

Schlussbericht vom November 2005

Methan-aus-Holz: Phase 1

Erzeugung von synthetischem Erdgas aus Holz zur Nutzung als Biotreibstoff (CNG/CMG)

Projekt Nr. 100138, Vertrag Nr. 150171



Ausgearbeitet durch

S. Biollaz

M. Seemann

T. J. Schildhauer

S. Stucki

Paul Scherrer Institut

5232 Villigen PSI

Im Auftrag des

Bundesamtes für Energie

Gazobois SA

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE, 3003 Bern
Gazobois SA, 1304 Cossonay

Auftragnehmer:

Labor für Energie und Stoffkreisläufe, Allgemeine Energieforschung, Paul Scherrer Institut
5232 Villigen PSI

Autoren:

S. Biollaz
M. Seemann
T.J. Schildhauer
S. Stucki

Begleitgruppe:

Daniel Binggeli, Bundesamt für Energie BFE
Paul Panchaud, Gazobois SA
Robert Chabanel, Gazobois SA

Diese Studie wurde im Rahmen des Forschungsprogramms „Energie und Umwelt“ des Bundesamts für Energie BFE erstellt. Für den Inhalt sind alleine die Studiennehmer verantwortlich.

Bundesamt für Energie BFE

Worblentalstrasse 32, CH-3063 Ittigen · Postadresse: CH-3003 Bern
Tel. 031 322 56 11, Fax 031 323 25 00 · office@bfe.admin.ch · www.admin.ch/bfe

Bezugsquelle: www.energieforschung.ch · www.energie-schweiz.ch

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
2	Abstract.....	5
3	Einleitung	6
3.1	Ausgangslage	6
3.2	Projektziele.....	7
3.3	Ausgeführte Arbeiten	8
4	Technische Systemanalysen von erfolgsversprechender Anlagenkonzepten	9
4.1	Prozessvarianten	9
4.2	Ergebnisse	10
4.3	Schlussfolgerungen aus der Systemanalyse	11
5	Versuche mit der COALA in Güssing (Mai 03).....	13
5.1	Versuchsaufbau	14
5.2	Analytik.....	14
5.3	Phase I (Grundaufbau).....	14
5.4	Phase II (Aufbau ohne Aktivkohlefilter).....	15
5.5	Phase III (Aufbau ohne AK und Wäscher).....	15
5.6	Bilanzierung	16
5.7	Diskussion der Ergebnisse	17
5.8	Schlussfolgerungen aus der Messkampagne Mai 03	20
6	Planung, Bau und Inbetriebnahme COSYMA.....	22
6.1	Beschreibung der Anlagenteile	22
6.1.1	Reaktoren und Apparate	23
6.1.2	Analytik und Messeinrichtungen	24
6.1.3	Steuerung und Überwachung	24
6.1.4	Experimente bei der Inbetriebnahme	25
6.1.5	Variation Druck und Temperatur	25
6.1.6	100h Dauerbetrieb mit synthetischem Güssinggas	25
6.1.7	Experimentelle Simulation der zweiten Methanierungsstufe	26
7	Langzeitversuche mit der COSYMA in Güssing (Herbst 2004).....	28
7.1	Messkampagne im Oktober 2004	29
7.2	Messkampagne im November 2004	29
8	Schlussfolgerungen.....	31
9	Offene Fragen und Ausblick.....	32
10	Literatur.....	33
11	Am Projekt beteiligte Partner.....	34

1 Zusammenfassung

Die Idee der Umwandlung von Holz zu synthetischem Erdgas, kurz Methan-aus-Holz, stammt zumindest aus den frühen 90er Jahren. Unabhängig von einander haben im In- und Ausland verschiedene Gruppen sich mit der Fragestellung befasst, wie Holz in Methan umgewandelt werden kann. In der Zwischenzeit ist u.a. ein binationales Projektteam entstanden, welches bis 2010 eine erste 20 MW_{th} Anlage realisieren will. Diese Anlage soll möglichst effizient aus Holz synthetisches Erdgas (SNG) zu wirtschaftlich interessanten Bedingungen herstellen. Auf dem Weg zur Realisierung einer 20 MW_{th} Anlage braucht es den technischen Nachweis, dass synthetisches Erdgas aus Produktgas der Holzvergasung hergestellt werden kann. Dieser technische Nachweis soll schrittweise auf immer grösseren Anlagen erfolgen, bis schlussendlich das Up-scaling auf Anlagen grösser als 10 MW_{th} an die Hand genommen werden kann. Dieser Bericht beschreibt die Arbeiten aus den Jahren 2003 und 2004 und deckt die wesentlichen Arbeiten der Phase 1 ab.

In einem ersten Schritt wurden Prozess-Simulationen mit der Software Aspen^{Plus®} ausgeführt, mit denen der Einfluss verschiedener Verschaltungsvarianten von Methanierung und CO₂-Abtrennung auf die Zusammensetzung des im Methanierungsprozess erzeugten Gasgemischs untersucht wurde. Gestützt auf diese Arbeit konnten vielversprechende Konzepte abgeleitet werden und die interessantesten experimentellen Testbedingungen festgelegt werden.

In Güssing (A) betreibt das Biomassekraftwerk Güssing einen FICFB-Vergaser mit 8 MW_{th} (Fast Internally Circulating Fluidized Bed). Dieser industrielle Vergaser liefert ein nahezu stickstoffreies und gleichzeitig methanreiches Produktgas. Das gereinigte Produktgas wird im Kraftwerk über einen Gasmotor mit 2 MW_{el} verstromt. Für die Methanierung wird das Produktgas aus dem FICFB-Vergaser als besonders interessant erachtet. Unklar ist der erforderliche Reinheitsgrad des Produktgases für die Methanierung. Deshalb wurde in Güssing im Mai 2003 mit einer 2 kW Versuchsanlage sowohl die Methanierung, als auch verschiedene weitergehenden Produktgasreinigungskonzepte über insgesamt 120 h getestet. U.a. wurde ein Konzept getestet, bei dem die weitergehende Gasreinigung des Produktgases ausschliesslich aus einer Entschwefelung mittels Zinkoxid bestand. Die vielversprechenden Resultate sind anschliessend in die Konzeptionierung einer 10 kW Mini-Pilotanlage eingeflossen. Die neue Anlage erlaubt u.a einen unbemannten Langzeitbetrieb bei erhöhtem Reaktionsdruck. Im Frühjahr 2004 wurde die Anlage am PSI fertiggestellt und in Betrieb genommen. Mit synthetischem Holzgas wurden verschiedene erfolgsversprechende Einstellungen getestet und ein Langzeitversuch über 100 h durchgeführt. Wie bereits die 2 kW Anlage im Mai 2003 wurde die Mini-Pilotanlage im September 2004 in Güssing mit dem FICFB-Vergaser verknüpft und erfolgreich in Betrieb genommen.

Bis Ende 2004 konnte zwei Langzeitversuche über jeweils 200 Betriebsstunden durchgeführt und die Resultate vom Mai 2003 reproduziert werden. Es kam jedoch jeweils zur Deaktivierung des Methanierungskatalysator. Die Limitierung der Lebensdauer des Katalysators ist vermutlich auf Vergiftung der aktiven Zentren mit organischen Schwefelverbindungen zurückzuführen. Ziel der weiteren Arbeiten muss es daher sein, die organischen Schwefelverbindungen zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen. Aufgrund der ermittelten organischen Schwefelverbindungen müssen geeignete Entschwefelungsverfahren gewählt und sinnvoll Fahrweisen für die Entschwefelung ermittelt werden. Diese weiteren Arbeiten werden im Rahmen von dem EU Projekt RENEW durchgeführt. Nachdem die Entschwefelung verbessert ist, stehen erneut Langzeitversuche an, um den Nachweis zu erbringen, dass tatsächlich die organischen Schwefelverbindungen für die Lebensdauerlimitierung verantwortlichen waren.

Die in diesem Bericht enthaltenen Resultate waren die entscheidende fachliche Grundlage für die Einreichung eines Projektantrages im 6. EU Rahmenprogramm von DG-TREN. Im Rahmen dieses EU Projektes soll von dem im Jahre 2004 gebildeten Technologiekonsortium eine 1 MW-Pilotanlage für die Methanierung errichtet und betrieben werden. Vertragsverhandlungen für die definitive Projektbewilligung sind im Gange. Der geplante Projektstart ist Anfangs 2006.

2 Abstract

The conversion of wood to SNG (Synthetic Natural Gas) is an idea from the early 90's. Meanwhile, several groups around the world do research on the different aspects of the methanation process. With the participation of PSI, a project team was set up that has the vision to realize a first 20 MW plant. Goal of the technology development is an efficient conversion process "wood to SNG" which is economically attractive. For the scale-up to industrial size, the proof of concept on lab-scale is a first step and essential. Based on the technical feasibility, a stepwise development to industrial scale is planned. This report includes the work done in the years 2003 and 2004.

In a first step, several process concepts for the conversion of product gas to SNG were simulated using ASPEN^{Plus®}. Especially the effect of different arrangements of the CO₂-separation and methanation units was investigated to identify the most promising operation conditions. Based on this work, most promising concepts and operation conditions were determined.

In Güssing (Austria), an 8 MW_{th} FICFB gasifier is operated (Fast Internally Circulating Fluidized Bed). The producer gas of this industrial gasification power plant is used to run a gas engine which has an output of 2 MW_{el}. As the producer gas is nearly nitrogen-free but methane-rich it is also considered as very suitable for methanation. To clarify the requirements on the gas quality for the methanation a first test was done 2003 with an existing 2 kW lab reactor. During this campaign, the methanation catalyst was tested using three different gas cleaning strategies. The campaign started with an additional cleanup, consisting of an ammonia scrubber, an active carbon filter and a ZnO bed for desulphurization. Stepwise, the active carbon filter and ammonia scrubber were removed from the cleaning system. At the end of the campaign the gas cleaning for the methanation catalyst consisted only of the existing product gas cleaning of the power plant and a ZnO bed. During this campaign the catalyst was in operation for 120 h. The experiences gained in this campaign and the promising results set the basis for a 10 kW mini pilot. The new test rig was designed for unmanned operation, needed to perform on-site long-duration experiments. The setup was commissioned in summer 2004 and tested with synthetic product gas for promising operation conditions. Finally, a 100 h test was performed as a preparation for the on-site experiments in Güssing. In September 2004, the setup was transferred to Güssing and linked to the FICFB gasifier.

Until the end of 2004, two 200 h long term experiments in Güssing were performed. Results from the campaign 2003 could successfully be reproduced. Unfortunately, deactivation of the methanation catalyst took place. Reasons for the limited lifetime are most probably organic sulphur species in the producer gas that poison the active sites of the catalyst. Thus, the focus of further research and development is set on the identification and quantification of these organic sulphur species to select improved desulphurization systems. This ongoing work will be done within the frame of the EU-project RENEW. As soon as the desulphurization is improved, further long duration experiments are planned to prove the sulphur hypothesis.

The results of the two campaigns (2003 and 2004) were the technical basis for an EU proposal within the 6th Framework Programme of DG-TREN. Within this project a 1 MW_{SNG} will be erected and operated. Final negotiations are underway and the expected project start is at the beginning of 2006.

3 Einleitung

3.1 Ausgangslage

In der Schweiz soll im Verkehrsbereich bis in das Jahr 2012 8% weniger CO₂ emittiert werden als im Bezugsjahr 1990. Das gesetzte Ziel wird vermutlich mit den bereits eingeleiteten Massnahmen nicht erreicht. Mit dem Klimarappen als weitere Massnahme soll dieses Ziel indirekt erreicht werden. Mit Biotreibstoffen können im Verkehrsbereich kurz- bis mittelfristig verhältnismässig grosse Mengen CO₂ reduziert werden. Opportunitätskosten für die CO₂ Reduktion von ca. 300 CHF/t CO₂ werden erwartet. Im Vergleich zu anderen Massnahmen im Verkehrsbereich sind diese Kosten verhältnismässig tief. Das Interesse an Biotreibstoffen hat daher in den letzten Jahren im In- und Ausland deutlich zugenommen.

Neben der CO₂ Reduktion gewinnt der Aspekt der Versorgungssicherheit an Bedeutung. In einer EU-Direktive ist festgehalten, dass bis 2020 bis zu 23 Prozent des Treibstoffverbrauchs durch alternative Treibstoffe abdeckt werden soll. Damit soll die Abhängigkeit von erdölstämmigen Treibstoffen verringert werden. Neben Erdgas (Methan) und Wasserstoff werden alle Biotreibstoffe als alternative Treibstoffe eingestuft. Kurzfristig, als so genannte „Treibstoffe der ersten Generation“ sind RME (Biodiesel), Ethanol und Biogas verfügbar. Mittel- bis langfristig sollen so genannte „Treibstoffe der zweiten Generation“, eingeführt werden. Dazu gehören u.a. Dimethylether (DME), Bio-Methanol, synthetisches Benzin oder Diesel und synthetisches Erdgas. Für die Herstellung von „Treibstoffe der zweiten Generation“ wird zuerst die Biomasse vergast und ein stickstofffreies Synthesegas erzeugt. Anschliessend wird dieses Synthese- bzw. Produktgas mit Hilfe eines Katalysators in den gewünschten Biotreibstoff umgewandelt (DME, MeOH, Benzin, Diesel, CH₄, H₂). Flüssige Treibstoffe der zweiten Generation werden allgemeiner auch als BtL Treibstoffe bezeichnet (Biomass-to-Liquids).

Welche politische Bedeutung den Biotreibstoffen beigemessen wird, ist der aktuellen Diskussion in Europa zu entnehmen. Bisher sollten bis 2020 8 % Biotreibstoffanteil erreicht werden. In neuen Vorschlägen wird das Ziel von 15% Biotreibstoffanteil diskutiert. Werden diese Prozentzahlen auf die Schweiz angewendet, würde die Zielerreichung mindestens zu einer Verdopplung der heutigen Bioenergienutzung führen. Um das hochgesteckte Ziel zu erreichen, geht die europäische Automobilindustrie davon aus, dass Treibstoffe der zweiten Generation zwingend notwendig sind, wie z.B. Fischer-Tropsch Treibstoffe. Die Fischer-Tropsch Treibstoffe unterscheiden sich kaum von herkömmlichen Benzin und Diesel bzw. haben sogar verbesserte Treibstoffeigenschaften. Welche Herstellungsverfahren besonders von Interesse sind, ist Gegenstand von verschiedenen nationalen und europäischen Projekten. Im 6. EU Forschungsprogramm werden in einem grossen integrierten Projekt (IP) verschiedene nationale Anstrengungen zusammengeführt. Unter der Leitung der Automobilindustrie sollen im EU-Projekt „RENEW“ konkrete Wege aufgezeigt werden, wie diese synthetischen Treibstoffe der zweiten Generation hergestellt werden können [1]. Die Kommission hat erkannt, dass die Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen intensiviert und die nationalen Anstrengungen verstärkt gebündelt werden müssen, um die ehrgeizigen Ziele zu erreichen. Bereits heute werden die Weichen gestellt für ein EU Projekt im 7. EU Forschungsprogramm mit der Zielsetzung einer „Syngas platform“ zur Herstellung von Biotreibstoffen der zweiten Generation [2].

