

**Entwicklung einer Aufbereitungstechnologie für  
Synthesegase aus Biomasse und exemplarische  
Implementation in den ArtFuel-Prozess - ABSART**

Fördermittelgeber:

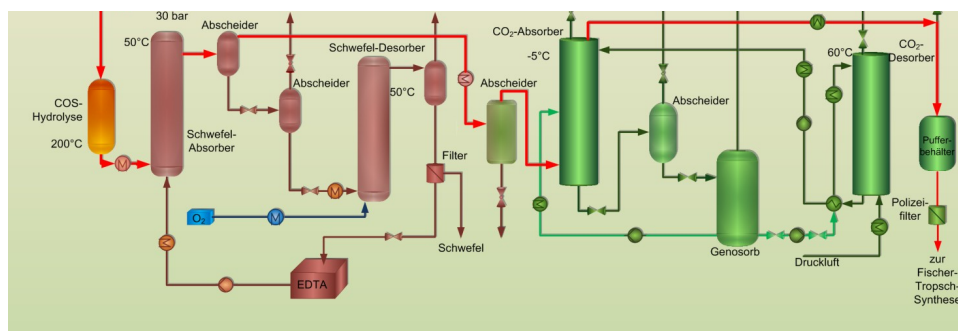
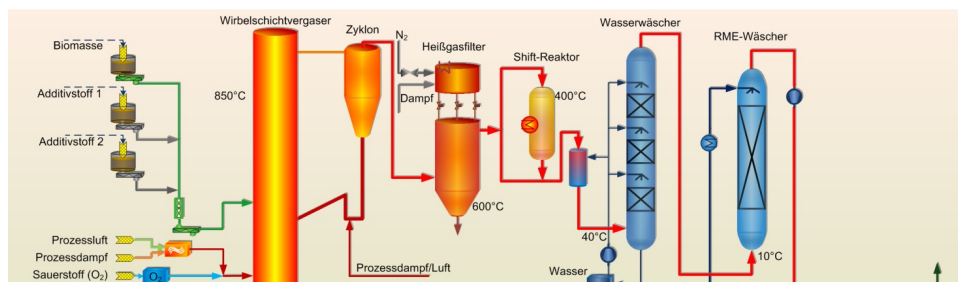
**Investitions- und Förderbank Niedersachsen - NBank (Hannover)  
und Fa. Biomass Conversion GmbH & Co. KG (Clausthal-Zellerfeld)**

Rahmen:

**Niedersächsisches Innovationsförderprogramm**

Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH  
– CUTEC-Institut GmbH –  
Leibnizstr. 21 + 23  
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel. (05323) 933-0  
Fax (05323) 933-100  
Internet: www.cutec.de



**Projekt-Nr.: 60 2497 und 2500**

**Förderkennzeichen: W3-80020679**

**20. Januar 2012**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Motivation für das Vorhaben .....</b>	<b>4</b>
1.1 Einführung .....	4
1.2 Aufgabenstellung .....	6
1.3 Lösungsweg .....	7
<b>2. Anlagenplanung .....</b>	<b>14</b>
2.1 Einführung .....	14
2.2 Erstellung RI-Fließbild und Stückliste .....	14
2.3 Anfragen, Angebotsauswertung, Bestellung .....	15
2.3.1 Armaturen .....	15
2.3.2 Druckbehälter .....	15
2.3.3 Rohrleitungen .....	17
2.3.4 Pumpen .....	17
2.3.5 Sensoren .....	18
2.3.6 Betriebsmittel und Katalysatoren .....	18
2.4 Investkostendarstellung .....	18
2.5 Sicherheitsbetrachtungen .....	18
2.6 Gesamtanlage .....	19
<b>3. Laborversuche.....</b>	<b>21</b>
3.1 Einführung .....	21
3.2 Auswahl Waschflüssigkeit für die Schwefelwäsche .....	21
3.2.1 Versuchsaufbau .....	21
3.2.2 Waschflüssigkeiten .....	22
3.2.3 Ergebnisse Waschflüssigkeitsauswahl .....	23
3.2.4 Zusammenfassung Sulferox-Waschflüssigkeitsauswahl .....	25
3.3 COS-Hydrolysekatalysator.....	25
3.3.1 Versuchsdurchführung .....	25
3.3.2 Versuchsergebnisse COS-Katalysator .....	26
<b>4. Entwicklung der Schwefelanalytik .....</b>	<b>28</b>

<b>5. Eingesetzte Biomassen .....</b>	<b>29</b>
<b>6. Schwefelentfernung .....</b>	<b>31</b>
<b>7. Heißgasfiltration .....</b>	<b>33</b>
7.1 Entwicklungsarbeiten zum Filter .....	33
7.2 Metallische Filterkerzen .....	35
<b>8. Synthesegaskonditionierung .....</b>	<b>37</b>
8.1 Einstellung des H <sub>2</sub> /CO-Verhältnisses mittels Shift-Reaktor .....	37
8.1.1 Einführung .....	37
8.1.2 CO-Umsatz bei trockenem Synthesegas .....	37
8.1.3 Optimale Betriebstemperatur der Shift-Stufe .....	39
8.1.4 Niedrige Kohlenwasserstoffe .....	41
8.2 Abreicherung von syntheseinerten Gasbestandteilen .....	41
<b>9. Zusammenfassung .....</b>	<b>45</b>
<b>10. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>46</b>
<b>11. Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>48</b>
<b>12. Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>50</b>

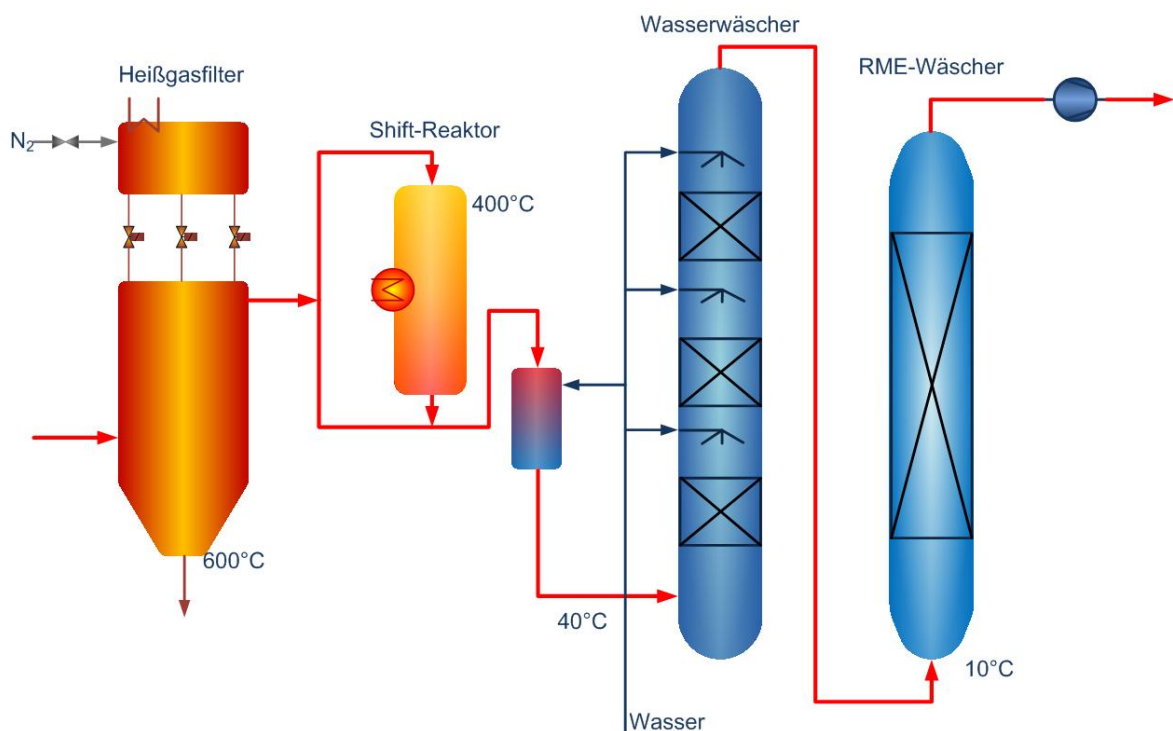
## 1. Motivation für das Vorhaben

### 1.1 Einführung

In Europa stellt die Substitution von fossilen Brennstoffen, speziell Erdöl, eine gesellschaftliche Aufgabe für die nächsten Jahrzehnte dar. Ursachen sind die ab Mitte des Jahrhunderts zur Neige gehenden Erdölreserven der Welt und der steigende Bedarf besonders durch Schwellenländer wie China und Indien. Durch Förderprogramme werden die Strom- und Wärmeerzeugung dezentraler Anlagen (z.B. Biomasse- und Windkraftwerke, Photovoltaik, BHKW-Variationen) gefördert. Offen ist noch eine Energieform, welche quantitativ in den verschiedenen Volkswirtschaften (selbst in Deutschland) gegenüber anderen Energieverbräuchen relativ gering erscheint, für das praktische Leben aber von großer Bedeutung ist: Die Kraftstoffversorgung der Fahrzeuge zur Sicherung der Mobilität der Bevölkerung.

Um im Agrar- und Automobilland Niedersachsen einen aktiven Beitrag zur Sicherung der landeseigenen Interessen zu gewährleisten, beauftragte das Niedersächsische Umweltministerium in Abstimmung mit dem Landwirtschafts-Ministerium das CUTEC-Institut in Clausthal im Dezember 2002 mit Konzeption, Bau und Betrieb einer Forschungsanlage zur Herstellung von Kraftstoff aus Biomasse [1].

Die dabei errichtete Synthesegasreinigung arbeitete mit einfachsten Mitteln, um einen kleinen, sauberen Gasstrom für die Fischer-Tropsch Synthese (Abk.: FTS) zur Verfügung zu stellen. Ergänzt wurde diese im Rahmen des europäischen ERA-net *Bioenergy* um eine Wassergas-Schichtstufe, um das  $H_2$  : CO-Verhältnis im Synthesegas zu erhöhen [2] (s. **Abb. 1.1-1**).

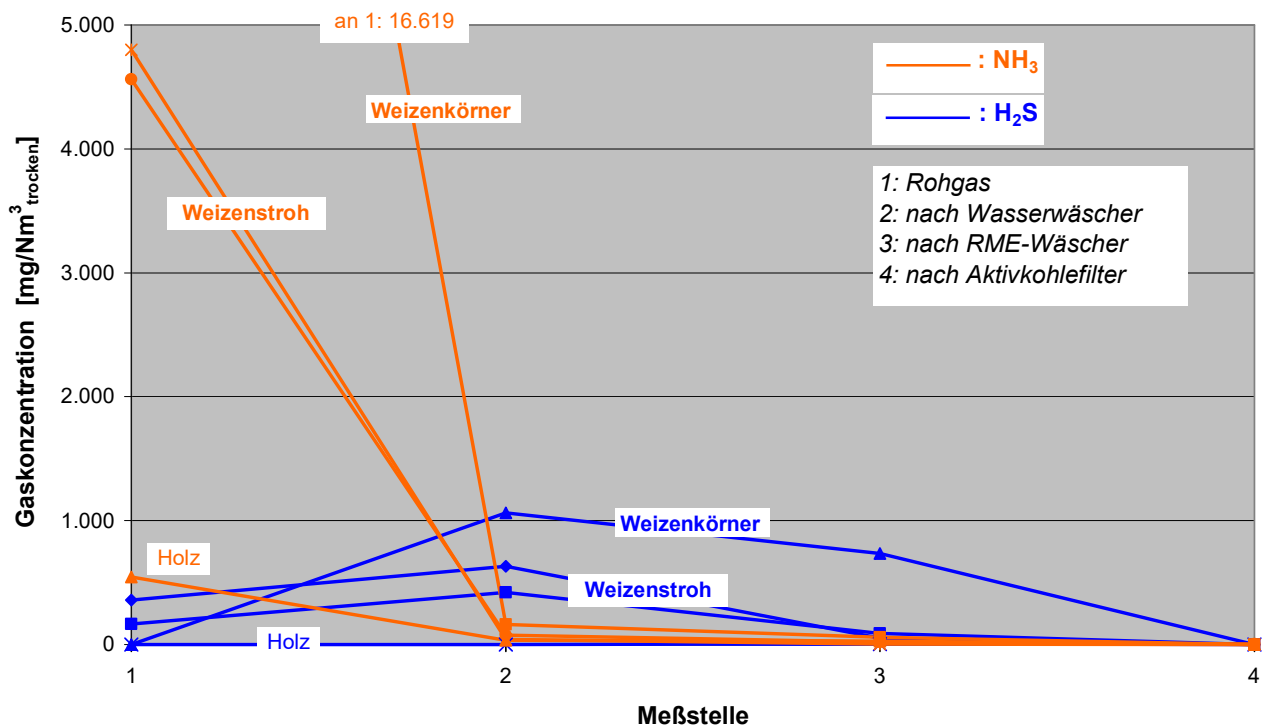


**Abb. 1.1-1:** Gasreinigung zu Projektbeginn ABSART

Charakteristikum der ArtFuel-Anlage ist die Möglichkeit des Einsatzes einer breiten Palette an Biomassen. Dazu zählen auch schwierige Materialien wie Halmgüter. Nach der Gaserzeugung wird in einem Heißgasfilter das Gas bei hoher Temperatur entstaubt. Idee ist es, die in den Pflanzen enthaltenen Mineralien sowie das Phosphor oberhalb der Teerkondensation zurückzugewinnen. Das erhaltene Gas enthält meist signifikante Mengen an Schwefel. Dieser wird genutzt, um in einem Heißgas-Sauergas-Shiftreaktor das  $H_2:CO$ -Verhältnis zu erhöhen. Anschließend folgt eine Quenche zur Abkühlung auf unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Aus dem Gas werden in einem wasserbasierten Wäscher saure und basische Bestandteile herausgewaschen. Außerdem kondensieren Teere durch die Temperaturabsenkung. Dies geschieht aber nur sehr unvollständig. Daher wurde ein RME-Wäscher nachgerüstet, welcher mittels Absorption die langkettigen Kohlenwasserstoffe größtenteils entfernt.

Im Rahmen des Projektes RENEW [3] wurde gezeigt, dass mit der ArtFuel-Anlage und ihrer einfachen Gasreinigung ein für chemische Synthesen geeignetes Gas bereitgestellt werden kann. Voraussetzung ist ein mit mehreren Adsorbentien ausgestatteter Aktivkohlefilter am Ende der Reinigungsstrecke.

Ammoniak ( $NH_3$ ) konnte nahezu vollständig im wasserbasierten Wäscher abgeschieden werden (s. **Abb. 1.1-2**) ; Chlorwasserstoff ( $HCl$ ) war nur bis Konzentrationen von max. 10 ppm mit der verwendeten naßchemischen Meßmethode nachweisbar.



**Abb. 1.1-2:** Entwicklung von Spurengaskonzentrationen über den Synthesegasweg [3, Del. 2.3.6]

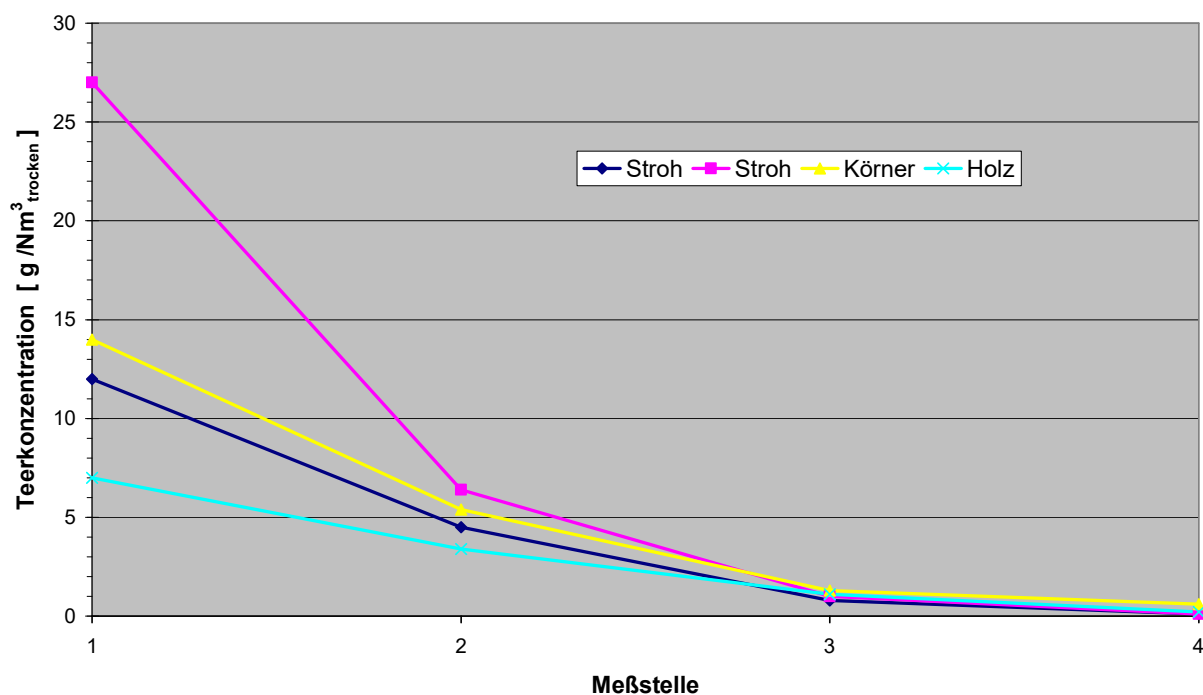
Die vollständige Abtrennung gelang für die Schwefelkomponenten in den Wäschern nicht; exemplarisch dargestellt an der Hauptkomponente Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ). An der Graphik fällt auch der Anstieg der gemessenen Konzentration von der Rohgasmeßstelle zum Probenort

nach Wasserwäscher auf. Angewendet wurde ein naßchemisches Analyseverfahren mit Meßgasaufbereitung. Offensichtlich entstehen dabei Ungenauigkeiten, welche angesichts der Schwefelsensitivität der Katalysatoren in den Synthesen nicht akzeptabel sind. Ferner fehlen Karbonsulfid (COS) und Schwefel-Kohlenwasserstoffverbindungen. Welche Verbindungen in welcher Menge bei der autothermen Vergasung von halmgutartigen Biomassen entstehen, war zu Projektbeginn unbekannt.

In der Wirbelschicht entstehen Teere. Ihre Konzentration lag beim ursprünglichen Eintragsystem, welches auf Pellets basierte, in der Größenordnung von 10 bis 30 g/Nm<sup>3</sup><sub>tr</sub>. Die Abscheidung dieser großen und komplexen Stoffgruppe erfolgte über drei thermodynamische Triebkräfte:

1. Kondensation über Temperaturabsenkung (v.a. im wasserbasierten Wäscher)
2. Absorption (im RME-Wäscher)
3. Adsorption (im Aktivkohlefilter).

Bis zum Aktivkohlefilter gelang die Abscheidung bis ca 99,7 % (s. **Abb. 1.1-3**). Zum Schutz des Kompressors wurde für die Restmenge ein sehr aktives Aluminiumoxid-Silikat-Adsorbens als zusätzlicher Festbettadsorber eingesetzt.



**Abb. 1.1-3:** Entwicklung der Teerkonzentration über den Synthesegasweg [3, Del. 2.3.6]

## 1.2 Aufgabenstellung

Wie aus den Vorarbeiten zu ersehen war, gestaltet sich die Schwefelabscheidung mit der vorhandenen Ausstattung ungenügend. Genau aber dieses Element ist in seinen verschiedenen Bindungsformen ein gefürchtetes Katalysatorgift der bekannten Kraftstoffsynthesen.

Mit dem Projekt ABSART sollte dieser Malus-Punkt behoben werden. Idee war es, eine regenerativ arbeitende Stufe zur Schwefelabscheidung zu entwickeln. Zudem sollte als zweite Aufgabe

der synthese-inerte Gasbestandteil Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) aus dem Gas abgereichert werden. Zielparameter hinsichtlich der Reingasqualität sind in der **Tabelle 1.2-1** zusammengefasst.

**Tab. 1.2-1:** Angestrebte Synthesegasreinheiten vor der Synthese in ABSART

Stoff	Max. Gehalt vor der FTS
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	< 5 Vol.-%
Asche, Partikel	0,1 mg/m <sup>3</sup>
Stickstoff (HCN, NH <sub>3</sub> )	1 ppm
Schwefel (H <sub>2</sub> S, COS, u.w.)	1 ppm
Alkalimetalle	0,01 ppm
Chlor (HCl)	0,01 ppm
Brom-, Fluorverbindungen	0,01 ppm
Teere (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> )	Unterhalb des Taupunktes beim FTS <sup>1</sup> -Druck
Wasser (H <sub>2</sub> O)	1 Vol.-%

<sup>1</sup>: FTS = Fischer-Tropsch **S**ynthese

Für eine großtechnische Ausführung der ArtFuel-Anlage sind ferner nicht akzeptabel:

1. Abwasser aus dem Wasserwäscher
2. Reststoffanfall an beladenem, imprägnierten Aktivkoks in erheblichem Umfang zur Feingasreinigung
3. Beladenes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Silikat-Gemisch.

