

## **Brenngase aus Biomasse für die Strom- und Wärmeerzeugung**

### **Fuel gas from biomass for power and heat generation**

#### **Ergebnisse der Untersuchungen am Vergasungsversuchsstand der TU Dresden**

#### **Results of tests at the test gasification plant at Technical University Dresden**

Dipl.-Ing. **D. Böhning**, Prof. Dr.-Ing. **M. Beckmann**, Technische Universität Dresden, Institut für Energietechnik

#### **Kurzfassung**

Die Vergasung von Biomasse in kleinen dezentralen Anlagen bis ca. 500 kW thermische Leistung ist bereits seit vielen Jahrzehnten mit wechselnder Intensität Gegenstand der Forschung und Entwicklung. Der derzeitige Entwicklungsstand ist jedoch ungeachtet der Fortschritte noch nicht ausreichend, um einen sicheren und wirtschaftlichen Betrieb der Anlagen garantieren zu können. Für die gasmotorische Nutzung des Brenngases werden an dessen Qualität sehr hohe Anforderungen gestellt. Der Beitrag beschäftigt sich insbesondere mit der Teereduzierung im Vergasungsgas durch katalytisch partielle Oxidation. Es wird ein Überblick über die theoretischen Grundlagenuntersuchungen mit ihren Ergebnissen gegeben und es werden die experimentellen Untersuchungen an einem Versuchsvergaser und die zugehörigen Ergebnisse vorgestellt. An einem 75 kW<sub>th</sub> Festbettvergaser wurden Tests 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. Durch eine der partiellen Oxidation nachgeschalteten Gaskühlung in einer stationären Wirbelschicht lässt sich der Teergehalt im Brenngas durch Kondensation am Bettmaterial (Holzkohle) weiter reduzieren. Die Kombination beider Gasbehandlungs-Funktionseinheiten ergibt einen weiteren Freiheitsgrad für die Optimierung. Dabei kann die zweite Einheit auch in Funktion eines „Polzeifilters“ gesehen werden.

#### **Abstract**

The gasification of biomass into smaller decentralized plants with a thermal output up to 500 kW has been a subject of variable intensity in research and development. The current development state of the process is however still insufficient regardless of the process, such

that a reliable and economic operation of the plants can be guaranteed. For the use of the produced fuel in the gas-engine, high standards are necessary for its quality. The article focusses on the reduction of tar content in fuel gas via catalytic partial oxidation. It describes the theoretical analysis of fundamentals with results and presents experimental tests at the gasification plant and the obtained results. Tests have been realized at the 75 kW<sub>th</sub> fixed bed gasifier at the catalytic partial oxidation (1<sup>st</sup> Function unit) and at the cooling of gas (2<sup>nd</sup> Function unit). The construction and material of the catalyst are essential parameters as well as the apply amount of oxygen, the position of supplying and mixing. By the use of a gas cooling in a stationary fluidized bed is it possible to decrease the tar content in the fuel gas, via condensation on bed material (charcoal). The gas cooling is installed behind the catalyst. The outcome of the combination of both gas treatment-function-units is a further monovariant for optimization. The second unit can also be considered as a “safety filter”.

## 1 Gaserzeugung

Für die zu erreichende Zielstellung der motorischen Nutzung des Vergasungsgases muss insbesondere die Gasqualität deutlich verbessert werden. Das kann auf dem Wege der Prozessoptimierung des Vergasers und durch nachgeschaltete Gasreinigung/-aufbereitung erfolgen. An der TU Dresden werden Untersuchungen

- zur Prozessoptimierung überwiegend an einem Kombi-Vergaser (100 kW<sub>therm</sub> Gleich-Gegenstrom-Festbettreaktor) und
- zur Gasaufbereitung an einem Gleichstromvergaser (75 kW<sub>therm</sub> Festbettreaktor, Bild 1)

durchgeführt. Gegenstand des Beitrages sind die Untersuchungen zur Gasaufbereitung.

