

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

# Projekt Redox-Kreisprozess zur Produktion von reinem Wasserstoff aus dem Rohgas eines Holzvergasers

Autor und Koautoren	S. Biollaz, M. Sturzenegger, S. Stucki
beauftragte Institution	Allgemeine Energieforschung, Paul Scherrer Institut
Adresse	Villigen PSI
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 29 23, serge.biollaz@psi.ch, www.psi.ch/lem
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	38331
Dauer des Projekts (von – bis)	1.2.2000 bis 31.1.2003

## Zusammenfassung

Die Vergasung von Biomasse liefert ein Synthesegas, welches entweder direkt für die Stromerzeugung genutzt werden kann oder in chemischen Prozessen zu Treibstoffen umgesetzt werden kann. Als Nebenprodukt entstehen bei der Vergasung mehr oder weniger Teere, welche in den nachgeschalteten Prozessen zu Störungen führen können. Bei der Erzeugung von Treibstoffen wie Wasserstoff, Methanol oder Fischer-Tropsch-Diesel aus CO und Wasserstoff ist ein möglichst hoher Umsatz an des Methans erwünscht.

Untersuchungen an Eisennickeloxiden mit Spinellstruktur haben gezeigt, dass die Reduktion mit verdünnten Methan/Dampf-Gemischen neben einem Eisenoxid (Wüstit) kontinuierlich frische Nickeloberflächen erzeugt, welche den Methanabbau katalysieren. Durch die stete Erneuerung kann die Wirkung von Katalysatorgiften zurückgedrängt werden. Die Reduktion wird durch das Durchleiten von Wasserdampf umgekehrt, dabei wird der ursprüngliche Spinell neu gebildet und Wasserstoff freigesetzt. In einem 35-stündigem Experiment haben wir den Reduktions-/Oxidationsvorgang 20 mal wiederholt. Die Funktionalität des Materials blieb dabei erhalten. Wir haben jedoch festgestellt, dass Sinterprozesse die chemische Reaktivität vermindern und dass auch die katalytische Aktivität abnimmt. Eine Schwäche dieses Kreisprozesses ist jedoch der hohe Dampfbedarf im Oxidationsschritt. Es wurde deshalb auf eine detaillierte Abklärung der Deaktivierungsmechanismen verzichtet und die Arbeiten am Redoxfilter abgeschlossen.

Wir haben statt dessen einen alternativen Ansatz zur Verminderung des Teer- und Methangehalts in Vergasergas weiterentwickelt und ein Arbeitsprogramm festgelegt. Die Arbeiten haben neu zum Ziel das Potenzial von chemisch aktiven Bettmaterialien für einen verbesserten Teerabbau bei der Biomassevergasung zu evaluieren. In einem ersten Schritt wurde die chemische Reaktivität von Olivinen  $[(Fe,Mg)_2SiO_4]$  gegenüber Methan untersucht. Mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen und simultanen Gasanalysen konnte gezeigt werden, dass Olivine in der Lage sind Methan zu oxidieren. Dieser Befund legt nahe, dass reaktive Bettmaterialien geeignet sind, den Teer- und Methangehalt bei der Biomassevergasung zu senken und damit die Aufwendungen für die Gasaufbereitung zu vermindern.

## Projektziele

In der ersten Phase des Projekts «Redoxfilter» stand die Gewinnung von reinem Wasserstoff aus dem Rohgas eines luftbetriebenen Holzvergasers im Zentrum. Die zu Grunde liegende Technik basierte auf einem thermochemischen Kreisprozess mit Eisenmischoxiden als Sauerstoffdonor bzw. akzeptor. Die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit auf der Basis von Experimenten und Literaturdaten hat gezeigt, dass es auch im Leistungsbereich von einigen 100 kW sehr schwierig sein wird, mit dem thermochemischen Kreisprozess günstiger Wasserstoff zu produzieren als mit einem klassischen Verfahren mit indirekt beheiztem Vergaser in Kombination mit einer PSA (Pressure Swing Adsorption = Druckwechseladsorption) [1].

