

Haase Energietechnik AG

**Entwicklung eines
Katalysator- und Sauerstoffträgersystems
zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase**

**Abschlussbericht der Phase 1
über ein Entwicklungsprojekt
gefördert unter dem AZ27087
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

von

**Dr. Roland Kahn (Haase Energietechnik AG)
Jens Glüsing (Haase Energietechnik AG)
Dr. Niels Ruhe (Haase Energietechnik AG)
Prof. Dr. Michael Beckmann (TU Dresden)
Dorith Böhning (TU Dresden)
Dr. Ralf Kriegel (Fraunhofer-IKTS, IT Hermsdorf)
Dr. Jörg Richter (Fraunhofer-IKTS, IT Hermsdorf)
Dr. Michael Müller (Forschungszentrum Jülich)
Mingshui Ma (Forschungszentrum Jülich)**

Neumünster, September 2010

Projektkennblatt



der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az	27087	Referat	24	Fördersumme	124.000,00 €
Antragstitel		„Entwicklung eines Katalysator- und Sauerstoffträgersystems zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase“			
Stichworte		Biomassevergasung, Brenngasreinigung, Katalysatoren, Sauerstoffträger			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
3 Jahre	01.09.2009	31.08.2010	1 von (2)		
(Projektphase 1)					
Zwischenberichte		17.12.2009	30.06.2010		
Bewilligungsempfänger	HAASE Energietechnik AG Gadelander Straße 172 24531 Neumünster			Tel	04321 878-0
				Fax	04321 878-29
				Projektleitung Dr. Roland Kahn / Jens Glüsing	
Bearbeiter				Dr. Niels Ruhe	
	Kooperationspartner				
TU Dresden, Inst. f. Energietechnik George-Bähr-Straße 3b, 01069 Dresden Hermsdorfer Inst. f. Technische Keramik e.V. (Fraunhofer-IKTS, Institutsteil HD) Michael-Faraday-Straße 1, 07629 Hermsdorf FZ Jülich GmbH, Inst. f. Energieforschung Wilhelm-Johnen-Straße, 52428 Jülich					

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das Projekt dient der Weiterentwicklung und Optimierung des an der TU Dresden untersuchten und bereits in Tastversuchen erprobten Verfahrens der katalytisch partiellen Oxidation teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung. Die Reingasqualität muss nach der Aufbereitung den Anforderungen eines langzeitstabilen Betriebes eines Verbrennungsmotors zur Strom- und Wärmeerzeugung (BHKW) genügen.

Zielstellung des Projektes ist es, die in den bisherigen Untersuchungen aufgetretenen Nachteile und Unzulänglichkeiten des Verfahrens der katalytisch partiellen Oxidation zu beseitigen. Konkret heißt das, dass die Langzeitstabilität des Katalysators verbessert werden muss, eine gleichmäßigere Oxidation des Kohlenstoffs und eine Herabsetzung des Verdünnungseffekts durch Vermeidung von Stickstoff erreicht werden soll.

Basierend auf bisherigen Erfahrungen wird im Rahmen des Vorhabens eine geeignete Kombination von Katalysator und Sauerstoffträger gesucht, um die motorische Nutzung des Brenngases von Holzvergäsern zu ermöglichen. Gezielt untersucht werden sollen in Variation der Aufbau, die Struktur und das Material des Katalysators.

Im Gesamtergebnis soll eine Anlagentechnik der Gasaufbereitung für die Umsetzung in die Praxis entwickelt werden, welche durch eine signifikant verbesserte Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit der Strom- und Wärmeerzeugung durch die Vergasung von Biomasse charakterisiert ist.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Der allen Forschungsaktivitäten in diesem Projekt vorangestellte erste Arbeitsschritt, die verfahrenstechnische Auslegung, bildet die Grundlage für die Konzeption des Katalysators und der Laborversuche – insbesondere im Hinblick auf Gaszusammensetzung, Temperaturen, Temperaturwechselbeständigkeit usw. Weiterhin ist dieser Arbeitsschritt aber auch vor dem Hintergrund der technischen Umsetzung eine wichtige Vorarbeit. Es ergeben sich daraus Größenabmessungen für Apparate, Abschätzungen zu Energiebedarf, Platzbedarf und zugehörige Kosten.

Im Ergebnis der verfahrenstechnischen Auslegung werden unterschiedliche Katalysatoren und Sauerstoffträger präpariert und charakterisiert. Die Katalysatoren und Sauerstoffträger werden in unterschiedlichen, für die Betriebs- und Reaktionsbedingungen optimalen Strukturen, ausgeformt. Der temperaturabhängige Sauerstoff-Ein- und -Ausbau wird durch Messungen für unterschiedliche O₂-Partialdrücke quantitativ bestimmt. Im Labormaßstab werden an den hergestellten Katalysator-O₂-Speicher-Materialien Untersuchungen zu den Redox-Eigenschaften der O₂-Speicher, zur Aktivität der Katalysatoren einzeln bzw. in Kombination mit O₂-Speichern und zur thermochemischen Beständigkeit der Werkstoffe durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen.....	4
2.	Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	6
2.1.	Abkürzungen.....	6
2.2.	Symbole.....	6
2.2.1.	Deutsch.....	6
2.2.2.	Griechisch.....	7
2.2.3.	Tiefgestellte Indizes	7
3.	Zusammenfassung.....	8
4.	Einleitung	9
5.	Hauptteil.....	13
5.1.	Verfahrenstechnisches Konzept.....	13
5.2.	Berechnungsmodell, Masse- und Energie-Bilanzierung [2]	16
5.2.1.	Basisdefinition für die Verfahrenstechnik.....	16
5.2.2.	Ableitung der Anforderungen für das Modell	17
5.2.3.	Modellbeschreibung	18
5.2.4.	Ergebnisse der Modellierung.....	20
5.2.5.	Prozesssimulation	25
5.2.6.	Schlussfolgerungen für die weitere technologische Entwicklung	30
5.3.	Sauerstoffspeicher-Katalysator-System-Entwicklung	32
5.3.1.	Materialsynthese	32
5.3.2.	Materialcharakterisierung	33
5.3.3.	Formgebung.....	41
5.3.4.	Beschichtung	42
5.3.5.	Katalytische Untersuchungen.....	44
6.	Fazit	48
7.	Literaturverzeichnis	50
8.	Anhang	51

1. Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

Abbildungen

Abbildung 1:	Verfahrenskonzept zur Eingliederung in das bestehende Anlagenkonzept an der TU Dresden.....	14
Abbildung 2:	Verfahrensfliießbild des neuen Anlagenkonzeptes (neu zu installierende Anlagenteile und Anschlüsse an die bestehende Anlage)	15
Abbildung 3:	Stoffströme und Vorgänge Reaktormodell [2].....	17
Abbildung 4:	Masse- und Energiebilanz im Gas-Katalysator-Sauerstoffspeicher-System [2].....	18
Abbildung 5:	Kondensationsgrad und Kondensatschichtdicke bei der heterogenen Kondensation von Triphenylmethan als Funktion der Temperatur [2]	19
Abbildung 6:	Solidtemperaturen über der Schütthöhe als Funktion der Betriebszeit	21
Abbildung 7:	CO-Massestrom als Funktion der Betriebszeit und der Schütthöhe (Σ über der Schütthöhe) [2].....	23
Abbildung 8:	H ₂ -Massestrom als Funktion der Betriebszeit und der Schütthöhe (Σ über der Schütthöhe) [2].....	23
Abbildung 9:	Sauerstoffmenge im Solid als Funktion der Betriebszeit und der Schütthöhe [2].....	24
Abbildung 10:	Einfluss der C ₁₉ H ₁₆ -Konzentration auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf [2].....	26
Abbildung 11:	Einfluss der Rohgastemperatur auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf bei c _{Teer} = 6 g/m ³ _{BG} [2]	27
Abbildung 12:	Einfluss der Rohgastemperatur auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf bei c _{Teer} = 10 g/m ³ _{BG} [2]	27
Abbildung 13:	Einfluss der Stegstärke einer Wabenwand auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf [2].....	29
Abbildung 14:	Einfluss der Sauerstoffausbaugeschwindigkeit auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf [2].....	29
Abbildung 15:	Vergleich des Sauerstoffausbaus der beiden Sauerstoffspeichermaterialien B1 (Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}) und B2 (Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,5} Mn _{0,5} O _{3-δ}).....	34
Abbildung 16:	Vergleich des Sauerstoffausbaus der Sauerstoffspeicher-Materialien B3 (Sr ₃ Fe ₂ O _{6+δ}), B3a (Sr _{2,25} Ca _{0,75} Fe ₂ O _{6+δ}), B3b (Sr _{1,5} Ca _{1,5} Fe ₂ O _{6+δ}) und B3c (Sr _{0,75} Ca _{2,25} Fe ₂ O _{6+δ}).....	35
Abbildung 17:	TG-Messung der Probe B1 (Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}) an Luft.....	36
Abbildung 18:	Zyklische TG-Messung der Probe B1 (Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}) an Luft und Ar/H ₂	38
Abbildung 19:	Zyklische TG-Messung der Probe B1 (Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}) an Luft und Synthesegas	39
Abbildung 20:	Vergleich der TG-Messungen der Probe B1 (Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}) in unterschiedlichen Gasatmosphären	40
Abbildung 21:	Extrusionsversuch einer keramischen Testmasse: a) entgegen der Extrusionsrichtung, b) in Extrusionsrichtung.....	42
Abbildung 22:	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Bruchflächen der Mini-Waben (Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ} mit Beschichtung LaCoO _{3-δ}): gesintert bei 1100 °C (links) und 1200 °C (rechts).....	44
Abbildung 23:	Sinterversuche an Tabletten aus 50 Ma-% B1 (Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}) und 50 Ma-% B21 (LaCoO _{3-δ}).....	44

Abbildung 24:	Naphthalin-Umsatz des Katalysators B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$) mit Sauerstoffzugabe in Abhängigkeit von der Temperatur	45
Abbildung 25:	Teerabbau des Katalysators B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$) mit Sauerstoffzugabe in Abhängigkeit von der Zeit.....	46
Abbildung 26:	Naphthalin-Umsatz von B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$) in Abhängigkeit von der Temperatur	47
Abbildung 27:	XRD-Analysen der Sauerstoffträger B3, B3a, B3b, B3c und B4 bei 1200 °C Phasenbildungstemperatur	51
Abbildung 28:	XRD-Spektrum $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (B21)	51
Abbildung 29:	XRD-Spektrum $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ (B22)	52
Abbildung 30:	XRD-Spektrum $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ (B23).....	52
Abbildung 31:	XRD-Spektrum $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (B24).....	53
Abbildung 32:	XRD-Spektrum NiO (B25)	53

Tabellen

Tabelle 1:	Variablen für die Prozesssimulation [2]	25
Tabelle 2:	Überblick über die Sauerstoffspeicher-Materialien	32
Tabelle 3:	Überblick über die Katalysator-Materialien	33
Tabelle 4:	Vergleich der Peak-Temperaturen und der Menge des ausgebauten Sauerstoffes.....	36
Tabelle 5:	Übersicht über die TG-Messungen der Sauerstoffspeicher an Luft	37
Tabelle 6:	Übersicht über die zyklischen TG-Messungen der Sauerstoffspeicher an Luft und Ar/H_2	38

2. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

2.1. Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
BHKW	Blockheizkraftwerk
CLC	Chemical Looping Combustion
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MBMS	Molekularstrahl-Massenspektrometer (Molecular Beam Mass Spectrometer)
O ₂ -A. / O ₂ -B.	Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Festoxid-Brennstoffzelle, Hochtemperatur-Brennstoffzelle)
TG	Thermogravimetrie
TPD	Temperatur-programmierte Desorption (Temperature Programmed Desorption)

2.2. Symbole

2.2.1. Deutsch

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m ²
b	Stärke	mm
c	Konzentration	mol/m ³
c _p	mittlere spezifische isobare Wärmekapazität	J/(kg·K)
\dot{H}	Enthalpiestrom	W
Δ _R H	Reaktionsenthalpie	J/mol
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/(m ² ·K)
m	Masse	kg
\dot{m}	Massestrom	kg/s
p	Druck	bar, mbar
p(O ₂)	Sauerstoff-Partialdruck	bar, mbar
\dot{Q}	Wärmestrom	W
r	Reaktionsgeschwindigkeit	g/(g·s)
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
V	Volumen	m ³
z	Ortskoordinate	m

2.2.2. Griechisch

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² ·K)
δ	Schichtdicke, Wandstärke	m
ϑ	Temperatur	°C
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)

2.2.3. Tiefgestellte Indizes

Indizes	Bezeichnung
B	Betrieb
BG	Brenngas
eff	effektiv
H	Heizung
K	Kondensat
m	massespezifisch
PG	Permanentgas
POX	Partielle Oxidation
R	Produktgas
Red	Reduktion
RG	Rohgas
s	solid
SG	Schwachgas
T	Teer

3. Zusammenfassung

In der ersten Phase (Dauer: 1 Jahr) dieses auf 3 Jahre ausgelegten Projektes wurden die Grundlagen geschaffen, um teerhaltige Brenngase, wie sie in der Biomasse-Vergasung entstehen, durch ein neuartiges Konzept reinigen zu können, so dass diese Brenngase in Blockheizkraftwerken eingesetzt werden können. Das angedachte Konzept nutzt dabei einen mit Katalysator beschichteten Sauerstoffspeicher. Dadurch kann der zur Teeroxidation notwendige Sauerstoff direkt an den Stellen freigesetzt werden, wo er benötigt wird. Damit entfallen die Nachteile der bislang eingesetzten Verfahren. Das zu entwickelnde Verfahren lehnt sich teilweise an das CLC-Verfahren an, da auch hier eine zyklische Verfahrensweise genutzt wird. In einem Reaktor läuft die Teeroxidation, wobei das Sauerstoffspeicher-Material an Sauerstoff verarmt. Währenddessen wird parallel ein an Sauerstoff verarmter Sauerstoffspeicher durch Überströmen mit Luft wieder regeneriert.

Zu Beginn des Projektes wurden Modellierungen und Prozesssimulationen durchgeführt. Diese zeigen, dass die Teerbestandteile bei einer geeigneten Verfahrensweise auf der Oberfläche des eingesetzten Materialsystems kondensieren. Somit ist eine partielle Oxidation des Teeres durch den aus dem Sauerstoffspeicher ausgebauten Sauerstoff möglich und die Bestandteile des Brenngases, welche zum Heizwert beitragen, werden nicht oxidiert. Weiterhin konnte aus den Prozesssimulationen auch der Einfluss verschiedener Parameter auf den Prozess ermittelt werden.

Im Rahmen der praktischen Tätigkeiten wurden verschiedene Sauerstoffspeicher-Materialien hergestellt und mittels TPD-Messungen und TG-Messungen auf ihre Sauerstoffausbau-Charakteristik untersucht. Vielversprechend zeigten sich Perowskit-Materialien wie z.B. $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, welches genügend Sauerstoff für die Teeroxidation zur Verfügung stellt und gute Redoxeigenschaften zeigt. Weiterhin wurden verschiedene Katalysator-Materialien synthetisiert. Die katalytischen Eigenschaften von $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ bezüglich der Oxidation des Modellteeres Naphthalin wurden u.a. durch Messungen am Molekularstrahl-Massenspektrometer ermittelt. Dabei stellte sich das Einsatzpotential des Materials $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ als vielversprechend heraus. Ein neues Werkzeug zur simultanen Extrusion von acht Mini-Waben-Strängen mit Abschneidevorrichtung wurde im Laufe des Projektes entwickelt. Es konnten erfolgreich Mini-Waben aus $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hergestellt werden, die im zukünftigen Prozess als Schüttgut eingesetzt werden sollen. Sie wurden mit $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ als Katalysator beschichtet.

Die in den Meilensteinen als Abbruchkriterien festgelegten Bedingungen und Werte wurden ausnahmslos übertroffen.

4. Einleitung

Die energetische Nutzung von biogenen Brennstoffen gewinnt im Zusammenhang mit der Substitution von fossilen Brennstoffen und der damit verbundenen Verminderung des fossilen CO₂-Ausstoßes zunehmend an Bedeutung. Im Vordergrund steht die Schonung der Umwelt durch den Einsatz von Biomasse zur Energieerzeugung, um somit einen Beitrag zur Reduzierung der fossilen CO₂-Emissionen im Rahmen der Kyoto-Protokolle und der Ressourcenschonung zu leisten. Hierfür sind gegenwärtig eine Reihe von dezentralen und zentralen Verfahrenskonzepten auf der Basis von Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung sowie anschließender Synthesechemie in der Entwicklung.

Die Vergasungstechnologie stellt eine Methode für die energetische Nutzung von Biomasse dar. Bei herkömmlichen Biogasanlagen mit Vergärungstechnologie werden zum Teil Rohstoffe der Nahrungsmittelindustrie verwendet, was momentan zunehmend umstritten ist, da die nachwachsenden Rohstoffe mit der Nahrungsmittelversorgung konkurrieren („Teller-Tank“-Konkurrenz). Die Holzvergasung und die motorische Nutzung wären eine Alternative zur Vergärung, die darüber hinaus auch Lignin und Zellulose mit hohem Wirkungsgrad nutzen kann. Beim Vergleich der thermochemischen Umsetzung der Biomasse (Vergasung) mit der Umsetzung auf dem biochemischen Weg (Vergärung) ist der Wirkungsgrad bezogen auf die Elektroenergieerzeugung für die erste Variante höher. So liegt bei der Vergärung mit Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) der elektrische Gesamtwirkungsgrad bei ca. 19%, für die Vergasung werden unter der Strom- und Wärmeerzeugung mittels KWK elektrische Gesamtwirkungsgrade von bis zu 37% erzielt. Dabei wird dieser sehr stark durch den Kohlenstoffvergasungsgrad beeinflusst. Im Vergleich zur Vergasung werden bei der Verbrennung von Biomasse und nachgeschalteter Dampferzeugung und Dampfturbine noch ca. 15 bis 18% elektrischer Gesamtwirkungsgrad erreicht.

Die Anwendung der Vergasungstechnologie zur Strom- und Wärmeerzeugung ermöglicht es, kleine dezentrale Anlagen mit regionaler Versorgungsstruktur und den damit verbundenen energiesparenden kurzen Transportwegen zu realisieren und diesen Vorteil mit hohen Wirkungsgraden zu verbinden. Diese hohen Wirkungsgrade führen dazu, dass mit dem gleichen Einsatz an Biomasse mehr fossile Energieträger substituiert werden können. Ein Nachteil der Vergasung gegenüber der Vergärung besteht in der Bildung von unerwünschten höher siedenden Kohlenwasserstoffen bzw. Teeren. Dies schränkt die Endnutzung des Gases in einem BHKW erheblich ein und verzögert die Etablierung der Technik am Markt erheblich. Erst eine funktionierende Gasaufbereitung macht eine effiziente und zuverlässige Stromerzeugung aus fester Biomasse mittels Vergasungstechnologie überhaupt möglich. Der derzeitige Entwicklungsstand ist jedoch ungeachtet der Fortschritte noch nicht ausreichend, um einen sicheren und wirtschaftlichen Betrieb garantieren zu können. Für z.B. eine gasmotorische

Nutzung des erzeugten Brenngases werden an dessen Qualität sehr hohe Anforderungen gestellt. Diese werden derzeit nicht oder nur mit einem sehr hohen apparate- und betriebs-technischen Aufwand erreicht. Als wesentliches physikalisches Verfahren wird die Gaswäsche angesehen, die viele Störstoffe aus dem Gas entfernen kann. Nachteilig dabei ist jedoch der Anfall PAK-haltiger Schlämme und phenolhaltiger Abwässer. Diese müssen durch den Betreiber einer solchen Anlage entweder mit hohem technischen Aufwand aufbereitet oder kostenintensiv entsorgt werden. Die Heißgasreinigung zur Entteerung der Brenngase durch katalytisch partielle Oxidation arbeitet hingegen abfallfrei und abwasserarm. Partielle Oxidation bedeutet, dass die Sauerstoffzugabe unterstöchiometrisch erfolgt, damit die CH- und CHO-Verbindungen (Teere) zu CO und H₂ reagieren und möglichst nicht vollständig zu CO₂ und H₂O oxidiert werden. Weiterhin sollen die brennbaren Komponenten CO, CH₄ und H₂ nur möglichst wenig reagieren, damit nicht zu große Verluste im Heizwert des Brenngases eintreten.

Die katalytische Gasbehandlung war und ist aktuell Gegenstand in einer Vielzahl von Forschungsprojekten. Untersucht wurden nichtmetallische und metallische Katalysatoren. Neben einigen Vorteilen kann jedoch ein dauerhafter Betrieb nicht garantiert werden, wenn Alterungserscheinungen, Deaktivierung infolge von Verkokung oder mechanische Instabilitäten der Materialien auftreten.

Prozesstechnisch bietet die katalytisch partielle Oxidation einen Lösungsansatz, mit dem der Abnahme der Aktivität der Katalysatoren durch Ablagerungen von Kohlenstoff auf der Oberfläche entgegengewirkt wird. Durch den gezielten Einsatz von Sauerstoff wird der Kohlenstoff zu CO/CO₂ oxidiert. Dabei geht allerdings mit dem Einsatz von Luft als Oxidationsmittel zum einen eine qualitative Verschlechterung des Gases durch den Verdünnungseffekt einher, da außer Sauerstoff auch große Mengen an Stickstoff eingetragen werden. Zum anderen kommt es zu inhomogenen Strömungsverhältnissen in der Gasphase des Reaktors, insbesondere bezüglich der Durchströmung des Katalysatorbettes. Daher wäre es außerordentlich vorteilhaft, den benötigten Sauerstoff direkt am Katalysator bereit zu stellen, um eine homogene Verteilung im Reaktionssystem zu gewährleisten. Das wäre auch für den Erhalt des hohen Heizwertes des Brenngases vorteilhaft, da Überschüsse von Sauerstoff und lokale Totaloxidation weitgehend vermieden werden.

Seit einigen Jahren werden Sauerstoffträger für Chemical Looping Combustion (CLC) intensiv untersucht. Die untersuchten Redoxsysteme, z.B. Ni/NiO, FeO/Fe₂O₃, CaS/CaSO₄ etc., werden an Luft oxidiert und stellen durch ihre Reduktion in Verbrennungs-, Vergasungs- oder Reformierungsprozessen reinen Sauerstoff zur Verfügung. Ist die Sauerstoffabgabekapazität der Materialien erschöpft, werden sie an Luft wieder oxidiert. Besonderer FuE-Bedarf besteht hierbei in der Anpassung der Sauerstoffad- und -desorption dieser reversiblen Sauerstoffspeicher an den Sauerstoffpartialdruckbereich und die Temperatur des Brenngases sowie an

den Stabilitäts- und Arbeitsbereich der einzusetzenden Katalysatoren. Das schließt selbstverständlich auch die Temperaturwechselbeständigkeit der Katalysatoren (Oxidations- und Reduktionsprozess) mit ein.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wird eine geeignete Kombination von Sauerstoffspeicher und Katalysator gesucht, um die motorische Nutzung des Brenngases von Holzvergaser zu ermöglichen. Das bedeutet, dass das Sauerstoffspeicher-Material den benötigten Sauerstoff örtlich begrenzt je nach Bedarf abgibt, damit der Katalysator mit diesem Sauerstoff die partielle Oxidation der höher siedenden Kohlenwasserstoffe (Teere) aktivieren und umsetzen kann. Dabei soll vermieden werden, dass neben den Teeren weitere Gasbestandteile, die zum Heizwert des Brenngases beitragen (CH_4 , H_2 , CO , ...), oxidiert werden. Gezielt untersucht werden sollen in Variation der Aufbau, die Struktur und das Material des Sauerstoffspeichers und des Katalysators. Ausschlaggebend ist eine im Vergleich zu derzeitigen Konzepten stark verbesserte Langzeitbeständigkeit, bezogen auf die Temperatur- und Formstabilität bis ca. 900°C , im Verbund mit einer optimalen katalytischen Wirkung und geeigneten Redox- und strömungstechnischen Eigenschaften des Systems, die den Druckverlust möglichst gering halten. Weiterhin soll über die gezielte Auswahl des Materials die Beständigkeit des Katalysators bei Temperaturwechsel und gegenüber wechselnden Komponenten im Brenngas gesteigert werden. In Anlehnung an das CLC-Verfahren soll dabei ein Verfahrenskonzept entwickelt werden, wobei ein Reaktor die partielle Oxidation der Teere betreibt, während gleichzeitig das Sauerstoffspeicher-Material im zweiten Reaktor durch Überströmen mit Luft regeneriert wird. Ist das Sauerstoffspeicher-Material des ersten Reaktors erschöpft, wird auf den bereits regenerierten zweiten Reaktor umgeschaltet. Dieser übernimmt dann die partielle Oxidation, während der Sauerstoffspeicher des ersten Reaktors parallel regeneriert wird.