In der bereits erwähnten EU-Direktive ist auch festgehalten, dass im Jahre 2020 10% der Fahrzeuge mit fossilem Erdgas (Methan) betrieben werden sollen. In den neuen Vorschlägen wurde dieser Anteil beibehalten. Noch offen ist, ob für den Endkunden dieses Erdgas als synthetisches Benzin oder als synthetischer Diesel (GtL) oder als verdichtetes Erdgas (CNG) verfügbar sein soll. Bereits heute sind in der Schweiz beide Produkte für den Endkunden erhältlich: GtL (Gas-to-Liquids) z.B. als Bestandteil von Shell V-Power [3, 4] und CNG (Compressed Natural Gas) an über 40 Erdgastankstellen.

Der 10% Erdgasanteil bis 2020 ist wiederum ein ehrgeiziges Ziel, unabhängig davon in welcher Form dieses Erdgas genutzt werden soll. Es verlangt besondere Anstrengungen für eine breite Markteinführung dieser Produkte. Bei der Vermarktung von Methan als Treibstoff als CNG, sowie beim Aufbau von Infrastrukturen (Tankstellen, Fahrzeuge) sind Synergien zwischen fossilem und biogenem Methan (Biogas) zu erwarten. Die Erzeugung von Methan aus Biomasse kann sowohl über die Vergärung als auch über die Vergasung mit anschliessender Methanierung erfolgen. Bisher kann Holz über die Vergärung nicht in Biogas umgewandelt werden. Rund 20 PJ Energieholz können in der Schweiz problemlos zusätzlich genutzt werden. Gelingt es, zu wirtschaftlich attraktiven Bedingungen synthetisches Erdgas aus Holz herzustellen, sollte der Absatz von „Holz-Biogas“ gesichert sein.

Die Herstellung von regenerativen Treibstoffen aus Biomasse hat am PSI eine lange Tradition. So wurde anfangs der 90er Jahre ein Projekt gestartet mit der Zielsetzung der Methanolerzeugung aus Holz (Biometh). Dieses Projekt wurde Mitte der 90er Jahre abgeschlossen und nicht weiter verfolgt, da zu diesem Zeitpunkt die Industrie nicht bereit war, die Technologie in die Praxis umzusetzen [5]. Parallel zu den PSI Aktivitäten hat u.a. die Firma Gazobois SA die Idee der thermischen Umwandlung von Holz zu Methan bzw. synthetischem Erdgas (SNG) verfolgt. Seit 1999 hat sich das PSI an dieser Projektidee beteiligt und die Umwandlung vom Holz zum Methan untersucht. Mittlerweile wurde ein Technologiekonsortium gegründet, bestehend aus Anlagenbauern und Forschungsinstituten. Dieses Konsortium rechnet bei guten Rahmenbedingungen damit, dass bis 2010 eine erste Methan-aus-Holz Anlage im Leistungsbereich 20 MW_{th} ihren Betrieb aufnehmen kann. Der relativ kurzfristige Umsetzungshorizont dieser Technologie ist möglich, weil auf Forschungs- und Entwicklungsergebnisse aufgebaut werden kann, die in den letzten 20 bis 30 Jahren erarbeitet wurden (Holzvergasung im Leistungsbereich > 10 MW_{th}, Synthese in der Wirbelschicht, Synthesegasreinigung, etc.). So wurden beispielsweise die Grundlagen der Methanierung in der Wirbelschicht im Zuge der Ölkrise in den 70er und 80er Jahren, u.a. am Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe, erforscht. Ziel der damaligen Arbeit war es, Methan aus CO-haltigen Gas mit geringem H₂/CO-Verhältnis im industriellen Maßstab bei Drücken bis 60 bar zu erzeugen. Damals sollte Synthesegas aus der Kohlevergasung methaniert werden, welches im Vergleich zu biogenem Synthesegaz bzw. Produktgas verhältnismässig rein ist [6, 7]. Mit Nickel wurde ein Katalysator gefunden, der gleichzeitig die Methanierung und die Wassergaskonvertierung ermöglicht. Neben dem PSI arbeitet z.B. auch das ECN in Petten/NL an der Umwandlung von Biomasse zu synthetischem Erdgas (SNG). Dort wurde die Methanierung von Synthesegas aus einem Biomasse-Vergaser über einem Rutheniumkatalysator im Labormaßstab in einem Mikro-Festbettreaktor bei 260°C und 30 bar demonstriert [8]. Wir rechnen damit, dass die verstärkten Aktivitäten im BtL-Bereich wichtige Erkenntnisse liefern, die auch für die Methan-aus-Holz Technologie übertragbar sind (z.B. Vergasung, Gasreinigung, CO₂ - Abtrennung, etc.).

3.2 Projektziele

Auf dem Weg zur Realisierung einer 20 MW_{th} Anlage soll das technische Entwicklungsrisiko minimiert werden. Eine Voraussetzung für eine marktfähige Technologie ist die Abstimmung und die Optimierung zwischen der Vergasung, der Produktgasreinigung, der Methanierung und der Gasaufbereitung für die Einspeisung in das Erdgasnetz. Es gibt eine Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen diesen einzelnen Verfahrensschritten. Im Bereich der Vergasung und der Gasreinigung sind die Möglichkeiten der Abstimmung z.T. bekannt. Wesentlich unklarer ist die Wechselwirkung zwischen Produktgasreinigung und der Methanierung, sowie die Wechselwirkung zwischen der Verfahrenstechnik der Methanierung und dem Methanierungskatalysator. Gelingt es, die Anforderungen an die Gasqualität für die Methanierung zu verstehen, können Anforderungen an die Vergasung und die Gasreinigung abgeleitet werden oder Anforderungen an die Katalysatorentwicklung und die Weiterentwicklung des Methanierungsverfahrens formuliert werden.

Im Rahmen des bearbeiteten Projektes wird der Schwerpunkt der Arbeiten auf Untersuchungen der Methanierung gelegt. In der aktuellen Projektphase werden vier Ziele verfolgt:

- Ziel 1: Entwicklung eines Modells für den Methanierungsprozesses, bestehend aus der eigentlichen Methanierung, CO₂-Abtrennung etc., zur Identifikation vielversprechender Konzepte und Betriebseinstellungen
- Ziel 2: Abgabe von Empfehlungen für vielversprechende Konzepte „Methan-aus-Holz“
- Ziel 3: Demonstration der Methanierung im kW-Masstab von Holzgas aus einem industriellen Vergaser über 1000 h
- Ziel 4: Erarbeiten des Grundlagenverständnisses für die Anforderungen an den Methanierungskatalysator

3.3 Ausgeführte Arbeiten

Ziel der Arbeiten in den Jahren 2003 und 2004 war es, die Methanierung von Produktgas aus einem industriellen Vergaser unter realistischen Bedingungen zu demonstrieren. Hierzu wurden in einem ersten Schritt Simulationen mit einer Flowsheeting-Software (Aspen Plus®) ausgeführt, mit denen der Einfluss verschiedener Verschaltungsvarianten des Prozesses auf die Zusammensetzung des im Methanierungsprozess erzeugten Gasgemischs untersucht wurde.

Aufbauend auf diesen Simulationsergebnissen wurde bei einer ersten Messkampagne im Mai 2003 die bestehende Versuchsanlage „COALA“ mit einem Teilgasstrom aus dem Güssinger Biomassekraftwerk betrieben. Die wertvollen Erfahrungen, die bei dieser Kampagne erworben wurden, sind im zweiten Abschnitt dieses Berichtes dargelegt.

Ausgehend von den Erfahrungen aus der ersten Messkampagne wurde am PSI eine neue Versuchsanlage „COSYMA“ geplant, gebaut und in Betrieb genommen. Die Anlage ist für einen unbemannten Langzeit-Betrieb am Güssinger Standort konzipiert. Im dritten Abschnitt dieses Berichtes wird der Bau und die Inbetriebnahme der Anlage erläutert, während im vierten Abschnitt die beiden Langzeitmessungen in Güssing und die dabei beobachtete Deaktivierung des verwendeten Methanierungskatalysators behandelt wird.

4 Technische Systemanalysen von erfolgsversprechenden Anlagenkonzepten

4.1 Prozessvarianten

Um aus dem Produktgas des FICFB-Vergasers [9] (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) ein synthetisches Erdgas (SNG) zu erzeugen, sind neben der Gasreinigung mindestens eine Stufe für die Methanierung und eine Stufe für die Kohlendioxidabtrennung erforderlich. Je nach Einspeisebedingungen kann es vorteilhaft sein, weitere Trenn- und Methanierungsstufen vorzusehen, etwa, um einen geringeren CO-Restgehalt zu erreichen (siehe auch Abschnitt 6.2.3).

Um abzuschätzen, welchen Einfluss die verschiedenen Verschaltungsvarianten und Varianten der Druckführung auf die Gaszusammensetzung haben, wurde mit dem Flow-Sheeting Programm Aspen Plus® ein Modell des Methanierungsprozesses aufgestellt, d.h. die Umwandlung des Produktgases aus dem FICFB Vergasers in ein synthetisches Erdgas (siehe Abbildung 3). Hierbei wurde für die Methanierungsstufen immer das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts angenommen.

Der CO-Umsatz U_{CO} , der Kaltgaswirkungsgrad der Methanierung η_{CH_4} und die Methanselektivität S_{CH_4} sind wie folgt definiert:

$$U_{CO} = \frac{\dot{n}_{COin} - \dot{n}_{COout}}{\dot{n}_{COin}}$$

$$\eta_{CH_4} = \frac{\dot{m}_{CH_4,out} \cdot H_u}{\dot{m}_{Produktgas,in} \cdot H_u}$$

$$S_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4in} - \dot{n}_{CH_4out}}{(\dot{n}_{COin} - \dot{n}_{COout}) + x \cdot (\dot{n}_{C_xH_{yin}} - \dot{n}_{C_xH_{yout}})}$$

Eine Methanselektivität von 1 heisst demnach, dass sämtlicher umgesetzter Kohlenstoff zu Methan umgesetzt wurde. Als Kohlenstofflieferant kommt CO und Kohlenwasserstoffe wie z.B. Teere oder Ethan in Frage. Ein CO-Umsatz von 1 heisst demnach, dass am Austritt der Methanierung kein CO nachgewiesen werden kann und sämtliches CO abgebaut wurde. Der Kaltgaswirkungsgrad beschreibt den Anteil der chemischer Energie (H_u = Heizwert), der vom Vergaser-Produktgas ins Methan umgesetzt wird. Somit sind bei der Methanierung ein möglichst hoher CO-Umsatz erwünscht mit einer möglichst hohen Methanselektivität, und damit ein möglichst hoher Kaltgaswirkungsgrad. Das thermodynamische Gleichgewicht setzt der Methanselektivität jedoch Grenzen.

Wie für das FICFB Produktgas in Abbildung 1 gezeigt wird, begünstigen niedrigere Temperaturen und höhere Drücke in der Methanierungsstufe sowohl den Umsatz von Kohlenmonoxid (U_{CO}) als auch den Kaltgaswirkungsgrad der Methanierung (η_{CH_4}). Die Gradienten im Bereich unter 10 bar und zwischen 300°C und 500°C sind am grössten. Entscheidend ist jedoch die Erkenntnis, dass bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts keine hohen Drücke zwingend erforderlich sind für einen hohen CO Umsatz und einen hohen Kaltgaswirkungsgrad der Methanierung. Dieser Umstand ist vorteilhaft, da der FICFB Vergaser bei Umgebungsdruck arbeitet und das Produktgas bei 1 bar absolut anfällt. Eine aufwändige Verdichtung des Produktgases auf Drücke von z.B. 30 bar ist damit nicht notwendig. Der Druckbereich unterhalb von 10 bar und der Temperaturbereich von 300 bis 500 °C ist im Rahmen der experimentellen Arbeiten genauer zu untersuchen.

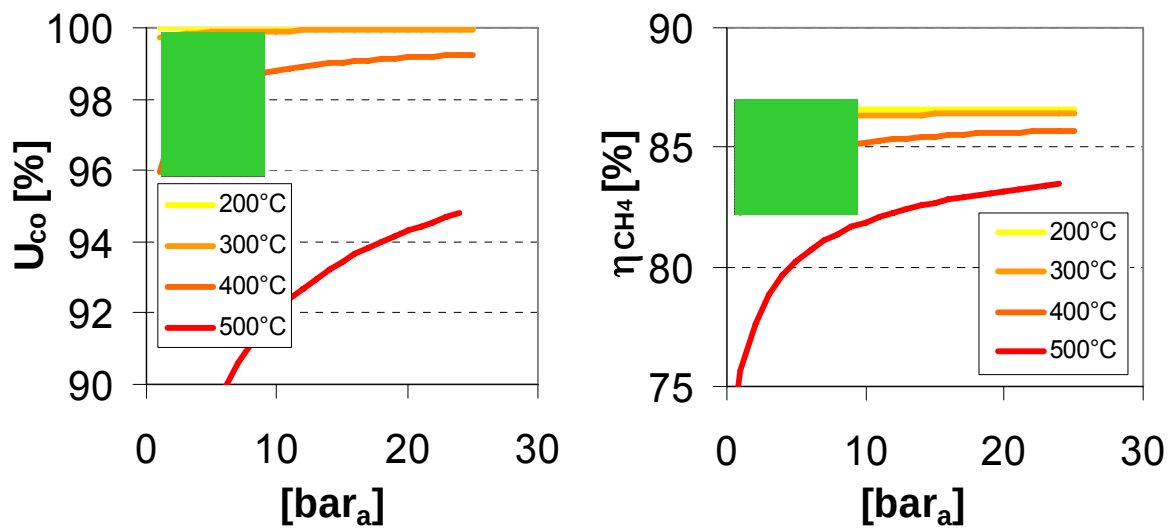


Abb. 1 CO -Umsatz (U_{CO}) und Kaltgaswirkungsgrad der Methanierung (η_{CH_4}) im thermodynamischen Gleichgewicht für das FICFB Produktgas. Die markierten Flächen entsprechen den vielversprechendsten Einstellungen und sollen experimentell untersucht werden.

