

Abschlußbericht des CUTEC-Institutes (Version zur Veröffentlichung)

**Verbundvorhaben OptiBtLGas: Optimierung des H<sub>2</sub> : CO-  
Verhältnisses im Synthesegas für die Produktion von  
Treibstoffen der 2. Generation an den exemplarischen  
Beispielen der BtL-Produktion sowie eines weiteren  
Anwendungsfalles, Teilvorhaben 1**



Fördermittelgeber:

**BMELV - Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft  
und Verbraucherschutz (Berlin) über FNR - Fachagentur  
Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Gülzow)**

Rahmen:

**ERA-Net Bioenergy**

**Projekt-Nr.: 60 2495**

**Förderkennzeichen: 220 182 07**

**Berichtszeitraum: 15.04.2008 bis 14.05.2010**

**29. Oktober 2010**



**CU.....  
TEC**

**H.C.Starck** 

**repotec**  
renewable power technologies



Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH  
– CUTEC-Institut GmbH –  
Leibnizstr. 21 + 23  
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel. (05323) 933-0  
Fax (05323) 933-100  
Internet: [www.cutec.de](http://www.cutec.de)

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>- 3 -</b>
<b>2. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>- 4 -</b>
<b>3. SHIFTRIAKTOREN</b>	<b>- 6 -</b>
3.1 LABORREAKTOR	- 6 -
3.2 TECHNIKUMSREAKTOR	- 7 -
<b>4. EINGESETZTE BRENNSTOFFE</b>	<b>- 9 -</b>
<b>5. GASERZEUGUNG DURCH BIOMASSEVERGASUNG</b>	<b>- 10 -</b>
5.1 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	- 10 -
5.2 BETRIEBSERFAHRUNGEN UND -ENTWICKLUNGEN	- 11 -
<b>6. VERSUCHSERGEBNISSE</b>	<b>- 12 -</b>
6.1 AKTIVIERUNG DES KATALYSATORS	- 12 -
6.2 PARAMETER DER REAKTIONSKINETIK	- 14 -
6.3 DEAKTIVIERUNG	- 17 -
6.4 REGENERATION	- 22 -
6.5 APPARATE- UND VERFAHRENSTECHNISCHE ENTWICKLUNGEN	- 24 -
6.6 METHANISIERUNG	- 28 -
6.7 TEERCRACKING	- 30 -
<b>7. BETRIEBSWIRTSCHAFTLICHE AUSWIRKUNGEN</b>	<b>- 31 -</b>
7.1 GRUNDLAGEN DER BERECHNUNGEN	- 31 -
7.2 BETRACHTUNGEN FÜR DIE BTL-PRODUKTION	- 33 -
7.3 WASSERSTOFFHERSTELLUNG	- 37 -
<b>8. VERWERTUNG</b>	<b>- 39 -</b>
<b>9. UNTERSCHRIFT</b>	<b>- 39 -</b>
<b>10. VERWENDETE UNTERLAGEN</b>	<b>- 40 -</b>
<b>11. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>- 41 -</b>

---

<b>12. FORMELVERZEICHNIS</b>	<b>- 41 -</b>
------------------------------	---------------

---

<b>13. ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>- 42 -</b>
----------------------------------	---------------

---

<b>14. TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>- 43 -</b>
--------------------------------	---------------

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz unter dem Förderkennzeichen **220 182 07** gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der CUTEC-Institut GmbH.

## 1. Aufgabenstellung

Ziel der EU sowie der deutschen Politik ist es, bis zum Jahr 2050 einen Großteil der Energiebereitstellung aus regenerativen Quellen zu bestreiten. Die exakte Zielvorgabe sowie die Zwischenschritte hängen vom jeweils regierenden Lager ab. Allen Vorgaben aber ist eines gemeinsam: Neben Wind, Wasser und Sonne werden speicherbare Energieträger notwendig sein, um die Regelbarkeit der Strom- und Gasnetze zu gewährleisten. Dies können Stoffe wie Wasserstoff, SNG („**S**ynthetic **N**atural **G**as“), Methanol oder BtL („**B**iomass to **L**iquid“) sein. Als nachwachsender Rohstoff steht Biomasse zur Verfügung. Über die Schritte Synthesegas-erzeugung, -reinigung und -aufbereitung entsteht ein auf die jeweilige Synthese angepasstes Eingangsgas. In nationalen und internationalen Projekten von 2003 bis 2008 zur BtL-Herstellung aber waren die ökonomischen und ökologischen Wirkungsgrade für dieses Produkt ungenügend. Lösungsansatz des EU-Verbundvorhabens OptiBtLGas war es nun, die Effizienz der Verfahrensketten zu verbessern durch a) Wandlung energiereicher Nebenprodukte wie Methan und anderer Kohlenwasserstoffe zu Synthesegas (→ Partner in Österreich) und b) Einstellung des für die Synthese notwendigen  $H_2:CO$ -Verhältnisses in einer externen Stufe (→ Partner in Deutschland).

Die Idee des Teilvorhabens des CUTEC-Institutes bestand darin, durch einen Shiftreaktor als eigenständige Baugruppe das für die Synthese notwendige  $H_2:CO$ -Verhältnis einzustellen. Dies ist zwar, zumindest für die BtL-Synthese und bei Einsatz von Halmgütern, auch schon im Gaserzeuger möglich, wenn passende verfahrenstechnische Bedingungen (hohe Temperatur, Einsatz von Branntkalk, Dampfzufuhr) eingehalten werden. Dabei leidet aber der Kaltgaswirkungsgrad. Durch den Einsatz des eigenständigen Shiftreaktors gewinnt der Gaserzeuger einen wichtigen Freiheitsgrad bei der Betriebsführung. Hinzu kommt die Möglichkeit, bei Holz als Einsatzstoff auf die Zufuhr aus externen Quellen verzichten zu können.

Der Katalysator muss schwefelbeständig sein. Entsprechende „Sour-Gas-Shiftkatalysatoren“ sind Stand der Technik. Leider aber ist ihre Eignung für Synthesegas aus Biomasse ungeklärt. Aufgabe des Partners H.C. Starck war daher die Entwicklung eines Sauerstoffkatalysators, welcher a) gegen aus der Biomasse stammende Inhaltsstoffe des Synthesegases beständig ist und b) durch bei der Gaserzeugung entstehende Nebenprodukte robust ist und c) einen geringen Druckverlust beim Gasdurchgang verursacht. Die Arbeiten erfolgten in enger Kooperation mit den Clausthaler Partnern.

Neben den fachlichen Aufgaben oblag dem CUTEC-Institut die organisatorische Führung des Verbundvorhabens. Dieses wurde von den Partnern H.C. Starck (Goslar), TU Wien, Repotec (Güssing) und **B**iomasse **K**raftwerk **G**üssing (BKG) ausgeführt. Es war auf fünf Arbeitspakete aufgeteilt:

**Arbeitspaket 1:** Überprüfung und Produktion von Katalysatoren für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen und für die CO-Shiftreaktion. **Leiter:** TU Wien. **Teilnehmer:** CUTEC, H.C. Starck.

**Arbeitspaket 2:** Integration der Dampfreformerstufe in die existierende FTS-Anlage in Güssing und Inbetriebnahme. **Leiter:** TU Wien, **Teilnehmer:** BKG, Repotec.

**Arbeitspaket 3:** Konstruktion und Betrieb von zwei CO-Shiftreaktoren (Labor- und Pilotmaßstab), experimentelle Entwicklung von Katalysatoren und Reaktoraufbau. **Leiter:** CUTEC, **Teilnehmer:** CUTEC, H.C. Starck.

**Arbeitspaket 4:** Kalkulation der Massen- und Energiebilanz und ökonomische Berechnung des ganzen Systems von der Biomasse bis zum BtL, basierend auf der allothermen Dampferzeugung. **Leiter:** Repotec, **Teilnehmer:** TU Wien. **Anmerk.:** Das Arbeitspaket wurde auf Anregung der FNR im Projektverlauf ausgedehnt auf Wasserstoff als alleiniges Produkt anstelle BtL.

**Arbeitspaket 5:** Kalkulation der Massen- und Energiebilanzen und ökonomische Berechnung des ganzen Systems von der Biomasse zum BtL, basierend auf der autothermen Dampf-/Sauerstoffvergasung. **Anmerk.:** Die Herstellung von Wasserstoff wurde ebenfalls in die ökonomischen Betrachtungen aufgenommen. **Leiter:** CUTEC, **Teilnehmer:** H.C. Starck.

**Arbeitspaket 6:** Projektkoordination. **Leiter:** CUTEC, **Teilnehmer:** Alle.

## 2. Zusammenfassung

### a) Fachliche Punkte

H.C. Starck stellte insgesamt sieben Muster für den Laborreaktor her. Die Zusammensetzung und die thermischen Behandlungsparameter variierten. Beim Partner CUTEC-Institut erfolgten die Tests auf Aktivierbarkeit, Wirksamkeit und Deaktivierung im Stillstand.

Die Entwicklungsarbeiten in enger Kooperation führten zu einem Katalysator, welcher hohe  $CO$ -Umsätze im Bereich bis zu 70 % ermöglichte. Der Wert hing naturgemäß von der Zusammensetzung des in den Reaktor eintretenden Gases ab (Bem.: Je höher der Anteil von  $CO$  und  $H_2O$ , desto höher auch die Umsatzrate). Verdünnung mit Inertgas (hier Stickstoff) senkte den Umsatz. Bei einer ausreichenden Vorheiztemperatur von mindestens  $350^\circ C$  konnten  $H_2:CO$ -Verhältnisse von über 3:1 erzielt werden, was eine SNG-Synthese ermöglichen würde.

Die von H.C. Starck in unregelmäßiger Partikelform gelieferten Katalysatoren besaßen einen geringen Druckverlust.

Methanbildung, wie sie dem thermodynamischen Gleichgewicht im Temperaturbereich von  $350$  bis  $500^\circ C$  entspräche, war im Laborreaktor nicht zu beobachten.

Beim Synthesegas aus Biomasse führte die Teerbildung anfangs zu einem raschen Aktivitätsverlust. Es wurde der erste Bereich des Shiftreaktors durch apparatetechnische Einbauten so ausgebaut, dass im Langzeitbetrieb selbst bei außergewöhnlich hohen Belastungen die Aktivität erhalten blieb.

Eine Vergiftung durch aus der Biomasse stammende Stoffe (z.B. Schwermetalle) konnte nicht beobachtet werden.

Auch unter den anwendungsnahen Bedingungen wurde die  $H_2$ -Ausbeute im interessanten Temperaturbereich nicht durch Methanbildung gesenkt. Erst bei einer relativ „kühlen“ Gaseintrittstemperatur von  $320^\circ C$  wurde am Gasaustritt deutlich mehr Methan gemessen.

Das von H.C. Starck erstmalig angewandte Herstellungsverfahren ermöglichte einen Katalysator, der sich durch temperaturkontrolliertes Ausbrennen im Muffelofen regenerieren ließ. Die Regenerationsfähigkeit ging so weit, dass zumindest nach dem erstmaligen Abbrennen der Teere die ursprüngliche, durch BET gemessene Oberfläche wieder erreicht wurde.

Die material-, apparate- und verfahrenstechnischen Entwicklungsarbeiten der Partner H.C. Starck und CUTEC-Institut führten zu einem robusten, regenerierbaren Katalysator, der für den

Anwendungsfall „Synthesegas aus Biomasse“ hohe CO-Umsatzraten von 45 % selbst unter ungünstigen Bedingungen zeigte. Gemäß der wirtschaftlichen Betrachtungen würde die Anwendung des Katalysators in einer industriellen Syntheseanlage zu ökonomischen Verbesserungen führen. Dabei steigt die Wirtschaftlichkeit allerdings nicht linear mit dem CO-Umsatz an, sondern es existiert ein Optimum, welches vom Bezugspreis des Wasserstoffs abhängt. Nach Überschreiten des Optimums sinkt die Wirtschaftlichkeit wieder, da mit dem CO-Verbrauch in der **Wassergasshifft** (Abk.: WGS)-Reaktion die Ausbeute an den Kohlenwasserstoffen als Haupterlösquelle sinkt. Geht man von einem auch ökologisch wünschenswerten Wirkungsgrad von mindestens 40 % (Energieinhalt der Kohlenwasserstoffe bezogen auf den Energieinhalt der Biomasse) aus, sollte der CO-Umsatz nicht mehr als 20 % betragen.

## b) Organisatorische Arbeiten

Die Zusammenarbeit der Verbundpartner funktionierte gut und ohne Reibungsverluste. Der Kooperationsvertrag gemäß BMELV-Vorlage war schnell geschlossen, ein durch den Projektkoordinator erstelltes Projekthandbuch, welches Grundlagen der praktischen Kooperation festlegte, wurde eingehalten und die enthaltene Adressenliste bei Änderungen schnell korrigiert. In insgesamt fünf Projektmeetings mit halbjährlichen Abstand stellten die Partner ihre Ergebnisse vor. Dort wurde auch der Gesamtterminplan mit dem weiteren Vorgehen in gegenseitiger Abstimmung ständig überprüft und ggf. neu festgelegt.

An den zwei Treffen des ERA-Net Bioenergy (Amsterdam 2008, Lyon 2010) nahmen jeweils ein Vertreter des CUTEC-Institutes und ein Mitarbeiter der österreichischen Partner teil.

Externe Interessierte konnten sich über eine eigene Homepage-Partition unter [www.cutec.de](http://www.cutec.de) über die Grundzüge des Vorhabens informieren (**s. Abb. 2-1**)

Zusammenfassend ist die Kooperation aus Sicht des Koordinators als reibungslos und effektiv zu bezeichnen.



**Abb. 2-1:** Startseite mit Informationen zum Vorhaben OptiBtLGas auf der CUTEC-Homepage

## 3. Shiftreaktoren

### 3.1 Laborreaktor

#### Reaktoraufbau

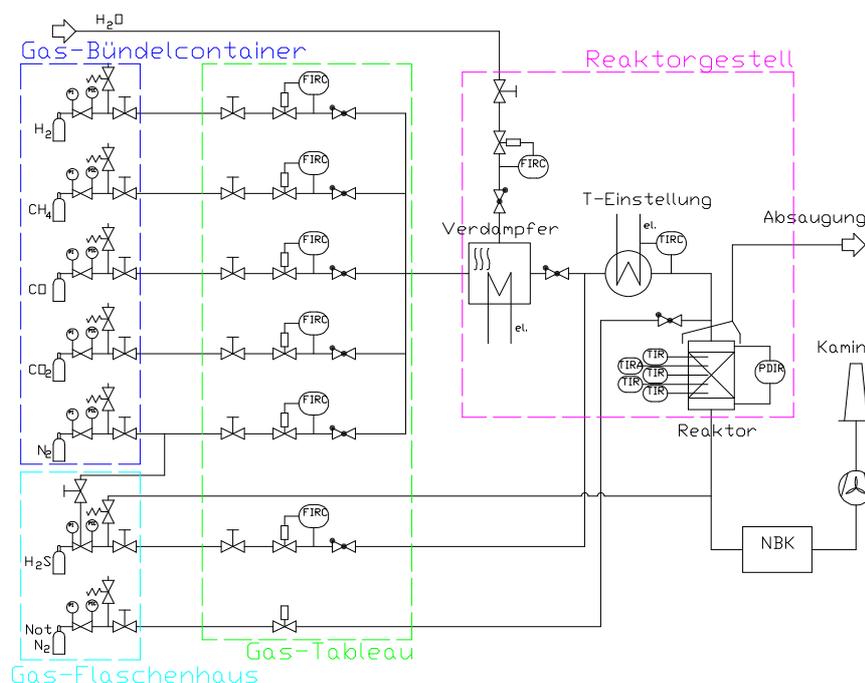
Bei dem konzipierten und gebauten Laborreaktor handelt es sich um einen Festbettröhrreaktor. Der Behälter hat einen Durchmesser von 140 mm und eine Länge von 590 mm. Die Katalysatorschüttung besitzt eine Höhe vom 310 mm und ein Volumen von 5,0 Litern. Die Temperatur in der Schüttung wird mit einer mittig eingeführten Thermolanzte bestimmt. Die fünf Messpunkte sind äquidistant in der Schüttung verteilt. Der Behälter ist in ein Anlagengestell eingehängt.

#### Gasversorgung

Die Gase Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Schwefelwasserstoff stehen in Gasbündeln bzw. Gasflaschen außerhalb des Gebäudes. Die Entnahmelösungen führen zu einem Gastableau und werden dort durch Massflowcontroller zudosiert (s. **Abb. 3.1-1**). Es können maximal 150 l<sub>N</sub>/h Schwefelwasserstoff zugeführt werden, die maximale Menge der anderen Gase beträgt 1,5 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h.

Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan werden nach der Dosierung zusammengeführt und als Trägerstrom der Verdampferereinheit zugeleitet. Dort werden bis zu 500 ml/h vollentsalztes Wasser addiert und verdampft. In den entstehenden Gasstrom wird der Schwefelwasserstoff zugegeben.

Es wurde eine Notspüleinrichtung mit Stickstoff installiert. Die Versorgung erfolgt durch eine zusätzliche unabhängige Stickstoffflasche. Bei Auslösung des Not-Aus oder bei Stromausfall öffnet ein Magnetventil und flutet so den Reaktor mit Inertgas.



**Abb. 3.1-1:** R&I-Fließbild des Laborreaktors

Abkürzungen: NBK: Nachbrennkammer, T-Einstellung: Temperatureinstellung

## Abgasnachbehandlung

Das aus dem Reaktor austretende Gas strömt in eine Nachbrennkammer. Diese wird mit einem Brenner betrieben und stellt die vollständige Verbrennung des Abgases sicher. Die unbedenklichen Oxidationsprodukte werden über einen Kamin abgeführt.

