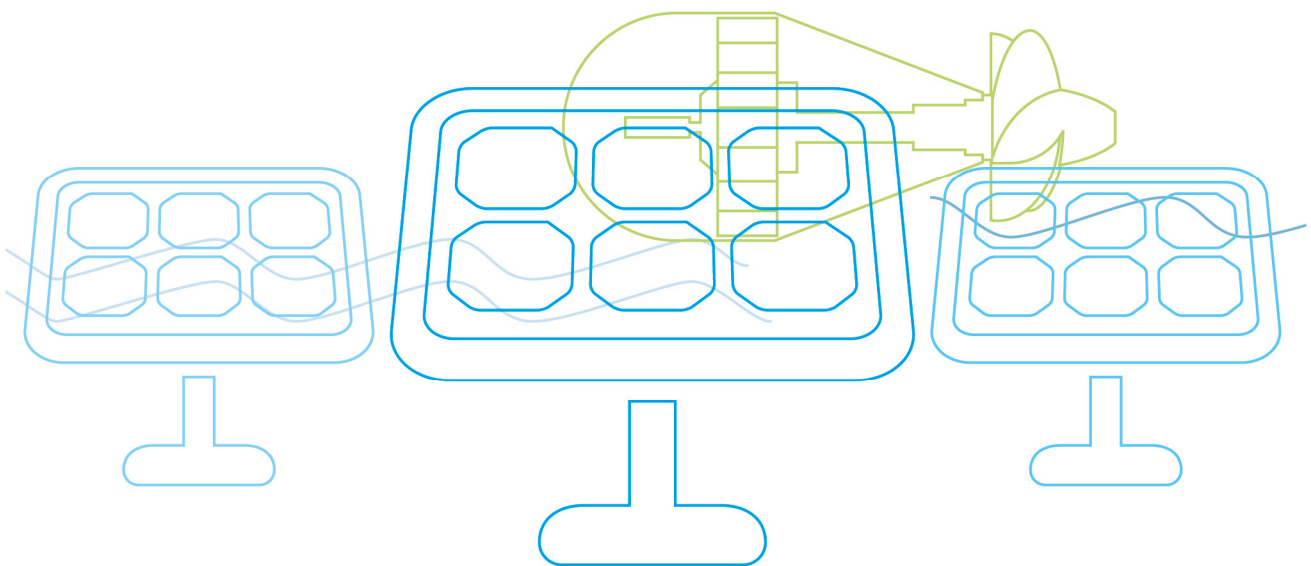




Simple SNG

Erzeugung von Erdgas aus Holz über
vergiftungsunempfindliche
Methanierungskatalysatoren



VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

A handwritten signature in black ink, reading 'Theresia Vogel'.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink, reading 'Ingmar Höbarth'.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
3	Inhaltliche Darstellung	6
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	14
5	Ausblick und Empfehlungen	26
6	Literaturverzeichnis	27
7	Kontakt Daten	27
8	Anhang	28

2 Einleitung

Der energetische Wirkungsgrad der Herstellung von Erdgas aus Holz liegt theoretisch bei 60-70% und ist somit im Vergleich zu anderen Verfahren sehr hoch. Außerdem ist durch das Erdgasnetz eine gut ausgebauten Infrastruktur vorhanden um das synthetisierte Biomethan zu verwerten. Viele Forschungsprojekte beschäftigen sich daher mit der Herstellung von Erdgas auf Basis der thermischen Biomassevergasung. Diese Projekte verwenden üblicherweise hochaktive Katalysatoren auf der Basis von Nickel. Die eingesetzten Katalysatoren sind sehr empfindlich gegenüber Vergiftung durch Schwefel, Chlor, etc. Es müssen daher sehr aufwendige und teure Verfahren zur Gasreinigung eingesetzt werden um eine Deaktivierung des Katalysators zu verhindern.

Das Ziel dieses Projekts war folglich potentielle Methanierungskatalysatoren zu untersuchen, welche resistent gegenüber Schwefelvergiftung sind. Diese Katalysatoren sollten in einer Versuchsanlage mit realem Produktgas einer Holzvergasung beaufschlagt werden, um auf diese Art und Weise Rohmethan zu gewinnen. Gleichzeitig sollte der Einfluss dieser Katalysatoren auf Schwefel- und Teerverbindungen untersucht werden. Eine parallele Reduktion der Teerbelastung wäre wünschenswert, nachdem der Teergehalt im Holzgas generell ein Problem für das Downstream-Processing von thermischen Biomassevergasungsanlagen darstellt. Die Katalysatoren sollten von einem großen renommierten Katalysatorhersteller bezogen werden und in Zusammenarbeit mit diesem ausgewählt werden. Um die ausgewählten Katalysatoren unter realen Prozessbedingungen zu testen sollte am Biomassekraftwerk Oberwart eine Laborapparatur aufgebaut werden, welche ca. 1 Nm³/h an Holzgas zu Rohmethan konvertieren soll. Das langfristige Ziel dieser Entwicklung war es eine einfache robuste Methanierung zu entwickeln, um kostengünstig Erdgas aus Holz zu erzeugen.

Das Simple SNG Projekt wurde in 3 Arbeitspakete unterteilt. Im ersten Jahr sollte eine Versuchsanlage konzipiert und errichtet werden, an der die schwefelresistente Katalyse der Methanierungsreaktion im Produktgas einer Holzvergasung untersucht werden kann. Die Pilotanlage sollte etwa 1 Nm³/h Holzgas des Biomassekraftwerks Oberwart verarbeiten. Die TU Wien war dabei für die Auslegung der Pilotanlage, die Firma Binder Industrieanlagenbau® für die Fertigung und die Firma CTS (competence for technical solutions®) für die Automatisierung verantwortlich. Anschließend sollte eine Parameterstudie mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt werden. Diese Versuche sollten von der TU Wien mit Unterstützung des Biomassekraftwerks Oberwart durchgeführt werden. Das Gas sollte entweder nach dem Kraftwerksfilter (feuchtes Gas, teerreich) oder nach dem Kraftwerkswäscher (getrocknetes Gas, teearm) entnommen werden, über den Katalysator geleitet werden und im Eingang genauso wie im Ausgang analysiert werden. Eine Parameterstudie sollte die optimalen Betriebsparameter (Temperatur, Dampf-Kohlenstoff Verhältnis) definieren. Im zweiten Arbeitspaket sollte die Pilotanlage für den Dauerbetrieb weiterentwickelt werden. Die vielversprechendsten Katalysatoren sollten dann auf deren Langzeitstabilität getestet werden. Im dritten Arbeitspaket sollten die erzielten Ergebnisse in eine Prozesssimulation implementiert werden und eine Wirtschaftlichkeitsanalyse des Prozesses angestellt werden.

Der Schwerpunkt des Projektes liegt auf dem experimentellen Nachweis der Wirksamkeit und Langzeitstabilität der implementierten Katalysatoren. Simulationen und Wirtschaftlichkeitsberechnungen sollen durchgeführt werden um den Prozess auf einen größeren Maßstab zu skalieren und die finanziellen Rahmenbedingungen für dessen Realisierung darzustellen.

Das vorliegende Projekt erfüllt eine Reihe von Punkten, die sich die Programmlinie „Neue Energien 2020“ zum Ziel gesetzt hat. Die Substitution von fossilen Brennstoffen durch erneuerbare Rohstoffe hat einen wesentlichen Einfluss auf die Nachhaltigkeit. Durch die dezentrale Bereitstellung des Brennstoffes profitieren lokalen Bauern und die Wertschöpfung in der Region wird gestärkt. Gleichzeitig wird die Importabhängigkeit von Primärenergieträgern reduziert. Arbeitsplätze für hochqualifiziertes Personal werden im ländlichen Raum geschaffen, wobei insbesondere wirtschaftlich schwache Regionen profitieren. Außerdem zeichnet sich die Herstellung von BioSNG aus Holz durch einen sehr hohen Wirkungsgrad aus. Eine große Ausbeute an BioSNG pro verwendeten Hektar an Landfläche wird ermöglicht. Studien zeigten, dass hier ca. 100GJ/ha möglich sind, was wesentlich besser als z.B. BtL (70-80GJ/ha) oder Ethanol aus Lignocellulose (50-60GJ/ha) ist (Leipzig, 2008).

3 Inhaltliche Darstellung

Um die Pilotanlage zur schwefelresistenten Katalyse im Produktgas einer Holzvergasung konzipieren zu können, musste zunächst eine Serie an Vorversuche an einer Laborapparatur der TU-Wien durchgeführt werden. So konnten wichtige Informationen über die Aktivität der zur Verfügung stehenden Katalysatoren gewonnen werden und der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Umsatzraten abgeschätzt werden. Diese Apparatur diente auch der Katalysatora Auswahl (Katalysatorscreening) für spätere Versuche im größeren Maßstab mit realem Produktgas einer Holzvergasung. Diese Laborapparatur, welche im Technikum der TU-Wien untergebracht war, wird im Folgenden Kinetikapparatur genannt. Eine Reihe an Adaptierungen mussten an der Kinetikapparatur durchgeführt werden um die entsprechenden Versuchsserien im Rahmen des Simple SNG Projekts zu ermöglichen. Die Apparatur wurde um 3 Massendurchflussregler und ein Verdampfersystem der Firma Bronkhorst erweitert. Außerdem wurde ein zusätzliches Thermoelement im Ausgang der Versuchsanlage angebracht und in die Datenaufzeichnung implementiert. Die Abbildung 1 zeigt das Fließbild der Kinetikapparatur nach Abschluss der vorgenommenen Adaptierungen.

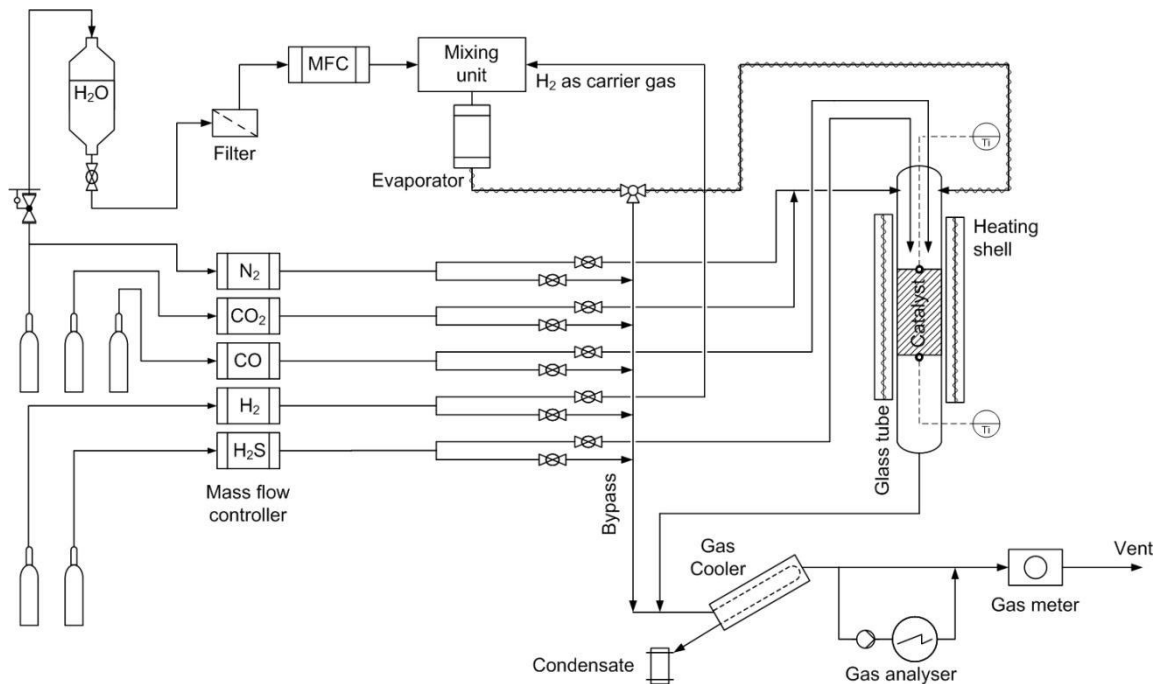


Abbildung 1: Aktuelles Fließbild der Kinetikapparatur für Versuche im Kleinmaßstab; an dieser Apparatur konnte ein Katalysatorscreening und eine Parameterstudie durchgeführt werden.

Durch diese Vorversuche konnten die wichtigsten Betriebsparameter definiert werden und Schlüsselgrößen der Anlagenauslegung, wie etwa das benötigte Katalysatorvolumen, berechnet werden. Gleichzeitig wurde eine Literaturstudie durchgeführt. Auf Basis dieser Erfahrungen konnte anschließend die Dimensionierung der Anlage erfolgen. Das Fließbild der realisierten Pilotanlage wird in Abbildung 2 dargestellt.

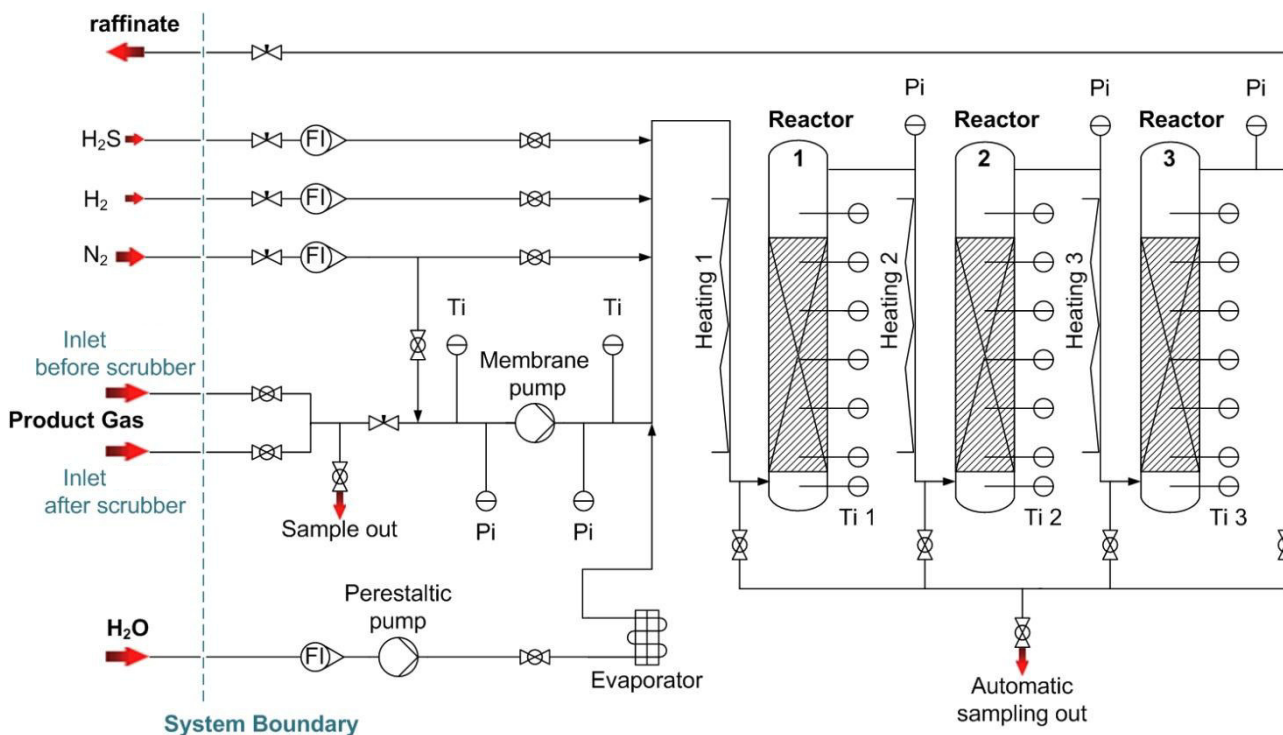


Abbildung 2: Vereinfachtes Fließschema der tatsächlich realisierten Pilotanlage zur Raffinierung von realem Produktgas einer Holzvergasung.

Zur katalytischen Veredelung des Produktgases einer Biomassevergasung wurde ein dreistufiges System realisiert. Dadurch wurde die Voraussetzung für große Umsatzraten durch eine optimale Temperaturführung geschaffen. Die installierte Messtechnik ermöglichte eine exakte Prozessüberwachung. Das Design der Anlage ermöglichte eine Probenahme zwischen den Festbettreaktoren. Die Versuchsanlage wurde so ausgeführt, dass das Produktgas für die wissenschaftlichen Versuchsserien einerseits nach dem Gasfilter und andererseits nach dem Gaswäscher des Biomassekraftwerks Oberwart entnommen werden konnte. Die Abbildung 3 verdeutlicht die Anbindung der Versuchsanlage an das Biomassekraftwerk Oberwart.

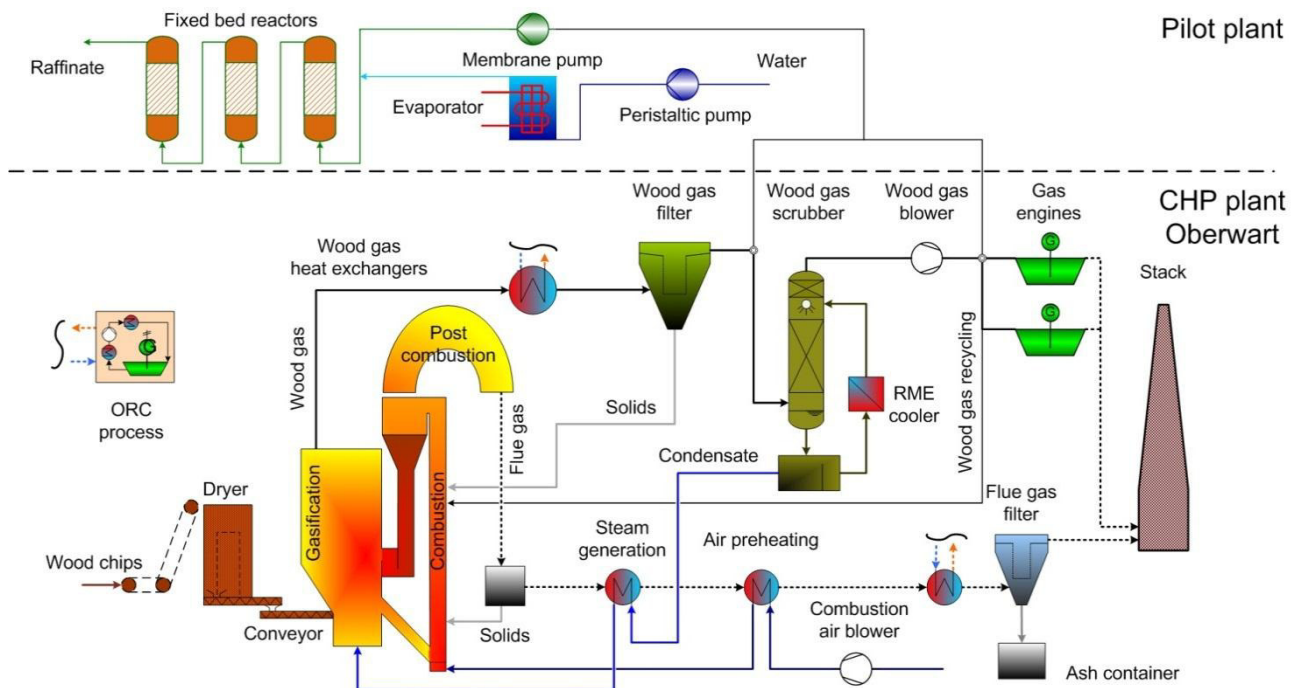


Abbildung 3: Anbindung der Pilotanlage an das Biomassekraftwerk Oberwart

Nach der Etablierung des gewünschten Fließschemas, wurde von der TU-Wien eine AutoCAD Skizze der Versuchsanlage angefertigt. Darin wurden alle Messstellen und benötigten Komponenten vorgesehen. Gleichzeitig wurden Kostenvoranschläge eingeholt und die benötigten Bauteile bestellt. Diese Entwürfe wurden der Firma Binder Industrieanlagenbau übergeben. Gemeinsam mit dem Projektpartner wurde die Skizze überarbeitet und in folgende Konstruktionszeichnung inklusive 3D Zeichnungen in Abbildung 4 umgesetzt.

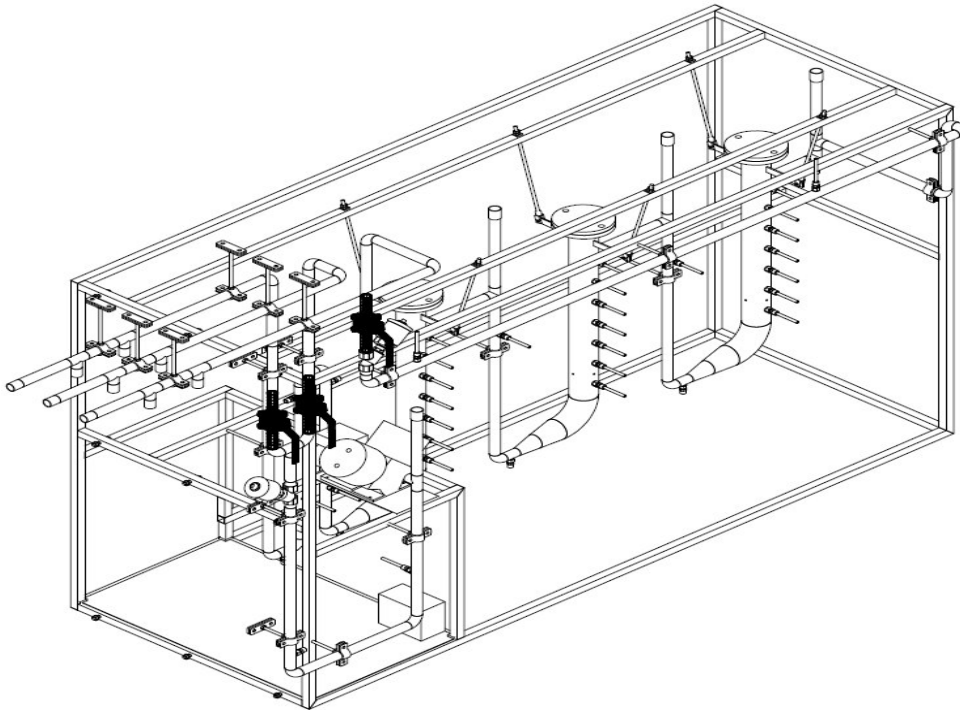


Abbildung 4: 3D Konstruktionszeichnung der Simple SNG Pilotanlage; Firma Binder Industrieanlagenbau.

An der konzipierten Pilotanlage konnten neben der Methanierung auch andere heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen im Produktgas einer Holzvergasung untersucht werden. Die Simple SNG Anlage wurde am Biomassekraftwerk Oberwart in einem Laborcontainer fertiggestellt. Bis zu 3,6 m³/h Produktgas konnten über eine begleitbeheizte Membranpumpe in das System gefördert werden. Das Herzstück der Anlage bildete eine drehzahlgeregelte und begleitbeheizte Membrangaspumpe der Firma KNF. Um Verkokungsreaktionen entgegenzuwirken und bestimmte Reaktionen bevorzugt ablaufen zu lassen, musste dem System Wasserdampf zugesetzt werden können. Die Dampfungabe wurde über eine drehzahlgeregelte Schlauchquetschpumpe in Kombination mit einer Verdampferspirale realisiert. Das deionisierte Wasser wurde in einem 200L Fass im Container aufbewahrt. Die Wasserzudosierung konnte über ein Rotameter kontrolliert werden. Über drei unterschiedliche Rotameter konnten außerdem N₂, H₂ und H₂S dem Prozess hinzugefügt werden. Stickstoff wurde während des Anfahr- und Abfahrbetrieb benötigt. 50 Thermoelemente und 5 Drucksensoren wurden zur Prozessüberwachung vorgesehen. Zwei CO-Wächter konnten Leckagen detektieren und im Ernstfall ein kontrolliertes Abfahren der Anlage einleiten. An jeder relevanten Stelle im Prozess konnte durch die automatisierte Öffnung eines Ventils, die Gaszusammensetzung analysiert werden. 14 Heizstäbe ermöglichten eine genaue Temperaturführung der Versuchsanlage. Im Eingang und im Ausgang der Simple SNG Anlage wurden manuelle Nadelventile zur Druckregelung installiert. Die Rohversion der Pilotanlage wurde am Fertigungsstandort der Firma Binder in Zwentendorf konstruiert. Im Oktober 2011 wurde die Rohanlage nach Oberwart geliefert und in einem Baucontainer neben dem Kraftwerk platziert. Die Entwicklung der Versuchsanlage wird in Abbildung 5 fotografisch dokumentiert.

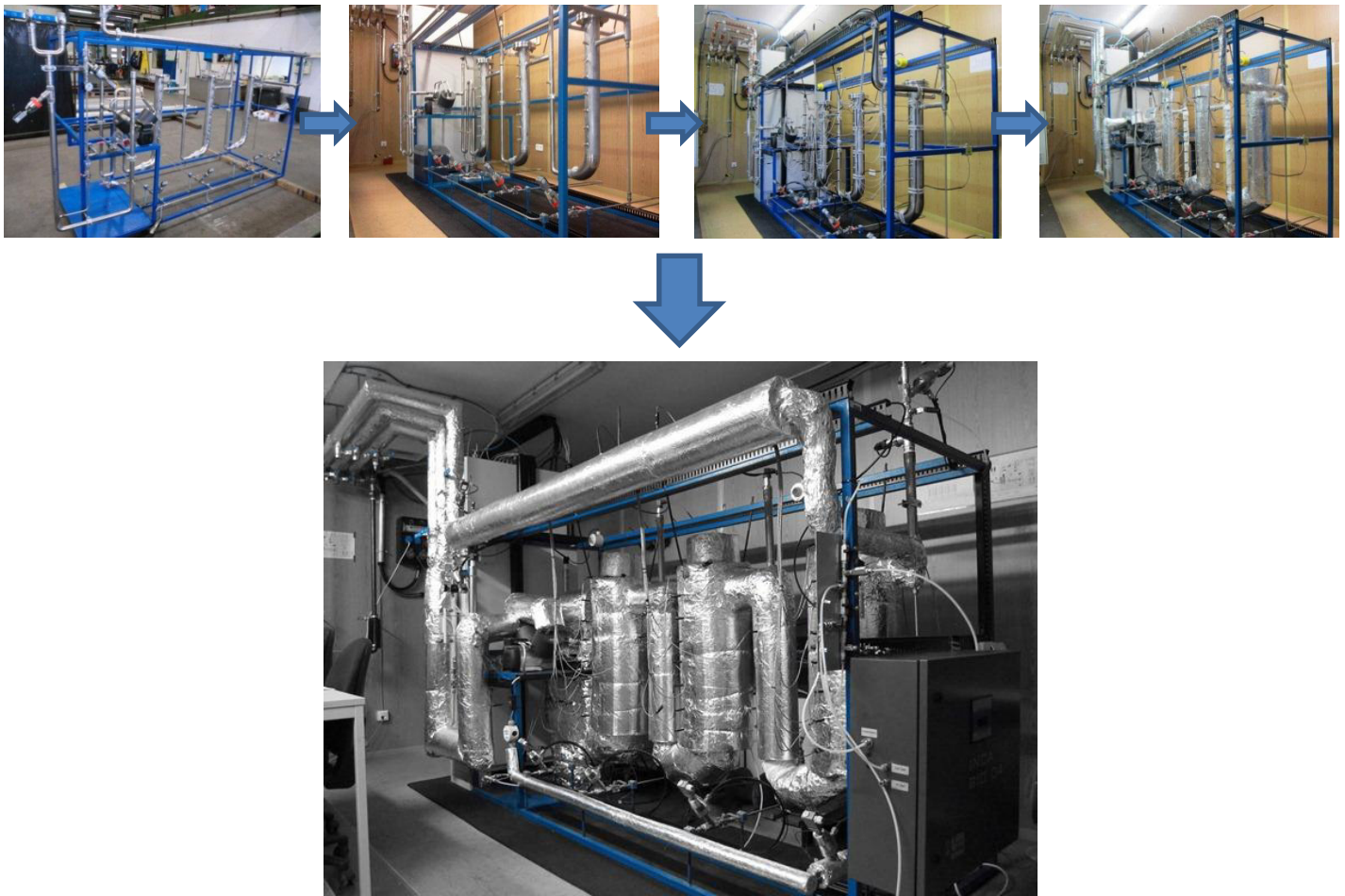


Abbildung 5: Entwicklung der Simple SNG Pilotanlage in Bildern; links oben: Rohversion der Versuchsanlage am Fertigungsstandort der Firma Binder Industrieanlagenbau, unten: Endversion der Versuchsanlage am Standort des Biomassekraftwerks Oberwart.

Vor der Auslieferung, wurde die Rohanlage noch von der TU Wien begutachtet und einige Anpassungen angeregt. Bei einem Kraftwerksstillstand wurden die Rohrleitungen verlegt, welche Produktgas vom Kraftwerk zum Laborcontainer befördern sollen. Gleichzeitig wurde eine Rückleitung installiert, um das erzeugte Raffinat wieder ins Kraftwerk zu befördern. Die Begleitbeheizungen dieser Rohrleitungen wurden später von der TU Wien angebracht und deren Isolierung bei einer technischen Isolierfirma (Fa. Ederer) in Auftrag gegeben. Generell hat die Firma Binder die in Auftrag gegebenen Arbeiten sehr professionell und zuverlässig erledigt.

Die Automatisierung der Pilotanlage und der Aufbau des Schaltschranks erfolgten durch die Firma cts auf Basis der Vorgaben durch die TU Wien. Die Automatisierung wurde mit Hilfe einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) von Berneker und Rainer (B&R) ausgeführt. Konkret wurden eine Messstellenliste und ein Pflichtenheft angefertigt, welche der Firma cts als Vorlage für die Programmierung der Prozesssteuerung dienten. Die Module der SPS wurden von der TU Wien unter Beratung der Firma B&R ausgewählt und bestellt. Die Abbildung 6 zeigt die realisierte Benutzeroberfläche der Automatisierung im laufenden Betrieb der Pilotanlage.

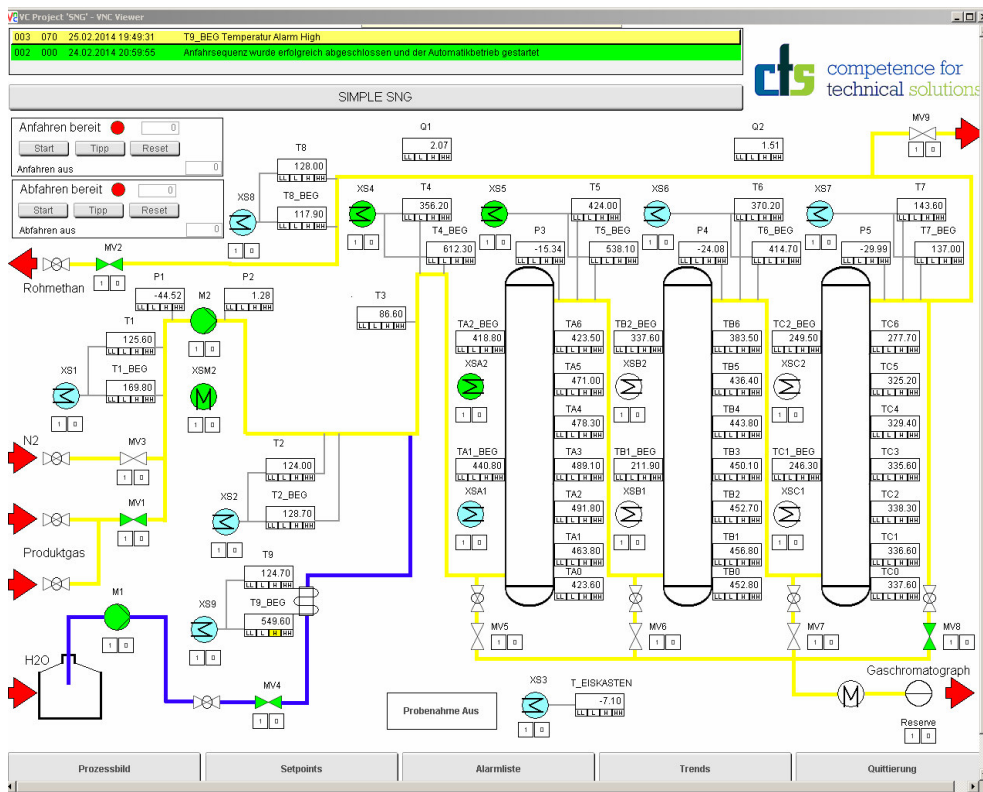


Abbildung 6: links: Visualisierung der Prozesssteuerung im laufenden Betrieb der Pilotanlage; rechts: Schaltkasten welcher von der Firma cts geliefert wurde.

Alle aktiven Komponenten (Pumpen, Ventile, Heizungen) konnten von der abgebildeten Benutzeroberfläche angesteuert werden. Anlaufsequenzen und Abfahrsequenzen wurden programmiert um den Betrieb kontrolliert zu starten und zu beenden. Durch eine Anpassung der Sollwerte während des laufenden Betriebs konnte sehr flexibel auf den Versuchsverlauf Einfluss genommen werden. Jede der Messstellen wurde mit Alarmgrenzen hinterlegt welche vom Benutzer individuell definiert werden können. Bei Überschreitung einer kritischen Alarmgrenze wurde ein kontrolliertes Herunterfahren der Versuchsanlage programmiert. Generell wurde die Programmierung rasch und effizient durchgeführt. Die letzten Adaptierungen der Automatisierung wurden von der Firma cts vor Ort durchgeführt. Ein Mitarbeiter der Firma cts war auch bei der Erstinbetriebnahme der Versuchsanlage anwesend. Von der Firma cts wurde außerdem der Elektrokasten der Pilotanlage in Abbildung 6 rechts geplant und konstruiert. Wie schon in der Endphase der Rohreaktorkonstruktion war die TU Wien auch bei der Fertigstellung des Schaltkastens anwesend um Missverständnissen vorzubeugen.

Die Pilotanlage wurde vor Ort von der TU-Wien fertiggestellt (Elektrik, Verkabelung, Verrohrungen, Drucktest, Leckagenprüfung, Isolierung, etc.). Nach der Erstinbetriebnahme musste eine Reihe an Adaptierungen vorgenommen werden um einen zufriedenstellenden Dauerbetrieb zu ermöglichen.

Die Prozessvisualisierung wurde von der TU-Wien mit Hilfe der Software Labview® realisiert. Dadurch wurde eine Veranschaulichung der Prozessparameter erzielt, welche besonders im Zuge der Langzeitversuche notwendig wurde. Durch das Programm konnte etwa Temperaturverlauf, Druckverlauf und die Analytikprobenahme visualisiert werden. Auch die automatische Datenaufzeichnung (Drehzahlen, Temperaturen, Drücke, Gaszusammensetzungen etc.) der Pilotanlage wurde mit Hilfe der Labview-Visualisierung ermöglicht. Die Abbildung 7 zeigt beispielhaft einen Screenshot der implementierten Visualisierung im laufenden Betrieb der Simple SNG Anlage.