Das Projekt ist insgesamt auf drei Jahre ausgelegt und in zwei Phasen unterteilt, wobei in Phase 1 (Dauer: 1 Jahr) drei Arbeitsschwerpunkte bearbeitet wurden. Unter Berücksichtigung der Integration in die bestehende Versuchs-Anlagentechnik der TU Dresden (Holzvergaser und bestehende katalytische Teeroxidation) sollte ein verfahrenstechnisches Konzept sowie ein dazu passendes Mess- und Regelkonzept entwickelt werden (Arbeitsschwerpunkt 1). Arbeitsschwerpunkt 2 betraf die Entwicklung geeigneter Materialien für das angestrebte Sauerstoffspeicher-Katalysator-System. Dazu zählen Basisfestlegungen von Materialsystemen unter verschiedenen Gesichtspunkten (z.B. O_2 -Speicherkapazität, Effektivität der Gasreinigung, kostengünstige Bereitstellung, ...) sowie die Präparationen und Präparationskontrollen der ausgewählten Materialsysteme und deren Charakterisierung im Hinblick auf die im späteren Betrieb wichtigen Eigenschaften (z.B. O_2 -Absorption und -Desorption). Weiterhin zählten zu diesem Arbeitsschwerpunkt die Herstellung von Mustern für anstehende Laboruntersuchungen und die Optimierung der Herstellungsbedingungen (Extrusion, Sinterung, Be-

ladung der Sauerstoffspeicher-Materialien mit Katalysatoren). Arbeitsschwerpunkt 3 zielte darauf ab, das Sauerstoffspeicher-Katalysator-System unter realitätsnahen Bedingungen im Labormaßstab zu testen. Dazu gehörten u. a. die Festlegung der Zusammensetzung des Modellgases (mit entsprechendem Modell-Teer) sowie der Test der Katalysator-Materialien im Hinblick auf die Teer-Oxidation und deren Empfindlichkeit gegenüber Spurenstoffen, die als Katalysatorgift wirken können.

Um den Verlauf der Arbeiten fortwährend kontrollieren und werten zu können, wurden in der Phase 1 drei Meilensteine (nach 2, 8 bzw. 12 Monaten) mit entsprechenden Abbruchkriterien in den Arbeitsplan integriert. Somit wurde sichergestellt, dass ein eventuelles Scheitern der Projektidee rechtzeitig absehbar gewesen wäre.

5. Hauptteil

5.1. Verfahrenstechnisches Konzept

Die Anlagentechnik für die Realisierung der Aufbereitung von Brenngasen aus der Biomassevergasung, speziell für die Entteerung, musste vor dem Hintergrund der Integration in das Technikum der TU Dresden auf spezielle Randbedingungen angepasst werden (z.B. Platzbedarf, Rohrleitungsführung, Volumenströme, Peripherie usw.). Das System sollte ursprünglich aus zwei Reaktoren aufgebaut werden, welche wechselseitig mit Brenngas bzw. Luft betrieben werden. Der Betrieb mit Brenngas bewirkt die eigentliche Entteerung des Brenngases (partielle Oxidation der Teere), während der Betrieb mit Luft die Regeneration des Sauerstoffspeicher-Katalysator-Systems bewirkt. Während der partiellen Oxidation der Teere wird dem System Sauerstoff entzogen. Bei Erreichen bzw. kurz vor O₂-Erschöpfung des Materials wird der Brenngasstrom auf das zuvor in der Regenerierungsphase mit O₂ aufgeladene System umgeschaltet. Das ursprüngliche Anlagenkonzept ist im folgenden Verfahrensfliessbild (Abbildung 1) dargestellt. Die blau dargestellten Komponenten kennzeichnen die bereits vorhandene Anlagentechnik während rot dargestellte Komponenten die neu zu errichtenden Anlagenteile sind. Die Schaltzyklen zum Umschalten zwischen den Reaktoren sind abhängig vom eingesetzten Material und den entsprechenden Betriebsbedingungen. Mit einem Berechnungsmodell, wie es im folgenden Abschnitt beschrieben ist, konnten diese Schaltzyklen im Vorfeld abgeschätzt werden. Dabei ergaben sich geringfügige Änderungen im Vergleich zum bisherigen Konzept. Das System wird zukünftig aus drei Reaktoren aufgebaut, welche wechselseitig in den folgenden drei Zyklen betrieben werden:

1. Brenngasentteerung (mit Brenngas in verschiedenen Durchströmungsrichtungen)
2. Inertisierung und Regenerierung (mit Stickstoff und Luft)
3. Aufheizen (zur Kompensation von Verlusten durch die große Oberfläche im Technikums-Maßstab)

Das modifizierte Anlagenkonzept ist in Abbildung 2 dargestellt, wobei hier nur auf die neu zu installierenden Anlagenteile und die Anschlüsse an die bestehende Anlage eingegangen wurde. Das Brenngas kann jeden Reaktor in beiden Richtungen durchströmen. Die Gasqualität des Reingases wird hinter dem Reaktor mit Hilfe der bestehenden Rosemount-Analyse bestimmt. So kann die Erschöpfung des Sauerstoffträgers experimentell bestimmt werden und das Brenngas bei Bedarf auf einen regenerierten Reaktor umgeschaltet werden. Vor der Regenerierung mit Luft wird der jeweilige Reaktor mit Stickstoff inertisiert, um die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre im Reaktor zu vermeiden. Die vollständige Regeneration wird mit einem Sauerstoffsensoren in der Abgasleitung angezeigt. Es erfolgt dann eine Umschaltung des Reaktors durch den Experimentator in die Aufheiz- oder Standby-Phase. Das Abgas wird in die vorhandene Brennkammer eingeleitet.

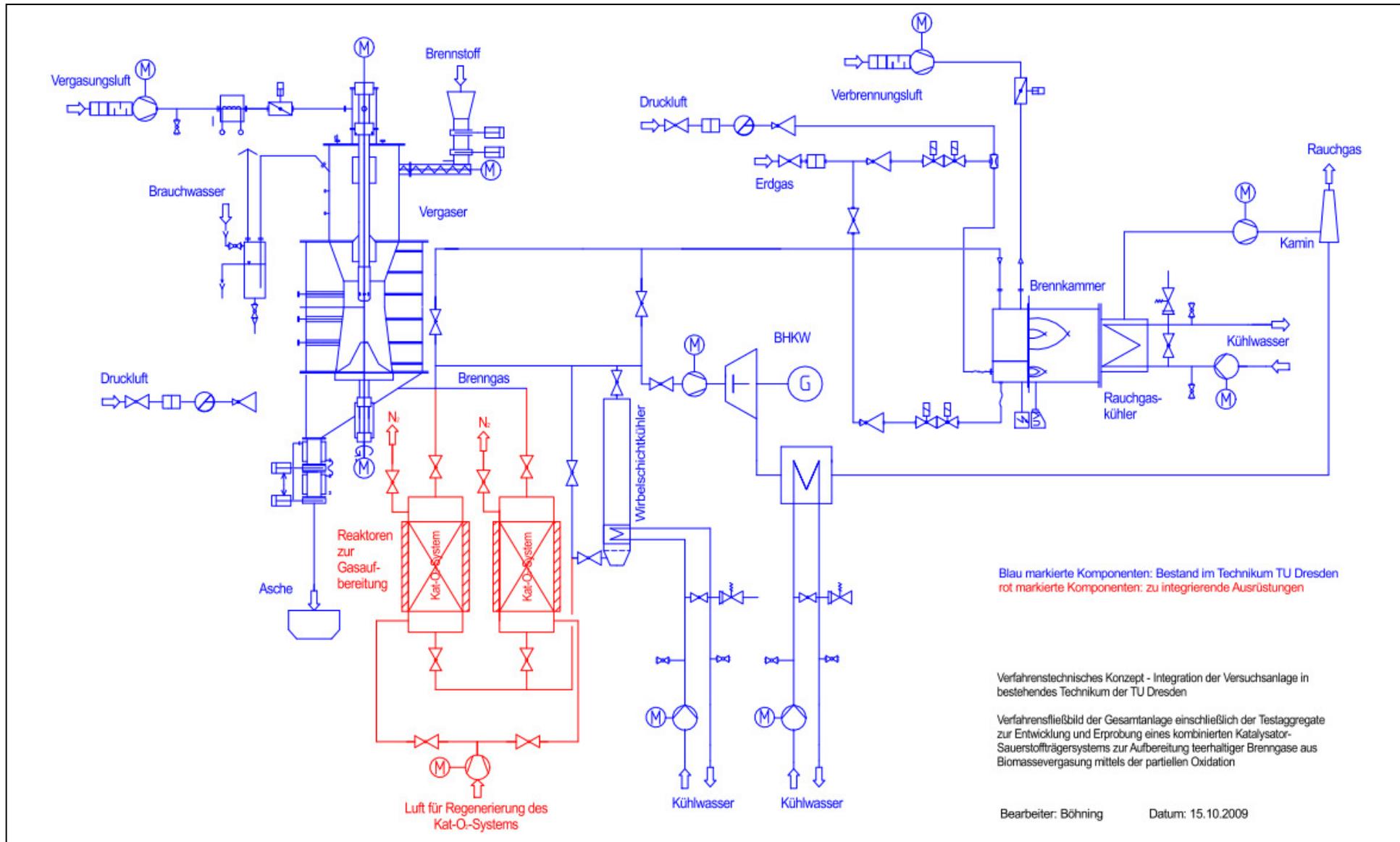


Abbildung 1: Verfahrenskonzept zur Eingliederung in das bestehende Anlagenkonzept an der TU Dresden

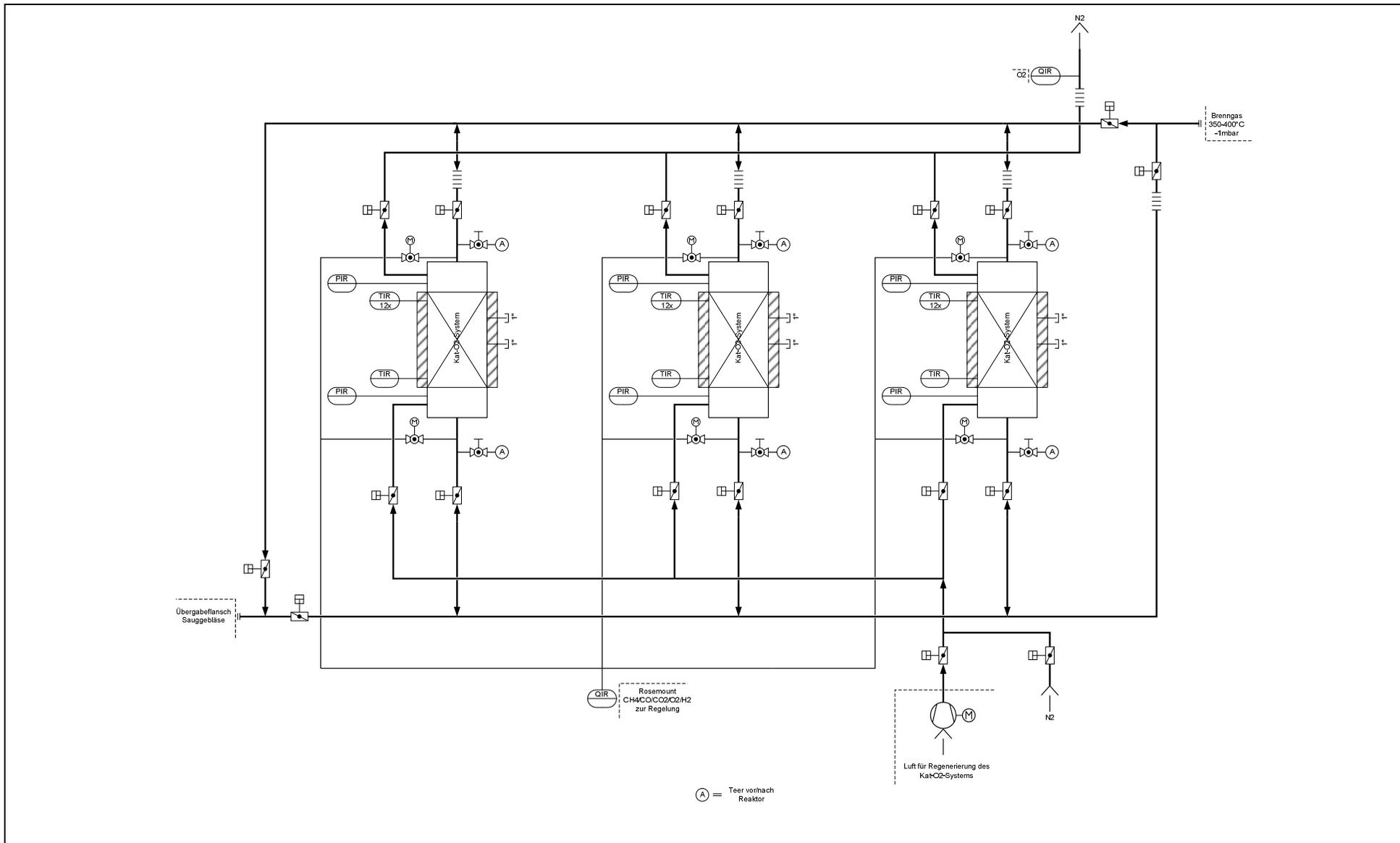


Abbildung 2: Verfahrensfließbild des neuen Anlagenkonzeptes (neu zu installierende Anlagenteile und Anschlüsse an die bestehende Anlage)

Die Reaktoren sind mit einer elektrischen Begleitheizung ausgerüstet, um so für den Versuchsbetrieb Einfluss auf die Abläufe im System hinsichtlich Reaktionszeit, Sauerstoffeinbau und Sauerstoffausbau und Reaktionen der Gas- und Teerbestandteile mit dem Sauerstoff nehmen zu können. Nach dem heutigen Stand reicht die vorhandene Peripherie aus, um die benötigte Luft für die Regeneration des Materials zur Verfügung zu stellen. Das bereits installierte Anlagenkonzept gestattet weiterhin die Erprobung und Optimierung der im Rahmen des Forschungsprojektes zu entwickelnden Gasaufbereitungstechnik Schritt für Schritt. Bis zum Erreichen der in der Zielstellung definierten Gasqualität wird das Brenngas nach der Aufbereitung in einer Brennkammer verbrannt. Die Voraussetzungen für den Nachweis eines funktionalen und effizienten Betriebes eines Blockheizkraftwerkes unter Einsatz des hier aufbereiteten Brenngases sind in der Technikumsanlage gegeben.

5.2. Berechnungsmodell, Masse- und Energie-Bilanzierung [2]

5.2.1. Basisdefinition für die Verfahrenstechnik

Basis für die Modellentwicklung war ein Verfahren, bei dem als Oxidationsmittel Luft, örtlich begrenzt auf den Beginn des Reaktionsraumes, eingesetzt wurde. Mit der Auswertung und dem Vergleich der Ergebnisse von theoretischen und experimentellen Untersuchungen konnten die Schwachstellen in diesem System herausgearbeitet werden. Die wesentlichsten Punkte sind:

- Gasverdünnung durch Luftstickstoff,
- schnelle und vollständige Reaktionen mit Sauerstoff zu Beginn des Reaktionsvolumens und
- Verbleib von Überschusssauerstoff im System und daraus folgend Oxidation von CO und H₂.

Die Schlussfolgerungen für die Modifizierung des Prozesses sind:

- Einsatz von Sauerstoff,
- gezielte Verteilung des Sauerstoffs im Reaktionsvolumen und
- Steuerung des Prozesses bzgl. Temperaturen und Konzentrationen über die Lauflänge der Reaktionen im Schüttgutreaktor.

Mit dem Einsatz eines kombinierten Katalysator-Sauerstoffspeicher-Systems sind die o.g. Voraussetzungen für den Prozessablauf realisierbar. D.h. der für die Reaktionen der partiellen Oxidation der Kohlenwasserstoffe benötigte Sauerstoff wird direkt am Katalysator im gesamten Reaktionsvolumen bereitgestellt. In erster Linie ist hier die Frage nach einem geeigneten Material zu klären. Es müssen Werkstoffe benutzt werden, welche unter definierten Betriebsbedingungen funktional in der Lage sind, Sauerstoff im Gefüge aufzunehmen und wieder abzugeben und gleichzeitig als Trägermaterial für die katalytisch aktive Komponente

zu fungieren. Schwerpunkt liegt hier bei den Bedingungen für die Sauerstofffreisetzung, da diese vom eigentlichen Prozess der Teerreduzierung bestimmt werden.

Die solide Phase soll bei Beaufschlagung mit Brenngas reduziert, Sauerstoff an das Brenngas abgeben werden. Bei Erschöpfung des Materials, d.h. Minimierung des Sauerstoffpotentials durch andauernde Reduktion, wird auf einen Parallelreaktor mit regeneriertem Sauerstoffspeicher umgeschaltet. Die Regeneration des Sauerstoffspeichers erfolgt durch anschließende Reoxidation im Luftstrom. Erste Erfahrungen mit diesem Prinzip wurden in der Anwendung der Chemical Looping Combustion (CLC) gemacht [1].

5.2.2. Ableitung der Anforderungen für das Modell

In Abbildung 3 sind die für das Reaktormodell relevanten Stoffströme und die im System zu berücksichtigenden Vorgänge dargestellt. Mit der durch den Prozess bestimmten Reduktion des Materials ist es erforderlich, den Feststoff zu regenerieren, d.h. mit Sauerstoff zu „beladen“. Reduktion und Reoxidation erfolgen in separaten Reaktoren. Durch diese Prozessweise erfolgt der Betrieb zyklisch.

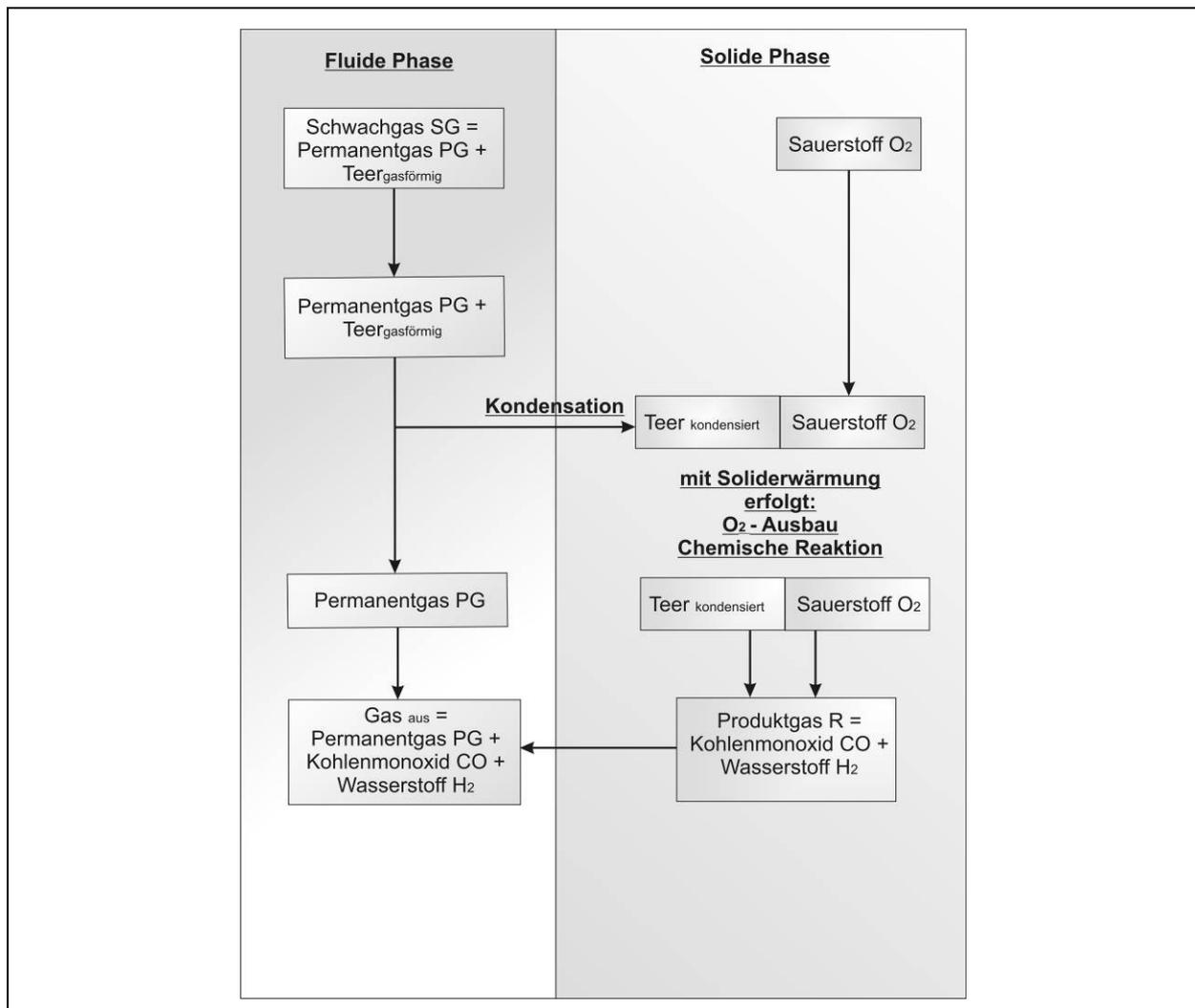


Abbildung 3: Stoffströme und Vorgänge Reaktormodell [2]

Der zeitliche Verlauf des Reduktionsprozesses wird im Ergebnis der Modellierung darstellbar. Mit dem Prozess der Regenerierung des Perowskits wird die Temperatur der soliden Phase zum Start des jeweiligen Zyklus der partiellen Oxidation der Teere definiert. Da die Solidtemperatur vor Überleiten des Brenngases aus o.g. Gründen relativ niedrig ist (ca. 250°C), wird es auf der Oberfläche des Katalysator-Sauerstoffspeicher-Systems zur Kondensation der Teerbestandteile aus dem Brenngas kommen. Der Kondensatmassenstrom und die daraus resultierende Schichtdicke auf der Oberfläche des Katalysators sind abhängig von der Art der Modellkomponenten und der Systemtemperatur und variieren somit örtlich und zeitlich. Mit der Ausbildung dieser Schicht wirkt ein Widerstand und der Wärmeübergang vom Fluid auf das Solid wird verändert.

In Abbildung 4 sind die Masse- und Energie- bzw. Enthalpieströme zur Aufstellung der Bilanzen für den Reaktor mit integriertem Katalysator-Sauerstoffspeicher für die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen schematisch dargestellt.

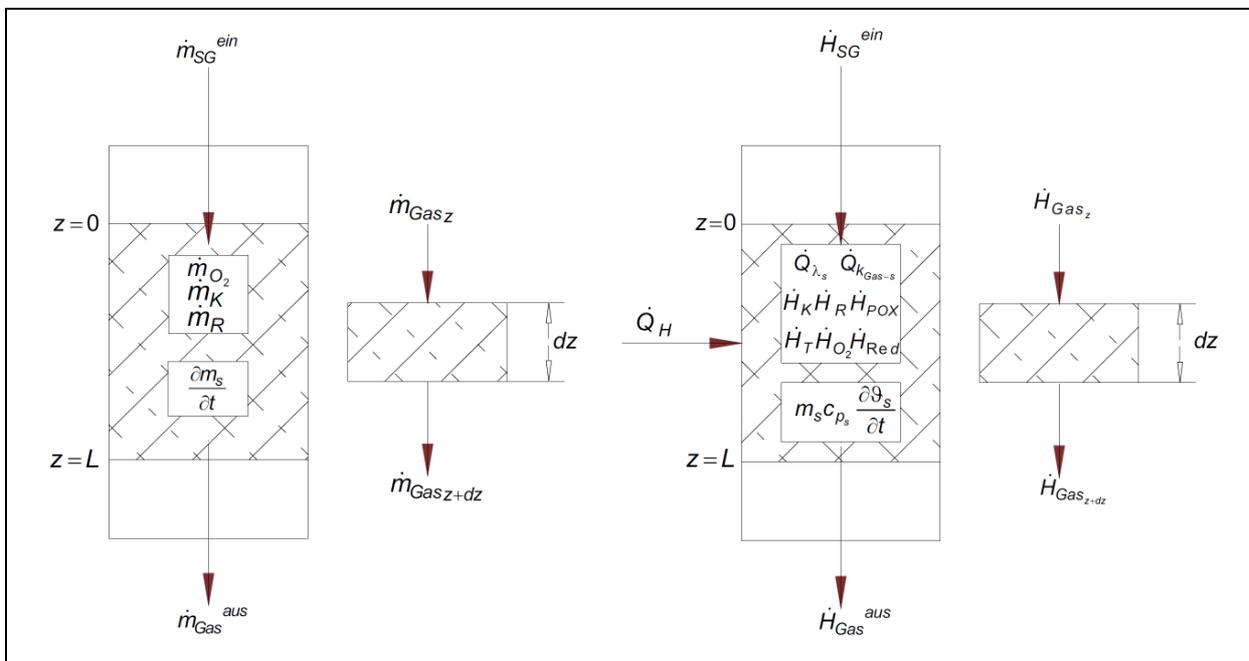


Abbildung 4: Masse- und Energiebilanz im Gas-Katalysator-Sauerstoffspeicher-System [2]

5.2.3. Modellbeschreibung

Teerkondensation und Wärmeübergang zwischen den Phasen

Die vergleichsweise niedrige Temperatur der Feststoffphase zu Beginn eines Zyklus im Vergleich zur Gastemperatur wird an der Katalysatoroberfläche zur Kondensation der Teerbestandteile führen. Der Wärmeübergang zwischen dem Fluid und der Feststoffoberfläche muss modifiziert werden.

