

## **Katalytisch partielle Oxidation polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Holzgas**

### **Modell und Experiment**

### **Catalytic partial oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon in wood gas**

### **Modelling and experiment**

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

#### **Kurzfassung**

Für die weitere Nutzung von Gas aus der Biomassevergasung in Verbrennungsmotoren ist eine entsprechende Gasqualität - insbesondere Staub- und Teergehalt - einzuhalten. Dafür können Primär- und/oder Sekundärmaßnahmen zum Einsatz kommen. Im vorliegenden Beitrag wird die katalytisch partielle Oxidation von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (kurz: Teer) als chemische Methode der sekundären Reinigungsverfahren behandelt.

Die Bereitstellung des für die partielle Oxidation notwendigen Sauerstoffs kann auf unterschiedlichen Verfahrenswegen erfolgen. Im Beitrag werden zwei Konzepte der Sauerstoffbereitstellung vorgestellt.

Konzept 1: Luft als Reaktionsgas - Zufuhr von außen,

Konzept 2: Sauerstoff als Reaktionsgas - Freisetzung aus der Katalysatorschüttung.

Für beide Prozessführungen wurde ein Reaktormodell entwickelt, welches durch die Abbildung der Wechselwirkungen der wesentlichen Haupteinflussgrößen eine systematische Untersuchung und damit auch eine Optimierung erlaubt.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Modellierung wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt. In deren Auswertung wurde dann im Abgleich mit den gewonnenen Modelldaten die Aussage über die Übertragbarkeit der theoretischen Betrachtungen in die Praxis konkretisiert.

#### **Abstract**

For further use of gas from the biomass gasification in combustion engines it is necessary to maintain a corresponding quality, particularly the content of dust and tar. Therefore it is

possible to apply primary and secondary methods. The present article focuses on the catalytic partial oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (tar) as a chemical method of the secondary gas cleaning process.

The preparation of the necessary oxygen for the partial oxidation can be carried in different process routes. In this paper two concepts of the supply of oxygen will be presented.

Concept 1: air as reaction gas - external feeding

Concept 2: oxygen as reaction gas - release from the catalyst packed bed

For both processes - a reactor model was developed. Both the models ensure a reproduction of the interactions of the significant major influencing variables. This approach enables a systematical investigation and optimization.

Based on the results of the models, experimental investigations have been carried out. From the interpretation of the results of the experiments and the comparison with the model data the conclusions can be undertaken regarding to the applicability of the theoretical considerations into practice.

## **1 Verfahrenskonzepte**

### **1.1 Verfahrenskonzept I - Katalytisch partielle Oxidation im Luftbetrieb**

Im Verfahrenskonzept I erfolgt die Sauerstoffzugabe über einem dem Prozess zugeführten Luftmassenstrom als Reaktionsgas. Das teerbeladene Schwachgas und die Luft werden über zwei separate Stutzen dem Reaktor zugeführt und oberhalb der Katalysatorschüttung miteinander vermischt. Da die Temperaturen im Freiraum oberhalb der Schüttung mit etwa 300 °C relativ gering sind und keine katalytisch aktive Komponenten zur Verfügung steht, finden in der Stufe der Vermischung noch keine Reaktionen zwischen dem Schwachgas und dem Luftsauerstoff statt. Die Festbettschüttung besteht aus einem inaktiven Trägermaterial, in dieser Anwendung aus Metallspänen, auf denen verschiedene katalytisch aktive Werkstoffe (Palladium und Nickel) in einem vorgelagerten Prozess elektrochemisch abgeschieden wurden.

Die Reaktionen zwischen dem Luftsauerstoff und den brennbaren Schwachgaskomponenten werden mit Eintritt in die Katalysatorschüttung aktiviert und werden im Wesentlichen in der Gasphase, aber an der Oberfläche des Katalysators, ablaufen.