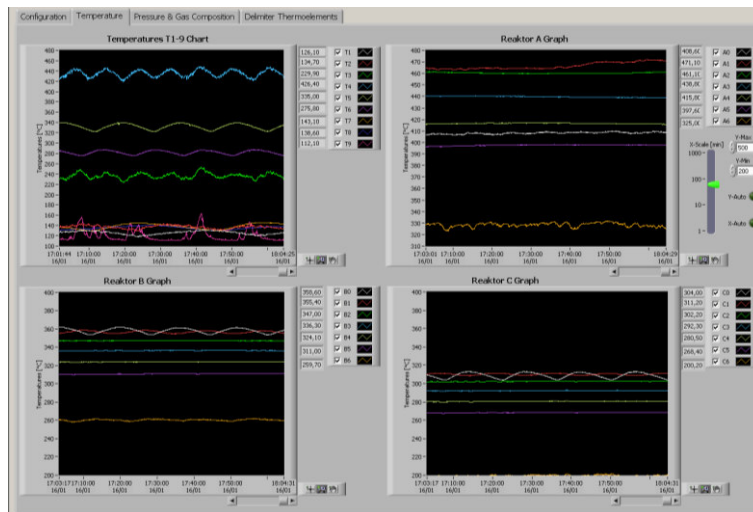
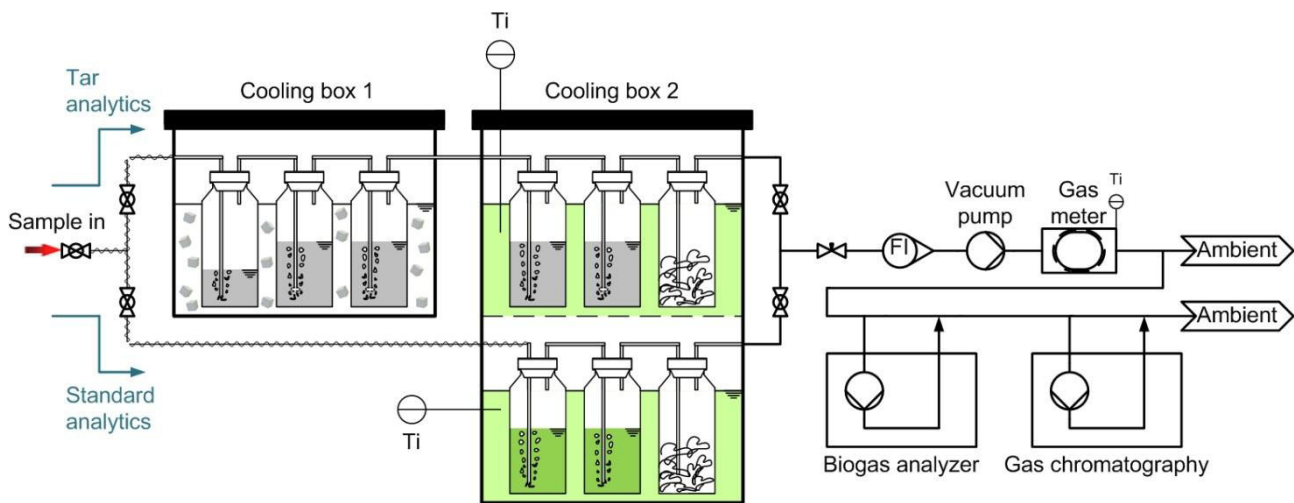


Abbildung 7: Prozessvisualisierung der Versuchsanlage mithilfe der Software Labview®.

Zur Prozessanalytik musste eine geeignete Probenahmestrecke aufgebaut werden. Durch die in Abbildung 8 präsentierte Anordnung wurde eine umfangreiche Gasanalytik ermöglicht. Einerseits konnte mittels eines installierten Biogasanalysators eine online Analyse von CO_2 , H_2S , CH_4 und O_2 bewerkstelligt werden. Andererseits konnten mit Hilfe eines Gaschromatographen die Komponenten CO_2 , N_2 , CO , O_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 quantifiziert werden. Ein zusätzlicher Kanal des Gaschromatographen ermöglichte außerdem die Detektion der Schwefelkomponenten H_2S , COS , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ und CH_3SH . Standardmäßig erfolgte die Probenahme über gekühlte Gaswaschflaschen, welche mit Ethylenglykol gefüllt wurden. Die Kühlung der Waschflüssigkeit erfolgte einfach, robust und kostengünstig in einem Eiskasten. Bei ausgewählten Versuchen wurde zusätzlich eine Teeranalytik durchgeführt. Anstelle von Ethylenglykol wurde hierbei Toluol als Waschflüssigkeit eingesetzt. Die organischen Teerkomponenten wurden im Toluol gelöst und anschließend an der TU-Wien mittels GC-MS Analytik quantifiziert. Die Probenahmelinie wurde bis zum Gaseintritt in die Waschflaschen begleitbeheizt ausgeführt. Besonders für die später präsentierten Langzeitversuche wurde von der TU-Wien eine automatische Probenabmesequenz realisiert. Diese ermöglichte eine vollautomatische sequentielle Dauerprobenahme aller Messstellen der Simple SNG Anlage (siehe Abbildung 2).



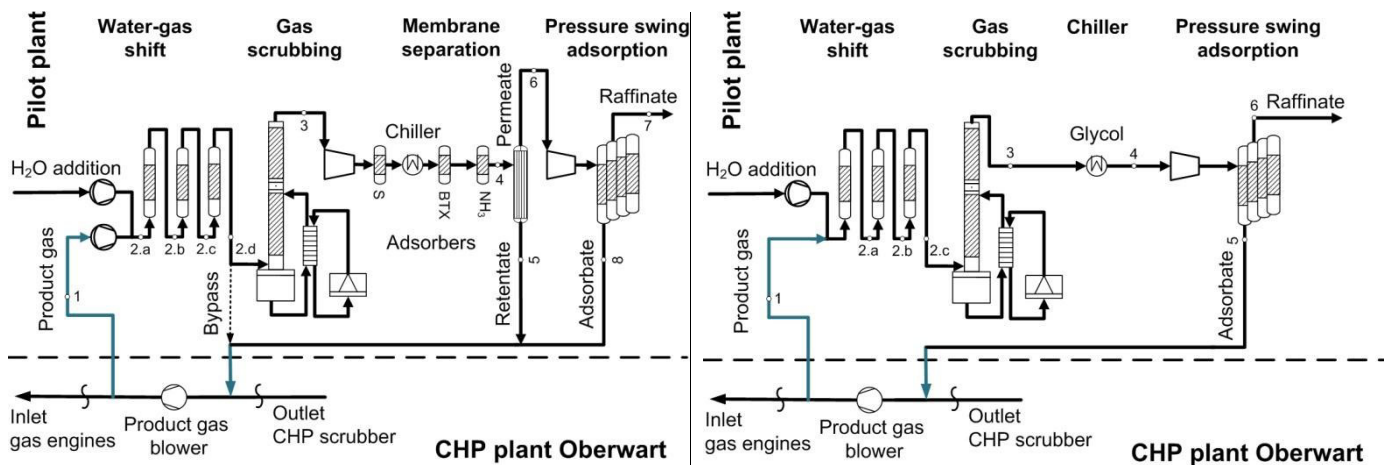


Abbildung 9: links: Prozesskette 1 zur Herstellung von hochreinem Wasserstoff, rechts: Prozesskette 2 zur Herstellung von hochreinem Wasserstoff.

Die Prozesskette 1 wurde im Frühjahr 2013 ausgetestet. Die Prozesskette 2 wurde im Winter 2013/2014 betrieben.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Zunächst mussten geeignete Methanierungskatalysatoren ausgewählt werden und deren optimale Betriebsparameter ermittelt werden. Die relativ große Pilotanlage des Simple SNG Projekts in Oberwart war nicht für ein Katalysatorscreening geeignet, nachdem große Katalysatormengen benötigt werden. Um geeignete Katalysatoren für den Betrieb der Pilotanlage auszuwählen, wurden daher Versuche an der Kinetikapparatur (Abbildung 1) mit synthetischen Gasmischungen durchgeführt.

An der Kinetikapparatur wurden etwa 10 Katalysatoren auf deren Methanierungsleistung getestet. Großteils wurden Katalysatorproben eines renommierten Katalysatorherstellers getestet. Zusätzlich wurden aber auch gebrauchte HDS (Hydrosulfurierung) Katalysatoren einer Versuchsanlage in Güssing, Nickelkugeln genauso wie MoSi-Proben eines EU-Projekts „Siltrans“ (Micro and nanocrystalline silicide - Refractory metals FGM for materials innovation in transport applications) getestet. Es wurde mit 2 verschiedenen Gasmischungen experimentiert. Einerseits kamen für die Methanierung optimierte Gasmischungen (Ideal: $H_2/CO=3/1$) zum Einsatz. Andererseits wurde auch die Produktgaszusammensetzung einer Holzvergasung künstlich nachgestellt. Bei den Versuchen wurden die Reaktionstemperatur, der Wassergehalt im Eingang und auch die Raumgeschwindigkeit (GHSV) variiert. Die Parameter werden in der folgenden Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Einflussparameter auf die Methanierung, links: Wassergehalt im Gas, rechts: Raumgeschwindigkeit (GHSV: gas hourly space velocity)

$$w = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{Gas\ ges}}$$

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Gas}}{V_{Kat}} = \frac{1}{\tau} \quad [h^{-1}]$$

Bei vereinfachter Betrachtung des Reaktionsgeschehens, konkurrierten bei den durchgeführten Methanierungsversuchen zwei Reaktionen um das im Synthesegas enthaltene Kohlenmonoxid: die Wassergas-Shift-Reaktion und die Methanierungsreaktion (siehe

Tabelle 1). Folgende Kennzahlen in Tabelle 3 wurden daher für die Auswertung der Versuche an der Kinetikapparatur herangezogen.

Tabelle 3: Kennzahlen zur Auswertung der Parameterstudie und des Katalysatorscreenings an der Kinetikapparatur; links: CO Konversionsrate, rechts: Selektivität zu CH₄.

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{COin} - \dot{n}_{COout}}{\dot{n}_{COin}}$$

$$S_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4 out}}{\dot{n}_{COin} - \dot{n}_{COout}}$$

Die CO Konversion gibt an welcher Anteil des zugeführten CO insgesamt reagiert ist. Die Selektivität zu CH₄ gibt an welcher Anteil dieses CO zu CH₄ umgesetzt wurde. Der Rest wurde demnach durch die Wassergas-Shift-Reaktion umgesetzt. Im Zuge der Versuche an der Kinetikapparatur wurde auch eine Probe (Katalysator A; Basis: keramischer Träger, Edelmetall, Aluminiumoxid und Cerdioxid) eines großen Katalysatorherstellers untersucht. Aufgrund der hohen Beladung an Edelmetallen konnte man laut Angaben des Katalysatorherstellers am ehesten von diesem Katalysator eine gewisse Schwefelresistenz erwarten. Im Vergleich zu anderen getesteten Katalysatoren konnten geringere Konversionsraten von CO und ähnliche CH₄ Selektivitäten beobachtet werden. Dies erschien nicht weiter verwunderlich da beim Einsatz eines schwefelresistenten Katalysators ohnehin von einem Trade-Off zwischen Aktivität und Schwefelresistenz ausgegangen werden konnte. Der Katalysator sollte also an der Pilotanlage des Simple SNG Projekts zum Einsatz kommen. Um die Aktivität des Katalysators an der Simple SNG Anlage abschätzen zu können und die optimalen Betriebsparameter zu finden, wurden in der Folge weitere Versuche an der Kinetikapparatur durchgeführt wo weitgehend die späteren Betriebsbedingungen an der Simple SNG Anlage imitiert wurden. Die Versuche in Abbildung 10 wurden mit einer synthetisch zusammengesetzten Produktgasmischung durchgeführt.

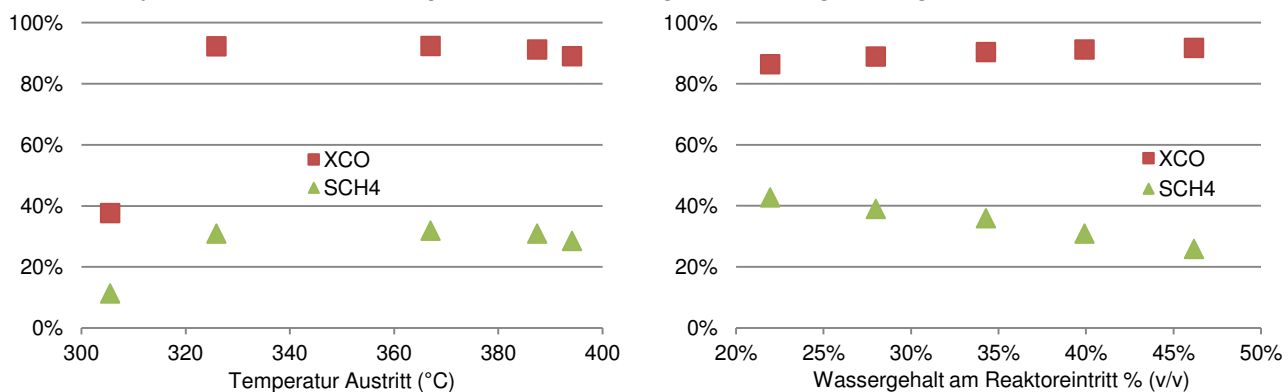


Abbildung 10: Methanierungsleistung von Katalysator A (Edelmetallbasis), Trockengaszusammensetzung im Eingang 40% H₂, 20% CO, 20% CO₂ und 20% N₂, links: Variation Temperatur-, GHSV 1300 h⁻¹, 40% H₂O, 300-400°C; rechts: Variation Wassergehalt- PG nachgestellt, GHSV 1300 h⁻¹, 350°C, 20-50% H₂O

Außerdem wurden kommerzielle HDS Katalysatoren auf Basis von Nickelmonoxid und Molybdäntrioxid genauso wie HDS Katalysatoren auf Basis von Cobaltoxid und Molybdäntrioxid getestet. Der Hintergrund für diese Versuche waren Berichte in der Literatur über eine erfolgreiche Methanierung über Katalysatoren welche MoS₂ als aktive Komponente aufweisen. Bei den durchgeführten Versuchen trat jedoch der erhoffte Effekt einer Methanierung durch die HDS Katalysatoren nur bedingt ein. In erster Linie wurde lediglich die Wassergas-Shift-Reaktion katalysiert. Die Konversionsrate von CO lag

zwischen 53% (GHSV 1300h⁻¹) und 55% (GHSV 650 h⁻¹). Die Selektivität zu CH₄ lag bei 1,3% (GHSV 1300h⁻¹) bzw. 3,2 % (GHSV 650 h⁻¹), was bedeutet, dass nicht mehr als 0,4% CH₄ im Ausgang des Reaktors gemessen werden konnten. Schlussendlich wurden auch noch Proben getestet welche an der TU-Wien im Rahmen des EU-Projekts „Siltrans“ synthetisiert wurden. Die Proben basierten auf MoSi₂ und zeigten sowohl eine sehr geringe Methanierungsaktivität als auch eine geringe Aktivität hinsichtlich der Katalyse der Wassergasshiftreaktion. In einer eingehenden Literaturstudie wurde der Verdacht bestärkt, dass nennenswerte Methanierungsleistungen durch HDS Katalysatoren (MoS₂ als aktive Komponente) erst bei höheren Drücken erzielt werden können. Auch der gebrauchte HDS-Katalysator einer Versuchsanlage in Güssing zeigte sich inaktiv gegenüber der Methanierungsreaktion bei atmosphärischen Druck. Versuche unter Druck waren weder an der Kinetikapparatur in Wien noch an der Simple SNG Anlage in Oberwart möglich. Eine Katalyse unter Druck wurde auch nicht angestrebt, da die Gasmischung vor der Kompression getrocknet werden müsste und der Strombedarf der gesamten Prozesskette massiv anstiege. Schlussendlich konnten die 10 getesteten Katalysatoren gemäß ihrer Eignung zur Katalyse der Methanierungsreaktion gereiht werden. Die wirksamsten Katalysatoren beinhalteten zumeist Nickel. Diese Katalysatoren sind jedoch auch sehr anfällig gegenüber einer Deaktivierung durch Schwefelverbindungen. Gemäß den Angaben des Katalysatorherstellers konnte unter den methanierungswirksamen Katalysatoren am ehesten mit einer Vergiftungsresistenz von Katalysator A auf Edelmetallbasis gerechnet werden. Es sollte daher auch dieser Katalysator an der Simple SNG Pilotanlage eingesetzt werden. Die Betriebsbedingungen wurden in Anlehnung an die Versuche an der Kinetikapparatur gestaltet (T=400°C, GHSV=500, H₂O=50%). Die Ergebnisse des zweitägigen Betriebs der Anlage werden in Abbildung 11 dargestellt.

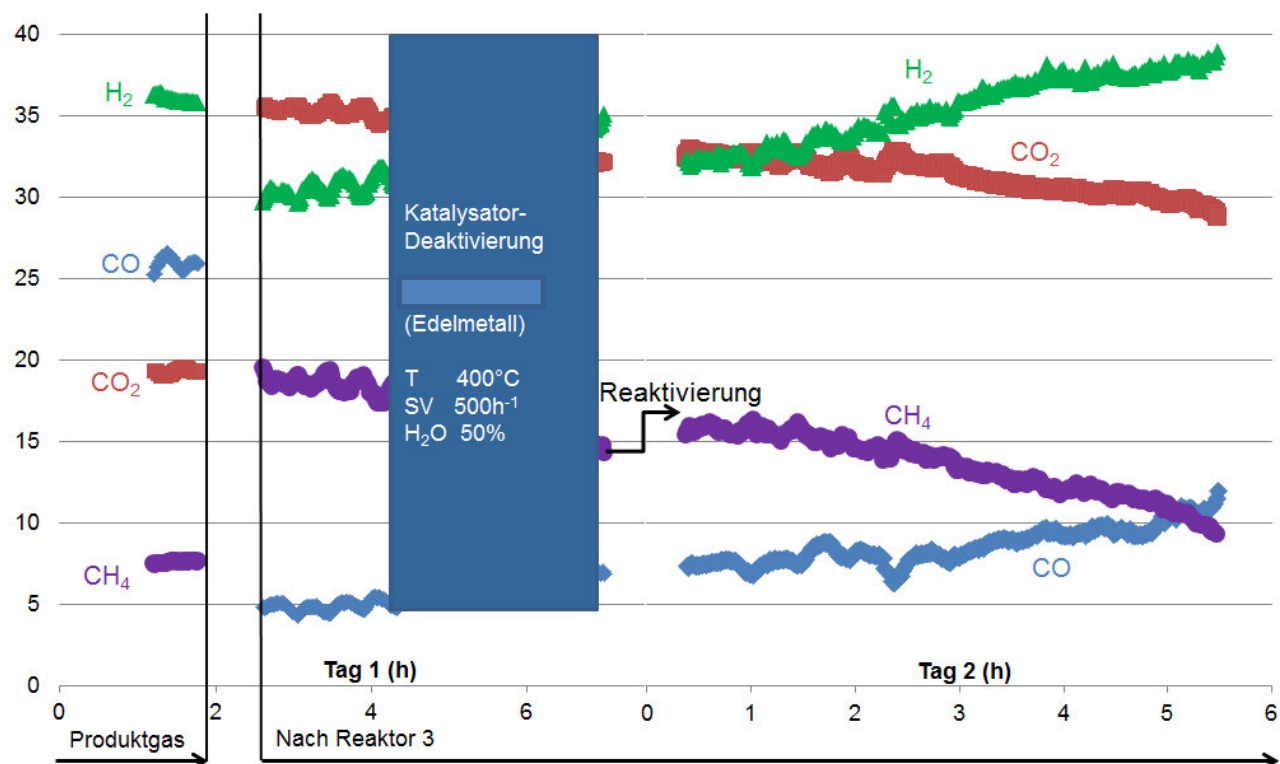


Abbildung 11: Verlauf der Gaszusammensetzung; links: Produktgaszusammensetzung im Eingang der Versuchsanlage; rechts: Rohmethanzusammensetzung im Reaktorausgang der Simple SNG Anlage; Einsatz des Katalysators A auf Edelmetallbasis; GHSV = 500h⁻¹, T = 400°C, H₂O = 50%

Es wird die gemessene Trockengaszusammensetzung im Verlauf der Zeit dargestellt. Nachdem zunächst die Produktgaszusammensetzung vor Reaktoreintritt analysiert wurde, wurde anschließend über 2 Tage lang (nächtliche Unterbrechung) die Zusammensetzung der Hauptgaskomponenten nach dem Austritt aus Reaktor 3 aufgezeichnet. Es konnte bei diesem Versuchslauf zunächst eine sehr gute Aktivität beobachtet werden. Der ursprüngliche Methangehalt von 7% wurde annähernd verdreifacht. Auch wurde parallel dazu eine Katalyse der Wassergasshiftreaktion (WGSR) beobachtet.

Nachdem jedoch bereits nach dem ersten Tag eine Verminderung der Katalysatoraktivität beobachtet werden konnte, wurde in der Nacht der Versuch unternommen den Katalysator zu reaktivieren. Dies geschah mit Hilfe eines Gemischs aus Stickstoff und Wasserstoff wobei der Wasserstoffanteil kontinuierlich erhöht wurde. Der Versuch der Reaktivierung des Katalysators blieb jedoch relativ erfolglos. Selbst der vielversprechendste Methanierungskatalysator zeigte also eine Empfindlichkeit gegenüber den im Produktgas enthaltenen Katalysatorgiften. Am wahrscheinlichsten waren Schwefelverbindungen im Produktgas für die Vergiftungserscheinungen verantwortlich.

Nach diesem negativen Ergebnis wurde der Fokus des Projekts auf die vielversprechende schwefelresistente Katalyse der Wassergasshift Reaktion (WGSR) gelegt. Dadurch ist es möglich über nachgeschaltete Trennschritte ebenfalls SNG zu erzeugen. Bei Gastrennungen ist die Auftrennung von CO und CH₄ sehr schwierig. Nach der CO-shift Reaktion sollten im Wesentlichen noch Kohlenwasserstoffe, CO₂ und H₂ im Produktgas ein. Diese Gaszusammensetzung gilt es dann analog zur Biogasaufbereitung auf SNG-Qualität aufzubereiten.

Zusätzlich kann diese Reaktion als grundlegender Verfahrensschritt bei der Herstellung von Wasserstoff auf Basis Holz angesehen werden. Zur Katalyse der WGSR wurden von einem renommierten Katalysatorhersteller zwei verschiedene Katalysatoren in Pelletform zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4: Zur Verfügung gestellte Katalysatoren eines renommierten Katalysatorherstellers zur Katalyse der Wassergasshift-Reaktion (WGSR)

	Zusammensetzung
Katalysator B	Co/Mo-basiert
Katalysator C	Fe/Cr-basiert

Bevor die Katalysatoren an der Pilotanlage in Oberwart getestet wurden, wurde analog zu den Methanierungskatalysatoren eine Parameterstudie an der Kinetikapparatur durchgeführt. Zunächst wurde Katalysator B getestet. Die Ergebnisse dieser Parameterstudie wurden beim Minisymposium 2013 in Leoben präsentiert und publiziert. Co/Mo-basierte Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie zur Aktivierung sulfidiert werden müssen um die aktive Komponente MoS₂ zu bilden. Die Abbildung 12 verdeutlicht dies. Links wird der Verlauf der Produktgaszusammensetzung vor erfolgter Sulfidierung gezeigt; rechts wird der Verlauf der Gaszusammensetzung nach erfolgter Sulfidierung illustriert.

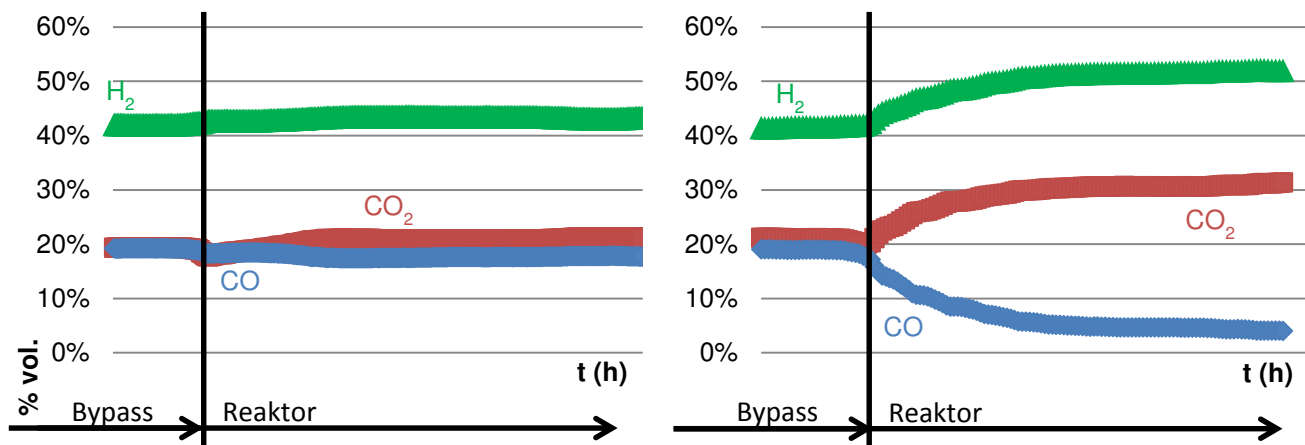


Abbildung 12: Vergleich der Katalysatoraktivität von Katalysator B vor (links) und nach (rechts) erfolgter Sulfidierung, SV $1200h^{-1}$, H_2O 50%, T $300^{\circ}C$.

Nach erfolgreicher Sulfidierung wurde in Anlehnung an die Produktgaszusammensetzung in Oberwart eine Parameterstudie durchgeführt. Die Ergebnisse der Parameterstudie werden in Abbildung 13 zusammengefasst. Die 3 variierten Betriebsparameter waren die Temperatur, der Wassergehalt und die Raumgeschwindigkeit (GHSV). Bei der Variation eines Parameters wurde stets die zwei anderen konstant gehalten.

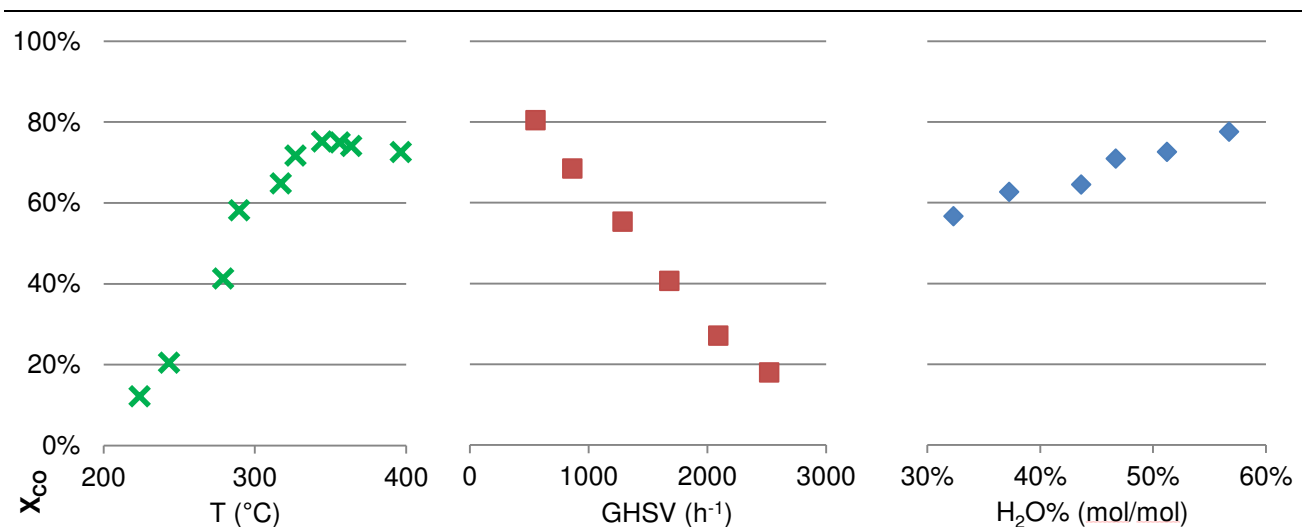


Abbildung 13: Katalysator A: Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter auf die CO Konversionsrate der Wassergasshiftreaktion, Trockengaszusammensetzung im Eingang 40% H_2 , 20% CO , 20% CO_2 und 20% N_2 , Standardbedingungen: T $300^{\circ}C$, GHSV $1200h^{-1}$, H_2O 50% im feuchten Gas.

Die Reaktionstemperatur hatte einen sehr großen Einfluss auf die CO Konversionsrate. Es ergab sich bei diesen Standardbedingungen (GHSV $1200h^{-1}$ und H_2O 50%) ein Temperaturoptimum bei etwa $350^{\circ}C$, was durch eine verlangsamte Reaktionskinetik (Arrhenius Gesetz) bei tiefen Temperaturen und dem Einfluss des chemischen Gleichgewichts bei höheren Temperaturen erklärt werden konnte. Das Gleichgewicht der exothermen Wassergasshiftreaktion liegt bei hohen Temperaturen auf der Seite von CO und H_2O . Durch niedrige Raumgeschwindigkeiten (GHSV) wurde die Verweilzeit zur Gleichgewichtseinstellung erhöht. Es ergab sich ein linearer Einfluss der GHSV auf die CO-Konversionsrate. Die Erhöhung des Wassergehalts (S/C Verhältnis) bewirkte eine Verschiebung des

chemischen Gleichgewichts auf die Seite der Produkte H_2 und CO_2 . Die präsentierten Ergebnisse dienten in erster Linie dazu den Katalysator genauer kennenzulernen. Es sollte die Abhängigkeit der Aktivität von den Betriebsparametern ausgetestet werden, um zu erfahren welche Betriebsbedingungen an der Pilotanlagen in Oberwart eingestellt werden müssen.

In weiterer Folge wurden an der Kinetikapparatur von beiden Katalysatoren die Kinetikdaten ermittelt. Zielsetzung dieser Studie war die Definition der Katalysatoreigenschaften durch ein Power-Law Rate Modell welches in Tabelle 5 genauer beschrieben wird.

Tabelle 5: Beschreibung eines Power-Law Rate Modells, alle Versuchsparameter gehen in dieses Modell ein.

$$r = k P_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{CO_2}^c P_{H_2}^d (1 - \beta) \quad k = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \beta = \frac{1}{K} \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$

Die Katalysatoraktivität r wird in $(\text{mol}_{CO})/(\text{g}_{\text{Kat}} \text{ s})$ ausgedrückt. Um die Reaktionsordnungen (a, b, c und d) gemäß dieses Modells zu bestimmen, wurde zunächst die Abhängigkeit der Aktivität von den Konzentrationen der Reaktionspartner untersucht. Anschließend wurde eine Temperaturvariation durchgeführt um die Aktivierungsenergie (E_a) und den präexponentiellen Faktor (A) der Reaktionskonstante (k) zu bestimmen. K steht für die Gleichgewichtskonstante der WGS. p_x sind die jeweiligen Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer. Alle Holzgaskomponenten welche nicht an der WGS teilnehmen wurden unter Stickstoff zusammengefasst. In der Studie wurde außerdem der Einfluss unterschiedlicher H_2S -Konzentrationen auf die Aktivität der Katalysatoren ausgetestet. An dieser Stelle sollen nur ein Screenshot der zugehörigen Publikation abgebildet werden (Abbildung 14). Darauf zu sehen sind auch die beiden Power-Law Rate Modelle welche als Endergebnis der Kinetikstudie angesehen werden können.

Apparent Kinetics of the Catalysed Water-Gas Shift Reaction in Synthetic Wood Gas

S. Fail, A. Plaza, A. Cortes, K. Föttinger, R. Rauch and H. Hofbauer
Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, Vienna, Austria.
Bioenergy 2020+ GmbH, Güssing, Austria.

Abstract

Catalysis of the water gas shift reaction over two commercially available catalysts was investigated. The applied feed was a synthetic gas mixture simulating wood gas derived from dual fluidized bed steam gasification of biomass. A Co/Mo- and a Fe/Cr-based catalyst were compared in a differential reactor. The influence of the partial pressures of all reaction partners as well as the effect of temperature were studied allowing the formation of two power law rate models.

$$r = 3.376 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-66.3}{R T}\right) p_{CO}^{1.284} p_{H_2O}^{0.046} p_{CO_2}^{-0.108} p_{H_2}^{-0.357} \left(1 - \frac{1}{K} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}\right) \quad (1)$$

$$r = 2.967 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-151.1}{R T}\right) p_{CO}^{1.772} p_{H_2O}^{0.233} p_{CO_2}^{-0.172} p_{H_2}^{-0.121} \left(1 - \frac{1}{K} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}\right) \quad (2)$$

The presented models were established at a constant H₂S concentration of 100 vol.ppm_{ab.}. The results indicate that the Fe/Cr-based catalyst should be preferred to the Co/Mo-based catalyst. The conversion rates of both catalysts were strongly depending on the sulfur load in the feed. The partial pressure of H₂S could not be included into the power law models because of its influence on other coefficients of the model.

Abbildung 14: Screenshot des Abstracts der Publikation, Power-Law Rate Modelle für die beiden getesteten Katalysatoren (Katalysator B: Co/Mo, Katalysator C: Fe/Cr) zur heterogenen Katalyse der WGSR im Produktgas einer Holzvergasung.

Ein Power-Law-Rate Modell kann als perfekte Parameterstudie angesehen werden. Es fließen alle Parameter (Gleichgewicht der Reaktion, Temperatur, Partialdrücke etc.) in das Modell ein und es kann daraus der Umsatz von CO pro Zeit und Masse Katalysator errechnet werden. Die Studie hat ergeben, dass steigende H₂S-Konzentrationen die Aktivität von Katalysator B erhöhen. Die Aktivität von Katalysator C hingegen wird durch Schwefelzugabe reduziert. Schlussendlich sollte bei der für eine Holzvergasung typischen Gaszusammensetzung (100ppm H₂S) ein Fe/Cr-basierter Katalysator einem Co/Mo-basierten Katalysator vorgezogen werden.

Nachdem die Versuchsanlage für den Dauerbetrieb verbessert wurde, wurden Katalysator B (Co/Mo-basiert) und Katalysator C (Fe/Cr-basiert) im Langzeitbetrieb an der Pilotanlage mit realem Produktgas der kommerziellen Biomassevergasung beaufschlagt.

Der Co/Mo-basierte Katalysator (Katalysator B) wurde zuerst getestet. Der Katalysator musste vor der Verwendung von Produktgas sulfidiert werden. Dafür wurde ein Gemisch aus N₂, H₂ und H₂S eingesetzt. Das Offgas der Sulfidierung wurde in ein mit Aktivkohle gefülltes Fass geleitet um das Kraftwerk nicht mit hohen Schwefelbeladungen zu belasten. Die erzielten CO Konversionsraten waren im Allgemeinen mit den erzielten Ergebnissen der Parameterstudie an der Kinetikapparatur vergleichbar. Von den ursprünglichen etwa 23% CO im Produktgas konnten bei entsprechender Versuchsführung bereits bis zu 95% in Wasserstoff umgewandelt werden. Gleichzeitig konnte mit Hilfe des GC eine Katalyse der

Hydrierung von Ethylen zu Ethan bemerkt werden. Der Co/Mo-basierte Katalysator wurde insgesamt fast 3000 Betriebsstunden mit Produktgas beaufschlagt. Im Zuge zweier Langzeittests (Test 1: 55% Wassergehalt, Test 2: 65% Wassergehalt). Es konnte über den betrachteten Zeitraum keine signifikante Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Vielmehr war die Aktivität des Katalysators stark abhängig von der vorliegenden Schwefelbeladung im Produktgas. Bei einem Versuch mit künstlicher H₂S-Zudosierung konnte denselben Effekt wie an der Kinetikapparatur beobachtet werden. Bereits die Zugabe von geringen Mengen H₂S konnte massiv die Aktivität des Katalysators steigern. Während der durchgeführten Langzeitversuche wurde auch der Einfluss des Katalysators auf die Teerzusammensetzung untersucht. Die Zusammensetzung des Teerspektrums bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen wurde bei einer konstanten Raumgeschwindigkeit von 300h⁻¹ und einen Wassergehalt von 55% untersucht. Die Ergebnisse der Versuche mit Gas nach Wäscher sind in Abbildung 15 links dargestellt. Die Ergebnisse der Versuche mit Gas nach Filter sind in Abbildung 15 rechts zu sehen.

