



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

Schlussbericht/Jahresbericht 10. Dezember 2009

HOCHTEMPERATUR-ENTSCHWEFELUNG FÜR BIOGENE PRODUKTGASE

DESIGN UND OPTIMIERUNG

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Biomasse & Holz
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Paul Scherrer Institut (PSI)
Labor für Energie und Stoffkreisläufe
CH-5232 Villigen PSI
tpe.web.psi.ch

Autoren:

Tilman Schildhauer, PSI, tilman.schildhauer@psi.ch
Serge Biollaz, PSI, serge.biollaz@psi.ch

BFE-Bereichsleiter: Sandra Hermle

BFE-Programmleiter: Daniel Binggeli (2007), Sandra Hermle (seit 2008)

BFE-Vertrags- und Projektnummer: 102133

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Zusammenfassung

In diesem Projekt wurden die Grundlagen für Design und Optimierung einer Hochtemperatur-Entschwefelung für biogene Produktgase erarbeitet, die hinsichtlich des Gesamtwirkungsgrades und der Anlagenverfügbarkeit gegenüber der Niedertemperatur-Entschwefelung Vorteile hat.

Mittels Feldmessungen an Versuchsanlagen wurden zunächst die Anforderungen an die Reinigungsstufen überprüft, d.h. Gehalt und Art der Schwefelspezies wurden untersucht. Hierzu war der Aufbau einer speziellen Schwefeldiagnostik (Probenahmesystem, Gaschromatograph (GC) mit Schwefelchemolumineszenz-Detektor (SCD)) zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Schwefelspezies im ppm bis ppb - Bereich notwendig. Die Methode wurde zunächst optimiert durch Einspritzung von Einzelkomponenten (H_2S , COS, Mercaptane, Thiophene). Ein stationärer Wirbelschichtvergaser am PSI wurde genutzt für die Bestimmung dieser Spezies im Rohgas. Thiophen bildet den Hauptanteil des organisch gebundenen Schwefels im Produktgas. Weitere rund 10% bestehen aus Benzothiophenen. Rund ein Viertel der schwefelorganischen Verbindungen kann den Mercaptanen zugerechnet werden.

An der 1 MW_{SNG}-Pilotanlage in Güssing wurde mit einem zweiten SCD-Messsystem die Gesamtschwefelkonzentration reproduzierbar gemessen. Es zeigt sich, dass die Niedertemperatur-Gasreinigungsstufen in der Lage sind, das Produktgas von hohen Konzentrationen (40-50 ppm im teilgereinigten Gas) bis hinunter in den 1 ppm-Bereich zu reinigen.

Für die Hochtemperatur-Entschwefelung mussten geeignete Katalysatoren und Betriebsweisen identifiziert werden. Mögliche Entschwefelungskatalysatoren (CPO, HDS), sowie hochtemperaturfeste Nickelkatalysatoren wurden getestet. Für den getesteten HDS-Katalysator wurde festgestellt, dass es für die getesteten Bedingungen keine messbare katalytische Aktivität für Methanisierung, der Wassergaskonvertierung und der Schwefelkonvertierung gibt. Mittels TPO konnte gezeigt werden, dass schwefelhaltige polymerische Kohlenstoffablagerungen den Katalysator durch Einkapselung der aktiven Zentren und/oder Verstopfung der Poren deaktiviert haben. Bei den CPO-Katalysatoren und den hochtemperaturfesten Nickelkatalysatoren stellte sich heraus, dass aromatische Verbindungen mit Heteroatomen (Anisol und Thiophen als Testsubstanzen) erheblich leichter unter Dampfreformierungsbedingungen abgebaut werden können als z.B. Toluol. Hierbei war jedoch die organische Schwefelverbindung stabiler als die sauerstoffhaltige.

Aufbauend auf den erarbeiteten Erkenntnissen können nunmehr Hochtemperatur-Entschwefelungsvarianten für die Prozesse „Methan aus Holz“ und „Holzvergasung mit anschließender Verstromung über eine Hochtemperaturbrennstoffzelle“ weiter ausgearbeitet und optimiert werden.

Einleitung

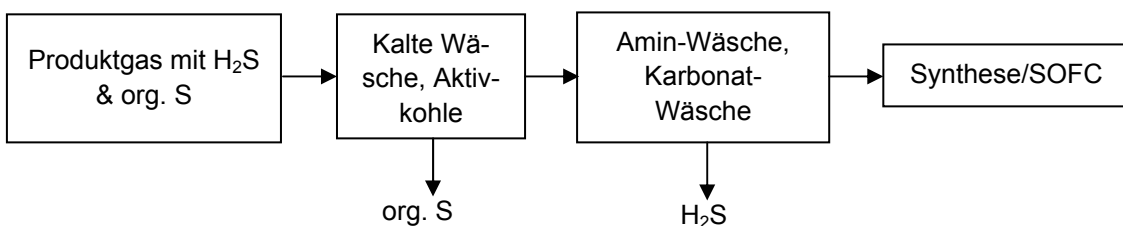
Im Rahmen des Projektes „Methan-aus-Holz“ wurde gezeigt, dass die Lebensdauer des Methanisierungskatalysatoren entscheidend von der Schwefelvergiftung abhängt bzw. von der Qualität der Gasreinigung für Schwefel. Für die Optimierung des Umwandlungsprozesses von Holz zu synthetischem Erdgas (Synthetic Natural Gas: SNG) ist es deshalb wichtig, in einem Schritt den Verbleib und die Wirkung des im Holz enthaltenen Schwefels in der gesamten Prozesskette vom Holz zum SNG besser zu verstehen und in einem zweiten Schritt gezielt die Schwefelabscheidung zu beeinflussen. Es ist bekannt, dass der Schwefel auf die Biomassevergasung keinen erkennbaren Einfluss hat (Umsatz, etc.). Hingegen können bei allen nachgeschalteten katalysierten Stufen durch Schwefel mehr oder weniger grosse Probleme auftreten. Das Produktgas aus Niedertemperaturvergaseren (800 – 900°C), wie z.B. dem FICFB Vergaser in Güssing, Österreich, enthält neben H₂S und COS auch organische Schwefelspezies wie z.B. Mercaptane, Thiophene, etc.

In diesem Projekt wurden Grundlagen für das Design und die Optimierung einer Hochtemperatur-Entschwefelung für biogene Produktgase erarbeitet. Gegenüber dem Stand der Technik, d.h. Niedertemperaturentschwefelung mittels Gaswäsche, hat die Hochtemperatur-Entschwefelung Vorteile hinsichtlich des Gesamtwirkungsgrades und der Anlagenverfügbarkeit (Abbildung 1, Tabelle 1).

Mittels Messungen an Versuchsanlagen (Holzvergaseren am PSI und in Güssing, Österreich) wurden zunächst die Anforderungen an die Reinigungsstufen überprüft werden, d.h. Gehalt und Art der Schwefelspezies wurden untersucht. Hierzu war der Aufbau einer speziellen Analytik (Probenahmesystem und Gaschromatograph mit Schwefelchemiluminiszenz-Detektor) zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Schwefelspezies im ppm bis ppb Bereich notwendig.