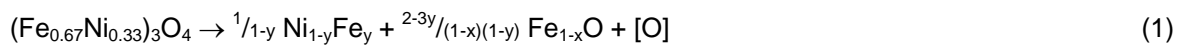
Eine Analyse der verschiedenen Prozesse zur Biomasseumwandlung hat allerdings gezeigt, dass Sauerstofftransferprozesse in indirekt beheizten Wirbelschichtvergasern wesentlich zu einer Verminderung des Teer- und Methangehalts beitragen können [2, 3]. Dementsprechend wurden im Berichtsjahr 2002 folgende Ziele anvisiert:

1. Die Arbeiten an Eisenmischoxiden sind abgeschlossen und dokumentiert.
2. Ein Arbeitsprogramm zur Untersuchung des Sauerstofftransfers in indirekt beheizten Wirbelschichtvergasern und zur Entwicklung von optimierten chemisch reaktiven Bettmaterialien ist definiert.
3. Die Funktionsweise von oxidischen Materialien beim Abbau von Teer bzw. von Methan ist gezeigt.

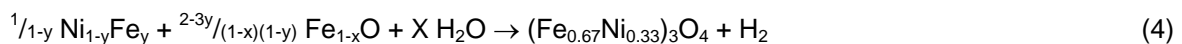
## Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

### METHANREFORMIERUNG AN EISENMISCHOXIDEN

Eisenoxid/Nickel-Systeme im Kontakt mit Vergasergas zeigen zu Beginn der Reaktion eine ansprechende Aktivität für die Methanreformierung. Der Methanumsatz fällt aber nach ca. 20 Minuten auf Werte nahe bei Null. Wir haben deshalb geprüft, ob Methan mit hohen Ausbeuten umgesetzt werden kann, wenn das Nickel während der Reduktion des Oxidbetts kontinuierlich frisch gebildet wird. Ausgangsmaterial ist in diesem Fall ein Eisennickeloxid  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_4$ . Mit Blick auf erste Untersuchungen wird die erwartete Chemie am Beispiel von  $(\text{Fe}_{0.67}\text{Ni}_{0.33})_3\text{O}_4$  illustriert. Die Reduktion führt zu einer Eisen-Nickel-Legierung neben Wüstit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) (Gleichung 1), gleichzeitig wird Methan gemäss Gleichung oxidiert. Im Verlauf der Reduktion setzt die katalysierte Methan-Reformierung ein (Gleichung 3).



Während der Wasserspaltung wird das Metall/Wüstit-Gemisch wieder in den ursprünglichen Spinell überführt, gleichzeitig entsteht das gewünschte Produkt Wasserstoff.



**Untersuchungen im mg-Massstab:** Figur 1 zeigt die Resultate der thermogravimetrischen Messung und der Gasanalyse (IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie).