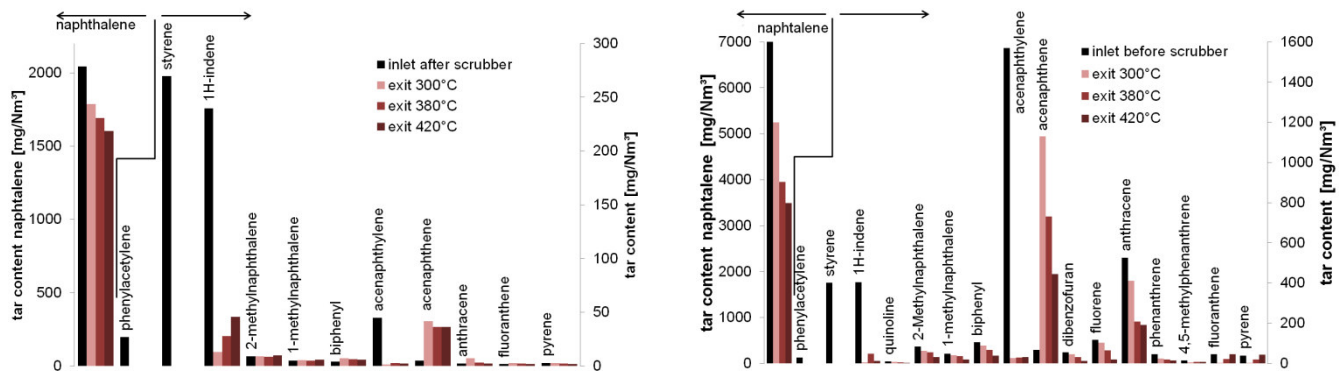


Abbildung 15: Katalysator B- links: Teeranalytik bei Betrieb mit Gas nach Wäscher, SV 300h⁻¹, Wassergehalt 55%. rechts: Teeranalytik bei Betrieb mit Gas nach Filter, SV 300h⁻¹, Wassergehalt 55%.

Generell konnte der Teergehalt durch den Katalysator besonders bei hohen Temperaturen gesenkt werden. Einerseits konnte dies durch einen Verdünnungseffekt erklärt werden, nachdem durch die WGS das Aufkommen an trockenem Gas erhöht wird. Andererseits wurden einige Teerbestandteile gezielt reduziert. Der Einfluss des Katalysators auf das Teerspektrum wird in den beiliegenden Publikationen genauer diskutiert.

Der aktivere Fe/Cr-basierte Katalysator (Katalysator C) wurde anschließend getestet. Im August und September 2013 wurde der Katalysator über annähernd 400 Stunden kontinuierlich betrieben. Die Ergebnisse des Langzeitbetriebs werden in Abbildung 16 angeführt. Links wird die Produktgaszusammensetzung des Kraftwerks Oberwart dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung ist die Gaszusammensetzung im Ausgang der Pilotanlage aufgetragen.

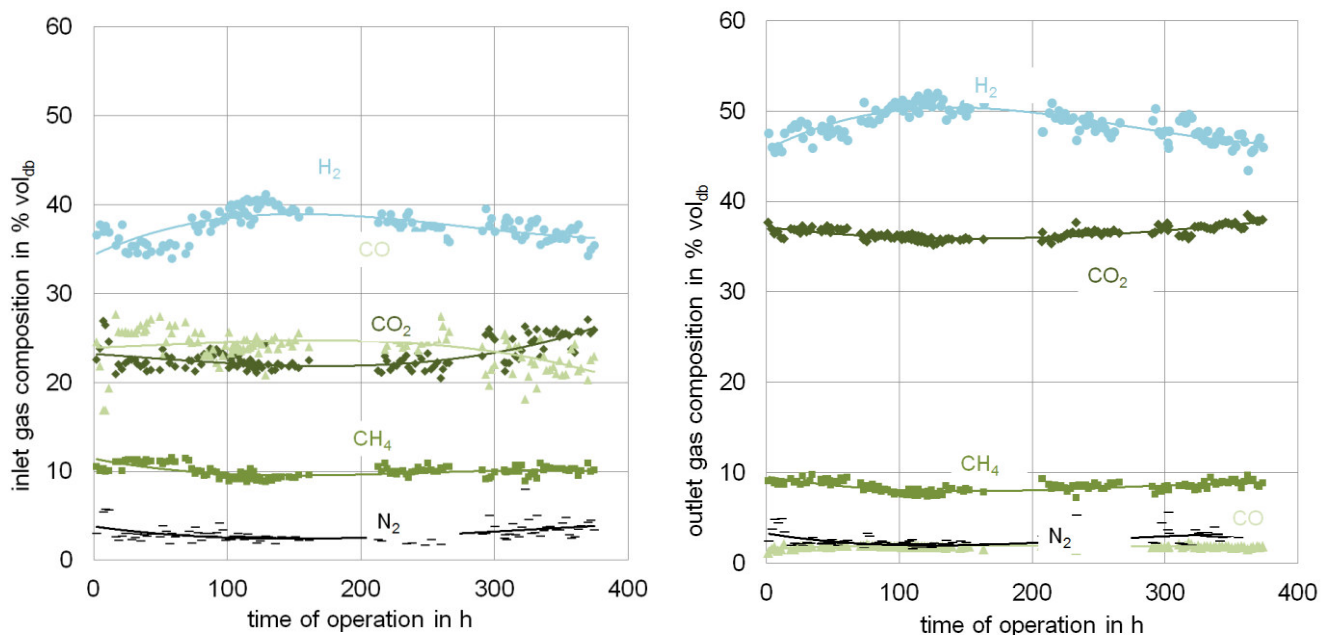


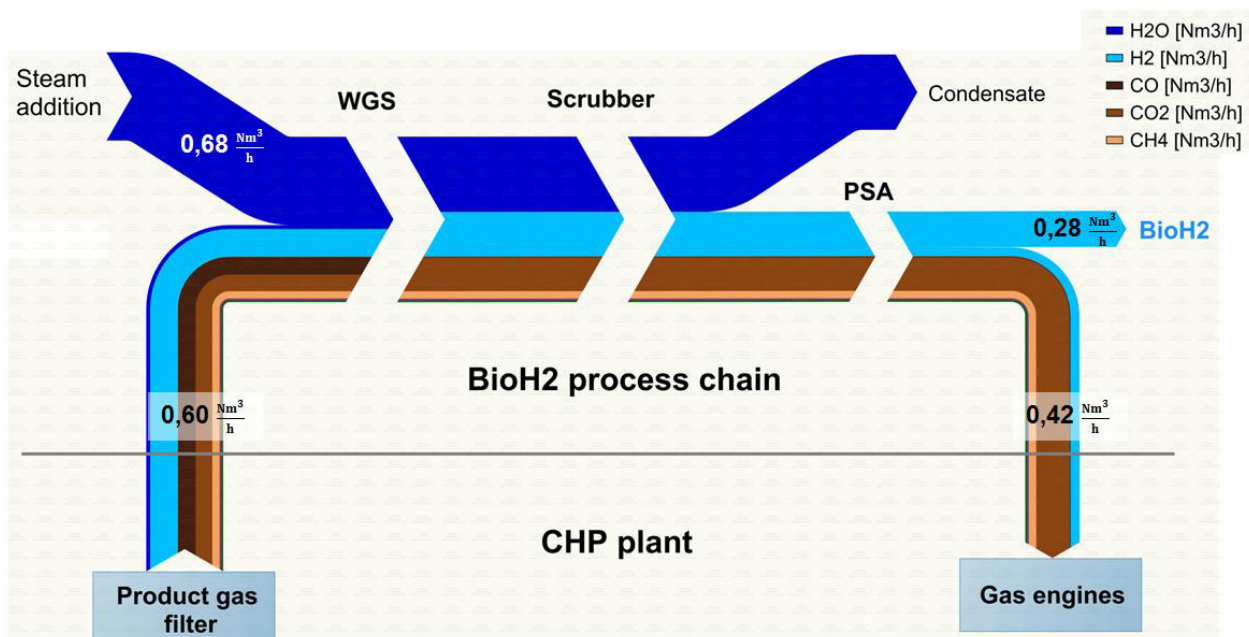
Abbildung 16: Langzeitstabilität des Katalysators C (Fe/Cr-basiert). Produktgas nach Wäscher, links: Gaszusammensetzung im Eingang, rechts: Gaszusammensetzung im Ausgang der Pilotanlage. Betriebsbedingungen: SV=300h⁻¹, Wassergehalt im Eingang: 55%, Reaktoreingangstemperatur jeweils 350°C.

Die Ergebnisse dieses Langzeittests zeigen einen äußerst stabilen Betrieb der Versuchsanlage und des Biomassekraftwerks Oberwart. Keine Deaktivierung des Katalysators konnte bei Beaufschlagung mit Produktgas nach Wäscher beobachtet werden. Der Katalysator wurde außerdem im Rahmen des Kopplungsversuchs gemäß Prozesskette 2 (siehe Abbildung 9) auf dessen Langzeitstabilität getestet. Dabei konnte der Katalysator weitere 300 Stunden im stationären Zustand betrieben werden. Auch hier konnte keine Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Darüber hinaus wurde der Katalysator weitere 100 h im Volllastbetrieb (SV ~ 600h⁻¹) mit Gas nach Wäscher und weitere 100 h im Volllastbetrieb mit Gas nach Filter eingesetzt. Hierbei wurde analog zur Prozesskette 2 versucht die Temperaturführung zu optimieren. Hohe Temperaturen im ersten Reaktor sollten zunächst hohe Konversionsraten bewirken. In den zwei nachfolgenden Reaktoren wurde die Betriebstemperatur kontinuierlich abgesenkt um von dem bei niedrigen Temperaturen günstigeren Gleichgewicht der WGSR zu profitieren. Alles in allen wurde auch dieser Katalysator gut 1000h mit realem Produktgas aus der Biomassevergasungsanlage Oberwart beaufschlagt. Es konnte weder bei Dauerbetrieb mit Gas nach Wäscher, noch bei Dauerbetrieb mit Gas nach Filter eine Verminderung der Katalysatoraktivität beobachtet werden. Der Einfluss des Katalysators auf die Teerzusammensetzung im Holzgas kann der beiliegenden Publikation über Prozesskette 2 entnommen werden.

Schlussendlich konnte also die Langzeitstabilität von zwei verschiedenen Katalysatoren in Kombination mit Gas nach Wäscher und Gas nach Filter demonstriert werden. Bei optimierter Einstellung der Versuchsparameter konnte ein CO-Gehalt kleiner als 1 vol.%_{db} im Ausgang der Versuchsanlage gemessen werden. Dieser Wert stellt eine CO-Konversionsrate von etwa 95% dar. Derart hohe Konversionsraten stellen eine optimale Basis für eine Prozesskette zur Herstellung von BioSNG oder Wasserstoff auf Basis einer Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung von Holz dar.

In Kooperation mit anderen Forschungsprojekten konnten zwei derartige Prozessketten realisiert werden (siehe Abbildung 9). Besonders die Prozesskette 2 (Katalyse der WGSR – Gaswäsche –

Die erzielten experimentellen Ergebnisse sollten anschließend in eine Prozesssimulationssoftware (IPSEpro®) implementiert werden. Die experimentellen Ergebnisse der Prozesskette 2 wurden als Grundlage für die Prozesssimulation mit IPSEpro® herangezogen und ein Prozess zur Wasserstoffherstellung auf Basis einer Biomassedampfvergasung simuliert. Somit konnte in der Folge die in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellten Massen- und Energiebilanzen der Prozesskette 2 aufgestellt werden. Die Bilanzen werden in Form von Sankey Diagrammen dargestellt um deren Anschaulichkeit zu verbessern.



Seite 23 von 28

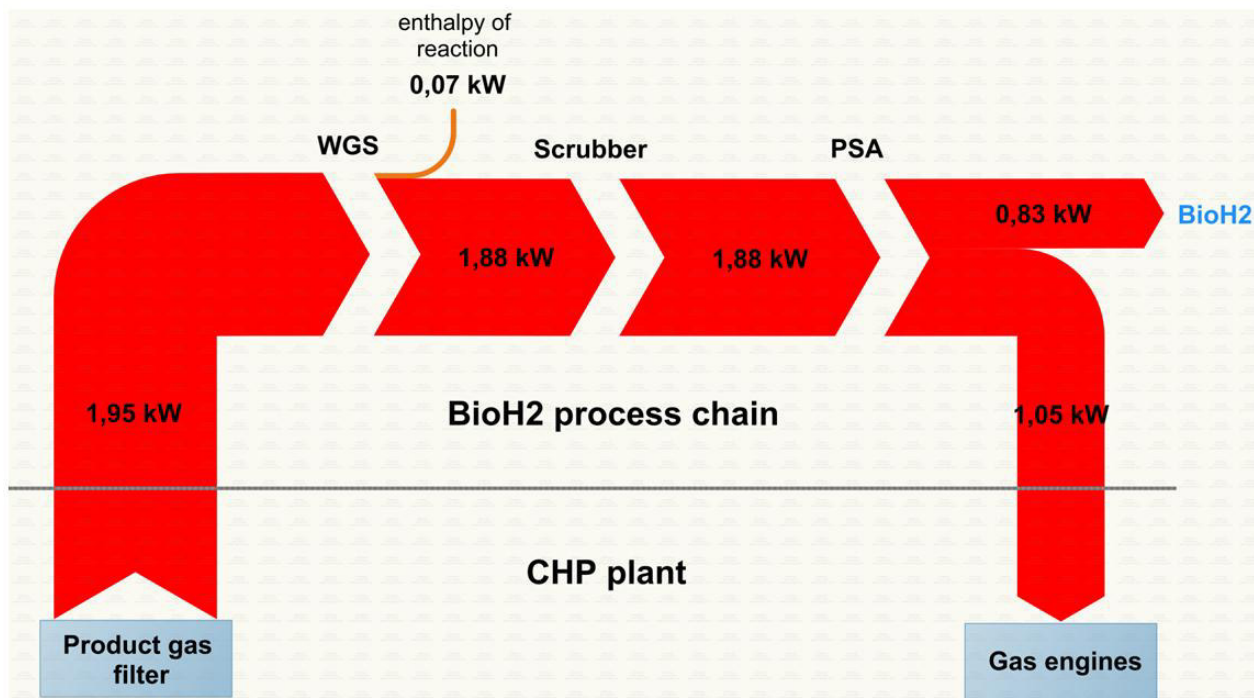


Abbildung 18: chemische Energiebilanz von Prozesskette 2 (siehe Abbildung 9) zur Wasserstoffherstellung aus dem Produktgas einer Holzvergasung.

Die Ergebnisse können beliebig auf verschiedene Anlagengrößen skaliert werden. Als Schlüsselgröße soll hier noch angeführt werden, dass ein spezifischer Stromverbrauch von 0,4 kWh pro Kubikmeter Wasserstoff errechnet wurde.

Außerdem wurden Simulationen hinsichtlich einer Methanabtrennung aus dem Offgas (Adsorbat) der Druckwechseladsorptionsanlage angestellt. Die Idee dahinter war, dass es generell schwierig ist CO und CH₄ zu trennen. Es ist hingegen relativ einfach, CH₄ und CO₂ voneinander zu trennen (Membrantrennverfahren, Druckwasserwäsche, etc.). Die Adsorbatzusammensetzung wurde also simulativ in einem Membrantrennverfahren auf Basis einer Polymermembran raffiniert. Dabei wird das Adsorbat der Druckwechseladsorption aufgetrennt in ein Retentat und ein Permeat welches niederdruckseitig entweicht. Aufgrund einer Vielzahl an Gaskomponenten und einer relativ geringen Selektivität der handelsüblichen Membranen konnte jedoch nur eine weitere Aufkonzentrierung des enthaltenen Methans auf etwa 80% erzielt werden. Auch auf diesem Weg, ist es also offensichtlich nicht einfach Biomethan herzustellen. Der Ansatz soll jedoch weiter verfolgt werden.

Auch die angestellten Wirtschaftlichkeitsberechnungen sollten also stark an die realisierte Prozesskette 2 angelehnt werden. Die angestellten Betrachtungen basieren großteils auf einer Dissertation (Müller, 2013) zur Simulation und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eines ähnlichen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff auf Basis einer Biomassevergasung. Diese Dissertation ist 2013 am Institut für Verfahrenstechnik der TU-Wien entstanden. Als Ausgangspunkt für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurde das Ende des geförderten Einspeisetarifs für das Biomassekraftwerks Oberwart durch das österreichische Ökostromgesetz im Jahre 2019 genommen. 2019 läuft dieser Tarif (momentan 14 cent/kWh) aus und das Kraftwerk ist ab diesem Zeitpunkt dazu gezwungen den Strom auf dem freien Markt zu verkaufen. Gemäß den Angaben des Kraftwerksbetreibers ist es ab diesem Zeitpunkt nicht mehr möglich die Betriebskosten des Kraftwerksbetriebs zu decken. Es sollte also die Wirtschaftlichkeit

eines Polygeneration Kraftwerks abgeschätzt werden, welches gleichzeitig Wasserstoff, Strom und Fernwärme produziert. Dabei sollte das gesamte Produktgasaufkommen welches momentan in Oberwart anfällt, in einem Prozess gemäß Abbildung 9 rechts verarbeitet werden. Die Massen und Energiebilanzen gestalten sich dabei wie in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellt. Das Offgas der Druckwechseladsorption wird teilweise in den Verbrennungsteil der Zweibett-Wirbelschicht rückgeführt um die notwendige Wärme für die endothermen Vergasungsreaktionen bereitzustellen. Überschüssiges Adsorbataufkommen kann analog zum momentanen Kraftwerksbetrieb in Gasmotoren verstromt werden. Es gibt momentan keinen gesetzlich geregelten Preis für Biowasserstoff. Auch die rechtliche Ausgangsposition der Beimischung zum Erdgasnetz ist fraglich. Grundsätzlich sollte im Zuge der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung also der Preis ermittelt werden, der für Biowasserstoff erzielt werden muss damit ein derartiges Projekt ausgeglichen bilanziert. Fraglich erschien in diesem Zusammenhang ob durch ein neues Polygeneration-Projekt am Standort Oberwart erneut mit einem Strompreis gemäß Ökostromgesetz gerechnet werden kann. Sehr schwierig ist es außerdem die Investitionskosten eines derartigen Projekts abzuschätzen. Es wurden also insgesamt 4 verschiedene Szenarien unterschieden. Die Preisermittlung inklusive/exklusive Investmentkosten und die Preisermittlung bei einem geförderten Stromtarif (14cent/kWh) und einem erzielbaren Strompreis von 7 cent/kWh.

WITHOUT INVESTMENT COST		WITH INVESTMENT COST	
Scenario 1 (Electricity price of 0.14 €/kWh)		Scenario 3 (Electricity price of 0.14 €/kWh)	
Earnings, €	3351660	Earnings, €	7370261
Expenses, €	3351660	Expenses, €	7370261
Investment costs, €	0	Investment costs, €	4018602
Operation costs, €	3351660	Operation costs, €	3351660
(Earnings - Expenses), €	0	(Earnings - Expenses), €	0
H ₂ Price (€/kWh)	0.113	H ₂ Price (€/kWh)	0.331
H ₂ Price (€/Nm ³)	0.149	H ₂ Price (€/Nm ³)	0.436
Scenario 2 (Electricity price of 0.07 €/kWh)		Scenario 4 (Electricity price of 0.07 €/kWh)	
Earnings, €	3351660	Earnings, €	7370261
Expenses, €	3351660	Expenses, €	7370261
Investment costs, €	0	Investment costs, €	4018602
Operation costs, €	3351660	Operation costs, €	3351660
(Earnings - Expenses), €	0	(Earnings - Expenses), €	0
H ₂ Price (€/kWh)	0.136	H ₂ Price (€/kWh)	0.354
H ₂ Price (€/Nm ³)	0.178	H ₂ Price (€/Nm ³)	0.465

Abbildung 19: Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen bei unterschiedlichen Szenarien (unterschiedliche Stromtarife, Einbeziehung und Ausschluss der vermuteten Investmentkosten in der Höhe von etwa 4 000 000 €)

Die Eckdaten der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen (inklusive Preise der Betriebsmittel und die Abschätzung der Investmentkosten) stammen aus der oben angeführten Dissertation. Es ergeben sich also in Abhängigkeit der vorliegenden Rahmenbedingungen für ein derartiges Projekt vollkommen unterschiedliche Preise welche am Markt für den erzeugten Biowasserstoff erzielt werden müssen.

Wie bereits des Öfteren geschildert, musste der untersuchte Projektgegenstand im Verlauf der Zeit adaptiert werden. Unter den gegebenen Rahmenbedingungen des Projekts war die Realisierung einer schwefelresistenten Methanierung nicht möglich. Der Hauptfokus des Projekts musste daher auf die schwefelresistente Katalyse der Wassergasshiftreaktion gelegt werden. Durch die Katalyse der WGSR wird die Abtrennung von BioSNG aus dem Produktgas einer Holzvergasung erleichtert, nachdem CO_2 und CH_4 leichter separiert werden können als CO und CH_4 . Darüber hinaus stellt die schwefelresistente WGSR auch eine Schlüsseltechnologie bei der Erzeugung von Wasserstoff auf Basis von Holz dar. In enger Zusammenarbeit mit anderen Forschungsprojekten konnten zwei entsprechende Prozessketten zur Herstellung von hochreinem Wasserstoff aus dem Produktgas einer Holzvergasung realisiert werden.

5 Ausblick und Empfehlungen

Die Herstellung von hochreinem Wasserstoff aus dem Produktgas einer Holzvergasung kann relativ einfach und verfahrensex intensiv bewerkstelligt werden. Im Rahmen dieses Projekts konnte eine entsprechende Prozesskette aufgebaut und dauerhaft betrieben werden. Hohe Wasserstoffausbeuten und Reinheiten konnten erzielt werden. Diese sehr robuste Prozesskette (Katalyse der WGSR Reaktion, Gaswäsche, Druckwechseladsorption) soll auch weiterhin untersucht werden. Einzelne Unklarheiten gilt es hier noch zu beseitigen. So soll noch die Langzeitstabilität einer PEM-Brennstoffzelle demonstriert werden, welche mit Biowasserstoff betrieben wird. Potentielle Gefahrenstoffe für diese Brennstoffzelle sollen zunächst in einem Adsorptionsröhrchen adsorbiert werden und gleichzeitig das Volumen des darüber geleiteten Wasserstoffs gemessen werden. Eine anschließende kontrollierte Desorption wird in der Lage sein, das Detektionslimit von potentiellen Katalysatorgiften deutlich hinunter zu setzen. Auch das Verhalten diverser Schwefelkomponenten in der Druckwechseladsorptionsanlage soll noch untersucht werden. Laufende Prozesssimulationen befassen sich weiterhin mit der optimalen Eingliederung eines Prozesses zur Herstellung von Wasserstoff in das bestehende Biomassekraftwerk Oberwart.

Nachdem auch die letzten Unklarheiten beseitigt wurden, soll an dieser Stelle ein Nachfolgeprojekt am Standort des Biomassekraftwerks Oberwart empfohlen werden. Im Rahmen dieses Projekts sollte die bereits etablierte Prozesskette größer dimensioniert werden (Hochskalierung). Das Projekt sollte den Aufbau und die Inbetriebnahme einer Pilotanlage zur Produktion von $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Biowasserstoff am Biomassekraftwerk Oberwart beinhalten. Der erzeugte Biowasserstoff könnte etwa in einer Tankstelle zur Verfügung gestellt werden. Ein interessanter Abnehmer wäre hierbei die regionale Busflotte welche teilweise auf Brennstoffzellenantrieb umgestellt werden könnte. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit stellt die Beimengung des erzeugten Wasserstoffs zum Erdgasnetz dar, wobei zunächst die Rechtslage geklärt werden muss.

6 Literaturverzeichnis

Leipzig, S. v. (2008). *Kosten und Ökobilanzen von Biokraftstoffen*.

Müller, S. (2013). Hydrogen from Biomass for Industry.

7 Kontaktdaten

Dr. Reinhard Rauch

Technische Universität Wien

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

Getreidemarkt 9/166

1060-Wien

Reinhard.Rauch@tuwien.ac.at

Projektpartner

Biomassekraftwerk Oberwart

Energie Burgenland AG

Kasernenstraße 9

7000 Eisenstadt

Binder Industriebauanlagenbau GesmbH

Kraftwerkstraße 6

3435 Zwentendorf

cts GmbH competence for technical solutions

Fuhrmannstr. 10

84508 Burgkirchen

Germany

8 Anhang

Ausgewählte Publikationen

- F. Scope, S. Fail, „Synthetic Natural Gas – Das Erdgas der Zukunft“, Rio+20 Programm 2012
- S. Fail, G. Thomas, R. Rauch, „Schwefelresistente Katalyse der Wassergasshift-Reaktion zur Wasserstoffherstellung aus dem Produktgas einer Holzvergasung“; 9. Minisymposium Verfahrenstechnik MU Leoben, 17.-18. April 2013
- Fail, S., Diaz, N., Konlechner, D., Hackel, M., Sanders, E., Rauch, R., Harasek, M., Bosch, K., Schwenninger, F., Zapletal, P., Schee, Z., Hofbauer, H., 2013, "An Experimental Approach for the Production of Pure Hydrogen Based on Wood Gasification", in: Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS13), 3-5 Sept. 2013, Vienna, Austria, ISBN: 978-3-9502754-8-3
- S. Fail, N. Diaz, „Spitzenforschung der TU-Wien im Burgenland: Erzeugung von Wasserstoff am Biomassekraftwerk Oberwart“, Der Reaktor 102-2/2013 (Zeitschrift des SAVT)
- S. Fail, A. Plaza, J. A. Cortes, K. Föttinger, R. Rauch and H. Hofbauer; „Apparent Kinetics of the Catalysed Water-Gas Shift Reaction in Synthetic Wood Gas“, Einreichung in Journal “Applied Catalysis” in Arbeit.
- S. Fail, F. Benedikt, M. Kraussler, J. Hinteregger, N. Diaz, K. Bosch, M. Hackel, R. Rauch and H. Hofbauer “Wood Gas Processing Aiming Hydrogen Generation for PEM Fuel Cell Applications - Part 1: Design and Overall Performance”; eingereicht bei Journal “Hydrogen Energy”
- S. Fail, F. Benedikt, M. Kraussler, J. Hinteregger, N. Diaz, K. Bosch, M. Hackel, R. Rauch and H. Hofbauer; “Wood Gas Processing Aiming Hydrogen Generation for PEM Fuel Cell Applications - Part 2: Chemical Analysis”; eingereicht bei Journal “Hydrogen Energy”

Synthetic Natural Gas – Das Erdgas der Zukunft?

Einleitung:

Als Schüler der HTBLA Salzburg im Zweig Maschinenbau Schwerpunkt Umwelttechnik habe ich vom 09.07 bis 03.08.2012 am „Simple-SNG“ Projekt der Technischen Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, mitgearbeitet. Das Projekt behandelt die Methanproduktion aus dem Holzgas einer Holzvergasung.

Meine Arbeit hatte einen theoretischen und einen praktischen Charakter. So untersuchte ich das Potential der Methanproduktion aus der zur Verfügung stehenden Biomasse in Österreich. Darunter verstehe ich zurückgelassene Forstabfälle im Wald sowie ungenutzt nachwachsende Biomasse. Praktisch führte ich wissenschaftliche Versuche mit Gasgemischen durch. Zudem habe ich, mit Abisolierzange und Schraubenzieher bewaffnet, an der Versuchsanlage in Oberwart Heizkabel, Isolierung und Ventile montiert. So waren die Tage spannend und abwechslungsreich.



Abbildung 1: Silvester Fail (l.) und Felix Scope (r.)

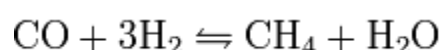
Felix Anton Scope, 18 Jahre

Bei der Synthetic Natural Gas-, kurz SNG-Produktion wird ein Synthesegasgemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zur Methanproduktion verwendet. Das Gasgemisch wird dabei üblicherweise aus der Vergasung von Kohle erzeugt. Die Technologie ist somit nicht CO₂ neutral. Das Simple-SNG Projekt ist anders, es verfolgt die Bio-SNG Herstellung auf Basis einer Holzvergasung. Somit ist der Prozess CO₂- neutral.

Vergasung ist der Überbegriff einer Reihe chemischer Vorgänge. Der feste Ausgangsstoff, Hackschnitzel oder Kohle, wird unter Zugabe von Wasserdampf auf 700 – 900°C erhitzt. Durch unvollständige Oxidation entsteht ein Gasgemisch mit nutzbarer, chemisch gespeicherter Energie.

Die Holzvergasung als Ausgangstechnologie zur SNG-Produktion ist derzeit in 3 österreichischen Biomassevergasungskraftwerken realisiert. Sie sind in Güssing, Oberwart und Villach. Das Simple-SNG Projekt kooperiert mit dem Kraftwerk in Oberwart. Bis jetzt wird das Holzgas in Gasmotoren zur Stromgewinnung verbrannt. Um den hohen Gesamtwirkungsgrad von 75%^[1] zu erreichen, wird dort zusätzlich die Wärme genutzt.

Warum ist die SNG-Produktion notwendig? Neben der regenerativen Stromgewinnung ist es interessant, das fossile Erdgas mit einem CO₂-neutralen Energieträger zu ersetzen. Das Erdgasnetz verlangt einen Methananteil von 98%. Das entstehende Holzgas enthält aber nicht mehr als 10% Methan. Im Holzgas ist noch Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid vorhanden. Um den Methananteil zu erhöhen muss das Holzgas methaniert werden. Methanierung ist die Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zu Methan und Wasser. Sie wird in der unten stehenden Reaktionsgleichung beschrieben.



Technisch wird das Holzgas bei 300° - 500°C über eine Katalysatorschüttung geleitet. Die Katalysatorschüttung beschleunigt die Einstellung des chemischen Gleichgewichts. Dabei kann die Zugabe von Wasserdampf erforderlich sein, um Verkokungsreaktionen am Katalysator zu verhindern.

Hier kommt mein Praktikumsprojekt ins Spiel. Dieses beschäftigt sich mit der Ermittlung der optimalen Methanierungsbedingungen von Holzgas, wobei die Auswahl des Katalysators eine wichtige Rolle spielt. Der optimale Katalysator ist schwefelunempfindlich, alterungsbeständig und kostengünstig.

Die Methanierung wird in zwei verschiedenen Versuchsaufbauten untersucht. Einerseits können synthetische Gasmischungen an einer Laboranlage der TU Wien im sehr kleinen Maßstab (50 L/h) methaniert werden. Andererseits kann in Oberwart das reale Holzgas des Biomassevergasungskraftwerks an einer Versuchsanlage (4000 L/h) verarbeitet werden. Dabei wird an der Laboranlage eine Vorauswahl der Katalysatoren getroffen um diese dann an der Versuchsanlage im größeren Maßstab weiter zu testen. In zahlreichen dokumentierten Versuchen werden die Reaktortemperatur, die Gaszusammensetzung im Eingang, der Katalysator in Art und Menge, sowie der Wasserdampfanteil variiert. Das Ziel des drei Jahre andauernden Projekts ist die Entwicklung einer Datenbasis für die Auslegung einer Pilotanlage. Diese ist zur weiteren Optimierung der Technologie nötig. Der schematische Aufbau der zukünftigen Pilotanlage wird in der unten stehenden Abbildung gezeigt.

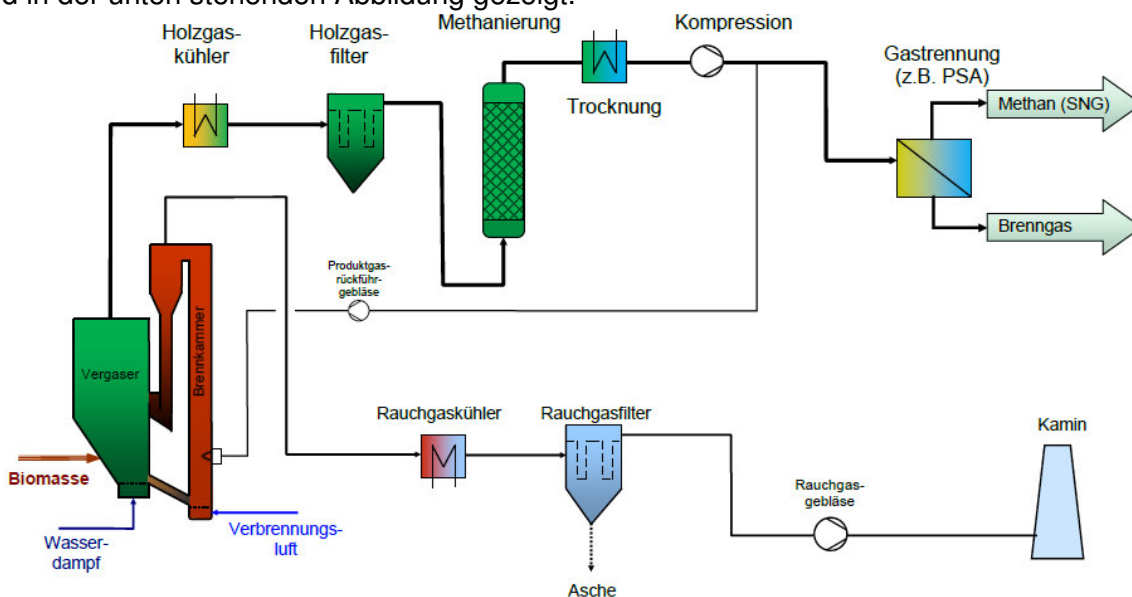


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer zukünftigen Pilotanlage

Bringt die Zukunft einfach herstellbares und CO₂ –neutrales synthetisches Erdgas, das für Industrie, Haushalte und Autos gleichermaßen einsetzbar ist? Haben wir überhaupt genügend Holz um das zu bewerkstelligen?

In Österreich bleiben jährlich etwa 8.5 Millionen Festmeter Holz ungenützt. Diese bestehen aus zurückgelassenen Forstabfällen im Wald, sowie nachwachsender Biomasse^[6]. Meine Berechnungen haben ergeben, dass sich daraus mithilfe der Bio-SNG Technologie etwa 1.4 Milliarden Kubikmeter Methan herstellen ließen (siehe Abbildung 3). Dies entspricht rund einem Fünftel des jährlichen Erdgasverbrauchs Österreichs.

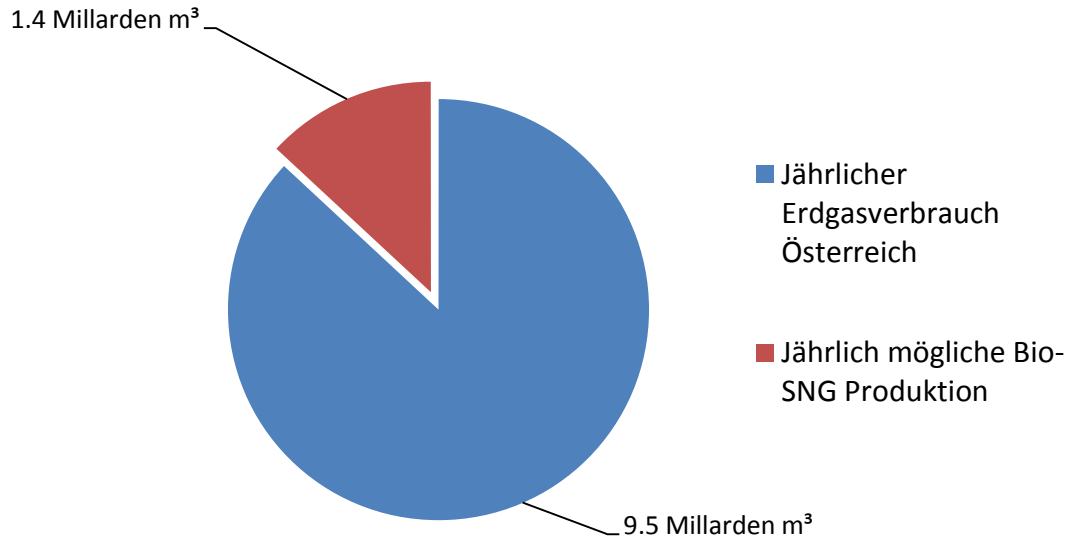


Abbildung 3: Vergleich Erdgasverbrauch in Österreich zu möglicher Methanproduktion auf Basis von Holz in [m³/Jahr]; Berechnungsgrundlage: Gesamtwirkungsgrad SNG-Produktion 60%^[2]; Zusammensetzung Fichte in % (w/w): 49.8 C, 0.015 S, 6.3 H, 0.13 N, 44.03 O^[3]; Wasseranteil waldfrisches Holz angenommen 40%, Lufttrocknung auf 20%^[4]; HW Fichte 20% Wasseranteil 5.139 kWh/kg^[5], ungenutzte fm Holz pro Jahr 8.5 Millionen^[6],

Österreichs Erdgasbedarf könnte also mit der heutzutage ungenutzt zur Verfügung stehenden Holzmenge nicht gedeckt werden. Die Bio-SNG Technologie wird also nicht die einzige Lösung für das Energieproblem sein.