Mögliche Entschwefelungskatalysatoren (CPO, HDS), aber auch Hochtemperaturfeste Nickel-Katalysatoren) wurden getestet. Bei den Untersuchungen wurde der Einfluss möglicher Störstoffe wie Ethylen berücksichtigt. Aufbauend auf den erarbeiteten Erkenntnissen können nunmehr Hochtemperatur-Entschwefelungsvarianten für die Prozesse „Methan aus Holz“ und „Holzvergasung mit anschliessender Verstromung über eine Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)“ weiter ausgearbeitet und optimiert werden.

Niedertemperatur-Entschwefelung



Hochtemperatur-Entschwefelung

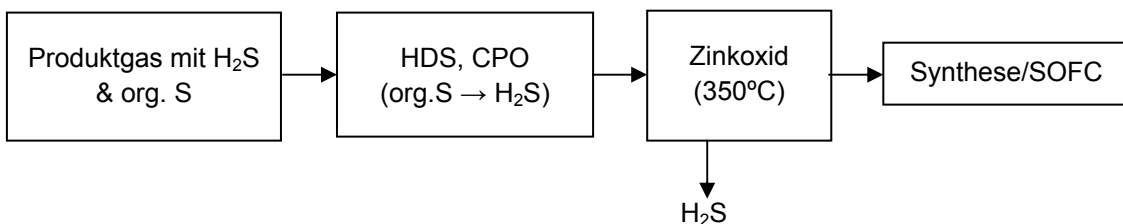


Abbildung 1 Beispiele für Prozessketten zur Schwefelabscheidung aus Vergaser-Produktgasen für die Niedertemperatur-Entschwefelung und die Hochtemperatur-Entschwefelung

Tabelle 1 Vergleich Nieder- gegenüber Hochtemperaturgasreinigung

	Niedertemperaturgasreinigung		Hochtemperaturgasreinigung
	-40°C (Rectisol) – Umgebungstemperatur		300°C – 900°C
-	Wasser im Vergaser-Produktgas muss kondensiert und wieder verdampft werden (mehr Apparate: Kondensator und Verdampfer; Energieverbrauch bei der Verdampfung)	+	Wasser kann im Vergaser-Produktgas verbleiben
-	mehr Apparate: Wäscherkolonnen mit Wärmetauscher, Pumpe und Kolonne zur Regeneration des Waschmittels	+	ein Apparat pro Reinigungsstufe: bisher mehrheitlich Festbettreaktoren neu: Integrierte Systeme
-	Regelungs-/Automatisierungsaufwand	(+)	u.U. keine Regelung nötig, oder sehr einfache Regelung
-	Dampf zur Regeneration und Strom zum Transport des Waschmittels nötig	(+/-)	je nach Konzept Kühlung des Reaktors nötig (durch Dampferzeugung oder Thermoölkreislauf)
-	neben organischem Schwefel werden auch Teere und teilweise Kohlenwasserstoffe abgetrennt, die einen Heizwert haben	+	Kohlenwasserstoffe, die einen Heizwert haben, können zu SNG-Bestandteilen werden (höherer chem. Wirkungsgrad)
-	Lösungsmittelverbrauch	(-)	bis zu ein Katalysatorwechsel pro Jahr nötig
+	Lösungsmittel kann im Betrieb ausgetauscht werden	-	Anlagenstillstand für Katalysatorwechsel nötig
+	Stand der Technik bzw. an der 1 MW _{SNG} PDU erfolgreich demonstriert	-	Forschungsbedarf bei Katalysator und Reaktorkonzept

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Die Arbeiten im Projekt wurden durch zwei Aspekte verzögert: Aufgrund der damals positiven Wirtschaftslage war der Arbeitsmarkt für die Anstellung von Doktoranden schwierig, so dass es lange Zeit nicht möglich war, einen geeigneten Kandidaten anzustellen. Die Anstellung von Marcelo Rechulski (Chemie-Ingenieur, Universität São Paulo) erfolgte erst zum 1. Juni 2008. Erste Experimente wurden daher im Rahmen von Diplom- und Semesterarbeiten mit Studenten vorgenommen. Bei der Evaluation des GC/SCD musste festgestellt werden, dass die besonderen Anforderungen für die Analyse von biogenen Produktgasen sehr intensive Diskussionen mit dem Lieferanten erforderten, bis ein zufrieden stellendes Angebot erstellt werden konnte. Die Beschaffung des GC/SCD verschob sich dadurch, so dass sich auch die Methodenentwicklung entsprechend verzögerte. Zudem war die Methodenentwicklung für die Feldmessungen aufwendiger als zunächst erwartet.

Schwefelspeziesmessung mit GC-SCD mittels Flüssigprobenanalyse

Bei der SCD Messtechnik wird selektiv mit einer sehr hohen Empfindlichkeit Schwefel gemessen. Das PSI hat diese Methode bereits erfolgreich eingesetzt zur on-line-Analyse des Gesamtschwefelgehalts im ppm-Bereich. Da es eine Vielzahl unterschiedlicher Schwefelspezies gibt, müssen die einzelnen Spezies voneinander getrennt werden. Mittels Gaschromatographie (GC) ist dies sehr gut möglich. Am Austritt des GCs können somit mittels SCD die einzelnen Komponenten bestimmt werden. Ein GC kann grundsätzlich sowohl mit Flüssigproben als auch mit Gasproben beaufschlagt werden.

Bei der Methodenentwicklung für die Schwefelspeziesanalyse mittels GC-SCD hat sich gezeigt, dass der zu Projektbeginn geplante Weg der Gas-on-line-Analyse wesentlich aufwendiger war als ursprünglich angenommen wurde. Mit der Gas-on-line-Analyse ist es möglich, einerseits sehr leicht flüchtige Schwefelspezies wie H₂S oder COS zu quantifizieren. Anderer-

seits können schwerflüchtige Spezies wie Thiophene quantifiziert werden. Die On-line-Analyse setzt jedoch voraus, dass der GC-SCD in der Nähe der Gasprobenahmestelle ist und der Gastransport von der Probenahmestelle bis zum Einlasssystem des GC-SCD ohne Schwefelverluste erfolgt. Bei der Off-line-Analyse von Flüssigproben ist dies nicht der Fall. Mit diesem Ansatz können mit einem geringeren Aufwand die schwerflüchtigen Schwefelspezies bestimmt werden, hingegen nicht die leichtflüchtigen Schwefelspezies.

Daher wurde eine Flüssigprobenahme-Methode entwickelt, bei der das zu beprobende Gas eine in Abhängigkeit der erwarteten Konzentrationen mit einer definierten, in Kreislauf geführten Lösungsmittelmenge bei -25°C kontaktiert wird. Dabei lösen sich die verschiedenen Schwefelspezies (Thiophen und grössere Schwefelspezies praktisch vollständig) im Lösungsmittel. Diese Lösungsmittelprobe kann nunmehr in den GC-SCD eingespritzt werden kann.

Zur Identifikation der Spezies wurden bei der Methodenentwicklung eine Reihe von schwefelhaltigen Substanzen in den GC-SCD eingespritzt, um die jeweiligen Retentionszeiten zu bestimmen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die getesteten Substanzen.