## Gasanalytik

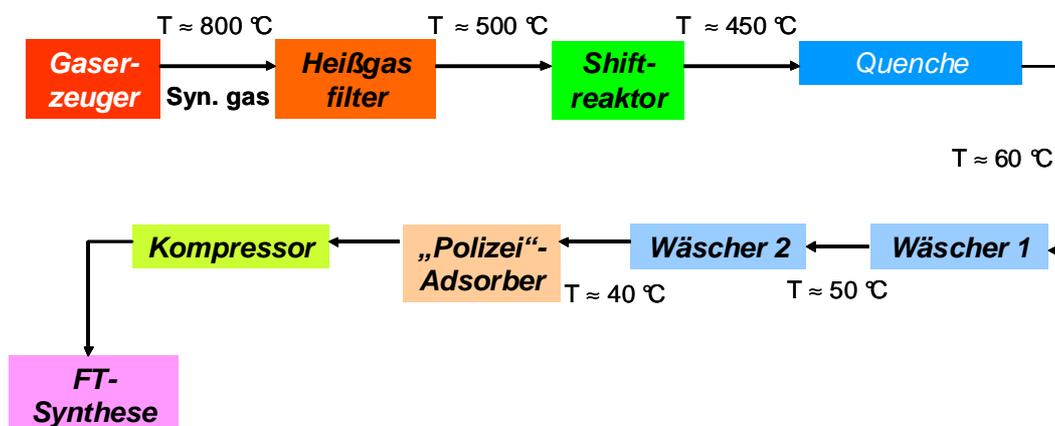
In der Gasleitung, die zur Nachbrennkammer führt, ist eine Probenahmestelle eingebaut. Das Gas wird in einem Kühler entwässert. Fünf Online-Gasanalytoren bestimmen die Volumenanteile der Gase Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Methan. Der fehlende Volumenanteil wird rechnerisch als Stickstoff bilanziert.

## Messwertaufzeichnung

Sowohl die Temperaturen in der Katalysatorschüttung als auch die gemessenen Konzentrationen der austretenden Gase werden über das Messdatenerfassungsprogramm *Delphin* visualisiert und aufgezeichnet. Zusätzlich werden alle wichtigen Prozessparameter und eventuell auftretende Ereignisse handschriftlich in einem Laborbuch erfasst.

## 3.2 Technikumsreaktor

Der Technikumsreaktor ist in die bestehende Reingasstrecke eingebunden (s. **Abb. 3.2-1**). Dabei ist er im Gasstrom direkt hinter dem Heißgasfilter positioniert, um das Gas bei möglichst hohen Temperaturen in den Reaktor strömen zu lassen. Der Reaktor ist mit einer Bypass-Leitung versehen und kann mittels zweier Kugelhähne vollständig abgeriegelt werden, um zum Einen bei nicht beabsichtigten Betriebszuständen aus dem Gasstrom ausgekoppelt werden zu können und zum Anderen auch Wartungsarbeiten oder einen Katalysatorwechsel im laufenden Betrieb der Reingasstrecke vornehmen zu können. Die Durchflussmenge durch den Bypass kann dabei mit Hilfe einer regelbaren Klappe bis auf Null gedrosselt werden.



**Abb. 3.2-1:** Grundfließbild der Einbindung des Shiftreaktors

Bem.: Angegebene Temperaturen stellen nur Richtwerte dar, weil sie einstellbar sind.

Die wichtigsten Kenngrößen des Reaktors sind in **Tab. 3.2-1** aufgelistet:

**Tab. 3.2-1** Kenngrößen Technikumsreaktor

Kenngröße		Einheit
Innendurchmesser	314	mm
Höhe	986	mm
Höhe der Katalysatorschüttung	886	mm
Volumen	76,3	l
Volumen der Katalysatorschüttung	68,5	l
Gasvolumenstrom max.	50	Nm <sup>3</sup> /h
GHSV ( <b>G</b> as <b>H</b> ourly <b>S</b> pace <b>V</b> elocity)	730	l <sub>Gas</sub> /l <sub>Kat</sub>
Leerrohr-Gasgeschwindigkeit	0,180	m/s

#### Messwerterfassung Reaktor:

Fünf Thermoelemente sind äquidistant über die Reaktorlänge verteilt:

- T4002: Zone 1 (oben)
- T4003: Zone 2
- T4004: Zone 3
- T4005: Zone 4
- T4006: Zone 5 (unten)
- T4008: Mantelheizung
- PD4001: Differenzdruck über die Katalysatorschüttung

**Abb. 3.2-2:** Technikumsreaktor  
(ohne Isolierung)



Der Reaktor wird von oben nach unten durchströmt. Die Begleitheizung bedeckt nur die oberen vier Zonen, da die Versuche im Laborreaktor zeigten, dass eine Temperaturführung im Reaktor mit geringeren Temperaturen zum Reaktorausgang günstig ist.

## 4. Eingesetzte Brennstoffe

Zur Synthesegaserzeugung sind verschiedene Biomassen herangezogen worden. Dabei wurde ein Holz verwendet, um den Katalysator möglichst wenig Inhaltsstoffen (speziell Schwermetallen) aus der Biomasse auszusetzen und zwei Halmgüter. Gegenüber dem Antrag wurde Miscanthus als interessante Energiepflanze zusätzlich aufgenommen. Die Zusammensetzung und die brennstofftechnischen Eigenschaften ähneln dem Weizenstroh (**s. Tab. 4-1**).

**Tab. 4-1:** Brennstoffanalysen der eingesetzten Biomassen

	Hobelspäne	Miscanthus <sup>1</sup>	Stroh <sup>2</sup>	
<b>Kurzanalyse</b>				
Wassergehalt	9,27	8,60	8,21	[ Ma.-% ]
Asche	0,45	2,47	8,43	[ Ma.-% ]
Flüchtige Bestandteile	77,3	72,5	66,7	[ Ma.-% ]
<b>Elementaranalyse</b>				
Kohlenstoff	44,6	44,50	40,40	[ Ma.-% ]
Wasserstoff	6,2	5,00	5,00	[ Ma.-% ]
Sauerstoff	39,5	38,90	37,21	[ Ma.-% ]
Stickstoff	0,065	0,37	0,43	[ Ma.-% ]
Schwefel	0,006	0,06	0,10	[ Ma.-% ]
Chlor	0,007	0,10	0,22	[ Ma.-% ]
<b>Spurenanalyse</b>				
Natrium	< 0,03	0,06	0,70	[ mg/g ]
Kalium	0,40	6,70	12,00	[ mg/g ]
Calcium	1,00	1,40	3,50	[ mg/g ]
Magnesium	0,15	0,50	0,90	[ mg/g ]
Phosphor	0,04	0,45	0,79	[ mg/g ]
<b>Ascheschmelzverhalten</b>				
Sinterbeginn	780	700	740	[ °C ]
Erweichungstemperatur	1.040	855	770	[ °C ]
Halbkugeltemperatur	1.382	1.044	1.185	[ °C ]
Fließtemperatur	1.404	1.066	1.313	[ °C ]
<b>Heizwerte</b>				
Brennwert (Analyse) H <sub>o</sub>	18,01	17,42	16,35	[ MJ/kg ]
Heizwert (Analyse) H <sub>u</sub>	16,42	16,10	15,06	[ MJ/kg ]
Heizwert (Boje) H <sub>u</sub>	16,96	15,91	14,67	[ MJ/kg ]
Heizwert (Verbandsformel) H <sub>u</sub>	16,42	15,05	13,93	[ MJ/kg ]

<sup>1</sup>: Angeliefert in gehäckselter Form, <sup>2</sup>: Angeliefert in Ballen, Analysewerte aus alten Vorhaben [1,2]

## 5. Gaserzeugung durch Biomassevergasung

### 5.1 Versuchsdurchführung

Für die Beaufschlagung des Katalysators im Technikums-Shiftreaktor mit Synthesegas aus Biomasse wurden mehrere Versuchswochen durchgeführt. Zum Einsatz kamen in den ersten Wochen die Biomassen Holz sowie Miscanthus und später Holz und Stroh. Der Vergaser wurde unter den Bedingungen Dampf-/Sauerstoffvergasung, O<sub>2</sub>-/Luftvergasung und Luftvergasung gefahren. Eine beispielhafte Einstellung aus der letzten und erfolgreichsten Versuchswoche zeigt **Tab. 5.1-1**.

**Tab. 5.1-1:** Exemplarische Übersicht der Versuchsparameter für den Vergaser einer Versuchswoche

Versuchspunkt	Biomasse	Verfahrensführung	mittlere Reaktortemperatur im Gaserzeuger [ °C ]	Volumenstrom in Shiftreaktor [ Nm <sup>3</sup> /h ]
1036-01	Holz	O <sub>2</sub> -/Luftvergasung	807	50
1036-02	Holz	Dampf/O <sub>2</sub> -Vergasung	812	38
1036-03	Holz	Dampf/O <sub>2</sub> -Vergasung	834	40
1036-04	Holz	Dampf/O <sub>2</sub> -Vergasung	821	50
1036-05	Stroh	Luftvergasung	713	50
1036-06	Stroh	Dampf/O <sub>2</sub> -Vergasung	736	50
1036-07	Stroh	Dampf/O <sub>2</sub> -Vergasung	784	50
1036-08	Stroh	Dampf/O <sub>2</sub> -Vergasung, Zirkulationsänderung	774	50

Die Verweilzeiten des Gases in der Zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) lagen bei 2,5 bis 3,8 sec. Als Bettmaterial wurde Sand vorgelegt und aufgrund der niedrigen Erweichungstemperatur der Asche bei Häckselstroh und Miscanthus wurde zusätzlich Branntkalk zudosiert.

Im Laborreaktor wurden die Materialien im Rahmen der Katalysatorentwicklung mit Synthesegas aus Flaschen beaufschlagt. Für den Technikumsreaktor wurden nun bewußt hohe Belastungen eingestellt, besonders hinsichtlich des Teergehaltes und der Teerzusammensetzung, um aussagekräftige Entwicklungsarbeiten leisten zu können.

## 5.2 Betriebserfahrungen und -entwicklungen

Der Einsatz des gehäckselt angelieferten Miscanthus machte mit dem vorhandenen (Stroh-) Eintragungssystem keine Probleme. Trotz vereinzelt längerer Halme, welche deutlich über dem Auslegungswert von 4 cm lagen (s. **Abb. 5.2-1**), musste das Material nicht zusätzlich durch den Häcksler zerkleinert werden.



**Abb. 5.2-1:** Gehäckselt Miscanthus für die Gaserzeugung

Während des Betriebes kam es zu keinerlei Problemen aufgrund von Anbackungen in der Wirbelschicht.

Der Luftvergasungsbetrieb konnte stabil gehalten werden. In einem Fall musste zur Erzielung einer höheren Reaktortemperatur Sauerstoff aus dem Tank zugegeben werden.

Die Teerbildung, besonders die Belastung mit Teeren der Klasse V (Anmerk.: Siedepunkt 361 - 500°C), führte zu einem hohen Druckverlust über die Filterkerzen. Nach dem Abfahren der Anlage sowie später im Versuchsbetrieb wurden Entwicklungsarbeiten durchgeführt, welche ein Abbrennen der Kerzen bei laufenden Vergaser ermöglichten. Der WGS-Reaktor ging dann während der Filterkerzenregeneration in den Warmhaltebetrieb ohne Gaszuführung.

## 6. Versuchsergebnisse

### 6.1 Aktivierung des Katalysators

Um den Katalysator zu aktivieren, müssen die Molybdän- und Kobalttoxide in die sulfidische Form überführt werden. Prinzipiell bestehen mehrere Möglichkeiten den Schwefel zuzuführen, wovon die beiden Folgenden getestet wurden:

1. Aktivierung im schwefelhaltigen Produktgasstrom
2. Aktivierung mit reinem Schwefelwasserstoff und Stickstoff als Trägergas.

#### zu 1. Aktivierung im schwefelhaltigen Produktgasstrom:

##### a) Synthetisches Gas

Um die Sulfidierung und damit Aktivierung des Katalysators durchzuführen, wurde ein Strom mit folgender Zusammensetzung durch die Katalysatorschüttung geleitet:

$H_2S$ : 10 l<sub>N</sub>/h,  $H_2O$ : 0,25 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h,  $H_2$ : 0,38 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h,  $CO$ : 0,25 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h,  $CO_2$ : 0,38 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h,  $N_2$ : 0,25 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h.

Die Reaktorheizung wurde auf 450°C eingestellt. Zur Überprüfung erfolgte insbesondere die Beobachtung der Temperaturentwicklung in der Katalysatorschüttung. Die Aktivierung einer Zone ist nämlich mit einem Temperaturpeak verbunden, der sich mit zunehmender Zeit fortpflanzt (s. Abb. 6.1-1).

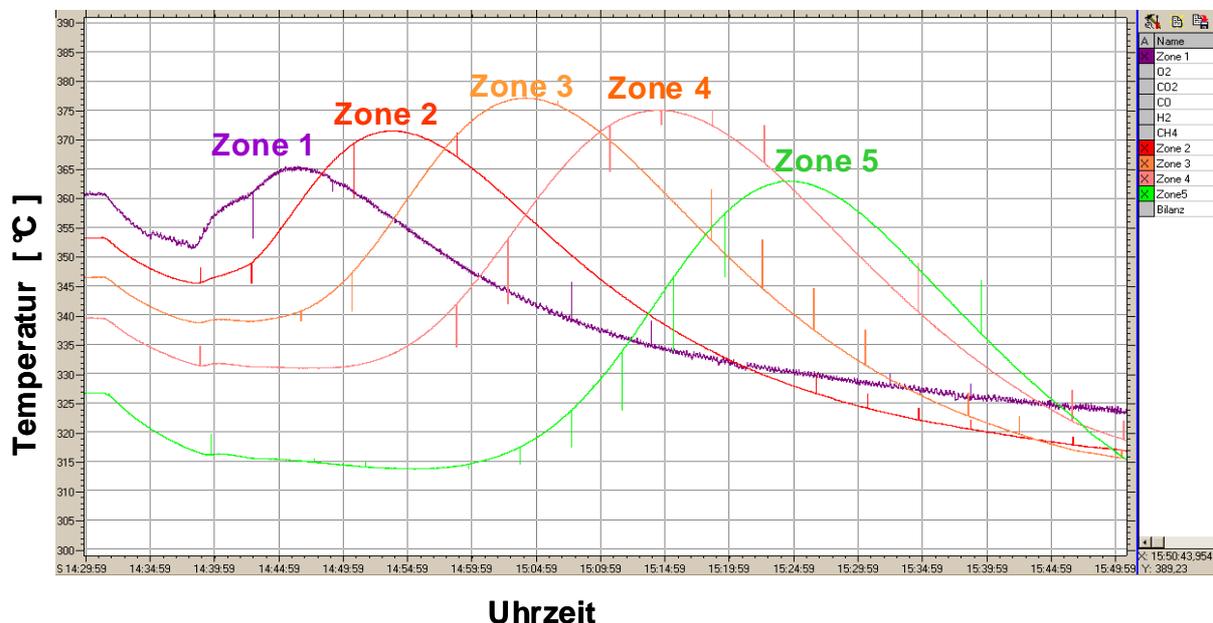


Abb. 6.1-1: Temperaturverläufe an den fünf Temperaturmessstellen in der Katalysatorschüttung bei der Aktivierung (Zone 1=Reaktoreingang)

Im Laborreaktor dauerte die Aktivierung einer 5-l-Charge ca ein bis zwei Stunden. Der genaue Wert hing vom getesteten Katalysator ab.

### b) Synthesegas aus Biomasse

Der Technikumsreaktor wurde mit Hilfe der Begleitheizung vorgeheizt, die Temperatur der Begleitheizung betrug dabei  $500^\circ\text{C}$ . Anschließend wurde Synthesegas aus der Holzvergasung durch den Reaktor geleitet. Die Gaseingangs- und -ausgangszusammensetzung wurden gemessen.

Zu beobachten war, dass auch nach mehreren Stunden Versuchsdauer kein nennenswerter CO-Umsatz stattfand. Dies steht im Gegensatz zu den Erfahrungen am Laborreaktor, bei dem die Aktivierung in einem Gasstrom mit ähnlicher Zusammensetzung der Hauptgasbestandteile wie das reale Synthesegas möglich war.

#### zu 2: Aktivierung mit Schwefelwasserstoff im Inertgasstrom:

Die Reaktorbegleitheizung wurde wiederum auf  $500^\circ\text{C}$  eingestellt und nach Erreichen konstanter Temperaturen wurde der Technikumsreaktor mit einem Gemisch aus  $1,5\text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  und  $100\text{ l}_{\text{N}}/\text{h}$  Schwefelwasserstoff durchströmt. Die Konzentration von Schwefelwasserstoff am Reaktorausgang wurde gemessen. Nachfolgend sei ein beispielhafter Ablauf aus einem Versuchsbericht beschrieben:

„Nach etwa 10,5 Stunden war am Reaktorausgang ein Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration zunächst auf 966 ppm festzustellen, nach einer weiteren Stunde lag die Konzentration bei 2156 ppm. Im Anschluss kühlte der Reaktor im Stickstoffstrom von  $0,5\text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$  innerhalb von 15 Stunden auf Raumtemperatur ab.

Da die Temperaturen in den Reaktorzonen 1 und 5 die gewünschten  $350^\circ\text{C}$  während der Aktivierung nicht erreichten, wurde der Katalysator umgeschichtet, sodass die Katalysatorschüttungen, die sich beim ersten Aktivieren in der obersten und untersten Reaktorzone befanden, nun in die Mitte des Reaktor eingefüllt wurden.

Die Aktivierung wurde mit den gleichen Einstellungen wiederholt. Es ließ sich ein Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration im Reaktorausgang nach sechs Stunden Beschwefelung auf 1530 ppm messen. Die Konzentration stieg nach einer weiteren Stunde auf 3409 ppm an, was der oberen Messbereichsgrenze des Analysengeräts entspricht. Sicherheitshalber wurde die Beschwefelung noch für 2,5 Stunden weitergeführt. Die gemessene Ausgangskonzentration von Schwefelwasserstoff blieb dabei konstant an der oberen Messbereichsgrenze vom 3409 ppm.“

Erst eine zweistufige Arbeitsweise stellte somit eine vollständige Aktivierung in der Pilotanlage sicher.