Ich wünsche mir, dass alternative Energieträger in Zukunft wichtiger werden. Wenn die technischen Herausforderungen bewältigt werden können, hat Bio-SNG das Potential eine tragende Rolle im zukünftigen Energiemix zu spielen. Dieser Energiemix wird denke ich auf einer Vielzahl an erneuerbaren Energieträgern basieren. Außerdem werden wir uns bald die Frage stellen müssen, wie wir den heutzutage enormen Erdgasverbrauch reduzieren können.

Ich habe von diesen 4 Wochen meines Praktikums überaus profitiert. Schon nach vier Tagen war ich komplett in den Bann des Projekts gezogen. Ich konnte meine HTL- Kenntnisse und gleichzeitig meine Kreativität einbringen. Ein einzigartiges Erlebnis!

Quellen:

- 1: Energieautarker Bezirk Güssing; S.105; Ing. R. Koch et al; September 2006
- 2: Strategien zur optimalen Erschließung der Biomassepotenziale in Österreich bis zum Jahr 2050 mit dem Ziel einer maximalen Reduktion an Treibhausgasemissionen; S 85; L. Kranzl, R. Haas; 2009
- 3: Energie aus Biomasse; S. 343; Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann, Hermann Hofbauer; 2009
- 4: <http://www.rittershofer.com/Wald/Holz/holz.htm>, August 2012
- 5: Energie aus Biomasse; S. 351; Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann, Hermann Hofbauer; 2009
- 6: Strategien zur optimalen Erschließung der Biomassepotenziale in Österreich bis zum Jahr 2050 mit dem Ziel einer maximalen Reduktion an Treibhausgasemissionen; S 120-122; L. Kranzl, R. Haas; 2009

Schwefelresistente Katalyse der Wassergasshift-Reaktion zur Wasserstoffherstellung aus dem Produktgas einer Holzvergasung

Silvester Fail, Gerald Thomas, Reinhard Rauch

Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Getreidemarkt 9, 1060 Wien,
Silvester.Fail@tuwien.ac.at

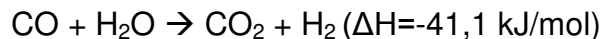
Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Eignung eines kommerziellen Co/Mo-basierten Katalysators zur Katalyse der Wassergasshift Reaktion im Produktgas einer Holzvergasung untersucht. Die in diesem Bericht veröffentlichten Ergebnisse konzentrieren sich auf Versuche, welche mit synthetischen Gasgemischen an einer Laboranlage der TU-Wien durchgeführt wurden. Zur Aktivierung musste der schwefelresistente Katalysator zunächst sulfidiert werden. Nach erfolgreicher Sulfidierung mit H_2S wurde eine Parameterstudie durchgeführt, wobei die Reaktionstemperatur, die Raumgeschwindigkeit (GHSV) und der Wassergehalt variiert wurden. Dabei konnte im untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit des Kohlenstoffmonoxid Umsatzes von der GHSV und dem Wassergehalt beobachtet werden. Die optimale Betriebstemperatur des Katalysators lag im untersuchten Bereich bei 350°C , wobei die CO-Konversionsrate bei tieferen Temperaturen durch eine verlangsamte Reaktionskinetik und bei höheren Temperaturen durch das chemische Gleichgewicht (exotherme Reaktion) reduziert wurde.

Einleitung

Wasserstoff wird nach wie vor als bedeutender Energieträger der Zukunft angesehen. Neben dessen Einsatz als Energieträger und Reduktionsmittel von Metalloxiden wird Wasserstoff für eine Reihe an Synthesen (allen voran der Ammoniak Herstellung über das Haber Bosch Verfahren) benötigt. Etwa ein Viertel des weltweiten Wasserstoffbedarfes wird derzeit in der Raffinerietechnik für Prozesse wie Hydrocracking und die Hydrodesulfurierung benötigt (Jordan, 2008).

Die weitverbreitetste und zugleich auch kostengünstigste Methode Wasserstoff herzustellen, ist die Dampfreformierung von Erdgas. Das dabei entstehende Synthesegas wird anschließend abgekühlt und in einem katalytischen Verfahren mit Wasserdampf umgesetzt. Das im Synthesegas enthaltene Kohlenmonoxid reagiert dabei nach der unten angeführten Wassergasshiftreaktion, wodurch die Ausbeute an Wasserstoff weiter gesteigert wird.



Im industriellen Maßstab erfolgt die Katalyse dieser Reaktion üblicherweise in einem 2-stufigen System wobei eine Hochtemperaturstufe (HT: $\sim 400\text{-}500^\circ\text{C}$) und eine Niedertemperaturstufe (NT: $200\text{-}300^\circ\text{C}$) zum Einsatz kommen. In der relativ schwefelresistenten Hochtemperaturstufe werden zumeist Fe_2O_3 Katalysatoren unterstützt mit geringeren Mengen an Cr_2O_2 eingesetzt. In der schwefelempfindlichen Niedertemperaturstufe kommen üblicherweise CuO Katalysatoren zum Einsatz, wobei CuO zur Erhöhung der Langlebigkeit in Al_2O_3 und ZnO stabilisiert wird [Twigg, 1989].

Im Zuge der immer währenden Diskussion um Klimawandel und die Endbarkeit der fossilen Ressourcen wäre es wünschenswert, den für die Wasserstoffherstellung benötigten Energieträger Erdgas durch einen regenerativen Ausgangsstoff zu ersetzen. Aktuelle Projekte in Güssing und in Oberwart verfolgen daher das Ziel, reinen Wasserstoff aus dem Produktgas einer Holzvergasung herzustellen. Um den Wasserstoffgehalt im Produktgas zu erhöhen, spielt hier die Einstellung des Wassergasshift-Gleichgewichts

eine entscheidende Rolle. Im Produktgas einer Holzvergasung befinden sich üblicherweise 100 bis 200 ppm Schwefel. Für diese Forschungsprojekte sollte daher ein schwefelresistenter CoO/MoO₃ basierter Katalysator vorab im kleinen Maßstab untersucht werden.

Methoden und Verfahren

Zur Untersuchung der Katalysatoraktivität kam eine Laborapparatur am Technikum der TU Wien zum Einsatz. An dieser sogenannten Kinetikapparatur können heterogen katalysierte Gasphasenreaktion untersucht werden und verschiedene Katalysatoren miteinander verglichen werden. Die Apparatur ermöglicht ein schnelles und flexibles Testen von verschiedenen Katalysatoren in geringen Mengen. Es kann der Einfluss der Reaktionsparameter Raumgeschwindigkeit (GHSV), Temperatur und Wassergehalt (oder Steam to Carbon Ratio) auf die Reaktionsrate untersucht werden. Ein Fließbild der Kinetikapparatur findet sich in der nachfolgenden Abbildung 1.

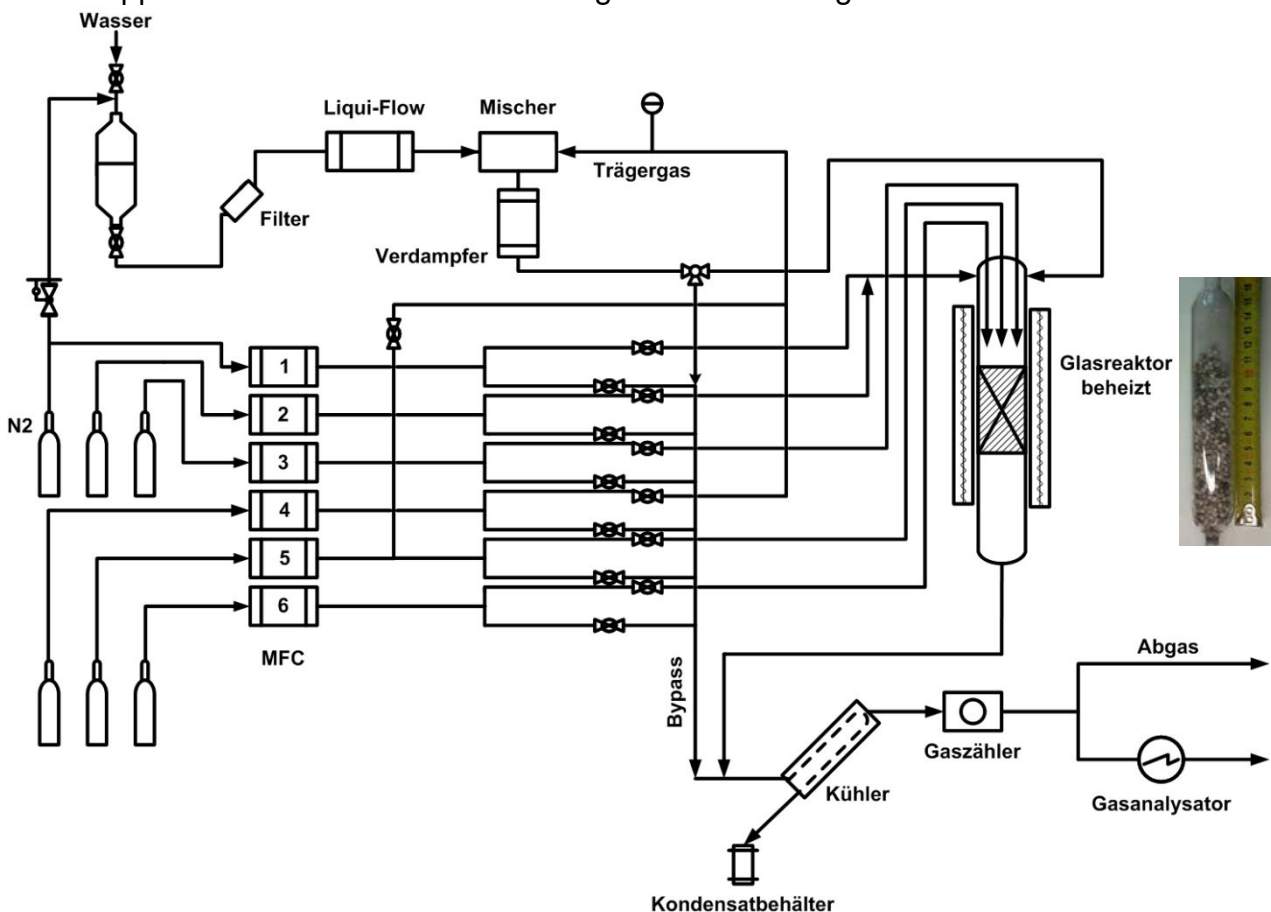


Abbildung 1: Fließbild der verwendeten Laboranlage, "Kinetikapparatur"

Die Kinetikapparatur verfügt über 6 Massendurchflussregler (Mass Flow Controller, MFC), womit beliebige Gasmischungen hergestellt werden können. Dem Gasstrom kann auch eine definierte Menge an Dampf zugegeben werden. Das Gasgemisch wird anschließend über den Katalysator geleitet, welcher sich in einem beheizten Glasrohr befindet. Dieser Eduktstrom kann über einen Bypass oder den Reaktor geleitet werden. Nach dem Reaktor bzw. dem Bypass wird der im Gas enthaltene Wasserdampf in einem Gaskühler auskondensiert. Mittels einer Gasuhr kann der Gasvolumenstrom quantifiziert werden. Ein IR-Gasanalysengerät der Firma Rosemount® dient zur laufenden Bestimmung der Gaszusammensetzung. Durch Thermoelemente im Eingang und im Ausgang wird die Reaktionstemperatur überwacht.

Experimentelle Durchführung

Für die hier durchgeführten Versuche wurde mithilfe der MFC eine typische Produktgaszusammensetzung einer zirkulierenden Zweibettwirbelschichtvergasung von Holz künstlich nachgestellt. Die Zusammensetzung des trockenen Gasgemischs wurde auf eine Zusammensetzung von annähernd 40% H₂, 20% CO, 20% CO₂ und 20% N₂ eingestellt. Zur Vereinfachung wurde der Stickstoffgehalt relativ hoch gewählt um die Gaskomponenten im Produktgas zu repräsentieren, welche nicht unmittelbar an der Wassergasshift Reaktion beteiligt sind (CH₄, N₂, Teerverbindungen und Kohlenwasserstoffe). Bevor das Gasgemisch über den Reaktor geleitet wurde, erfolgte eine vollständige Charakterisierung des Eduktgasstroms über den Bypass (Kondensatmessung, Gasvolumenstrommessung, Gasanalyse mit IR-Online Messung). Der Katalysator wurde vor Versuchsbeginn unter reduzierender Atmosphäre aufgeheizt. Nach Erreichen eines stationären Zustandes wurden sowohl der Eduktgasstrom als auch der Produktgasstrom für mindestens 30 min charakterisiert (Gaszusammensetzung, Kondensatmenge und Gasvolumenstrom). Somit konnten die Massenbilanzen im Eingang und im Ausgang aufgestellt werden. Die Auswertung der Versuche erfolgte auf Basis folgender Kennzahlen in Tabelle 1.

Kohlenstoffmonoxid Umsatz

(X_{CO})

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{COin} - \dot{n}_{COout}}{\dot{n}_{COin}}$$

Steam to Carbon Verhältnis

(S/C Verhältnis)

$$S/C = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2}}$$

Raumgeschwindigkeit

(Gas hourly space velocity - GHSV)

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Gas}}{V_{Kat}} = \frac{1}{\tau} \quad [h^{-1}]$$

Tabelle 1: relevante Kennzahlen der durchgeführten Versuche

Zur Aktivierung des Katalysators durch Sulfidierung wurde das System zunächst mit N₂ gespült. Der Katalysator wurde anschließend bei ~200°C unter Anwesenheit von H₂ reduziert. Schlussendlich wurde für mehrere Stunden bei einer GHSV von ~200 h⁻¹ H₂S zudosiert, wobei kontinuierlich die Temperatur (bis zu 300°C) und die H₂S Konzentration (bis zu 5% (w/w)) erhöht wurde.

Auswertung

Der direkte Vergleich der Gaskonzentrationen vor und nach Sulfidierung ergab das in Abbildung 2 dargestellte Ergebnis. Durch Sulfidierung mit H₂S sollten unter Anwesenheit von Wasserstoff die aktiven Komponenten MoS₂-Plättchen und Co₉S₈-Kristallite gebildet werden (Brune, 2009).

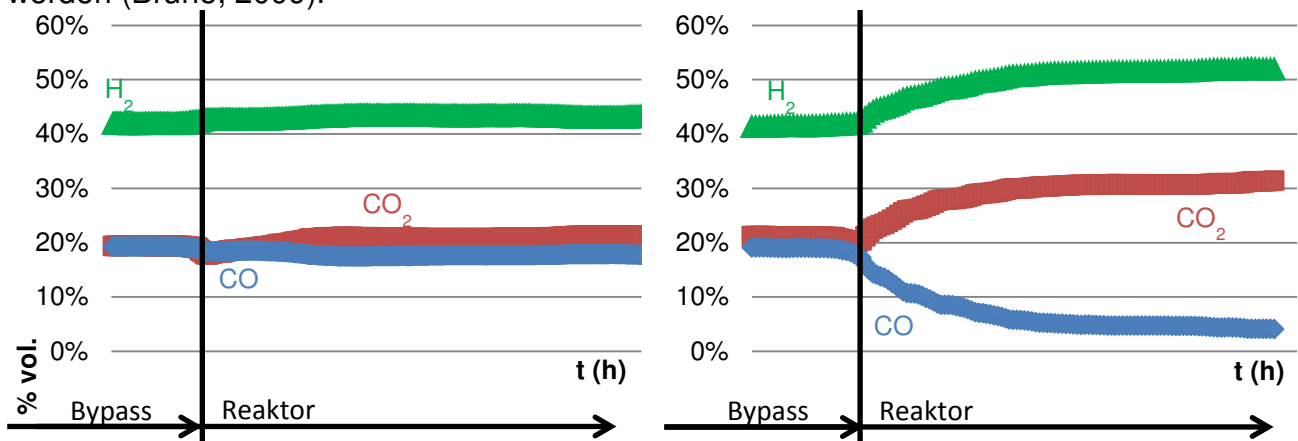


Abbildung 2: Vergleich der Katalysatoraktivität vor (links) und nach (rechts) erfolgter Sulfidierung, GHSV 1200h⁻¹, H₂O 50%, T 300°C;

Wie die Abbildung 2, zeigt verlief die Sulfidierung erfolgreich und es konnte mit der Parameterstudie begonnen werden. Die Ergebnisse der Parameterstudie werden in der unten angeführten Abbildung dargestellt. Dabei wurden immer die in der Legende beschriebenen Standardbedingungen konstant gehalten und pro Studie nur ein Parameter variiert.

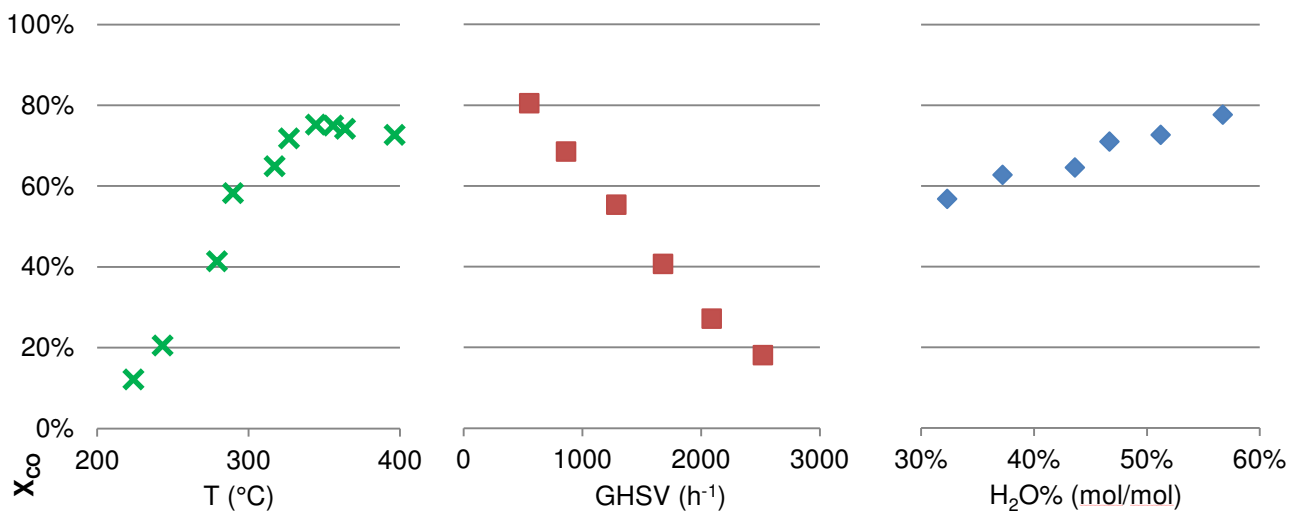


Abbildung 2: Einfluss unterschiedlicher Reaktionsparameter auf die CO Konversionsrate der Wassergasshiftreaktion, Trockengaszusammensetzung 40% H₂, 20% CO, 20% CO₂ und 20% N₂, Standardbedingungen: T 300°C, GHSV 1200h⁻¹, H₂O 50% im feuchten Gas;

Die Reaktionstemperatur hatte einen sehr großen Einfluss auf die CO Konversionsrate. Es ergab sich bei diesen Standardbedingungen (GHSV 1200h⁻¹ und H₂O 50%) ein Temperaturoptimum bei etwa 350°C, was durch eine verlangsamte Reaktionskinetik (Arrhenius Gesetz) bei tiefen Temperaturen und dem Einfluss des chemischen Gleichgewichts bei höheren Temperaturen erklärt werden konnte. Das Gleichgewicht der exothermen Wassergasshiftreaktion liegt bei hohen Temperaturen auf der Seite von CO und H₂O. Durch niedrige Raumgeschwindigkeiten (GHSV) wurde die Verweilzeit zur Gleichgewichtseinstellung erhöht. Es ergab sich ein linearer Einfluss der GHSV auf die CO-Konversionsrate. Die Erhöhung des Wassergehalts (S/C Verhältnis) bewirkte eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts auf die Seite der Produkte H₂ und CO₂.

Ausblick

Diese Studie im kleinen Maßstab (~50 NL/h) ermöglichte eine gute Einschätzung der Katalysatoraktivität und der Auswirkung diverser Reaktionsparameter auf den Umsatz von Kohlenstoffmonoxid. Größere Mengen des Katalysators befinden sich nun bereits im Einsatz an einer Versuchsanlage am Biomassekraftwerk Oberwart, wo eine Beaufschlagung mit Produktgas aus der Holzvergasungsanlage erfolgt (Maßstab ~2000 NL/h). Die dort erzielten Ergebnisse können anschließend mit den Ergebnissen aus diesem Bericht verglichen werden. Außerdem wird der Einfluss des Katalysators auf die Nebengasbestandteile (Teere, niedrige Kohlenwasserstoffe, Schwefelverbindungen) untersucht.

Literatur

- Jordan, Thomas. 2008. *Skript zur Vorlesung über Wasserstofftechnologie*. Thomas Jordan.
- Twigg, Martyn V. 1989. *Catalyst Handbook-Chapter 6: The Water-gas Shift Reaction*. Manson Publishing.
- Brune, Markus. 2009. *Verfahren zur Entschwefelung von flüssigen handelsüblichen Brennstoffen*. Scientific Publishing.

An Experimental Approach for the Production of Pure Hydrogen Based on Wood Gasification

S. Fail¹ and N. Diaz^{1, 2}, D. Konlechner¹, M. Hackel³, E. Sanders⁴, R. Rauch^{1, 2}, M. Harasek¹, K. Bosch⁵, F. Schwenninger⁵, P. Zapletal⁶, Z. Schee⁶ and H. Hofbauer^{1, 2}.

1. Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, Vienna, Austria.
 2. Bioenergy 2020+ GmbH, Güssing, Austria.
 3. AIR LIQUIDETM Forschung und Entwicklung GmbH, Frankfurt Research and Technology Center(FRTC), Germany.
 4. AIR LIQUIDETM America, Delaware Research and Technology Center (DRTC), USA.
 5. Energie Burgenland AG., Eisenstadt, Austria.
 6. Technical University of Ostrava, Department of Power Engineering, ENET, Ostrava, Czech Republic.
-

Abstract

In this experimental work, a unique process chain for hydrogen production based on biomass gasification has been investigated. For almost 100 hours, a pilot plant was operated continuously with 2 Nm³/h of dry product gas, derived from dual fluidized bed steam gasification at the combined heat and power plant in Oberwart, Austria. The implemented process chain consisted of four operation units: (1) sulfur resistant catalysis of the water gas shift reaction, (2) gas drying and cleaning in a chilled rapeseed methyl ester scrubber, (3) hydrogen enrichment via membrane separation and (4) generation of pure hydrogen by means of pressure swing adsorption. High hydrogen yields of all operational units were achieved, resulting in an overall hydrogen recovery of almost 70% (42g/kg dry biomass). The purity of hydrogen was above 99.85%vol.

1. Introduction

More than 100 million Nm³/h of hydrogen are currently produced worldwide. By far the most important application of hydrogen is the production of ammonia (50%), followed by various applications in refineries (22%) and the synthesis of methanol (14%) [1]. 96% of this hydrogen production is directly based on fossil fuels, 49% are derived from natural gas, 29% from liquid hydrocarbons and 18% from coal. The remaining 4% are generated as a by-product from electrolysis and other processes [2]. Large scale production of hydrogen is usually achieved by means of thermochemical oxidative processing of the mentioned fossil fuels. The most important industrial process for hydrogen production is steam reforming of hydrocarbons, especially methane. Besides, catalytic partial oxidation of hydrocarbons and coal gasification are

carried out for the generation of hydrogen rich gases [3, 4].

Since the invention of the Haber-Bosch process the hydrogen demand for ammonia production has been rising continuously [5]. Also the consumption of hydrogen in refineries is increasing, as heavy crudes are making up a steadily increasing proportion in refineries. This leads to a reduction of internally produced hydrogen required for hydroprocessing techniques. Finally, upcoming processing of oil sands, gas-to-liquid approaches and the synthesis of liquid hydrocarbons based on coal gasification increase the hydrogen demand in refineries [2].

The growing hydrogen demand, the dependency on fossil fuels with limited long-term availability, considerable amounts of greenhouse gas emissions due to hydrogen production, as well as the on-going discussion about the replacement of fossil fuels by “green” hydrogen led to

numerous research activities aiming for a renewable production of hydrogen. These approaches can broadly be divided into electrochemical approaches, biological processes and thermochemical conversion of biomass (gasification or pyrolysis) [6, 4, 7]. This article addresses the production of H₂ via thermal biomass gasification.

The established routes for hydrogen production based on coal gasification cannot be applied directly for hydrogen production based on biomass gasification. From an economic point of view it is very difficult to predict the availability and the price of biomass for future energy production [8]. From a technological view, different structures and another chemical composition of biomass in contrast to coal have to be faced. This also results in a different composition of gasified biomass and gasified coal [9]. Anyway, coal or biomass gasification is assumed to be the cheapest way of hydrogen generation when natural gas prices are high [3, 7]. A promising technology for hydrogen production from aqueous biomass suspensions is gasification in supercritical water [10, 11]. For solid biomass however, the dual fluidized bed (DFB) steam gasification seems to be an appropriate technology, generating a high calorific gas mixture poor in nitrogen. In the following this gas mixture is referred to as product gas, whereas in literature it is also named synthesis gas or syngas. Especially when applying the sorption enhanced reforming (SER) concept, a hydrogen-rich product gas can be produced [12, 13, 14].

Pure hydrogen based on biomass gasification can only be obtained by means of further processing of the

product gas. Different configurations for hydrogen production based on biomass gasification are suggested in literature [15, 16, 17]. Most of the reported work on biomass based hydrogen production is process evaluation by means of simulation. Little experimental data of a complete process chain can be found in the open literature.

In this work, the process chain in Figure 1 is suggested for hydrogen production based on biomass gasification. Regarding an upscale of this experimental approach, this configuration should be considered as a polygeneration concept, aiming the simultaneous production of hydrogen, electricity and district heat. It is not the main purpose to maximize hydrogen yields per biomass input, but to achieve high overall efficiencies and thus economic benefits.

The process chain involves:

- (1) CO conversion via sulfur resistant catalysis of the water gas shift (WGS) reaction;
- (2) Gas drying and cleaning in a chilled rapeseed methyl ester (RME) scrubber;
- (3) Hydrogen enrichment via membrane separation and
- (4) Final generation of pure hydrogen by means of pressure swing adsorption (PSA).

(1) Prior to the application of gas cleaning and gas separation techniques, the catalysis of the water gas shift (WGS) reaction (a) was applied in order to produce additional H₂ from the conversion of CO.

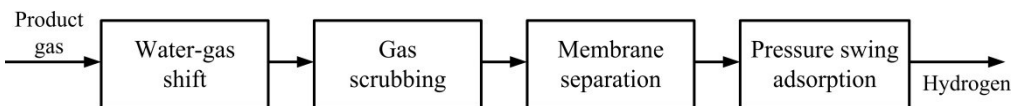
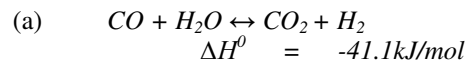


Figure 1: implemented process chain for the production of pure hydrogen starting from product gas based on DFB steam gasification of wood chips.

The surplus of hydrogen was also thought to increase the efficiencies of the subsequent operation units, resulting in higher overall hydrogen yields. Especially, an enhanced efficiency of the pressure swing adsorption unit was expected, as the adsorption of carbon monoxide on activated charcoal is inferior to the adsorption of carbon dioxide [18]. Catalysis of the WGS-reaction is a well-established key technology in industrial hydrogen production based on steam reforming of hydrocarbons. It is normally carried out in a two stage system with a desulfurized feed. A high temperature (HT) stage employing a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ based catalyst is usually followed by a low temperature (LT) stage with a Cu/Zn based catalyst. Especially the applied catalysts for LT catalysis are vulnerable to sulfur poisoning [19, 20]. At low temperatures the reaction rates diminish and the reaction becomes kinetically controlled [3]. As organic and inorganic sulfur components are present in the biomass-derived product gas, a CoO/MoO_3 based catalyst has been chosen for the suggested process chain in Figure 1. These catalysts require sulfur to be present in the product gas and are resistant to sulfur poisoning. For activation a sulphidation of the catalyst has to be performed in order to create MoS_2 as an active species. During sulphidation, also Co_9S_8 crystallites are formed which are said to act as promotor for the MoS_2 [21].

(2) Product gas from biomass gasification contains NH_3 , H_2S and high molecular weight organic compounds (tars) which must be removed prior to further gas utilization. A highly effective approach toward the removal of tars is absorption in organic solvents. As a secondary effect, condensation of water takes place in the scrubber, allowing the removal of water-soluble gaseous trace components such as NH_3 and H_2S from

the gas stream. Both Austrian DFB gasification power plants (Güssing and Oberwart) employ gas scrubbing in rapeseed methyl ester (RME) prior to gas utilization in gas engines. Lowering the scrubbing temperature and increasing the amount of fresh solvent enhances the separation efficiency for tars with low boiling point, NH_3 and H_2S [22, 23, 24], respectively.

(3) Membranes are barriers which, by their physical nature, enable components to permeate selectively across them. For polymer membranes, gas separation is explained via a solution-diffusion mechanism. Separation is a product of solubility and mobility through a solid barrier [25]. Polymer membrane technology is a commercially viable separation process and especially efficient for the separation of CO_2 , CH_4 (natural gas sweetening, biogas upgrading, and enhanced oil recovery [26]) and for hydrogen separation from gaseous mixtures consisting of nitrogen, carbon monoxide, or hydrocarbons [25]. It is also used for N_2 generation from compressed air. Providing an operation with a suitable feed composition on an appropriate scale, membrane-related processes are a promising technology for the production of high-purity hydrogen [25]. In the context of this work, a membrane was implemented to increase the efficiency of the subsequent PSA unit.

(4) The PSA process is based on physical binding of gas molecules to an adsorbent material. The forces acting between the gas molecules and the adsorbent material depend on the gas component, type of adsorbent material, partial pressure of the gas component and operating temperature. Highly volatile components with low polarity, such as hydrogen, are practically non-adsorbable in contrast to CO , CO_2 , hydrocarbons and water vapor. Consequently, these impurities can be adsorbed from a

The presented process chain was operated with real product gas from the commercial biomass steam gasification process in Oberwart, Austria (Figure 2). The equipment was placed in laboratory containers next to this combined heat and power (CHP) plant. The design of the CHP plant is based on the well documented biomass gasification plant in Güssing, Austria [28]. It is the second commercial plant implementing the innovative dual fluidized bed (DFB) steam gasification technology, proved first of its kind in Güssing, Austria. In both plants a high calorific gas mixture poor in nitrogen is produced, which is cleaned by means of filters and scrubbers and subsequently burned in gas engines

Starting from the chilled gas scrubber, a simplified configuration of the process chain in Figure 1 has already been operated for more than 1000 hours. This process will be subject to future publications. The scope of this 100 hours lasting experiment was to study the influence of a preliminary WGS unit on the overall performance of the process chain. The project also disposes of a 2.5kW Mobixane[®] fuel cell from AXANETM. The investigation of this fuel cell will also be subject to future publication.

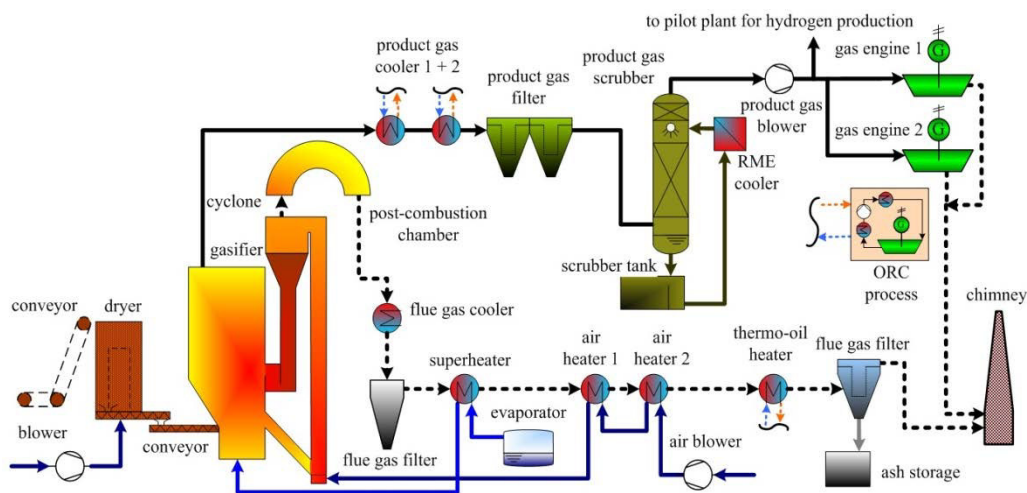


Figure 2: design of the combined heat and power plant in Oberwart (Austria), the process is based on dual fluidized bed steam gasification of biomass.

2. Concept and methodology

The product gas fed into the pilot plant was extracted after gas cleaning of the CHP plant Oberwart [31]. On the one hand, particles have been removed in industrial baghouse filters. On the other hand, the majority of heavy tars present in the product gas have been separated in a gas scrubber [22, 23]. Also, it can be considered that the product gas exits the RME-scrubber with an equilibrium humidity corresponding to its temperature and pressure at the outlet [24]. During experimentation, product gas left the RME scrubber of the CHP plant with a temperature of about 44°C, resulting in an average water content of 10%wt. in the product gas being fed into the pilot plant. With approximately 40% H₂, 24% CO, 21% CO₂ and 10% CH₄ the dry gas composition was typical for DFB biomass steam gasification. The detailed composition can be found in Table 6. Figure 3 presents an extended flow chart of the studied process chain described first in Figure 1. In terms of a

polygeneration concept, the side streams produced in the membrane permeation unit (retentate) and in the PSA unit (adsorbate) were fed back into the CHP plant. After analysis, also the PSA raffinate, composed of almost pure hydrogen, was recycled to the power plant.

2.1. WGS unit

High temperature WGS catalysis at about 375°C has been realized in three fixed bed reactors. A commercial CoO/MoO₃ based catalyst was implemented. Prior to product gas admission, the catalyst was activated by sulphidation.

The product gas was extracted from the power plant with a heated and flow controlled membrane pump (Figure 3). Before entering the catalyst bed, steam had to be added to enhance the water gas shift reaction and to prevent coking at the surface of the catalyst [33, 34]. Therefore, a peristaltic pump was used to feed water into an evaporator generating process steam. The flow rate of water could be

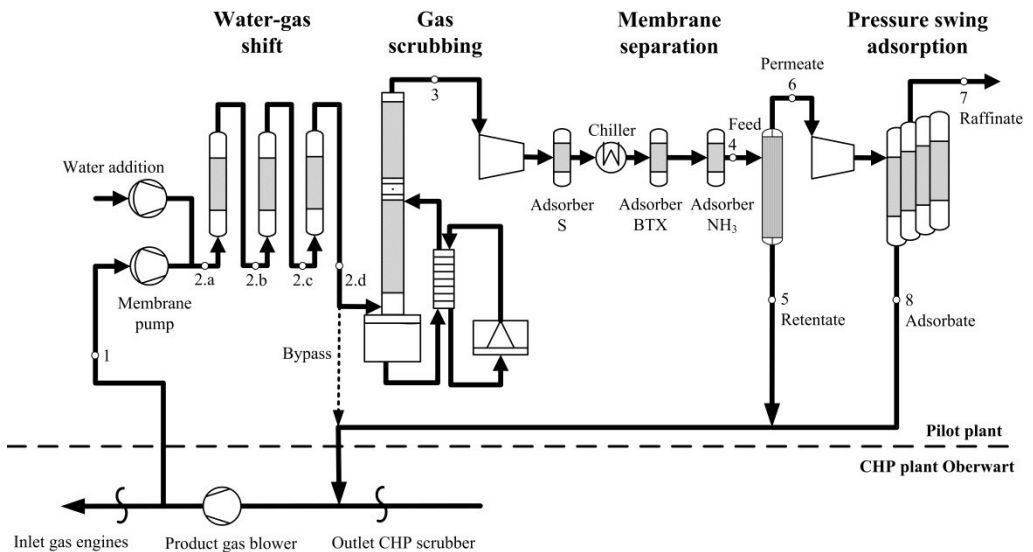


Figure 3: flow chart of the applied process chain for hydrogen production based on wood gasification, the test rigs have been operated with about 2Nm³/h of dry product gas from the CHP plant Oberwart, Austria.

adjusted by rotation speed control. A flow meter was used to control the actual flow rate of added water. Subsequently, the steam loaded gas was heated up to the desired reaction temperature and introduced into the three fixed bed reactors connected in series. Process control was achieved by several thermocouples and pressure sensors distributed over the system. Catalyst temperature inside the reactors was monitored every 10cm along the fixed bed. Gas hourly space velocity (GHSV) and the steam to carbon monoxide ratio (S/CO) were adjusted by choosing an appropriate combination of rotation speeds of both pumps.

