



JAHRESBERICHT 2000

Über die Arbeiten gemäss Vertrag: 68380 & 68381

Titel des Projekts: Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung

Zusammenfassung:

Ziel des Projekts ist, die Teerkonversion durch verschiedene Typen von sekundären Reaktionen zu beschreiben. Diese Reaktionen sind von Interesse, weil sie den Teergehalt sowie die Teerzusammensetzung im Produktgas von Biomassevergasern beeinflussen. Zu hohe Teergehalte und ungünstige Teerzusammensetzungen können den Einsatz von Produktgas in Motoren zur Stromerzeugung erschweren oder verunmöglichen.

Die Teerkonversion wird mit Hilfe eines Laborreaktorsystems experimentell untersucht. Basis zur Beschreibung der Teere ist die Evaluierung von geeigneten Methoden zur chemischen Analyse von Biomasseteeren. In der vorliegenden Arbeit werden sowohl die Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) als auch die Gaschromatografie/Massenspektrometrie (GC/MS) eingesetzt. Es werden Experimente zur homogenen und zur heterogenen Teerkonversion durchgeführt. Die Experimente zur homogenen Teerkonversion mit langen Gasverweilzeiten zeigen, dass sich die Teerzusammensetzung während der thermischen Behandlung von Pyrolysegas drastisch ändert vom «Primärteer», bestehend aus sauerstoffhaltigen Verbindungen, zum konvertierten Teer, welcher beinahe ausschliesslich Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) umfasst. Die Resultate von heterogenen Versuchen zeigen, dass mit dem Laborreaktor die Reaktionsbedingungen für Teere in realen Grossanlagen simuliert werden können.

Dauer des Projekts: 1.8.1997 bis 31.7.2001

Beitragsempfänger: Laboratorium für Thermodynamik in neuen Technologien, ETH Zürich

Berichterstatter: PD Dr. Thomas Nussbaumer Philipp Morf

Adresse: Verenum, Langmauerstr. 109 Institut für Energietechnik, LTNT
8006 Zürich ETH Zentrum, ML; CH – 8092 Zürich

Telefon: 01' 364 14 12 01' 632 25 89 oder 01' 632 60 25

1 Projektziele

Ein mathematisches Modell der Teerbildung und –konversion im Vergasungsprozess ist ein hilfreiches Instrument für die Praxis der Vergasungstechnik. Mit Hilfe eines solchen Modells kann abgeschätzt werden, wie und in welchem Ausmass sich bauliche und betriebliche Massnahmen auf die Gasqualität auswirken. Wie in [1] jedoch festgestellt wurde, ist der Wissensstand für die Entwicklung solcher Modelle noch ungenügend. Es fehlen insbesondere Arbeiten zur Beschreibung von sekundären Teerreaktionen, wie sie im Festbett eines Biomassevergasers auftreten.

Entsprechend der an den Reaktionen beteiligten Phasen kann die Teerkonversion durch sekundäre Teerreaktionen in folgende Klassen gegliedert werden:

- Homogene Teerreaktionen: Reaktionen in der Gasphase, wie z.B. das «Cracken», die partielle Oxidation und die Repolymerisation von Teerverbindungen
- Heterogene Teerreaktionen an den Oberflächen von teilweise pyrolysierten Biomasse- oder Kokspartikeln. Grundsätzlich sind dieselben Reaktionstypen wie im homogenen Fall möglich, jedoch kann die Anwesenheit von entsprechenden Oberflächen einen katalytischen Effekt haben.

Das Ziel des vorliegenden Projektes ist, solche sekundären Teerreaktionen systematisch experimentell zu untersuchen. Aufgrund der experimentell gewonnenen Daten sollen Mechanismen der Teerkonversion im Festbett eines Biomassevergasers verdeutlicht und beschrieben werden. Die mathematische Beschreibung besteht im Idealfall aus einem kinetischen Modell, welches auch die Zusammensetzung der Teere im Produktgas berücksichtigt. Ein solches Modell ermöglicht es, Reaktorauslegung und -betrieb hinsichtlich der Produktgasqualität zu optimieren.

