. Die Temperatur während dieser Regenerierung resultierte aus der Literaturrecherche.

**Tabelle 5-19: Bedingungen der Regenerierung VR3 R1**

Regenerierungsmedium	$H_2O$ in $N_2$
Konzentration [Vol.-%]	30 % $H_2O$
Regenerierungstemperatur	500°C
Volumenstrom	4,1 l/min
Dauer	51,4 h

Während der Regenerierung VR3 R1 wird wiederum die Gaszusammensetzung aufgezeichnet. Es sei darauf hingewiesen, dass in Diagramm 5-14 nur die erste Versuchsstunde dargestellt ist. Es ist ersichtlich, dass  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  und  $H_2$  bei der Regenerierung entstanden sind und abgelagerter Kohlenstoff entfernt wurde.



**Diagramm 5-14: trockene Gaszusammensetzung während Regenerierung VR3 R1 über der ersten Versuchsstunde**

Betrachtet man die Konzentrationsverläufe der Gaszusammensetzung während der ersten Versuchsstunde fällt der hohe Gehalt an  $H_2$  auf, der entstanden ist. Die maximal gemessenen Konzentrationen im trockenen Produktgas sind in Tabelle 5-20 zusammengefasst.



**Tabelle 5-20: maximale Konzentrationen im trockenen Produktgas der Regenerierung nach 5,5 Minuten**

Komponenten	maximale Konzentration [Vol.-%]
$CO_2$ ,	2,48
$CO$	0,17
$CH_4$	0,84
$H_2$	10,78

Die möglichen ablaufenden Reaktionen während der Regenerierung mit Wasserdampf sind zahlreich. Methan entsteht einerseits aus der Hydrierung von Kohlenstoff 5-8 und Koks 5-11, andererseits durch die Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid bzw. von Kohlenstoffdioxid. Es läuft die Wasserdampfreformierung von Koks 5-10 und Kohlenstoff 5-9 ab, dabei entstehen  $CO$  und  $H_2$ . Die entstehenden Gase reagieren in Gasphasenreaktionen weiter. Die gemessene Maximaltemperatur beträgt  $511,6^\circ C$  nach 4,8 Minuten. Diese Temperatur wurde auf einer Schüttungshöhe von 5 cm gemessen. Aufgrund des hohen Gehalts an  $H_2$  der während der Regenerierung gemessen wurde, kann ebenfalls eine Dehydrierung von Koks zu polymeren Kohlenstoff  $C_\beta$  abgelaufen sein, in Reaktion 5-12 dargestellt.



### 5.6.3 Reduktion VR3 Red1

Aufgrund des hohen Wasserstoffgehalts während der Regenerierung kann davon ausgegangen werden, dass keine Oxidation von Nickel stattgefunden hat. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde eine Reduktion durchgeführt. Die Bedingungen sind in Tabelle 5-21 zusammengefasst.

**Tabelle 5-21: Bedingungen der Reduktion VR3 Red1**

Reduktionsmedium	$H_2$ in $N_2$ , trocken
Konzentration [Vol.-%]	20 % $H_2$
Reduktionstemperatur	450°C
Volumenstrom	2,5 l/min
Dauer	19,4 h

Es zeigte sich, dass bereits nach einigen Minuten der Reduktion die vollständige Konzentration des Wasserstoffes am Ausgang des Reaktors gemessen wurde und somit eine Reduktion nicht notwendig gewesen wäre.

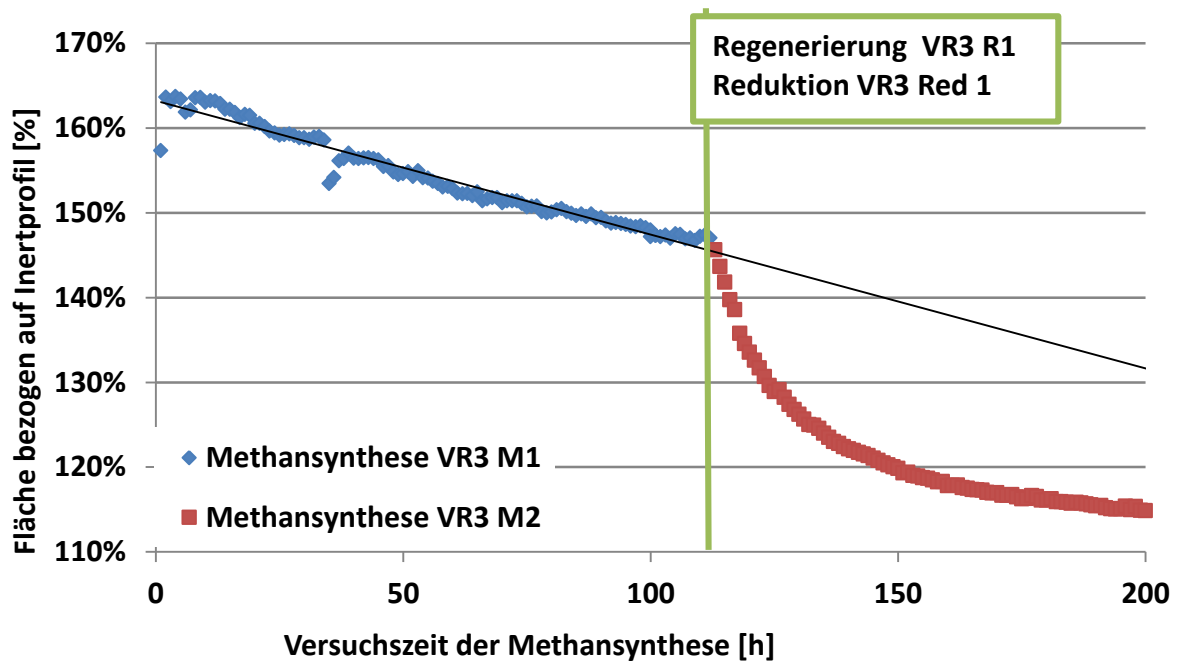
#### 5.6.4 Methansynthese VR3 M2

Zu Beginn der Methansynthese weist der Katalysator eine aktive Fläche bezogen auf das Inertprofil von 145,6 % auf. Im Vergleich zu der Endfläche der aktiven Fläche der Methansynthese VR3 M1 zeigt sich, dass die Regenerierung VR3 R1 keinen Aktivitätsgewinn brachte. Nach 88,9 Stunden Methanierung und Teerreformierung beträgt die Größe der Endfläche 114,9 %. In Tabelle 5-22 sind die wichtigsten Informationen zur Methansynthese VR3 M2 zusammengefasst.

**Tabelle 5-22: Ergebnisse der Methansynthese VR3 M2**

$A_{Start}$	145,6 %
$A_{Ende}$	114,9 %
Dauer	88,9 h
Versuchsunterbrechungen	1

Betrachtet man den Verlauf der aktiven Fläche der Methansynthese VR3 M2 zeigt sich, dass die Regenerierung mit Wasserdampf nicht erfolgreich war und den Katalysator sogar schädigte, vgl. Diagramm 5-15.



**Diagramm 5-15: Verlauf der aktiven Fläche bezogen auf die gesamte Versuchszeit der Methansynthese von 200 Stunden**

## 5.7 Versuchsreihe 4

Zu Beginn der Versuchsreihe 4 muss der Katalysator erneuert werden. Das  $ZnO$  wird nicht erneuert, die Einwaagen sind in Tabelle 5-23 aufgelistet. Der Befüllvorgang wird zu Beginn der Versuchsreihe 1 beschrieben.

**Tabelle 5-23: Einwaagen Versuchsreihe 4**

Masse Katalysator	441,7 g
Masse $ZnO$	1137,6 g

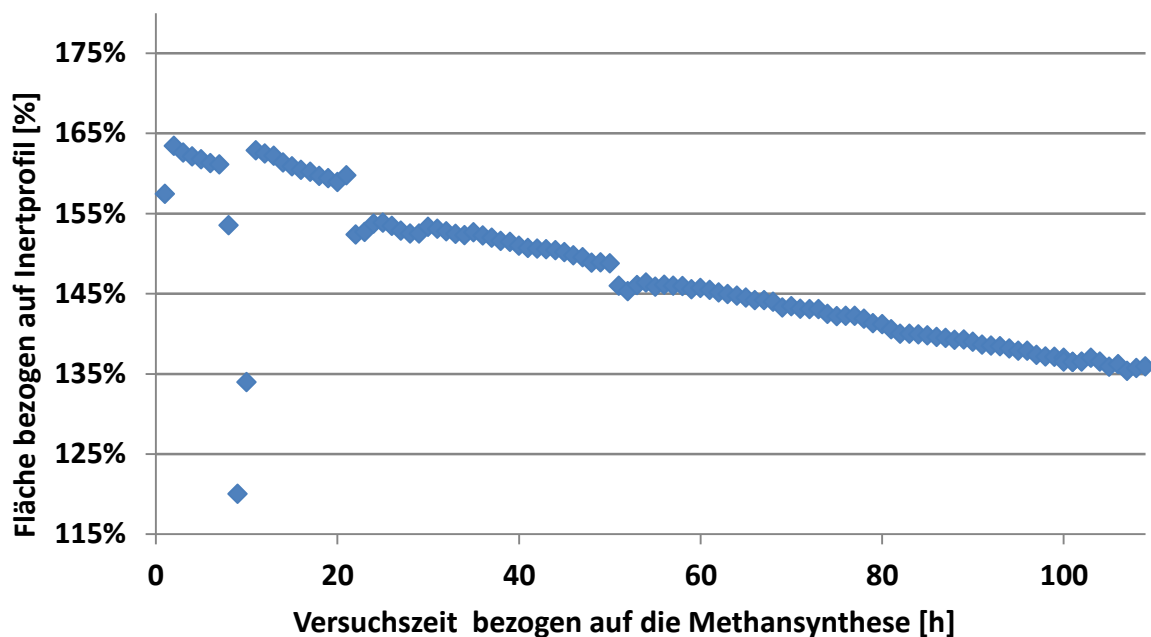
### 5.7.1 Methansynthese VR4 M1

Zu Beginn der Methansynthese weist der Katalysator eine aktive Fläche bezogen auf das Inertprofil von 163,4 % auf. Nach 109,3 Stunden Methanierung und Teerreformierung beträgt die Größe der Endfläche 135,8 %. In Tabelle 5-24 sind die wichtigsten Informationen zur Methansynthese VR4 M1 zusammengefasst.

**Tabelle 5-24: Ergebnisse der Methansynthese VR4 M1**

$A_{Start}$	163,4 %
$A_{Ende}$	135,8 %
Dauer	109,3 h
Versuchsunterbrechungen	3

Der Verlauf der Flächenänderung über der Versuchszeit ist in Diagramm 5-16 dargestellt. Aufgrund von drei anlagenbedingten Versuchsunterbrechungen während des Versuchs ergibt sich dieser ungleichmäßige Verlauf. Die einzelnen Messpunkte, die eine niedrigere Fläche bezogen auf das Inertprofil aufweisen, entstehen bei Anfahrvorgängen der Methansynthese, da sich die Temperaturen in der Katalysatorschüttung erst vollständig ausbilden müssen.



**Diagramm 5-16: Verlauf der aktiven Fläche de Methansynthese VR4 M1**

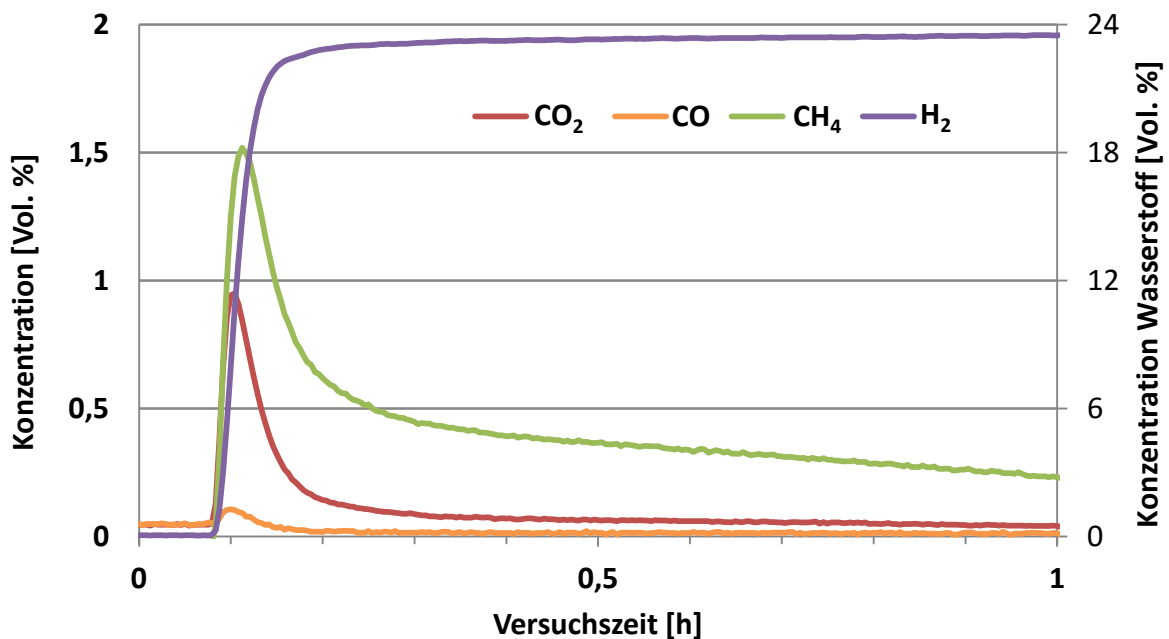
### 5.7.2 Regenerierung VR4 R1

Bei dieser Regenerierung wurde ein Gemisch aus Wasserstoff und Wasser verwendet, Stickstoff diente wieder als Verdünnungsmittel.

**Tabelle 5-25: Bedingungen der Regenerierung VR4 R1**

Regenerierungsmedium	$H_2$ und $H_2O$ in $N_2$
Wassergehalt [Vol.-%]	16 % $H_2O$
Konzentration [Vol.-%]	20 % $H_2$
Regenerierungstemperatur	500°C
Volumenstrom (feucht)	4,46 l/min
Dauer	45,6 h

In Diagramm 5-17 ist der Verlauf der Konzentrationen an  $CO_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$  während der ersten Stunde der Regenerierung dargestellt. Obwohl der Wasserstoffgehalt im Regenerierungsmedium 20 Vol.-% betrug, wird in der Darstellung ein Wert von etwa 24 Vol.-% erreicht. Dies kommt zu Stande, weil sich die Zusammensetzung auf das trockene Gas bezieht.



**Diagramm 5-17: Gehalt an  $CO_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$  während der ersten Stunde der Regenerierung VR4 R1 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung**

Durch den niedrigeren Wasserpartialdruck lief die Reformierungsreaktion der verschiedenen Kohlenstoffspezies beschränkt ab, ersichtlich am geringen Gehalt an  $CO_2$  und  $CO$ . Durch den hohen Partialdruck des Wasserstoffs wurde verstärkt  $CH_4$  gebildet. Die maximalen Konzentrationen des  $CO_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$  wurden nach etwa 6 Minuten Regenerierung erreicht, die Werte sind in Tabelle 5-26 zusammengefasst.

**Tabelle 5-26: maximale Konzentrationen im trockenen Produktgas der Regenerierung nach 6 Minuten**

Komponenten	maximale Konzentration [Vol.-%]
$CO_2$	0,95
$CO$	0,11
$CH_4$	1,52

Nach 4,8 Minuten wurde eine Maximaltemperatur von 511°C gemessen. Diese Temperatur wurde auf einer Schüttungshöhe von 3 cm gemessen.

### 5.7.3 Reduktion VR4 Red1

Durch die Verwendung von  $H_2$  bei der Regenerierung VR3 R1 wurde die Oxidation von Nickel vermieden, eine Reduktion ist nicht notwendig.

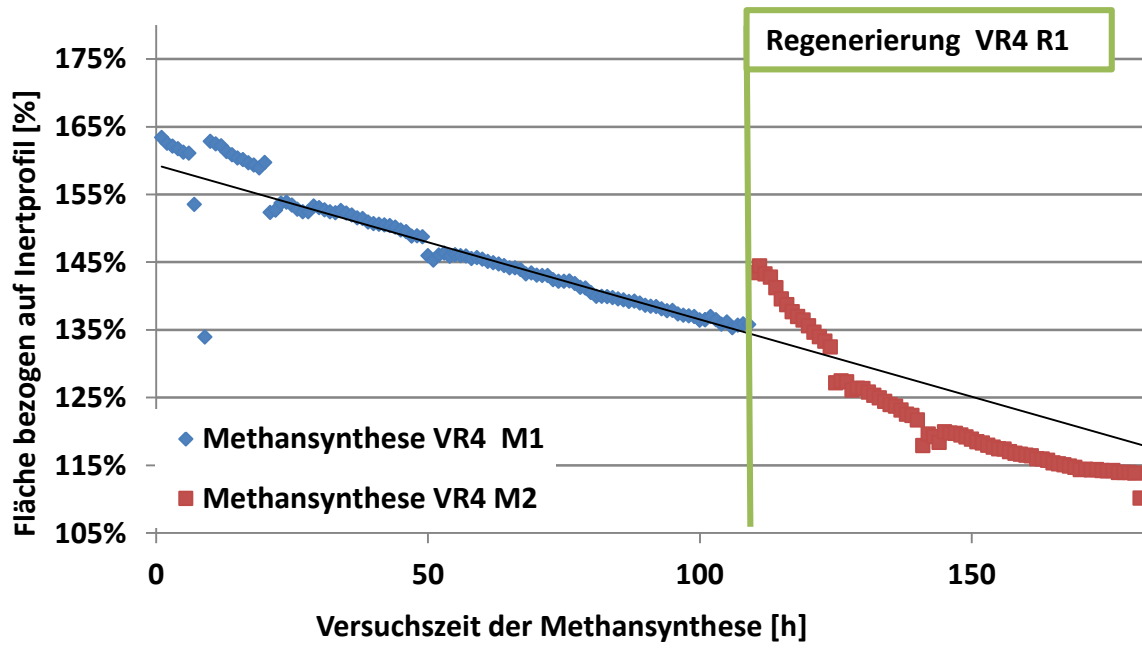
### 5.7.4 Methansynthese VR4 M2

Zu Beginn der Methansynthese weist der Katalysator eine aktive Fläche bezogen auf das Inertprofil von 143,4 % auf. Im Vergleich zum Endwert der vorrausgegangenen Methansynthese entspricht dies einem geringen Aktivitätsgewinn. Nach 72,54 Stunden Methanierung und Teerreformierung beträgt die Größe der Endfläche 110,1 %. In Tabelle 5-27 sind die wichtigsten Informationen zur Methansynthese VR4 M2 zusammengefasst.

**Tabelle 5-27: Ergebnisse der Methansynthese VR4 M2**

$A_{Start}$	143,4 %
$A_{Ende}$	110,1 %
Dauer	72,54 h
Versuchsunterbrechungen	4

Betrachtet man den Verlauf der aktiven Fläche der Methansynthese VR4 M2 ist erkennbar, dass die Bedingungen der Regenerierung einen Aktivitätsgewinn erbrachten. Der weitere Verlauf weist einen größeren Aktivitätsverlust auf und liegt unter dem ursprünglichen Verlauf, in Diagramm 5-18 ersichtlich.