Eine Erweiterung der Gasaufbereitungstechnologie sollte also die Grundlagen für eine apparatetechnische Scale-Up-Fähigkeit der Linie von der Vergasung bis zum Fischer-Tropsch-Rohprodukt sicherstellen. Dabei waren einige Aggregate wie der Heißgasfilter und der RME-Wäscher noch nicht etablierter Stand der Technik.

Die im Folgenden beschriebene Gesamtkette wurde vom Verfahren her für diese Anwendung neu konzipiert und ist daher insbesondere im Zusammenwirken der Einzelstufen von hohem Innovationsgehalt. Im Übrigen wurde mit dieser Gasaufbereitungstechnologie das weitere Ziel verfolgt, möglichst dezentrale Anlagen zu realisieren, um die Transportwege aus ökologischen Gründen für die Biomasse möglichst kurz bei gleichzeitig preisgünstiger Kraftstofferzeugung zu halten.

### 1.3 Lösungsweg

Der vorgeschlagene Lösungsweg verknüpft die bestehenden Aggregate der ArtFuel-Anlage mit den neu zu implementierenden, so dass die in **Abb. 1.3-1** skizzierte neue Apparateschaltung zur Synthesegaskonditionierung entsteht.

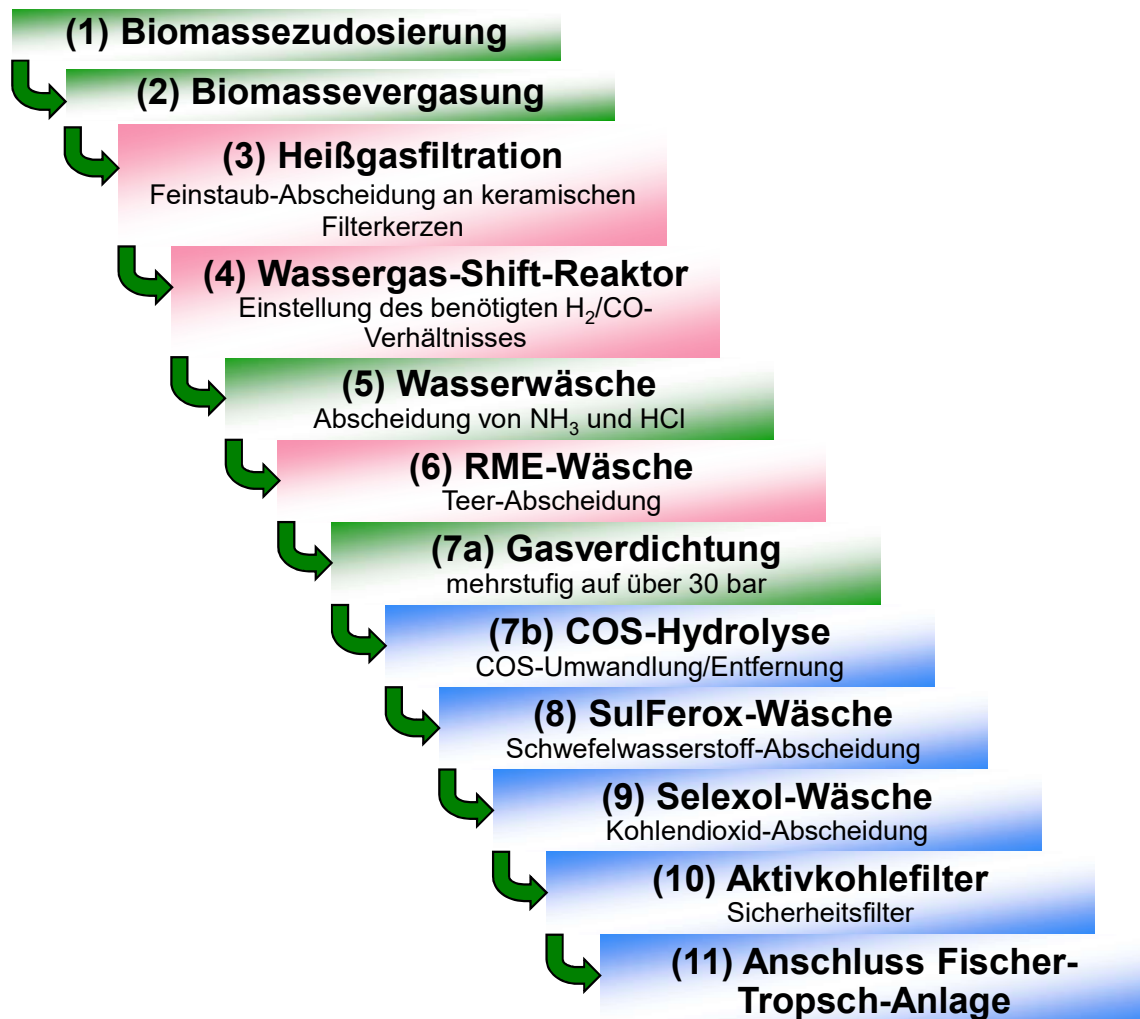


Abb. 1.3-1: Geplante Apparateschaltung zur Synthesegaskonditionierung

Im Rahmen des Gesamtengineerings wurden innovative Vereinfachungen des Technologieansatzes geprüft und nach Möglichkeit umgesetzt. Zu **Abb. 1.3-1** ist anzumerken, dass nicht der gesamte in der Vergasung erzeugte Synthesegasmengenstrom die Gesamtkette durchläuft. Ein Teilstrom wird dem Rohgas entzogen und gelangt in die Anlage ab dem Heißgasfilter. Das übrige Rohsynthesegas wird einer vorhandenen Brennkammer zugeführt.

#### **Bemerkungen zu:**

**Stufe 1+2:** Der Biomasseeintrag und der als zirkulierende Wirbelschicht ausgelegte Vergaser sind **vorhanden** und bewiesen ihre Einsatzfähigkeit für verschiedene Biomassen.

#### **Stufe 3: Heißgasfiltration**

Die Heißgasfiltration mit keramischen Filterkerzen gewinnt in einer durch steigende Emissionsanforderungen gekennzeichneten Umweltpolitik mehr und mehr an Bedeutung. Ihr grundsätzlicher Vorteil ist die vom Standpunkt des Rauchgasweges gesehen frühzeitige

Entfernung von Staub, wodurch folgende Reinigungsstufen effektiver arbeiten können [4]. In der Kraftwerks- und Raffinerietechnik, der Abfallverbrennung und der chemischen Industrie ist die Heißgasfiltration bereits eingeführt. Versuchsergebnisse hinter Vergasern mit Holzeinsatz sind veröffentlicht [5]. Auch für die Gaserzeugung aus Halmgütern und biologischen Reststoffen besitzt die Technologie eine hohe Attraktivität, da

1. Nährstoffe wie Phosphor und Kalium als Staub oberhalb der Kondensationstemperaturen von Teeren (incl. PAKs) zurückgewonnen werden können
2. Unreagierter Kohlenstoff aus dem Rohgas zusammen mit den Nährstoffen abgetrennt wird.

In der ArtFuel-Anlage wurde daher bereits ein Heißgasfilter (Abk.: HGF) eingebaut. Leider war er trotz Umbauarbeiten einem längeren Versuchsbetrieb mit anspruchsvollen Biomassen nicht gewachsen, was sich besonders in kurzen Standzeiten der Filterkerzen äußerte.

In ABSART sollte daher weitere Entwicklungsarbeit geleistet werden hinsichtlich

1. Austesten verschiedener Geometrien der Kerzen
2. Prüfung der Eignung metallischer Materialien
3. Entwickeln einer Freibrenn-Prozedur.

#### Stufe 4: Wassergas-Shift

Unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung besitzt der Kohlenwasserstoffteil von Biomassen die allgemeine Formel  $\text{CH}_{1,6}\text{O}_{0,7}$  [6]. Setzt man dagegen, dass die gängigen Synthesen für maximale Umsätze  $\text{H}_2:\text{CO}$ -Molverhältnisse im Bereich von ca 2:1 bis 3:1 erfordern (Bsp.: BtL an kobaltbasierten FTS-KAT = 2,1:1, Methanisierung = 3:1), so erkennt man den prinzipiellen Wasserstoffmangel aller Biomassen. Durch die heterogene Wassergas-Shiftreaktion



und die homogene Wassergas-Shiftreaktion



kann der Wasserstoffanteil angehoben werden. Erste Möglichkeit ist der Gaserzeuger. **Abb. 1.3-2** zeigt, dass die  $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnisse im Rohgas von Verfahrensparametern im Gaserzeuger abhängen. Weitere Einflussparameter sind die Art der Biomasse sowie die Eintragsform.

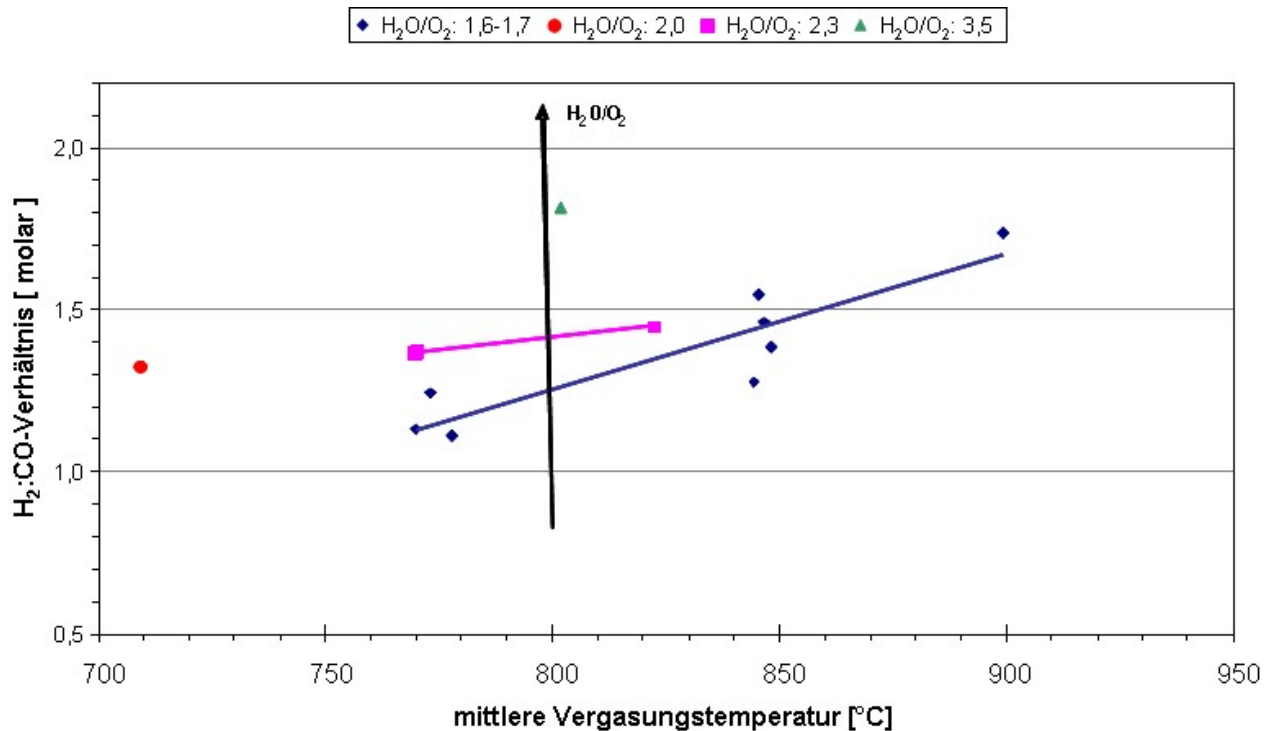


Abb. 1.3-2: Abhängigkeit des H<sub>2</sub>:CO-Verhältnisses von Verfahrensparametern im Gaserzeuger beim Brennstoff Holz

Im ERA-net Bioenergy bekam die Forschungsstelle Gelegenheit, einen Sauregas-Hochtemperatur-Shiftreaktor zu bauen [2]. Die Entwicklungsarbeit für diesen robusten, regenerierbaren Katalysator fand in Kooperation mit der Fa. H.C. Starck (Goslar) statt. Das endgültige Material stand in 2008 und damit im ersten Jahr von ABSART in ausreichender Menge zur Verfügung. Als Aufgabenstellung offen blieb:

1. Erkenntnissammlung zur Einstellung eines stabilen, maximierten H<sub>2</sub>:CO-Verhältnisses.

Im Reaktor findet die homogene Wassergas-Shift-Reaktion statt. Es besteht somit die Möglichkeit, das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid zu Gunsten des Wasserstoffes zu verschieben, so dass sich verbesserte Ausgangsbedingungen für die Fischer-Tropsch Synthese ergeben.

#### Stufe 5: Quenche, Wasserwäscher

Quenche und Wasserwäscher waren **funktionsfähig vorhanden**. Die Quenche besteht aus einer Wassereindüsung, die Wäsche aus einer Glaskolonne mit Füllkörpern, wobei die Möglichkeit gegeben ist, Zwischeneinspeisungen vorzunehmen. In der Wasserwäsche werden größtenteils Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Chlorwasserstoff (HCl) aus dem Gas gewaschen.

#### Stufe 6: Rapsmethylester

Die **RME-Wäsche** ist **grundsätzlich** in einer Basisversion **vorhanden**. In ihr werden

insbesondere Restteerbestandteile abgeschieden, die in der folgenden Verdichtung zu Ablagerungen und Verklebungen führen könnten. Das (mit Teer) beladene RME kann in kommerziellen Anlagen dem Vergaser als Heizwertinput zugeführt werden. Dies war jedoch nicht Bestandteil des Projekts.

### Stufe 7: Gasverdichtung und COS-Hydrolyse

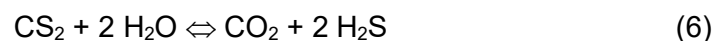
Während das bis zur Stufe 6 beschriebene Anlagenschema drucklos betrieben wird, sollen die nun folgenden Stufen bei höherem und für Synthesen geeignetem Druck ablaufen. Eine Gasverdichtung auf über 30 bar ist erforderlich.

Schwefel bildet im Vergasungsprozess neben Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) noch Karbonsulfid (COS).

Die Löslichkeit von Karbonsulfid in Sorbenzien ist größtenteils begrenzt, so dass eine Umwandlung in das lösliche H<sub>2</sub>S notwendig ist:



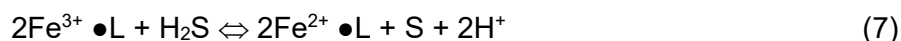
Eine weitere bei der Biomassevergasung möglicherweise entstehende Schwefelverbindung ist Kohlenstoffdisulfid (CS<sub>2</sub>). Diese könnte gegebenenfalls in dieser Stufe hydriert/hydrolysiert werden:



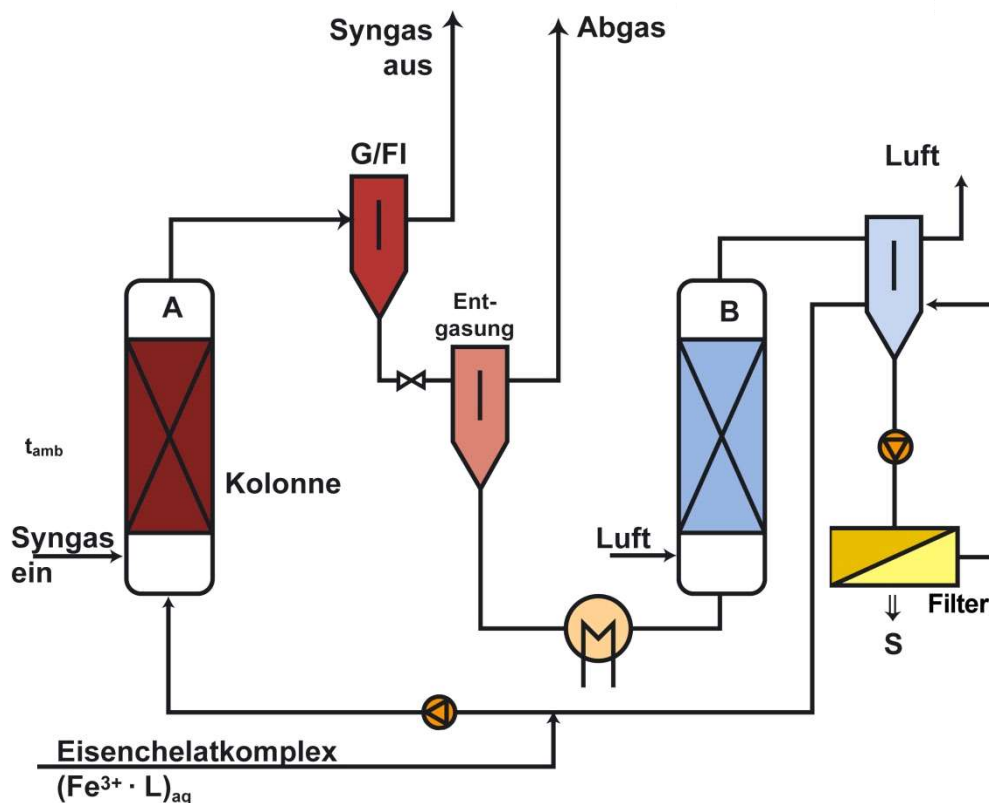
Alternativ wird im Rahmen der Entwicklungsarbeiten geprüft, ob Karbonsulfid und Kohlenstoffdisulfid direkt in der Selexol-Wäsche abgetrennt werden können. Als Katalysatorlieferanten konnten zwei deutsche renommierte Fachfirmen gewonnen werden. Ein Material ist bereits kommerziell im Einsatz; der andere Katalysator befand sich nach Auskunft des Herstellers noch in der Entwicklung. Mit beiden Unternehmen waren strenge Geheimhaltungsvereinbarungen zu unterzeichnen. Daher sollen im Folgenden Firmen- und Produktnamen anonymisiert bleiben.

### Stufe 8: Oxidative Wäsche

Die **neu zu errichtende** oxidative Wäsche dient der Entfernung von H<sub>2</sub>S, wobei elementarer Schwefel gebildet wird:



Der als Sulferox-Prozess bekannte Verfahrensablauf basiert auf der Reduktion eines Eisenchelatkomplexes  $(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L})_{\text{aq}}$ , der in wässriger Lösung durchgeführt wird. Das Synthesegas gelangt gemäß **Abb. 1.3-3** in eine Kolonne A, in der das  $\text{H}_2\text{S}$  abgetrennt wird. Anschließend erfolgt die Abscheidung des Synthesegases von der Flüssigkeit (G/FI). Die sich anschließende Entgasung nach Entspannung liefert ein Abgas, dessen Behandlungsbedürftigkeit zu prüfen ist.