2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Versuchsaufbau

Zur Untersuchung der Teerkonversion unter realen Festbett-Bedingungen wurde ein Laborreaktor-System entwickelt. Die dem Design zugrunde liegende Idee liegt in der örtlichen und zeitlichen Trennung der primären Pyrolyse und der sekundären Teerreaktionen. Abb. 1 zeigt das Prinzipschema des Systems.

Nach der Erzeugung eines teerhaltigen Pyrolysegases in der Pyrolyseeinheit («Primäre Pyrolyse», operationell definiert), wird es mittels eines Trägergastromes (N_2) in die nachfolgenden Reaktoreinheiten gespült, wo homogene bzw. homogene und heterogene Teerreaktionen ablaufen können. Die herausragenden Merkmale dieses Laborreaktor-Systems sind *die kontinuierliche Betriebsweise*, welche eine konstante und definierte Pyrolysegaszusammensetzung garantiert, und der Einsatz von *grossen Holzschnitzeln* (10–20 mm Kantenlänge) als Brennstoff.

Teeranalytik

Die kontinuierliche Betriebsweise des Reaktorsystems erlaubt es, während jedes interessanten stationären Betriebszustandes eine Teerprobe zu ziehen, welche später mit unterschiedlichen Verfahren

analysiert werden kann. Die Teere werden mittels Impingerflaschen, welche ein organisches Lösemittel enthalten, aus dem Gasstrom ausgewaschen. Ein für diesen Zweck angepasstes Liquid-Quench-System erleichtert diese Prozedur wesentlich. Die eingesetzten Verfahren zur Analytik von Biomasseteeren werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Verdampfungsrückstand

Die Bestimmung des Verdampfungsrückstandes liefert den sogenannten *gravimetrischen Teergehalt*. Diese Methode ist das im Anwendungsbereich der Biomassevergasung am weitesten verbreitete Verfahren zur Bestimmung des Teergehaltes in Produktgasen. Der gravimetrische Teergehalt stellt auch den einfachst möglichen Lump zur Beschreibung der Reaktionskinetik von Biomasseteer dar. Er liefert jedoch keinerlei Informationen über die Zusammensetzung der Teere.

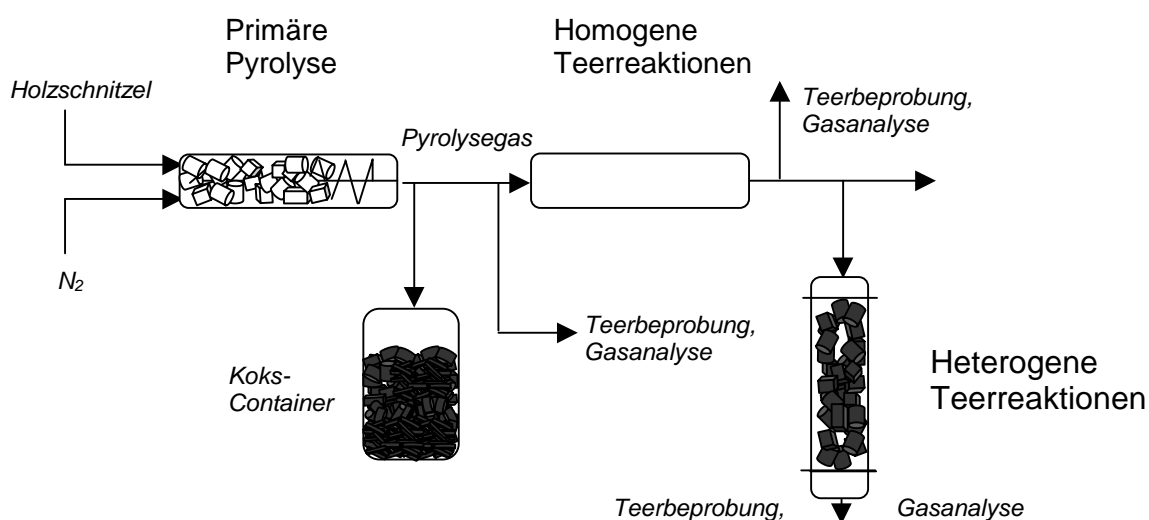


Abb. 1: Prinzipschema des Laborreaktor-Systems zur Untersuchung der Teerkonversion