### **1.2 Verfahrenskonzept II - Katalytisch partielle Oxidation im Sauerstoffbetrieb**

Beim Verfahrenskonzept II wird die katalytische Wirkung des Festbetts mit der Bereitstellung des Sauerstoffs kombiniert. Um dieses Verfahren zu realisieren werden als Schüttgut Funktionskeramiken eingesetzt, welche in der Lage sind unter definierten Betriebszuständen

Sauerstoff im Gefüge aufzunehmen und wieder freizusetzen. Der Sauerstoff ist somit in der gesamten Katalysatorschüttung anwesend. Entweder ist die Funktionskeramik selbst katalytisch aktiv oder das Material wird mit einer katalytisch aktiven Komponente beschichtet. Über die Einstellung von Temperatur und Druck im System wird der Sauerstofffluss aus dem Feststoff an die Oberfläche, an der dann die chemischen Reaktionen mit den Teeren stattfinden, aktiviert. Bei dieser Prozessweise werden die Systemtemperaturen so gewählt, dass der Teer an der Oberfläche des Katalysators kondensiert. Somit wird der direkte Kontakt der Teere mit dem aus dem Solid austretenden Sauerstoff gewährleistet und bei den entsprechenden Temperaturen zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt.

## **2 Prozess- und Reaktormodellierung**

### **2.1 Verfahrenskonzept I**

Mit dem Reaktormodell wird der Prozess der katalytisch partiellen Oxidation der Teere unter Einsatz von Luft als Reaktionsgas in einem Schüttgutreaktor vorausberechnet und simuliert. Im Ergebnis können Aussagen zum Umsatz, zur Selektivität und Stabilität des Reaktors vor dem Hintergrund einer optimalen Auslegung getroffen werden. Es wird der Wärme- und Stofftransport in der durchströmten Festbettschüttung unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionen beschrieben.

Zur Auslegung des Festbettreaktors wird ein heterogenes Modell (Zweiphasenmodell) verwendet, bei dem zwischen der Fluid- und Feststoffphase in Bezug auf den Wärmetransport differenziert wird. Die Betrachtungen hinsichtlich des Stofftransports beziehen sich hier ausschließlich auf die fluide Phase.

Die bei der Entwicklung des Reaktormodells zu berücksichtigenden Stoffströme und die entsprechende Aufteilung und Zuordnung der Teilstoffströme, die Masse- und Energiebilanz und den im System für den Wärmetransport relevanten Einflussgrößen sind in [1] dargestellt. Mit den Modellberechnungen können im Ergebnis Temperatur- und Konzentrationsprofile unter Variation der Art der Modellkomponenten und deren Eintrittskonzentration, der Zusammensetzung und Eintrittstemperatur des Gasgemisches und der geometrischen Verhältnisse des Festbettreaktors und des Katalysatorbettes abgebildet werden.

Das Reaktormodell wurde mit Hilfe von experimentellen Untersuchungen validiert. Mit der Auswertung und dem Vergleich der Resultate von Modell und Experiment wurden die Schwachstellen im Konzept I herausgearbeitet. Die wesentlichsten Punkte sind:

- Gasverdünnung durch Luftstickstoff,
- schnelle und vollständige Reaktionen mit  $O_2$  zu Beginn des Reaktionsvolumens und
- Verbleib von Überschuss- $O_2$  im System und daraus folgend Oxidation von CO und  $H_2$ .

## 2.2 Verfahrenskonzept II

Für eine Optimierung des Prozesses und die Modifizierung des Reaktormodells werden mit den dargestellten Schwachstellen im Konzept I folgende Schlussfolgerungen getroffen:

- Einsatz von Sauerstoff,
- gezielte Verteilung des Sauerstoffs im Reaktionsvolumen und
- Steuerung des Prozesses bzgl. Temperaturen und Konzentrationen über die Lauflänge der Reaktionen im Festbettreaktor.

Mit dem Einsatz eines kombinierten Katalysator - Sauerstoffträger - Systems sind diese Voraussetzungen für den Prozessablauf realisierbar. D.h. der für die Reaktionen der partiellen Oxidation der Kohlenwasserstoffe benötigte Sauerstoff wird direkt am Katalysator im gesamten Reaktionsvolumen bereitgestellt. Es ist die Frage nach einem geeigneten Material zu klären. Es müssen Werkstoffe benutzt werden, welche unter definierten Betriebsbedingungen funktional in der Lage sind, Sauerstoff im Gefüge aufzunehmen und wieder abzugeben und gleichzeitig als Trägermaterial für die katalytisch aktive Komponente zu fungieren.