Zur Evaluation der Einflüsse verschiedener Verschaltungen auf die Qualität des synthetischen Erdgases wurden fünf verschiedene Verfahrensvarianten betrachtet (Tabelle 1). Dabei wurden der Druck und der Punkt der CO_2 -Abtrennung variiert. Drei Varianten weisen zwei Methanierungsstufen auf, zwei Varianten eine. Für alle fünf Varianten wurde in einer weiteren Variation durchgerechnet, welchen Effekt die Wahl des Inertisierungsgases (N_2 oder CO_2) des Vergaser hat.

Variante	% CO_2 abgetrennt	Druck der ersten Methanierung	% CO_2 abgetrennt	Druck der zweiten Methanierung	% H_2 abgetrennt
1	-	3	95	9	-
2	-	3	90	9	-
3	90	9	95	-	95
4	-	3	90	15	-
5	90	15	95	-	95

Tab. 1 Untersuchte Verschaltungsvarianten im Methanierungsprozess

4.2 Ergebnisse

Die Systemanalyse hat gezeigt, dass der Stickstoffgehalt im FICFB-Produktgas möglichst tief sein soll. Stickstoffgehalte von mehr als 1 Vol% führen schlussendlich zu einem niedrigen Heizwert des synthetischen Erdgases. Dieses Problem kann dadurch entschärft werden, wenn die Inertisierung im Vergaserteil mit CO_2 erfolgt, anstelle von Stickstoff.

Die erwarteten Grenzwerte bezüglich des Heizwertes für die Einspeisung von synthetischem Erdgas können von drei Verfahrensvarianten eingehalten werden, nämlich den Varianten 1, 3 und 5. Ein Vergleich der ersten mit der zweiten Variante zeigt, dass eine CO_2 -Abtrennung zu nur 90% zu einem deutlich zu niedrigen Heizwert führt. Ähnliches gilt für die Variante 4.

Die Varianten 3 und 5 ergeben sehr gute Heizwerte, da durch die zweite CO_2 -Abtrennung sehr viel tiefere CO_2 -Gehalte im synthetischen Erdgas erreicht werden als dies mit der einfachen CO_2 -

Abtrennung möglich wäre. Allerdings weisen beide Varianten wegen der nur einstufigen Methanierung verhältnismässig hohe CO-Gehalte ($>0.1\%$) auf. Diese beiden Varianten sind nur möglich, wenn die Einspeisebedingungen für aus Holz erzeugtes synthetisches Erdgas bis zu 0.5% CO enthalten darf. Anderenfalls ist die zweite Methanierungsstufe unumgänglich, da nur so tiefe CO-Gehalte ($< 0.1\%$) erreicht werden können.

Überträgt man die Ergebnisse der Simulation für die Variante 1 in das Kennfeld der Einspeise-Richtlinie G 262 des DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches, Abb. 2, [10]), sieht man den Weg des FICFB-Produktgases hin zu fast reinem Methan. Gerade durch die zweite Methanierungsstufe werden die kalorischen Anforderungen erreicht.

4.3 Schlussfolgerungen aus der Systemanalyse

Der Vergleich der verschiedenen Varianten ist schwierig, da die Einspeisespezifikationen für das Gas noch nicht vollständig bekannt sind und die Ergebnisse bezüglich des CO-Gehaltes stark variieren. Zudem sind anhand der Wirkungsgrade keine grossen Unterschiede auszumachen, da die Methanierung über das thermodynamische Gleichgewicht berechnet wird. Erst in Kombination mit verschiedenen Vergasungssystemen, die bei verschiedenen Vergasungsdrücken arbeiten, sind gewisse Vorteile einzelner Varianten erkennbar.

Im Falle einer *atmosphärischen Vergasung* wie im Fall der FICFB Vergasung ist Variante 1 sicher am sinnvollsten. Mit einer zweiten CO_2 -Abtrennung können die kalorischen Werte noch weiter verbessert werden. CO-Gehalte unter 0.1% sind wahrscheinlich realisierbar. Einstufige Varianten (Variante 3, 5) erscheinen nur in Kombination mit einer *Druckvergasung* sinnvoll, wenn im Produktgas CO-Werte von bis zu 1% akzeptiert werden können. Die Vorteile entstehen vor allem durch das konstante Druck und Temperaturniveau, wodurch der Einsatz von Hilfsenergie verringert werden kann. Ein wichtiger Aspekt bei einstufigen Verfahren ist die Verwendung des abgetrennten Wasserstoffs, dessen Konzentration nach der Methanierung im Bereich von $> 5\%$ liegen kann. Denkbar sind sowohl eine Rückführung als auch eine Verstromung.

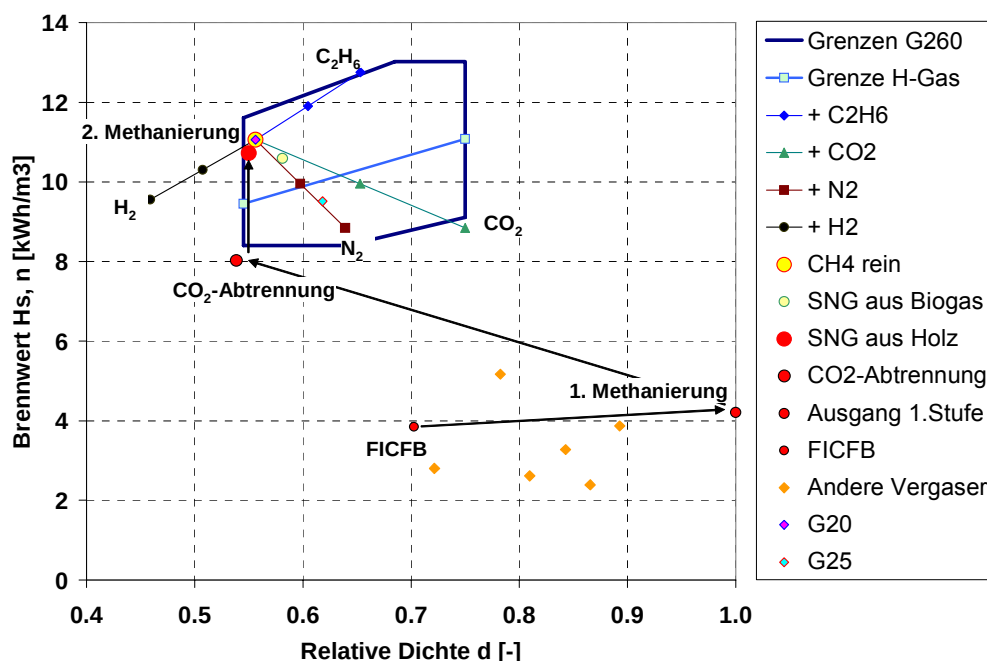


Abb. 2: Beispielhafter Verlauf von der Umwandlung von Produktgas aus dem FICFB Vergaser zu synthetischem Erdgas (SNG) im Kennfeld für Erdgas der Richtlinie G262 des DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches [10]).

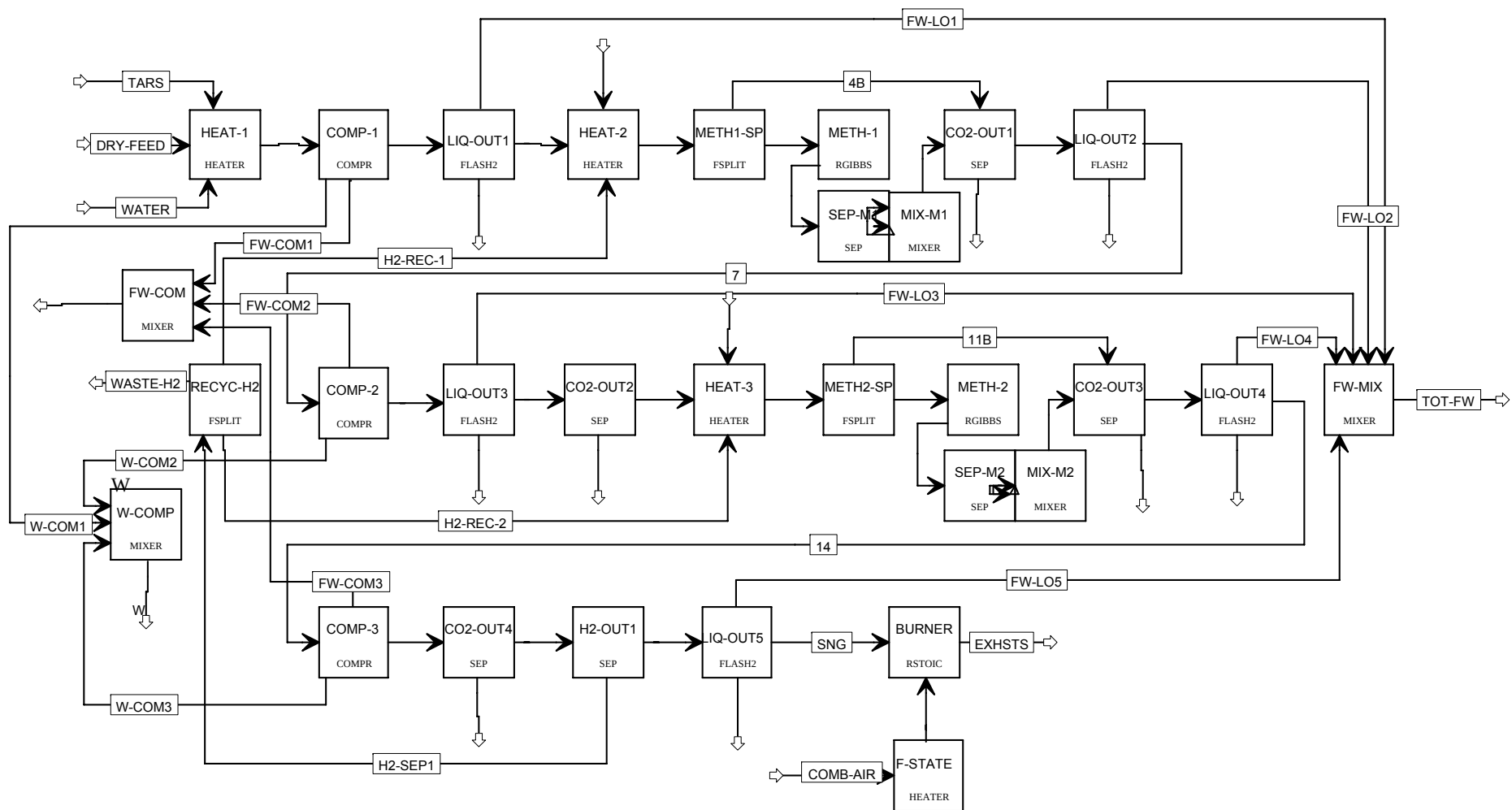


Abb. 3 Blockschema des Aspen Plus®-Modells für den Methanierungsprozess

5 Versuche mit der COALA in Güssing (Mai 03)

Die Messkampagne in Güssing (Mai 2003) war vor allem darauf ausgerichtet, die Langzeitstabilität (>24 Stunden) des Methanierungskatalysators unter realistischen Bedingungen einer ersten Methanierungsstufe zu zeigen. Gleichzeitig wurden im Verlauf der Versuchszeit von insgesamt 127 Stunden mit der Anlage COALA wertvolle Erfahrungen für das Upscaling gesammelt. Diese Erfahrungen sind besonders in die Bereiche Anlagentechnik und Prozesssteuerung beim Aufbau der neuen Methanierungsanlage (COSYMA) eingeflossen.

Die Kampagne bestand aus drei Phasen (siehe Tabelle 2), in denen der Katalysator stufenweise mit immer stärker durch Störstoffe belastetem Gas beaufschlagt wurde. Unter „Störstoffen“ sollen hier ungesättigte „Spurengase“ (C_2H_4 , C_2H_2), leichte Teere (Benzol, Toluol, Naphthalin, etc.) und Ammoniak verstanden werden. Der Einfluss von Alkalien, deren Effekt auf die Katalysatoraktivität und -stabilität unklar ist, muss in einer späteren Phase des Projektes noch untersucht werden.

Phase I:	durch Wäscher, Aktivkohle-Filter und ZnO gereinigtes Gas
Phase II:	durch Wäscher und ZnO gereinigtes Gas
Phase III:	ausschliesslich mit ZnO gereinigte Gas

Tab. 2 Phasen bei der Messkampagne im Mai 2003

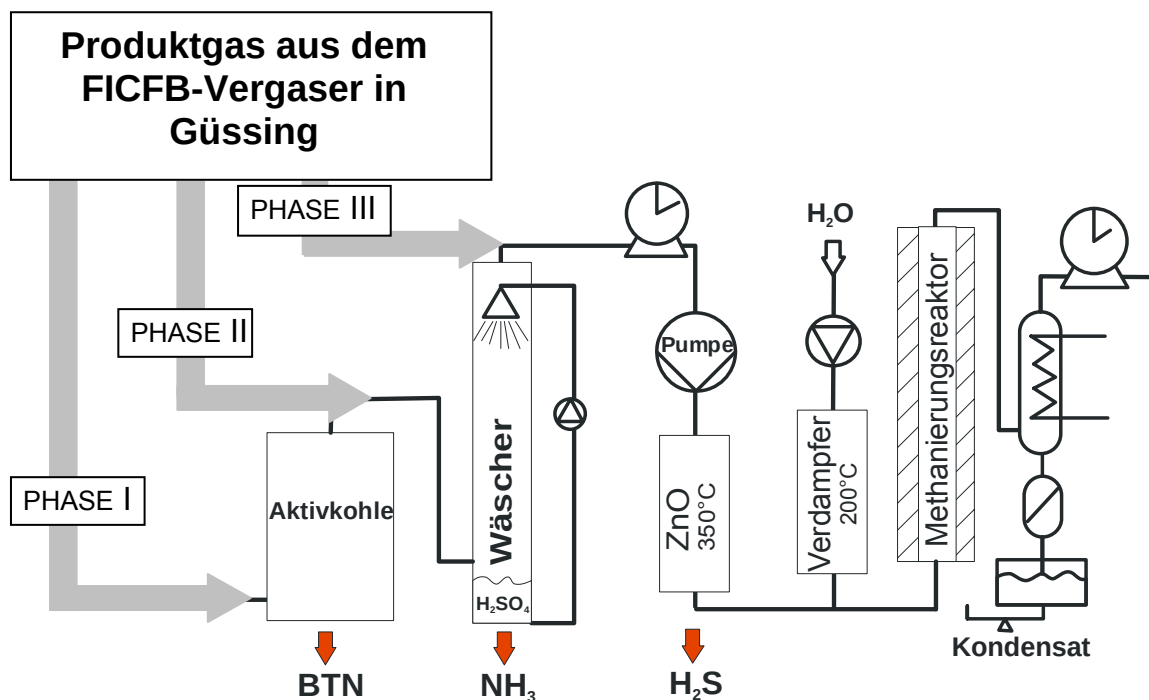


Abb.4 Versuchsaufbau der drei Phasen bei der Messkampagne mit der COALA im Mai 2003

5.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau bestand aus den vier separaten Einheiten: Aktivkohlefilter, Wäscher, Gaspumpe und Methanierungsanlage COALA (Abbildung 4). Das Produktgas wurde aus dem Vergaser durch einen ca. 20 m langen unbeheizten Schlauch und je nach Versuchsphase durch den Wäscher und den Aktivkohle-Filter hindurch von der Gaspumpe angesaugt und in die Anlage gefördert. Vier Probenahmestellen ermöglichten es, Gas- und Teerproben zu nehmen (1: vor dem Versuchsaufbau, 2: nach dem Wäscher, 3: nach dem Aktivkohle-Filter, also vor der COALA, 4: nach der COALA). Das Kernstück des Versuchsaufbau war die Methanierungsanlage COALA, die aus einem ZnO-Festbett zur Entschwefelung, der Wasserdampfzugabe, der katalytischen Wirbelschicht und der Gasaufbereitung mittels Feststofffilter und Kondensator besteht. Mit dieser Anlage waren am PSI bereits grundlegende Methanierungsversuche, Katalysatortests und vorbereitende Experimente durchgeführt worden.

