

# Energieforschungsprogramm

## Publizierbarer Endbericht

**Programmsteuerung:**

Klima- und Energiefonds

**Programmabwicklung:**

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

15/06/2016

# Projekttitle: InnoGasClean

Projektnummer: 838730

## e!Mission.at - 01. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	01. Ausschreibung e!Mission.at
Projektstart	01/03/2013
Projektende	31/05/2015
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	39 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Institut für Wärmetechnik, TU-Graz
AnsprechpartnerIn	Prof. Dr. Christoph Hochenauer
Postadresse	Institut für Wärmetechnik, Inffeldgasse 25/B, 8010 Graz
Telefon	+43 (316) 873 - 7300
Fax	+43 (316) 873 - 7305
E-mail	<a href="mailto:christoph.hochenauer@tugraz.at">christoph.hochenauer@tugraz.at</a>
Website	<a href="http://www.iwt.tugraz.at">http://www.iwt.tugraz.at</a>

# InnoGasClean

Innovative Gasreinigungsverfahren bei der Biomassevergasung

**AutorInnen:**

Dipl.-Ing Moritz Husmann, Prof. Dr. Christoph Hochenauer  
(Institut für Wärmetechnik, TU-Graz)

Dipl.-Ing Michaela Fraubaum, Prof. Dr. Heimo Walter  
(P1: Institut für Energietechnik und Thermodynamik, TU-Wien)

Dipl.-Ing Robert Bardolf, Dipl.-Ing Dr.techn. Reinhard Rauch  
(P2: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften; TU-Wien)

Dipl.-Ing Christian Zuber  
(P3: industr. Partner: Highterm Research Ges.mbH)

Dipl.-Ing Dr.techn. Klaus Bosch  
(P4: industr. Partner: Energie Burgenland Biomasse GmbH & Co KG)

# 1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis .....	4
2	Einleitung .....	5
3	Inhaltliche Darstellung .....	8
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....	17
5	Ausblick und Empfehlungen .....	35
6	Literaturverzeichnis .....	39
7	Anhang .....	39
8	Kontaktdaten .....	41

## 2 Einleitung

### 2.1 Aufgabenstellung

Das FFG-Projekt „InnoGasClean“ hat die Optimierung der Reinigung und Aufbereitung eines aus thermischer Vergasung von Biomasse erzeugten Synthesegases zum Ziel. Die Aufbereitung dieses Produktgases dient der Gewährleistung einer betriebssicheren energetischen Nutzung im nachfolgenden Verwertungspfad. Neben der Nutzung günstigerer alternativer Brennstoffe im Vergleich zu Holzpellets und Hackschnitzeln liegt in der Optimierung der Gasreinigung ein wesentliches Einsparungspotenzial hinsichtlich der spezifischen Kosten von Nutzenergie aus Biomassevergasung. Grundsätzlich gibt es zur Durchführung der Gasreinigung zwei konkurrierende Verfahren welche im Rahmen des vorliegenden Projektes weiterentwickelt und abschließend bewertet werden sollen. Gegenüber gestellt werden eine katalytische Gasreinigung auf mittlerem Temperaturniveau mit dem Ziel der katalytischen Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen zu Methan und eine Kaltgasreinigung nach dem Prinzip der Gaswäsche in einem organischen Lösungsmittel. Daraus ergibt sich das in Abbildung 1 dargestellte Prozessschema mit der Gasreinigung als Untersuchungsfeld.

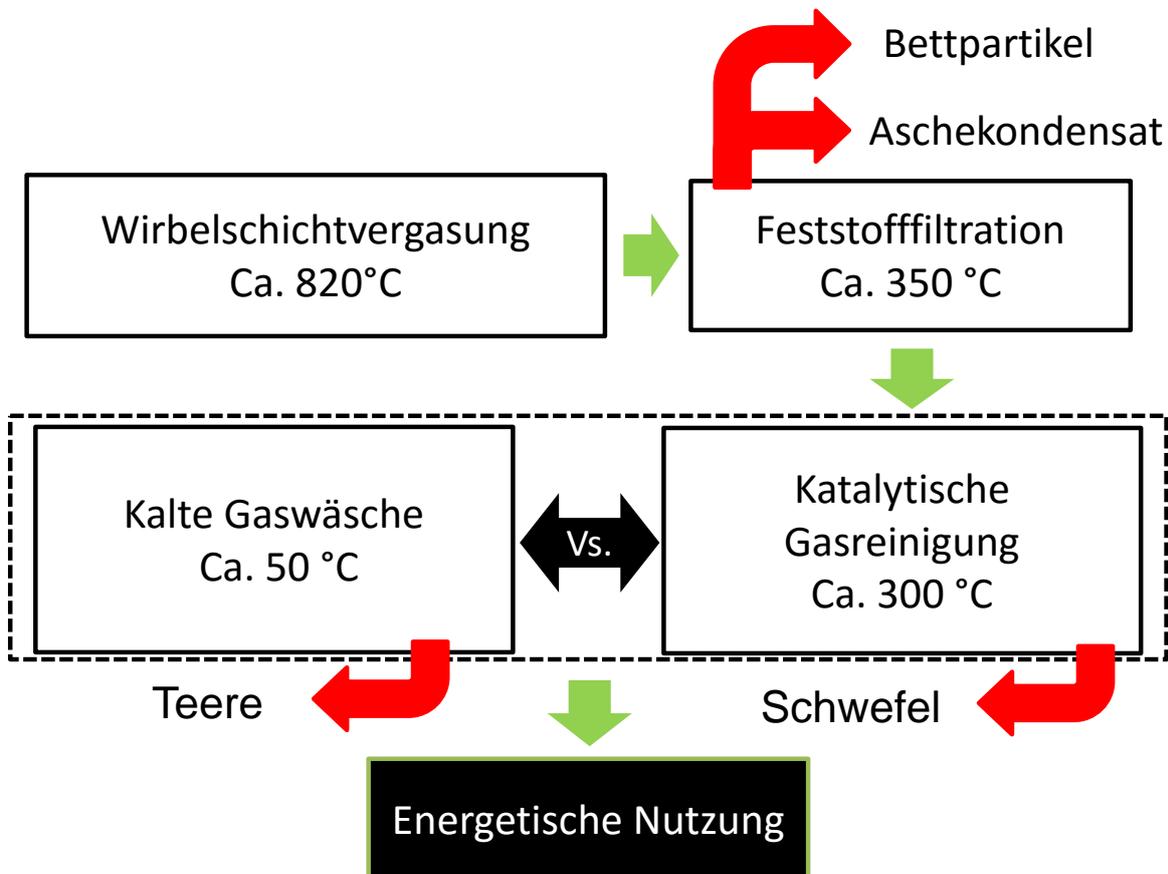


Abbildung 1: Schema der Stoffströme bei der Gasaufbereitung mit den Optionen katalytische Gasreinigung oder Gaswäsche

Das Projekt „InnoGasClean“ beinhaltet somit die parallele Entwicklung zweier konkurrierender Verfahren zur Abscheidung von Biomasse-Teer aus dem Produktgas thermischer Vergasungsanlagen. Durch diese Form der Vorgangsweise kann nach Abschluss des Projekts eine klare Empfehlung für eine optimierte Lösung der Teer-Problematik thermochemischer Vergasungsanlagen gegeben werden. Eine kosteneffiziente, betriebssichere Technologie zur Gasreinigung ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung, sowohl für konventionelle Biomasse-Kraft-Wärme-Kopplungs-Systeme, als auch für zukünftige Systeme wie z.B. die BioSNG-(Bio-Substitute Natural Gas) Synthese. Einerseits besteht ein Einsparungspotential hinsichtlich der Kosten der Gasreinigung an sich. Zudem bedingt die Flexibilität dieses Prozessschrittes auch die Möglichkeit einer Nutzung niederwertiger Brennstoffe und ist somit Voraussetzung für eine Erhöhung der Wettbewerbsfähigkeit der thermischen Biomassevergasung im Bereich der Technologien zur regenerativen Energiebereitstellung.

## 2.2 Schwerpunkte des Projektes

Das Projekt gliedert sich, entsprechend der Aufgabenstellung, in drei Schwerpunkte. Dies sind zum einen die parallele Weiterentwicklung der konkurrierenden Gasreinigungsverfahren „katalytische Gasreinigung“ und „kalte Gaswäsche“ sowie die anlagentechnische Auslegung beider Verfahren mit einer abschließenden ökonomischen Bewertung.

Als Maßnahme zur Senkung der verbrauchsgebundenen Kosten der katalytischen Gasreinigung galt es die Deaktivierung des verwendeten Nickel-Katalysators durch Schwefel zu minimieren. Dies sollte durch eine Optimierung der bestehenden Verfahren zur Entschwefelung erreicht werden. Hier besteht die Möglichkeit durch eine geeignete Prozessführung oder Zugabe von Schwefel bindenden Sorbentien eine Reduktion des Schwefelgehaltes bereits im Vergasungsreaktor zu erreichen. Des Weiteren wurde die Mitteltemperatur-Entschwefelung optimiert, mit dem Ziel eine möglichst vollständige Entfernung des Schwefels vor Eintritt des Gases in den Teerreformer zu erreichen. Zudem besteht durch eine geeignete wärmetechnische Integration die Möglichkeit die Betriebskosten des Verfahrens zu minimieren.

Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Weiterentwicklung der kalten Gasreinigung, welche zurzeit „State of the Art“ zur Entfernung von Biomasse-Teer ist. Das Lösungsmittel, welches als Waschmedium zur Abscheidung von Teeren zum Einsatz kommt, stellt hierbei die wesentlichen Betriebsmittelkosten im Gesamtprozess dar. Eine Optimierung des Wasch- Verfahrens sollte neben den Betriebskosten auch die Apparatkosten aufgrund des Wegfalls bzw. Vereinfachung von aufwändigen bzw. zusätzlich benötigten Komponenten wie Quenche, Solvantaufbereitung und Kondensataufbereitung verringern. Mit dem Ziel kostengünstigere und leistungsfähigere Lösungsmittel zu finden, sollten zunächst in Laborversuchen die Eigenschaften verschiedener alternativer Lösungsmittel untersucht werden. Durch die Kooperation mit den Biomassekraftwerken „Oberwart“ und „Güssing“ bestand anschließend die Möglichkeit Anwendungstests in größerem Maßstab durchzuführen. Auch für die Kaltgasreinigung können durch eine thermische Integration die Betriebskosten gesenkt werden. Daher wurde im Rahmen des Projektes ein Modell zur Verbesserung der wärmetechnischen Prozessführung für die Kaltgasreinigung entwickelt.

Der dritte Schwerpunkt des Projektes bestand in der Einflechtung experimenteller Daten in ein anlagentechnisches Modell. Dieses ermöglicht neben der Veranschaulichung des oben genannten wärmetechnischen Optimierungspotenzials der konkurrierenden Gasreinigungsverfahren auch eine präzisere Abschätzung der Kosten und Kostensenkungspotenziale der Gasreinigung. Aus der abschließenden Bewertung ergibt sich mit Projektabschluss eine Empfehlung hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit und des Entwicklungspotenzials der konkurrierenden Verfahren zur Gasreinigung.

### **2.3 Einordnung in das Programm**

Das im vorliegenden Bericht dargestellte Projekt weist einen hohen Deckungsgrad mit den von der FFG formulierten Visionen und Zielen des Programms „e!Mission.at“ auf. Als Technologie zur Bereitstellung grundlastfähiger Wärme- und Stromkapazitäten aus biogenen Reststoffen fällt die Biomassevergasung in die Technologiebereiche mit hohem Ausbau-, Innovations- und Treibhausgasminderungspotenzial, welche im Rahmen des besagten Programmes gefördert werden sollen. Durch die Weiterentwicklung des innovativen Konzeptes der katalytischen Gasreinigung wird das Ziel 2 der Kostensenkung hochinnovativer Technologien als Schlüssel zur Markteinführung erfüllt. Zudem wird die Überbrückung der langen Zeithorizonte energietechnischer Entwicklungen bis zur kommerziellen Nutzung, außerhalb der betriebswirtschaftlich Planungs- und Kalkulationsfristen, gewährleistet. Weiterhin ist durch die Kooperation mit den kommerziell betriebenen Biomassekraftwerken „Güssing“ und „Oberwart“ der Aufbau und die Absicherung der Technologieführerschaft bzw. Stärkung der internationalen Wettbewerbsfähigkeit österreichischer Unternehmen und Forschungsinstitute auf dem Gebiet innovativer Energietechnologien gegeben, wodurch das Ziel Nr. 3 der Förderungsrichtlinien erfüllt wird.

### **2.4 Verwendete Methoden**

Die sich aus den genannten Schwerpunkten ergebenden Methoden beinhalten sowohl experimentelle Untersuchungen zur Weiterentwicklung der bestehenden Gasreinigungsverfahren als auch modellbasierte Ansätze zur Optimierung und Evaluierung der Prozesskette.

Die experimentellen Arbeiten zur katalytischen Gasreinigung wurden am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz in Kooperation mit der Highterm Research GesmbH durchgeführt. Hier kam ein vollautomatisierter Wirbelschichtvergaser mit 1,5 kW Brennstoffleistung zum Einsatz. Dieser lieferte einerseits das Gas zur Optimierung der Entschwefelungsverfahren und wurde andererseits für eine direkte Entschwefelung im Vergasungsbetrieb (in-situ Entschwefelung) umgebaut. Die durchgeführten Untersuchungen basieren auf einer umfangreichen, am Institut für Wärmetechnik bestehenden, Analytik. Diese umfasst die Bestimmung der Zusammensetzung des produzierten Gases mittels Gasanalysator sowie die Analyse der Schwefelkonzentration und Komponenten mittels kolorimetrischer Verfahren und Gaschromatographie. Umfangreiche Untersuchungen an Partikeln der eingesetzten Entschwefelungsadsorbentien wurden in Kooperationen mit dem FELMI-ZFE (Graz, Österreich) und dem Forschungszentrum Jülich (Jülich, Deutschland) durchgeführt.

Experimentelle Untersuchungen zur kalten Gaswäsche wurden am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften an der Technischen Universität Wien in Kooperation mit den Biomassekraftwerken „Güssing“ und „Oberwart“ durchgeführt. Für die Beurteilung alternativer Lösungsmittel wurden lasergestützte optische Methoden zur Bestimmung des Emulsionsverhaltens sowie Gaschromatografie zur Bestimmung von Teerkonzentrationen verwendet. Weiter wurden am Institut für Wärmetechnik Versuche mit realem Vergasergas an einem Laborwäscher von der Highterm Research GesmbH durchgeführt. Diese Evaluierungsversuche wurden anschließend an den Biomassekraftwerken „Güssing“ und „Oberwart“ als Dauerversuche mit geeigneten Lösungsmitteln vertieft wodurch industriell relevante Ergebnisse gewonnen werden konnten.

Die Erstellung numerischer Modelle zur Verbesserung der Prozesseffizienz erfolgte am Institut für Energietechnik und Thermodynamik an der Technischen Universität Wien unter Anwendung des Softwarepaketes „AspenPlus“ in Kombination mit dem Programm „IPSEpro“ zur Optimierung der Wärmeintegration. Die Abschätzung der Kosten erfolgte über das ebenfalls im Softwarepaket „AspenPlus“ enthaltene Tool „Ikarus“ unter Abgleich und Plausibilitätsanalyse mittels von den Projektpartnern zur Verfügung gestellter Daten.

## **2.5 Aufbau der Arbeit**

Die im Rahmen des dargestellten Projektes durchgeführten Arbeiten bilden somit ein Zusammenspiel aus experimenteller Arbeit nach modernen wissenschaftlichen Methoden, ergänzt durch computergestützte Modelle zur Integration und Evaluierung der erhaltenen Daten. Die genaue Vorgehensweise mit detailliert dargestelltem Inhalt, den sich ergebenden Ergebnissen und Schlussfolgerungen sowie ein Ausblick mit Empfehlungen sind im Folgenden beschrieben.

## **3 Inhaltliche Darstellung**

### **3.1 Katalytische Gasreinigung**

Innerhalb des von der FFG finanzierten Projekts „DistributedSNG“ (Projektnummer: 821863) wurde die Methansynthese aus dem Synthesegas der allothermen Biomassevergasung für den kleinskaligen, dezentralen Einsatzbereich untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass mit dem entwickelten Verfahren nicht nur Methan bzw. Substitute Natural Gas (SNG) synthetisiert werden kann, sondern es zudem möglich ist, die im Gas vorhandenen Teere zu Synthesegas umzusetzen.[1] Ein solches katalytisches Mitteltemperatur-Gasreinigungsverfahren ist absolut neuartig und kann dazu beitragen das Hauptproblem der thermischen Vergasung – die Teerabtrennung – zu lösen. Der Teerumsetzung an einem Nickel-Katalysator bei rund 500°C ist eine Entschwefelung des Gases an einem Zinkoxid-Festbett auf einem Temperaturniveau von etwa 300 °C vorgeschaltet. Die wesentlichen Kostenfaktoren des katalytischen Verfahrens sind der Verbrauch an Entschwefelungsmaterialien und Katalysator durch Vergiftung mit Schwefel und Verkokung durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Als Maßnahme zur

Senkung der verbrauchsgebundenen Kosten der katalytischen Gasreinigung gilt es die Deaktivierung des Katalysators und den Verbrauch an Entschwefelungsadsorbens zu minimieren. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen des dargestellten Projektes vor allem die Entschwefelung genauer untersucht, wobei verschiedene Ansätze zur Prozessverbesserung verfolgt wurden. Grundsätzlich zu unterscheiden ist hierbei die in-situ Entschwefelung von Ansätzen zur Optimierung der nachgeschalteten adsorptiven Entschwefelung auf mittlerem Temperaturniveau. Die in-situ Entschwefelung hat das Ziel, den Schwefelgehalt des Gases bereits im Vergasungsreaktor durch die Zugabe geeigneter Additive zu senken. Die mit Abstand dominierende Schwefelkomponente im Gas ist Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ). Dieser kann durch Zugabe von Additiven wie zum Beispiel Branntkalk ( $CaO$ ) chemisch gebunden werden. Dies bietet die Möglichkeit ohne zusätzliche Apparate eine Grobentschwefelung umzusetzen, was besonders bei der Nutzung alternativer Brennstoffe mit erhöhtem Schwefelgehalt wirtschaftlich relevant werden kann. Hier liegt zwar der Brennstoffpreis im Regelfall deutlich unter dem von Holzpellets oder Hackgut, jedoch kann der erhöhte Gehalt an Schwefel schnell zu überproportional erhöhten Kosten bei der Gasreinigung führen. Dies ist besonders dann der Fall wenn eine Entschwefelung des Gases ausschließlich über eine Festbettentschwefelung bei mittlerem Temperaturniveau und an teurem Zinkoxid erfolgt. Die in-situ Entschwefelung in Kombination mit nachgeschalteten adsorptiven Verfahren kann hier Abhilfe schaffen. Das im Rahmen des Projektes verfolgte Konzept einer kombinierten Entschwefelung mit nachgeschalteter Teerumsetzung ist in Abbildung 2 dargestellt.

