

Thermochemische Eigenschaften von kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen für die partielle Oxidation von Teeren aus der Biomassevergasung

Mingshui Ma

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 473

ISBN 978-3-95806-426-3

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

Thermochemische Eigenschaften von kombinierten Katalysator- und Sauerstoff- trägersystemen für die partielle Oxidation von Teeren aus der Biomassevergasung

Mingshui Ma

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 473

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-426-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2019

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 473

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2012)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-426-3

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Ein großes, bislang nicht vollständig gelöstes Problem bei der Biomassevergasung stellt dabei der hohe Anteil an höher siedenden Kohlenwasserstoffen (Teer) im Brenngas dar, welche zu einem hohen apparate- und betriebstechnischen Aufwand führen und vor weiterer Behandlung und Nutzung aus dem Gas entfernt werden müssen. In der vorliegenden Arbeit wird die katalytisch partielle Oxidation als ein thermochemisches Verfahren zur Teerentfernung bzw. -umwandlung in Brenngasen unter Einsatz eines kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystems vorgestellt. Der für die partielle Oxidation der Teere erforderliche Sauerstoff wird durch Einsatz eines geeigneten Sauerstoffträgers zur Verfügung gestellt. Dieser Sauerstoffträger dient gleichzeitig als Trägermaterial für den Katalysator.

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden verschiedene Sauerstoffträger hergestellt und mittels TG-Messungen auf ihre Redox-Eigenschaften untersucht. Darüber hinaus wurden verschiedene Katalysatoren synthetisiert und mittels Molekularstrahl Massenspektrometer (MBMS) auf ihre katalytische Aktivität analysiert. Bereits im Labormaßstab wurde der Einfluss von Spurenstoffen wie HCl, KCl und H₂S auf die Leistungsfähigkeit des Materialsystems untersucht.

Auf Basis der Ergebnisse der Laboruntersuchungen zeigten CSFM5555 und Ilmenit vielversprechende Eigenschaften als Sauerstoffträger. Sie stellten genügend Sauerstoff für die Teeroxidation zur Verfügung und zeigten gute Redox-Eigenschaften für die Regeneration. Als ein potentieller Katalysator besitzt NiO eine sehr hohe katalytische Aktivität. Während der Versuche zeigte das kombinierte Katalysator- und Sauerstoffträgersystem einen hohen Umsatz von Naphthalin, welches als Modellteer verwendet wurde. Um die Katalysatorvergiftung (NiO) durch H₂S zu verhindern, wurde ein CuO-Sorbent für die H₂S-Sorption eingesetzt. In Kombination mit dem Katalysator- und Sauerstoffträgersystem wurde die Leistung des Katalysators durch Einsatz des CuO-Sorbents signifikant verbessert.

Zusammenfassend werden im Rahmen dieser Arbeit geeignete Sauerstoffträger, Katalysatoren sowie ein CuO-Sorbent für die H₂S-Sorption identifiziert, die in Kombination eine effektive Teerentfernung ermöglichen.

Abstract

A big, not yet completely solved problem in biomass gasification processes is the high proportion of higher-boiling hydrocarbons (tars) in the fuel gas, which always leads to high equipment and operating costs. Therefore, a high effort has to be made to remove them from the fuel gas. In this thesis, catalytic partial oxidation is applied as a thermo-chemical method to remove tar and convert it into fuel gas by using a combined system of catalyst and oxygen carrier. By this method, the amount of oxygen needed for the partial oxidation of tar will be supplied by an oxygen carrier, which will also serve as a carrier of the catalyst.

Several oxygen carrier materials were manufactured and tested for their redox properties by conducting TG measurements. In addition, different catalyst materials were synthesized and analysed by a molecular beam mass spectrometer for their catalytic activities. The influence of trace substances (such as HCl, KCl and H₂S) on the performance of the material systems was also tested on laboratory-scale.

Based on the results of laboratory tests, CSFM5555 and ilmenite exhibited very promising properties as oxygen carriers. They can supply a sufficient amount of oxygen for the oxidation of tar and show good redox properties for the regeneration. As a potential catalyst material, NiO showed high catalytic activity. During testing, the combination of these two material groups showed high ability for the removal of naphthalene, which was used as a model component for tar. In order to prevent the catalyst (NiO) from being poisoned by H₂S, H₂S sorbents (CuO) were used. The utilisation of H₂S sorbents in combination with the catalyst-oxygen-carrier system enhanced significantly the performance of the catalyst.

In conclusion, suitable oxygen carrier materials, catalysts and sour gas sorbents will be identified in this work, which in combination enable the proposed tar removal process.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	5
3. Grundlagen	7
3.1 Biomasse	7
3.1.1 Definition von Biomasse	7
3.1.2 Energetische Nutzung von Biomasse	9
3.2 Biomassevergasungstechniken	12
3.2.1 Grundlagen zur Biomassevergasung	12
3.2.2 Vergasungsverfahren	14
3.3 Teerentfernung aus der Biomassevergasung	18
3.3.1 Teerbildung	18
3.3.2 Physikalische Methoden	20
3.3.3 Katalytische Methoden	22
4. Experimentelles	27
4.1 Messmethoden	27
4.1.1 Thermogravimetrie (TG)	27
4.1.2 Molekularstrahlmassenspektrometrie (MBMS)	30
4.2 Materialien und Untersuchungsatmosphären	36
4.2.1 Materialauswahl	36
4.2.2 Vorbereitung und Herstellung der Materialien	40
4.2.3 Untersuchungsatmosphären	44

4.3 Versuchsaufbauten und Versuchsdurchführung	46
4.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung der Thermogravimetrie (TG).....	46
4.3.2 Versuchsaufbau und -durchführung der Molekularstrahlmassenspektrometrie (MBMS).....	48
4.3.3 Quantifizierung und Kalibrierung der Naphthalin-Konzentration mittels MBMS	54
5. Ergebnisse und Diskussion	57
5.1 Grundcharakterisierungen der Materialien in „sauberen“ Gasen	57
5.1.1 TG-Messungen der Sauerstoffträger in Luft	57
5.1.2 TG-Messungen der Sauerstoffträger in Ar/H ₂	62
5.1.3 TG-Messungen der Sauerstoffträger in Synthesegas.....	68
5.1.4 MBMS-Messungen der Katalysatoren	74
5.1.5 Diskussion der Materialeigenschaften in „sauberen“ Gasen	81
5.2 Einflüsse von Spurenstoffen auf die Stabilität von Katalysator- und Sauerstoffträgermaterialien	83
5.2.1 Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen auf Sauerstoffträger ...	83
5.2.2 Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen auf Katalysatoren.....	88
5.2.3 Einfluss eines CuO-Sorbents auf den Katalysator durch H ₂ S- Sorption	92
5.2.4 Diskussion der Einflüsse von Spurenstoffen auf die Stabilität von Katalysator- und Sauerstoffträgermaterialien	94
5.3 Untersuchung der Eigenschaften der kombinierten Materialsysteme	96
5.3.1 Charakterisierung der kombinierten Materialsysteme.....	96
5.3.2 TG-Messungen der kombinierten Materialsysteme	101
5.3.3 MBMS-Messungen der kombinierten Materialsysteme in Helium	105
5.3.4 MBMS-Messungen der kombinierten Materialsysteme in He/H ₂	111
5.3.5 Diskussion der Eigenschaften der kombinierten Materialsysteme.....	116
6 Zusammenfassung.....	119

Literaturverzeichnis	123
Abbildungsverzeichnis	137
Tabellenverzeichnis	143
Formel und Abkürzungsverzeichnis	145
Anhang	147
A.1 XRD-Analyse der unbenutzten Materialien	147
A.2 Einstellungen am MBMS	156

1. Einleitung

Die energetische Nutzung von biogenen Brennstoffen gewinnt im Zusammenhang mit der Substitution von fossilen Brennstoffen und der damit verbundenen Verminderung des fossilen CO₂-Ausstoßes zunehmend an Bedeutung. Im Vordergrund steht die Schonung der Umwelt durch den Einsatz von Biomasse zur Strom- und Wärmeerzeugung, um somit einen Beitrag zur Reduzierung der fossilen CO₂-Emissionen im Rahmen der Kyoto-Protokolle und der Ressourcenschonung zu leisten.

Die Vergasungstechnologie stellt eine Methode für die energetische Nutzung der Biomasse dar. Die Anwendung der Vergasungstechnologie zur Strom- und Wärmeerzeugung ermöglicht es, kleine dezentrale Anlagen mit regionaler Versorgungsstruktur und hohen Wirkungsgraden zu realisieren. Ein Nachteil der Biomassevergasung besteht in der Bildung von unerwünschten höher siedenden Kohlenwasserstoffen bzw. Teeren [Gil97], [Gil99], [Dev03]. Dies schränkt die Endnutzung des Gases in einem BHKW (Blockheizkraftwerk) erheblich ein und verzögert die Etablierung der Technik am Markt beträchtlich. Der derzeitige Entwicklungsstand für die Teerentfernung ist jedoch noch nicht ausreichend, einen sicheren und wirtschaftlichen Betrieb garantieren zu können. Für z.B. eine gasmotorische Nutzung des erzeugten Brenngases werden an dessen Qualität sehr hohe Anforderungen gestellt. Diese werden derzeit nicht oder nur mit einem sehr hohen apparate- und betriebstechnischen Aufwand erreicht. Als wesentliches physikalisches Verfahren wird die Gaswäsche angesehen, mit der viele Störstoffe aus dem Gas entfernt werden können [Ani11]. Nachteilig dabei ist jedoch der Anfall PAK-haltiger Schlämme und phenolhaltiger Abwässer. Diese müssen durch den Betreiber einer solchen Anlage entweder mit hohem technischem Aufwand aufbereitet werden oder kostenintensiv entsorgt werden.

Als eine effektive Methode kommt ein katalytisch aktives thermochemisches Verfahren für die Teerentfernung bzw. -umwandlung zum Einsatz - die katalytisch partielle Oxidation. Die partielle Oxidation erfolgt unter unterstöchiometrischer Sauerstoffzugabe, wobei die CH- und CHO-Verbindungen (Teere) zu CO und H₂ reagieren und möglichst wenig zu CO₂ und H₂O vollständig oxidiert werden. Mit Hilfe einer Luftzumischung zu den Brenngasen und des Einsatzes eines Katalysators lässt sich eine oxidative katalytische Teerspaltung realisieren [Miy05], [Miy06]. Allerdings sind mit dem Einsatz von Luft als Oxidationsmittel einige Nachteile verbunden, wie z.B. die Brenngasverdünnung, die ungleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs und die Begünstigung der Totaloxidation.

In dieser Arbeit wird für die partielle Oxidation der Teere ein kombiniertes Materialsystem aus Sauerstoffträger und Katalysator vorgestellt. Das Sauerstoff-trägermaterial setzt den für die Reaktion benötigten Sauerstoff nach Bedarf frei, damit die höher siedenden Kohlenwasserstoffe (Teere) unter Sauerstoffzugabe durch den Katalysator partiell oxidiert werden können. Dieser Sauerstoffträger dient gleichzeitig als Trägermaterial für den Katalysator. Bisher ist aus der Literatur kaum ein System für diese spezielle Anwendung bekannt.

In Anlehnung an das CLC-Verfahren (Chemical Looping Combustion, [Ish94], [Hos08]) wird eine Gasaufbereitungsapparatur aus zwei Reaktoren entwickelt, welche wechselseitig mit teerhaltigem Biogas bzw. Luft betrieben werden (s. Abb. 1.1). Beim Betrieb mit teerhaltigem Biogas wird Teer durch die katalytische partielle Oxidation entfernt und gleichzeitig Sauerstoff aus dem kombinierten Materialsystem ausgenutzt. Bei Erreichen bzw. kurz vor O₂-Erschöpfung des Materials wird das Betriebsgas im Reaktor auf Luft umgeschaltet, wobei das kombinierte Materialsystem mit Luft regeneriert wird, so dass es wieder für das nächste Teerentfernungsverfahren bereit stehen kann. Im Reaktor mit dem in der vorherigen Regenerierungsphase mit O₂ regenerierten Materialsystem wird dann das teerhaltige Biogas zugeführt und dort gereinigt. Auf diese Art und Weise kommt es zu einem kontinuierlichen Teerentfernungsprozess.

Ein Modell, welches die Kondensation von Teer, den Sauerstoffausbau aus dem Sauerstoffträger beim Aufheizen und die Reaktion zwischen Teer und Sauerstoff

beschreibt, wurde vom Projektpartner TU Dresden entwickelt [Böh10]. Mit Hilfe dieses Modells können die Anforderung an die Sauerstoffkapazität und das temperaturabhängige Sauerstoffausbauverhalten der Sauerstoffträger ermittelt werden.

