

# **Teerreduzierung im Vergasungsgas aus Biomasse durch katalytisch und nichtkatalytisch partielle Oxidation**

Dorith Böhning, Marco Klemm und Michael Beckmann

1.	Prozess der Gasaufbereitung .....
1.1.	Katalytisch partielle Oxidation .....
1.2.	Nichtkatalytisch partielle Oxidation .....
2.	Versuchsanlagen .....
2.1.	Katalytisch partielle Oxidation .....
2.2.	Nichtkatalytisch partielle Oxidation .....
3.	Versuchsergebnisse .....
4.	Zusammenfassung .....
5.	Ausblick .....
6.	Literaturverzeichnis .....

Für die energetische Nutzung von biogenen Brennstoffen sind gegenwärtig eine Reihe von dezentralen und zentralen Verfahrenskonzepten auf der Basis von Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung sowie anschließender Synthesechemie in Anwendung und Entwicklung.

Die Nachfrage nach funktionierenden und wirtschaftlich zu betreibenden dezentralen Biomassevergasungsanlagen ist groß. Gründe hierfür sind zum einen die Preisentwicklungen am Strom- und Wärmemarkt, die Vergütungsregelungen für die Einspeisung von Strom ins öffentliche Netz nach dem Erneuerbaren Energien Gesetz und zum anderen auch das Bestreben nach einer unabhängigen und Ressourcen schonenden Energieerzeugung.

Die Vergasung von Biomasse in kleinen dezentralen Anlagen bis etwa 500 kW thermische Leistung ist bereits seit vielen Jahrzehnten mit wechselnder Intensität Gegenstand der Forschung und Entwicklung. Der Entwicklungsstand reicht jedoch ungeachtet der Fortschritte noch nicht aus, um einen sicheren und wirtschaftlichen Betrieb garantieren zu können. Für z.B. eine gasmotorische Nutzung des erzeugten Brenngases werden an dessen Qualität sehr hohe Anforderungen gestellt. Diese werden derzeit nicht oder nur mit sehr hohem apparate- und betriebstechnischem Aufwand erreicht. Für die Aufbereitung des Gases muss daher ein Verfahren entwickelt und eingesetzt werden, das technisch einfach und kostengünstig zu realisieren und zu betreiben ist.

An die Qualität des Vergasungsgases – Motortauglichkeit – werden u.a. folgende Anforderungen gestellt:

- möglichst hoher Heizwert,
- niedrige Konzentrationen an Staub und anderen Spurenstoffen, z.B. an Alkali- und Halogenverbindungen,
- geringer Gehalt von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen (Teer).

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich insbesondere mit der Teerreduzierung im Vergasungsgas durch katalytisch und nichtkatalytisch partielle Oxidation. Dabei wird zunächst ein kurzer Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben, danach wird auf die experimentellen Untersuchungen an zwei Versuchsvergäsern und auf die zugehörigen Ergebnisse eingegangen.

## 1. Prozess der Gasaufbereitung

Die katalytisch und nichtkatalytisch partielle Oxidation sind den thermo-chemischen Verfahren zuzuordnen.

Partielle Oxidation bedeutet, dass Sauerstoff in Form des Luftsauerstoffs unterstöchiometrisch zugegeben wird, damit die CH- und CHO-Verbindungen zu CO und H<sub>2</sub> reagieren und nicht vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert werden. Weiterhin sollen die brennbaren Komponenten CO, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> nur teilweise reagieren, damit nicht so große oder keine Verluste im Heizwert und Energiegehalt des Brenngases eintreten.

Durch die partielle Oxidation der Teere in andere gasförmige brennbare Komponenten, auch in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe, wird der in den Teeren im Rohgas gebundene Energiegehalt umgewandelt und ist damit im Prozess weiter nutzbar. Im Gegensatz dazu besteht der Nachteil bei anderen schon in der Praxis umgesetzten Verfahren, wie einer Gaswäsche, in der Entfernung der heizwertreichen Komponenten – Teere – aus dem Gas, so dass der Energiegehalt für den eigentlichen Prozess i.d.R. einen Verlust darstellt, da er mit dem Washwasser ausgeschieden wird.

### 1.1. Katalytisch partielle Oxidation

Die Reaktionen in der Gasphase werden durch einen festen Katalysator unterstützt, d.h. es liegt eine heterogene Katalyse vor. Durch den Einsatz des Katalysators wird die bei der reinen partiellen Oxidation benötigte Reaktionstemperatur von etwa 1.000 °C bei gleichen Umsätzen reduziert. Die gewünschten Reaktionen beginnen durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie schon bei niedrigeren Temperaturen – etwa 650 °C –, so dass eventuell eintretende unerwünschte Zersetzungen der Reaktionspartner ausgeschlossen werden können. Die Temperatur wird vom Niveau des Gaseintritts auf das des Reaktionssystems auf Grund der exothermen Reaktionen erhöht.

Ein Katalysator sollte eine hohe Aktivität und Selektivität hinsichtlich der zu erzielenden Reaktionen aufweisen. Eine zweite Anforderung ist eine hohe Stabilität, d.h. hohe Temperaturbeständigkeit, Beständigkeit gegenüber mechanischen Einflüssen, wie Abrieb, und chemische Beständigkeit. Die Auswahl des Katalysators richtet sich nach den angestrebten Reaktionen und Beschaffenheit des Gases, insbesondere im Hinblick auf Störkomponenten wie Staub und Katalysatorgifte.

Für die Teerreduzierung werden in der Regel Metalle oder Metallverbindungen eingesetzt. Diese sind auf einem sonst inaktiven Trägermaterial mit einer großen äußeren und inneren Oberfläche aufgebracht.

In den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden Nickel und Palladium als katalytisch aktive Komponenten unter verschiedenen Betriebsbedingungen – Temperatur und Verweilzeit – getestet.

## 1.2. Nichtkatalytisch partielle Oxidation

Für die partielle Oxidation der Teere sind Temperaturen im Bereich von 900 bis 1.000 °C notwendig. Bei einer Austrittstemperatur des Gases aus dem Vergaser von etwa 500 °C muss daher bis in den vorgenannten Temperaturbereich aufgeheizt werden. Dieser Prozess erfordert einen zusätzlichen Energieaufwand, der prozessintern in Form von Vergasungsgas oder prozesseextern als Fremdenergie – Erdgas oder Elektroenergie – zugeführt werden muss. Die Wärmeeinkopplung kann grundsätzlich direkt oder indirekt erfolgen; in jedem Fall sollte die Möglichkeit einer Wärmerückgewinnung in Betracht gezogen werden. Für die Wärmerückgewinnung kommen im vorliegenden Fall insbesondere regenerative Verfahren in Frage. Das Prinzip besteht dabei in der Wärmeübertragung in zwei wechselseitigen Perioden. In Periode eins wird die Wärme vom heißen Reingas an eine Speichermasse übertragen. In der folgenden Periode zwei überträgt die Speichermasse ihre aufgenommene Wärme an das *kalte* Rohgas.