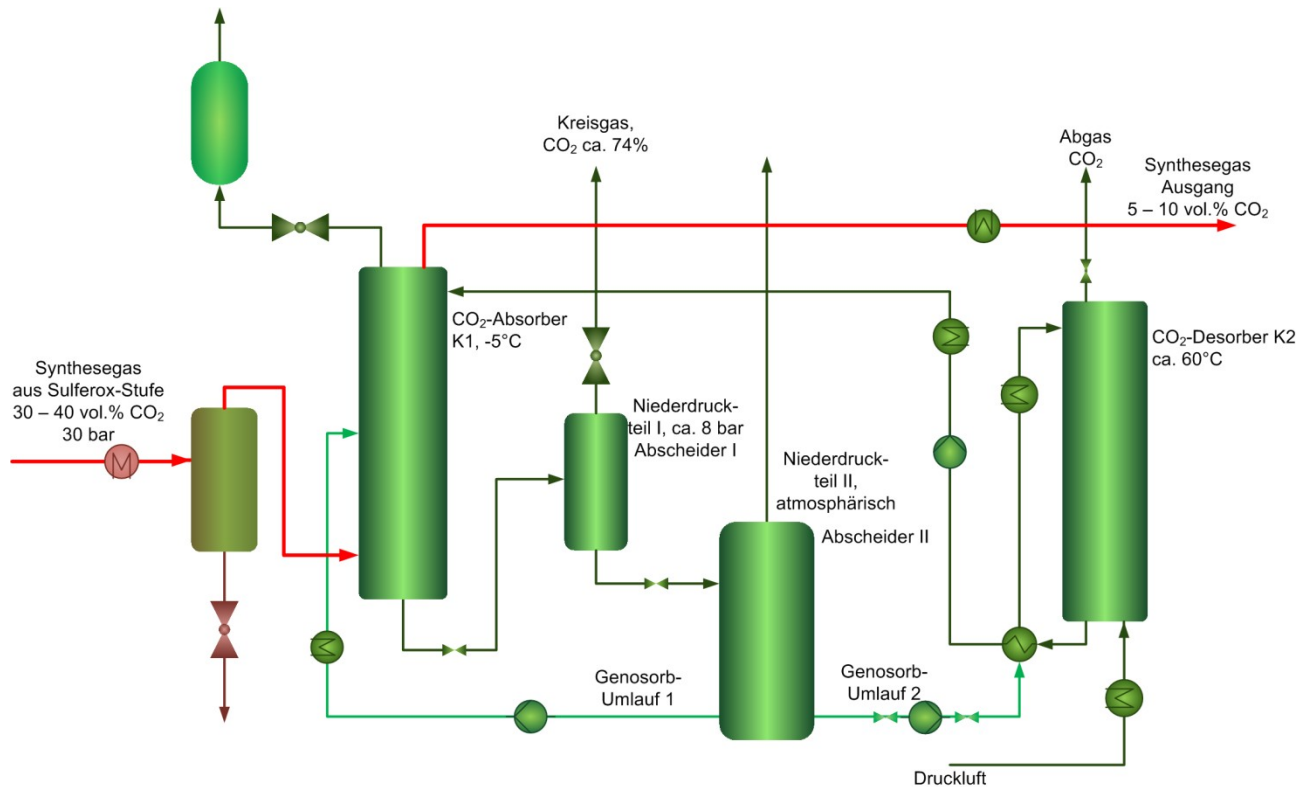
**Abb. 1.3-3:** Grundfließbild Sulferox-Prozess zur Schwefelwasserstoffentfernung

Zur Regeneration gelangt die wässrige Lösung in die oxidative Stufe, so dass der ursprüngliche Eisenchelatkomplex zurückgewonnen wird. In diese Kolonne B muss Luft oder Sauerstoff gegeben werden. In einem folgenden Abscheider setzt sich der Schwefel ab und kann aus der flüssigen Phase mittels eines Filters abgetrennt werden. Er stellt einen Wertstoff dar, sofern er nicht mit anderen Stoffen vermischt ist. Dies ist im Vorhaben zu klären.

### Stufe 9: Selexol-Wäsche

Die Selexol-Wäsche hat primär die Aufgaben, 1) Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus dem Synthesegas zu abzureichern und 2) durch die Sulferox-Wäsche nicht ausgewaschene Schwefelverbindungen zu entfernen. **Abb. 1.3-4** macht deutlich, dass wesentlicher Bestandteil dieser **neu einzu-richtenden Stufe** eine Kolonne K1 darstellt, die mit gekühltem Lösungsmittel (Genosorb) beaufschlagt wird. Die Kombination hoher Druck (30 bar) und niedrige Temperatur ( $-5^\circ\text{C}$ ) ermöglicht eine hohe Löslichkeit von Störkomponenten. Im Niederdruckteil I wird ein Mischgas aus Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) ausgetrieben, das je nach

Zusammensetzung als Kreisgas in den vorderen Teil der ABSART-Anlage zurückgeführt werden könnte.



**Abb. 1.3-4:** Aufbau der Selexol-Wäsche mit verfahrenstechnischen Schätzwerten

Die Desorptionsstufe, bestehend aus der Desorptionskolonne K2, dient zur Auskopplung von Kohlendioxid. Es wird zu prüfen sein, ob noch Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) in dieser Stufe zu finden ist.

### Stufe 10: Feinreinigung

Zum Abschluss der Gasaufarbeitungskette soll eine adsorptive Feinreinigung mittels Aktivkohle installiert werden, die lediglich als „Polzeifilter“ vor der Synthese dient und bei Parametervariationen zur Optimierung des Gesamtverfahrens den Synthesekatalysator schützt. Die Stufe ist aufgrund der benötigten Druckbehälter **neu zu installieren**.

### Stufe 11: Anschluß an eine neue FTS-Anlage

Zu Projektstart sollte das aufbereitete und gereinigte Synthesegas an eine Labor-FTS einer Inputkapazität von  $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$  übergeben werden können. Im September 2009 bekam die Abt. Chemische Prozesstechnik im Rahmen eines geförderten Vorhabens die Möglichkeit, eine größere Anlage bauen zu können, welche das gesamte Produktgas aus ABSART aufnehmen kann [7]. Der Anschluß (d.h. vor allem Pufferbehälter, Rohre, Armaturen) an die ABSART-Strecke wurde neu in das Vorhaben aufgenommen.

## 2. Anlagenplanung

### 2.1 Einführung

Im Stadium der Antragstellung war beabsichtigt, Basic- und Detailengineering durch ein qualifiziertes Ing.büro durchführen zu lassen. Leider stellte sich nach dem Projektstart heraus, dass der günstigste Anbieter nicht mehr zu seinem Angebot stand. Die anderen angefragten Firmen sprengten den kalkulierten Preisrahmen. Daher wurde umdisponiert: Alle Planungsleistungen übernahm die Forschungsstelle. Unterstützung lieferte das Beratungsbüro *Techno Consult Martin* (Bad Frankenhausen). Umfangreiche Hinweise zum Aussehen der Behälter und der Steuerung und Regelung der ABSART-Anlage wurden hier an die CUTEC gegeben. Einige Zeichnungen für die Anfragespezifikationen und die 3D-Aufstellungsplanung fertigte das *CAD Konstruktions- und Zeichenbüro Heidrun Wawra* (Merseburg) an; andere übernahm ein CUTEC-Konstrukteur.

Alle Bauleistungen wurden als Einzellose spezifiziert und angefragt. Die Vergabeverhandlungen führte die Forschungsstelle.

Das Gesamtvorhaben wurde unmittelbar nach Projektstart dem Gewerbeaufsichtsamt Braunschweig vorgestellt. Nach einer Prüfung der Unterlagen wurden Vorgaben für die einzuhaltende Sicherheitstechnik und die Testierungen gemacht. Es wurde dringend empfohlen, ein unabhängiges Büro, welches auf Sicherheitstechnik spezialisiert ist, in das Vorhaben einzubeziehen. Nach einer Spezifikation der Leistung und Einholung verschiedener Angebote ging der Zuschlag an den günstigsten Bieter, das *Büro Dr.-Ing. Horst Thiel* (Lutter).

Mit dem oben beschriebenen Konzept ging es in die Anlagenplanung.

### 2.2 Erstellung RI-Fließbild und Stückliste

Nachdem das Grundkonzept samt Verfahrensbeschreibung fest stand, wurde mit dem Erstellen eines RI-Fließbildes begonnen. Einher ging dies mit dem Anfertigen einer Stückliste und einer Energie- und Massenbilanz. Die Stückliste wurde in eine Rohrleitungs-, Armaturen-, Antriebs-, Messstellen und Apparateliste unterteilt. Zusätzlich wurden in dieser Liste die erforderlichen elektrischen Begleitheizungen und Pumpen spezifiziert. Ergänzend wurde das Lastenheft für die Steuerung aufgenommen. Mit Hilfe der Massenbilanz konnten die Rohrabmessungen festgelegt werden. Mit den in der Bilanz ermittelten Betriebsvolumenströmen und der Vorgabe von erfahrungsgemäß gut geeigneten Fließgeschwindigkeiten für Gase von 7 m/s und für Flüssigkeiten von 2 m/s ergaben sich zum Beispiel die Rohrinnendurchmesser. Damit nicht zu viele verschiedene Rohrabmessungen verwendet würden, wurde ein Standard festgelegt und dieser nochmals auf Anwendbarkeit auf das nun ausgereifte Anlagenkonzept geprüft. Somit konnte auf wenige Rohrabmessungen eingeschränkt werden. Daraus folgte auch, dass weniger verschiedene Bauteile für das gewählte und in der CUTEC bereits bewährte Rohrverschraubungsverfahren des Systems Swagelok® nötig waren. Sie wurden obendrein oft untereinander tauschbar. Über die ermittelten und erforderlichen Volumenströme konnte die Größe der vier Waschkolonnen ermittelt werden.

In Rücksprache mit Katalysator- und Waschmittelherstellern mussten die Behälter ausgelegt werden.

In der umfangreichen Stückliste wurden sämtliche Betriebs- und Auslegungsdaten gesammelt. Mit diesen konnten dann Anfragen an die verschiedenen Hersteller verschickt werden.

Die Selexol-Wäsche wurde während der Anlagenplanung zur Waschflüssigkeitsaufbereitung mit einer Desorptionskolonne versehen, um die Anlage flexibler zu gestalten. In der ursprünglichen Planung waren lediglich Entspannungsstufen vorgesehen (siehe **Abb. 1.3-4**).

## **2.3 Anfragen, Angebotsauswertung, Bestellung**

Aus der erstellten Stückliste ergaben sich nun Spezifikationen für die erforderlichen Armaturen, Behälter, Rohrleitungen, Pumpen, Sensoren, Heizungen usw.

Die Listen wurden samt Grundfließbild an Hersteller verschickt. Mit Vertretern diverser Anbieter wurden die entsprechenden Listen diskutiert.

### **2.3.1 Armaturen**

Mit Vertretern verschiedener Anbieter für Ventile wurden sämtliche dieser Bauteile auf ihre Lieferbarkeit überprüft. Teilweise mussten entsprechende Änderungen an der Auslegung und Planung vorgenommen werden, wenn Anforderungen nicht erfüllt werden konnten. Die ausgewählten Ventile mussten des Weiteren auf ihre Kompatibilität zum gewählten Rohrverschraubungssystem Swagelok® überprüft werden. Nach Überprüfung der eingegangenen Angebote, deren Überarbeitung und Preisverhandlungen wurden die Bestellungen ausgelöst.

### **2.3.2 Druckbehälter**

Für die Druckbehälter mussten zunächst Anfragezeichnungen erstellt werden. Mit der Stückliste, Hinweisen von Katalysator- und Waschflüssigkeitsherstellern und der Massen- und Energiebilanz waren sie weitgehend spezifiziert. Ausgehend von Handskizzen wurden Anfragezeichnungen erstellt, die zur Angebotseinholung an mehrere Druckbehälterbauer verschickt wurden. Es konnten vier qualifizierte Anbieter für den Bau kleinerer Druckbehälter gefunden werden. Drei von ihnen gaben Angebote ab. Eine Firma aus der näheren Umgebung fiel vor der Angebotserstellung aus.

Tab. 2.3-1: Übersicht Angebote Behälterbauer

Bezeichnung	Name	Angebot Firma A	Angebot Firma B	Angebot Firma C
B 8.1	Behälter, Absetzbehälter	7.457 €	6.370 €	5.850 €
C 7.1	Hydrolysereaktor	4.562 €	5.180 €	5.720 €
F 8.1	Gas-Flüssig-Separator	2.925 €	2.105 €	2.020 €
F 8.2	Gas-Flüssig-Separator	3.000 €	2.105 €	2.020 €
F 9.1	Gas-Flüssig-Separator	2.986 €	2.105 €	2.020 €
F 9.2	Gas-Flüssig-Separator	3.050 €	2.105 €	2.020 €
F 9.3	Vorlagebehälter/ Gas-Flüssig-Separator	10.426 €	10.830 €	8.950 €
F 9.6	Abscheider	5.776 € (Edelstahl: 7.541€)	7.160 €	8.800 €
K 8.1	Kolonne	6.848 €	8.480 €	9.990 €
K 8.2	Kolonne	8.711 €	6.710 €	8.950 €
K 9.1	Kolonne	7.650 €	6.680 €	8.630 €
K 9.2	Kolonne	9.918 €	7.960 €	9.320 €
Doppelmantel Laborreaktor Sulferox		5.912 €	5.090 €	6.050 €
Ersatzteilkpaket		0 €	0 €	2.450 €
<b>Gesamtpreis</b>		<b>79.221 €</b>	<b>72.880 €</b>	<b>82.790 €</b>

Nach Auftragsvergabe im Mai 2009 an den günstigsten Anbieter erstellte dieser Behälterbauer Festigkeitsberechnungen und Fertigungszeichnungen. Diese gingen vor der Prüfung beim TÜV zur CUTec und wurden auf Vollständigkeit kontrolliert. Von der Forschungsstelle wurden die Unterlagen zum TÜV Thüringen weitergeleitet, der die Konstruktion, Auslegung und die Festigkeitsberechnungen des Behälterbauers abnahm. Vor der Druckprüfung und damit auch der Abnahme der Druckbehälter vom TÜV wurden die fertig gestellten Behälter von zwei CUTec-Mitarbeitern überprüft, wobei kleinste Abweichungen von der Planung festgestellt wurden, so dass Überarbeitungen erforderlich waren.

### 2.3.3 Rohrleitungen

In der Sulferox-Wäsche kommt Essigsäure enthaltene Waschflüssigkeit zum Einsatz. Essigsäure greift Stahl und einfache Edelstähle an. Deshalb wurde zunächst auch eine weitgehende Verrohrung in Kunststoff überlegt. Da der Hochdruckteil der Anlage jedoch wieder in Edelstahl ausgeführt werden musste, wurden diese Überlegungen schließlich verworfen. Zudem wäre ein weiteres Verschraubungssystem für diese Rohrleitungen nötig geworden, welches zu den bisher verwendeten und geplanten Verfahren inkompatibel gewesen wäre. Mit 1.4571-Edelstahl (umgangssprachlich auch V4A) konnte ein beständiges Material gefunden werden. Fast alle Behälter der Anlage wurden aus diesem Material gefertigt.

Damit mit den Klemmringverschraubungen eine zuverlässige Dichtigkeit gewährleistet werden konnte, mussten nahtlos gezogene Rohre verwendet werden. Für das Verbinden der Rohre wurde das in der CUTEC bereits genutzte System von Swagelok® verwendet, da es sich sehr gut für druckführende Rohrleitungen bewährte. Auch beim mehrmaligen Auseinandernehmen der Verschraubungen, wie es bei Umbauten oder Revisionsmaßnahmen erforderlich ist, können mit diesem Verfahren die erforderlichen Dichtigkeiten garantiert werden. Die größeren Rohre über 25 mm Außendurchmesser wurden hingegen verschweißt und mit Flanschen an die Armaturen angeschlossen.

### 2.3.4 Pumpen

Es konnten nur wenige Pumpenhersteller gefunden werden, die den Mindestanforderungen genügten. Obwohl man davon abging, sich auf einen Pumpentyp festzulegen, blieben nur vier Pumpenhersteller übrig, die grob die Anforderungen (Druck und Durchfluss) erfüllten. In zwei Angeboten fanden sich jedoch ungeeignete Materialien, so dass lediglich zwei Pumpenhersteller in der Lage waren, sämtliche Spezifikationen zu erfüllen.

**Tab. 2.3-2:** Übersicht Angebote Pumpen

	<b>Angebot Firma A</b>	<b>Angebot Firma B</b>	<b>Angebot Firma C</b>	<b>Angebot Firma D</b>
Pumpentyp	Membranpumpe	Membranpumpe	Schraubenspindelpumpe	Zahnradpumpe
P 8.1	6.248 €	6.100 €	2.850 €	6.593 €
P 9.1	9.322 €	6.100 €	3.350 €	6.151 €
P 9.2	4.234 €	1.700 €	2.850 €	6.556 €
P 9.3	6.473 €	6.100 €	2.850 €	6.511 €
Geeignet ?	ja	ja	nein, ungeeignetes Gehäusematerial	nein, ungeeignete Dichtungsmaterialien
<b>Gesamtpreis</b>	<b>26.278 €</b>	<b>20.000 €</b>	<b>11.900 €</b>	<b>25.811 €</b>

### **2.3.5 Sensoren**

Die Sensoren wurden zunächst komplett bei Sensoren-Herstellern angefragt. In Gesprächen mit Vertretern und mit den eingegangenen Angeboten kristallisierte sich heraus, dass es kostengünstiger werden würde, Sensoren paketweise anzufragen. Somit wurden bei einem Hersteller Temperatursensoren, bei einem weiteren die Drucksensoren und bei einem dritten die Füllstandssensoren beauftragt.

### **2.3.6 Betriebsmittel und Katalysatoren**

Aus der Detail-Planung ergaben sich auch die Anforderungen an die Betriebsmittel. In einem vorherigen Projekt konnte mit der in Goslar ansässigen Firma H.C. Starck im Labormaßstab ein neuartiger Shift-Katalysator entwickelt, der auch in der umzubauenden und erweiterten ArtFuel-Anlage im Technikumsmaßstab eingesetzt werden sollte.

Es konnten zwei verschiedene Katalysatorlieferanten für eine Karbonsulfid-Hydrolyse gefunden werden.

Bei der Selexol-Wäsche erschien die Waschflüssigkeit Genosorb 1753 von Clariant als besonders geeignet.

Für die Sulferox-Wäsche konnte keine kommerziell verfügbare Waschflüssigkeit gefunden werden. Bekannt war, dass es sich bei der Waschflüssigkeit um eine wässrige Lösung von Eisenchelate-Komplexen handeln muss. Dies diente als Ansatz bei der Nachfrage bei Chemikalien-Lieferanten. Mehrere Muster wurden zur Verfügung gestellt und miteinander in Vorversuchen verglichen.

## **2.4 Investkostendarstellung**

Die Vorgehensweise der Einzellosevergabe war zeit- und personalintensiv; führte aber zu günstigen Einkaufspreisen. Als günstig erwies sich ferner die in 2008 einsetzende internationale Finanzkrise, deren Folge fallende Preise waren. Die teilweise sonst üblichen Materialzuschläge für zum Beispiel Edelstahl mussten vielfach nicht bezahlt werden. Durch die Einbindung hausinterner Mitarbeiter beim Aufbau der Anlage konnten auch hier Kosten gespart werden. Alles dies führte insgesamt dazu, dass die Investkosten gegenüber der Planung des Antrags um etwa 160.000 € deutlich unterschritten werden konnten.

## **2.5 Sicherheitsbetrachtungen**

Da es sich bei der ABSART-Anlage um eine Anlage handelt, in der verdichtetes, giftiges und explosives Synthesegas eingesetzt wird, waren umfangreiche Sicherheitsbetrachtungen nötig.

Nach Vorgabe der Maschinenrichtlinie muss der Hersteller einer Maschine eine Gefahrenanalyse durchführen, um alle Gefahren, die von der hergestellten Anlage ausgehen können, zu ermitteln. Unter Berücksichtigung dieser Analyse muss die Anlage konstruiert und gebaut werden, so dass möglichst viele Gefahren ausgeschlossen werden können. Lösungsvorschläge zur Durchführung einer Risikobeurteilung werden in der Norm DIN EN ISO 14121-1 beschrieben. Darin aufgeführt ist eine umfangreiche Liste an Gefährdungen. Stellten sich

daraus Gefährdungen im Umgang mit der ABSART-Anlage heraus, wurden Lösungen erarbeitet.

Aus Sicherheits- und Kostengründen sollten explosionsgefährdete Bereiche wenn möglich ausgeschlossen werden. Ansonsten hätten deutlich teurere, nach ATEX zertifizierte Aggregate zum Einsatz kommen müssen. Mit einem ausgeklügelten Sicherheitskonzept konnten solche Bereiche ausgeschlossen werden.

In einem durch das Sicherheitstechnik-Ingenieurbüro erstellten Explosionsschutzdokument und einer Gefährdungsbeurteilung konnten die meisten Gefahren ausgeschlossen werden. In einer Betriebsanleitung wurden verbliebene Gefahren angeführt. Werden die dazu verfassten Hinweise beachtet, können Gefährdungen der an der Anlage beschäftigten Mitarbeiter weitgehend ausgeschlossen werden.

Vorgeschrieben ist beispielsweise ein Drucktest vor jedem Anlagenstart, der sicherstellt, dass die Anlage zu Versuchsbeginn keine Lecks besitzt. Während des Betriebs ist das Personal mit CO-Personen-Warnern auszustatten. Dadurch kann während der Versuche überprüft werden, ob die Anlage noch dicht ist. Da bei Probennahmen die unter Druck stehende Anlage kurz geöffnet werden muss, sind die dort arbeitenden Personen ebenfalls mit CO-Warnern auszustatten. Außerdem müssen sie bei einer Probennahme mindestens zu zweit arbeiten.