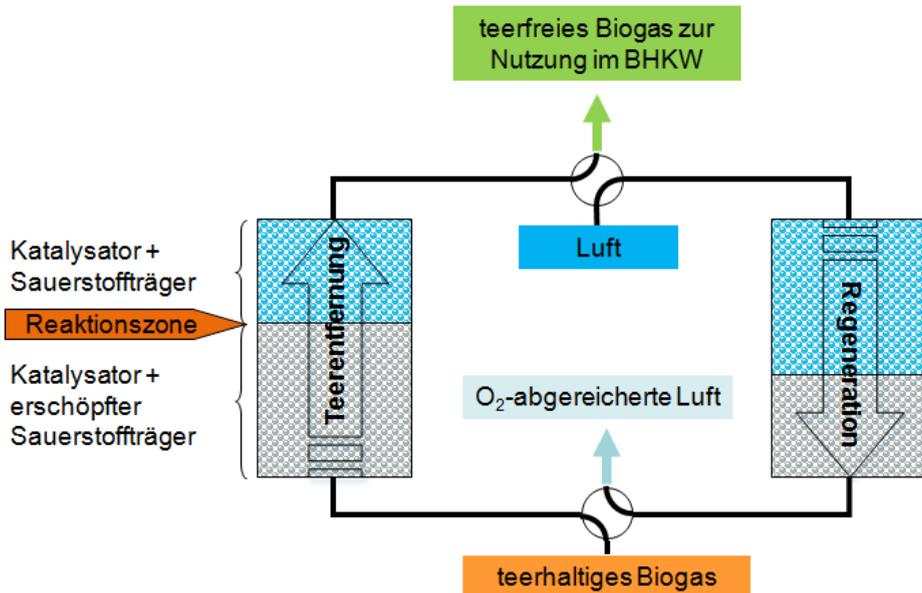


Abb. 1.1: Zwei Parallel-Reaktoren mit kombinierten Katalysator- und Sauerstoff-trägersystem für die Teerentfernung

2. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die thermochemische Charakterisierung kombinierter Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme, um eine Grundlage für eine Auswahl der kombinierten Materialsysteme für die Gasreinigung (Teerentfernung) kleiner Biomasse-Vergasungsanlagen vorzubereiten. Dazu sind einerseits die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger, z.B. Kinetik und Kapazität, zu quantifizieren. Andererseits sind die katalytische Aktivität der Katalysatoren und die Katalysator-Deaktivierung zu untersuchen.

Anhand einer Literaturrecherche sollen in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Fraunhofer IKTS potentiell geeignete Materialsysteme ausgewählt werden. Danach werden im Rahmen der Laboruntersuchungen die ausgewählten Materialien jeweils in „sauberen“ Gasen wie Luft, Ar/H₂ und Modell-Synthesegas untersucht. Anschließend werden die Einflüsse von Spurenstoffen wie HCl, KCl und H₂S auf Eigenschaften der zu testenden Materialien untersucht. Schließlich soll der Einfluss von Sorbentien zur Spurenstoff-Sorption untersucht werden.

Die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger werden durch thermogravimetrische Untersuchungen mit Hilfe einer Magnetschwebewaage in verschiedenen Gasatmosphären ermittelt. Zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren wird hierbei ein Molekularstrahl Massenspektrometer (MBMS - Molecular Beam Mass Spectrometer) eingesetzt. Die thermochemische Beständigkeit der Materialien wird durch zyklische Messungen in Modell-Synthesegas mit bzw. ohne Spurenstoffe untersucht. Alle Messproben werden vor und nach den zyklischen Messungen mittels REM (Rasterelektronenmikroskopie), EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) und XRD (Röntgendiffraktometrie) charakterisiert.

Auf Basis der identifizierten Charakteristiken und Eigenschaften der Materialien soll schließlich ein geeignetes Katalysator- und Sauerstoffträgersystem für die Teerentfernung festgelegt und ggf. optimiert werden.

3. Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden eine Definition des Begriffs Biomasse und einige Verfahren für die energetische Nutzung der Biomasse vorgestellt, wobei das thermochemische Umwandlungsverfahren eine wesentliche Rolle spielt. Weiterhin werden Grundlagen zu Biomassevergasungstechniken sowie die verschiedenen Vergasertypen beschrieben. Abschließend werden die unterschiedlichen Methoden für die Teerentfernung ausführlich vorgestellt. Dazu zählen die physikalischen und die katalytischen Methoden.

3.1 Biomasse

3.1.1 Definition von Biomasse

Als Biomasse werden nach [Kal01] sämtliche Stoffe organischer Herkunft, die nicht aus fossilem Ursprung stammen, bezeichnet. Nach dieser Definition beinhaltet Biomasse die in der Natur lebende Phyto- und Zoomasse (z.B. Pflanzen und Tiere), die daraus resultierenden Nebenprodukte, Rückstände und Abfälle (z.B. tierische Exkremete), abgestorbene aber nicht fossile Phyto- und Zoomasse (z.B. Stroh und Holz) sowie durch eine stoffliche Nutzung und eine technische Umwandlung entstandene Stoffe (z.B. Schwarzlauge, Papier, Zellstoff, Schlachthofabfälle, Hausmüll, Pflanzenöl, Alkohol).

Darüber hinaus wird Biomasse zusätzlich in Primär- und Sekundärprodukte eingeteilt. Bei den Primärprodukten wird solare Strahlung mit Hilfe der Pflanzen durch direkte Photosynthese in organische Materie umgewandelt. Darunter fällt die gesamte Pflanzenmasse [Kal01]. Im Gegensatz zu den Primärprodukten beziehen die Sekundärprodukte ihre Energie indirekt von der Sonne, d. h., sie werden durch den

Ab- und Umbau organischer Substanz in höheren Lebewesen gebildet. Dazu zählen die gesamte Zoomasse und auch daraus resultierte Substanzen.

Nach § 2 der Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (Biomasseverordnung) wird Biomasse als organische Stoffe sowie deren Umwandlungsprodukte, die zur Gewinnung von Strom geeignet sind und nachfolgend als Bioenergieträger bezeichnet werden, definiert [BIO12]. Dabei wird Biomasse in feste, flüssige und gasförmige Bioenergieträger unterteilt.

Die biogenen Festbrennstoffe lassen sich anhand des in Abb. 3.1 gezeigten Schemas in holz- und halmgutartige Brennstoffe klassifizieren, die sich aus den Rückständen bei der Primärproduktion bzw. aus den angebauten Energiepflanzen ergeben [Har97].

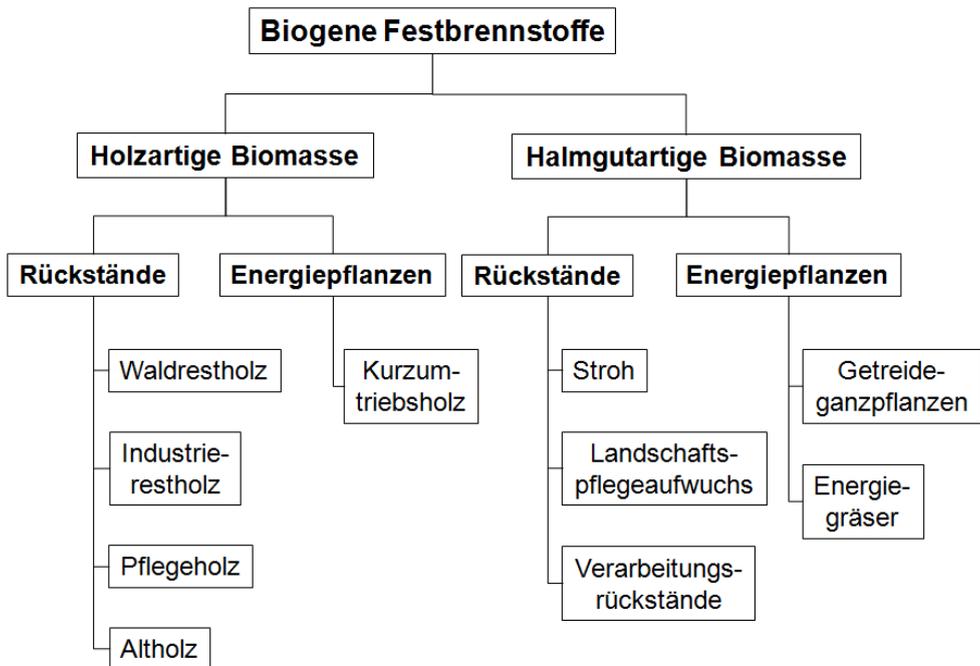


Abb. 3.1: Systematik der biogenen Festbrennstoffe [Har97]

Die flüssigen Bioenergieträger sind beispielsweise Ethanol aus Zucker- und Stärkepflanzen (z.B. aus Zuckerrüben und Kartoffeln), Methanol aus lignocellulosehaltiger Biomasse (z.B. aus Holz) und Pflanzenöle aus ölhaltigen Pflanzen (z.B. aus Raps und Sonnenblumen). Als gasförmiger Bioenergieträger wird das durch bakterielle Umsetzung organischer Substanzen aus forst- und landwirtschaftlichen Ursprüngen (z.B. Gülle und Dung) oder aus Rest- und Abfallstoffen erzeugte Bio-, Klär- oder Deponiegas bezeichnet.

3.1.2 Energetische Nutzung von Biomasse

Biomasse kann durch verschiedene Techniken und Verfahren in die gewünschte End- bzw. Nutzenergie umgewandelt werden. Bei den Verfahren zur Umwandlung der eingesetzten Biomasse in feste, flüssige oder gasförmige Sekundärenergieträger können als Zwischenstufe vor der Umwandlung in die letztlich gewünschte End- bzw. Nutzenergie zwischen den physikalisch-chemischen, biochemischen und thermochemischen Veredelungsverfahren unterschieden werden (s. Abb. 3.2) [Kal01].

Bei den physikalisch-chemischen Verfahren sind im Wesentlichen alle Möglichkeiten zur Aufbereitung von Energieträgern auf Pflanzenölbasis, wie z.B. Zerkleinern, Pressen, Extraktion, Pelletieren und Brikettieren, zu verstehen. Beispielsweise durch Pressen der ölhaltigen Pflanzen wird Pflanzenöl gewonnen, das in seiner Reinform als auch nach einer chemischen Umwandlung zu Pflanzenölmethylester (PME) in Motoren bzw. Heizkraftwerken als Treib- oder Brennstoff energetisch nutzbar ist.

Bei den biochemischen Veredelungsverfahren wird Biomasse mit Hilfe von Mikroorganismen und damit durch biologische Prozesse (Anaerober Abbau, Aerober Abbau und Alkoholgärung) in Sekundärenergieträger (Biogas, Ethanol) bzw. in End- oder Nutzenergie (Wärme) umgewandelt. Durch eine Alkoholgärung aus Zucker-, Stärke- und cellulosehaltiger Biomasse mit Hilfe von Hefen lässt sich Ethanol produzieren, welches als Treib- und Brennstoff in Motoren oder Verbrennungsanlagen eingesetzt werden kann. Beim anaeroben Abbau organischer Stoffe wird durch die Aktivität bestimmter Bakterien Biogas freigesetzt, das 55 bis 70 % Methan und 30 bis 45 % Kohlenstoffdioxid beinhaltet. Es kann in Gasbrennern oder Motoren

zur Kraftbereitstellung bzw. zur Wärme- und Strombereitstellung verwendet werden. Beim aeroben Abbau der Biomasse mit Luftsauerstoff wird Wärme freigesetzt, welche mit Hilfe von Wärmepumpen gewonnen werden kann und in Form von Niedertemperaturwärme verwendet wird.

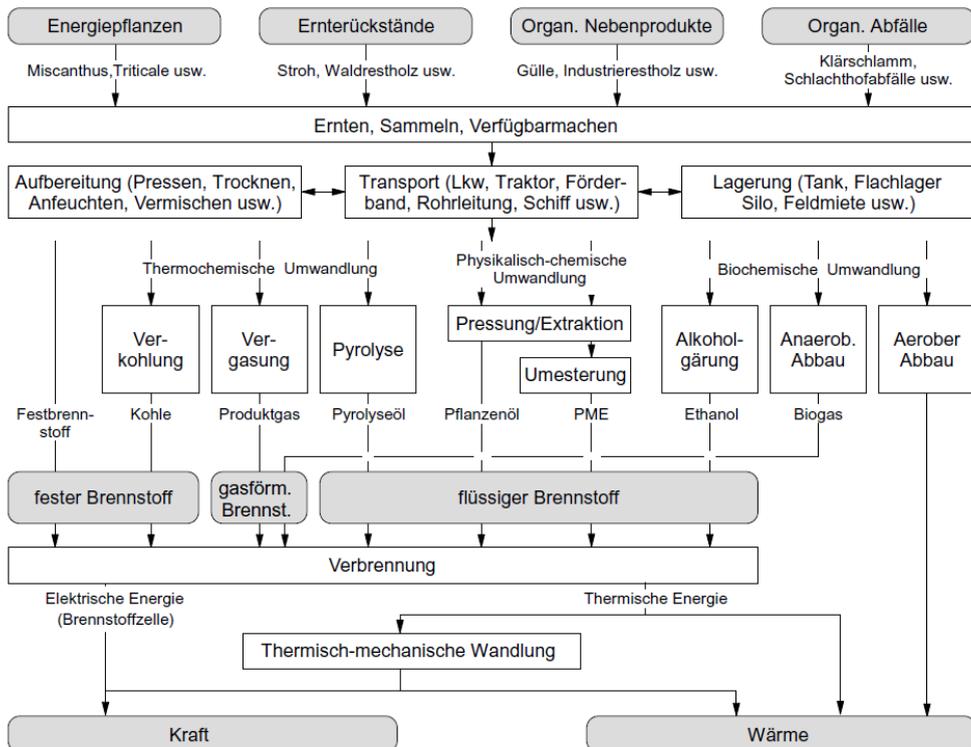


Abb. 3.2: End- bzw. Nutzenergiebereitstellung aus Biomasse [Kal01]

Bei den thermochemischen Verfahren werden biogene Festbrennstoffe unter Wärmeeinfluss primär in feste, flüssige und/oder gasförmige Sekundärenergieträger (z.B. Holzkohle, Pyrolyseöl und Produktgas) umgewandelt. Dazu zählen die Verkohlung, die Pyrolyse und die Vergasung. Bei der Verkohlung wird die organische Masse der Biomasse aufgrund des Einflusses von Wärme zersetzt und so wird schließlich Holzkohle gewonnen. Die dafür erforderliche Prozessenergie wird häufig durch eine Teilverbrennung des Rohstoffs (z.B. des eingesetzten Holzes) angeboten.