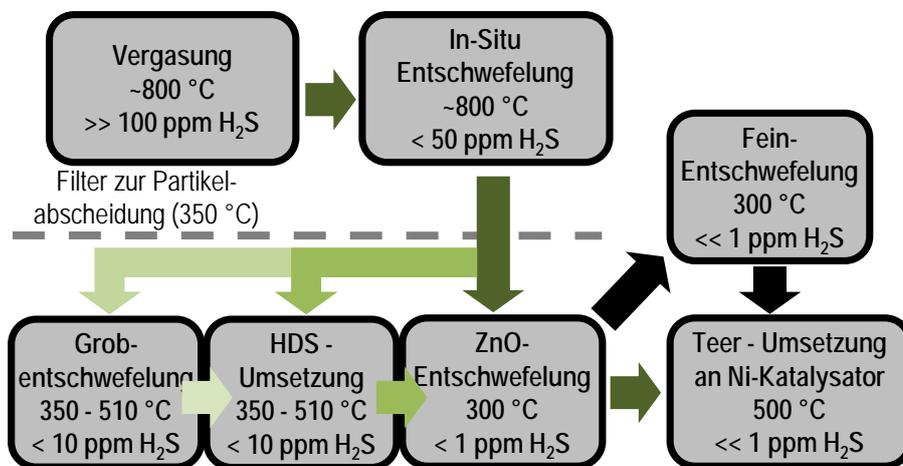
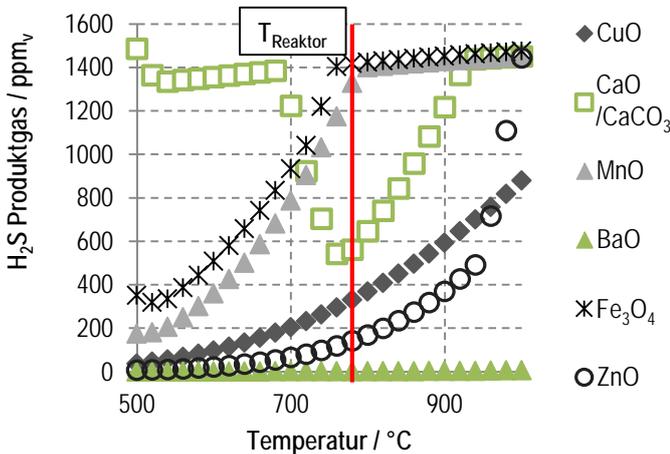


Abbildung 2: Konzept einer kombinierten Entschwefelung [2]

Wie in Abbildung 2 gezeigt, soll die in-situ Entschwefelung den Schwefelgehalt des Gases bereits im Reaktor auf einen Wert unter 50 ppm<sub>v</sub> senken. Über nachfolgende modulare Entschwefelungsstufen soll ein Endwert von unter 1 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S vor Eintritt des Synthesegases in den Reaktor zur Teerumsetzung erreicht werden. Zudem muss bei der in-situ Entschwefelung berücksichtigt werden, dass die im Reaktor vorherrschenden Bedingungen von Temperaturen über 800 °C und reduzierenden Bedingungen die Auswahl an einsetzbaren Adsorbentien stark einschränken. Um hier eine verlässliche Bewertung für die vorliegenden Prozessbedingungen zu erhalten und im Vorfeld eine theoretische Betrachtung der Einflüsse verschiedener Prozessparameter durchführen zu können, wurde eine Simulation der thermodynamischen Gleichgewichte mit dem Programm „FactSage“ durchgeführt. [3] Die Simulation wurde für die Gaszusammensetzung im Vergasungsreaktor mit 40 % H<sub>2</sub>, 19 % CO<sub>2</sub>, 25 % CO, 7 % N<sub>2</sub>

und 9 % CH<sub>4</sub> durchgeführt. Die berechneten thermodynamischen Gleichgewichte der Entschwefelungsreaktion bilden dabei den theoretisch möglichen unteren Grenzwert der Entschwefelung ab. Diese Werte sind in Abbildung 3 für verschiedene Adsorbentien dargestellt.



**Abbildung 3: Simulierte thermodynamische Gleichgewichte für verschiedene Additive in der in-situ Entschwefelung [3]**

Es zeigt sich (Abbildung 3), dass unter den Bedingungen im Vergasungsreaktor mit 760 °C in der Wirbelschicht für die meisten Adsorbentien der erreichbare Restschwefelgehalt dem in Abbildung 2 dargestellten Benchmark-Kriterium für eine in-situ-Entschwefelung nicht genügt. Auffällig ist hingegen eine Schmelzphase von Calciumoxid (CaO) und Bariumoxid (dargestellt als BaO), deren thermodynamisches Gleichgewicht unter 5 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S liegt. Würden Restschwefelgehalte in dieser Größenordnung erreicht, wäre die Anforderung an eine Grobentschwefelung mehr als erreicht und ein wichtiger Schritt in Richtung des ökonomischen Einsatzes alternativer Brennstoffe in der Biomassevergasung getan. Um die in der Theorie vielversprechenden Ergebnisse auch auf ihre Umsetzung in der Praxis hin zu überprüfen, wurde eine am IWT bestehende Vergasungsanlage für die Untersuchung der In-situ-Entschwefelung umgebaut. Dadurch ist es möglich, den Schwefelgehalt im Gas bei der Vergasung von Holzpellets durch die Zufuhr von Kohlenstoffdisulfid (CS<sub>2</sub>) variabel anzuheben, um somit chemische Gleichgewichte der Entschwefelung in einem breiten Spektrum sichtbar zu machen. [4] Die Analyse von Schwefelwasserstoff und anderen flüchtigen Schwefelkomponenten erfolgt durch gasförmige Probenahme online über einen Gaschromatographen. Die Untersuchung des Teergehaltes und des Anteils an schwefelhaltigen Teerkomponenten erfolgt über extraktive Probenahme durch Analyse von Flüssigproben. Die Bandbreite der am IWT vorhandenen Gasanalytik, in Kombination mit einer Vielzahl an langzeitstabilen Vergasungsanlagen verschiedener Leistungsklassen, macht das Institut zu einem besonders geeigneten Standort für die Untersuchung und Weiterentwicklung innovativer Gasreinigungskonzepte.

Wie in Abbildung 2 gezeigt wurden neben der in-situ Entschwefelung weitere modulare Entschwefelungsstufen zur Untersuchung hinsichtlich einer verbesserten Prozesskette untersucht. Im Zuge einer Recherche stellte sich heraus, dass im Rahmen einer möglichst vollständigen Reduktion des Gesamtschwefelgehalts im Produktgas die Umsetzung organischer Komponenten zu H<sub>2</sub>S mit

anschließender Chemisorption des Schwefelwasserstoffs an einem metalloxidischen Feinreiniger die sinnvolle Reihenfolge der Prozesskette ist. Die Umsetzung organischer Schwefelkomponenten erfolgt durch Einsatz eines HDS-Katalysators. (Englisch: HydroDeSulfurization)

Um die erforderlichen Einsatzparameter für den verwendeten HDS-Katalysator zu ermitteln, wurden von der Highterm Research GesmbH Vorversuche mit realem Synthesegas aus der allothermen Wasserdampfvergasung mit einem Kobalt(Co)-Molybdän(Mo)-Katalysator durchgeführt. Bei diesen Vorversuchen wurde die Temperatur des Katalysators zwischen 300 °C und 510 °C variiert, dieser Temperaturbereich ist sinnvoll in den Gesamtprozess integrierbar. Nach dem Abschluss der Vorversuche wurden Gesamtsystemtests in Form von Langzeitversuchen mit einer Dauer von 165 bis 310 Stunden durchgeführt. Im Zuge der Versuchsvorbereitungen musste der Gasreinigungsprüfstand adaptiert werden. Bei den Langzeitversuchen wurde der HDS-Katalysator bei 450 °C betrieben. Der Einbau des HDS-Katalysators erfolgte im Gasstrom vor der ZnO-Entschwefelung. Zur Bewertung des HDS-Katalysators wurden zwei Versuche mit dem HDS-Katalysator und ein Referenzversuch ohne Hydrodesulfurierung durchgeführt. Während der Versuchsdurchführung wurde die Gaszusammensetzung laufend gemessen und die Schwefel- und Teerbelastungen regelmäßig beprobt. Des Weiteren wurde zur Senkung der Gesamtschwefelbelastung des Synthesegases vor dem Nickelkatalysator ein Schwefelfeinreiniger-Adsorbentium eingesetzt. Die Einbindung in die bestehende Labor-Gasreinigungsanlage am Institut für Wärmetechnik an der TU Graz erfolgte im Gasweg des Katalysatorprüfstandes direkt nach dem ZnO-Adsorbentium. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass die Gesamtschwefelbelastung des Synthesegases die vom Hersteller für den Feinreiniger erlaubten 20 ppm<sub>v</sub> nicht überschreitet. Das verwendete Adsorbentium war ein kommerziell verfügbares ZnO-basiertes Produkt, welches mit Kupferoxid (CuO) und Molybdänoxid (MoO) versetzt war. Dieses Adsorbentium sollte in der Lage sein, im Synthesegas vorhandene organische Schwefelverbindungen in H<sub>2</sub>S zu hydrieren und zu adsorbieren. Es wurde ein Versuch mit einer Dauer von 250h durchgeführt und messtechnisch begleitet. Die dazu erforderlichen Analysen wurden im Labor des Instituts für Wärmetechnik durchgeführt.

Die Regenerierung eines bereits in Langzeitversuchen der Firma Highterm Research GesmbH erprobten ZnO-Adsorbentiums wurde ebenfalls getestet. Das Zinkoxid wurde durch ein im allothermen Laborwirbelschichtvergaser erzeugtes Synthesegas mit H<sub>2</sub>S beladen. Die Schwefelwasserstoffkonzentration im Synthesegas war dabei ca. 17 ppm<sub>v,dry</sub>. Die relativ geringe Schwefelkonzentration im Synthesegas erforderte dementsprechend lange Versuchszeiten. Um das Adsorptionsverhalten der ZnO-Schüttung genau zu analysieren, wurden zwei Beladungsversuche mit neuwertigem, nicht regeneriertem Zinkoxid durchgeführt, die Versuchszeiten betragen 750 bzw. 180 Stunden. Nach der Beendigung der jeweiligen Beladungsversuche wurde die Festbettschüttung schichtweise entleert und Proben aus unterschiedlichen Schüttungshöhen entnommen. Diese Proben wurden später zur Ermittlung des Schwefeladsorptionsprofils am Zentrum für Elektronenmikroskopie der TU Graz (FELMI-ZFE) mit Hilfe eines REM-EDX (Rastertunnelmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) untersucht. Die Regenerierung des ZnO wurde mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen und Reaktortemperaturen durchgeführt. Die Parameter der einzelnen Regenerierungsversuche sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1: Bedingungen der Regenerierungsversuche**

Versuch Nr.	Temperatur [°C]	Gaszusammensetzung		
		O <sub>2</sub> [Vol%]	H <sub>2</sub> O [Vol%]	N <sub>2</sub> [Vol%]
Reg 1	600	2,9	10,0	87,1
Reg 2	750	2,9	10,0	87,1
Reg 3	700	9,5	20,0	70,5
Reg 4	700	14,7	30,0	55,3

Um die Regenerierungsversuche zu bewerten wurden zwei Methoden verfolgt. Einerseits wurde das ZnO-Adsorbentium nach den einzelnen Versuchen wieder beladen, wobei wiederum ein Adsorptionsprofil aufgezeichnet werden konnte. Zudem wurden nach der erneuten Beladung wiederrum Proben aus der Festbettschüttung entnommen und mittels REM-EDX auf Ihre Elementarzusammensetzung und eventuell auftretende Strukturveränderungen hin untersucht.

### 3.2 Kalte Gaswäsche

Im Sinne einer Optimierung der kalten Gaswäsche wurden im Rahmen des beschriebenen Projektes Möglichkeiten evaluiert die bestehende Prozesskonfiguration an den Biomassekraftwerken „Oberwart“ und „Güssing“ zu erweitern sowie die Nutzung alternativer Lösungsmittel zum RME als „State of the Art“ untersucht. In einem ersten Schritt wurden hierfür in Zusammenarbeit zwischen der Firma Highterm Research GesmbH und dem Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften an der Technischen Universität Wien potentielle Lösungsmittel ausgewählt, welche die folgende Eigenschaften aufweisen:

- Niedriger Dampfdruck bei 65°C (max. 0,5mbar)
- Nicht mit Wasser mischbar, geringe Neigung zur Bildung stabiler Emulsionen und Schäume
- Dichteunterschied zu Wasser bei 50°C > 100kg/m<sup>3</sup>
- Thermisch stabil bis 350°C (bzw. bis 120°C mit Quenche)
- Kosten geringer als 2 €/L bei guter Verfügbarkeit
- Hohe Beladbarkeit mit Teer aus Synthesegas
- Keine Bestandteile, die nachgeschaltete Anlagenteile schädigen könnten (zB Si, Cl, Na, K)
- Chemisch stabil
- Innerhalb der eigenen Anlage thermisch verwertbar

Als Referenz wurde ein Rapsmethylester (RME) festgelegt, und mit Biodiesel aus anderen Rohstoffen (Rapsöl anderer Hersteller, Palmöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl und Altspeiseöl) sowie Heizöl EL, Shellsol D100 und Heizöl L verglichen. Es wurden Versuche zur Trennung der Solvent-Kandidaten von Wasser durchgeführt, wobei die Wirkung von Störstoffen (Naphthalin, Phenol, Ammoniumcarbonat) und Hilfsstoffen (Salze, Säure zur Einstellung des pH, Tenside) sowie der Temperatur untersucht wurden.

Es wurden dazu am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften in Wien Versuchsserien mit Waschflaschen zur Bestimmung der Emulsionsbildung durchgeführt, in denen 80 mL möglicher Solvents mit der gleichen Menge an Wasser, ggf. mit Stör- und Hilfsstoff versetzt,

intensiv durchmischt wurden. Die anschließende Trennung des Gemisches (Emulsion) in ölige Phase (Solvent) und wässrige Phase (Kondensat) mit einer Kamera wurde aufgezeichnet und ausgewertet. An den Waschflaschen angebrachte Millimeter-Skalen ermöglichten es, die obere und untere Grenze der Emulsionsphase zu bestimmen.

In weiterer Folge wurden sieben ausgewählte Lösungsmittel in einem Laborpackungswäscher untersucht, dabei wurde Synthesegas aus einem Laborvergaser am Institut für Wärmetechnik verwendet. Alle Lösungsmittel wurden hinsichtlich Beladungsfähigkeit, Emulsionsbildung und Wirtschaftlichkeit bewertet. Die untersuchten Solvents waren neben RME als Referenzlösungsmittel: Shellsol T, Solvent D 120, Fragoltherm® Q32N, Rapsöl, Heizöl Leicht, Dioctyladipat (DOA), Fragoltherm® Q32A.

Im Biomassekraftwerk Güssing wurde der Versuchswäscher mit Mess- und Probenahmestellen sowie verbesserter Automatisierung und Datenaufzeichnung ausgerüstet. Dann wurden Dauerversuche mit Produktgas durchgeführt. Um einen möglichst breiten Bereich an Betriebsbedingungen abzudecken, wurde das gewählte Solvent (RME) als Batch vorgelegt, eine Solvent-Temperatur festgelegt, und der Wäscher für 120 Stunden betrieben, während in regelmäßigen Abständen die Teerabscheideleistung durch Analysen überwacht wurde. Diese Versuche wurden bei einer Solvent-Temperatur von 0°C bis 40°C durchgeführt.

Als in Frage kommende Verfahren zur Solvent- und Kondensataufbereitung durch Trennen der entstehenden Emulsion wurden Zentrifugieren und das Abscheiden an Füllkörpern und Packungen näher untersucht. Für den Einsatz von Koaleszern wurde mit möglichen Lieferanten Kontakt aufgenommen, Vor- und Nachteile dieses Verfahrens erörtert und ein Kostenvoranschlag eingeholt.

Ein mögliches Additiv sollte in ausreichender Menge bei möglichst niedrigen Kosten erhältlich sein, ungiftig, einfach handhabbar und hoch wirksam sein, wobei die Anlage nicht beeinträchtigt werden darf (Korrosion). Die nichtionischen Tenside SPAN 60, SPAN 65 und TWEEN 80 wurden deshalb näher untersucht.