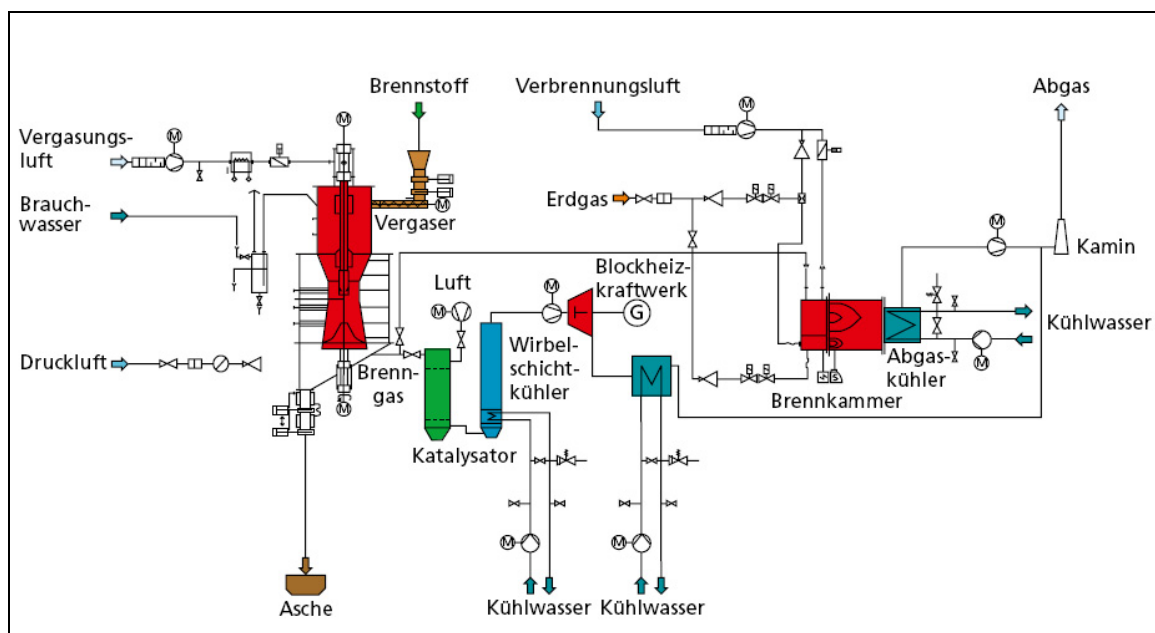


Bild 1: Fließbild Gesamtverfahren [1]

## **2 Gasaufbereitung**

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

- möglichst hoher Heizwert,
- niedrige Konzentrationen an Staub und anderen Spurenstoffen,
- geringer Gehalt von höher siedenden Kohlenwasserstoffen (Teer).

Um das Ziel der Bereitstellung eines einfachen und effizienten System bzw. Verfahren für die Aufbereitung der Gase zu erreichen, wird ein katalytisches Verfahren entwickelt und erprobt, die katalytisch partielle Oxidation. 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.

## **3 Theoretische Untersuchungen**

Die theoretischen Betrachtungen dienen der schnellen Abschätzung des Teerumsatzes und der Auslegung der Gasreinigungsstufe. Im Speziellen werden die Schwerpunkte Stoff- und Energiebilanzierung, thermodynamische Gleichgewichte und Reaktionskinetik für die hochmolekularen Verbindungen und der übrigen Gasbestandteile im Teer betrachtet.

Um Eingangsdaten für die theoretischen Untersuchungen zur Verfügung zu stellen, wurden am Versuchsvergaser in praktischen Testläufen Messungen zu den jeweils erzeugten Brenngasen durchgeführt. Im Ergebnis der Stoff- und Energiebilanzierung werden Aussagen über den Verbrauch und die Bildung der einzelnen Reaktanten, den Bedarf an Sauerstoff für die gewünschten Spaltreaktionen der Teere und die Entwicklung der Temperaturen getroffen. Mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen wird man in die Lage versetzt, die optimalen Betriebsbedingungen für die partielle Oxidation für den Abbau der Teere ohne zu hohe Verluste in der Qualität des Brenngases hinsichtlich Heizwert im Voraus zu bestimmen. Variiert werden als Eingangsparameter in die Berechnungen die Bedingungen, unter denen die Reaktionen ablaufen, d.h. es werden Temperaturen und Drücke definiert. Weiterhin werden die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe in bestimmten Bereichen festgelegt. Im Ergebnis stehen Aussagen über den Abbau der Teere, die Rußbildung während der Reaktionen, die Entwicklung der Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten und somit über den noch zur Verfügung stehenden Heizwert des Brenngases zur Verfügung. Mit den reaktionskinetischen Betrachtungen ist es möglich, die Einflüsse des Katalysators zu integrieren. So wird bei diesen Betrachtungen vergleichsweise z.B. der zeitliche Ablauf der Reaktion der Oxidation ohne und mit Anwesenheit von einem katalytisch wirkenden Stoff ermittelt. Da Reaktionen z.B. durch das zusätzliche Einbringen

von Wärme beschleunigt werden können, ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur näher zu betrachten. Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung und der o.g. Abhängigkeit wird eine Aussage zur notwendigen Aktivierungsenergie für den Ablauf der Reaktionen getroffen.

#### 4 Experimentelle Untersuchungen

Die praktische Erprobung der katalytisch partiellen Oxidation des teerhaltigen Brenngases aus dem Vergaser erfolgte in zwei Stufen:

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

Zunächst wurde ein Reaktor für einen Brenngasstrom von ca. 10 Nm<sup>3</sup>/h im Bypass betrieben. 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 2 zeigt die Reaktoren zur Durchführung der kleintechnischen Untersuchungen (linke Seite), den Reaktor der Demonstrationsanlage (rechte Seite) und die Katalysatorschüttung (mitte).