Die gewonnenen Festbrennstoffe (z.B. Holzkohle) kann in entsprechenden Anlagen wiederum zur Wärme- und Stromerzeugung eingesetzt werden. Alternativ werden die nach der Verkohlung gewonnenen Festbrennstoffe auch stofflich als Aktivkohle benutzt. Bei der Pyrolyse werden feste organische Stoffe bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffabschluss durch einen pyrolytischen Abbau zu flüssigen Komponenten umgewandelt. Die derart produzierten flüssigen Sekundärenergieträger (Pyrolyseöl) können anschließend als Brennstoff in entsprechenden Feuerungsanlagen oder als Treibstoff in Motoren zur Kraft- und Wärmebereitstellung bzw. in BHKWs eingesetzt werden. Bei der Biomassevergasung werden die eingesetzten biogenen Festbrennstoffe bei hohen Temperaturen mit unterstöchiometrisch zugeführtem sauerstoffhaltigem Vergasungsmittel, wie z.B. Luft, Wasserdampf oder Sauerstoff, möglichst vollständig in brennbare Produktgase (Synthesegas) umgewandelt. Das gewonnene Synthesegas kann in Brennern zur Wärmeerzeugung oder in Gasmotoren bzw. -turbinen zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Der Biomassevergasungsprozess mit verschiedenen Vergaserbauarten wird ausführlich im folgenden Abschnitt 3.2 beschrieben.

3.2 Biomassevergasungstechniken

3.2.1 Grundlagen zur Biomassevergasung

Bei dem Begriff Biomassevergasung handelt es sich um eine thermische Umwandlung von kohlenstoffhaltigen Materialien (Biomasse) in ein brennbares Synthesegas, das hauptsächlich aus H_2 , CO und CH_4 zusammen mit unerwünschten Komponenten wie CO_2 , H_2O , N_2 und höher siedenden Kohlenwasserstoffen (Teere) besteht [DIN06]. Diese Umwandlung erfolgt durch unterstöchiometrische Oxidation mit Luft oder anderen Vergasungsmitteln wie Wasserdampf oder reiner Sauerstoff, wobei das Verhältnis von Sauerstoff zu Biomasse kleiner 1 sein muss. Die Zusammensetzung des durch den Vergasungsprozess erhaltenen Synthesegases hängt von der eingesetzten Biomasseart, Menge der zugeführten Vergasungsmittel, dem angewendeten Vergasungsverfahren und anderen Versuchsbedingungen wie Temperatur und Druck ab [Ste10]. Die zur thermochemischen Umwandlung der Biomasse benötigte Wärme wird entweder durch Teilverbrennung der brennbaren Komponenten des Synthesegases erzeugt (autotherme Vergasung) oder durch eine indirekte Wärmezufuhr von extern erbracht (allotherme Vergasung) [Her07].

Grundsätzlich lässt sich der Biomassevergasungsprozess in folgende vier Teilschritte gliedern [Mor01], [Rös97], [AUE06]:

- Trocknung
- Pyrolyse
- Oxidation
- Reduktion

Die Biomasse-Rohstoffe wie Holz und Stroh enthalten naturbelassen mehr als 30 % Wasser. Es lässt sich nur mit hohem Aufwand durch Vortrocknung ein Wassergehalt von weniger als 10 % erzielen. Deswegen ist Trocknung als erster Vorgang im Vergasungsprozess notwendig. Beim Aufheizen bis ca. 200 °C verdampft das Wasser in der Biomasse, wobei in diesem Temperaturbereich noch keine chemische Reaktion stattfindet [Bol07].

Anschließend kommt es beim weiteren Aufheizen bis auf 500 °C zur Pyrolyse der Biomasse, wobei die hochmolekulare Polymere wie Lignin, Cellulose und Hemicellulose in der Biomasse unter Wärmezufuhr und Sauerstoffabschluss in kleinere Moleküle wie CO, CO₂, H₂, CH₄ und unerwünschte Teere zersetzt werden [Kle05]. Zusätzlich werden in dieser Phase flüchtige anorganische Bestandteile wie KCl, HCl und H₂S freigesetzt, deren Einflüsse auf die für die Teerentfernung eingesetzten Katalysator- und Sauerstoffträgermaterialien in Abschnitt 5.2 eingehend untersucht werden.

Weiterhin werden die brennbaren Teile der Biomasse wie Kohlenstoff, CO und H₂ unter Zugabe des Vergasungsmittels nach Gl. 3.1 bis 3.4 oxidiert [Kno05], wobei die in diesen Reaktionen entstehende Wärme bei autothermer Vergasung für die benötigte Energie in anderen Teilschritten des Prozesses benutzt werden kann. In dieser Phase wird je nach angewendetem Vergasungsmittel eine örtliche Temperatur von 1300 °C bis zu 2000 °C erreicht [Bol07], [Kno05].



In der oben beschriebenen Oxidationsphase werden CO und H₂ zu CO₂ und H₂O umgewandelt. Dies führt zu einer Minderung des Heizwertes des Synthesegases und ist deswegen bei der Vergasung unerwünscht. In der Reduktionsphase lässt sich jedoch die Reduzierung des CO- und H₂-Gehalts in Synthesegas durch Änderung der Reaktionstemperatur und des Drucks aufheben. Anhand der endothermen heterogenen Wassergas-Reaktion (Gl. 3.5) und Boudouard-Reaktion (Gl. 3.6) ist zu erkennen, dass durch Temperaturerhöhung sowie Druckabsenkung die Gleichgewichte der Reaktionen nach rechts in der Richtung von CO sowie H₂ verschoben werden können. Die mit steigender Temperatur nach links ablaufende homogene Wassergas-Shift-Reaktion (Gl.3.7), Methanisierung (Gl. 3.8) sowie

hydrierende Vergasung (Gl. 3.9) wirken sich auch positiv auf die CO- und H₂-Entstehung aus [Wie98], [Bol07] [Kop10].



Die Reihenfolge der vier Teilschritte der Biomassevergasung kann je nach angewendetem Vergasungsverfahren, welche in Abschnitt 3.2.2 anhand ihrer Reaktorbauarten vorgestellt werden, unterschiedlich sein. Durch Einstellen optimaler Prozessbedingungen sowie Auswahl des geeigneten Vergasungsverfahrens lässt sich aus der Biomassevergasung ein Synthesegas mit möglichst hohem Heizwert und möglichst niedrigen Verunreinigungen wie Teere erzielen.

3.2.2 Vergasungsverfahren

In den vergangenen Jahren wurden zur Anwendung der Biomassevergasung zahlreiche Verfahren mit unterschiedlichen Reaktorbauarten entwickelt, die sich im Wesentlichen wie in Tabelle 3.1 dargestellt klassifizieren lassen.

Tabelle 3.1: Verschiedene Verfahren zur Biomassevergasung [Kno05], [Vog06], [Oso05]

Festbettverfahren	Bewegtbettverfahren	Mehrstufige Verfahren
Gleichstromverfahren	Stationäre Wirbelschicht	Kombination aus
Gegenstromverfahren	Zirkulierende Wirbelschicht	Festbett- und/oder
Querstromverfahren	Flugstromverfahren	Bewegtbettverfahren

Aus wirtschaftlichem Grund werden je nach angeforderten Brennstoffwärmleistungen (BWL) luftbetriebene Festbettvergaser (bis $5 \text{ MW}_{\text{BWL}}$) bzw. Wirbelschichtvergaser (von einigen $10 \text{ MW}_{\text{BWL}}$ bis zu $100 \text{ MW}_{\text{BWL}}$) für die Biomassevergasung eingesetzt [Kle05]. Weiterhin unterscheidet man bei den Festbettvergäsern zwischen Gleichstromvergäsern und Gegenstromvergäsern (s. Abb. 3.3). In einem Gegenstromvergaser bewegen sich das Vergasungsmittel sowie das entstehende Synthesegas in entgegengesetzter Richtung zu der langsam absinkenden Biomasse. Trotz des geringen Anspruchs an die Qualität des Biomasse-Rohmaterials besitzt das erhaltene Synthesegas aus Gegenstromvergäsern einen hohen Teergehalt von 10 bis 100 g/m^3 (STP) [Vog06], da die in der Pyrolysezone entstehenden Teere wegen der Gasflussrichtung nicht bei hohen Temperaturen umgesetzt sondern direkt von dem Synthesegas aus dem Vergaser getragen werden.

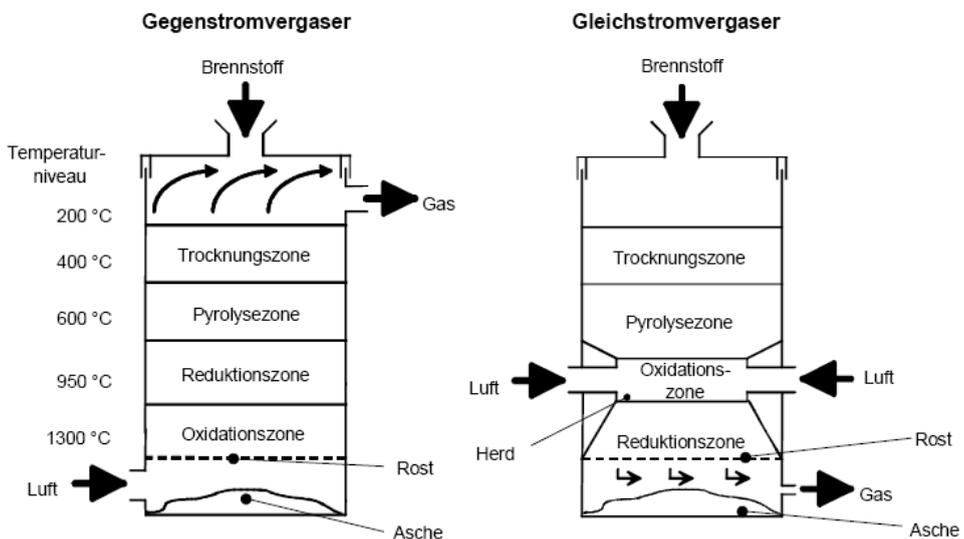


Abb. 3.3: Reaktoraufbauten der Gegenstrom- und Gleichstromvergaser [Ber03]

Eine Minderung des Teergehaltes lässt sich durch Einsatz des Gleichstromvergasers erzielen, wobei das Synthesegas sowie das Vergasungsmittel in gleicher Richtung wie die Biomasse geführt werden. Die in der Pyrolysezone gebildeten Teere werden in der Oxidationszone thermisch gecrackt oder durch Sauerstoff oxidiert. Auf diese

Weise sinkt der Teergehalt im aus dem Vergaser austretenden Synthesegas auf 0,1 bis 2 g/m³ (STP) [Vog06], was nur ca. 1 % des Teergehalts des Gegenstromvergaser ist. Aus diesem Grund kommen Gleichstromvergaser heutzutage überwiegend für Biomassevergasung zum Einsatz.

Im Vergleich zu den obengenannten beiden Festbettvergäsern sind die Querstromvergaser bisher nur in Versuchsumfang entwickelt worden. In einem Querstromvergaser strömt das Vergasungsmittel senkrecht zur vertikal absinkenden Biomasse und das Synthesegas tritt an der Seite aus. Das aus dem Vergaser tretende Synthesegas hat auch einen hohen Teergehalt in Folge einer kurzen Haltezeit des Synthesegases in dem Reaktor [Oso05].

In Abb. 3.4 sind die beiden Varianten der Wirbelschichtvergaser dargestellt. Bei der Wirbelschichtvergasung handelt es sich um ein Vergasungsverfahren, bei dem das Biomasse-Rohmaterial mit dem Wirbelbettmaterial, z.B. inerte Quarzsand (SiO₂), gemischt und durch das Vergasungsmittel in Zirkulation oder stationären Zustand gebracht wird [DIN06].

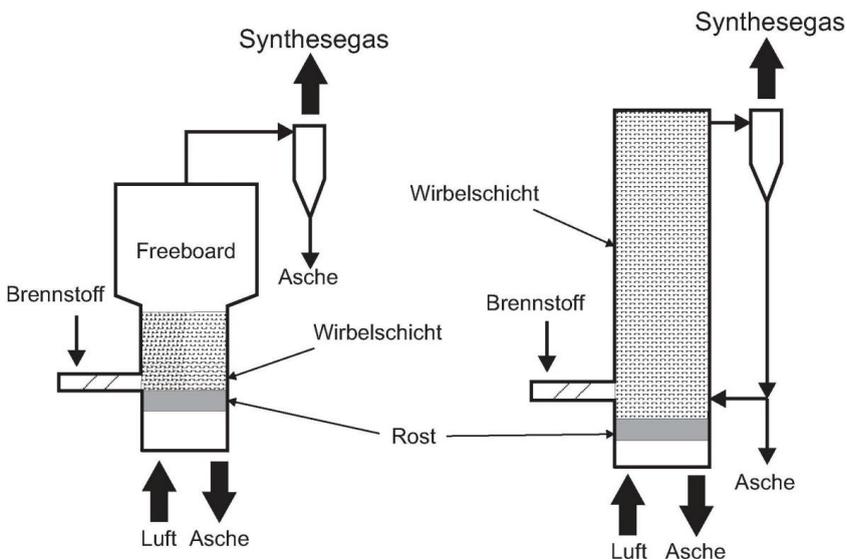


Abb. 3.4: Reaktoraufbauten der stationären und zirkulierenden Wirbelschichtvergaser [Ber03]

In einem Wirbelschichtvergaser finden alle Teilschritte der Vergasung räumlich nebeneinander statt. Dies führt allerdings infolge der fehlenden Oxidationszone zu einem hohen Teer- und Partikelgehalt im Synthesegas. Die vom Synthesegas ausgebrachten Partikel wie Wirbelbettmaterial und unverbrannte Bestandteile der Biomasse werden bei dem stationären Wirbelschichtverfahren vollständig aus dem Prozess entfernt, während beim zirkulierenden Verfahren das Bettmaterial im Zyklon abgeschieden und nach Abspaltung von anderen Partikeln über einen Siphon wieder in den Reaktor zurückgeführt wird [Ber03]. Die durchschnittlichen Teergehalte der stationären und zirkulierenden Wirbelschichtvergaser sind 12 bzw. 8 g/m³ (STP) [Got06], welche im Vergleich zu dem Gegenstromfestbettvergaser deutlich niedriger sind. Bei der Flugstromvergasung werden hingegen die Probleme mit hohen Teer- und Partikelgehalten durch eine hohe Reaktionstemperatur bis zu 1600 °C aufgehoben. In diesem Temperaturbereich werden die Teere thermisch gecrackt und die Partikel verflüssigt [Jab96], [Tak97], [Yun03]. Die Flugstromvergaser werden seit langem für die Vergasung von Kohle genutzt, kommen aber wegen des hohen Energieverbrauchs für die Biomassevergasung bisher noch kaum zum Einsatz.