5.2 Analytik

Mittels eines Mikro-Gaschromatographen (μ -GC) wurde zur Prozessüberwachung alle 180 s, wahlweise am Ein- und Ausgang der Versuchsanlage COALA die Konzentration der Permanentgase (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 , O_2 , C_2H_4 , C_2H_2) gemessen. Zum Schutz der GC-Säulen vor Wasser wurden die Messstellen 1, 2 und 3 mit einer Kühlfalle zur Kondensatabscheidung versehen.

Für die Teeranalyse wurden über ein Quenchsystem Teerproben gesammelt (Abb. 5), die später am PSI mit dem GC/MS analysiert und quantifiziert wurden. Dabei wurde mit Hilfe von kaltem Isopropanol das Gas am Quenchpunkt schlagartig abgekühlt und die Teere gelöst. Das Lösungsmittel/Gas-Gemisch wird durch eine Kondensatabscheidung (-25°C) geführt, aus der das Gas mit Hilfe einer Gaspumpe kontinuierlich zum μ -GC abgesaugt wurde. Das Isopropanol wurde so lange im Kreislauf geführt, bis sich Teere in genügend grosser Menge akkumuliert hatten.

Zusätzlich wurden zur Messung der Ammoniak- und H_2S -Konzentration Teströhrchen der Firma Dräger verwendet.

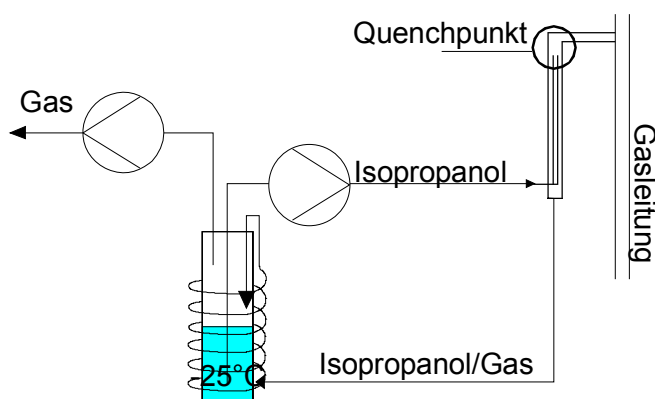


Abb. 5 Teerprobenahmesystem und Abscheidung von kondensierbaren Stoffen aus dem Proben-Gasstrom zum μ -GC

5.3 Phase I (Grundaufbau)

In der Grundkonfiguration waren der COALA ein H_2SO_4 -Wäscher zur Ammoniakentfernung und ein Aktivkohle-Filter zur Teer-Absorption vorgeschaltet. Da die Aktivkohle nicht nur Teere aus dem Gas filtert, sondern auch diverse Gase bis zur Sättigung der Kohle zurückhält, wurde das Fass über 24 h mit Produktgas gespült. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, stellten sich die

Hauptgaskomponenten nach dieser Massnahme auf ihr ursprüngliches Niveau ein. Diverse Spurengase (z.B. C_2H_4 , C_2H_2), aber auch CO_2 wurden bis zum Schluss ganz oder teilweise von der Aktivkohle zurückgehalten. Überraschend war auch die Tatsache, dass durch den Aktivkohle-Filter offensichtlich die Teere nicht vollständig entfernt, wohl aber in der Wirbelschicht umgesetzt werden konnten.

Die Reinigungsleistung des Wäschers bezüglich Ammoniaks war befriedigend. Der Wäscher entfernte aber zusätzlich neben Teilen des Benzols und Toluols auch Naphthalin aus dem Gas, das sich während des Reinigungsprozess weiter abkühlte und in der Waschflüssigkeit auskristallisierte.

	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO
Start	19.0	2.36	0.34	-	40.3	0.18	2.1	10.3	26.9
nach 3 h	16.6	0.85	0.25	-	43.9	-	2.5	9.4	29.1
nach 35 h	17.3	1.46	0.24	> 0.0	41.0	0.09	2.2	10.8	28.9

Tab. 3 Gaskonzentration [mol-%] nach dem Aktivkohle-Filter zu verschiedenen Zeitpunkten

Die Anlage erwies sich bei den gewählten Bedingungen als erstaunlich robust. Kleinere Probleme machte nur die Gaspumpe, deren Fördervolumenstrom sich nach ca. 24 h kontinuierlich verringerte und nachgeregelt werden musste. Durch Probleme im Brennerraum des Vergasers erhöhte sich der N_2 -Wert im Produktgas am Eingang des Versuchsaufbaus nach ca. 40 h auf bis zu 16 %, was den Methanierungsprozess jedoch nicht weiter beeinflusste. Nach ca. 42 h Betrieb wurde der Aktivkohle-Filter aus dem System entfernt und die Phase II gestartet.

5.4 Phase II (Aufbau ohne Aktivkohlefilter)

Mit der Entfernung des Aktivkohlefilters aus dem System veränderte sich sowohl die Gaszusammensetzung als auch die Teerbelastung. Die Gaszusammensetzung entsprach nunmehr auch bezüglich der Spurengase (C_2H_4 , C_2H_2) dem Produktgas aus dem Vergaser. Die Teerbelastung wurde nur noch leicht durch den Wäscher vermindert, entsprach aber bereits der realen Grössenordnung. Der stabile Betrieb deutete auf einen guten Teerumsatz hin.

Im Laufe der 40 Stunden dauernden Phase II verstärkten sich die Förderprobleme der Gaspumpe derart, dass sich die Pumpe häufiger wegen Überhitzung ausschaltete. Um den Druckverlust saugseitig zu minimieren, wurden deswegen alle unnötigen Engpässe ausgebaut. Gegen Ende der Phase II konnte das Problem letztendlich mit zusätzlicher Kühlung durch einen Ventilator kontrolliert werden. Trotzdem schwankte der Volumenstrom.

Während dieser zweiten Versuchsphase bildete sich vermehrt Kondensat in den Schläuchen vor und nach der Pumpe. Dies führte teilweise zu starken Temperaturschwankungen im Reaktor, wenn Kondensatsammlungen auf ein Mal in die Anlage gelangten. So weit möglich, wurde deswegen das Kondensat regelmässig abgelassen. Am Ende der 40 h wurde die Anlagen heruntergekühlt und eine Katalysatorprobe entnommen. Parallel dazu wurde der Wäscher ausgebaut.

5.5 Phase III (Aufbau ohne AK und Wäscher)

Ein erster Versuchsdurchgang (Phase IIIa) mit der minimalen Gasreinigung, d.h. ZnO für die Entschwefelung, dauerte 3 h und 40 min und musste vorzeitig abgebrochen werden. Die Temperatur im Reaktor war zu weit abgesunken trotz minimaler Kühlluft. Offensichtlich hatten die Versuchsbedingungen zu einer Deaktivierung des Katalysators geführt. Der Gas und Wasserfluss entsprachen in etwa der vorangegangenen Versuchsphase II.

Nachdem der Katalysator während sechs Stunden mit 5 l/min H_2 und 5 l/min N_2 regeneriert worden war, wurde der Versuch mit erhöhter Wassermenge und einem durch die Pumpe bedingten, niedrigeren Gasfluss neu gestartet. Im Verlauf der Phase IIIb wurde die Pumpe dann nicht mehr nachgeregelt, um keine weiteren Unterbrüche zu provozieren. In der Folge sank der geförderte Volumenstrom um etwa die Hälfte bis zum Ende des Versuchs. Diese Einstellung wurde insgesamt h beibehalten

Am Ende des Versuchs wurde eine Temperaturerhöhung bis auf 450°C durchgeführt um den Einfluss der Temperatur qualitativ zu untersuchen.

5.6 Bilanzierung

Für jede Phase wurde eine Elementen-Bilanz erstellt für die Elemente C, H, O und N. Bilanz 1 und 2 beziehen sich auf Phase I respektive Phase II, während Bilanz 3 und 4 mit Phase IIIa, bzw. IIIb korrespondieren. Bilanz 5 wurde über den Temperaturbereich von 440°C - 450°C der Temperaturvariation am Ende der Phase III erstellt.

Die Werte wurden über einen längeren Zeitraum gemittelt, da einige Werte nur per Hand in viertelstündlichem Abstand dokumentiert wurden, insbesondere Eingangs- und Ausgangsströme für Gase und die Wasserzugabe. Eine höhere Frequenz war nicht sinnvoll, da der Kondensatablass ungleichmässig und leicht zeitverzögert arbeitet.

Da bei der Gasanalyse immer nur entweder vor Eingang oder vor Ausgang der Anlage gemessen werden konnte, liegt der Datensatz der Eingangsgaszusammensetzung teilweise ausserhalb der Bilanzgrenzen. Dies ist vertretbar, weil die Eingangskonzentrationen über die gesamte Messkampagne nur leicht variierten (Abb. 6). Störfälle, wie der vergaserbedingte hohe Stickstoffgehalt von bis zu 16 Vol.-% im Produktgas und Fehlmessungen des μ -GCs wurden aus den Datensätzen zur Erstellung der Bilanz entfernt bzw. nicht weiter betrachtet.

Neben der Gaszusammensetzung fliessen in die Stoffbilanz noch die Ergebnisse der GC/MS Teeranalysen mit ein. Diese Analyseresultate wurden offline ermittelt. Während Benzol, Toluol und Naphthalin einzeln betrachtet wurden, wurden die restlichen Teere auf C8-Teere und TS (Mikroanalyse der Trockensubstanz) aufgeteilt. Die C8-Teere wurden mit einer mittleren Summenformel von C_8H_8 berücksichtigt; für die Trockensubstanz ergab sich bei der Elementaranalyse eine Summenformel von $C_6H_9O_3N_2$.

In die Bilanzen fliessen Volumenstrommessungen mittels einer Balgengasuhr ein, die nicht nur durch den Messfehler des Apparates ($\pm 0.5\%$) fehlerbehaftet sind, sondern auch mit variierender Temperatur in der Experimentierhalle schwanken. Da Druck und Temperatur nur sporadisch mitprotokolliert wurden, wurden der Druck mit 1013 mbar und die Temperatur für die Bilanzen 1-3 mit 30 °C angenommen. Da sich die Aussentemperatur deutlich abkühlte, wurde für die vierte und fünfte Bilanz ein Wert von 25°C angenommen.

Ausgehend von diesen Annahmen, können die Bilanzen für die ersten vier Versuchsphasen mit 95.8% bis 106.8% zufriedenstellend geschlossen werden, und zwar sowohl für die drei Hauptelemente C, H und O als auch die Gesamt-Massenbilanz (Tabelle 4). Lediglich Bilanz 5 weist eine höhere Abweichung auf, die aber mit den transienten Prozessbedingungen während der Temperaturvariation erklärt werden kann.

Bilanz	Phase	Bilanz C [%]	Bilanz H [%]	Bilanz O [%]	Massenbilanz [%]
1	I	95.8	101.9	102.8	98.9
2	II	102.5	105.3	105.3	103.8
3	IIIa	104.6	106.8	105.5	105.2
4	IIIb	103.9	105.1	103.8	104.1
5	IIIb, 440°C	85.8	81.7	85.4	84.9

Tab. 4 Elementen- und Massenbilanz für die Versuchsphasen

5.7 Diskussion der Ergebnisse

Wie schon erwähnt und in Abbildung 6 dargestellt, waren die Konzentrationen der Permanentgase im Produktgas recht stabil, abgesehen von der erhöhten Stickstoffkonzentration zu Beginn der Phase II (Bilanz 2). Wegen der abnehmenden Vorreinigung des Gases (Phase 1: Aktivkohle + Wäscher, Phase II: nur Wäscher, Phase III: keine Aktivkohle und Wäscher) nahm jedoch die Belastung des Katalysators mit Teeren deutlich zu (Abbildung 6).

Betrachtet man die Konzentrationen der Permanentgase im Ausgang der COALA (Abb. 7), fällt auf, dass bei konstanter Temperatur (Bilanzen 1, 2 und 4) immer etwa gleiche Konzentrationen von Kohlendioxid (47 – 49 mol-%) und Methan (40 – 42 mol-%) gebildet werden, was auch dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Dies bedeutet, dass die veränderte Vorreinigung keinen Einfluss auf die Gaszusammensetzung hat, solange der Katalysator aktiv genug ist. Dies gilt auch für den Abbau der Teere in der Wirbelschicht, der von Phase I zu Phase IIIb ungeachtet des erheblich höheren Teergehalts im Eingangsgas nur minimal abnimmt.

Die Temperaturvariation auf 440°C (Bilanz 5) führte zu einer reversiblen Veränderung der Gaszusammensetzung hin zu niedrigeren Umsätzen, die ebenfalls mit dem thermodynamischen Gleichgewicht erklärt werden können.