## **2.6 Gesamtanlage**

Die fertig gestellte Gesamtanlage besteht aus mehreren Stufen. Im autothermen Vergaser werden Biomasse, Luft oder Sauerstoff und Dampf und Additive wie beispielsweise Sand als Bettmaterial und Kalk zur Beeinflussung des Ascheschmelzverhaltens zusammengeführt. Bei bis zu etwa 850°C findet die Konversion zu Synthesegas statt. Unvollständig umgesetzte Biomasse und Sand werden im Zyklon vom Gasstrom getrennt und in die Wirbelschicht zurückgeführt. Ein Teilstrom des Gases wird nun durch einen Heißgasfilter geleitet, der bei etwa 500°C und bei längerem Betrieb bis 600°C arbeitet. An keramischen Filterkerzen wird hier Feinstaub aus dem Gasstrom entfernt. Der abgesetzte Staub kann mit Stickstoff oder Wasserdampf abgeblasen werden. Das nun entstaubte Gas gelangt in einen bei etwa 400°C arbeitenden Shift-Reaktor, in dem das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis auf einen für die spätere Synthese geeigneten Wert gebracht werden kann. Zur Regulierung ist der Reaktor mit einem Bypass versehen. In der folgenden Quenche wird das Gas von etwa 400°C durch Wassereindüsung auf 40°C heruntergekühlt und gelangt in eine Wasserwäsche. Das Wasser nimmt Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Chlorwasserstoff (HCl) auf. In einer zweiten Wäsche werden mittels **Rapsölmethylester** (RME, umgangssprachlich auch Biodiesel) Teere aus dem Gas entfernt.

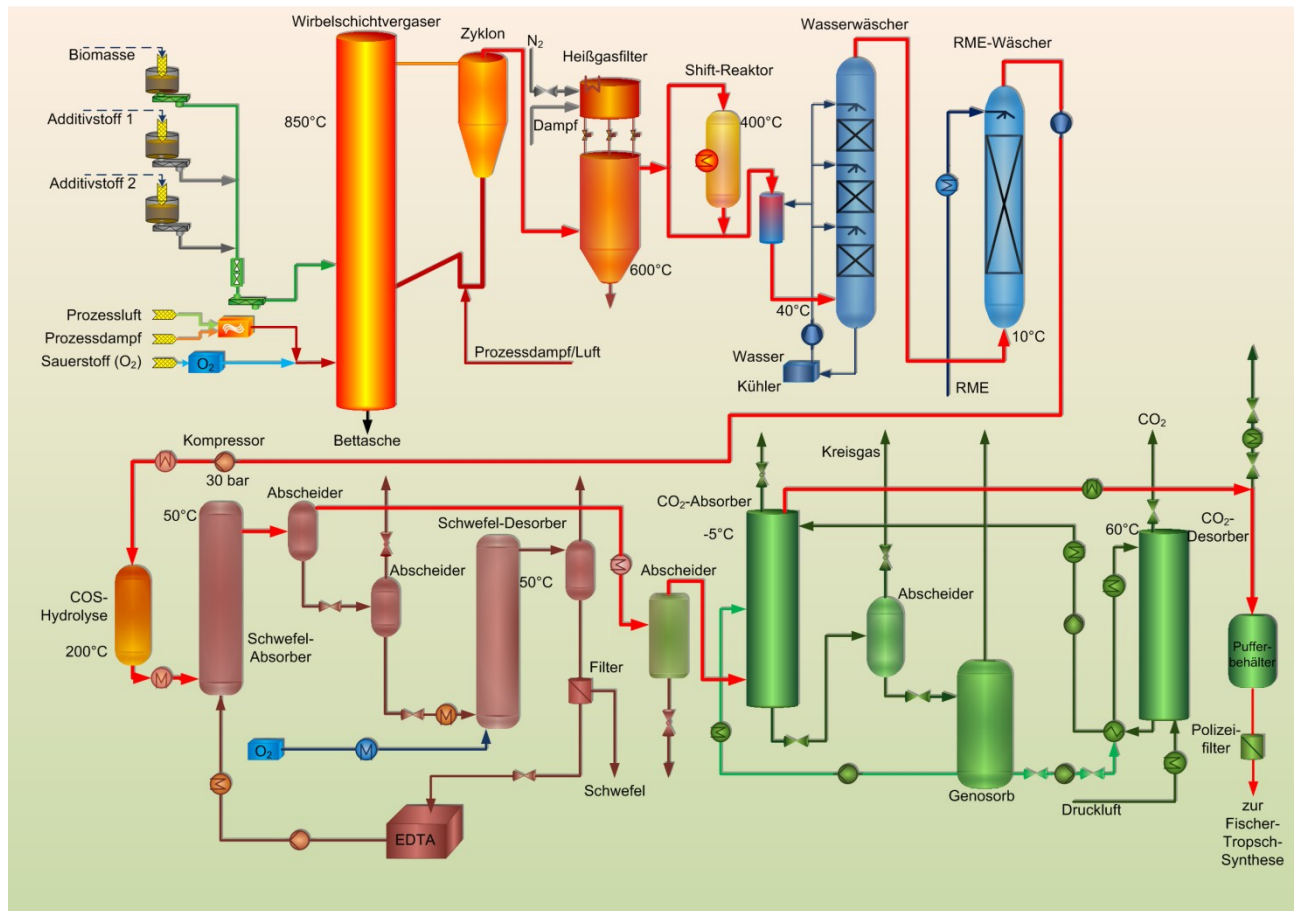


Abb. 2.6-1: Fließbild der Gesamtanlage

Nach der Reinigung im RME-Wäscher wird das Gas über einen Kompressor auf den für Synthesen erforderlichen Druck gebracht. Für die FTS sind 30 bar erforderlich. In der Hydrolyse-Stufe wird Karbonsulfid ( $\text{COS}$ ) mit Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bei etwa  $200^\circ\text{C}$  in Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) umgewandelt. Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen werden dann in der folgenden Sulferox-Wäsche von der eisenhaltigen Waschflüssigkeit aufgenommen. Das so gereinigte Synthesegas wird für die Kohlendioxid-Abscheidung abgekühlt in eine zweite Absorptionskolonne geleitet, in der die Waschflüssigkeit Genosorb das Kohlendioxid und weitere Schwefelverbindungen aufnimmt. Beide Waschflüssigkeiten werden entspannt und in Desorptionskolonnen von ihrer Beladung befreit. Die gereinigten Waschflüssigkeiten werden so aufbereitet wieder den Absorptionskolonnen zugeführt. In der Sulferox-Wäsche fällt elementarer Schwefel an, der in einem Filter aus der Waschflüssigkeit entfernt wird.

## **3. Laborversuche**

### **3.1 Einführung**

Zur Ermöglichung des Betriebes der ABSART-Anlage wurden zu zwei Themengebieten Laborversuche gemacht:

1. Ermittlung einer geeigneten Eisenchelate-Waschflüssigkeit für die Sulferoxstufe
2. Test von Katalysatoren der Hydrolysestufe.

*zu 1:* Während der Anlagenplanung stellte sich heraus, dass keine kommerziell verfügbare Waschflüssigkeit für die geplante Sulferox-Wäsche erhältlich war. Sie wurde in Vorversuchen ermittelt.

*zu 2:* In den ersten Versuchen mit der fertig gestellten Anlage stellte sich heraus, dass der verwendete Hydrolyse-Katalysator nicht wie erwartet funktionierte. In Versuchen in einem kleinen Laborreaktor wurde der Katalysator (frisches Material) mit zurzeit in der Entwicklung befindlichem Katalysator einer anderen Herstellerfirma verglichen.

### **3.2 Auswahl Waschflüssigkeit für die Schwefelwäsche**

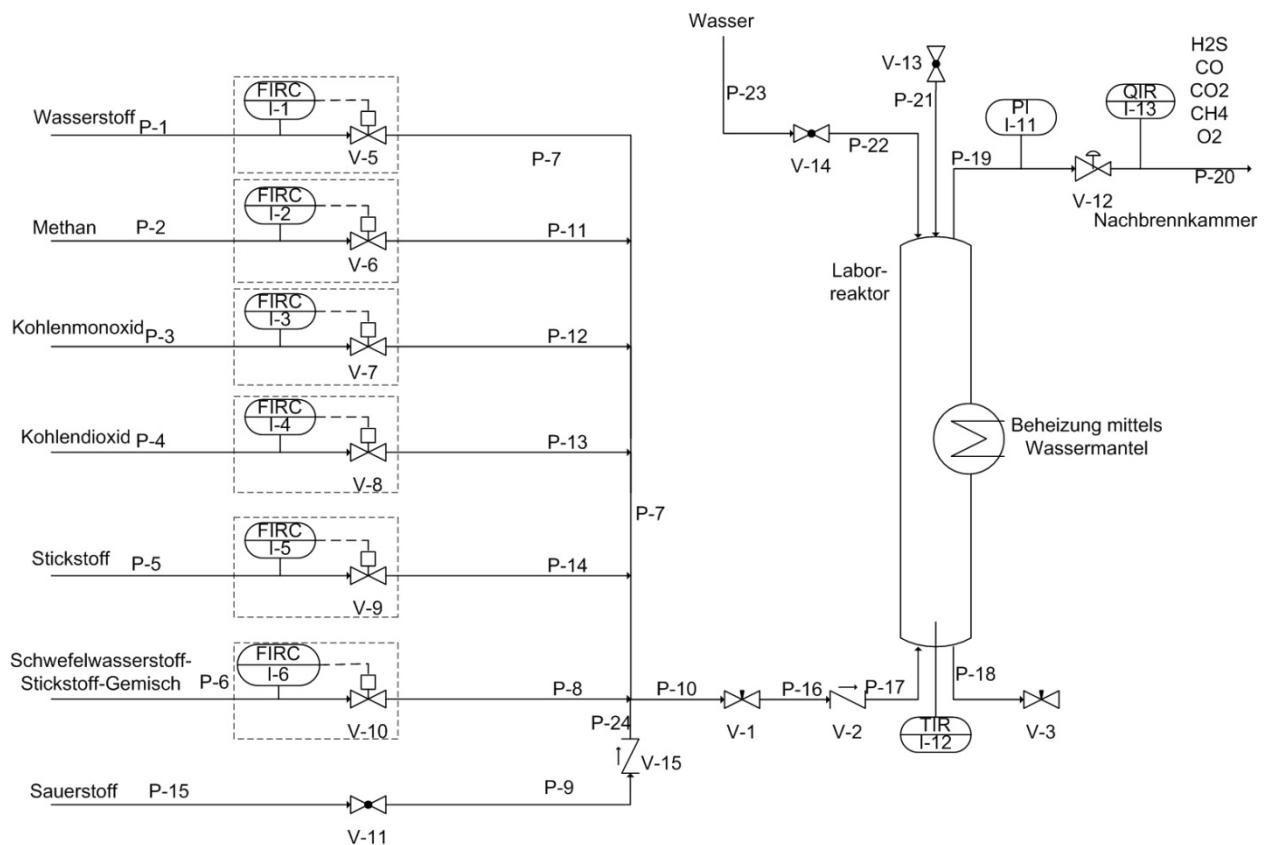
Bei der Schwefelwäsche stellte sich die Herausforderung, dass kein Lieferant für eine passende Waschflüssigkeit gefunden wurde. Für die Kohlendioxidwäsche kann auf handelsübliche Produkte als Waschflüssigkeit (beispielsweise Genosorb 1753 von Clariant) zurückgegriffen werden. Somit musste die CUTE für die Sulferox-Wäsche selbst nach passenden Waschflüssigkeiten suchen. Ansatzpunkt war das Sulferox-Konzept [8], in dem eisenhaltige Flüssigkeiten zum Einsatz kommen.

Von einem Chemikalien-Lieferanten bekam die CUTE nach einem Informationsgespräch, in dem Anforderungen und Potenziale diskutiert wurden, 3 Muster zur Verfügung gestellt. Aus diesen sollte im Rahmen kleinerer Versuche die am ehesten geeignete Flüssigkeit ausgewählt werden. Bei den Flüssigkeiten handelt es sich um verschieden stabilisierte Eisenchelate. Diese nehmen den Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff auf, indem der Schwefel an das Eisenatom gebunden wird. Durch Zugabe von Sauerstoff wird das Eisenatom zu einem Eisen-III-Atom oxidiert und gibt dabei den Schwefel elementar ab. Die Waschflüssigkeit kann nun wieder Schwefel aufnehmen, wobei das Eisen-III-Atom zu einem Eisen-II-Atom reduziert wird. Der elementar ausfallende Schwefel wird mittels Filtern aus der Flüssigkeit abgeschieden. Somit erhält man als Nebenprodukt aus dieser Wäsche idealerweise verkaufsfähigen elementaren Schwefel. Durch dieses Verfahren sollte die Waschflüssigkeit wiederverwendbar sein. Die Waschflüssigkeit kann in einem geeigneten Prozess im Kreis gefahren werden, so dass ein kontinuierlicher Betrieb möglich ist.

#### **3.2.1 Versuchsaufbau**

Für die Versuche wurde ein Doppelmantel-Reaktor angeschafft. Im inneren Behälterraum sollten die Absorptionsversuche mit den Waschflüssigkeiten durchgeführt werden. Der umgebende Mantel diente der Temperierung. Durch diesen äußeren Mantel wurde Wasser aus

einem Thermostaten geleitet. Als Waschmitteltemperatur wurden etwa 60°C angestrebt. Zur Temperaturerfassung wurde von unten in den Behälter ein Thermoelement (siehe folgende **Abb. 3.2-1**) eingeführt.



**Abb. 3.2-1:** Versuchsaufbau zum Testen der Waschflüssigkeiten

Die Gasversorgung erfolgte über Durchflussregler für jede Synthesegaskomponente (V5 - V10 und I1 - I6). Diese Gasversorgungs- und Gasmischstation konnte aus abgeschlossenen Vorhaben übernommen werden. Die Waschflüssigkeiten wurden mit einem Gasgemisch beaufschlagt, das weitgehend einer exemplarischen Synthesegaszusammensetzung entsprach.

Der Druck in dem Behälter konnte über einen Rückdruckregler (V-12) mit einem Eingangsmanometer (I-11) manuell eingestellt werden. Als maximalen Druck ließen sich 34 bar einstellen. Die Restgase wurden in einer Nachbrennkammer verbrannt.

### 3.2.2 Waschflüssigkeiten

Bei den ausgewählten Waschflüssigkeiten handelt es sich um Eisenchelate. Das enthaltene Eisen wird in diesen Flüssigkeiten durch Chelatkomplexe stabilisiert.

Zur Verfügung standen:

- EDTA, Ammonium-Eisen-III-Ethylendiamintetraacetat-Lösung 52%, CAS-Nr. 68413-60-5,

- DTPA, Diethylentriaminpentaessigsäure-Diammoniumeisensalz-Lösung, CAS-Nr. 85959-68-8 und
- PDTA, 1,3-Propylendiamintetraessigsäure-Eisenammoniumsalz-Lösung 28%, CAS-Nr. 111687-36-6.

Die gelieferten Lösungen wurden im Verhältnis 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt, nachdem in einem Probeversuch herausgefunden wurde, dass die „reine“ Flüssigkeit über einen extrem langen Zeitraum Schwefel aufnehmen kann und die Beladung über den zur Verfügung stehenden Zeitrahmen von ca. 8 Stunden je Versuch hinausgehen würde. Auch aus diesem Grunde wurde zudem eine um den Faktor 10 überhöhte Schwefelbeladung des eingehenden Synthesegases gewählt.

### **3.2.3 Ergebnisse Waschflüssigkeitsauswahl**

#### **Flüssigkeit 1 – EDTA**

Über knapp 2 Stunden blieben die Schwefelwasserstoffgehalte im Abgas unter 100 ppmv. Danach stieg die Schwefelwasserstoffkonzentration, bis nach 3,5 Stunden 3000 ppmv gemessen wurden.

#### **Flüssigkeit 2 – DPTA**

Diese Flüssigkeit nahm über einen Zeitraum von etwa 3,5 Stunden Schwefelwasserstoff auf. Jedoch stieg die Schwefelwasserstoffkonzentration bereits nach 0,3 Stunden stark an, so dass schon nach 0,5 Stunden etwa 900 ppm gemessen wurden.

#### **Flüssigkeit 3 – PDTA**

Diese Flüssigkeit ließ umgehend Schwefelwasserstoff durch. Nach nur 0,4 Stunden wurden im Abgas Schwefelwasserstoffgehalte von 1000 ppm ermittelt. Nach 2 Stunden wurde im Reingas 3000 ppm Schwefelwasserstoff gemessen.

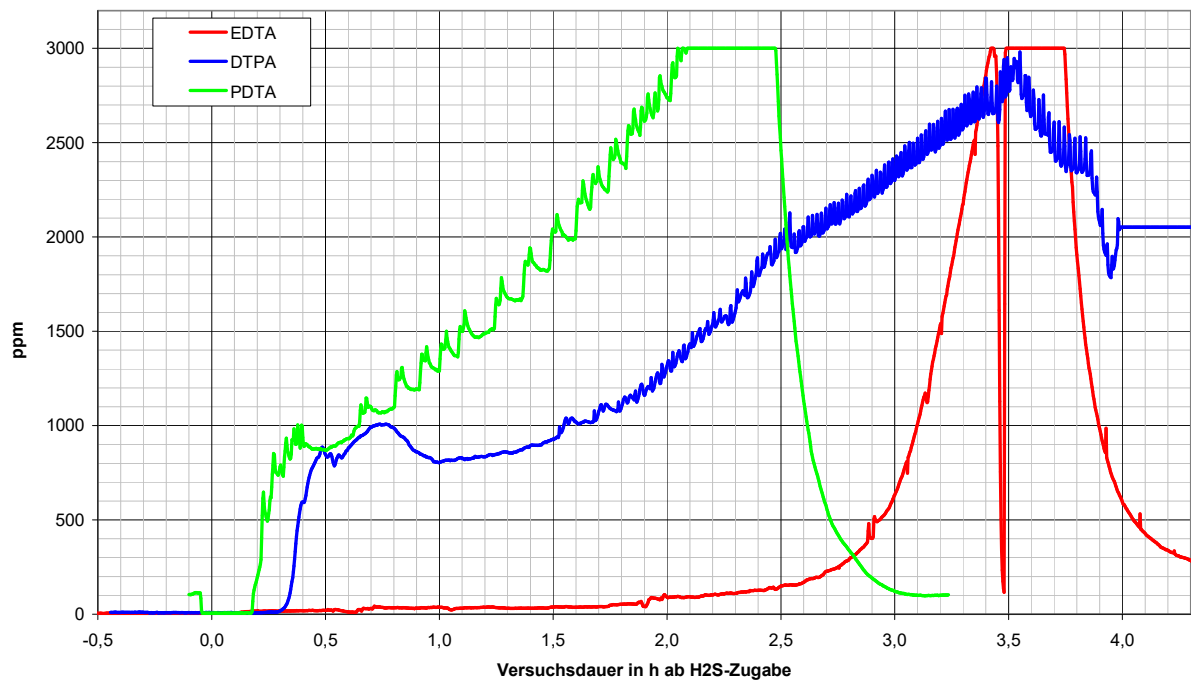


Abb. 3.2-2: Schwefelwasserstoffgehalt im Reingas

Nach der Wiederaufbereitung durch Entspannen, Zugabe von Sauerstoff und dem anschließenden Filtern der Waschflüssigkeit stellten sich vergleichbare, in der Zeit leicht nach vorne gezogene Kurvenverläufe ein (s. **Abb. 3.2-3**).

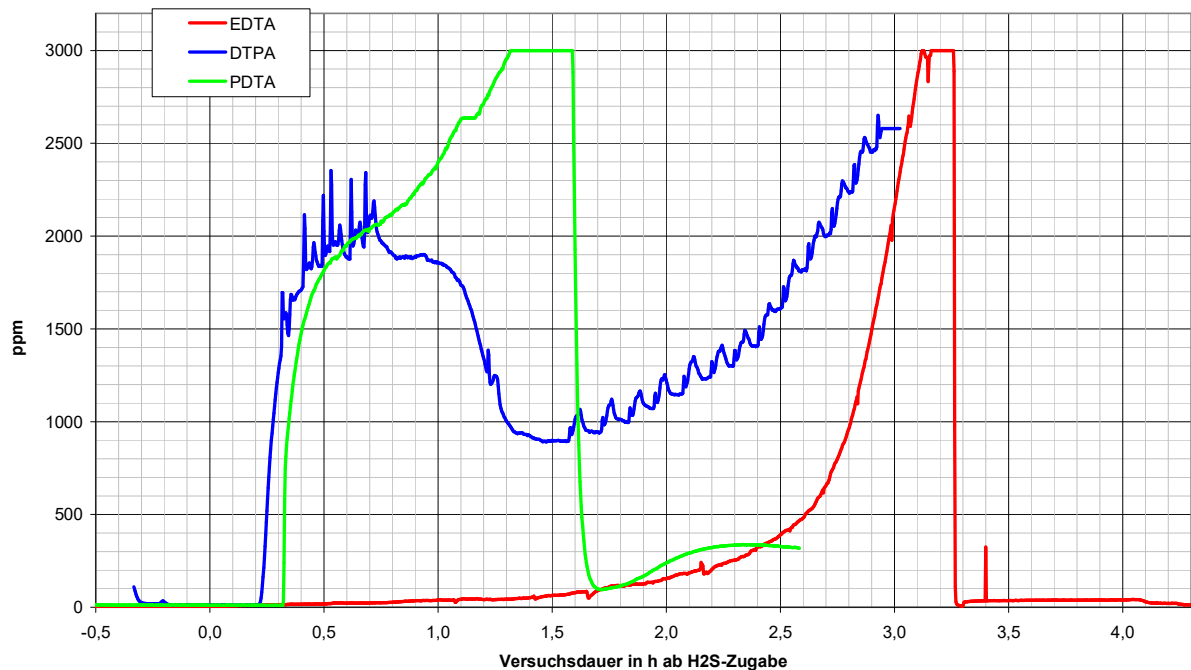


Abb. 3.2-3: Schwefelwasserstoffgehalt im Reingas nach Aufbereitungsversuch

### **3.2.4 Zusammenfassung Sulferox-Waschflüssigkeitsauswahl**

Alle Waschflüssigkeiten nahmen Schwefel aus dem zugegebenen Synthesegas auf. Dies geschah jedoch in unterschiedlichen Mengen und mit unterschiedlichen Abscheideleistungen.