Tabelle 2 – Bei der Methodenentwicklung getestete Schwefelspezies

Name	Formel	CAS	MW	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
Ethanthiol	C ₂ H ₆ S	75-08-1	62.135	-146.4	35.9
Dimethylsulfid	C ₂ H ₆ S	75-18-3	62.135	-98.4	37.9
Carbonoyldisulfid	CS ₂	75-15-0	76.143	-112.2	46.0
Methylthiiran	C ₃ H ₆ S	1072-43-1	74.146		75.0
Thiophen	C ₄ H ₄ S	110-02-1	84.141	-38.2	84.2
Dimethyldisulfid	C ₂ H ₆ S ₂	624-92-0	94.201	-84.3	108.9
2-Methyl-Thiophen	C ₅ H ₆ S	554-14-3	98.167	-63.4	112.7
3-Methyl-Thiophen	C ₅ H ₆ S	616-44-4	98.17	-68.9	115.5
2,5-Dimethylthiophen	C ₆ H ₈ S	638-02-8	112.19	-15.0	136.0
Diethyldisulfid	C ₄ H ₁₀ S ₂	110-81-6	122.254	-101.2	152.1
Thiophenol	C ₆ H ₆ S	108-98-5	110.178	-14.9	167.9
Thioanisol	C ₇ H ₈ S	100-68-5	124.204		187.9
Dibutylsulfid	C ₈ H ₁₈ S	544-40-1	146.3	-75.0	188.6
Benzylmercaptan	C ₇ H ₈ S	100-53-8	124.204		193.9
1-Benzothiophen	C ₈ H ₆ S	95-15-8	134.2	31.0	221.0
3-Methyl-Benzothiophen	C ₉ H ₈ S	1455-18-1	148.23	-40.0	
3-Phenylthiophen	C ₁₀ H ₈ S	2404-87-7	160.24	92.0	256.0
2-Phenylthiophen	C ₁₀ H ₈ S	825-55-8	160.24	35.0	256.0
2,2'-Bithiophen	C ₈ H ₆ S ₂	492-97-7	166.26	33.0	260.0
4-Methyl-Dibenzothiophen	C ₁₃ H ₁₀ S	7372-88-5	198.28	66.0	298.0
Dibenzothiophen	C ₁₂ H ₈ S	132-65-0	184.26	98.9	332.6

Die anhand der Einspritzung von Schwefelspezies optimierte Methode wurde dann sowohl an einem stationären Wirbelschichtvergaser am PSI eingesetzt. Abbildung 2 zeigt das Chromatogramm einer Flüssigprobe, die im Produktgas der stationären Wirbelschicht genommen wurde. Der Wirbelschichtvergaser arbeitete zu diesem Zeitpunkt bei 800°C und 1.3 bara; das Vergasungsgut war Gras.

Die in Tabelle 3 angegebenen Peaks konnten identifiziert und näherungsweise auch quantifiziert werden, für die noch nicht identifizierten finden sich Vorschläge in Tabelle 4. Wie man sehen kann, bilden Thiophene den Hauptanteil des organisch gebundenen Schwefels im Produktgas, etwa 10% besteht jedoch aus Benzothiophenen, während etwa ein Viertel den Mercaptanen zugerechnet werden kann.

Tabelle 3: Identifizierte und näherungsweise quantifizierte Schwefelspezies in der Flüssigprobe des Produktgases eines stationären Wirbelschichtvergaser bei der Vergasung von Graspellets mit Luft bei 800°C

Name	Peak	Ret. Zeit	Fläche	Fläche (%)	Konz. (ppm)
COS	1	0.901	51488796	3.154	2.5
Ethanthiol	2	1.872	357151847	21.877	15.4
	3	3.381	4201969	0.257	0.0
Thiophen	4	6.814	723326991	44.307	31.0
2-Methylthiophen	5	13.642	72905098	4.466	3.4
3-Methylthiophen	6	13.927	161896273	9.917	7.1
Dimehtylthiophene	7	16.779	2821315	0.173	0.0
2.5-dimethy-thiophen	8	16.897	6210249	0.380	0.5
Dimehtylthiophen	9	17.117	19664764	1.205	0.0
Dimehtylthiophen	10	17.404	25404546	1.556	0.0
Dimehtylthiophen	11	17.668	14415117	0.883	0.0
	12	21.035	16861148	1.033	0.0
	13	22.834	15445306	0.946	0.0
Benzothiophen	14	23.746	81006103	4.962	3.7
Methylbenzothiophen	15	25.384	6793625	0.416	0.0
Methyl-benzothiophen	16	25.507	6468164	0.396	0.0
Methyl-benzothiophen	17	25.614	9381107	0.575	0.0
3-Methylbenzothiophen	18	25.730	12213333	0.748	0.8
2-Phenylthiophen	19	27.087	3666681	0.225	0.4
3-Phenylthiophen	20	27.330	2750260	0.168	0.4
	21	28.283	6897089	0.422	0.0
Dibenzothiophen	22	32.009	26347001	1.614	1.4
	23	36.001	5235257	0.321	0.0

Tabelle 4: Vorschläge für nicht identifizierte Peaks

Peak	Name	Retentionszeit (min)
2	Methanthiol and Ethanethiol co-elutiert	1.872
3	Rauschen	3.381
12	Siedepunkt zwischen 152 und 187°C	21.035
13	Siedepunkt zwischen 193 und 221°C	22.834
21	Siedepunkt zwischen 296 und 332°C	28.283
23	Dimethyldibenzothiophen	36.001

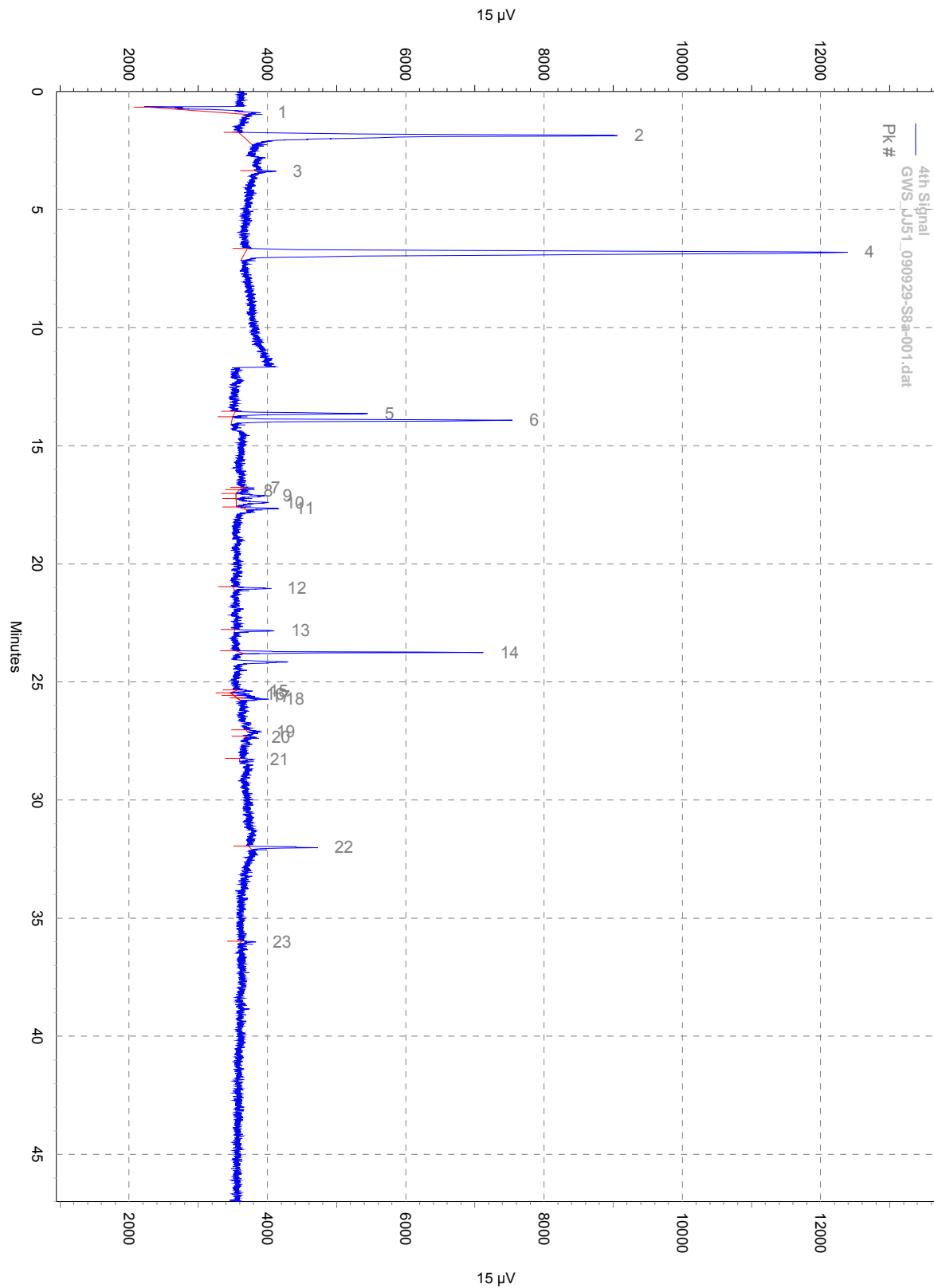
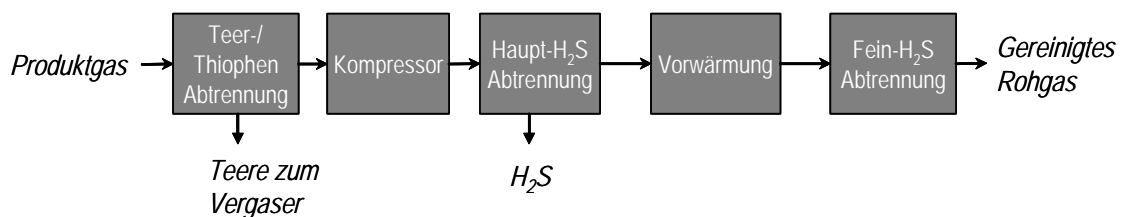