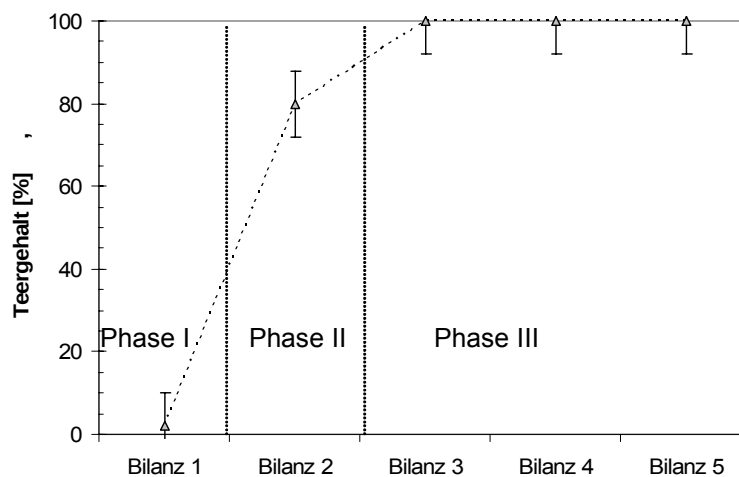


Abb. 6 Relative Veränderung des Teergehalts im Produktgas am Eintritt der eigentlichen Methanierung, normiert auf dem Gesamtteergehalt in Phase III

Während der Phase IIIa (Bilanz 3) war die Temperatur nicht stabil, aber aus den Konzentrationsverläufen im Ausgang der COALA wird deutlich, dass der Katalysator sehr schnell deaktiviert, die Betriebsbedingungen also nicht nachhaltig waren. Führt man sich die nur leicht zunehmende Belastung des Katalysators mit Gas während der Phasen I, II und IIIa (Bilanzen 1, 2, 3) vor Augen, liegt die Vermutung nahe, dass auch schon die Betriebsbedingungen in Phase II nicht optimal waren. Dies wird durch eine genauere Betrachtung der Spurengase im Ausgang der COALA bestätigt (Abb. 8). Schon während Phase II ist ein kontinuierlicher Anstieg der CO- und der Ethan-Konzentration zu beobachten.

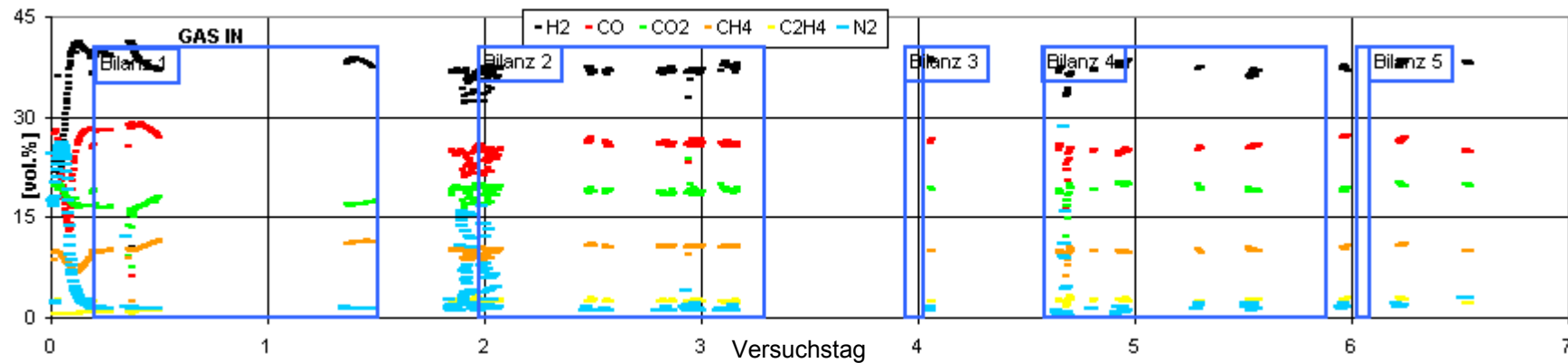


Abb. 7 Gemessene Konzentrationen der Permanentgase unmittelbar vor der Methanierung über die Dauer der Messkampagne (Phase I, II und III). Messung erfolgt mit μ -GC

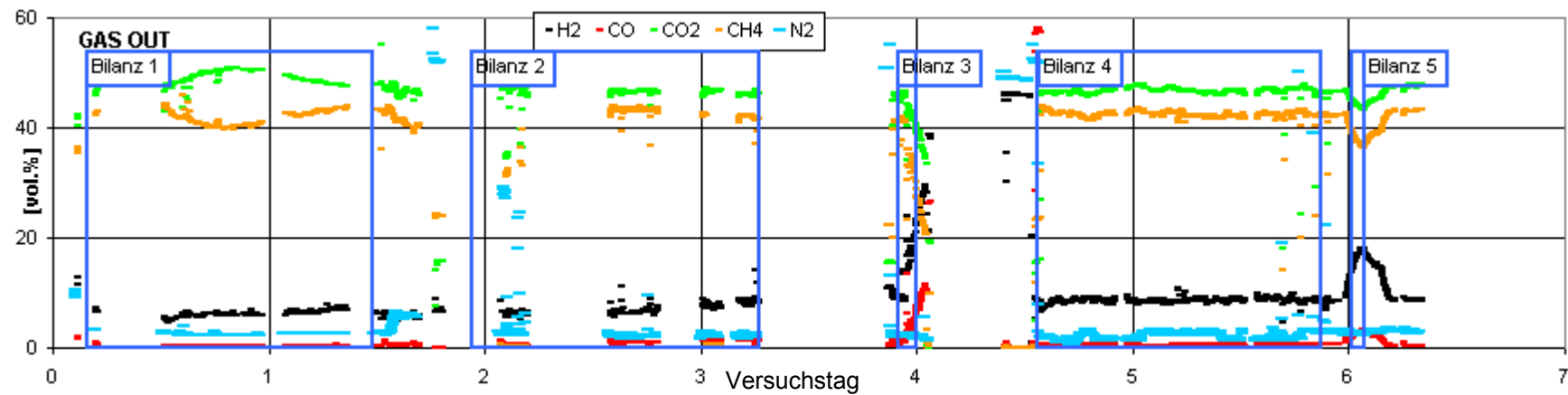


Abb. 8 Gemessene Konzentrationen der Permanentgase unmittelbar am Austritt der Methanierung über die Dauer der Messkampagne (Phase I, II und III). Messung erfolgt mit μ -GC

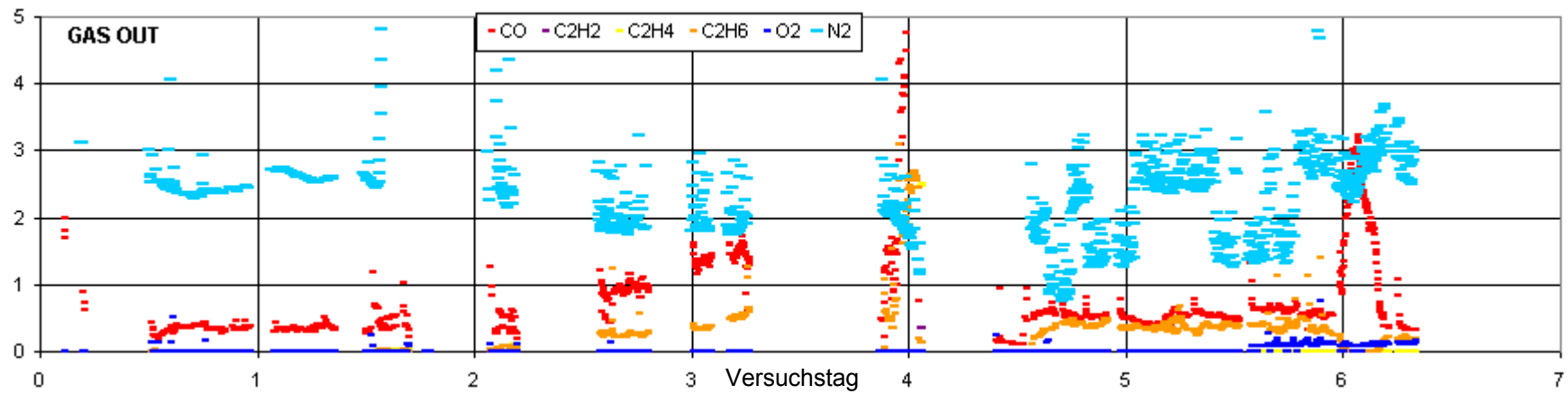


Abb. 9 Gemessene Konzentrationen der Spurengase unmittelbar am Austritt der Methanierung über die Dauer der Messkampagne (Phase I, II und III). Messung erfolgt mit μ -GC

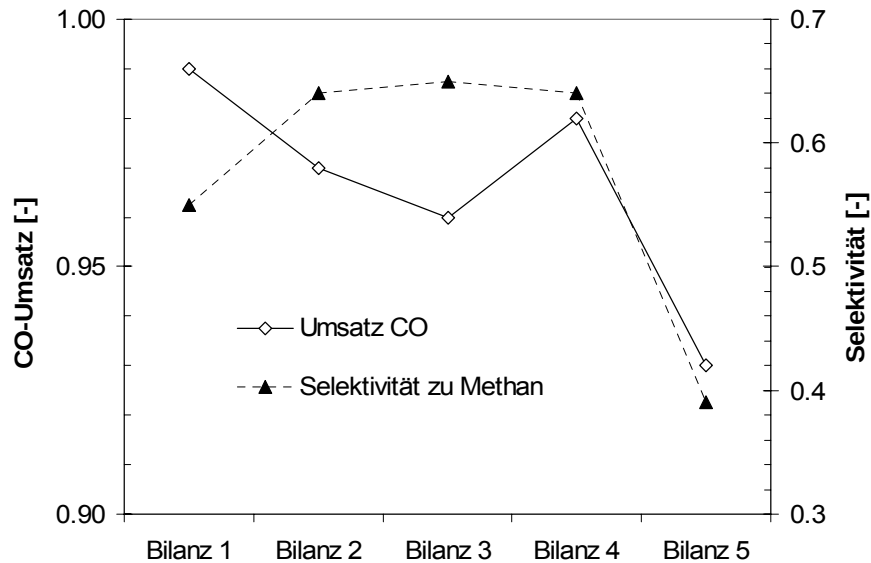


Abb. 10 Umsatz von CO und Selektivität zu Methan für die drei Phasen: Phase I (Bilanz 1), Phase II (Bilanz 2), Phase III (Bilanz 3, 4) und Phase 3 mit Temperaturerhöhung (Bilanz 5)

In Abbildung 10 sind der Umsatz von CO und die Methanselektivität aufgetragen. Der im Rahmen der Messkampagne ermittelte CO-Umsatz ist von der Vorreinigung des Gases und den Betriebsbedingungen weitgehend unabhängig und sehr hoch (96% - 99%). Lediglich bei der erhöhten Temperatur (440°C, Bilanz 5) ist der Umsatz wegen des thermodynamischen Gleichgewichts etwas niedriger.

Auffällig in der Abbildung 10 ist der Sprung der Methanselektivität von 0.55 im ersten Bilanzierungszeitraum, d.h. Phase I, auf 0.64 in den übrigen Phasen (Bilanz 2, 3, 4). Diese Beobachtung legt nahe, dass Teere und ungesättigte C₂-Gase sich primär in Methan umwandeln und wenig oder gar nicht in CO₂. Unter dieser Annahme sind diese Stoffe nicht nur als Störstoffe, sondern auch als Energieträger zu betrachten. Anschaulich gesprochen sind Teere für 3 - 4% des Kohlenstoffeintrags in das System verantwortlich. Unter der Annahme, dass 100% in Methan umgesetzt werden, bedeutet das, dass bis zu 8.5% des Methans aus den Teeren gebildet wird. Bei Bilanz 5 hingegen sinkt die errechnete Methanselektivität, da der Umsatz zu Methan durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert war.

5.8 Schlussfolgerungen aus der Messkampagne Mai 03

Die erste wichtige wissenschaftlich-fachliche Schlussfolgerung aus der Messkampagne ist Bestätigung der guten Katalysatoreigenschaften mit echtem Holzgas bzw. Produktgas und die Validierung der Modellrechnungen aus Kapitel 4.1. Der Methanierungskatalysator wird als sehr vielversprechend bewertet. Folgende Aspekte sind von Bedeutung:

- Mit dem Katalysator wird eine *hohe Aktivität* und *Selektivität* erreicht.
- Für die untersuchte Versuchszeit konnte gezeigt werden, dass der Katalysator eine *hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen* hat wie z.B. Teere oder Ammoniak.
- Im Weiteren konnte während der 120 h netto Versuchszeit gezeigt werden, dass der Katalysator unter mechanischer und thermischer Beanspruchung im Wirbelbett eine *hohe mechanische Stabilität* hat. Sowohl in den Vorversuchen am PSI als auch während der Messkampagne in Güssing trat ein Verlust von maximal 6 Gew.-% auf.

Wie weit der ermittelte Massenverlust ausschliesslich der Erosion zuzuweisen ist, oder aber auch dem Austrag feiner Partikel, die bereits im Rohkatalysator vorliegen, ist zu einem späteren Zeitpunkt abzuklären.

Die zweite wichtige wissenschaftlich-fachliche Schlussfolgerung aus der Messkampagne ist die Bestätigung des Methanierungskonzepts und der Betriebsweise der Anlage. Beim Vergleich der verschiedenen Versuchsphasen stellte sich heraus, dass der Umsatz von Kohlenmonoxid immer sehr hoch (>96%) bzw. vom Gleichgewicht limitiert war. Der erhöhte Teergehalt nach Ausbau des Aktivkohlefilters führte zu einer höheren Methanausbeute (64%). Die Teere werden offensichtlich zu Methan umgesetzt und sind daher nicht als Problem, sondern als Energieträger zu betrachten. Die hohe Katalysatorbelastung verursachte eine erst langsame (Phase II) und schliesslich schnelle (Phase IIIa) Deaktivierung. Diese Deaktivierung konnte jedoch durch Regenerierung mit Wasserstoff rückgängig gemacht werden und durch ein höheres Dampfverhältnis in Phase IIIb vermieden werden. Die Variation der Temperatur am Ende der Phase IIIb (Bilanz 5) zeigte einen reversiblen Einbruch der Umsetzung von CO zu Methan, der dem thermodynamischen Gleichgewicht zuzuschreiben ist. Da in der Phase IIIb sowohl hohe Teergehalte als auch deutliche Ammoniakkonzentrationen die Katalysatorstabilität nicht beeinträchtigten, können die Betriebsparameter dieser Phase als Berechnungsgrundlage zur Festlegung der Betriebsbedingungen für weitere Experimente benutzt werden. Die Resultate zeigen, dass der Aufwand für die weitergehende Gasreinigung sich möglicherweise auf die Entschwefelung beschränken könnte.