The GHSV over the catalyst could be calculated according to a water balance over the WGS unit. The water content at the inlet was measured gravimetrically (condensation of water in cooled impinger bottles filled with glycol and subsequent quantification of dry gas in a gas meter) and was also validated by calculating the equilibrium steam content of the product gas at the outlet of the CHP scrubber. The water content at the outlet of the WGS reactors was measured gravimetrically, allowing a closure of the water balance and the total molar balance over this unit.

Table 1 provides the reaction conditions of the WGS unit.

Table 1: Operation conditions of the WGS unit.

WGS unit	Value	Units
Flow rate wet gas	4.6 ± 0.2	Nm ³ /h
GHSV wet basis	565 ± 20	h ⁻¹
Water content inlet	58 ± 2	% mol.
H ₂ O/CO	6 ± 0.4	-
Pressure	100 ± 25	mbar(g)
Temp. reactor 1	385 ± 17	°C
Temp. reactor 2	385 ± 7	°C
Temp. reactor 3	330 ± 6	°C

The CO conversion rate (X_{CO}) defined in equation (b) was used as a characteristic factor for the evaluation of the performance of the WGS catalysis.

$$(b) \quad X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO\ in} - \dot{n}_{CO\ out}}{\dot{n}_{CO\ in}}$$

2.2. Scrubber unit

The water gas (WG) shifted gas subsequently entered a cleaning and cooling stage. A chilled gas scrubber operated with rapeseed methyl ester (RME) was employed for gas drying and absorption of tars and ammonia from the gas stream. This gas scrubber was operated at lower temperatures than the RME scrubber from the CHP plant Oberwart. A countercurrent flow of the gaseous and liquid phase over a structured packed column (Sulzer Mellapak[®]) has been implemented, cooling down the gas stream and therefore condensing the majority of the process water. The flow of RME was arranged in a circuit. A centrifugal pump continuously charged the packed column with cooled RME. Cooling of RME was achieved in an external plate heat exchanger. Ethylene glycol was used as coolant liquid, which in turn was cooled in an external chiller (HAAKE Phoenix II C41P). For safety reasons, the chilled RME scrubber was connected in bypass processing only a partial flow of the WG shifted gas (Figure 3, Table 1, Table 2). Table 2 summarizes the steady state operation conditions of the chilled gas scrubber.

Table 2: Operation conditions of the chilled RME scrubber.

Scrubber unit	Value	Units
Flow rate (dry)	0.97 ± 0.01	Nm ³ /h
Temp. gas inlet	67 ± 1	°C
Temp. gas outlet	21 ± 1	°C
Mean pressure	35 ± 4	mbar(g)
RME circulation	700	L/h
Fresh RME input	1.5	L/h

2.3. Membrane permeation unit

After preliminary evaluation of three different membranes, a polymer based membrane module from Air LiquideTM was chosen for further enrichment of hydrogen in the gas mixture.

Entering the membrane unit, the pre-dried feed from the chilled RME scrubber was initially compressed to 13 bars (find Figure 3). After compression, H₂S present in the feed was removed on zinc oxide granulate. Subsequently, a heat exchanger cooled the gas down to 4°C in order to condense the remaining water. Two additional adsorbents have been used to remove undesired trace components. Activated charcoal has been implemented to adsorb residual tar components as well as benzene, toluene and xylenes (BTX). Activated carbon impregnated with phosphoric acid was used to remove NH₃. A particle filter was applied to prevent particles from entering the membrane module. Hydrogen preferentially permeated the membrane resulting in enhanced hydrogen concentrations in the low pressure permeate. Methane and carbon monoxide were accumulated in the high pressure retentate. The permeate was further used for final processing of pure hydrogen in the PSA unit. The retentate was expanded and recycled to the CHP plant. All relevant process parameters have been measured continuously and registered automatically at low time scale. A series of

thermocouples and pressure sensors were implemented to control the process. Gas meters were used to quantify the flow rates of feed and retentate. For process control, the main gas components were measured continuously via non-dispersive infrared (NDIR) for CO, CO₂ and CH₄ and a thermal conductivity sensor for quantification of H₂. The process conditions shown in Table 3 were chosen for membrane separation.

Table 3: Operation conditions of the membrane permeation unit.

Membrane unit	Value	Units
Feed flow rate	0.97 ± 0.09	Nm ³ /h
Feed pressure	12.0 ± 0.1	bar(g)
Temp. module	25 ± 5	°C

2.4. PSA unit

The membrane permeate was further processed by a pressure swing adsorption unit for hydrogen purification. The desired adsorption pressure was built up with a gas compressor (KNF[®] PM 25821-186). The unit was equipped with four 4.72L adsorber vessels, each filled with 2.5kg of activated charcoal (Norit RB2[®]). Desorption under vacuum was achieved using a diaphragm vacuum pump (Pfeiffer[®] MVP020-3AC). At the bottom, each vessel was connected to one control valve leading to the gas compressor (for feeding the vessel while adsorption) and one solenoid valve leading to the vacuum pump (for regeneration of adsorbent by desorption). At the top, each vessel was connected with one solenoid valve leading to a buffer vessel (for gas production) and one control valve leading to the other three absorbers (for pressure equalization and repressurization). A constant adsorption pressure was achieved by means of a back pressure valve situated at the exit of the buffer vessel.

Product purity and recovery were used to define the performance of the studied PSA system. These characteristic values are strongly dependent on the operation conditions. Table 4 summarizes the chosen operation parameters for pressure swing adsorption in the reported experiment. The cyclic operation of the four adsorbers is summarized in Figure 7 in the annex.

Table 4: Operation conditions of the PSA unit.

PSA unit	Value	Units
Adsorption pressure	6.5	bar(a)
Adsorption time/cycle	12.0	min
Desorption pressure	0.15	bar(a)
Equalization pressure	5.0	bar(a)
Purge/feed time ratio	$5 \cdot 10^{-3}$	-
Feed flow rate	0.40 ± 0.08	Nm ³ /h
Feed pressure	1.03 ± 0.01	bar(a)
Cyclic operation	Figure 7 in the annex	

The hydrogen recovery of each operation unit was calculated according to the equation given in (c).

$$(c) \quad H_{2\text{Recovery}} = \frac{\dot{n}_{H_2 \text{ out}}}{\dot{n}_{H_2 \text{ in}}}$$

In the case of the membrane permeation unit, the outlet was considered as the hydrogen flow in the permeate. For the PSA unit the referred outlet was the molar flow of the generated raffinate.

2.5. Analytics

As described in Table 5, an exhaustive analysis of all streams has been carried out in order to present a complete characterization of the entire process chain. The sampling points are also plotted in Figure 3.

Table 5: Gas sampling points and employed analytical techniques.

Nr.	Name	GC	GC/MS	HPIC
1	WGS entry dry	✓	✓	✓
2.b	WGS exit	✓		
2.c	reactor 1(b),	✓		
2.d	2(c), 3(d)	✓	✓	✓
3	Scrubber exit	-	✓	✓
4	Membrane feed after adsorbers	✓	✓	✓
5	Membrane retentate	✓	✓	✓
6	Membrane permeate	✓	✓	✓
7	PSA raffinate	✓	✓	✓
8	PSA adsorbate	-	-	-

A Clarus 500[®] gas chromatograph from Perkin Elmer[®] was used on site to analyze the main gas components as well as the present organic and inorganic sulfur impurities at the sampling points 1 to 7. A thermal conductivity detector (TCD) was employed to detect CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, N₂ and O₂. An additional flame photometric detector (FPD) enabled the detection of the sulfur components H₂S, COS, CH₃SH, CH₃CH₂SH and C₄H₄S. Benzene, toluene and xylenes (BTX) were quantified by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS, Shimadzu QP2010 Plus[®]) from samples of the points 1 to 7 taken in sampling bags. The BTX analysis was carried out at the Vienna University of Technology directly after sampling. An absorption method was used for quantification of NH₃. For 30 min, a sampling stream of 3 NL/min was taken from the process and passed through three impinger bottles which were arranged in a cooling bath at 0 °C. The impinger bottles were filled with 0.05 M H₂SO₄, which solves NH₃ in the form of NH₄⁺ ions.

Subsequently NH_4^+ was detected by ion chromatography (Dionex ICS 5000®). Sampling for tar analysis was performed by means of impinger bottles filled with toluene. A gas chromatograph from Perkin Elmer® (XL GC®) coupled with a mass spectrometer from Perkin Elmer® (Turbo Mass MS®) was used subsequently to measure the content of 50 different tar species. A detailed description of the applied method for tar analysis can be found in [35]. Data reconciliation was carried out by applying the process simulation software

IPSEpro®. The software was provided with all available gas concentrations from GC analysis and the measured flow rates from membrane feed and retentate. The permeate flow rate was calculated by closing the mass balance over the membrane unit. The data reconciliation entailed small deviations of the measured values and the presented results in chapter 3. Equilibrium calculations for WGS catalysis have been accomplished using the chemistry software HSC® minimizing the Gibbs free energy.

3. Results and discussion

Table 6 depicts the mean gas concentrations over 100 hours of operation. Each sampling point of the process chain is defined in Table 5 and Figure 3. All dry gas compositions, except for adsorbate gas from the PSA unit, have been analyzed by means of gas phase chromatography. The presented

data are partly reconciled, closing the mass balances of the entire process chain. Besides, a comprehensive analysis of the sulfur components was carried out (Table 7). Sulfur measurements have not been reconciled and are plotted with the corresponding standard deviations. BTX analyses are shown in Table 8. Analysis of ammonia is presented in Table 9.

Table 6: Gas concentrations (dry) along the process chain, * Reconciled data, ** Calculated data from mass balance, below detection limit (BDL) : <0.0001 %vol.

Component	Unit	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	N ₂	O ₂
1. Raw PG	%vol.	39.73	23.58	21.38	9.94	0.13	2.47	0.21	2.43	0.15
2d. WGS exit	%vol.*	49.99	5.63	32	8.13	BDL	2.13	0.4	1.7	0.03
5. Retentate	%vol.*	31.8	9.33	38.49	13.67	BDL	3.19	0.67	2.82	0.04
6. Permeate	%vol.*	76.08	0.3	22.67	0.17	BDL	0.06	0.01	0.08	0.09
7. Raffinate	%vol.	99.85	0.001	0.01	0.001	BDL	BDL	BDL	0.09	0.052
8. Adsorbate	%vol.**	37.76	0.78	59.27	0.44	BDL	0.03	0.01	0.131	0.002

Table 7: Measured concentrations of sulfur components along the process chain, below detection limit (BDL) : <0.2ppm_v, n/a*: not available, measurement was carried out during tar analysis over toluene filled impinger bottles, thiophene (C₄H₄S) is strongly absorbed in toluene.

Component	Unit	H ₂ S	C ₄ H ₄ S	COS	MeSH	EtSH
1. Raw PG	ppm _v	96 ± 7	9 ± 2	1.8 ± 0.4	BDL	BDL
2d. WGS exit	ppm _v	94 ± 7	19 ± 3	0.4 ± 0.1	BDL	BDL
3. Scrubber exit	ppm _v	80 ± 7	n/a*	0.3 ± 0.1	BDL	BDL
4. Membrane feed	ppm _v	BDL	0.2 ± 0.5	0.4 ± 0.1	BDL	BDL
5. Retentate	ppm _v	BDL	3 ± 1	0.9 ± 0.1	BDL	BDL
6. Permeate	ppm _v	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
7. Raffinate	ppm _v	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL

Table 8: BTX analysis over the process chain, benzene (Ben.), toluene (Tol.), xylenes (Xyl.), BDL: <1ppm_v.

Component	Unit	Ben.	Tol.	Xyl.
1. Raw PG	ppm _v	6183	388	15
2d. WGS exit	ppm _v	5728	388	107
3. Scrubber exit	ppm _v	5009	162	14
6. Permeate	ppm _v	288	28	7
7. Raffinate	ppm _v	BDL	BDL	BDL

Table 9: Ammonia (NH₃) analysis along the process chain, BDL: <0.3ppm_v.

Component	Unit	NH ₃
1. Raw PG	ppm _v	1460 ± 200
2d. WGS exit	ppm _v	1010 ± 70
3. Scrubber exit	ppm _v	2.3 ± 0.6
4. Membrane feed	ppm _v	BDL
7. Raffinate	ppm _v	BDL

Tar analysis was carried out at three different sampling points of the process chain. The corresponding results are stated in Table 10.

Table 10: Tar composition (dry base) in the raw product gas (1), the outlet of the WGS unit (2d), and the exit of the chilled scrubber (3).

	1	2.d	3
	mg/ Nm ³	mg/ Nm ³	mg/ Nm ³
Total gravimetric tar	19	24	13
Total GC/MS tar	4625	3211	116
Naphtalene	3376	2923	81
1H-Indene	462	48	4
Styrene	456	3	3
Acenaphtylene	150	2	2
Phenylacetylene	43	0	0
2-Methylnaphthalene	31	28	2
Biphenyl	19	18	1
1-Methylnaphthalene	18	13	2
Benzofuran	14	7	4
Flourene	7	6	2
Dibenzofuran	7	6	2
Anthracene	6	6	0
Acenaphtene	5	104	1
Phenanthrene	5	5	0
Quinoline	5	4	0
Phenol	5	5	0
1-Benzothiophene	5	3	0
Pyrene	4	4	0
Flouranthene	4	3	0
Isoquinoline	3	3	0
Mesitylene	0	19	0

3.1. WGS unit

Figure 4 illustrates the effect of temperature on the equilibrium gas composition of the gas mixture entering the WGS reactors (Table 6). Only the equilibration of the WGS-reaction was taken into consideration. For simplification, all components not taking part in the WGS reaction were summarized as an unreactive species ("no WGS"). In this graph, the achieved gas composition after the WGS unit is plotted

at the outlet temperature of the last reactor (330°C).

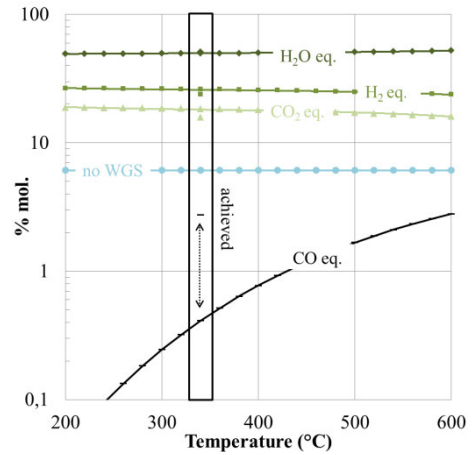


Figure 4: Temperature dependence of the WGS equilibrium of the wet gas entering the WGS unit; logarithmic scale; the achieved composition at the exit of the WGS unit was plotted at the outlet temperature of the last reactor.

The WGS-reaction is moderately exothermic ($\Delta H^0 = -41.1 \text{ kJ/mol}$), which leads to higher equilibrium concentrations of the reactants at elevated temperatures. Regarding the performance of the WGS unit, the CO content was lowered from ~24%vol. to ~6%vol. in the dry gas, representing a CO conversion rate of about 72% and an equilibration of the WGS-reaction up to 75% ($\dot{n}_{\text{CO}_{\text{out}}} / \dot{n}_{\text{CO}_{\text{out_eq}}}$). At the same time the water content was lowered from 58%mol. to 51%mol. and due to hydrogen production, the dry flow rate was increased from 1.92Nm³/h to 2.26Nm³/h. The observed conversion rate seems to be low, as it is reported in literature that Co-Mo catalysts are capable of reducing the CO content in a feed gas derived from coal gasification to less than 1% [20]. In this experiment the WGS reaction was carried out at a GHSV (wet basis) of about 600h⁻¹ which is in the range of operation of commercial high temperature WGS reactors employing Fe₂O₃/Cr₂O₃ catalysts (400-1200h⁻¹) [3]. Co-Mo

catalysts are said to be more active than $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ catalysts [3] but less active than copper based catalysts applied for low temperature WGS catalysis [20]. These catalysts are usually operated at GHSV of 4800 to 24000h^{-1} , pressures between 5 and 27bar and temperatures between 250 and 300°C [3]. In [36, 37, 38] commercially available Fe-Cr catalysts and a commercial Co-Mo catalyst for hydrogen production have been investigated in a synthetic coal derived product gas. For the Co-Mo catalyst, high H_2S concentrations in the feed were found to enhance the conversion of CO. In the studied range from 330ppm_w to 2670ppm_w H_2S in the dry gas, the activity of the catalyst increased strongly [38]. In the present experiment the H_2S content in the feed of the WGS unit was below 170ppm_w in the dry gas. On the other hand, it is reported in literature that the CO conversion rate increases linearly with an increase in total pressure [37]. Pressure does not have a significant influence on the equilibrium of the WGS reaction but on kinetics [3]. With respect to these articles, the rather low conversion rate during this experiment could be explained by low H_2S concentrations in the feed ($<100\text{ppm}_v$ in the dry gas), as well as the low operation pressure ($\sim 100\text{mbar(g)}$). During experimentation of the coupled process chain, samples were taken after each reactor of the WGS unit. This allowed an investigation of the dependence of the CO conversion ratio on the GHSV. These results are illustrated in Figure 5.

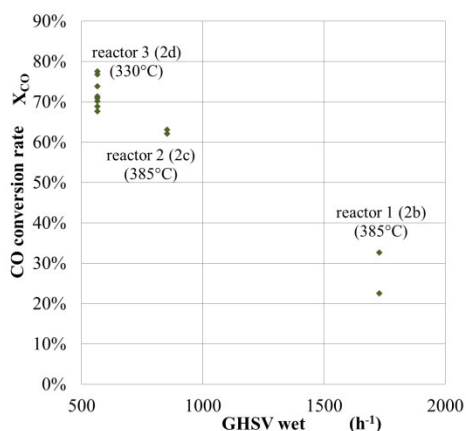
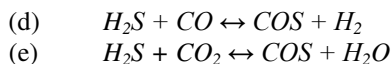
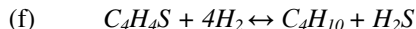


Figure 5: CO conversion rate (X_{CO}) depending on GHSV wet (h^{-1}).

Besides the catalysis of the WGS-reaction, a complete hydrogenation of acetylene as well as a partly hydrogenation of ethylene were observed. Regarding the influence of the WGS catalyst on the composition of the sulfur components, a reduction of the COS content at the reactor outlet was observed. This could be explained by the reactions (d) and (e) [39].



Furthermore, an increase in thiophene at the exit of the WGS unit was observed. The production could not be explained by the reaction of thiophene hydrogenolysis (f). The equilibrium of this reaction in the present gas mixture is strongly on the side of butane production [20].



Therefore, thiophene is suggested to be generated from a conversion of furan [40] (not analyzed) or other tars in the presence of H_2S . Regarding the BTX analysis, an increase in xylene content was observed over the WGS unit. In the WGS unit the detected GC/MS tar

content was lowered from 4.6 to 3.2 g/Nm³. Especially significant reductions of styrene and indene were observed. Acenaphthylene was hydrogenated to acenaphthene. Also, mesitylene could be detected after WGS catalysis, although it was not present in feed.

3.2. Scrubber unit

The WGS unit and the RME scrubber have been connected via 15m of trace heated stainless steel pipes. Due to controlled heat losses the WG-shifted gas, leaving the last reactor with 330°C, entered the scrubber with a temperature of 67°C. Gas temperature as well as the content of BTX and tars at the outlet, were characteristic for the performance of the scrubber. In the course of the experiment, the chiller turned out to be not suitable for the coupled process chain. Due to the high water content of the gas entering the scrubber unit (~51%) and the high enthalpy of water condensation, the targeted exit temperature of 5°C could not be reached. Tars were reduced from a total of 3211mg/m³ to 116mg/m³. Also at the exit of the scrubber, naphthalene turned out to be the most important tar component. High removal levels were accomplished for toluene and xylenes. However, benzene was not removed significantly. This could be explained with the low amount of fresh RME added and the relatively high operation temperature in the scrubber (above the melting point of benzene). Finally, the frequently reported efficient removal of ammonia by means of the condensed water in the scrubber could be observed [22, 23, 24].

3.3. Membrane unit

H₂S could not be detected in the feed of the membrane and was, therefore, removed efficiently with the employed

ZnO adsorber. Also, the phosphoric acid impregnated activated carbon reduced the NH₃ content in the membrane feed below the limit of detection. The only impurities which could still be detected in the feed of the membrane were less than 1ppm of thiophene and carbonyl sulfide and BTX components.

0.97Nm³/h of dry gas were further processed in the membrane unit. At the present operation conditions (12bar(g) and ambient temperature), the feed was separated according to Table 11.

Table 11: Partition of the membrane feed in the applied module.

Permeate flow rate	0.40 ± 0.08	Nm ³ /h
Retentate flow rate	0.57 ± 0.06	Nm ³ /h

The hydrogen content in the permeate could be enriched up to 76%vol. Especially the low CO content of 0.3%vol. in this gas mixture was representing a good condition for the subsequent pressure swing adsorption.

3.4. PSA unit

During the experiment, analysis of the main gas components at the outlet of the PSA unit was carried out continuously for almost 10 hours. The measured raffinate composition as a function of time is illustrated in Figure 6.

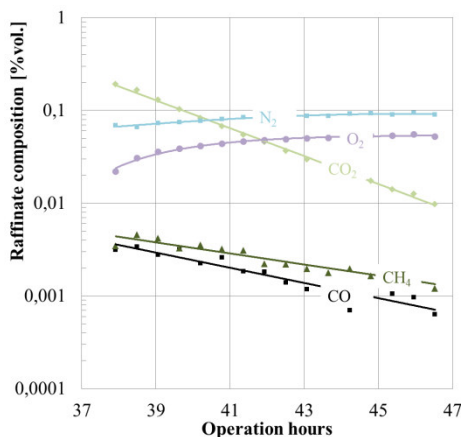


Figure 6: Continuous analysis of the raffinate composition at the exit of the PSA unit.

The increasing purity of the generated hydrogen flow could be explained by time-demanding flushing of the analytical sampling line. During this experiment an equilibration of the composition could not be achieved. The reported impurities in Table 6 are equivalent to the gas composition at the end of the continuous analysis in Figure 6, even though the content of undesired components (CO, CO₂ and CH₄) was probably lower as reported here. This assumption is also confirmed by more recent experiments, where the detection limit of CO, CO₂ and CH₄ could be reached with an improved analytical sampling line.

With the presented PSA unit, a hydrogen purity of 99.85%vol. as well as a hydrogen recovery of 76% could be achieved. This is within the range of similar PSA systems reporting hydrogen purity up to 99.99%vol. and hydrogen recoveries between 70 and 85% [41, 42, 43, 44].

No traces of sulfur compounds, benzene, toluene, xylenes or ammonia were detected in the raffinate (Table 7, Table 8 and Table 9).

The most important impurities were 0.09%vol. of N₂ and 0.05%vol. of O₂ (Table 6). These components have

already been contained in the feed gas and were not removed completely over the entire process chain. N₂ and O₂ in the product could have been removed in applying a multiple adsorbent bed involving a layer of zeolite with an enhanced capacity for these gases [43].

To facilitate the desorption process, only a single layer of activated carbon was preferred to a mixed bed with zeolite. Activated carbon has relatively moderate strengths of adsorption for the relevant gases, whereas CO₂ is adsorbed almost irreversibly on zeolite [18].

3.5. Hydrogen recovery

Table 12 gives an overview of the achieved hydrogen recoveries of each operation unit.

Table 12: Overview of the hydrogen recoveries of each operation unit.

Component	Unit	H ₂ recovery
WGS unit	-	1.38
Scrubber unit	-	1
Membrane unit	-	0.66
PSA unit	-	0.76
Overall	-	0.69

Based on cold gas efficiency, low heating values and the stated wood composition (19%wt. water content) by Wilk et al. [45] an overall hydrogen yield for the presented process chain of 42g/kg of dry biomass was calculated. Toonssen et al. simulated hydrogen production based on five different commercial or pilot scale gasification systems. Among various sceneries a hydrogen yield of 96g/kg of dry biomass was calculated for a 10 MW DFB steam gasification power plant including low temperature gas cleaning, reforming of hydrocarbons, two step WGS catalysis and a PSA process [15]. Comparable hydrogen yields are also presented by [46]. The next chapter

demonstrates a series of possible improvements of the presented configuration. A further approximation to simulated hydrogen yields in literature is feasible and desired. Anyway, values in the order of magnitude of 100g/kg of dry biomass are not possible due to the absence of a steam reforming unit.

4. Conclusion and Outlook

The accomplished hydrogen yield of about 70% over the entire process chain was a satisfactory result. Also the purity of the generated hydrogen came up to the expectations. During the reported 100h of operation including WGS catalysis, the raffinate did not meet the high standards from ISO 14687 and SAE J2719. Anyway it can be considered, that the operation of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell is viable. N₂ as the most important impurity is only reported to entail a dilution effect. O₂ should be tolerated up to 500ppm_v [47].

With respect to the numerous operational units and their interactions it is apparent that the investigated process chain still has a big potential of optimization. A series of desirable improvements have been discovered during the presented experiment and isolated test runs of the single operation units. For instance, the catalysis of the WGS reaction has not yet been optimized for the presented process chain. It turned out that conversion rates at these GHSV would have been enhanced at more elevated operation temperatures. Especially it is favorable to operate the first WGS reactor near maximum temperature of the catalyst. High initial conversion rates would have been achieved due to the great influence of temperature on reaction kinetics. Temperature level in the subsequent reactors should be decreased deliberately, in order to benefit from the low equilibrium CO contents at reduced

temperatures. Also, the operation of the gas scrubber could be improved by lower operation temperatures.

The membrane permeation unit with a reconciled recovery of about 66% has been operated at conditions which turned out to be suitable for direct processing of product gas. For the WG shifted gas however, the optimum operation conditions are likely to be different. Therefore it is assumed, that also the hydrogen yield of the membrane unit can still be increased by adjusting the process parameters. Further improvements of the membrane separation unit could also include a multi-stage process with more than one membrane. Moreover it would be desirable to introduce a reverse selective membrane which could reduce the number of essential compression steps [48]. The implemented gas cleaning stages upstream the module were designed very carefully to avoid damage of the polymer membrane. With respect to an industrial application of similar approaches, present experiments are investigating the reduction of these measures to a minimum operating expense.

Especially, for the operation with water gas shifted feed, also more optimization work is necessary for the PSA system. The goal is to achieve hydrogen purities which allow an operation of the available PEM fuel cell from AXANETM. At the same time, the hydrogen yield of the PSA unit has to be maximized.

An overall hydrogen yield of 80% for the complete process chain could already be achieved in another test run with an incomplete characterization of the entire process chain.

5. Acknowledgements

The authors would like to thank all project partners involved. Especially we want to thank the research and

development division from AIR Liquide™. Furthermore we would like to thank the CHP-Oberwart and Energie Burgenland® for a stable supply of product gas and operation resources. Automation was carried out by cts® (competence for technical solutions) and the working group from Michael Harasek (Vienna University of Technology). Manufacturing was supported by Jörg Artner and Binder Industrienanlagenbau®. The coupling of both test rigs could only be achieved with the help of Michael Weitzer. Also, we would like to thank Ivan Bergamo, Martin Miltner, Aleksander Makaruk and Christian Jordan for their collaboration. Nicolas Diaz received financial support from Conicyt-Becas Chile. Bioenergy2020+ is funded within the Austrian COMET program managed by the Austrian Research Promotion Agency (FFG). The financial support of the funding association FFG and the Austrian Climate and Energy Fund is gratefully acknowledged.

6. References

- [1] A. DÜKER, Hydrogen-Production and Application in Industry, in *Presentation Süd-Chemie*, Süd-Chemie AG, 2011.
- [2] B. M. BIZZARI, S. N., Chemical Industries Newsletter CEH Marketing Research Report Abstract- Hydrogen, Technical report, SRI Consulting, 2007.
- [3] V. S. LIU, K; CHUNSHAN SONG, *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, Wiley, 2010.
- [4] IEA, Hydrogen Production and Distribution, International Energy Agency - Energy Technology Essentials, 2007.
- [5] C. FRANCESCO, D. KRAMER, and L. APODACA, Nitrogen (fixed) - ammonia statistics, 2010.
- [6] R. CHAUBEY, S. SAHU, O. O. JAMES, and S. MAITY, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **23**, 443 (2013).
- [7] M. NI, D. Y. LEUNG, M. K. LEUNG, and K. SUMATHY, *Fuel Processing Technology* **87**, 461 (2006).
- [8] M. HOOGWIJK, A. FAAIJ, R. VAN DEN BROEK, G. BERNDEN, D. GIELEN, and W. TURKENBURG, *Biomass and Bioenergy* **25**, 119 (2003).
- [9] S. KERN, C. PFEIFER, and H. HOFBAUER, Dual fluidized bed steam gasification of coal and biomass: influence of the state of pyrolysis on the process performance, in *Clean Coal Conference*, 2013.
- [10] Y. MATSUMURA, T. MINOWA, and B. POTIC, *Biomass and Bioenergy* **29**, 269 (2005).
- [11] Y. CALZAVARA, C. JOUSSOT-DUBIEN, G. BOISSONNET, and S. SARRADE, *Energy Conversion and Management* **46**, 615 (2005).
- [12] C. PFEIFER, B. PUCHNER, and H. HOFBAUER, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **5**, 1542 (2007).
- [13] S. KOPPATZ, C. PFEIFER, R. RAUCH, H. HOFBAUER, T. MARQUARD-MOELLENSTEDT, and M. SPECHT, *Fuel Processing Technology* **90**, 914 (2009).
- [14] T. PRÖLL and H. HOFBAUER, *Fuel Processing Technology* **89**, 1207 (2008).
- [15] R. TOONSEN, N. WOUDESTRA, and A. H. VERKOOIJEN, *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 4074 (2008).
- [16] M. STEINBERG and H. CHENG, *International Journal of Hydrogen Energy* **14**, 797 (1989).
- [17] S. MUELLER, M. STIDL, T. PROELL, R. RAUCH, and H. HOFBAUER, *Biomass Conversion and Biorefinery* **1**, 55 (2011).

- [18] S. SIRCAR, T. GOLDEN, and M. RAO, *Carbon* **34**, 1 (1996).
- [19] I. N. J. CHORKENDORFF, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, 3rd reprint 2013 edition, 2013.
- [20] M. V. TWIGG, *Catalyst Handbook-Chapter 6: The Water-gas Shift Reaction*, Manson Publishing, 1989.
- [21] M. BRUNE, *Verfahren zur Entschwefelung von flüssigen handelsüblichen Brennstoffen*, Scientific Publishing, 2009.
- [22] H. HOFBAUER, R. RAUCH, and K. BOSCH, Zwischenbericht Wäscher, Report for Renewable Energy Network Austria 12, Technische Universität Wien, Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und Umwelttechnik, 2000.
- [23] H. HOFBAUER, R. RAUCH, K. BOSCH, and I. G. SIEFERT, Produktgasreinigung Lösungsmittel - Wäscher, Report for Renewable Energy Network Austria 34, Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technischen Biowissenschaften, 2002.
- [24] T. PRÖLL, I. G. SIEFERT, A. FRIEDL, and H. HOFBAUER, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 1576 (2005).
- [25] S. ADHIKARI and S. FERNANDO, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**, 875 (2006).
- [26] Y. ZHANG, J. SUNARSO, S. LIU, and R. WANG, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **12**, 84 (2013).
- [27] D. M. RUTHVEN, *Pressure Swing Adsorption*, VCH, 1994.
- [28] H. HOFBAUER, R. RAUCH, K. BOSCH, R. KOCH., and C. AICHERNING, *Biomass CHP Plant Güssing – A Success Story*, CPL Press, 2003.
- [29] E. KURKELA and M. KURKELA, Advanced Biomass Gasification for High-Efficiency Power, Publishable Final Activity Report of BiGPower Project, Technical report, VTT, TUV, Kokemäen Kaasutin, Carbona, RPT, MEL, Norta, GEJ, MTU, BKG, CERTH, TKK, Clear Edge, 2009.
- [30] F. KIRNBAUER, J. KOTIK, and H. HOFBAUER, Investigations on inorganic matter in DFB biomass steam-gasification plants in Güssing/Austria and Oberwart/Austria, in *19th European Biomass Conference and Exhibition*, p. 6, 2011.
- [31] J. KOTIK, *Über den Einsatz von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen auf Basis der Wirbelschicht-Dampfvergasung fester Biomasse am Beispiel des Biomassekraftwerks Oberwart ausgeführt*, PhD thesis, Technische Universität Wien, 2010.
- [32] H. HELLSMARK and S. JACOBSSON, *Energy Policy* **37**, 5597 (2009).
- [33] Y. SHIRATORI, T. IJICHI, T. OSHIMA, and K. SASAKI, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 7905 (2010).
- [34] E. XUE, M. O'KEEFFE, and J. ROSS, *Catalysis Today* **30**, 107 (1996).
- [35] U. WOLFESBERGER, I. AIGNER, and H. HOFBAUER, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **28**, 372 (2009).
- [36] S. S. HLA, D. PARK, G. DUFFY, J. EDWARDS, D. ROBERTS, A. ILYUSHECHKIN, L. MORPETH, and T. NGUYEN, *Chemical Engineering Journal* **146**, 148 (2009).
- [37] S. S. HLA, G. DUFFY, L. MORPETH, A. COUSINS, D. ROBERTS, and J. EDWARDS, *Catalysis Communications* **11**, 272 (2009).
- [38] S. S. HLA, G. DUFFY, L. MORPETH, A. COUSINS, D. ROBERTS, and J. EDWARDS, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 6638 (2011).
- [39] L. LI and D. L. KING, *Catalysis Today* **116**, 537 (2006).
- [40] Q. LI, Y. XU, C. LIU, and J. KIM, *Catal Lett* **122**, 354–358 (2008).

- [41] J. YANG, S. HANA, C. CHOB, C.-H. LEE, and H. LEE, *Separations Technology* **5**, 239 (1995).
- [42] S. AHN, Y.-W. YOU, D.-G. LEE, K.-H. KIMB, M. OH, and C.-H. LEE, *Chemical Engineering Science* **68**, 413 (2012).
- [43] A. M. RIBEIRO, C. A. GRANDE, F. V. LOPES, J. M. LOUREIRO, and A. E. RODRIGUES, *Chemical Engineering Science* **63**, 5258 (2008).
- [44] J.-H. PARK, J.-N. KIM, and S.-H. CHO, *AIChE Journal* **46**, 790 (2000).
- [45] V. WILK, H. KITZLER, S. KOPPATZ, C. PFEIFER, and H. HOFBAUER, Gasification of residues and waste wood in a dual fluidised bed steam gasifier, in *ICPS Leipzig*, 2010.
- [46] S. MÜLLER, *Hydrogen from Biomass for Industry - Industrial Application of Hydrogen Production Based on Dual Fluid Gasification*, PhD thesis, Vienna University of Technology, 2013.
- [47] B. M. BESANCON, V. HASANOV, R. IMBAULT-LASTAPIS, R. BENESCH, M. BARRIO, and M. J. MØLNVIK, *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 2350 (2009).
- [48] C. H. LAU, P. LI, F. LI, T.-S. CHUNG, and D. R. PAUL, *Progress in Polymer Science* **38**, 740 (2013).