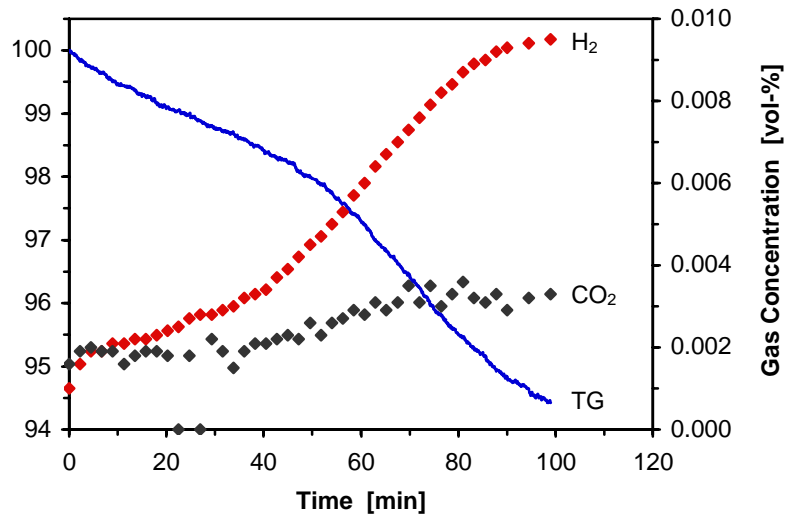


Fig. 1: Thermogravimetrische Messung (TG) an  $(Fe_{0.67}Ni_{0.33})_3O_4$  mit simultaner Gasanalyse (GC). Ca. 25 mg Probe in  $98 \text{ ml min}^{-1} \text{ CH}_4\text{-H}_2\text{O-Ar}$  (2.5-8.2-89.3); Pt-Tiegel; 800 °C.

Die Gasanalyse zeigt, dass während der Reduktion hauptsächlich Wasserstoff ( $H_2$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) entsteht, die Kohlenmonoxid-Konzentration (CO) liegt 5 bis 10 mal tiefer als die  $CO_2$  Konzentration. Chemische Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass die Reaktion von CO mit der Spinellphase nur unwesentlich zur Bildung von  $CO_2$  beiträgt. Von Bedeutung ist aber die Wassergas-Reaktion. Die Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass das Gleichgewicht für 20 ppm CO in 8.2 vol-%  $H_2O$  bei 800 °C auf der rechten Seite liegt:



Die Gleichungen (2) und (3) müssen deshalb erweitert werden:



In Figur 2 ist das Konzentrationsverhältnis  $H_2/CO_2$  aufgetragen.

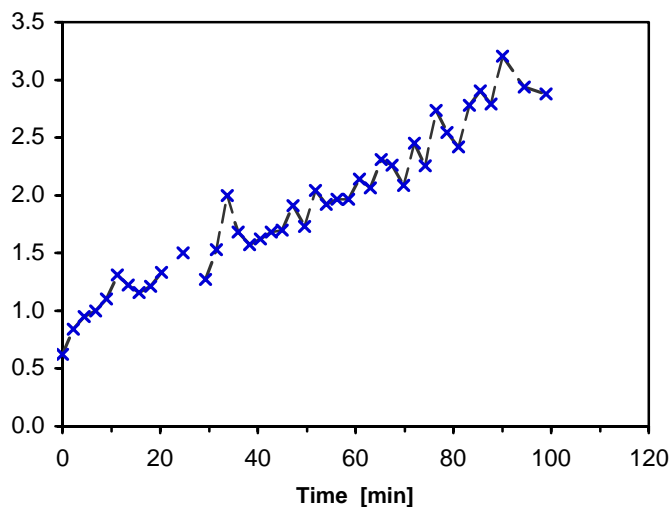
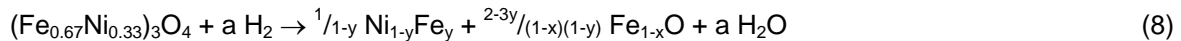


Fig. 2: Konzentrationsverhältnis  $H_2/CO_2$  während der Reduktion von  $(Fe_{0.67}Ni_{0.33})_3O_4$  in  $98 \text{ ml min}^{-1} \text{ CH}_4\text{-H}_2\text{O-Ar}$  (2.5-8.2-89.3) bei 800 °C.

Wir entnehmen dem Diagramm zwei wichtige Informationen: 1. Das Verhältnis  $H_2/CO_2$  liegt meist unter dem von Wert 3. Die Reaktion von in-situ erzeugtem Wasserstoff mit dem Spinell gemäss Gleichung 8 muss deshalb wesentlich zur Reduktion beitragen.