Eine Möglichkeit, die Verluste bei der Wärmeübertragung auszugleichen, besteht in der prozessinternen Wärmeeinkopplung – direkt – durch Oxidation der brennbaren Gaskomponenten im Gasstrom selbst mit dem zugeführten Sauerstoff.

In den folgenden Ausführungen wird auf die Auslegungsgrundlagen für die o.g. regenerative Wärmeübertragung eingegangen.

## 2. Versuchsanlagen

An der Technischen Universität Dresden im Institut für Energietechnik, Professur Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung existieren zwei Versuchsanlagen zur Vergasung:

- Gleichstrom-Festbettvergaser,
- Kombi-Gegen-Gleichstrom-Vergaser.

Die Feuerungswärmeleistung des Gleichstrom-Festbettvergasers beträgt 75 kW, das entspricht einem Brennstoffeinsatz bei Holzhackschnitzeln von etwa 20 kg/h und einer Gaserzeugung von etwa 35 Nm<sup>3</sup>/h. Die Gesamtanlagentechnik ist in Bild 1 als Verfahrensfließbild dargestellt.

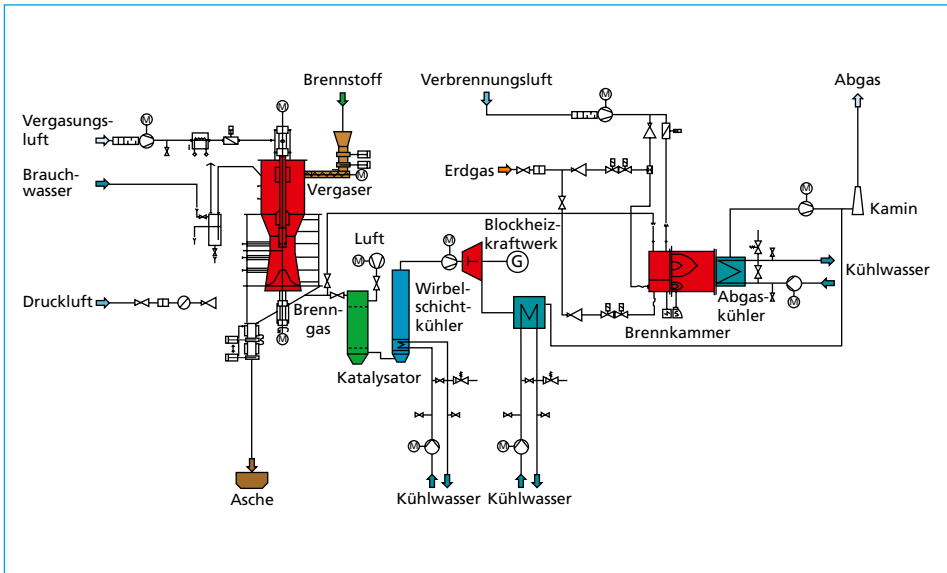


Bild 1: Fließbild des Gesamtverfahrens, bestehend aus Vergasung, Gasaufbereitung, Blockheizkraftwerk und Brennkammer

Quelle: Böhning, D.; Klemm, M.: Katalytische Gasaufbereitung von Brenngas aus der Biomassevergasung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2007, S. 521

Über den Vergaser wurde im Detail in [2] berichtet. Im Rahmen eines weiterführenden, von der Sächsischen Aufbaubank geförderten Projektes wurde die Anlagentechnik durch eine Gaskühlstufe und ein BHKW erweitert (Bild 2). Die Gaskühlung dient der *Gasnachbereitung* und erfolgt in einer stationären Wirbelschicht. Die Kühlung des Brenngases ist für den Einsatz im Verbrennungsmotor erforderlich, da es sich bei der ersten Aufbereitungsstufe um eine *Heißgasreinigung* handelt. Die Eintrittstemperatur des Gases in den Motor sollte bei etwa 40 °C liegen. Neben der Kühlung wird eine Nachreinigung des Brenngases angestrebt. In der Wirbelschicht wird ein Bettmaterial eingesetzt, das zum einen die Funktion des Wärmeträgers übernimmt und darüber hinaus auch eine reinigende Wirkung hinsichtlich spezieller Gasbestandteile ausüben kann – Filter oder Reaktant. Als Bettmaterial wurde zunächst zerkleinerte Holzkohle eingesetzt, die als Reststoff in der Vergasung anfällt.

Das Blockheizkraftwerk mit Gas-Otto-Motor wurde von der Firma T & S Ruhland GmbH geliefert. Die elektrische Dauerleistung beträgt 30 kW.

Bei dem Kombivergaser handelt es sich um einen Gegen- und Gleichstromvergaser Kombivergaser mit einer Feuerungswärmeleistung von etwa 100 kW. Der Vergaser befindet sich derzeit im Aufbau.



Bild 2: Wirbelschichtkühler und Blockheizkraftwerk der Versuchsanlage zur Gleichstrom-Festbettvergasung im Institut für Energietechnik der TU Dresden

## 2.1. Katalytisch partielle Oxidation

Die katalytisch partielle Oxidation des teerhaltigen Brenngases aus dem Gleichstrom-Festbettvergaser wurde in zwei Stufen praktisch erprobt:

- Gasstrom im Bypass (kleintechnische Untersuchungen),
- Gesamtgasstrom (Demonstrationsanlage).

Zunächst wurde ein Reaktor für einen Brenngasstrom von etwa  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$  im Bypass betrieben. Die Auslegung und Konstruktion des Reaktors und der Peripherie erfolgte auf Basis von theoretischen Vorausberechnungen hinsichtlich Stoff- und Energiebilanzen, Gleichgewichts- und reaktionskinetischen Betrachtungen. Mit dieser Anlage wurden verschiedene Versuchsreihen unter Variation der Betriebsparameter Temperatur, Sauerstoffzugabe und Verweilzeit durchgeführt.

In der zweiten Entwicklungsstufe wurde ein Reaktor zur Behandlung des Gesamtgasstromes aus dem Vergaser getestet.

Bild 3 zeigt die Reaktoren zur Durchführung der kleintechnischen Untersuchungen (linke Seite), den Reaktor der Demonstrationsanlage (rechte Seite) und die Katalysatorschüttung (mitte).

