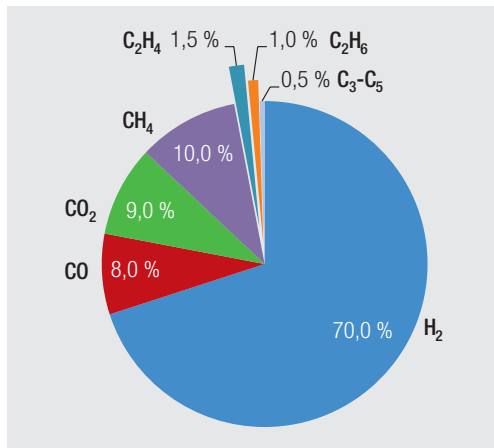


Teilprojekt VII: Katalytische Teerentfernung

Bei der Vergasung von Biomassen entstehen je nach Einsatzbiomasse Störstoffe, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Stäube und Teere, die, abhängig von der anschließenden Synthese, teilweise oder vollständig aus dem AER-Produktgas zu entfernen sind [1]. Eine nahezu vollständige Umsetzung der Teere ist insbeson-

dere für nachfolgende Synthesestufen wie z. B. die Methanisierung wichtig. Bei etablierten Gasreinigungsverfahren, z. B. Wäschen, muss das heiße AER-Vergasungsgas erst aufwendig auf unter 60 °C abgekühlt und anschließend für die nachfolgenden Synthesen wieder aufgeheizt werden [2, 3]. Eine energetisch sinnvollere Alternative stellt die Gasreinigung bei Temperaturen ähnlich denen im Vergaser dar, wobei viele der bereits untersuchten Heißgasreinigungsverfahren bisher noch keine Marktreife erreicht haben. Im Teilprojekt VII stand daher die innovative Entfernung von Teerkomponenten aus dem wasserstoffreichen Vergasungsgas der AER-Vergasung (Absorption Enhanced Reforming) im Fokus. Bearbeitet wurde das TP vom DVGW-EBI und dem ZSW.

Abb. 1: Typische Zusammensetzung des AER-Vergasungsgases



Quelle: [4]

Abbildung 1 zeigt die trockene Zusammensetzung des AER-Produktgases. Da der Vergaser mit Wasserdampf betrieben wird, ist ein Was-

sergehalt von bis zu 50 Vol.-% zu erwarten. Im AER-Vergasungsgas wurden Teerkonzentrationen von 1 bis 20 g/m³ (NTP) gemessenen, die beispielsweise an einem kommerziell erhältlichen Edelmetallkatalysator (EMK) umgesetzt werden können. Eine weitere interessante Variante zur Teerumsetzung stellt die Verwendung des Umlaufmaterials der AER-Vergasung dar (siehe Abb. 1 TP IV). Hierbei kann das bereits regenerierte CaO oder das Gemisch aus CaO und Koks verwendet werden. Das direkt nach der Verbrennung entnommene Bettmaterial besteht zum größten Teil aus CaO und enthält keinen Koks mehr. Bei Entnahme unmittelbar nach dem Vergasungsreaktor enthält die Mischung CaO und, je nach Fahrweise des Vergasers, einen entsprechenden Anteil an Koks. Im Falle der Heißgasreinigung mit Koks fungiert dieser nicht als Katalysator im herkömmlichen Sinne, sondern wird gleichzeitig mit Wasser und CO₂ als Reaktionspartner zu Synthesegas ver-

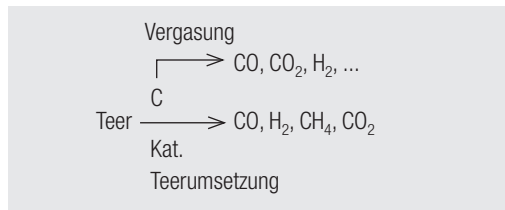


Abb. 2: Koks (C) als Katalysator und als Partner der Vergasung
 Quelle: DVGW-EBI

gast (Abb. 2). Damit die Teerumsetzung gelingt, sollten die Teere schneller am Koks umgesetzt werden, als der Koks vergast wird.

Vorgehensweise

Zur Ermittlung der katalytischen Aktivität und der Einflussgrößen auf die Teerumsetzung wurden zwei Apparaturen im Labormaßstab aufgebaut. Als Modellteere wurden Phenol, Toluol und Naphthalin eingesetzt, die entsprechend den im AER-Vergasungsgas gemessenen Teerkonzentrationen von 1 bis 20 g/m³ (NTP) zugemischt wurden [2]. Des Weiteren wurden Vor-