**Diagramm 5-18: Verlauf der aktiven Fläche bezogen auf die gesamte Versuchszeit der Methansynthese von 182 Stunden**

## 6 Diskussion der Ergebnisse

Nachdem die durchgeführten Versuchsreihen erklärt wurden, soll in diesem Abschnitt auf die Ergebnisse der Regenerierungen eingegangen werden. Durch eine Gegenüberstellung der verschiedenen Bedingungen sollen die verschiedenen Einflüsse, die für die erfolgreiche Entfernung von Kohlenstoff- und Koksablagerungen bedeutend sind, erklärt werden. Nachfolgende Tabelle 6-1 gibt einen Überblick der durchgeführten Regenerierungen und deren Bedingungen.

**Tabelle 6-1: Zusammenfassung der durchgeführten Regenerierungen**

Regenerierung	Regenerierungs- medium [Vol.-%]	Temperatur [°C]	Volumen- strom [l/min]	Dauer [h]
VR1 R1	0,43 % $O_2$ in $N_2$ , trocken	300	4,55	6,1
VR1 R2	0,98 % $O_2$ in $N_2$ , trocken	300	4,14	23,3
VR2 R1	0,43 % $O_2$ in $N_2$ , trocken	300	4,55	63,1
VR2 R2	0,98 % $O_2$ in $N_2$ , trocken	350	4,14	68,4
VR3 R1	30 % $H_2O$ in $N_2$	500	4,10	51,4
VR4 R1	20 % $H_2O$ und 16 % $H_2$ in $N_2$	500	4,46	45,6

Bei 300°C und einem Sauerstoffgehalt von 0,43 % im trocknen Stickstoffstrom wurde zuerst eine Regenerierungsdauer von 6 Stunden gewählt (vgl. Regenerierung VR1 R2). Diese Bedingungen erwiesen sich als zu mild bzw. wurde die Regenerierung zu früh abgebrochen, um einen merkwürdigen Aktivitätsgewinn feststellen zu können. Als positiv wurde bewertet, dass die gewählten Bedingungen keine thermische Schädigung bewirkten. So wurden bei der Regenerierung VR2 R1 die gleichen Bedingungen gewählt, die Versuchsdauer wurde auf 63 Stunden verlängert. Es zeigte sich, dass auch die längere Versuchsdauer keinen merklichen Einfluss auf den Erfolg der Regenerierung bei der gewählten Temperatur von 300°C und einem Sauerstoffgehalt von 0,43 Vol.-% hat.



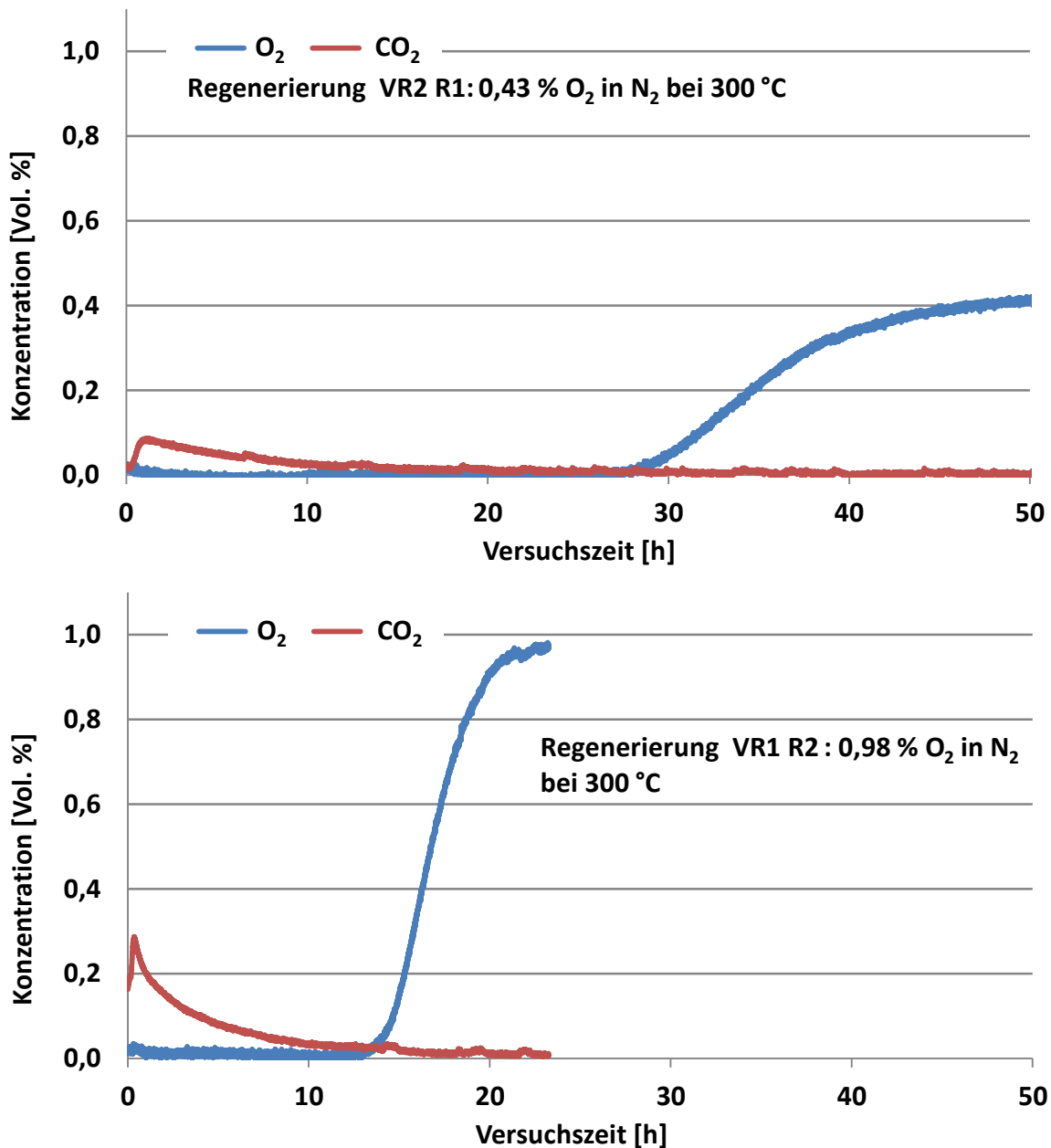
## 6.1 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Der Einfluss des Sauerstoffgehalts wurde bei der Regenerierung VR1 R2 durch Erhöhen der Konzentration auf 0,98 % untersucht. Dadurch ist ein bemerkbarer Aktivitätsgewinn erzielt worden. Dieser Gewinn wurde durch einen schnelleren Aktivitätsverlust innerhalb der darauffolgenden Methansynthese verloren und schließlich wurde der ursprüngliche Verlauf der Abnahme der aktiven Fläche, vgl. Diagramm 5-7, der vorausgegangenen Methansynthesen fortgeführt. Dies deutet daraufhin, dass durch den erhöhten Sauerstoffgehalt keine thermische Schädigung des Katalysators bewirkt wurde. In Tabelle 6-2 sind die Ergebnisse der Regenerierungen VR2 R1 und VR1 R2 aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass bei einer erhöhten Sauerstoffkonzentration mehr Kohlenstoffablagerungen entfernt wurden. Dies resultiert auch in einem höheren Aktivitätsgewinn.

**Tabelle 6-2: direkter Vergleich der Regenerierungen VR2 R1 und VR1 R2**

Regenerierung	<b>VR2 R1</b>	<b>VR1 R2</b>
Regenerierungsmedium [Vol.-%]	0,43 % $O_2$ in $N_2$ , trocken	0,98 % $O_2$ in $N_2$ , trocken
Temperatur [°C]	300	300
Volumenstrom [l/min]	4,55	4,14
Dauer [h]	63,1	23,3
Höchsttemperatur [°C]	320	341
max. $CO_2$ -Konzentration [Vol.-%]	0,086	0,29
Aktivitätsgewinn	+4,3 %	+11,6 %

Betrachtet man die Verläufe der Konzentrationen an  $O_2$  und  $CO_2$  in Diagramm 6-1, ist ersichtlich, dass durch die höhere Sauerstoffkonzentration die Regenerierung schneller abläuft. Dies erkennt man, da bei der Regenerierung VR1 R2 bereits nach etwa 13 Stunden Sauerstoff in der Gaszusammensetzung am Reaktorausstritt festgestellt wurde. Bei der Regenerierung VR2 R1 wurde dies erst nach 29 Stunden gemessen.



**Diagramm 6-1: direkter Vergleich der Verläufe der CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen während der Regenerierungen VR2 R1 und VR1 R2**

## 6.2 Einfluss der Temperatur

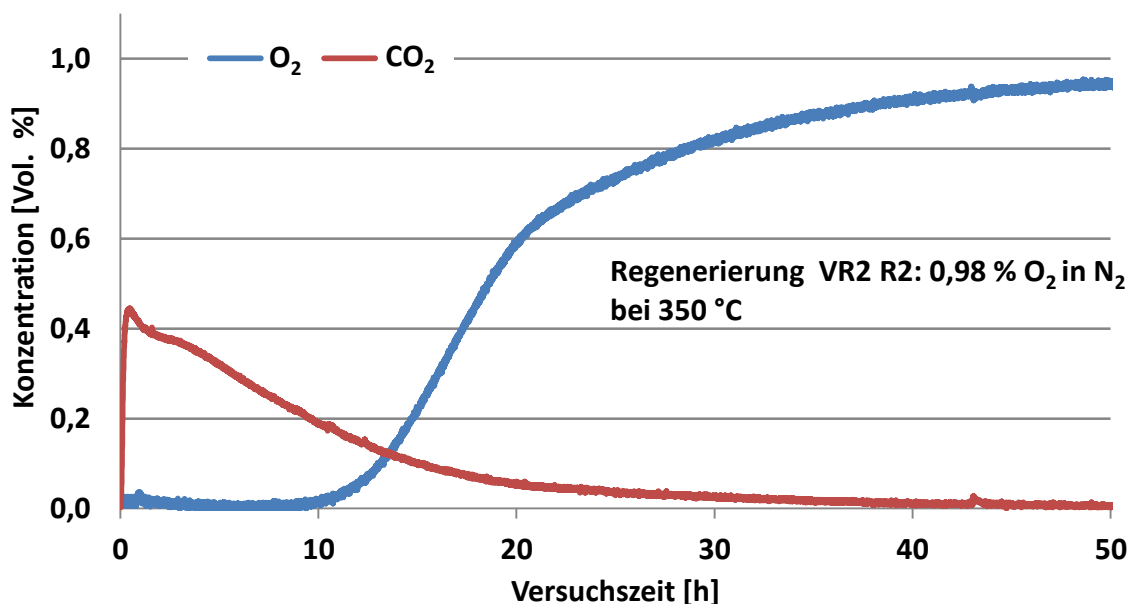
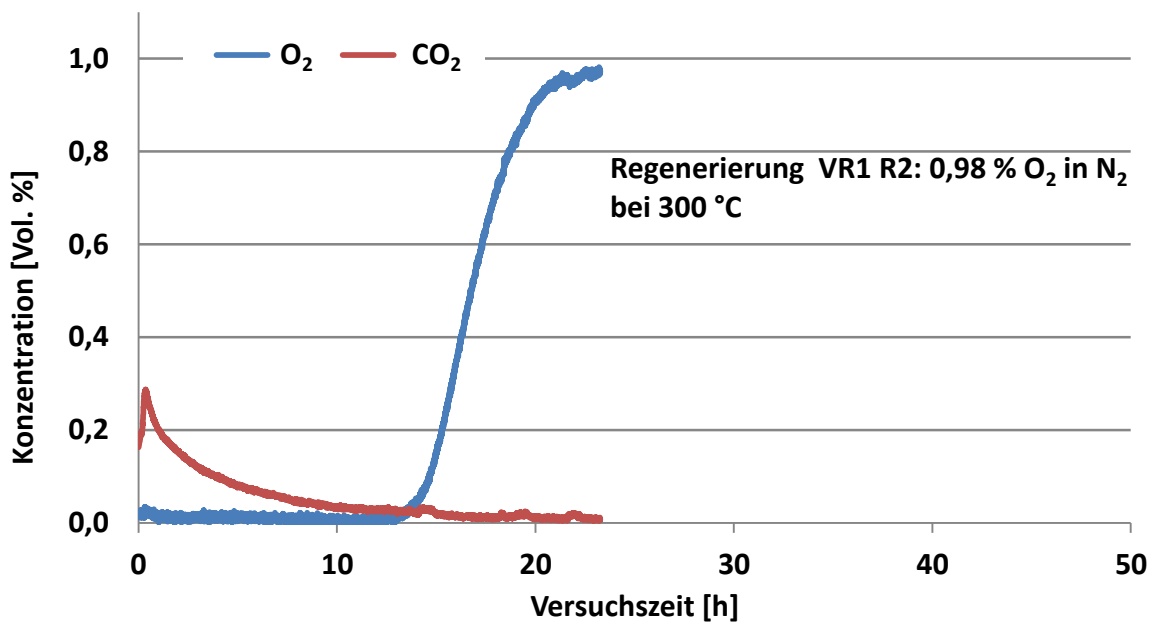
Um den Einfluss der Temperatur auf die Entfernung der Ablagerungen zu untersuchen, wurde bei der Regenerierung VR2 R2 die Temperatur auf 350°C erhöht. Der Sauerstoffgehalt betrug 0,98%. Durch diese Temperaturerhöhung wurde im Vergleich zur Regenerierung VR1 R2, die bei 300°C und 0,98 % O<sub>2</sub> durchgeführt wurde, merklich mehr Aktivität zurückgewonnen. Der Startwert der aktiven Fläche der darauffolgenden Methansynthese VR2 M3 liegt sogar höher als der Endwert der vorausge-

gangenen Methansynthese VR2 M1. Es zeigte sich, dass der Verlauf der aktiven Fläche während der Methansynthese VR2 M3 deutlich abfiel und unter dem Niveau des ursprünglichen Verlaufs lag. Die Vermutung liegt nahe, dass die Bedingungen der Regenerierung VR2 R2 zwar Kohlenstoffablagerungen im Stande waren zu entfernen, aber es zu einer Schädigung der Katalysatorpartikel kam. In Tabelle 6-3 sind die Ergebnisse beider Regenerierungen zusammengefasst.

**Tabelle 6-3: direkter Vergleich der Regenerierungen VR2 R1 und VR2 R2**

Regenerierung	VR1 R2	VR2 R2
Regenerierungsmedium [Vol.-%]	0,98 % $O_2$ in $N_2$ , trocken	0,98 % $O_2$ in $N_2$ , trocken
Temperatur [°C]	300	350
Volumenstrom [l/min]	4,14	4,14
Dauer [h]	23,3	68,4
Höchsttemperatur [°C]	341	373
max. $CO_2$ Konzentration [Vol.-%]	0,29	0,45
Aktivitätsgewinn	+11,6 %	+30,9 %

Betrachtet man die Verläufe der Konzentrationen an  $O_2$  und  $CO_2$  in Diagramm 6-2, ist ersichtlich, dass durch die höhere Temperatur der maximale  $CO_2$  Gehalt, gemessen am Reaktoraustritt, einen Wert von 0,45 Vol.-% erreichte. Im Vergleich zu der Regenerierung bei 300°C wurden mehr Kohlenstoffablagerungen entfernt. Weiters kann man feststellen, dass bereits nach etwa 11 Stunden Sauerstoff in der Gaszusammensetzung am Reaktoraustritt gemessen wurde, obwohl noch Kohlenstoff oxidiert wurde. Dies kam dadurch zu Stande, dass durch die erhöhte Temperatur die vorhandenen Kohlenstoffablagerungen schneller entfernt wurden, und mit fortschreitender Versuchszeit der Sauerstoff im Regenerierungsmedium nicht mehr umgesetzt werden konnte.



**Diagramm 6-2: direkter Vergleich der Verläufe der CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen während der Regenerierungen VR1 R2 und VR2 R2**

### 6.3 Änderung des Regenerierungsmediums

Bei den Regenerierungen der Versuchsreihen 3 und 4 wurde versucht die Kohlenstoffablagerungen mittels Wasserdampf zu entfernen. Die Regenerierungen wurden bei 500°C durchgeführt. Die Ergebnisse der Regenerierungen sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst.