**EDTA** nahm über einen langen Zeitraum viel Schwefelwasserstoff auch nach der Desorption auf. Eine Wiederaufbereitung war möglich. In einem Versuch wurde gezeigt, dass einfaches Entspannen und Filtern nicht ausreicht, die Waschflüssigkeit zu regenerieren.

Die zweite Waschflüssigkeit (**DTPA**) nahm nach der versuchten Regeneration innerhalb kürzester Zeit keinen Schwefel mehr auf. Die Flüssigkeit ließ sich also nicht regenerieren und war somit ungeeignet für die gestellten Anforderungen. Zudem ist die Abscheideleistung im Vergleich zu EDTA unbefriedigend.

Bei der dritten Waschflüssigkeit (**PDTA**) ist eine Regeneration kaum möglich. Der Schwefelwasserstoff ging nach deren Desorption und Filterung beim erneuten Versuch der Absorption sofort durch. Der Schwefelwasserstoffanalysator registrierte den zugegebenen Schwefelwasserstoff mit kürzester Zeitverzögerung. Beim ersten Versuch mit frischer Waschflüssigkeit waren die Abscheidegrade kaum zufriedenstellend. Zudem wurden bereits nach 2 Stunden 3000 ppm Schwefelwasserstoff im Reingas gemessen.

### **3.3 COS-Hydrolysekatalysator**

Nach der ersten Versuchswoche zeigte der etablierte Katalysator vom Typ A das überraschende Ergebnis, dass der COS-Gehalt über dem Reaktor anstieg anstatt abzunehmen. Zuerst wurden Betriebsfehler wie ungenügende Schwefelbeladung, ungenügender Wasserdampfpartialdruck und Unzulänglichkeiten in der Analytik vermutet. Diese konnten nach und nach ausgeschlossen werden. Es blieb die COS-Produktion: In einer Versuchswoche mit Stroh als Inputmaterial wurden durchgängig 10 ppmv COS in der zuführenden Leitung gemessen. Hinter dem Reaktor und auch nach den Schwefelwäschen wurden ca 100 ppmv nachgewiesen. Somit verzehnfachte sich der COS-Gehalt im Reaktor, der eigentlich COS in H<sub>2</sub>S umwandeln sollte.

Um Ursachenforschung zu betreiben, wurden zwei Katalysatoren in Laborversuchen getestet:

1. Neues Material vom Typ A
2. F&E-KAT vom Typ B.

#### **3.3.1 Versuchsdurchführung**

Die Katalysatoren wurden mit einem Flaschengasgemisch, das weitestgehend einer typischen Synthesegasqualität entspricht, beaufschlagt. Da Karbonsulfid (COS) und Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) nicht gleichzeitig zugegeben werden konnten, wurden zunächst Versuche mit Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und dann mit Karbonsulfid (COS) durchgeführt. Karbonsulfid wurde als Gemisch mit Stickstoff (98% Stickstoff, 2% Karbonsulfid) zugegeben.

**Tab. 3.3-1:** Gaszusammensetzung

	Nl/h	Vol. %	ppmv
H <sub>2</sub>	390	29	
CH <sub>4</sub>	90	7	
CO	200	15	
CO <sub>2</sub>	500	37	
N <sub>2</sub>	150	12	
H <sub>2</sub> S, rein	4	0,3	2.999
alternativ: COS	4 (20)	0,006 (0,03)	60 (296)
Summe	1.334 (1.350)	100	

Bem.: Klammerwerte = Zahlen aus Wiederholungsversuchen

Aus der Gaszusammensetzung des Ausgangsgases konnte auf die Wirksamkeit des Katalysators geschlossen werden.

### 3.3.2 Versuchsergebnisse COS-Katalysator

Die **Tab. 3.3-2** zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Es stellten sich deutliche Differenzen der Katalysatoren bezgl. der Bildungsneigung zu COS bei Zufuhr hoher Mengen an H<sub>2</sub>S ein.

**Tab. 3.3-2:** Übersicht der gemessenen H<sub>2</sub>S- und COS-Konzentrationen

	Eingang		Ausgang	
		Konzentration [ppmv]	H <sub>2</sub> S [ppmv]	COS [ppmv]
<b>Typ A</b>	H <sub>2</sub> S	2.999	> 234	> 197
	COS-N <sub>2</sub> -Gemisch	60 296	2,24 142	1,27 4,4
<b>Typ B</b>	H <sub>2</sub> S	2.999	> 248	11,1
	COS-N <sub>2</sub> -Gemisch	296	> 191	5,5

**Anmerkung:** 1. Typ A wurde zunächst aktiviert  
 2. Typ B benötigt keine Aktivierung

### **Katalysator Typ A**

Der **neue Katalysator** erzeugte deutliche Mengen an Karbonsulfid (COS) aus dem zugegebenen Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) in Reaktion mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>). Somit lief die eigentlich gewünschte Reaktion falsch herum ab. Zumindest aus dem Karbonsulfid konnte dann tatsächlich wie erforderlich mit diesem neuen Katalysator Schwefelwasserstoff erzeugt werden, so dass der Katalysator prinzipiell für die ABSART-Anlage geeignet erscheint. Der COS-Gehalt konnte im einströmenden Gas von 296 ppmv (siehe **Tab. 3.3-1**) auf 4,4 ppmv im Abgas gesenkt werden (siehe **Tab. 3.3-2**). Dies entspricht einem Umsatz von hervorragenden 98,5%, wenn sich kein H<sub>2</sub>S darin befindet.

### **Katalysator Typ B**

Im Gegensatz zum Katalysator des Typs A erzeugte der Katalysator Typ B deutlich weniger Karbonsulfid (COS), wenn H<sub>2</sub>S zugegeben wird. Bei gleicher zugegebener Gaszusammensetzung wurden hier nur 11,1 ppmv Karbonsulfid im Abgas gemessen. Beim Katalysator Typ A waren es immerhin mindestens 297 ppmv. Die Umsetzung des Karbonsulfids (COS) mit Hilfe von Wasser (H<sub>2</sub>O) zu Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) vollzog sich ähnlich gut wie im neuen Katalysator Typ A. Hier wurden von den zugegebenen 296 ppmv noch 5,5 ppmv im abgehenden Gas gemessen. Der Umsatz liegt mit sehr guten 98,1% nur unwesentlich unter dem Wert des anderen Herstellers.

## 4. Entwicklung der Schwefelanalytik

Mit der autothermen Vergasung von Halmgütern liegt wenig Literatur vor. Welche Schwefelverbindungen entstehen können, war unbekannt. Zur Überprüfung der installierten Hydrolyse-Stufe und der beiden Wäschen musste in den Aufbau einer Schwefelanalytik investiert werden. Diese sollte zum einen reproduzierbare Ergebnisse liefern. Zum anderen war es erforderlich, sie weitgehend flexibel auszulegen, so dass für das Rohgas hohe Schwefelgehalte um 500 ppmv und für das Reingas signifikant niedrigere Gehalte bis in den ppbv-Bereich hinein ermittelt werden konnten.

Ansatzpunkt war ein in der CUTec vorhandener Gaschromatograph, der für Schwefelmessungen ausgelegt war. Das Besondere an diesem Gerät ist sein gepulster **Flammenphotometrischer Detektor** (PFPD). Im Gegensatz zu dem in der Gaschromatographie gewöhnlich eingesetzten **Flammenionisationsdetektor** (FID) kann ein Flammenphotometrischer Detektor auch kohlenstofffreie Verbindungen erkennen. Erst mit einem solchen PFPD sind Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) detektierbar.

Es eröffneten sich drei Baustellen, an denen Entwicklungsbedarf erkannt wurde:

- Kalibrierung,
- Probennahme,
- Probeneintrag in den GC.

Für die **Kalibrierung** des Gaschromatographen wurden Schwefelwasserstoff-Prüfgase in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet. Zusätzlich musste ein Spülverfahren entwickelt werden, das zuverlässig den Gaschromatographen zwischen den einzelnen Proben reinigt.

Das zu Beginn verwendete **Probennahme**-System an der ABSART-Anlage, hauptsächlich bestehend aus einem Druckminderer, Absperrventil und einen Übergang auf die anschließenden Probennahmegefäße, wurde durch Umbaumaßnahmen dahingehend modifiziert, dass sie nun vor der Probennahme mit Synthesegas aus der Anlage gespült werden.

Für die Reingasmessungen können keine handelsüblichen Gasprobenbeutel genommen werden, da Schwefelverbindungen dazu tendieren, sich an Oberflächen anzulagern. Wenn nur geringste Spuren an Schwefelverbindungen im Gas enthalten sind, kann dieses Phänomen die Messung erheblich verfälschen. Aus diesem Grund wurden für die Messungen im Reingas mehrere SilcoCans<sup>®</sup> angeschafft. Diese kleinen Edelstahl-Behälter sind innen beschichtet. Die Beschichtung verhindert die Adsorption der Schwefelverbindungen.

Beim ursprünglich vorhandenen **Probeneintrag** in den Gaschromatographen mittels Handinjektion kam es bei ein und derselben Schwefelverbindung zu Schwankungen in der Höhe und einer teilweisen Verschiebung des Messsignals. Der Grund hierfür liegt in der zu ungenau aufnehmbaren Analysenmenge über eine händisch zu bedienende Gasspritze. Über eine sogenannte Probenschleife kann ebenfalls zu analysierendes Gas dem Chromatographen zugegeben werden. Es wurde eine Schaltung ermittelt, die präzisere Probennahmemengen zuließ. Daraus resultierten im Vergleich zu der Handinjektion deutlich verbesserte und reproduzierbarere Ergebnisse [9]. Das vorgeschaltete Probeneintragssystem, mit dem Spülgase, Kalibriergase und Analysegegas durch Verschaltungen zudosiert werden können, musste

aufgebaut werden. Dazu wurden speziell beschichtete Bauteile verwendet, an deren Oberflächen wie bei den speziellen Probengefäßen keine Schwefelverbindungen adsorbieren.

Prinzip bedingt war der vorhandene Gaschromatograph nicht für das Vermessen eines hochschwefelhaltigen Gases vorgesehen. Um dennoch die gerade im Rohgas vorhandenen mehrere Hundert ppmv detektieren zu können, wurde eine Methode zum Verdünnen des Gases entwickelt.

Während der Projektlaufzeit konnten 10 verschiedene, häufig wiederkehrende Schwefelverbindungen im Synthesegas gefunden werden. Durch Gegenproben konnten davon 9 identifiziert werden. Eine oft vertretene Schwefelverbindung, welche im Hydrolysereaktor gebildet wird, konnte bis zum Projektende nicht ermittelt werden. Neben den am häufigsten vertretenen Verbindungen Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ), Karbonsulfid ( $COS$ ) und Thiophen ( $C_4H_4S$ ) konnten drei Thiole (Methanthiol  $CH_3SH$ , Ethanthiol  $C_2H_5SH$ , 1-Buthanthiol  $C_4H_9SH$ ), Kohlenstoffdisulfid ( $CS_2$ ) und die nur in Spuren in einer Versuchswoche nachgewiesenen Schwefelverbindungen Dimethylsulfid ( $C_2H_6S$ ) und Dimethyldisulfid ( $C_2H_6S_2$ ) erkannt werden.

## **5. Eingesetzte Biomassen**

In der ArtFuel-Anlage wurden über die Jahre verschiedenste Biomassen eingesetzt. Ursprünglich konzipiert wurde das Eintragungssystem des Vergasers für pelletierte und stückige Biomassen. In einem durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) geförderten Projekt wurde die ArtFuel-Anlage dahingehend modifiziert, dass nicht pelletierte Biomassen, insbesondere Halmgüter, genutzt werden können [10].

Während der ABSART-Versuchswochen kamen Holz, gehäckseltes Miscanthus-Stroh, Stroh (Weizenstroh) und zuletzt eine weitere, hoch schwefelhaltige Biomasse zum Einsatz, für die eine Geheimhaltungsvereinbarung zu unterzeichnen war. Holz lag in Hobelspänen vor und wurde hauptsächlich zum An- und Abfahren eingesetzt. Für die Versuche im Shift-Reaktor kam Holz auch als Beispiel für eine schwefelarme Biomasse zum Einsatz. Miscanthus wurde gehäcksel angeliefert. Das Weizenstroh wurde als Ballen bereitgestellt. In einem aus dem oben angeführten Projekt stammenden Ballenauflöser und einem Strohhäcksler wurde das Stroh zerkleinert und pneumatisch in den Biomassebunker gefördert. Zusätzlich zu den eigentlichen ABSART-Versuchswochen konnten Erfahrungen am Shift-Reaktor bei der Vergasung von Holzkohle und somit einem äußerst trockenen Brennmaterial gesammelt werden.

**Tab. 5-1:** Brennstoffanalysen eingesetzter Biomassen

Kurzanalyse	Hobelspäne			Miscanthus			Häckselstroh			Biomasse A		
	Analysezustand (geteilt, gemahlen)			Analysezustand (vorgetrocknet, vorsortiert)			Analysezustand (geteilt, gemahlen)					
Bezugszustand		i. an.	wf	waf	i. an.	wf	waf	i. an.	wf	waf	waf	
Wassergehalt	w	9,27 %	0,00	0,00	8,6 %	0,00	0,00	8,21 %	0,00	0,00		Ma.-%
Asche (550 °C)	a	0,45	0,50	0,00	2,47	2,7	0,00	8,4	9,2	0,00		Ma.-%
Flüchtige Bestandteile	V	77,3	85,2	85,7	72,5	79,3	81,5	66,7	72,7	80,1		Ma.-%
Tiegelkoks (C + Asche)	NV	13,389	14,757	14,328	18,902	20,680	18,479	25,049	27,290	19,936		Ma.-%
fixer Kohlenstoff	C <sub>fix</sub>	12,936	14,257	14,328	16,434	17,980	18,479	16,619	18,105	19,936		Ma.-%
Summe		100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000		Ma.-%

**Elementaranalyse**

Kohlenstoff	C	44,6	49,1	49,3	44,5	48,7	50,0	40,4	44,0	48,5		Ma.-%
Wasserstoff	H	6,20	6,83	6,87	5,0	5,47	5,62	5,00	5,45	6,00		Ma.-%
Sauerstoff *	O	39,5	43,5	43,7	38,9	42,6	43,7	37,2	40,5	44,6		Ma.-%
Stickstoff (Kjeldahl)	N	0,065	0,071	0,07	0,37	0,405	0,42	0,430	0,468	0,52		Ma.-%
Schwefel	S	0,006	0,006	0,006	0,06	0,066	0,067	0,098	0,106	0,117	0,180	Ma.-%
Chlor	Cl	0,007	0,007	0,007	0,10	0,109	0,112	0,22	0,24	0,26		Ma.-%
Fluor	F		0,000	0,000		0,000	0,000		0,000	0,000		Ma.-%
Wasser	w	9,265	0,000	0,000	8,600	0,000	0,000	8,210	0,000	0,000		Ma.-%
Asche	a	0,454	0,500	0,000	2,468	2,700	0,000	8,431	9,185	0,000		Ma.-%
Summe		100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000		Ma.-%

\* berechnet

**Brennstoffkennwerte**

Mindestsauerstoffbedarf	O <sub>min</sub>	0,90	1,00	1,00	0,84	0,92	0,94	0,77	0,84	0,93		m <sup>3</sup> /kg
Mindestluftmenge	l <sub>min</sub>	4,30	4,74	4,77	4,00	4,37	4,49	3,69	4,02	4,43		m <sup>3</sup> /kg
Mindestluftmenge	l <sub>min</sub>	5,57	6,13	6,16	5,17	5,66	5,81	4,77	5,20	5,72		kg/kg
Brennwert (Analyse)	H <sub>o</sub>	18,01	19,85	19,95	17,42	19,06	19,59	16,35	17,81	19,62		MJ/kg
Heizwert (Analyse)	H <sub>u</sub>	16,42	18,35	18,44	16,10	17,84	18,34	15,06	16,63	18,31		MJ/kg
Heizwert (Boje)	h <sub>u</sub>	16,96	18,94	19,03	15,91	17,63	18,12					MJ/kg
Heizwert (Verbandsformel)	h <sub>u</sub>	16,42	18,34	18,43	15,05	16,69	17,16	13,93	15,39	16,95		MJ/kg

**Spurenanalyse**

Calcium	Ca		0,0	0,0	1,4	1,5	1,6	3,5	3,8	4,2		mg/kg
Kalium	K		0,0	0,0	6,7	7,3	7,5	12	13,1	14,4		mg/kg
Magnesium	Mg		0,0	0,0	0,5	0,5	0,6	0,9	1,0	1,1		mg/kg
Natrium	Na		0,0	0,0	0,1	0,1	0,1					mg/kg
Phosphor	P		0,0	0,0	0,45	0,5	0,5					mg/kg

**Ascheschmelzverhalten**

Atmosphäre		oxidierend			oxidierend	reduzierend		oxidierend	oxidierend			
Sinterbeginn	T <sub>S</sub>	780			700	720		740	737			°C
Erweichungstemperatur	T <sub>E</sub>	1040			855	850		770	785			°C
Halbkugeltemperatur	T <sub>H</sub>	1382			1044	1044		1185	1174			°C
Fließtemperatur	T <sub>F</sub>	1404			1066	1070		1313	1295			°C

## 6. Schwefelentfernung

In **Abb. 6.1-1** ist die gestufte Schwefelabscheidung der ABSART-Anlage dargestellt. Die Abscheideraten beruhen auf den Analyseergebnissen und sind über die Versuchswochen gemittelte typische Werte. Eingesetzt wurden Stroh und Miscanthus.

Die in der Tabelle dargestellten Konzentrationen stellen einen groben Mittelwert aus den Versuchswochen und dem Anteil der jeweiligen Schwefelverbindung am Gesamtschwefelgehalt des Gases dar. Eine bis jetzt unbekannte Schwefelverbindung mit der Retentionszeit von 10,5 Minuten wurde im Rohgas in nur einer Probe gefunden. Ansonsten wurde sie häufig im Hydrolyse-Reaktor gebildet und am Eingang sowie Ausgang der Schwefelwäsche mit etwa 2 ppmv nachgewiesen. In der Selexol-Wäsche wird sie zu annähernd 100% ausgewaschen.

Die Sulferox-Wäsche hält nahezu sämtlichen Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) und Ethanthiol ( $C_2H_5SH$ ) zurück. Methanthiol ( $CH_3SH$ ) wird zu einem merklich geringeren Teil hier ausgewaschen. Nicht aufgenommen werden Karbonsulfid ( $COS$ ), Kohlenstoffdisulfid ( $CS_2$ ), Thiophen ( $C_4H_4S$ ) und Buthanthiol ( $C_4H_9SH$ ).

Die drei zuletzt genannten Verbindungen und die bis jetzt unbekannte Schwefelverbindung werden durch die Selexol-Waschflüssigkeit fast vollständig aufgenommen. Karbonsulfid verbleibt in etwa zur Hälfte im Synthesegas. Das restliche, in der Sulferox-Wäsche noch nicht ausgewaschene Methanthiol wird hier größtenteils herausgeholt. Die Selexol-Wäsche ist somit neben der Kohlendioxid-Abscheidung auch hervorragend für das Auswaschen diverser Schwefelverbindungen geeignet.