Als mehrstufiges Verfahren bezeichnet man eine Kombination aus Festbett- bzw. Bewegtbettverfahren. Durch Auftrennung der unterschiedlichen Vergasungsteilschritte in verschiedenen Reaktoren führt es zu einem deutlich geringen Teergehalt im Synthesegas und einem niedrigen Anspruch an die Qualität des Biomassematerials. Die Nachteile dieses Verfahrens sind allerdings der hohe Gaserzeugungsaufwand und die hohe Austrittstemperatur des Synthesegases. [Hen06]

3.3 Teerentfernung aus der Biomassevergasung

3.3.1 Teerbildung

Wie in Abschnitt 3.2.1 erwähnt, werden höher siedende Kohlenwasserstoffe, sogenannte Teere, durch Vergasungsreaktionen und ihre Nebenreaktionen gebildet und wirken sich ungünstig bei Weiternutzung des in der Biomassevergasung erhaltenen Synthesegases aus. Bei der Teerbildung handelt es sich um einen komplexen Vorgang mit drei hauptsächlichen Schritten, welcher anhand des in Abb. 3.5 aufgezeigten Schemas anschaulich dargestellt wird.

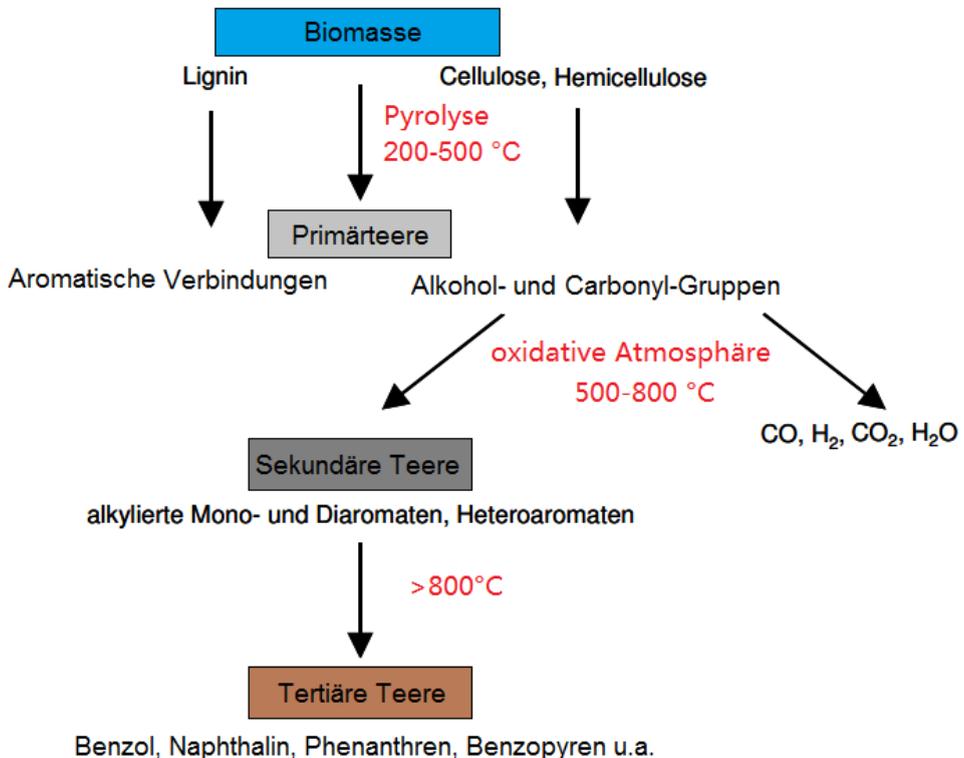


Abb. 3.5: Teerbildung bei der Biomassevergasung [Her07]

Die so genannten Primärteere werden in der Pyrolysephase der Biomassevergasung in einem Temperaturbereich von 200 bis 500 °C gebildet. Bei der Pyrolyse entstehen aus Lignin im Biomasse-Material aromatische Verbindungen wie Cresol und Phenole, während aus Cellulose und Hemicellulose Alkohol- sowie Carbonyl-Gruppen gebildet werden. Davon werden die auf Cellulose basierenden Primärteere bei weiter steigender Temperatur bis auf 800 °C in Anwesenheit des Vergasungsmittels (Luft, Sauerstoff bzw. Wasserdampf) in die gasförmigen Komponenten CO, CO₂, H₂ und H₂O umgewandelt [Her07]. Während dieser Umwandlung werden zusätzlich die sekundären Teere gebildet, welche überwiegend aus alkylierten Mono- und Diaromaten inklusive der Heteroaromaten, wie z.B. Pyridin, Furan, Dioxin und Thiophen, bestehen. Bei einer Temperatur über 800 °C befinden sich im Synthesegas praktisch nur noch tertiäre Teere mit typischen Bestandteilen wie Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Benzopyren [Böh10].

Die im Vergasungsprozess entstehenden Teere können sich bei der Weiternutzung des Synthesegases vor bzw. im Verbrennungsmotor ablagern und führen zu einem hohen Wartungs- und Reparaturaufwand bzw. zur Verminderung der Lebensdauer der Anlagen. Für einen Einsatz in BHKW-Motoren wird der Teergehalt des Brenngases auf etwa 50 mg/m³ (STP) begrenzt [Ung02]. An den in Tabelle 3.2 zusammengefassten Teergehalten in Synthesegasen aus verschiedenen Vergasungsverfahren ist zu erkennen, dass das Synthesegas vor der energetischen Nutzung gereinigt werden muss.

Tabelle 3.2: Teergehalte in Synthesegasen der Biomassevergasung [Vog06]

Vergasungsverfahren	Teergehalt [mg/m ³] (STP)
Gleichstrom-Festbettverfahren	100 - 2 000
Gegenstrom-Festbettverfahren	10 000 - 100 000
Stationäre Wirbelschichtverfahren	2 000 - 50 000
Zirkulierend Wirbelschichtverfahren	1 000 - 20 000

Die Reduzierung des Teergehalts im Synthesegas erfolgt einerseits durch Primärmaßnahmen während des Vergasungsprozesses. Zu den Primärmaßnahmen gehören die optimale Prozessparameterauswahl, konstruktive Maßnahmen beim Aufbau des Vergasungsreaktors sowie Einsatz von Katalysatoren schon im Vergasungsprozess [Dev03].

Allerdings sind die Primärmaßnahmen oftmals für eine Reduzierung des Teergehalts auf einen geforderten Wert nicht ausreichend und müssen durch sekundäre Maßnahmen ergänzt werden. Hierzu stehen physikalische und katalytische Methoden zur Verfügung, welche in den folgenden Abschnitten anhand ihrer Funktionsweise vorgestellt werden.

3.3.2 Physikalische Methoden

Die Gaswäsche ist eine am häufigsten für die Teerentfernung aus Synthesegas eingesetzte physikalische Methode. Durch Kontakt des Synthesegases mit dem Waschmittel im Waschturm werden die gasförmigen Teere zu Teertröpfchen verbunden und vom Gasstrom abgetrennt. So wird ein Restteergehalt von 20 - 40 mg/m^3 (STP) mit Wasser als Waschmittel bzw. ein Restteergehalt von etwa 10 mg/m^3 (STP) mit Ölen als Waschmittel erreicht [ULL07]. Als Wäscharten stehen neben Waschtürmen auch Rotationswäscher, Prallwäscher und Venturiwäscher zu Verfügung.

Als Alternative zu Gaswäschen werden auch oft Nasselektrofilter für die Teerentfernung eingesetzt, bei denen das Synthesegas vor Eintritt in den Filter mit Wasser gesättigt wird und die Teere sowie die Partikel im Gas im Elektrofilter kondensierend abgeschieden werden. Besonders durch Einsatz von Drahröhrenelektrofiltern wird ein hoher Reinigungsgrad des Gases von kleiner als 10 mg/m^3 (STP) erreicht [Vog06].

Außerdem können Gewebefilter oder Schüttfilter mit Sand, Sägemehl und ähnlichen Materialien für die Teerentfernung eingesetzt werden, wobei diese Filter die Schwierigkeit der Abreinigung der auf dem Filtermedium kondensierten Teere sowie

der klebrigen Partikel mit sich mitbringen [Has99]. Weiterhin kommen auch Zykclone für die Teerentfernung zum Einsatz, welche auch Probleme mit Verkleben von kondensierten Teeren in den Anlagen haben.

In Tabelle 3.3 sind die oben genannten physikalischen Methoden für die Teerentfernung anhand ihres jeweiligen Reinigungsgrads, ihrer Betriebstemperatur, des Entwicklungsstands sowie der Robustheit zusammengefasst und miteinander verglichen. Wegen der aufwendigen Aufbereitung des Waschmittels bei einer Gaswäsche bzw. der Schwierigkeit bei der Abreinigung der Teere aus Filtern sowie des nicht ausreichenden Reinigungsgrades sind die physikalischen Methoden nicht so günstig für die Teerentfernung [Böh09].

Tabelle 3.3: Vergleich der physikalischen Verfahren für die Teerentfernung [Vog06]

Methode	Reinigungsgrad	T [°C]	Entwl.-stand	Robustheit
Waschturm Wasser	-	< 100	++	+
Waschturm Öl	+	< 100	+	+
Venturiwäscher	+	< 100	++	0
Nasselektrofilter	+	< 50	++	+
Gewebefilter	-	< 350	+	+
Schütttschichtfilter aus Sägemehl	+	< 60	0	+
Schütttschichtfilter aus Sand	+	< 900	0	+
Zyklon	--	< 900	++	++

3.3.3 Katalytische Methoden

Reine thermische Prozesse, d.h. chemische Methoden ohne Einsatz von Katalysatoren, erfordern sehr hohe Reaktionstemperaturen für eine vollständige Zersetzung des Teeres im Rohsynthesegas. Diese werden bei einem wirtschaftlichen Biomassevergasungsverfahren nicht erreicht [Kal01]. Die katalytischen Methoden bezeichnen hingegen die thermochemische Umwandlung des Teers in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators. Durch Einsatz des Katalysators wird die für die Aktivierung der gewünschten Reaktionen benötigte Energie herabgesetzt, sodass die Reaktionen schon bei niedrigeren Temperaturen ablaufen können. Er gewährleistet gleichzeitig auch einen relativ hohen Reinheitsgrad des Synthesegases. Die Auswahl eines geeigneten Katalysators für die Aufbereitung des teerhaltigen Rohsynthesegases aus der Biomassevergasung soll gemäß folgenden Anforderungen erfolgen [Sut01]:

- Effektivität für die Teerentfernung
- Selektivität für die Teerbestandteile
- Reversibilität
- Beständigkeit gegen Katalysatordeaktivierung
- Preiswert
- Verträglichkeit für die Umwelt

Die für die Teerentfernung eingesetzten Katalysatoren lassen sich hauptsächlich in nichtmetallische und metallische sowie metallhaltige Katalysatoren klassifizieren. Ni, Pt und Ru sind typische metallische Katalysatoren [Cou00], [Dou06], [Fur09], [Jes96], [Kim06], [Miy06]. Die Nachteile solcher Katalysatoren sind, dass sie teuer sind und ihre Lebensdauer nicht ausreichend ist. Nicht metallische Katalysatoren schließen Dolomit, Oliven und Kalkspat ein [Dev05], [Myr02], [Pèr97], [Sim97]. Solche Katalysatoren sind zwar preiswert, aber es bleiben zu große Mengen Teer im Gas.

Nach [Abu04] werden Katalysatoren auf ihre Eignung und Herstellungsmethode in Mineralien und synthetische Katalysatoren, wie in Abb. 3.6 gezeigt, eingeteilt. Die Teerentfernung erfolgt im Wesentlichen durch Einsatz der in Abb. 3.6 zusammengefassten Katalysatoren in unterschiedlichen thermochemischen Verfahren wie z.B.

katalytisches Cracken, Reformierung, Dampfreformierung, Hydrierung oder partielle Oxidation. Vor allem liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der katalytischen partiellen Oxidation und deswegen wird auf die anderen katalytischen Methoden nicht detailliert eingegangen.