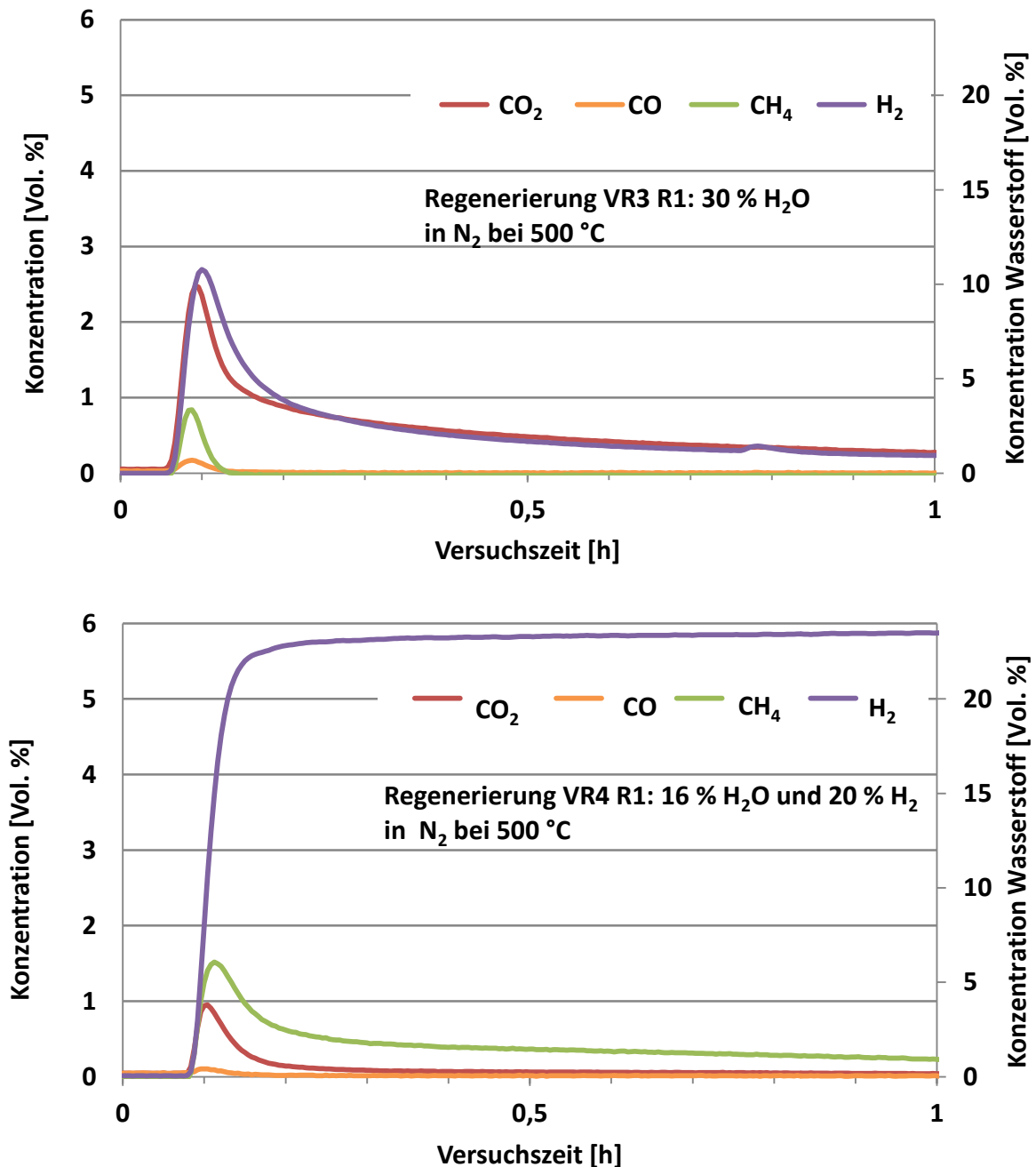
**Tabelle 6-4: direkter Vergleich der Regenerierungen VR3 R1 und VR4 R1**

Regenerierung	VR3 R1	VR4 R1
Regenerierungsmedium [Vol.-%]	30 % $H_2O$ in $N_2$	20 % $H_2$ und 16 % $H_2O$ in $N_2$
Temperatur [°C]	500	500
Volumenstrom [l/min]	4,10	4,46
Dauer [h]	51,4	45,6
Höchsttemperatur [°C]	511,6	511
max. $CO_2$ -Konzentration [Vol.-%]	2,48	0,95
max. $CO$ -Konzentration [Vol.-%]	0,17	0,11
max. $CH_4$ -Konzentration [Vol.-%]	0,84	1,52
max. $H_2$ -Konzentration [Vol.-%]	10,78	-
Aktivitätsgewinn	-1,4 %	+ 7,6 %

Bei der Regenerierung VR3 R1 wurde versucht mittels Wasserdampf die Kohlenstoffablagerungen zu entfernen. An den gemessenen kohlenstoffhaltigen Spezies beim Ausgang des Reaktors kann festgestellt werden, dass dies funktioniert hat. Die darauffolgende Methansynthese zeigte keinen Aktivitätsgewinn. Durch die Entfernung der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies wurde der Katalysator thermisch geschädigt. Obwohl bei der Methansynthese ebenfalls Temperaturen von bis zu 520°C herrschen und bei der Regenerierung eine Maximaltemperatur von 511°C festgestellt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass in den Partikeln weitaus höhere Temperaturen herrschten, die nicht von den Thermoelementen erfasst wurden. Bei dieser Regenerierung entstand vor allem  $H_2$ , das durch die Dehydrierung von höheren Kohlenwasserstoffen entstanden sein könnte.

Vergleicht man nun die Regenerierungen VR4 R1 mit der Regenerierung VR3 R1 zeigt sich folgendes Bild: Durch die Zugabe von Wasserstoff bei der Regenerierung VR4 R1 und den geringeren Wassergehalt lief die Hydrierung von den verschiedenen Kohlenstoffspezies bevorzugt ab. Diese Annahme kann durch den erhöhten Gehalt an  $CH_4$  der am Ausgang des Reaktors bei der Regenerierung VR4 R1 gemessen wurde bestätigt werden.

Dieser Wert beträgt im Vergleich zur Regenerierung VR3 R1 beinahe das Doppelte. Dafür entstand weniger Kohlenstoffdioxid als auch Kohlenstoffmonoxid. Durch die Zugabe von Wasserstoff im Regenerierungsmedium wurde die Reformierung von Kohlenstoff limitiert, die Hydrierung von Kohlenstoff lief bevorzugt ab.



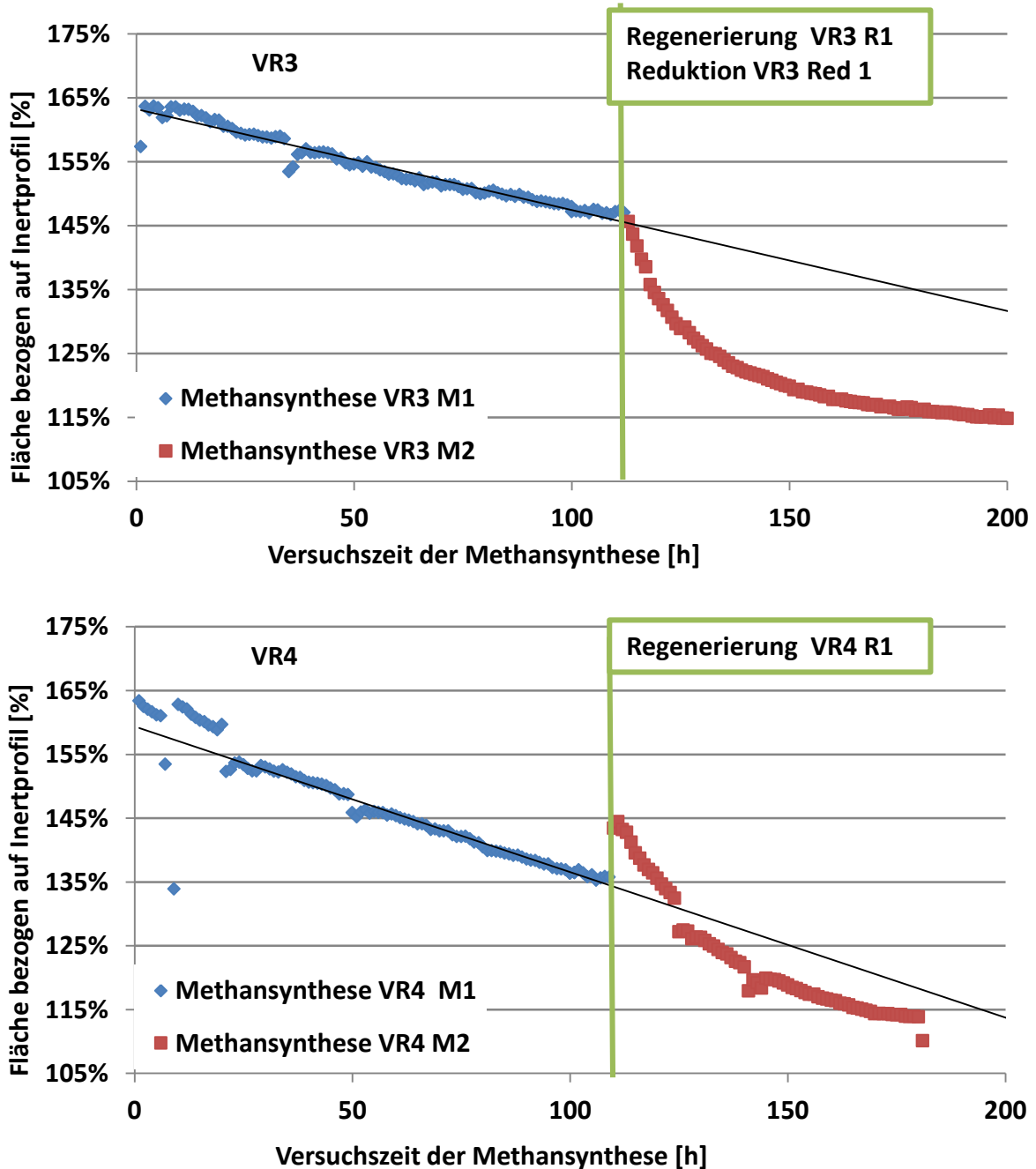
**Diagramm 6-3 direkter Vergleich der Verläufe der trockenen Gaszusammensetzungen der Regenerierungen VR3 R1 und VR4 R1**

Durch die Regenerierung VR4 R1 konnte zwar an Aktivität zurückgewonnen werden, aber der weitere Verlauf der aktiven Fläche weist während der darauffolgenden Methansynthese einen stärkeren Verlust auf. Die

Vermutung liegt wieder nahe, dass es zu einer teilweisen thermischen Schädigung der Katalysatorpartikel bei der Regenerierung VR4 R1 kam.

### 6.4 Einfluss von H<sub>2</sub> bei der Verwendung von H<sub>2</sub>O

In Diagramm 6-4 sind die Aktivitätsverläufe der Versuchsreihe 3 und Versuchsreihe 4 über der Versuchszeit dargestellt. Beim direkten Vergleich der Aktivitätsverläufe ist der Unterschied der gewählten Regenerierungsbedingungen erkennbar.



**Diagramm 6-4: direkter Vergleich des Aktivitätsverlauf der Versuchsreihe 3 und Versuchsreihe 4**

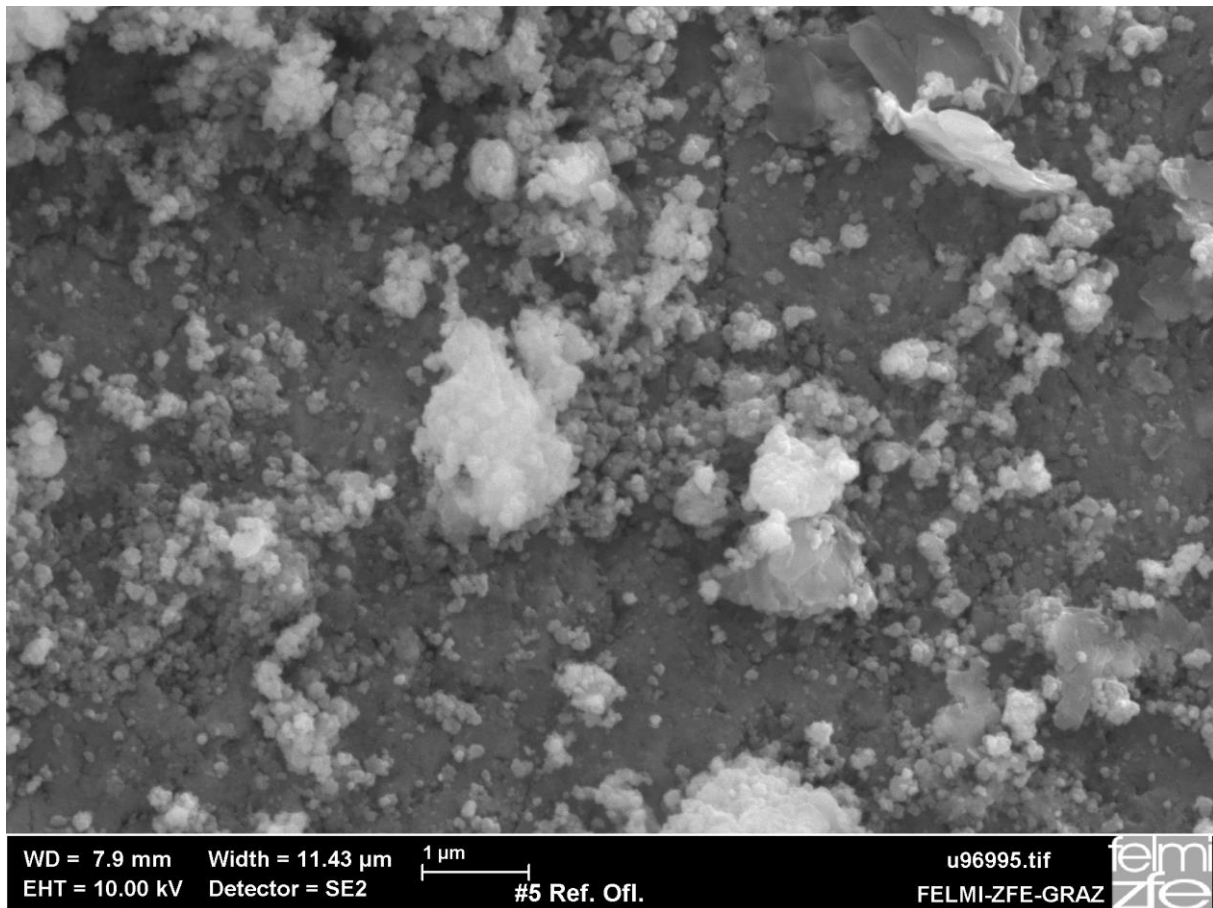
Einerseits durch die Verwendung eines geringeren  $H_2O$ -Gehalts von 16 Vol.-% und andererseits durch die Zugabe von 20 Vol.-%  $H_2$  wurden bei der Regenerierung VR4 R1 Bedingungen gewählt, die einen Aktivitätsgewinn erbrachten. Wie schon erwähnt, wurde durch die zusätzliche Verwendung von Wasserstoff die Reformierung der Kohlenstoffspezies limitiert, stattdessen lief bevorzugt die Hydrierung ab. Dies hatte zur Folge, dass während der Regenerierung VR4 R1 der Katalysator nicht geschädigt wurde, dies resultierte wiederum in einem Aktivitätsgewinn.

### 6.5 Ergebnisse der REM und EDX-Analyse

Der Aktivitätsverlauf der Methansynthese VR2 M3 lässt vermuten, dass die Bedingung der Regenerierung VR2 R2 zu einer thermischen Schädigung des Katalysators führten. Aus diesem Grund wurde eine REM- und EDX-Analyse der Katalysatorpellets am Ende der Versuchsreihe 2 durchgeführt. Auch von Interesse war, in welcher Form die Kohlenstoffablagerungen nach der Methansynthese am Nickelkatalysator vorlagen.

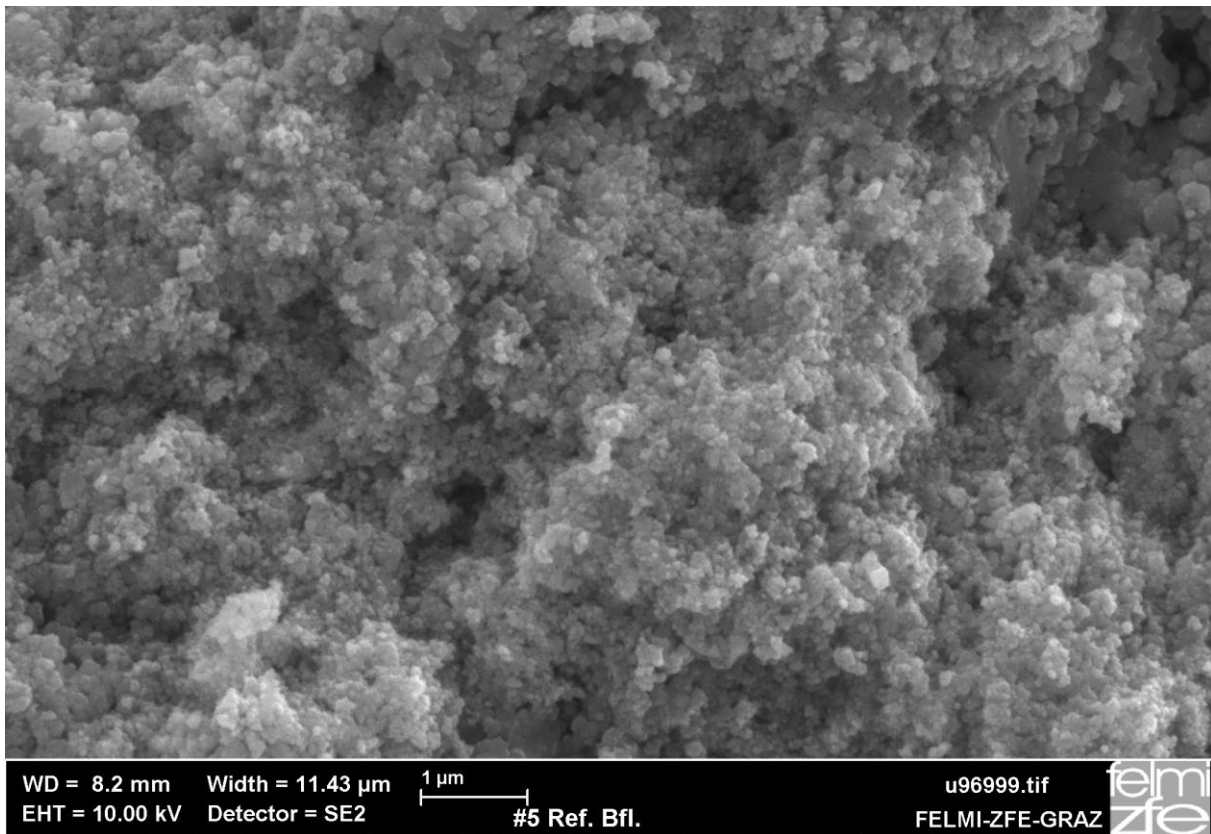
Zu Beginn wurde eine Referenzprobe vermessen. Als Referenzprobe dienten unbehandelte Katalysatorpellets, wie sie auch zu Beginn einer Versuchsreihe in den Reaktor gefüllt wurden. Bei der Vermessung dieser Pellets waren vor allem die Oberflächenstruktur und die poröse Struktur im Inneren von Bedeutung. Dafür wurden die Pellets gebrochen und die Bruchfläche wurde untersucht. Anhand der äußeren Oberflächenstruktur und der Struktur an der Bruchfläche kann festgestellt werden, ob es zu einer thermischen Schädigung gekommen war. Die Struktur der äußeren Oberfläche der Referenzprobe ist in Abbildung 6-1 ersichtlich. Die Plättchen, die sich im rechten oberen Teil der Abbildung befinden, stellten sich als Kohlenstoffplättchen heraus. Diese wurden sowohl an der äußeren Oberfläche als auch an den Bruchflächen festgestellt. Die EDX-Analyse ergab, dass die körnigen helleren Partikel zu hohen Gewichtsanteilen aus Nickel bestanden, auch Sauerstoff wurde festgestellt. Das darunterliegende Trägermaterial des Katalysatorpellets bestand unter anderem aus *Al*, *Mg*, und *Si*.