2. Unter der Annahme, dass sich die relativen Beiträge der Reaktionen 1 und 8 nicht wesentlich ändern, deutet der Anstieg des Verhältnisses darauf hin, dass die Reformierung von Methan, welche mit einer höheren Wasserstoffausbeute als die Oxidation abläuft (vergleiche Gleichungen 7 und 6), im Verlauf der Reduktion an Bedeutung gewinnt. Diese Interpretation ist konsistent mit den Resultaten der Feststoffanalyse, welche nach 40 Minuten die Bildung von röntgenkristallinem Nickel nachweist.

Die Oxidation des Metall/Wüstit-Gemisch mit Wasserdampf und damit die Schliessung des Kreisprozesses läuft in einer glatten Reaktion ab. Sie führt vollständig zum ursprünglichen  $(Fe_{0.67}Ni_{0.33})_3O_4$  zurück und setzt reinen Wasserstoff frei.

**Tests im 100 g-Massstab:** Nach den Untersuchungen im mg-Massstab wurden erste Tests im 100 g-Massstab durchgeführt. Dazu wurden die reinen Eisenoxid-Pellets mit einer Nickelchlorid-Lösung imprägniert und unter kontrollierten Bedingungen zum Eisennickeloxid mit Spinellstruktur umgesetzt. 300 g Pellets wurden anschliessend in einem Festbett-Reaktor bei 800 °C 20 Reduktions-Oxidations-Zyklen unterworfen. Die Reduktion erfolgte mit einem Methan/Dampf/Argon-Gemisch (8.9-10.7-80.4), während die Oxidation mit einem Dampf/Argon-Gemisch (16.7-83.3) durchgeführt wurde. Die Gasphase wurde in Intervallen von 2.5 Minuten mit Hilfe eines Gaschromatografen analysiert. Nach Beendigung des Experiments wurden Feststoffproben genommen und charakterisiert. Die Pellets wurden während insgesamt 34 Stunden getestet.

Figur 3 zeigt die Resultate der Gasanalyse für die Zyklen 1 bis 3 und 17 bis 19. Wie in den Untersuchungen im mg-Massstab steigen die  $H_2/CO_2$ -Verhältnisse während der Reduktion an. In den ersten drei Zyklen erreichen sie einen Wert von 1.5, in den letzten drei Zyklen werden noch Verhältnisse von ca. 1.3 gemessen. Die Methankonzentration im Abgas steigt von 6.1 auf 6.8%, dies entspricht einer Abnahme des Umsatzes von 32 auf 24%. Thermogravimetrische Messungen zeigen, dass die chemische Reaktivität der Pellets im Laufe der Tests abnimmt, der verminderte Umsatz ist deshalb zumindest teilweise auf eine verringerte chemische Reaktivität der Pellets zurückzuführen. Die sinkenden  $H_2/CO_2$ -Verhältnisse wiesen aber auch auf einen Rückgang der katalytischen Aktivität hin.