Es wurde hinterfragt, ob Alterung des Biodiesels ein Grund für das unterschiedliche Trennverhalten gleicher Biodiesel (z.B. RME) sein kann. Dazu wurde mit RME aus dem Kraftwerk Oberwart eine simulierte Destillation von RME aus dem Behälter bei Anlieferung, aus dem Lagertank sowie aus dem Wäscherbecken durchgeführt. Bei den Entmischungsversuchen fiel auf, dass Biodiesel aus gleichen Rohstoffen manchmal unterschiedlich gute Phasentrenneigenschaften aufwiesen. Die Oxidation von unterschiedlich alten Biodieselproben, und die damit einhergehende Erhöhung des Anteils polarer Bindungen durch Aldehyde, welche zur Emulsionsbildung beitragen können, wurde mit dem „Totox“-Wert bestimmt.

### **3.3 Simulative Bewertung und Kostenabschätzung**

Die im Zuge des Projektes „InnoGasClean“ verglichenen Verfahren, die katalytische Mitteltemperatur-Gasreinigung (MTGC) und die Kaltgasreinigung (CGC), wurden am Institut für Energietechnik und

Thermodynamik an der Technischen Universität Wien unter Zuhilfenahme simulativer Methoden näher betrachtet und für den Einsatz in einer 1,3 MW Anlage auf Basis eines allothermen Vergasers, des Agnion Heatpipe Reformers, optimiert.

### 3.3.1 Vergasungs- und Prozessbedingungen

Die Heatpipe Reformer Technologie der Firma agnion basiert auf der allothermen Wasserdampfvergasung von Holzhackschnitzeln in einer leicht druckaufgeladenen Wirbelschicht bei einem Betriebsdruck von 4 bar<sub>abs</sub>. Das besondere an der Technologie ist die Übertragung der zur Vergasung notwendigen Wärme durch Heatpipes, welche von der Brennkammer des Vergasers in die Wirbelschicht ragen. Die Vergasung des Brennstoffes erfolgt bei ungefähr 800 °C, wobei der Aufbau des Systems eine apparative Trennung von Vergasungs- und Brennkammer gewährleistet. Durch Verdampfung und Kondensation eines Wärmeträgers in den Heatpipes werden trotzdem hohe Wärmeübergangszahlen erreicht. Das System ist auf eine Brennstoffleistung von 1300 kW ausgelegt womit die Heatpipereformer (HPR) –Technologie der Firma agnion im kleinskaligen Bereich der Biomassevergasung anzusiedeln ist. Ein Fließschema des Reformers ist in Abbildung 4 dargestellt.

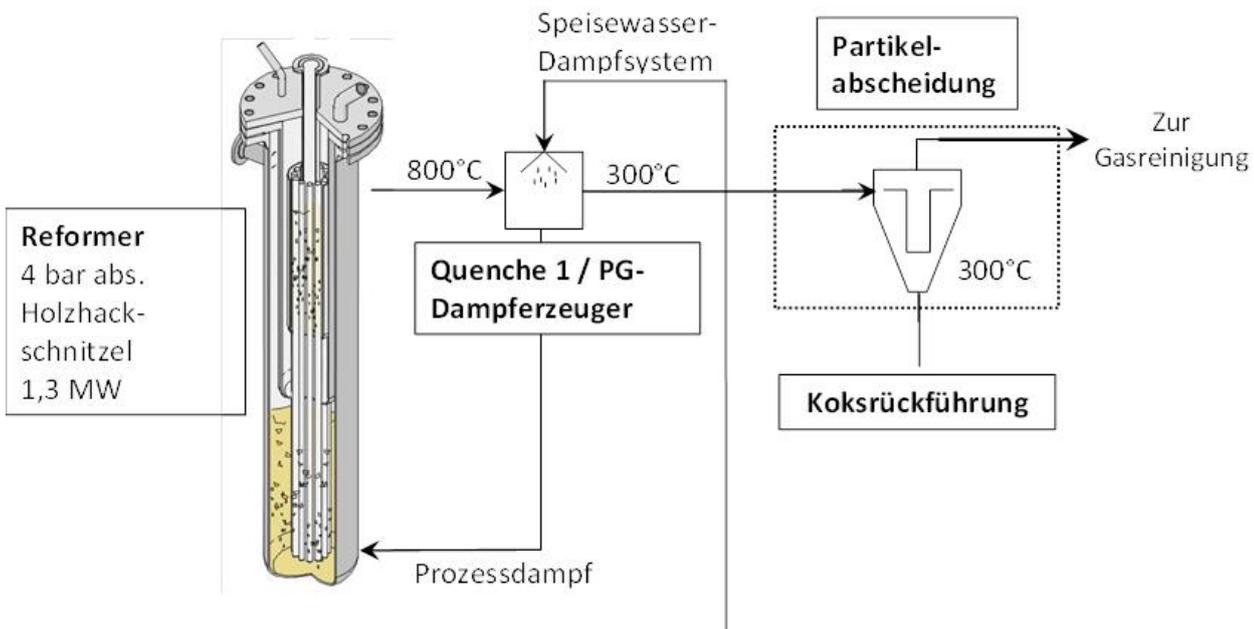
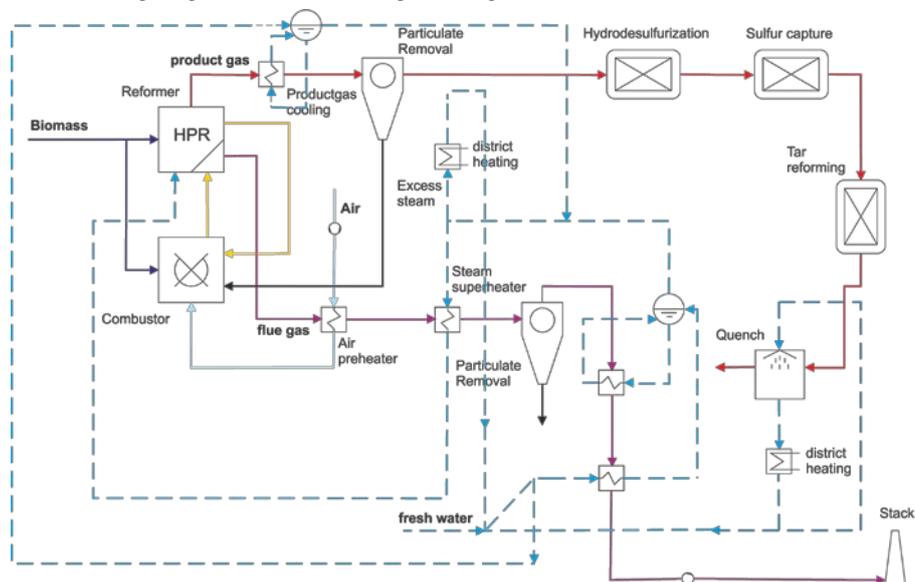


Abbildung 4: Fließschema des Heatpipereformers mit anschließender Entstaubung

Das bei der Vergasung entstehende Synthesegas besteht aus ca. 43 % H<sub>2</sub>, 25 % CO, 11 % CH<sub>4</sub> und 21 % N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> mit einem Teergehalt von ca. 5 g/Nm<sub>3</sub>. Für eine weitere Nutzung des Synthesegases muss der Teer aus dem Gas entfernt werden, da es ansonsten zu Kondensation von Kohlenwasserstoffen und Fouling von Anlagenkomponenten kommen kann. Als Teilziel des Projektes „InnoGasClean“ wurden hierfür mittels simulativer Methoden die konkurrierenden Konzepte der katalytischen Mitteltemperaturreinigung und der kalten Gaswäsche miteinander verglichen.

### 3.3.2 Simulative Bewertung der katalytischen Mitteltemperaturreinigung

Die katalytische Mitteltemperaturreinigung basiert auf der Umsetzung der im Synthesegas enthaltenen Teere an einem Nickelkatalysator auf einem Temperaturniveau von ca. 500 °C. Nach dem Austritt aus dem Vergaser wird das Produktgas dafür zunächst abgekühlt und in einem Heißgasfilter von Partikeln befreit. Danach wird H<sub>2</sub>S an ZnO adsorbiert, um die Katalysatordeaktivierung im nachgeschalteten Teerreaktor zu verringern. In diesem Festbettreaktor wird mit Hilfe eines konventionell verfügbaren Nickelkatalysators die Dampfreformierung der Teerkomponenten gleichzeitig mit der Methanisierungs- und Wassergas-Shift-Reaktion katalysiert. Die exothermen Gasreaktionen führen zu einem Temperaturanstieg, der die Dampfreformierung der Teerkomponenten ermöglicht. Schlussendlich wird das Gas in einer Sprühkolonne gekühlt. Der thermisch integrierte Aufbau der katalytischen Mitteltemperatur-Gasreinigung ist in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5: Integriertes Fließschema der katalytischen Mitteltemperatur-Gasreinigung**

Um diesen Prozess thermisch zu integrieren und zu optimieren, wurde der MTGC-Prozess in IPSEpro modelliert und simuliert. Neben den im Vorgängerprojekt "DistributedSNG" entstandenen Modellen wurden eigene Modelle der einzelnen Gasreinigungsstufen (HDS-Entschwefelung, Entschwefelung mit ZnO, simultane Teerreinigung und Methanisierung, Quenche) entwickelt. Aufgrund der schlechten Performance der HDS-Entschwefelung in Versuchen bei niedrigen Temperaturen wurde dieser Vorgang nicht in der Simulation des Gesamtprozesses berücksichtigt. Um die chemischen Prozesse besser modellieren und in die Simulation des Gesamtprozesses in IPSEpro übertragen zu können, wurde zuerst auf Basis experimenteller Daten und Literaturdaten eine Simulation in Aspen Plus erarbeitet. Aufbauend auf den in Aspen Plus gewonnenen Daten und Erkenntnissen wurden Modelle in dem Model Development Kit von IPSEpro entwickelt. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Modellierung des Teerreformierungs- und Methanisierungsreaktors gewidmet. Alle modellierten Einzelkomponenten wurden zu einem Gesamtmodell zusammengefasst, das thermisch integriert wurde. Das Gesamtmodell wurde einer Sensitivitätsanalyse der wichtigsten Prozessparameter unterzogen. Im Besonderen sind dies der Prozessdruck, die Temperatur nach dem Produktgaskühler und die Dampfzahl im Vergaser. Aufbauend auf den Ergebnissen der durchgeführten Simulation und Sensitivitätsanalyse wurde die

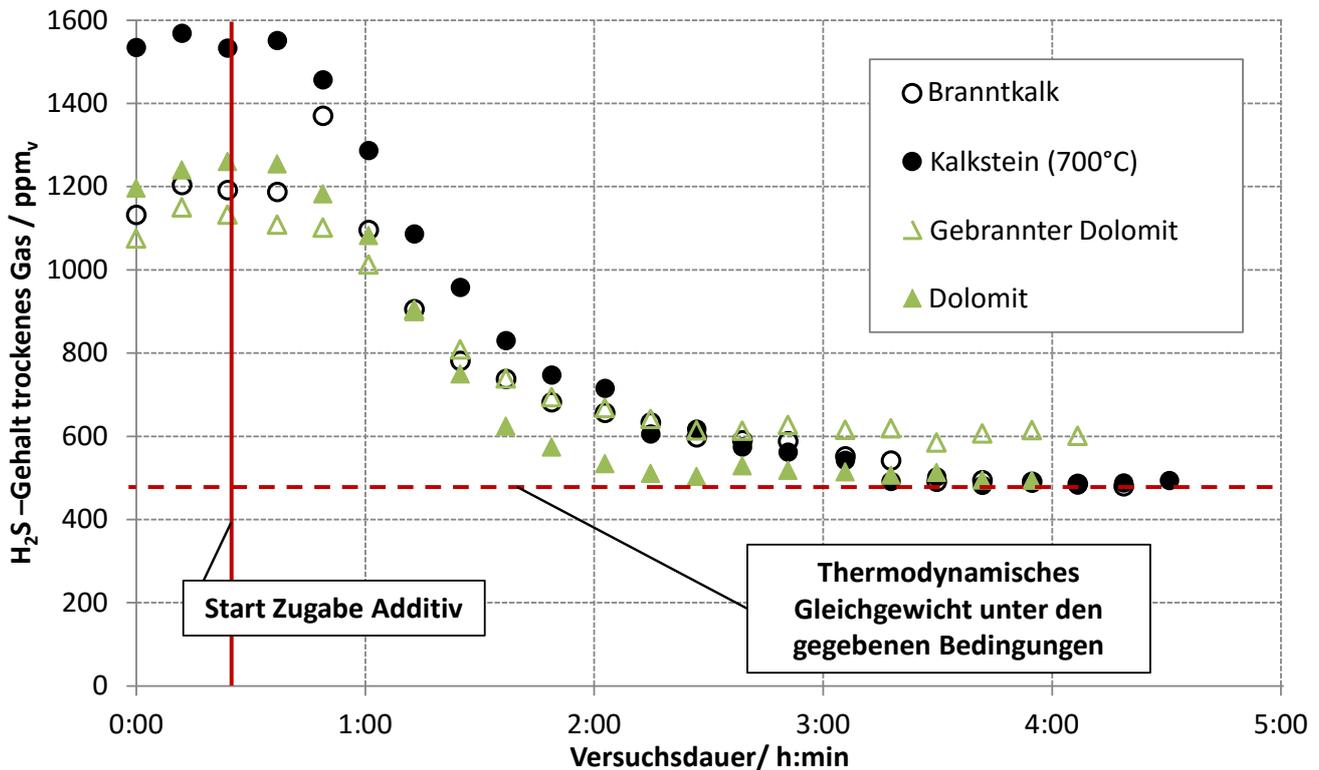


Simulation der in IPSEpro simulierten Gaszusammensetzung nach dem Vergaser (Dampfzahl=4, Druck=5 bar) wurde eine AspenPlus Simulation der Mitteltemperaturgasreinigung und eine der Kaltgasreinigung erstellt. Die Simulationsergebnisse der Aspen Plus Simulation wurden in den Aspen Process Economic Analyser exportiert und unter Zuhilfenahme von Aspen Icarus ausgelegt. So wurden die Investitionskosten beider Gasreinigungsverfahren ermittelt. Weiters wurden die Betriebskosten auf Basis der mittels Simulation ermittelten Daten berechnet. Unter Verwendung dieser Kostendaten wurde eine Wirtschaftlichkeitsanalyse beider Verfahren durchgeführt und die Kosten verglichen.

## 4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

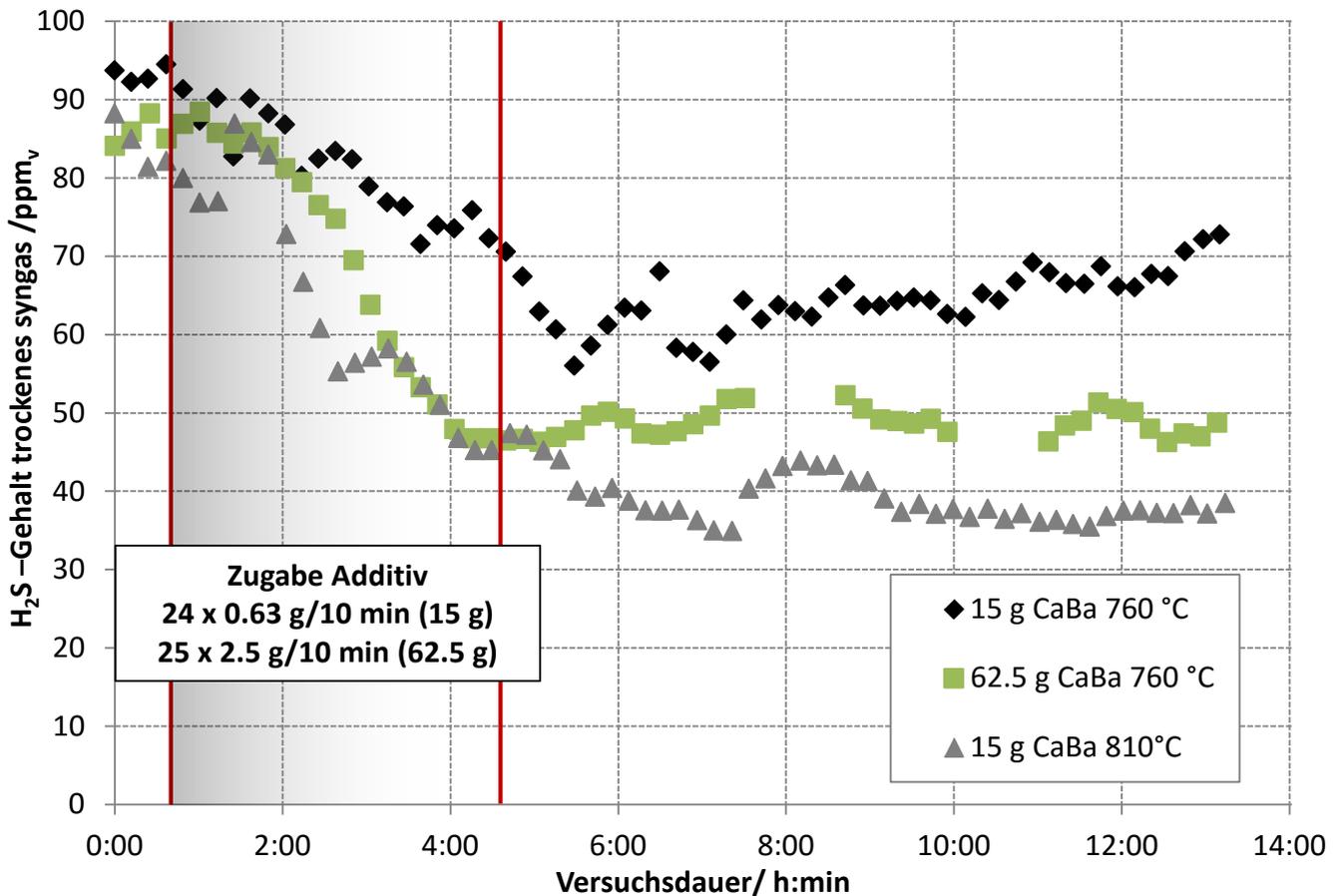
### 4.1 Katalytische Gasreinigung

Die experimentellen Untersuchungen zur in-situ Entschwefelung wurden zunächst mit Branntkalk ( $\text{CaO}$ ) sowie anderen Adsorbentien auf Kalkbasis durchgeführt. Dies waren Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ), Dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  und gebrannter Dolomit ( $\text{CaOMgO}$ ). Der experimentelle Ablauf basierte auf Zugabe der besagten Additive zu einem stabil eingeschwungenen Vergasungsprozess. Um eine Entschwefelungswirkung sichtbar zu machen, musste zunächst der Schwefelgehalt im Gas angehoben werden. Nur wenn der Ausgangsschwefelgehalt oberhalb des jeweiligen erreichbaren Minimalwertes von dem Adsorbentium (Abbildung 3) liegt, kann eine Entschwefelungswirkung erreicht werden. Der eingestellte Wert von  $1200 \text{ ppm}_v \text{ H}_2\text{S}$  entspricht dabei etwa der Schwefelfreisetzung bei einer gemischten Vergasung von Holzpellets und kommunalem Klärschlamm. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie (Abbildung 3) und Praxis bezüglich der erreichbaren Schwefelgehalte. Wie in Abbildung 7 zu sehen ist werden für die  $\text{CaO}$  basierten Entschwefelungsadsorbentien Branntkalk, Kalkstein und Dolomit jeweils Restschwefelgehalte von etwa  $500 \text{ ppm}_v \text{ H}_2\text{S}$  im Gas erreicht. Dies entspricht in guter Näherung dem in Abbildung 3 dargestellten thermodynamischen Gleichgewicht für diese Additive ( $\text{CaO}$ ).