**Abbildung 6-1: äußere Oberfläche der Referenzprobe**

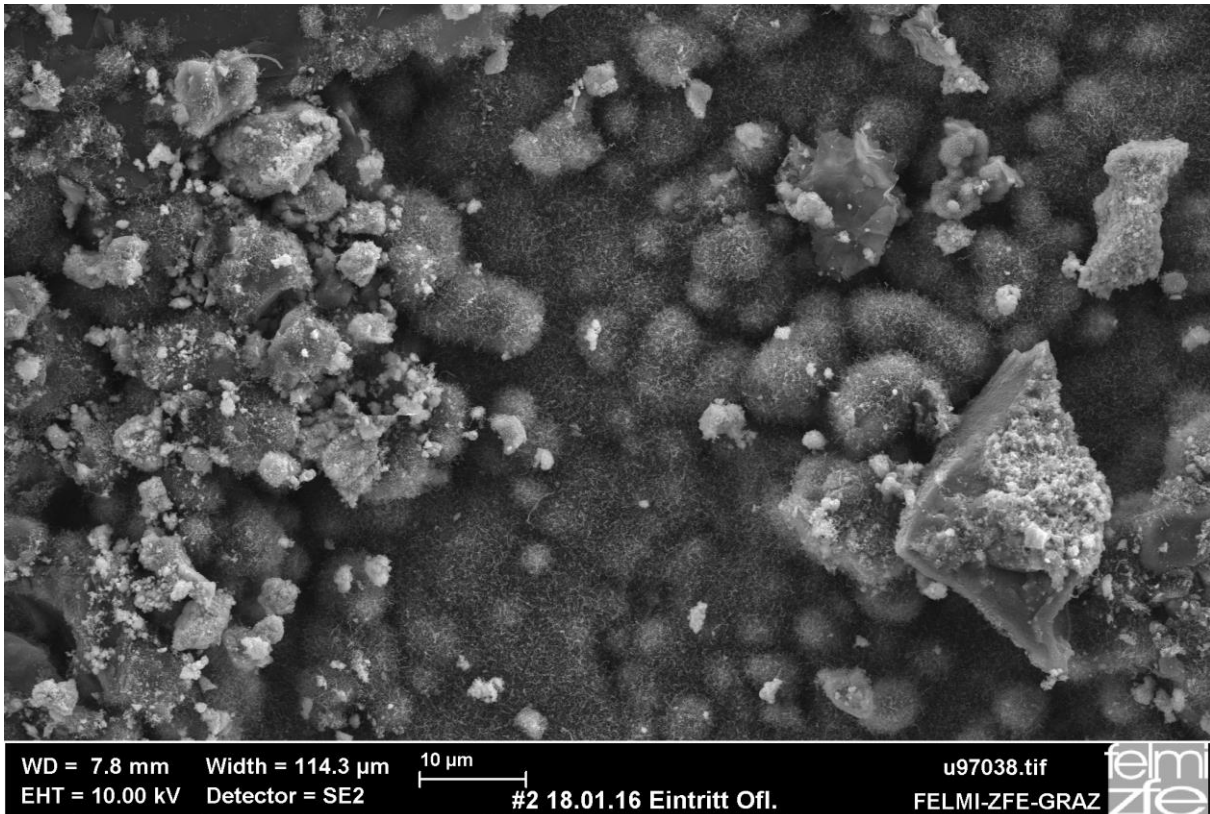
Um die Struktur im Inneren des Katalysators abbilden zu können, wurde die Probe gebrochen. Betrachtet man Abbildung 6-2 ist die körnige innere Oberfläche ersichtlich. Die Poren des Katalysators sind anhand der dunklen Stellen erkennbar. Durch die poröse Struktur wird eine große Oberfläche erzeugt.



**Abbildung 6-2: Oberflächenstruktur an der Bruchfläche der Referenzprobe**

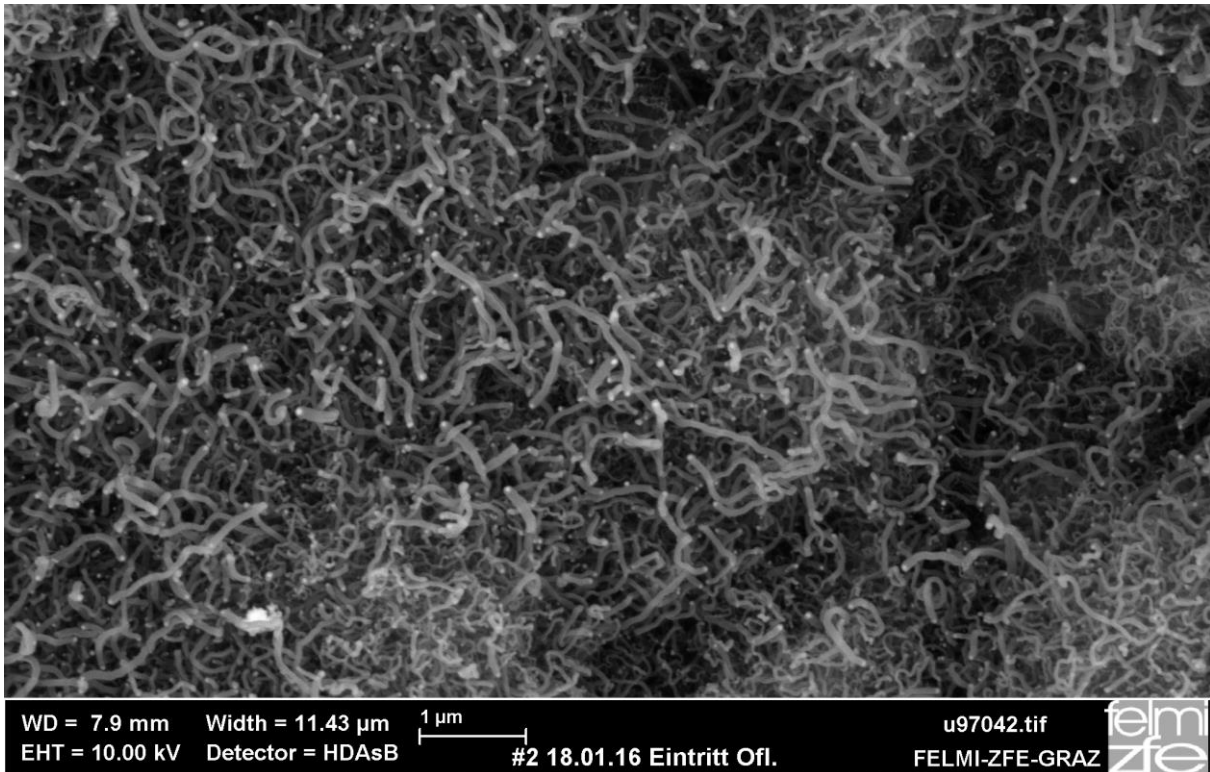
Probe: Katalysator der VR2

Für die REM-Analyse der Katalysatorpellets der Versuchsreihe 2 wurden Proben auf einer Schüttungshöhe von 3 cm als auch nach 15 cm entnommen. Bei der Analyse der Oberfläche ergab sich folgendes Bild, in Abbildung 6-3 dargestellt. Es ist eine ungleichmäßig große Körnung an Partikel erkennbar als auch ein unregelmäßiger Untergrund. Die EDX-Analyse ergab, dass die großen Partikel einerseits aus Nickel und andererseits aus *Mg*, *Al* und *Si* bestanden. Es ist anzunehmen, dass diese größeren Partikel Bruchstücke eines Pellets sind. Weiters ließen sich auch geringe Gewichtsanteile an Schwefel feststellen. Der unregelmäßige Untergrund bestand zu sehr hohen Gewichtsanteilen aus Kohlenstoff.



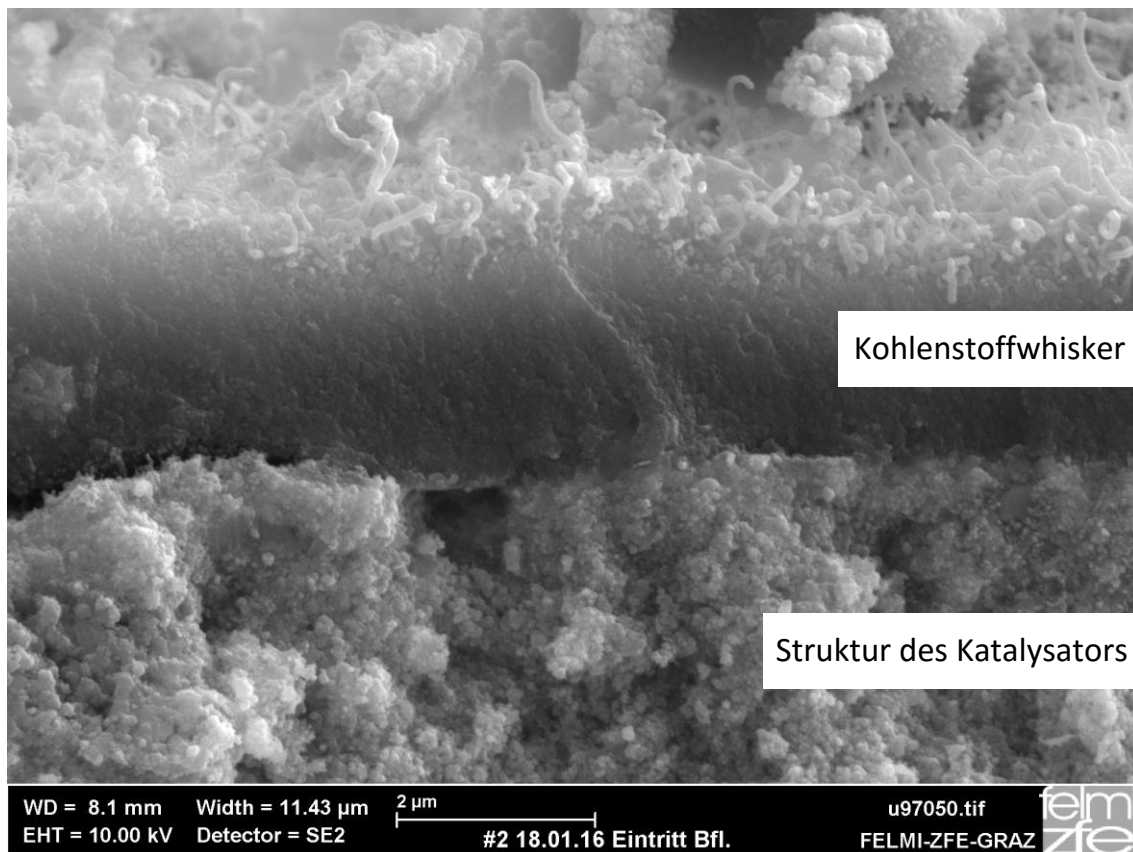
**Abbildung 6-3: Oberflächenstruktur eines Katalysatorpellets der VR2 entnommen auf einer Schüttungshöhe von 3 cm**

Bei Vergrößerung wurden diese Unregelmäßigkeiten am Untergrund als Kohlenstoffwhisker identifiziert, in Abbildung 6-4 ersichtlich. Wie im Abschnitt Katalysatordeaktivierungsmechanismen schon erwähnt, diffundiert der Kohlenstoff durch den Nickelkristall und drückt diesen vom Trägermaterial weg. Dabei entsteht der Kohlenstoffwhisker mit dem Nickelkristall an der Spitze. Die Nickelkristalle an den Spitzen der Whisker sind eindeutig durch die hellen Punkte erkennbar. Die Whisker wachsen sehr unregelmäßig und sind ineinander verschlungen.



**Abbildung 6-4: Struktur der äußeren Oberfläche eines Katalysatorpellets der VR2 entnommen auf einer Schüttungshöhe von 3 cm**

Beim Betrachten der Bruchfläche, in Abbildung 6-5 dargestellt, dieser Probe ist ersichtlich, dass sich die Whisker an der äußeren Oberfläche ausgebildet haben. Es fällt vor allem das sehr dichte Wachstum auf, dadurch werden die Reaktionspartner, die an der Methansynthese bzw. an der Umsetzung der Biomasseteere beteiligt sind, gehindert an die Katalysatoroberfläche zu gelangen. Weiters ist ersichtlich, dass sich an der inneren Oberfläche keine Ablagerungen gebildet haben. Vergleicht man die Struktur der inneren Oberfläche mit jener der Referenzprobe, sind keine Veränderungen bezüglich der Partikelgröße feststellbar. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Bedingungen der Regenerierungen der Versuchsreihe 2 zu einer thermischen Schädigung des Katalysators führten.



**Abbildung 6-5: Schnittansicht der Probe der Versuchsreihe 2 mit Kohlenstoffwhiskern an der äußeren Oberfläche**

Die Aktivitätsabnahme während der Methansynthesen wurde durch die Whisker verursacht, da durch das dichte Whiskerwachstum an der Oberfläche der Stofftransport zu den Poren verhindert wurde und somit die Methansynthese und Umsetzung der Biomasseteere nicht mehr ablaufen konnten. Diese Annahme wird durch Argyle und Bartholomew [14] gestützt. Die Autoren erwähnen, dass bei Whiskerwachstum keine Deaktivierung des Katalysators zu erwarten ist, außer die Bildung ist so ausgeprägt, dass die Poren verstopft werden. Die Autoren erwähnen auch, dass eine Regenerierung bei Whiskern den Katalysator eher schädigt, da dadurch ein Verlust der Nickelkristalle verstärkt wird.

Es ist anzunehmen, dass während der Regenerierungen zwar die Whisker entfernt wurden, dabei aber auch ein Teil des Nickels an der Oberfläche entfernt wurde. Dies resultiert in dem Aktivitätsgewinn nach den Regenerierungen, der Stofftransport zu den Poren war wieder möglich. Bei den anschließenden Methansynthesen bildeten sich wiederum Whisker, die Aktivität nahm wieder ab. Der starke Aktivitätsverlust während der Methansynthese VR2 M3 lässt darauf schließen, dass bei der vorausgegangen Regenerierung bei der Entfernung der Whisker die

Katalysatoroberfläche so verändert wurde, dass bei der darauffolgenden Methansynthese das Wachstum der Whisker begünstigt wurde.

Bei der Analyse der Katalysatorpellets, die auf der Schüttungshöhe von 15 cm entnommen worden waren, wurden ebenfalls Whisker festgestellt, nur war die Anzahl an Whisker deutlich geringer.

### Probe: Katalysator der VR4

Für die REM-Analyse der Katalysatorpellets der Versuchsreihe 4 wurden Proben ebenfalls auf einer Schüttungshöhe von 3 cm als auch nach 15 cm entnommen. Bei der Analyse der Oberfläche waren ebenfalls Whisker erkennbar. Die innere Oberfläche wies im Vergleich zu der Referenzprobe keine Unregelmäßigkeiten auf, eine thermische Schädigung bewirkt durch die Regenerierung VR4 R1 ist auszuschließen. Der unregelmäßige Aktivitätsverlauf der Methansynthese VR4 M2 lässt sich darauf zurückführen, dass durch die Bedingungen der vorausgegangenen Methanierung Whisker entfernt wurden, jedoch die Oberfläche dabei so verändert wurde, dass die erneute Bildung verstärkt worden war.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Regenerierbarkeit des Nickelkatalysators zur Methansynthese und Umsetzung der Biomasseteere sollte untersucht werden, um den Katalysatorverbrauch zu verringern. Der hohe Katalysatorverbrauch entsteht durch die Deaktivierung des Katalysators, da sich während der Methansynthese und Umsetzung der Biomasseteere Kohlenstoffablagerungen bilden. Es wurde versucht einerseits durch den Einsatz von verdünnter Luft und andererseits durch Wasserdampf in Stickstoff bzw. durch ein Wasserdampf-Wasserstoff Gemisch in Stickstoff die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen zu entfernen. Dies gelang auch, da am Reaktoraustritt während den Regenerierungen Produkte, die bei der Oxidation, bei der Reformierung bzw. Hydrierung von Kohlenstoff entstehen, gemessen wurden. Die Parameter, die während den unterschiedlichen Regenerierungen verändert wurden, waren zum einem die Zusammensetzung des Regenerierungsmediums und zum anderen die Temperatur, bei der die Regenerierung durchgeführt wurde. Der Einfluss der Verweilzeit des Regenerierungsmediums im Methanierungsreaktor auf den Erfolg der Regenerierung wurde nicht untersucht.

Bei der Verwendung von Sauerstoff wurde vorerst ein Gehalt von 0,43 Vol.-%  $O_2$  in  $N_2$  bei einer Regenerierungstemperatur 300°C gewählt. Diese Regenerierung führte zu einem sehr geringen Aktivitätsgewinn. Deswegen wurde der Sauerstoffgehalt bei der darauffolgenden Regenerierung auf 0,98 % erhöht, dies resultierte in einen etwas höheren Aktivitätsgewinn. Der nächste Schritt stellte die Veränderung der Temperatur dar, sie wurde auf 350°C erhöht. Diese Bedingungen, 0,98 Vol.-%  $O_2$  in  $N_2$  bei einer Temperatur von 350°C, führten zu einem beachtlichen Aktivitätsgewinn. Dieser Gewinn wurde durch einem schnelleren Aktivitätsverlust bei der darauffolgenden Methansynthese zunichte gemacht, eine teilweise thermische Schädigung des Katalysators wurde vermutet. Daraufhin wurde eine REM-Analyse des Katalysators durchgeführt, um diese Vermutung zu bestätigen. Dabei zeigte sich, dass eine thermische Schädigung ausgeschlossen werden kann. Dabei wurde aber festgestellt, dass die ganze äußere Oberfläche mit Kohlenstoffwhiskern überzogen war. Diese Ablagerungen ließen sich zwar entfernen, allerdings wurde der Katalysator dabei geschädigt, da dabei auch ein Teil der Nickelkristalle entfernt wurden.

Bei der Verwendung von 30 Vol.-%  $H_2O$  in  $N_2$  bei 500°C wurde kein Aktivitätsgewinn bei der darauffolgenden Methansynthese festgestellt,

obwohl während der Regenerierung  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $H_2$  als Produkte am Reaktorausstritt gemessen wurden. Der Gehalt an  $H_2O$  des Regenerierungsmediums erwies sich als zu hoch, eine thermische Schädigung des Katalysators ist aufgrund des hohen Gehalts an  $CO_2$ , das während der Regenerierung entstanden ist, nicht auszuschließen.

Damit die Oxidation von Kohlenstoff nicht zu schnell abläuft, wurde bei der darauffolgenden Regenerierung der Gehalt an  $H_2O$  mit 16 Vol.-% gewählt und 20 Vol.-%  $H_2$  dem Stickstoffstrom zugegeben. Diese Regenerierung wurde ebenfalls bei 500°C durchgeführt. Diese Bedingungen erbrachten einen Aktivitätsgewinn, dieser wurde wiederum bei der darauffolgenden Methansynthese zunichte gemacht. Die REM-Analyse zeigte, dass keine thermische Schädigung des Katalysators während der Regenerierung erfolgt war. Die äußere Oberfläche war wieder mit Kohlenstoffwhisker überzogen. Dadurch wurden die Poren verstopft und somit konnten die Reaktionen bei der Methansynthese bzw. bei der Umsetzung der Biomasse nicht ablaufen bzw. wurden bei der Regenerierung ebenfalls die Nickelkristalle entfernt.

Um ein genaueres Bild der Whiskerbildung zu erhalten, empfiehlt es sich, den Katalysator einerseits direkt nach einer Methansynthese zu untersuchen bzw. nach einer Regenerierung. Es wäre von Bedeutung zu wissen, wie viele Kohlenstoffwhisker bei einer Regenerierung entfernt werden und ob die äußere Oberfläche des regenerierten Katalysators im Vergleich zur Referenzprobe eine andere Struktur aufweist.

Da die gewählten Bedingungen bei der Verwendung von  $O_2$  in  $N_2$  als Regenerierungsmedium zu keiner thermischen Schädigung des Katalysators führten, könnte der Sauerstoffgehalt bei einer erneuten Regenerierung erhöht werden, um somit die Regenerierungsdauer zu verkürzen. Nachteilig bei der Verwendung von Sauerstoff erweist sich die Notwendigkeit einer anschließenden Reduktion des Katalysators.