## 6.2 Parameter der Reaktionskinetik

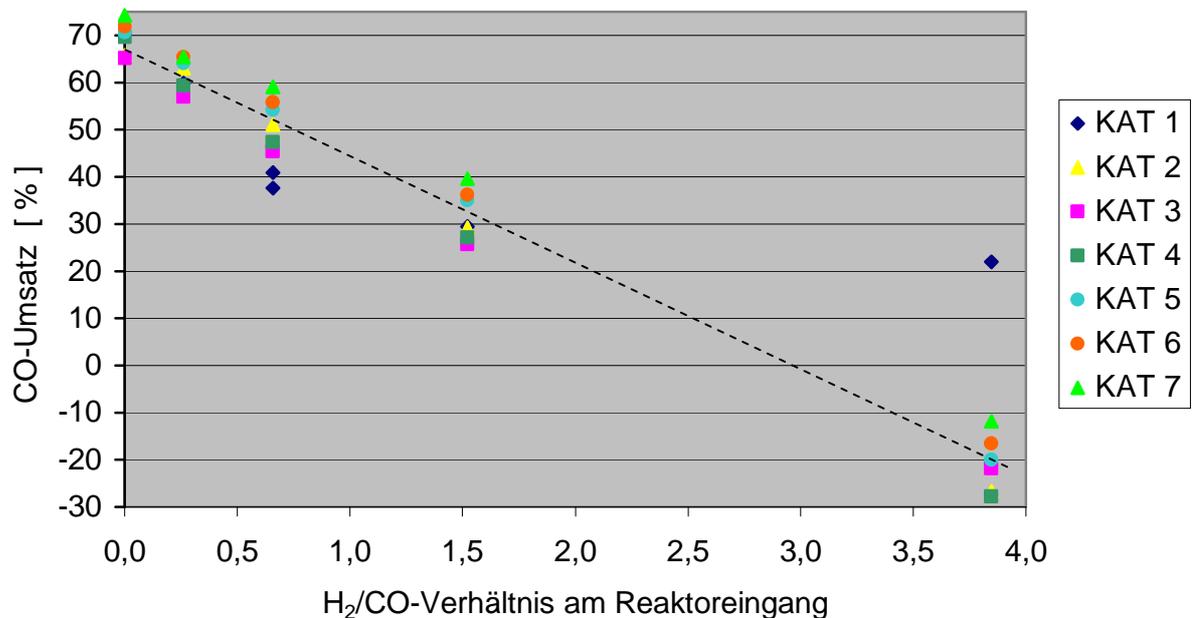
Im Zuge der Materialentwicklung wurden alle vom Partner H.C. Starck gelieferten Katalysatoren im Laborreaktor auf ihr Sulfidierungsverhalten, ihre Aktivität und die Deaktivierung bei H<sub>2</sub>S-Mangel getestet, um Unterschiede bei der Wirkung einzelner Elemente in der Ausgangsmischung bzw. beim Herstellungsverfahren herauszuarbeiten.

### Gleichgewichtsverhalten

Die Wassergas-Shiftreaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion gemäß folgender Formel:



Es ist zu erwarten, dass mit erhöhten Anteil der Produkte H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> im Reaktoreingangsstrom der CO-Umsatz sinkt. **Abb. 6.2-1** zeigt, dass dies für alle Katalysatoren nahezu gleich gilt.



**Abb. 6.2-1:** Gleichgewichtsverhalten der getesteten Katalysatoren

**Bem.:** Bei KAT 1 wurde noch die Temperaturführung des Reaktors entwickelt.

Verringert man den Partialdruck der Reaktanden durch Addierung einer Inertkomponente wie Stickstoff, sinkt erwartungsgemäß der Umsatz. Dabei stellte sich heraus, dass bei gleichen Eingangsbedingungen der am Ende optimierte Katalysator 7 die höchste Aktivität und geringste Empfindlichkeit auf eine Partialdruckabsenkung aufwies (s. **Abb. 6.2-2**). Das in der Abbildung optisch auffallende H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis bei KAT 1 ist auf andere Ausgangsparameter zurückzuführen.

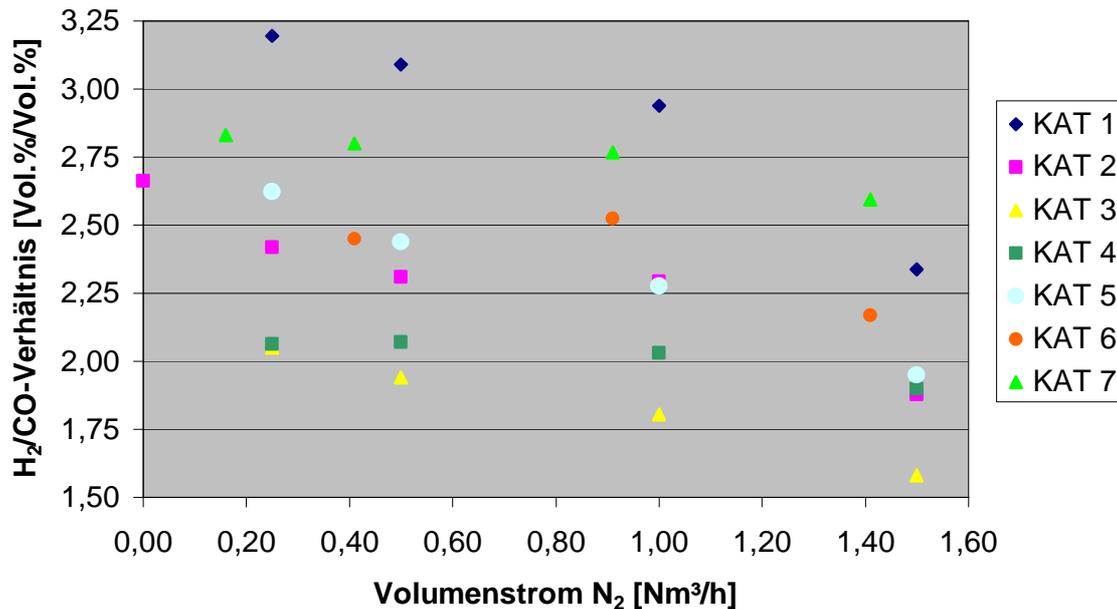


Abb. 6.2-2: Einfluss der zugeführten Stickstoffmenge auf das erreichte  $H_2:CO$ -Verhältnis

### Aktivität

Wie vorher gesehen, ist der  $CO$ -Umsatz bei ausreichender Reaktorlänge und gleichen Ausgangsbedingungen für alle Katalysatoren sehr ähnlich. Einen Eindruck von der Aktivität der Materialien gewinnt man, wenn die Temperaturentwicklung über die Reaktorlänge betrachtet wird. So zeigt **Abb. 6.2-3** bei einer Versuchsreihe, bei der es um den Einfluss der Vorheiztemperatur ging, dass sich beim KAT 1 nach einer Einlaufzone ein Temperaturmaximum einstellte. Die Temperatur sank nach Erreichen des Schwellenwertes im Reaktor ab.

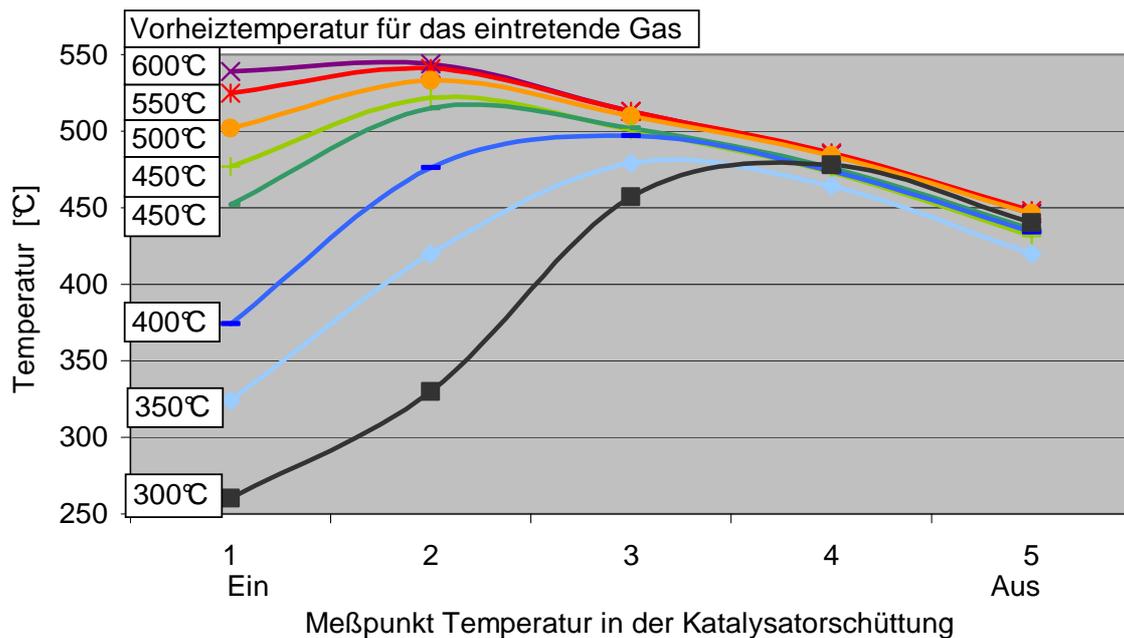
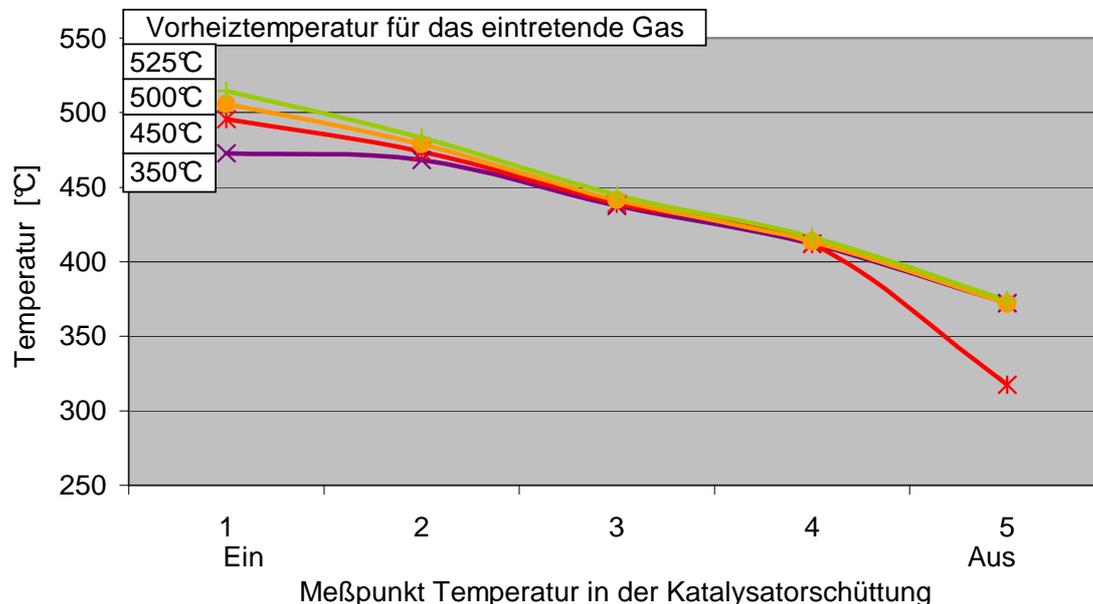


Abb. 6.2-3: Temperaturentwicklung bei KAT 1 über die Reaktorlänge bei verschiedenen Vorheiztemperaturen

Bei einem sehr reaktiven Katalysator ändert sich das Bild: Das Maximum kann dann bei ausreichend hoher Vorheiztemperatur und damit Reaktionsgeschwindigkeit schon in der ersten Zone liegen (s. **Abb. 6.2-4**).



**Abb. 6.2-4:** Temperaturentwicklung bei KAT 2 über die Reaktorlänge bei verschiedenen Vorheiztemperaturen

Nur bei niedriger Gaseintrittstemperatur (hier  $350^{\circ}C$ ) zieht sich die Reaktionszone hin.

Die Experimente wurden zuerst für die ersten fünf Katalysatoren durchgeführt. Dabei ergab sich ein gutes Reaktivitätsverhalten für die Katalysatoren 2 und 5.

Die Ergebnisse bis zum Katalysator 5 ließen vermuten, dass bestimmte Elemente im Katalysator verstärkt und andere abgeschwächt werden sollten. Daher stellte H.C. Starck abschließend die Muster 6 und 7 her, um die Vermutungen testen zu können.

### Temperaturführung

Wie im vorherigen Abschnitt ersichtlich, fördert eine hohe Vorheiztemperatur im getesteten Bereich von  $300$  bis  $600^{\circ}C$  die Aktivität in der ersten Zone. Ursache ist die durch die Temperatur begünstigte Reaktionsgeschwindigkeit. Das im Endeffekt erzielbare  $H_2:CO$ -Verhältnis wird aber durch das Temperaturniveau über der gesamten Reaktorlänge bestimmt, denn je niedriger dieses liegt, desto höher liegt gemäß der durchgeführten Gleichgewichtsbetrachtungen der Anteil der Produkte  $H_2$  und  $CO_2$ . Daher wurde durch Versuche, in denen durch die Vorheiztemperatur und die Reaktorbeheizung die mittlere Reaktortemperatur variiert werden konnte, ermittelt, wie die durchschnittliche Reaktortemperatur eingestellt werden sollte.

In **Abb. 6.2-5** ist zu sehen, dass sich mit den entwickelten Katalysatoren 6 und 7 schon bei ca  $350^{\circ}C$  an das Gleichgewicht heranreichende Umsätze erzielen lassen. Für die vorher eingesetzten Katalysatoren ist dies erst bei wesentlich höheren Temperaturen der Fall. Dabei läßt die Thermodynamik dann aber auch nur deutlich niedrigere  $H_2:CO$ -Verhältnisse zu.

Für alle Katalysatoren einschließlich der weniger aktiven Materialien liegt eine optimale mittlere Reaktortemperatur bei den angesetzten Versuchsbedingungen im Bereich von 350 bis 360°C.

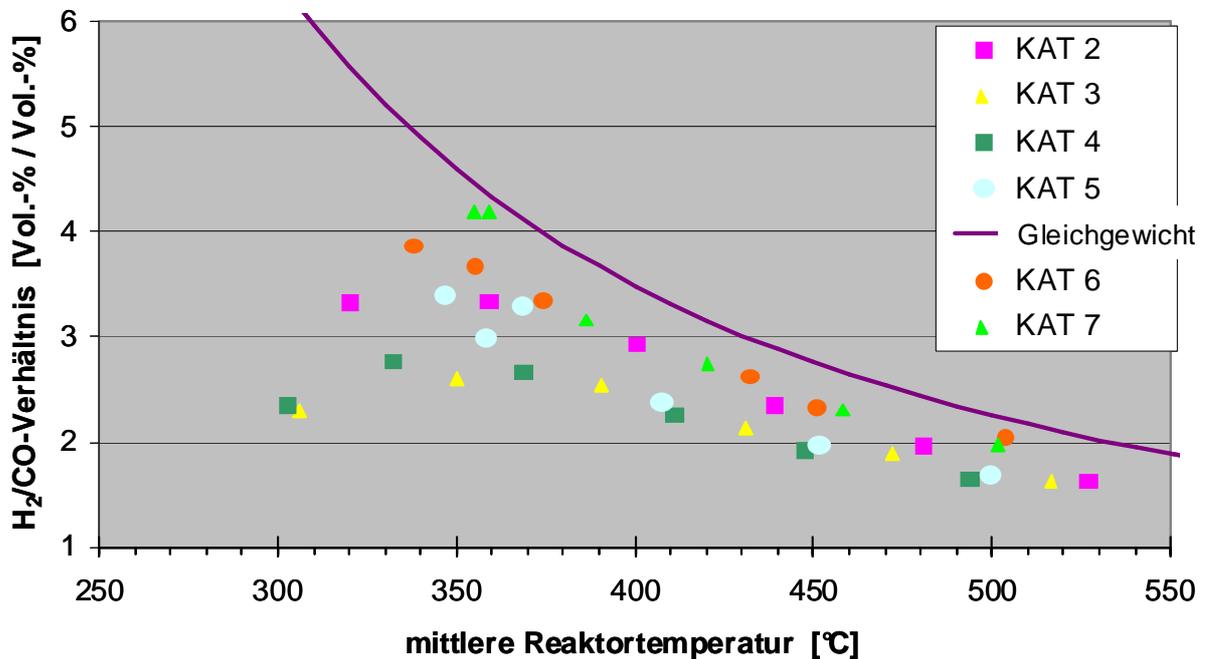


Abb. 6.2-5: Einfluß der mittleren Reaktortemperatur auf das erzielbare  $H_2:CO$ -Verhältnis

## 6.3 Deaktivierung

### 1. Deaktivierung bei $H_2S$ -freien Synthesegas

Die verschiedenen Katalysatoren wurden in der Entwicklungsphase 20 bis max. 35 Stunden ohne die Zugabe von Schwefelwasserstoff mit Gas der folgenden Zusammensetzung im Laborreaktor betrieben:

$H_2S$ : 0 l<sub>N</sub>/h,  $H_2O$ : 0,25 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h,  $H_2$ : 0,38 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h,  $CO$ : 0,25 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h,  $CO_2$ : 0,38 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h,  $N_2$ : 0,25 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h.

Zwei Muster zeigten eine nennenswerte Minderung der Aktivität, zwei Materialien lieferten geringfügig kleinere  $H_2$ -Ausbeuten.

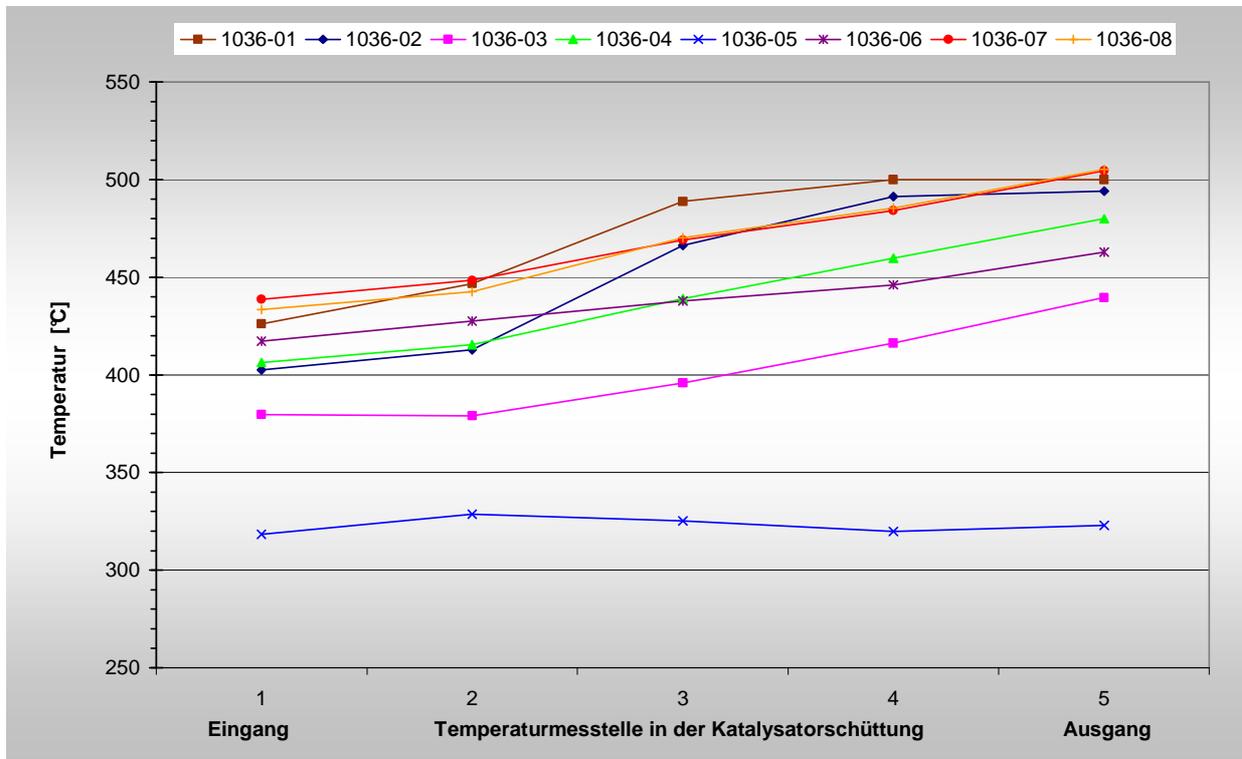
Nach der Reaktivierung mit  $H_2S$  wurden in jedem Fall die ursprünglichen Aktivitäten wieder erreicht. Eine „Alterung“ war in keinem Falle festzustellen.