7. Annex

PSA automation

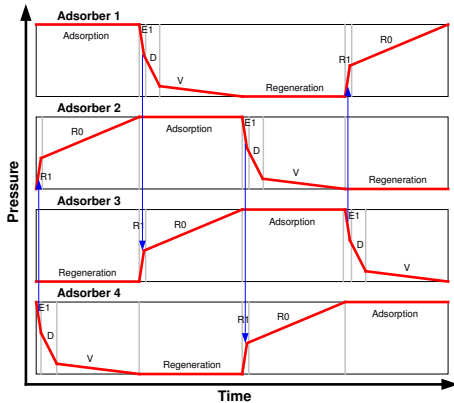


Figure 7: Cyclic sequence steps of the PSA test rig.

The pressure swing adsorption unit in the pilot plant was equipped with an automation system to control the cyclic operation of the adsorbers. Figure 7 illustrates the cyclic sequence of the PSA, which considers the following seven steps:

- (1) Adsorption at high pressure, with raffinate withdrawal to repressurize the next bed.
- (2) Pressure equalization (E1), cocurrent depressurization.
- (3) Dump step (D), countercurrent depressurization of the adsorber to produce the tail gas.
- (4) Vacuum (Regeneration), countercurrent regeneration of the bed by desorption at low pressure with.
- (5) Purging (Regeneration), countercurrent regeneration of the bed at low pressure with highly pure hydrogen from the adsorption step.
- (6) First repressurization (R1), countercurrent repressurization carried out by using pure hydrogen from the adsorber presently under depressurization (pressure equalization step).
- (7) Final repressurization (R0), countercurrent repressurization is carried out with a split stream from the hydrogen product line until the required pressure level is reached.

Spitzenforschung der TU-Wien im Burgenland: Erzeugung von Wasserstoff am Biomassekraftwerk Oberwart

von DI Silvester Fail und DI Nicolas Diaz

1. Forschungsaktivitäten am Biomassekraftwerk Oberwart

Momentan verwenden drei österreichische Biomassekraftwerke (Güssing, Oberwart und Villach) eine maßgeblich vom Institut für Verfahrenstechnik entwickelte Vergasungstechnologie. Die Rede ist von der zirkulierenden Zweibettwirbelschichtdampfvergasung welche in unserem Haus von Prof. Hofbauer seit den 1980er Jahren vorangetrieben wird.

Gegenwärtig nutzen die bestehenden Kraftwerke das aus der Vergasung hervorgehende Produktgas in einer Kraft-Wärme-Kopplung. Neben der Stromproduktion in Gasmotoren, wird Fernwärme für die angrenzenden Kommunen bereitgestellt. Der Vorteil dieser Vergasungstechnologie liegt in der Herstellung eines nahezu stickstofffreien Produktgases mit hohem Heizwert. Dadurch werden bei der Verstromung in Gasmotoren gute elektrische

Wirkungsgrade erzielt. Der hohe Gehalt an Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas), so wie der geringe Stickstoffanteil machen dieses Gasgemisch auch als Ausgangsstoff für die Synthese sekundärer Biotreibstoffe interessant.

Bereits seit dem Jahr 2002 werden derartige Synthesen am Standort des Biomassekraftwerks Güssing erforscht. Unter der Leitung von Dr. Reinhard Rauch, konnte die TU-Wien hier gemeinsam mit dem Kompetenzzentrum Bioenergy 2020+ und zahlreichen Industriepartnern Pilotanlagen zur Synthese von Fischer-Tropsch Diesel, synthetischem Erdgas und gemischten Alkoholen realisieren.

Motivation dieser Projekte ist stets die Umwandlung der Biomasse in hochwertige Produkte. Stehen für die Stromerzeugung auch andere erneuerbare Energiequellen zur Verfügung, so kann eine erneuerbare Herstellung von kohlenstoffhaltigen Treibstoffen und Ausgangsstoffen für die chemische Industrie nur

Abb. 1: Versuchsanlage des Polygeneration Projekts am Gelände des Biomassekraftwerkes Oberwart



auf Basis von Biomasse erfolgen.

Im Jahr 2008 nahm das Biomassekraftwerk Oberwart, als zweite Anlage dieses Kraftwerkstyps, den Regelbetrieb auf. Das Kraftwerk wird seit Projektbeginn von der TU-Wien und Bioenergy 2020+ in wissenschaftlichen Fragestellungen unterstützt. Nach erfolgreicher Zusammenarbeit bei Problembehandlungen und der Kraftwerksoptimierung, liefen 2010 auch in Oberwart die ersten zwei Forschungsprojekte zur Produktion von synthetischen Biotreibstoffen an. Die angewandte Forschung am Biomassekraftwerk Oberwart wird tatkräftig von den Firmen Energie Burgenland, Air Liquide, cts und Binder Industrieanlagenbau unterstützt.

Zielsetzung des ersten Forschungsprojekts ist die Gewinnung von Wasserstoff. Im Sinne eines Polygeneration Konzepts soll der im Produktgas der Zweibettwirbelschicht enthaltene Wasserstoff abgetrennt werden. Polygeneration bezeichnet die gleichzeitige Herstellung von Biotreibstoffen, Wärme und Strom mit dem Ziel den Gesamtwirkungsgrad des Prozesses zu maximieren.

Ein zweites Projekt erforscht die katalytische Veredelung des Produktgases. Der Einsatz spezieller schwefelresistenter Katalysatoren zur Methanisierung oder Katalyse der Wassergasshiftreaktion soll hier den Grundstein für eine spätere wirtschaftliche Produktion von

Methan oder Wasserstoff auf Basis von Holz legen.

Beide Pilotanlagen sind möglichst robust und einfach ausgelegt. Sie operieren mit realem Produktgas aus der Holzvergasung unter industriellen Prozessbedingungen. Die Apparaturen sind vollständig automatisiert was einen kontinuierlichen Betrieb über einen langen Zeitraum ermöglicht. Durch Fernwartung kann jederzeit der momentane Anlagenbetrieb überwacht werden.

In einer neuartigen Konfiguration zur Wasserstoffherstellung wurden nun die Apparaturen beider Forschungsprojekte erstmals mit einander gekoppelt. Mit dem Ziel die Ausbeute an Wasserstoff zu maximieren, sollten durch den Zusammenschluss Synergien genutzt werden. Der vorliegende Artikel beschreibt diese Prozesskette, die im März 2013 über 100 Stunden dauerhaft betrieben wurde.

2. Biomassekraftwerk Oberwart

Um die Wasserstoffproduktion aus Holz zu verstehen, muss man sich zunächst den Prozessablauf im Biomassekraftwerk Oberwart vor Augen führen. Das angeführte Fließschema (Abb. 3) verdeutlicht den Kraftwerksbetrieb.

Folgt man dem Weg der Biomasse, so werden die eingesetzten Waldhackschnitzel als erstes

Abb. 2: Versuchsanlage zur schwefelresistenten Katalyse am Gelände des Biomassekraftwerkes Oberwart



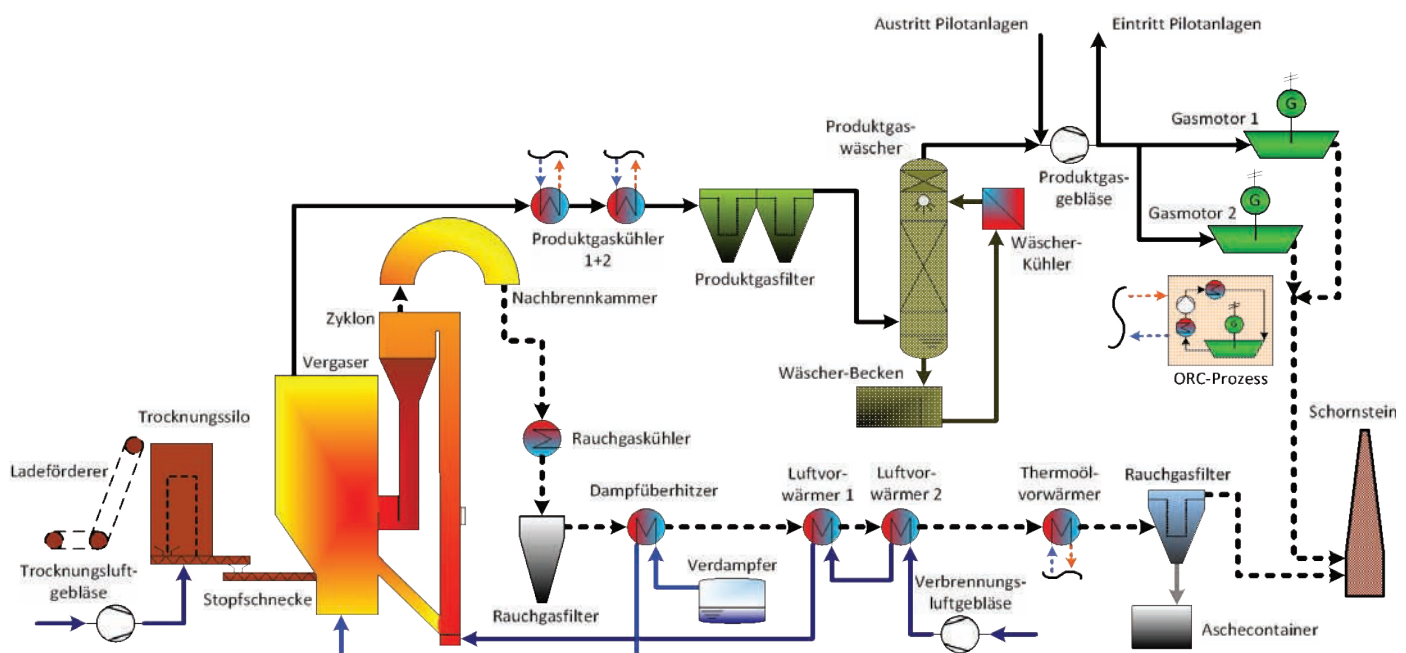
auf den gewünschten Wassergehalt getrocknet. Die Biomasse gelangt anschließend über ein System von Fördereinrichtungen in das Kernstück des Kraftwerks: den Vergaser. Die Vergasung findet in der Zweibettwirbelschicht statt. Der Vergaser besteht im Wesentlichen aus zwei Reaktionskammern. Im linken Teil des Vergasers, dem Vergasungsreaktor, wird die Biomasse in einer Wirbelschicht mit heißem Bettmaterial und Wasserdampf in Kontakt gebracht. Das heiße Bettmaterial liefert dabei die notwendige Energie für die endothermen Vergasungsreaktionen der Biomasse. Außerdem bilden sich Kokspartikel. Diese gelangen gemeinsam mit dem Bettmaterial in den rechten Teil des Vergasers, den Verbrennungsreaktor. Im Verbrennungsreaktor werden eben diese Kokspartikel durch Luftzuführung verbrannt, wodurch das Bettmaterial stark erhitzt wird. In einem Zyklon wird das heiße Bettmaterial vom Rauchgas getrennt und erneut dem Vergasungsreaktor zugeführt. Auf diese Art und Weise wird die Verdünnung des Produktgases mit Stickstoff aus der Luft weitgehend verhindert. Der Stickstoff aus der Verbrennungsluft gelangt fast ausschließlich in den Rauchgasweg, welcher im unteren Teil des Fließbilds dargestellt. Konventionelle Rauchgasfilter entfernen die noch im Rauchgas enthaltenen Partikel. In einer Reihe von Wärmetauschern wird anschließend die

Wärmeenergie des Rauchgases an ein Thermoöl übertragen. Zur Steigerung des elektrischen Wirkungsgrads wird die Energie dieses Wärmeträgers in einem ORC Prozess genutzt. Die verbleibende Energie wird als Fernwärme ausgekoppelt.

Der Weg des Produktgases ist im oberen Teil des Fließbilds dargestellt. Analog zum Rauchgas wird es zunächst in Wärmetauschern abgekühlt und die enthaltenen Partikel anschließend in Gasfiltern abgeschieden. Nachdem das Produktgas neben den Hauptbestandteilen H_2 , CO , CO_2 und CH_4 auch eine Vielzahl an Teerverbindungen enthält, muss das Gas für die weitere Verwendung in einem Gaswäscher gereinigt werden. Als Waschmedium wird hier Biodiesel eingesetzt, um die organischen Teere zu lösen. Der Gaswäscher wird bei relativ tiefen Temperaturen betrieben, wodurch gleichzeitig größere Mengen an Wasserdampf auskondensieren. Das weitgehend getrocknete und gereinigte Produktgas wird schlussendlich in den Gasmotoren verbrannt, wobei ein Gebläse den notwendigen Vordruck bereitstellt.

Die Pilotanlagen in Oberwart beziehen üblicherweise das teearme und relativ trockene Produktgas nach dem Produktgaswäscher. Die Schnittstelle zwischen dem kommerziellen Kraftwerksbetrieb und den Pilotanlagen ist

Abb. 3 : Schema des Biomasse-Vergasungskraftwerkes in Oberwart



am Fließschema des Biomassekraftwerks Oberwart eingezeichnet. Zur Erleichterung der Zuführung wird das Produktgas nach dem Kraftwerksgebläse entnommen. Die Rückleitung des Raffinatgases wird durch die Einleitung vor dem Produktgasgebläse erleichtert.

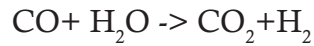
3. Kopplung der Pilotanlagen zur Maximierung der Wasserstoffausbeute

Wie funktioniert nun die im März 2013 erstmals realisierte Kopplung der installierten Versuchsanlagen zur hocheffizienten Produktion von Wasserstoff aus dem Produktgas?

Der Prozess soll mithilfe Fließschemas in Abbildung 4 erklärt werden.

Das bereits im Kraftwerk vorgereinigte Produktgas wird zunächst in die Pilotanlage zur schwefelresistenten Katalyse geleitet. Die Festbettreaktoren der Katalyseeinheit wurden für die Versuchskette im März 2013 mit einem kommerziellen Katalysator zur Katalyse der Wassergasshiftreaktion gefüllt. Über eine

Wasserpumpe und einen Verdampfer wird dem Produktgasvolumenstrom Wasserdampf zudosiert und somit das gewünschte Verhältnis von Kohlenstoff zu Dampf eingestellt. Die Reaktionsgleichung der leicht exothermen Wassergasshiftreaktion soll an dieser Stelle noch einmal kurz in Erinnerung gerufen werden.

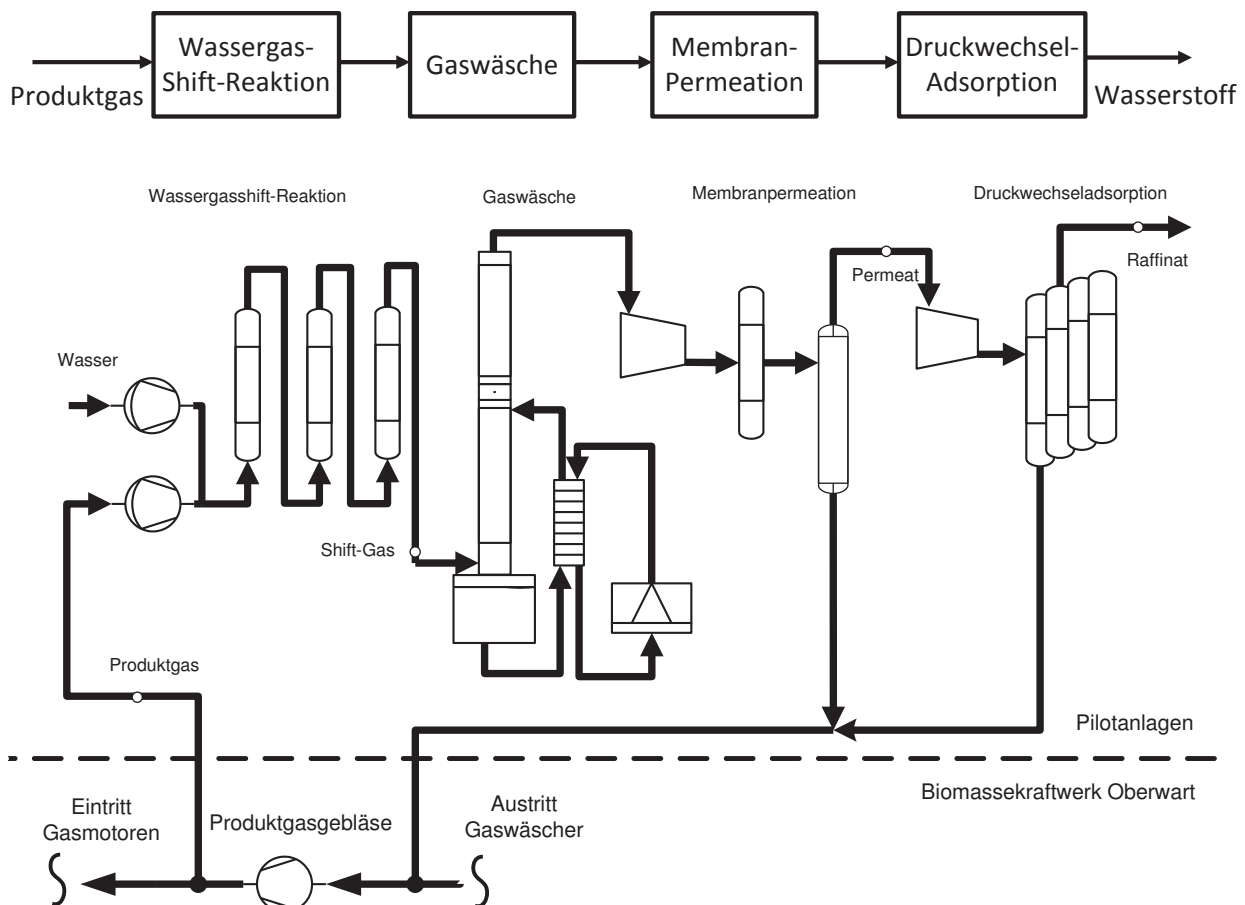


Das im Produktgas enthaltene Kohlenmonoxid wird also durch die Zugabe von Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Neben der zusätzlichen Produktion von Wasserstoff wird auch die Teerbelastung des Produktgases durch die Aktivität des Katalysators weiter reduziert.

Zur Abtrennung von Wasserstoff aus dem geschifteten Gas kommen in der Folge noch drei weitere Apparaturen zum Einsatz.

Zunächst wird dieses Gas in einen zusätzlichen Niedertemperatur-Gaswäscher eingeleitet. Analog zum Gaswäscher des Kraftwerks wird auch dieser Gaswäscher mit Biodiesel betrieben. Allerdings werden die Betriebsbedingungen so gewählt, dass ein möglichst großer Anteil der nach

Abb. 4 : Fließschemata zur Kopplung der Versuchsanlagen



wie vor enthaltenen Teerverbindungen gelöst wird und enthaltenes Wasser vollständig kondensiert.

Um den Wasserstoffanteil im Gas weiter zu erhöhen, wird das getrocknete und gereinigte Gas verdichtet und in eine Apparatur zur Membranpermeation geleitet. Das Gas wird dort in einen Permeatvolumenstrom und in einen Retentatvolumenstrom geteilt. Wasserstoff durchdringt bevorzugt die Membran des Moduls und reichert sich folglich im Permeat weiter an. Im Rahmen eines Polygeneration Konzepts würde das Retentat des Membranmoduls zur Stromproduktion in Gasmotoren herangezogen werden. In der beschriebenen Versuchskette wird dieses Gas wieder dem Kraftwerksprozess zugeführt. Zur Reduktion der Belastung des Membranmoduls mit potentiellen Gefahrenstoffen, wird eine Adsorptionsstufe vorgeschaltet.

Schlussendlich wird das Permeat dieser Einheit zur Endaufbereitung in eine Druckwechseladsorptionsstufe geleitet. Vier Adsorberkolonnen werden nacheinander von unten mit Gas beaufschlagt. Durch die geringe Wechselwirkung von Wasserstoff mit dem Adsorbens tritt dieser zuerst aus dem Adsorber aus und kann im Kopf der Kolonne abgezogen werden. Die weiteren Gasbestandteile, also in erster Linie CO_2 und geringere Mengen an CO und CH_4 , adsorbieren an der Oberfläche des Adsorbens. Bevor eine Adsorberkolonne vollständig mit diesen Gasen beladen ist, muss das Gas rechtzeitig der nächsten Kolonne zugeführt werden. Die beladene Kolonne muss anschließend für den nächsten Adsorptionszyklus regeneriert werden. Die Desorption der adsorbierten Gase erfolgt durch das Anlegen eines Unterdrucks und eine Spülung mit geringen Mengen des erzeugten Produkts. Schlussendlich kann eine Wasserstoffreinheit von 99,95% erreicht werden. Die einzigen nennenswerten Verunreinigungen sind Edelgase genauso wie Stickstoff und Sauerstoff wodurch sich das erzeugte Gas bestens für den Einsatz in einer Brennstoffzelle eignet.

Wie der Kopplungsversuch im März 2013 gezeigt hat, wirkt sich die vorangestellte Katalysestufe äußerst positiv auf die nachfolgenden verfahrenstechnischen Operationen aus. Einerseits wird zusätzlicher Wasserstoff gebildet was die

Wasserstoffausbeute der gesamten Prozesskette erhöht. Andererseits können die nachfolgenden Versuchsanlagen durch die niedrigen Kohlenmonoxidanteile und den erhöhten Wasserstoffgehalt effizienter betrieben werden.

4. Ausblick

In der beschriebenen Anlagenkonfiguration konnten bereits sehr hohe Wasserstoffausbeuten erzielt werden. Die seit März 2013 gemachten Erfahrungen haben dennoch ein hohes Optimierungspotential der gesamten Prozesskette aufgezeigt. In den kommenden Monaten werden die Versuchsanlagen getrennt voneinander betrieben. Jede Einheit soll für sich optimiert und vollständig charakterisiert werden. Außerdem wird die Langzeitstabilität des Katalysators und des Membranmoduls untersucht. Im Herbst 2013 soll diese Anlagenkonfiguration noch einmal betrieben werden. Diesmal wird eine Optimierung der Wasserstoffausbeute angestrebt. Gleichzeitig soll der Energie- und Betriebsmittelverbrauch reduziert werden um im industriellen Maßstab die spezifischen Kosten des Produkts zu reduzieren.



Dipl.-Ing. Silvester Fail hat das Bundesrealgymnasium in Krems an der Donau besucht. Danach absolvierte er das Diplomstudium für biotechnische Verfahren an der FH Tulln und das Masterstudium für nachwachsende Rohstoffe an der Universität für Bodenkultur. Seit 2011 arbeitet er im Rahmen seiner Dissertation am Institut für Verfahrenstechnik an der katalytischen Veredelung von Produktgas aus einer Holzvergasung.



Dipl.-Ing. Nicolas Diaz stammt aus Chile, wo er das Diplomstudium Chemieingenieurwesen absolviert hat. Nach zwei Auslandsemestern auf der TU-Berlin und MU-Leoben, hat er beschlossen seine Ausbildung im Bereich Bioenergie in Österreich zu erweitern. Seit 2010 ist er im Projekt Polygeneration der TU-Wien und Bioenergy2020+ am Biomassekraftwerk Oberwart tätig.

Apparent Kinetics of the Catalysed Water-Gas Shift Reaction in Synthetic Wood Gas

S. Fail, A. Plaza, J. A. Cortés, K. Föttinger, R. Rauch and H. Hofbauer

Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, Vienna, Austria.

Bioenergy 2020+ GmbH, Güssing, Austria.

Abstract

Catalysis of the water-gas shift reaction over two commercially available catalysts was investigated. The applied feed was a synthetic gas mixture simulating wood gas derived from dual fluidized bed steam gasification of biomass. A Co/Mo- and a Fe/Cr-based catalyst were compared in a differential reactor. The influence of the partial pressures of all reaction partners as well as the effect of temperature were studied allowing the formation of two power law rate models.

$$r_{(\text{Co/Mo})} = 3.376 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-66.3}{R T}\right) p_{\text{CO}}^{1.284} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.046} p_{\text{CO}_2}^{-0.108} p_{\text{H}_2}^{-0.357} \left(1 - \frac{1}{K} \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad (1)$$

$$r_{(\text{Fe/Cr})} = 2.967 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-151.1}{R T}\right) p_{\text{CO}}^{1.772} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.233} p_{\text{CO}_2}^{-0.172} p_{\text{H}_2}^{-0.121} \left(1 - \frac{1}{K} \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad (2)$$

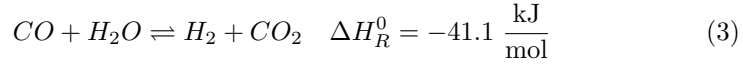
The presented models were established at a constant H₂S concentration of 100 vol.ppm_{db.}. The results indicate that the Fe/Cr-based catalyst should be preferred to the Co/Mo-based catalyst. The conversion rates of both catalysts were strongly depending on the sulfur load in the feed. The partial pressure of H₂S could not be included into the power law models because of its influence on other coefficients of the model.

Keywords: water-gas shift reaction, kinetics, power law rate model, wood gas, sulfur, catalysis

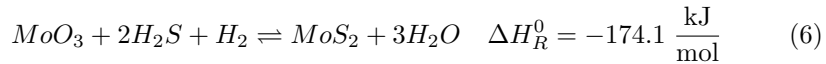
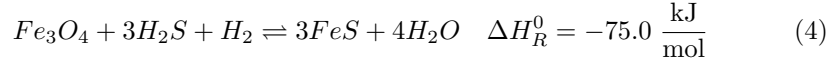
2010 MSC: 00-01, 99-00

1. Introduction

Industrial hydrogen production is mainly based on reforming or gasification of a carbon containing fossil feedstock. Downstream processing usually involves catalysis of the water-gas shift reaction (WGSR, equation 3) in order to produce additional hydrogen from the conversion of carbon monoxide[1] [2].



Industrially, the catalysis is usually carried out in a two stage system employing Fe/Cr- and Cu/Zn-based catalysts. Also Co/Mo-based catalysts can be applied. According to the equations 4, 5 and 6, sulfur exposition leads to the formation of the corresponding metal sulfides. Hydrogen sulfide is a powerful poison for Cu/Zn-based catalysts. The activity of FeS is reported to be reduced by 50 % compared to magnetite which is the active species of Fe/Cr-based catalysts. Co/Mo-based catalysts with MoS₂ as the active species require sulfur to be present in the feed [1, 3]. Sulfidation of Fe/Cr- and Co/Mo-based catalysts is generally reversible by lower partial pressures of sulfur in the feed [4, 5]



Also thermal biomass gasification can be applied as a basis for hydrogen production. In this context, the dual fluidized bed (DFB) steam gasification is an interesting technology providing a gas mixture rich in hydrogen and poor
5 in nitrogen. DFB gasification of wood chips is applied industrially in Güssing and Oberwart, Austria. On site produced wood gas contains hydrogen (35-45 vol.%_{db.}), carbon monoxide (20-30 vol.%_{db.}), carbon dioxide (15-25 vol.%_{db.}), methane (8-12 vol.%_{db.}) and small amounts of nitrogen (1-5 vol.%_{db.}) [6]. In
minor quantities C_xH_y, ammonia and sulfur components are present. Depend-
10 ing on the feedstock 20-150 vol.ppm_{db.} of hydrogen sulfide are contained [6, 7, 8].

Ongoing research projects in Güssing and Oberwart are dealing with hydrogen production by means of wood gas processing [7, 9, 10]. The established pilot plants also involve catalysis of the WGSR. An upscale of this catalysis requires an elaborate reactor design which relies on the prediction of the reaction rate [11]. In this context, macroscopic power law models (see equation 7) are frequently established. This simple empirical expression is considered as a useful tool for reactor design [12].

$$r = k p_{CO}^a p_{H_2O}^b p_{CO_2}^c p_{H_2}^d (1 - \beta) \quad (7)$$

$$\beta = \frac{1}{K} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \quad (8)$$

The reaction rate r with respect to carbon monoxide is given in $mol\ g_{cat}^{-1}s^{-1}$; a, b, c and d are the apparent reaction orders of each component; K is the equilibrium constant of the WGSR; p are the partial pressures in kPa of the relevant gas components; the reaction rate constant k is derived from the Arrhenius equation $k = A e^{-E/(RT)}$ (A pre-exponential factor, E apparent activation energy, R universal gas constant). β values (defined in equation 8) approaching
15 to zero are indicating that the reaction occurs far from equilibrium.

The aim of this study was to establish empirical power law rate models of two commercially available catalysts based on Co/Mo or Fe/Cr. The general
20 motivation is hydrogen production based on biomass steam gasification. Also the influence of hydrogen sulfide on the catalyst activity is investigated.

2. Concept and Methodology

Two commercially available catalysts (catalyst 1: CoO/MoO₃-, catalyst 2: Fe₂O₃/CrO₃-based) were tested for catalysis of the WGSR in simulated wood
25 gas. In both cases, the catalysts were fabricated on Al₂O₃ as a support material. Prior to catalyst testing, the differently shaped samples were ground to a uniform particle size distribution of 500-800 μm and activated in order to form their active species. The active MoS₂ of catalyst 1 was formed in a synthetic gas mixture containing N₂, H₂ and up to 4 mol.% of H₂S at a temperature profile

30 of 150-320 °C. According to [1] a gas mixture containing N₂, H₂ and H₂O was applied at a similar temperature profile to reduce catalyst 2 to form the active magnetite (Fe₃O₄).

Figure 1 shows the flowchart of the employed test rig. Five different mass flow controllers (MFC) from BronkhorstTM were used to set defined volumetric
35 gas flow rates of H₂, CO, CO₂, N₂ and H₂S. Sulfur addition was achieved using a calibration gas mixture with 1.013 vol.% of H₂S in N₂. A CEMTM system from BronkhorstTM was capable of providing up to 30 $\frac{g}{h}$ of process steam. Water supply was achieved over a pressurized tank filled with deionized water. H₂ was employed as a carrier gas for steam generation. Trace heating was implemented
40 to avoid condensation in the piping. On-line gas analysis was carried out with a measurement device from RosemountTM (Analytical model NGA 2000) which was equipped with an internal gas pump. A bypass loop was realized to provide the gas analyzer with a partial flow of the gas stream. Measurement of CO, CO₂, CH₄ and H₂ was achieved by a nondispersive infrared detector and O₂
45 was detected paramagnetically. Prior to gas analysis, water was removed in a Graham condenser. The condensate was collected in a reservoir and quantified volumetrically. The dry gas stream was finally quantified with a gas meter from KromschroderTM (BKG2.5T). Each gas channel was provided with two parallel valves directing either to bypass or to reactor. Before exposing an adjusted gas
50 stream to the catalyst, it was channelled through the bypass. After achieving a stable bypass operation, the inlet gas composition and volumetric flow rate were defined for 15 minutes. The catalyst particles were placed on quartz wool in a quartz glass tube with an inner diameter of 10 mm. For both samples, the height of the catalyst bed was fixed to 50 mm. The glass tube with the
55 catalyst was positioned in a temperature regulated electrical heating shell. Type K thermocouples were measuring the temperature at the inlet and at the outlet of the catalyst bed. The temperature of reaction was referred to as the average of the inlet and outlet temperature. Data acquisition and visualization of gas flow rates, catalyst temperature and gas composition were achieved with the
60 software LabviewTM.

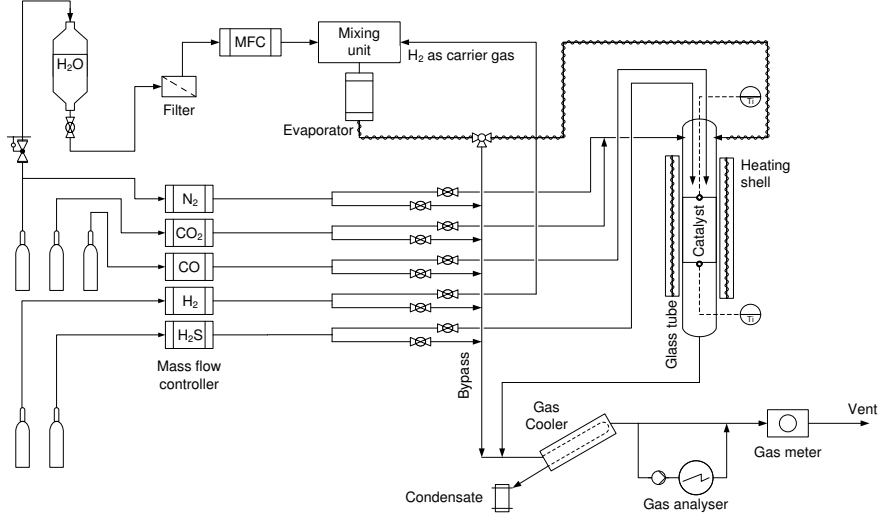


Figure 1: Flowchart of the test rig used for catalyst testing.

Catalyst testing was generally carried out according to the guidelines in [3] and [13]. A down flow reactor was used in a differential mode. Therefore the CO conversion in equation 9 was kept in the range of 5 % in order to avoid temperature gradients because of the exothermic reaction and an influence of the shifted gas composition on the conversion rate. The catalysts were ground to avoid diffusion rate limited operation [13]. The influence of the reactor wall was eliminated by adjusting a ratio between inner reactor diameter and particle diameter (d_p) of >10 . The ratio of fixed bed height and d_p was >50 to avoid axial gradients [3]. To facilitate isothermal operation, the bed height was not set bigger than 50 mm. High gas hourly space velocities (GHSV, equation 10) were adjusted to assure a turbulent flow. At a constant GHSV the same catalyst volume was used for both samples. The bulk density of the tested catalysts (catalyst 1: $0.73 \frac{g}{cm^3}$, catalyst 2: $1.06 \frac{g}{cm^3}$) was different and therefore also the used mass of catalyst. A blank experiment was carried out prior to catalyst testing. At the applied GHSV and temperatures, no significant X_{CO} could be observed in the absence of a catalyst. The equilibrium constant K of the WGSR

was calculated by means of equation 11 suggested in [11].

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO,in} - \dot{n}_{CO,out}}{\dot{n}_{CO,in}} \quad (9)$$

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{gas}}{V_{cat}} \quad (10)$$

$$K = \exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) \quad (11)$$

The catalyst testing was carried out at atmospheric pressure. Table 1 and table 2 present the adjusted partial pressures during investigation of the reaction orders for both catalysts. The synthetic gas mixtures were generally based on wood gas derived from DFB steam gasification. Gas components not taking part in
65 the WGSR were subsumed as N₂. For each set of data the partial pressure of only one reaction component (in bold) was varied. The total flow rate (58 $\frac{NL}{h}$) and the GHSV (16000 h⁻¹) were kept constant by adjusting the N₂ flow rate.

Sulfur modelling was expressed in the form of equation 12. The stated reaction rate r depends on the constant A which is related to the catalyst and the experimental conditions including the gas composition and the reaction temperature. The variable n is defined as the reaction order with respect to H₂S.

$$r = A p_{H_2S}^n \quad (12)$$

Apparent activation energies and pre-exponential factors were obtained from temperature variation studies at a fixed GHSV and the fixed feed gas composition in table 3. The adjusted gas mixtures contained 100 vol.ppm of H₂S. The
70 Fe/Cr-based catalyst was also tested in H₂S-free feed. For the Co/Mo-based catalyst, the temperature was increased from 320 to 470 °C . The Fe/Cr-based catalyst was tested from 220 to 305 °C . Arrhenius plots were drawn with the obtained X_{CO} . The apparent activation energies were calculated based on the
75 slope of these lines. The pre-exponential factor could be calculated from the intercept of the line with the y axis.

Table 1: Catalyst 1: Co/Mo-based; variation of partial pressures to obtain the reaction orders of each reaction partner.