Zunächst wird der Massenstrom Teer, welcher in Abhängigkeit von der entsprechenden Kontakttemperatur zwischen Fluid und Wabenwand und der Konzentration des Teeres in der Gasphase kondensiert, bestimmt. Zur Bestimmung der Siedekurve $p_{gesättigt} = f(T)$ wurde als

Modellkohlenwasserstoff Triphenylmethan [C₁₉H₁₆] gewählt. Bei Triphenylmethan handelt es sich um einen Aromaten mit einer Siedetemperatur unter Normbedingungen von 359°C.

In Abbildung 5 sind der Kondensationsgrad und die Kondensatschichtdicke, welche sich bei der entsprechenden Temperatur auf der Wabenwand unter den Bedingungen der heterogenen Kondensation ausbildet, aufgetragen. Der Massestrom des Gases betrug bei diesen Berechnungen 41,54 kg/h. Der Anteil der kondensierbaren Komponenten im Gas-Dampf-Gemisch lag bei 0,7 Ma.-%.

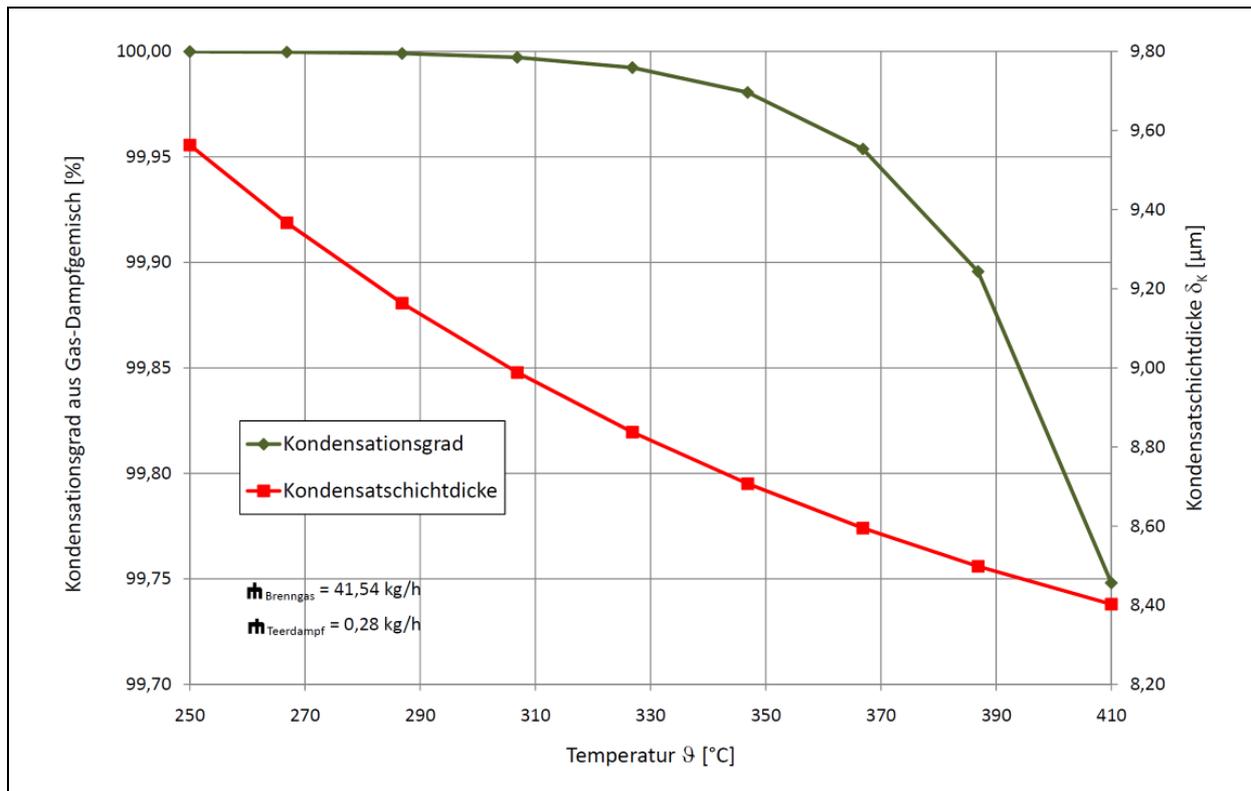


Abbildung 5: Kondensationsgrad und Kondensatschichtdicke bei der heterogenen Kondensation von Triphenylmethan als Funktion der Temperatur [2]

Für die Modellierung wurde die Annahme getroffen, dass bei Durchströmung des Festbetts mit dem Gas-Teerdampf-Gemisch der Teer gleichmäßig über der gesamten Schütthöhe auskondensiert.

Für den Wärmeübergang zwischen Feststoff und fluider Phase muss neben dem Wärmeübergangskoeffizienten α für die Kondensation der Teerkomponenten ein zusätzlicher Widerstand berücksichtigt werden. D.h. zum Transport durch Konvektion muss der Wärmedurchgang ergänzt werden.

$$\dot{Q}_{K_{\text{Gas-s}}} = k \cdot (\vartheta_{\text{Gas}} - \vartheta_s) \cdot dA \quad \text{mit} \quad k = \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta_K}{\lambda_K} \right]^{-1}$$

Reaktionskinetik und Reaktionsenthalpie für den Sauerstoffausbau

Zur reaktionskinetischen Charakterisierung des Sauerstoffausbaus aus einem Perowskit wurden u.a. beim Projektpartner IKTS-HD TPD-Messungen (Temperatur-programmierte Desorption) zur Bestimmung der Sauerstoffausbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit u.a. mit dem Material „CSFM 5555“ durchgeführt. Ab einer Temperatur von ca. 300 °C war ein deutlicher Anstieg in der Funktion für den Sauerstoffausbau zu verzeichnen, d.h. ab dieser Temperatur beginnt der Reduktionsprozess. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Sauerstoffausbau wird aus den TPD - Messungen der Temperaturbereich zwischen 300 °C und 343 °C betrachtet, da in diesem Bereich die Versuchsbedingungen denen für das Modell am ähnlichsten waren. Die mit den Messwerten berechnete lineare Näherungsfunktion mit Erweiterung auf den Temperaturbereich > 400 °C wird in der Modellierung als Basisfunktion eingesetzt. Es sei angemerkt, dass es sich hierbei um einen Näherungswert handelt, da die Prozessbedingungen bei den TPD-Messungen nicht denen im modellierten Prozess entsprechen. Abweichungen ergeben sich auf Grund der Sauerstoffpartialdruckverläufe in der Gasatmosphäre. Bei den TPD-Untersuchungen steigt der Sauerstoffpartialdruck im Gasraum an, so dass eine Verringerung der Sauerstoffausbaugeschwindigkeit eintritt. Im realen Prozess wird der Sauerstoff an der Oberfläche des Solids durch die Reaktion mit Teer sofort verbraucht, so dass kein Anstieg des Sauerstoffpartialdruckes zu erwarten ist. Somit werden für die Ausbaugeschwindigkeit höhere Werte als die mit den TPD-Messungen ermittelten zu erwarten sein. Es ist weiterhin davon auszugehen, dass die Werte der Sauerstoffausbaugeschwindigkeit mit steigender Temperatur exponentiell ansteigen.

Für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie stehen Ergebnisse aus Untersuchungen zur Verfügung, welche sich eingehend mit dem Verhalten verschiedener Perowskite unter variierenden Betriebsparametern beschäftigt haben [3]. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie wurde für den Prozesszyklus der Reoxidation der Materialien durchgeführt. Für die Modellierung der Wärme- und Stofftransportprozesse wird ein mittlerer Wert von $\Delta_R H_{\text{Red}} = 200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_{\text{Oxi}}}$ eingesetzt, wobei davon ausgegangen wird, dass dieser Wert ausschließlich den chemischen Prozess des Freisetzens, aber nicht den Transport zur Oberfläche definiert.

5.2.4. Ergebnisse der Modellierung

Zunächst werden die Temperaturverläufe im Katalysator-Sauerstoffspeicher-System abgebildet, welche sich beim Durchströmen der Feststoffschüttung mit Brenngas beim Neustart eines Zyklus des Reduktionsprozesses in einer Betriebszeit bis zu 1250 s einstellen. Der Reaktor wird zwischen den Zyklen Reoxidation und Reduktion auf einem konstanten Tempe-

raterniveau von 250 °C gehalten. Das Brenngas hat bei Eintritt in den Reaktor stets eine Temperatur von 600 °C. In diesen Berechnungen werden vorerst keine Terme für Kondensation, Sauerstoffausbau und Reaktion berücksichtigt. Die Ergebnisse dienen der Abschätzung der Aufheizrate des Solids durch das strömende Gas und des zu erreichenden Temperaturniveaus in beiden Phasen während des Prozesses. In Abbildung 6 ist der Temperaturverlauf im Solid über der Schütthöhe in Durchströmungsrichtung als Funktion der Betriebszeit aufgetragen. Der Feststoff wird bei kontinuierlichem Durchströmen mit Brenngas langsam aufgewärmt. Nach einer Betriebszeit von 1250 s werden in den oberen Schichten (Gaseintritt) ca. 510 °C erreicht und am unteren Ende erreicht die Solidtemperatur einen Wert von 350 °C. Das Brenngas kühlt sich zu diesem Zeitpunkt über der Schütthöhe in Durchströmungsrichtung von 600 °C auf 430 °C ab.

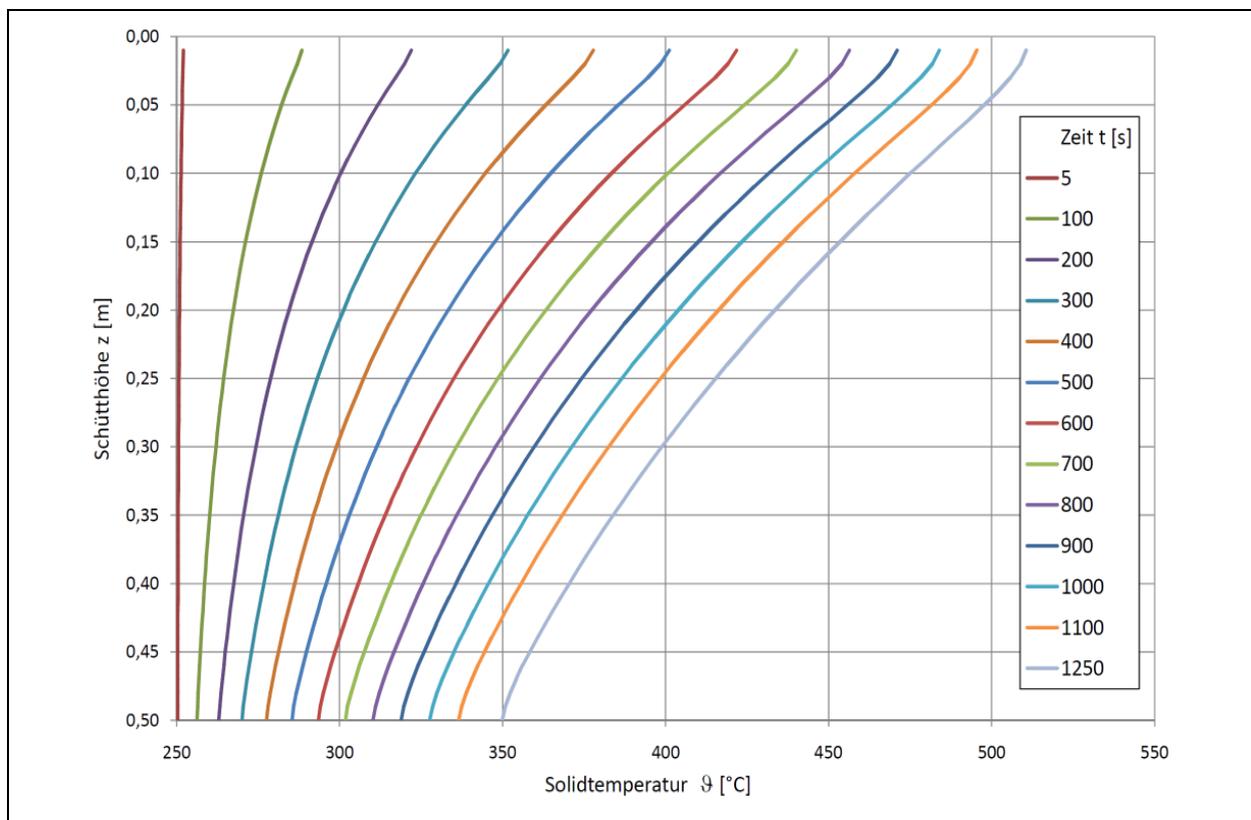


Abbildung 6: Solidtemperaturen über der Schütthöhe als Funktion der Betriebszeit

Im Folgenden wird dargestellt, wie sich die Kondensation des Teeres aus dem Brenngas auf der „kalten“ Solidoberfläche und der Sauerstoffausbau aus dem Solid mit der daraus folgenden Reaktion des Teeres auf die Prozessverhältnisse auswirken. Auf Basis der Ergebnisse der TPD - Messungen wird für die Modellberechnung festgelegt, dass der Sauerstoffausbau ab einer Solidtemperatur von 300 °C beginnt und die effektive Reduktionsgeschwindigkeit dann in Abhängigkeit der Temperatur linear ansteigt. Die Temperatur von 300 °C wird nach einer Betriebszeit von 135 s in den obersten Schichten der Schüttung erreicht. Eine Aufwärmung des gesamten Feststoffvolumens auf über 300 °C stellt sich nach 675 s ein. Bis zum Erreichen dieses Zeitpunktes wird zunächst kontinuierlich Teerkondensat auf den Wänden

der Katalysatorwaben abgeschieden. Mit dem ausgebauten Sauerstoff wird dann ein Teil des auf der Feststoffoberfläche vorhandenen Kondensats in die Produkte CO und H₂ umgesetzt. Die Zunahme der Stärke der Kondensatschicht wird mit Einsetzen der Reaktion und mit Fortschreiten der Betriebszeit deutlich vermindert. Im weiteren Verlauf wird die Kondensatschichtstärke auf einem konstanten Niveau gehalten, d.h. es wird soviel Sauerstoff aus dem Solid ausgebaut, welcher für die Umsetzung des neu anfallenden Kondensats benötigt wird. Im weiteren Betrieb nimmt die Temperatur im Solid weiter zu, so dass der Massestrom des ausgebauten Sauerstoffs ansteigt. Die Stärke der Kondensatschicht wird verringert.

Der Massestrom an kontinuierlich kondensierendem Teer pro Volumenelement der Höhe Δz beträgt im Durchschnitt $1,56 \cdot 10^{-6}$ kg/s. Der Sauerstoffbedarf für die stöchiometrische Umsetzung von Triphenylmethan in CO und H₂ beträgt $1,244 \text{ kg}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{Teer}}$. Der dem stöchiometrischen Sauerstoffbedarf für den kontinuierlich kondensierenden Strom entsprechende Sauerstoffmassenstrom wird nach 1250 s Betriebszeit in einer Schütthöhe von 0,27 m erreicht. Darüber liegt ein „Sauerstoffüberschuss“ vor, so dass Restkondensat umgesetzt werden kann und die Schichtdicke vermindert wird. In den Schichten unterhalb von 0,27 m bis zum Ende des Reaktorvolumens bei 0,5 m herrscht „Sauerstoffmangel“ und die Kondensatschichtdicke steigt weiter an.

In Abbildung 7 ist die Produktgasausbeute an CO in dem hier betrachteten Betriebszeitraum bis 1250 s aufgetragen. Die in den Volumenelementen gebildeten Mengen an CO werden über der Schütthöhe in Durchströmungsrichtung summiert, da diese den Massestrom und den Energiegehalt des Brenngases kontinuierlich verändern. Wie zu erwarten wird der Produktgasmassenstrom mit steigender Umsatzrate größer. Die Ausbeute an H₂ im Produktgas ist in Abbildung 8 dargestellt. Die zeitlimitierende Größe für einen Zyklus der Reduktion des Feststoffes ist die Sauerstoffmenge im Solid. In Abbildung 9 ist die Abnahme des Sauerstoffgehalts im Feststoff in einem Volumenelement mit der Höhe z als Funktion der Zeit und der Schütthöhe des Feststoffes im Reaktor aufgetragen.

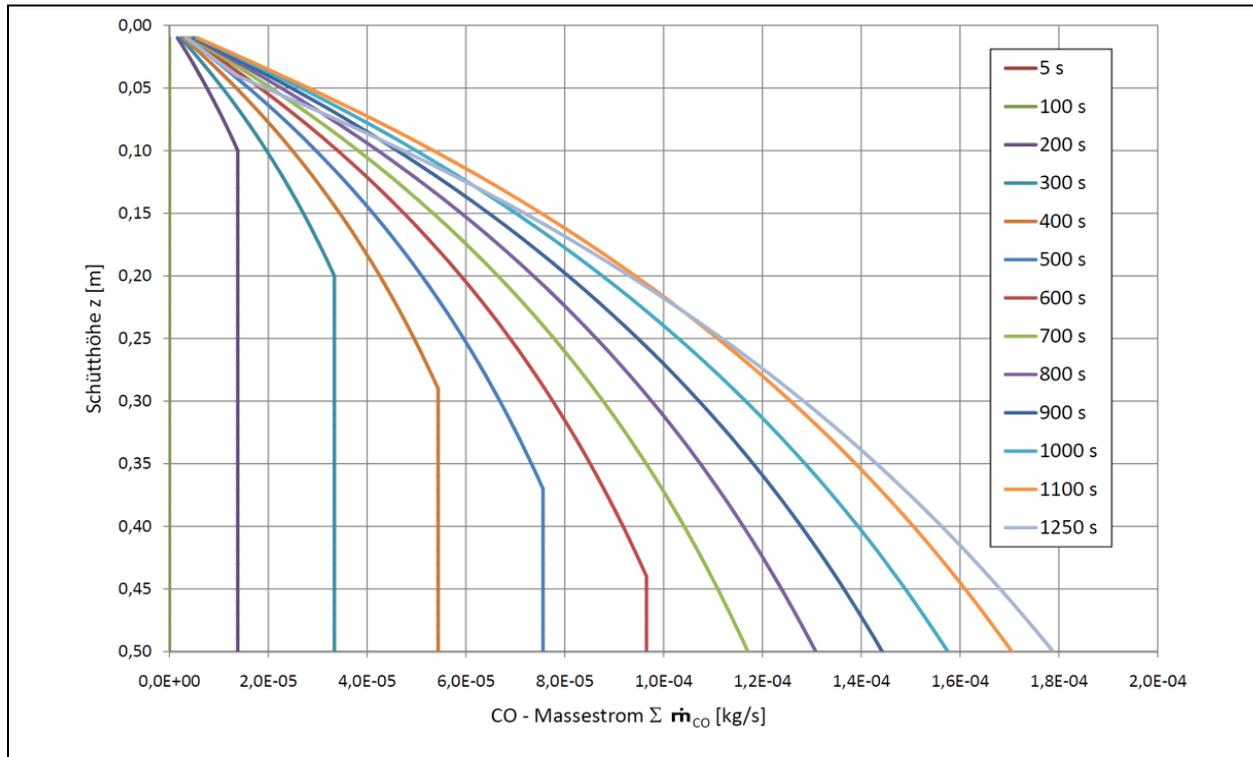


Abbildung 7: CO-Massestrom als Funktion der Betriebszeit und der Schütthöhe (Σ über der Schütthöhe) [2]

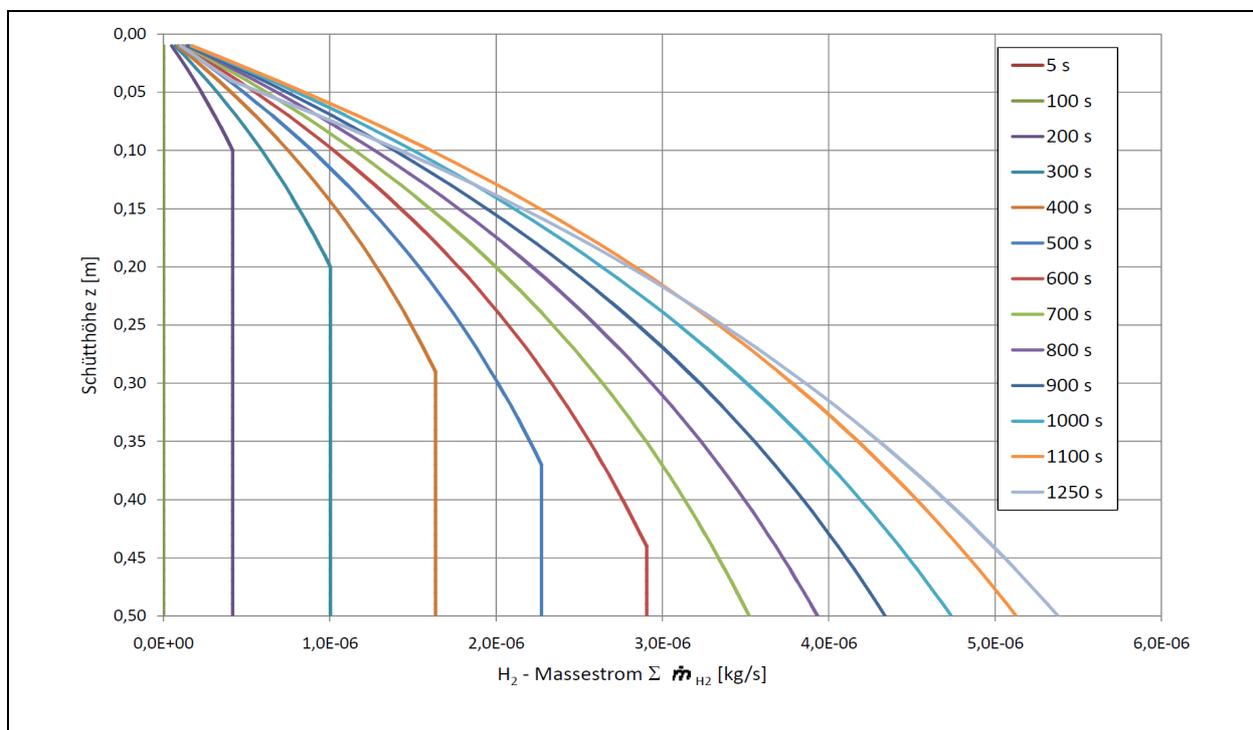


Abbildung 8: H₂-Massestrom als Funktion der Betriebszeit und der Schütthöhe (Σ über der Schütthöhe) [2]

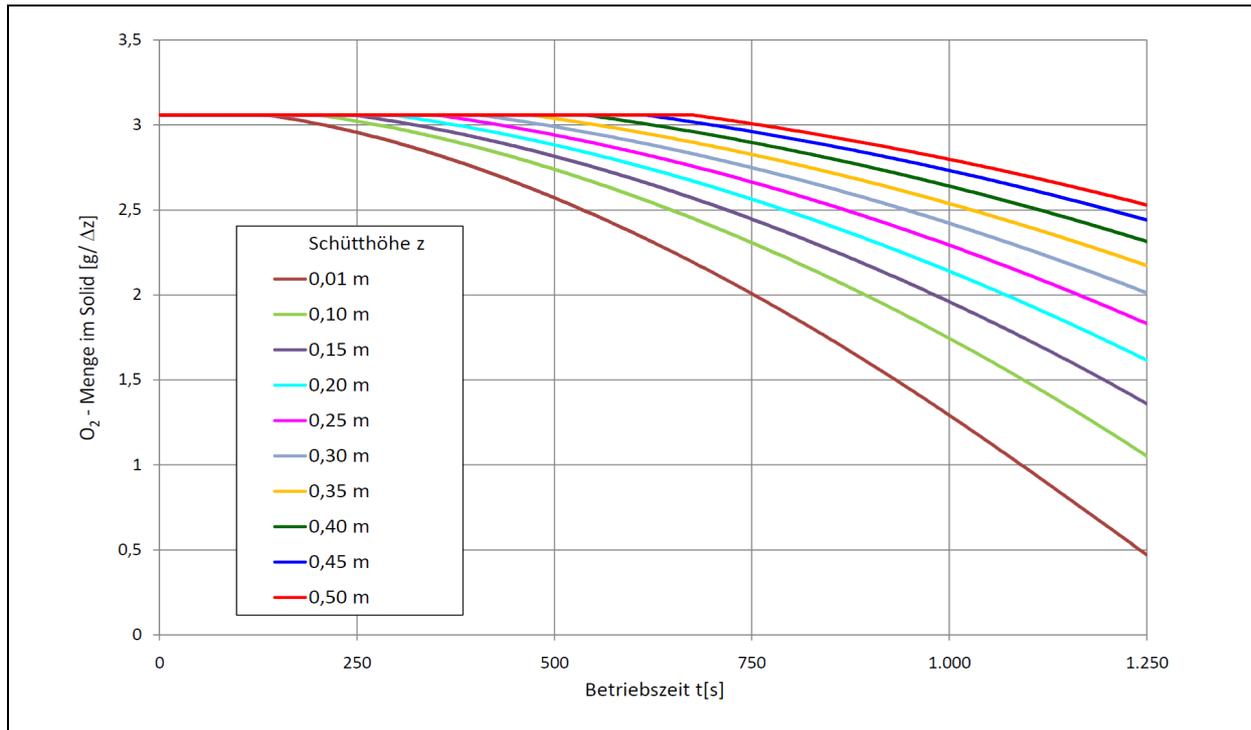


Abbildung 9: Sauerstoffmenge im Solid als Funktion der Betriebszeit und der Schütthöhe [2]

Für den Prozess ist es wesentlich, die Durchströmung des Reaktors mit Gas und somit eine Kondensation von Teer rechtzeitig zu beenden, so dass noch vorhandenes Restkondensat auf den Wabenwänden mit dem noch im Feststoff zur Verfügung stehenden Sauerstoff in CO und H₂ umgesetzt werden kann. Unter den hier getroffenen Annahmen ergibt sich für einen Zyklus eine maximale Betriebszeit von 23 Minuten. Nach dieser Zeit muss der Brenngasfluss durch diesen Reaktor abgebrochen und auf einen Reaktor mit einer regenerierten Schüttung umgeschaltet werden.