### 2. Deaktivierung durch Inhaltsstoffe im Synthesegas aus der Biomasse

Die drei Biomassen Holz, Stroh und Miscanthus bringen unterschiedliche Gehalte an Spurenelementen in das Synthesegas ein. Besonders durch Schwermetalle war eine Deaktivierung befürchtet worden. EDX-Analysen der eingesetzten Katalysatoren nach den Versuchen wiesen aber in keinem Falle Anreicherungen von Elementen auf, welche nicht schon im Herstellungsverfahren aufgetreten sind.

Zieht man den Temperaturverlauf über die Reaktorlänge als Bezug heran, so ist keine Abschwächung der Aktivität beim Übergang von Holz auf Stroh zu erkennen. Wichtig ist vor allem die Gaseintrittstemperatur, durch welche Teerkondensation minimiert werden muss. Als

Beleg kann ein Vergleich der Graphen 1036-3 und 1036-4 (beides Holzvergasung) mit den Graphen 1036-06, 1036-07 und 1036-08 (alle Strohvergasung) in **Abb. 6.3-1** dienen.

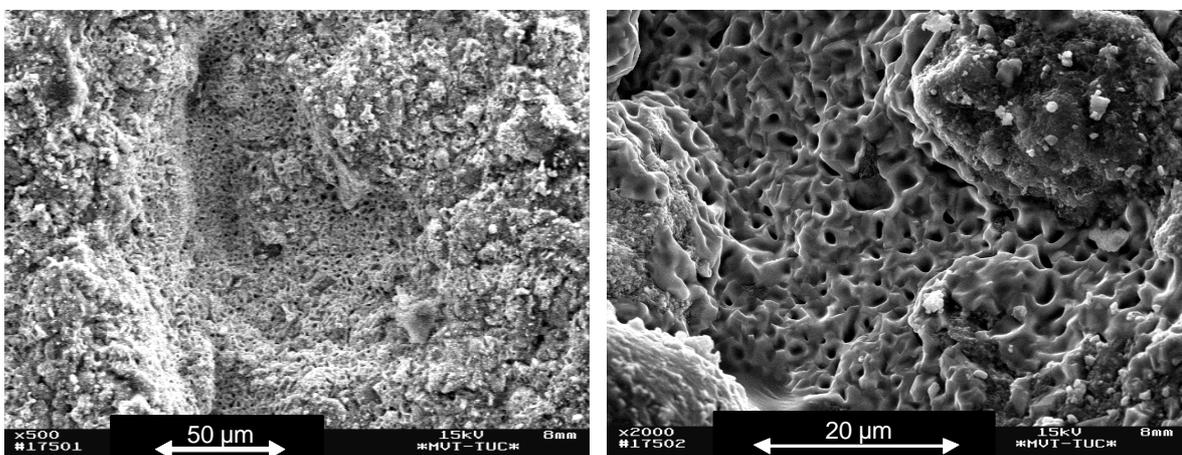


**Abb. 6.3-1:** Temperaturprofile einzelner Versuchseinstellungen über den Shiftreaktor während einer Versuchswoche

Alle genannten Graphen laufen nahezu parallel. Der CO-Umsatz schwankte um die 45 %. Er hing nicht von der Biomasse ab.

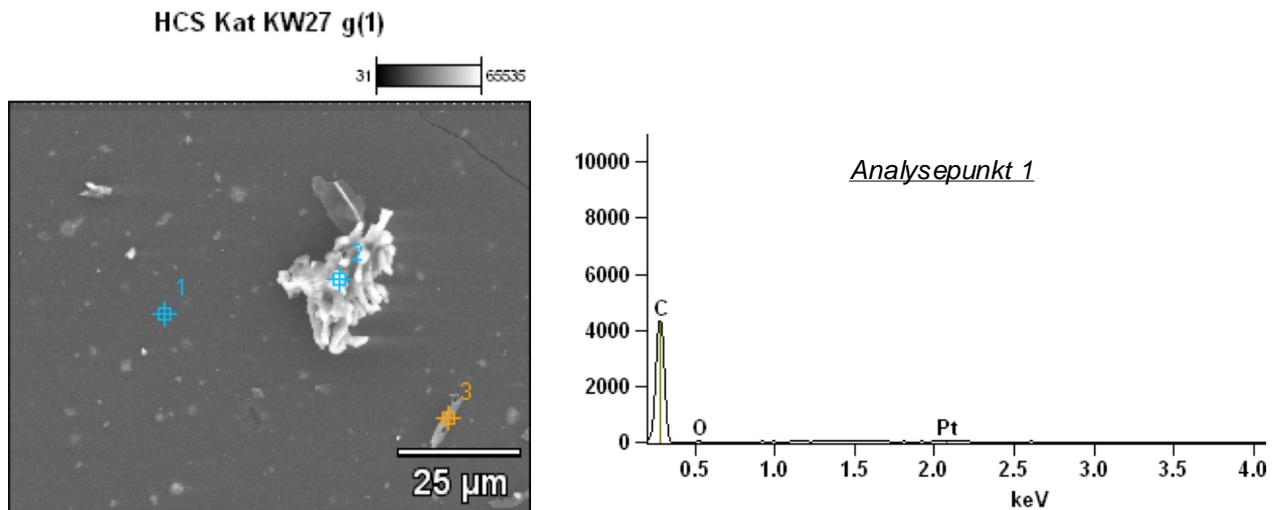
### 3. Deaktivierung durch Nebenprodukte der Gaserzeugung

Die von H.C. Starck nach der Entwicklungsphase zur Verfügung gestellten Katalysatoren wiesen bei der inneren Struktur einen porösen Aufbau mit einer durch das thermische Behandlungsverfahren gut einstellbaren inneren Oberfläche auf (s. **Abb. 6.3-2**).



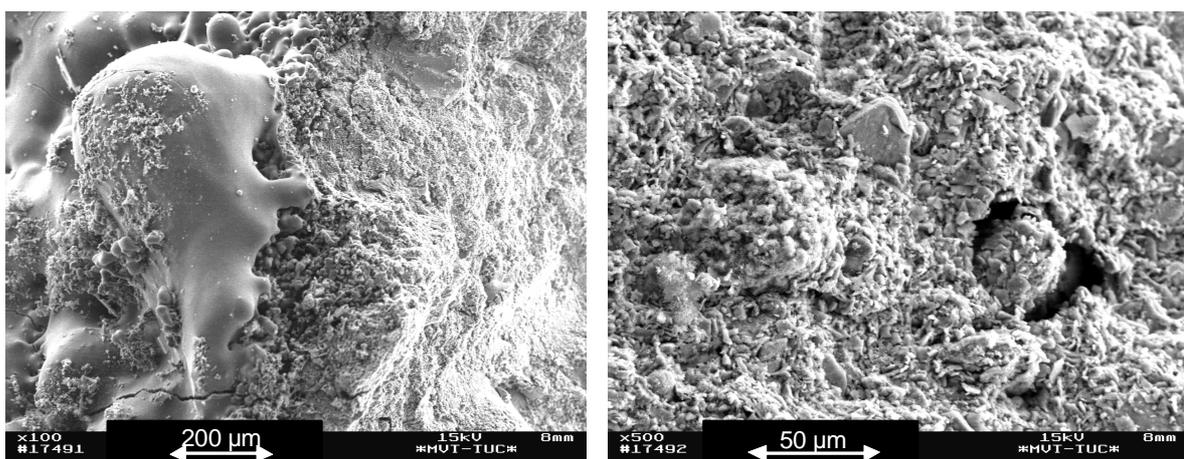
**Abb. 6.3-2:** REM-Aufnahmen des Katalysators im Auslieferungszustand

Nach der Aktivierung und Versuchen mit Miscanthus trat bei dem ursprünglich konzipierten Technikumsreaktor und Gaseintritten, welche unterhalb  $400^\circ\text{C}$  lagen, eine starke Veränderung der äußeren Oberfläche auf. Die Porosität verschwand, im REM erkennbar bei kleiner Vergrößerung war nur noch eine glatte Oberfläche. **Abb. 6.3-3** legt dar, dass das analysierbare Material (Anmerk.: Element Wasserstoff ist durch EDX nicht erkennbar) aus einer Kohlenstoffverbindung besteht.



**Abb. 6.3-3:** REM-Aufnahme und EDX-Analyse der äußeren Oberfläche eines KAT-Partikels

Bricht man die Partikel auf, so wird die innere Oberfläche wieder sichtbar. Mit kleinerer Vergrößerung ist erkenntlich, dass die glatten, kohlenstoffreichen Partikel eine tropfenähnliche Form besitzen (**s. Abb. 6.3-4**)



**Abb. 6.3-4:** REM-Aufnahmen von der Bruchkante (links) und der inneren Oberfläche eines Katalysatorpartikels (rechts) im Reaktor-Ursprungszustand

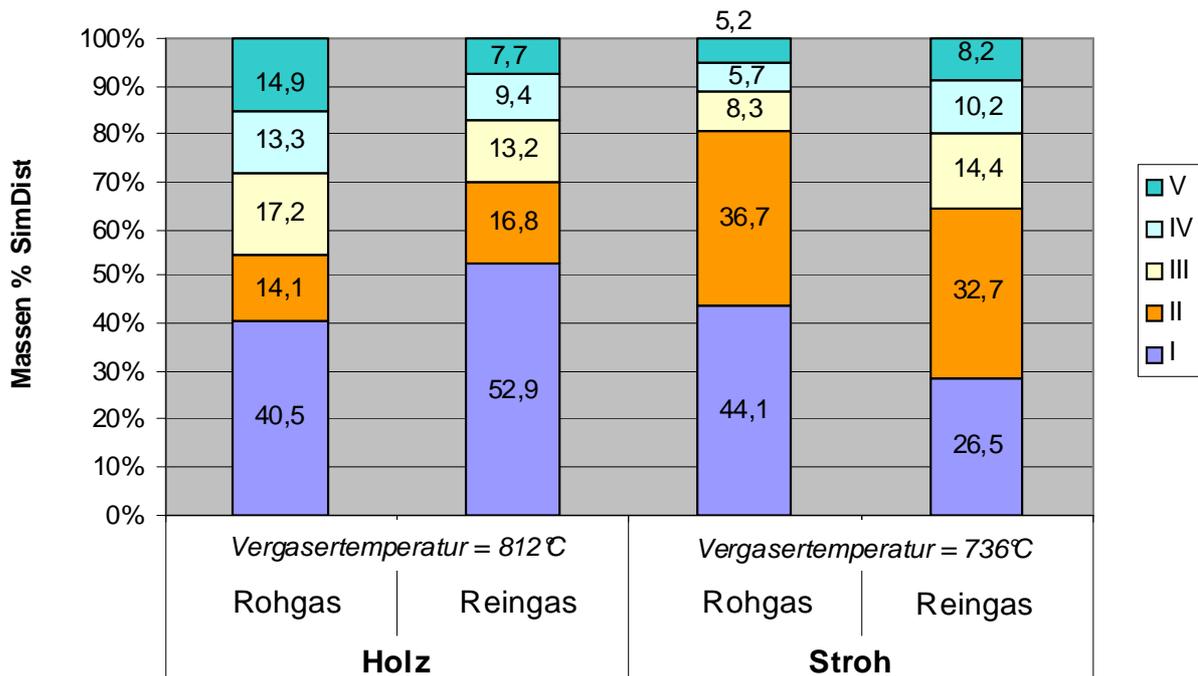
Begleitende EDX-Analysen zeigen für den tropfenförmigen Partikel den in Abb. 6.3-3 gesehenen Kohlenstoffpeak. Es liegt nahe, dass auf der äußeren Oberfläche der Katalysator-

partikel Teerkondensation stattgefunden hat. Der Teer verschließt dem Gas den Zugang zu den inneren Oberflächen und senkt somit die Aktivität des Gesamtpartikels deutlich ab.

Um signifikante Effekte zu erzeugen, wurde der Gaserzeuger den größten Teil der Zeit so gefahren, dass mit Nebenprodukten verunreinigtes Synthesegas provoziert wurde. Verfahrenstechnische Maßnahmen sind z.B. eine niedrige Vergasertemperatur, Fahren am Dampfminimum und Luftvergasung. Somit wurden nicht nur hohe Teerwerte vom Absolutbetrag her produziert (ca 50 g/Nm<sup>3</sup>), sondern die Art der Teere auch zu hohen Anteilen von Schwersiedern verschoben. Wie **Abb. 6.3-5** darstellt, wies besonders das Holz hohe Anteile an Schwersiedern auf. Zur Erläuterung zeigt **Tab. 6.3-1** die Klasseneinteilung nach Siedebereichen und einige beispielhafte Teervertreter jeder Klasse.

**Tab. 6.3-1:** Einteilung nach Teerklassen gemäß TAR-Protocol [3] und beispielhafte Vertreter

I	II	III	IV	V
0-115°C	116-200°C	201-270°C	271-360°C	361-500°C
Toluol	Phenol	Naphthol	Dibenzofuran	Pyren
Pyridin	Methylphenol	Methylinden	Acenaphthen	
	Benzofuran	Naphthalin	Phenantren /Anthracen	
	Inden / Indan	Biphenyl		
	Methylpyridin	Azulen		
	Styrol	Chinolin / Isochinolin		
	Dimethylbenzol			
	Ethylbenzol			
	Methylstyrol			
	Ethenyl-Methyl-Benzol			
	Xylol			
	Dihydrobenzofuran			



**Abb. 6.3-5:** Siedepunktverteilung analysierter Teere der Holz- und Strohvergasung mit dem Verfahren der Simulierten Destillation

**Bem:** Die Teerprobennahme erfolgte gemäß dem TAR-Protokoll mit Toluol (Siedepunkt=111°C) als Lösungsmittel. Die Werte der Klasse 1 sind daher nicht aussagekräftig.

Besonders die Klasse V mit ihrem aus Sicht des Shiftreaktors frühen Siedebereich oberhalb 360°C ist für die Aktivität des Katalysators im Dauerbetrieb von hoher Wichtigkeit. Hier waren Entwicklungsarbeiten zu leisten, um die Katalysatoraktivität auf hohem Niveau zu halten.

## 6.4 Regeneration

In Vorversuchen wurde eine kleine Menge Katalysator (300 g) in einem Laborofen bei 550°C ausgeheizt. Dabei erfolgte eine Temperaturüberwachung innerhalb der Schüttung. Die Temperatur stieg beim Ausheizen nicht mehr als 40 K über die Ofentemperatur.

Für die Regeneration einer Katalysatorfüllung des Technikumsreaktors wurden jeweils Chargen mit einem Gewicht zwischen 3 und 5 kg in einem Muffelofen innerhalb von einer Stunde auf 550°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur ca. 8 Stunden im Ofen belassen. Bei den größeren Chargen wurde die Katalysatorschüttung zwischendurch umgeschichtet, damit alle Partikel mit Luftsauerstoff in Berührung kommen.

Die Fotos in **Abb. 6.4-1** zeigen den Katalysator vor und nach der Regeneration:



**Abb. 6.4-1:** Katalysator vor der Regeneration (links) und danach (rechts)

Deutlich zu erkennen ist links die schwarze Färbung des Katalysators vor der Regeneration. Diese wurde auch schon bei der Aktivierung im Laborreaktor beobachtet. Sie liegt zum einen begründet in der schwarzen Farbe von Cobaltsulfid, zum anderen sind schwarz glänzende Teerablagerungen zu erkennen. Einige Partikel weisen noch die Blaufärbung von Cobaltoxid auf, sind also bei der Aktivierung mit Schwefelwasserstoff nicht vollständig sulfidiert worden.

Nach der Behandlung im Ofen ist wieder die typische Blaufärbung des oxidischen Katalysators zu sehen. Weiterhin lässt sich eine feine Ascheschicht erkennen. Die Asche wurde abgesiebt.

In **Tab. 6.4-1** sind die Gewichte des Katalysators vor und nach der Regeneration sowie nach dem Absieben des Staubes erfasst.

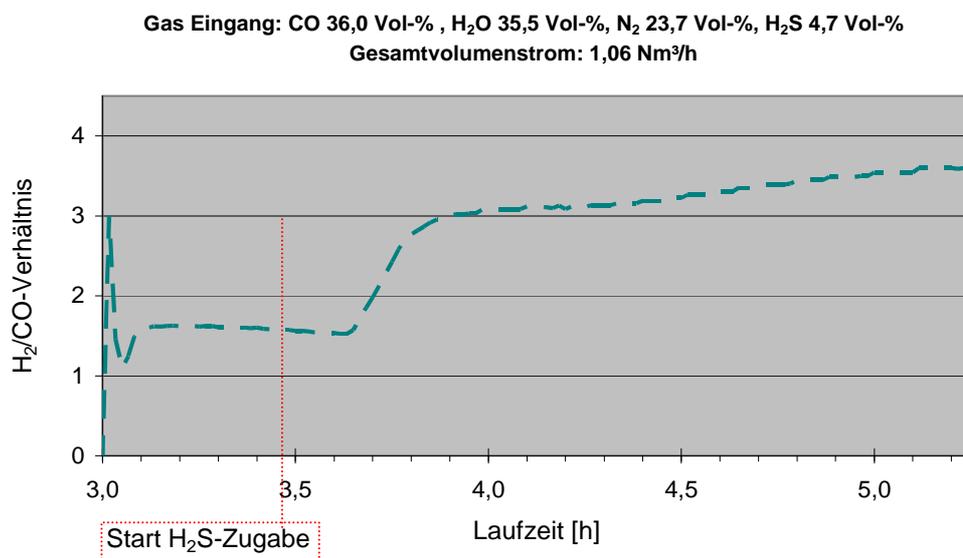
**Tab. 6.4-1:** Gewichte des Katalysators während des Regenerationsvorgangs

Gewicht vor Ausbrand	Gewicht nach Ausbrand	Gewicht nach Entstaubung
64.079 g	58.001 g	53.806 g
	Gewichtsverlust durch Ausbrand [% bez. auf Ausgangsmasse]	Gewichtsverlust durch Entstauben [% bez. auf Ausgangsmasse]
	9,5	6,5

Bemerkenswert ist der hohe Gewichtsverlust von fast 10 Gew.-% nach dem Ausbrand. Er deutet auf eine hohe Beladung des Ausgangsmaterials mit organischen Stoffen hin. Da die Temperatur in der Schüttung nicht über 600°C anstieg steht zu vermuten, dass die Kohlenwasserstoffe langsam ausglühten und/oder verdampften. Dies ist bei Teeren sehr wahrscheinlich. Beim Absieben enthält der Staub auch Katalysatormaterial.