Der Versuchsbetrieb zeigte aber auch verschiedene Schwächen des Versuchsaufbaus. Besonders die Kondensatbildung von Naphthalin und Wasser im unbeheizten Bereich der Produktgaszuführung bereitete im Versuchsbetrieb vielfältige Probleme. So bildete sich im Produktgasschlauch (Länge 20 m) neben Kondenswasser eine 1 - 2 mm starke Schicht aus Naphthalinkristallen. Das Kondensatwasser musste regelmässig an tiefer liegenden Stellen abgelassen werden. Die Naphthalinkristalle verkleinerten den freien Querschnitt der Leitung und erhöht den Durchflusswiderstand. Dies war neben der nicht genügenden Kühlung einer der Gründe, weswegen die verwendete Pumpe zum Ende des Versuchs nur noch kleine Volumenströme fördern konnte. In weiteren Versuchskampagnen ist daher eine durchgehende Beheizung der Produktgaszuleitung vom Vergaser bis zum Anlageneingang vorzusehen und die Gaspumpe durch ein besser geeignetes Gerät zu ersetzen. Mit diesen Verbesserungen kann der Versuchsaufbau in ähnlicher Form für Langzeitexperimente eingesetzt werden.

6 Planung, Bau und Inbetriebnahme COSYMA

Aufbauend auf den Erfahrungen, die mit der Versuchsanlage COALA während der Messkampagne im Mai 2003 am Standort des Biomassekraftwerks in Güssing gemacht wurden, wurde am PSI eine mobile Versuchsanlage für den unbemannten Betrieb im 10 kW-Massstab geplant, gebaut und in Betrieb genommen.

Eine besondere Herausforderung lag dabei in den Anforderungen, die an die neue Versuchsanlage COSYMA gestellt wurden. Einerseits sollte die Anlage kompakt genug sein, um vollständig mit Analytik, Steuerung und Probegasflaschen in einen mobilen 20'-Container zu passen, andererseits mussten alle Anlagenteile und vor allem die Steuerung auf weitgehend automatischen, unbemannten Betrieb eingerichtet sein, um einen Langzeitversuch von mehreren hundert Stunden mit vertretbarem personellen Aufwand zu ermöglichen.

Unbemannter Betrieb verlangt enorme Robustheit und sicheren Betrieb bei minimaler Wartung für alle Anlagenteile sowie eine Steuerung, die Änderungen des Anlagenzustandes oder des Eingangsgasstromes oder gar Notfallsituationen (Lecks, Druckaufbau, unkontrollierter Temperaturanstieg) erkennt und die Anlage in einen sicheren Zustand versetzt, der es ermöglicht, z.B. nach einem Ausfall und Wieder-Anfahren des Biomassekraftwerks das Experiment ohne Probleme fortzusetzen.

6.1 Beschreibung der Anlagenteile

Die gesamte Anlage wurde in einen 20' Container eingebaut, der mit einer starken Lüftung, Klimatisierung und Fenstern ausgestattet wurde (siehe Abb. 11). Dabei wurde die eigentliche Anlage mitsamt der Steuerungseinrichtungen an der hinteren Wand in Modulbauweise errichtet, der vom Raum entlang des Fensters mittels transparenter Platten separiert und besonders gut belüftet werden kann.



Abb. 11 Container mit der COSYMA am Standort des Biomassekraftwerks in Güssing

6.1.1 Reaktoren und Apparate

Wie im Fließbild der Anlage (Abbildung 12) dargestellt, saugt ein drehzahl geregelter Kompressor das Produktgas vom Biomassekraftwerk durch eine beheizte Leitung in den Container, wo noch vor der Verdichtung mittels einer Gasuhr der Gesamtfluss und mittels einer Blende der aktuelle Fluss gemessen werden kann. Um den Einfluss von Temperaturschwankungen auszuschliessen, sind die Gasuhr und die Blende immer auf 50°C temperiert.

Nach dem Kompressor wird das Gas durch zwei beheizte Festbettreaktoren geführt, die das Zinkoxidbett zur Schwefelwasserstoff-Absorption enthalten. Vor den beiden Festbettreaktoren kann statt des Produktgases über Massendurchflussregler Gas aus Gasflaschen zugeführt werden. Besonders für die Konditionierung des Katalysators und beim An- und Abfahren der Anlage ist die Zugabe von Flaschengas notwendig. Nach den beiden Festbetten wird der Wasserdampf zugeführt, der aus entsalztem Wasser in einem kompakten Verdampfer erzeugt wird. Die Dosierung erfolgt durch Veränderung der Kolben-Hubhöhe an der Wasser-Kolbenpumpe. Als letzte Vorbehandlung vor dem Hauptreaktor strömt das Gas noch durch einen Partikelfilter. Alle Transferleitungen können beheizt werden, um Kondensation zu vermeiden. Alle Anlagenteile sind für einen Druck von 10 bar und eine maximale Temperatur von 500°C ausgelegt.

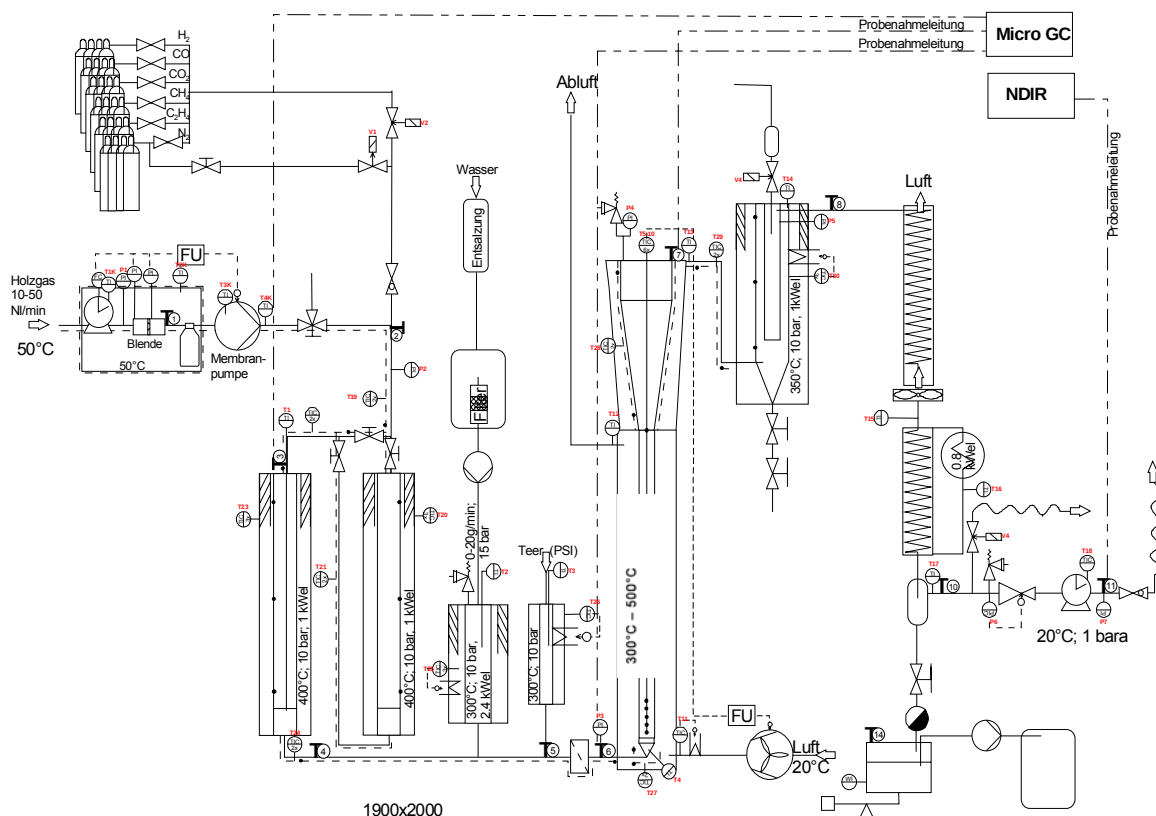


Abb. 12 Fließbild der Versuchsanlage COSYMA

Der Hauptreaktor der Anlage COSYMA ist ein Wirbelschichtreaktor. Das Gas strömt im beheizten Fussteil der Anlage durch eine Sinterplatte, die für gleichmässige Verteilung über den Reaktorquerschnitt sorgt. Die Aussenwände des Reaktors können durch einen geregelten Luftstrom gekühlt, bzw. durch dessen Vorheizung mit beheizt werden, um die gewünschte Temperatur sowohl bei exothermen als auch bei endothermen Reaktionen sicherzustellen. Nach Durchströmen des turbulenten Katalysatorbettes durchströmt das Gas den Absetzkonus im oberen Bereich des Reaktors und danach einen beheizten Partikelfilter, der den mitgerissenen Feinanteil des Bettmaterials abtrennt.

Nach dem Filter durchströmt das Gas erst einen Luft- und dann einen mit Wasser auf 5°C gekühlten Kondensator, um Wasser und Teere weitgehend auszukondensieren. In einem Kondensatabscheider werden Gas und Kondensat getrennt, wobei letzteres in einen Behälter fließt, dessen Gewicht ständig gemessen wird und der bei Bedarf automatisch geleert werden kann. Das nunmehr trockene Gas fließt nach dem Druckregler durch eine Gasuhr zur Messung des Gesamtflusses zurück in die Gasrückleitung zum Brenner des Biomasse-Kraftwerks.

6.1.2 Analytik und Messeinrichtungen

In der gesamten Anlage sind Thermoelemente zur Temperaturmessung vorhanden, wovon die meisten fest eingebaut sind. Im Wirbelschichtreaktor sind Thermoelemente an mehreren Stellen in axialer Richtung verteilt. In den Festbettreaktoren erlauben verschiebbare Thermoelemente das Messen von Temperaturprofilen in der Schüttung.

Druckaufnehmer vor bzw. nach allen Hauptkomponenten ermöglichen es, den Druckabfall durch die verschiedenen Apparate zu überwachen. Zusätzliche Sicherheitsventile am Hauptreaktor und vor dem Druckregler stellen sicher, dass sich kein gefährlicher Druck unkontrolliert aufbauen kann.

Die beiden Gasuhren vor und nach der Anlage erlauben nicht nur die Messung des kumulierten Volumens, welches in die Anlage hinein oder aus ihr herausgeflossen ist, sondern auch durch Berechnung der gemittelten zeitlichen Ableitung die mittleren Volumenströme. Durch das Wiegen des Kondensats können die Wasserproduktion und das Funktionieren der beiden Kondensatoren überwacht werden.

Der trockene Gasstrom nach dem Druckregler und der Ausgangsgasuhr kann mittels eines Infrarotspektrometers (NDIR) analysiert werden, das die drei wichtigsten Spezies messen kann, nämlich Kohlendioxid und Methan als Hauptprodukte und Kohlenmonoxid als nicht reagiertes Edukt. Darüber hinaus gibt es zwischen den Hauptkomponenten Probenabnahmestellen, die es ermöglichen, einen kleinen Teilgasstrom entweder mit Adsorptionsröhrchen (Dräger Röhrchen) oder mittels Mikro-Gaschromatographen (μ -GC) zu analysieren. Zum Schutz des μ -GC vor Kondensat und kondensierbaren Stoffen wie z.B. Teeren wird der Gasstrom zuerst erst noch in einem Quenchsystem gereinigt und getrocknet (siehe Abb. 5).

6.1.3 Steuerung und Überwachung

Der für Langzeitversuche erforderliche unbemannte Betrieb bedingt eine Steuerung, die unerwünschte Änderungen des Anlagenzustandes und Notfallsituationen erkennt und die Anlage in einen sicheren Zustand versetzt. Um selber nicht Opfer eines Ausfalls einer Komponente zu werden, ist die Steuerung (siehe Abbildung 13) mit einer eigenen Akkumulator-Stromversorgung (USV). Die Steuerung überwacht alle Temperaturen, Drücke und die Funktion des NDIR und der Wasserpumpe sowie den Druckabfall in der Anlage. Über eine entsprechende Schnittstelle kann die Anlage mittels des Internets direkt vom PSI aus gesteuert werden.

Sensoren die Konzentration von Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff in der Luft des Containers misst. Bei Überschreitung der Grenzwerte für Temperatur, Druck oder Gaskonzentration oder Nichtfunktionieren einer Komponente wird die Anlage in einen sicheren Zustand gebracht, d.h. alle eintretenden Ströme werden gestoppt und die Anlage wird mit Stickstoff gespült. Bei Bedarf werden auch Druck und Temperatur auf Umgebungswerte abgesenkt. Ebenso reagiert die Steuerung auf einen Ausfall des Produktgases, der durch Probleme im Biomassekraftwerk verursacht wird. All dies ermöglicht es, z.B. nach einem Ausfall und Wiederherstellung einer Komponente das Experiment ohne Probleme fortzusetzen.

Zudem ist die Steuerung mit der Gaslecküberwachung verbunden, die an mehreren Stellen mittels Sensoren die Konzentration von Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff in der Luft des Containers misst. Bei Überschreitung der Grenzwerte für Temperatur, Druck oder Gaskonzentration oder Nichtfunktionieren einer wichtigen Komponente wird die Anlage in einen sicheren Zustand ge-

bracht, d.h. alle eintretenden Ströme werden gestoppt und die Anlage wird mit Stickstoff gespült. Bei Bedarf werden auch Druck und Temperatur auf Umgebungswerte abgesenkt. Ebenso reagiert die Steuerung auf einen Ausfall des Produktgases, der durch Probleme im Biomassekraftwerk verursacht wird. All dies ermöglicht es, z.B. nach einem Ausfall und Wiederherstellung einer Komponente das Experiment ohne Probleme fortzusetzen.



Abb. 13 Ansicht der Versuchsanlage COSYMA im Container (Steuerung, Gasreinigung, Methanierung, Produktgaskühler und Onlinegasdiagnostik)

6.2 Experimente bei der Inbetriebnahme

Zur Inbetriebnahme der Anlage wurden am PSI zahlreiche Tests zur Überprüfung der Funktion der einzelnen Komponenten und der Steuerung vorgenommen. Nachdem diese erfolgreich absolviert wurden, wurden Experimente mit reaktiven Gasen durchgeführt. Dabei wurden Flaschengase entsprechend den gemessenen Konzentrationen am Biomassekraftwerk in Güssing verwendet.