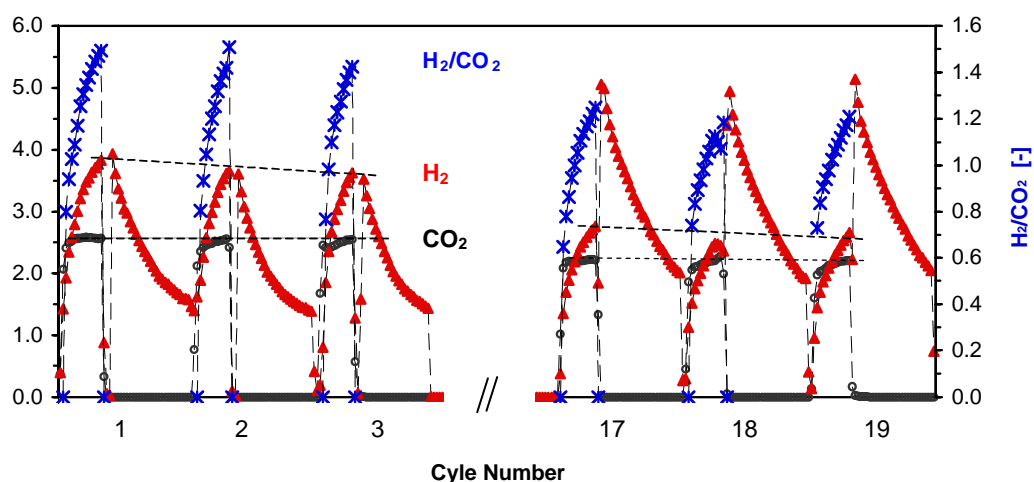


Fig. 3: Gaskonzentrationen am Ausgang des Reaktors während den Reduktions-/Oxidationsexperimenten mit Nickelimprägnierten Eisenoxidpellets bei 800 °C.

**Zusammenfassung:** Die Reduktion eines Eisennickeloxids erzeugt neben Wüstit auch kontinuierlich frische katalytisch aktive Nickeloberflächen. Das System ist deshalb interessant für die Umsetzung von reduzierenden Gasen, welche klassische Katalysatorsysteme vergiften. Der

Anteil Nickel und die Dimensionierung des Reaktors müssen auf die spezifischen Anforderungen abgestimmt werden.

#### DEFINITION DES ARBEITSPROGRAMMS «SAUERSTOFFTRANSFER»

Die Arbeiten am Projekt zielen neu darauf ab, das Potenzial von chemisch aktiven Bettmaterialien für einen verbesserten Teerabbau bei der Biomassevergasung zu evaluieren. Das Programm umfasst 6 Arbeitspakete, welche je mit einem Meilenstein abgeschlossen werden. Im Detail wird nach Abschluss dieses Projekts folgender Wissensstand angestrebt:

1. Der Einfluss von Olivin auf den experimentell beobachteten erhöhten Teer- und Methanabbau ist verstanden.
2. Die Literatur über den nicht-katalysierten Abbau von Methan und Teeren, insbesondere an Oxiden ist bekannt und bewertet, ebenso die Literatur über die thermochemischen Eigenschaften von Oxiden mit Perovskit-Struktur und zur Sauerstoffleitung in diesen Oxiden.
3. Der optimale Arbeitsbereich und die Anforderungen an das Bettmaterial für die modifizierte indirekte Vergasung sind bekannt.
4. Zwei wirbelschichtfeste oxidische Materialien mit den gewünschten thermochemischen Eigenschaften und Leitfähigkeiten sind identifiziert und ihre Wirkung wurde im Laborversuch in einer stationären Wirbelschicht mit synthetischen Gasen und Teergemischen nachgewiesen.
5. Das Verhalten der zwei Materialien ist im 100 kW Massstab bekannt und analysiert.
6. Der Einsatz von chemisch aktiven Bettmaterialien in der Biomassevergasung ist evaluiert und Empfehlungen für die Praxis sind erarbeitet.

#### UNTERSUCHUNGEN ZU EINFLUSS VON OLIVIN AUF TEER- UND METHANABBAU

Um die Wirkungsweise von Olivin  $[(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4]$  beim Teerabbau aufzuzeigen, wurden Eisen-Magnesiumsilikate mit Fe-Anteilen zwischen 0 und 100 mol-% synthetisiert. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Fähigkeit dieser Verbindungen Sauerstoff abzugeben, vom Eisengehalt entscheidend beeinflusst wird [4]. Wir erwarten deshalb, dass wir mit der Mischungsreihe nicht nur den Abbau von organischen Verbindungen durch Gittersauerstoff zeigen können, sondern auch den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die verfügbare Menge Gittersauerstoff und die Kinetik des Sauerstofftransfers.