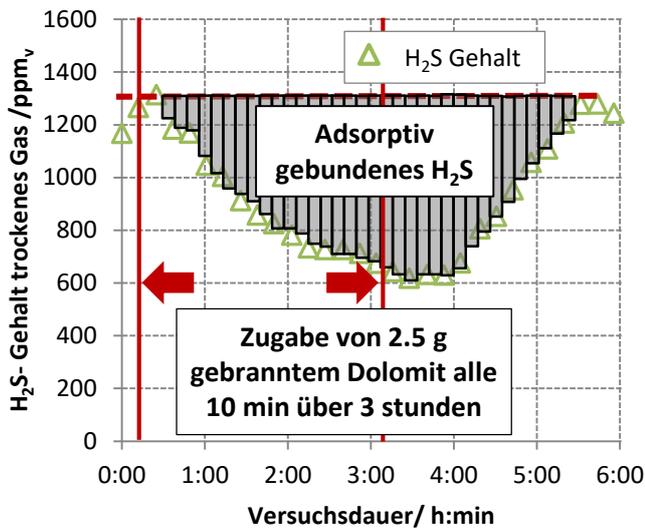
**Abbildung 7: Untersuchungen zur erreichbaren Entschwefelung in der experimentellen in-situ Anwendung kalkbasierter Additive [5]**

Lediglich bei der Anwendung von gebranntem Dolomit wird nicht der Minimalwert von ca. 500 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S erreicht. Hier zeigte sich das dieses sehr weiche Material in der Wirbelschicht zerrieben und mit dem Produktgas ausgetragen wird. Zudem konnte in Partikelmessungen gezeigt werden, dass die spezifische Oberfläche des eingesetzten gebrannten Dolomits deutlich unterhalb der anderen Additive liegt. Durch den Einsatz von CaO-basierten Additiven konnte einerseits die Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis beim Einsatz in der in-situ Entschwefelung gezeigt und zudem umfangreiche Parameterstudien zu diesem Verfahren durchgeführt werden. [5] Das erreichte Gleichgewicht der Entschwefelung liegt jedoch deutlich über dem in Abbildung 2 formulierten Zielwert von 50 ppm<sub>v</sub>. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen mit einem BaO-basierten Additiv (CaBa), welches vom Forschungszentrum Jülich zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt. Wie in Abbildung 3 zu erkennen ist weist BaO für die vorliegenden Bedingungen ein Gleichgewicht von unter 5 ppm auf, jedoch muss dieses Material gegen die Bildung eines Carbonats stabilisiert werden, da sonst keine Entschwefelung zu erreichen ist. Die Anwendung als in-situ Additiv in der Wirbelschichtvergasung bestätigt diese Stabilisierung da eine eindeutige Entschwefelungswirkung bei Zugabe des CaBa Additivs zu beobachten ist. (Abbildung 8)



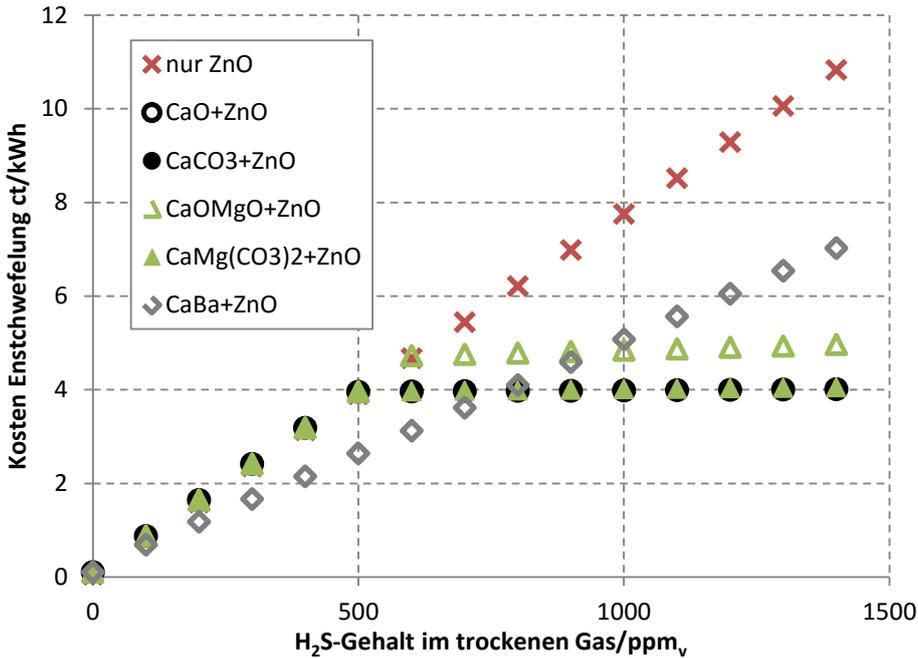
**Abbildung 8: Untersuchungen zur erreichbaren Entschwefelung in der experimentellen in-situ Anwendung eines BaO-basierten Additivs (CaBa) [6]**

Die in Abbildung 8 dargestellten Werte der Entschwefelung zeigen allerdings auch, dass die erreichte Schwefelreduktion noch weit oberhalb des theoretischen Grenzwertes liegt. So wird durch die Zugabe von 15 g des CaBa Adsorbens lediglich eine Entschwefelung von 95 auf ca. 65 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S erreicht. Die Zugabe einer erhöhten Menge des Additivs (62.5 g) zeigt eine Verbesserung der Entschwefelung allerdings liegen auch hier die Werte mit ca. 50 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S noch um den Faktor 10 über dem theoretischen Minimum. In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Anhebung der Vergasungstemperatur von 760 auf 810 °C einen überwiegenden Einfluss hat und somit eine Entschwefelung von 85 auf 35 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S erreicht werden kann. Die Beobachtung, dass die Anhebung der Temperatur einen deutlich größeren Einfluss hat als die Erhöhung der Zugabemenge deutet klar auf eine kinetische Limitierung der BaO-basierten Entschwefelung hin. [6] Um das Verfahren der in-situ Entschwefelung auch wirtschaftlich bewerten zu können, war weiterhin die Bestimmung der minimalen Zugabemenge des jeweiligen Additivs erforderlich. Hierfür wurde die durch das Additiv gebundene Menge an Schwefel mit der zugegebenen Menge an Adsorbent verglichen und ein Umsatz errechnet. In Abbildung 9 ist dieses Verfahren am Beispiel von gebranntem Dolomit bildlich dargestellt. Das adsorptiv gebundene H<sub>2</sub>S entspricht dabei dem aus CaO entstandenen CaS. Aus dem Verhältnis von zugegebenem CaO und gebildeten CaS lässt sich der Umsatz errechnen.



**Abbildung 9: Methode zur experimentellen Bestimmung des Umsatzes an eingesetztem Additiv [5]**

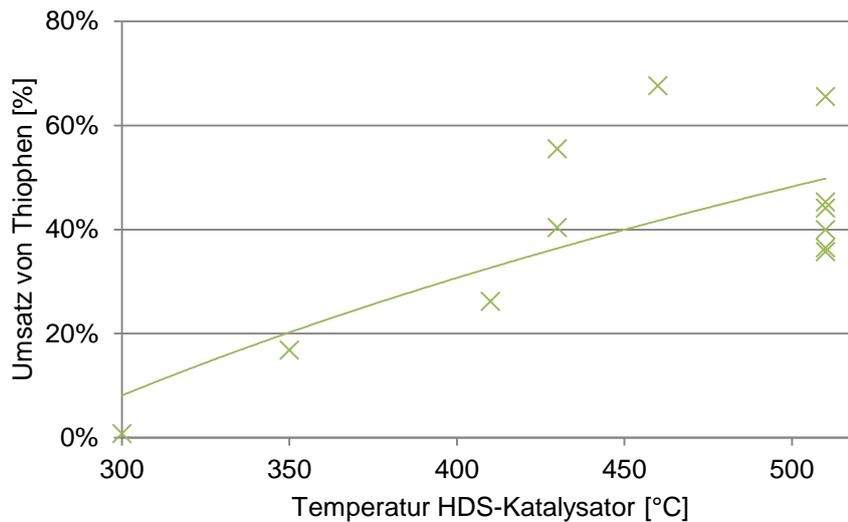
Nach dem in Abbildung 9 gezeigten Verfahren wurden Umsätze von jeweils etwa 35 % für die kalkbasierten und nahezu vollständiger Umsatz für das CaBa-Additiv ermittelt. Der nicht reagierte Rest wird teilweise als Staub aus der Wirbelschicht ausgetragen oder verbleibt im inneren der Partikel für eine Reaktion unzugänglich. Unter Kenntnis der Umsätze der verschiedenen Additive sowie dem Zinkoxid zur Festbett-Entschwefelung kann ein Verbrauch in Abhängigkeit des Schwefelgehaltes im Gas ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Marktpreise mit den jeweiligen Investitions- und Entsorgungskosten kann ein abschätzender Vergleich der verschiedenen Entschwefelungskonzepte erfolgen. Da das CaBa Additiv derzeit nicht am Markt verfügbar ist wurde hier ein mittlerer Wert von 5 € pro Kilogramm angenommen. Dieser Wert liegt zwischen den CaO-basierten Additiven mit ca. 0,05-0,1 €/kg und ZnO mit 25-35 €/kg.



**Abbildung 10: Abschätzung der entstehenden verbrauchsgebundenen Kosten der Entschwefelung**

Anhand der in Abbildung 10 gezeigten Kostenabschätzung, zeigt sich deutlich, dass für eine Grobentschwefelung mit Additiven auf der Basis von Kalk die Verbrauchskosten ab einem Wert von 500 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S im Gas kaum weiter steigen. Dies liegt an den vernachlässigbaren Verbrauchskosten der kalkbasierten Additive. Bis zu diesem Wert entsprechen die Verbrauchskosten denen der ZnO-Entschwefelung, da bei den vorherrschenden Bedingungen im untersuchten Vergaser 500 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S den Minimalwert der CaO-basierten Entschwefelung darstellen. Für die Entschwefelung mit CaBa liegt dieser Wert gemäß den durchgeführten Untersuchungen bei 35 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S, jedoch fallen hier die Verbrauchskosten an Additiv viel stärker ins Gewicht. Je nach Entwicklung der tatsächlichen Kosten im Falle einer Markteinführung sind demnach große Spielräume vorhanden.

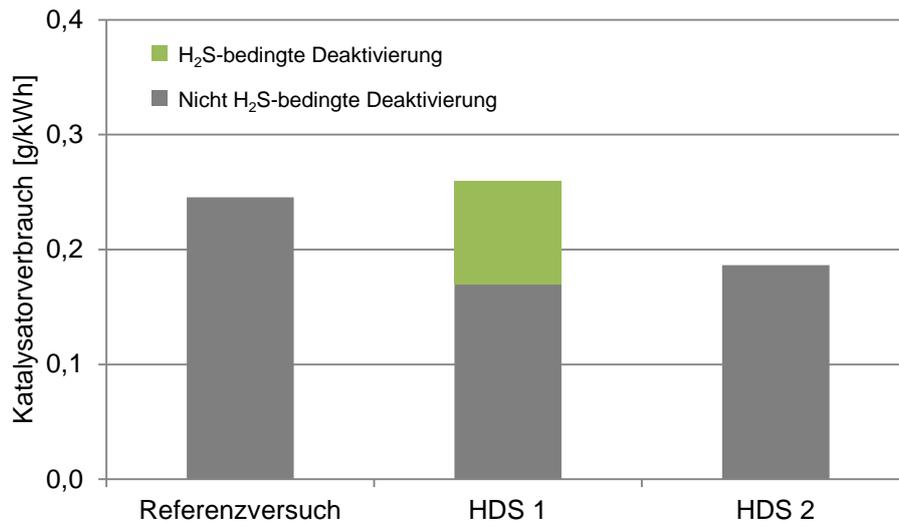
Neben Untersuchungen zur in-situ Entschwefelung wurde eine Evaluierung von Festbett-Adsorbentien und HDS-Katalysatoren durchgeführt. Dabei wurde ein geeigneter HDS-Katalysator in Zusammenarbeit mit einem Katalysatorhersteller ausgewählt. Die Vorversuche zeigten, dass der Umsatz der organischen Schwefelverbindungen stark von der Schüttungstemperatur des HDS-Katalysators abhängt. Thiophen wurde als Hauptkomponente der organischen Schwefelverbindungen im Synthesegas detektiert. Der Umsatz von Thiophen in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 11: Thiophenumsatz bei Hydrodesulfurierung in Abhängigkeit der Schüttungstemperatur des HDS-Katalysators [7]**

Die Hydrierung von Thiophen ist nur in begrenztem Ausmaß möglich. Die mit dem Co-Mo-Katalysator erreichten maximalen relativen Umsätze liegen im Bereich von 65 % bei Temperaturen ab 450 °C. Bei geringen Temperaturen um 300 °C zeigt der Katalysator eine sehr geringe bis keine Aktivität. Temperaturen oberhalb von 450 °C sind hinsichtlich einer thermischen Effizienz nicht sinnvoll, da die Eintrittstemperatur in das nachgeschaltete Zinkoxid Festbett im Bereich um 300 °C liegen sollte und eine möglichst konstante Temperaturführung anzustreben ist, um Verluste bei der Wärmeübertragung zu vermeiden. Da die Temperatur des Gases im Partikelfilter bei ca. 350 °C liegt, ist eine Einsatztemperatur der HDS-Entschwefelung im entsprechenden Temperaturbereich anzustreben. Hinsichtlich der ebenfalls möglichen Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Olefinen) konnte keine Aktivität des HDS - Katalysators festgestellt werden. [8]

Aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche wurden die Gesamtsystemversuche mit einer Temperatur der HDS-Schüttung von 450 °C durchgeführt, da dies dem Kriterium einer möglichst niedrigen Temperatur mit maximalem Umsatz genügt. Mit Hilfe der Hydrodesulfurierung und der damit verbundenen Senkung der Gesamtschwefelkonzentration im Synthesegas konnte die Deaktivierung des zur Teerreformierung verwendeten, nachgeschalteten Ni-Katalysators gesenkt werden. [7] Abbildung 12 zeigt den positiven Einfluss der vorgeschalteten Hydrierung auf die Deaktivierung des Ni-Katalysators. Beim Versuch HDS 1 war die ZnO-Entschwefelung nicht voll funktionsfähig, darum ist bei diesem die Deaktivierung des Katalysators etwas höher als beim Versuch HDS 2. Die durch die erhöhte H<sub>2</sub>S-Konzentration im Gas verursachte zusätzliche Deaktivierung kann aber als H<sub>2</sub>S-bedingte Deaktivierung in der Berechnung korrigiert werden.