Abbildung 2: Chromatogramm (GC-SCD) einer Flüssigprobe des Produktgases eines stationären Wirbelschichtsvergasers bei der Vergasung von Graspellets mit Luft bei 800°C

On-line-Messungen mit SCD-Stand-alone an der SNG-PDU in Güssing

Als weiteren Schritt zur Entwicklung einer umfassenden Schwefelmessung im Feld wurde die on-line-Messung des Gesamtschwefelgehaltes mit einem Schwefelchemoluminiszenz-Detektor (sogenannter SCD-Standalone) für den Dauerbetrieb an einer verfahrenstechnischen Anlage weiterentwickelt und an der 1 MW_{SNG}-Pilotanlage in Güssing eingesetzt (Abb. 3). Die besonderen Herausforderungen lagen hier darin, dass erstens an mehreren Messstellen gemessen werden sollte, ohne dass es beim Umschalten zu Verschleppungen kommen durfte und dass zweitens regelmässig neu kalibriert werden musste (Nullgas, Kalibrationsgas 10 ppm), um akkurate, reproduzierbare Messungen auch im sehr tiefen Konzentrationsbereich (1 ppm bis 300 ppb) zu erreichen. Ohne hierbei einen guten methodischen Stand erreicht zu haben, der sicherstellt, dass die gemessene Gasprobe repräsentativ für das heisse und dampfbeladene Produktgas an der jeweiligen Messstelle ist, ist es unmöglich, die Gasreinigungsleistungen von verfahrenstechnischen Anlagen (Wäschern, Reaktoren, Festbettadsorbern) unter Realbedingungen sauber zu messen.

Gasreinigung



Methanisierung und Gasaufbereitung

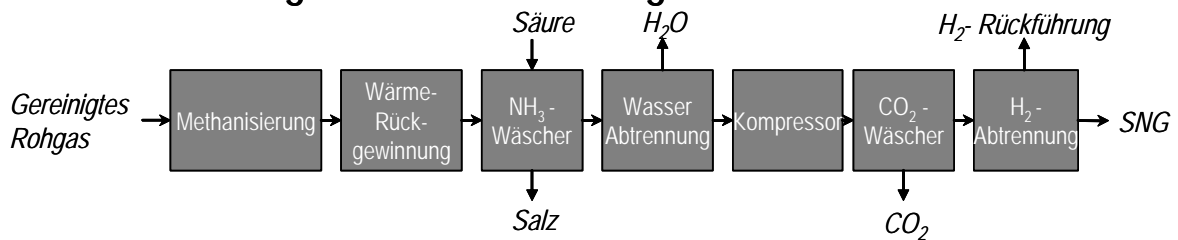


Abbildung 3 1 MW_{SNG}-Pilotanlage für die Erzeugung von Erdgassubstitut (SNG) in Güssing

Wie in den nächsten beiden Abbildungen (Abb. 4,5) gezeigt wird, wurde es erreicht, im Dauerbetrieb an mehreren Messstellen die Gesamtschwefelkonzentration reproduzierbar zu messen, was es erlaubte, die Betriebsparameter der Gasreinigungsstufen zu optimieren. Es zeigt sich, dass die Gasreinigungsstufen in der Lage sind, das Produktgas von relativ hohen Konzentrationen (40-50 ppm im teilgereinigten Gas) bis hinunter in den ppm-Bereich zu reinigen.

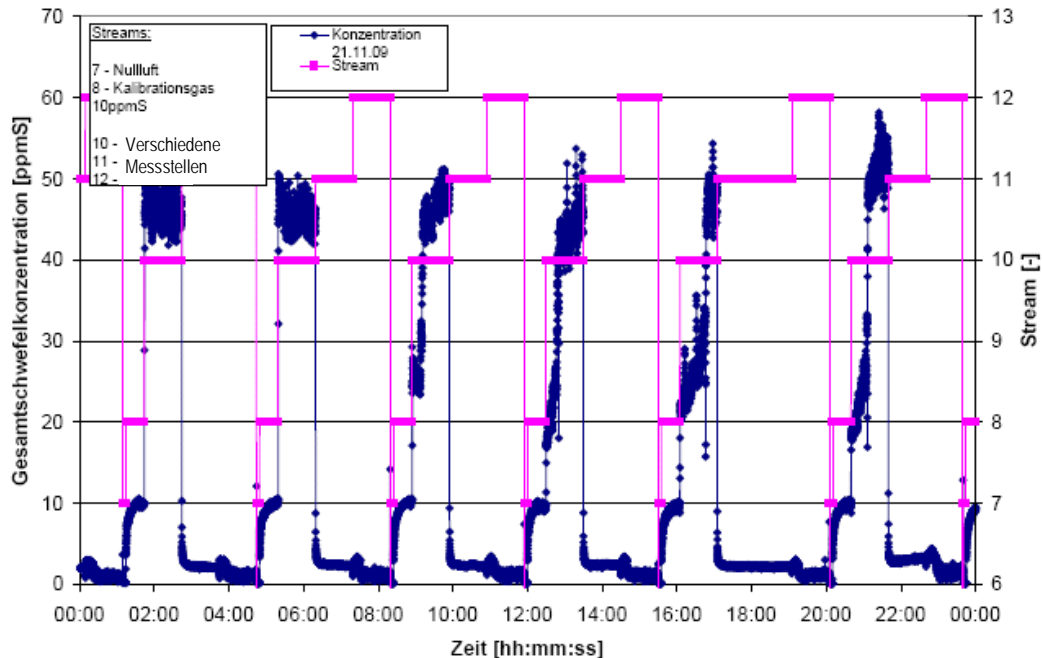


Abbildung 4: Gesamtschwefelmessung an verschiedenen Messstellen im Bereich der Gasreinigungsstufen der 1 MW_{SNG}-PDU in Güssing sowie Kalibrationsgas und Nullgas (hoher Messbereich)