Um die Beteiligung von Gittersauerstoff beim Teerabbau zu belegen, bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Ein Teil des Gittersauerstoffs wird vorgängig durch das stabile Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}$  ersetzt. Bei der Reaktion von Olivin mit Teer oder Methan wird das Isotop in die Abbauprodukte eingebaut und kann dort massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Mit diesem Ansatz sind Versuche mit realen Gasgemischen möglich, die Probenpräparation ist jedoch relativ aufwändig.
2. Bei Versuchen mit Gasen, welche keinen (chemisch gebunden) Sauerstoff enthalten, z.B.  $\text{CH}_4$ , ist die Markierung mit  $^{18}\text{O}$  nicht nötig, weil Gittersauerstoff die einzig mögliche Quelle für Sauerstoff ist.

Wir haben uns entschieden, vorerst den zweiten Ansatz zu verfolgen. Ca. 350 mg Probenmaterial wurden dazu in einem kleinen Festbettreaktor [5] im Inertgasstrom auf die gewünschte Reaktionstemperatur, typischerweise 800 °C, erhitzt. Überraschend registriert die Gasanalyse bereits in dieser Phase die Entwicklung von  $\text{CO}_2$ . Das Methan/Argon-Gemisch wird erst nach dem Abklingen der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung über die Probe geleitet und gibt Anlass für ein zweites Maximum (siehe Fig. 4).

Die zwei Maxima in der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung treten bei allen 4 Verbindungen auf. Wir haben bis jetzt keine eindeutige Erklärung für das erste Maximum. Nicht auszuschließen ist, dass es auf die Vergasung von Kohlenstoffabscheidungen während der Synthese (unter  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ) zurückzuführen ist.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines optimalen Bettmaterials wichtig ist die Beobachtung, dass die chemische Zusammensetzung die Menge und den zeitlichen Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Bildung

beeinflussen. Die Flächen unter den Kurven für die zwei eisenreichen Verbindungen sind wesentlich grösser als jene für die zwei weniger eisenreichen.

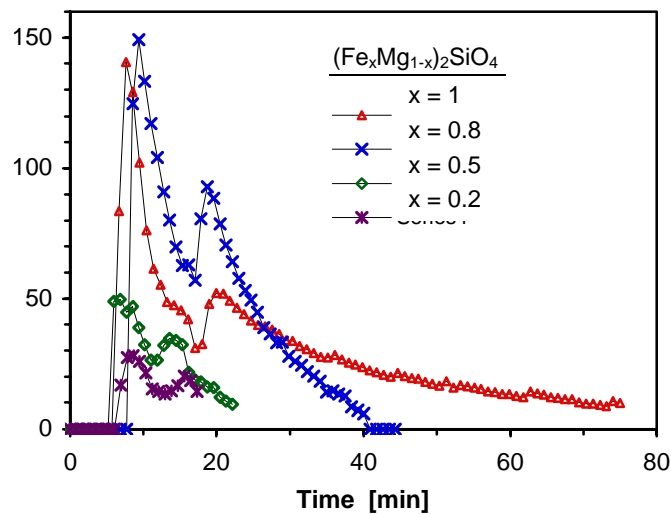


Fig. 4: Reaktion von synthetischen Olivinen mit CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>-Konzentration am Reaktorausgang.

## Nationale Zusammenarbeit

Die wissenschaftlich-akademische Betreuung der Dissertation von L. D'Souza wird von Herrn Prof. A. Wokaun (Technische Chemie ETH Zürich) wahrgenommen. Der Verknüpfung mit der Technischen Chemie hat sich bei der Durchführung von ergänzenden Messungen (z.B. Wasserstoff-BET) als hilfreich erwiesen.

## Internationale Zusammenarbeit

Die Modellierung des Sauerstofftransfers in der Wirbelschicht werden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Hofbauer an der TU Wien durchgeführt. Die Zusammenarbeit ermöglicht auch das Testen von ausgewählten Materialien unter realen Bedingungen in Wirbelschichtvergasern im Massstab von 100 kW und eröffnet die Möglichkeit einer raschen Einführung in die Praxis.

Die Quecksilber-Pososimetrie-Messungen an Eisennickeloxid-Proben wurden freundlicherweise von Micromeritics Instruments Corporation/USA durchgeführt.

Ähnliche Fragestellungen (chemisch aktives Bettmaterial) für FICFB (Fast Internally Circulation Fluidized Bed) werden im EU-Projekt AER-GAS (Dr. S. Stucki und Dr. S. Biollaz) untersucht. Ideen- und Informationsaustausch, Nutzung der gemeinsamen Infrastruktur, sowie gleiche Ansprechpartner schaffen in dieser Situation vielfältige Synergien.

## Bewertung 2002 und Ausblick 2003

Die experimentellen Arbeiten an Eisenmischoxiden wurden im Berichtsjahr abgeschlossen und präsentiert [6]. Der Einsatz von Eisennickeloxiden mit Spinellstruktur bietet einen interessanten Ansatz für die Umsetzung von teer- und schwefel-belasteten Gasen zu reinem Wasserstoff.

Auch nach der Neuausrichtung des Projekts steht das Thema Wasserstoff aus Biomasse bzw. der Abbau von organischen Verbindungen durch Sauerstofftransfer im Zentrum der Arbeiten. Um den

Inhalt des Projekts besser zu beschreiben schlagen wir vor, dass Projekt neu «Sauerstofftransfer-Projekt» zu nennen. Wir sind überzeugt, dass die bereits vorhandene Infrastruktur und das erworbene Know-how uns helfen, die ambitionierten Ziele zu erreichen.

Die experimentellen Arbeiten wurden mit den Untersuchungen an synthetischen Olivinen erfolgreich gestartet. Einen ersten Schwerpunkt im Jahr 2003 bildet die Entwicklung und Implementierung eines Modells zur Beschreibung des Sauerstofftransfers in der indirekt beheizten Wirbelschicht. Daneben wird das Potenzial von chemisch aktiven Bettmaterialien im 100 g-Massstab demonstriert werden.

Die Suche nach oxidischen Materialien für die Anwendung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) hat eine Fülle von Verbindungen hervorgebracht, welche teilweise auch für unsere Anwendung von Interesse sein können. Wir haben deshalb mit verschiedenen Gruppen Gespräche über eine mögliche Zusammenarbeit geführt. Diese werden im nächsten Jahr intensiviert, mit dem Ziel für die Synthese des Bettmaterials einen Partner zu finden.

## Referenzen

- [1] R. Sime, J. Kuehni, L. D'Souza, E. Elizondo, and S. Biollaz. **The Redox Process for Production of Hydrogen from Woody Biomass**. *International Journal of Hydrogen Energy*, in Press.
- [2] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, and P. U. Foscolo. **Steam-Gasification of Biomass in a Fluidized-Bed of Olivine Particles**. *Biomass and Bioenergy*, 2000, **19**, 187-97.
- [3] C. Courson, C. Petit, and A. Kiennemann. **Caractérisation physico-chimique d'une olivine naturelle et son usage en catalyse industrielle**. *Journal de Physique IV*, 2000, **10**, Pr10 531-40.
- [4] A. Nakamura and H. Schmalzried. **On the Non-stoichiometry and Point Defects of Olivine**. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1983, **10**, 27-37.
- [5] K. Ehrensberger, P. Kuhn, V. Shklover, and H. R. Oswald. **Temporary Phase Segregation Processes During the Oxidation of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{0.99}\text{O}$  in  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  Atmosphere**. *Solid State Ionics*, 1996, **90**, 75.
- [6] M. Sturzenegger, **Modified Disproportionation Characteristics of Wustite-Type Mixed Iron Oxides**, 78th International Bunsen Discussion Meeting on Complex Oxides: Defect Chemistry, Transport and Chemical Reaction, Vaals/The Netherlands October 6-9, 2002.