PCO kPa	PCO_2 kPa	PH_2 kPa	PH_2O kPa	PH_2S kPa	PN_2 kPa
8.97	11.36	18.85	50.66	0.005	11.47
10.52	11.31	18.86	50.66	0.005	9.97
12.03	11.31	18.63	50.66	0.005	8.69
13.53	11.26	18.87	50.66	0.005	7.00
15.03	11.24	18.76	50.66	0.005	5.63
12.05	8.87	19.04	50.66	0.005	10.70
12.00	10.33	18.88	50.66	0.005	9.46
11.94	11.78	18.76	50.66	0.005	8.18
11.90	13.23	18.77	50.66	0.005	6.75
11.85	14.70	18.51	50.66	0.005	5.59
12.03	11.31	15.35	50.66	0.005	11.97
12.00	11.31	16.47	50.66	0.005	10.88
11.96	11.28	17.63	50.66	0.005	9.79
11.94	11.27	18.80	50.66	0.005	8.64
11.96	11.30	19.91	50.66	0.005	7.50
13.21	12.47	20.81	45.60	0.006	9.24
12.26	11.56	19.33	49.40	0.005	8.77
11.32	10.69	17.89	53.20	0.005	8.23
10.37	9.80	16.41	57.00	0.004	7.75
9.43	8.87	14.87	60.80	0.004	7.35
11.82	11.10	19.14	50.66	0.005	8.58
11.97	11.24	18.89	50.66	0.010	8.54
11.96	11.22	18.87	50.66	0.020	8.59
11.91	11.17	18.85	50.66	0.030	8.70
11.90	11.16	18.83	50.66	0.041	8.73
11.85	11.10	18.86	50.66	0.051	8.80
11.88	11.13	18.82	50.66	0.061	8.77
11.90	11.14	18.93	50.66	0.071	8.62
11.85	11.09	18.76	50.66	0.081	8.88

Table 2: Catalyst 2: Fe/Cr-based; variation of partial pressures to obtain the reaction orders of each reaction partner.

PCO kPa	PCO_2 kPa	PH_2 kPa	PH_2O kPa	PH_2S kPa	PN_2 kPa
PCO (kPa)	PCO2 (kPa)	PH2 (kPa)	PH2O (kPa)	PH2S (kPa)	PN2 (kPa)
9.18	11.16	18.88	50.66	0.005	11.43
10.84	11.13	18.88	50.66	0.005	9.80
12.37	11.12	18.93	50.66	0.005	8.24
13.90	11.11	18.90	50.66	0.005	6.75
15.47	11.10	18.73	50.66	0.005	5.35
12.02	9.10	18.98	50.66	0.005	10.55
11.98	10.53	18.91	50.66	0.005	9.23
11.92	11.91	18.84	50.66	0.005	7.98
11.88	13.32	18.75	50.66	0.005	6.72
11.81	14.71	18.66	50.66	0.005	5.48
11.90	10.86	15.48	50.66	0.005	12.42
11.89	10.85	16.58	50.66	0.005	11.34
11.91	10.87	17.69	50.66	0.005	10.18
11.91	10.87	18.82	50.66	0.005	9.05
11.91	10.88	19.91	50.66	0.005	7.96
13.23	12.13	20.76	45.60	0.006	9.60
12.31	11.28	19.31	49.40	0.005	9.02
11.35	10.40	17.87	53.20	0.005	8.51
10.41	10.89	16.43	57.00	0.004	6.59
9.47	8.70	14.98	60.80	0.004	7.38
12.33	11.11	18.72	50.66	0.000	8.50
12.41	10.86	18.70	50.66	0.005	8.68
12.41	11.18	18.82	50.66	0.010	8.24
12.27	11.05	18.83	50.66	0.020	8.49
12.32	11.10	18.78	50.66	0.030	8.43
12.33	11.11	18.94	50.66	0.041	8.25
12.31	11.10	18.91	50.66	0.051	8.29

Table 3: Adjusted gas composition to obtain Arrhenius plots of both catalysts (catalyst 1: Co/Mo-based; catalyst 2:Fe/Cr-based).

CO	CO ₂	H ₂	H ₂ S	N ₂
vol.% _{db.}	vol.% _{db.}	vol.% _{db.}	vol.% _{db.}	vol.% _{db.}
23.91	22.91	37.55	0.01	15.62

3. Results and Discussion

The results are structured in three subsections. Firstly, the determination of the reaction orders is described. Secondly, the effect of sulfur on the catalyst activity is presented. Finally the pre-exponential factors and the apparent activation energies are calculated based on the obtained Arrhenius plots.

3.1. Determination of reaction orders

For the applied gas composition in table 3 the activity of catalyst 1 (Co/Mo-based) was significantly lower than the activity of catalyst 2 (Fe/Cr-based). The different performance of both catalysts was necessitating distinct reaction temperatures in order to maintain a X_{CO} of about 5 %. Catalyst 1 was operated at 380 °C whereas catalyst 2 was operated at 300 °C . At 380 and 300 °C equilibrium constants of 14.57 and 38.75 were calculated respectively according to equation 11. Obtained values for β were in the range of 0.016-0.032 for the Co/Mo-based catalyst and in the range of 0.006-0.012 for the Fe/Cr-based catalyst. This was representing the desired operation far from equilibrium.

Figure 2 illustrates the results of the composition variation in table 1 for catalyst 1. Figure 3 presents the corresponding results for catalyst 2.

Revealing a linear relationship, the natural logarithm ($\ln$) of the term $[X_{CO}/(1-\beta)]$ was plotted versus the $\ln$ of the partial pressures of CO, H₂O, CO₂ and H₂. The slope of each line in the plot was referred to as the corresponding reaction order within an empirical power law model. In compliance with Le Chatelier's principle the observed reaction orders of CO and H₂O were positive. An overview of the obtained reaction orders including standard deviations is given

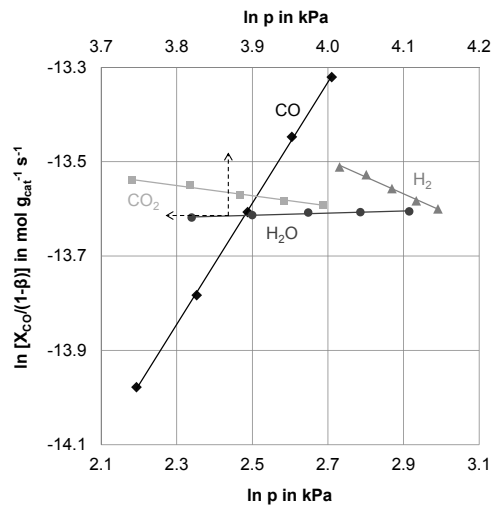


Figure 2: Catalyst 1: Co/Mo-based; determination of the power law rate model reaction orders; Log-log plot of the effect of CO, CO₂, H₂ and H₂O partial pressure on the reaction rate.

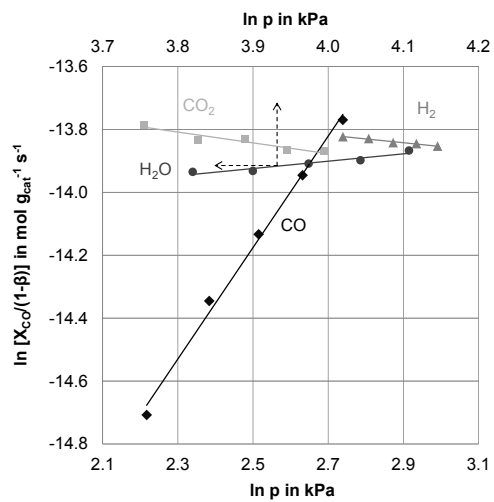


Figure 3: Catalyst 2: Fe/Cr-based; determination of the power law rate model reaction orders; Log-log plot of the effect of CO, CO₂, H₂ and H₂O partial pressure on the reaction rate.

100 in table 4. Especially for the Fe/Cr-based catalyst, the conversion rates were
 enhanced drastically with increasing CO concentrations. Few data of apparent
 reaction orders of commercial catalysts can be found in the open literature. The
 documented experiments are usually carried out in coal derived synthesis gas
 where especially the work from Hla et al. has to be pointed out [12, 14, 5, 15].
 105 Other authors also consider CO as the most important reaction partner, but gen-
 erally smaller slopes are documented (0.74-1.1 for Fe/Cr [11], 0.75 for Co/Mo
 [5]). On the one hand this could be explained by a different composition of the
 reaction partners. This study based on wood gas was carried out at considerably
 lower partial pressures of CO and higher concentrations of CO₂. On the other
 110 hand the reported apparent reaction orders in literature were usually estimated
 in a sulfur free feed, whereas this study was carried at a H₂S concentration of
 100 vol.ppm_{db}. At the adjusted high steam loads the obtained reaction order
 for H₂O for catalyst 1 was practically zero; For catalyst 2 the slope of 0.23 was
 in good accordance to the literature [11]. An increase in CO₂ and H₂ concen-
 115 trations caused a decrease in the conversion rate, represented by negative slopes
 of the corresponding reaction orders. The effect of the H₂ concentration on the
 Co/Mo catalyst activity was considerably higher. CO₂ affected the activity of
 both catalysts in the same order of magnitude. Generally the obtained reaction
 rates of CO₂ and H₂ are in good accordance to the literature [11] [12].

120 3.2. Effect of H₂S addition

To investigate the effect of sulfur on the performance of the Co/Mo-based
 catalyst, a series of H₂S concentrations ranging from 100-1600 vol.ppm_{db}. (find
 table 1) were tested at a fixed temperature of 380 °C . The results of this sulfur
 variation on catalyst 1 are shown in figure 4.

The ln of X_{CO} is plotted versus the ln of the H₂S partial pressure. In the
 observed range of H₂S variation the catalyst activity was doubled. A linear
 relationship with a slope of 0.3 was estimated. Similar results are given in
 [5], reporting a H₂S slope of 0.5 for another commercial Co/Mo-based catalyst
 operated at 450 °C . The power law model for catalyst 1 at 380 °C could be

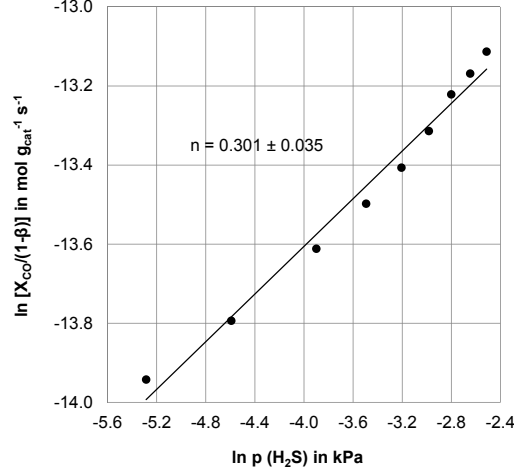


Figure 4: Catalyst 1: Co/Mo-based; Log-log plot of the effect of the H₂S partial pressure on the reaction rate, 380 °C , 1 atm.

expressed as:

$$r = -12.40 p_{H_2S}^{0.301} \quad (13)$$

125 The sulfur study of the more active Fe/Cr-based catalyst was carried out at a fixed temperature of 300 °C and H₂S concentrations between 0 and 1000 vol.ppm_{db}. (find table 2). The results of the sulfur variation on the activity of the catalyst 2 are shown in figure 5.

Contradictory to catalyst 1, the activity of catalyst 2 was reduced with an increasing H₂S concentration. At 1000 vol.ppm_{db}. of H₂S in the feed gas, the catalyst activity was reduced practically by 50 % compared to sulfur-free operation. The reaction order of the Fe/Cr-based catalyst with respect to H₂S was calculated to be -0.28 whereas a linear relationship might not be justified in that case. Also non linear activity responses on sulfur addition are reported in literature for Fe containing catalysts [16]. The power law model for catalyst 2 at 300 °C could be expressed as:

$$r = -15.48 p_{H_2S}^{-0.284} \quad (14)$$

The critical H₂S concentration, where the Co/Mo-based catalyst was more

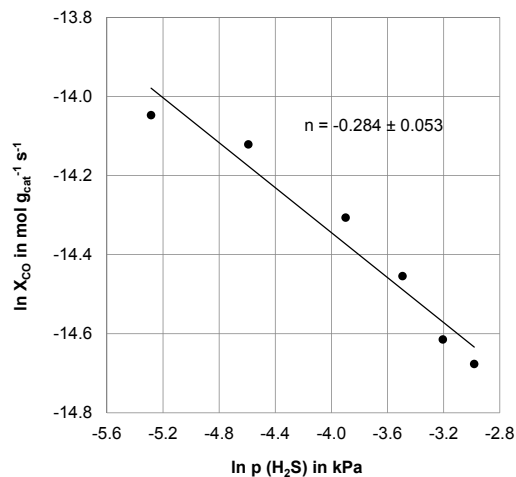


Figure 5: Catalyst 2: Fe/Cr-based; Log-log plot of the effect of the H₂S partial pressure on the reaction rate, 300 °C , 1 atm.

130 active as the Fe/Cr-based catalyst, could not be determined. An influence of H₂S on the apparent reaction orders of the overall model is possible. Besides, H₂S was found to affect the apparent activation energies and pre-exponential factors (find figure 7). Critical H₂S concentrations of about 1000 vol.ppm_{wb}. are reported in literature [5, 16].

135 3.3. Determination of apparent activation energy and pre-exponential factor

The Arrhenius plot which was obtained from the temperature variation of catalyst 1 is shown in 6.

The ln of the rate constant k was plotted against the reciprocal temperature revealing a linear relationship. From the slope of this line ($-E/R$) the apparent
140 activation energy was found to be 66.3 kJ mol⁻¹ which is in good accordance to [5] reporting an apparent activation energy of 60.3 $\frac{kJ}{mol}$ for another commercial Co/Mo-based catalyst. The obtained pre-exponential factor can be found in table 4.

The Arrhenius graph which was obtained from the temperature variation of
145 catalyst 2 is shown in 7. Two lines could be plotted in the absence of sulfur

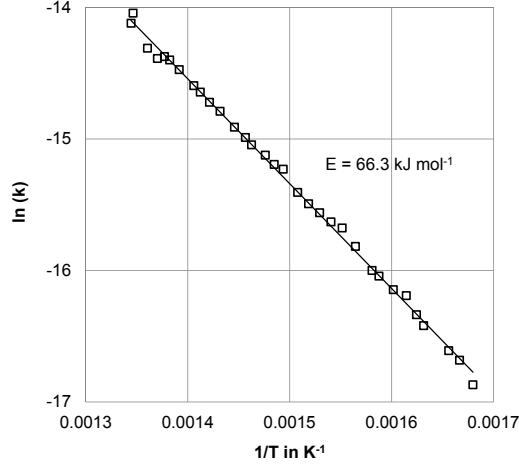


Figure 6: Catalyst 1: Co/Mo-based; Arrhenius plot of the catalyzed WGSR, gas composition in table 3, 320-470 °C , 1 atm.

components and including 100 vol.ppm of H₂S (composition in table 3).

The rate constants were consistently higher during H₂S-free operation. An apparent activation energy of 101.9 $\frac{kJ}{mol}$ could be calculated. Respectively a value of 151.1 $\frac{kJ}{mol}$ could be found for the gas mixture including 100 vol.ppm of H₂S. For sulfur-free operation with small catalyst particles the activation energy is generally in the range of 100-113 $\frac{kJ}{mol}$ [17], which is in good accordance with the achieved results. The effect of a partly deactivation due to the formation of FeS was more pronounced at lower temperatures. A summary of the obtained constants for a power law rate model is presented in table 4.

4. Conclusion and Outlook

Catalysis of the water-gas shift reaction is an interesting technology for the production of hydrogen based on wood gas derived from dual fluidized bed steam gasification of biomass. Catalyst testing in a differential reactor with simulated wood gas was carried out to compare a Co/Mo-based catalyst with an Fe/Cr-based catalyst. Sulfur addition enhanced the activity of the Co/Mo-based

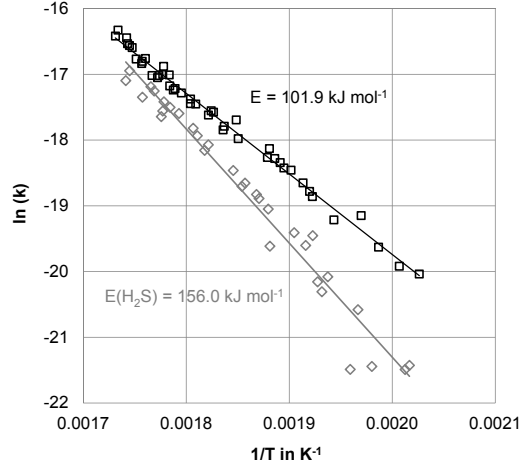


Figure 7: Catalyst 2: Fe/Cr-based; Arrhenius plot of the catalyzed WGSR, gas composition in table 3, 220-305 °C , 1 atm.

Table 4: Summary of constants of the catalyzed WGSR for the formation of a power law rate model, pre-exponential factor (A) in $\text{mol g}_{cat}^{-1} \text{s}^{-1} \text{kPa}^{-(a+b+c+d)}$, apparent activation energy (E) in kJ mol^{-1} .

$$r = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) p_{CO}^a p_{H_2O}^b p_{CO_2}^c p_{H_2}^d \left(1 - \frac{1}{K} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}\right).$$

Catalyst	Apparent reaction orders				A	E
	a [CO]	b [H ₂ O]	c [CO ₂]	d [H ₂]		
1) Co/Mo	1.284	0.046	-0.108	-0.357	3.418E-02*	66.31*
	±0.010	±0.003	±0.006	±0.007	±4.272E-03	±1.96
2) Fe/Cr	1.772	0.233	-0.172	-0.121	2.967E+06*	151.15*
					±2.285 E+01	±2.40
	±0.054	±0.016	±0.021	±0.004	1.178E+02**	101.89**
					±1.039E+05	±5.56

* 100 vol.ppm_{db.} of H₂S in the feed.

** H₂S-free feed.

catalyst and decreased the activity of the Fe/Cr-based catalyst. A Fe/Cr-based catalyst should be preferred to a Co/Mo-based catalyst at the usually present H₂S concentrations in wood gas (100 vol.ppm_{db.}). Variations of partial pressures and reaction temperatures were enabling the formation of two power law rate models for a H₂S content of 100 vol.ppm_{db.}. The obtained power law rate models for both catalysts are presented in equation 1 (Co/Mo-based) and in equation 2 (Fe/Cr-based). Future work will be carried on an appropriate design of a reactor processing 200 $\frac{Nm^3}{h}$ of real wood gas. This work should also cover an optimization of the reaction temperature based on the established power law rate models.

5. Acknowledgements

The presented study was performed in the framework of the research projects "Simple SNG" and "Polygeneration 2" executed by the Vienna University of Technology and Bioenergy2020+. Bioenergy2020+ is funded within the Austrian COMET program. The financial support of the Austrian Research Promotion Agency (FFG) and the Austrian Climate and Energy Fund is gratefully acknowledged. Antonio Plaza and J. Alberto Cortés could only arrange their internships with the financial support from the Erasmus Programme from the European Union.

6. References

- [1] M. V. Twigg, Catalyst Handbook-Chapter 6: The Water-gas Shift Reaction, Manson Publishing, 1989.
- [2] K. Liu, C. Song, V. Subramani, Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, Wiley, 2010.
- [3] I. Chorkendorff, J. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH, 2013.

- [4] S. S. Hla, G. Duffy, L. Morpeth, A. Cousins, D. Roberts, J. Edwards, Investigation of the effect of H_2S on the performance of an iron/chromium-based high-temperature water-gas shift catalyst using simulated coal-derived syngas, *Catalysis Communications* 10 (6) (2009) 967 – 970. doi:10.1016/j.catcom.2008.12.039.
- [5] S. S. Hla, G. Duffy, L. Morpeth, A. Cousins, D. Roberts, J. Edwards, Investigation into the performance of a co/mo based sour shift catalyst using simulated coal-derived syngases, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (11) (2011) 6638 – 6645. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.02.075.
- [6] H. Hofbauer, R. Rauch, K. Bosch, R. Koch., C. Aicherning, *Biomass CHP Plant Gssing A Success Story*, CPL Press, 2003.
- [7] S. Fail, N. Diaz, D. Konlechner, M. Hackel, E. Sanders, R. Rauch, M. Harasek, K. Bosch, F. Schwenninger, P. Zapletal, Z. Schee, H. Hofbauer, An experimental approach for the production of pure hydrogen based on wood gasification, in: H. Hofbauer, M. Fuchs (Eds.), *Proceedings of the ICPS 2013*, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/166 A1060 Vienna, 2013, pp. 109–126.
- [8] G. Weber, Production of mixed alcohols from biomass-derived synthesis gas using a sulfidized molybdenum catalyst, in: *International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS) 2013*, 2013.
- [9] N. Diaz, Hydrogen separation from producer gas generated by biomass steam gasification, Ph.D. thesis, Vienna University of Technology (2013).
- [10] R. Rauch, J. Hrbek, H. Hofbauer, Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 1 (2013) 1–20. doi:10.1002/wene.97.
- [11] B. Smith, M. Loganathany, M. S. Shanthaz, A review of the water gas shift

- reaction kinetics, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8
 215 (2010) 1–32, review.
- [12] S. S. Hla, D. Park, G. Duffy, J. Edwards, D. Roberts, A. Ilyushechkin,
 L. Morpeth, T. Nguyen, Kinetics of high-temperature water-gas shift re-
 action over two iron-based commercial catalysts using simulated coal-
 derived syngases, *Chemical Engineering Journal* 146 (1) (2009) 148 – 154.
 220 doi:10.1016/j.cej.2008.09.023.
- [13] S. M. Csicsery, Catalyst testing: How and how not to test catalysts, Cata-
 lyst Consultants Publishing (1991).
- [14] S. S. Hla, G. Duffy, L. Morpeth, A. Cousins, D. Roberts, J. Edwards,
 Investigation of the effect of total pressure on performance of the catalytic
 225 water gas shift reaction using simulated coal-derived syngases, *Catalysis*
Communications 11 (4) (2009) 272 – 275. doi:10.1016/j.catcom.2009.
 10.013.
- [15] S. S. Hla, L. Morpeth, Y. Sun, G. Duffy, A. Ilyushechkin, D. Roberts, J. Ed-
 wards, A $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ -based Cu catalyst for the processing of coal-derived
 230 syngases via high-temperature water gas shift reaction, *Fuel* 114 (2013)
 178 – 186. doi:10.1016/j.fuel.2012.06.115.
- [16] L. Morpeth, Y. Sun, S. S. Hla, D. French, G. Duffy, J. Edwards, Effect
 of H_2S on the performance of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ perovskite catalyst for high
 temperature water-gas shift reaction, *International Journal of Hydrogen*
 235 *Energy* 37 (2) (2012) 1475 – 1481, 10th International Conference on Clean
 Energy 2010. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.022.
- [17] R. L. Keiski, T. Salmi, P. Niemistö, J. Ainassaari, V. J. Pohjola, Stationary
 and transient kinetics of the high temperature water-gas shift reaction,
Applied Catalysis A: General 137 (2) (1996) 349 – 370. doi:10.1016/
 240 0926-860X(95)00315-0.

Wood Gas Processing Aiming Hydrogen Generation for PEM Fuel Cell Applications - Part 1: Design and Overall Performance

S. Fail^{a,*}, F. Benedikt^a, M. Kraussler^a, J. Hinteregger^a, N. Diaz^b, K. Bosch^d,
M. Hackel^c, R. Rauch^{a,b} and H. Hofbauer^{a,b}

^a *Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, Vienna, Austria.*

^b *Bioenergy 2020+ GmbH, Güssing, Austria.*

^c *Air LiquideTM Forschung und Entwicklung GmbH, Frankfurt Research and Technology Center (FRTC), Germany.*

^d *Energie BurgenlandTM AG, Eisenstadt, Austria.*

Abstract

A test campaign was carried out generating renewable hydrogen based on wood gas derived from the commercial biomass steam gasification plant in Oberwart, Austria. The implemented process consisted of four operation units: (I) catalysed water gas shift (WGS) reaction, (II) gas drying and cleaning in a scrubber, (III) hydrogen purification by pressure swing adsorption and (IV) application of bio hydrogen (BioH₂) in a proton exchange membrane (PEM) fuel cell. The aim was to demonstrate a reliable operation and to present extensive chemical analysis.

Part 1 of this publication provides the design and the basic overall performance of the process. For almost 250 hours the pilot plant was operated continuously. $560 \frac{\text{NL}_{db.}}{\text{h}}$ ¹ of wood gas were extracted to produce $280 \frac{\text{NL}_{db.}}{\text{h}}$ of BioH₂ with a purity of 99.97 vol.%_{db.}. The catalyzed WGS reaction enabled an overall hydrogen recovery of $131 \% \frac{\dot{n}_{\text{BioH}_2}}{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{wood gas}}}$. Detailed chemical analysis

*Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering
Getreidemarkt 9/166, 1060 Vienna
silvester.fail@tuwien.ac.at

¹db. = dry basis

along the process is presented in part 2 of this publication [1].

Keywords: Hydrogen, Wood Gas, Water Gas Shift, Pressure Swing
Adsorption, PEM Fuel Cell

1. Introduction

Hydrogen is mainly required for the synthesis of ammonia and methanol as well as various applications in refineries. In 2007 the world's installed capacity of production was about 65 million tonnes of hydrogen. 96 % of this production
5 is directly based on fossil fuels, mainly natural gas (49 %) [2] .

Considerable research activities are carried out in the field of renewable hydrogen production. It can be distinguished between thermochemical, electrochemical and biological approaches [3]. This article deals with hydrogen production via thermochemical processing of biomass, which is assumed to be
10 less costly than other renewable production technologies, e.g. electrolysis of water using electricity [4].

The discussed process chain for BioH₂ production was operated with wood gas from the commercial biomass gasification plant in Oberwart, Austria (figure 1). The design of this combined heat and power (CHP) plant is based on
15 the well documented plant in Güssing, Austria [5]. Both plants are employing the dual fluidized bed (DFB) steam gasification technology. Wood gas is generated, cooled down, cleaned by means of baghouse filter and a scrubber and subsequently burned in gas engines generating electricity and district heat. Compared to the plant in Güssing, a biomass dryer and an organic rankine cycle (ORC) are employed in the CHP Oberwart. The pilot plant was operated
20 with a partial flow of wood gas extracted after its gas cleaning units. Therefore particles were removed in a baghouse filter and the majority of tar has already been separated in a gas scrubber operated with rapeseed methyl ester (RME).

The presented process for hydrogen generation involves carbon monoxide
25 conversion via (I) sulfur tolerant catalysis of the water gas shift (WGS) reaction, (II) gas drying and cleaning in a scrubber and (III) hydrogen purification via

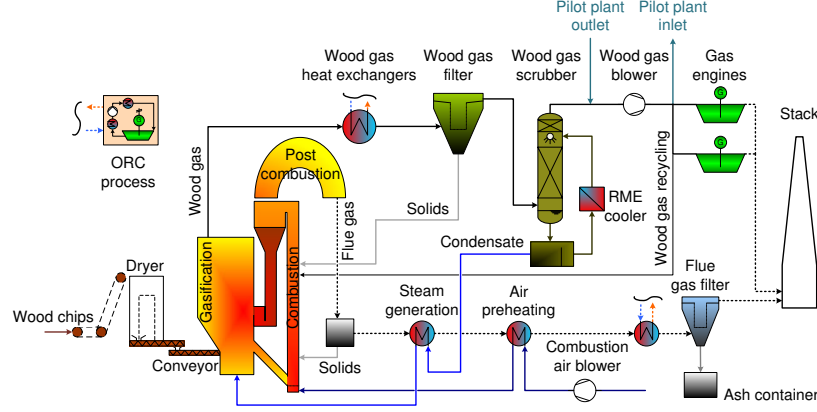
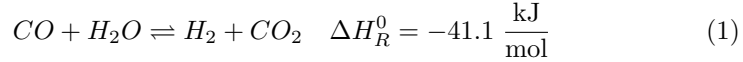


Figure 1: Flowchart of the biomass gasification plant Oberwart and sampling point of wood gas of the investigated pilot plant for BioH₂ production.

pressure swing adsorption (PSA).

I. Catalysis of the WGS reaction (equation 1) is a state of the art technology. A two stage system with different catalysts is industrially applied in order to produce additional hydrogen by the conversion of carbon monoxide with steam [6].



II. Wood gas contains traces of ammonia; sulfur components; benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX); as well as condensable organic compounds (tar).

30 A highly effective approach toward the removal of tar is absorption in organic solvents (e.g. RME). In parallel condensing water enables a removal of ammonia and hydrogen sulfide [7].

III. The PSA process is based on physical binding of gas molecules to a solid adsorbent material. The interaction between gas and adsorbent depends mainly
35 on the gas component, its partial pressure, the type of adsorbent and the temperature. Hydrogen is a highly volatile compound with a low polarity and its adsorption capacity in activated carbon is very low [8].

2. Concept and Methodology

The studied process chain shown in figure 2 is the third configuration for BioH₂ production which has been tested experimentally in Oberwart. A series of test campaigns which included a membrane separation unit have been carried out in 2013; its results have been already published [9] [10]. The current

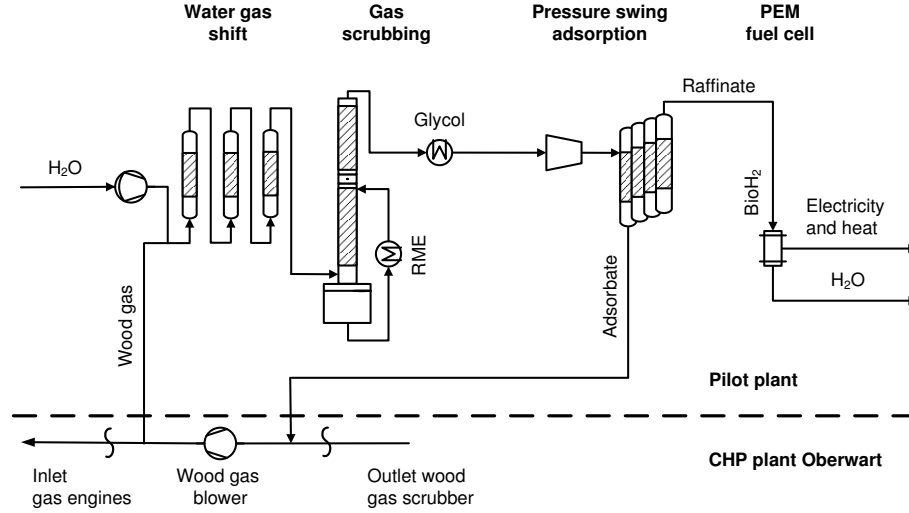


Figure 2: Flowchart of the investigated pilot plant for BioH₂ production.

configuration can be seen as a polygeneration concept, aiming the simultaneous production of H₂, electricity and district heat. The complexity and the costs of investment should be kept low at high overall efficiencies and an acceptable H₂ recovery calculated according to equation 2.

$$H_{2, recovery} = \frac{\dot{n}_{H_2, out}}{\dot{n}_{H_2, in}} \quad (2)$$

2.1. Water Gas Shift Unit

40 A commercial Fe₂O₃/CrO₃ based catalyst was applied for heterogeneous fixed bed catalysis of the WGS reaction. Prior to the operation of the process chain the catalyst had initially been reduced to form the catalytically active magnetite (Fe₃O₄). Subsequently the catalyst had been conditioned by processing real wood gas for almost 400 hours. Thereby FeS had been formed,

45 which is reported to exhibit an activity reduced by 50% compared to magnetite [6].

WGS catalysis was realized in three fixed bed reactors connected in series. Steam was added to the wood gas in order to enhance the water gas shift reaction and to prevent coking on the surface of the catalyst [11]. The gas at the inlet of each reactor was heated up electrically and the temperature was monitored every 10 cm of the fixed bed. A temperature profile along the 3 reactors was set, attempting to optimize the overall CO conversion rate. Equilibrium calculations of the WGS reaction have been accomplished using the software HSCTM. Table 1 summarizes the operation conditions of the WGS unit. In the following, $\pm$ is referred to as the standard deviation of the measured values. The CO conversion

Table 1: Operation conditions of the WGS unit

	Value	Unit
Wood gas in	0.56 ± 0.02	$\frac{\text{Nm}^3_{\text{db.}}}{\text{h}}$
Water addition	0.55 ± 0.02	$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$
T_{in} reactor 1	403 ± 5	$^{\circ}\text{C}$
T_{in} reactor 2	358 ± 3	$^{\circ}\text{C}$
T_{in} reactor 3	309 ± 3	$^{\circ}\text{C}$
Pressure	76 ± 7	mbarg
GHSV _{wet}	170 ± 5	h^{-1}
$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CO}}$ molar ratio	5 ± 0.2	-

rate (X_{CO}) in equation 3 was used to describe the performance of the WGS catalysis. The gas hourly space velocity (GHSV) was calculated according to the formula given in equation 4.

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO,in} - \dot{n}_{CO,out}}{\dot{n}_{CO,in}} \quad (3)$$

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{gas}}{V_{catalyst}} \quad (4)$$

2.2. Scrubber Unit

The water gas shifted gas subsequently entered a scrubbing unit in order to clean and dry the gas for PSA operation. A counter current flow of wood gas and organic solvent (RME) was realized over a structured packed column. Cooling of RME was achieved with a plate heat exchanger provided with cold ethylene glycol from an external chiller. In order to assure complete gas drying a gas washing bottle filled with glycol cooled at 0 °C was implemented afterwards. The operation conditions of the scrubbing unit can be seen in table 2.

Table 2: Operation conditions of the scrubber unit

	Solvent	Value	Unit
T_{in} gas	RME	48.3 ± 2.4	°C
T_{out} gas	RME	5.1 ± 0.2	°C
Pressure	RME	58.5 ± 5.8	mbarg
RME circulation	RME	700	$\frac{L}{h}$
Fresh RME addition	RME	0.5	$\frac{L}{h}$
T_{out} gas	Glycol	0	°C

2.3. Pressure Swing Adsorption Unit

The cleaned gas was further processed in a PSA unit for H₂ purification. The unit consisted of four vessels with a capacity of 4.72 L each. Every reactor was filled with 2.5 kg of activated carbon as adsorption agent. The volumetric flow rates of PSA feed and raffinate were quantified with diaphragm gas meters. A detailed description of the PSA unit can be found in [9]. The applied adsorption time and pressure equalization for the long term experiment were estimated in a previous parameter study. During this parameter study the adsorption time per column was varied between 400 and 800 s, and the pressure equalization was set to the values 4.0 and 4.5 bara. Table 3 summarizes the basic operation conditions of the PSA unit.

Table 3: Operation conditions of the PSA unit

	Value	Unit
Adsorption pressure	6.5	bara
Desorption pressure	0.1	bara
Purge/feed time ratio	$5 \cdot 10^{-3}$	-
Feed flow rate	0.7 ± 0.04	$\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$
Feed pressure	1000 ± 17	mbara
Adsorption time per column	650	s
Equalization pressure	4.5	bara

2.4. Fuel Cell Unit

A proton exchange membrane (PEM) fuel cell from AXANETM was operated with the generated BioH₂ to demonstrate its quality. As a benchmark the PEM fuel cell was also operated with Alphagaz 1TM (H₂ purity > 99.999 vol.%). Key data of the PEM fuel cell are shown in table 4 provided by [12]. The principles of a PEM fuel cell are reviewed in [13].

Table 4: Key data of the PEM fuel cell unit

	Value	Unit
Nominal voltage DC	48	V
Nominal voltage AC	230	V
Minimum power	500	W
Maximum power	2500	W
H ₂ quality (ISO 14687)	99.99	vol.%
H ₂ operating pressure	250 ± 30	mbarg
H ₂ consumption at maximum power	35.1	$\frac{\text{NL}}{\text{min}}$

3. Results and Discussion

During the presented long term experiment the CHP plant Oberwart was constantly generating an average of $1900 \frac{\text{Am}^3}{\text{h}}$ of wood gas. The outlet tem-

75 perature of the CHP plant scrubber where the gas was taken was 35 ± 6 °C. Assuming a relative humidity of 100 % at the outlet of this scrubber, a humidity of about 6 mol.% could be calculated in the feed gas of the experimental setup [7].

The pilot plant for H₂ production was successfully operated continuously for
80 almost 250 hours. This section gives an overview of the performance of each operation unit. Detailed chemical analysis of the entire process chain can be found in [1].

3.1. Water Gas Shift Unit

The performance of the WGS unit is illustrated in figure 3, summarizing all
85 three reactors. The measured gas compositions are plotted on a logarithmic scale and can be compared with the WGS equilibrium at the corresponding outlet temperature of each reactor. Within the first 10 cm of the catalyst bed in the first reactor the temperature increased, due to the exothermic reaction, about 60 °C starting from the inlet temperature of approximately 403 °C. Subsequently,
90 the temperature along the bed height decreased due to heat losses. The inlet temperature of the reactors 2 and 3 was decreased steadily in order to harness lower equilibrium CO contents. At the outlet of the WGS unit the CO content could be reduced to < 1 vol.%_{db}, representing a CO conversion rate of 95 % and a H₂ recovery of 163 % within this unit. The volumetric flow rate was increased
95 from $0.56 \frac{\text{Nm}^3_{\text{db}}}{\text{h}}$ to $0.70 \frac{\text{Nm}^3_{\text{db}}}{\text{h}}$ while the H₂O content was lowered from 56 to 45 mol.%. Low GHSV, low sulfur loads in the feed gas [1] and the approach of temperature optimization enabled high overall conversion rates. In order to enhance the CO conversion in reactor 2 and 3, the temperature could have been set slightly higher.