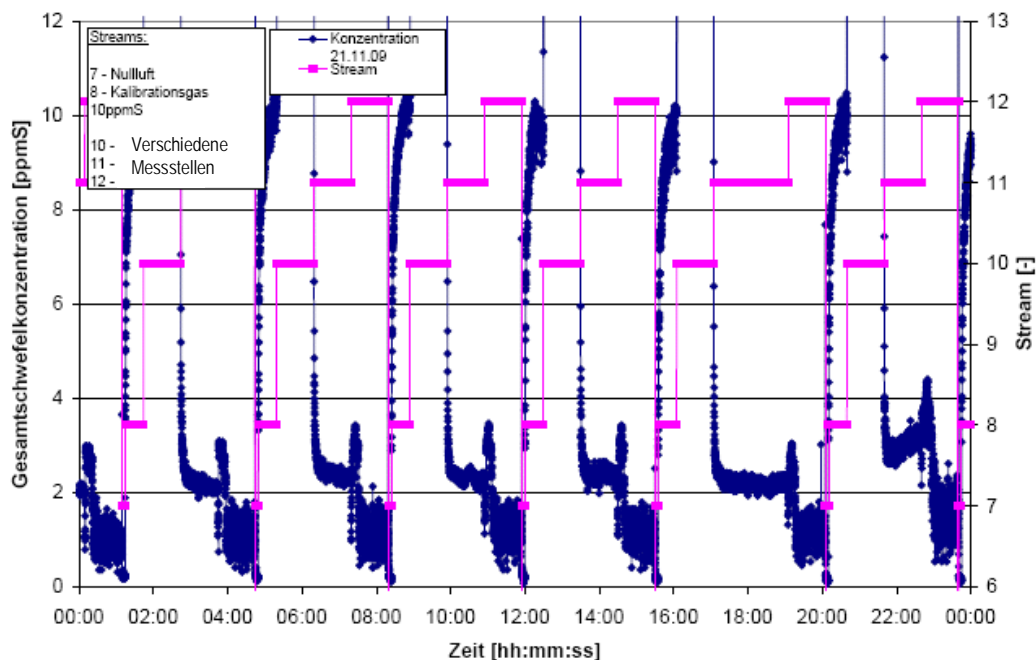


Abbildung 5: Gesamtschwefelmessung an verschiedenen Messstellen im Bereich der Gasreinigungsstufen der 1 MW_{SNG}-PDU in Güssing sowie Kalibrationsgas und Nullgas (tiefer Messbereich)

Experimente mit Nickelkatalysatoren

Bei verschiedenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei Temperaturen unter 850°C Schwefelvergiftungen von Nickelkatalysatoren nicht regeneriert werden können. Das bedeutet, dass die Gesamt-Schwefelmenge in jedem Fall auf das Minimum ($< 0.1\text{--}1\text{ ppm}$) beschränkt werden muss, wenn Nickelkatalysatoren im tiefen Temperaturbereich eingesetzt werden. Gleichzeitig wurde während eines 1000h langen Dauer-Experiments im 10 kW-Massstab (außerhalb des BfE-Projekts) beobachtet, dass sich die Selektivität des Katalysators hinsichtlich Methanisierung und Wassergaskonvertierung unter Teil-Vergiftung mit Schwefel nicht erkennbar ändert. Bei diesem Experiment, in dem eine Niedertemperatur-Entschwefelung zum Einsatz kam, wurde während 1000h etwa ein Drittel der Schwefelmenge auf den Katalysator gebracht, die zur Deaktivierung des Katalysators hinreichend wäre.

In einer weiteren Experimentalserie wurden hochtemperaturfeste Nickelkatalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität zur Umsetzung von Methan, Toluol (als Modellteer) und Thiophen (als Modell einer schwefel-organischen Verbindung) in einem Temperaturbereich von 800°C bis 900°C untersucht. Dies ist ein Temperaturbereich, der demjenigen unmittelbar im Vergaser oder am Vergaseraustritt entspricht. Es wurde der in Abbildung 6 dargestellte Versuchsaufbau eingesetzt.

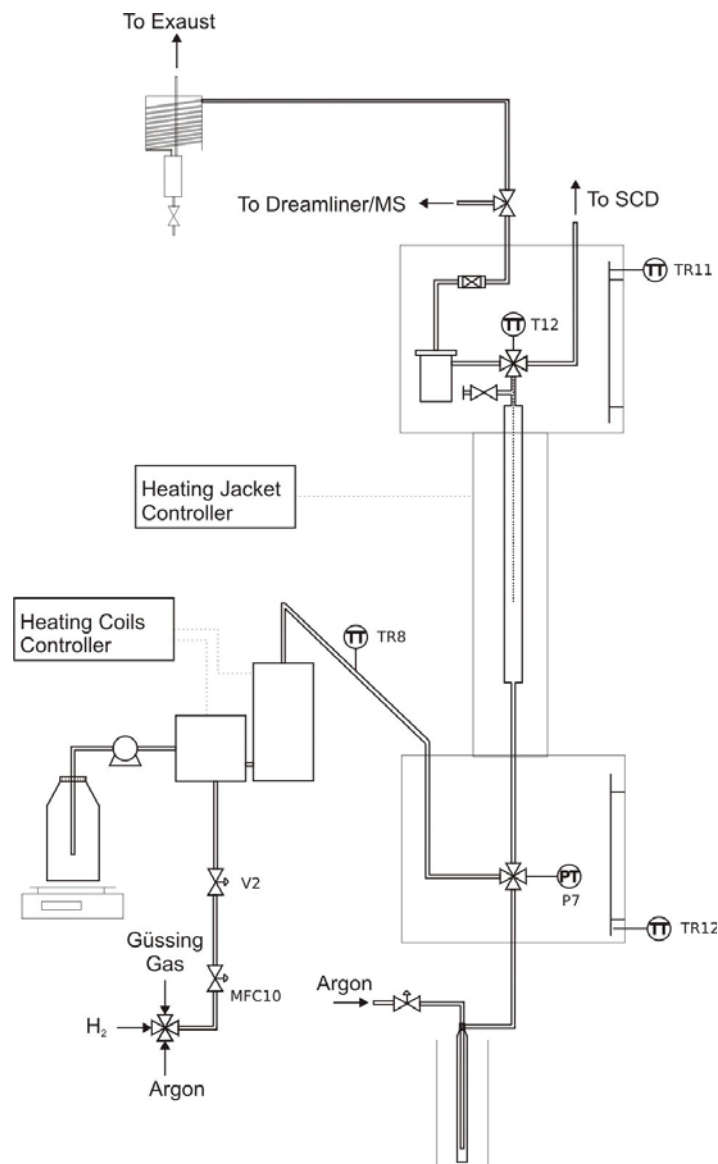


Abbildung 6 Versuchsaufbau für Experimente unter mit Thiophen und Wasserdampf angereichertem synthetischem Holzgas.