Bei der Verwendung von  $H_2$  und  $H_2O$  in  $N_2$  als Regenerierungsmedium ist eine Reduktion nicht notwendig, dadurch verkürzt sich auch die Zeit zwischen zwei Methansynthesen. Die Regenerierung mit  $H_2$  und  $H_2O$  in  $N_2$  bedarf aber noch weitere Versuche um das Optimum an möglichen Aktivitätsgewinn zu erzielen.



## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Literaturverzeichnis

- [1] **Wesselak, V. et al.** *Regenerative Energietechnik*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [2] **Österreichs Energie, energiepolitische Grundlagen**, <http://oesterreichsenergie.at/energiepolitik/gesetzliche-grundlagen/foerderung-erneuerbarer-energie.html>, [Online]. [Cited: 28.03.2016].
- [3] **Kaltschmitt, M. et al.** *Energie aus Biomasse-Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [4] **Kienberger, T.** Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen. *Graz: Dissertation, TU Graz*, 2010.
- [5] **Milne, T. A. et al.** Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [6] **Maniatis, K. and Beenackers, A.** Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task: Introduction. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 18, no. 1, 2000, pp. 1–4.
- [7] **Bergman, P. et al.** The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas. *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting*, 2002.
- [8] **Rabou, L. et al.** Tar in biomass producer gas, the Energy research Centre of The Netherlands (ECN) experience: An enduring challenge. *Energy and Fuels*, Vol. 23, no. 12, 2009, pp. 6189–6198.
- [9] **Reschetilowski, W.** *Einführung in die Heterogene Katalyse*. 1. Ausgabe. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- [10] **Alstrup, I.** On the Kinetics of CO Methanation on Nickel Surfaces. *Journal of Catalysis*, Vol. 151, no. 1, 1995, pp. 216–225.

- [11] **Yadav, R. and Rinker, R.** Step-response kinetics of methanation over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 31, no. 2, 1992, pp. 502–508.
- [12] **Liu, P. et al.** Water-gas-shift reaction on a Ni<sub>2</sub>P(001) catalyst: Formation of oxy-phosphides and highly active reaction sites. *Journal of Catalysis*, Vol. 262, no. 2, 2009, pp. 294–303.
- [13] **Rostrup-Nielsen, J.** Coking on Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, Vol. 31, no. 2, 1973, pp. 173–199.
- [14] **Argyle, M. and Bartholomew, C.** Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, Vol. 5, no. 1, 2015, pp. 145–269.
- [15] **Seemann, M. et al.** The regenerative effect of catalyst fluidization under methanation conditions. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 313, no. 1, 2006, pp. 14–21.
- [16] **Marafi, M. et al.** *Regeneration, in Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*. First Edit. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2010.
- [17] **Kern, C. and Jess, A.** Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren. *Chemie-Ingenieur-Technik*, Vol. 78, no. 8, 2006, pp. 1033–1048.
- [18] **Li, J. and Smith, K. J.** Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 349, no. 1–2, 2008, pp. 116–124.
- [19] **Yao, S. et al.** Deactivation and regeneration of an activated carbon-supported nickel catalyst for methanol carbonylation in the vapor phase. *Catalysis Communications*, Vol. 9, no. 11–12, 2008, pp. 2107–2111.
- [20] **Aiello, R. et al.** Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni / SiO<sub>2</sub>: catalyst deactivation and regeneration. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 192, 2000, pp. 227–234.
- [21] **Bednarczuk, L. et al.** H<sub>2</sub>-production from CO<sub>2</sub>-assisted ethanol

- steam reforming: The regeneration of Ni-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, no. 15, 2015, pp. 5256–5263.
- [22] **Abotteen, S. and Dufresne, P.** Effective use of catalysts through catalyst regeneration. pp. 1–9.
- [23] **eurecat**,  
<http://www.eurecat.fr/eurecat/gb/services/regeneration/default.html>,  
[Online]. [Cited: 03.04.2016].
- [24] **Dufresne, P.** Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 322, 2007, pp. 67–75.
- [25] **Tricat**, <http://www.tricatgroup.com/downloads.html>, [Online].  
[Cited: 03.04.2016].
- [26] **Neuman, D.** Novel ebullated bed catalyst regeneration technology improves regenerated catalyst quality. *Energy Citations Database*, 1995.
- [27] **Porocel**, <http://www.porocel.com/13-regeneration/>, [Online].  
[Cited: 03.04.2016].
- [28] **ENplus Qualität**, <http://www.enplus-pellets.at/qualitaet/>, [Online].  
[Cited: 23.04.2016].
- [29] **Zuber, C.** Untersuchung von Schwefelverbindungen und deren Entfernung beim Prozess der Biomassevergasung. *Graz: Diplomarbeit, TU Graz*, 2012.
- [30] **Kienberger, T. et al.** Desulfurization and in situ tar reduction within catalytic methanation of biogenous synthesis gas. *Fuel*, Vol. 106, 2013, pp. 102–112.
- [31] **ABB Analytical.** *Advance Optima Systembeschreibung*. Frankfurt am Main: ABB Automation Products GmbH.
- [32] **Schmid, O.** Viability of the Gilibrator as Calibration Standard for Gas Flow Meters. 1998.
- [33] **Sensidyne Gilibrator-2 Calibrator**,  
<http://www.sensidyne.com/air-sampling-equipment/calibration-equipment/gilibrator-2/>, [Online]. [Cited: 14.04.2016].

[34] **Hornbogen, E. and Skrotzki, B.** *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*. 3. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.

## 8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Übersicht zur Erzeugung synthetischer Kraftstoffe aus Biomasse nach [1].....	2
Abbildung 2-1: Herstellung von Synthetic Natural Gas aus Biomasse mittels allothermer Vergasung nach [3], [4] .....	4
Abbildung 2-2: Prinzip der autothermen und allothermen Biomassevergasung nach [1] .....	5
Abbildung 2-3: Schritte der Vergasung nach [3] .....	6
Abbildung 2-4: Wege der Teerentstehung nach [5] .....	7
Abbildung 2-5: Funktionsschema einer stationären Wirbelschichtvergasung, allotherme Ausführung nach [1] .....	10
Abbildung 2-6: Teilschritte bei der heterogen katalysierten Reaktion nach [9] .....	14
Abbildung 2-7: Formen der Kohlenstoffablagerungen nach [4].....	20
Abbildung 2-8: Wege der Kohlenstoffablagerung nach [4], [14], [15]....	21
Abbildung 3-1: Off-Site Regenerierung der Firma Eurecat nach [23],[22] .....	27
Abbildung 3-2: vereinfachtes Prozessschema des Eurecat Prozesses nach [24] .....	27
Abbildung 3-3: Prozessschema des Tricat Regenerierungsprozesses nach [26] .....	28
Abbildung 3-4: vereinfachtes Schema der Reaktoren für die Regenerierung nach [26] .....	29
Abbildung 3-5: vereinfachtes Fließschema des Strippingprozesses bei der Tricat Regenerierung nach [26] .....	29
Abbildung 3-6: Regenerierung mittels Förderband nach [27].....	30
Abbildung 3-7: Schematische Skizze des Porocel Prozesses nach [27] ...	30
Abbildung 4-1: Blockfließbild der Hauptkomponenten der Versuchsanlage .....	31
Abbildung 4-2: Vereinfachtes Fließbild des allothermen Wirbelschichtvergasers [29] .....	32
Abbildung 4-3: Foto des allothermen Wirbelschichtvergasers.....	34
Abbildung 4-4: Vereinfachtes Fließbild des Methanierungsversuchsstandes [29] .....	36
Abbildung 4-5: Foto des Methanierungsversuchsstandes.....	37
Abbildung 4-6: Entschwefelungsreaktor .....	38

Abbildung 4-7: Methanierungsreaktor.....	39
Abbildung 4-8: Aufbau des Methanierungsreaktors.....	40
Abbildung 4-9: Vereinfachtes Fließbild der Gasregelstrecke [29].....	41
Abbildung 4-10: Foto der Gasregelstrecke .....	42
Abbildung 4-11: Vereinfachtes Fließbild der Gasanalyse.....	44
Abbildung 4-12: Gasanalysatormodule ABB AO2020.....	44
Abbildung 4-13: Messprinzip des Wärmeleitfähigkeitssensors Caldos 17 [31] .....	45
Abbildung 4-14: Messprinzip des NDIR nach [31],[29] .....	46
Abbildung 4-15: Messprinzip des Sauerstoffsensors [31] .....	47
Abbildung 4-16: Messaufbau bei der SPA-Probennahme nach [4].....	48
Abbildung 4-17: Volumenstrommessgerät Gilibrator 2 [33].....	49
Abbildung 5-1: Versuchsablauf einer Versuchsreihe.....	54
Abbildung 6-1: äußere Oberfläche der Referenzprobe.....	88
Abbildung 6-2: Oberflächenstruktur an der Bruchfläche der Referenzprobe .....	89
Abbildung 6-3: Oberflächenstruktur eines Katalysatorpellets der VR2 entnommen auf einer Schüttungshöhe von 3 cm .....	90
Abbildung 6-4: Struktur der äußeren Oberfläche eines Katalysatorpellets der VR2 entnommen auf einer Schüttungshöhe von 3 cm .....	91
Abbildung 6-5: Schnittansicht der Probe der Versuchsreihe 2 mit Kohlenstoffwhiskern an der äußeren Oberfläche .....	92

### 8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: ECN Teerklassifizierung nach [7].....	8
Tabelle 2-2: Minimalanforderungen an Produktgase, bezogen auf trockenes Gas im Normzustand nach [3] .....	11
Tabelle 2-3: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung nach [14] .....	17
Tabelle 2-4: Bildungsmechanismen der Kohlenstoffablagerung nach [4] .....	19
Tabelle 2-5: Arten von Kohlenstoffablagerungen nach [14] .....	20
Tabelle 4-1: Betriebspunkt des Vergasers .....	33
Tabelle 4-2: Zusammensetzung des Synthesegases in [Vol.-%] .....	35
Tabelle 4-3: Zusammensetzung des methanierten Synthesegases in [Vol.- %].....	36
Tabelle 4-4: Eigenschaften des Katalysators laut Hersteller .....	40
Tabelle 4-5: Waschflaschenanordnung.....	43
Tabelle 5-1: Einwaagen der Versuchsreihe 1 .....	55
Tabelle 5-2: Ergebnisse der Methansynthese VR1 M1 .....	56
Tabelle 5-3: Bedingungen der Regenerierung VR1 R1.....	57

Tabelle 5-4: Bedingungen bei Reduktion VR1 Red1 .....	58
Tabelle 5-5: Ergebnisse der Methansynthese VR1 M2 .....	59
Tabelle 5-6: Bedingungen bei der Regenerierung VR1 R2.....	60
Tabelle 5-7: Bedingungen der Reduktion VR1 Red2.....	61
Tabelle 5-8: Ergebnisse der Methansynthese VR1 M3 .....	62
Tabelle 5-9: Einwaagen der Versuchsreihe 2 .....	63
Tabelle 5-10: Ergebnisse der Methansynthese VR2 M1 .....	63
Tabelle 5-11: Bedingungen der Regenerierung VR2 R1 .....	64
Tabelle 5-12: Bedingungen der Reduktion VR2 Red1 .....	65
Tabelle 5-13: Ergebnisse der Methansynthese VR2 M2 .....	66
Tabelle 5-14: Bedingungen der Regenerierung VR2 R2 .....	67
Tabelle 5-15: Bedingungen der Reduktion VR2 Red2 .....	68
Tabelle 5-16: Ergebnisse der Methansynthese VR2 M3 .....	68
Tabelle 5-17: Einwaagen der Versuchsreihe 3 .....	69
Tabelle 5-18: Ergebnisse der Methansynthese VR3 M1 .....	70
Tabelle 5-19: Bedingungen der Regenerierung VR3 R1 .....	71
Tabelle 5-20: maximale Konzentrationen im trockenen Produktgas der Regenerierung nach 5,5 Minuten .....	72
Tabelle 5-21: Bedingungen der Reduktion VR3 Red1 .....	73
Tabelle 5-22: Ergebnisse der Methansynthese VR3 M2 .....	73
Tabelle 5-23: Einwaagen Versuchsreihe 4 .....	74
Tabelle 5-24: Ergebnisse der Methansynthese VR4 M1 .....	75
Tabelle 5-25: Bedingungen der Regenerierung VR4 R1 .....	76
Tabelle 5-26: maximale Konzentrationen im trockenen Produktgas der Regenerierung nach 6 Minuten .....	77
Tabelle 5-27: Ergebnisse der Methansynthese VR4 M2 .....	77
Tabelle 6-1: Zusammenfassung der durchgeführten Regenerierungen ...	79
Tabelle 6-2: direkter Vergleich der Regenerierungen VR2 R1 und VR1 R2 .....	80
Tabelle 6-3: direkter Vergleich der Regenerierungen VR2 R1 und VR2 R2 .....	82
Tabelle 6-4: direkter Vergleich der Regenerierungen VR3 R1 und VR4 R1 .....	84

## 8.4 Diagrammverzeichnis

Diagramm 5-1: axiales Temperaturprofil zu verschiedenen Versuchszeiten über die Schüttungshöhe .....	50
Diagramm 5-2: Zusammensetzung der Teere im Rohsynthesegas.....	52
Diagramm 5-3: Verlauf der Aktivität während der Methansynthese VR1 M1 .....	56

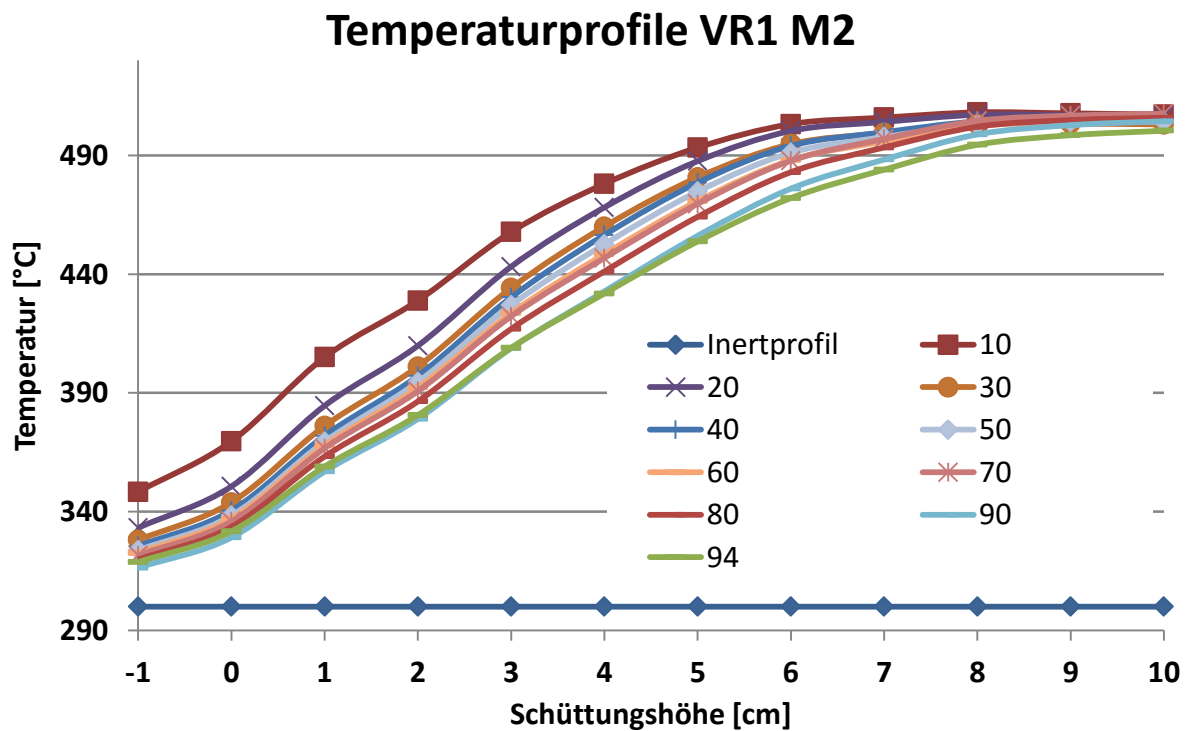
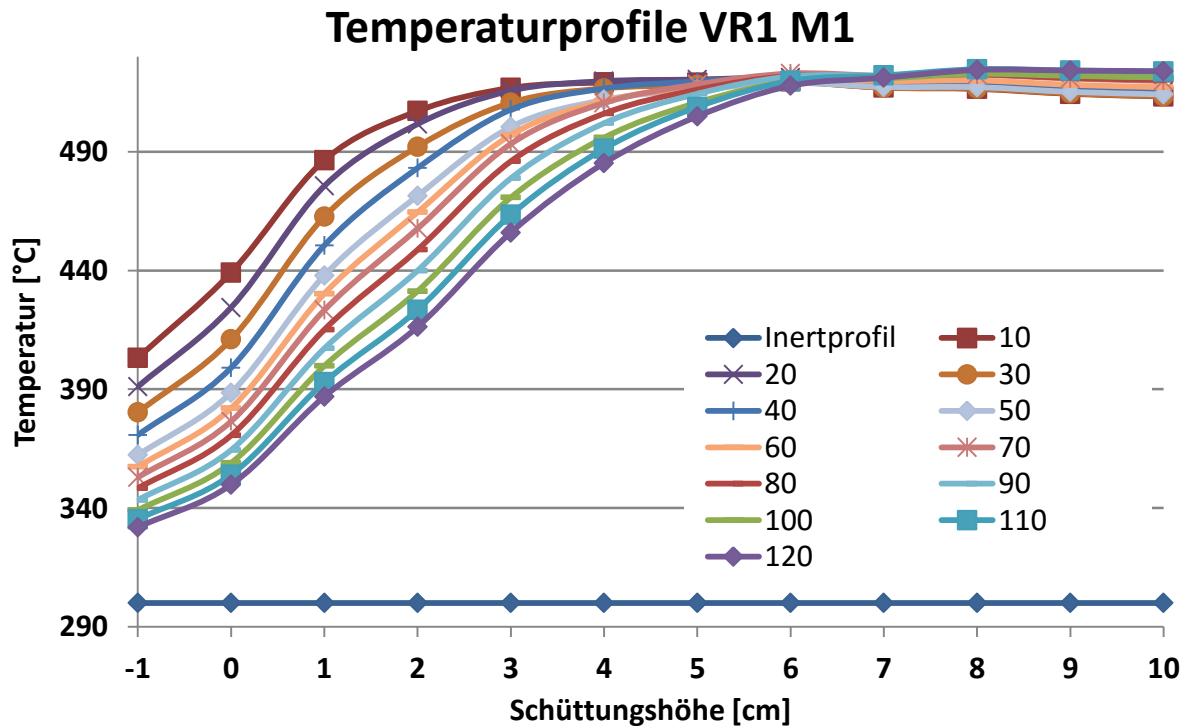
Diagramm 5-4: Verlauf der O <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Konzentration während der Regenerierung VR1 R1 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung .....	57
Diagramm 5-5: Flächenänderung des Temperaturprofils über die gesamte Versuchszeit der bisherigen Methansynthese.....	60
Diagramm 5-6: Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid während Regenerierung VR1 R2 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung .....	61
Diagramm 5-7: Flächenänderung des Temperaturprofils über die gesamte Versuchsdauer von 298 Stunden der Methansynthese. ..	62
Diagramm 5-8: Verlauf der der aktiven Fläche des Versuchs VR2 M1 ....	64
Diagramm 5-9: Verlauf der O <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Konzentration während der Regenerierung VR2 R1 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung .....	65
Diagramm 5-10: Verlauf der Flächenänderung über die bisherige Versuchszeit .....	66
Diagramm 5-11: Verlauf der O <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Konzentration während der Regenerierung VR2 R2 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung .....	67
Diagramm 5-12: Verlauf der aktiven Fläche bezogen auf das Inertprofil über die gesamte Versuchszeit der Methansynthese von 344 Stunden .....	69
Diagramm 5-13: Verlauf der aktiven Fläche während der Methansynthese VR3 M1 .....	70
Diagramm 5-14: trockene Gaszusammensetzung während Regenerierung VR3 R1 über der ersten Versuchsstunde .....	71
Diagramm 5-15: Verlauf der aktiven Fläche bezogen auf die gesamte Versuchszeit der Methansynthese von 200 Stunden .....	74
Diagramm 5-16: Verlauf der aktiven Fläche de Methansynthese VR4 M1	75
Diagramm 5-17: Gehalt an CO <sub>2</sub> , CO und CH <sub>4</sub> während der ersten Stunde der Regenerierung VR4 R1 bezogen auf die trockene Gaszusammensetzung .....	76
Diagramm 5-18: Verlauf der aktiven Fläche bezogen auf die gesamte Versuchszeit der Methansynthese von 182 Stunden .....	78
Diagramm 6-1: direkter Vergleich der Verläufe der CO <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -Konzentrationen während der Regenerierungen VR2 R1 und VR1 R2 .....	81
Diagramm 6-2: direkter Vergleich der Verläufe der CO <sub>2</sub> -und O <sub>2</sub> -Konzentrationen während der Regenerierungen VR1 R2 und VR2 R2 .....	83