Über die Entwicklung der kleintechnischen Anlage wurde ausführlich in [3] berichtet. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus diesen Untersuchungen dient die Anlage der zweiten Entwicklungsphase, der Ermittlung und Optimierung der Leistungsfähigkeit der Gasaufbereitung und der Qualität des Reingases im Hinblick auf die Motortauglichkeit. Für den Anfahrprozess und die Steuerung

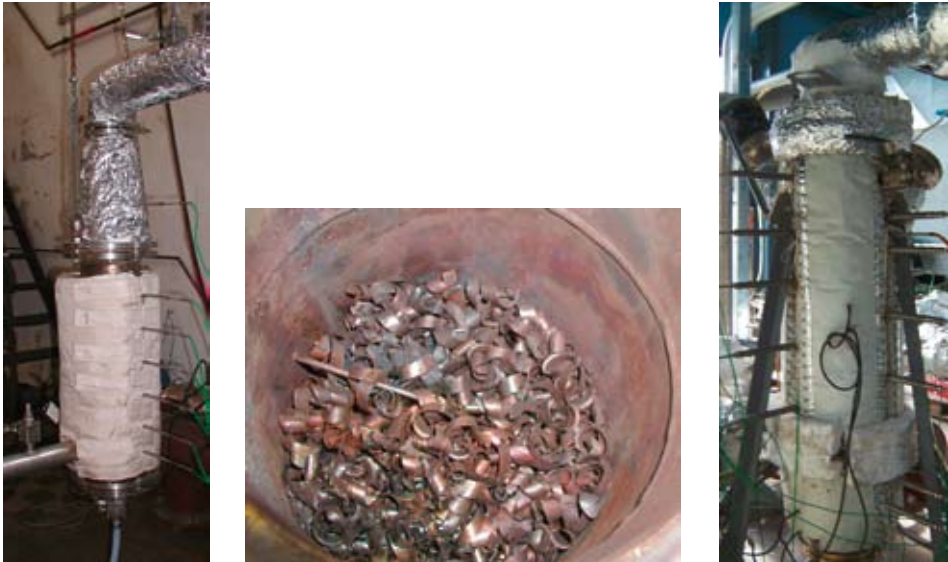


Bild 3: Reactoren zur katalytisch partiellen Oxidation – Reaktor zur Durchführung der kleintechnischen Untersuchungen (links), Reaktor der Demonstrationsanlage (rechts) und Katalysatorschüttung (Mitte)

der Temperaturverhältnisse ist der Reaktor mit einer elektrischen Begleitheizung ausgerüstet. Zur Spaltung der höhersiedenden Kohlenwasserstoffe im Rohgas wird Umgebungsluft zugeführt. Bisher wurden bei den Versuchen als katalytisch aktive Komponenten Nickel und Palladium eingesetzt. Die Eingangsparameter – Temperatur Begleitheizung, Zugabe an Luft, Durchsatz Brenngas – wurden für beide Katalysatoren möglichst identisch variiert. Der Parameter *Durchsatz Brenngas* ist abhängig vom Gesamtanlagenbetrieb und damit wenig beeinflussbar. In Tabelle 1 sind die Betriebsparameter für die durchgeführten Versuche zusammengefasst.

Tabelle 1: Betriebsparameter für die an der Demonstrationsanlage zur katalytisch partiellen Oxidation durchgeführten Versuche

Parameter	Einheit					
<b>Katalysatormaterial</b>		<b>Nickel</b>				
Versuchspunkt		3.1	3.2	3.3	3.4	
Temperatur Begleitheizung	°C	400	500	500	500	
Volumenstrom Brenngas	m <sup>3</sup> /h	22,59	17,06	18,89	17,29	
Luftzugabe	m <sup>3</sup> /h	1,82	2,21	2,30	2,71	
Sauerstoffzugabe	Vol.-%	1,7	2,72	2,56	3,29	
<b>Katalysatormaterial</b>		<b>Palladium</b>				
Versuchspunkt		4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
Temperatur Begleitheizung	°C	650	500	500	500	500
Volumenstrom Brenngas	m <sup>3</sup> /h	20,13	22,70	14,44	8,68	5,11
Luftzugabe	m <sup>3</sup> /h	2,99	3,01	2,30	2,06	1,16
Sauerstoffzugabe	Vol.-%	3,12	2,79	3,35	4,99	4,78

Zu den verschiedenen Versuchspunkten wurden Gasproben gezogen und analysiert, um Aussagen über die Veränderungen der Gasqualität in Abhängigkeit der Betriebsparameter treffen zu können.

Die Durchführung von Analysen beschränkt sich in diesem Teilabschnitt der Entwicklung auf die Bestimmung der Konzentration der gasförmigen Inhaltsstoffe  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$  und an Teer und Staub jeweils im Roh- und Reingas. Eine ausführliche Beschreibung der Messmethoden ist in [1] und [3] zu finden.

Bis zum Erreichen der optimalen Brenngasqualität für eine Beaufschlagung des BHKW's mit diesem, wird das Gas in einer Brennkammer verbrannt.

## 2.2. Nichtkatalytisch partielle Oxidation

Das Verfahren der nichtkatalytisch partiellen Oxidation zur Teerentfernung aus durch Biomasse erzeugten Vergasungsgasen befindet sich in der Planung.

Für die Erprobung der nichtkatalytisch partiellen Oxidation ist ein Festbettreaktor vorgesehen, der die Aufgaben der Entteerung durch partielle Oxidation und die unter Abschnitt 1.2. beschriebene regenerative Wärmeübertragung vom heißen Reingas an das kalte Rohgas realisiert. Aufbau und Funktionsweise des Regenerators sind in Bild 4 dargestellt.