Das synthetische Holzgas hatte je nach Versuchspunkt folgende Zusammensetzung: H_2 24-26%, CO 26-27%, CO_2 6-7%, CH_4 7-8%, Argon bis 4%, H_2O 31-33%, Thiophen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) 0 bzw. 40 ppm, Toluol (C_7H_8) 0 bzw. 270 ppm. Wie in Abbildung 7 zu sehen, wurde erst das synthetische Holzgas ohne Zusatz von Thiophen oder Toluol getestet, danach wurde zusätzlich nur Thiophen bzw. nur Toluol zugegeben. Es konnte beobachtet werden, dass im ersten Versuchsabschnitt Methan dampfreformiert wird, wobei der Umsatz wie erwartet mit der Temperatur steigt. Unter Zugabe von Thiophen findet praktisch keine Dampfreformierung mehr statt, d.h. der Katalysator deaktiviert. Allerdings wird ein überwiegender Teil des Thiophens zu Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Interessanterweise kehrt die Dampfreformierungsaktivität des Katalysators zurück, wenn das Thiophen abgestellt wird, d.h. die Vergiftung des Nickelkatalysators durch Schwefel ist bei diesen hohen Temperaturen reversibel. Neben dem Umsatz von Methan kann auch ein vollständiger Umsatz von Toluol beobachtet werden, wobei allerdings teilweise neben CO und CO_2 auch Benzol entsteht.

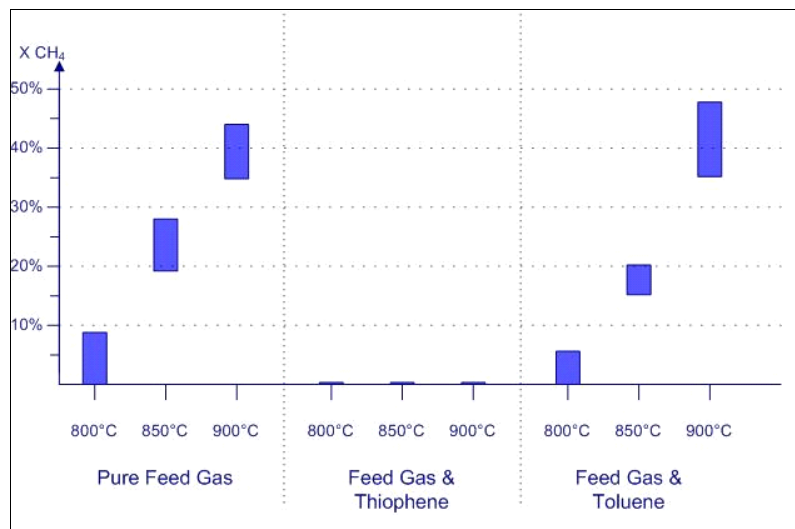


Abbildung 7 Umsatz von Methan unter Zugabe von Thiophen bzw. Toluol über einem hochtemperaturfestem Nickelkatalysator unter Dampfreformierungsbedingungen

Systematische Experimente mit CPO-Katalysatoren

Mittels systematischen Experimenten mit CPO-Katalysatoren in Mikroreaktoren am PSI wurde die Aktivität des Katalysators bezüglich des Abbaus von aromatischen schwefel- und sauerstoffhaltigen Teerverbindungen unter Dampfreformierungsbedingungen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt.

Hierzu wurden die Modellspezies mittels Sättigung (einige tausend ppm) eines Argonstromes neben den anderen Edukten (15% Wasserdampf, 9% Wasserstoff, 8% Kohlenmonoxid und 6% Kohlendioxid, Rest Inertgas) in einen Mikroreaktor gefördert (Abbildung 8). Dieser enthielt einige hundert Milligramm des Katalysators und wurde durch einen Ofen auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Durch Probenahme vor und nach dem Reaktor war es möglich, mit einem Massenspektrometer (MS) die Gaszusammensetzung zu messen und die Umsätze zu berechnen.

Dabei stellte sich heraus, dass aromatische Verbindungen mit Heteroatomen (Methoxybenzol bzw. Anisol und Thiophen als Modellspezies) erheblich leichter unter Dampfreformierungsbedingungen abgebaut werden können als z.B. Toluol. Hierbei war jedoch die organische Schwefelverbindung stabiler als die sauerstoffhaltige (Abbildung 9).

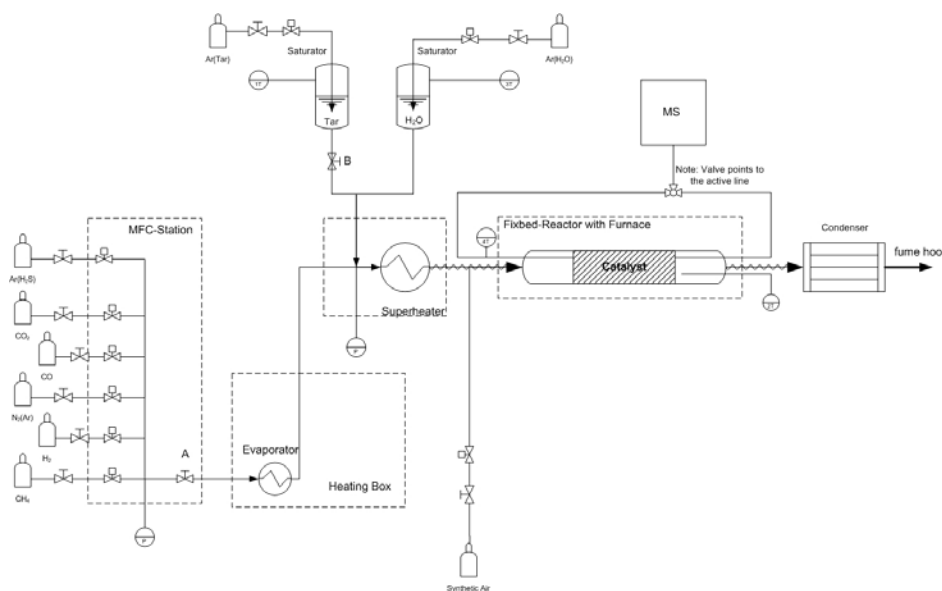


Abbildung 8 Anlage für Experimente mit CPO-Katalysatoren im Mikro-Festbett

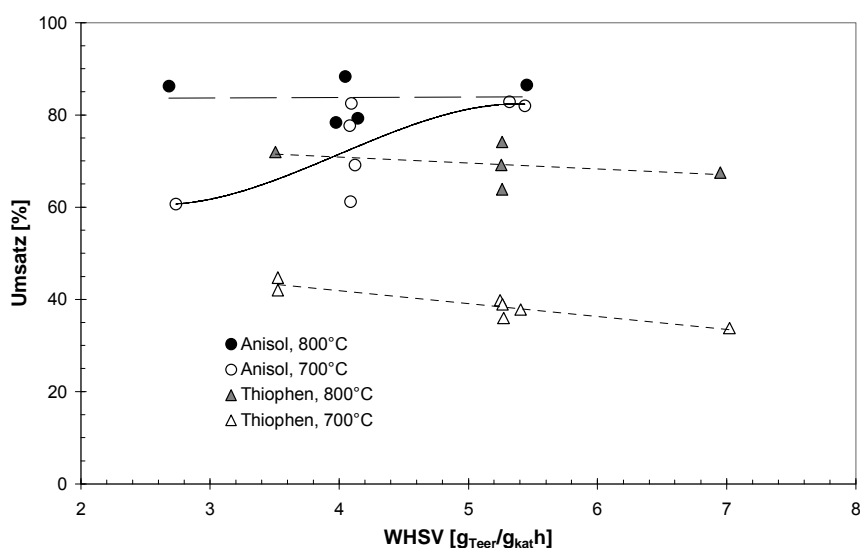


Abbildung 9 Umsatz von schwefel- und sauerstoffhaltigen Teerverbindungen (Thiophen bzw. Anisol/Methoxybenzol) über einem CPO-Katalysator unter Dampfreformierungsbedingungen