Mit dem derzeit in der ABSART-Anlage installierten dreistufigen Aktivkohlefilter konnten sämtliche Schwefelverbindungen bis unter die Nachweisgrenze gebracht werden.

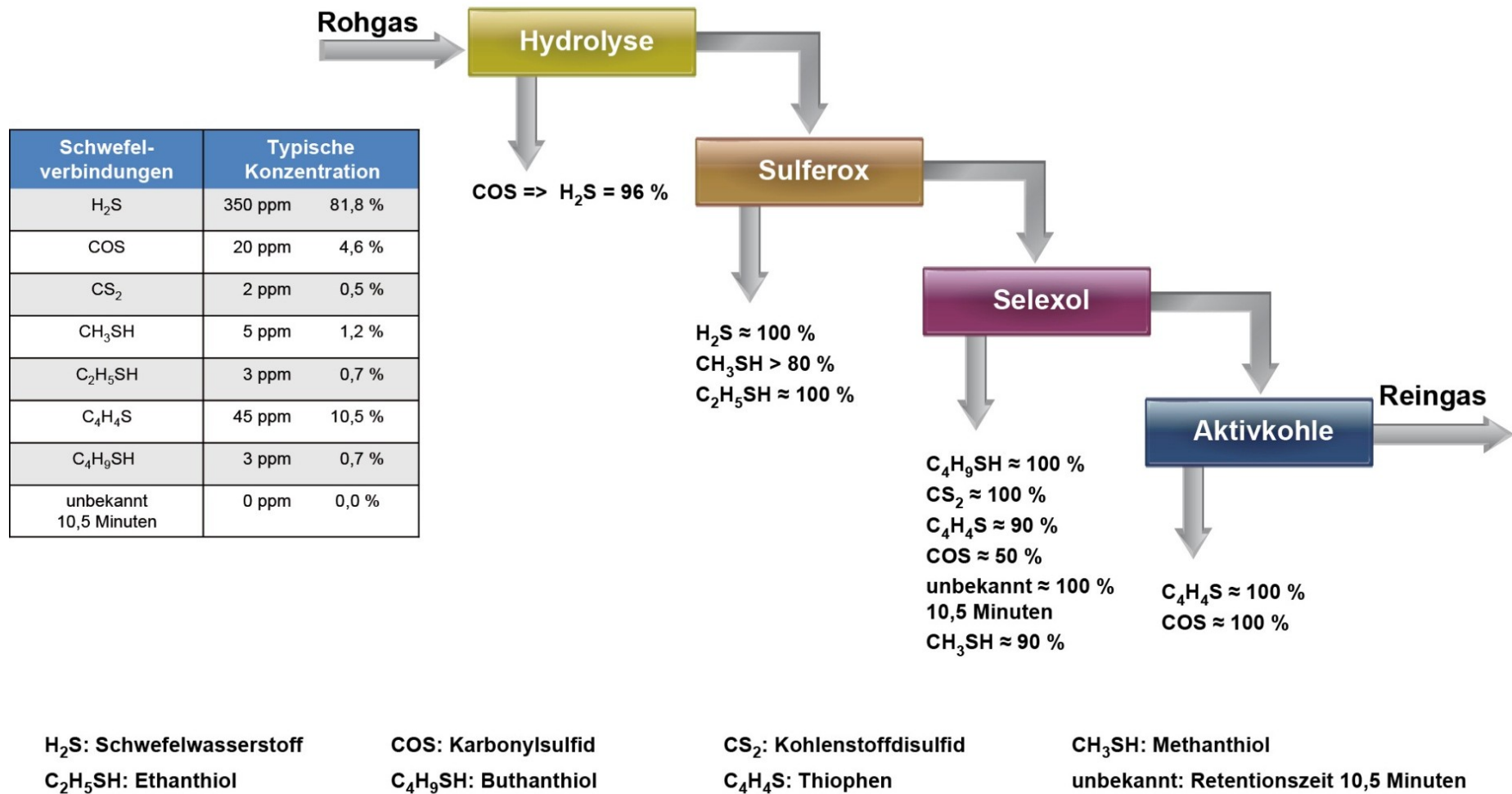


Abb. 6.1-1: Schwefelabscheidung in der ABSART-Anlage

## 7. Heißgasfiltration

### 7.1 Entwicklungsarbeiten zum Filter

Die Konstruktion ist als vertikales Filter ausgeführt. Der Apparat besitzt drei Kammern zu je vier Kerzen, welche in einer Aufhängung lagern und mittels Befestigungsplatten vorgespannt werden. Die Kerzen werden von außen angeströmt. Das gereinigte Gas verläßt den Apparat über Kopf. Oberhalb befindet sich ein Druckbehälter mit einer Vorheizung, aus dem heraus die Abreinigung der Kerzen mittels Dampf oder Stickstoff erfolgt. Zugrunde liegt das Impuls-Jet-Verfahren mit differenzdruckabhängigen Abreinigungszyklen. Die Stäube sammeln sich im konisch zulaufenden Behälter und werden über ein stickstoffgespültes Schleusensystem, bestehend aus zwei Kugelhähnen und einer Austragsschnecke, in einen Sammelbehälter gefördert. Dieser Austrag erfolgt zeitgesteuert. Die Auslegung des Heißgasfilters fand für einen Volumenstrom von 200 Bm<sup>3</sup>/h (ca. 57 kg/h) mit einer Staubbelastung von 5-16 kg/h, abhängig von der eingesetzten Biomasse, statt. Der Betriebsdruck liegt regulär bei 1 bar<sub>abs</sub>. Vor Inbetriebnahme neuer Kerzen ist ein Precoating mit Kalksteinmehl zum Aufbau einer Filterhilfsschicht vorgeschrieben. Die Abreinigung erfolgt meist mit Stickstoff, vorgeheizt auf 300°C und einem Abreinigungsdruck von 2-3 bar. Der Grenzwert des Differenzdruckes über die belegten Filterkerzen zum Auslösen des Abreinigungsvorgangs beträgt 25-32 mbar.

Zum Einsatz kommen keramische Filterkerzen aus Aluminiumsilikatfasern. Die getesteten Kerzen hatten zu Vorhabensbeginn eine Länge von 1500 mm, eine Wanddicke von 10 mm und dementsprechend eine Filterfläche von 0,28 m<sup>2</sup>.

Leider ergab sich die Gefahr, dass die Filterkerzen mit ihrer Spitze in Kontakt mit Staub einer hohen Dichte standen. Häufig verursachte dies Kerzenbruch. Daran änderten auch Umbauarbeiten zur Strömungsführung, Variationen des Grenz- oder des Abreinigungsdrucks nichts. Erst der Einbau von Kerzen einer Länge von 1250 mm führte zu einer deutlichen Verlängerung der Standzeiten. Die Filterfläche minimierte sich dabei allerdings auf 0,19 m<sup>2</sup> pro Kerze.

Das Heißgasfilter arbeitet bei einer Temperatur oberhalb von 500°C. Nach Literaturwerten [11] liegt dies deutlich über dem Richtwert von 300°C, ab dem mit nennenswerter Teerkondensation zu rechnen ist. Die Experimente an der ArtFuel-Anlage zeigten aber einen kontinuierlichen Anstieg des Grunddruckverlustes. Um die Ursache herauszufinden, wurden dem Rohgas Teerproben entnommen. Analysen mittels Simulierter Destillation wiesen nach, dass bis zu 5 % der in der Vergasung entstehenden Teere einen Kondensationspunkt oberhalb von 500°C und der üblichen Arbeitstemperatur des Heißgasfilters besitzen können (siehe **Abb. 7.1-1**).

Diese Verbindungen setzen sich in den Wandungen der Filterkerzen bei entsprechenden Betriebstemperaturen ab. Weiterhin kann es zum Verkleben der Partikel auf der Oberfläche der Filterkerzen kommen. Nach einem Versuchsbetrieb sind die Wandungen der Kerzen komplett schwarz gefärbt, was auf eine Durchdringung der gesamten Wand mit sehr feinen Rußpartikeln oder Teerverbindungen hindeutet. Idee war nun, die organischen Störstoffe durch Abbrennen im laufenden Betrieb zu beseitigen.

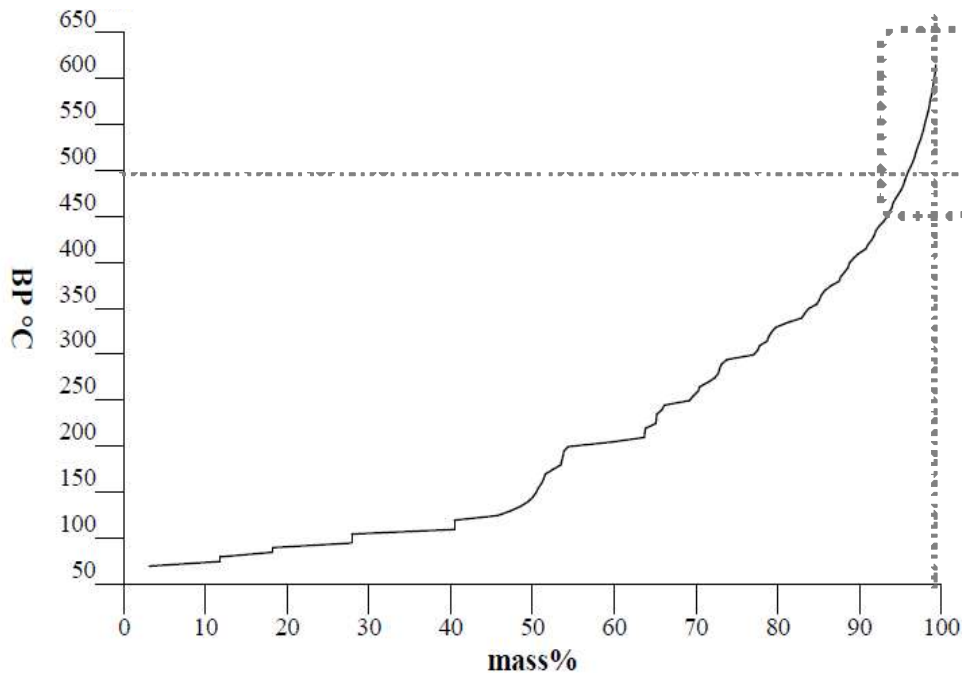


Abb. 7.1-1: Verdampfungspunktkurve von Teeren aus der Strohvergasung [12]

Zum Freibrennen wird die Gasreinigungsstrecke heraus genommen und das den Vergaser verlassende Synthesegas direkt in die Nachbrennkammer geleitet. Bei Betriebstemperaturen über 300°C wurde dem Heißgasfilter kontrolliert Luft zugeführt, so dass es zum Zünden der Kokspartikel auf den Filterkerzen kam. In **Abb. 7.1-2** ist ein Abbrennen des Filterkerzenbelages dargestellt.

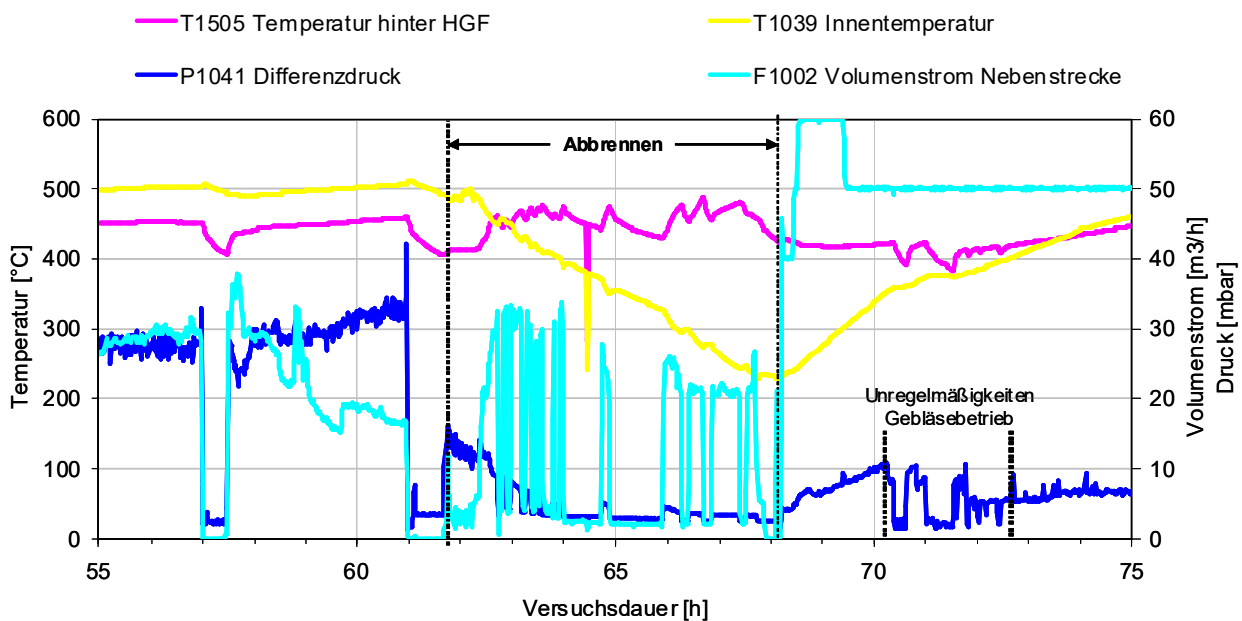


Abb. 7.1-2: Exemplarischer Freibrandprozess

Bis zu einer Betriebszeit von 61 h ist ein ansteigender Druckverlust (P1041) während des regulären Vergasungsbetriebes bis ca. 32 mbar erkennbar, obwohl der Volumenstrom (F1002) durch das Heißgasfilter kontinuierlich reduziert wurde. Während des Abbrennens wurde die Sauerstoffzufuhr über den Volumenstrom und den steuernden Saugzug eingestellt. Im Bereich von 62-64 Betriebsstunden nahm der Druckverlust sichtbar ab. Die Innentemperatur des Heißgasfilters (T1039), gemessen im Freiraum zwischen den Kerzenbündeln, zeigt währenddessen einen stetigen Temperaturabfall an. Jedoch kann man an der Temperatur in der Leitung hinter dem Heißgasfilter (T1505) deutlich die Abbrennvorgänge parallel zum Volumenstrom anhand des Temperaturanstiegs beobachten. Anhand der Online-Gasanalysen ist gleichzeitig ein Anstieg des Kohlenstoffdioxid-Gehaltes zu verzeichnen.

Nach erfolgtem Abbrennen ließ sich der reguläre Betrieb der Gasreinigungsstrecke bei einem Volumenstrom von 50 Nm<sup>3</sup>/h wieder aufnehmen. Der Differenzdruck stieg bis zu einem eingestellten Grenzwert von 10 mbar an und der Abreinigungszyklus lief ab Betriebsstunde 72,5 mit einem Grenzwert von 7 mbar problemlos. Damit lässt sich feststellen, dass ein Abbrennen des Filterbelages im Betrieb durchführbar ist und zur gewünschten Verminderung des Druckverlustes führt.

Vergleichsmessungen zwischen neuen und bereits ausgebrannten Filterkerzen ergaben eine große Vergleichbarkeit der Eigenschaften [13]. Die ausgebrannten Kerzen zeigten einen geringfügig geringeren Druckverlust und damit eine etwas höhere Gasdurchlässigkeit als die neuen Elemente. Aufnahmen mit einem Elektronenmikroskop stellten ebenfalls vergleichbare Strukturen der unterschiedlichen Elemente dar. Die ausgebrannten Kerzen wiesen nur einen sehr kleinen Anteil verbliebener Filterkuchenrückstände auf. Das Gewicht ausgebrannter Kerzen im Vergleich zu neuen hatte um ca. 27% abgenommen. Die Gewichtsreduzierung kann zumindest teilweise mit dem Verflüchtigen von Bindemittelkomponenten bei Temperaturen ab 500°C in Zusammenhang gebracht werden. Klangproben und Messungen im Rahmen eines C-Ring-Tests festigten die Vermutung, dass die organischen Bindemittel durch Sinterung des Silikats ersetzt wurden.

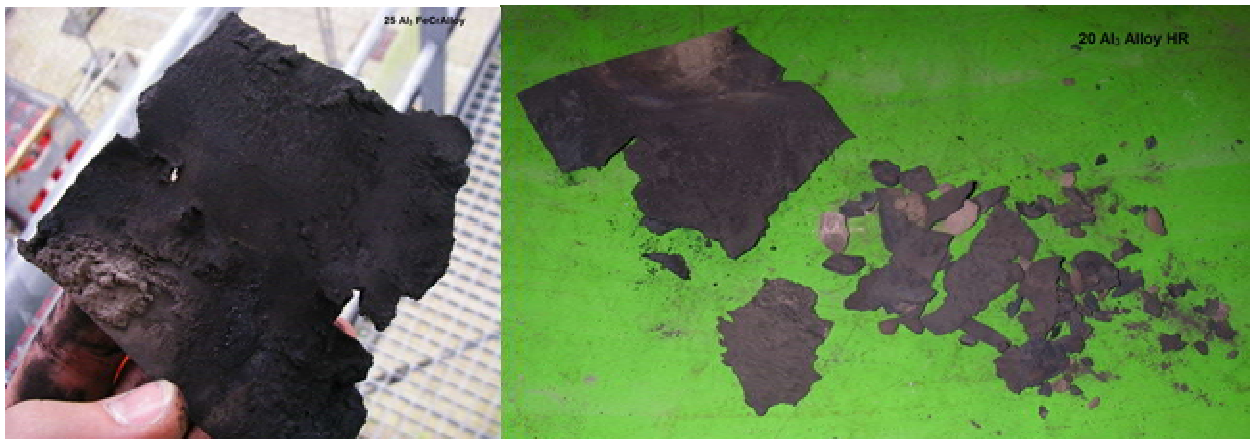
Im Weiteren war bei der Auswertung der Daten aus dem C-Ring-Test ein Unterschied der Stabilität der Kerzen festzustellen. Es zeigte sich deutlich, dass das Ausbrennverfahren eine Erhöhung der Stabilität zur Folge hat. Die Sinterung nimmt demnach mit der Häufigkeit oder dem längeren Einfluss hoher Temperaturen zu. Das kann jedoch auch bedeuten, dass ab einer gewissen Dauer die Sprödigkeit zunimmt [12].

Insgesamt unterstreichen die Messergebnisse den Erfolg der Regeneration der Filterelemente mittels Ausbrennen.

## **7.2 Metallische Filterkerzen**

Keramische Filterelemente besitzen wegen ihrer hohen Porosität nur eine geringe mechanische Festigkeit. Als Lösung bieten sich teure, aber mechanisch stabile metallische Filterkerzen an. Da dies jedoch im Bereich der Biomassevergasung nicht Stand der Technik ist, konnten seitens der Hersteller keine Angaben zur Anwendung in Synthesegasen aus Biomassen im vorgegebenen Temperaturbereich gemacht werden. Im Gegensatz zu anderen Einsätzen sind hierbei insbesondere korrosive Verbindungen mit Schwefel- und Chlorbestandteilen sowie

Wasserstoff im Gas enthalten. Weiterhin kann es bei den versuchsanlagentypischen häufigen An- und Abfahrzuständen zu einer Mehrbelastung besonders durch Kondensation kommen. Zu Testzwecken stellte ein Filterkerzen-Hersteller der CUTEC Materialproben zur Verfügung, die zur Überprüfung der Beständigkeit in die Synthesegaszuführung des Heißgasfilters eingebaut wurden. Diese Proben verblieben für ca. 235 Betriebsstunden und mehrere An- und Abfahrzyklen vor Ort. Bei den Materialproben handelte es sich um Nickelbasislegierungen mit einer hohen Korrosionsresistenz in Bezug auf hohe Temperaturen und Schwefelverbindungen. Zur Anwendung kamen Alloy HR mit einer angegebenen Maximaltemperatur von 600°C und guter Korrosionsbeständigkeit bei Anwesenheit von Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Fecralloy mit einer Maximaltemperatur von 1000°C und Beständigkeit gegenüber Schwefelverbindungen im Allgemeinen. Das Ergebnis war für Testzeiten von 60 und 235 Betriebsstunden dermaßen eindeutig, dass der Weg nicht weiter verfolgt wurde (s. **Abb. 7.2-1**).