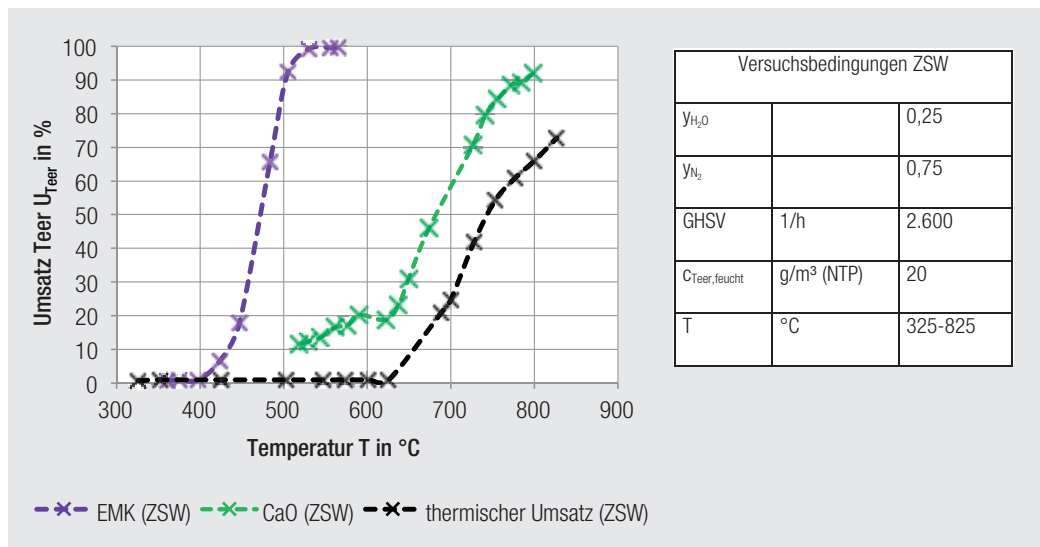


Abb. 3: Teerumsetzung am Edelmetallkatalysator (EMK) und aktivem Bettmaterial (CaO)
 Quelle: DVGW-EBI

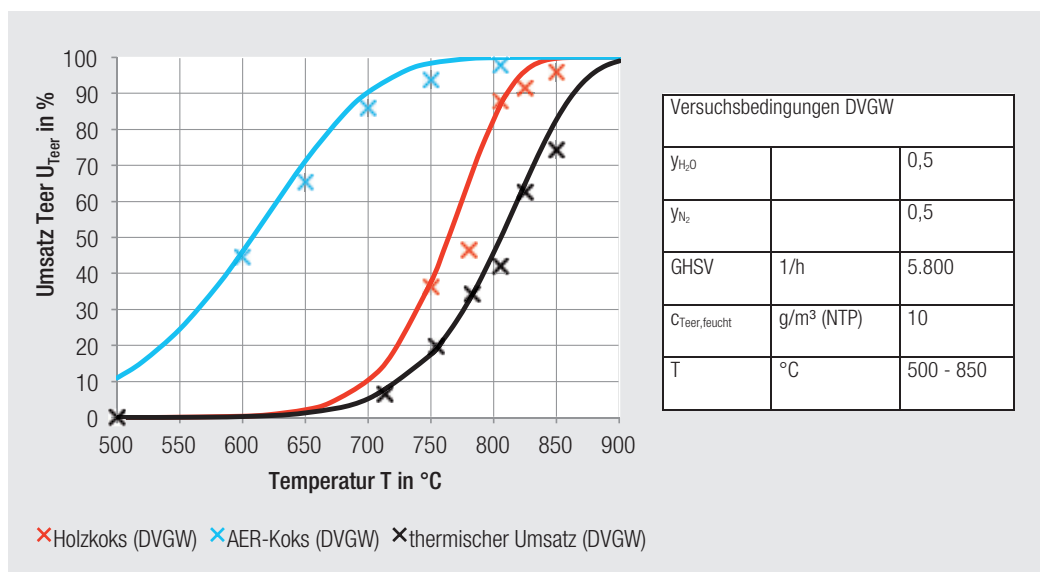


Abb. 4: Teerumsetzung an Holzkoks und eine Holzkoks-Bettmaterial-Mischung (AER-Koks)
 Quelle: DVGW-EBI

untersuchungen in der Thermowaage durchgeführt und dadurch Koks identifiziert, die hinreichende Kohlenstoffgehalte und ausreichend hohe Ascheschmelztemperaturen aufweisen. Darüber hinaus wurden Stoffdaten verschiedener Teerkomponenten zusammengetragen und eine Teerbibliothek in IPSEpro programmiert. Diese Datenbank wurde zur späteren Modellierung der Teerkonversion verwendet.

Bei Verwendung des AER-Kokses und des Holzkokses musste gewährleistet sein, dass die Teere schneller umgesetzt werden, als der Koks abreagiert, sodass zunächst ein geeignetes Temperaturfenster identifiziert werden musste. Um eine Aussage darüber treffen zu können, wie groß der Bedarf an natürlichem Katalysator ist, wurden die kinetischen Daten der Koksvergasung und der Teerumsetzung ermittelt. Damit kann ein Scale-up durchgeführt sowie die Fahrweise des AER-Vergasers für eine entsprechende Koksüberproduktion angepasst werden. Bei beiden Versuchen wurde ein Katalysatorbett vorgelegt, der Reaktor auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt und dann die Permanentgase, Wasserdampf und Teere zudosiert.