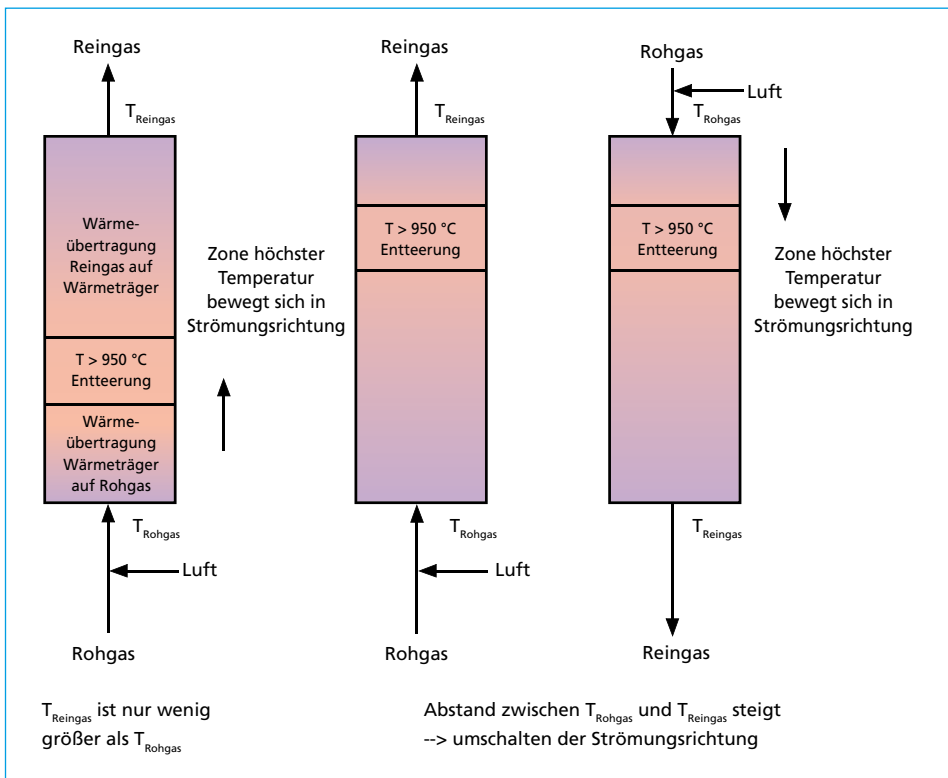


Bild 4: Prinzip der partiellen Oxidation mit integrierter regenerativer Wärmeübertragung

Im stationären Betrieb wird das Rohgas-Luftgemisch im Regenerator nach Eintritt zunächst erwärmt, das Bettmaterial kühlt sich dabei ab. Bei Erreichen einer Temperatur von 900 bis 1.000 °C beginnt die exotherme Reaktion der Entteerung. Die bei diesen Reaktionen freigesetzte Wärme wird vom Gas an das am anderen Ende des Reaktors liegende kalte Material der Schütttschicht abgegeben. Durch den stetigen Wärmeentzug aus den unteren Schichten des Festbetts und die kontinuierliche Aufheizung des oberen Teils wird nach einer gewissen Betriebsdauer eine Umkehrung der Strömungsrichtung notwendig. Durch dieses Verfahren ist ein Betrieb ohne externe Energiezufuhr über den gesamten stationären Betriebszeitraum möglich.

Die Veränderung der Gasqualität von der Roh- zur Reingasseite wird identisch zu den Messungen bei der katalytisch partiellen Oxidation bestimmt und ausgewertet.

### 3. Versuchsergebnisse

#### *Katalytisch partielle Oxidation*

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der ersten Ausbaustufe zur katalytisch partiellen Oxidation sind in [2] und [3] im Detail dargestellt. Zusammenfassend wird hier noch einmal herausgestellt, dass es mit der katalytisch partiellen Oxidation gelingt, den Teergehalt im Gas in Summe bei optimalen Betriebsbedingungen soweit zu senken, dass das Gas im Verbrennungsmotor eingesetzt werden kann. Der Abbau von Teer wird in jedem Fall durch eine Erhöhung der zugeführten Luftmenge verstärkt. Weiterhin zeigt es sich erwartungsgemäß, dass die Temperaturbedingungen im Reaktor einen großen Einfluss auf die Umsatzrate der Teere haben. Für die Bewertung der Gasqualität hinsichtlich *Teergehalt* als Maßstab für die Eignung als Brenngas für einen Verbrennungsmotor ist es wesentlich, die Teere nach Menge und Art zu analysieren. Um zu diesem Sachverhalt genaue Aussagen treffen zu können, wurden gaschromatographische Untersuchungen durchgeführt. Die Verbindungen, die im Rohgas identifiziert wurden, wiesen im Reingas wesentlich kleinere Konzentrationen auf oder lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Weiterhin ist festzustellen, dass die Qualität hinsichtlich der heizwertbestimmenden Komponenten auf einem Niveau und damit der durch die Motorenhersteller vorgegebene Mindestwert gehalten werden konnte.

Bei der Auswertung der Versuche der zweiten Ausbaustufe – Gesamtgasstrom, Demonstrationsanlage – sei hier der Schwerpunkt auf die Parameter Temperatur, Teerbeladung und die Konzentration der gasförmigen nichtkondensierbaren Gaskomponenten gelegt.

Die Veränderungen des Temperaturprofils im Reaktor in Abhängigkeit von der eingebrachten Sauerstoffmenge in Vol.-% bezüglich Rohgasdurchsatz und der eingestellten Solltemperatur der Begleitheizung unter Verwendung von Nickel als katalytisch aktive Komponente sind in Bild 5 aufgetragen.

Mit zunehmender Sauerstoffzufuhr steigen die Temperaturen im Reaktor an. Detaillierte Ausführungen zur Ausbildung der aufgezeigten Temperaturprofile



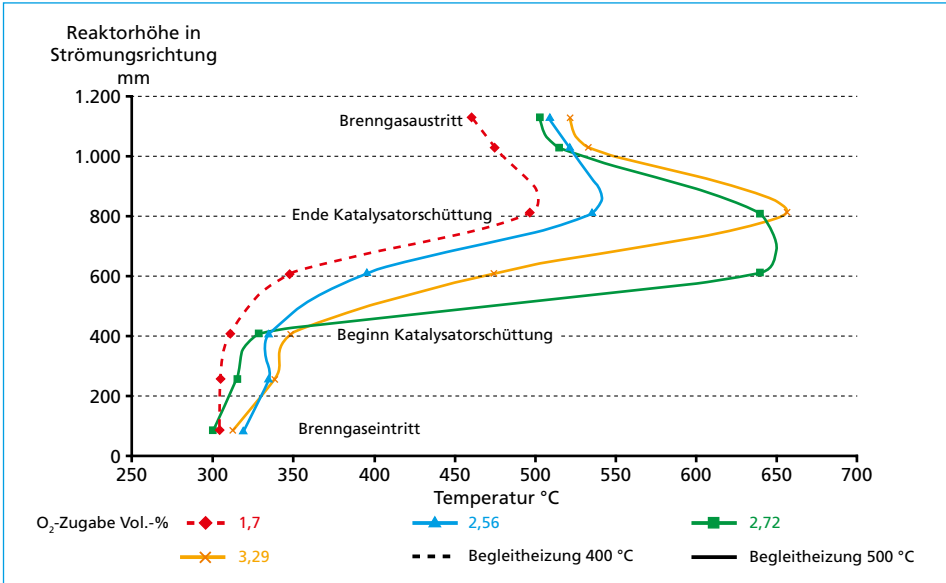


Bild 5: Temperaturprofil im Reaktor als Funktion der Luftsauerstoffzugabe – Katalysator Nickel

sind in [3] gegeben. Ursache für den nicht erwartungsgemäßen Verlauf über der Reaktorhöhe sind u.a. Schwankungen im Brenngasvolumenstrom.