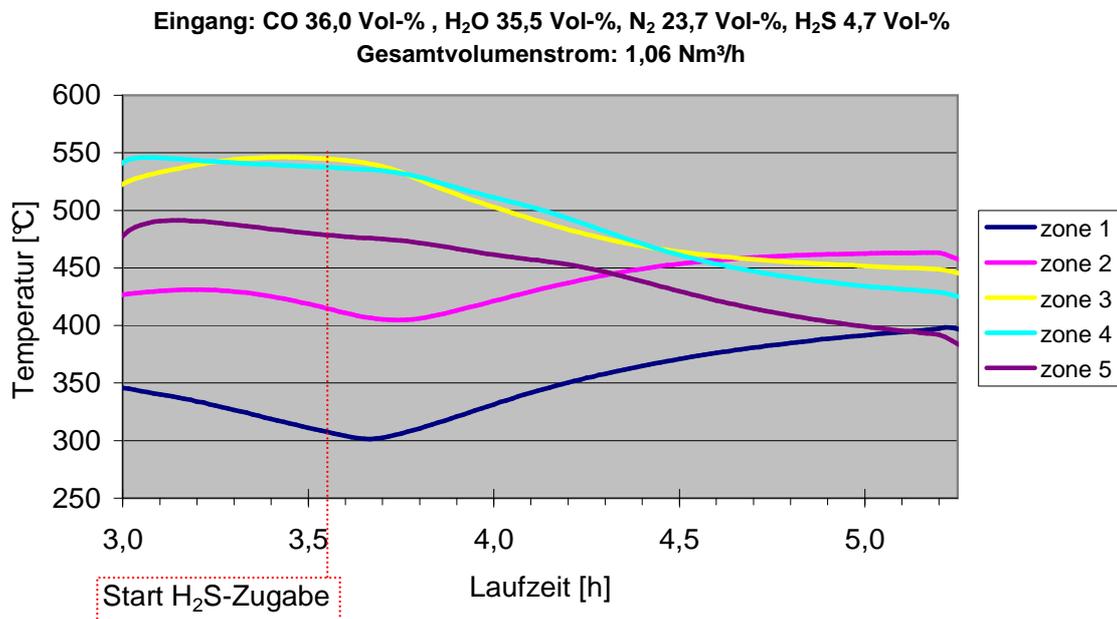
Nach dem Ausbrand wurden fünf Liter des Materials im Laborreaktor einem Test auf Aktivität unterzogen. Die Zusammenstellung des eingehenden Gases orientierte sich an der Gaszusammensetzung der Pilotanlage. Es zeigte sich, dass der ausgebrannte Katalysator keine meßbare Aktivität besaß (s. **Abb. 6.4-2**, Zeitraum bis H<sub>2</sub>S-Zugabe).

Die Aktivierung erfolgte mit H<sub>2</sub>S im Stickstoffstrom. Bei dem gewählten geringen Volumenstrom von ca 1,1 Nm<sup>3</sup>/h stellte sich schon wenige Minuten nach H<sub>2</sub>S-Zugabe ein deutlicher CO-Umsatz ein, mit dem rasch das Gleichgewicht erreicht wurde.



**Abb. 6.4-2:** H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis über der Zeit bei der Sulfidierung im Laborreaktor

Die Aktivierungsfront schreitet wie bei den ungebrauchten Katalysatoren mit einem Temperaturpeak durch den Reaktor (s. **Abb. 6.4-3**, Zone 1+2). In den inaktiven Zonen kühlt das Gas ab.

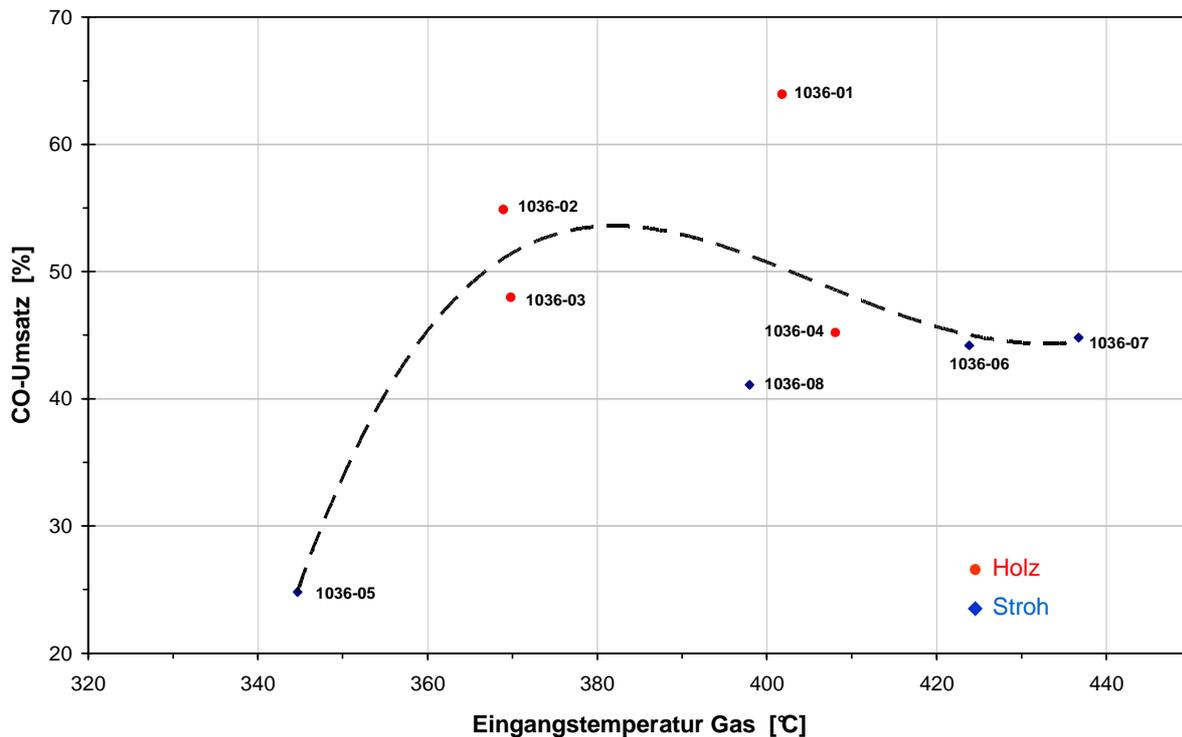


**Abb. 6.4-3:** Temperaturverlauf über die 5 Temperaturzonen des Laborreaktors während der Sulfidierung

## 6.5 Apparate- und verfahrenstechnische Entwicklungen

Gemäß der thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen fördert ein niedriges Temperaturniveau die Bildung von  $H_2$ . Die Entwicklungsarbeiten mit dem Laborreaktor wiesen auf die Bedeutung der Reaktionskinetik hin. Unter den dort gefahrenen geometrischen und verfahrenstechnischen Parametern schien eine mittlere Reaktortemperatur von ca 350 bis 360°C einen maximalen CO-Umsatz zu befördern.

Bei dem Synthesegas aus Biomasse kommt die Erscheinung der Teerkondensation hinzu. Die gefundene optimale Reaktordurchschnittstemperatur ist nicht einhaltbar. Es zeigte sich, dass eine Gaseintrittstemperatur von 370 bis 390°C optimal ist (s. **Abb. 6.5-1**), womit wegen der Exothermie der Wassergas-Shiftreaktion die mittlere Reaktortemperatur höher liegt. Damit sind bei Vermeidung der Teerkondensation aber immer noch CO-Umsätze bis zu gefundenen 65 % machbar (s. Punkt 1036-1).



**Abb. 6.5-1:** CO-Umsatz als Funktion der Gaseintrittstemperatur in den Shiftreaktor

**Bem.:** Ausgleichskurve von Excel kalkuliert

Um gezielt die Eingangstemperatur des Gases absenken zu können, wurde eine Kaltwasser-eindüsung in die Zuleitung zum Reaktor installiert. Mit Hilfe einer Hochdruckpumpe können bis zu 6 l/h Wasser dosiert werden. Damit ist eine Temperaturabsenkung bis zu 150 K möglich.

Die Düse hat einen Bohrungsdurchmesser vom 0,25 mm und benötigt für den Durchfluss von 6 l/h einen Vordruck von etwa 30 bar. Dabei bildet sich ein feiner Sprühnebel in Form eines Kegels mit 60° Öffnungswinkel. Die Düse ist nach unten in den Gasstrom gerichtet, damit das Wasser vom Gasstrom mitgerissen wird und der Sprühkegel möglichst nicht die Rohrwand berührt. Zudem kann sich bei der Einbaulage in Strömungsrichtung weniger Staub und Teer auf der Düse anlagern.

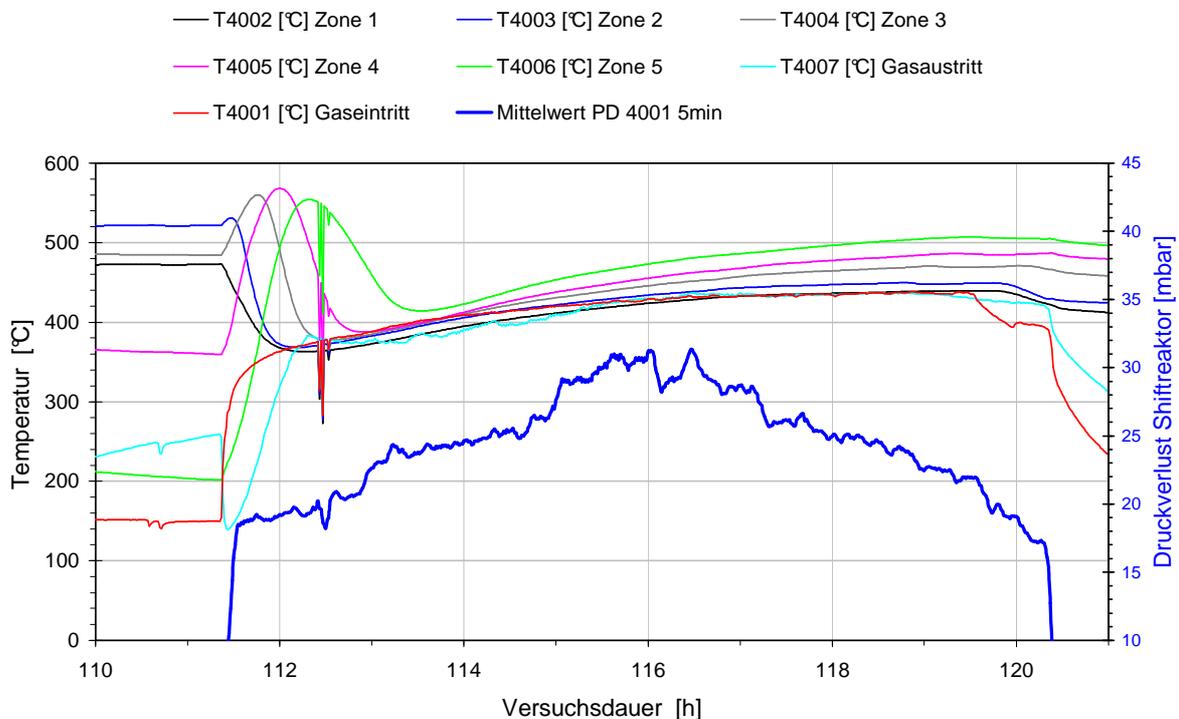
Die Wasserzuleitung verfügt zudem über eine Stickstoffspülung, um die Leitung vor Versuchsbeginn zu inertisieren. Damit wird sichergestellt, dass im Betrieb kein Luftsauerstoff aus der Leitung in den heißen Synthesegasstrom gelangen kann.

Die Ergebnisse der ersten Versuchswochen zeigten die Gefahr der Teerkondensation, wenn a) der Vergaser extreme Gehalte und Zusammensetzungen produziert und b) bei der Temperaturabsenkung über die dem Shiftreaktor vorgeschaltete Wassereindüsung.

Um den radialen Temperaturgradienten zu minimieren, ist der Reaktor isoliert und mit einer Begleitheizung versehen.

Mit diesem Aufbau war es möglich, den Katalysator über eine volle Versuchswoche zu betreiben. Kritisch blieb der Anfahrzustand. Wenn der Anlagenfahrer nicht darauf achtete, den Shiftreaktor erst nach Erreichen einer Mindesttemperatur von 370°C Gaseintrittstemperatur freizugeben, kam es auch im Bereich der Katalysatorschüttung zur Teerkondensation mit Verminderung der Oberfläche und Druckanstieg. Es zeigte sich dabei, dass der Reaktor eine

gewisse Selbstreinigungskraft hatte, wenn die mittlere Reaktortemperatur über ca. 430°C anstieg. Beispielhaft sei auf die **Abb. 6.5-3** verwiesen: Die blaue Kurve stellt den Druckverlust über der Zeit dar. Im Bereich der Aufwärmphase steigt er kontinuierlich von 20 mbar auf 30 mbar an. Ist der Reaktor durchgewärmt, sinkt der Druckverlust auf 17 mbar ab.

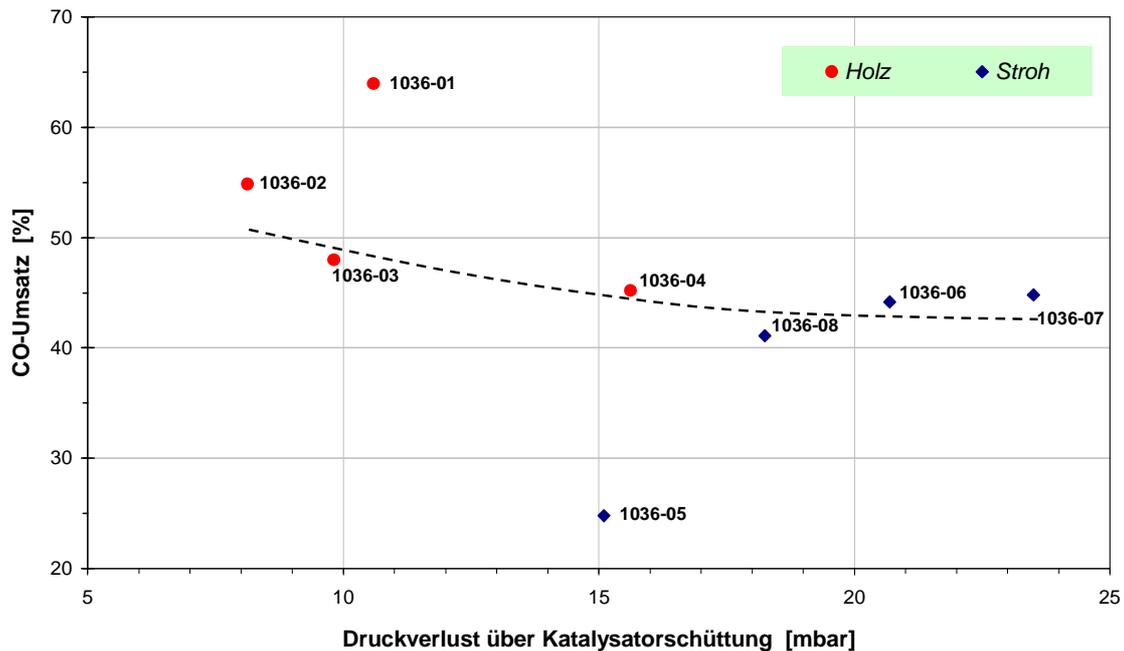


**Abb. 6.5-3:** Selbstregeneration des entwickelten Shiftreaktors

Die Temperaturmaxima beim Anfahren mit Synthesegas aus Biomasse sind häufig zu beobachten. Die Erscheinung könnte ein Hinweis sein, dass eine exotherme Reaktionsfront durch den Reaktor schreitet. Sie ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der Schwefelwasserstoff des Gases vom Katalysator zur Resultidierung oxidischer Stellen genutzt wird.

Es ist zu bemerken, dass durch den gezielten Niederschlag von Verunreinigungen in den ersten beiden Zonen der Druckverlust vermutlich nicht gleichmäßig über der gesamten Schüttung ansteigt. Wie aus **Abb. 6.5-4** ersichtlich ist, verursacht mit dem neuen Reaktorkonzept ein Druckanstieg nicht automatisch eine starke Verminderung des Umsatzes.

Die Abbildung zeigt, dass die Schwächung des Umsatzes mit dem Druckverlust gering war, wenn sich eine gewisse Grundverschmutzung nach den ersten Versuchspunkten eingestellt hatte.



**Abb. 6.5-4:** Druckverlust und CO-Umsatz bei verschiedenen Biomassen

Die durchgeführten Maßnahmen führten dazu, dass der Katalysator sich in der letzten Versuchswoche trotz aller Belastungen hinsichtlich Temperaturen, Biomassen und Vergasungszuständen als sehr robust erwies. Der Herstellungsprozess der Fa. H.C. Starck gewährleistete eine sehr gute Regenerierbarkeit des entwickelten Materials. Die Ursache für die bis zuletzt guten Umsatzraten lassen sich auch an den Reaktionsoberflächen, gemessen als BET-Werte in **Tab. 6.5-1**, darstellen.