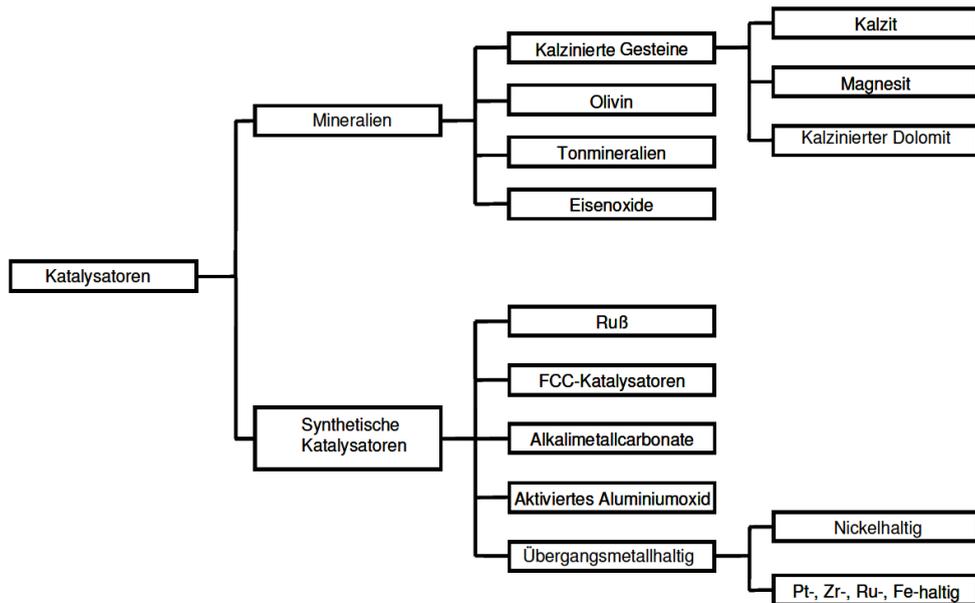
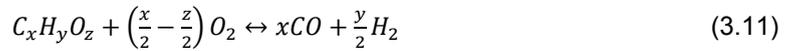


Abb. 3.6: Klassen und Arten der Katalysatoren für die Teerentfernung (FCC: Fluid Catalytic Cracking) [Abu04]

Bei der partiellen Oxidation reagieren die CH- und CHO-Verbindungen (Teer) im Synthesegas unter unterstöchiometrischer Sauerstoffzugabe nach Gl. 3.10 und Gl. 3.11 zu CO und H₂ und werden möglichst wenig zu CO₂ und H₂O vollständig oxidiert. Weiterhin sollen in dem Verfahren die brennbaren Komponenten CO, CH₄ und H₂ nur teilweise reagieren, so dass zu hohe Verluste beim Heizwert und Energiegehalt des Brenngases vermieden werden [Böh10].



Die Reaktionstemperatur wird durch den Einsatz von Katalysatoren bei der Teerentfernung reduziert. Diese Methode zeichnet sich aufgrund der Erhöhung der Gasausbeute durch eine höhere Energieeffizienz aus und zeigt das Potenzial für eine Umwandlung von Teer in gasförmige Produkte schon bei niedrigen Temperaturen unter 600 °C [Miy05].

In [Car96] wurden die Untersuchungen der katalytischen Aktivität der Trägerkatalysatoren γ -Al₂O₃ mit Platin, oder Palladium bzw. CuO_x/MnO_x-Mischoxid als aktivem Material mit dem Ziel der Abgasreinigung bei der Holzvergasung beschrieben. Die Untersuchung der partiellen Oxidation von CH₄, CO und Naphthalin in Anwesenheit von H₂O und CO₂ wurde in Modell- bzw. Realgas durchgeführt. Dabei zeigten die Edelmetalle ein besseres Aktivitäts- und Deaktivierungsverhalten. Naphthalin wurde mit Hilfe solcher Katalysatoren zu 95 % bei einer Temperatur von 475 °C umgesetzt. Bei der Messung mit dem Platin-Katalysator wurden alle Kohlenwasserstoffe außer Methan oxidiert und ein Naphthalin-Umsatz von 85 % bis 95 % erreicht. Trotz der hohen Effizienz der angewendeten Katalysatoren sind sie jedoch wegen der fast gleichen Selektivität für CO und Naphthalin nicht für die Aufbereitung des Synthesegases geeignet.

Untersuchungen der katalytischen Oxidation von Teeren mit Edelmetall-Katalysatoren wurden von [FEM04] durchgeführt. Bei den Messungen wurden Ruthenium, Platin/Iridium und Palladium als aktive Komponenten sowie Abfallmetallspäne als Trägermaterial eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass 88 % n-Hexan bei einer Betriebstemperatur von 360 °C abgebaut wurden. Mit den Ru- und Pt/Ir-beschichteten Katalysatoren wurden wesentlich geringere Umsätze bei gleichen Versuchsbedingungen erreicht.

In [Miy05] wurden die Eigenschaften des Katalysators Rh/CeO₂/SiO₂ mit anderen Katalysatoren für die Teerentfernung durch katalytisch partielle Oxidation von Teer im Laborvergaser verglichen. Durch den Vergleich ist zu erkennen, dass der

Katalysator Rh/CeO₂/SiO₂ zusammen mit dem Ni-Katalysator am geeignetsten zur Teerentfernung ist. Außerdem besitzt Rh/CeO₂/SiO₂ eine sehr gute Beständigkeit gegen Schwefel [Tom05] und im Vergleich zum Ni-Katalysator eine höhere Stabilität sowie stärkere Reduzierbarkeit. Die Deaktivierung des Ni-Katalysators wurde durch den Einsatz von CeO₂ als Trägermaterial verhindert [Miy06]. In Abb. 3.7 ist die auf die Ausbeute basierte Verteilung der kohlenstoffhaltigen Produkte sowie die Wasserstoffbildungsrate für die partielle Oxidation von Teer über den gemessenen Katalysatoren bei 550 °C dargestellt.

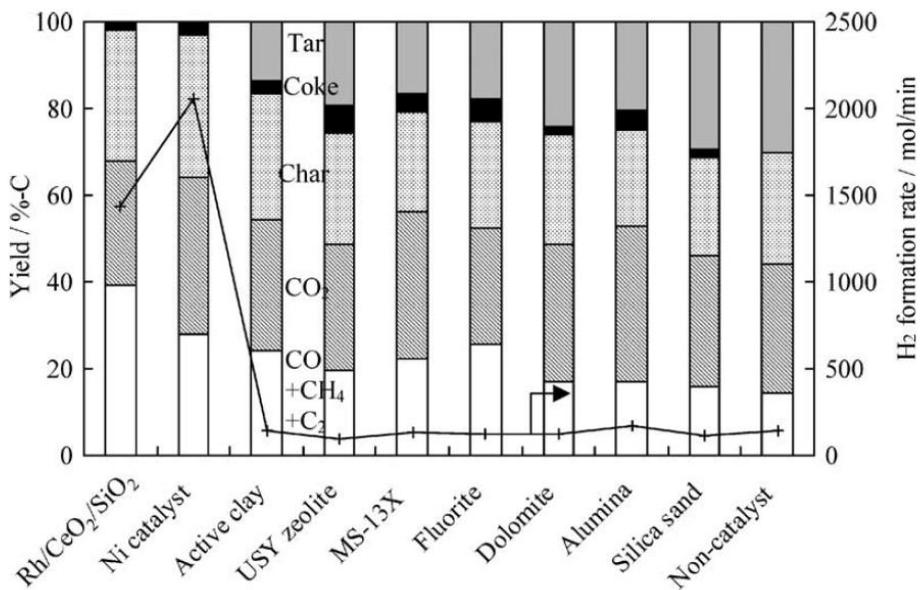


Abb. 3.7: Verteilung der kohlenstoffhaltigen Produkte in der katalytischen partiellen Oxidation von Holz (Reaktionsbedingungen: Holz - 150 mg/min; O₂ - 37 ml/min; N₂ - 150 ml/min; Katalysator - 3 g; T = 550 °C) [Miy05]

Bei [Wan08] wurde die partielle Oxidation und Reformierung mit CO₂ (dry reforming) von Teermodellkomponenten an einem Nickelkatalysator untersucht. Beide Prozesse erreichten einen Naphthalin-Umsatz in CO und H₂ von 99 %. Beim Prozess der Reformierung wurde Koks auf der Katalysatoroberfläche abgelagert, während bei der

partiellen Oxidation kein fester Kohlenstoff mehr detektiert wurde. Die Ausbeute an CO und H₂ konnte durch die Sauerstoffzufuhr um ca. 15 % gesteigert werden.

Bei [Her07] wurde ein Mo/V/W-Katalysatorsystem für die selektive Oxidation von Teerkomponenten bei Zugabe geringer Mengen an Sauerstoff unter Synthesegas im Temperaturbereich von 350 bis 600 °C untersucht. Dabei zeigte sich das Mo₈V₂W₁O_x-Mischoxid geeignet zur oxidativen katalytischen Teerentfernung aus Synthesegas, da im Temperaturbereich bis 500 °C Naphthalin bei vernachlässigbarem Umsatz von H₂ und CO total umgesetzt wurde. Der Einsatz von modifizierten Mischoxidkatalysatoren zur selektiven, oxidativen, katalytischen Teerentfernung in heißem Synthesegas ist möglich.

An der Technischen Universität Dresden wurden viele Forschungen über die katalytische partielle Oxidation von Teer betrieben [Kle02], [Kle04], [Kle05a], [Kle05b] [Wil04], [Böh06], [Böh07]. Als katalytisch aktive Komponenten wurden Palladium und Nickel eingesetzt. Für das Trägermaterial der Katalysatoren kamen Metallabfallspäne zum Einsatz. Durch Einsatz eines solchen Katalysators wird die für eine reine partielle Oxidation benötigte hohe Reaktionstemperatur von ca. 1000 °C bei gleichen Umsätzen erheblich reduziert. Dabei zeigte Palladium schon bei einer Temperatur über 700 °C mit einer Luftzufuhr von 0,07 (m³_{Luft}/m³_{Rohgas}) einen Teer-Umsatz von mehr als 98 % [Kle05b].

4. Experimentelles

4.1 Messmethoden

In diesem Kapitel werden die Messmethoden beschrieben, die für die Untersuchung der Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger und der katalytischen Aktivität der Katalysatoren eingesetzt wurden. Die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger wurden in unterschiedlicher Atmosphäre thermogravimetrisch untersucht. Dafür steht eine Magnetschwebewaage zur Verfügung, die sich auch für Messungen unter aggressiven Bedingungen eignet. Zur Ermittlung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren wurden die Produktgase aus Durchflussversuchen massenspektrometrisch analysiert.

4.1.1 Thermogravimetrie (TG)

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Masseänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit gemessen. Die Sauerstoffkapazität und Reversibilität der Sauerstoffträger werden mit Hilfe einer Magnetschwebewaage der Firma Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH ermittelt. Im Vergleich zu konventionellen TG-Apparaturen handelt es sich bei Magnetschwebewaage um eine Waage mit einer speziellen Magnetkupplung, anhand der der Messraum von der Wägeelektronik separiert wird [Lös93], [Lös94a], [Lös94b], [Lös99]. Diese Separation ermöglicht eine gravimetrische Untersuchung unter korrosiven Atmosphären sowie in weiten Temperatur- und Druckbereichen [Lös93], [Lös94], [Wag97].

In Abb. 4.1 ist der schematische Aufbau der Magnetschwebewaage dargestellt. Die Magnetschwebewaage besteht im Wesentlichen aus einer Mikrowaage, einem Messraum, einem Wegaufnehmer und einem Regelsystem. Mit Hilfe der bei Raum-

temperatur und Atmosphärendruck angeordneten Mikrowaage werden die Messwerte protokolliert. Ein Elektromagnet mit Eisenkern wird mittels eines Unterflurwägehakens an der Mikrowaage aufgehängt und dient als Haltemagnet. Durch diesen Haltemagnet wird der Permanentmagnet, welcher über eine Messlastabkopplung mit der Probe verbunden ist, in einem freien Zustand gehalten. Der gesamte Aufbau aus Permanentmagnet und Probe befindet sich im Messraum, durch den der Elektro- und der Permanentmagnet vollständig getrennt werden.

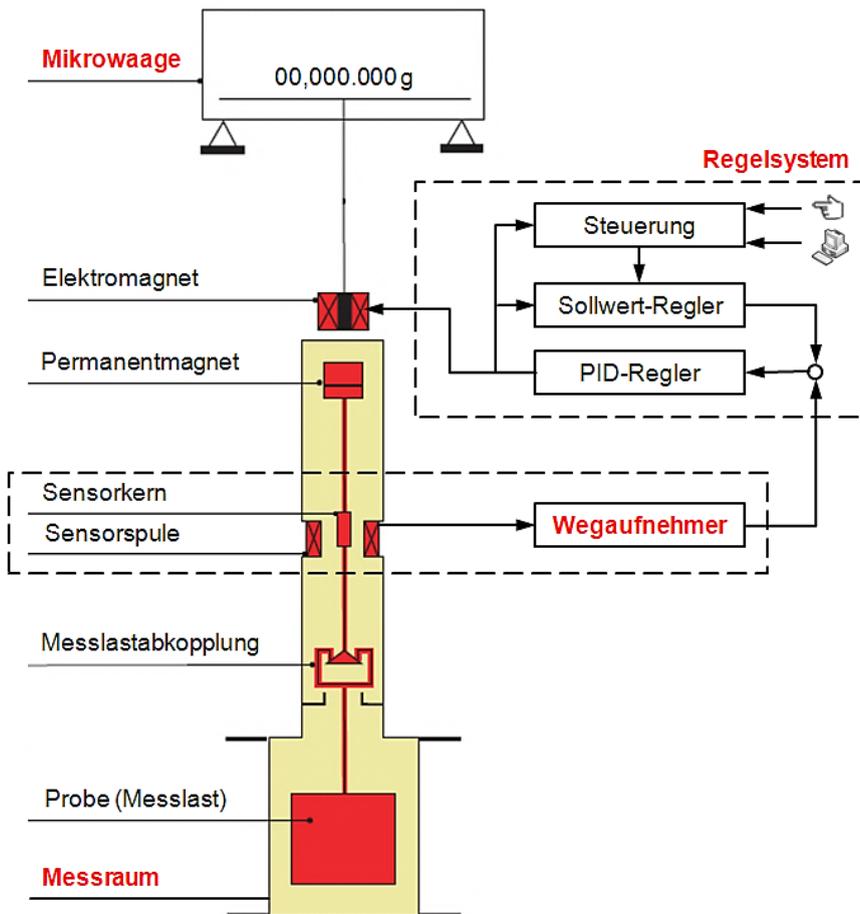


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau und Magnetschwebewaage [Lös94a], [MSB04]

Mit dem Wegaufnehmer wird die absolute Lage des Schwebeteils im Messraum bestimmt. Der Wegaufnehmer besteht aus einem am Schwebeteil befestigten Sensorkern und einer außerhalb des Messgehäuses angeordneten Sensorspule. Je nach Eintauchtiefe des in der Sensorspule bewegten Sensorkerns erzeugt der Wegaufnehmer ein lageproportionales Gleichspannungssignal [Lös94a]. Im Regelsystem befindet sich ein PID-Regler, mit dessen Hilfe die Elektromagnetspannung in der Spule und damit die Lage des Schwebemagnets konstant geregelt werden. Der überlagerte Sollwertregler und die Steuerungseinheit dienen zur Vorgabe der gewünschten stationären Elektromagnetspannung. Durch eine Lageveränderung des Permanentmagneten wird die Probe am Null- und Messpunkt jeweils von der Mikrowaage ab- und angekoppelt. Die Abb. 4.2 zeigt das Funktionsprinzip der Magnetschwebewaage an dem Null- und Messpunkt.