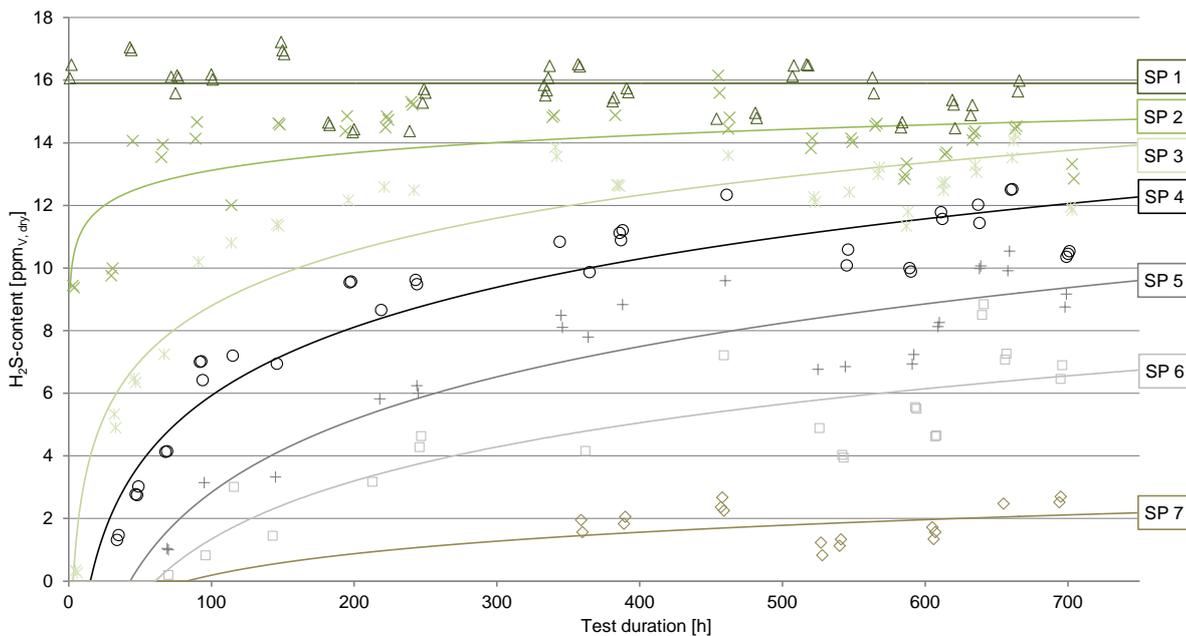
**Abbildung 12: Einfluss von HDS auf Deaktivierung des Ni-Katalysators [7]**

Eine Absenkung des Katalysatorverbrauchs ist anhand der in Abbildung 12 gezeigten Ergebnisse bei Einsatz eines HDS-Katalysators gegeben. Prinzipiell ist der untersuchte HDS-Katalysator somit für den Einsatz im Verfahren der katalytischen Gasreinigung geeignet. Die wirtschaftliche Sinnhaftigkeit scheint aufgrund der Mehrinvestitionen aber nur bedingt gegeben zu sein.

Die Versuche mit dem Schwefelfeinreinigeradsorbentium zeigten keinen messbaren Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung des Ni-Katalysators. Die Deaktivierung war mit ca. 0,25 g/kWh gleich hoch wie bei den Referenzversuchen ohne dieses Adsorbentium. Auch die Analyse der organischen Schwefelverbindungen am Ein- und Austritt des Feinreinigers zeigte keine nennenswerte Aktivität des verwendeten Adsorbentiums. Die Reaktionsmechanismen der Wirkung des Feinreinigers basieren – ähnlich wie beim HDS-Katalysator - im Wesentlichen auf der Hydrierung von organischen Schwefelverbindungen wie Thiophen. Die durchgeführten Versuche zur Hydrodesulfurierung mit dem HDS-Katalysator zeigten trotz des positiven Einflusses einer erhöhten Betriebstemperatur nur eine eingeschränkte Verringerung der Katalysatordeaktivierung. Beim Feinreiniger-Adsorbentium ist die Einsatztemperatur im hier betrachteten Gasreinigungsverfahren bei 300°C festgelegt. Grund dafür ist der Betrieb des vorgeschalteten ZnO und des nachgeschalteten Ni-Katalysators bei dieser Temperatur. Im Sinne einer Wirtschaftlichkeitsanalyse konnte somit gezeigt werden, dass aufgrund der nicht messbaren Aktivität des Feinreiniger-Adsorbentiums, ein Einsatz in einer kommerziellen Anlage als wirtschaftlich nicht sinnvoll zu erachten ist. Sowohl die Kapital- als auch die Betriebskosten steigen durch den zusätzlichen Prozessschritt an, im Gegenzug wird jedoch keine merkliche Verringerung des Katalysatorverbrauchs erreicht.

Weitere Versuche konzentrierten sich auf die Reduktion des Verbrauchs an Zinkoxid im Bereich der Festbettentschwefelung. Ziel ist hierbei die Rückgewinnung an bereits beschwefeltem ZnO durch Regenerierung. Mit dem ZnO-Adsorbentium wurden daher Beladungs- und Regenerierungsversuche durchgeführt. [9] Die Ergebnisse eines Beladungsversuchs sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Messungen wurden an sieben Probenahmestellen durchgeführt, wobei Sampling Point 1 (SP 1) dem Eintritt in den ZnO-Reaktor und SP 7 dem Austritt aus dem Reaktor entspricht. Die Messstutzen SP 2 bis

SP 6 waren über die Schüttungshöhe des Reaktors verteilt. Am Beginn des Versuchs wurde ein relativ schneller Anstieg der H<sub>2</sub>S-Konzentration im Bereich des Reaktoreintritts festgestellt, was auf die Kondensation von Teeren an der ZnO-Schüttung in diesem Bereich zurückzuführen ist. Trotzdem wurde im Eintrittsbereich des Reaktors auch nach 700 h Versuchsbetrieb noch immer Schwefelwasserstoff vom ZnO adsorbiert, das heißt die maximale Beladung des ZnO wurde in diesem Bereich noch nicht erreicht.



**Abbildung 13: Örtlich und zeitlich aufgelöste H<sub>2</sub>S-Konzentration während Beladungsversuch 1 [9]**

Die Untersuchung der Proben aus der Adsorbensschüttung nach dem Versuch mit Hilfe von REM-EDX zeigte, dass die Oberfläche des pelletförmigen Adsorbentiums wesentlich stärker mit Schwefel beladen war als die Bereiche im Inneren der Pellets. Es wurde auch eine Abnahme des Schwefelgehalts vom Rand hin zur Mitte des Pelletquerschnittes festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Adsorption zumindest teilweise durch Diffusionsprozesse in den ZnO-Pellets limitiert wird. Im Eintrittsbereich der Schüttung wurde eine Beladung des ZnO mit 3,5 Gew.-% Schwefel erreicht, in den darauffolgenden Abschnitten bewegt sich die Beladung um 1 Gew.-%. Die Beladungsversuche zeigten, dass nahezu die komplette ZnO-Schüttung gleichzeitig beladen wird und sich das Beladungsprofil mit zunehmender Standzeit des Adsorbentiums immer mehr verschleift. Trotzdem spielen auch die bereits teilweise beladenen Bereiche eine wichtige Rolle. Für die Dimensionierung des ZnO-Reaktors bedeutet dies, dass ein relativ großes L/D-Verhältnis (>10) des Reaktors wichtig ist, um die einzelnen Bereiche der Schüttung effektiv nutzen zu können.

Die Regenerierungsversuche wurden im ZnO-Reaktor durchgeführt. Dieser wurde hierfür unter Stickstoffspülung auf die jeweils vorgesehene Temperatur vorgeheizt. Das Regenerierungsgas wurde mit Hilfe einer Gasregelstrecke gemischt und befeuchtet. Nach dem Start der Regenerierungsversuche Reg 1 bzw. Reg 2 kam es jeweils zu einem lokalen, durch den Reaktor wandernden, Temperaturanstieg um ca. 100 °C. Grund dafür war die Oxidation von kondensierten Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenstoffablagerungen am ZnO. Eine Erhöhung des Sauerstoff- und Dampfanteils bzw. der

Regenerierungstemperatur in den Versuchen Reg 3 und Reg 4 führte zu einem ähnlichen Ergebnis. Die REM-EDX-Untersuchung ergab, dass nach den Regenerierungsversuchen der Schwefel noch auf dem ZnO gebunden war. Zudem ist in Abbildung 14 zu sehen, dass trotz der Regenerierung Kohlenstoffablagerungen auf dem Zinkoxidadsorbent zurück bleiben.

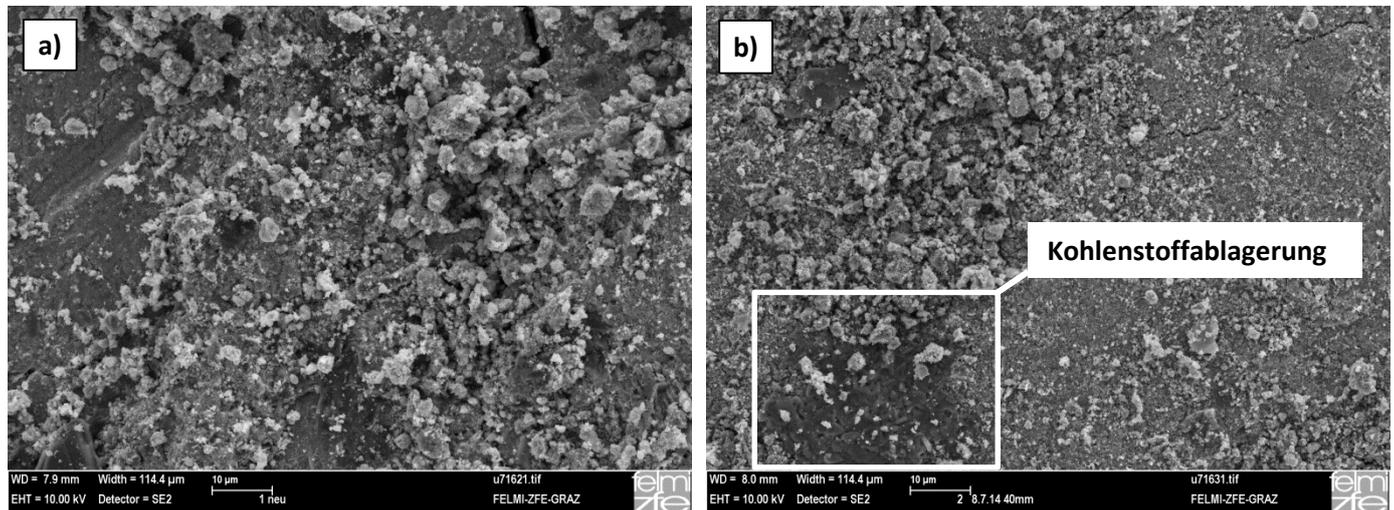
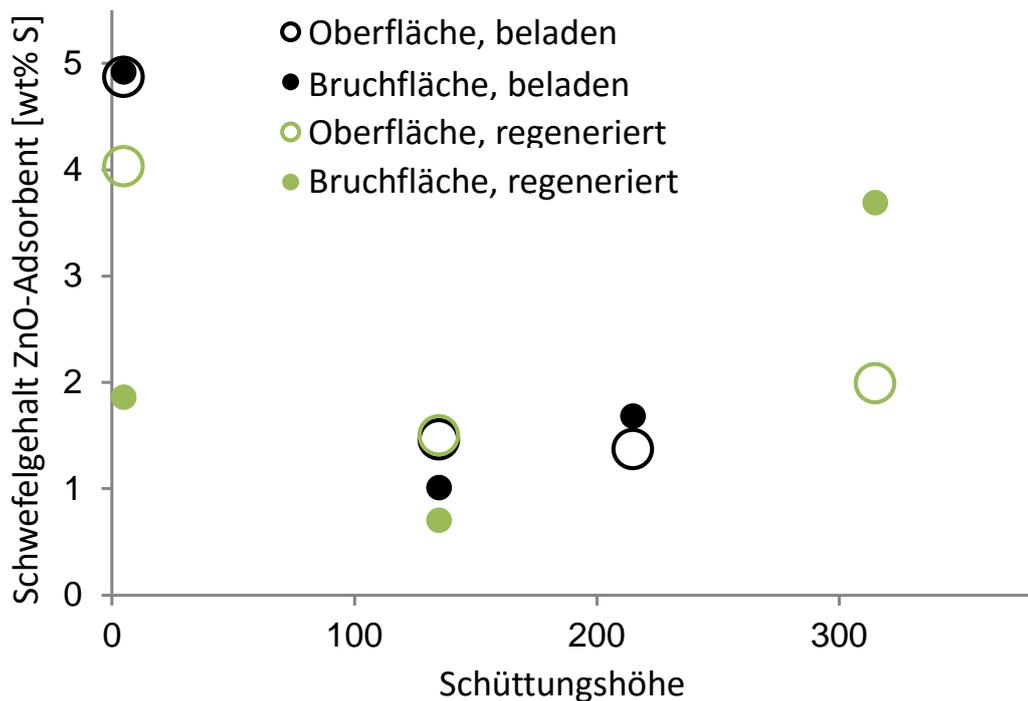


Abbildung 14: Oberfläche des ZnO Adsorbens a) vor und nach b) der Regenerierung

Die Anhand der REM-EDX - Aufnahmen ermittelte Schwefelbeladung des Zinkoxids vor und nach diesen Versuchen ist in Abbildung 5 dargestellt. Zu beobachten ist dabei eine Verlagerung des Schwefels in den hinteren Bereich der Festbettschüttung, jedoch keine vollständige Regenerierung. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde ein weiterer Langzeitregenerierungsversuch über ca. 200 h durchgeführt, auch dabei blieb der Schwefel zum allergrößten Teil am ZnO gebunden. [9]



**Abbildung 15: Schwefelanteil am ZnO-Adsorbentium vor und nach Regenerierungsversuchen Reg 3 und Reg 4 [9]**

Nach den einzelnen Regenerierungsversuchen wurden erneut Beladungsversuche durchgeführt. Diese zeigten, dass die Schwefeladsorptionsraten geringer ausfielen als mit neuem, nicht regeneriertem Adsorbens. Dies weist auf eine thermische Schädigung der Struktur des Adsorbens durch die erhöhten Temperaturen während der Regenerierung hin. Eine weitere Erklärung ist die Bildung von Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) während der Regenerierung. Dieses entsteht unter oxidierenden Bedingungen und ist wesentlich stabiler als das unter reduzierenden Bedingungen gebildete Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ). [9]

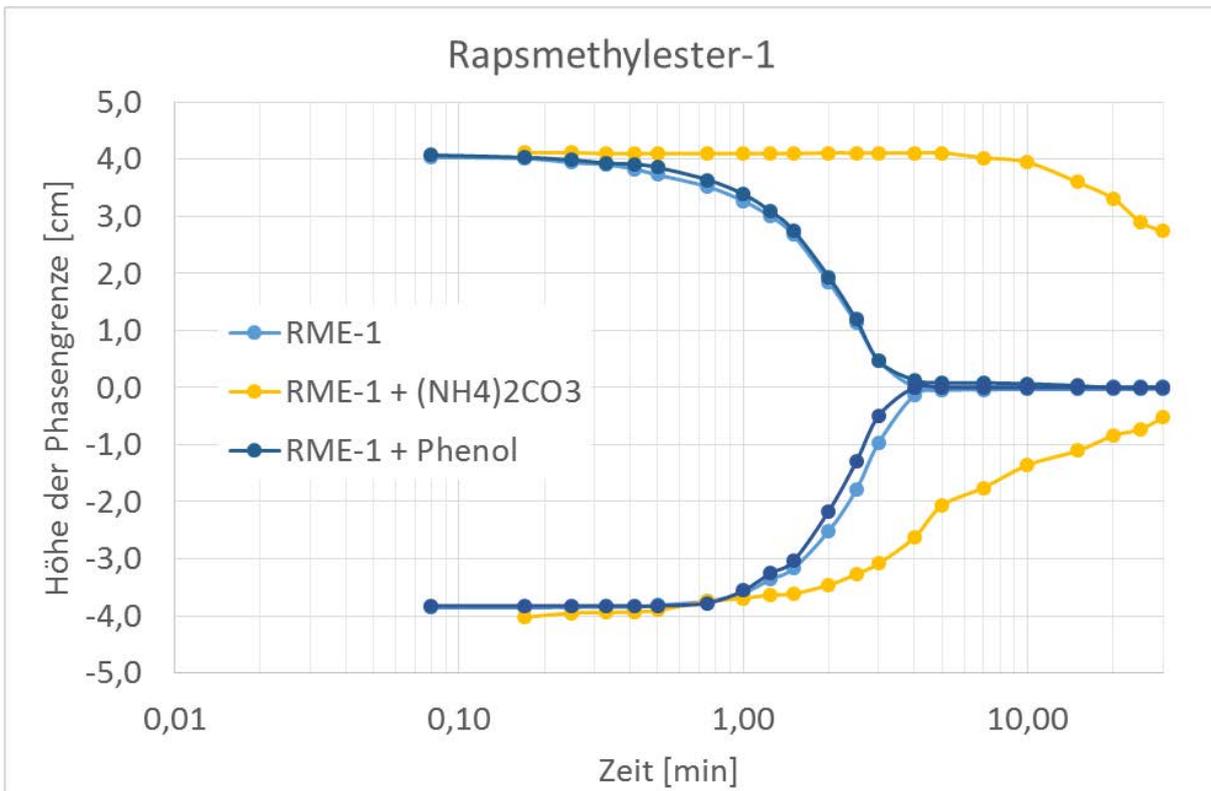
## 4.2 Kalte Gaswäsche

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen zur Optimierung der kalten Gaswäsche vorgestellt.

### 4.2.1 Versuche zur Phasentrennung und Bestimmung des Einflusses von Störstoffen

Zur Beurteilung verschiedener Alternativsolvents wurden am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften an der Technischen Universität Wien Versuche zur Phasentrennung zwischen wässriger und öliger Phase durchgeführt. Hierfür wurden die beiden Phasen zunächst in einer Gaswaschflasche mit Einsatz ohne Fritte, die mit einer Millimeterskala versehen worden ist, durchmischt, wodurch sich eine Emulsionsphase bildete. Anschließend wurde der zeitliche Verlauf bis zum Verschwinden der Emulsionsphase aufgetragen, wobei jeweils die obere und untere Phasengrenze zwischen Emulsion und Reinphase notiert wurde. Diese Versuche wurden mit den verschiedenen Reinstoffen sowie unter Zugabe bestimmter Störstoffe durchgeführt. Die Versuche ergaben, dass sich unterschiedliche Biodieselsorten teilweise deutlich in der zur Trennung in ölige und wässrige Phase benötigten Zeit und in ihrer Reaktion auf die Zugabe von Ammonium als Störstoff

unterscheiden [10]. Dies ist im Einklang mit der Literatur [11][10]. Es können sich bereits bei Reinstoffen stabile Emulsionen bilden (Altspeiseölmethylester), wobei diese Stoffe mit 1 g/L Ammoniumcarbonatlösung leicht zu verseifen sind (Schaumbildung). Deshalb scheiden Altspeiseölmethylester und Sojamethylester als Solvents aus, während neben Heizöl EL und RME, wie er in Oberwart eingesetzt wurde (siehe Abbildung 16), auch Sonnenblumenmethylester und zu einem geringeren Grad Palmmethylester als Lösungsmittel in Betracht kommen. Allerdings zeigt sich auch bei RME in den in Abbildung 16 dargestellten Versuchsergebnissen eine deutlich verschlechterte Phasentrennung bei Zusatz von 1 g/L Ammoniumcarbonat als Störstoff. Die Zugabe von 0,1 g/L Phenol hat hingegen keinen negativen Einfluss auf die Phasentrennung.