Die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich Teerkonzentration im Roh- und Reingas sind in Bild 6 dargestellt. Zur Quantifizierung des Teergehaltes wurden jeweils auf der Roh- und Reingasseite drei Doppelbestimmungen durchgeführt.

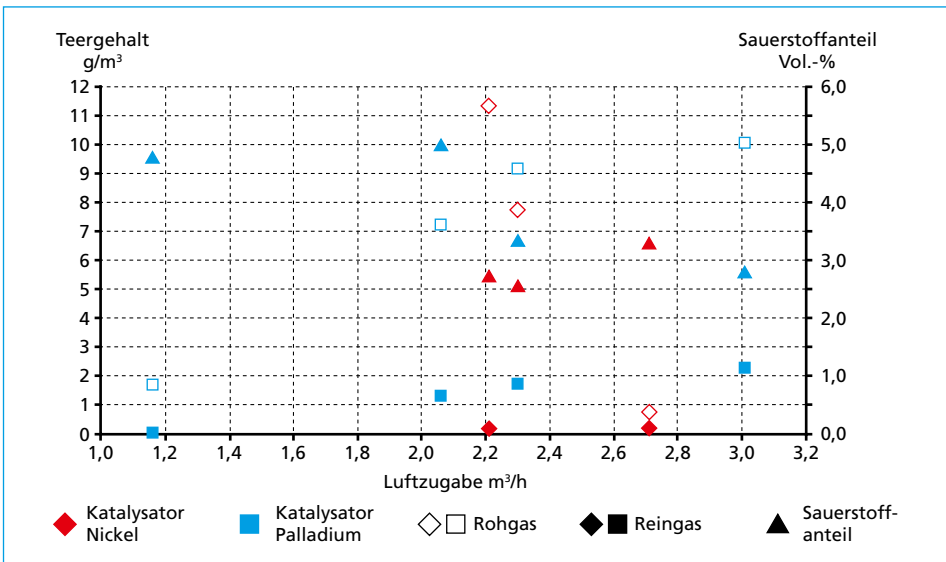


Bild 6: Teergehalt im Roh- und Reingas in Abhängigkeit von der zugegebenen Sauerstoffmenge bei einer Solltemperatur der Begleitheizung von 500 °C

Es werden Teerabbauraten zwischen 75 und 100 % erzielt. Die Konzentrationen im Reingas liegen zwischen 0 und  $1,7 \text{ g}_{\text{Teer}}/\text{m}^3_{\text{Brenngas}}$ . Die ersten Ergebnisse lassen noch keinen eindeutigen Schluss zu, welcher Katalysator die besseren Eigenschaften hinsichtlich Teerreduzierung aufweist.

Bei der katalytisch partiellen Oxidation wird sich in jedem Fall eine Veränderung der Konzentration der nichtkondensierbaren Gasbestandteile einstellen [3].

In den Bildern 7 und 8 sind die Gaskomponenten mit ihrem Volumenanteil im Brenngas auf der Roh- und Reingasseite in Abhängigkeit vom zugeführten Sauerstoffgehalt dargestellt.

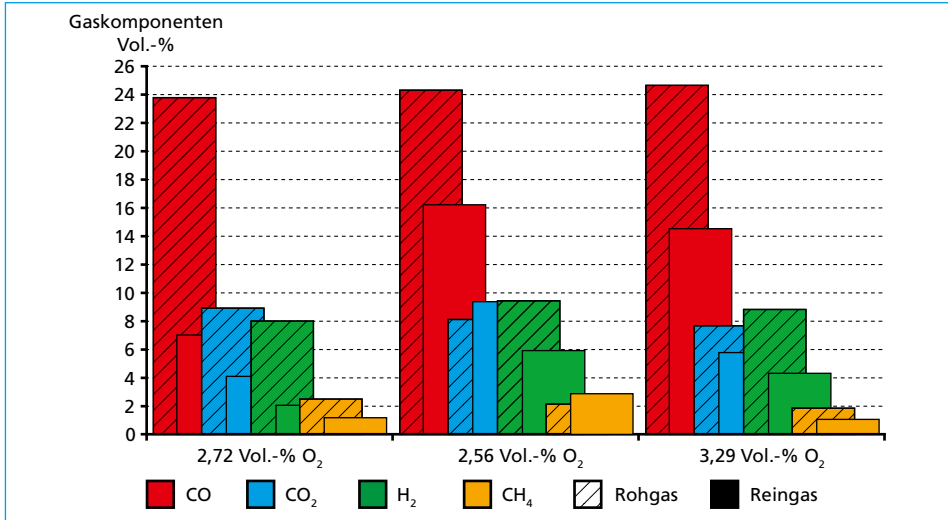


Bild 7: Gaszusammensetzung des Roh- und Reingases unter Variation der Sauerstoffzugabe bei Verwendung von Nickel als katalytisch aktive Komponente

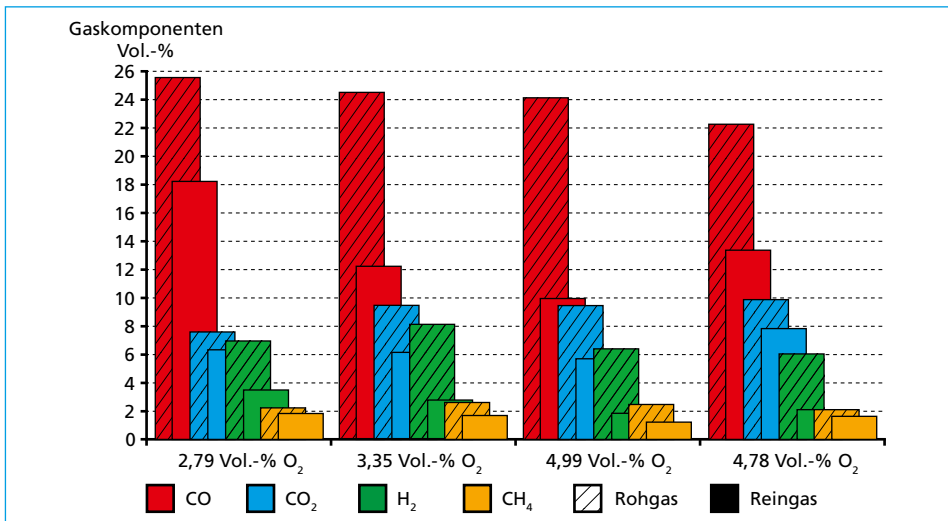


Bild 8: Gaszusammensetzung des Roh- und Reingases unter Variation der Sauerstoffzugabe bei Verwendung von Palladium als katalytisch aktive Komponente

Wie zu erwarten, nehmen die Anteile der brennbaren Komponenten CO und H<sub>2</sub> bei der Gasaufbereitung im Reaktor mit der katalytisch partiellen Oxidation bei jedem Versuchspunkt ab. Bei der Betrachtung des Methans wird deutlich, dass die Beladung von der Roh- zur Reingasseite bis auf eine Ausnahme (Nickel; 2,56 Vol.-% O<sub>2</sub>) kleiner wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Konzentration von CO<sub>2</sub> nicht wie zu erwarten auf Grund der Oxidation von CO ansteigt, sondern dass diese bis auf eine Ausnahme abnimmt.