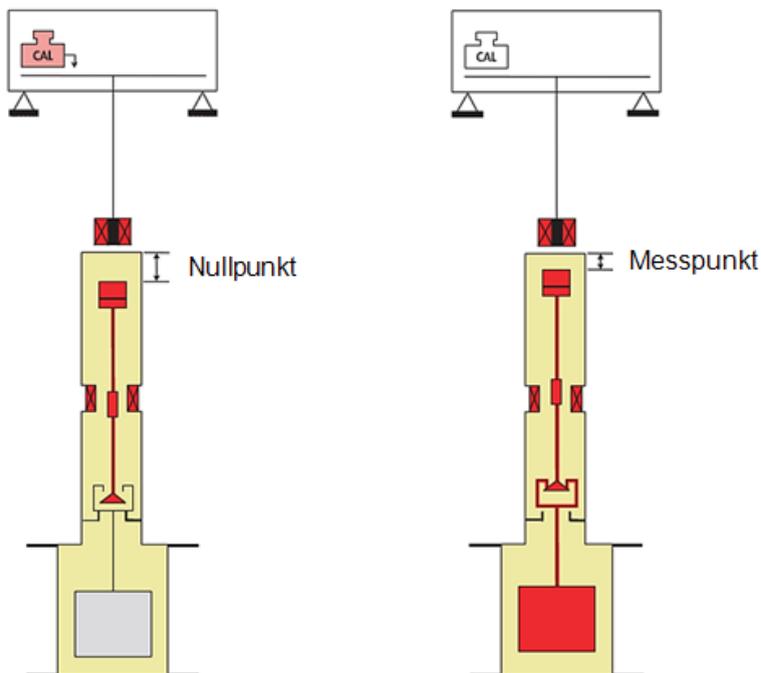


Abb. 4.2: Funktionsprinzip der Magnetschwebewaage am Null- und Messpunkt [MSB04]

Am Nullpunkt befindet sich nur der Permanentmagnet in einem freien Schwebestand während die Probe von der Mikrowaage abgekoppelt wird. An dieser Stelle kann die unbelastete Mikrowaage zur Korrektur der Nullpunktdrift tariert und zur Justierung kalibriert werden. Am Messpunkt wird die Probe durch eine vertikale Lageänderung des Permanentmagneten angehoben, nun wird sie mit der Mikrowaage gekoppelt. Ihr Gewicht wird dann auf die Mikrowaage übertragen und genau gemessen [Dre02]. Mit dieser Apparatur können Messlasten bis zu 10 g mit einer Auflösung von 1 μg gewogen werden [MSB04].

4.1.2 Molekularstrahlmassenspektrometrie (MBMS)

Mittels Molekularstrahlmassenspektrometer (Molecular Beam Mass Spectrometer / MBMS) können Gase bei Drücken bis zu 15 bar und Temperaturen bis 1500 °C kontinuierlich in situ analysiert werden. Die Abb. 4.3 stellt den Aufbau des im IEK-2 verwendenden MBMS schematisch dar. Der von [Kan51], [Cam94] entwickelte mehrstufige Aufbau des Rezipienten besteht aus drei differenziell gepumpten Vakuumkammern. Dieser Aufbau ermöglicht die massespektrometrischen Untersuchungen der kondensierbaren Gase [Day95], [Day96], [Day98], [Day99], [Nim92]. Durch zwei Osaka-Helical-Groove-Turbomolekularpumpen wird die erste Kammer auf 10^{-2} mbar evakuiert. Vier weitere Pfeifer-Turbomolekularpumpen werden an die zweite und dritte Kammer angeschlossen. Damit werden die beiden Kammern jeweils auf 10^{-6} mbar und 10^{-8} mbar evakuiert.

Das zu analysierende Gas wird wegen des Vakuums durch eine Frontöffnung ($\varnothing = 0,3$ mm) in die erste Kammer gesaugt. Das durch die Düse (Frontöffnung) eintretende Gas expandiert schlagartig und versucht sich dem niedrigeren Kammerdruck anzupassen, bei diesem Vorgang wird die thermische Energie des Gases in gerichtete kinetische Energie umgewandelt [Cam64], [Mil84]. Diese adiabatische Freistrahlexpansion ist die Grundlage für die Bildung eines Molekularstrahls im MBMS. Wenn das Verhältnis von dem Gasdruck vor der Düse und in der ersten Kammer (P_0/P_b) größer gleich 2,1 ist, liegt am Düsenaustritt Schallgeschwindigkeit (*Machzahl* $Ma = 1$) vor und es bildet sich in der ersten

Kammer eine Überschallströmung aus. Der Kern der Strömung bleibt in diesem Fall von äußeren Faktoren unbeeinflusst und wird als isentrop angenommen [Mil84], [Mil94], [Ste78]. Das bedeutet, dass die Diffusionseffekte, Wärme- und Stoffübertragung, Transporteffekte sowie die Reibungsverluste in der ersten Kammer hier vernachlässigbar sind.

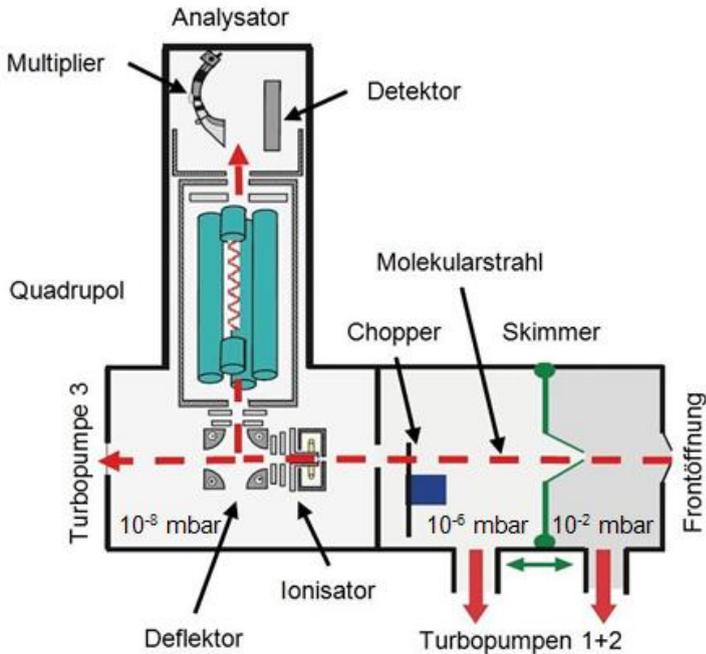


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des MBMS (geändert nach [Por08])

Um eine Überschallströmung hinter der Düse zu gewährleisten, muss das Druckverhältnis (P_0/P_b) einen kritischen Wert G_{krit} übersteigen. Der kritische Wert G_{krit} ist abhängig von dem Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten des Gases (γ) und lässt sich nach folgender Gl. 4.1 berechnen:

$$G_{krit} = \left(\frac{p_0}{p_b} \right)_{Ma=1} = \left(\frac{\gamma+1}{\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (4.1)$$

mit
$$\gamma = \left(\frac{c_p}{c_v} \right) \quad (4.2)$$

Hier sind

P_0	Gasdruck vor der Düse [bar]
P_b	Kammerdruck [bar]
c_p	isobare Wärmekapazität [J/kg·K]
c_v	isochore Wärmekapazität [J/kg·K]

Der maximale Wert von γ beträgt 1,67 für 1-atomige Gase (z.B. Ar, Kr, Xe). Dies führt zu einem kritischen Wert G_{krit} von 2,1. Beim Druckverhältnis $P_0/P_b < 2,1$ verlässt der Gasstrom die Düse mit Unterschallgeschwindigkeit. Der Druck im Austrittsquerschnitt der Düse (P_a) und der Kammerdruck (P_b) sind etwa gleich [Sco88], [Weg74]. Wenn das Druckverhältnis $P_0/P_b > 2,1$ ist, liegt mit Sicherheit Schallgeschwindigkeit des Gases vor. In diesem Fall ist der Druck im Austrittsquerschnitt der Düse (P_a) unabhängig vom Kammerdruck (P_b), da der Druck im Austrittsquerschnitt viel größer als der in der Kammer ist ($P_a \gg P_b$). Der Gasstrom ist somit in einem „unterexpandierten“ Zustand und versucht sich so schnell wie möglich dem Kammerdruck anzupassen. Die Machzahl Ma steigt hinter der Düse auf einen Wert größer 1 an und der Druck im Kern der Strömung sinkt stark ab. Wenn der Druck im Kern der Strömung im Laufe der Expansion niedriger als der Kammerdruck (P_b) außerhalb der Strömung wird, findet eine „Überexpansion“ des Gases statt. Durch eine erneuerte Druckanpassung des Gases bildet sich ein Schockwellensystem aus.

Wie in Abb. 4.4 gezeigt, wird das Schockwellensystem durch den Bogenschock an den Seiten und die Mach'sche Scheibe senkrecht zur Mittelachse gebildet. Ab einer Machzahl von $Ma < 1$ findet eine Anpassung des Gases an den höheren Kammerdruck statt. Beim Kammerdruck $P_b < 10^{-1}$ mbar ist die Schockstruktur unbedeutend und bei $P_b \rightarrow 0$ sind die Schocks nicht mehr vorhanden [Cam64], [Mil84].

Mit steigendem Abstand von der Düse fallen Temperatur, Druck und Dichte des Gases sowie die Teilchenkollisionsfrequenz stark ab. Ab einem bestimmten Punkt während der Expansion wird die Dichte des Gases so gering, dass die Teilchenkollisionsfrequenz nicht mehr ausreicht für die Beibehaltung des Kontinuumsflusses.

Somit beginnt die Wandlung vom Kontinuumsfluss zu einem freien Molekularfluss [Mil84], [Sco88]. Die Dichte des Gasstroms nimmt nach der Wandlung zum Molekularfluss weiterhin mit zunehmender Weglänge ($1/x^2$) ab [Mil94]. Die Geschwindigkeiten der Teilchen gleichen sich sowohl axial als auch radial in der Strömungsrichtung an, bis sie nahezu identisch sind. Dieser Zustand der Teilchen wird als „Einfrieren“ bezeichnet.

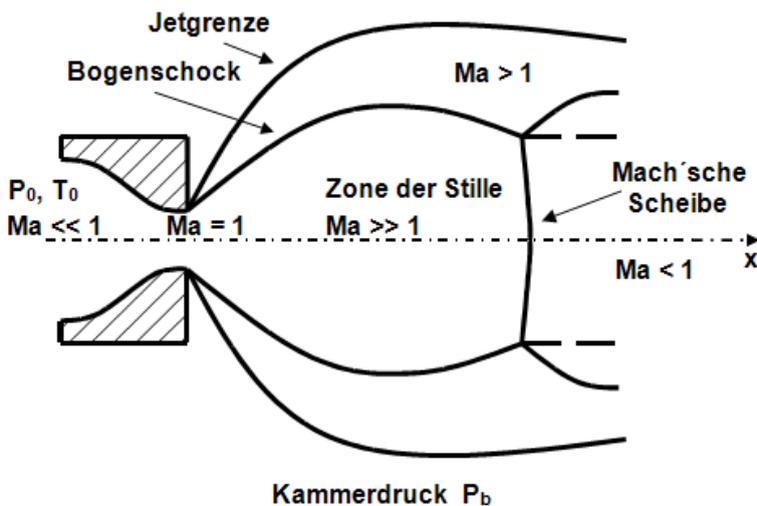


Abb. 4.4: Schockstruktur bei der Freistrahlexpansion [Cam70], [Sco88]

Außerdem wird eine „Massendiskriminierung“ durch die Freistrahlexpansion verursacht, wobei es sich um einen Trennungseffekt der schweren und leichten Gasteilchen an der Frontöffnung handelt. Aufgrund der Druckdiffusion in der Expansion werden die leichten Gasteilchen nach außen abgelenkt, während die schweren Gasteilchen sich auf der Strahlachse anreichern [And67]. Dadurch wird das detektierte Massenspektrum überwiegend aus den schwereren Bestandteilen des zu analysierenden Gases bestehen, was zu einer Massendiskriminierung der leichten Bestandteile führt [Wol03].

Um diesen negativen Effekt zu verhindern, wird Helium häufig als Trägergas in der Praxis verwendet, wobei das zu analysierende Gas nur ca. 10 % des Gasgemisches einnimmt [Day95], [Mil94], [Smi99], [Wol03]. Da Helium ein besonders leichtes Gas ist, wird es bei der Expansion stark nach außen abgelenkt, während sich die zu analysierenden Gasteilchen auf der Strahlachse konzentrieren. Die Verwendung dieses Trägergases gewährleistet die Vollständigkeit des Massenspektrums der Gasteilchen und erhöht wesentlich die Nachweisgenauigkeit der Analyse.