Tab. 1: Verschiedene Methoden zur Analyse von Teeren im Überblick

Informationsgehalt der Analyseresultate über die Gemischzusammensetzung	Analysemethode	Art der Information
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">hoch</div> <div style="flex-grow: 1; border-left: 1px solid black; position: relative;"> <div style="position: absolute; top: -10px; left: 50%; transform: translateX(-50%);">↑</div> </div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">Gering bzw. Null</div> <div style="flex-grow: 1; border-left: 1px solid black; position: relative;"> <div style="position: absolute; bottom: -10px; left: 50%; transform: translateX(-50%);">↓</div> </div> </div>	Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)	Identifikation und Quantifizierung von Einzelsubstanzen
	Gelpermeationschromatographie mit UV-Detektion(GPC/UV), Auswertung mit chemometrischen Methoden	
	Gelpermeationschromatographie mit UV-Detektion(GPC/UV)	(Molekulargewichtsverteilung)
	Simulierte Destillation	Siedepunktkurve des Gemisches
	Verdampfungsrückstand	Gravimetrischer Teergehalt

Simulierte Destillation

Die simulierte Destillation wird in einer Gaschromatographie-Säule durchgeführt und liefert letztendlich die Siedekurve (True Point Boiling [TPB] Curve) von komplexen Gemischen. Sie wird deshalb auch in der Petrochemie zur Charakterisierung komplexer Kohlenwasserstoffgemische verwendet. Die TPB-Kurve kann schliesslich zur Lump-Bildung in diskrete Werte unterteilt werden [2]. Das Analyseverfahren wurde für das vorliegende Projekt getestet, aber als untauglich befunden, da die Teerproben alle hauptsächlich aus dem Lösungsmittel 1-Methoxy-2-Propanol bestehen, welches bei der Analyse den Siedekurvebeginn der Teere überdeckt.

Gelpermeations-Chromatografie mit UV-Detektion (GPC/UV)

Die GPC wird zur Analyse von komplexen Stoffgemischen eingesetzt, um deren Molekulargewichtsverteilung (MGV) zu bestimmen. Mit dieser Absicht wurde die Methode auch im vorliegenden Projekt getestet, da die MGV die Charakterisierung von komplexen Gemischen und somit auch die Definition von Lumps auf eine relative einfache Art und Weise ermöglicht. Beim Vergleich der Analyseresultate von Teermodellsubstanzen mit solchen von Teerproben aus dem Versuchsreaktor musste jedoch festgestellt werden, dass GPC im Falle von Biomasseteerproben keine Gemischaufftrennung nach Molekulargewichten bewirkt. Dies ist in einigen wenigen früheren Studien schon angedeutet worden. Als Grund werden Interaktionen des Analyse-Lösungsmittels mit gewissen Teerverbindungen (z.B. Phenole) genannt [3].

Trotzdem ist die Methode interessant zur Analyse von Biomasseteeren, da sie gegenüber anderen Analysemethoden gewisse Vorteile (z.B. kein Verdampfen der Probe) aufweist. Zum einen liefert sie eine schnelle Methode der qualitativen Teercharakterisierung. Der Einsatz eines GPC/UV-Analysegerätes mit UV-Multiwellendetektion eröffnet zudem die Möglichkeit, mit Hilfe sogenannter chemometrischer Methoden einzelne Substanzen zu identifizieren und zu quantifizieren. Die Entwicklung solcher computergestützten Methoden sind Teil des laufenden Projektes.