In Bild 1 sind die Masse- und Energie- bzw. Enthalpieströme zur Aufstellung der Bilanzen für den Reaktor mit integriertem Katalysator - Sauerstoffträger schematisch dargestellt.

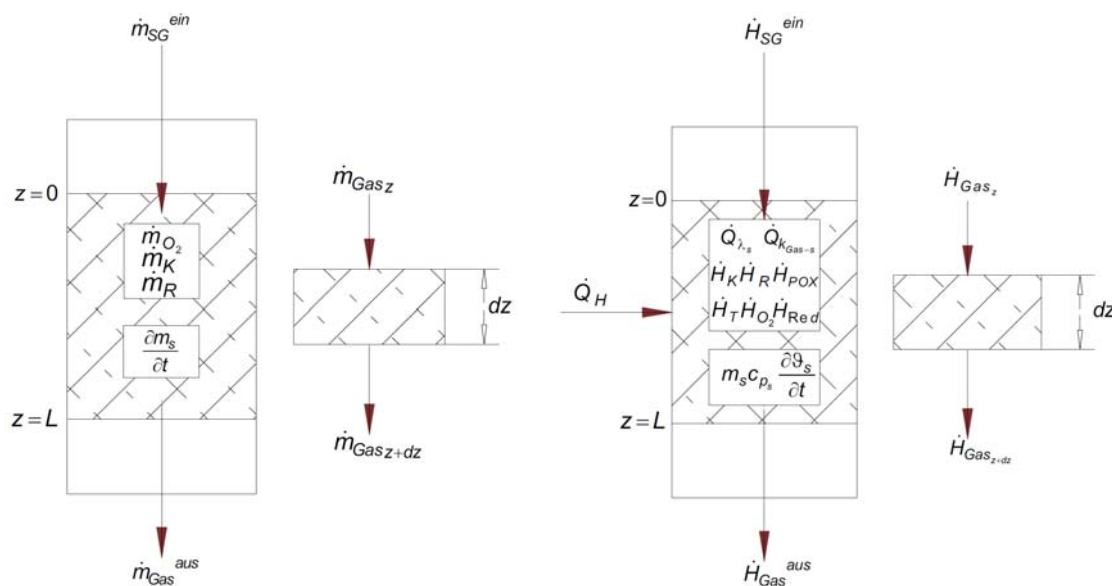


Bild 1: Masse- und Energiebilanz im Gas - Katalysator - Sauerstoffträger - System

Die eingetragenen Größen zur Aufstellung der Masse- und Energiebilanz für das Reaktormodell zur Systembeschreibung, eine detaillierte Modellbeschreibung bezüglich reaktionskinetische und -chemische Charakterisierung des Sauerstoffausbaus, Wärmeübergang zwischen den Phasen und Teerkondensation auf der Solidoberfläche und die Ergebnisse der Modellierung werden [1] detailliert beschrieben und diskutiert .

### 3 Experimente

Für die Durchführung der Experimente wurden zwei Anlagenkonfigurationen errichtet. Die Erste gestattete es zu Testzwecken nur einen Teilstrom des Brenngases (ca.  $\frac{1}{4}$ ) über einen Bypass aus der Gasleitung zu entnehmen. Die zweite Konfiguration wurde dann für den gesamten, im Vergaser erzeugten Gasstrom konzipiert (35 Nm<sup>3</sup>/h bis 40 Nm<sup>3</sup>/h).

Es wurden Katalysatoren eingesetzt, bei denen es sich in Bezug auf die aktiven Komponenten um Palladium und Nickel handelt. Trägermaterialien für die Katalysatoren waren Metallabfallspäne aus hochwarmfestem Edelstahl.