Diagramm 6-3 direkter Vergleich der Verläufe der trockenen Gaszusammensetzungen der Regenerierungen VR3 R1 und VR4 R1.....	85
Diagramm 6-4: direkter Vergleich des Aktivitätsverlauf der Versuchsreihe 3 und Versuchsreihe 4 .....	86

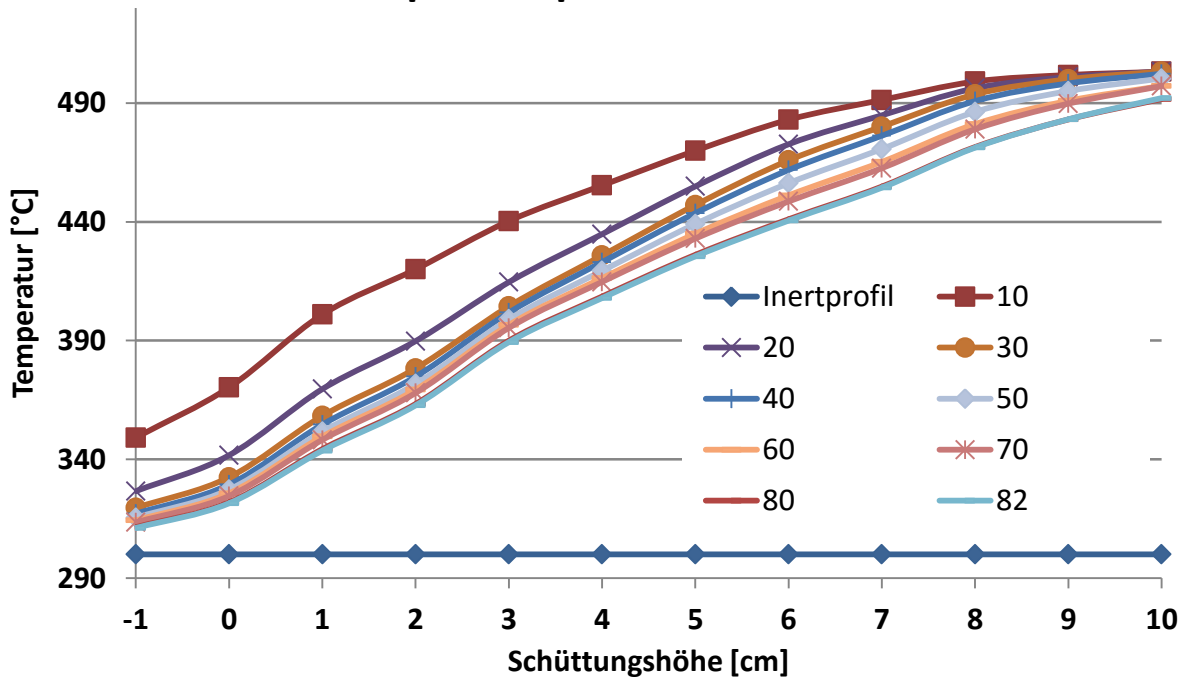


## 9 Anhang

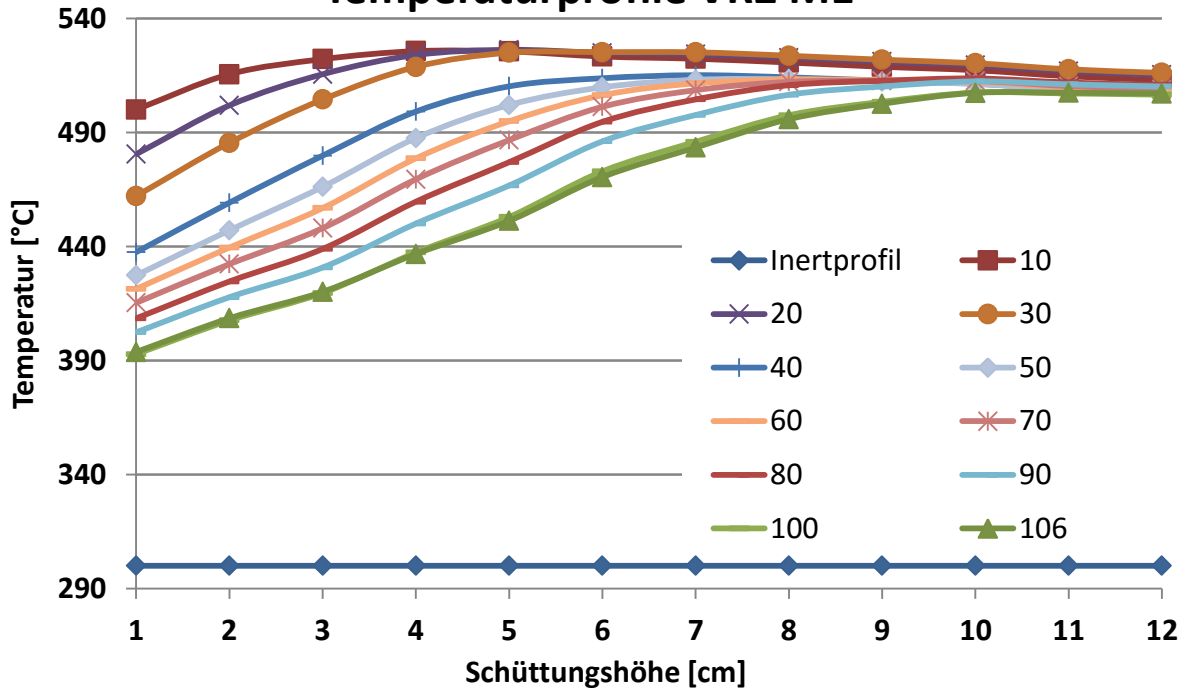
**Axiale Temperaturprofile gemessen in der Festbetschüttung des Methanierungsreaktors während der Methansynthesen:**