Gaschromatografie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Diese Analysemethode ist mittlerweile Standard in den Analyselabors. Sie gilt als zuverlässiges Mittel auch für quantitative Analysen von Einzelsubstanzen. Bei deren Anwendung wurde im Laufe des Projektes jedoch festgestellt, dass Matrixeffekte von Biomasseteerproben bei scheinbar unproblematischen Standard-Analyseprogrammen (z.B. Analyse von Polyaromatischen Kohlenwasserstoffen [PAK]) beträchtliche Fehler bewirken können. Die Identifikation und Quantifizierung der 40 wichtigsten in den Teeren vorkommenden Substanzen ist zeitlich sehr aufwendig und teuer, da die unterschiedlichen in den Teeren vorkommenden Stoffklassen mehrere Analysedurchgänge auf verschiedenen GC-Säulen erfordert.

Für das laufende Projekt werden die Bestimmung des Verdampfungsrückstandes, GPC/UV und GC/MS angewendet. Da letztere beide Methoden Informationen zu in den Teerproben enthaltenen Einzelsubstanzen liefern, ist es notwendig, unter diesen eine Auswahl der quantitativ wichtigsten zu treffen.

3 Resultate und Diskussion

Es wurden sowohl Versuche zur homogenen als auch zur heterogenen Teerkonversion durchgeführt. Im folgenden dargestellt sind die Resultate von homogenen Versuchen mit langen Gasaufenthaltszeiten (bis zu 13 s) im Konversionsreaktor. Abb. 2 zeigt das Verhalten des gravimetrischen Teerwerts in Funktion der Reaktortemperatur. Im Gegensatz zu den gemessenen nicht-kondensierbaren Gasen (hier nicht dargestellt) zeigt der gravimetrische Teer, umgerechnet in Molströme, abnehmende Werte mit zunehmender Temperatur. Dies war zu erwarten, da das homogene «Cracking» von Teeren, welches in der homogenen Gasphase unter diesen Reaktorbedingungen abläuft, die Zerlegung der grossen Teermoleküle in kleinere (z.B. die gemessenen nicht kondensierbaren Gase) bedeutet.

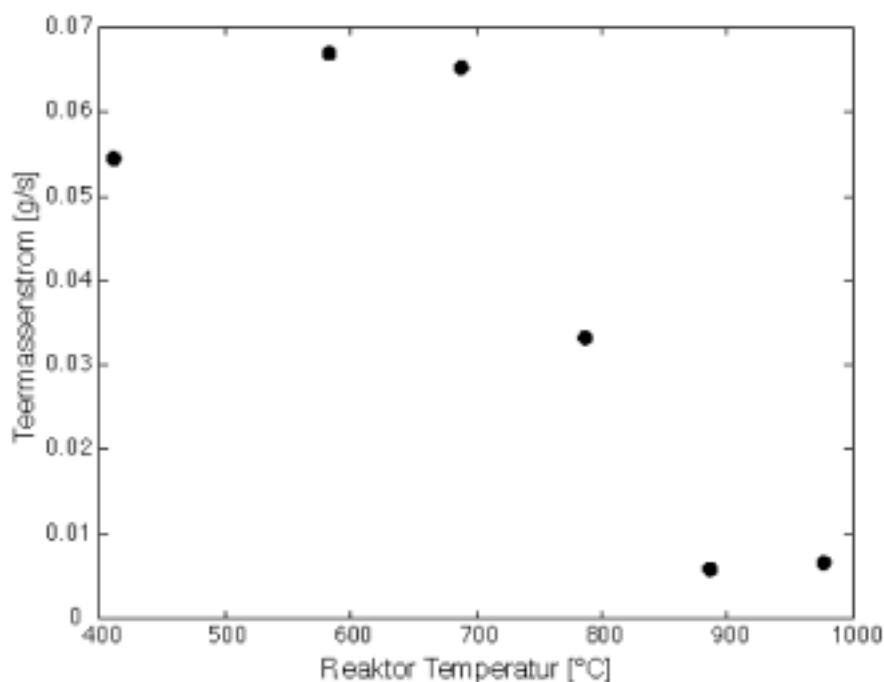


Abb. 2: Gravimetrischer Teermassenstrom während der homogenen Teerkonversion

Wie in früheren Studien zum Thema Biomasseteer bereits erwähnt [1], ist nicht nur die *Teermasse* (d.h. der gravimetrische Teergehalt) im Produktgas hinsichtlich dessen Eignung als Motorentreibstoff von Bedeutung, sondern ebenfalls die *Teerzusammensetzung*. Deshalb ist die Beschreibung der sich ändernden Teerzusammensetzung unter verschiedenen Reaktorbedingungen eines der Hauptziele des laufenden Projektes an der ETH Zürich. Zu diesem Zwecke wurde eine GPC-Analyse von jeder Teerprobe aus der Reihe der homogenen Konversion bei langen Verweilzeiten erstellt. Die aus der Analyse resultierenden «Teerprofile» (Chromatogramme bei 215 nm UV Absorption) sind in Abb. 3 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die homogene Teerkonversion den Bereich der verschiedenen Molekularklassen von Teeren drastisch reduziert. Ein klarer Trend hin zu Verbindungen, welche längere Retentionszeiten in der Chromatographie-Säule aufweisen, kann festgestellt werden. Um nun die Trends aus dieser Abfolge von Teerprofilen interpretieren zu können, wurden sie mit den Profilen von bekannten Einzelsubstanzen von Teeren verglichen. Diese Analyse ergab das folgende Resultat: der «primäre» Biomasseteer (in der Pyrolyseeinheit bei rund 410 °C produziert) besteht hauptsächlich

aus sauerstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. Phenole, Säuren und Furanen, sowie aus Alkoholen, Ketonen und Guaiakolen. Diese Verbindungen verschwinden zunehmend mit steigender Temperatur. Auf der anderen Seite hingegen nehmen die Polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) mit zunehmender Temperatur zu. Die Teerprobe, welche bei der höchsten Reaktortemperatur gewonnen wurde, besteht fast ausschliesslich aus PAK, mit einem geringen Anteil an Phenolen. Die quantitative GC/MS-Analyse dieser Probe zeigt, dass die Summe der als umweltgefährdend bekannten PAK (US-EPA-PAK) rund 25 mal höher als bei der «Primärteer»probe ist. Diese hochkonvertierten Teere haben demnach ein grosses toxisches Potential.

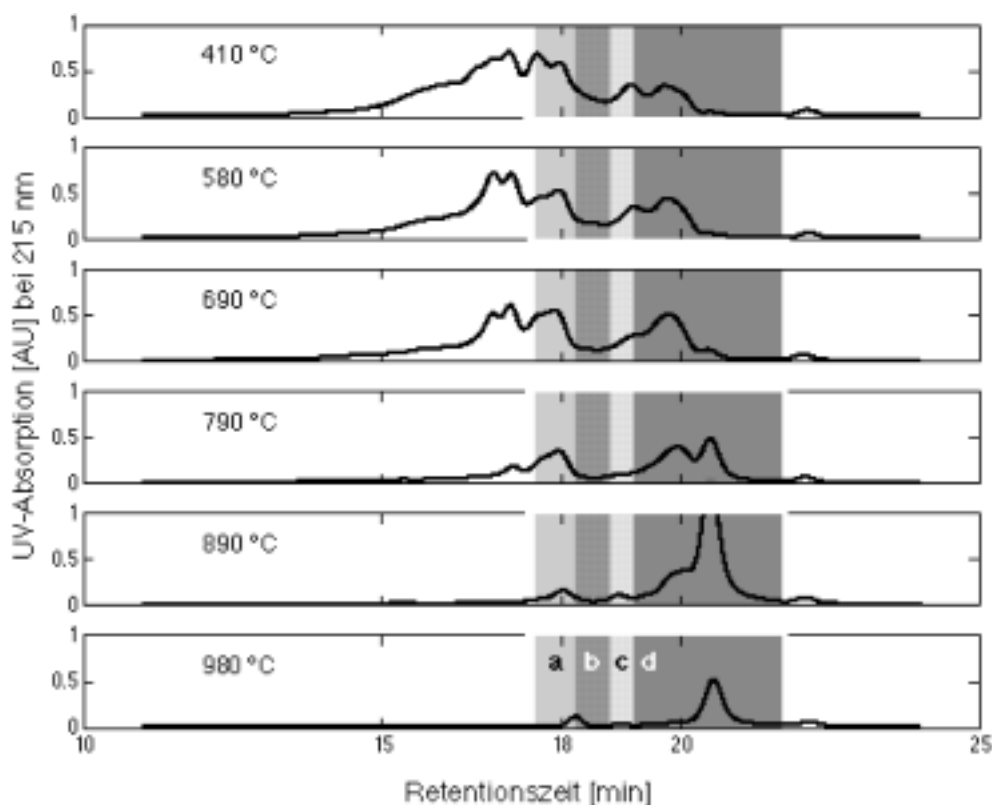


Abb. 3: Teerprofile aus der Versuchsreihe zur homogenen Teerkonversion. Schattierte Bereiche: a: Phenole, b: organische Säuren, c: Furane, d: PAK

Simulation der Teerkonversion unter Bedingungen von realen Festbett-Vergasern

Wie in der Einleitung bereits dargelegt, sollen die Ergebnisse des laufenden Projektes verwendet werden können, um reale Vergasungsreaktoren hinsichtlich der Produktgasqualität zu optimieren. Aus diesem Grunde ist es wichtig, dass mit dem oben beschriebenen Laborsystem auch Reaktionsbedingungen simuliert werden können, wie sie in realen Festbett-Vergasern herrschen. Neben Experimenten zur homogenen Teerkonversion wurden deshalb auch Versuche durchgeführt, bei welchen das «Primäre» Pyrolysegas durch ein Koksfestbett geleitet wurden, (sogenannte heterogene Teerkonversion). Die Analyseresultate von unter solchen Bedingungen gewonnenen Teerproben wurden mit Teerproben aus dem Auslass eines realen absteigenden Gleichstromvergasers (Open-top Vergaser, s. [4]) verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleichs zeigt Abb. 4. Es sind jeweils die Chro-

matogramme aus der GPC/UV-Analyse bei 215 nm UV-Absorption dargestellt. Es ist ersichtlich, dass beide Teerproben sehr ähnliche Chromatogramme produzieren.

Sie zeigen das Vorkommen der selben Verbindungsklassen, in leicht unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Der Peak bei 18 Minuten stammt von den phenolischen Verbindungen in den beiden Proben. Die Hauptpeaks (stark überlappend im Bereich ab 19 min.) werden durch PAK (mit Naphthalin als deren quantitativ wichtigsten Komponente) hervorgerufen. Mit der Versuchsanlage können demnach die Reaktionsbedingungen in realen Vergasungsreaktoren simuliert werden. Das Ergebnis des Vergleichs deutet ebenfalls darauf hin, dass der im Vergaser vorhandene Sauerstoff für die Teerkonversion (partielle Oxidation) nur eine untergeordnete Rolle spielt, da im Laborreaktorsystem bei der heterogenen Teerkonversion ohne zusätzlichen Sauerstoff ähnliche Teerzusammensetzungen wie in realen Systemen erzeugt werden können.

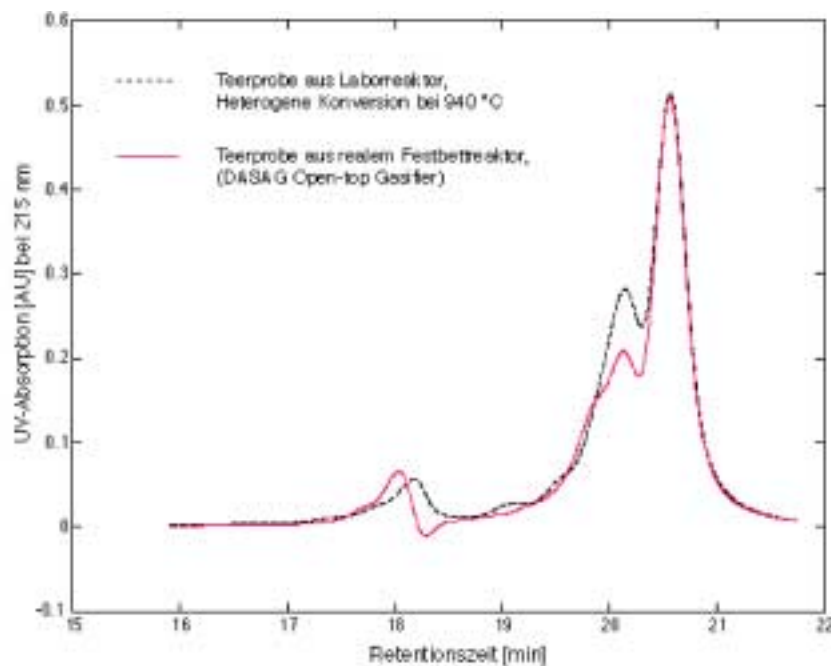


Abb. 4: Profile von Teerproben aus dem Laborreaktor (heterogener Versuch) und aus einem realen Festbett-Vergaser

4 Zusammenarbeit

- Abteilung Strassenbau und Abdichtungen der EMPA Dübendorf (Analytik)
- PSI, Gruppe von Dr. Samuel Stucki
- Xylowatt S.A. Châtel St. Denis

5 Transfer von Ergebnissen in die Praxis

Präsentation der Arbeit an folgenden Tagungen:

- 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. Sevilla
- Progress in Thermochemical Biomass Conversion
- 6. Holzenergie-Symposium am 20.10.00 an der ETH Zürich.

6 Perspektiven für 2001

Auswertung der Messresultate. Formulierung eines einfachen kinetischen Modells zur Beschreibung der Teerkonversion. Verfassen des Schlussberichts.

7 Publikationen 2000

Morf, Ph., Hasler, Ph., Nussbaumer, Th.: Mechanisms of Tar Conversion during Fixed-Bed Gasification. *1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry*. Sevilla, Spain, June 2000

Morf, Ph., Hasler, Ph., Hugener, M., Nussbaumer, Th.: Characterization of Products from Biomass Tar Conversion. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Tyrol, Austria, 2000

Morf, Ph., Hasler, Ph., Nussbaumer, Th.: Teerbildung und -konversion bei der Holzvergasung. 6. *Holzenergie-Symposium*, ETH Zürich, Bundesamt für Energie, Bern, 2000, pp. 159–175

8 Literatur

- [1] Morf, Ph.; Nussbaumer, Th.: *Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung*, Bundesamt für Energie, Bern 1998
- [2] Mertl, M.: *Ein reaktionskinetisches Modell zur Simulation eines industriellen Hydrocrackers*. Dissertation TU Carolo-Willhelmina zu Braunschweig, 1992.
- [3] Johnson, D. K., Chum, H. L.: *Some Aspects of Pyrolysis Oils Characterization by High-Performance Size Exclusion Chromatography*. In: Soltes, J. Milne, T. A.: *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, Upgrading*. American Chemical Society, 1988.
- [4] Sharan, H., Bühler, R., Giordano, P., Hasler, Ph., Salzmann, R., Dasappa, S., Sridhar, B., Girish, B.: *Adaption of the IISC-Dasag Gasifier For Application in Switzerland*. Swiss Federal Office of Energy, Bern, 1997.