Die bisher bei den Berechnungen mit dem Reaktormodell gewonnenen Ergebnisse lassen die positive Aussage zu, dass es gelingt, den Teer nach seiner Kondensation mit dem durch das Katalysator-Sauerstoffspeicher-Material bereitgestellten Sauerstoff an der Feststoffoberfläche partiell in CO und H₂ umzusetzen. Weiterhin kann ein Sauerstofffluss in die Gasphase und eine dortige Reaktion mit den übrigen Brenngaskomponenten durch die Ausbildung einer permanent bestehenden Kondensatschicht ausgeschlossen werden. Die Betriebszeit für einen Zyklus ist unter den getroffenen Annahmen als wirtschaftlich und technologisch vertretbar einzuschätzen.

5.2.5. Prozesssimulation

Mit der Simulation wurden vordergründig die Einflüsse verschiedener variabler Prozessparameter auf den Prozess untersucht. Für die Simulation sind folgende Einflussgrößen variiert worden:

- Gasqualität - Teerkonzentration im Rohgas,
- Rohgastemperatur (Eintrittstemperatur in den Prozess),
- Wabengeometrie und
- Sauerstoffausbaugeschwindigkeit.

In Tabelle 1 sind die variablen Prozessgrößen mit den gewählten Zahlenwerten dargestellt.

Tabelle 1: Variablen für die Prozesssimulation [2]

Prozessgröße	c_{Teer} [g/m ³ _{RG}]	$\vartheta_{\text{Rohgas}}$ [°C]	$V_{\text{Wabenwand}}$ [mm ³]	$r_{\text{eff,Red,m}}$ [g/(g·s)]
Basis Modellierung	8	600	$6 \cdot 1 \cdot 10$	$2,797 \cdot 10^{-8} \cdot \vartheta_s - 7,022 \cdot 10^{-6}$
Variation	6	500	$6 \cdot 0,8 \cdot 10$	$2,797 \cdot 10^{-8} \cdot \vartheta_s - 7,52 \cdot 10^{-6}$
	10	700	$6 \cdot 1,2 \cdot 10$	$7,344 \cdot 10^{-8} \cdot e^{0,0103 \cdot \vartheta_s}$

In Auswertung der Ergebnisse der Prozesssimulation wird deutlich, in welchem Maße die Effektivität des Prozesses durch die Variation der einzelnen Betriebsparameter positiv bzw. auch negativ beeinflusst werden kann. In welchen Größenordnungen sich die Veränderungen auf das Resultat des Prozesses der Entteerung von Brenngasen aus der Biomassevergasung auswirken, wird im Folgenden gezeigt.

Die Intensität der chemischen Umsetzung des Teeres auf der Oberfläche des Feststoffes wird im Wesentlichen durch den Parameter Solidtemperatur bestimmt, da diese die Haupteinflussgröße für die Sauerstoffausbaurrate ist. Da die Umsetzung von C₁₉H₁₆ in CO und H₂ in jedem Fall mit dem theoretischen Sauerstoffbedarf und dem entsprechend vorliegenden Sauerstoffangebot berechnet wird, wird als Maß für die Effektivität der Entteerung das Verhältnis zwischen Kondensat- und Sauerstoffmassenstrom herangezogen.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Beurteilung der Effizienz des Prozesses ist die mögliche Betriebsdauer eines Reduktionszyklus. Diese wird durch die im Katalysator-Sauerstoffspeicher-System vorliegende Sauerstoffmenge bestimmt. Auch hier ist die Temperatur im Solid die wesentlichste Einflussgröße, da die Sauerstoffausbaugeschwindigkeit hauptsächlich durch die Temperatur bestimmt wird.

Die Rohgasteerkonzentration c_{Teer} ist der Parameter, welcher durch den Prozess der Vergasung bestimmt wird und somit keine konstante Eingangsgröße darstellt.

Die Rohgaseintrittstemperatur $\vartheta_{\text{Rohgas}}$ ist eine Variable, die während des Betriebes auf die jeweiligen Prozessbedingungen anzupassen ist.

Die Geometrie des Wabenkörpers (als Maß dafür $V_{\text{Wabenwand}}$) und die Sauerstoffausbaugeschwindigkeit $r_{\text{eff,Red,m}}$ sind Auslegungsparameter, welche mit der Konzeption der Anlage zu definieren sind.

In Abbildung 10 sind zunächst die Einflüsse der Veränderung der Teerkonzentration auf das Verhältnis zwischen Sauerstoffangebot ($O_2\text{-A.}$) und Sauerstoffbedarf ($O_2\text{-B.}$) und daraus folgend auf die Stärke der Kondensatschicht auf einer Wabenwand graphisch dargestellt.

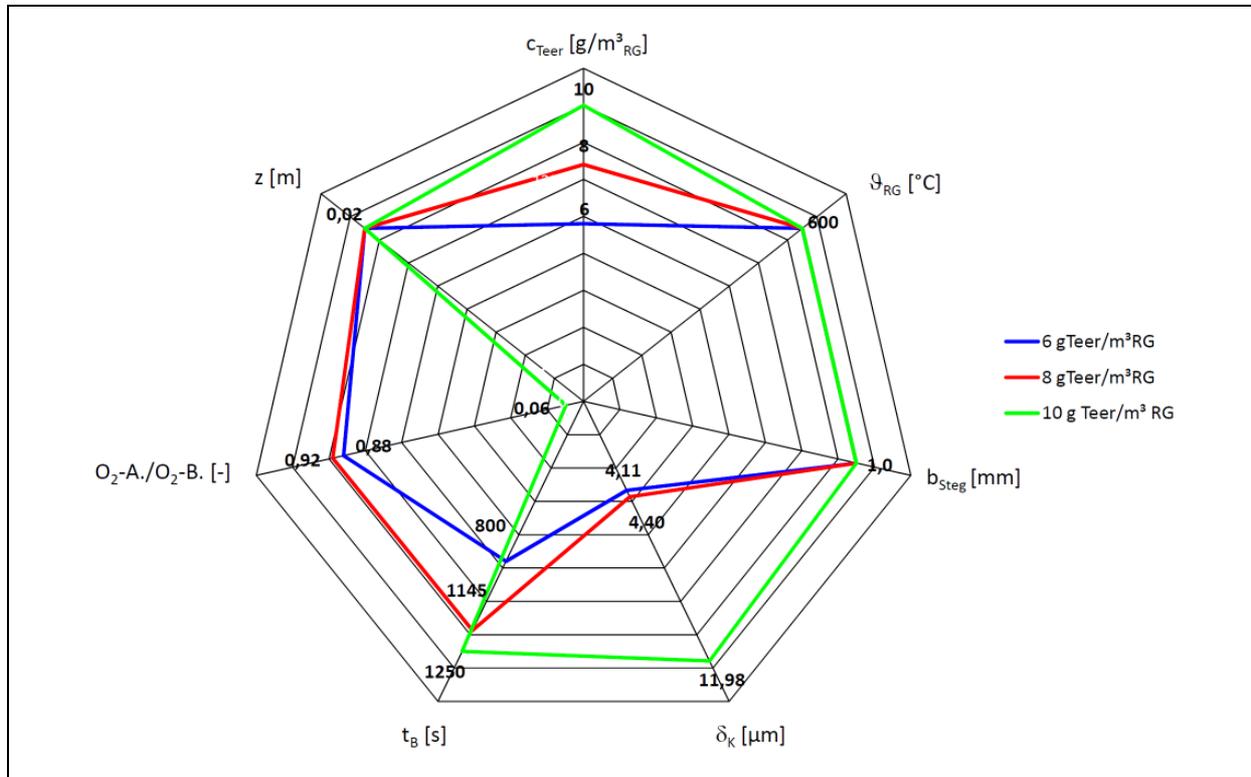


Abbildung 10: Einfluss der $C_{19}H_{16}$ -Konzentration auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf [2]

Es sei angemerkt, dass die Größenordnung einer Rohgastteerkonzentration von $6 \text{ g}_{\text{Teer}}/\text{m}^3_{\text{BG}}$ bereits einen Wert aufweist, welcher mit Hilfe von Primärmaßnahmen zur Teerreduzierung direkt im Vergasungsprozess deutlich unterschritten werden könnte.

Im Fall von $6 \text{ g}_{\text{Teer}}/\text{m}^3_{\text{BG}}$ und einer Rohgasttemperatur von 600°C wird bereits nach 800 s Betriebsdauer ein Verhältnis von Sauerstoffangebot zu Sauerstoffbedarf > 1 in den oberen Schichten ($z < 0,02 \text{ m}$) der Schüttung erreicht. Deshalb wird nun dargestellt, inwieweit eine Absenkung der Gaseintrittstemperatur auf 550°C bzw. 500°C den Prozess energetisch positiv beeinflussen kann. In Abbildung 11 sind die Veränderungen der Prozessparameter durch die Absenkung der Gaseintrittstemperatur aufgetragen. Eine Verringerung der Temperatur um 100 K im Fall der Konzentration von $6 \text{ g}_{\text{Teer}}/\text{m}^3_{\text{BG}}$ ist nicht zielführend. Um eine Verbesserung für das Verhältnis zwischen Sauerstoffangebot und Sauerstoffbedarf zu bewirken, bedarf es einer Temperaturverminderung um maximal 50 K .

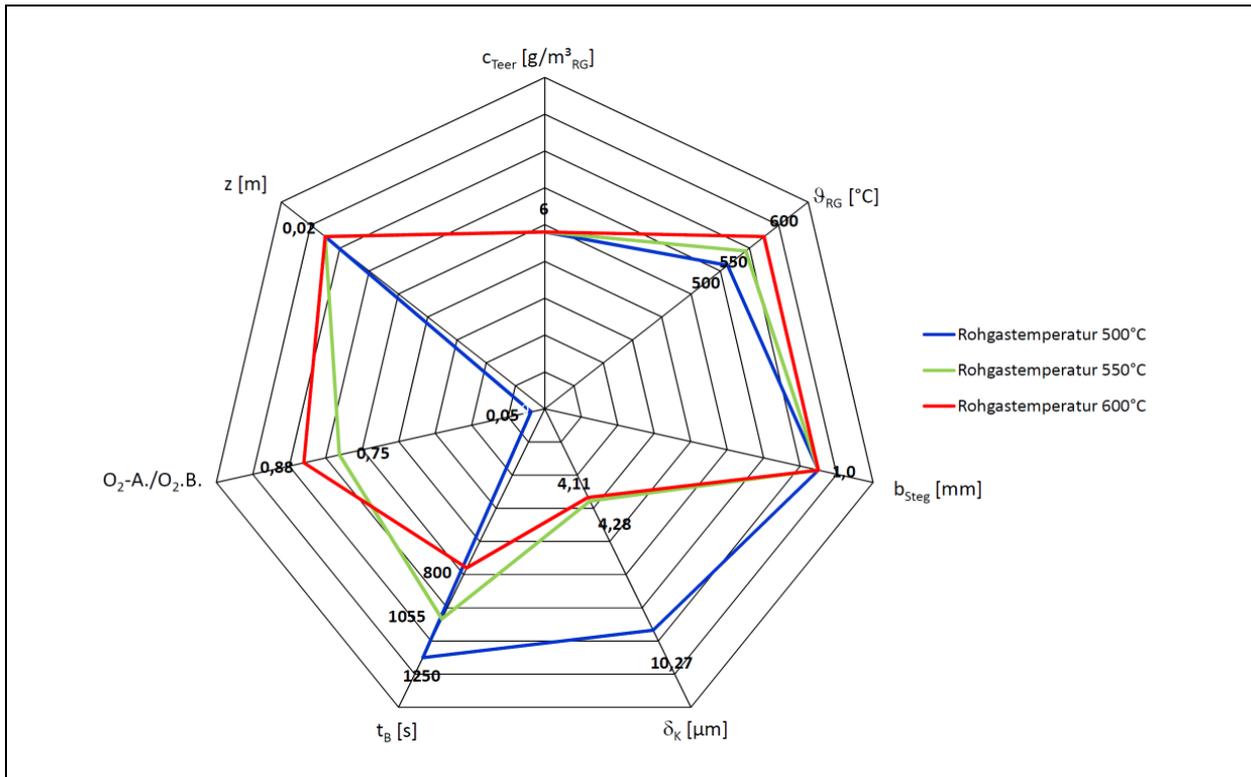


Abbildung 11: Einfluss der Rohgastemperatur auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf bei $c_{Teer} = 6 \text{ g/m}^3_{BG}$ [2]

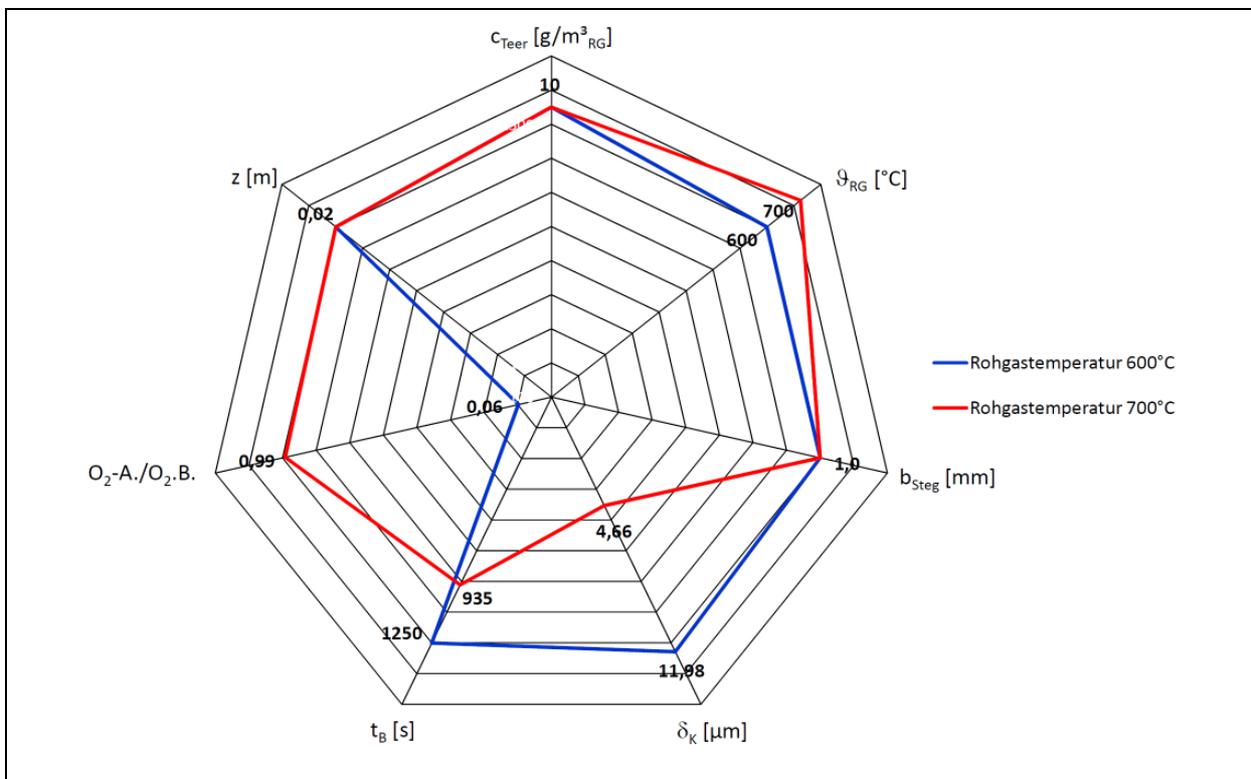


Abbildung 12: Einfluss der Rohgastemperatur auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf bei $c_{Teer} = 10 \text{ g/m}^3_{BG}$ [2]

Bei einem Brenngas mit einer Teerkonzentration von $10 \text{ g}_{\text{Teer}}/\text{m}^3_{\text{BG}}$ hat sich gezeigt, dass es nur sinnvoll ist, die Gaseintrittstemperatur anzuheben, um den Prozess effizienter zu gestalten. In Abbildung 12 sind die Verhältnisse für eine Erhöhung der Gastemperatur um 100 K dargestellt. Mit der Temperaturerhöhung am Gaseintritt auf 700°C kann ein Verhältnis von Angebot und Bedarf für Sauerstoff von 0,99 nach einer Betriebszeit von 935 s erreicht werden. Der Restsauerstoff im Solid ist zu diesem Zeitpunkt noch genügend groß, um beim Abschalten der Durchströmung des Reaktors die noch verbleibenden Teerkondensatschicht auf den Wabenwänden umzusetzen.

Mit der konstruktiven Auslegung des Reaktors, der Wahl des Materials für den Katalysator-Sauerstoffspeicher und der geometrischen Gestaltung der Füllkörper besteht weiteres Optimierungspotential für einen effizienten Betrieb hinsichtlich der Teerumsatzrate, der Sauerstoffausnutzung aus dem Speichermaterial und der maximalen Betriebszeiten für einen Zyklus. In welchem Maße sich dieses Potential auf die Effizienz des Prozesses auswirkt, wird im Folgenden dargestellt.

Abbildung 13 spiegelt die Veränderung der Verhältnisse von Sauerstoffangebot und Sauerstoffbedarf mit der Variation der Stegstärke einer Wabenwand wider.

Der Einsatz dünnwandigerer Wabenkörper erlaubt längere Betriebszeiten bei gleichzeitiger Abnahme des Sauerstoffangebot-Sauerstoffbedarf-Verhältnisses, mit der Folge einer etwas stärkeren Kondensatschicht auf den Wabenwänden. Mit einer Verstärkung der Stegstärke um 0,2 mm sind die Veränderungen im Vergleich zum Basiskörper mit $b_{\text{Steg}} = 1 \text{ mm}$ sehr gering.

Abbildung 14 zeigt die unterschiedlichen Betriebsverhältnisse mit Variation der temperaturabhängigen Funktion für die Sauerstoffausbaugeschwindigkeit. Es wird deutlich, dass sich mit dem Übergang von einer linearen Funktion zu einer Exponentialfunktion für die Reduktionsgeschwindigkeit das Verhältnis Sauerstoffangebot = Sauerstoffbedarf erheblich früher während eines Reduktionszyklus eingestellt. Der Einfluss auf die Schichtdicke des Kondensats auf den Wabenwänden ist eher gering.

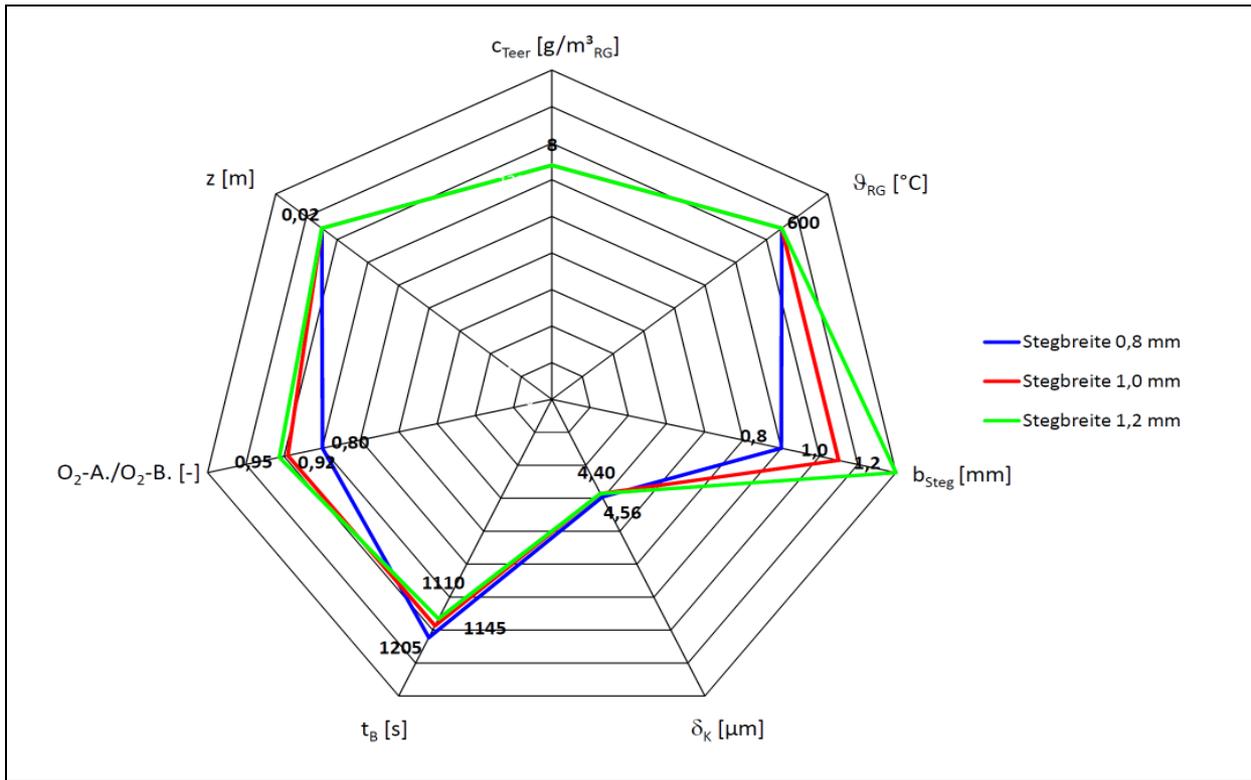


Abbildung 13: Einfluss der Stegstärke einer Wabenwand auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf [2]

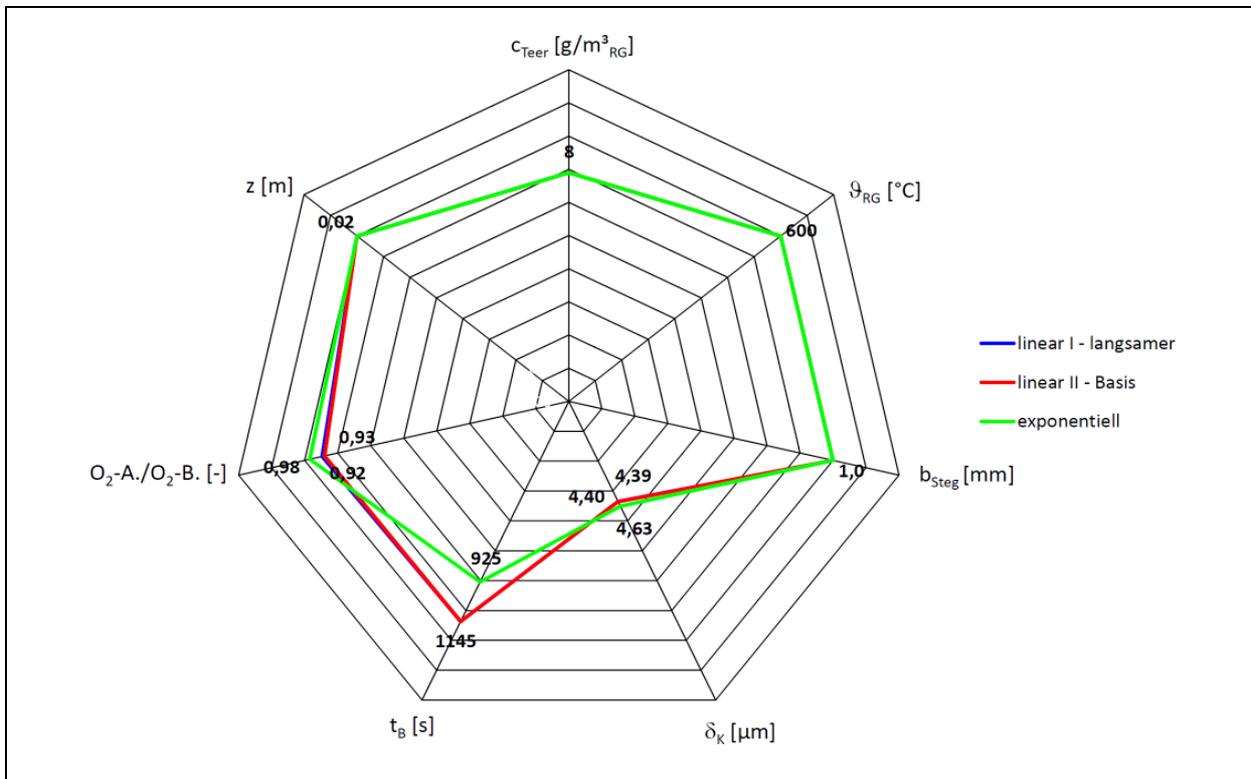


Abbildung 14: Einfluss der Sauerstoffausbaugeschwindigkeit auf das Verhältnis Sauerstoffangebot / Sauerstoffbedarf [2]

Die bisher getroffenen Aussagen gelten ausschließlich für den Betriebsfall der Durchströmung des Reaktors mit Brenngas ohne Richtungswechsel. Eine weitere Möglichkeit für die Umsetzung der Vorgabe einer optimalen Ausnutzung des mit der Speichermasse zur Verfügung gestellten Sauerstoffs besteht verfahrenstechnisch mit dem Richtungswechsel der Gasströmung durch die Schüttung. Mit dieser Maßnahme werden dann die unteren, noch relativ kalten, aber sauerstoffreichen Schichten bevorzugt für den Teerkondensatumsatz zur Verfügung stehen. Es ist abzuschätzen, dass ein Umschalten nach der halben maximal möglichen Betriebsdauer entsprechend den o.g. Angaben einen angemessenen Wert für den Sauerstoffausnutzungsgrad zur Folge hat. Das Modell muss für die Berechnung der optimalen Umschaltzeit erweitert werden.

Es wird bei jeder Betriebsweise (ohne Richtungswechsel / mit Richtungswechsel) eine Nachlaufzeit in einem Zyklus notwendig sein, um den Katalysator-Sauerstoffspeicher in den Reoxidationsprozess möglichst „teerfrei“ zu überführen. Das ist Voraussetzung für eine optimale Wiederbeladung des Materials (Reoxidation). Es muss noch untersucht werden, in welcher Art und Weise und mit welcher Verminderung der Sauerstoffeinbaurrate Verschmutzungen auf den Oberflächen den Prozess der Regenerierung beeinflussen.

5.2.6. Schlussfolgerungen für die weitere technologische Entwicklung

Mit den Prozesssimulationen konnte dargestellt werden, dass es gelingt, unter den jeweils getroffenen Annahmen die Teerentfernung aus Brenngasen der Biomassevergasung mittels der partiellen Oxidation zu realisieren. Hauptmerkmal des Verfahrens der katalytisch partiellen Oxidation ist die Umsetzung der Teere mit Sauerstoff in CO und H₂ und somit die prozessinterne Nutzung der chemische Energie der Teere. Eine wesentliche Schwierigkeit besteht in der möglichst selektiven Reaktion des Sauerstoffs mit dem Teer. Es muss verhindert werden, dass der Sauerstoff bei den Gasphasenreaktionen den Heizwert des Brenngases zu weit absenkt.

Mit der Entwicklung des Reaktormodells sollte untersucht werden, inwieweit die Gasphasenreaktionen von CO und H₂ mit dem Sauerstoff und einer dadurch bedingten Heizwertminderung verhindert werden können. Die Idee war, über die Kondensation der Teere auf den kalten Oberflächen des Katalysators und der Zuführung des Sauerstoffs aus dem Feststoff selbst, einen „Kontakt“ des Sauerstoff mit den nichtkondensierbaren Komponenten des Brenngases weitgehend auszuschließen. Die Reaktion zwischen Sauerstoff und Teer findet dann direkt auf der Solidoberfläche statt. Unter den getroffenen Annahmen für die Aufstellung des Reaktormodells „Perowskit“ ist diese Idee umsetzbar.

Für die Überführung in die experimentelle Erprobung einer Anlage können mit den Ergebnissen der Prozesssimulation folgende Schlussfolgerungen getroffen werden.

Der Betrieb dieser Anlage muss in jedem Fall mit mindestens einem Wechsel in der Gasdurchströmungsrichtung ausgeführt werden, um so zum einen den mit dem Speichermaterial angebotenen Sauerstoff optimal auszunutzen und zum anderen die Betriebszeiten für einen Zyklus technologisch und wirtschaftlich in einem vertretbaren Rahmen zu halten. Mit den dargestellten Ergebnissen ergibt sich für die Prozessführung ohne Richtungswechsel eine durchschnittliche Reisezeit in einem Zyklus von 20 Minuten. Diese Betriebszeit wird in jedem Fall mit einem Richtungswechsel für die Durchströmung angehoben.

Wenn praktisch umsetzbar, sollten als Füllkörper für den Reaktor Materialien mit unterschiedlichen Sauerstoffspeicherkapazitäten eingesetzt werden bzw. im Reoxidationsprozess modifiziert mit Sauerstoff beladen werden. Wichtig ist hierbei, die Sauerstoffausbaukinetik des jeweiligen Materials genau zu kennen.

Die Ergebnisse, welche mit den hier entwickelten Berechnungsprogramm erzielt wurden, können nur eine Aussage darüber geben, inwieweit mit welchen Haupteinflussgrößen und in welchem Maße der Prozess der partiellen Oxidation von Teeren zu beeinflussen ist und das auch nur unter den hier getroffenen Annahmen und Einschränkungen.

Es besteht die Möglichkeit, für jeden Betriebsfall die einzelnen Einflussgrößen separat oder auch miteinander gekoppelt in den Berechnungen zu berücksichtigen.

Für die Reaktorauslegung steht mit dem Reaktormodell zunächst ein Basisinstrument zur Verfügung, welches durch Experimente validiert und wie o.b. für eine Modifizierung und einen Ausbau der Parameterstudien angepasst und erweitert werden muss.

5.3. Sauerstoffspeicher-Katalysator-System-Entwicklung

5.3.1. Materialsynthese

Da speziell im Bereich der Perowskit-Materialien am HITK e.V. (IKTS-HD) weitreichende Erfahrungen bestehen, wurden vorerst sowohl für den Sauerstoffträger als auch für den Katalysator bereits bekannte Materialien in Betracht gezogen. Nichtsdestotrotz wurden weiterhin die Veröffentlichungen in der wissenschaftlichen Literatur verfolgt, um evtl. weitere geeignete Materialien in die Liste aufzunehmen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die synthetisierten Sauerstoffspeicher-Materialien.

Tabelle 2: Überblick über die Sauerstoffspeicher-Materialien

	Zusammensetzung	Abkürzung
B1	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	CSFM5528
B2	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	CSFM5555
B3	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	
B3a	$\text{Sr}_{2.25}\text{Ca}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	
B3b	$\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	
B3c	$\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	
B4	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	

Mit den Sauerstoffspeicher-Materialien B1 und B2 (Perowskite) bestehen bereits Erfahrungen hinsichtlich ihrer Herstellung, der Stöchiometrie und bezüglich des Aus- bzw. Einbaus von Sauerstoff in das Perowskit-Gitter. Das Material B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) kristallisiert theoretisch in der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$, die aufgrund ihrer Verwandtschaft zur Perowskit-Phase und ihres hohen Sauerstoff-Anteils ebenfalls sehr interessant für die vorliegende Aufgabenstellung erscheint. Eine Einstellung der Basizität und der Strukturstabilität unter Einsatzbedingungen kann mittels einer Substitution von Sr mit Ca erreicht werden. Diese Substitution auf der A-Seite wurde schrittweise vollzogen. B3, B3a, B3b, B3c und B4 wurden mittels Mischoxid-Route vorerst im 100g-Maßstab hergestellt. Die Temperatur für die Ausbildung der Kristallstrukturen wurde nach Betrachtung der Röntgendiffraktogramme (Versuche bei 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C Phasenbildungstemperatur) für die Materialien B3, B3a, B3b, B3c und B4 auf 1200 °C festgelegt. Die Verbindungen mit Ca-Substitution (B3a, B3b, B3c, B4) sind bei 1200 °C Bildungstemperatur nicht phasenrein, es bildet sich in geringen Mengen CaO (siehe Anhang, Abbildung 27). Eine Temperaturerhöhung auf 1400 °C ändert diese Phasenzusammensetzung jedoch nicht. Einzig im Fall von B3a tritt bei 1300 °C/1400 °C eine zusätzliche Phase auf, die nur schwer identifiziert werden kann. Da eine Phasenreinheit für den anstehenden Einsatz der Materialien nicht Voraussetzung ist, wurde aus pragmatischen Gründen für alle Materialien die gleiche Phasenbildungstemperatur von 1200 °C festgelegt. Anschließend Messungen zur Sauerstoff-Desorption und – Absorption der Materialien sollten zeigen, welche Materialien generell geeignet sind (Menge

des ausgebauten Sauerstoffs) und inwieweit Veränderungen an der Materialstöchiometrie vorgenommen werden müssen, um das Fenster des Sauerstoff-Ausbaus an bestimmte Versuchs- bzw. spätere Verfahrensbedingungen (Partialdruck, Temperatur) anzupassen.

Die Katalysatoren wurden ebenfalls zum Teil aufgrund von Erfahrungswerten ausgewählt. Jedoch spielten auch hier die Erkenntnisse aus der wissenschaftlichen Literatur eine wichtige Rolle, um bei Bedarf neue Kandidaten in die Liste aufnehmen zu können. B21, B22, B23 und B24 sind Standardmaterialien für Oxidationskatalysatoren, die bereits am HITK e.V. (IKTS-HD) in verschiedenen Formen hergestellt wurden. Sie unterscheiden sich untereinander hauptsächlich durch die Temperaturen, bei denen sie aktiv sind und Oxidationsvorgänge katalysieren. Durch geplante Versuche zur partiellen Oxidation eines Modellteers kann das entsprechende Temperaturfenster ermittelt werden, in dem die jeweiligen Katalysatoren für die Oxidation des Modellteeres aktiv sind. Diese Temperaturen sollten natürlich zu dem Temperaturbereich passen, bei dem der Sauerstoffausbau der Sauerstoffspeichermaterialien geschieht. Ähnlich wie bei den Sauerstoffspeicher-Materialien kann auch hier durch geeignete Substitutionen auf der A- oder B-Seite das Katalysator-Material an die Anforderungen angepasst werden. B25 ist ebenfalls ein bekanntes Katalysator-Material, welches im Bereich der SOFC (solid oxide fuel cell – Hochtemperaturbrennstoffzelle) als katalytischer Bestandteil des Anodenmaterials Anwendung findet und dort die Oxidation des eingesetzten Brennstoffes katalysiert. Die Nomenklatur der Katalysatoren wurde wie in Tabelle 3 beschrieben festgelegt. Die Röntgendiffraktogramme der Katalysator-Materialien sind im Anhang (Abbildung 28 bis Abbildung 32) dargestellt. Die Materialien sind als phasenrein anzusehen, ein sehr geringer Anteil an zusätzlichen Phasen (zusätzliche Peaks im Röntgendiffraktogramm) wird als Sinterreserve absichtlich beibehalten.

Tabelle 3: Überblick über die Katalysator-Materialien

	Zusammensetzung
B21	$\text{LaCoO}_{3-\delta}$
B22	$\text{LaFeO}_{3-\delta}$
B23	$\text{LaMnO}_{3-\delta}$
B24	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$
B25	NiO

5.3.2. Materialcharakterisierung

Der Sauerstoffausbau (Menge und Zeitpunkt bzw. Temperatur) der Sauerstoffspeicher-Materialien ist eine wesentliche Eigenschaft für den späteren Einsatzzweck. Er wird ermittelt, indem ein Gas mit definiertem Sauerstoff-Partialdruck $p(\text{O}_2)$ über die entsprechende Material-Probe geleitet wird. Diese Probe befindet sich in einem Ofen und wird einer bestimmten Temperatur ausgesetzt. Bei Temperaturerhöhung wird Sauerstoff ausgebaut und die Menge des ausgebauten Sauerstoffes wird in einer Messzelle detektiert.

Das Gerät OXYLYT, welches zur Durchführung der TPD-Messungen genutzt werden sollte, wird zu Beginn einer jeden Messkampagne mittels Mn_2O_3 , welches zu Mn_3O_4 reduziert wird, kalibriert. Diese Kalibrierung zeigte jedoch Abweichungen. Bei Messungen mit verschiedenen Heizraten stellte sich heraus, dass die Messzelle zu träge eingestellt war und somit nur einen Teil des ausgebauten Sauerstoffs detektierte. Um gesicherte Messdaten über den Sauerstoff-Ausbau zu erhalten, wurden daraufhin die PID-Parameter der Zelle 2 modifiziert, so dass die Messzelle schnell genug reagierte, um den ausgebauten Sauerstoff detektieren zu können. Damit konnte der theoretische Sauerstoffausbau bei der Reduktion von Mn_2O_3 zu Mn_3O_4 (250 mmol O_2 pro mol Mn_3O_4) ausreichend genau abgebildet werden. Mit diesen Einstellungen wurde zuerst der Sauerstoff-Ausbau der beiden Sauerstoffträger B1 und B2 charakterisiert. In Abbildung 15 ist der Verlauf der beiden Messkurven dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Sauerstoff-Ausbau bei beiden Sauerstoffspeichern bei einer Temperatur von ca. 245 °C beginnt. Beide Materialien zeigen je zwei Peaks des Sauerstoff-Ausbaus, wobei der zweite aufgrund der beginnenden Haltezeit (bei 650 °C) nicht vollständig ausgebildet ist.

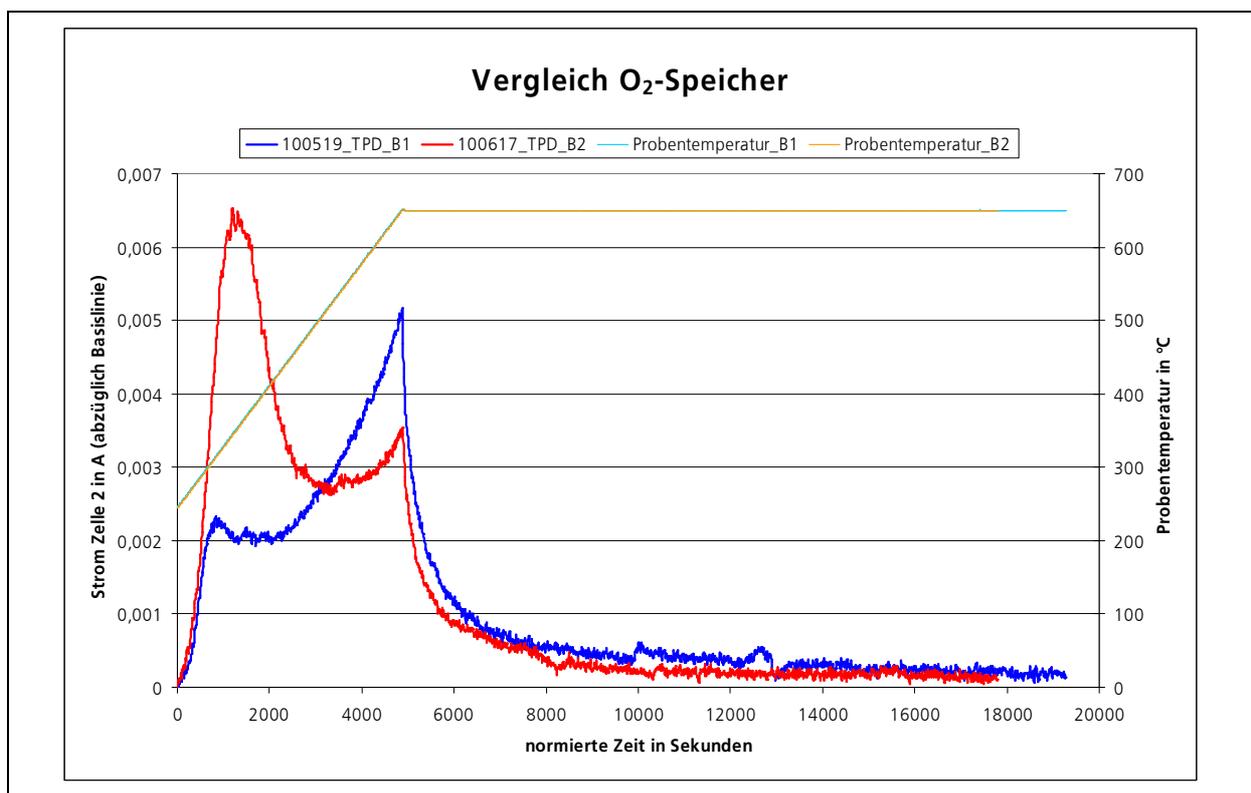


Abbildung 15: Vergleich des Sauerstoffausbaus der beiden Sauerstoffspeichermaterialien B1 ($Ca_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-\delta}$) und B2 ($Ca_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$)

Das Material B1 ($Ca_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-\delta}$) zeigt einen geringeren ersten Peak (Maximum bei 316 °C), während das Material B2 ($Ca_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$), welches auf der B-Seite des Perowskits mehr Eisen und weniger Mangan im Vergleich zu B1 enthält, einen starken ersten Peak (Maximum 344 °C) ausbildet. Somit kann man den ersten Peak dem im Perowskit enthaltenen Eisen zuordnen, während der zweite Peak dem im Perowskit enthaltenen Mangan

zugeordnet werden kann. Es ergibt sich dadurch die Möglichkeit, anhand der Zusammensetzung des Perowskit-Materials (Verhältnis von Eisen zu Mangan auf der B-Seite) den Ausbau des Sauerstoffs gezielt in ein bestimmtes Temperatur-Fenster zu verlagern. Abbildung 16 zeigt das Sauerstoff-Ausbauverhalten der Sauerstoffspeicher B3, B3a, B3b und B3c. Es ist zu erkennen, dass B3 und B3a den Sauerstoffausbau bei 650 °C noch nicht ganz beendet haben, während der Sauerstoffausbau bei B3b und B3c bereits bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen ist. Hierbei ist zu erwähnen, dass aus diesen Diagrammen zwar der Beginn des Sauerstoffausbaus und die Peak-Temperaturen herausgelesen werden können, jedoch nicht direkt die Menge des ausgebauten Sauerstoffes. Diese wird aus der Fläche unter der Kurve berechnet und auf die Proben-Einwaage bezogen.

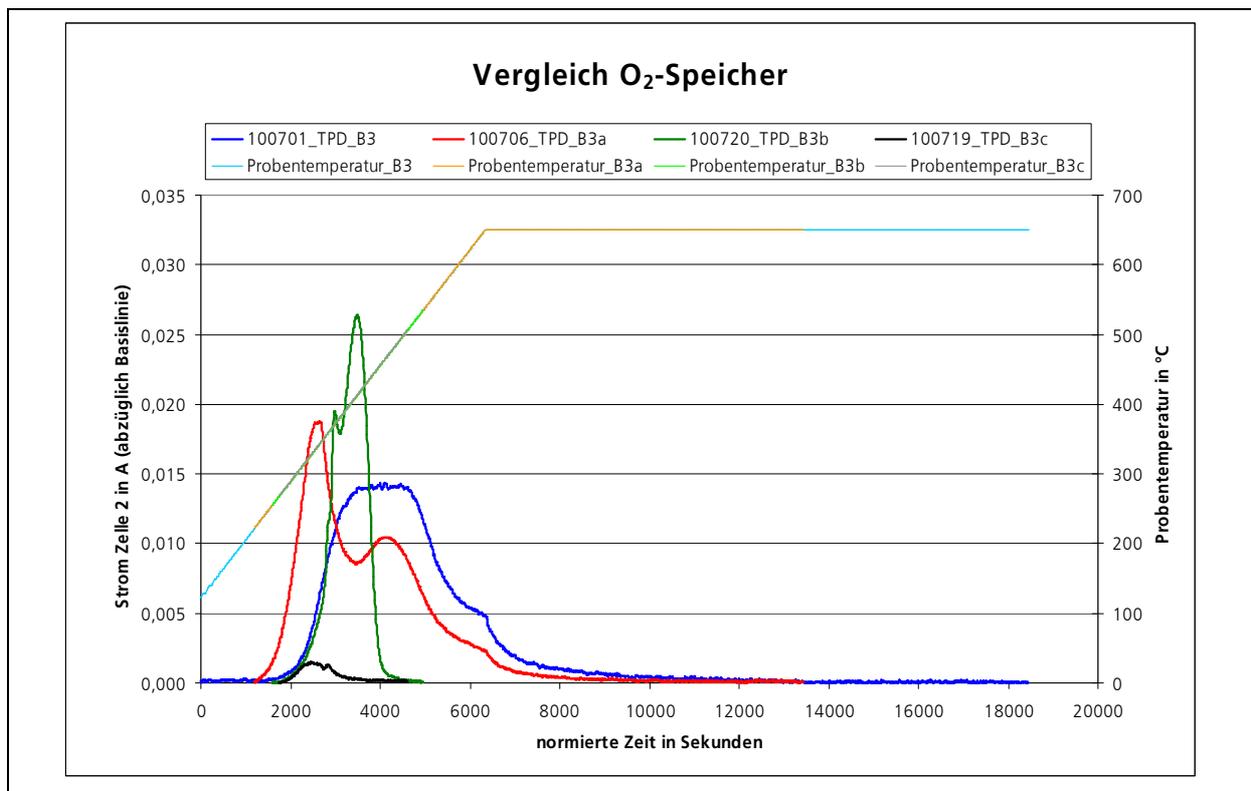


Abbildung 16: Vergleich des Sauerstoffausbaus der Sauerstoffspeicher-Materialien B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3a ($\text{Sr}_{2.25}\text{Ca}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3b ($\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und B3c ($\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$)

In Tabelle 4 sind die Peak-Temperaturen und die Menge des ausgebauten Sauerstoffes, normiert auf je ein kg eingesetztes Material, verglichen. Es zeigt sich, dass die beiden Perowskit-Materialien ähnliche Mengen an Sauerstoff ausbauen, die Temperatur des Ausbaus aber verschieden ist. Deutlich mehr Sauerstoff bauen die Ruddlesden-Popper-Phasen B3, B3a und B3b aus, eine weitere Substituierung von Sr durch Ca auf der A-Seite (B3c und B4) ist jedoch nicht förderlich und senkt die Menge ausgebauten Sauerstoffes drastisch ab.

Tabelle 4: Vergleich der Peak-Temperaturen und der Menge des ausgebauten Sauerstoffes

Sauerstoffspeicher	Temperatur Peak 1 in °C	Temperatur Peak 2 in °C	TPD (2,3 ppm O ₂ / 650 °C) [l _{O₂} / kg _{Probe}]
B1: Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}	316	-	5,34
B2: Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,5} Mn _{0,5} O _{3-δ}	344	-	5,76
B3: Sr ₃ Fe ₂ O _{6+δ}	460	-	13,21
B3a: Sr _{2,25} Ca _{0,75} Fe ₂ O _{6+δ}	343	464	12,45
B3b: Sr _{1,5} Ca _{1,5} Fe ₂ O _{6+δ}	371	413	14,30
B3c: Sr _{0,75} Ca _{2,25} Fe ₂ O _{6+δ}	329	358	0,47
B4: Ca ₃ Fe ₂ O _{6+δ}	-	-	nicht messbar

Durch Thermogravimetrie-Messungen (TG-Messungen), die am FZ Jülich mittels einer Magnetschwebewaage durchgeführt wurden, sollte die Reversibilität des Sauerstoffausbaus und Sauerstoffeinbaus, also die Redox-Eigenschaften, untersucht werden. Die Proben wurden mit 1 K/min Aufheiz- und Abkühlungsrate unter 25 ml/min Luftzutritt getestet. Um die Phasenänderung im Messvorgang zu bestimmen, wurden die Proben vor und nach der Messung mittels XRD charakterisiert.

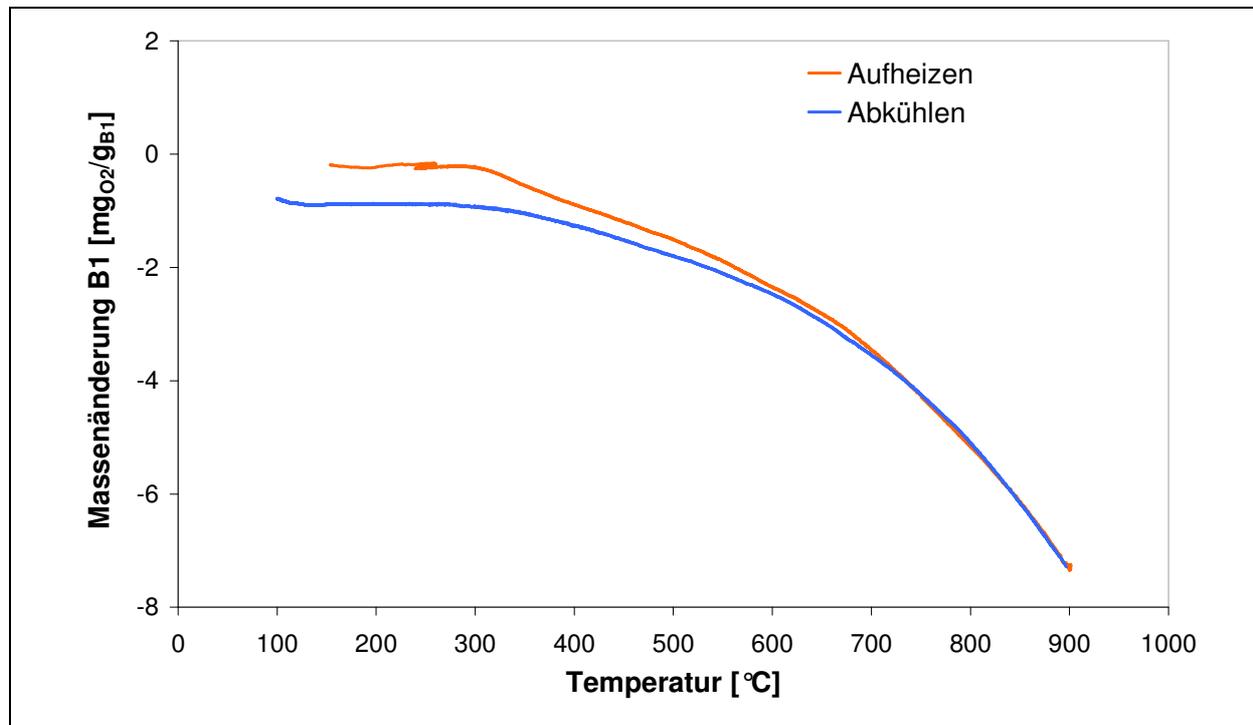


Abbildung 17: TG-Messung der Probe B1 (Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-δ}) an Luft

Die Proben B1 (Abbildung 17) und B2 haben von Raumtemperatur bis 300 °C nur wenig Massenverlust. Ab einer Temperatur von 300 °C wurde bei weiterem Aufheizen Sauerstoff freigesetzt. Beim Abkühlvorgang zeigen beide Proben eine gute O₂-Einbaufähigkeit. B1 und B2 sind sowohl vor als auch nach den Versuchen röntgenografisch einphasig. Im Vergleich zu B1 und B2 haben die Proben B3, B3a und B3b zwar bessere O₂-Ausbaufähigkeiten, aber schlechtere O₂-Einbaufähigkeiten. Nach den Versuchen ist SrFeO₃ die Hauptphase in diesen drei Proben. In B3a ist zusätzlich CaO enthalten. Die Massen der Proben B3c und B4 änderten sich beim Abkühlvorgang nicht, d.h. in diesem Vorgang wurde kein Sauerstoff eingebaut.

Beim Aufheizvorgang ist der abgegebene Sauerstoff dieser beiden Proben auch weniger als der der anderen Proben. Bei den Hauptphasen der beiden Proben gibt es vor und nach den Versuchen keine große Änderung. Eine Übersicht über die TG-Messungen der Sauerstoffträger in Luft ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Übersicht über die TG-Messungen der Sauerstoffspeicher an Luft

Sauerstoffspeicher	100 °C ... 900 °C	mg _{O₂} / g _{Probe}	mol _{O₂} / kg _{Probe}	l _{O₂} / kg _{Probe}	mg / min	mg / (K·min)	XRD-Analyse (nach der Messung)
B1: Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}	- O ₂	7,109	0,222	4,976	9,796	0,01225	einphasig
	+ O ₂	6,501	0,203	4,551	6,449	0,00806	
B2: Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,5} Mn _{0,5} O _{3-δ}	- O ₂	8,106	0,253	5,674	9,912	0,01239	einphasig
	+ O ₂	7,05	0,22	4,935	6,939	0,00867	
B3: Sr ₃ Fe ₂ O _{6+δ}	- O ₂	22,282	0,696	15,598	27,212	0,03402	Hauptphase: SrFeO ₃
	+ O ₂	14,997	0,469	10,498	12,478	0,0156	
B3a: Sr _{2,25} Ca _{0,75} Fe ₂ O _{6+δ}	- O ₂	46,309	1,447	32,417	56,634	0,07079	Hauptphase: SrFeO ₃ zusätzlich CaO
	+ O ₂	17,586	0,55	12,31	15,122	0,0189	
B3b: Sr _{1,5} Ca _{1,5} Fe ₂ O _{6+δ}	- O ₂	30,946	0,967	21,663	37,866	0,04733	keine große Änderung
	+ O ₂	19,827	0,62	13,879	17,034	0,02129	
B3c: Sr _{0,75} Ca _{2,25} Fe ₂ O _{6+δ}	- O ₂	7,299	0,228	5,109	8,932	0,01116	keine große Änderung
	+ O ₂	0,503	0,016	0,352	0,469	0,00059	
B4: Ca ₃ Fe ₂ O _{6+δ}	- O ₂	3,5	0,109	2,45	4,275	0,00534	keine große Änderung
	+ O ₂	0,083	0,003	0,058	0,077	0,0001	

Weiterhin wurden zyklische TG-Messungen der Sauerstoffträger mit Gaswechsel von Luft und Ar/H₂ durchgeführt. Ziel dieses Versuches war es, die Temperatur- und Formstabilität sowie Reversibilität der Proben zu überprüfen. Durch eine XRD-Analyse wurden die Phasenänderungen der Proben nach den zyklischen Messungen bestimmt. In Abbildung 18 ist beispielhaft die zyklische Messung von Probe B1 dargestellt. Die Probe wurde zuerst in einer Voroxidationsphase mit 25 ml/min Luftzutritt bis 900 °C aufgeheizt. Bei 900 °C nach einer Haltezeit von 3 Stunden wurde die Probe wieder auf 100 °C abgekühlt. In der zweiten Reduktionsphase wurde die Gasatmosphäre auf Ar/H₂ gewechselt und die Probe auf 800 °C aufgeheizt. Während der Haltezeit und des Abkühlvorgangs hat die Probe keine O₂-Einbaumöglichkeit, da sie sich in einer reduzierenden Atmosphäre (Ar/H₂) befindet. Danach wurden eine Reoxidationsphase und eine Reduktionsphase noch einmal mit einer Haltetemperatur von 600 °C angeschlossen. Die Ergebnisse zeigen, dass alle Sauerstoffträger eine gute Reversibilität mit Gaswechsel von Luft und Ar/H₂ haben. Obwohl bei den Proben B3c und B4 in der ersten Voroxidationsphase fast kein Sauerstoff eingebaut wurde, zeigen sie in der Reoxidationsphase eine gute O₂-Einbaufähigkeit. Besonders die Probe B1 (Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-δ}) besitzt eine ausgezeichnete Ein- und Ausbaufähigkeit von O₂ unter diesen wechselnden Atmosphären.

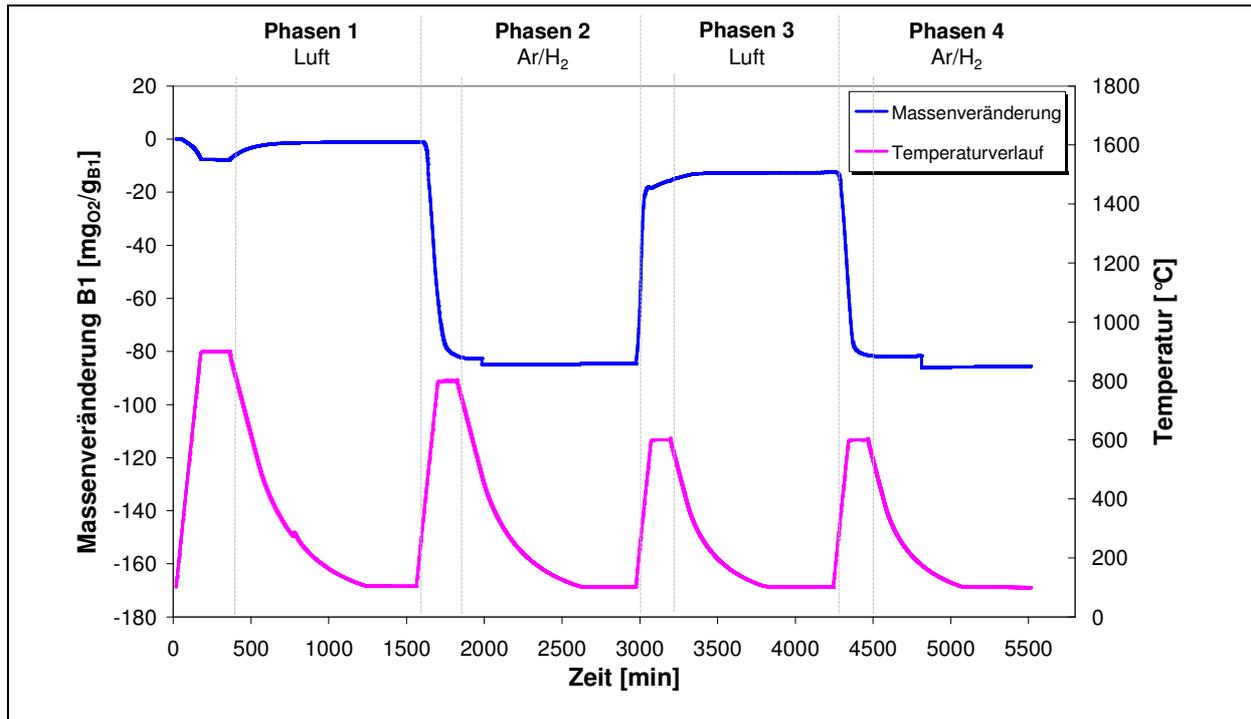


Abbildung 18: Zyklische TG-Messung der Probe B1 ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) an Luft und Ar/H_2

Allerdings wandelten sich die Hauptphasen der Proben B1, B2 und B3a nach der Messung in tetragonale $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ -Phasen und die der Probe B3b in Brownmillerite-Phase ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) um. Die Probe B3 war nach der Messung inhomogen aufgebaut, mit einer rotbraunen äußeren Schicht von $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ und einem braunschwarzen Kern von $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$. Die Hauptphasen von B3c und B4 zeigten vor und nach der Messung keine große Änderung. Eine Übersicht über die zyklischen TG-Messungen der Sauerstoffträger in Luft und Ar/H_2 ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Übersicht über die zyklischen TG-Messungen der Sauerstoffspeicher an Luft und Ar/H_2

Sauerstoffspeicher	Phase 1 Luft		Phase 2 Ar/H_2	Phase 3 Luft	Phase 4 Ar/H_2	XRD-Analyse (nach der Messung)
	mgO ₂ /g _{Probe}					
B1: $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	-7,29	+6,78	-81,49	+72,02	-69,08	Hauptphase: $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$
B2: $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	-8,28	+7,6	-64,41	+60,02	-56,75	Hauptphase: $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$
B3: $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	-31,51	+18,75	-33,09	+32,81	-31,07	äußere Schicht: $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ Kern: $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$
B3a: $\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	-63,29	+17,73	-43,23	+36,17	-33,64	Hauptphase: $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Fe
B3b: $\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	-43,91	+19,67	-41,26	+38,69	-34,41	Hauptphase: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Zusätzlich $\text{Ca}(\text{OH})_2$
B3c: $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{2,25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	-15,26	+0,39	-22,24	+24,55	-19,7	keine große Änderung Zusätzlich Fe
B4: $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	-13,84	+0,23	-54,45	+53,74	-30,78	keine große Änderung Zusätzlich Fe

Zusätzlich zu den Messungen unter Luft und Ar/H₂ wurden zyklische TG-Messungen der Sauerstoffspeicher mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas durchgeführt. Die Gaszusammensetzung des Synthesegases (H₂, CO, Wasserdampf und N₂) entspricht der Gaszusammensetzung am Ausgang des Vergasers im Technikum der TU Dresden. Die Messkurve in Abbildung 19 zeigt, dass die Masse der Probe B1 in der 2. Phase unter Synthesegaszugabe ab 512,7°C stark zunahm. Gemäß XRD-Analyse stellt SrCO₃ nach dem Versuch die Hauptphase der Probe dar. Zusätzlich enthält die Probe CaCO₃, MnO und Sr₃Fe₂O₇. Eine Karbonatisierung des Materials ist für diese zunehmende Masse in der 2. Phase verantwortlich. CO und Wasserdampf im Synthesegas bilden bei hoher Temperatur im Gleichgewicht CO₂, durch das sich die Erdalkalien (Sr und Ca) des Materials dann in SrCO₃ und CaCO₃ umwandeln. Die Massenzunahme in der 3. Phase beim Aufheizvorgang wurde evtl. durch einen Sauerstoffeinbau von den Nebenphasen MnO und Sr₃Fe₂O₇ verursacht. In der letzten Synthesegasphase gab die Probe B1 beim Aufheizvorgang bis auf 600°C Sauerstoff wieder ab und wurde nicht mehr weiter karbonatisiert. Im späteren Einsatzfall wird allerdings durch den Einsatz eines Katalysators die Bildung von CO₂ direkt am Sauerstoffspeicher-Material verhindert und somit eine Karbonatisierung des Materials unterdrückt.

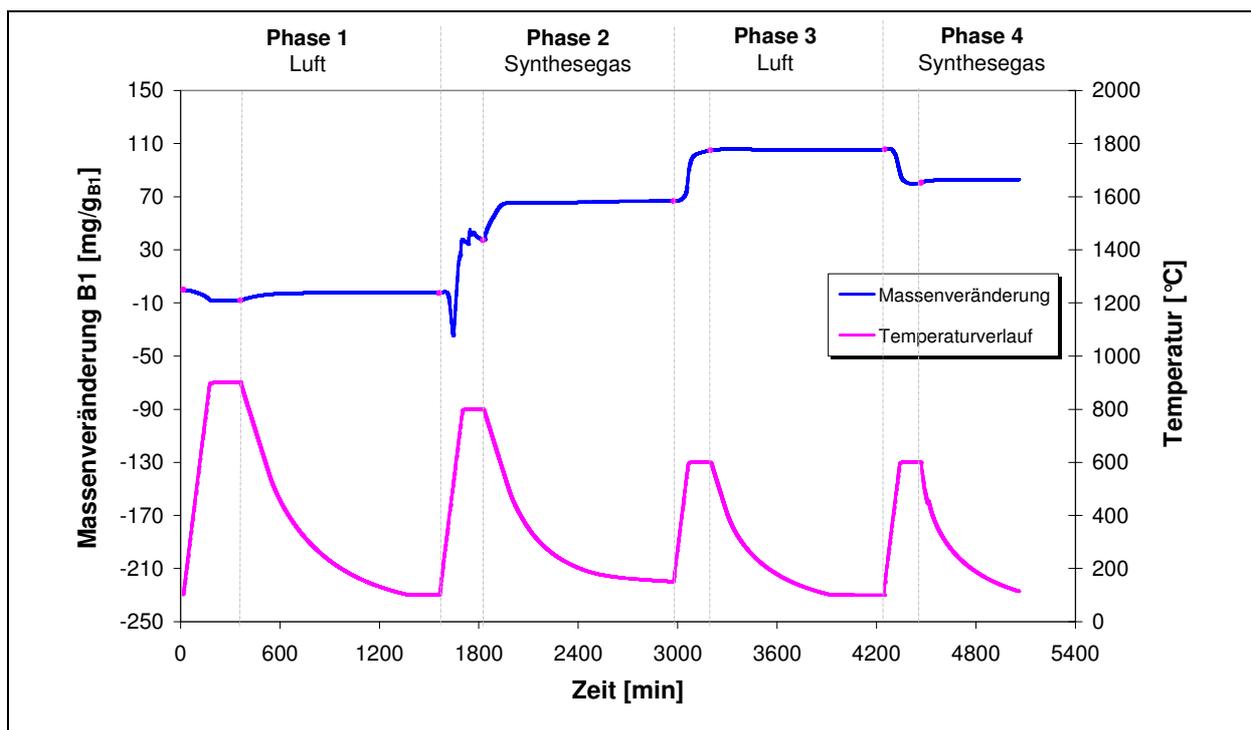


Abbildung 19: Zyklische TG-Messung der Probe B1 (Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-δ}) an Luft und Synthesegas

Im Vergleich mit der Messkurve von B1 unter Luft und Ar/H₂ (Abbildung 18) zeigt die Messkurventendenz von B1 unter Luft und Synthesegas (Abbildung 19) eine sehr gute Übereinstimmung in den Phasen 1, 3 und 4. Beide Messkurven sind in Abbildung 20 gegenübergestellt. Nach der Messung unter Luft und Synthesegas zeigt die Probe auch keine Veränderungen zum Ausgangszustand. Das bedeutet, dass die Probe B1 eine gute Reversibilität mit

Gaswechsel von Luft und Synthesegas unterhalb von 600 °C hat. Durch eine Kombination mit Katalysator und einer geeigneten Reaktionstemperatur sollte dieses Material auch einen guten Reinigungsgrad für Teer besitzen. Die Ergebnisse der Sauerstoffspeicher B2, B3 und B3a zeigen, dass die Proben in der 2. Phase unter Synthesegaszugabe auch karbonatisiert wurden und SrCO₃ die Hauptphase darstellt.

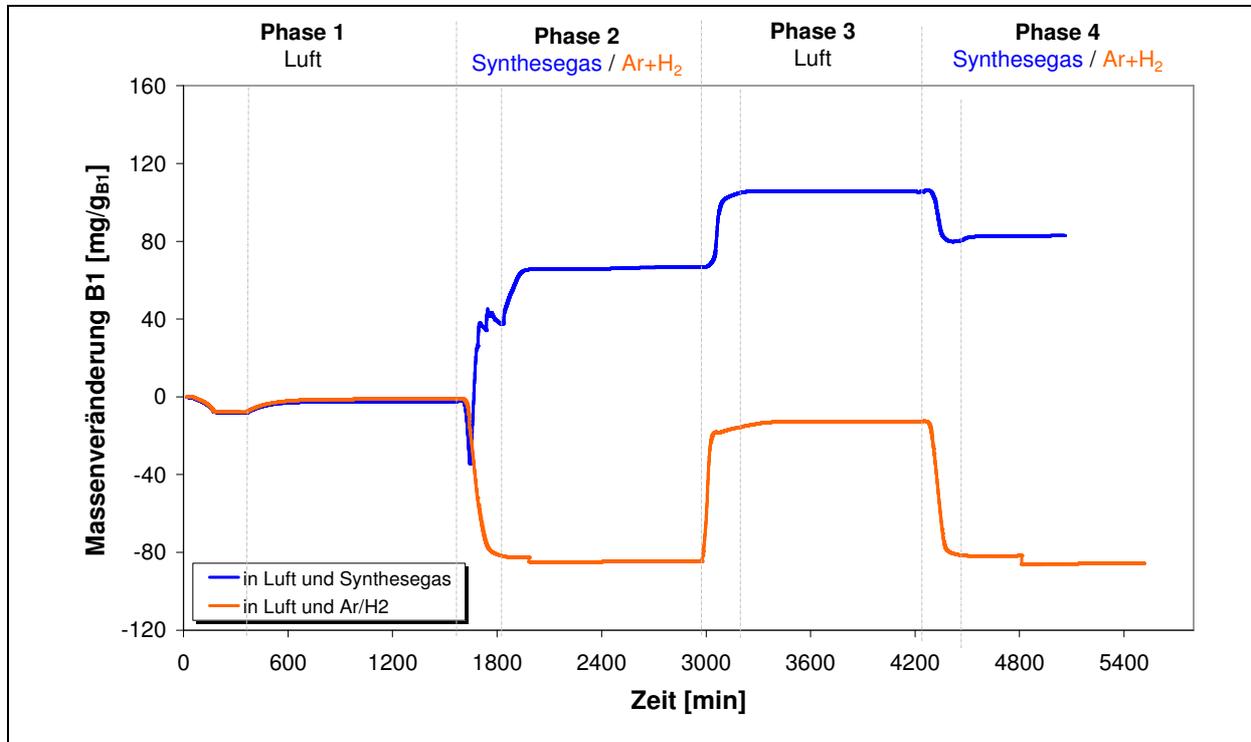


Abbildung 20: Vergleich der TG-Messungen der Probe B1 (Ca_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-δ}) in unterschiedlichen Gasatmosphären

Die TG-Messungen an Luft zeigten, dass sich mit B1 und B2 die beiden Perowskit-Materialien für einen weiteren Einsatz im Sinne dieses Projektes qualifizieren. Sowohl B1 mit 5,0 l_{O₂}/kg_{CSFM5528} als auch B2 mit 5,6 l_{O₂}/kg_{CSFM5555} übertreffen die als Abbruchkriterium festgelegte Menge ausgebauten Sauerstoffes (Meilenstein 2, Kriterium II: <1 l_{O_{2,N}}/kg_{Material}) deutlich. Zusätzlich bauen diese Perowskite beim Abkühlen annähernd die gleiche Menge Sauerstoff wieder ein und zeigen somit unter diesen Messbedingungen reversible Redox-Eigenschaften. Außerdem bleiben beide Materialien phasenstabil. Andere Materialien (B3, B3a, B3b) bauten zwar mehr Sauerstoff aus, konnten diesen jedoch durch Phasenumwandlungsvorgänge nicht wieder einbauen. B3c und B4 zeigten einen geringeren Sauerstoff-Ausbau. Diese Ergebnisse der TG-Messungen am FZJ werden durch die am HITK e.V. (IKTS-HD) durchgeführten TPD-Messungen bestätigt. Durch die reduzierenden Bedingungen während der Messungen in Luft- und Ar/H₂-Atmosphäre zeigten alle Proben Phasenumwandlungen. Im geplanten zukünftigen Verfahren müssen die Bedingungen so gewählt werden, dass die Sauerstoffträger nicht völlig an Sauerstoff verarmen und somit eine Phasenumwandlung noch nicht eintritt. Danach richtet sich der Umschaltzyklus zwischen Teer-

Oxidation und Regenerierung. Eine Karbonatisierung der Sauerstoffspeicher-Materialien, wie sie bei den Messungen unter Synthesegas auftrat, sollte im späteren Verfahren durch Anwendung eines Katalysators unterbunden werden können.

5.3.3. Formgebung

Um später für Testversuche im Technikumsmaßstab Formkörper-Schüttungen aus dem Sauerstoffspeicher-Katalysator-System herstellen zu können, war die Nutzung eines Extruderwerkzeuges geplant. Dieses sollte in der Lage sein, 8 Miniwabenstränge simultan zu extrudieren und abzuschneiden. Leider gab es bei diesem Prozess mehrfach Verzögerungen seitens des Lieferanten und das gelieferte Werkzeug wurde mehrfach reklamiert. Die Auslieferung des Werkzeuges verzögerte sich bis zum 31.03.2010 (Termin laut Auftragsbestätigung KW 51/2009). In KW 15/2010 wurde der erste Versuch mit einer keramischen Testmasse gefahren. Es stellte sich heraus, dass der Motor, der die Abschneidevorrichtung betreibt, über ein zu geringes Drehmoment verfügte. Dadurch war er nicht in der Lage, die acht Wabenstränge gleichzeitig zu durchtrennen. Da ein Mitarbeiter des Herstellers ebenfalls vor Ort war, wurden neue Möglichkeiten zur Verbesserung des Abschneidevorgangs direkt diskutiert. Es wurde abgesprochen, dass ein stärkerer Motor eingesetzt wird und dass die relativ starken Stege der Abschneidevorrichtung (die „Abschneidmesser“) durch einen Draht ersetzt werden, um den Schnittvorgang zu erleichtern. Nach erneuter Lieferung des modifizierten Systems fand in KW22/2010 ein erneuter Extrusionsversuch mit einer keramischen Testmasse statt. Fortschritte waren deutlich erkennbar, obwohl das Gesamtsystem noch immer unter kleinen Schwächen litt. Vier der acht Wabenstränge wurden relativ gut durchtrennt und die neun Kanäle waren größtenteils offen. Bei den anderen vier Wabensträngen wurden die Kanäle teilweise verschlossen, was für eine spätere Anwendung in einer durchströmten Schüttung nicht akzeptiert werden kann. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 21 dargestellt: der Blick entgegen der Extrusionsrichtung (Abbildung 21a) bezieht sich auf den Moment kurz nach dem Abschneiden einer Miniwabencharge, wobei die hier betrachteten Miniwaben noch nicht den Extruder verlassen haben (quasi die Vorderseite der Waben). Nach einem (einstellbaren) Zeitintervall, in dem die acht Stränge extrudiert werden, erfolgt der Abschneidevorgang. Diese Seite der Miniwaben ist in Abbildung 21 b dargestellt (Blick in Extrusionsrichtung, quasi die Rückseite der Waben). Es ist ersichtlich, dass speziell bei den vier Wabensträngen, die diagonal angeordnet sind, die Kanäle teilweise komplett verschlossen sind. Zusätzlich riss bei diesem Test der Draht nach knapp drei Minuten Versuchszeit. Erfreulich ist allerdings die Menge an erzielbarem Schüttvolumen von ca. 700 ml/min (bezogen auf die in diesem Versuch verarbeitete keramische Testmasse). Ein weiterer Versuch mit einem Sauerstoffträger-Material (B1) scheiterte erneut, da sich der Draht während des Versuches lockerte. Nach mehreren weiteren Tests und Überarbeitungen besitzt das Ab-

schneidewerkzeug nun einen stärkeren Motor und ein Getriebe, welches die Abschneidegeschwindigkeit herabsetzt, jedoch die Schneidkraft erhöht. Außerdem wurde die Drahtspannung modifiziert, so dass der Draht bisher nicht mehr gerissen ist. Zusätzlich wurde eine Platte eingesetzt, so dass die diagonalen Austritte (vorerst) verschlossen sind. Ein erfolgreicher Test mit einem Sauerstoffspeicher-Material wurde in KW 37/2010 durchgeführt. Es ist nun möglich, zumindest 4 Kanäle (oben, unten, links, rechts) des Abschneidewerkzeuges zu nutzen. Die extrudierten Miniwaben zeigen dabei je 9 durchströmbare Kanäle. Somit wird das genannte erzielbare Schüttvolumen vorerst halbiert. Zukünftig sollen die 4 diagonalen Kanäle durch Drehen der Austrittsquerschnitte jedoch ebenfalls nutzbar gemacht werden. Aufgrund der Verzögerungen wurden die Kosten für das Abschneidewerkzeug nach der Lieferung vorerst zur Hälfte beglichen mit der Absicht, bei erfolgreicher Modifizierung des Werkzeuges den noch offenen Betrag zu überweisen. Nach der erfolgten mehrmaligen Werkzeug-Weiterentwicklung durch den Hersteller wurde gegen Ende der ersten Projektphase auch die zweite Hälfte der Kosten beglichen. Letztlich können jedoch momentan nur 4 Kanäle mit optimalem Ergebnis genutzt werden. In der beabsichtigten zweiten Projekt-Phase soll durch das Drehen der 4 diagonalen Kanäle das Werkzeug weiterentwickelt werden mit dem Ziel der vollständigen Nutzbarkeit.

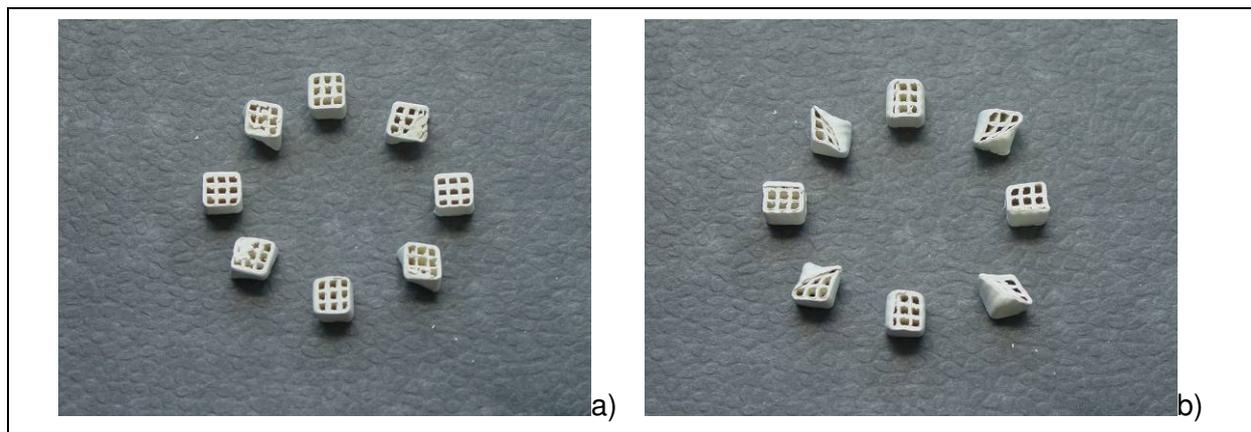


Abbildung 21: Extrusionsversuch einer keramischen Testmasse: a) entgegengesetzt der Extrusionsrichtung, b) in Extrusionsrichtung

5.3.4. Beschichtung

Aufgrund der mehrfachen Verzögerungen bezüglich des Mehrfach-Abschneidewerkzeuges verzögerten sich auch die Folgearbeiten wie z.B. die Optimierung der Sinterung und das Beladen der Sauerstoffspeicher mit Katalysatoren sowie die TPD-Messungen der mit Katalysator beladenen Sauerstoffspeicher. Um die Machbarkeit der geplanten Tätigkeiten demonstrieren zu können, wurde zumindest für ein Stoffsystem die Sinterung der Sauerstoffspeicher (als Formkörper in Mini-Waben) und deren Beladung mit Katalysator durchgeführt. Als Sauerstoffspeicher-Material bzw. Katalysator wurden die Materialien B1 ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) bzw. B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$) ausgewählt.

Zur Extrusion der Miniwaben für die Beschichtungsversuche wurde ein vorhandenes Einfach-Werkzeug genutzt, wobei dieser Einzelstrang dabei per Hand abgeschnitten wurde, um die Mini-Waben zu erzeugen. Somit konnte für Labor-Messungen eine Charge Mini-Waben des Sauerstoffspeichers B1 ($\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) extrudiert und bei 1350°C (2 h Haltezeit) erfolgreich gesintert werden. Diese Miniwaben wurden im nächsten Schritt mit dem ausgewählten Katalysator beschichtet. Bei der Entwicklung homogener, möglichst niedrigviskoser Schlicker mit geringer Sedimentationsneigung stand die Variation der Schlickerzusammensetzung im Vordergrund. Deshalb wurden aufgrund der Erfahrungen bei der Entwicklung von Perowskitschlickern Suspensionen mit unterschiedlichen Anteilen an Bindern, Weichmachern und Dispergatoren hergestellt. Die Charakterisierung erfolgte teilweise visuell oder durch Ausgießen auf einer Gießunterlage, Trocknung und Sinterung bei verschiedenen Temperaturen. Im Ergebnis konnte ein stabiler, niedrigviskoser Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 25 Ma-% mit guten Benetzungseigenschaften hergestellt werden, der neben einem Dispergator Hydroxypropylzellulose als Binder und Polyethylenglykol als Weichmacher enthielt.

Für die Beschichtung von gesinterten Supporten (Mini-Waben) ist es notwendig, dass die Oberfläche frei von Fetten und Staub ist. Deshalb wurden die gesinterten Proben für die Beschichtung nur mit Reinraumhandschuhen berührt und direkt vor der Beschichtung mit Druckluft gesäubert. Die Beschichtung erfolgte durch Eintauchen mehrerer Waben in den Schlicker unter Anlegen eines leichten Unterdruckes, um noch eventuell vorhandene Luft aus den Kanälen der Mini-Waben zu entfernen. Nach einer Verweilzeit von einer Minute wurden die Proben durch ein Sieb vom Schlicker getrennt und einzeln auf eine saugfähige Unterlage gestellt. Nach einer Trocknungsdauer von 48 Stunden erfolgte die Sinterung bei 1100°C und 1200°C mit einer Haltezeit von 2 Stunden. In Abbildung 22 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Beschichtungen dargestellt. Es zeigt sich, dass der feinteilige Katalysator $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ in die Poren des Sauerstoffspeichers $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ eindringt. Ein Unterschied zwischen beiden Sintertemperaturen besteht in der beginnenden Ausbildung von Sinterhälsen des Katalysatormaterials bei 1200°C . Die Schichtdicken von ca. $1\text{...}2\ \mu\text{m}$ erscheinen momentan noch etwas gering. Weitere Beschichtungsversuche mit dem Ziel einer Schichtdickenvariation werden folgen. Vorherige Sinterversuchsreihen an Tabletten aus 50 Ma-% B1 ($\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) und 50 Ma-% B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$) zeigten, dass bei höheren Temperaturen die Materialien miteinander reagieren und 1200°C die Maximaltemperatur zum Aufsintern der Katalysatorschicht darstellt (Abbildung 23). Ein Langzeittest einer mit $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ beschichteten Miniwabe aus $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ bei 700°C und 100 h zeigte keine Veränderung des Röntgendiffraktogramms (Meilenstein 3, Kriterium II).

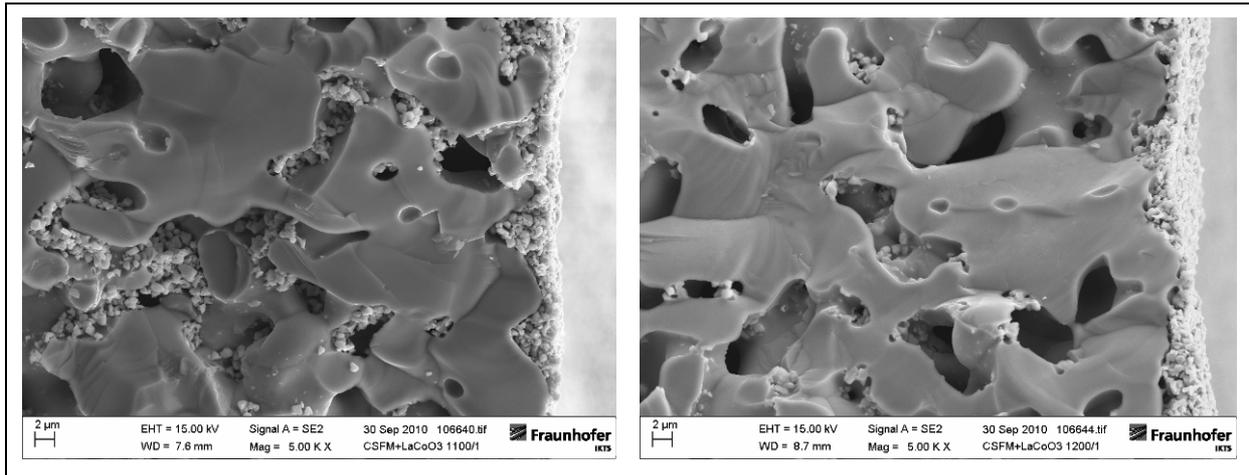


Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Bruchflächen der Mini-Waben ($\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ mit Beschichtung $\text{LaCoO}_{3-\delta}$): gesintert bei 1100 °C (links) und 1200 °C (rechts)

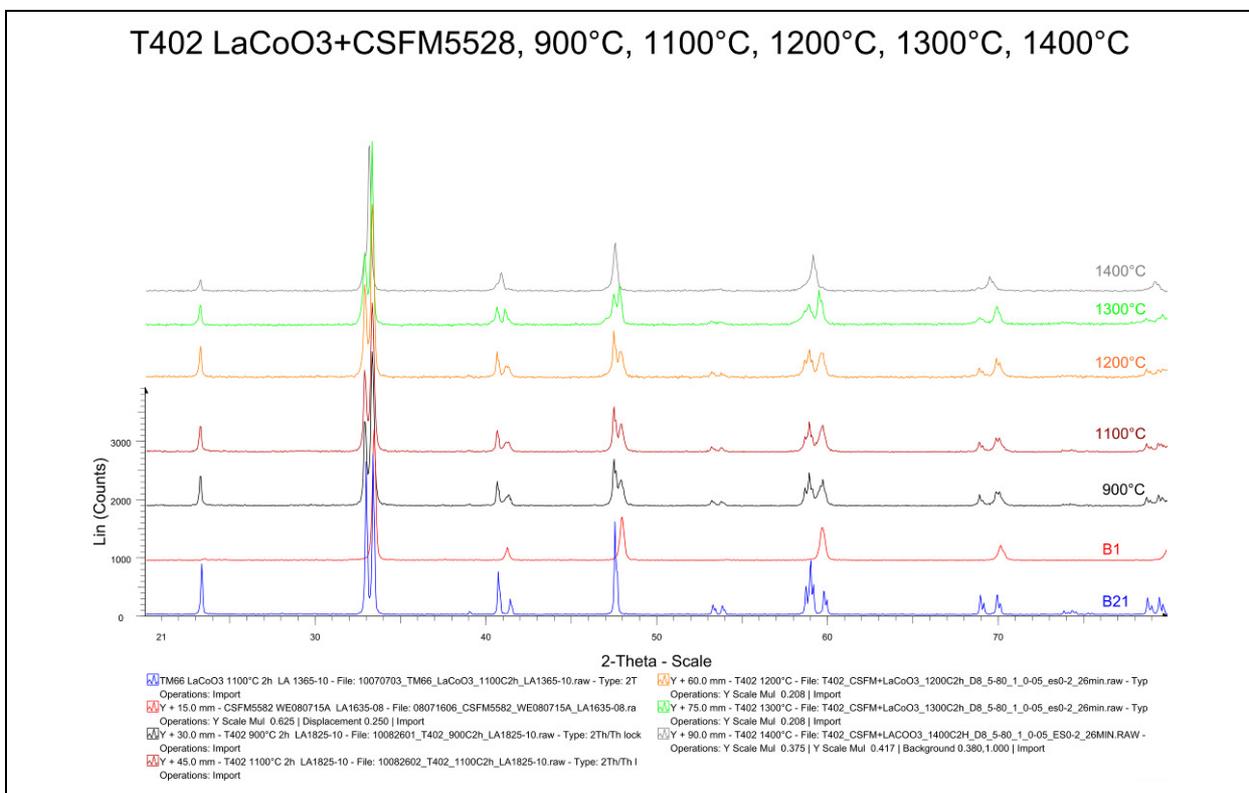


Abbildung 23: Sinterversuche an Tabletten aus 50 Ma-% B1 ($\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) und 50 Ma-% B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$)

5.3.5. Katalytische Untersuchungen

Am Forschungszentrum Jülich wurden die Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren mittels Molekularstrahl-Massenspektrometer (MBMS) mit dem Modellteer Naphthalin durchgeführt. Diese Versuche wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeitdauern durchgeführt, um die Aktivität der Katalysatoren zu untersuchen. Für eine partielle Oxidation des Naphthalins wurde eine unterstöchiometrische Menge Sauerstoff zugege-

ben, damit Naphthalin zu CO und H₂ reagieren kann und nicht vollständig zu CO₂ und H₂O oxidiert wird. Zur Quantifizierung des Naphthalins hinter der Katalysatorschüttung wurde eine Kalibrierungsmessung durchgeführt. Die tatsächlichen Naphthalin-Konzentrationen wurden aus den gemessenen Intensitäten des MBMS aus der Kalibrierungskurve bestimmt. Da die Verwendung einer Pulverschüttung des Katalysators zu einem hohen Druckverlust führte, wurde das Katalysatorpulver für die Messungen zu groben kugelförmigen Partikeln mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm agglomeriert. Aus der Abbildung 24 ist zu entnehmen, dass der Katalysator B21 (LaCoO_{3-δ}) einen sehr guten Reinigungsgrad für Naphthalin hat. Der Naphthalin-Umsatz steigt mit steigender Temperatur. Bei 400 °C wurden fast 60% Naphthalin entfernt. Bis 500 °C wurde eine Umsatzrate für Naphthalin von mehr als 80% erreicht und bei einer Temperatur höher als 700 °C wurde Naphthalin vollständig zu Synthesegas umgesetzt. In Abbildung 25 ist der Teerabbau in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Untersuchungen wurden bei 500 °C und 600 °C jeweils für 2 Stunden durchgeführt. Am Anfang des Versuches (bei 500 °C) wurde Naphthalin effizienter abgebaut. Allerdings nahm die Aktivität des Katalysators mit der Zeit ab. Bei 600 °C zeigt der Katalysator immer einen sehr guten Reinigungsgrad für Naphthalin und senkte die Konzentration von Naphthalin kontinuierlich beim Dauerversuch.

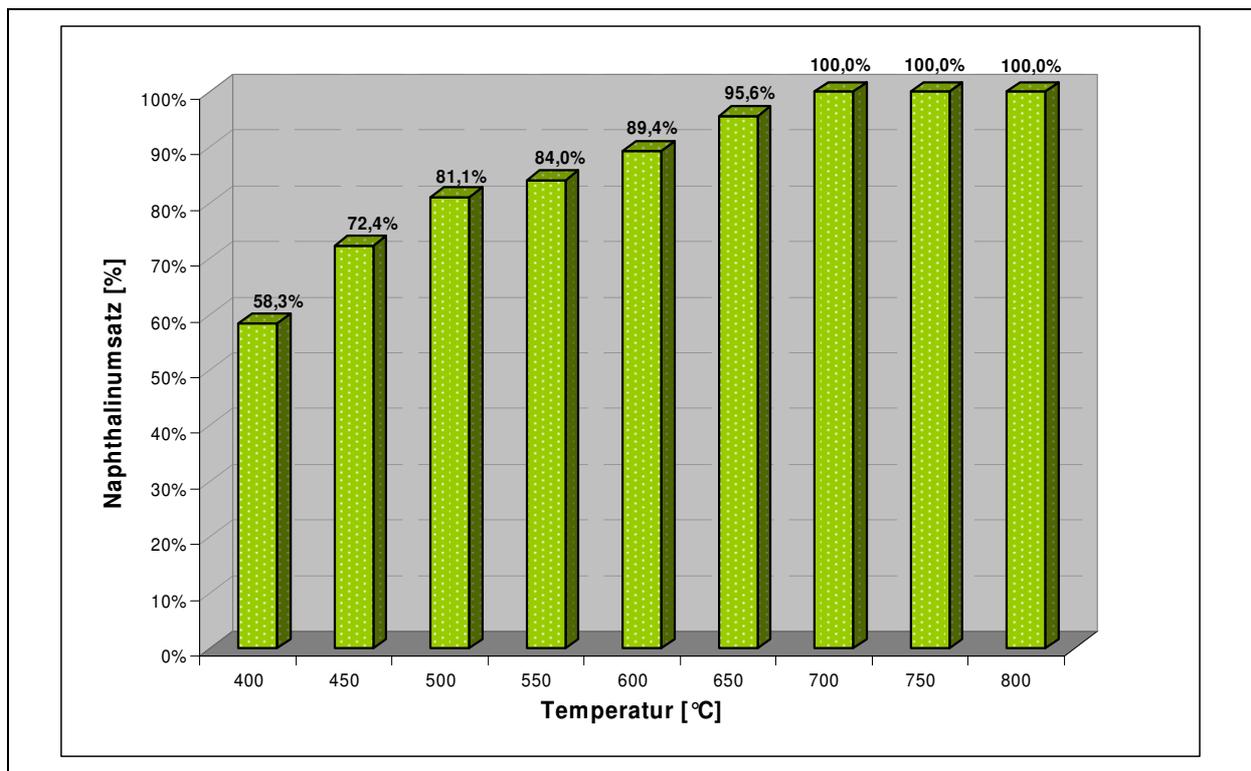


Abbildung 24: Naphthalin-Umsatz des Katalysators B21 (LaCoO_{3-δ}) mit Sauerstoffzugabe in Abhängigkeit von der Temperatur

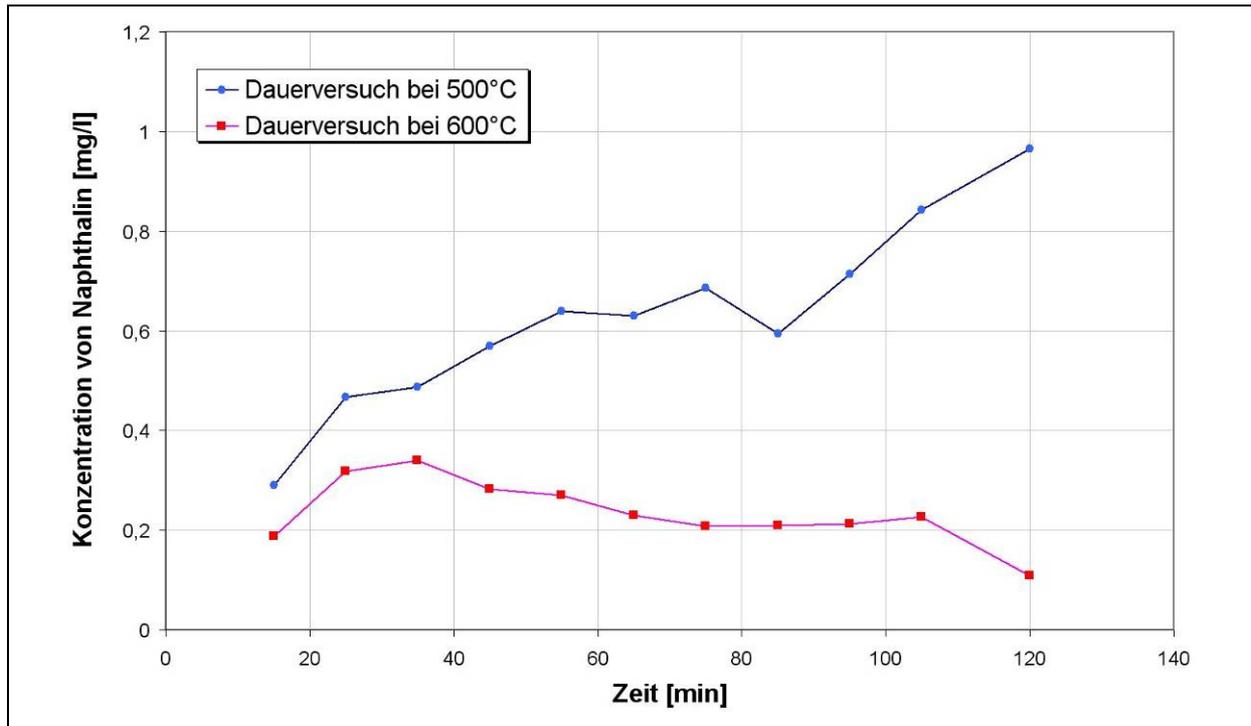


Abbildung 25: Teerabbau des Katalysators B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$) mit Sauerstoffzugabe in Abhängigkeit von der Zeit

Parallel zu den Katalyse-Untersuchungen am FZJ wurde am HITK e.V. (IKTS) ein Vorversuch für die Bestimmung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren gegenüber der Naphthalin-Zersetzung durchgeführt. Ein Vollkatalysator aus B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$, Wabengeometrie, 200csi) wurde bei verschiedenen Temperaturen mit einem mit Naphthalin beladenen Gasstrom beaufschlagt. Die Naphthalin-Beladung erfolgte bei Temperaturen oberhalb 80°C (Schmelzpunkt Naphthalin) in einem Beladungsgefäß. Dieser beladene Gasstrom wurde mit einem Luftstrom vermischt, so dass der Sauerstoff für die Oxidation des Naphthalins in der Gasphase vorlag. Die Eingangskonzentration an Naphthalin sowie die Reaktions-Gasmischung nach Überströmen des Katalysators wurden mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Da keine Naphthalin-Kalibrierung vorlag, wurde der Naphthalin-Umsatz aus dem Verhältnis der Bandenflächen ermittelt. Die Umsetzung von C_{10}H_8 erfolgte bei Temperaturen ab 500°C nahezu vollständig, d.h. im Produktgasstrom war kein Naphthalin mehr zu erkennen. Es wurde zu Wasser, CO_2 und CO umgesetzt, für diese Gase liegen Kalibrierungen vor. Weitere Reaktionsprodukte waren im IR-Spektrum nicht erkennbar.

Bei einem vollständigen Umsatz kann man aus der Kohlenstoff-Bilanz (CO und CO_2) auf die ursprüngliche Beladung mit C_{10}H_8 schließen, die sich nach dieser Rechnung mit ca. 0,2% ergab. Die Umsatzkurve ist in Abbildung 26 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Naphthalin-Oxidation bereits bei 400°C startet, bei 450°C bereits mehr als 50% Umsatz erreicht werden und ab 500°C nahezu das gesamte enthaltene Naphthalin umgesetzt wird. Explizit sollte nochmals erwähnt werden, dass Naphthalin nicht vollständig oxidiert wird, sondern neben CO_2 auch CO entsteht.

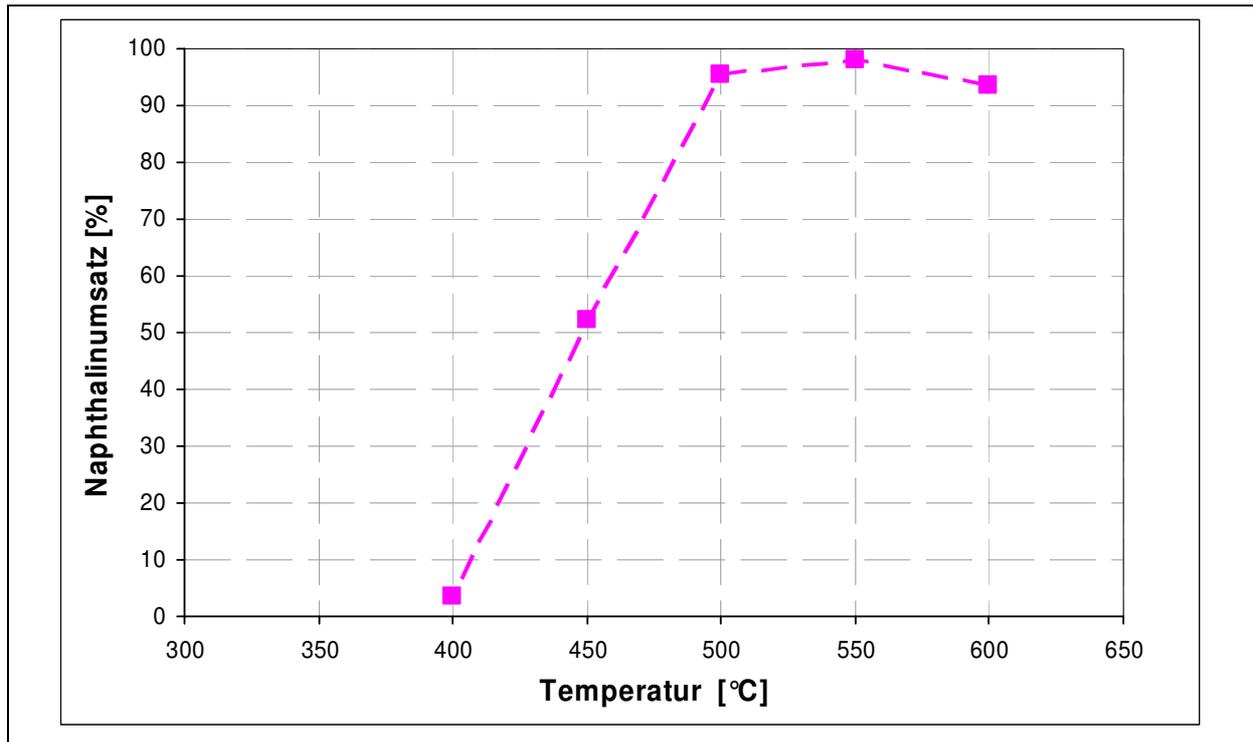


Abbildung 26: Naphthalin-Umsatz von B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$) in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Ergebnisse dieses Vorversuches decken sich mit den Ergebnissen des Versuches am FZJ. Beide Versuche zeigen, dass der im Meilenstein 2 (Kriterium I) geforderte Umsatz eines Modell-Teeres von 60% erreicht und bei entsprechenden Temperaturen übertroffen wird. Weitere Katalysator-Materialien wurden aufgrund der Geräte-Auslastung des Molekularstrahl-Massenspektrometers (MBMS) noch nicht hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften bezüglich der Oxidation von Naphthalin untersucht.

6. Fazit

Die erste Projektphase dieses DBU-Projektes konnte im Hinblick auf die erzielten Ergebnisse sehr erfolgreich abgeschlossen werden. Die in den Meilensteinen vorgesehenen Kriterien wurden ausnahmslos übertroffen. Dennoch konnten aufgrund von Verzögerungen (maßgeblich die Lieferverzögerung des Mehrfach-Abschneidewerkzeuges) nicht alle Arbeiten so zeitnah durchgeführt werden, wie es im Zeitplan ursprünglich angedacht war. Gleichwohl war es möglich, die Machbarkeit aller angedachten Verfahrensschritte erfolgreich zu demonstrieren. Somit steht am Ende der ersten Projektphase ein verfahrenstechnisches Konzept, welches sich problemlos in die vorhandene Technikumsanlage der TU Dresden integrieren lässt. Erste Untersuchungen des Sauerstoff-Ausbaus der Sauerstoffspeicher-Materialien lieferten die Grundlagen für die Masse- und Energiebilanzen und die Modellierung der Prozesse. Diese Berechnungen und Modellierungen lassen die positive Aussage zu, dass der Teer nach seiner Kondensation an der Oberfläche der Katalysator-Sauerstoffspeicher-Systeme mit dem aus dem Sauerstoffspeicher bereitgestellten Sauerstoff partiell zu CO und H₂ oxidiert wird. Ein Sauerstofffluss in die Gasphase und eine dortige Reaktion mit den übrigen Brenngas-Komponenten kann durch die Ausbildung einer permanent bestehenden Kondensatschicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich konnte der Einfluss verschiedener Einflussgrößen auf den Prozess durch die Modellierungen verdeutlicht werden, indem das Verhältnis Sauerstoffangebot zu Sauerstoffbedarf als wichtiger Verfahrensparameter ermittelt wurde. Die Betriebszeit für einen Zyklus beträgt unter den gegebenen Verfahrens-Bedingungen und den ermittelten Material-Eigenschaften ca. 20 Minuten und ist als wirtschaftlich und technologisch vertretbar einzuschätzen.

Weiterhin war es neben den Modellierungen auch auf praktischem Wege möglich, ein funktionierendes Sauerstoffspeicher-Katalysator-System in der Form von Mini-Waben herzustellen. Als Sauerstoffspeicher wurde $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ausgewählt, da dieses Material einen genügend hohen Sauerstoffausbau zeigt und ebenfalls entsprechend gute Redox-Eigenschaften besitzt. Hohe CO₂-Gehalte können das Material allerdings durch Karbonatisierung verändern und dessen Eigenschaften verschlechtern. Momentan wird jedoch davon ausgegangen, dass durch einen funktionierenden Katalysator die Bildung von CO₂ unterdrückt und somit auch die Karbonatisierung verhindert wird. Durch die während des Prozesses gebildete Teer-Kondensatschicht gelangen entsprechend der Modellierungen keine Brenngase an die Oberfläche des Sauerstoffspeichers, so dass die konkurrierende Oxidation der Brenngase vermieden werden kann.

Als ein potentiell Katalysator-Material wird $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ angesehen, welches in ersten Versuchen als Vollmaterial sehr gute Ergebnisse in Bezug auf die Oxidation lieferte. Untersuchungen zeigten dabei einen Naphthalin-Umsatz bei 500°C von > 80% und bei 600°C von

ca. 90%. Zusätzlich konnte ein Katalysator-Sauerstoffspeicher-System in Form von Miniwaben hergestellt werden.

Durch weitere Labor-Untersuchungen wird das am besten geeignete Katalysator-Sauerstoffspeicher-System ermittelt. Darüber hinaus müssen der Einfluss von Spurstoffen auf die Leistungsfähigkeit des Katalysator-Sauerstoffspeicher-Systems und die Temperatur- und Formstabilität unter Einsatzbedingungen geklärt werden. Nach der endgültigen Festlegung der Materialien müssen entsprechend der Reaktorauslegung ausreichende Mengen an Miniwaben im kg-Maßstab hergestellt werden. Diese mit Katalysator beschichteten Miniwaben werden dann als Schüttung in die Reaktoren eingebracht und im Technikums-Maßstab auf ihre Leistungsfähigkeit hinsichtlich der partiellen Teer-Oxidation untersucht. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, ob sich die Ergebnisse der Labor-Messungen in den geplanten Versuchen in der Technikumsanlage der TU Dresden bestätigen lassen.

Die Eingliederung der notwendigen Komponenten (Reaktoren, Peripherie, ...) in das bestehende System wurde bereits verfahrenstechnisch durchdacht und ausgelegt. Die Reaktoren müssen noch real konstruiert und mit der erforderlichen Peripherie in den Versuchsstand integriert werden. Einer Kaltinbetriebnahme folgen dann die Heißenbetriebnahme und die Versuche im Technikums-Maßstab. Begleitende Optimierungsmaßnahmen und die entsprechenden Versuchsergebnisse sollen zeigen, inwieweit die Technologie in den industriellen Maßstab übertragen werden kann. Dabei soll auch die Möglichkeit geprüft werden, ob diese Technologie ebenfalls für die Entteerung von Brenngasen aus anderen Biomassen genutzt werden kann. Am vorläufigen Ende dieser Planung stehen dann neben der Berichtlegung auch Arbeiten zur Erlangung gewerblicher Schutzrechte an.

Diese beschriebenen notwendigen Tätigkeiten wurden für die zweite Projektphase dieses DBU-Projektes AZ27087 bereits beschrieben und beantragt.

7. Literaturverzeichnis

- 1 SHEN, L., WU, J. and XIAO, J.: *Experiments on chemical looping combustion of coal with NiO based oxygen carrier*. Combustion and Flame. Seiten 721-728, 156 2009.
- 2 BÖHNING, D.: *Katalytisch partielle Oxidation polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Brenngasen aus der Biomassevergasung - Modellierung und experimentelle Untersuchungen*. Dissertation TU Dresden, eingereicht am 28.09.2010 (noch nicht veröffentlicht)
- 3 SCHULZ, M.: *Charakterisierung und Modellierung des Material- und Bauteilverhaltens keramischer Membranen für die Sauerstoffbereitstellung des Systems $Sr_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ unter Einbeziehung von Gas-Festkörper-Wechselwirkungen*. Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, 2010 (noch nicht veröffentlicht)

8. Anhang

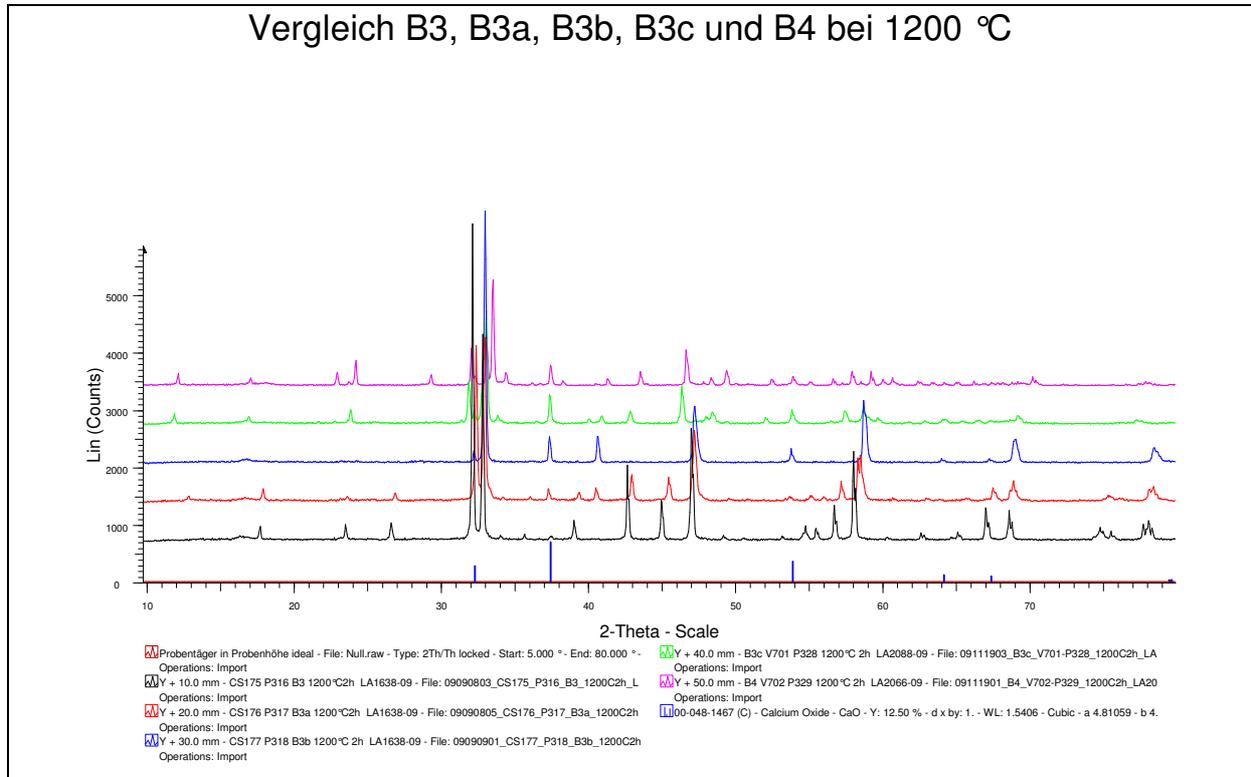


Abbildung 27: XRD-Analysen der Sauerstoffträger B3, B3a, B3b, B3c und B4 bei 1200 °C Phasenbildungstemperatur

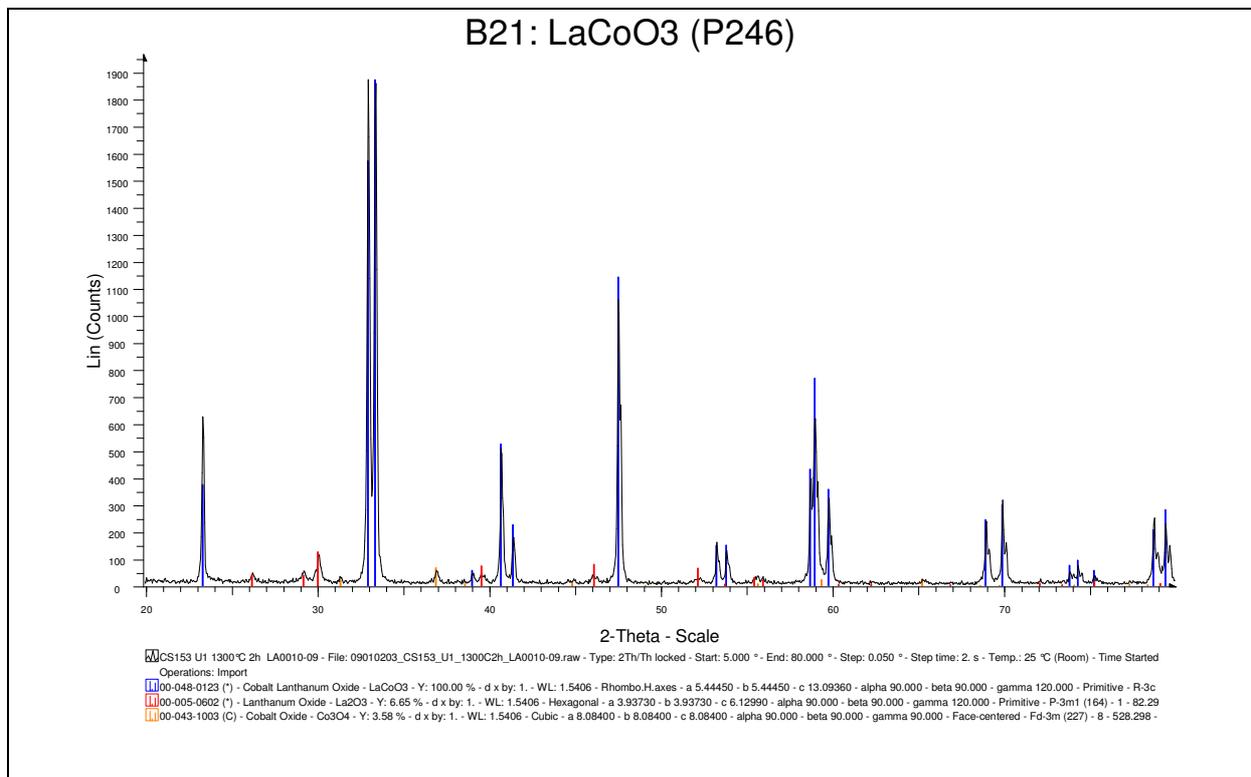


Abbildung 28: XRD-Spektrum LaCoO_{3-δ} (B21)

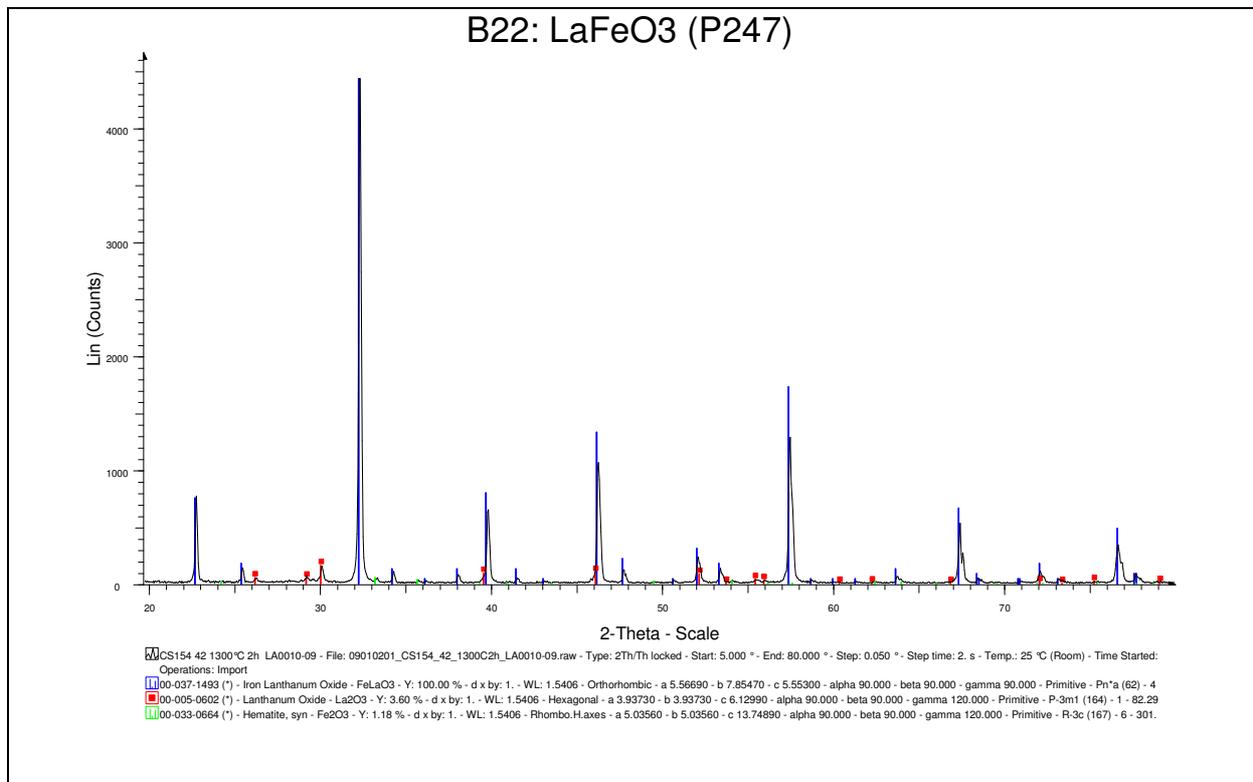


Abbildung 29: XRD-Spektrum LaFeO_{3-δ} (B22)

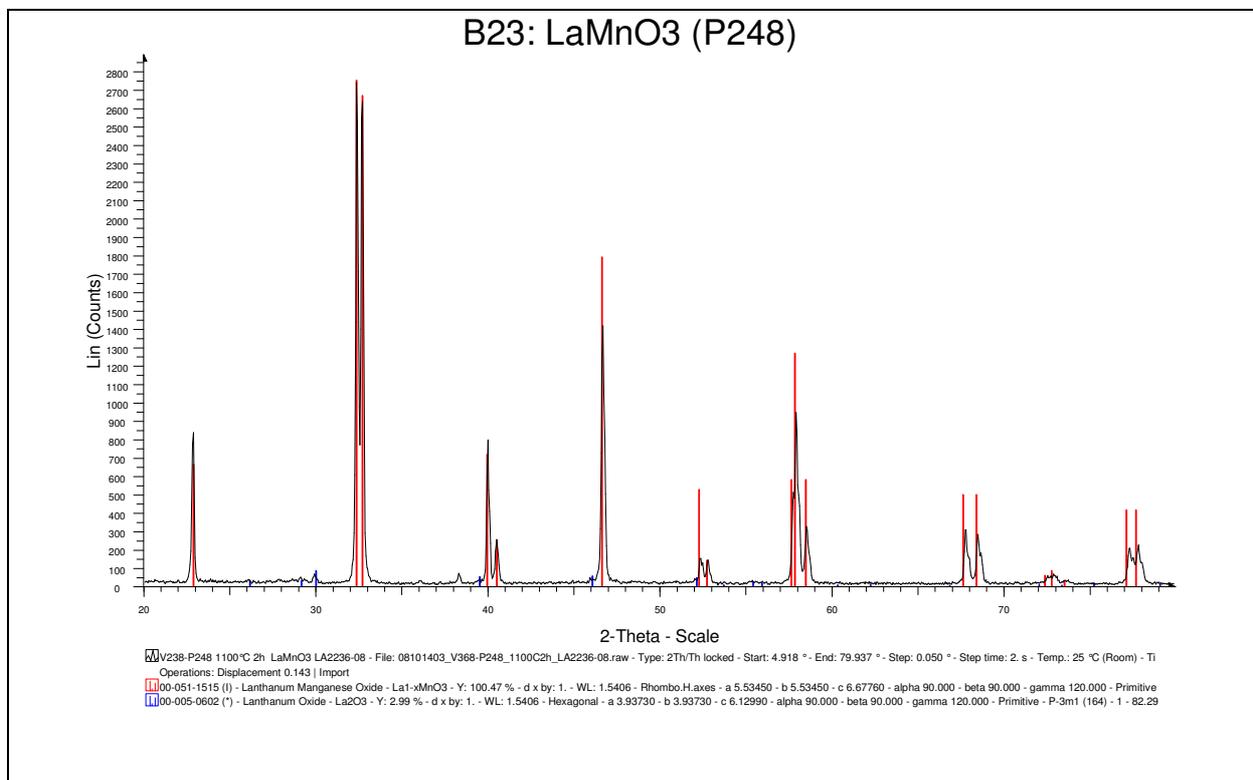


Abbildung 30: XRD-Spektrum LaMnO_{3-δ} (B23)

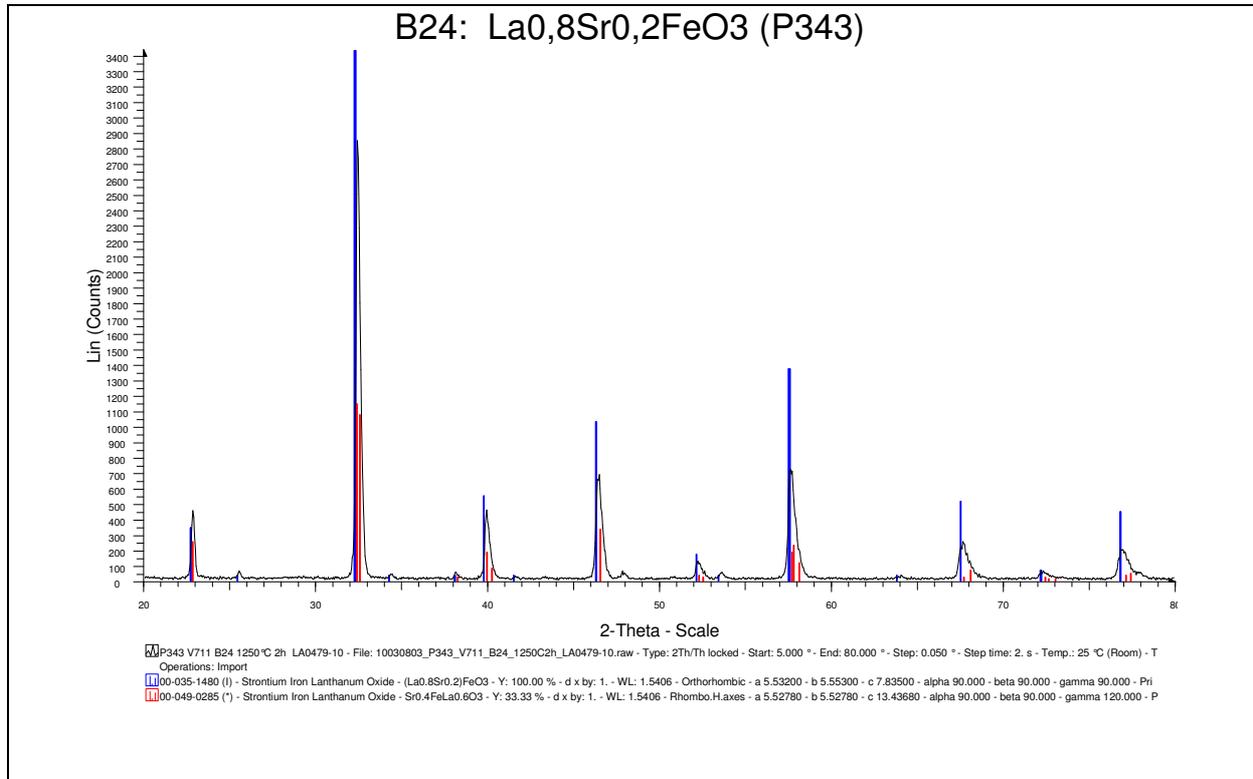


Abbildung 31: XRD-Spektrum La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-δ} (B24)

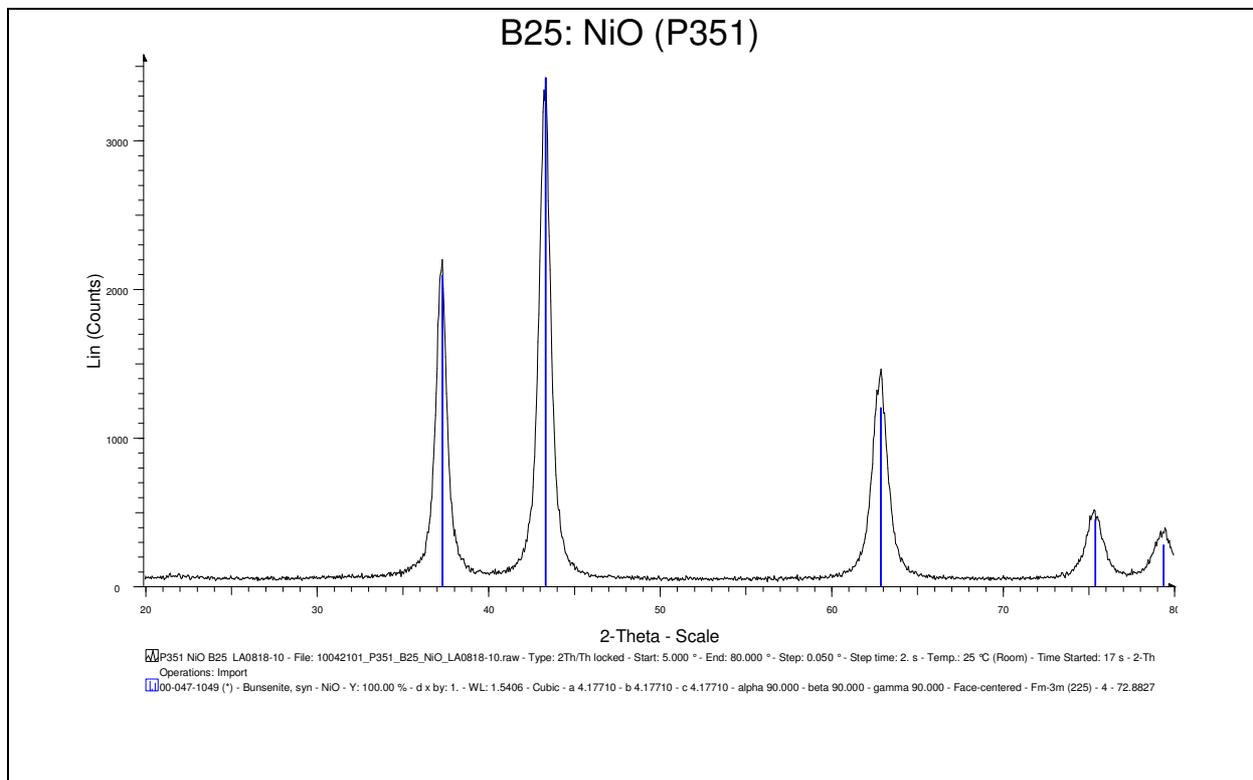


Abbildung 32: XRD-Spektrum NiO (B25)