Im Kern der expandierenden Gasströmung befindet sich die „Zone der Stille“ (Machzahl $M_a \gg 1$), wo die Strömung isentrop und von dem Kammerdruck unbeeinflusst ist. Aus dieser Kernzone wird der Molekularstrahl durch den Skimmer, eine weitere düsenähnliche Öffnung mit 1 mm Düsendurchmesser, extrahiert und in die nächste Kammer weitergeleitet (s. Abb. 4.3). Durch die weitere Absenkung des Drucks auf 10^{-6} mbar wird die Wechselwirkung zwischen Untergrund und Molekularstrahl reduziert. Um den Einfluss des Skimmers auf den Strahl zu minimieren, müssen einige Anforderungen zum Entwurf sowie Platzieren des Skimmers erfüllt werden [Bie61], [Cam84], [Wol03]:

- Der Skimmer sollte möglichst kurz sein.
- Die Eintrittskante muss möglichst scharf sein, um die Reflektionswahrscheinlichkeit zu minimieren.
- Weiterhin sollte der äußere Mantel des Skimmers in einem möglichst spitzen Winkel zur Öffnung zulaufen.
- Der innere Mantel des Skimmers sollte in einem möglichst großen Winkel auslaufen, um eine weitere Expansion des Strahls nicht zu stören.

Nach [Cam84] lässt sich die optimale Skimmerposition bei einem Kammerdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-10}$ mbar wie folgend angeben:

$$x_S^{mm} = 0,125 \cdot d \cdot \left[\left(\frac{d}{\lambda_0} \right) \left(\frac{p_0}{p_b} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.3)$$

Dabei sind:

x_S^{mm}	Abstand der Mach'schen Scheibe von der Frontöffnung [m]
d	Durchmesser der Frontöffnung [m]

λ_0 mittlere freie Weglänge der Gasteilchen vor der Frontöffnung [m]

Der Molekularstrahl wird weiterhin durch eine Blende in die dritte Kammer (10^{-8} mbar) gesaugt. In der dritten Kammer befindet sich ein Ionisations- und Analysesystem, welches aus Ionisator, Deflektor, Quadrupol und Detektor besteht (s. Abb. 4.3). An dem ringförmigen Ionisator werden die Gasteilchen des Molekularstrahls per Elektronenstoß ionisiert [Smi99], [Wat85]. Danach werden die Gasteilchen durch eine Extraktorslinse aus dem Ionisierungsbereich gezogen und in den aus vier Polen bestehenden Deflektor weitergeführt. Die vier Pole des Deflektors liegen diagonal gegenüber und werden jeweils mit einem positiven (+30 V bis +70 V) bzw. negativen (-150 V bis -250 V) Potential geladen, so dass eine Verschmutzung des Analysators vermieden werden kann. In dem Deflektor werden lediglich die ionisierten Teilchen des Molekularstrahls um 90° aus dem Strahlengang in den Quadrupol umgelenkt, während die nicht ionisierten Teilchen durch zwei Turbomolekularpumpen aus der dritten Kammer gesaugt werden [Wol00], [Wol03], [Wol04].

Der Quadrupol besteht aus vier quadratisch angeordneten Metallstäben, wobei die diagonal gegenüberliegenden Stäbe elektrisch miteinander verbunden sind. Durch das hochfrequente elektrische Feld zwischen diesen Stäben werden die ionisierten Teilchen aufgrund ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) getrennt [Pau58]. Anhand geeigneter Parametereinstellungen des elektrischen Feldes können lediglich die Teilchen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnis den Quadrupol passieren und in den Detektor gelangen, wo sie in Stromsignale umgewandelt und als Peaks im Massenspektrum detektiert werden. Die Restteilchen werden mit kontinuierlich wachsender Amplitude zu Stößen angeregt und gefiltert.

4.2 Materialien und Untersuchungsatmosphären

4.2.1 Materialauswahl

Für die partielle Oxidation von Modellteer wurden ein kombiniertes Katalysator- und Sauerstoffträgersystem in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Mit Hilfe des Katalysators wird eine katalytische Gasreinigung des teerhaltigen Brenngases ausgeführt. Der reversible Sauerstoffträger dient einerseits als Trägermaterial für den Katalysator und andererseits als Sauerstoffquelle für die partielle Oxidation des Modellteers im Reinigungsvorgang. Für diesen Zweck müssen beim Auswählen des kombinierten Materialsystems die folgenden Gesichtspunkte beachtet werden:

- Sauerstoffkapazität und Regenerierbarkeit des Sauerstoffträgers
- Effektivität und Selektivität des Katalysators
- Beständigkeit des Katalysator- und Sauerstoffträgersystems
- kostengünstige Bereitstellung

Neben der Auswahl der geeigneten Katalysator- und Sauerstoffträgermaterialien wurden auch eine geeignete Substanz als Modellteer und ein wirkungsvolles Sorbent für die H₂S-Sorption ausgesucht.

Sauerstoffträger

Durch Literaturrecherchen und die Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Fraunhofer-IKTS (Institut für Keramische Technologien und Systeme) wurden als Sauerstoffträgermaterialien die Materialsysteme, wie in Tabelle 4.1 beschrieben, festgelegt. Davon sind B1 und B2 Perowskit-Materialien. Diese Materialien sind für ihre reversible Sauerstoff-Stöchiometrie und Phasenstabilität bekannt [Töp04], [Kri05]. Der für die partielle Oxidation des Modellteers benötigte Sauerstoff wird im Perowskit-Gitter des Materials gespeichert und kann beim Aufheizen wieder ausgebaut werden. Das Material B3 kristallisiert theoretisch in der Ruddlesden-Popper-Phase $AO(ABO_3)_n$, die wegen ihrer Verwandtschaft zur Perowskit-Phase und ihrer hohen Sauerstoffkapazität ebenfalls für die vorliegende Aufgabenstellung

ausgewählt wurde. Mittels einer Substitution von Sr mit Ca kann die Basizität und die Strukturstabilität der Materialien unter Einsatzbedingungen eingestellt werden. Diese Substitution auf der A-Seite wurde vom Material B3a bis B4 schrittweise vollzogen. Der Ilmenit (Rio Tinto Group, Fer et Titane, Sorel-Tracy/Québec, Canada) wurde mittels ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) von ZCH des Forschungszentrums Jülich GmbH analysiert. Seine chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Ilmenit einen großen Anteil von Fe_2O_3 enthält, welches als reversibler Sauerstoffträger in der Anwendung des CLC-Prozesses (Chemical Looping Combustion) eingesetzt wird [Ish94], [Hos08], [Pil12], [Wan10], [Zha12]. Von Vorteil ist, dass Ilmenit im Vergleich zu anderen Sauerstoffträgermaterialien ein preiswertes Naturmaterial ist.

Tabelle 4.1: Überblick über die Sauerstoffträgermaterialien

Sauerstoffträger	Zusammensetzung
B1	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (CSFM5528)
B2	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (CSFM5555)
B3	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$
B3a	$\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$
B3b	$\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$
B3c	$\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{2,25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$
B4	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$
Ilmenit	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Tabelle 4.2: Chemische Zusammensetzung von Ilmenit

Komponenten	Gew. [%]
Fe	36,7
Ti	14,9
Al	3,02
Ca	1,22
Cr	0,091
Mg	2,97
Mn	0,11
Na	0,50
Ni	0,061
Si	5,16
Zr	0,081
O	33,69

Katalysator

Als Katalysatormaterialien wurden die Verbindungen, wie in Tabelle 4.3 identifiziert, festgelegt. Die Katalysatormaterialien wurden ebenfalls zum Teil aufgrund von langfristigen Forschungserfahrungen ausgewählt. Allerdings spielten auch hier die Erkenntnisse aus der wissenschaftlichen Literatur eine wichtige Rolle, um neue Kandidaten in die Versuchsliste aufnehmen zu können. B21, B22, B23 und B24 sind Standardmaterialien für Oxidationskatalysatoren, die sich voneinander hauptsächlich durch ihre Aktivierungstemperaturen unterscheiden. Bei den Aktivierungstemperaturen sind die Katalysatoren aktiv und katalysieren die Oxidationsvorgänge. Durch gezielte Versuche zur partiellen Oxidation eines Modelltees kann der Aktivierungstemperaturbereich bestimmt werden, bei dem die jeweiligen Katalysatoren für die Oxidation des Modellteeres aktiv sind. Diese Aktivierungstemperaturen sollten natürlich mit dem Temperaturbereich übereinstimmen, in dem der Sauerstoff von den

Sauerstoffträgermaterialien ausgebaut wird. Auch hier kann durch eine Substitution auf der A- oder B-Seite wie bei den Sauerstoffträgermaterialien das Katalysatormaterial an die Anforderungen angepasst werden. NiO (B25) ist ein bekanntes Katalysator-Material, welches im Bereich der SOFC (solid oxide fuel cell) als katalytischer Bestandteil des Anodenmaterials verwendet wird und dort die Oxidation des eingesetzten Brennstoffes katalysiert [Han07], [Dro09].

Tabelle 4.3: Überblick über die Katalysator-Materialien

Katalysatoren	Zusammensetzung
B21	$\text{LaCoO}_{3-\delta}$
B22	$\text{LaFeO}_{3-\delta}$
B23	$\text{LaMnO}_{3-\delta}$
B24	$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$
B25	NiO

Modellteer

Teer ist ein Sammelbegriff für alle organischen Verbindungen, die in dem Produktgas aus der Biomassevergasung vorliegen und durch Abkühlung der Gasphase auf Umgebungstemperatur verflüssigt oder abgelagert werden, mit Ausnahme der gasförmigen C1- bis C6-Kohlenwasserstoffe [DIN06]. Gemäß eingesetztem Verfahren, Rohmaterial und Prozessparametern bei den Biomassevergasungsverfahren entstehen unterschiedliche Teermengen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Abb. 4.5 zeigt eine typische Zusammensetzung von Teer bei der Biomassevergasung.

Als Modellteer wurde das aromatische 2-Ring-Molekül Naphthalin (C_{10}H_8) ausgewählt, weil es im Vergleich zu anderen, häufig verwendeten Modellteeren wie Benzol und Toluol eine sehr schwer abzubauen Teerkomponente ist. Gleichzeitig besetzt Naphthalin den größten Anteil der 2-Ringkomponenten des Teers [Col01]

und wird sehr oft als Modellteer in der Literatur verwendet [Ban98], [Fer99], [Col01], [Fur05], [Wan05], [Noi10].

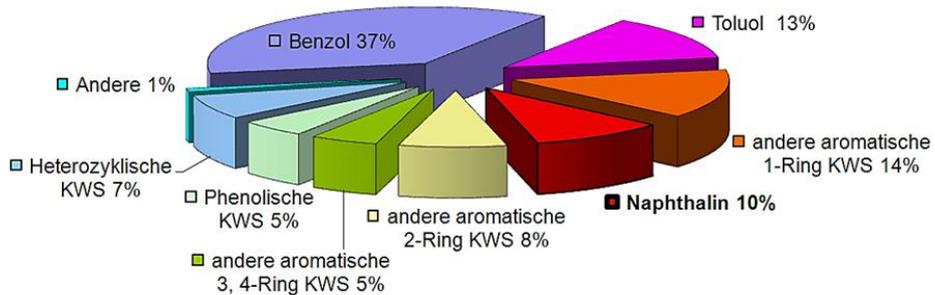


Abb. 4.5: Zusammensetzung von Teer bei der Biomassevergasung [Col01]

Sorbent für die H₂S-Sorption

Neben den organischen Verunreinigungen wie Teere werden auch anorganische Spurstoffe wie H₂S bei der Biomassevergasung freigesetzt, welche die Deaktivierung von Katalysatoren initiierten bzw. verstärkten [Alb08]. In [Ste11a] und [Ste11b] wurden Cu-basierte Sorbentien für die H₂S-Sorption eingesetzt, wobei durch Einsatz solcher Sorbentien bei Temperaturen unter 810 °C eine H₂S-Konzentration kleiner als 100 cm³ je m³ Synthesegas erreicht wurde. In dieser Arbeit wurde dann das CuO-basierte Sorbent für die H₂S-Sorption angewendet, um die Katalysatorvergiftung durch H₂S zu verhindern.

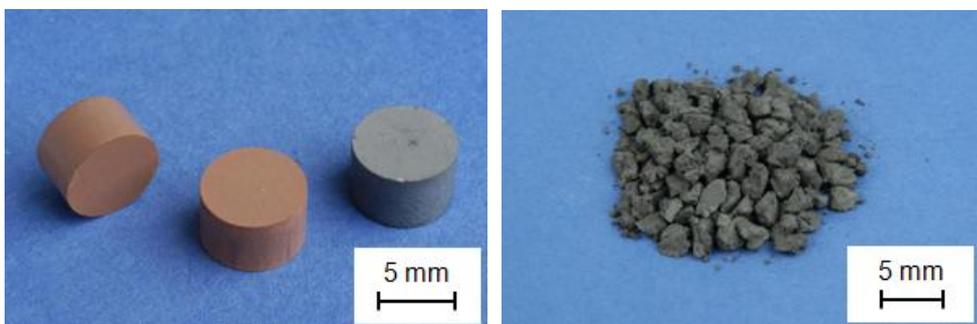
4.2.2 Vorbereitung und Herstellung der Materialien

Sauerstoffträger und Katalysator

Die ausgewählten Katalysator- und Sauerstoffträger-Materialien wurden in Pulverform von Fraunhofer-IKTS hergestellt. Die Sauerstoffträger-Materialien wurden in

einzelne zylindrische Pellets mit 5 mm Höhe und 8 mm Durchmesser gepresst (s. Abb. 4.6 a) und in einem Ofen bei 1150 °C mit einer Haltezeit von 6 Stunden gesintert, so dass sie bei der Untersuchung ihrer Redox-Eigenschaften an einem Platindraht in der Magnetschwebewaage hängend befestigt werden können.

