

Verfahrensübersicht: Gasreinigungsverfahren

Zusammenfassung

A. Bandi
ZSW
andreas.band@zsw-bw.de

Eine effiziente Gasreinigung für Synthesegas wird zukünftig voraussichtlich aus einer Kombination aus Heißgasreinigung und Niedertemperaturverfahren bestehen. Mit der Heißgaspartikelfiltration kann die erforderliche Konzentrationsgrenze für Synthesegas erreicht werden. Entsprechende Filtermaterialien sind kommerziell erhältlich. Die erforderlichen Teerkonzentrationen könnten zukünftig z.B. durch eine Teerspaltung mit einer Kombination von Oxidkatalysatoren und Metallkatalysatoren erreicht werden. Dieses Verfahren ist noch nicht Stand der Technik, es fehlt die Langzeiterfahrung. Die Spurenverunreinigungen können effizient mittels Niedertemperaturtrockenverfahren oder Wäschern beseitigt werden.

Einleitung

Aufgrund der hohen Reinheitsanforderungen an ein Synthesegas kommt der Produktgasreinigung bei der Biomassevergasung eine wichtige Bedeutung zu. Die Verunreinigungen im Synthesegas beeinflussen die Standzeiten der zur Synthese erforderlichen Prozessschritte, insbesondere die katalytischen Prozesse, mechanische Verdichtung etc. In *Tab. 1* sind die Reinheitsanforderungen an die Produktgase für verschiedene Anwendungen aufgeführt.

Die Angaben in *Tab. 1* sind als Anhaltswerte zu interpretieren und können in der Praxis stark variieren. Bis jetzt gibt es wenig Betriebserfahrungen mit Anlagen, bei denen eine Biomassevergasung mit einem Synthesereaktor gekoppelt ist. Vorwiegend werden die Produktgase nach entsprechender Reinigung motorisch genutzt. Die Produktgase von

| | | Gasturbine | Kraftstoffsynthese (MeOH) | Brennstoffzellen (MCFC) |
|-----------------------|--------------------|------------|---------------------------|-------------------------|
| Partikel | mg/Nm ³ | < 1 | < 0,2 | < 10 |
| Teere | | < 5 | < 1 | < 0,1 |
| Alkalimetalle | | < 0,2 | < 0,2 | < 0,1 |
| NH ₃ | | | < 0,1 | (< 1 Vol.%) |
| H ₂ S, COS | | < 1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Halogene | | < 1 | < 0,1 | < 0,1 |

heutigen Biomassevergasungsanlagen erreichen mit wenigen Ausnahmen (z.B. Flugstromvergasung) trotz Gasreinigung die erforderlichen Grenzwerte für die Kraftstoffsynthese nicht. Vergasungstechnisch bedingt können in Produktgasen sehr unterschiedliche Verunreinigungskonzentrationen auftreten; z.B. entstehen in einem Gleichstromfestbettvergaser weit weniger Teere und Partikel als in einem Wirbelschichtreaktor.

Tabelle 1: Qualitätsanforderung an Produktgas für verschiedene Anwendungen [1-6]

Gasreinigungsverfahren

Tab. 2 zeigt die typischen Verunreinigungen in einem Produktgas aus der Biomassevergasung. Da verschiedene Vergasungstechnologien berücksichtigt wurden, sind die Konzentrationsbereiche angegeben.

| | | |
|-------------------|-------------------|-----------|
| Partikel | g/Nm ³ | 10-100 |
| Teere (inkl. BTX) | g/Nm ³ | 2-20 |
| Ammoniak | ppm | 200-2.000 |
| HCN | ppm | 10-100 |
| H ₂ S | ppm | 50-100 |
| COS | ppm | 2-10 |
| Halogene | ppm | 0-300 |
| Alkalimetalle | ppm | 0,5-5 |

Tabelle 2: Typische Verunreinigungen in einem Rohgas aus der Biomassevergasung [1, 7]

Die Reinigung der Produktgase kann mit nassen (Niedertemperatur) und trockenen Verfahren (Hochtemperatur- und Niedertemperaturverfahren) erfolgen. Die nassen Verfahren sind Stand der Technik und es kann mit diesen die für die Synthese erforderliche Reinheit erreicht werden. Die Anwendung der nassen Verfahren ist jedoch vielmehr eine Kostenfrage, da effiziente Wäscher teuer sind (z.B. Venturiwäscher) und zudem das entstehende Abwasser eine sehr kostenintensive Nachbehandlung (Entsorgung) erfordert. Nasse Filter, z.B. Nass-Elektrofilter, sind effizient, die Reinigung ist aber mit großem Aufwand und Kosten verbunden.

Die Hochtemperatur-Trockengasreinigung wird seit mehr als 20 Jahren entwickelt und kann heute entscheidende Durchbrüche aufweisen [8]. Die Partikelfiltration, wichtigster Bestandteil der Trockenreinigung, muss oberhalb der Auskondensierungstemperatur der Teere ($> 300\text{-}400^\circ\text{C}$) durchgeführt werden. Eine Hochtemperaturfiltration macht auch dann Sinn, wenn die Gase nachfolgend in einem Wäscher gereinigt werden, da die abgeschiedenen Feststoffe nicht die Waschflüssigkeit belasten. Zu den Teereinigungsmethoden gehören mechanische, thermische oder thermokatalytische Verfahren. Bei den mechanischen Verfahren werden die Teere auskondensiert und aus dem System entfernt. Bei den zwei anderen Verfahren werden die Teere thermisch oder katalytisch gespalten, so dass deren Energieinhalt im Produktgas erhalten bleibt.

Partikelfiltration

Abhängig vom Durchmesser der Staubpartikel ist ihre schädliche Wirkung unterschiedlich. Grobe Partikel bewirken Erosionserscheinungen an Wärmeübertragungsflächen, Katalysatoren etc., während feine Staubpartikel ($< 5\ \mu\text{m}$) zu

festen Ablagerungen mit dramatischen Konsequenzen für die Anlage führen können. Die Entwicklung der Partikelfiltration bei hohen Temperaturen (Heißgasfiltration) wurde auf die Druckvergasung mit Gasturbinenanwendung des Produktgases ausgerichtet. Damit können die Vergasungsgase nach einer Heißgasfiltration direkt in einer anschließenden Gasturbine eingesetzt werden. Die im Gas enthaltenen Teere sind oberhalb von 300-400 °C gasförmig und können im Brennraum der Turbine verbrannt werden.

Man unterscheidet zwischen metallischen und keramischen Filtern, wobei beide Filterarten verschiedene Ausführungsformen haben können. Die kornkeramischen und aus Metallpulver gesinterten Filter haben gute mechanische Eigenschaften, haben jedoch eine kleinere Porosität (40-50%) und damit einen größeren Druckabfall im Filtrierprozess. Die aus Fasern (keramische oder metallische) hergestellten Filter haben dagegen eine höhere Porosität (80-95%), sind leichter und verursachen einen geringeren Druckabfall. Mit den heute zur Verfügung stehenden Heißgasfiltern gelingt die Filtrierung im Submikrobereich ($<1\ \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser) mit hoher Effizienz. Damit kann die Reinheitsanforderung an ein Synthesegas erreicht werden. Von zahlreichen kommerziell erhältlichen Filtertypen seien an dieser Stelle die kornkeramischen Filter der Firma USF Schumacher, Crailsheim, erwähnt, die bereits in vielen Industriebereichen, wie z.B. der Biomassevergasung, Kohlevergasung und -verbrennung, eingesetzt werden.

Ein repräsentatives Beispiel ist die 250-MW_e-Shell-Kohlevergasung in Buggenum, Holland. Die Anlage ist ausgerüstet mit einem Schumacher-Filtersystem, welches 864 Filterelemente beinhaltet. Seit Januar 1998 hat das Filtersystem ca. 30.000 Betriebsstunden erreicht [9]. In Zusammenarbeit mit der Universität Karlsruhe werden Filter-

elemente mit katalytischen Eigenschaften für die Teerspaltung sowie Filter mit nanostrukturierter Oberfläche für den Einsatz zur Filtration klebriger Feststoffe entwickelt [9]. Die Metallfilter wurden bis jetzt vorwiegend zur Katalysatorrückgewinnung eingesetzt [10].

Teerspaltung

Bei der Vergasung von Biomasse entstehen temperatur- und prozessabhängig unterschiedliche Mengen an Gasen, Teeren und Koks. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass 2-6% von der Eingangsbiomasse in Teere konvertiert wird. Die Teere bestehen vorwiegend aus zyklischen und polyzyklischen Aromaten. Der Teergehalt im Rohgas variiert zwischen 2 und 20 g/Nm³. Für eine Synthesegas-Anwendung ist eine weitgehende Teerentfernung erforderlich (vgl. Tab.1). Unterhalb von 300-400°C liegen die meisten Teere in kondensierter Form vor und verursachen schwerwiegende Probleme durch Verkokung oder Kondensieren auf den Katalysatoroberflächen.

Bei der thermischen Spaltung wird an einer oder mehreren Stellen in der Anlage Luft zugeführt, wobei durch partielle Oxidation des Produktgases die Temperatur bis auf 1.300°C erhöht wird. Unter diesen Bedingungen können bis zu 90% der Teere in CO, CO₂ und H₂ umgesetzt werden [11]. Die verbleibende Restteerkonzentration ist allerdings immer noch zu hoch, um die Qualitätsanforderungen eines Synthesegases zu erfüllen. Mit einer katalytischen Teerspaltung kann der Teergehalt bis zu der erforderlichen Konzentration reduziert werden. Die meisten untersuchten Katalysatoren sind Metallkatalysatoren auf Nickelbasis sowie nichtmetallische Katalysatoren auf Oxidbasis. Sie werden in situ im Vergasungsreaktor oder in einem nachgeschalteten Reaktor eingesetzt [12]. Die verwendeten Metallkatalysatoren

wurden ursprünglich für die konventionelle Naphtha-Dampfreformierung entwickelt [12]. Eine interessante Katalysatorentwicklung mit Wabenstruktur auf Nickelbasis wurde von UMSICHT durchgeführt [13].

Der Nachteil der Metallkatalysatoren ist ihre Schwefelempfindlichkeit und die schnelle Deaktivierung durch Verkokung, wenn die zu reinigenden Rohgase hohe Teerkonzentrationen ($>2 \text{ g/Nm}^3$) aufweisen. Mit vielversprechendem Erfolg wurden Oxidkatalysatoren, z.B. CaO, calcinierter Dolomit, etc. für die Teerspaltung in Wirbelschichtreaktoren eingesetzt [14]. Diese Materialien sind billig, ungiftig und kommen in der Natur in großen Mengen vor. Nachteilig ist ihre geringe mechanische Stabilität in der Wirbelschicht. Ein interessanter Ansatz ist ein duales Katalysatorsystem mit einem Oxidkatalysator für die grobe Teerspaltung (bis $<2 \text{ g/Nm}^3$ Produktgas) und ein nachgeschalteter Metallkatalysator für die Feinreinigung. Mit dieser Anordnung kann der erforderliche Teergrenzwert im Synthesegas erreicht werden. Bei allen Teerspaltungskonzepten fehlt die Langzeiterfahrung mit ausreichender Betriebstundenzahl. Außerdem sind im Bereich Metallkatalysatoren spezielle Entwicklungen für die Teerspaltung erforderlich, z.B. Katalysatoren mit reduzierter Schwefelempfindlichkeit.

ECN hat einen innovativen Teerwäscher mit regenerierbarer Waschlösung entwickelt (OLGA-Verfahren). Dabei werden die Teere in einem Absorber aus dem Gas ausgewaschen, in einem nachgeschalteten Scrubber wieder freigesetzt und dem Vergasungsprozess zurückgeführt. Die Piloterprobung des Verfahrens hat 2002 begonnen, in 2004 soll die Marktreife erreicht werden [16].

Spurenstoffe

Da für eine Synthese nahezu wasserfreies Gas benötigt wird, muss dieses zum Auskondensieren des Wassers abgekühlt werden. Daher bietet sich für die Reinigung von Spurenstoffen wie Halogene, Alkaliverbindungen, Schwefelverbindungen etc. (*siehe Tab. 1*) trockene Niedertemperaturverfahren und Wäschen an. Ammoniak kann bis 70-80 % gleichzeitig mit den Teeren an Nickelkatalysatoren bei 700-900°C gespalten werden [15].

Literatur

- [1] P. Hasler, R. Buehler und Th. Nussbaumer, 10th European Conference and Technology Exhibition Biomass for Energy and Industry, Würzburg, 8-11 Juni 1998, pg. 272
- [2] T. A. Milne et al, Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion, DOE Report DE-AC36 -83CH10093, 1998
- [3] C. Vinke, Gülzower Fachgespräche: Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellenverfahren, 1998, S. 111
- [4] Ch. Rösch, Gülzower Fachgespräche: Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellenverfahren, 1998, S. 7
- [5] O. Mörsch: Entwicklung einer online Methode zur Bestimmung des Teergehaltes im Gas aus der Vergasung von Biomasse, Fortschr. Ber. VDI Reihe 8 Nr. 853, Düsseldorf, VDI Verlag 2000, ISBN 3-18-385308-6

- [6] NREL/MP-510-3298: "Fuel Cell Integration - A Study of the Impacts of Gas Quality and Impurities", June 2001
- [7] L. Waldheim, M. Berg and T. Nilsson, Final Report 1996: "Gas Cleaning for Advanced Applications", Joule II, Contract JOU2-CT93-0431
- [8] H. Hendrix, 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, September 17-20, 2002, Morgantown, WV, USA, Extended Abstract pg. 1-1
- [9] H. Leibold, R. Mai und B. Zimmerlin, NACHRICHTEN-Forschungszentrum Karlsruhe, Jahrgang 32, 3/2000, S. 158
- [10] Filter Media Consulting Inc., LaGrange, GA, USA; Report "Market Potential for Hot-Gas Media Filtration Worldwide", April 2001
- [11] P. Brandt und U. Hendriksen, 10th European Conference and Technology Exhibition Biomass for Energy and Industry, Würzburg, 8-11 Juni 1998, pg. 1616
- [12] P. A. Simell, J. O. Hepola and A. O. Krause, Fuel, 76, 1117 (1997)
- [13] M. Ising, "Energetische Nutzung von Biomasse durch Kraft-Wärme-Kopplung", Gölzower Fachgespräche 2000, S. 105
- [14] M. Morris and L. Waldheim, "BIOENERGY 2002", September 22-26, Boise, Idaho, USA, 2002
- [15] P. A. Simell and E. Kurkela, "Tar Removal from Gasification Gas", in Biomass Gasification & Pyrolysis, ed. Kalschmitt and Bridgwater, 1997, S. 207
- [16] ECN Biomass, Volume 2, No. 2, December 20020