**Abb. 7.2-1:** Dem Synthesegas ausgesetzte metallische Platten, links 25 Al<sub>3</sub> FeCr Alloy, rechts 20 Al<sub>3</sub> Alloy HR

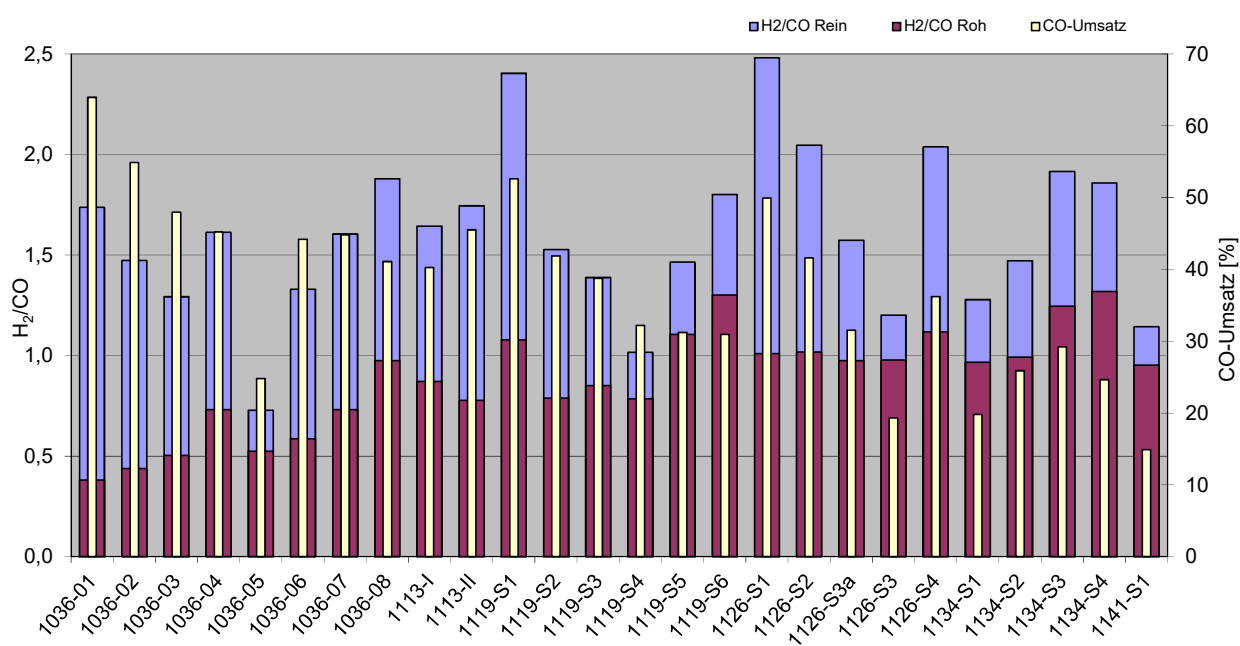
Die verwendeten Metallproben neigten zu erheblichen Korrosionen und schieden somit als Material für Filterkerzen aus.

## 8. Synthesegaskonditionierung

### 8.1 Einstellung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses mittels Shift-Reaktor

#### 8.1.1 Einführung

Durch den Shift-Reaktor können verschiedene H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisse eingestellt werden. Somit lassen sich verschiedene Synthesen mit dem ArtFuel/ABSART-Konzept realisieren. In **Abb. 8.1-1** sind die CO-Umsätze und die H<sub>2</sub>/CO- Eingangs- und Ausgangsverhältnisse der durchgeführten Versuchswochen im Vergleich dargestellt.



**Abb. 8.1-1:** CO-Umsätze und H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis Roh- und Reingas der durchgeführten Versuchswochen im Vergleich

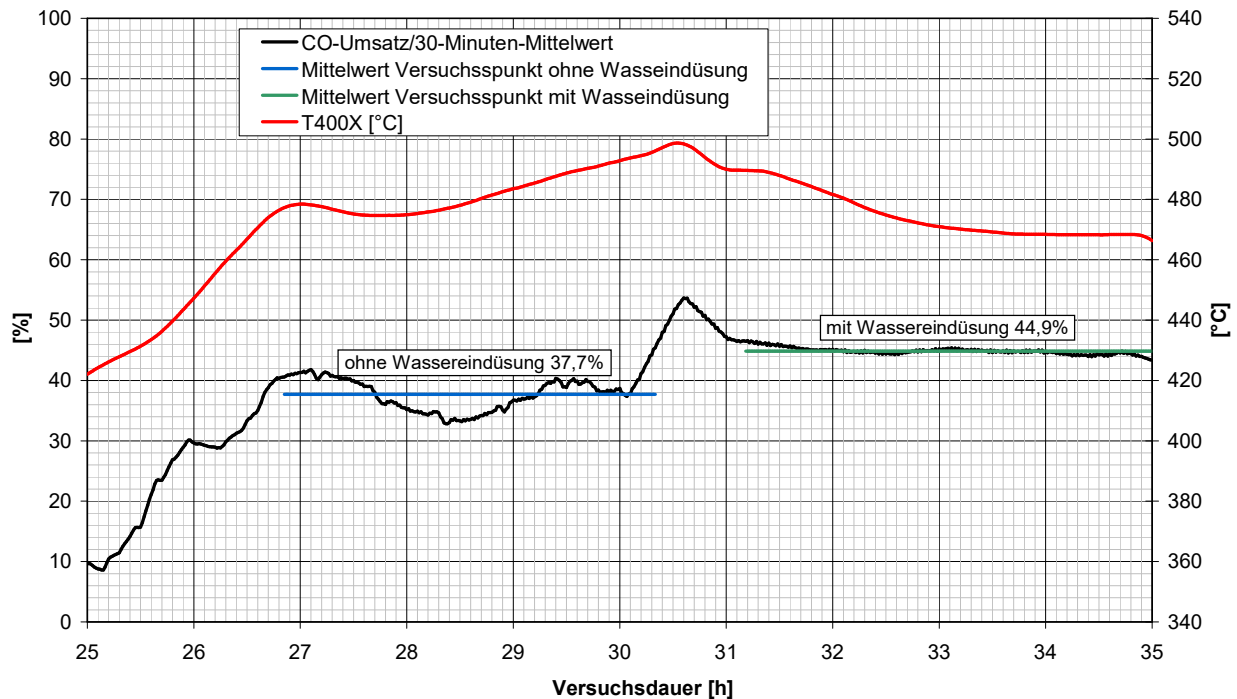
Im Rahmen des Projektes konnten hilfreiche Erfahrungen im Umgang mit dem Shift-Reaktor und dem eingesetzten Katalysator gesammelt werden. Durch Nachbeschwefeln kann nun im Betrieb der sinkende CO-Umsatz gebremst werden.

#### 8.1.2 CO-Umsatz bei trockenem Synthesegas

Für die Aktivität des Shift-Reaktors wird der CO-Umsatz herangezogen. Die Absolutwerte des ausgehenden H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisse können nur schwierig untereinander verglichen werden, da die Eingangsverhältnisse je nach Fahrweise stark schwanken können.

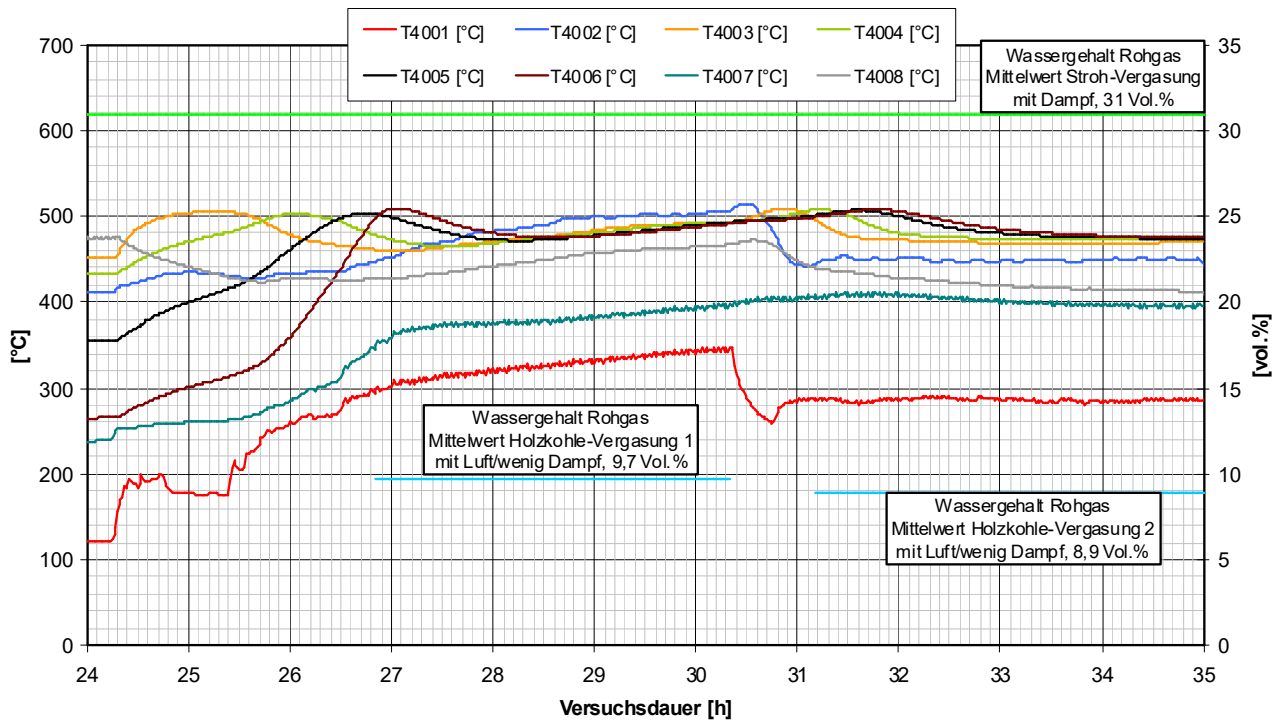
Im Rahmen der Vergasung von Holzkohle erwies sich die Wassereindüsung von einer anderen Seite als vorteilhaft. In der Wirbelschicht fand die Gaserzeugung mit Luft statt. Zur Fluidisierung wurde vergleichsweise wenig Dampf zugegeben. Somit wurde ein relativ trockenes Synthesegas erzeugt. In einer ersten Versuchseinstellung wurde der Shift-Reaktor ohne

Wassereindüsung betrieben, in einer zweiten mit. Bei den beiden Versuchseinstellungen lässt sich besonders die Auswirkung der Wassereindüsung beobachten. In **Abb. 8.1-2** sind Daten der beiden Versuchseinstellungen dargestellt. Deutlich erkennbar ist die wieder sinkende mittlere Reaktorinnentemperatur (T400X) bei der zweiten Versuchseinstellung. Sie resultiert aus der zugeschalteten Wassereindüsung. Für die Effektivität der Umsetzung ist der CO-Umsatz heranzuziehen. Dieser ist bei laufender Wassereindüsung um ca. 7%-Punkte höher.



**Abb. 8.1-2:** CO-Umsatz und mittlere Reaktorinnentemperatur T400X ohne und mit Wassereindüsung

In **Abb. 8.1-3** sind die Temperaturverläufe über den Reaktor aufgetragen. Deutlich erkennbar ist der Zeitpunkt der Synthesegaszugabe bei ca. 24,3 h. Der Temperaturanstieg, der systematisch durch die Katalysatorschüttung verläuft, deutet auf ein „Anspringen“ der exothermen Shift-Reaktion hin. Dieses Phänomen wiederholt sich beim Zuschalten der Wassereindüsung (30,4 h). Auch hier scheint die Reaktion noch einmal „Anzuspringen“. Erklären lässt sich dies mit Hilfe der Versuchseinstellungen der Wirbelschicht. Die Vergasung wurde mit Luft und einer sehr geringen Menge Wasserdampf (etwa 15 kg/h) als Fluidisierungsmittel durchgeführt. Dadurch wurde ein vergleichsweise trockenes Synthesegas erzeugt. Im Rohgas wurden Wassergehalte von unter 10 Vol.% ermittelt. Bei den Strohvergasungs-Versuchen, in denen mit Dampf als Fluidisierungsmittel gearbeitet wurde, wurden mindestens 30 kg/h Wasserdampf dem Vergaser zugeführt. Der Wassergehalt im Rohgas lag dann durchschnittlich bei etwa 31 Vol.%.

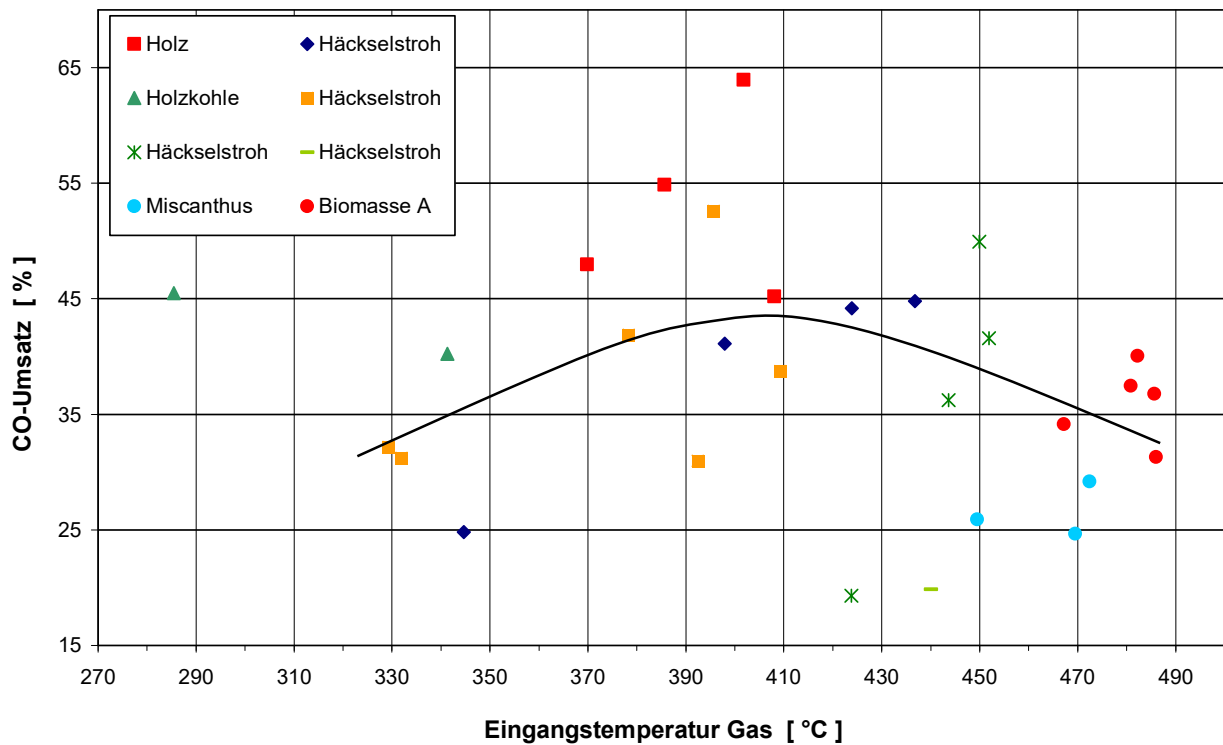


**Abb. 8.1-3:** Temperaturverläufe und Druckverlust im Betrieb

Somit dient die verbaute Wassereindüsung neben einer Temperaturkontrolle auch dem Anstoßen der Reaktion bei trockenen Synthesegasen.

### 8.1.3 Optimale Betriebstemperatur der Shift-Stufe

Über mehrere Versuchswochen wurden Daten gesammelt und einzelne Versuchspunkte zusammen getragen (s. **Abb. 8.1-4**).



**Abb. 8.1-4:** CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur in den Shift-Reaktor

Nach der groben Trendlinie ergibt sich ein maximaler Umsatz bei 400°C. Unter 400°C wird die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, als dass ein zufriedenstellender Umsatz des Kohlenmonoxids im Reaktor stattfinden kann. Bei höheren Temperaturen liegt das thermodynamische Gleichgewicht im zunehmenden Maße hingegen auf der Edukt-Seite.

Der Verlauf der Kurve stimmt gut mit Ergebnissen aus einem abgeschlossenen Vorhaben überein, bei dem ein Laborreaktor mit Flaschengasen beschickt wurde [2].

### 8.1.4 Niedrige Kohlenwasserstoffe

Getestet werden sollte, ob der Shiftkatalysator evtl. in der Lage ist, durch Hydrolyse Kohlenwasserstoffe zu spalten. Erkennbar wäre dies an einer Zunahme der niedrigen (kürzeren) Kohlenwasserstoffe.

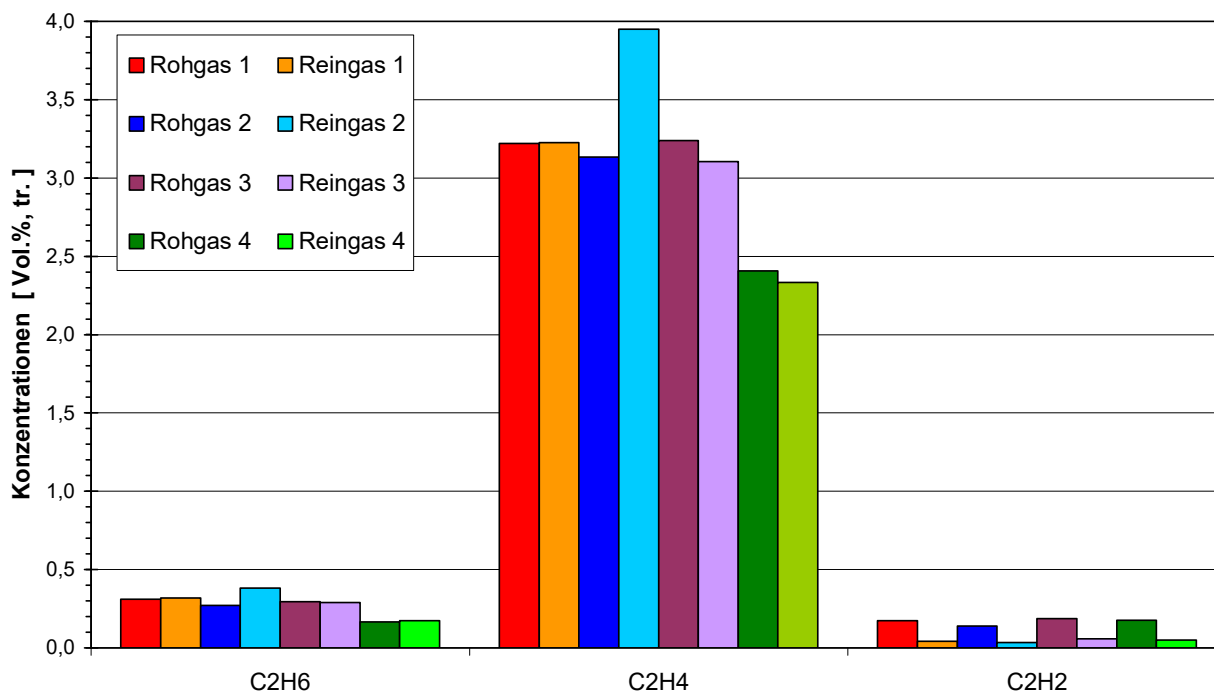


Abb. 8.1-5: Vergleich der niedrigen Kohlenwasserstoffverbindungen im Roh- und Reingas

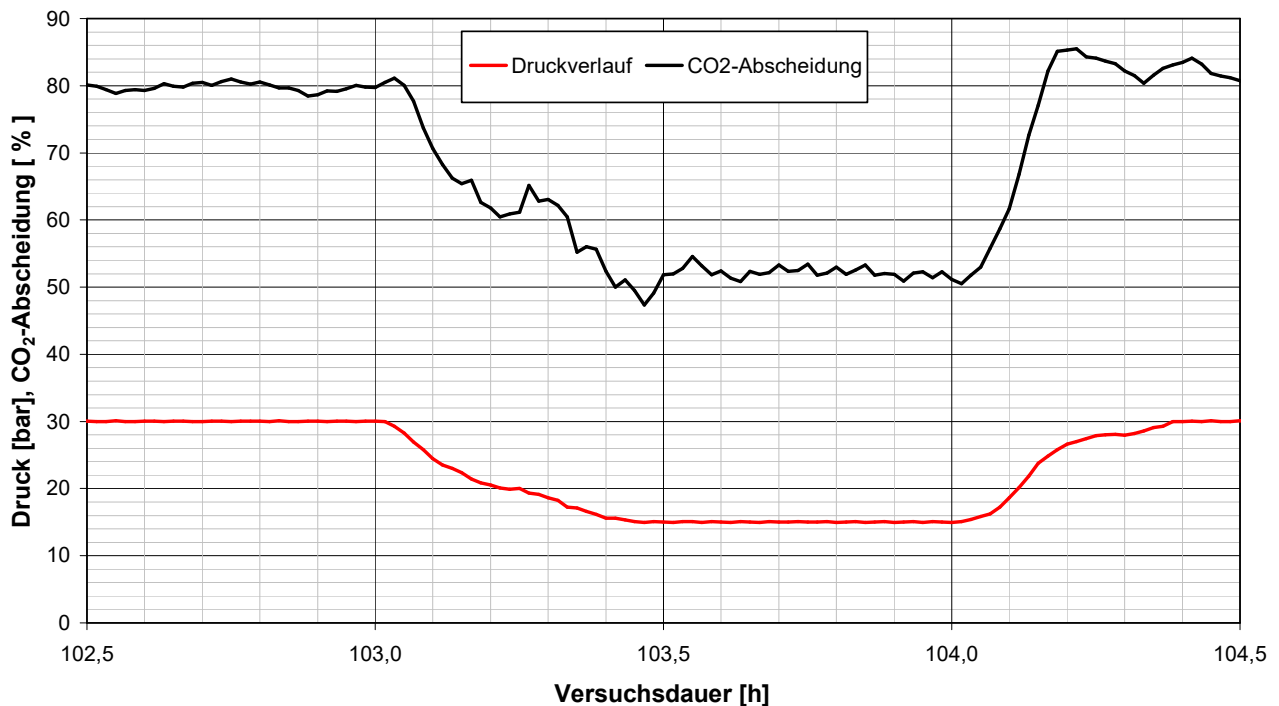
In **Abb. 8.1-5** sind die niedrigen Kohlenwasserstoffverbindungen im Synthesegas vor und hinter dem Shiftreaktor im Vergleich dargestellt. Es lassen sich keine Tendenzen zu Konzentrationsänderungen über den Reaktor erkennen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Teere in dem Reaktor nicht gecrackt wurden.