**Abbildung 16: Verlauf der Phasentrennung von RME, sowie mit Ammoniumcarbonat und Phenol als Störstoff über 30min**

Bei den Trennversuchen in Waschflaschen mit Raffinerieprodukten (Heizöl EL und Shellsol T) zeigte sich, dass sich sowohl 1 g/L Ammoniumcarbonat, als auch 0,1 g/L Phenol nur minimal störend auswirken. Heizöl Extraleicht kommt als mögliches Alternativsolvent in Betracht: Hier war die Trennung im schlechtesten Fall nach drei Minuten abgeschlossen. Hier sprechen allerdings die geringere Teerlöslichkeit sowie der fossile Ursprung gegen den Einsatz dieses Solvents. Die Erhöhung der Temperatur wirkte sich positiv auf die Phasentrennung aus, hat jedoch einen negativen Einfluss auf die Beladung des Solvents. Der Zusatz von Naphthalin zeigte generell in den Waschflaschenversuchen keinen Effekt auf die Phasentrennung.

#### 4.2.2 Additivzugabe zur Beschleunigung der Emulsionstrennung

Die nichtionischen Tenside SPAN 60 (Sorbitanmonostearat) und SPAN 65 (Sorbitantristearat) waren in Massenkonzentrationen von 200 ppm und 500 ppm wirksam. Festgestellt wurde dies in Trennversuchen, die analog zu den oben beschriebenen durchgeführt wurden, wobei Ammoniumcarbonat als Störstoff zugegeben wurde. Beide SPANs wirkten in etwa gleich gut. Die Phasentrennung verlief sogar schneller, als die von reinem RME mit reinem Wasser.

#### 4.2.3 Trennen der Emulsion mittels Zentrifugieren

Emulsionen aus Biodiesel und 1g/L Ammoniumcarbonatlösung wurden wie in den oben beschriebenen Versuchen hergestellt. Proben davon wurden in einer Laborzentrifuge für 10 min bei 8422 \* g bzw. für 2 min bei 2000 \* g (entspricht einer industriellen Zentrifuge) zentrifugiert. Die wässrige Phase wurde dann auf Petrischalen bei 105 °C für 24 h im Trockenschrank eingedampft, und die Rückstandsmasse relativ zur eingesetzten Probenmasse bestimmt. Mittels Zentrifugieren wurde in allen Fällen eine deutliche Reduktion der Kondensatverschmutzung um bis zu 89% erreicht [12].

#### 4.2.4 Trennen der Emulsion mittels Füllkörper und Packungen

Mit Hilfe einer Apparatur wurden Biodiesel-in-Wasser-Emulsionen erzeugt, die Trennung der Emulsion erfolgte dann im Laufe von 30 min an einer Packung oder einer Füllkörperschüttung. Danach wurden Proben der wässrigen Phase nahe an der Biodieselphase gezogen, um einen möglichst hohen Biodieselanteil in der Probe zu erhalten, und wie bei den Zentrifugen-Experimenten eingedampft.

Abbildung 17 fasst die erhaltenen Daten zusammen: besonders metallische Oberflächen begünstigten offenbar die Trennung der Phasen, sodass nach 30 min in Edelstahlwolle die Kondensatverschmutzung um 96% verringert wurde.

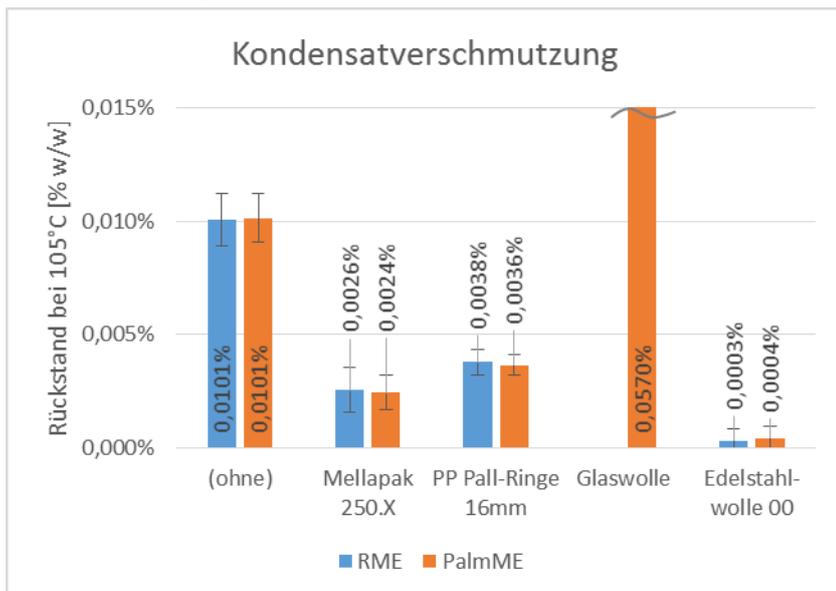


Abbildung 17 Kondensatverschmutzung bei Einsatz verschiedener Füllkörper und Packungen

#### 4.2.5 Trennen der Emulsion mittels Koaleszer

Nach Auskunft eines Herstellers wäre ein Koaleszer prinzipiell in der Lage, Biodiesel-in-Wasser Emulsionen zu trennen, jedoch ist der relativ hohe pH-Wert des Kondensats (8-9) am Rand der Spezifikation der eingesetzten Werkstoffe. Ein Koaleszer für Stoffströme von 200-1000 L/h würde die in Oberwart anfallende Kondensatmenge gut abdecken. Er würde inklusive Vorfilter über 7000 € kosten.

#### 4.2.6 Laborwäscher-Versuche

Die von der Highterm Research GesmbH durchgeführten Versuche mit einem Laborwäscher lieferten als Ergebnisse, dass mit Ausnahme von Solvent D 120 alle alternativen Lösungsmittel zu Beginn der Versuche starke Emulsionsbildungen erkennen ließen. Die getesteten Lösungsmittel Shellsol T, Fragoltherm® Q32N und Rapsöl erwiesen sich aufgrund des hohen Dampfdrucks bzw. des schlechten Emulsionsverhaltens als für den Wäschereinsatz ungeeignet. Eine starke Neigung zur Bildung stabiler Emulsionen verhindert dabei die saubere Trennung der Phasen im Absetzbecken, was wiederum eine Voraussetzung für das effektive Abscheiden von wässrigem Kondensat ist. Ein hoher Dampfdruck führt zu einem erhöhten Verlust an Solvent in der Trennkolonne durch Austrag des Lösungsmittels über den Synthesegasstrom. Die Lösungsmittel Solvent D 120, Heizöl Leicht, Dioctyladipat (DOA) und Fragoltherm® Q32A sind für einen Einsatz in der Absorptionswäsche in Bezug auf die Emulsionsbildung geeignet. Aus den Ergebnissen der Solventanalyse konnten die Beladungskurven der Lösungsmittel kumulativ aus den einzelnen Teerbestandteilen angegeben werden. Die in Abbildung 18 gezeigten kumulierten Teerbelastungen der Solvents basieren auf Festphasenadsorption des Teers mit anschließender Analyse im Gaschromatographen.

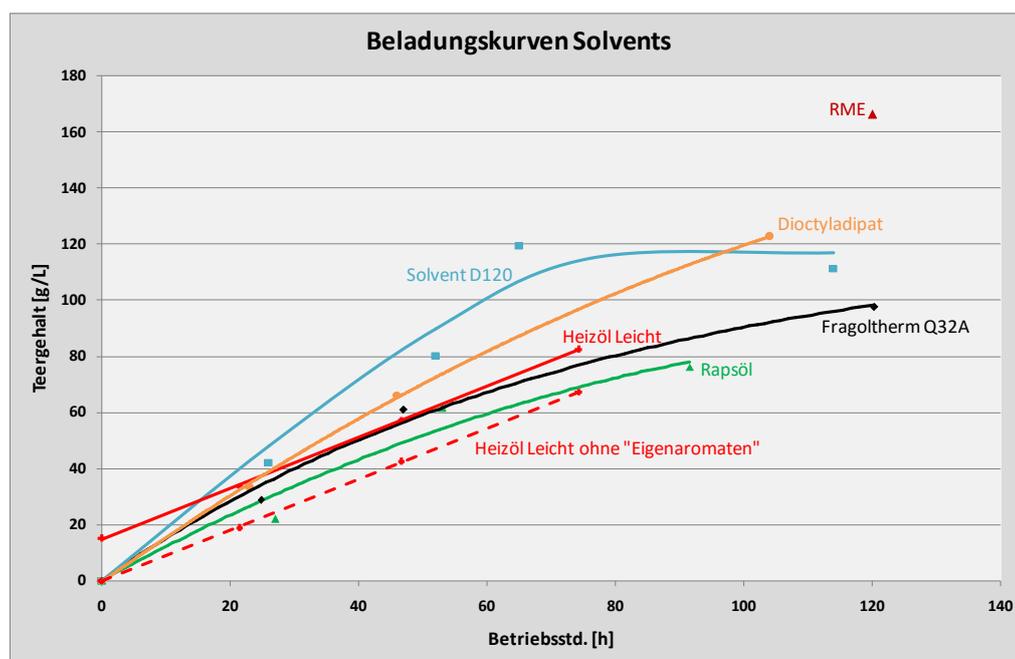


Abbildung 18: Solventversuche im Laborwäscher mit Vergasergas

Die Beladungskurven (Abbildung 18) zeigten für RME (als Referenzsolvent) die höchste Beladungsfähigkeit der Teerbestandteile mit 166 gTeer/L. Alle als Alternative getesteten Lösungsmittel

erreichten nur geringere Beladungswerte wobei DOA mit 122 gTeer/L die höchste Beladung erzielte. Ein Vergleich der spezifischen Kosten der Lösungsmittel in Verbindung mit der gemessenen Beladungsfähigkeit ergibt Heizöl Leicht als wirtschaftlich konkurrenzfähigstes Produkt im Vergleich zu RME.

### 4.2.7 Dauerversuche im Pilotmaßstab

Weitere Versuche wurden in Oberwart und Güssing mit einem Teilstrom des Produktgases der Biomassekraftwerke durchgeführt. Um einen möglichst breiten Bereich an Betriebsbedingungen abzudecken, wurde das Solvent (RME) als Batch vorgelegt, eine RME-Temperatur festgelegt, und der Wäscher für 120 Stunden betrieben, während in regelmäßigen Abständen die Teerabscheideleistung durch GC-Analysen überwacht wurde. Diese Versuche wurden bei einer RME-Temperatur von 0 °C bis 40 °C durchgeführt. Wie erwartet nahm der Abscheide-Wirkungsgrad des Wäschers sowohl mit der Zeit als auch mit steigender RME-Temperatur ab. Die Teeranalysen für Produktgas vor und nach dem Pilotwäscher ergaben Abscheidegrade bis zu 99% mit frischem RME bei ca. 3 °C, wobei sich die Zusammensetzung des Teers nicht wesentlich änderte. Wurde bereits beladener RME aus dem Kraftwerk bei ca. 35 °C verwendet, so verringerte sich die Abscheideleistung des Wäschers: Leichte Teerbestandteile wie Benzol wurden nur zu 34% abgeschieden, während Naphthalin zu 69% und die relativ schwere Komponente Pyren vollständig aus dem Produktgas abgeschieden wurden.

Somit ist RME ein optimales Solvent für die kalte Gaswäsche bei Biomassevergasern. Es zeigt sehr hohe Beladbarkeit mit Teeren bei einem relativ moderaten Preis. Die Entfernung von Aromaten wie Benzol ist jedoch ohne Regeneration (Strippen) des RME nicht ausreichend gewährleistet. Dieser Umstand muss berücksichtigt werden, wenn das Produktgas zB für chemische Synthesen verwendet werden soll.

## 4.3 Simulative Bewertung und Kostenabschätzung

Für den MTGC-Prozess wurde am Institut für Energietechnik und Thermodynamik an der Technischen Universität Wien ein optimiertes und thermisch integriertes Anlagenkonzept entwickelt, das auf der Heatpipe-Reformer Technologie der Firma Agnion basiert. Das Verfahrensfliessbild der Gesamtanlage ist Abbildung 5 zu entnehmen. Die Prozessparameter Vergaserdruck, Gastemperatur nach dem Produktgaskühler und Dampfzahl wurden einer Sensitivitätsanalyse unterzogen und das System anhand von verschiedenen Evaluationsparametern beurteilt und optimiert.

In Abbildung 18 a-f wird die Effizienz des Modells anhand der Kaltgaseffizienz, der gesamten thermischen Nutzungsrate und des spezifischen minimalen Katalysatorverbrauchs präsentiert. Es ist ersichtlich, dass besonders der Vergaserdruck und die Dampfzahl großen Einfluss auf den Wirkungsgrad des Systems und insbesondere auf die für die Teerreformierung notwendige Katalysatormenge haben. Prinzipiell sind ein möglichst hoher Vergaserdruck, eine hohe Produktgastemperatur und eine niedrige Dampfzahl förderliche Betriebsparameter. [13][14][15] Da aber die Parameter andere negative Einflüsse auf das System haben können, z.B. erhöhte Katalysatordeaktivierung durch Verkokung bei niedriger Dampfzahl, wurden auf Basis der berechneten Ergebnisse und der praktischen Erfahrung der Firma Agnion eine Dampfzahl von 4, eine Gastemperatur

von 300 °C nach dem Produktgaskühler und ein Vergaserdruck von 5 bar<sub>abs</sub> als optimierte stabile Prozessparameter festgelegt. Unter diesen Bedingungen kann ein Kaltgaswirkungsgrad von über 70% und bei Berücksichtigung des Wärmeoutputs (Fernwärme) ein Gesamtwirkungsgrad von über 90% erreicht werden. [16]

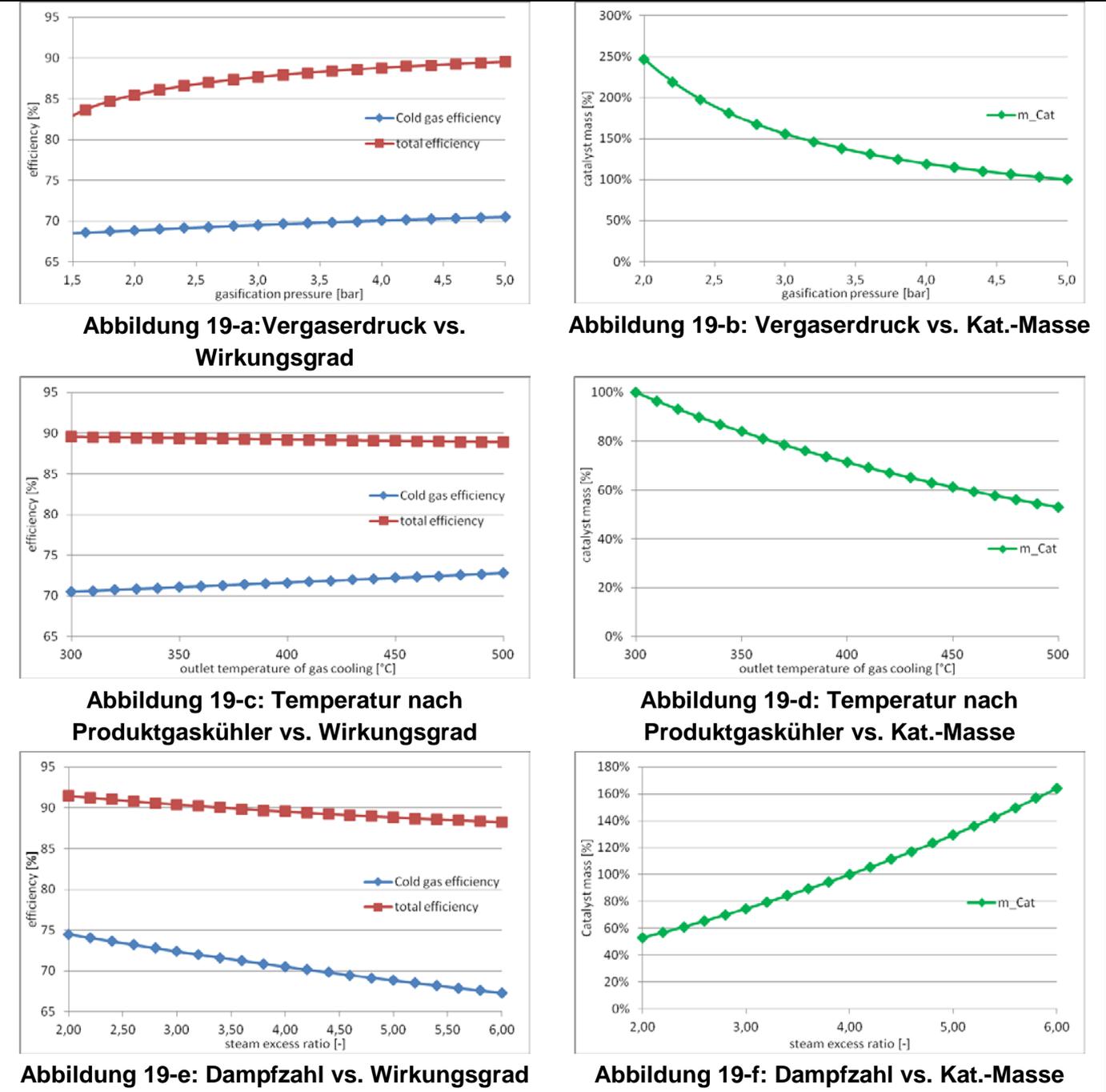
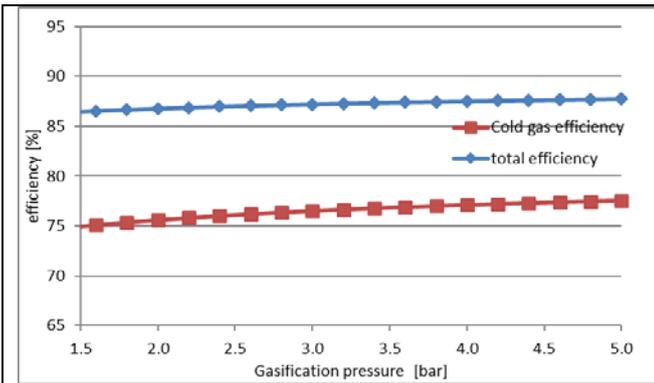