Bild 2: Reaktoren zur katalytisch partiellen Oxidation und Katalysatorschüttung

Über die Entwicklung der kleintechnischen Anlage wurde ausführlich in [1] berichtet. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus diesen Untersuchungen dient die Demonstrationsanlage der Ermittlung und Optimierung der Leistungsfähigkeit der Gasaufbereitung und der Qualität des Reingases im Hinblick auf die Motortauglichkeit.

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. Zu den verschiedenen Versuchspunkten wurden Gasproben gezogen, um so in Auswertung der Ergebnisse über die Veränderungen der Gasqualität in Abhängigkeit der Betriebsparameter eine Aussage treffen zu können. Eine ausführliche Beschreibung der Messmethoden sind in [1] und [2] zu finden.

## **5 Ergebnisse**

### **5.1 Katalytisch partielle Oxidation**

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der ersten Ausbaustufe zur katalytisch partiellen Oxidation sind in [3] und [4] im Detail dargestellt. Zusammenfassend wird hier noch einmal herausgestellt, dass es mittels der katalytisch partiellen Oxidation gelingt, den Teergehalt im Gas in Summe bei optimalen Betriebsbedingungen soweit zu senken, dass ein Einsatz des Gases im Verbrennungsmotor möglich ist. 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. Die Verbindungen, welche im Rohgas mittels gaschromatographische Untersuchungen identifiziert wurden, wiesen im Reingas wesentlich kleinere Konzentrationen auf bzw. lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Es werden Teerabbauraten zwischen 75 und 100% erzielt. Die ersten Ergebnisse lassen noch keinen eindeutigen Schluss zu, welcher Katalysator die besseren Eigenschaften hinsichtlich Teereduzierung aufweist. Bei der katalytisch partiellen Oxidation wird sich in jedem Fall eine Veränderung in der Konzentration der nicht kondensierbaren Gasbestandteile einstellen [3]. Wie zu erwarten, nehmen die Anteile der brennbaren Komponenten CO und H<sub>2</sub> bei der Gasaufbereitung im Reaktor mittels der katalytisch partiellen Oxidation bei jedem Versuchspunkt ab. Beim CH<sub>4</sub> wird deutlich, dass die Beladung von der Roh- zur Reingasseite bis auf eine Ausnahme 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 z.B. die Reaktion  $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \Leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . Aus den geschilderten Veränderungen der Gaszusammensetzungen im Roh- und Reingas resultieren entsprechende Änderungen des Gasheizwertes. Wie schon an andere Stelle erwähnt, wird z.B. für den Einsatz in einem

Verbrennungsmotor bei effizientem Betrieb ein Mindestheizwert vorausgesetzt. Im Ergebnis wird dieser Wert im Reingas nur noch in zwei Versuchspunkten erreicht. Diese Ergebnisse sind noch nicht zufrieden stellend. Um eine Bewertung der Veränderungen der Gaskonzentrationen und des Heizwertes im Zusammenhang mit den eingesetzten Katalysatoren vornehmen zu können, sind weitere Parametervariationen erforderlich.

## **5.2 Kombination katalytisch partielle Oxidation und Gaskühlung**

Durch die Kombination der katalytisch partiellen Oxidation und der Gaskühlung wird eine weitere Verbesserung der Gasqualität angestrebt. Bei der Auswertung der weiterführenden Versuche für die Erprobung der kombinierten Technik wird deutlich, dass der Teergehalt von der Roh- zur Reingasseite in jedem Versuchspunkt reduziert wird. Die Teerabbaurate über der Wirbelschicht liegt jeweils höher als über der Stufe der katalytisch partiellen Oxidation, was durch den Kondensatausfall und dessen Anlagerung an der Holzkohle in der Wirbelschichtstufe hervorgerufen wird [4]. Dieser Effekt 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<sub>2</sub>-Zugabe ein geringer Teerabbau eingestellt. Die verminderte Sauerstoffzugabe in der Stufe der partiellen Oxidation führt jedoch zu einer geringeren Umsetzung der brennbaren nichtkondensierbaren Gasbestandteile und damit insgesamt weniger starken Abnahme des Heizwertes.

Für eine erfolgreiche Inbetriebnahme des BHKW's ist neben der Optimierung in der Anlagentechnik, in der Betriebsweise der einzelnen Gasaufbereitungs-Funktionseinheiten und in deren Kombination eine Anpassung in der Peripherie der Anlagentechnik unabdingbar. Diese Maßnahmen werden derzeit in die Praxis umgesetzt.

## **6 Literaturverzeichnis**

- [1] Böhning, D.; Klemm, M.: Katalytische Gasaufbereitung von Brenngas aus der Biomassevergasung. Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz- Ersatzbrennstoffe und Biomasse. 24./25.09.2007 in Berlin
- [2] Klemm, M.: Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation. Fortschritt-Berichte VDI. Reihe 6. Nr. 525. 2005
- [3] 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] Schlussbericht „Biogaserzeuger mit Thermostufe – Brenngasaufbereitung für Biomassevergaser kleiner und mittlerer Leistung“. Projekt gefördert durch die Sächsische Aufbaubank - Abteilung Technologieförderung. 2008