Die Ausnahmen bei der Entwicklung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> sind beide am selben Versuchspunkt festzustellen. Hierfür verantwortlich ist zum Beispiel die Reaktion  $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . In diesem Versuchspunkt werden maximale Temperaturen von 535 °C erreicht. D.h., das Gleichgewicht liegt in diesem Fall auf der Produktseite. Bei allen anderen Versuchspunkten stellten sich Prozess-temperaturen von 600 bis maximal 650 °C ein. Es ist festzustellen, dass für die Entwicklung der Beladung des Gases mit den einzelnen Komponenten keine eindeutige Zuordnung zu den dafür verantwortlichen Reaktionen möglich ist. Es handelt sich insgesamt um ein System, in dem mehrere Reaktionen zueinander überlagert stattfinden.

Aus den geschilderten Veränderungen der Gaszusammensetzungen im Roh- und Reingas resultieren entsprechende Änderungen des Gasheizwertes. Wie schon an anderer Stelle erwähnt, wird z.B. für den Einsatz in einem Verbrennungsmotor bei effizientem Betrieb ein Mindestheizwert von 3,3 MJ/Nm<sup>3</sup> vorausgesetzt. In Bild 9 sind die Heizwerte des Roh- und Reingases, welche bei den einzelnen Versuchspunkten aufgenommen wurden, und die prozentuale Veränderung dargestellt.

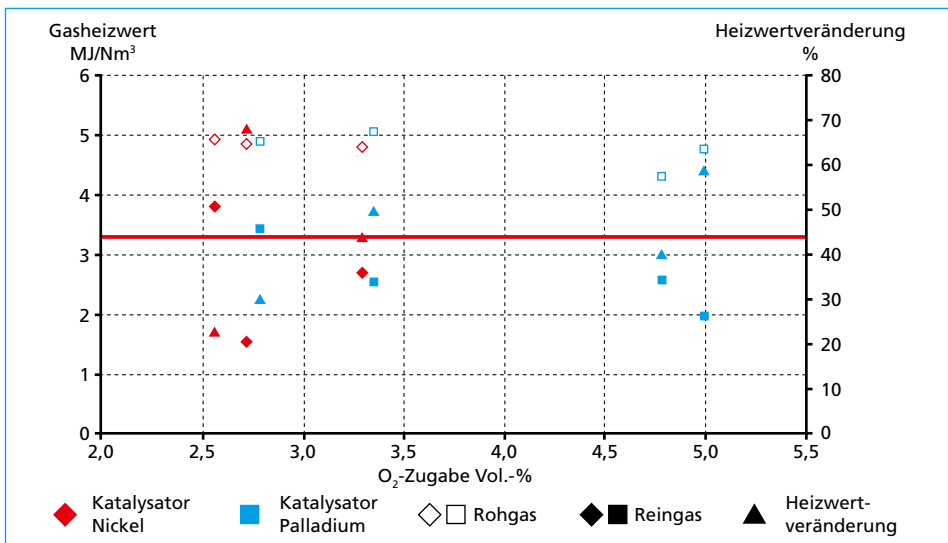


Bild 9: Heizwerte des Roh- und Reingases sowie prozentuale Heizwertveränderung als Funktion der Sauerstoffzugabe

Um eine Bewertung der Veränderungen der Gaskonzentrationen und des Heizwertes im Zusammenhang mit den eingesetzten Katalysatoren vornehmen zu können, sind weitere Parametervariationen erforderlich.

Zunächst wird deutlich, dass der Mindestheizwert im Reingas nur noch in zwei Versuchspunkten erreicht wird. Diese Ergebnisse sind unter der Maßgabe des Gaseinsatzes in einem Verbrennungsmotor noch nicht zufriedenstellend.

Bei dem Vergleich mit den Ergebnissen der kleintechnischen Untersuchungen wird insgesamt deutlich, dass derzeit bei den Versuchen in der Demonstrationsanlage noch weiterer Optimierungsbedarf hinsichtlich des gewünschten Teerabbaus und der Veränderung der Heizwert bestimmenden Gaskonzentrationen besteht.

### *Kombination katalytisch partielle Oxidation und Gaskühlung*

Durch die Kombination der katalytisch partiellen Oxidation und der Gaskühlung wird eine weitere Verbesserung der Gasqualität angestrebt. Erste Versuchsergebnisse zum Teerabbau sind in Bild 10 dargestellt. Die Angabe  $O_2$ -Zugabe bezieht sich auf die Funktionseinheit der partiellen Oxidation.

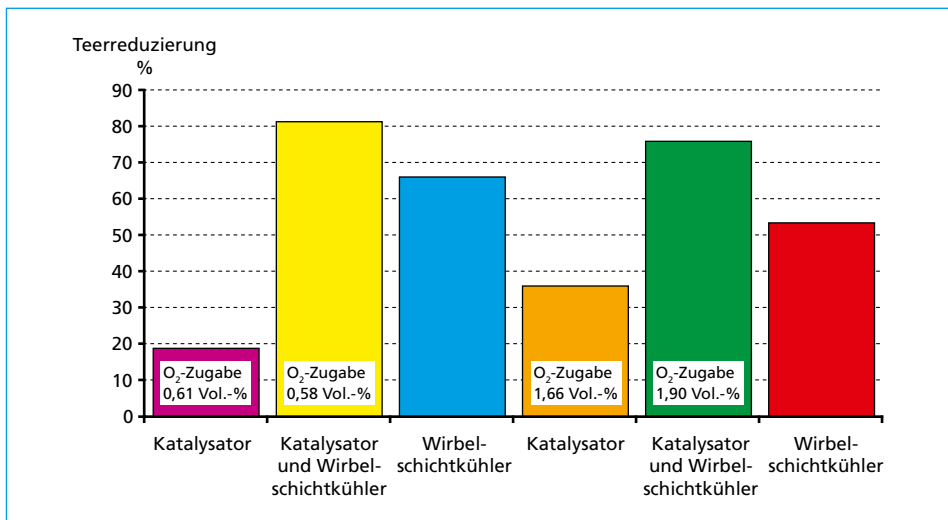


Bild 10: Teerreduzierung durch katalytisch partielle Oxidation und Gaskühlung sowie Kombination beider Verfahren bei unterschiedlicher Sauerstoffzugabe