Screening-Experimente mit HDS-Katalysatoren

Verschiedene Experimente mit HDS-Katalysatoren (Hydrodesulphurierung) wurden durchgeführt. Das Ziel dieser Screeningexperimente war, in einem Mikroreaktor Katalysatoren für die Anwendung mit Holzgasen bei tiefen Reaktionsdrücken zu testen. Es wurde mit Thiophen und Wasserdampf angereichertes synthetisches Holzgas (27% Kohlenmonoxid, 19% Kohlendioxid, 10% Methan, 4% Ethylen und 1% Stickstoff in Wasserstoff) verwendet. Zwei typische HDS-Katalysatoren, nämlich vorsulfidierter Nickel-promotierter Molybdän-Katalysator und nicht vorsulfidierter Kobalt-promotierter Molybdän-Katalysator, beide auf Aluminiumoxidträger, sollten daraufhin untersucht werden, ob sie Schwefelverbindungen aus dem Holzgas entfernen. Ausserdem wurde getestet, ob sie allenfalls andere Reaktionen wie die Methanisierung, die Wassergaskonvertierung oder die Ethylenhydrierung katalysieren.

In dieser Versuchsreihe wurde das mit Thiophen und Wasserdampf angereicherte synthetische Holzgas von unten durch den geheizten Festbett-Reaktor geleitet. Die Gasanalytik erfolgte mit einem SCD, ein MS und einen GC, siehe Abbildung 6.

Es musste festgestellt werden, dass die Katalysatoren bei den Messreihen mit dem mit Thiophen und Wasserdampf angereicherten synthetischen Holzgas bei Temperaturen von 250, 300 und 400°C keine messbare katalytische Aktivität hinsichtlich der Methanisierung, der Wassergaskonvertierung und der Schwefelkonvertierung zeigten. Hingegen konnte bei 400°C eine Umwandlung von Ethylen zu Ethan beobachtet werden.

Es zeigte sich, dass der vorsulfidierte Katalysator in Kontakt mit dem relativ Schwefel-armen synthetischem Holzgas (40 bzw. 70 ppm Thiophen) für kurze Zeit viel H_2S bildete. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das Verhältnis von Metallsulfiden und -oxiden im Katalysator erst neu einstellen musste.

Als Gründe für die tiefe Aktivität kommen sowohl der in diesen Experimenten eingestellte niedrige Wasserstoffpartialdruck von 0.4 bar (typisch für HDS-Stufen in der Petrochemie sind 30 bar H_2 -Partialdruck) als auch Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerungen in Betracht.

Die Katalysatorproben wurden daher mittels Temperaturprogrammierter Oxidation in einem Thermogravimetrischen Analysator mit gekoppeltem Infrarotspektrometer analysiert, um allfällige Kohlenstoffablagerungen festzustellen. Dazu wird die Probe in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre einer Temperaturrampe unterworfen, während gleichzeitig sowohl das Gewicht als auch die Emission möglicher Oxidationsprodukte wie Wasserdampf, Kohlendioxid und Schwefeldioxid gemessen wird. Wie in Abbildung 10 zu sehen, wurde eine Temperaturrampe bis 900°C gewählt. Während bei tieferen Temperaturen hauptsächlich Wasserdampf emittiert wird (Trocknung der Probe, Oxidation von Hydroxyl-Gruppen auf der Aluminiumoxidoberfläche), wird ein Schwefeldioxid-Peak bei etwa 600-750°C beobachtet. Da er nicht von Kohlenstoffdioxidemission begleitet ist, sollte dies der Schwefel sein, den der Katalysator aufnimmt, um aus der Vorläuferspezies Molybdänoxid das eigentlich katalytisch aktive Molybdänsulfid zu bilden.

Von 200°C bis ca. 500°C verbrennen Ablagerungen, die sowohl Kohlenstoff als auch Schwefel enthalten. Aufgrund der Erfahrungen, die im Projekt Methan-aus-Holz mit Kohlenstoffablagerungen auf Nickelkatalysatoren gemacht wurden, kann man davon ausgehen, dass es sich um polymerische Kohlenstoffablagerungen handelt, die u.a. durch Polymerisation von Ethylen und anschliessende Dehydrierung entstehen. Da diese Ablagerungen etwa 10 Gewichts-% der Probe ausmachen, kann davon ausgegangen werden, dass sie den Katalysator durch Einkapselung der aktiven Zentren und/oder Verstopfung der Poren deaktiviert haben.