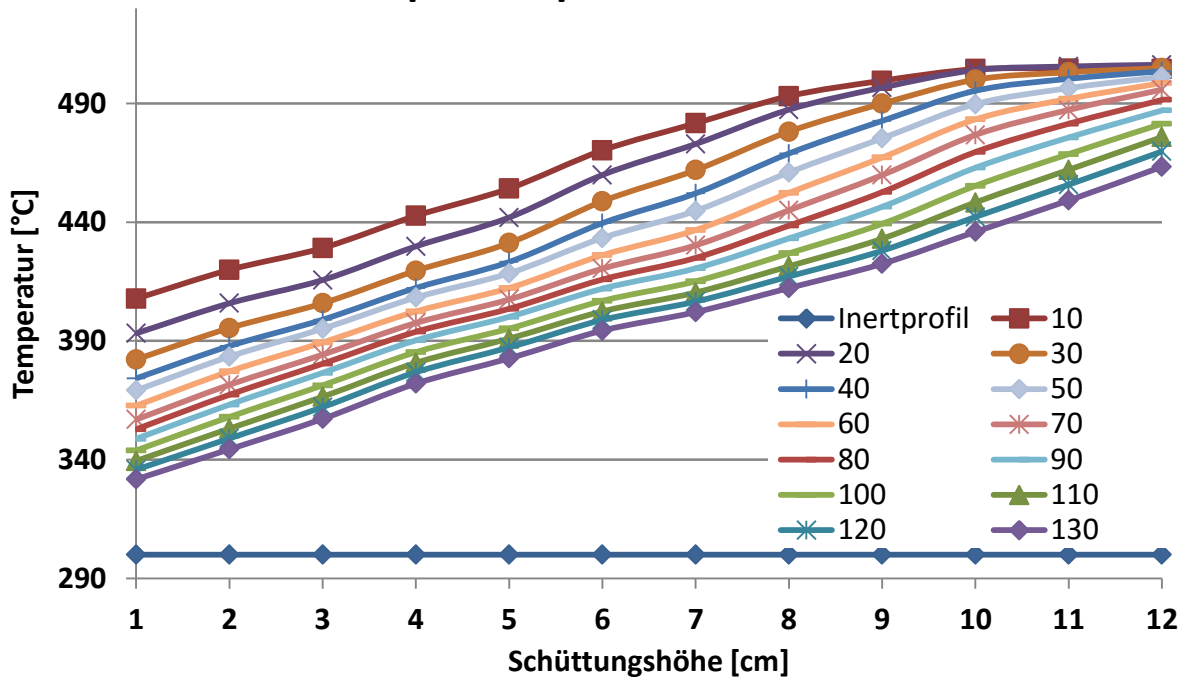
### Temperaturprofile VR1 M3



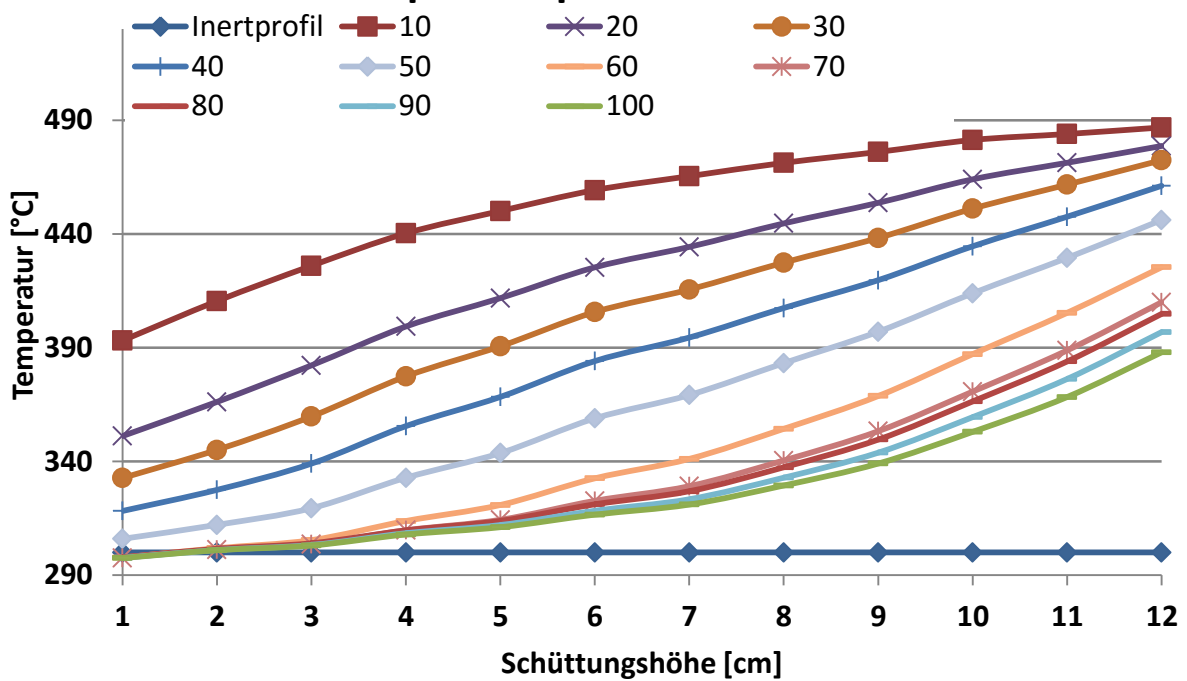
### Temperaturprofile VR2 M1



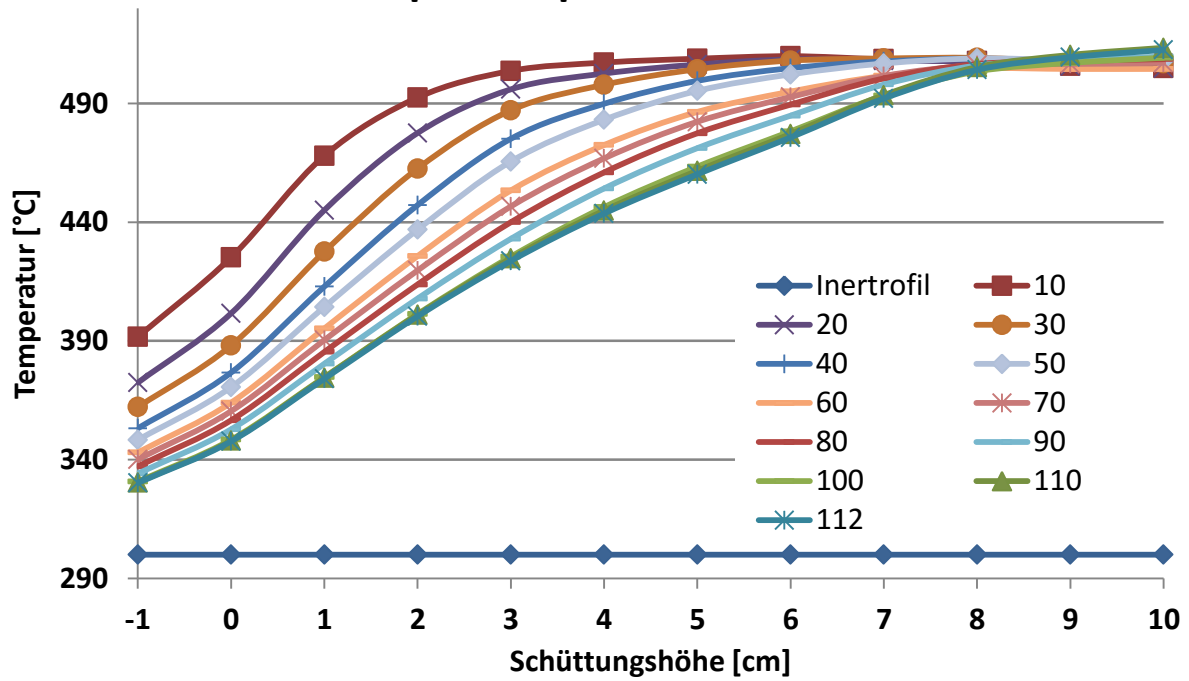
### Temperaturprofile VR2 M2



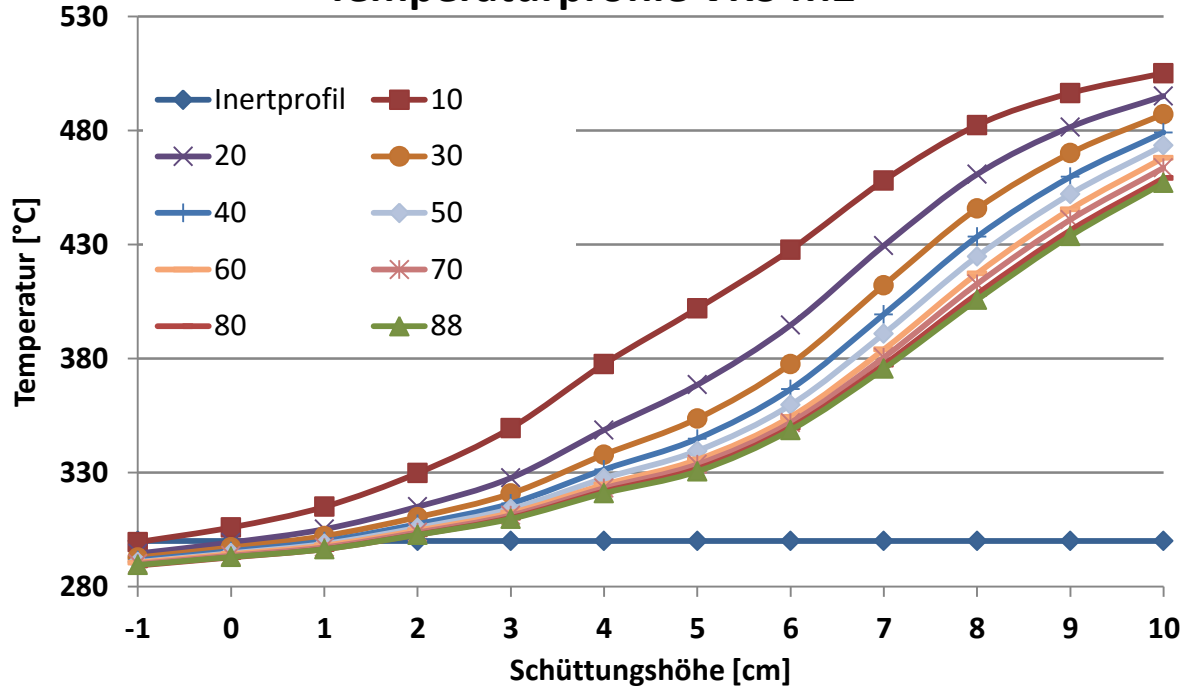
### Temperaturprofile VR2 M3



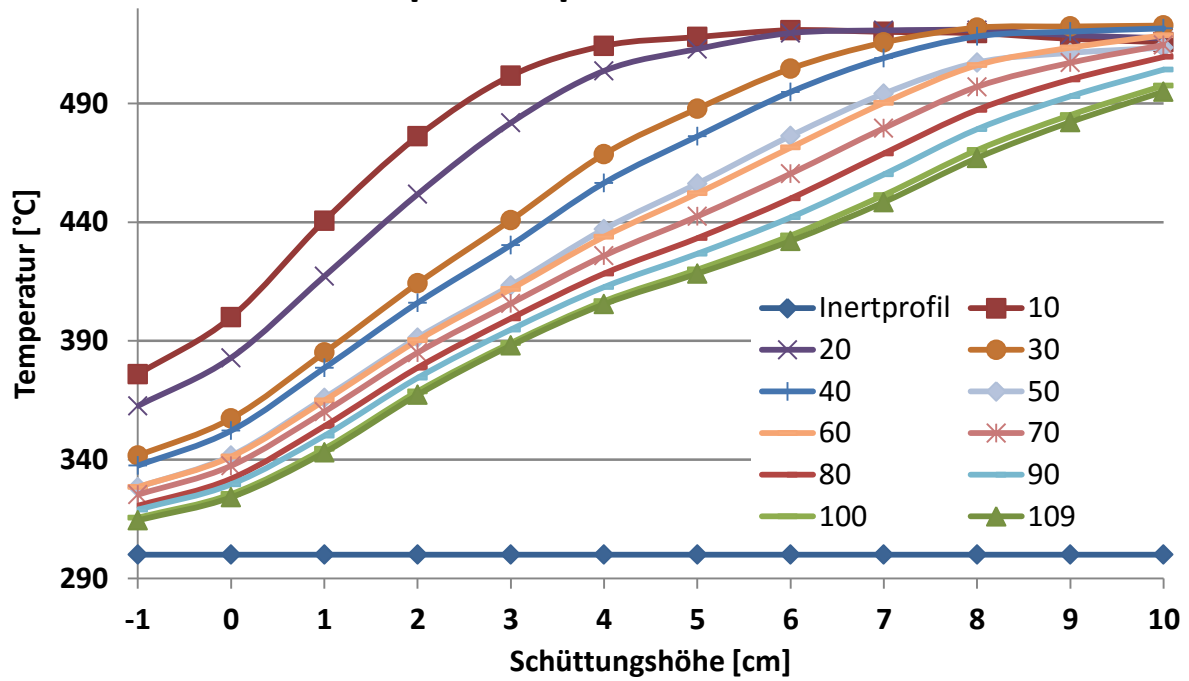
### Temperaturprofile VR3 M1



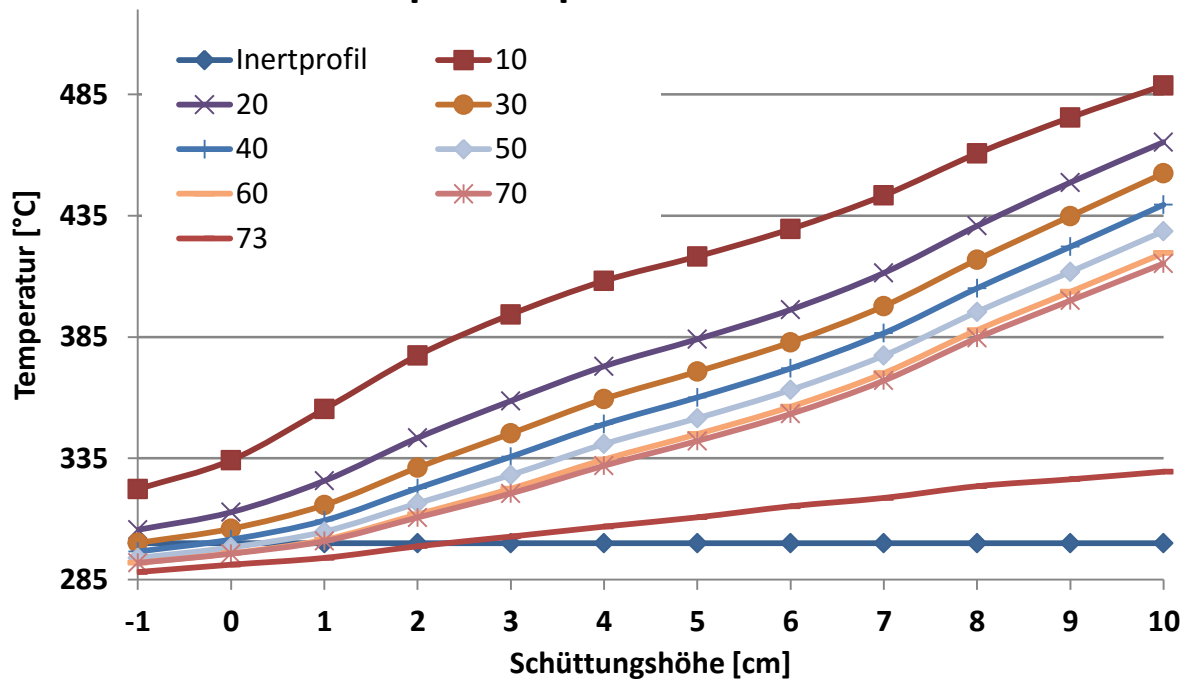
### Temperaturprofile VR3 M2



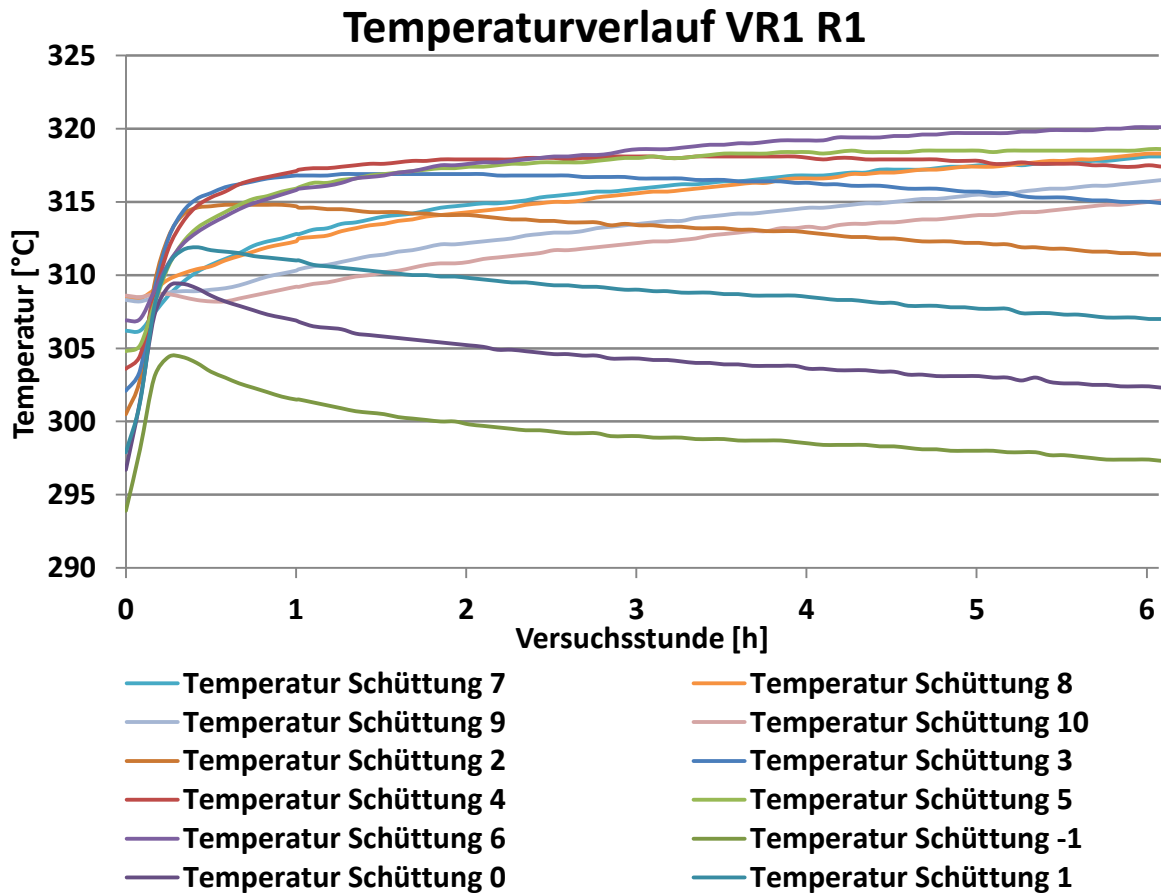
### Temperaturprofile VR4 M1

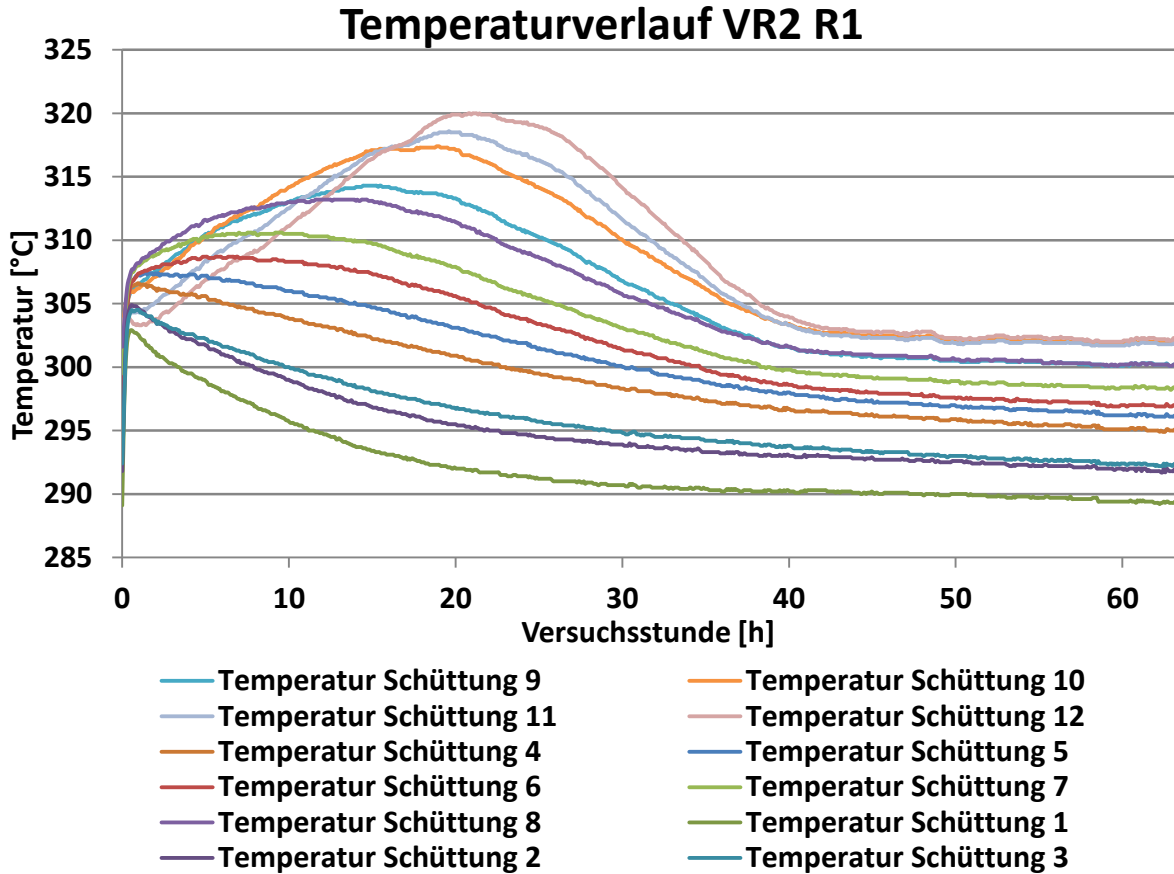
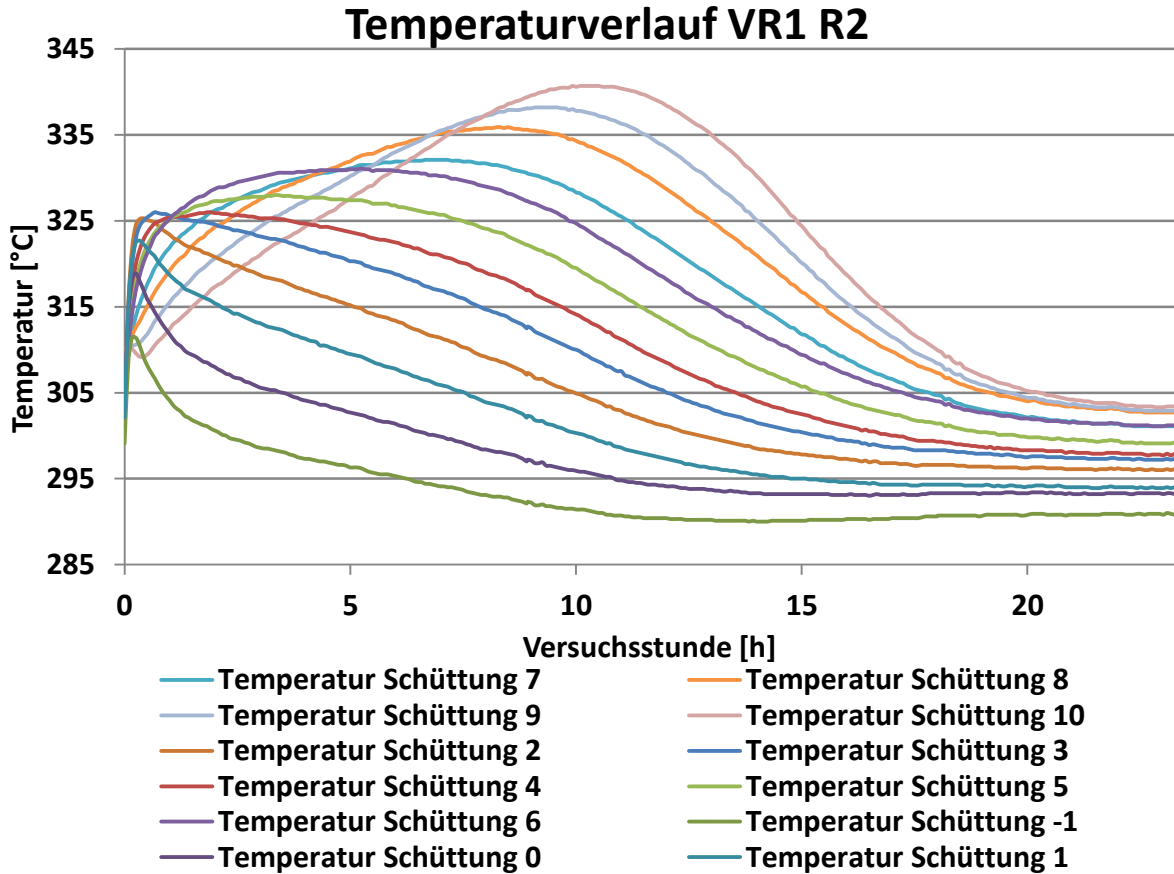