Abbildung 19: Parametervariation für die katalytische Mitteltemperatur Gasreinigung

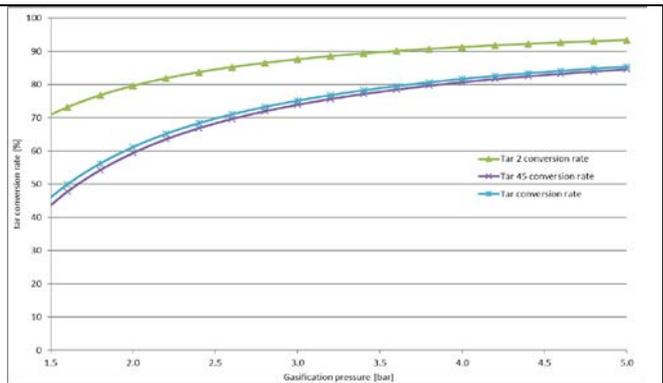
Für diese Prozessparameter wurde das Basic Engineering der Anlagenkomponenten durchgeführt. Da das dezentrale Vergaserkonzept auf relativ kleinen Anlagengrößen basiert wurde auf eine einfache und günstige Ausführung der Anlagenkomponenten geachtet. Der Entschwefelungsreaktor und der Teerreformierungsreaktor wurden als zylindrische Vollkörper-Festbettreaktoren mit Klöpperboden, welche jeweils zwei Öffnungen für das ein und ausströmende Gas bzw. für die Befüllung und Entleerung

des Katalysators aufweisen, ausgeführt und nach AD2000 für einen Druck von 6 bar ausgelegt. Die Wärmetauscher wurden als Rohrwärmetauscher ausgeführt. Die hohe Staubbelastung wurde berücksichtigt und es wurde darauf geachtet den Druckverlust zu minimieren. Für die Entstaubung der berechneten SNG-Menge sind laut Herstellerangaben 16 Filterkerzen notwendig.

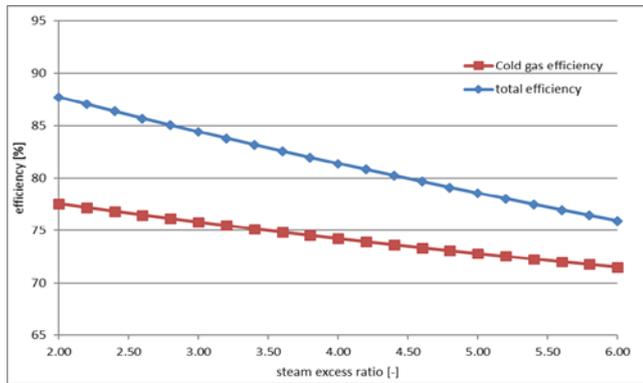
Basierend auf dem allothermen Heatpipe Reformer wurde für die Kaltgasreinigung ebenfalls ein thermisch integriertes Anlagenkonzept für eine Anlage mit 1,3 MW Brennstoffwärmeleistung in IPSEpro erstellt. Das Verfahrensfließbild der Gesamtanlage ist in Abbildung 6 dargestellt. Zusätzlich wurde der Teerwäscher in Aspen Plus modelliert und anschließend mit Daten aus Güssing und Oberwart validiert. Um den Gesamtprozess und den Wäscher als Einzelkomponente beurteilen und optimieren zu können, wurden beide Simulationen einer Sensitivitätsanalyse der wichtigsten Betriebsparameter unterzogen. Unter Verwendung der Wäschersimulation in Aspen Plus konnte kontrolliert werden, wie die Betriebsparameter Temperatur des Lösungsmittels, Umlaufmenge, Druck und Teerkonzentration im Lösungsmittel die Teerabscheideleistung im Wäscher beeinflussen. Die Sensitivitätsanalyse des Wäschers zeigt, dass eine niedrige Lösungsmitteltemperatur, ein hoher Druck und eine niedrige Teerkonzentration im Lösungsmittel einen positiven Einfluss auf die Teerabtrennleistung des Wäschers haben. Das Umlaufverhältnis hat praktisch keinen Einfluss. Daher wurde die Lösungsmittelmenge möglichst gering gehalten. Obwohl eine niedrige Lösungsmitteltemperatur zu einer deutlichen Verbesserung der Abscheiderate führt, wurde eine Temperatur von 35°C, wie sie auch in Güssing und Oberwart verwendet wird, angenommen. Die erforderliche Technologie, um die Kühlung des Lösungsmittels zu gewährleisten, würde den Prozess verteuern und verkomplizieren. Dies wurde für die betrachtete small-scale Anlage als nicht zielführend betrachtet. Eine geringere Teerkonzentration im zirkulierenden Lösungsmittel wurde aufgrund des stark erhöhten Frisch-RME-Bedarfs und den damit verbundenen Kosten ausgeschlossen. Der thermisch integrierte Gesamtprozess (Brennstoffwärmeleistung von 1,3 MW<sub>therm</sub>) wurde einer Sensitivitätsanalyse des Vergaserdrucks und der Dampfzahl unterzogen und die Effizienz des Modells anhand von verschiedenen Evaluationsparametern beurteilt. In Abbildung 20 wird die Effizienz des Modells anhand der Kaltgaseffizienz, der gesamten thermischen Nutzungsrate und der Teerabscheidungsrate präsentiert.



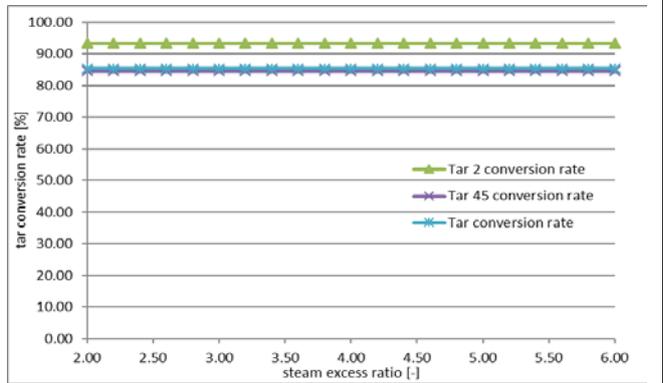
**Abbildung 20-a: Vergaserdruck vs. Wirkungsgrad**



**Abbildung 20-b: Vergaserdruck vs. Teerabtrennrate**



**Abbildung 20-c: Dampfzahl vs. Wirkungsgrad**



**Abbildung 20-d: Dampfzahl vs. Teerabtrennrate**

**Abbildung 20: Parametervariation für die kalte Gaswäsche**

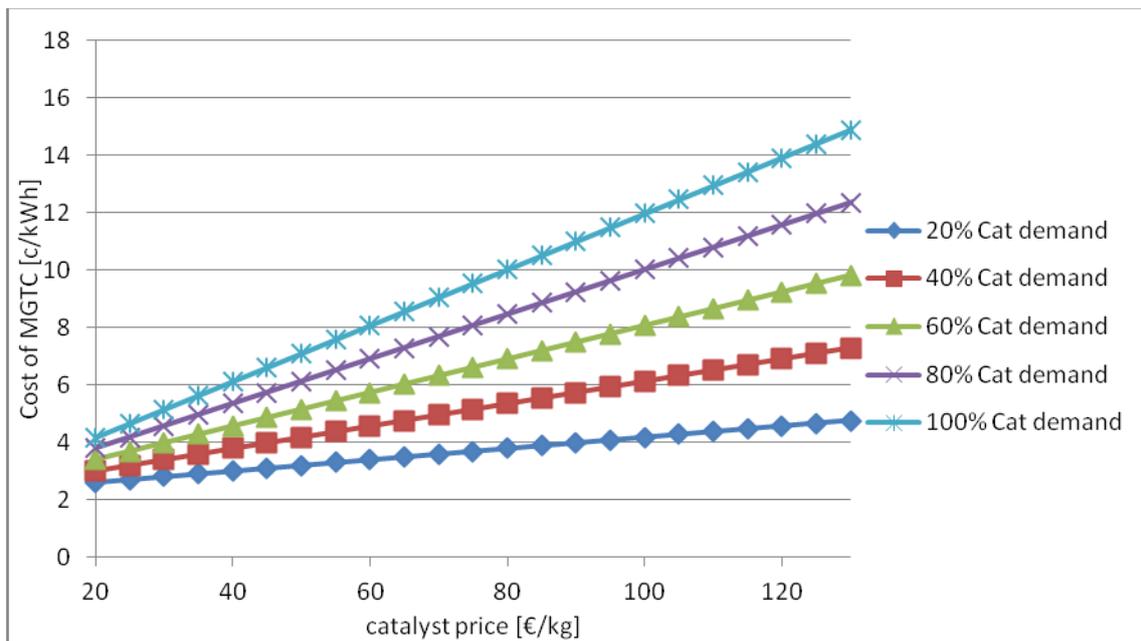
Während die Dampfzahl großen Einfluss auf die Kaltgaseffizienz und die gesamte Nutzungsrate hat und eine niedrige Dampfzahl von Vorteil ist, beeinflusst ein hoher Vergaserdruck die Teerabscheidungsrate positiv. Auf Basis der berechneten Ergebnisse und der praktischen Erfahrung der Projektpartner wurde eine Dampfzahl von 2 und ein Vergaserdruck von 5 bar<sub>abs</sub> als optimierte Prozessparameter festgelegt. Bei der Anlagenauslegung wurde auf einen möglichst einfachen und kostengünstigen Aufbau der einzelnen Komponenten Rücksicht genommen. Der Produktwärmetauscher wurde als Rohrwärmetauscher ausgelegt. Das Lösungsmittel wird in einem Luftkühler rückgekühlt. Es wurde ein Kolonnendurchmesser von 0,31 m berechnet. Die optimale Anzahl von Gleichgewichtsstufen wurde mithilfe der Aspen Plus Simulation auf 5 festgelegt, was eine Kolonnenhöhe von 1,9 m ergibt. Nach AD 2000 wurde das Abscheidebecken als horizontaler Druckbehälter für einen Druck von 6 bar mit einer Durchflusszeit von 5 min ausgelegt.

Aufbauend auf den Simulationsergebnissen und der Anlagenauslegung beider Gasreinigungsverfahren wurden die Investitionskosten der Mitteltemperaturgasreinigung und der Kaltgasreinigung für eine Anlage von 1,3 MW<sub>therm</sub> im Aspen Process Economic Analyser bestimmt. Für jede Anlagenkomponente wurde der Preis für Material und der benötigten Arbeit für die Komponente und der damit verbundenen Infrastruktur, wie z.B. Verrohrung, Instrumentierung, elektrische Installation, Isolierung, etc., bestimmt. Die ermittelten Gesamtinvestitionskosten beider Verfahren wurden in Abstimmung mit den Projektpartnern als realistisch eingestuft.

**Tabelle 2: Vergleich der spezifischen Kosten der konkurrierenden Gasreinigungsverfahren**

	Mitteltemperatur- reinigung	Kaltgasreinigung
<b>Investitionskosten</b>	462.300	396.600 €
<b>Betriebskosten</b>	325.496	72.465 €/a
Katalysator (40€/kg)	238.080	€/a
H <sub>2</sub> S Adsorbent (17,5€/kg)	45.518	€/a
Lösungsmittel (1€/kg)		18.000 €/a
Strom	10.000	10.000 €/a
Entsorgung		17.100 €/a
Instandhaltung	27.738	23.796 €/a
andere Betriebsstoffe	4.161	3.569,4 €/a
Betriebsstunden	7500	7500 h/a
Nutzungsdauer	12	12 a
Zinssatz	6	6 %
jährliche Teuerung	2	2 %
<b>Kosten</b>	6,13	1,78 ct/kWh
<b>Kosten ohne Entsorgungskosten</b>		1,52 ct/kWh

Tabelle 2 zeigt die berechneten Kosten der Gasreinigungsprozesse. Die Investitionskosten fallen für beide Verfahren mit 462.300 € für die Mitteltemperaturreinigung und 396.600 € für die Kaltgasreinigung ähnlich aus. Der Unterschied bei den Betriebskosten ist hingegen erheblich. Es ist ersichtlich, dass die Mitteltemperaturreinigung mit 325.496 €/a im Vergleich zu 72.465 €/a für die Kaltgasreinigung mit erheblichen Mehrkosten verbunden ist. Ein großer Teil der Kosten der Mitteltemperaturreinigung ist auf die Deaktivierung des Katalysators zurückzuführen. Mit den in Tabelle 2 angegebenen Kosten für Katalysator, Adsorbent und Lösungsmittel ergeben sich für die Mitteltemperaturreinigung 6,13 ct/kWh und für die Kaltgasreinigung 1,78 ct/kWh als spezifische Kosten. In Abbildung 21 ist eine Sensitivitätsanalyse für die spezifischen Kosten in Abhängigkeit der Katalysatorkosten und den Katalysatorverbrauch dargestellt.



**Abbildung 21 :Abschätzung der MTGC-Kosten in Abhängigkeit des Preises und Verbrauchs des Katalysators**

Abbildung 21 zeigt die starke Abhängigkeit der spezifischen Kosten der katalytischen Gasreinigung von Katalysatorpreis und Verbrauch. Für Großmengenabnahmen ist nach Angaben des Katalysatorherstellers ein Preis von 40 bis 50 €/kg erreichbar. Besonderes Einsparpotential ist somit für die Mitteltemperaturgasreinigung durch eine Reduktion des Katalysatorverbrauchs gegeben. Hier hat sich allerdings im Rahmen des Projektes gezeigt, dass durch die verfolgten Optimierungsmaßnahmen: HDS-Eschwefelung, Feinreiniger, ZnO Regenerierung, Ni-Regenerierung keine wesentliche Reduktion des Katalysatorverbrauchs erreicht werden konnte.

## 5 Ausblick und Empfehlungen

Abschließend werden aus den gezeigten Ergebnissen Schlussfolgerungen und Empfehlungen abgeleitet und im folgenden Kapitel vorgestellt.

### 5.1 Katalytische Gasreinigung

Die Untersuchungen zur in-situ Entschwefelung haben gezeigt, dass dieses bei der Kohlevergasung etablierte Verfahren auch im Bereich der Biomassevergasung anwendbar ist. Durch die verschiedenen Vergasungsbedingungen im Bereich der Biomassevergasung (niedrigere Temperatur, höherer Wassergehalt) sind jedoch andere Rahmenbedingungen gegeben. Der Einsatz von kalkbasierten Additiven ist bei einem Wassergehalt von ca. 40 % auf Werte um 500 ppmv H<sub>2</sub>S beschränkt und damit tatsächlich nur für sehr schwefelreiche Brennstoffe sinnvoll einsetzbar. Diese Grenze ist bei einem entsprechenden Wassergehalt thermodynamischer Natur und damit nicht umgänglich. Bei dem Einsatz eines BaO-basierten Additivs „CaBa“ hat sich gezeigt das deutlich niedrigere Werte von 35 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S

erreicht werden konnten, bei einem Anfangsschwefelgehalt von 85 ppm<sub>v</sub>. Bei diesem Additiv hat sich eine Limitierung der Schwefelbindung durch die Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt, was unter anderem durch eine verbesserte Entschwefelung bei Anhebung der Vergasungstemperatur gezeigt werden konnte. Diese Limitierung könnte durch weitere Anhebung der Temperatur oder Verbesserung der Partikelstruktur umgangen werden. Im verwendeten Reaktor war dies aufgrund der erreichten Maximaltemperatur der Reaktorbeheizung nicht möglich. Hinsichtlich der Thermodynamik sind bei der Verwendung dieses Additivs zur in-situ Entschwefelung noch Spielräume vorhanden, so dass sich eine weitergehende Untersuchung dieses vielversprechenden Materials lohnt. Entscheidend für den tatsächlichen wirtschaftlichen Nutzen ist neben gesetzlichen Bestimmungen (BaO ist als giftig eingestuft) vor allem auch der erzielbare Marktpreis eines solchen Additivs. In Abbildung 22 ist eine Sensitivitätsanalyse für verschiedene Marktpreise von CaBa dargestellt.