6.2.1 Variation Druck und Temperatur

Nach einem Leerrohrversuch, der keine Veränderung der Gaszusammensetzung durch die leere Anlage zeigte, wurde der schon bei der Messkampagne in Güssing im Mai 2003 eingesetzter Katalysator eingefüllt. Dann wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, bei denen die Teerbeladung, der Druck (1 bar – 5 bar) und die Temperatur (von 350°C bis 450°C) variiert wurden. Bei diesen Experimenten zeigten sich neben der Zuverlässigkeit der Anlage Methangehalte, die je nach Bedingung zwischen 40% und 45% variierten, wobei hoher Druck und tiefe Temperatur gemäss dem thermodynamischen Gleichgewicht zu höheren Umsätzen führten.

6.2.2 100h Dauerbetrieb mit synthetischem Güssinggas

Als Vorbereitung für den Langzeitversuch am Standort des Biomassekraftwerks Güssing wurde am PSI ein etwa hundertstündiges Experiment mit Flaschengasen entsprechend den in Güssing gemessenen Konzentrationen ausgeführt. Wie in Abbildung 14 gezeigt, gelang es, über die gesamte Zeit hinweg hohe Umsätze und Methangehalte zu erreichen.

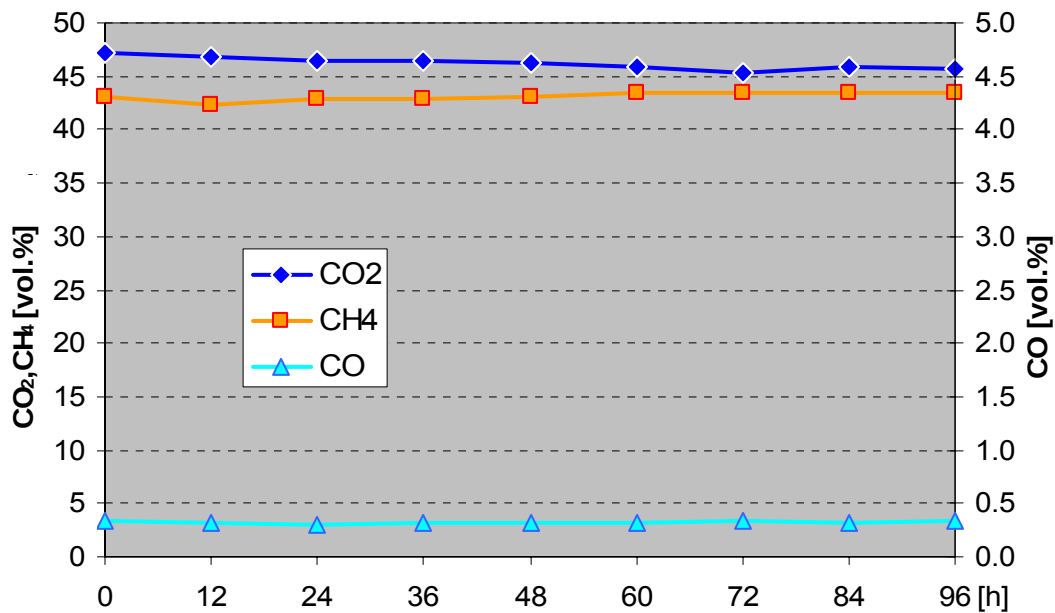


Abb. 14 Konzentration im Austritt der Methanierung während des Dauerversuchs mit synthetischem Produktgas (entsprechend dem des Güssinger Biomassekraftwerkes)

6.2.3 Experimentelle Simulation der zweiten Methanierungsstufe

In einem letzten Experiment sollte eine zweite Methanierungsstufe experimentell simuliert werden, die sich in einem Gesamtprozess nach der Abtrennung von Kohlendioxid befände. Auf diese Weise konnte auch bestimmt werden, welcher minimale CO-Gehalt im Ausgang eines Gesamtprozesses zu erreichen wäre (siehe auch Kapitel 4.1: Prozessvarianten).

Wie in Abbildung 15 gezeigt, konnte zu Beginn des Experiments bei 350°C und 3 bar Werte von etwa 0.3% CO im Ausgang erreicht werden. Eine Senkung der Temperatur auf 300°C und ein Anstieg des Druck auf erst 6 bar und dann 10 bar senkten den CO-Gehalt auf 0.26%, dann auf 0.23% und schliesslich auf 0.19%. Um die Abtrennung von CO₂ zu simulieren, musste auch die Wasserzufuhr beendet werden. Sobald kein Wasser mehr im Reaktor zur Verfügung stand, stieg der CO-Gehalt wegen des Wegfalls der Wassergaskonvertierung wieder auf 0.35%. Bei vollständiger CO₂-Abtrennung ergab sich ein CO-Gehalt, der nicht mehr messbar war. Bei einem realistischen Restgehalt von CO₂, nämlich 1-2%, ergab sich ein minimaler CO-Gehalt im Ausgangsgas von 0.02%.

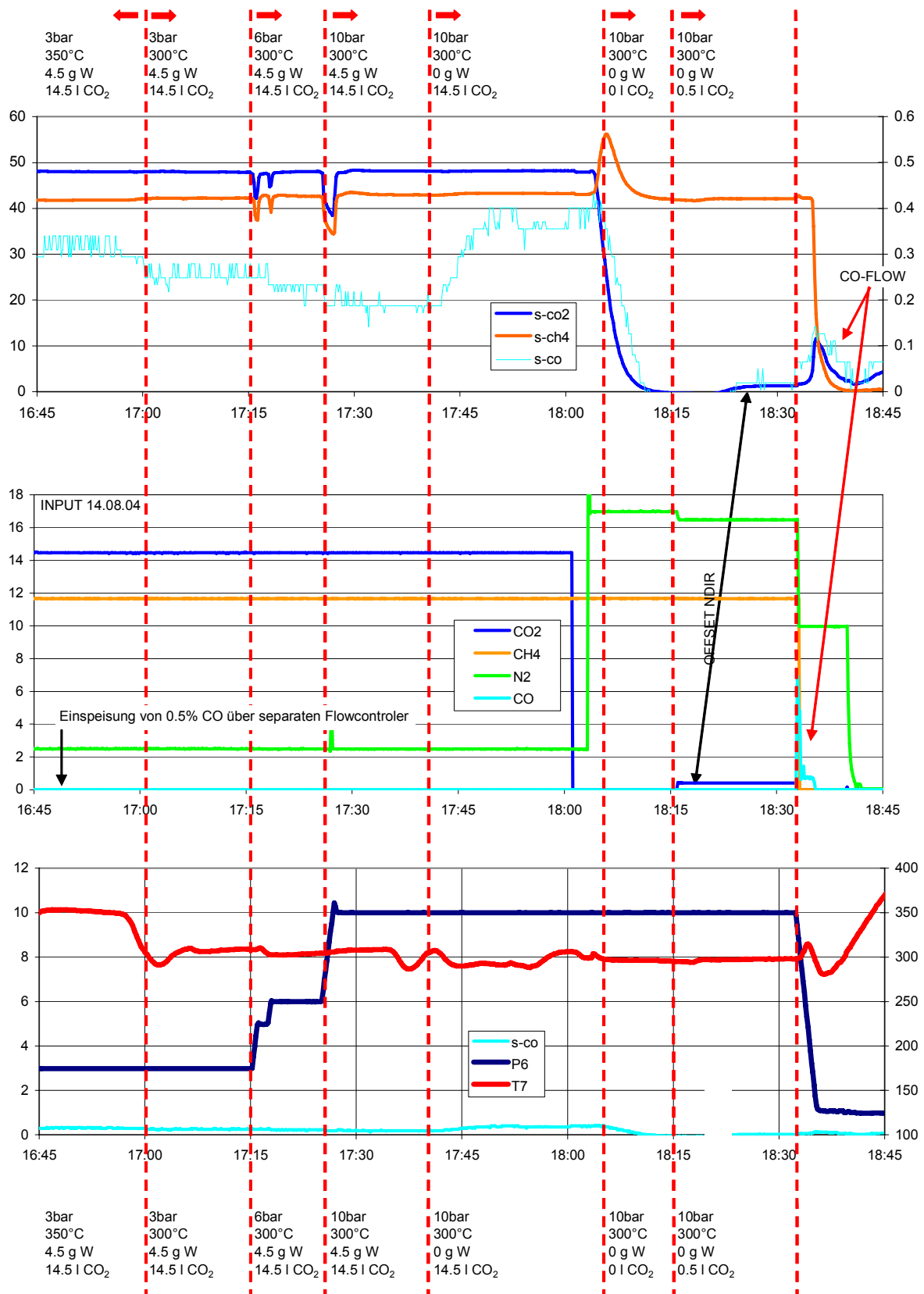


Abb. 15 Konzentrations-, Druck und Temperaturverlauf bei der experimentellen Simulation einer zweiten Methanierungsstufe

7 Langzeitversuche mit der COSYMA in Güssing (Herbst 2004)

Nach der erfolgreichen Inbetriebnahme der COSYMA am PSI und der Überprüfung vielversprechender Einstellung wurde der Container nach Güssing transportiert und dort an die Produktgasleitung, die Stromversorgung und das Internet angeschlossen. Abbildung 16 zeigt den Methanierungscontainer beim Biomassekraftwerk.



Abb. 16 Container mit der COSYMA in Güssing

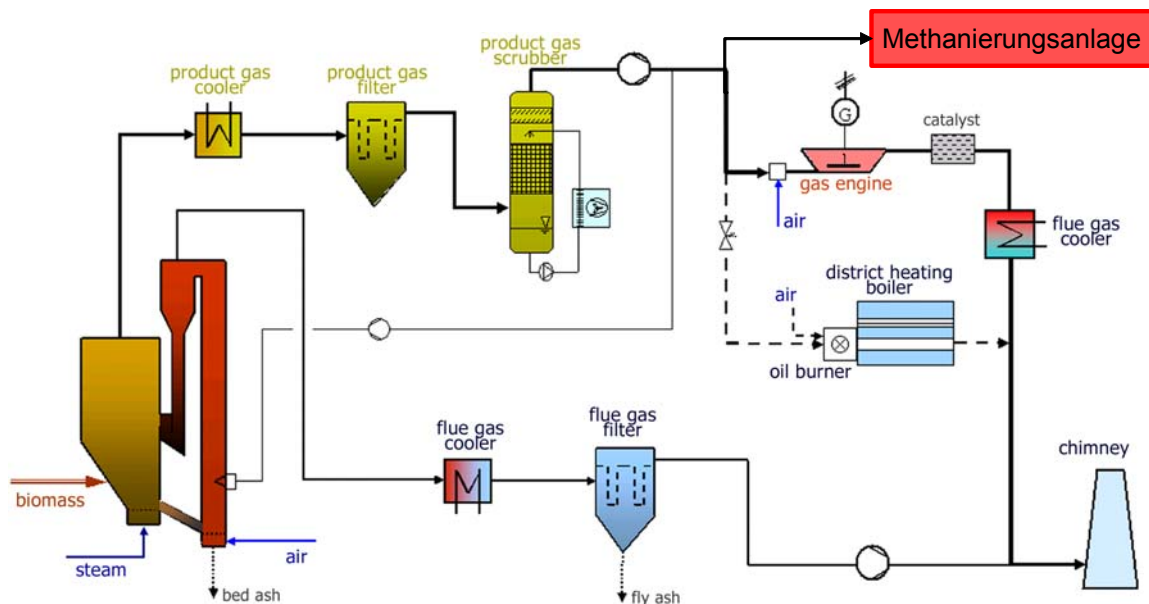


Abb. 17 Prozessschema für das Biomassekraftwerk Güssing und die Entnahmestelle für die Methanierungsanlage

In Abbildung 17 ist das Prozessschema des Biomassekraftwerkes Güssing dargestellt, sowie die Entnahmestelle für die Methanierungsanlage. Das dem Methanierungscontainer zugeführte Produktgas hat also die gleiche Qualität wie das Produktgas, welches dem Gasmotor zugeführt wird.

7.1 Messkampagne im Oktober 2004

Mit den Erfahrungen aus der Messkampagne im Mai 2003 wurde im Oktober 2004 mit dem ersten Langzeitversuch begonnen. Als Betriebsbedingungen wurden die Einstellungen gewählt, mit denen bei der Inbetriebnahme der COSYMA am PSI (siehe Abschnitt 6.2.2) gut hundert Stunden stabilen Betriebes erreicht wurden. Auch beim Test mit realem Produktgas in Güssing traten kaum Probleme auf. Lediglich ein Ausfall der Wasserpumpe führte zu einer Katalysatordeaktivierung, die aber mit einer mehrstündigen Dampfregeneration wieder behoben werden konnte.

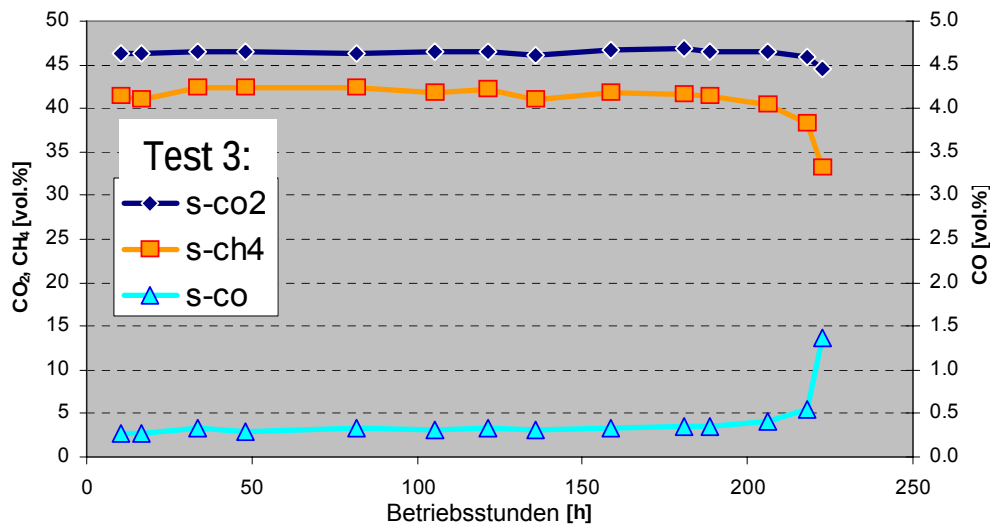


Abb. 18 Mit dem NDIR gemessene Konzentrationsverläufe von CH_4 , CO_2 und CO für den ersten Langzeitversuch

Wie in Abbildung 18 ersichtlich, deaktivierte der Katalysator nach etwa 220 Stunden. Da ein Regenerierungsversuch mit Dampf keinen Erfolg zeigte, wurde angenommen, dass nicht eine Deaktivierung durch Kohlenstoff vorlag. Aufgrund der Auslegung des ZnO -Betts war es denkbar, dass die ZnO -Schüttung aufgebraucht war und der Methanierungskatalysator deshalb mit Schwefelwasserstoff in Kontakt kommt. Die Deaktivierung wurde deshalb einem Schwefeldurchbruch bzw. einer Schwefelvergiftung zugeordnet.