### Temperaturprofile VR4 M2

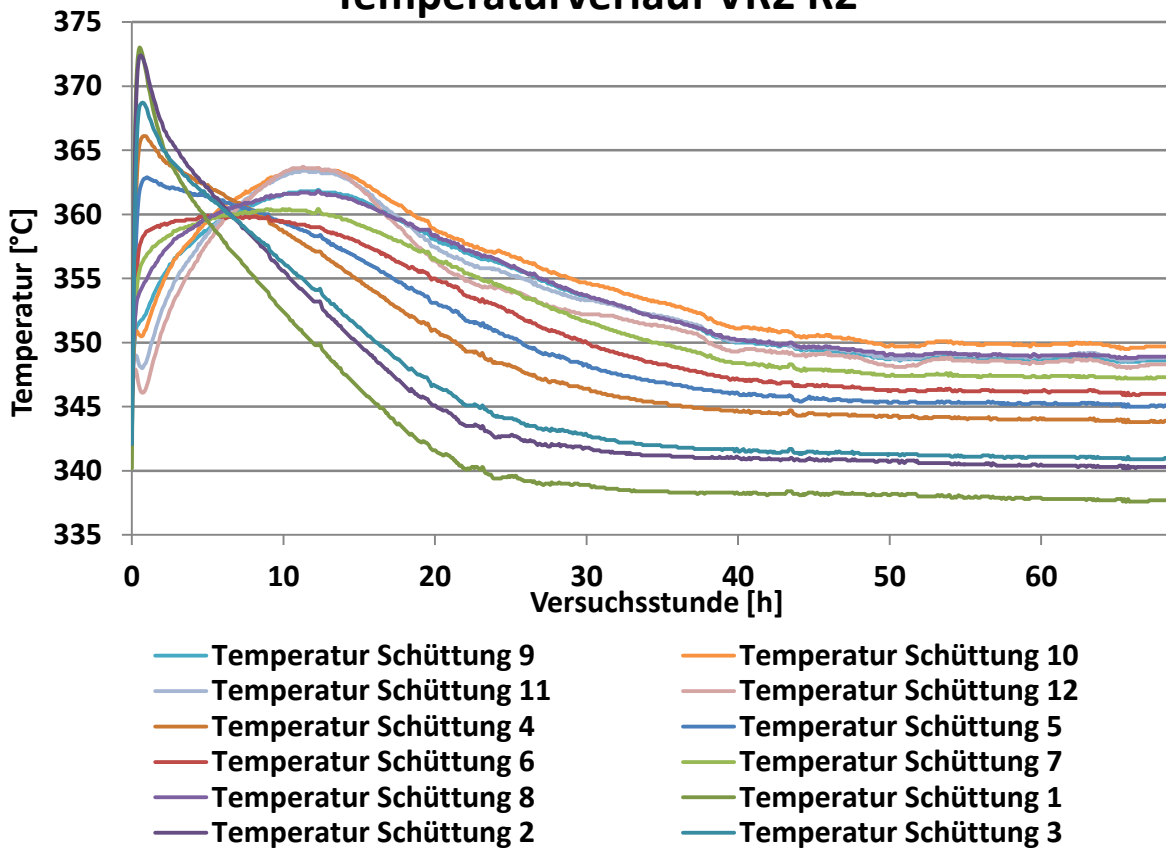


## Temperaturverläufe in der Schüttung des Methanierungsreaktors während der Regenerierung

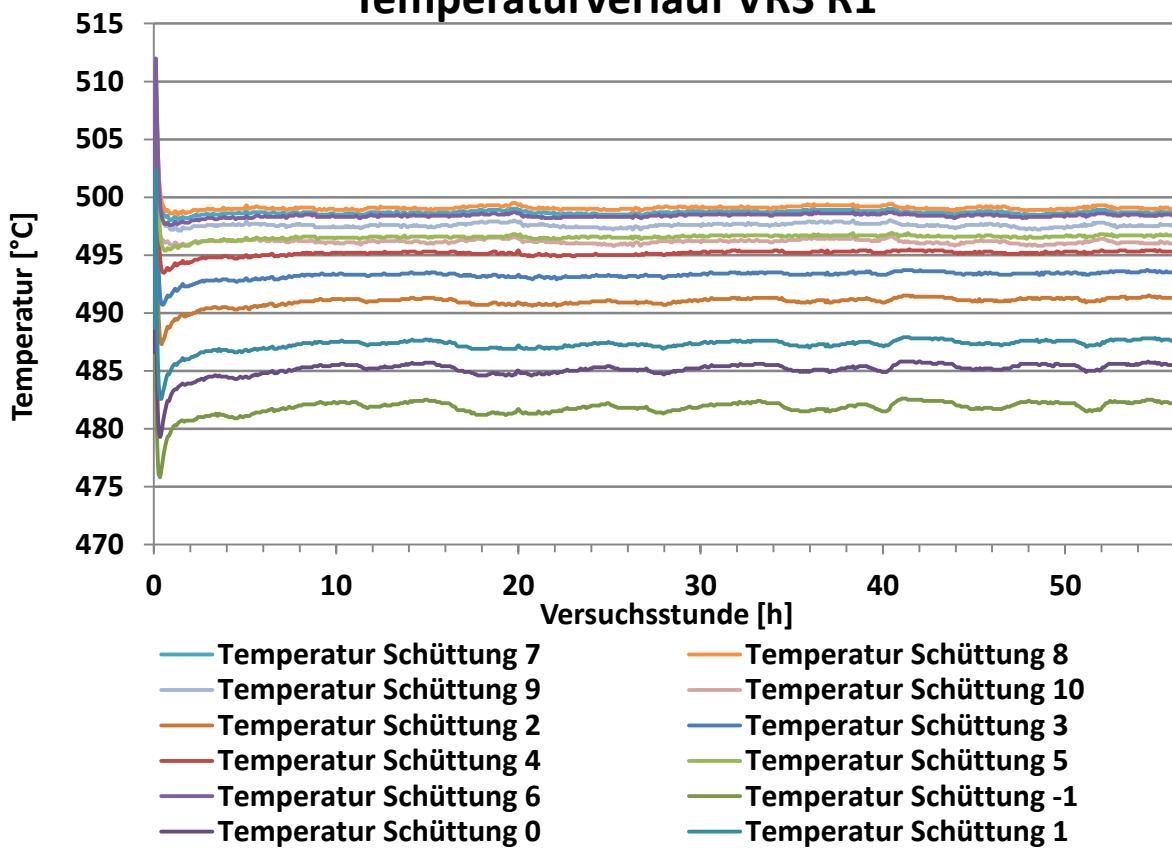




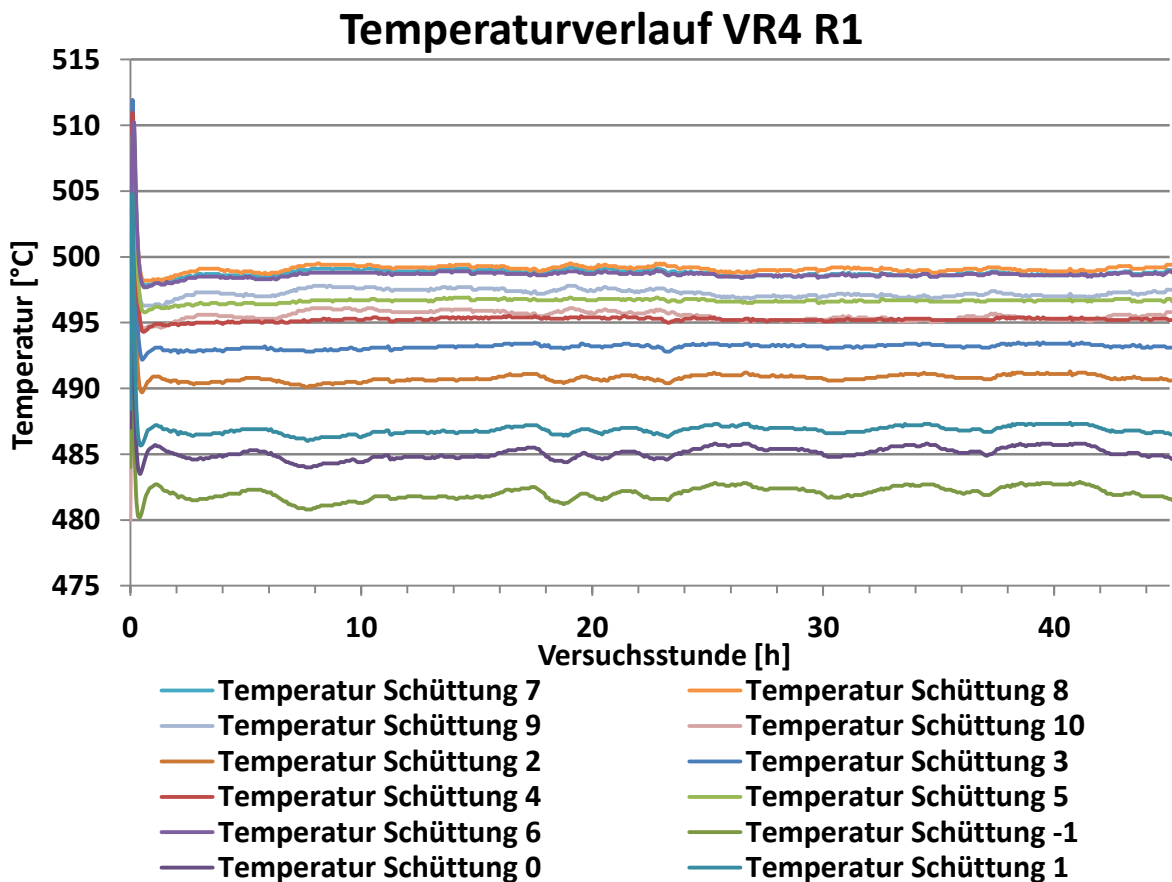
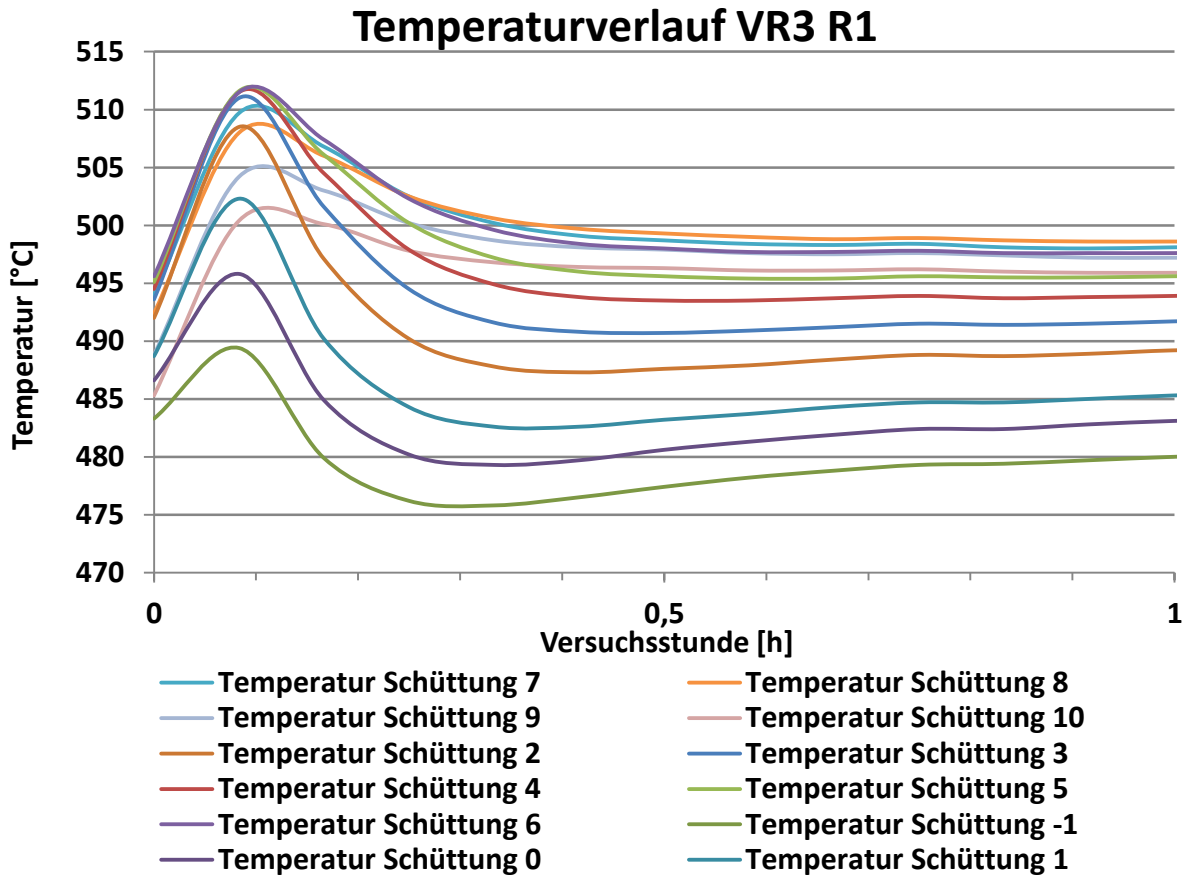
### Temperaturverlauf VR2 R2

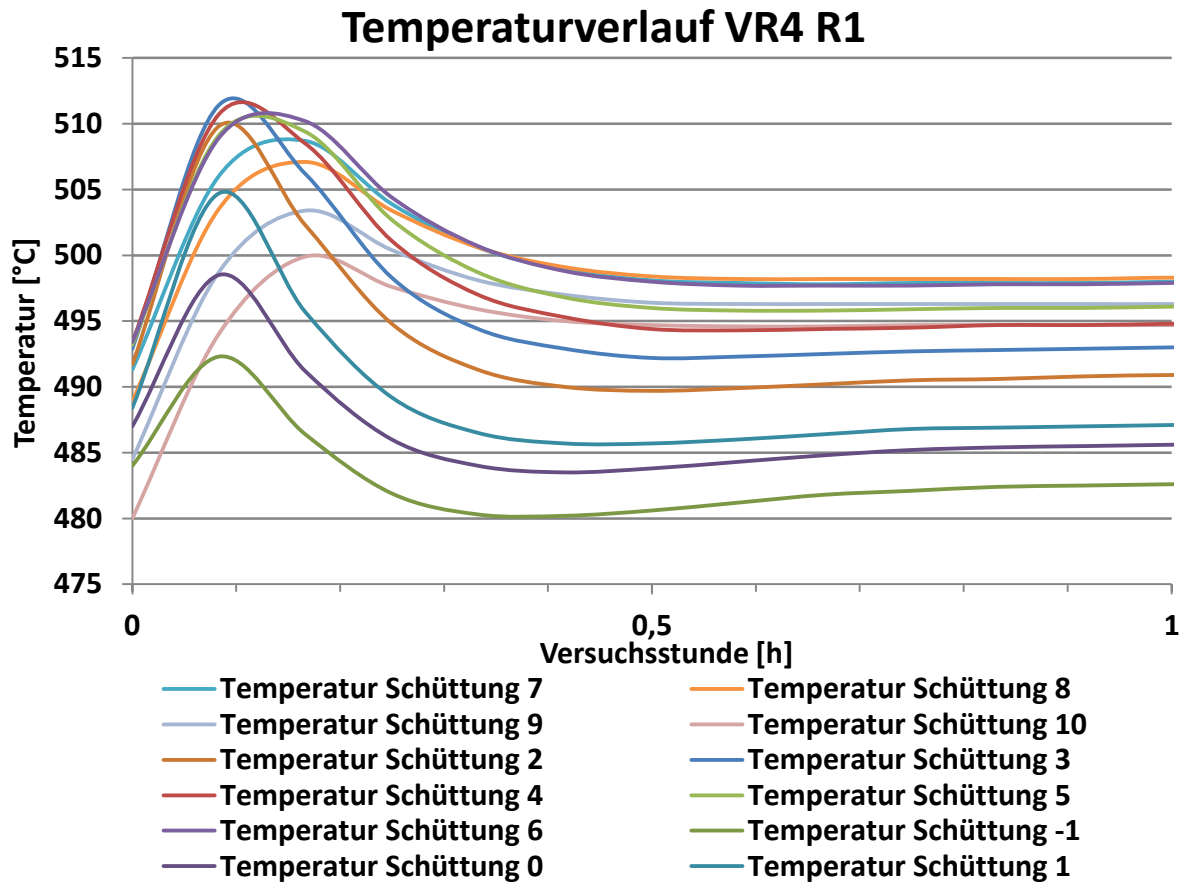


### Temperaturverlauf VR3 R1

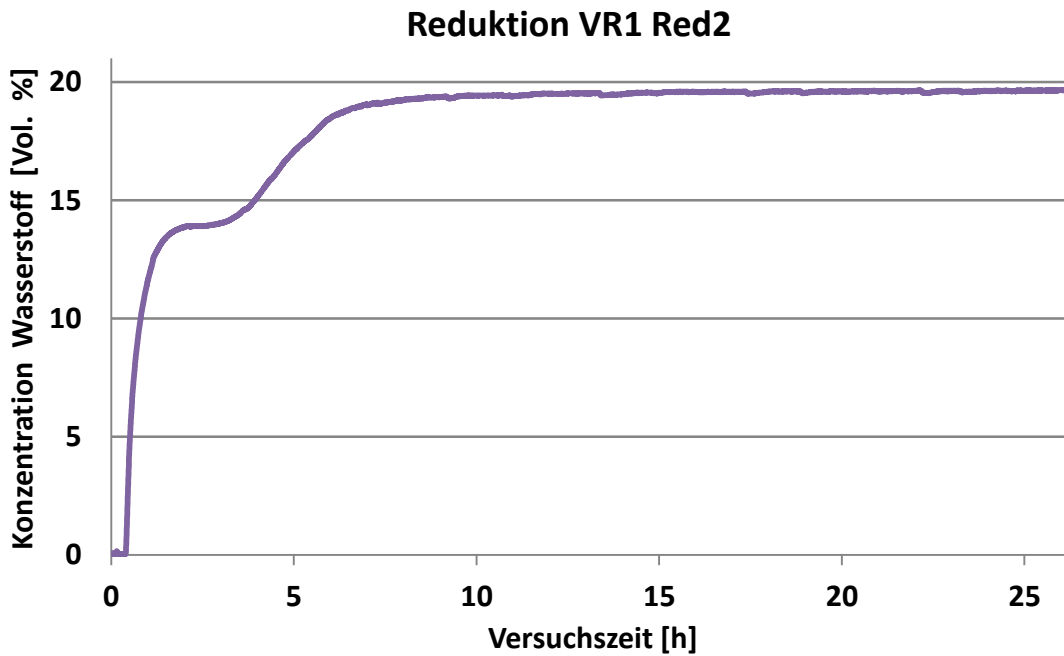
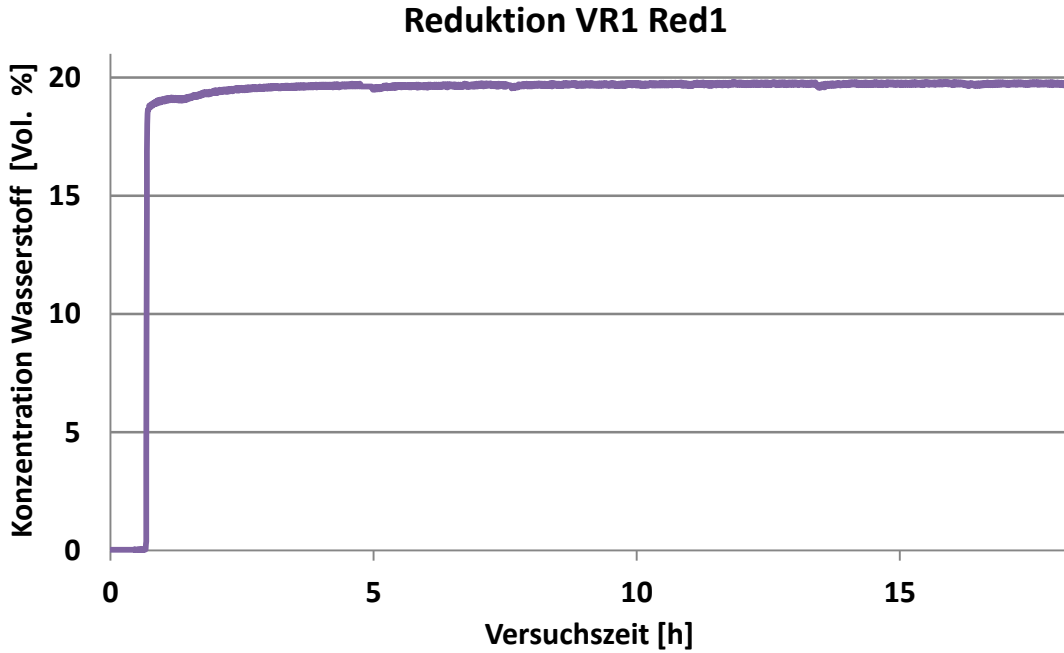




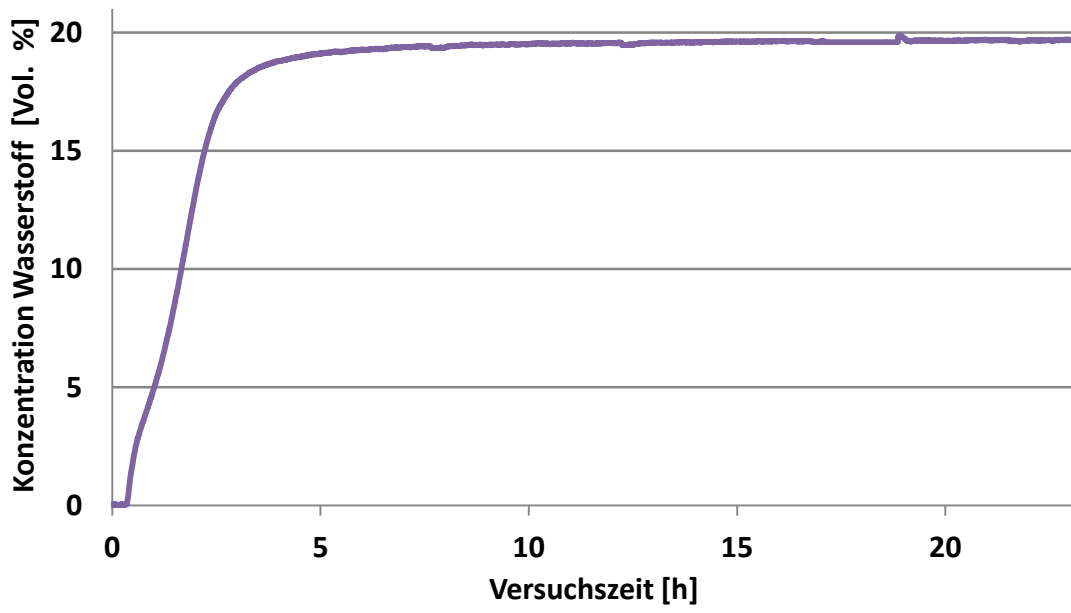




**Gaszusammensetzungen bei Reduktion, trocken, gemessen am Reaktoraustritt des Methanierungsreaktors**



Reduktion VR2 Red1



Reduktion VR2 Red2