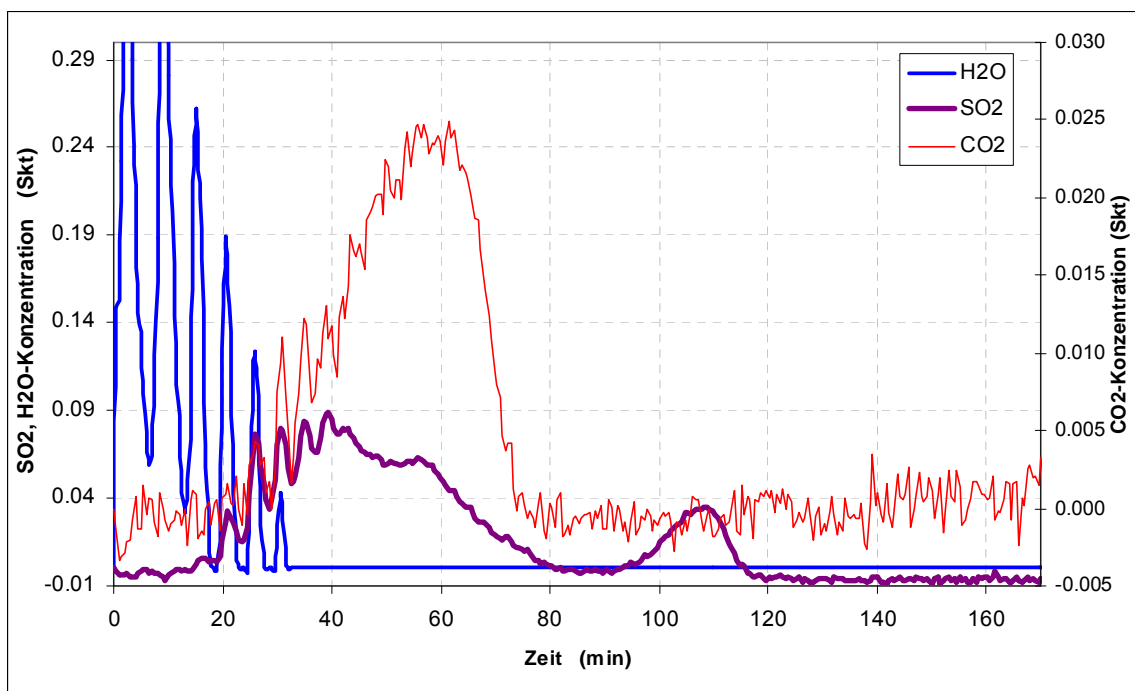
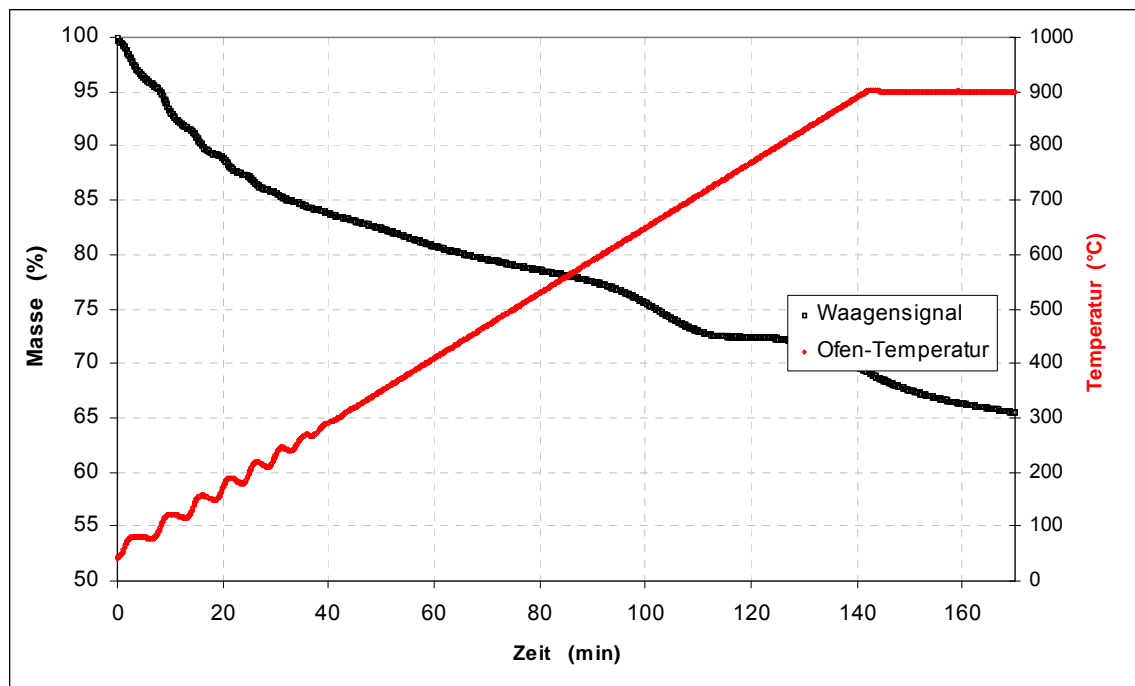


Abbildung 10 TPO einer Katalysatorprobe, die schwefel- und ethylenhaltigem Holzgas ausgesetzt war (Kobalt-Molybdän-basierter HDS Katalysator)

Nationale / internationale Zusammenarbeit

Das Projekt war eingebettet in ein Netzwerk verschiedener Projekte, die zum Ziel haben, die Methan-aus-Holz-Technologie voranzubringen. Im Rahmen des CCEM (Competence Centre for Energy and Mobility)-Projekts wurde in Zusammenarbeit mit Forschern der ETH Zürich, der EPF Lausanne, der EMPA, der EAWAG und der WSL sowohl technische Aspekte wie etwa die Hydrodynamik des Hauptreaktors, CO₂-Abtrennung oder die Optimierung der gesamten Prozesskette als auch nicht-technische Aspekte wie etwa die Verfügbarkeit von Holz untersucht.

Das EU-Projekt Bio-SNG ermöglichte, mit finanzieller Unterstützung der Schweizer Stromwirtschaft (swisselectric research ser) und des Landes Burgenland, die 1 MW_{SNG}-Pilotanlage in Güssing zu planen, zu bauen und in Betrieb zu nehmen. Im Rahmen des Projektes konnte im Juni 2009 die gesamte Prozesskette vom Holz zum synthetischen Erdgas (SNG) während 250h erfolgreich demonstriert werden. Die im BfE-geförderten Projekt durchgeführten Arbeiten zur Schwefelmesstechnik konnten an dieser Anlage mit einem erfolgreichen Feldtest abgeschlossen werden.

Bewertung und Ausblick

Im Rahmen des Projekts 102133 wurden sowohl die Regenerierbarkeit von mit Schwefel (teil-)vergifteten Katalysatoren als auch der Einsatz von Katalysatoren zur partiellen Oxidation (CPO) und zur Hydrodesulphurisation (HDS) untersucht (siehe Tabelle 5).

Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei Temperaturen unter 850°C Schwefelvergiftungen von Nickel-Katalysatoren nicht regeneriert werden können, während sie oberhalb dieser Temperatur recht aktiv sind. Bei den Tests mit CPO-Katalysatoren ergab sich, dass der untersuchte CPO-Katalysator auch bei Temperaturen von 800°C Thiophen nicht vollständig umsetzen kann. Die von uns untersuchten HDS-Katalysatoren zeigten im Festbett bei Temperaturen, die für den Katalysator noch zuträglich sind (300 bis 400°C), weder mit echtem Vergasergas noch mit synthetischen Gasmischungen die gewünschte Aktivität, was wohl u.a. auf Deaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen ist.

Tabelle 5 Übersicht untersuchte Katalysatoren

Katalysator-Typ	aktive Komponente	auf Umsetzung getestete Spezies	getesteter Temperaturbereich	Ergebnis
Hochtemperaturfester Nickelkatalysator	Ni	Toluol, Methan, Thiophen	800°C – 900°C	aktiv
HDS	NiMoS, CoMo	Thiophen, Ethylen	250°C – 400°C	wenig bis nicht aktiv
CPO	keine Angabe	Thiophen, Anisol, Toluol	700°C – 800°C	teilweise aktiv

Es kann festgestellt werden, dass die durchgeführten Arbeiten nicht die endgültige technische Lösung für die Hochtemperatur-Entschwefelung, aber wertvolle Hinweise auf Erfolg versprechende Betriebsbedingungen geliefert haben. Die Arbeiten stellen somit eine solide Ausgangsbasis für weitergehende Untersuchungen dar.

Hinsichtlich der Schwefelmesstechnik kann das Projekt hingegen als sehr erfolgreich betrachtet werden. Die durchgeführten systematischen Arbeiten ermöglichten, sehr tiefe Gesamtschwefelkonzentrationen in Produktgasen mit ihrer komplexen Gasmatrix an einer grosstechnischen Anlage online zu messen, um die Performance der Entschwefelungsstufen zu prüfen. Darüber hinaus wurde die Bandbreite der organischen Schwefelverbindungen, d.h. auch der nur in Spuren vorhandenen hoch siedenden Verbindungen, in bisher nicht erreichter Genauigkeit bestimmt. Dies erlaubt eine viel realistischere Einschätzung, welche Performance eine Hochtemperatur-Entschwefelung wirklich erreichen muss.