Ergebnisse

In **Abbildung 3 und 4** ist der Umsatz des Teers über der Temperatur aufgetragen, wobei die Messpunkte mit Kreuzen und die berechneten Umsatzverläufe mit durchgezogenen Linien dargestellt sind. Bei beiden Instituten wurde Wasser als Vergasungsmedium zudosiert und u. a. Phenol als Modellteerkomponente verwendet.

Da nicht nur der Umsatz der Modellteerkomponente, in diesem Fall Phenol, entscheidend ist, sondern auch die entstehenden Produkte, wurde der Stoffmengenstrom an detektiertem Benzol bei U_{Teer} berücksichtigt (Gleichung 1). Problematisch ist Benzol insbesondere für viele in Frage kommende anschließende Syntheseschritte, wie z. B. die Methanolsynthese [1]. Aus den Versuchsreihen des ZSW

(**Abb. 3**) ist ersichtlich, dass die Teere am Edelmetallkatalysator (violett) bereits bei 550 °C, vollständig umgesetzt werden können. Das untersuchte CaO (grün) benötigt Temperaturen von über 800 °C, um den Teer vollständig abzubauen. In den Arbeiten des DVGW-EBI (**Abb. 4**) wird deutlich, dass die Teere mit der Mischung aus CaO und Koks (AER-Koks (blau)) sowie dem reinen Holzkoks (rot) zwischen 800 und 850 °C umgesetzt werden. Beide Institute konnten zeigen, dass Phenol auch thermisch im Reaktor umgesetzt werden kann, allerdings ist ein Umsatz von maximal 70 Prozent als problematisch für anschließende Synthesen zu bewerten [1].

$$U_{\text{Teer}} = \frac{\dot{N}_{\text{Teer,ein}} - \dot{N}_{\text{Teer,aus}} - \dot{N}_{\text{Benzol,aus}}}{\dot{N}_{\text{Teer,ein}}}$$

Zusammenfassung und Ausblick

Wie die Versuche gezeigt haben, können Teere aus dem wasserstoff- und wasserdampfreichen AER-Produktgas am EMK, CaO, AER-Koks oder Holzkoks umgesetzt werden. Die natürlichen Katalysatoren, zu denen das AER-Bettmaterial CaO (grün), der AER-Koks (blau) sowie der reine Holzkoks (rot) gehören, benötigen alle höhere Temperaturen. Zwischen 800 und 850 °C werden jedoch an allen drei natürlichen Katalysatoren die Teere umgesetzt. Ähnliche Umsätze konnte das ZSW bei Versuchen mit Toluol und Naphthalin am EMK sowie an CaO feststellen. Allerdings besteht bei Anwesenheit von Wasserstoff die Gefahr der Benzolbildung. Das aus dem AER-Vergaser austretende wasserstoffreiche Gas enthält nicht nur Wasserdampf und Teerkomponenten, sondern auch eine Vielzahl weiterer Produkte (**Abb. 1**). Bei Zumischung von Komponenten wie z. B. Methan, Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid zeigte sich kein Einfluss auf die Phenolumsetzung.

Hinsichtlich der benötigten Temperatur scheint der EMK im Vorteil zu sein. Da aber nicht nur Teere als Störstoffe im wasserstoffreichen Gas der AER-Vergasung zu erwarten sind, sollte zu-

künftig der Einfluss von Schwefel auf die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren untersucht werden. Außerdem wäre eine Validierung an einem AER-Vergaser im halbtechnischen Maßstab interessant, um schwankende Teerkonzentrationen unter realen Bedingungen zu untersuchen. Des Weiteren sollte die Bildung von Benzol und seine mögliche Vermeidung detaillierter untersucht werden. ■

Literatur:

- [1] W. Köppel, S. Bajohr, R. Reimert: Rohgasreinigung bei hohen Temperaturen – Stand der Technik, eine Übersicht, DGMK Tagungsbericht, Velen 2004
- [2] S. Gellert: Thermochemische Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der Rohgasreformierung, Dissertation Universität Hamburg-Harburg, 2013
- [3] M. Stemmler: Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen, Dissertation Universität Aachen, 2010
- [4] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Informationsblatt: Das AER-Verfahren, Stand 2009

Die Autoren

Dipl.-Ing. Katharina Bär¹,
Dipl.-Ing. Stefan Steiert²,
Dipl.-Ing. Jochen Brellachs²,
Dipl.-Ing. Dominic Buchholz¹

¹ DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

² Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

Kontakt:

Katharina Bär
 DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
 KIT Campus Süd
 Engler-Bunte-Ring 1
 76131 Karlsruhe
 Tel.: 0721 608-44141
 E-Mail: baer@dvgw-ebi.de
 Internet: www.dvgw-ebi.de

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)
 Industriestr. 6
 70565 Stuttgart