In Bild 2 ist der Reaktor mit seinen Anschlüssen schematisch dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsstandes, einschl. Messtechnik, die Basisparameter für die Anlagenauslegung und des Versuchsbetriebes wird in [1] wiedergegeben.

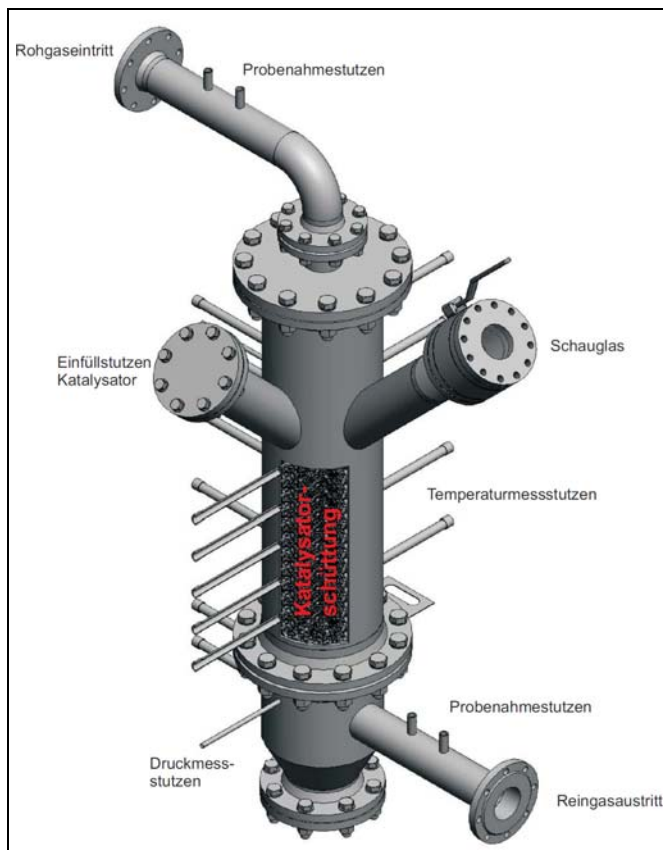


Bild 2: Reaktor zur katalytisch partiellen Oxidation

Bild 3 widerspiegelt das Temperaturprofil am Ende des Aufheizvorganges über der Reaktorhöhe in Strömungsrichtung, welche sich beim Überleiten von Brenngas im stationären Zustand des Vergasers über die Katalysatorschüttung einstellte. Zusätzlich sind im Bild 3 die Temperaturen im Solid und Fluid aufgenommen, welche im Ergebnis der Reaktormodellberechnungen für Konzept I erzielt wurden. Die Veränderung der Teerkonzentration im Brenngas in Abhängigkeit von der dem Reaktor zugeführten Sauerstoffmenge unter Anwendung der verschiedenen katalytisch aktiven Materialien sind in [2] dargestellt.

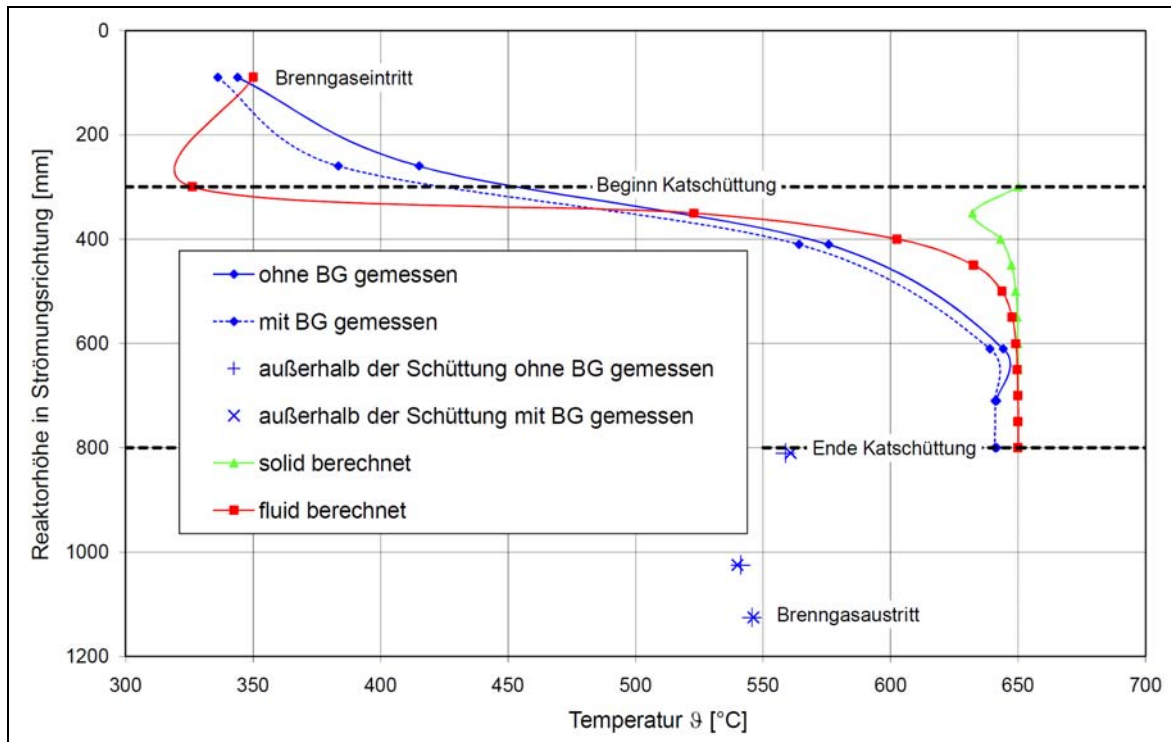


Bild 3: Temperaturprofil im Reaktor (Experiment und Modell)

#### 4 Prozesssimulation

Mit den entwickelten Reaktormodellen zur Prozessberechnung wurde für Konzept I und Konzept II eine Parameterstudie unter Variation der Haupteinflussgrößen durchgeführt.

Mit der Prozesssimulation wurden vordergründig die optimalen Betriebs- und Verfahrensparameter gesucht und in Auswertung der Ergebnisse definiert. Mit der Durchführung der Berechnungen wurden weiterhin die aufgestellten Prozess- und Reaktormodelle auf deren Plausibilität hin geprüft.

Die Ergebnisse der durchgeführten Prozesssimulation werden in [1] im Detail beschrieben.

In Auswertung der Ergebnisse der Prozesssimulation kann festgestellt werden, in welchem Maße die Effektivität des Prozesses durch die Variation der einzelnen Betriebsparameter positiv bzw. auch negativ beeinflusst wird.

Mit einer kritischen Bewertung können für unterschiedliche Betriebsbedingungen die Parameter für eine optimale Prozessführung festgelegt werden. Vor dem Hintergrund der Auslegung der Anlage und der Wahl des geeigneten Trägermaterials für den Katalysator besteht mit den Ergebnissen der Prozesssimulation die Möglichkeit der klaren Definition konstruktiver Parameter und der Charakterisierung des Bettmaterials für optimale Wärme- und Stofftransportbedingungen, nicht jedoch für die katalytischen Aktivität.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] Böhning, D.: Katalytisch partielle Oxidation polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Brenngasen aus der Biomassevergasung - Modellierung und experimentelle Untersuchungen. Dissertation TU Dresden. 2010
- [2] Böhning, D.; Klemm, M.; Beckmann, M.: Teerreduzierung im Vergasungsgas aus Biomasse durch katalytisch und nichtkatalytisch partielle Oxidation. Erschienen in: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky. 2008. ISBN 978-3-935317-34-4 S. 349 - 364. Tagung Berlin 25.10. – 26.09.2008
- [3] Böhning, D.; Klemm, M.: Katalytische Gasaufbereitung von Brenngas aus der Biomassevergasung. Erschienen in: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky. 2007. ISBN 978-3-935317-30-6 S. 519 - 540. Tagung Berlin 24.09. – 25.09.2007