## 8.2 Abreicherung von syntheseinerten Gasbestandteilen

Die Selexol-Wäsche wurde vor allem zum Auswaschen von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) errichtet. Das im Synthesegas enthaltene Kohlendioxid stammt aus der Teilverbrennung der Biomasse im Vergasungsteil, mit der die erforderlichen Reaktionstemperaturen bereitgestellt werden. Kohlendioxid würde als inerte Gaskomponente durch eine Synthese gehen und entsprechend die Baugröße einer Anlage vergrößern. Ziel war eine deutliche Reduzierung des CO<sub>2</sub>.

Bei der Selexol-Wäsche können mehrere Parameter variiert werden. In der Absorptionskolonne können sowohl Druck als auch Temperatur eingestellt werden. Zusätzlich kann die Waschflüssigkeitsumlauftrate verstellt werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Desorptionskolonne mit hinzuzuschalten oder auch ohne zu fahren. In dieser Desorptionskolonne können die Temperaturen der aufzubereitenden Waschflüssigkeit und des Stripmittels verändert werden. Einstellbar ist zudem die zugegebene Menge an Desorptionsmittel.

In einer Versuchswoche wurde der Druck in der ABSART-Anlage gesenkt, um Auswirkungen auf den Abscheidegrad zu ermitteln. Sämtliche anderen Parameter (Durchfluss Waschflüssigkeit und Gasvolumenstrom, Temperaturen in der Absorptionskolonne) wurden weitgehend konstant gehalten.



**Abb. 8.2-1:** Abscheideleistung für Kohlendioxid bei verändertem Druck

Erwartungsgemäß steigt die Abscheideleistung mit dem Druck. In **Abb. 8.2-1** zu erkennen ist, dass bis zu einem Druck von 30 bar die Abscheideleistung auf 80 % ansteigt. Dies ist für Fischer-Tropsch Synthesen attraktiv, da diese i.d.R. bei ca 25 bar arbeiten. Die Methanherstellung kann drucklos mit guten Wirkungsgraden bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 350 °C arbeiten [14]. Damit läge die CO<sub>2</sub>-Abscheidung unter den angesetzten Bedingungen bei sehr kleinen Werten.

Ein wichtiger Parameter ist die Eintrittstemperatur der Waschflüssigkeit. Versuchsweise wurden die Kühler für das aus der Sulferox-Wäsche kommende warme Synthesegas und für den aus der Desorptionskolonne fließenden Waschflüssigkeitsstrom ausgeschaltet. Die Absorptionstemperaturen stiegen so von 10°C in der Kolonne auf knapp 28°C (T9002, Temperatur im Kolonnenkopf). Die Waschflüssigkeitseintrittstemperatur in die Kolonne nahm von 5°C auf etwa 26°C zu (T9008) (s. **Abb. 8.2-2**).

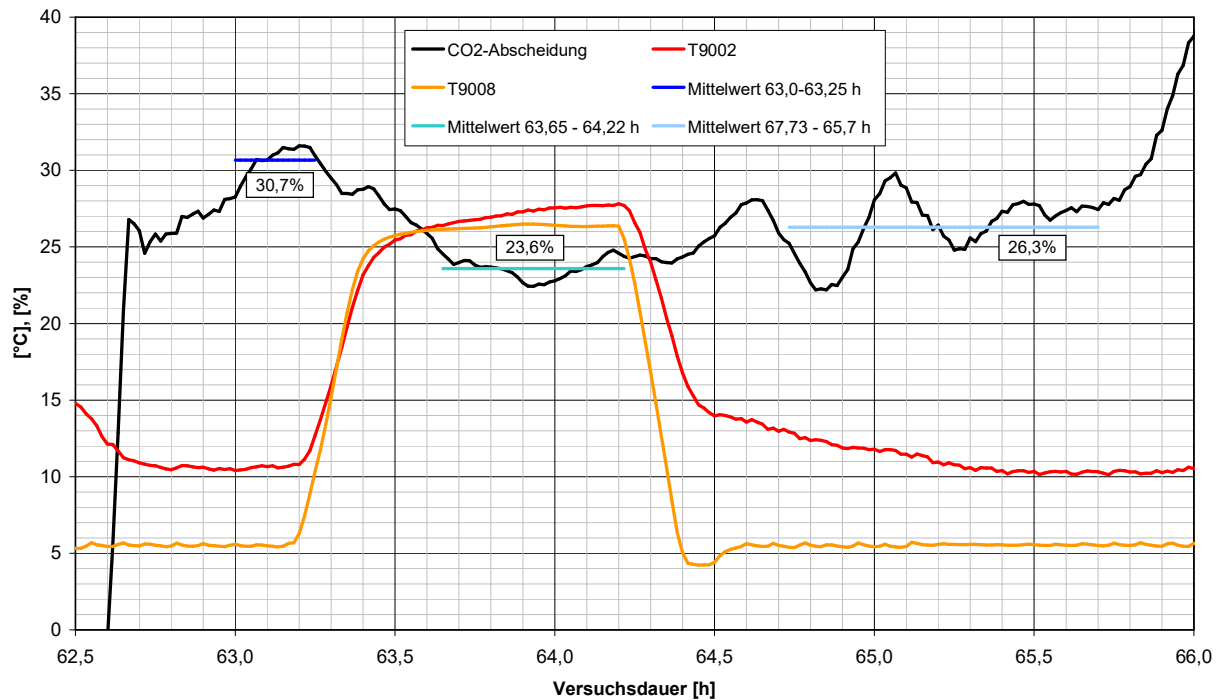
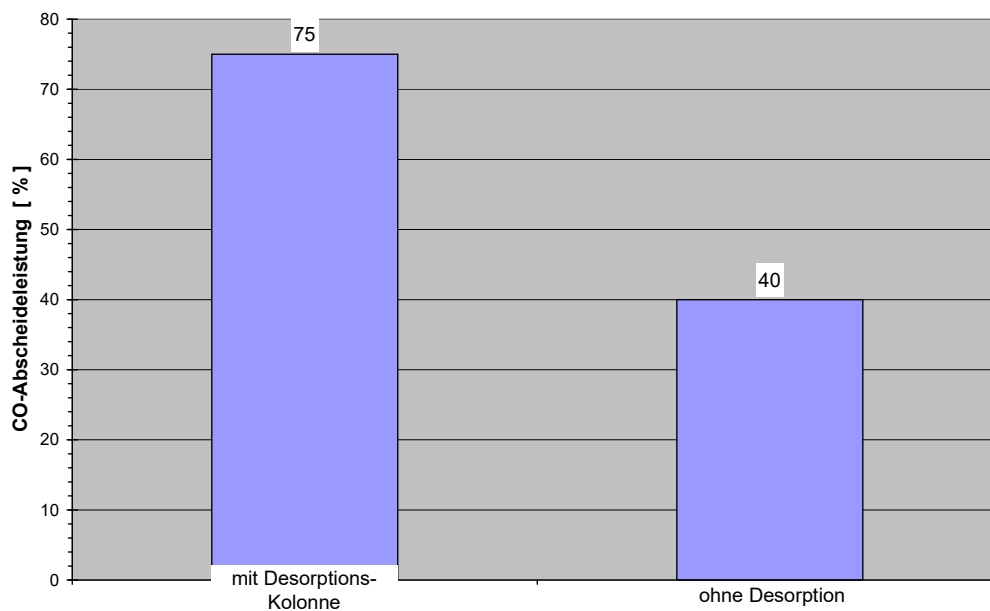


Abb. 8.2-2: Abscheideleistung bei veränderter Absorbtemperatur

Die Kohlendioxid-Abscheiderate sank dabei deutlich von knapp über 30% (63,2. Stunde, schwarze Linie) auf unter 24%. Der Versuch wurde dementsprechend abgebrochen und die ursprüngliche Kühlung in der 64,2. Stunde wieder eingeschaltet. Die Abscheiderate stieg dann wieder.

In der auch im Projektantrag dargestellten Entwurfskizze der Selexol-Wäsche war keine Desorptionskolonne vorgesehen. Allein durch das Entspannen der Waschflüssigkeit sollten die in der Absorptionskolonne aufgenommenen Gase aus der Waschflüssigkeit entgasen und somit eine Wiederaufbereitung der Waschflüssigkeit erfolgen.

In einem Versuch wurde ein Vergleich zwischen mitlaufender und ausgeschalteter Desorptionsstufe erstellt. Mit ausgeschalteter Kolonne sank die Abscheideleistung deutlich von 75 auf 40 % (s. **Abb. 8.2-3**). Auch durch eine Druckerhöhung war keine wesentliche Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Entfernung mehr möglich.



**Abb. 8.2-3:** Einfluss der Desorption auf die Abscheideleistung

Die Desorptionsstufe ist demnach erforderlich, um zufriedenstellende Abscheideraten zu erreichen.

## 9. Zusammenfassung

Die Gaserzeugung aus Halmgütern für energetische Zwecke wird an Bedeutung gewinnen. Dies betrifft sowohl die Strom- und Wärmeerzeugung als auch die Synthese von Energieträgern wie SNG oder BtL. Mit dem vorliegenden Vorhaben konnten bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der Gasreinigung und –aufbereitung dezentraler Anlagen erzielt werden. Dies gilt im einzelnen für:

- **Heißgasfiltration:** Durch die Koexistenz von Teeren, Pflanzennährstoffen, Kohlenstoff und Silikaten ist dieser Reinigungsschritt anspruchsvoll. Für Rohgas aus Halmgütern ist er kein Stand der Technik. Im Vorhaben besaßen getestete metallische Materialien keine chemische Beständigkeit. Nach ca. max. 200 Betriebsstunden waren sie stark zerfressen. Durch Anpassungen der Geometrie und der Strömungsführung sowie durch regelmäßiges Freibrennen wurde die Standfestigkeit keramischer Filterkerzen deutlich erhöht.
- **Schwefelentfernung:** Neben den sehr bekannten Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) und Karbonsulfid ( $COS$ ) wurden sieben weitere bei der Gaserzeugung aus Stroh und Miscanthus gefunden: Kohlenstoffdisulfid ( $CS_2$ ), Methanthiol ( $CH_3SH$ ), Ethanthiol ( $C_2H_5SH$ ), Buthanthiol ( $C_4H_9SH$ ) und Thiophen ( $C_4H_4S$ ). Für eine wirkungsvolle Abscheidung sind die drei getesteten Stufen  $COS$ -Hydrolyse ( $COS \rightarrow H_2S$ ), Sulferox (vorzugsweise zur Wandlung der Hauptkomponente  $H_2S$  zu elementarem Schwefel) und Selexol (Abscheidung von  $C_2H_5SH$ ,  $CS_2$ ,  $C_4H_4S$ ,  $COS$  und  $CH_3SH$ ) notwendig. Für einen abschließenden Aktivkohlefilter verbleiben noch ca. 1,0 bis 1,5 Mol.-% der in der Vergasung entstandenen Schwefelverbindungen.

Die biomassespezifische Schwefelanalytik wurde im Vorhaben entwickelt.

- **Gaskonditionierung:** Die Einstellung eines synthese-individuellen  $H_2:CO$ -Verhältnisses steht vor der Schwierigkeit, dass thermodynamisch und unter dem Gesichtspunkt „Gleichgewicht“ eine niedrige Temperatur die  $H_2$ -Bildung fördert. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt dann allerdings. Das Vorhaben [2] arbeitete mit dem verwendeten Sauggas-Shiftreaktor einen optimalen Temperaturbereich von 350 bis 370 °C unter Laborbedingungen heraus. Im vorliegenden Projekt wurde der Maximumsverlauf bestätigt, wobei das Optimum bei ca. 390 bis 410 °C lag. Eine höhere Temperatur erleichtert die Fahrweise des Shiftreaktors, da sich Teere weniger niederschlagen.

Die  $CO_2$ -Abtrennung aus dem Synthesegas ist stark temperaturabhängig: Bei einem für Fischer-Tropsch Synthesen angepaßten Wert von 30 bar konnten bis zu 80 % entfernt werden. Mit sinkendem erforderlichen Druck, z.B. für die Methansynthese, verschlechtert sich die Absorptionsfähigkeit der Waschflüssigkeit.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich mit den relativ einfachen Waschverfahren hohe Wirkungsgrade erzielen lassen.

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] Abschlußbericht zum Vorhaben *Synthetische Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen (ArtFuel)*, Förderinstitution: Niedersächsisches Umweltministerium (Hannover), Förderkennzeichen 17-32344/6/0/1/12-04032-5084 (2002), 2003-2004, 21. Dezember 2005.
- [2] *Verbundvorhaben OptiBtLGas: Optimierung des H<sub>2</sub>:CO-Verhältnisses im Synthesegas für die Produktion von Treibstoffen der 2. Generation an den exemplarischen Beispielen der BtL-Produktion sowie eines weiteren Anwendungsfalles, Teilvorhaben 1*; gefördert durch BMELV-Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (Berlin) über FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Gülzow), FKZ 220 182 07, 2008 - 2010
- [3] EU-Project: *RENEW-Renewable Fuels for Advanced Power Trains*, Contract No SES6-CT-2003-502705; 2004-2007, <http://www.renew-fuel.com/>.
- [4] *Filternde Abscheider - Heißgasfiltration*; VDI-Richtlinie 3677, Blatt 3 in VDI/DIN-Handbuch *Reinhaltung der Luft*, Bd. 6
- [5] Heidenreich, S.; Simeone, E.; Haag, W.; Nacken, M.; de Jong, W.; Salinger, M.: *Heißgasfiltration zur Synthesegasreinigung in der Biomassevergasung*; Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 71 (2011) Bd. 6, S. 281-288
- [6] Schaub, G.; Unruh, D.; Pabst, K.: *Fischer-Tropsch Synfuels from Biomass - Hydrocarbon Yield and Carbon Efficiency*; DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“, 14.-16. April 2008 in Velen, ISBN 978-3-936418-80-4, S. 93-100
- [7] *Themenfeld Kraftstoffe aus Biomasse: Planung und Bau einer Fischer-Tropsch Synthese im Technikumsmaßstab*; gefördert durch NBank-Investitions- und Förderbank Niedersachsen, 10.2009-03.2010, FKZ: W2 - 80113184
- [8] *Energy progress*, Verlag American Institute of Chemical Engineers, Bd. 7, 1987
- [9] Bloß, P.: *Die qualitative und quantitative Untersuchung von schwefelhaltigen Verbindungen aus Prozessgasen durch Gaschromatographie mit Hilfe des gepulsten photometrischen Detektors*; Diplomarbeit, eingereicht September **2011** am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU-Clausthal; angefertigt an der CUTec im Rahmen des Projekts ABSART
- [10] *Eintrag von gehäckseltem Stroh in eine zirkulierende Wirbelschicht*; gefördert durch BMELV-Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (Berlin) über FNR-Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Gülzow), FKZ: 22011808 (08 NR 118), 10.2008 - 05.2009
- [11] Nussbaumer, T.: *Verfahren und Potenzial der Biomasse-Vergasung*, in *Luftreinhaltung und Explosionsschutz bei Holzfeuerungen und Stand der Technik zur Holzvergasung*, ISBN 3-908705-01-0, Zürich, **2002**, S. 114

- [12] Grove, A.K.; Vodegel, S.: *Heißgasfiltration im Synthesegas aus Biomasse*; eingereicherter Artikel bei der Zeitschrift Chemie Ingenieur Technik CIT; **2011**
- [13] Vergleichsmessungen wurden durchgeführt vom Hersteller: CLEAR EDGE Filtration CFE GmbH, Erzwäsche 44, 38229 Salzgitter - Calbecht
- [14] Bajohr, S.; Henrich, T.: *Entwicklung eines Verfahrens zur Methanisierung von biomassestämmigen Synthesegas in Wabenkatalysatoren*; Gas • Erdgas 150 (2009), Nr. 1-2, S. 45-51

## 11. Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1.1-1</b>	Gasreinigung zu Projektbeginn ABSART	S. 4
<b>Abb. 1.1-2</b>	Entwicklung von Spurengaskonzentrationen über den Synthesegasweg	S. 5
<b>Abb. 1.1-3</b>	Entwicklung der Teerkonzentrationen über den Synthesegasweg	S. 6
<b>Abb. 1.3-1</b>	Geplante Apparateschaltung zur Synthesegaskonditionierung	S. 8
<b>Abb. 1.3-2</b>	Abhängigkeit des H <sub>2</sub> :CO-Verhältnisses von Verfahrensparametern im Gaserzeuger beim Brennstoff Holz	S. 10
<b>Abb. 1.3-3</b>	Grundfließbild Sulferox-Prozess zur Schwefelwasserstoffabscheidung	S. 12
<b>Abb. 1.3-4</b>	Aufbau der Selexol-Wäsche mit verfahrenstechnischen Schätzwerten	S. 13
<b>Abb. 2.6-1</b>	Fließbild der Gesamtanlage	S. 20
<b>Abb. 3.2-1</b>	Versuchsaufbau zum Testen der Waschflüssigkeiten	S. 22
<b>Abb. 3.2-2</b>	Schwefelwasserstoffgehalt im Reingas	S. 24
<b>Abb. 3.2-3</b>	Schwefelwasserstoffgehalt im Reingas nach Aufbereitungsversuch	S. 24
<b>Abb. 6.1-1</b>	Schwefelabscheidung in der ABSART-Anlage	S. 32
<b>Abb. 7.1-1</b>	Verdampfungspunktkurve von Teeren aus der Strohvergasung	S. 34
<b>Abb. 7.1-2</b>	Exemplarischer Freibrandprozess	S. 34
<b>Abb. 7.2-1</b>	Dem Synthesegas ausgesetzte metallische Platten	S. 36
<b>Abb. 8.1-1</b>	CO-Umsätze und H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis Roh- und Reingas der durchgeführten Versuchswochen im Vergleich	S. 37
<b>Abb. 8.1-2</b>	CO-Umsatz und mittlere Reaktorinnentemperatur T400X ohne und mit Wassereindüsung	S. 38
<b>Abb. 8.1-3</b>	Temperaturverläufe und Druckverlust im Betrieb	S. 39
<b>Abb. 8.1-4</b>	CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur in den Shift-Reaktor	S. 40

<b>Abb. 8.1-5</b>	Vergleich der niedrigen Kohlenwasserstoffverbindungen im Roh- und Reingas	S. 41
<b>Abb. 8.2-1</b>	Abscheideleistung für Kohlendioxid bei verändertem Druck	S. 42
<b>Abb. 8.2-2</b>	Abscheideleistung bei veränderter Absorbtemperatur	S. 43
<b>Abb. 8.2-3</b>	Einfluss der Desorption auf die Abscheideleistung	S. 44

## 12. Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1.1-1</b>	Angestrebte Synthesegasreinheiten vor der Synthese in ABSART	S. 7
<b>Tab. 2.3-1</b>	Übersicht Angebote Behälterbauer	S. 16
<b>Tab. 2.3-2</b>	Übersicht Angebote Pumpen	S. 17
<b>Tab. 2.2-2</b>	Übersicht Angebote Pumpen	S. 18
<b>Tab. 3.3-1</b>	Gaszusammensetzung	S. 26
<b>Tab. 3.3-2</b>	Übersicht der gemessenen H <sub>2</sub> S- und COS-Konzentrationen	S. 26
<b>Tab. 5.1</b>	Brennstoffanalysen eingesetzter Biomassen	S. 30