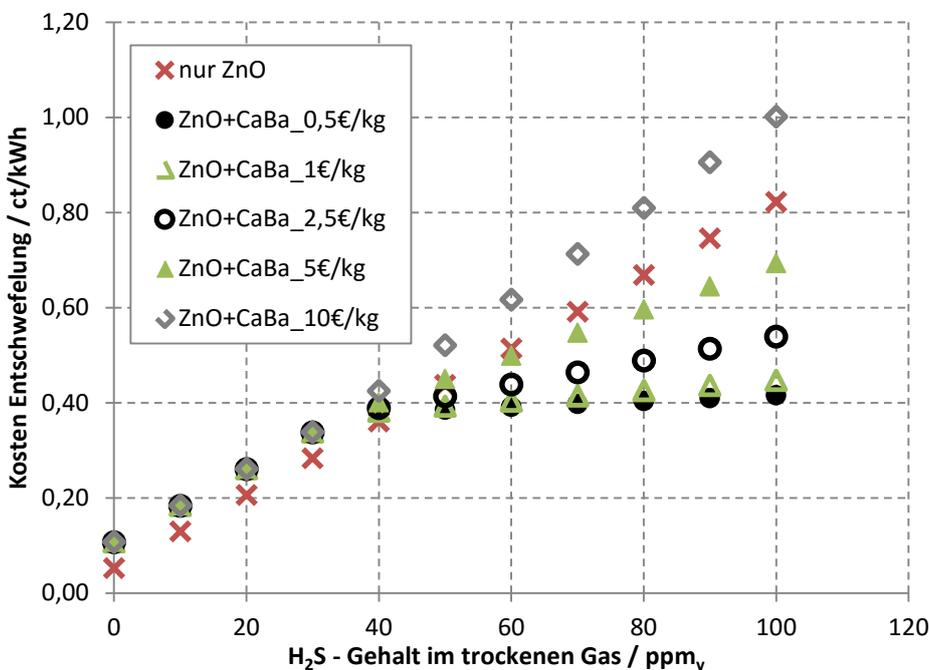


Abbildung 22: Sensitivitätsanalyse des Marktpreises von CaBa

Anhand der in Abbildung 22 gezeigten Kostenabschätzung ist ersichtlich, dass der Benchmark für die Wirtschaftlichkeit einer Entschwefelung mit CaBa, im Vergleich zur reinen ZnO Entschwefelung, zwischen 5 und 10 €/ pro kg CaBa liegt. Können Marktpreise um 1€/kg erreicht werden ist ein Einfrieren der spezifischen Kosten im Bereich um 0,4 ct/kWh möglich. Durch ein Absenken des erreichten H<sub>2</sub>S Restgehaltes von 35 ppm<sub>v</sub> auf 35-x können die spezifischen Kosten weiter gesenkt werden, da der Verbrauch an ZnO verringert werden kann.

Die detaillierte Betrachtung des Beladungsverlaufs des ZnO-Adsorbens zeigte, dass die Adsorption von H<sub>2</sub>S am Zinkoxid hauptsächlich durch die Diffusion im Partikel limitiert ist, die Schwefelbeladung an der Außenoberfläche der ZnO-Pellets war deutlich höher als in den inneren Bereichen. Es konnte eine Beladung des ZnO mit Schwefel von 3 Gew.-% erreicht werden. Das Beladungsprofil des Zinkoxids war im Reaktor in die Länge gezogen, es war keine klare Adsorptionsfront erkennbar. Mit zunehmender

Versuchszeit wurde der Bereich der aktiv an der Adsorption beteiligt war immer länger. Trotzdem wurde ein Großteil des Schwefelwasserstoffs im Gas am Eintritt des Reaktors adsorbiert. Das heißt die bereits teilweise beladenen Bereiche der Schüttung tragen einen erheblichen Teil zur Entschwefelung bei. Für die Auslegung von Reaktoren heißt das, dass ein möglichst hohes Verhältnis von Länge zum Durchmesser des Reaktors gewählt werden sollte, um die Schüttung im Reaktor bestmöglich zu nutzen. Die Regenerierung des Zinkoxids war unter den getesteten Bedingungen nicht möglich, sondern wirkte sich negativ auf die Beladungskapazität des Adsorbens aus.

Der Test des Schwefelfeinreiniger-Adsorbentiums brachte keinen Erfolg, der Grund dafür war die zu geringe Betriebstemperatur des Materials, allerdings ist aus prozesstechnischen Gründen eine Erhöhung der Temperatur dieses Reaktors nicht sinnvoll. Die Aktivität des HDS-Katalysators war bei den untersuchten Raumgeschwindigkeiten sehr gering, es konnte eine positive Auswirkung auf den Katalysatorverbrauch des Nickelkatalysators festgestellt werden. Der Einfluss der organischen Schwefelverbindungen auf die Deaktivierung des nachgeschalteten Ni-Katalysators ist jedoch relativ gering, darum ist der Einsatz eines HDS-Katalysators im Anlagenkonzept auf Grund der hohen Investitionskosten nicht sinnvoll. Die Aktivität des Katalysators könnte mit längeren Verweilzeiten erhöht werden, jedoch ist die wirtschaftliche Darstellbarkeit dann nicht mehr gegeben.

## 5.2 Kalte Gaswäsche

RME hat sich als optimales Solvent für die kalte Gaswäsche bei Biomassevergasern behauptet. Es zeigt sehr hohe Beladbarkeit mit Teeren bei einem relativ moderaten Preis. Es erscheint jedoch sinnvoll, die dem Wäscher zugeführte Frisch-RME-Menge an den Betriebszustand des Kraftwerks anzupassen, da Studien zeigen, dass der Teergehalt im Produktgas mit dem Aufbau einer katalytisch aktiven Schicht [17][18] im Laufe der Betriebsstunden, die das Bettmaterial des Vergasers ohne Unterbrechung im Einsatz ist, sinkt [19]. Ein Modell, das Aussagen zum Teergehalt im Produktgas in Abhängigkeit von Fahrweise und akkumulierten Betriebsstunden des Bettmaterials zulässt, könnte zu weiteren Einsparungen führen, indem die Frisch-RME-Zuführung an die tatsächlich aus dem Gas zu entfernende Teermenge angepasst wird. Ebenso ist ein tieferes Verständnis der offenbar den Teergehalt verringernden Wirkung von Schichten, die sich an Bettmaterialpartikeln während des Betriebs bilden, erforderlich. Bei der Lagerung von RME empfiehlt es sich, Vorkehrungen zu treffen, um Alterung durch Oxidation zu verhindern.

Da Emulsion im Kraftwerk permanent abgezogen und thermisch verwertet wird, ist eine Additiv-Zugabe bei Kosten von über 100 €/kg Additiv wirtschaftlich fragwürdig, weil sich ein Tensid prinzipiell an Phasengrenzflächen anreichert. Es würde daher verhältnismäßig viel Additiv verbrannt werden.

Ein Koaleszer ist eine verhältnismäßig günstige Maßnahme, um zu verhindern, dass Emulsion in den Kondensatverdampfer und Dampferzeuger gefördert wird. Versuche an einem Koaleszer mit Kondensat oder Emulsion würden Aufschluss über die Beständigkeit der Werkstoffe bringen.

Eine automatische Zentrifuge wäre mit hohen Anschaffungskosten verbunden. Dem stünde der Vorteil gegenüber, dass auch Partikel abgetrennt werden können und keine Verbrauchsmaterialien wie zum Beispiel Filter erforderlich sind.

Der Einsatz von Packungen zum Abtrennen von Öltröpfchen aus einer Kondensat-Emulsion erscheint interessant, da hier mit sehr simplen Mitteln hervorragende Ergebnisse erzielt worden sind. Da die

Abtrennung zumindest teilweise auf Adsorption beruht, müsste die Packung von Zeit zu Zeit regeneriert werden. Ein solcher Adsorber müsste in Dauerversuchen seine Leistungsfähigkeit unter Beweis stellen.

### 5.3 Simulative Bewertung und Kostenabschätzung

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ist die Kaltgasreinigung im Vergleich zur katalytischen Mitteltemperaturgasreinigung im Moment die wirtschaftlich bessere Option für small-scale Anlagen. Besonders die hohen Betriebskosten durch den Verbrauch von Katalysator und Schwefeladsorbent stehen der wirtschaftlichen Wettbewerbsfähigkeit der katalytischen Technologie im Weg. Da sowohl der Ni-Katalysator als auch das beladene ZnO-Schwefeladsorbent nach Ergebnissen aus dem durchgeführten Projekt nicht regenerierbar sind, ist es dringend notwendig die Katalysatordeaktivierung im simultanen Teerdampfreformierungs- und Methanisierungsreaktor zu verringern. Besonders Verkokung durch im Produktgas enthaltene Kohlenwasserstoffverbindungen und Katalysatordeaktivierung durch Schwefelverbindungen tragen zur Deaktivierung des Ni-Katalysators bei. Um die Kosten des MTGC-Prozesses zu senken, ist es notwendig diese Vorgänge und damit den Katalysatorverbrauch zu verringern. Das könnte z.B. durch die Verringerung des Teergehaltes und der Konzentration von Olefinen und leichten aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTX) im Produktgas durch primäre Maßnahmen im Vergaser erreicht werden. Abbildung 21 zeigt, dass durch einen verringerten Katalysatorverbrauch und einen geringeren Katalysatorpreis die Kosten des MGTC-Verfahrens deutlich gesenkt werden können.

Trotz der erhöhten Kosten bietet das Mitteltemperaturgasreinigungsverfahren aber im Gegensatz zur kalten Gaswäsche die Möglichkeit kompletter Teerentfernung und erhöht die Energiedichte im Produktgas.

Die Kaltgasreinigung ist günstiger, entfernt aber bei den derzeit üblichen Betriebsbedingungen nur ca. 85 % der Teerverbindungen. Bei Nutzung des Produktgases zur Stromproduktion z.B. in einem Gasmotor führt das normalerweise nicht zu Problemen. Wird das Gas aber in einem chemischen Syntheseprozess verwendet, können auch geringe Teerkonzentrationen zu erheblichen Problemen, wie z.B. Katalysatordeaktivierung, führen. Um jedoch mehr als 98 % Teerabscheidung mit der Kaltgasreinigung zu erreichen, muss das Lösungsmittel auf 5 °C abgekühlt werden bzw. Zudem wäre es erforderlich, die Konzentration von Teer im zirkulierenden Lösungsmittel zu verringern. Die Verringerung der Konzentration ist, ohne die Möglichkeit der Regeneration, nur durch einen erhöhten Einsatz von frischem Lösungsmittel zu erreichen. Das führt zu einer Verteuerung der Kosten der Produktgasreinigung mit dem CGC-Verfahren um das drei bis sechsfache.

Als resultierende Empfehlung aus dem Vergleich der beiden konkurrierenden Verfahren zur Gasreinigung kann somit gesagt werden, dass die Kaltgasreinigung die wirtschaftlich bessere Alternative ist, wenn eine Teerabscheidung von 85 % ausreichend ist. Ist eine vollständige Teerabtrennung für die Endnutzung des Produktgases notwendig, ist die Mitteltemperaturgasreinigung die wirtschaftlich bessere Lösung. Um die wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit zu garantieren, ist es notwendig die Deaktivierung des Nickelkatalysators zu verringern und die Kosten der Entschwefelung zu senken.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Kienberger, T.; Zuber, C.; Novosel, K.; Baumhagl, C.; Karl, J. Desulfurization and in situ tar reduction within catalytic methanation of biogenous synthesis gas, 2013 in: Fuel. 107, S.102–112.
- [2] Husmann, M., Zuber, C., Kienberger, T., Hochenauer, C.: Evaluation and Application of in Situ Desulfurization as Coarse Desulfurization Step in a Catalytic Gas Cleaning Process Proceedings of the 23<sup>rd</sup> European Biomass Conference and Exhibition, 1-4 June 2015, Vienna, Austria, 2015. 23rdEUBCE2015- 2DV.1.35. Konferenz-Paper/Poster
- [3] Husmann, M.; Hochenauer, C.; Meng, X.; de Jong, W.; Kienberger, T.: Evaluation of Sorbents for High Temperature In Situ Desulfurization of Biomass derived Syngas, 2014 in: Energy and Fuels. 28 (4), S. 2523–2534
- [4] Husmann, M., Hochenauer, C., Kienberger, T., Zuber, C., de Jong, W.: Application of CaO Sorbent for the Implementation and Characterization of an in Situ Desulfurization Steam-Blown Bubbling Fluidized-Bed Test Rig for Biomass Gasification, 2015 in: Industrial & engineering chemistry research. 54, 21, S. 5759 -5768
- [5] Husmann, M., Zuber, C., Maitz, V., Kienberger, T., Hochenauer, C.: Comparison of dolomite and lime as sorbents for in-situ H<sub>2</sub>S removal with respect to gasification parameters in biomass gasification, 2016 in: Fuel. 181, S. 131-138
- [6] Husmann M., Zuber, C., Kienberger, T., Hochenauer, C.: Comparison of Different In-Situ Desulfurization Sorbents for Coarse Desulfurization in a Catalytic Gas Cleaning Process, Proceedings of the 24<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition, 6-9 June 2016, Amsterdam, The Netherlands. Konferenz-Paper/Vortrag
- [7] Zuber C.; Hochenauer, C.; Kienberger, T.: *Test of a hydrodesulfurization catalyst in a biomass tar removal process with catalytic steam reforming*, 2014 in: Applied Catalysis B: Environmental. Journal-Paper, 156–157:62–71
- [8] Zuber, C., Husmann, M., Hochenauer, C., Kienberger, T.: Optimization of the Desulfurization Step in a Catalytic Gas Cleaning Process, Proceedings of the 23<sup>rd</sup> European Biomass Conference and Exhibition, 1-4 June 2015, Vienna, Austria, 2015. 23rdEUBCE2015-2DO.8.3. Konferenz-Paper/Vortrag
- [9] Zuber C.; Husmann, M.; Schroettner, H.; Hochenauer, C.; Kienberger, T.: Investigation of sulfidation and regeneration of a ZnO-adsorbent used in a biomass tar removal process with catalytic steam reforming, 2014 in: Fuel. 153, S. 143–153
- [10] BARDOLF, R., THOMA, C., BOSCH, K., RAUCH, R. und HOFBAUER, H., 2015. Phase Separation Behaviour of FAME and Water. In: *Proceedings of the 23rd European Biomass Conference*, Vienna, Austria. ISSN 2282-5819

- [11]STRIGL, M., HOFMANN, A. und HUBER, M.B., 2012. Qualitative And Quantitative Influence Of Ammonia And Phenol On Fame In Water Emulsion Separation Out Of Wood Gas Scrubbers. In: *Proceedings of the 20th European Biomass Conference*, Milan, Italy, 1081-1085. ISSN 2282-5819
- [12]BARDOLF, R., RAUCH, R. und HOFBAUER, H., 2016. Centrifugation for Handling Emulsions in Biomass Steam Gasification Product Gas Scrubbers. In: *Conference Proceedings - 3rd International Conference on Renewable Energy Gas Technology*, Malmö, Sweden. 119-120. ISBN 978-91-981149-2-8
- [13]M. Fraubaum, H. Walter, C. Zuber; Kinetic modeling of a combined tar removal and methanation reactor for biogenous synthesis gas at medium temperature conditions,2016 in: *Fuel Processing Technology*. 141, S. 159 – 166
- [14]M. Fraubaum, H. Walter; Process design of a small-scale production of biogenous SNG using a medium temperature gas cleaning process; in: "Proc. of the ASME-ATI-UIT 2015 Conference on Thermal Energy Systems: Production, Storage, Utilization and the Environment", 17.-20.5.2015, Napoli
- [15]M. Fraubaum, H. Walter; Medium-temperature Catalytic Tar Reforming of Biogenous Synthesis Gas – Modeling and Sensitivity analysis; in: "Proc. 2nd International Conference on Renewable Energy Gas Technology" 7.-8.5. 2015, Barcelona
- [16]M. Fraubaum, H. Walter; Modeling and Sensitivity Analysis of a Medium-Temperature Gas Cleaning Process of Biogenous Synthesis Gas; in: "12th International Symposium on Process systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering Part A", V. Gernaey, K. Huusom, R. Gani (ed.); *Computer Aided Chemical Engineering/Elsevier*, 37, 2015
- [17]KUBA, M., HAVLIK, F., KIRNBAUER, F. und HOFBAUER, H., 2016. Influence of bed material coatings on the water-gas-shift reaction and steam reforming of toluene as tar model compound of biomass gasification, In: *Biomass and Bioenergy* (89), S. 40-49. ISSN 0961-9534
- [18]KUBA, M., KIRNBAUER, F., HOFBAUER, H., 2016. Influence of coated olivine on the conversion of intermediate products from decomposition of biomass tars during gasification, In: *Biomass Conversion and Biorefinery* [online]. 07.04.2016 [Zugriff am: 02.05.2016]. Verfügbar unter: DOI: 10.1007/s13399-016-0204-z
- [19]BINDER, M., 2015. *Long Term Performance of an Fe/Cr Based Water Gas Shift Catalyst Processing Tar-Rich Wood Gas* [Diplomarbeit]. Wien: TU Wien

## 7 Anhang

Ein Anhang ist im Rahmen des vorliegenden publizierbaren Endberichtes nicht vorgesehen.

## 8 Kontaktdaten

Prof. Dr. Christoph Hochenauer

Institut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz

Innfeldgasse 25/B, 8010 Graz, Tel/Fax: +43 (316) 873 – 7300/7305, [christoph.hochenauer@tugraz.at](mailto:christoph.hochenauer@tugraz.at),  
<http://www.iwt.tugraz.at>

AnsprechpartnerInnen bei weiteren Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen:

P1: Prof. Dr. Heimo Walter, Institut für Energietechnik und Thermodynamik, TU-Wien

P2: Dipl.-Ing Dr.techn. Reinhard Rauch, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften; TU-Wien

P3: Dipl.-Ing Christian Zuber, Highterm Research GmbH

P4: Dipl.-Ing Dr.techn. Klaus Bosch, Energie Burgenland Biomasse GmbH & Co KG