7.2 Messkampagne im November 2004

Als Konsequenz aus der angenommenen Vergiftung des Katalysators mit Schwefelwasserstoff wurde in der zweiten Messkampagne die Menge des Schwefelwasserstoffabsorbers (ZnO) deutlich erhöht und eine frische Charge Methanierungskatalysator eingesetzt. Alle anderen Bedingungen blieben unverändert. Im Vergleich zur vorigen Messkampagne kam es zu mehr Unterbrüchen wegen Problemen am Vergaser des Biomassekraftwerks, die zu Ausfall des Produktgases und damit zu einem Stand-by der COSYMA führten. Für den Betrieb der COSYMA stellte das allerdings kein Problem dar, was die Robustheit der gebauten Versuchsanlage zeigt.

Trotz Erhöhung der ZnO -Menge wurde nach etwa 200 Stunden erneut eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet (siehe Abbildung 19). Eine Posttest-Analyse des deaktivierten Methanierungskatalysators ergab deutliche Schwefelgehalte (1%). Da die ZnO Menge gegenüber dem ersten Versuch deutlich erhöht wurde und organische Schwefelspezies vom ZnO -Bett nicht zurückgehalten werden, muss davon ausgegangen werden, dass organische Schwefelspezies zur Katalysatorvergiftung führten.

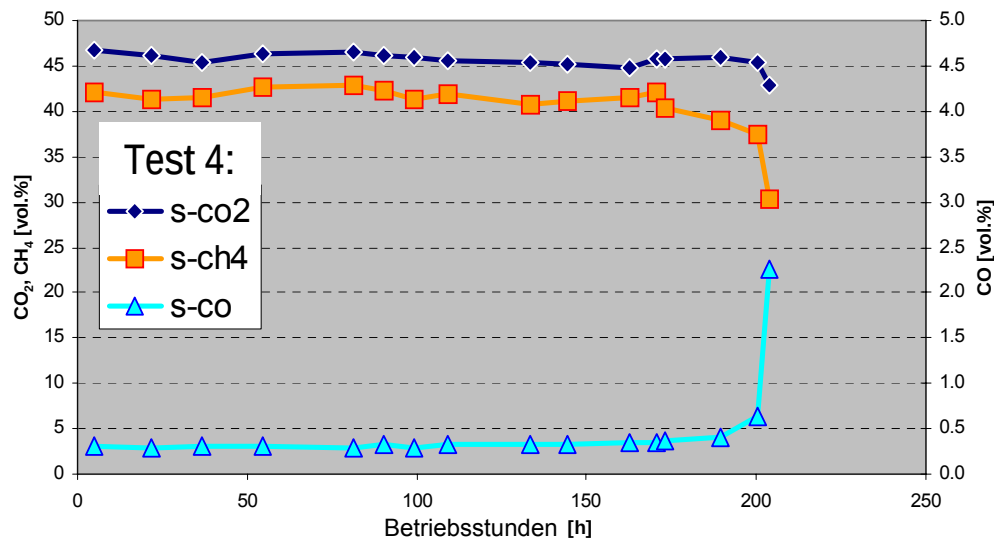


Abb. 19 Mit dem NDIR gemessene Konzentrationsverläufe von CH_4 , CO_2 und CO für den zweiten Langzeitversuch

7.3 Schlussfolgerungen aus den Messkampagnen im Herbst 2004

Aufgrund der Vermutung, dass organische Schwefelverbindungen bei der Deaktivierung des Methanierungskatalysators eine wichtige Rolle spielen, muss es Ziel der weiteren Arbeiten sein, die organischen Schwefelverbindungen zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen. Aufgrund der ermittelten organischen Schwefelverbindungen müssen geeignete Entschwefelungsverfahren ausgewählt werden, welche in den Methanierungsprozess integriert werden können.

Da der Versuchsaufbau sich generell als robust erwiesen hat und keine wesentlichen Anpassungen notwendig sind, wird angenommen, dass nach einer Integration der zusätzlichen Entschwefelungsstufe ein deutlicher Fortschritt in Richtung eines 1000 h-Versuches in Güssing gelingen kann.

8 Schlussfolgerungen

Ziel der Arbeiten war es, die Methanierung von Produktgas aus einem industriellen Vergaser unter realistischen Bedingungen zu demonstrieren. Hierzu wurden in einem ersten Schritt Simulationen mit einer Flowsheeting-Software (Aspen Plus[®]) ausgeführt, mit denen der Einfluss verschiedener Verschaltungsvarianten des Prozesses auf die Zusammensetzung des im Methanierungsprozess erzeugten Gasgemischs untersucht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass nur Vergaser-Produktgase mit einem Stickstoffgehalt von weniger als einem Prozent zu einem Gasgemisch mit genügend hohem Brenn- bzw. Heizwert umgewandelt werden können. Ebenso ist es unbedingt notwendig, mindestens 95% des Kohlendioxids abzutrennen. Mit diesen Erkenntnissen wurden die Projektziele 1 und 2 erreicht.

In einer ersten Messkampagne wurde im Mai 2003 die Versuchsanlage „COALA“ mit einem Teilstrom des Produktgases aus dem Güssinger Biomasse-Kraftwerk betrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein vielversprechender Methanierungskatalysator für Langzeitexperimente verfügbar ist. Das Grundkonzept für die Methanierung konnte bestätigt werden, weiter wurden wertvolle Erfahrungen bezüglich der notwendigen zusätzlichen Gasreinigung von Vergaserproduktgasen gemacht. Das vierte Projektziel, dem Erarbeiten des Grundlagenverständnisses für die Anforderungen an den Methanierungskatalysator, konnte erreicht werden. Besonders erfreulich im Sinne des Projektziels 4 waren die erreichten hohen Teer- und CO-Umsätze (>95%) sowie die hohe Methanselektivität von 64%.

Aufbauend auf den Erfahrungen aus dem Mai 2003 wurde die neue Versuchsanlage „COSYMA“ für einen unbemannten Langzeit-Betrieb am Güssinger Standort ausgelegt. Diese Anlage wurde gebaut und erfolgreich mit einem 100 h-Test am PSI in Betrieb genommen. Nach der Inbetriebnahme der Anlage in Güssing wurden Ende 2004 zwei Langzeitmesskampagnen durchgeführt. Diese beiden Langzeitexperimente zeigten deutlich die Robustheit der Anlage und ihrer automatischen Regelung und Überwachung. Die Anlage erfüllte damit vollständig die gestellten Anforderungen. Dies ist eine Grundvoraussetzung für die Erreichung des Projektziels 3, „1000 h Methanierungstest“.

Mit den beiden Langzeitversuchen Ende 2004 konnten die Ergebnisse aus dem Mai 2003 deutlich reproduziert werden. Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass mit einer weitergehenden Gasreinigung, die nur aus einer ZnO Entschwefelung besteht, bereits eine beträchtliche Anzahl Betriebsstunden mit dem Methanierungskatalysator erreicht wird. Die erreichten 200 Betriebsstunden sind noch unter dem ursprünglich festgelegten Ziel von 1000 h.

In der Zwischenzeit durchgeführte Kostenabschätzungen haben gezeigt, dass bereits mit einer Katalysatorlebensdauer von 200 h eine Pilotanlage sinnvoll betrieben werden kann. Die technische Grundlage für die Errichtung einer Pilotanlage ist damit schon weit fortgeschritten. Besserungen im Bereich der Entschwefelung sollen die Grundlage für die Pilotierung abrunden. Das Projektziel 3 wurde damit nur teilweise erreicht. Dennoch sind gute Voraussetzungen geschaffen für die Erreichung dieses Teilziels.

9 Offene Fragen und Ausblick

Die wichtigste offene Frage bleibt vorerst die Limitierung der Lebensdauer des Methanierungskatalysators. Die beobachtete Deaktivierung ist vermutlich auf die Vergiftung der aktiven Zentren mit organischen Schwefelverbindungen zurückzuführen. Ziel der weiteren Arbeiten muss es daher sein, die organischen Schwefelverbindungen zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen. Aufgrund der ermittelten organischen Schwefelverbindungen müssen geeignete Entschwefelungsverfahren gewählt und sinnvoll Fahrweisen ermittelt werden. Einer der möglichen Ansätze ist der Abbau der organischen Schwefelverbindungen mittels HDS (Hydro-Desulphurisation) zu H_2S . Mit dem bereits vorhandenen ZnO-Bett wird dann das H_2S aus dem Gasstrom abgetrennt. Diese weiteren Arbeiten sollen im Rahmen des EU Projekts RENEW [1] durchgeführt werden. Nachdem die Entschwefelung verbessert ist, stehen erneut Langzeitversuche an, um den Nachweis zu erbringen, dass tatsächlich die organischen Schwefelverbindungen für die Lebensdauerlimitierung verantwortlich waren.

Die Unklarheit über die technischen Einspeisebedingungen macht es nach wie vor schwierig, ein kostenoptimiertes Verfahren festzulegen. Technisch sind alle Probleme lösbar, die damit einhergehenden Mehrkosten können jedoch dazu führen, dass das synthetische Erdgas nicht marktfähig ist. Es gilt somit in Zusammenarbeit mit den zuständigen Verbänden technisch und wirtschaftlich sinnvolle Lösungen für die Einspeisung des synthetischen Erdgases zu erarbeiten.

Die in diesem Bericht enthaltenen Resultate waren die entscheidende fachliche Grundlage für die Einreichung eines Projektantrages im 6. EU Rahmenprogramm von DG-TREN. Der Projektantrag „Bio-SNG“ wurde am 8.12.04 eingereicht. Vertragsverhandlungen sind im Gange für eine definitive Projektbewilligung. Das Kernteam dieses EU-Konsortiums ist das im letzten Jahr gegründete Technologiekonsortium CTU-REPOTEC-PSI-TUV. Im Rahmen dieses EU Projektes soll eine 1 MW-Pilotanlage für die Methanierung erreicht und betrieben werden. Der geplante Projektstart ist Anfangs 2006.

10 Literatur

- [1] Internetseite des EU Projektes RENEW: www.renew-fuel.com
- [2] W. Raldow, Preparations for the creation of a European Technology Platform on Biofuels, Automotive Biofuels conference, SYNBIOS, Stockholm 18 – 20.5.05
- [3] Internetseite: www.shell.com/static/ch-de/downloads/2005/medienmitteilungen/Schweiz%20V.powerdieselPresse-Info.pdf
- [4] Internetseite: www.shell.com/static/ch-de/downloads/news_and_library/vpower_100/Schweiz%20V.powerPresse-Info.pdf
- [5] S. Stucki, Biometh: Methanolproduktion aus Biomasseabfälle in der Schweiz, Phase 1: Machbarkeitstudie, August 1996, im Auftrag des Bundesamtes für Energie, Bern
- [6] G. Friedrichs, P. Proplesch, G. Wismann, W. Lommerzheim, Methanierung von Kohlevergasungsgasen im Wirbelbett, Forschungsbericht Uni Karlsruhe T 85-106, 1985
- [7] K. Hedden, A. Anderlohr, J. Becker, H.-P. Zeeb, Y.-H. Cheng, Gleichzeitige Konvertierung und Methanierung CO-reicher Gase, Forschungsbericht Uni Karlsruhe T 86-044, 1986
- [8] M. Mozaffarian, R.W.R. Zwart, H. Boerrigter, E.P. Deurwaarder, S.R.A. Kersten, "Green Gas" as SNG – A Renewable Fuel with Conventional Quality, Forschungsbereich ECN-RX—04-085, 2004
- [9] Internetseite des FICFB Vergasungsverfahren: www.ficfb.at
- [10] DVGW Richtlinie G 262: Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung, 2004
- [11] M. Seemann, S. Biollaz, Ch. Aichernig, R. Rauch, H. Hofbauer, R. Koch, Methanation of Bio-syngas in a bench scale reactor using a slip stream of the FICFB gasifier in Güssing, Proceedings of the 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, 10.05.-14.05.2004
- [12] M. Seemann, S. Biollaz, Ch. Aichernig, R. Rauch, H. Hofbauer, R. Koch, Methanation of biosyngas in a pressurised bench scale reactor using a slip stream of the FICFB gasifier in Güssing, Proceedings of the Conference on Science in thermal and chemical biomass conversion, Victoria, Canada, 30.08. - 02.09.2004

11 Am Projekt beteiligte Partner

Die Firmen **Gazobois SA** und **Romande Energie SA** unterstützen das vorliegende Projekt finanziell im gleichen Umfang wie das Bundesamt für Energie. Die Firma Gazobois hat zum Ziel, in der Schweiz eine Produktionsanlage im Massstab 20 MW_{th} zu errichten und zu betreiben.

Unter der Leitung von Dr. F. Marechal vom **LENI, ETH Lausanne** hat 2003 Herr A. Duret seine Diplomarbeit zum Thema „Conception and energetic integration of a SNG production from wood„ durchgeführt. Die Arbeit wurde von Prof. Dr. C. Friedli (ETH Lausanne) und dem PSI (Dr. S. Biollaz, S. Seemann) fachlich begleitet.

Die Methanierungsexperimente im Mai 2003 wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Hofbauer der **TU Wien** und **dem Biomasse Kraftwerk Güssing** vorbereitet und durchgeführt.

Ein Technologiekonsortium bestehend aus den Partner **CTU AG** (CH), **REPOTEC** (A), TU Wien und dem PSI wurde 2004 gegründet. Dieses Konsortium entwickelt gemeinsam die Technologie für die Umwandlung von Holz in Methan.

Die Methanierungsexperimente im Herbst 2004 wurden wiederum in Zusammenarbeit mit dem Biomasse Kraftwerk Güssing durchgeführt.

Bundesamt für Energie BFE

Worblentalstrasse 32, CH-3063 Ittigen · Postadresse: CH-3003 Bern
Tel. 031 322 56 11, Fax 031 323 25 00 · office@bfe.admin.ch · www.admin.ch/bfe

Vertrieb: ENET, Egnacherstrasse 69, CH-9320 Arbon
Tel. 071 440 02 55 · Tel. 021 312 05 55 · Fax 071 440 02 56
enet@temas.ch · www.energieforschung.ch · www.energie-schweiz.ch