Der Teergehalt wird in jedem Versuchspunkt von der Roh- zur Reingasseite reduziert. Die höchste Differenz zwischen der Eintritts- und Austrittsbeladung des Gases an Teer tritt immer beim Betrieb der katalytisch partiellen Oxidation und des Wirbelschichtkühlers in Reihe auf. Die Teerabbaurate über die Wirbelschicht liegt jeweils höher als über die Einheit der katalytisch partiellen Oxidation, was durch den Kondensatausfall (Wasser mit Kohlenwasserstoffen) und dessen Anlagerung an der Holzkohle in der Wirbelschicht hervorgerufen wird. Der Effekt der Kondensataufnahme im Wirbelbett ist grundsätzlich das Ziel bei der Anwendung dieser Technologie. Um die Auswirkungen der Reaktionen in der Wirbelschicht besser darstellen zu können, wurde in der Stufe der partiellen Oxidation bewusst durch geringe  $O_2$ -Zugabe ein geringer Teerabbau eingestellt.

Die verminderte Sauerstoffzugabe führt jedoch zu einer geringeren Umsetzung der brennbaren nichtkondensierbaren Gasbestandteile und damit insgesamt zu einer weniger starken Abnahme des Heizwertes (Bild 11).

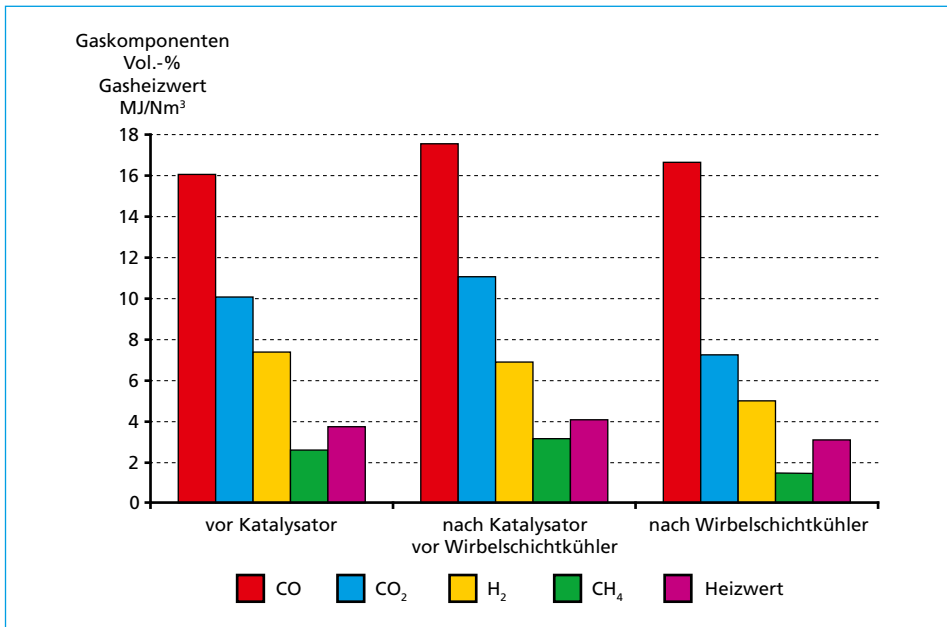


Bild 11: Zusammensetzung und Heizwert des Gases vor dem Katalysator, nach dem Katalysator vor dem Wirbelschichtkühler sowie nach dem Wirbelschichtkühler

In der Betriebsweise und dem konstruktiven Aufbau beider Aufbereitungseinheiten, der katalytisch partiellen Oxidation und des Wirbelschichtkühlers, liegt noch erhebliches Optimierungspotential, welches bereits im Entwurfsstadium gelöst ist und demnächst in die Praxis umgesetzt wird.

## 4. Zusammenfassung

### *Katalytisch partielle Oxidation*

An einem 75 kW<sub>th</sub> Festbettvergaser wurden Untersuchungen zur katalytisch partiellen Oxidation (1. Funktionseinheit) und nachfolgender Kühlung (2. Funktionseinheit) durchgeführt. Ein wesentlicher Parameter bei der katalytisch partiellen Oxidation ist neben der Katalysatorbauart und dem Katalysatormaterial die zugeführte Sauerstoffmenge und der Ort der Zuführung, sowie die Vermischung. Mit Erhöhung der O<sub>2</sub>-Zufuhr stellt sich eine zunehmende Teerreduzierung ein. Dabei werden jedoch auch brennbare, nichtkondensierbare Bestandteile umgesetzt, was zu einer Heizwertverminderung führt. Durch eine der partiellen Oxidation nachgeschaltete Gaskühlung in einer stationären Wirbelschicht lässt sich der Teergehalt im Brenngas durch Kondensation an dem Bettmaterial (Holzkohle) weiter reduzieren. Die mit Kondensat beladene Holzkohle kann entweder dem

Vergaser wieder zugeführt oder anderweitig energetisch genutzt werden. Die Kombination beider Gasbehandlungs-Funktionseinheiten ergibt einen weiteren Freiheitsgrad für die Optimierung. Dabei kann die zweite Einheit auch in Funktion eines *Polzeifilters* gesehen werden.

Als Vorteil der partiellen Oxidation wird häufig die Nutzung des chemischen Energiegehalts der Teerbestandteile angeführt. Durch den Einsatz eines Katalysators erfolgt die thermische Umsetzung der Teere bei etwa 650 bis 700 °C. Berechnungen zeigen, dass bei einer Beladung des Rohgases von etwa  $20 \frac{\text{g}_{\text{Teer}}}{\text{m}^3_{\text{Gas}}}$  eine Luftmenge von etwa 6 Vol.-% (1,26 Vol.-%  $\text{O}_2$ ), bezogen auf die Rohgasmenge, benötigt wird, um die Kohlenwasserstoffe Phenanthren, Benzendiol, Pyren und Phenol (Modellteer) partiell zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  umzusetzen. Durch diese exothermen Reaktionen nimmt die Systemtemperatur im Mittel bei einer Eintrittstemperatur des Rohgases von 350 °C auf 380 °C zu. Für die weitere Aufheizung des Rohgases auf etwa 690 °C müssen brennbare Gaskomponenten ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  usw.) umgesetzt werden. Der Energieaufwand dafür entspricht etwa 10 % des Heizwertes des Rohgases. Der Energiebedarf zur Aufheizung des Rohgases wird daher nur zu 10 % aus der Umsetzung des Teeres gedeckt, 90 % muss durch den Umsatz anderer brennbarer Komponenten aufgebracht werden. Es sei an dieser Stelle allerdings bemerkt, dass nach der Erprobung und Optimierung der Teerreduzierung mit Hilfe der v.g. beiden Funktionseinheiten auch an eine Wärmerückgewinnung gedacht werden muss.

#### *Nichtkatalytisch partielle Oxidation*

Für einen erfolgreichen Teerabbau in den Brenngasen durch nichtkatalytisch partielle Oxidation sind Reaktionstemperaturen von 900 bis 1.000 °C – erheblich höhere Reaktionstemperaturen als bei der katalytisch partiellen Oxidation – notwendig. Die Brenngase weisen am Vergaseraustritt Temperaturen von 400 bis 500 °C auf. Bei einer regenerativen Vorwärmung des Rohgases wird der bei der Umsetzung der Teere mit dem zugeführten Sauerstoff freiwerdende Energiebetrag zur Deckung der Wärmeverluste genutzt. Inwieweit darüber hinaus zusätzliche Energie erforderlich ist, hängt von dem Teergehalt im Rohgas ab.

Für eine energetische Bewertung des Gesamtprozesses werden in einem mathematischen Modell zum einen die Aspekte der Wärmeübertragung zwischen dem Gas und der jeweiligen Schüttung betrachtet. Zum anderen wird die Wärmeentwicklung durch die chemischen Reaktionen in der entsprechenden Zone berücksichtigt. Um den Prozess in Abhängigkeit verschiedener Betriebsbedingungen besser beschreiben und optimieren zu können, werden in den Berechnungen folgende Parameter variiert:

- Konzentration der Teere im Rohgas,
- Mindestreaktionstemperatur,
- Durchsatzleistung,
- Zykluszeiten,
- Schütthöhe.

Die wesentlichen Aussagen, welche im Ergebnis der Untersuchungen getroffen werden können sind u.a. Folgende. Ab einem Teergehalt von  $8 \text{ g/m}^3$  im Rohgas ist keine Zuführung von externer Energie notwendig. Die durch die partielle Oxidation der Teere freigesetzte Wärme und die durch die Wärmeübertragung innerhalb des Systems von der Speichermasse an das gasförmige Medium und umgekehrt einstellbare Starttemperatur für die Reaktionen sind ausreichend, um die für den Prozess notwendigen Temperaturen zu gewährleisten. Um eine Festlegung für das Betriebsregime hinsichtlich der Schaltzeiten für den Strömungsrichtungswechsel im Vorfeld definieren zu können, werden die maximal zu erreichenden Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone in Abhängigkeit von der Schaltzeit bezogen auf verschiedene Schüttschichthöhen berechnet. Im Ergebnis erhält man bei einer Erhöhung der Schüttung eine wesentliche Verzögerung der Umschaltzeiten.

Wenn die Prozessweise der regenerativen Wärmebereitstellung für die Einstellung der notwendigen Prozesstemperaturen für die partielle Oxidation der Teere unter den theoretisch vorausgerechneten Bedingungen gelingt, ist dieses Verfahren gegenüber der katalytisch partiellen Oxidation hinsichtlich der Energiebilanz bezogen auf den Heizwert des Brenngases wesentlich im Vorteil.

## 5. Ausblick

Die an der bestehenden Versuchsanlage zur Vergasung von biogenen Brennstoffen mit dem Ziel der Erzeugung von elektrischer Energie und Wärmeenergie durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass in der Anlagentechnik, in der Betriebsweise der einzelnen Gasaufbereitungs-Funktionseinheiten und in deren Kombination noch ein erhebliches Optimierungspotential steckt. Wesentlicher Schwerpunkt ist die Regelung des Verhältnisses zwischen Brenngasmenge und dem in den Prozess zugeführten Sauerstoffanteil zur partiellen Oxidation. Weiterhin ist die Betriebsweise des Wirbelschichtkühlers hinsichtlich der vorherrschenden Kühlwassertemperaturen und der sich abhängig davon ausbildenden Temperaturen im Wirbelbett anzupassen, um einen stabilen Langzeitbetrieb zu gewährleisten.

Für eine erfolgreiche Inbetriebnahme des BHKW's ist neben der Optimierung in der Gasaufbereitungstechnik eine Anpassung in der Peripherie der Anlagentechnik unabdingbar. Dieses Optimierungspotential beschränkt sich im Wesentlichen auf regelungstechnische Aspekte.

Um den Prozess der nichtkatalytisch partiellen Oxidation experimentell zu testen und somit die theoretischen Vorausberechnungen zu verifizieren, befindet sich derzeit eine Versuchsanlage in Planung.

Für eine klare Definition beider Prozesse in Bezug auf die energetischen Wirkungsgrade und einen damit zulässigen fundierten Vergleich beider Verfahren untereinander, ist eine umfassende Energiebilanzierung für einen erweiterten Bilanzkreis auf den Gesamtprozess notwendig. Diese Bilanzierung wird anhand von konkreten Anwendungsbeispielen erfolgen.

In der Bewertung der Wirtschaftlichkeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Energiebilanz einen wesentlichen Faktor darstellen. Hauptschwerpunkte sind in diesen Betrachtungen jedoch die Investitions- und Betriebskosten. Für die Anwendungsfälle müssen komplette Wirtschaftlichkeitsanalysen durchgeführt werden, um für Betreiber einer Biomassevergasungsanlage zur Erzeugung von Strom und Wärme mit einem BHKW eine Basis für die Entscheidungsfindung zu schaffen.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] Klemm, M.: Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 525, VDI Verlag 2005
- [2] Böhning, D.; Klemm, M.: Katalytische Gasaufbereitung von Brenngas aus der Biomassevergasung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2007, S. 519-540
- [3] Erich, E.; Berry, A.; Grüning, F.; Klemm, M.; Böhning, D.: Abschlussbericht *Entwicklung und Erprobung der katalytisch spaltenden Hydrierung und der katalytisch partiellen Oxidation zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung*. AiF-gefördertes Vorhaben, 2007
- [4] Böhning, D.: Schlussbericht 19/02-08 (1): Biogaserzeuger mit Thermostufe – Brenngasaufbereitung für Biomassevergaser kleiner und mittlerer Leistung. Projekt gefördert durch die Sächsische Aufbaubank – Abteilung Technologieförderung, 2008