100 3.2. Scrubber Unit

The scrubber unit was capable of cooling down the shifted gas to 0 °C. Hence, it could be assumed that there was a negligible amount of H₂O present at the inlet of the PSA unit. A generated condensate flow rate of $0.32 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ was

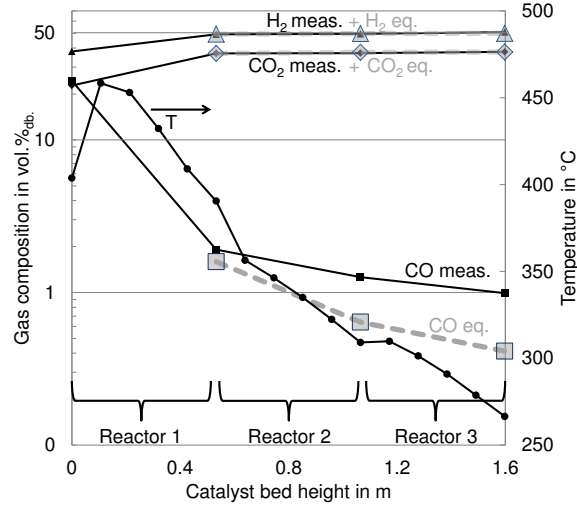


Figure 3: Results of the WGS unit, measured (meas.) and equilibrium (eq.) gas composition as well as temperature along the bed height.

estimated at the end of the experiment which was in good agreement with the
 105 overall water balance of the process chain. The performance of the scrubber in
 terms of tar separation and removal of other undesired gas components can be
 found in part two of this article [1].

3.3. Pressure Swing Adsorption Unit

A parameter study was carried out previous to the long term experiment at
 110 steady state operation. The operation parameters adsorption time and pressure
 equalization were varied, revealing a trade off regarding H_2 purity and H_2 recovery.
 An increase in adsorption time and pressure equalization boosted the H_2
 recoveries but decreased the purity of the product. The effect of the variation
 in adsorption time on the content of impurities is illustrated in figure 4. During
 115 this investigation, the equalization pressure was adjusted to 4.5 bara. Similar
 results were achieved at a pressure equalization of 4.0 bara. The influence of
 varying pressure equalization as well as adsorption time on the H_2 recovery is
 shown in figure 5.

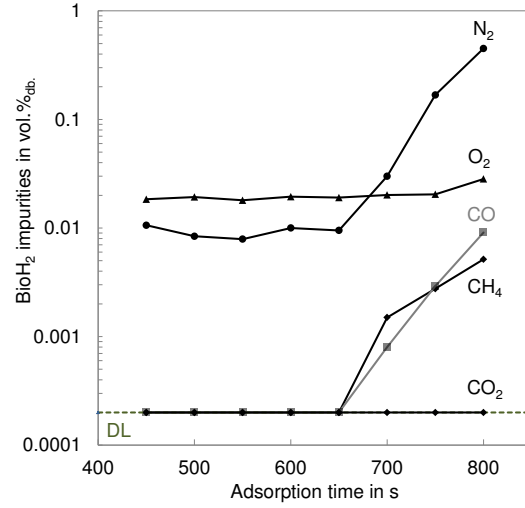


Figure 4: Results of PSA parameter study, BioH₂ impurities over adsorption time at a pressure equalization of 4.5 bara, DL = Detection Limit = 2 vol.ppm.

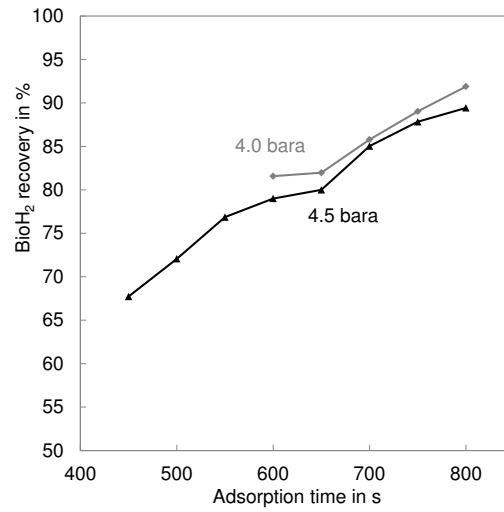


Figure 5: Results of PSA parameter study, BioH₂ recovery over adsorption time at a pressure equalization of 4.0 and 4.5 bara.

The aim of the study was to optimize the H₂ recovery provided that the components CO, CO₂ and CH₄ were reduced below detection limit (2 vol.ppm_{db.}).
 120 As a result the parameters in table 3 were chosen for steady state operation.

Under these conditions a H₂ purity of 99.97 vol.%_{db.} as well as a H₂ recovery of 78.5 % were reached. These results are within the range of similar reported PSA systems obtaining H₂ purities up to 99.99 vol.%_{db.} and H₂ recoveries between 70 and 85 % [14, 15, 16, 17].
 125 The feed volumetric flow rate of $0.70 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ was split into an adsorbate fraction of $0.42 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ and a raffinate fraction (BioH₂) of $0.28 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$. As shown in [1] the only detected impurities in the PSA raffinate were O₂ with 0.02 vol.%_{db.} and N₂ with 0.01 vol.%_{db.}.

3.4. Fuel Cell Unit

To demonstrate the high purity of the PSA raffinate, the generated H₂ was
 130 fed into a PEM fuel cell (MobixaneTM from AXANETM). The unit was operated flawlessly over three hours. The comparison between its operation with the produced BioH₂ and Alphagaz 1TM H₂ is shown in table 5. The high stan-

Table 5: Comparison of the PEM fuel cell performance with BioH₂ and Alphagaz 1TM.

	BioH ₂	Alphagaz 1 TM	Unit
Current	4.2 ± 0.3	4.3 ± 0.3	A
Voltage	87.6 ± 0.5	86.2 ± 0.4	V
Electric power	369 ± 25	367 ± 27	W
H ₂ partial pressure	1268 ± 27	1245 ± 24	mbara
H ₂ flow rate	3.8 ± 3.5	3.8 ± 3.2	$\frac{\text{NL}}{\text{min}}$
Fuel cell temperature	40.5 ± 1.5	36.8 ± 0.9	°C

dard deviation of the electric power and the H₂ volumetric flow rate could be
 135 explained by the water management system of the fuel cell. In order to keep the water content in the membrane at an optimum level, it is purged with H₂ in controlled time sections.

It could be demonstrated that there was no significant difference in the fuel cell performance regarding operation with BioH₂ and the operation with

140 Alphagaz 1TM in the investigated period.

4. Conclusion and Outlook

Continuous BioH₂ production from wood gas was achieved in a process based on catalysis of the WGS reaction, gas scrubbing and PSA. The aim of this poly-generation approach was to minimize its complexity at acceptable H₂ recoveries. The process utilized one single compression step and worked flawlessly for 250 hours. The WGS unit decreased the CO content in the PSA feed from about 24 to below 1 vol.%_{db.}. An overall H₂ recovery of 131 % $\frac{\dot{n}_{\text{BioH}_2}}{\dot{n}_{\text{H}_2 \text{ wood gas}}}$ was achieved. The only detectable impurities in the PSA raffinate were O₂ (0.02 vol.%_{db.}) and N₂ (0.01 vol.%_{db.}). This gas composition enabled the operation of a PEM fuel cell. Extensive chemical analysis along the process chain is provided in part 2 of this publication.

Future work will cover an upscale of the process to a capacity of 100 $\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ BioH₂. Simulation work will be carried out in order to optimize the presented process for its integration into the CHP plant. A water content of already 35 mol.% can be estimated at the outlet of the wood gas filter. In order to reduce the heat demand for steam production, a first step of optimization should include the feeding before the wood gas scrubber of the power plant. In that case the catalyst of the WGS unit has to face a considerably higher load of impurities. Ongoing work is carried out on the long term stability of the catalyst processing gas extracted before the CHP plant scrubber.

5. Acknowledgements

The authors would like to thank the project partners: Energie Burgenland, Air LiquideTM, Binder Industrieanlagenbau and cts. The company Clariant[©] is gratefully acknowledged for providing the WGS catalyst. Especially the CHP plant Oberwart should be pointed out providing a unique working environment and a stable supply of wood gas. The long term conditioning of the

WGS catalyst could only be achieved with the help of Matthias Binder. Nicolas Diaz received financial support from Conicyt-Becas Chile. Several research projects were collaborating to realize the presented process chain: "Polygeneration 2" (Bioenergy2020+), "Green H₂" (FFG) and "Simple SNG" (FFG). Bioenergy2020+ is funded within the Austrian COMET program managed by the Austrian Research Promotion Agency (FFG). The financial support of the funding association FFG and the Austrian Climate and Energy Fund is gratefully acknowledged.

6. References

- [1] F. Benedikt, M. Kraussler, J. Hinteregger, N. Diaz, S. Fail, S. Bosch, M. Hackel, R. Rauch, H. Hofbauer, Wood Gas Processing for Hydrogen Generation Suitable for PEM Fuel Cells - Part 2: Chemical Analysis, Article, 2014.
- [2] IEA, Hydrogen production and distribution, international energy agency - energy technology essentials, 2007.
- [3] R. Chaubey, S. Sahu, O. O. James, S. Maity, Renewable and Sustainable Energy Reviews 23 (2013) 443 – 462. doi:10.1016/j.rser.2013.02.019.
- [4] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, Hydrogen as a Future Energy Carrier, Wiley, 2008.
- [5] H. Hofbauer, R. Rauch, K. Bosch, R. Koch., C. Aicherning, Biomass CHP Plant Gssing A Success Story, CPL Press, 2003.
- [6] M. V. Twigg, Catalyst Handbook-Chapter 6: The Water-gas Shift Reaction, Manson Publishing, 1989.
- [7] T. Pröll, I. G. Siefert, A. Friedl, H. Hofbauer, Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 1576–1584. doi:10.1021/ie049669v.
- [8] D. M. Ruthven, Pressure Swing Adsorption, VCH, 1994.

- [9] N. Diaz, Hydrogen Separation from Producer Gas Generated by Biomass Steam Gasification, Ph.D. thesis, Vienna University of Technology, 2013.
- 195 [10] S. Fail, N. Diaz, D. Konlechner, M. Hackel, E. Sanders, R. Rauch, M. Harasek, K. Bosch, F. Schwenninger, P. Zapletal, Z. Schee, H. Hofbauer, in: H. Hofbauer, M. Fuchs (Eds.), Proceedings of the ICPS 2013, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/166 A1060 Vienna, pp. 109–126.
- 200 [11] Y. Shiratori, T. Ijichi, T. Oshima, K. Sasaki, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 7905 – 7912.
- [12] S. Moine, Mobixane operation manual, Axane Fuel Cell Systems, 2009.
- [13] I. EG & G Technical Services, Fuel Cell Handbook, US Department of Energy, 2004.
- 205 [14] J. Yang, S. Hana, C. Chob, C.-H. Lee, H. Lee, Separations Technology 5 (1995) 239–249.
- [15] A. M. Ribeiro, C. A. Grande, F. V. Lopes, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues, Chemical Engineering Science 63 (2008) 5258–5273. doi:10.1016/j.ces.2008.07.017.
- 210 [16] J.-H. Park, J.-N. Kim, S.-H. Cho, AIChE Journal 46 (2000) 790–802. doi:10.1002/aic.690460413.
- [17] S. Ahn, Y.-W. You, D.-G. Lee, K.-H. Kimb, M. Oh, C.-H. Lee, Chemical Engineering Science 68 (2012) 413–423.

Wood Gas Processing Aiming Hydrogen Generation for PEM Fuel Cell Applications - Part 2: Chemical Analysis

S. Fail^{a,*}, M. Kraussler^a, F. Benedikt^a, J. Hinteregger^a, N. Diaz^b, K. Bosch^d,
M. Hackel^c, R. Rauch^{a,b} and H. Hofbauer^{a,b}

^a *Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, Vienna, Austria.*

^b *Bioenergy 2020+ GmbH, Güssing, Austria.*

^c *Air LiquideTM Forschung und Entwicklung GmbH, Frankfurt Research and Technology
Center (FRTC), Germany.*

^d *Energie BurgenlandTM AG, Eisenstadt, Austria.*

Abstract

A test campaign was carried out generating renewable hydrogen based on wood gas derived from the commercial biomass steam gasification plant in Oberwart, Austria. The implemented process consisted of four operation units: (I) catalysed water gas shift (WGS) reaction, (II) gas drying and cleaning in a scrubber, (III) hydrogen purification by pressure swing adsorption and (IV) application of bio hydrogen (BioH₂) in a proton exchange membrane (PEM) fuel cell. The aim was to demonstrate a reliable operation and to present extensive chemical analysis.

Part 2 of this publication provides gas analysis along the process chain as well as a short literature study of the effect of various wood gas components on a PEM fuel cell. Chemical analysis of the main gas components and trace components (sulfur, C_xH_y and ammonia) were carried out. No PEM fuel cell poisons were measured in the generated BioH₂. The only detectable hydrogen impurities were 0.02 vol.%_{db} of O₂ and 0.01 vol.%_{db} of N₂. A detailed descrip-

*Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering
Getreidemarkt 9/166, 1060 Vienna
silvester.fail@tuwien.ac.at

tion of the implemented process chain is presented in part 1 of the publication [1].

Keywords: Hydrogen, PEM Fuel Cell, Water Gas Shift, Pressure Swing Adsorption, Wood Gas

1. Introduction

Since the beginning of the industrial revolution, the predominantly used energy carriers have changed with respect to their molar hydrogen/carbon ratio. In the second half of the twentieth century, the previously dominant coal with
5 a ratio of about 1/2 was demoted by liquid hydrocarbons with a ratio of about 2/1. Nowadays natural gas with a ratio of 4/1 enjoys great popularity, also because of low carbon dioxide emissions per energy output. Some authors consider a global hydrogen economy as the logical consequence of this historical decarbonization. With this outlook hydrogen application in fuel cells is more and
10 more in the spotlight [2]. Especially, the proton exchange membrane (PEM) fuel cell technology requiring hydrogen with a high purity is desired by certain car manufacturers for powering their vehicles. [3].

For the usage of excess electricity from wind power and photovoltaics an increasing number of power to gas concepts are being realized. Besides electrolysis
15 of water using renewable electricity, also thermal processing of lignocellulosic biomass can be used for sustainable hydrogen production [4]. In that context it is useful to rely on the established technology of large scale hydrogen production [5].

The investigated process was designed in the style of the well-proven industrial approach, but replacing the fossil feedstock with wood chips. Therefore,
20 the different structure of lignocellulosic biomass as well as its strongly differing elementary composition had to be taken into consideration.

The feed of the studied process was wood gas from the commercial biomass steam gasification plant in Oberwart, Austria. Analogous to hydrogen production
25 based on steam methane reforming, the employed biomass gasifier is also

operated with steam as a gasification agent. A more detailed description of the power plant, including a process flow chart, can be found in the first part of this publication [1]. The subsequently applied unit operations for wood gas conditioning were sulfur tolerant catalysis of the water gas shift (WGS) reaction for
 30 hydrogen enrichment, gas cleaning in a scrubber operated with rapeseed methyl ester (RME) and pressure swing adsorption (PSA) for hydrogen purification. As a demonstration of the high quality product, the operation of a PEM fuel cell was chosen. In order to meet the requirements of this fuel cell type, care had to be taken to avoid the presence of a series of wood gas components in the
 35 BioH₂ product. In the following, the influence of different wood gas components on a PEM fuel cell are described.

Carbon monoxide (CO). The performance of PEM fuel cells is strongly influenced by CO. This is because of dilution effects but mostly because of poisoning of the platinum catalyst. CO is adsorbed on the active surface of the catalyst
 40 and reduces the available area for hydrogen oxidation. Concentrations as low as 0.5 to 4.5 vol.ppm are reported to cause performance losses due to a voltage drop which is directly proportional to the CO concentration [6]. On the surface of the platinum catalyst, CO can be converted to CO₂ according to the water gas shift reaction. The adsorption of CO₂ is inferior to the adsorption of CO
 45 leading to an equilibrium voltage drop after achieving steady state operation. Higher amounts of CO in the feed lead to a complete deactivation of the anode because CO is adsorbed faster than CO₂ can be desorbed. CO poisoning is reversible if the fuel cell is flushed with pure hydrogen [7].

Carbon dioxide (CO₂). The performance loss caused by CO₂ seems to be higher
 50 than with inert components like N₂. The reason seems to be the formation of CO, either through the reverse WGS reaction or an electrochemical reduction reaction. Severe performance loss by these effects is reported for CO₂ concentrations of about 20 % and higher [7].

Hydrogen sulfide (H_2S). H_2S affects the catalyst the same way as CO does.

55 It is adsorbed on the catalyst surface and reduces the area for H_2 oxidation. This mechanism is even observed at concentrations as low as 0.25 vol.ppm. In contrast to CO poisoning, the adsorption of H_2S seems to be irreversible [7]. Also COS is reported to reduce the active surface of the catalyst [8].

Methane (CH_4). According to [9], even high amounts of CH_4 in the feed gas
60 have no negative effects on the performance of a PEM fuel cell.

Ammonia (NH_3). NH_3 is oxidized to NH_4^+ ions reducing the proton concentration at the catalyst layer, leading to a reduction of the anode performance. At long time exposure, NH_4^+ ions migrate into the proton exchange membrane resulting in a conductivity loss. Those effects have already been observed at
65 ammonia concentrations as low as 1 vol.ppm. Recovery of the catalyst with hydrogen seems to be possible but is reported to be time demanding [7].

Air (N_2 and O_2). The inert N_2 reduces the partial pressure of H_2 which leads to a potential loss according to the Nernst equation. The O_2 content in the $BioH_2$ needs to be as low as possible in order to avoid direct formation of water
70 at the anode [7].

2. Concept and Methodology

The employed operation units for WGS catalysis, gas scrubbing and PSA are described in detail in the first part of this article. The generated $BioH_2$ was fed into a PEM fuel cell (MobixaneTM) from AxaneTM which is also described in
75 [1]. This section focuses on the adopted methods of chemical analysis. Figure 1 illustrates the investigated process chain as well as the selected sampling points. Table 1 provides a matrix of the analyzed components at the available sampling points.

The main gas components (CO_2 , N_2 , CO , O_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 and C_2H_2)
80 were separated in a combination of two different columns (7' HayeSep N, 60/80 1/8" SF and 9' Molecular Sieve 13x 45/60, 1/8" SF) in a gas chromatograph

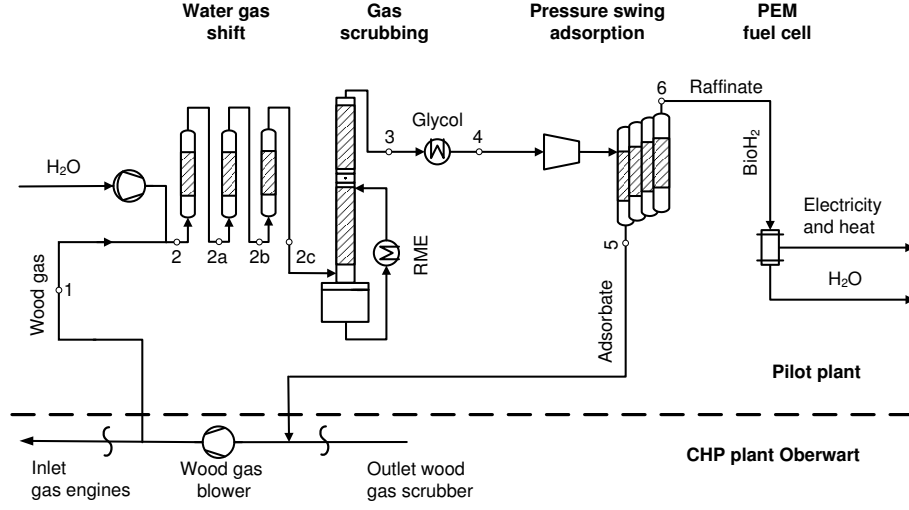


Figure 1: Flowchart of the investigated pilot plant for BioH₂ production including the applied sampling points (1-6) for chemical analysis.

Table 1: Matrix of sampling points and the corresponding chemical analysis. The volumetric flow rate of the PSA feed, raffinate and adsorbate was determined.

Analysis	Sampling point									
	1	2	2a	2b	2c	3	4	5	6	
Main gas components	✓		✓	✓	✓		✓	✓	✓	
Sulfur components	✓		✓	✓	✓		✓	✓	✓	
Tar	✓				✓	✓				
Water	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
BTEX	✓				✓		✓	✓	✓	
Ammonia	✓				✓	✓	✓			
Flow rate							✓		✓	

(GC - Clarus 500TM) from Perkin ElmerTM. A thermal conductivity detector (TCD) was used for quantification. The sulfur components (H₂S, COS, C₄H₄S, CH₃CH₂SH and CH₃SH) were separated in a different column (Rt-XL Sulfur
85 1 m.x 0.95 mm OD) and quantified by a flame photometric detector (FPD). A more detailed description of the applied methods can be found in [10]. Prior to GC injection, the water containing sampling streams of the WGS unit were dried at -3 °C in two gas washing bottles filled with ethylene glycol which were connected in series. A gas meter from Kromschröder (BKG2,5T) was used to
90 quantify the volumetric flow rate of the dry sampling gas. A corresponding increase in weight of the ethylene glycol filled flasks enabled an estimation of the water content. Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) were measured by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS, Shimadzu QP2010 PlusTM). For the quantification of NH₃ an absorption method was used. A sam-
95 ple of 1 $\frac{\text{NL}}{\text{min}}$ was extracted from the process for three hours and passed through three gas washing bottles connected in series in a cooling bath at 0 °C. The bottles were filled with 0.05 M H₂SO₄, which solves NH₃ in the form of NH₄⁺ ions. NH₄⁺ ions were quantified by ion chromatography (Dionex ICS 5000TM). Tar sampling was performed at -8 °C in gas washing bottles filled with toluene.
100 For each tar analysis a sampling stream of 2 $\frac{\text{NL}}{\text{min}}$ was taken over a period of 8 hours. For detection of the tar components a gas chromatograph from Perkin ElmerTM (XL GCTM) coupled with a mass spectrometer from Perkin ElmerTM (Turbo Mass MSTM) was used. A detailed description of the applied method for tar analysis can be found in [11]. The H₂ content was determined via mass
105 balance. The volumetric flow rates of PSA feed and raffinate were quantified with diaphragm gas meters. The adsorbate flow rate was calculated via mass balance. The flow rate of wood gas at the inlet of the WGS unit was calculated via mass balance based on the feed flow rate of the PSA and the change of the gas composition according to the WGS reaction. Standard reaction enthalpies
110 were calculated based on the standard formation enthalpies in [12].

3. Results and Discussion

The overall performance of the process in terms of H₂ recovery was discussed in [1]. 0.56 $\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ of dry wood gas were extracted after the CHP plant scrubber. Catalysis of the WGS reaction caused an increase in the volumetric feed flow rate of the PSA to 0.70 $\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$. In the PSA unit the feed was split into 0.42 $\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ of adsorbate and 0.28 $\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ of raffinate, respectively BioH₂. In this chapter the evolution of the gas composition along the process chain is presented. All results are measured gas compositions, except for the adsorbate composition which was calculated via mass balance. Table 2 depicts the evolution of the main gas components detected with the TCD detector of the GC.

Table 2: Results of the analysis of the main gas components; BDL = Below Detection Limit, DL = 2 vol.ppm, the adsorbate composition (5) was calculated via mass balance

∞	Sampling										
	point	Unit	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂
	1	vol. %	22.7±0.8	2.3±0.3	0.17±0.03	0.15±0.02	0.1±0.02	2.3±0.4	10.0±0.3	24±1	38.0±1.2
	2a	vol. %	36.9±0.8	1.8±0.1	0.17±0.02	0.001±0.001	0.06±0.01	1.8±0.1	8.2±0.1	1.9±0.3	49.2±0.9
	2b	vol. %	37.0±0.8	1.8±0.1	0.17±0.03	BDL	0.08±0.04	2±0.1	8.1±0.2	1.3±0.2	49.5±0.9
	2c	vol. %	37.1±0.9	1.9±0.2	0.18±0.02	BDL	0.07±0.06	1.9±0.3	8.2±0.2	1.0±0.1	49.6±0.9
	4	vol. %	36.9±0.2	1.6±0.3	0.14±0.03	BDL	0.03±0.01	1.5±0.1	8.0±0.2	0.98±0.04	50.9±0.4
	5	vol. %	61.4	2.6	0.23	BDL	0.03	2.6	13.3	1.63	18.2
	6	vol. %	BDL	BDL	BDL	BDL	0.02±0.0003	0.01±0.004	BDL	BDL	99.97±0.004

The WGS unit with an overall CO conversion rate of about 95 % increased the H₂ content from 38 vol.%_{db.} to about 50 vol.%_{db.}. The simultaneous increase in the dry gas flow rate by 25 % led to a general dilution effect. C₂H₂ was
125 totally hydrogenated to C₂H₄ and could not be detected at the outlet of the WGS unit. C₂H₄ was assumed to be partly hydrogenated to C₂H₆. The overall mass balance of C₂H_x components was closing to a degree of 98%. The slightly
130 higher content of H₂ in the PSA feed (4) compared to the outlet of the WGS unit (2c) could be explained by the low solubility of hydrogen in water as well as the removal of a series of gas components in the scrubber unit (e.g. benzene and ammonia). It is also illustrated that O₂ and N₂ were the only detectable impurities that were fed into the fuel cell. O₂ is reported to be tolerated up to 500 vol.ppm and N₂ has just dilution effects on the PEM fuel cell [7].

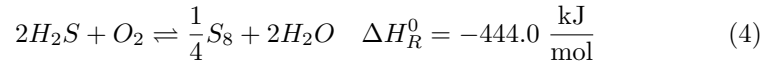
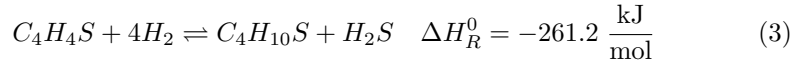
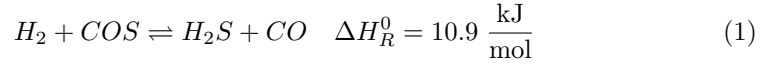
Evolution of sulfur components along the process is provided in table 3. The low sulfur load in the wood gas represented a good precondition for high

Table 3: Results of the analysis of the sulfur components; DL = 0.3 vol.ppm

Sampling point	Unit	H ₂ S	COS	C ₄ H ₄ S
1	vol.ppm	59±10	1.0±0.1	7.2±3.1
2a	vol.ppm	49±4	BDL	2.0±0.7
2b	vol.ppm	50±3	BDL	1.0±0.5
2c	vol.ppm	4±1	BDL	1.0±0.6
4	vol.ppm	2.5±0.3	BDL	0.3±0.01
5	vol.ppm	0.4±0.3	BDL	0.5±0.3
6	vol.ppm	BDL	BDL	BDL

catalyst activities in the WGS unit [13]. Proved by constant H₂S concentrations, catalyst sulfidation was completed in the first two reactors where the main CO conversion took place. Anyway, only 4 vol.ppm of H₂S were measured after the third reactor, assuming an incomplete sulfidation of this stage during the presented study. COS was not detected at the outlet of the WGS unit, what could be explained with the reactions shown in equations 1 and 2. The decrease

in thiophene (C_4H_4S) along the WGS unit is suggested to be due to the reaction of thiophene hydrogenolysis in equation 3 [13]. Less C_4H_4S and H_2S could be detected after gas scrubbing. The organic C_4H_4S was assumed to dissolve in RME whereas H_2S dissolved in condensate. Table 3 also indicates that a fraction of the present H_2S in the feed was captured in the PSA unit. As small amounts of O_2 were present in the PSA feed, this is explained by the formation of elementary sulfur according to equation 4 [14].



Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) is shown in
135 table 4. In the WGS unit no significant change in the BTX composition could
be observed, apart from the a dilution effect due to an increased volumetric gas
flow rate. Hydrogenation of styrene (see table 5) was assumed to be responsible
for the formation of ethylbenzene as a side reaction in the WGS unit. The
scrubber unit removed the majority of the BTEX compounds. Only benzene
140 and toluene could be detected at the inlet of the PSA unit. Analysis of the
PSA raffinate and adsorbate suggests a complete adsorption and subsequent
desorption of these compounds from the activated carbon.

Table 4: Results of the analysis of BTEX; DL = 1 vol.ppm

Sampling point	Unit	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene
1	vol.ppm	3296±36	201±5	1.3±0.6	1.1±0.6
2c	vol.ppm	2850±54	176±6	33±12	2.2±0.9
4	vol.ppm	536±5	17±2	BDL	1.2±0.6
5	vol.ppm	641±13	21±1	BDL	BDL
6	vol.ppm	BDL	BDL	BDL	BDL

The results of tar analysis in table 5 are based on one continuous sample. Therefore no standard deviations can be given.

145 As a side reaction in the WGS unit, styrene and indene were probably hydrogenated to form ethylbenzene (find table 4) and indane (not analyzed). Furthermore a hydrogenation of phenylacetylene to ethylbenzene as well as a hydrogenation of acenaphthylene to acenaphthene can be assumed. Besides the frequently observed dilution effect, naphthalene as the predominant tar component
150 was probably not affected in the WGS unit. In the scrubbing unit, all tar components except naphthalene could be removed below the detection limit.

Table 5: Results of the analysis of tar components (one continuous sample); DL = $1 \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$

Component	Unit	1	2c	3
Naphthalene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	1139	824	2
Styrene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	247	BDL	BDL
Indene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	191	9	BDL
Phenylacetylene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	25	BDL	BDL
Mesitylene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	BDL	4	BDL
Benzofuran	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	2	BDL	BDL
1-Benzothiophene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	2	BDL	BDL
2-Methylnaphthalene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	5	4	BDL
1-Methylnaphthalene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	3	2	BDL
Biphenyl	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	1	BDL	BDL
Acenaphthylene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	13	BDL	BDL
Acenaphthene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	2	7	BDL
Anthracene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	2	4	BDL
Flouranthene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	1	3	BDL
Pyrene	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3_{db.}}$	1	3	BDL

The results of NH_3 analysis in table 6 are based on one continuous sample. Therefore no standard deviations can be given. Apart from the dilution effect

in the WGS unit no influence of the catalyst on NH_3 was observed. In the
 155 scrubbing unit the amount of NH_3 was reduced below the detection limit. There
 was no NH_3 was present at the inlet of the PSA unit.

Table 6: Results of the analysis of NH_3 (one continuous sample); DL = 1 vol.ppm

Sampling point	Unit	NH_3
1	vol.ppm	954
2c	vol.ppm	740
3	vol.ppm	1
4	vol.ppm	BDL

4. Conclusion and Outlook

Continuous BioH_2 production from wood gas was achieved in a process based
 on catalysis of the WGS reaction, gas scrubbing and PSA. The aim of this poly-
 160 generation approach was to minimize its complexity at acceptable H_2 recoveries.
 The process utilized one single compression step and worked flawlessly for 250
 hours. A detailed description of the pilot plant and the overall process perfor-
 mance is provided in part 1 of this publication.

Wood gas components can affect a PEM fuel cell in many ways. A process
 165 chain for wood gas conditioning is required which provides a suitable feed flow
 in order to prevent catalyst poisoning of the electrodes. In this context CO ,
 CO_2 , H_2S , NH_3 and C_xH_y should not be present in the feed flow of a PEM fuel
 cell. The investigated process chain was capable of providing BioH_2 free from
 these components. The only detected impurities in the PSA raffinate were O_2
 170 (0.02 vol.%_{db.}) and N_2 (0.01 vol.%_{db.}) which enabled a flawless operation of a
 PEM fuel cell (MobixaneTM) from AxaneTM.

Future work has to focus on the behaviour of certain components along the
 process chain. Especially the behaviour of higher sulfur loads in the PSA unit
 will be studied. In order to reduce the detection limit of impurities in the
 175 BioH_2 an adsorption tube will be installed in the feed of the fuel cell. The

given results of feed flows and gas compositions represent measured values. Simulation work is currently carried out in order to provide a balanced solution of the overdetermined system. Prior to the planned scale up of the process, also the long term stability of the PEM fuel cell operated with BioH₂ will be demonstrated.

5. Acknowledgements

The authors would like to thank the project partners: Energie BurgenlandTM, Air LiquideTM, Binder IndustrieanlagenbauTM and ctsTM. The company Clariant[©] is gratefully acknowledged for providing the WGS catalyst. Especially the CHP plant Oberwart should be pointed out providing a unique working environment and a stable supply of product gas. Also the work from Christian Jordan on aromatic compounds analytics is greatly acknowledged. Nicolas Diaz received financial support from Conicyt-Becas Chile. Bioenergy2020+ is funded within the Austrian COMET program managed by the Austrian Research Promotion Agency (FFG). The financial support of the funding association FFG and the Austrian Climate and Energy Fund is gratefully acknowledged.

6. References

- [1] F. Benedikt, M. Kraussler, J. Hinteregger, N. Diaz, S. Fail, S. Bosch, M. Hackel, R. Rauch, H. Hofbauer, Wood gas processing for hydrogen generation suitable for pem fuel cells - part 1: Design and basic results, Article, 2014.
- [2] S. Dunn, Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 235–264.
- [3] F. C. today, Fuel cell electric vehicles: The road ahead, 2013.
- [4] G. Gahleitner, Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 2039 – 2061.

- [5] K. Liu, C. Song, V. Subramani, Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, Wiley, 2010.
- 205 [6] R. Benesch, T. Jacksier, Hydrogen and material quality issues for PEM fuel cells, in: Vehicle Power and Propulsion, 2005 IEEE Conference, 2005, pp. 646–651. doi:10.1109/VPPC.2005.1554601.
- [7] B. M. Besancon, V. Hasanov, R. Imbault-Lastapis, R. Benesch, M. Barrio, M. J. Mlnvik, Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells, 210 International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2350–2360.
- [8] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik, Springer Vieweg, 2013.
- [9] I. Blessing, C. Gardner, M. Ternan, Separation of hydrogen from a hydrogen / methane mixture using a PEM fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 908–914.
- 215 [10] N. Diaz, Hydrogen Separation from Producer Gas Generated by Biomass Steam Gasification, Ph.D. thesis, Vienna University of Technology, 2013.
- [11] U. Wolfesberger, I. Aigner, H. Hofbauer, Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification of wood-influence of temperature and pressure, Environmental Progress & Sustainable Energy 28 (2009) 220 372–379.
- [12] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, CRC Press, 2005.
- [13] M. V. Twigg, Catalyst Handbook-Chapter 6: The Water-gas Shift Reaction, Manson Publishing, 1989.
- 225 [14] M. Brune, Verfahren zur Entschwefelung von flüssigen handelsüblichen Brennstoffen, 27-29, Scientific Publishing, 2009.

IMPRESSUM

Verfasser

Technische Universität Wien
Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik und technische
Biowissenschaften

Getreidemarkt 9/166 1060-Wien
Tel: +43 (1) 58801 166303
Fax: +43 (1) 58801 - 159 99
E-Mail: Reinhard.Rauch@tuwien.ac.at
Web: [www.vt.tuwien.ac.at/chemische_
verfahrenstechnik_und_energietechnik/
/synthetische_biotreibstoffe/](http://www.vt.tuwien.ac.at/chemische_verfahrenstechnik_und_energietechnik/synthetische_biotreibstoffe/)

AutorInnen

Reinhard Rauch
Silvester Fail

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
E-Mail: office@klimafonds.gv.at
Web: www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige
Verantwortung für den Inhalt dieses
Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise
die Meinung des Klima- und Energiefonds
wider.

Der Klima- und Energiefonds ist nicht für die
Weiternutzung der hier enthaltenen
Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH