



Bundesamt für Energie
Office fédéral de l'énergie
Ufficio federale dell'energia
Uffizi federal d'energia

JAHRESBERICHT 1998

Über die Arbeiten gemäss Vertrag: 61339 & 61340

Titel des Projekts: **Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung**
Phase 2: Teer-Sekundärreaktionen

Zusammenfassung:

Teere im Produktgas aus Holzvergasern können eine Nutzung des Gases in Motoren erschweren oder verunmöglichen. Da die Mechanismen der Teerbildung und die Möglichkeit zur Beeinflussung des Teergehalts in Festbettvergasern noch kaum bekannt sind, soll im vorliegenden Projekt die Teerbildung untersucht und Primärmassnahmen zur Minderung von Teeren im Produktgas aufgezeigt werden.

In der ersten Phase des Projektes wurde eine Literaturrecherche zum erwähnten Thema durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass für ein vertieftes Verständnis der Teerbildung die Betrachtung von Subprozessen der Vergasung erforderlich ist. Es wurden darum die Prozesse «Pyrolyse» sowie «sekundäre Teerreaktionen» untersucht. Als Ergebnis dieser Literaturrecherche konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Teeren als Pyrolyseprodukt nicht verhindert werden kann, dass jedoch diese primären Teere in sekundären Reaktionen umgewandelt werden, welche die ursprünglichen Teermengen drastisch reduzieren. Es wurde zudem festgestellt, dass diese sekundären Teerreaktionen, wie sie in einem von Pyrolysegasen durchströmten Brennstoffbett auftreten, in der Literatur erst ansatzweise beschrieben sind, weshalb sich der Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen den sekundären Teerreaktionen widmet.

Ziel der zweiten Phase des Projekts ist deshalb, eine Laboranlage zur Untersuchung der sekundären Teerreaktionen aufzubauen und entsprechende Versuche durchzuführen. Die geplante Versuchsanlage besteht aus einem Zweistufenreaktor, in welchem die Pyrolyse- sowie nachfolgende Teerkonversionsprozesse räumlich getrennt und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ablaufen können. In der Berichtsperiode wurde der Bau der Versuchsanlage geplant. Parallel zur Entwicklung des Zweistufenreaktors wurden zudem geeignete Teeranalysemethoden evaluiert.

Dauer des Projekts: 1.8.1997 bis 31.7.2000

Beitragsempfänger: Laboratorium für Thermodynamik in neuen Technologien, ETH Zürich
Berichtersteller: Philipp Morf, PD Dr. Thomas Nussbaumer
Adresse: Institut für Energietechnik, LTNT
 ETH Zentrum, ML; CH – 8092 Zürich
Telefon: 01' 632 60 25 oder 01' 364 14 12

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. Diese Reaktionen können in folgende Klassen unterteilt werden:

- partielle Oxidation
- thermisches Cracken in der Gasphase (homogene sekundäre Teerreaktionen)
- katalytisch-thermisches Cracken an Oberflächen von glühenden Koksen (heterogene sekundäre Teerreaktionen)
- Polymerisations- oder Rekombinationsreaktionen.

Der Schwerpunkt der zweiten Projektphase liegt deshalb bei den experimentellen Arbeiten mit einer Versuchsanordnung, welche die Untersuchung der genannten Arten von sekundären Teerreaktionen erlaubt. Mit der Versuchsanlage gemäss des in Abbildung 1 dargestellten Prinzipschemas werden feste Biomassebrennstoffe (Holzhackschnitzel) kontinuierlich pyrolysiert. In der zweiten Reaktorstufe kann das teerhaltige Pyrolysegas aus der Pyrolyseeinheit unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Aufenthaltszeit, Druck, Vorhandensein von Katalysatoren und Oxidationsmitteln etc.) zur Reaktion gebracht werden.

Die Ergebnisse sollen zur Beantwortung der folgenden Fragen beigezogen werden können:

- Welche Typen von sekundären Teerreaktionen sind im Brennstoffbett eines Vergasungsreaktors bei heute üblichen Betriebsbedingungen dominant?
- Wie ist das Verhältnis des Ausmasses von sekundären Reaktionen im Innern und im thermischen Nahbereich eines Einzelpartikels bzw. im Festbett eines Vergasers?
- Wie kann eine vereinfachte Kinetik dieser Reaktionen mathematisch beschrieben werden? Welche Vereinfachungen sind hierzu zulässig?
- Welche Reaktorbedingungen fördern eine möglichst vollständige Teerkonversion?

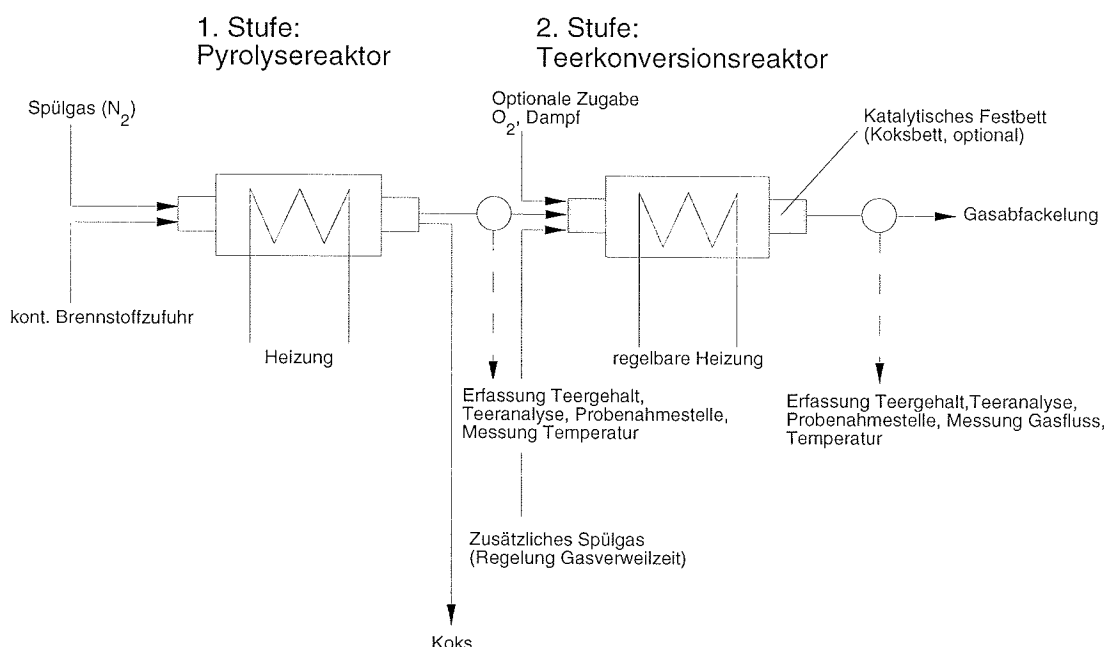


Abbildung 1: Prinzip des Zweistufenreaktors zur Untersuchung von sekundären Teerreaktionen

Derzeit sind verschiedene Abklärungen für die Realisierung der Versuchsanlage im Gang, welche die nachfolgend aufgeführten Teile umfassen.

Kontinuierliche Holschnitzelzuführung

Die Pyrolyseeinheit des Zweistufenreaktors wird gemäss Abbildung 3 realisiert. Die um 45° gegen oben geneigte Anordnung des Rohrreaktors wurde gewählt, um zu gewährleisten, dass die Holschnitzel in Form eines Festbettes durch die beheizte Zone geschoben werden. Aus materialtechnischen Gründen darf jedoch die einzusetzende Förderschnecke nicht bis in die beheizte Zone gelangen. Erste Förderversuche zeigten jedoch, dass mit einer sehr kurzen Förderschnecke eine Kompaktierung des Brennstoffes erfolgt, was die Förderung des Brennstoffbetts erschwert oder verhindert.

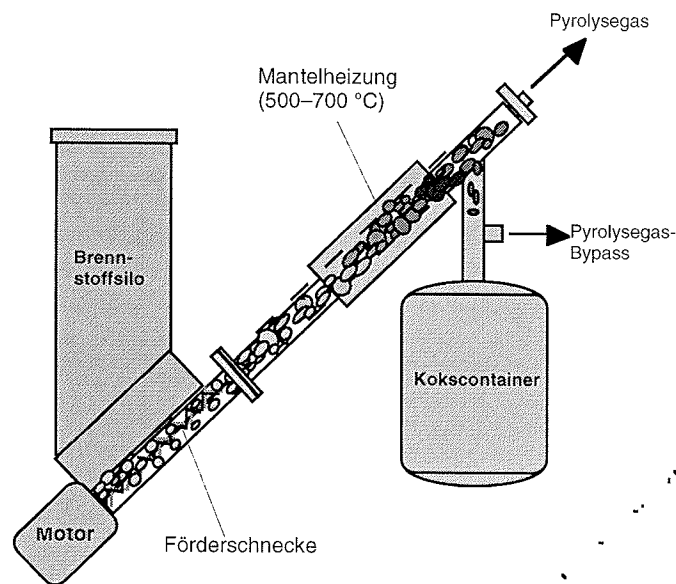


Abbildung 3: Pyrolyseeinheit für die kontinuierliche Pyrolyse eines Holschnitzel-Festbetts

Konstruktions- und Materialanforderungen an den Teerkonversionsreaktor (TCR, 2. Reaktor)

Der TCR soll bei Temperaturen bis 1100 °C und bei Drücken von bis zu 5 bar betrieben werden können. Das Material für das Reaktorrohr muss diesen Bedingungen sowie der reduktiven Atmosphäre im Innern (Reduktionsreaktionen bei der Vergasung von Koks) standhalten. Da bei Zugabe von einem Oxidationsmittel (zur Untersuchung der partiellen Oxidation oder im Vergasungsbetrieb) exotherme Reaktionen ablaufen, ist die Reaktortemperatur kaum frei einstellbar; ein «Überschiessen» der Temperatur ist bei diesen Betriebsarten möglich.

Für die Untersuchung der heterogenen Teerkonversion, für welche der Reaktor mit einem Koks festbett versehen werden soll, sind ebenfalls noch ergänzende Abklärungen erforderlich. Bei der geplanten Ausführung des TCR als Batchreaktor kann das Reaktorinnere pro Versuch nur einmal mit Koks gefüllt werden. Sollen nun alle mögliche Arten von sekundären Teerreaktionen gleichzeitig ablaufen, wie dies eben im Festbett eines realen Vergasers geschieht, so findet eine Vergasung des Koks statt. Die abnehmende Koksmaße verhindert aber die Untersuchung der Teerkonversion unter Steady-State-Bedingungen. Für die spätere Beschreibung der Kinetik von Teerkonversionsreaktionen müsste in diesem Falle ein Koksvergasungsmodell zur Berücksichtigung der sich ändernden Katalysatormasse (Koks) verwendet werden. Zur Zeit wird die Implementierung eines einfachen

Koksvergasungsmodells [Chen und Gunkel 1987, Groeneveld 1980]¹ in MATLAB durchgeführt, um die Koksabnahmerate im TCR im Vergasungsmodus abzuschätzen. Zusätzlich sind TGA-Vergasungsversuche von Koks geplant, um die Modellergebnisse zu validieren. Die endgültige Ausgestaltung des TCR ist von diesen Ergebnissen abhängig (Reaktorvolumen, evtl. Ausgestaltung als kontinuierlicher Reaktor etc.).

Kondensation des Pyrolysegases

Das im Pyrolysereaktor erzeugte teerhaltige Gas muss in einer beheizten Rohrleitung in den zweiten Reaktor (TCR) geführt werden, um zu verhindern, dass der Teer in der Leitung oder in den Armaturen auskondensiert. Es ist daher eine Beheizung sowie eine Isolation der Leitungen vorgesehen, um das Gas auf einer Temperatur von mindestens 400 °C zu halten. Dazu sind Armaturen erforderlich, welche diesen Bedingungen (Temperatur, teer- und partikelhaltiges Gas) standhalten. Im weiteren stellt die Gasdurchflussmessung hohe Anforderungen. Der Einsatz von Blenden und Venturikanälen wird durch die zu erwartenden Ablagerungen an den Rohrwänden erschwert, da die Messung stetig und von aussen nicht wahrnehmbar verfälscht werden kann, weshalb der Einsatz eines beheizten Pitot-Rohres vorgesehen ist. Sollte das Rohr durch Ablagerungen verstopft werden, kann dies durch Ausfall des Messsignals leicht erkannt werden.

Minderung sekundärer Teerreaktionen vor TCR

Es kann nicht verhindert werden, dass sekundäre Teerreaktionen schon im Festbett der Pyrolyseeinheit oder in der (beheizten) Rohrleitung zum TCR stattfinden. Das Ausmass der sekundären Teerreaktionen kann aber durch möglichst kurze Aufenthaltszeiten in diesen Komponenten minimiert werden. Aus diesem Grunde sollte die Rohrleitung zum TCR so kurz wie möglich sein. Auf der anderen Seite müssen zwischen den beiden Reaktoren zahlreiche Armaturen zur Aufenthaltszeitregelung im TCR sowie zur Gasbeprobung geschaltet werden. Ebenso ist der Einbau einer verengten Rohrstrecke von einer gewissen Länge nach dem Einlass der Oxidationsmittel (O₂, H₂O) erforderlich, welche eine turbulente Strömung bei jedem Betriebszustand gewährleistet, um eine gute Mischung der Gase vor dem Einlass in den TCR zu erreichen.

2.3 Evaluation von Teeranalysemethoden

Im Zwischenbericht [1] wurde die Frage nach der definitiven Methode zur Teeranalytik noch offengelassen. Das ursprüngliche Vorhaben, die Teere online und in situ mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie (FTIR) zu erfassen, wurde aus den folgenden Gründen fallengelassen: Der Einbau einer optischen Gasmesszelle in den Gasstrom des Zweistufenreaktors ist technisch zwar machbar, jedoch mit einem beträchtlichem apparativen Aufwand verbunden. Teerablagerungen müssten durch entsprechende Beheizungen der Zelle verhindert werden. Die einzusetzenden optischen Gasmesszellen wären dabei jedoch teure Spezialanfertigungen.

Nebst den hohen technischen Anforderungen, die der Einsatz von FTIR mit sich bringt, wird vor allem die Auswertung der aufgenommenen FTIR-Spektren als sehr aufwendig beurteilt. Zur Identifikation von chemischen Strukturen, wie z.B. funktionellen Gruppen, werden in einem FTIR-Spektrum charakteristische Banden (Frequenzbereiche, in denen eine bestimmte chemische Struktur Licht absorbiert) verwendet. Bei einem Gasgemisch enthält das Spektrum viele sich überlappende Banden, was die Identifikation einzelner Spezies oder bestimmter funktioneller Gruppen erschwert oder verunmög-

¹ Chen, J.-S., Gunkel, W.: Modeling and Simulation of Co-current Moving Bed Gasification Reactors- Part I. A Non-isothermal Particle Model. *Biomass*, Vol.14, 1987, pp. 51–72

Groeneveld, M. J.: *The co-current moving bed gasifier*. Dissertation, TU Twente, Netherlands, 1980

licht. Um die Möglichkeit der Auswertung eines Spektrums von Teer abzuschätzen, wurden die FTIR-Spektren von 11 typischen Pyrolysegaskomponenten aufeinanderkopiert (Abbildung 4). Es wurde deutlich, dass schon bei wenigen Gaskomponenten in einzelnen Bandenbereichen sich mehrere Spezies überlagern. Bei einem realen Teergasgemisch hingegen sind tausende von verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu erwarten [1]. Die Interpretation solcher FTIR-Spektren ist deshalb mit immensem Aufwand zur Methodenentwicklung bei unsicherem Erfolg verbunden.

Aus diesem Grund wurde entschieden, die quasi-kontinuierliche Teerquantifizierungsmethode von Moersch et al. [1997]² einzusetzen und die Informationen über die chemische Struktur der Teere durch zusätzliche Probenahmen mittels der erweiterten Teer- und Partikelbestimmungsmethode von Verenum [2] und GC-MS-Analytik zu analysieren. Als mögliche Ergänzung zu dieser dazu wird zudem die Eignung der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) abgeklärt, welches von der EMPA Dübendorf zur Analytik von fossilen Brennstoffen eingesetzt wird.

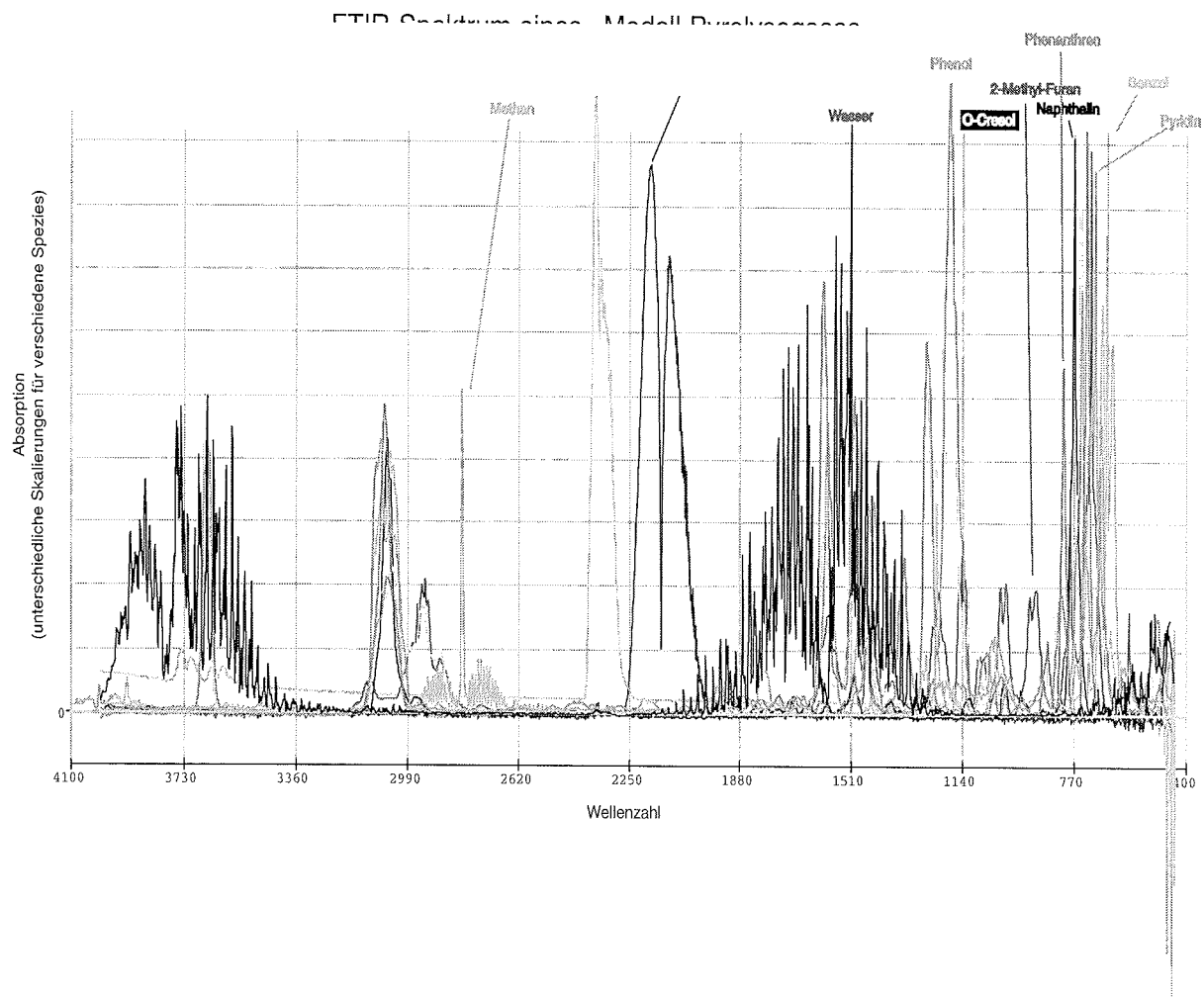


Abbildung 4: FTIR-Spektren von 11 typischen Pyrolysegaskomponenten dargestellt auf einer einheitlichen Skala für die Wellenzahl (keine Superposition der Spektren!). Die Skalierung der y-Achse ist für jede Komponente anders, d.h. die Länge der Peaks verschiedener Spezies relativ zueinander ist nicht korrekt abgebildet.

² Moersch, O., Spliethof, H., Hein, K. R. G.: A New System for Tar Sampling and Analysis. *Gasification and Pyrolysis of Biomass*, Stuttgart, 9.–11.4.1997

2.4 Abklärungen zur diskontinuierlichen Teer- und Partikelbestimmung

Parallel zur Evaluation eines Analyseverfahrens zur Bestimmung verschiedener Teerverbindungen für die Grundlagenuntersuchungen wurden im Berichtsjahr die Bestrebungen für eine verbesserte und vereinheitlichte Probenahme und Bestimmung von Teeren und Partikeln bei Festbettvergasern in der Praxis weitergeführt. Diese Arbeiten erfolgten teilweise in Zusammenarbeit mit R. Bühler, dem Schweizerischen Vertreter in der IEA-Vergasungsaktivität, und sie wurden im Rahmen von EU- und IEA-Aktivitäten zu diesem Thema vorgestellt. Die Resultate dieser Arbeiten sind in einem Schlussbericht und in zwei Publikationen ausgeführt, siehe [2, 3 und 4].

2.5 Ergänzende Untersuchungen zur Gasreinigung und Abwasseraufbereitung

Daneben wurden im Berichtsjahr begleitend weitere Erfahrungen über Gasreinigung und Abwasseraufbereitung gesammelt und in einem Schlussbericht und mehreren Publikationen veröffentlicht, siehe [5, 6, 7, 8 und 9].

3 Zusammenarbeit

- C.C.C. Châtel St. Denis
- Biomass Technology Group, Twente University (NL)
- PSI, Gruppe von Dr. Samuel Stucki
- Abteilung Betriebsstoffe der EMPA Dübendorf
- Dipl.-Ing. O.Moersch, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, TU Stuttgart

4 Transfer von Ergebnissen in die Praxis

Keine.

5 Perspektiven für 1999

- Fertigstellung Pyrolyseeinheit, Inbetriebnahme, erste Experimente
- Fertigstellung des Modells zur Simulation der Koksvergasung
- Durchführung von TGA-Versuchen zur Koksvergasung an der EMPA Dübendorf im Rahmen einer Semesterarbeit
- Abklärung der Eignung von NMR zur Teeranalytik und Untersuchung von ausgewählten Teerproben mittels NMR
- Aus den Ergebnissen der beiden vorangehenden Punkten: Auslegung des Teerkonversionsreaktor (TCR)
- Aufbau der Versuchsanlage und Inbetriebnahme
- Aufstellung eines Versuchsplans, Durchführung der Versuche.

6 Publikationen 1998

6.1 BFE-Bericht zur Teerbildung

- [1] Morf, Ph.; Nussbaumer, Th.: *Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung*, Bundesamt für Energie, Bern 1998

6.2 Publikationen und BFE-Berichte zu ergänzenden Untersuchungen

a) Teer- und Partikelbestimmung

- [2] Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.: *Testing of a Modified Sampling Train for Tars and Particulates from Biomass Gasifiers*, Bundesamt für Energie, August 1998
- [3] Hasler, Ph.; Salzmann, R.; Kaufmann, H.P.; Nussbaumer, Th.: Method for the Sampling and Analysis of Particles and Tars from Biomass Gasifiers. *Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition*, June 8 – 11 1998, Würzburg, Germany, 1600 – 1603
- [4] Hasler, Ph.; Buehler, R.; Nussbaumer, Th.: Sampling and Analysis of Particulates and Tars from Fixed Bed Biomass Gasifiers with Emphasis on IC Applications. *IEA/EC/USDOE Session on Tar Protocol*, June 10th, 1998. Würzburg, Germany.

b) Gasreinigung und Abwasseraufbereitung

- [5] Hasler, Ph.; Morf, Ph.; Bühler, R.; Nussbaumer, Th.: *Gas Cleaning and Waste Water Treatment for Small Scale Biomass Gasifiers*, Swiss Federal Office of Energy, Berne 1998
- [6] Hasler, Ph.; Buehler, R.; Nussbaumer, Th.: Gas Cleaning for Biomass Gasification. *3rd Conference on Power Production from Biomass*, 14 - 15 September 1998, Espoo (Finland), VTT Energy, 1998
- [7] Hasler, Ph.; Morf, Ph.; Nussbaumer, Th.: Waste Water Treatment for Biomass Gasifiers. *3rd Conference on Power Production from Biomass*, 14 - 15 September 1998, Espoo (Finland), VTT Energy, 1998
- [8] Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R.: Gas Cleaning and Waste Water Treatment for Small Scale Biomass Gasifiers, *Biomass Users Network India*, Vol. 2.4, June 1998, p. 2
- [9] Morf, Ph.; Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.: A Jet-Loop Reactor for the Adsorptive Treatment of Waste Waters from Biomass Gasification Processes. *Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition*, June 8 – 11 1998. Würzburg, Germany, 1604 – 1607