**Tab. 6.5-1:** Reaktive Oberflächen des entwickelten Katalysators (verschiedene Projektstadien)

Ausgangsmaterial	59,0 m <sup>2</sup> /g
vor der Regeneration <sup>1)</sup>	14,5 m <sup>2</sup> /g
nach dem Ausbrand	59,4 m <sup>2</sup> /g
nach der letzten Versuchswoche <sup>2)</sup>	34,1 m <sup>2</sup> /g

<sup>1)</sup>: Katalysator nach Versuchen im ursprünglichen Technikumsreaktor

<sup>2)</sup>: Katalysator nach Addierung der Wassereindüsung und der Reaktoreinbauten

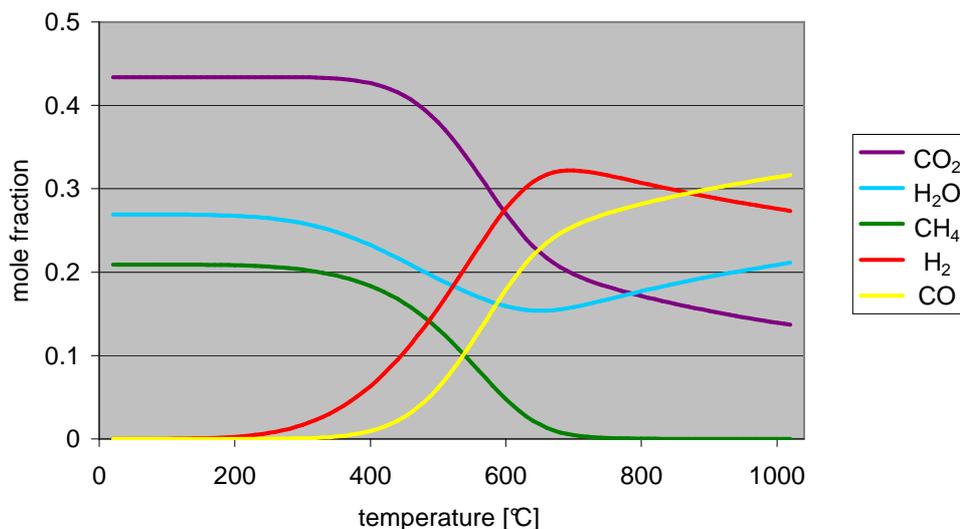
Besonders bemerkenswert ist, dass sich nach der Regeneration die gleiche reaktive Oberfläche wie im Ausgangsmaterial einstellte.

Während des Versuchsbetriebes sank die Oberfläche um ca. 40 %. Damit verbunden war ein Absinken des CO-Umsatzes von 65 % des ersten Versuchspunktes auf ca. 40 bis 45 % im Dauerbetrieb. Die Aktivität liegt damit noch deutlich über dem wirtschaftlich sinnvollen Wertebereich von maximal 20 bis 30 % (s. Kap. 7).

## 6.6 Methanisierung

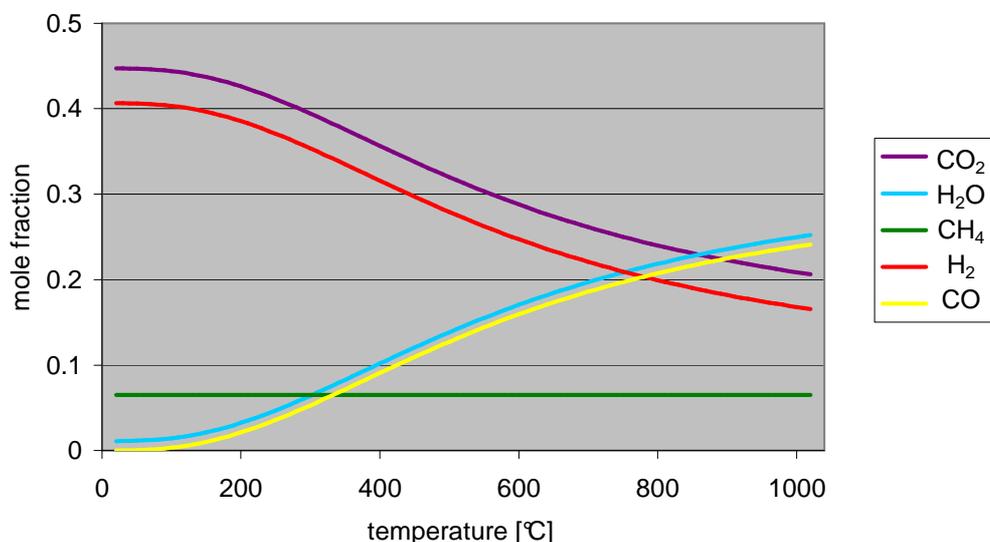
Betrachtet man den Fall, dass im System keine kinetischen Hemmungen existieren und alle Reaktionen ablaufen können, so dass die Freie Enthalpie ihr Minimum erreicht, stellt die Methanbildungsreaktion ( $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) ein ernstes Problem dar, da sie die Ausbeute an Synthesegas vermindert. Unterhalb 400°C könnte der Reaktionspartner (CO oder H<sub>2</sub>) mit der geringeren Konzentration vollständig verbraucht sein (s. **Abb. 6.6-1**).

Wie Berechnungen eines Simulationsprogrammes am Beispiel eines Gibbs-Reaktors zeigen, ist die Methanbildung unterhalb 600°C energetisch begünstigt.



**Abb. 6.6-1:** Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur, mit Methanbildung (Berechnungsprogramm: ChemCAD der Fa. Chemstations, Ausgangszusammensetzung des Gases wie bei einem beispielhaften Synthesegas aus Biomasse)

Läßt man die Methanbildungsreaktion bei der Berechnung nicht zu, so ändert sich das Bild völlig: Ein sinkendes Temperaturniveau fördert nun sogar die Bildung von H<sub>2</sub> (s. **Abb. 6.6-2**)

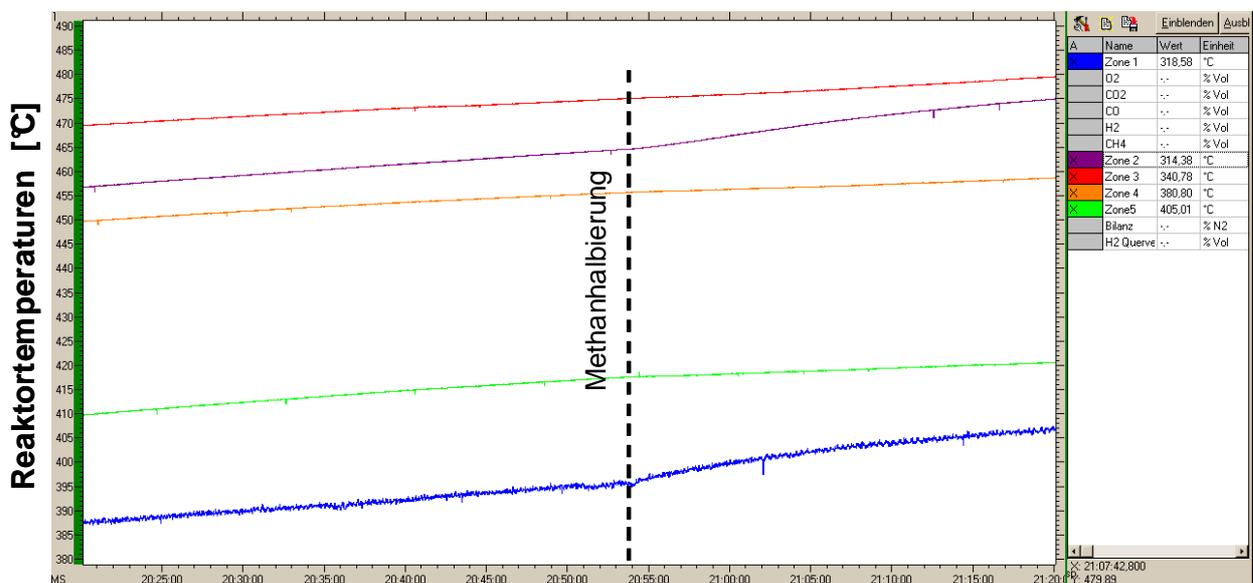


**Abb. 6.6-2:** Gleichgewichtskonzentrationen ohne Methanbildung

In Versuchen war daher dringend zu ermitteln, ob die notwendige kinetische Hemmung zur Methanbildung besteht.

In einer ersten Versuchsreihe im Laborreaktor wurde die Methanzugabe kontinuierlich erhöht. Bei einem konstanten Gasvolumenstrom von  $H_2S=10 \text{ l}_N/h$ ,  $H_2O=0,25 \text{ Nm}^3/h$ ,  $H_2=0,38 \text{ Nm}^3/h$ ,  $CO=0,25 \text{ Nm}^3/h$ ,  $CO_2=0,38 \text{ Nm}^3/h$  und  $N_2=0,25 \text{ Nm}^3/h$  stieg der zugegebene Volumenstrom an Methan schrittweise von 0,0 auf  $0,20 \text{ Nm}^3/h$ . **Resultat:** Keine Methanbildung zu beobachten.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Methan von Beginn an zugegeben und dann schlagartig halbiert. Den fehlenden Strom ersetzte Stickstoff. **Resultat:** Eine Sprungantwort des Systems bleibt aus (s. **Abb. 6.6-3**).



**Abb. 6.6-3:** Sprungantwort im Laborreaktor bei Halbierung der Methanzugabe  
(Bem.: Durchführung exakt um 20:54 Uhr)

Die Temperaturen in Zone 1 und 2 stiegen über mehrere Minuten verteilt langsam an. Dies dürfte auf die geringere spezifische Wärmekapazität des Stickstoffs verursacht sein, wodurch der Temperaturtherm der Enthalpie angehoben wird. Ein plötzlicher Temperaturanstieg, welcher bei einem plötzlich steigenden Umsatz des Synthesegases zu Methan eintreten müßte, ist nicht zu beobachten.

Bei Beaufschlagung des Katalysators mit Synthesegas aus Biomasse bestätigen sich die gemachten Beobachtungen im interessanten Temperaturbereich von 350 bis  $500^\circ\text{C}$  Gaseintrittstemperatur. In **Abb. 6.6-4** ist zu sehen, dass die Methangehalte vor und nach Shiftreaktor sich geringfügig im Bereich der Meßgenauigkeit unterscheiden. Nur bei einer sehr niedrigen Gaseintrittstemperatur von ca  $320^\circ\text{C}$  konnte eine nennenswerte Methanbildung beobachtet werden (s. Versuchspunkt 1036-05).

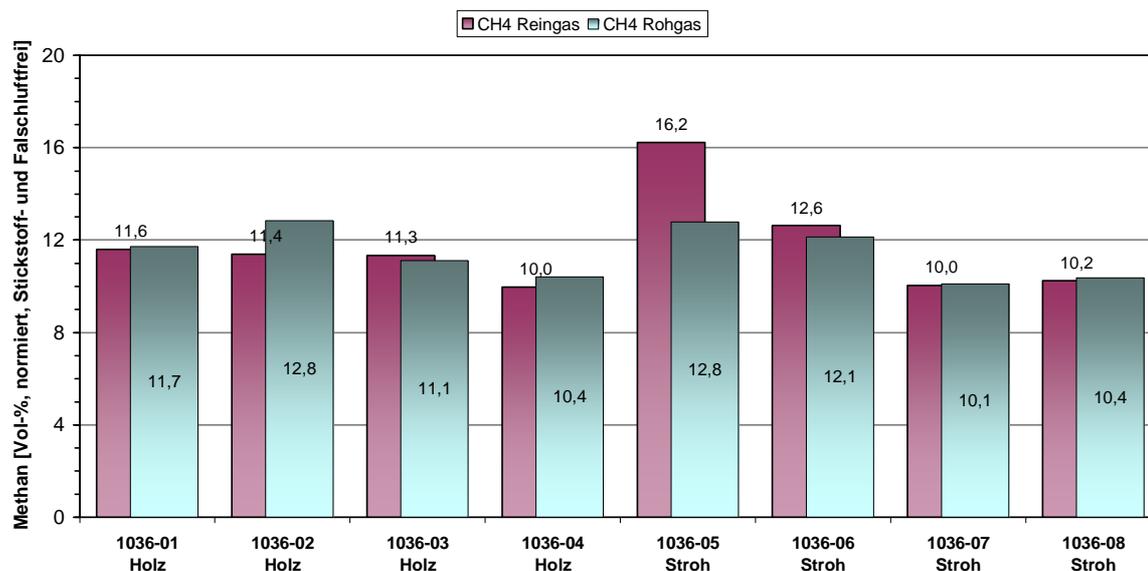


Abb. 6.6-4: Methangehalte im Synthesegas aus Biomasse vor und nach dem Shiftreaktor.

## 6.7 Teercracking

Aufgrund der Möglichkeit, dass der Shiftkatalysator das Teercracking fördert, wurden die Teergehalte des Synthesegases vor und hinter dem Shiftreaktor gemessen. Anhand der Ergebnisse lässt sich kein Nachweis erbringen, dass der Katalysator die Teere chemisch angreift. Die gemessenen Teergehalte sind hinter dem Reaktor nicht signifikant niedriger als davor.

## 7. Betriebswirtschaftliche Auswirkungen

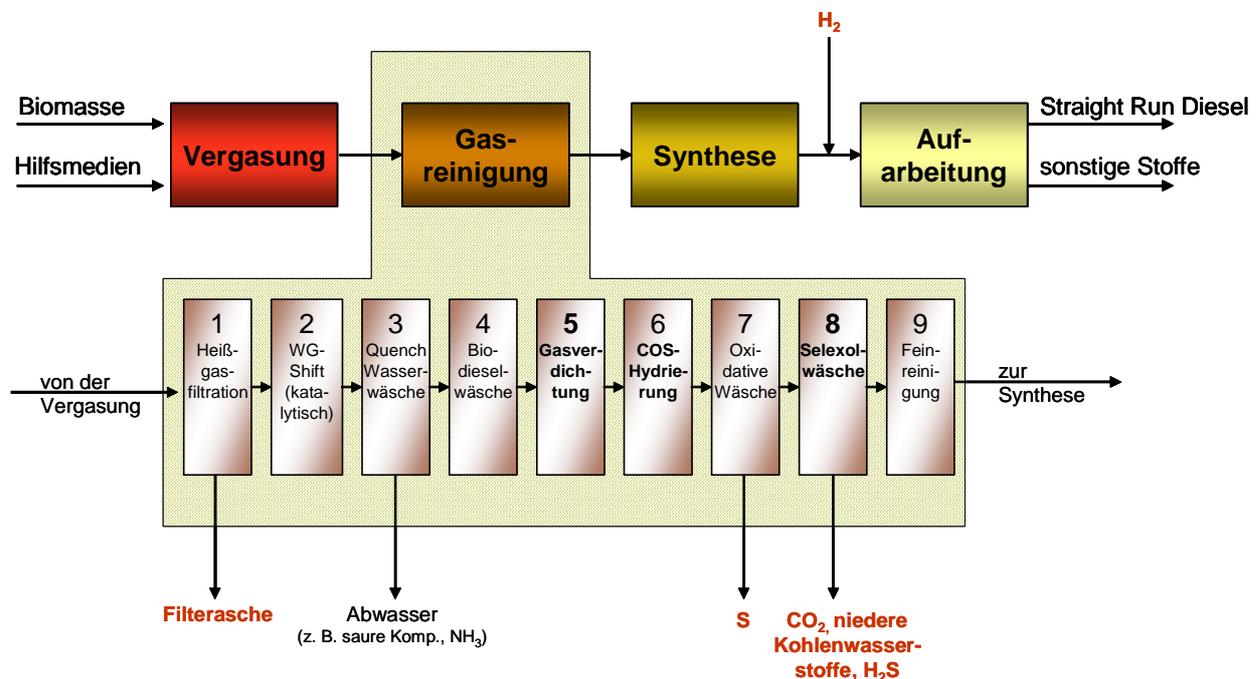
### 7.1 Grundlagen der Berechnungen

Die Betrachtungen zu den betriebswirtschaftlichen Auswirkungen bauen auf zwei abgeschlossenen Vorhaben auf:

1. Im Verbundvorhaben RENEW [2] (2004 bis 2007) war im Rahmen der ökologischen und ökonomischen Begleitforschung eine detaillierte Massen- und Energiebilanzierung einer Modellanlage nach dem ArtFuel-Konzept verlangt.
2. Im Jahr 2006 schloss das durch BMELV und Fa. Volkswagen (Wolfsburg) finanzierte Vorhaben *Anforderungen an Biomasse zur Kraftstoffherstellung aus der Sicht von Anlagenbetreibern* ab [4]. Im Vorhaben wurde u.a. eine modellhafte BtL-Anlage der Leistung 500  $MW_{therm}$  von den Energie- und Massenflüssen her bilanziert. Aufgrund von Preisen aus Literatur und Anlagenbau wurde eine dynamische Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Modellanlage durchgeführt.

Im Workpackage 5 von OptiBtLGas sollte die kommerzielle Modellanlage als Grundlage dienen, um die Versuchsergebnisse wirtschaftlich bewerten zu können. Als Zielgröße dient die Senkung des Gestehungspreises des Straight-Run-Diesels als Produkt der BtL-Anlage. Die Rechnung wird an einem exemplarischen Beispiel durchgeführt.

Die ursprüngliche Modellanlage wurde um den Wassergasshiftreaktor erweitert. **Abb. 7.1-1** zeigt den Aufbau mit expliziter Aufschlüsselung der Synthesegasreinigung.



**Abb. 7.1-1:** Grundfließbild der Modellanlage für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

In der ersten Stufe der Gasreinigung trennt ein Heißgasfilter den Staub aus dem Produktgas ab. Der Filter arbeitet im Bereich  $350^\circ C$  ( $\rightarrow$  oberhalb der üblichen Teerkondensation) und unterhalb von  $600^\circ C$  ( $\rightarrow$  Erstarrung der kaliumhaltigen Stäube). Damit sind gute Voraussetzungen

gegeben, um das in den Wassergasshiftreaktor eintretende Gas mit einer idealen Eintrittstemperatur auszustatten. Sollte das Gas heißer sein, könnte es durch einen Wärmetauscher oder eine Wassereindüsung abgekühlt werden. Nach dem WGS-Reaktor erfolgt die Abquenchung mit Wasser und die Absorption saurer und basischer Gasbestandteile im wasserbasierten Wäscher. Durch die Abkühlung kondensieren Teere.

Anschließend erfolgt im Biodieselwäscher die Restabtrennung von Teeren durch physikalisches Lösen.

Dann kann auf das für die Synthese erforderliche Druckniveau verdichtet werden. Mit Hilfe der COS-Hydrolyse und Oxidativen Wäsche werden Schwefelverbindungen entfernt. Darauf folgend werden  $CO_2$ , niedere Kohlenwasserstoffe und noch einmal Schwefel als  $H_2S$  in der Selexolstufe entfernt. Ein abschließender Festbettadsorber soll auf das für die Synthese notwendige Verunreinigungsniveau absenken.

Da Biomasse (allgemeine Faustformel  $CH_{1,6}O_{0,7}$  [5]) in der Regel nur ein H:C-Verhältnis von ca 1,6:1 enthält, d.h. im Synthesegas kein für die meisten Synthesen notwendiges  $H_2:CO$ -Verhältnis  $\geq 2:1$  liefern würde, ist die Zugabe von  $H_2$  vorgesehen, um auf das synthesespezifische  $H_2:CO$ -Verhältnis zu kommen.

Bei der FTS entstehen die verwertbaren Kohlenwasserstoffe Naphta, Straight Run Diesel und Wachse. Sie müssen durch Destillation voneinander getrennt werden. Der Straight Run Diesel trägt in der Literatur oft schon den Namen „BtL“. Wird er konventionellem Diesel einfach zugemischt, ist die Bezeichnung gerechtfertigt. Soll er dagegen als reiner Kraftstoff getankt werden, ist noch eine Isomerisierung und Additivierung notwendig. Diese beiden Behandlungsschritte sind in der Kalkulation nicht enthalten.

Die Basisdaten der Modellanlage sind in **Tab. 7.1-1** dargestellt.

Die Preise für Naphta und Wachs entstammen [4]. Es wurde eine Erlössteigerung gegenüber den Annahmen aus 2006 von 20 % angesetzt.

Die Investpreise der alten Studie wurden stark um 30 % angehoben. Dieser Wert besitzt eine gewisse Willkürlichkeit. Da die Situation im Maschinenbau-, Anlagen- und Kraftwerksbau sich gegenüber der alten Datenerfassung sehr verbesserte, muß von einer Preissteigerung weit oberhalb der Anhebung der allgemeinen Lebenshaltungskosten ausgegangen werden.

**Tab. 7.1-1:** Basisdaten der Modellanlage ohne Wassergasshiftreaktor

Invest = 497,- Mio €, Inbetriebnahme im Jahr 2015	Input = Biomassemix mit durchschnittlichem Preis von 65,- €/t <sub>FS</sub>
Größe der Anlage = 500 MW <sub>therm</sub> FWL <sup>1)</sup> Input = 1.019.200 t <sub>FS</sub> /a <sup>2)</sup> Stunden auf Vollast = 8.000 h/a	Wasserstoffeinsatz von 1,91 t/h zu einem spezifischen Preis von 30 ct/m <sup>3</sup>
Referenz-Biomasse = Weizenstroh mit H <sub>u</sub> = 14,1 MJ/kg, Wassergehalt = 10 Gew.-%, Aschegehalt = 7 Gew.-%	<i>Erlöse:</i> Naphta = 45.280 t/a zu 600 €/t Straight Run Diesel = 63.920 t/a zu 1.850 €/t Wachs = 50.880 t/a zu 1.400 €/t Strom = 15.364 kW zu 12 cent/kWh
Energieausbeute, gespeichert in den Kohlenwasserstoffen nach FTS = 49 %, bezogen auf Energieinhalt der Biomasse. Mit H <sub>2</sub> -Zugabe aus externer Quelle	<i>Ansatz:</i> Stickstoff und Wärme keine verkaufsfähigen Produkte, Ascheverbringung mit Kosten von 10,- €/t möglich
Mittlere Transportentfernung = 70 km, eigener LKW mit 15,0 €/t <sub>FS</sub> im Inbetriebnahmejahr der BtL-Anlage	Betriebszeit = 20 Jahre
Transport und Aufbereitung als durchsatzabhängige Kostengruppen auf Seiten der BtL-Anlage	lineare Abschreibung, gewünschter Interner Zinsfuß = 10 % als Zwangsvorgabe

<sup>1)</sup>: FWL = Feuerungswärmeleistung

<sup>2)</sup>: FS = Feuchtsubstanz

Der Preis von 1.850,- €/l Straight Run Diesel resultiert aus dem Umstand, dass mit den vorgegebenen Daten ein Interner Zinsfuß von 10 % erreicht werden soll. Der Wert entspricht bei einer Dichte des Kraftstoffs von 0,78 kg/l Gestehungskosten von 1,44 ct/l. Darin enthalten sind nicht die Mineral- und Mehrwertsteuer.

## 7.2 Betrachtungen für die BtL-Produktion

### 1. Wirtschaftlichkeit ohne WGS-Reaktor

Ohne eine Wassergasshiftreaktion liegt ein guter energetischer Wirkungsgrad von 49 % vor, wenn die Ausbeute nur auf die Kohlenwasserstoffe bezogen wird. Mit Berücksichtigung des Energieinhalts des Wasserstoffs sinkt der Wert auf 44 % ab.

In **Tab. 7.2-1** ist die Ergebnisrechnung für die ersten sechs Betriebsjahre aufgeführt. Zu bemerken ist, dass in den durchsatzabhängigen Kosten der Wasserstoff mit bemerkenswerten 51,- Mio € pro Jahr enthalten ist.

**Tab. 7.2-1:** Ergebnisaufführung der Modell-BtL-Anlage für die ersten 6 Betriebsjahre ohne WGS

Werte in €	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Brennstoffkosten	-66.248.000	-67.894.736	-69.585.107	-71.320.355	-73.101.759	-74.389.543
Erlöse OUTPUT	231.401.440	236.572.829	241.869.380	247.294.466	252.851.561	256.985.379
<b>SUMME ERLÖSE</b>	165.153.440	168.678.093	172.284.273	175.974.111	179.749.802	182.595.835
Beseitigung Aschen	1.386.112	1.413.834	1.442.111	1.470.953	1.500.372	1.530.380
Beseitigung Sonstiges	509.600	519.792	530.188	540.792	551.607	562.640
<b>WERTSCHÖPFUNG</b>	163.257.728	166.744.467	170.311.974	173.962.366	177.697.823	180.502.816
Gehälter Angestellte	1.350.844	1.391.369	1.433.110	1.476.104	1.520.387	1.565.998
Löhne gewerb. Mitarb.	2.651.614	2.731.162	2.813.097	2.897.490	2.984.415	3.073.947
Jahresgeh.	100.386	103.397	106.499	109.694	112.985	116.375
<b>SUMME PK</b>	4.102.843	4.225.929	4.352.707	4.483.288	4.617.786	4.756.320
Instandhaltungskosten	12.860.890	11.574.801	13.380.470	16.056.564	16.377.695	16.705.249
sonst. durchsatz.abh.Kosten	87.668.243	83.593.163	85.384.783	87.217.025	89.090.894	90.677.062
durchsatz.unabh.Kosten	5.946.973	6.067.912	6.191.351	6.317.341	6.445.937	6.571.458
Verwaltungskosten	654.198	667.282	680.628	694.240	708.125	722.287
Gewerbesteuer	1.795.930	3.256.366	3.206.498	3.014.716	3.229.507	3.432.402
Abschreibungen	33.269.150	33.269.150	33.269.150	33.269.150	33.269.150	32.688.706
Zinsen	16.382.273	16.382.273	16.382.273	16.382.273	16.382.273	16.382.273
<b>SUMME KOSTEN</b>	162.680.500	159.036.875	162.847.857	167.434.596	170.121.367	171.935.756
<b>DB III</b>	577.228	7.707.591	7.464.117	6.527.770	7.576.456	8.567.060

Der DB III (Anmerk: Summe Wertschöpfung - Summe Kosten) ist durch die Vorgabe, dass ein Interner Zinsfuß von 10 % (nach Steuer als durchschnittlicher Verzinsungswert über 20 Jahre) erreicht werden soll, durchweg bemerkenswert positiv. Nur im ersten Jahr liegt der Wert niedrig, da die Inbetriebnahmekosten als Einmalaufwendungen in die Postion „sonstige durchsatzabhängige Kosten“ eingestellt wurden.

## 2. Wirtschaftlichkeit mit Wassergas-Shiftreaktor

Gemäß der Versuchsergebnisse mit OptiBtLGas ist es möglich, den Vergaser nicht nur als reinen Dampf-/Sauerstoffvergaser zu betreiben, sondern einen Teil des Dampfes durch Stickstoff als Fluidisierungsmittel zu ersetzen. Praktischerweise geschieht dies in Form von Luft, wodurch auch Sauerstoff zugeführt wird.

Da der Gasverdichter im vorliegenden Konzept nach dem Biodieselwäscher platziert ist, müßte er eine hohe Menge an Stickstoff zusätzlich verdichten. Dies würde dazu führen, dass insgesamt mehr Strom verbraucht wird, als durch die Sauerstoffeinsparung und die Dampfverstromung erzeugt wird.

Die Chancen der Wassergasshiftreaktion liegen daher in der Vermeidung des externen Wasserstoffs. Der energetische Wirkungsgrad (bezogen auf die Biomasse ohne Berücksichtigung des Aufwandes der H<sub>2</sub>-Herstellung), sowie die Erlöse sinken dabei leider erst einmal, da CO für die Shiftreaktion verbraucht wird. Geht man von einem durchschnittlichen H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 1,5:1 im Rohgas (Basis = Mischung aus Holz und Halmgut) und einem cobaltbasierten Katalysator in der FTS aus, so muss immerhin 20 % des COs in der Wassergas-Shiftreaktion umgesetzt werden, um auf das benötigte Verhältnis von 2,1:1 zu kommen. Dies senkt den energetischen Wirkungsgrad (bezogen auf den Energieinhalt der Biomasse) deutlich von 49 auf 40 % (s. **Tab. 7.2-2**).

**Tab. 7.2-2:** Änderungen der Datenbasis beim Einsatz des WGS-Reaktors

Energieausbeute, gespeichert in den Kohlenwasserstoffen nach FTS = 40 %, bezogen auf Energieinhalt der Biomasse<sup>1)</sup>.

Wasserstoffeinsatz: Entfällt

Erlöse:

Naphta = 36.224 t/a zu 600 €/t

Straight Run Diesel = 51.136 t/a zu 1.770 €/t<sup>1)</sup>

Wachs = 40.704 t/a zu 1.400 €/t

Strom = 12.291 kW zu 12 cent/kWh

<sup>1)</sup>: Energieaufwand für die H<sub>2</sub>-Herstellung nicht berücksichtigt, da kein Standardverfahren zur H<sub>2</sub>-Produktion existiert

<sup>2)</sup>: Geänderter Preis gegenüber vorherigen Kapitel, um die gleiche Kapitalverzinsung zu erzielen

In der Ergebnisdarstellung der **Tab. 7.2-3** sinken die Erlöse deutlich. Es entfallen aber auch die durchsatzabhängigen Wasserstoffkosten als Hauptkostenblock.

**Tab. 7.2-3:** Geänderte Werte der Ergebnisaufführung der Modell-BtL-Anlage für die ersten 6 Betriebsjahre mit WGS

Werte in €	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Erlöse OUTPUT	181.030.272	185.085.565	189.239.352	193.494.298	197.853.149	201.071.641
<b>SUMME ERLÖSE</b>	114.782.272	117.190.829	119.654.245	122.173.943	124.751.390	126.682.097
sonst. durchsatz.abh.Kosten	36.798.254	31.705.774	32.459.646	33.233.386	34.027.582	34.512.484
Gewerbesteuer	1.880.730	3.324.387	3.256.666	3.045.906	3.240.540	3.475.044
<b>SUMME KOSTEN</b>	111.895.311	107.217.508	109.972.889	113.482.147	115.069.088	115.813.821

<b>DB III</b>	991.249	8.039.695	7.709.057	6.680.052	7.630.322	8.775.257
---------------	---------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

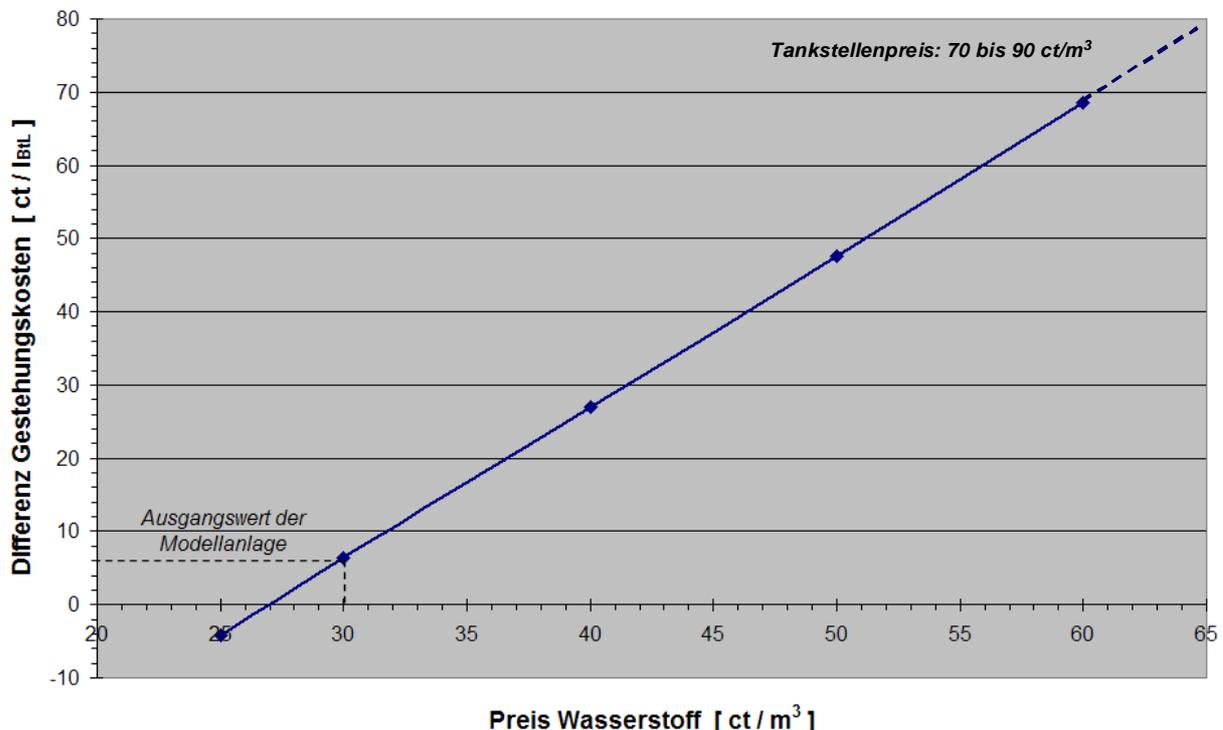
Um die 10 % Internen Zinsfuß zu halten, können die Gestehungskosten für den Kraftstoff bei 1.770,- €/t liegen. Dies entspricht einem Volumenpreis von 1,38 €/l, also eine Absenkung um 6 ct/l oder 4 %.

Es muss erwähnt werden, dass der Vorteil des WGS-Reaktors sehr von den Wasserstoffkosten abhängt. Bei Halmgütern, welche in der autothermen Wirbelschicht ein höheres H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis liefern können, sinkt der Wasserstoffbedarf. Dies geschieht ebenfalls bei Einsatz eines eisenbasierten Katalysators in der FTS (notwendiges H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis = 1,75:1): Andererseits kann er bei holzbasierten Einsatzstoffen steigen.

Der in Referenzfall angesetzte Wert für den H<sub>2</sub>-Bezugspreis entstammt dem OptiBtLGas-Teilvorhaben der Partner aus Österreich [6]. Hier wurde der Fall betrachtet, dass die Wasserdampf-Reformierung bis zum Produkt H<sub>2</sub> betrieben wird. Der errechnete Gestehungspreis von 20 bis 30 ct/m<sup>3</sup> wurde nach Prüfung der Rechnung durch eine österreichische Raffineriegesellschaft als kommerziell interessant eingestuft.

Ein Marktpreis für Wasserstoff existiert allerdings nicht. Gemäß Literaturangaben [7,8] liegt der Preis für das verdichtete Element bei ca 70 bis 90 ct/m<sup>3</sup>, wenn er als Kraftstoff für Testfahrzeuge dient. Der Preis liegt deutlich über dem Wertebereich, wie er durch die Partner ermittelt wurde. Er würde zu BtL-Gestehungskosten von über 2,0 €/l führen.

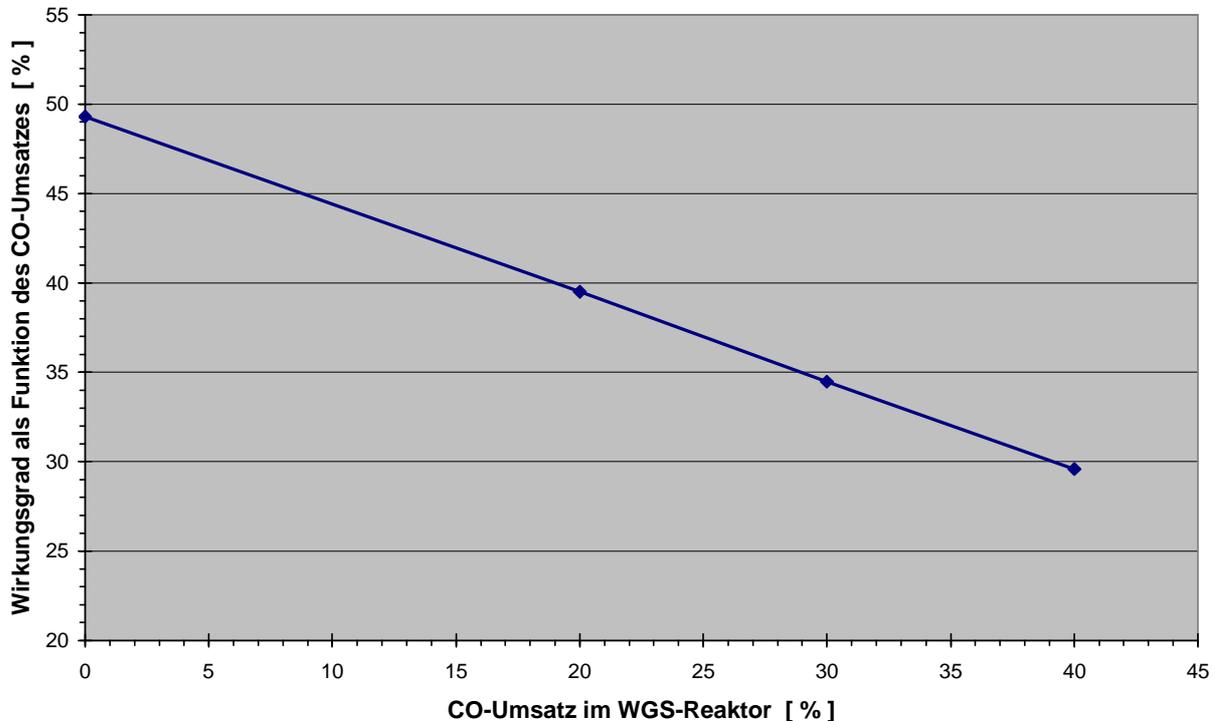
Die Auswirkungen des Wasserstoffbezugspreises sind in der **Abb. 7.2-1** anhand einer Sensitivitätsanalyse verdeutlicht.



**Abb. 7.2-1:** Differenz der Gestehungskosten des Straight Run Diesels bei der Modell-BtL-Anlage mit und ohne Wassergas-Shiftreaktor

**Erläuterung:** Je höher der Bezugspreis für den Wasserstoff ist, desto ökonomischer ist der WGS-Reaktor

Der technisch machbare CO-Umsatz stößt aber an ökonomische und ökologische Grenzen. Ursache ist die CO-Umsetzung zu nicht verwertbaren  $CO_2$ . Damit sinkt die Gesamtausbeute an den gewünschten Produkten. Wie aus **Abb. 7.2-2** ersichtlich, ist der Abfall linear.



**Abb. 7.2-2:** Absenkung des energetischen Wirkungsgrades, bezogen auf die Biomasse als Edukt und die Kohlenwasserstoffe als Produkte, als Funktion des CO-Umsatzes durch die WGS-Reaktion

Oberhalb eines CO-Umsatzes von 30 % sinkt die energetische Ausbeute, welche in den Kohlenwasserstoffen steckt, unter 35 % ab. Wünschenswert gemäß in den letzten Jahren gemachter Studien [z.B. 1] ökonomischer und ökologischer Art ist ein Wert ab 40 % und höher.

### 7.3 Wasserstoffherstellung

Im Projektverlauf wurde durch die FNR angeregt, die Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse als Hauptprodukt in die Auswertungen hineinzunehmen. Dazu wurde die ökonomische Modellanlage wie gehabt genutzt sowie die Versuchsergebnisse des Vorhabens OptiBtLGas.

Angenommen wurde ein CO-Umsatz von 45 %, wie er sich im Dauerbetrieb einstellte. Er ist wie gesehen steigerbar, wenn das Synthesegas günstige Eigenschaften besitzt.

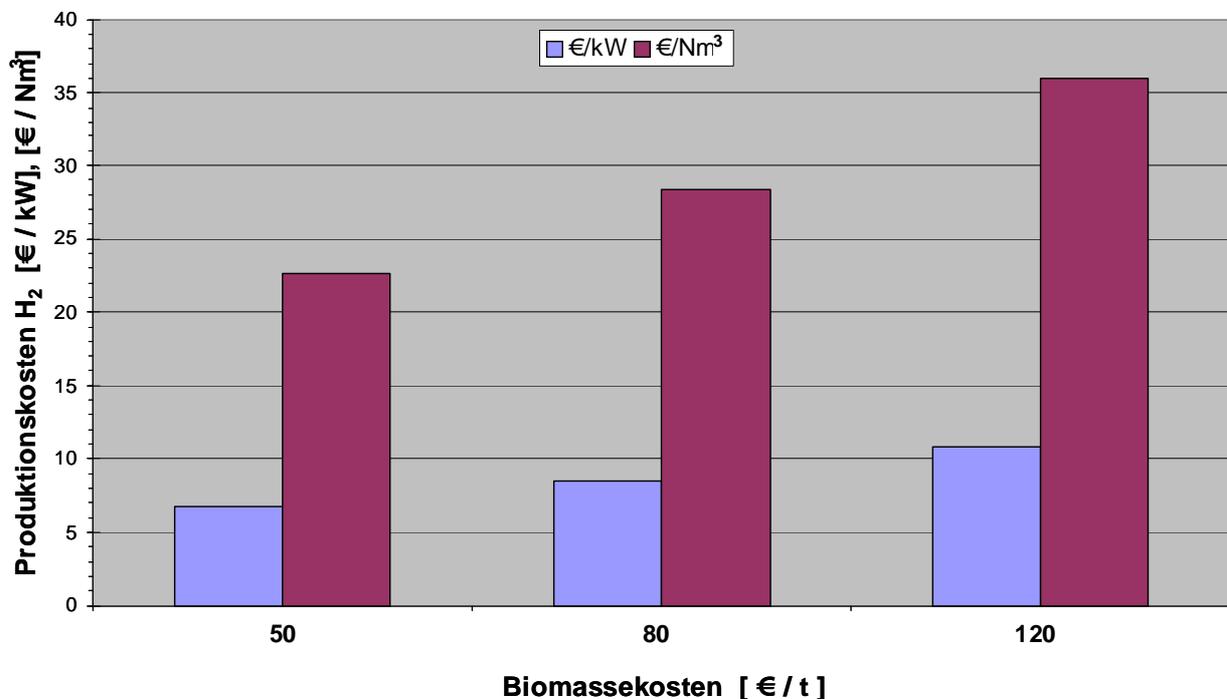
Die grundlegenden Änderungen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung gegenüber der Modellanlage zeigt **Tab. 7.3-1**.

Die Investkostenreduktion beruht auf dem Wegfall der COS-Hydrolyse, der Sulferox- und Selexolwäschen sowie der FTS. Hinzu kommen Kosten für die H<sub>2</sub>-Separation und die Verdichtung. Diese verursacht ebenfalls einen gewissen Stromaufwand.

**Tab. 7.3-1:** Änderungen in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung bei der H<sub>2</sub>-Herstellung

Investkostenreduktion von 497,- auf 292,- Mio €	Umsatz des CO im WGS-Reaktor = 45 %
Mitarbeiterzahl 76 anstatt 81	Produzierte Wasserstoffmenge = 6.158 kg/h
<i>Erlöse:</i> Kohlenwasserstoffe: Entfallen Strom = 12.000 kW zu 12 cent/kWh	

Wie im Partnervorhaben [6] wurde die Abhängigkeit der Produktionskosten des Wasserstoffs von den Biomassekosten betrachtet. Zielgröße war aber, dass eine Rendite von 10 % Interner Zinsfuß herauskommen muß. Damit ist auch Gewerbesteuer zu zahlen. Die Werte liegen bei 23 bis 36 ct/Nm<sup>3</sup> produzierten Wasserstoff, wenn Biomassepreise von 50 bis 120 €/t zugrunde gelegt werden. Zum Vergleich: Die Rechnungen der Repotec ergab eine Spanne von 20 bis 30 ct/Nm<sup>3</sup> [6].



**Abb. 7.3-1:** Produktionskosten für Wasserstoff aus Biomasse

Dieses gut übereinstimmende Ergebnis ist bemerkenswert, weil unterschiedliche Vergasungstechnologien (Allothermes / Autothermes Wirbelschichtverfahren) sowie unterschiedliche Refor-

mierungsorte (nach Vergaser / nach Heißgasfilter) und Temperaturbereiche (oberhalb  $900^{\circ}C$  / 300 bis  $500^{\circ}C$ ) angewendet werden. Zum Einsatz kamen auch unterschiedliche Biomassen.

Das Vorhaben OptiBtLGas zeigt späteren Nutzern somit interessante Perspektiven auf.

## 8. Verwertung

OptiBtLGas zeigte für den Thementeil „Wassergas-Shiftreaktion“ gute Ergebnisse der entwickelten Katalysatoren und des Reaktors hinsichtlich:

- Materialwirksamkeit für die Shiftreaktion
- Robustheit gegenüber Inhaltsstoffen des Synthesegases aus Biomasse
- Regenerierbarkeit
- Druckverlust
- Schutz vor Teerkondensation.

Die Fa. H.C. Starck beabsichtigt daher die Anmeldung eines Patents, welches Produkt- sowie Verfahrensschutz der Herstellung gewährleisten soll. Die Erfindungsmeldung wurde im Oktober 2010 geschrieben. Als Erfinder sind Mitarbeiter der Firmen H.C. Starck und des CUTEK-Institut genannt.

Das Institut selber beabsichtigt die Anmeldung eines Patents, welches Verfahrensschutz für die Entwicklung zur Minderung der Teerkondensation geben soll. Verhandlungen zum Anmeldeprozedere laufen zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Abschlußberichtes mit einem industriellen Partner, welcher an der kommerziellen Verwertung interessiert ist.

Nach der Zusammenfassung der Ergebnisse für den Abschlußbericht ist deren umfassende Veröffentlichung in Fachzeitschriften geplant.

## 9. Unterschrift

*Clausthal-Zellerfeld, den 29.10.2010*

Ort, Datum

*pro S. Voegel*

Dr.-Ing. Stefan Voegel

## 10. Verwendete Unterlagen

- [1] EU-Project: RENEW-Renewable Fuels for Advanced Power Trains, Contract No SES6-CT-2003-502705; 2004-2007, <http://www.renew-fuel.com/>.
- [2] Abschlußbericht zum Vorhaben *Eintrag von gehäckseltem Stroh in eine zirkulierende Wirbelschicht*, erstellt durch CUTEC-Institut GmbH, gefördert vom BMELV über die FNR, FKZ 220 118 08 (08NR118), 31.10.2009
- [3] *Energy project ERK6-CT1999-20002 (Tar protocol), Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases; Version 3.3* J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, U. Zielke, K. Sjöström, P. Hasler, P.A. Simell, M.A. Dorrington, L. Thomas, N. Abatzoglou, S. Deutch, C.Greil, G.J. Buffinga, C. Brage, M. Suomalainen; Prepared for European Commission (DGXII) Netherlands Agency for Energy and the Environment (NOVEM) Swiss Federal Office of Education and Science Danish Energy Agency (Energistyrelsen) US Department of Energy (DoE) National Resources Canada
- [4] Abschlußbericht zum Vorhaben *Anforderungen an Biomasse zur Kraftstoffherstellung aus der Sicht von Anlagenbetreibern*; erstellt durch CUTEC-Institut GmbH, gefördert von BMELV über die FNR und die Fa. Volkswagen (Wolfsburg), FKZ 220 104 04, 31.07.2006
- [5] Schaub, G.; Unruh, D.; Pabst, K.: „Fischer-Tropsch Synfuels from Biomass - Hydrocarbon Yield and Carbon Efficiency“; DGMK-Tagungsbericht 2008-2; Hrsg: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (Hamburg); ISBN 978-3-936418-80-4
- [6] Abschlußbericht zum Vorhaben OptiBtLGas (Teilvorhaben 3): „Cleaning and treatment of product gas from biomass gasifiers - optimisation of the  $H_2 : CO$ -ratio in synthesis gases for the production of 2<sup>nd</sup> generation biofuels“, Ersteller: TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften, gefördert von BMVIT über FFG (beide Wien), Projektnummer 815530, 25.05.2010
- [7] Geitmann, S.: „ $H_2$ -Tankstelle in Berlin eingeweiht“; Magazin HZwei, Hydrogeit Verlag, 6. Jg, April 2006
- [8] Schmidt, B.: „Die Brennstoffzelle als Stein der Weisen“; FAZ.NET, 10. Juni 2010

## 11. Abkürzungsverzeichnis

<b>BKG</b>	<b>B</b> iomasse <b>K</b> raftwerk <b>G</b> üssing GmbH & Co KG
<b>BMELV</b>	<b>B</b> undes <b>m</b> inisterium für <b>E</b> rnährung, <b>L</b> andwirtschaft und <b>V</b> erbraucherschutz
<b>BtL</b>	<b>B</b> iomass <b>t</b> o <b>L</b> iquid
<b>DB III</b>	<b>D</b> eckungs <b>b</b> eitrag
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenstrahl-Analyse ( <b>E</b> nergy <b>D</b> ispersive <b>X</b> -Ray Analysis)
<b>EU</b>	<b>E</b> uropäische <b>U</b> nion
<b>FNR</b>	<b>F</b> achagentur <b>N</b> achwachsende <b>R</b> ohstoffe
<b>FS</b>	<b>F</b> euchts <b>s</b> ubstanz
<b>FTS</b>	<b>F</b> ischer <b>T</b> ropsch- <b>S</b> ynthese
<b>GHSV</b>	<b>G</b> as <b>H</b> ourly <b>S</b> pace <b>V</b> elocity
<b>KAT</b>	<b>K</b> atalysator
<b>NBK</b>	<b>N</b> ach <b>b</b> rennkammer
<b>REM</b>	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskop
<b>R&amp;I</b>	<b>R</b> egelung und <b>I</b> nstrumentierung
<b>SNG</b>	<b>S</b> ynthetic <b>N</b> atural <b>G</b> as
<b>T-Einstellung</b>	<b>T</b> emperature <b>e</b> instellung
<b>WGS</b>	<b>W</b> assergas <b>s</b> hift

## 12. Formelverzeichnis

<b>CO</b>	Kohlenmonoxid
<b>CO<sub>2</sub></b>	Kohlendioxid
<b>COS</b>	Carbonylsulfid
<b>CH<sub>4</sub></b>	Methan
<b>H<sub>2</sub></b>	Wasserstoff
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Wasser
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Schwefelwasserstoff

$\Delta H^\circ_{R,298}$	Reaktionsenthalpie bei 298 K
H <sub>o</sub>	Oberer Heizwert oder Brennwert
H <sub>u</sub>	Unterer Heizwert
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
S	Schwefel

### 13. Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 2-1</b>	Startseite mit Informationen zum Vorhaben OptiBtLGas auf der CUTEC-Homepage	S. 05
<b>Abb. 3.1-1</b>	R&I-Fließbild des Laborreaktors	S. 06
<b>Abb. 3.2-1</b>	Grundfließbild der Einbindung des Shiftreaktors	S. 07
<b>Abb. 3.2-2</b>	Technikumsreaktor	S. 08
<b>Abb. 5.2-1</b>	Gehäckseltes Miscanthus für die Gaserzeugung	S. 11
<b>Abb. 6.1-1</b>	Temperaturverläufe an den fünf Temperaturmeßstellen in der Katalysatorschüttung bei der Aktivierung	S. 12
<b>Abb. 6.2-1</b>	Gleichgewichtsverhalten der getesteten Katalysatoren	S. 14
<b>Abb. 6.2-2</b>	Einfluss der zugeführten Stickstoffmenge auf das erreichte H <sub>2</sub> :CO-Verhältnis	S. 15
<b>Abb. 6.2-3</b>	Temperaturentwicklung bei KAT 1 über die Reaktorlänge bei verschiedenen Vorheiztemperaturen	S. 15
<b>Abb. 6.2-4</b>	Temperaturentwicklung bei KAT 2 über die Reaktorlänge bei verschiedenen Vorheiztemperaturen	S. 16
<b>Abb. 6.2-5</b>	Einfluß der mittleren Reaktortemperatur auf das erzielbare H <sub>2</sub> :CO-Verhältnis	S. 17
<b>Abb. 6.3-1</b>	Temperaturprofile der einzelnen Versuchseinstellungen über den Shiftreaktor	S. 18
<b>Abb. 6.3-2</b>	REM-Aufnahmen des Katalysators im Auslieferungszustand	S. 18
<b>Abb. 6.3-3</b>	REM-Aufnahmen und EDX-Analyse der äußeren Oberfläche eines KAT-Partikels	S. 19
<b>Abb. 6.3-4</b>	REM-Aufnahmen von der Bruchkante (links) und der inneren Oberfläche eines Katalysatorpartikels (rechts) im Ursprungszustand	S. 19
<b>Abb. 6.3-5</b>	Siedepunktverteilung analysierter Teere der Holz- und Stroh-	S. 21

	vergasung mit dem Verfahren der Simulierten Destillation	
<b>Abb. 6.4-1</b>	Katalysator vor der Regeneration (links) und danach (rechts)	S. 22
<b>Abb. 6.4-2</b>	$H_2/CO$ -Verhältnis über der Zeit bei der Reaktivierung im Laborreaktor	S. 23
<b>Abb. 6.4-2</b>	Temperaturverläufe über die 5 Temperaturzonen des Laborreaktors während der Reaktivierung	S. 24
<b>Abb. 6.5-1</b>	CO-Umsatz als Funktion der Gaseintrittstemperatur in den Shiftreaktor	S. 25
<b>Abb. 6.5-2</b>	Grundfließbild des in OptiBtLGas entwickelten Shiftreaktoraufbaus	S. 26
<b>Abb. 6.5-3</b>	Selbstregeneration des entwickelten Shiftreaktors	S. 27
<b>Abb. 6.5-4</b>	Druckverlust und CO-Umsatz bei verschiedenen Biomassen	S. 28
<b>Abb. 6.6-1</b>	Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur, mit Methanbildung	S. 29
<b>Abb. 6.6-2</b>	Gleichgewichtskonzentrationen ohne Methanbildung	S. 29
<b>Abb. 6.6-3</b>	Sprungantwort im Laborreaktor bei Halbierung der Methanzugabe	S. 30
<b>Abb. 6.6-4</b>	Methangehalte im Synthesegas aus Biomasse vor und nach dem Shiftreaktor	S. 31
<b>Abb. 7.1-1</b>	Grundfließbild der Modellanlage für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen	S. 32
<b>Abb. 7.2-1</b>	Differenz der Gesteungskosten des Straight Run Diesels bei der Modell-BtL-Anlage mit und ohne Wassergas-Shiftreaktor	S. 37
<b>Abb. 7.2-2</b>	Absenkung des energetischen Wirkungsgrades, bezogen auf die Biomasse als Edukt und die Kohlenwasserstoffe als Produkte, als Funktion des CO-Umsatzes durch die WGS-Reaktion	S. 38
<b>Abb. 7.3-1</b>	Produktionskosten für Wasserstoff aus Biomasse	S. 39

## 14. Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 3.2-1</b>	Kenngrößen Technikumsreaktor	S. 08
<b>Tab. 4-1</b>	Brennstoffanalysen der eingesetzten Biomassen	S. 09
<b>Tab. 5.1-1</b>	Exemplarische Übersicht der Versuchsparameter für den Vergaser einer Versuchswoche	S. 10
<b>Tab. 6.3-1</b>	Einteilung nach Teerklassen und beispielhafte Vertreter	S. 20
<b>Tab. 6.4-1</b>	Gewichte des Katalysators während des Regenerationsvorgangs	S. 23

<b>Tab. 6.5-1</b>	Reaktive Oberflächen des entwickelten Katalysators in verschiedenen Projektstadien	S. 28
<b>Tab. 7.1-1</b>	Basisdaten der Modellanlage ohne Wassergasshiftreaktor	S. 34
<b>Tab. 7.2-1</b>	Ergebnisaufführung der Modell-BtL-Anlage für die ersten 6 Betriebsjahre ohne WGS	S. 35
<b>Tab. 7.2-2</b>	Änderungen der Datenbasis beim Einsatz des WGS-Reaktors	S. 36
<b>Tab. 7.2-3</b>	Geänderte Werte der Ergebnisaufführung der Modell-BtL-Anlage für die ersten 6 Betriebsjahre mit WGS	S. 36
<b>Tab. 7.3-1</b>	Änderungen in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	S. 39