Die katalytische Aktivität der Katalysatoren wurde mittels MBMS untersucht. Bei Verwendung einer Pulverschüttung des Katalysators in der Untersuchung würde es zu einem hohen Druckverlust kommen, welcher durch Einsatz größerer Katalysatorpartikel als Schüttung vermindert werden kann. Zu diesem Zweck wurden die entsprechenden Katalysatorpulver zuerst in einem Edelstahlgefäß mit 1 Ma-% Carboxymethylcellulose-Lösung als Bindemittel besprüht. Durch Rotation des Gefäßes wurden die Pulver zu groben kugelförmigen Partikeln agglomeriert, die schließlich in einem Al₂O₃-Schiffchen bei 1150 °C für 6 Stunden gesintert wurden. Bei der Sinterung wurde das Bindemittel zu CO₂ und H₂O verbrannt. Daher kommt es zu keiner Verunreinigung des Katalysatormaterials. In den Untersuchungen wurden dann die agglomerierten Katalysatorpartikel mit einer Korngröße von 1 mm bis 2 mm als Schüttung verwendet (s. Abb. 4.6 b). Die restlichen Partikel wurden durch Sieben entfernt. Nach Sinterung der Materialien wurde eine röntgenographische Phasen-Bestimmung durchgeführt. Die Hauptphasen der Materialien zeigten keine Änderung nach der Sinterung und wurden als phasenrein angesehen.



a) gepresster Sauerstoffträger

b) agglomerierter Katalysator

Abb. 4.6: Probenvorbereitung des Sauerstoffträgers und Katalysators

Miniwaben

Um später das Katalysator- und Sauerstoffträgersystem kombinierend zu untersuchen, wurde ein miniwabenförmiges Materialsystem aus den Katalysator- und Sauerstoffträgermaterialien von Fraunhofer-IKTS geformt. Der Herstellungsvorgang solcher Miniwaben besteht aus der Formgebung des Sauerstoffträgers und der Beschichtung des Trägers mit Katalysator.

Mittels eines Extruderwerkzeuges mit Abschneidvorrichtung wurde das Sauerstoffträgermaterial als Formkörper des Materialsystems in Miniwaben-Form mit neun durchströmbaren Kanälen extrudiert und in Stückchen abgeschnitten. In Abb. 4.7 werden die Formgebung und der Maßstab der extrudierten Miniwaben dargestellt.

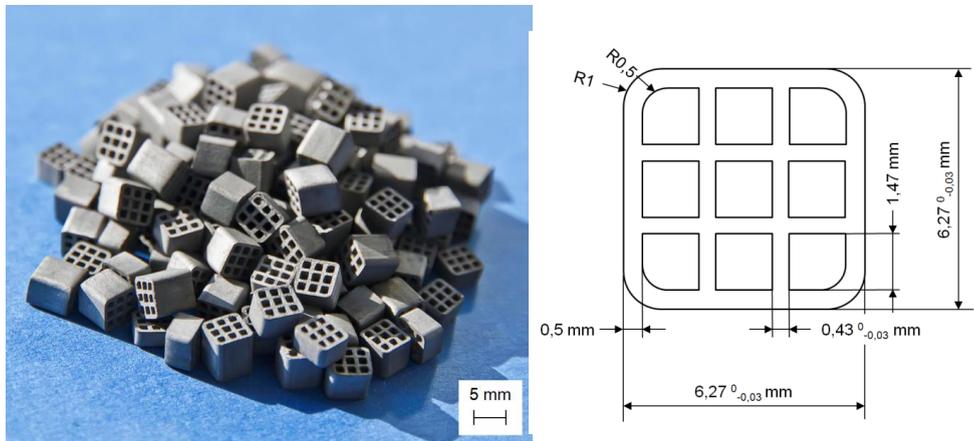
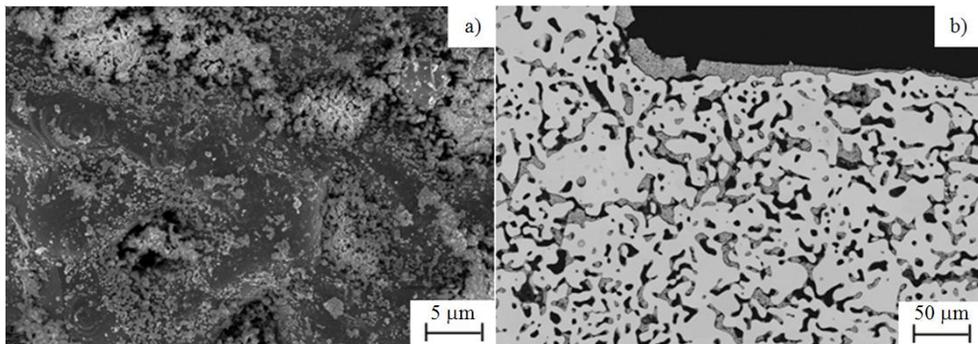


Abb. 4.7: Formgebung und Maßstab der von Fraunhofer-IKTS hergestellten Miniwaben

Nach der Sinterung bei einer Temperatur über 1300 °C mit 2 Stunden Haltezeit wurden die Miniwaben im nächsten Schritt mit dem ausgewählten Katalysator beschichtet. Da die Oberfläche der Miniwaben für die Beschichtung fett- und staubfrei sein muss, dürfen die gesinterten Miniwaben nur mit Reinraumhandschuhen berührt werden und müssen direkt vor der Beschichtung mit Druckluft gesäubert werden.

Um einen passenden Schlicker für den Beschichtungsvorgang zu entwickeln wurde eine Variation der Schlickerzusammensetzung mit unterschiedlichen Anteilen an Katalysator, Bindern, Weichmachern und Dispergatoren auf ihre Charakteristiken untersucht und miteinander verglichen. Im Ergebnis konnte ein stabiler, niedrig-viskoser Schlicker für den Beschichtungsvorgang hergestellt werden. In den Schlicker wurden mehrerer Waben unter Anlegen eines leichten Unterdruckes eingetaucht, um die eventuell vorhandenen Luftblasen aus den Kanälen der Miniwaben zu beseitigen. Dann wurden die Waben durch ein Sieb von dem Schlicker abgetrennt und danach einzeln auf eine saugfähige Unterlage gestellt. Nach einer Trocknungsdauer von 48 Stunden wurden die Waben schließlich bei 1000 °C mit einer Haltezeit von 1 Stunde gesintert. In Abb. 4.8 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschliffs der Miniwaben dargestellt. Es zeigt sich, dass der feinteilige Katalysator in die Poren des Sauerstoffträgers tief eindringt und eine große Kontaktfläche mit dem Brenngas besitzt. Die Schichtdicke des Katalysators liegt im Mikrometerbereich.



a) Oberfläche

b) Querschliff

Abb. 4.8: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschliffs der Miniwaben

CuO-Sorbent

Die Herstellung des CuO-Sorbents erfolgte zuerst durch Eintauchen des Trägermaterials aus Korund-Kügelchen (mit 1mm Durchmesser) in eine Kupfernitratlösung.

Nach kurzem Rühren wurde diese Lösung im Vakuumofen bei 180 °C mit einer Haltezeit von 5 Stunden aufgeheizt, so dass Kupfernitrat bei einer Temperatur über 170 °C vollständig in CuO, NO₂ und O₂ umgesetzt werden kann (Gl. 4.4). Nach der Haltezeit erhielt man ein mit CuO beschichtetes Sorbent, dessen Gewichtsanteil an CuO 21,38 % betrug. Die Abb. 4.9 zeigt das mit CuO homogenisiertes beschichtetes Sorbent.

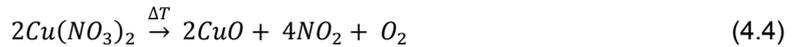


Abb. 4.9: Foto des CuO-Sorbents

4.2.3 Untersuchungsatmosphären

Um die in 4.2.1 ausgewählten Materialien vollständig charakterisieren zu können, werden die Untersuchungen der Materialien in unterschiedlichen Atmosphären durchgeführt.

Zuerst werden alle Materialien in „sauberen“ Gasen untersucht. Die Sauerstoffträgermaterialien werden mit Hilfe einer Magnetschwebewaage jeweils in Luft, Argon mit 4 Vol-% Wasserstoff und Synthesegas auf ihre Redox-Eigenschaften untersucht. Die

Gaszusammensetzung des Synthesegases (H_2 , CO , Wasserdampf und N_2) entspricht der Zusammensetzung von Gasgemischen aus dem Ausgang des Vergasers der TU Dresden (s. Tabelle 4.4). Die Katalysatormaterialien werden mittels MBMS in Helium-Atmosphäre auf ihre katalytische Aktivität untersucht, weil Helium häufig als Trägergas in der Praxis wegen der Massendiskriminierung im MBMS verwendet wird (s. Abschnitte 4.1.2). Da die Untersuchung der Katalysatormaterialien in Synthesegas mittels MBMS wegen ihres undichten Versuchsaufbaus aus Sicherheitsgründen verboten ist, werden sie nur mit Hilfe der Magnetschwebewaage, welche sich für Untersuchungen in toxischen Atmosphären eignet (s. Abschnitt 4.1.1), in Synthesegas auf ihre Beständigkeit untersucht.

Tabelle 4.4: Gaszusammensetzung des Synthesegases

Gaskomponenten	CO	H_2	H_2O	N_2
Vol. [%]	33,3	4,8	10	51,9

Danach werden die Einflüsse von Spurenstoffen auf die Materialien untersucht. Zu den zu testenden Spurenstoffen gehören vor allem HCl , KCl und H_2S mit einer jeweiligen der Konzentration, die bei der Vergasung von Holz auftreten kann (100 ppm HCl , 1400 ppb KCl und 140 ppm H_2S).

Schließlich werden die kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme (in Form von Miniwaben) mit Hilfe einer Magnetschwebewaage in Synthesegas auf ihre Beständigkeit und in Helium bzw. Helium mit 4 Vol-% Wasserstoff auf ihren Naphthalin-Umsatz untersucht.

4.3 Versuchsaufbauten und Versuchsdurchführung

4.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung der Thermogravimetrie (TG)

Zur Bestimmung der Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger in unterschiedlichen Gasatmosphären (Luft, Argon mit 4 Vol-% Wasserstoff und Synthesegas) wurde der in Abb. 4.10 dargestellte Versuchsaufbau verwendet, welcher im Wesentlichen aus einer in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Magnetschwebewaage, einem Messraum und einem 2-Heizzonen-Ofen besteht. Die Probe wurde zu einem zylindrischen Pellet gepresst und mit Hilfe eines Platindrahtes ($\varnothing = 0,2 \text{ mm}$) an dem Schwebemagnet der Waage aufgehängt. Um Konvektion während der Messung zu vermeiden, wurde die Probe in einem vom Korundrohr ($\varnothing = 30 \text{ mm}$) aufgebauten Messraum platziert.

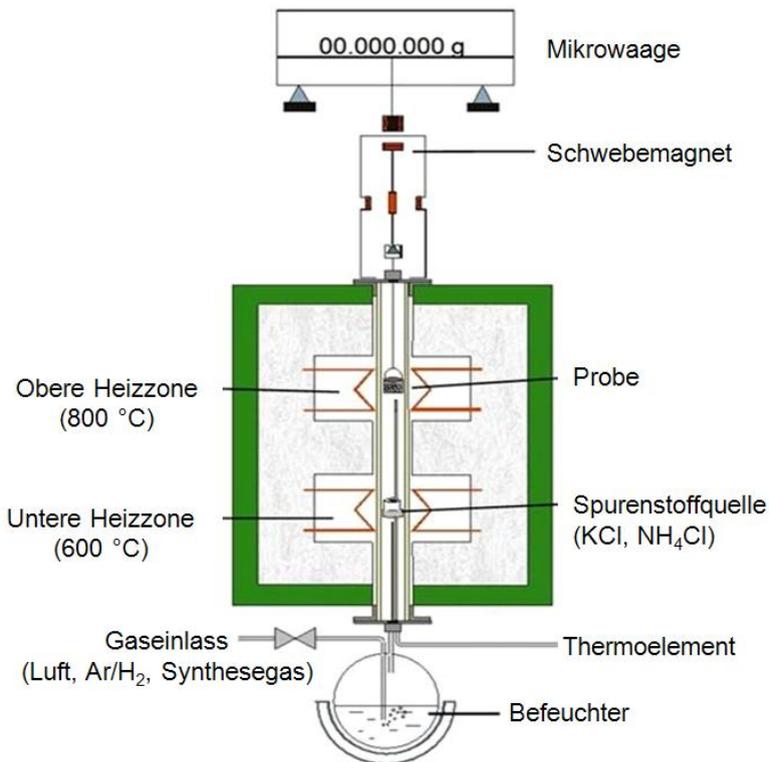


Abb. 4.10: Versuchsaufbau der Thermowaage

Wie in Abb. 4.11 gezeigt, schließt der 2-Heizzonen-Ofen das Korundrohr radial-symmetrisch ein. Die obere Zone des Ofens dient zum Aufheizen der Probe. Um den Einfluss der Spurenstoffe KCl und HCl auf die Probe zu ermitteln wurde eine Spurenstoffquelle im unteren Bereich des Korundrohres befestigt. Durch Aufheizen der unteren Heizzone des Ofens wurde das in der Spurenstoffquelle platzierte feste Kaliumsalz KCl oder Ammoniumsalz NH_4Cl verdampft. Mit steigender Temperatur dissoziiert NH_4Cl gemäß Gl. 4.5 zu Ammoniak und Chlorwasserstoff, während im Fall von KCl ein Phasenübergang von fest zu gasförmig stattfindet.



Die Temperaturen von den beiden Heizzonen des Ofens wurden jeweils mit einem Thermoelemente vom Typ „K“ kontinuierlich gemessen.

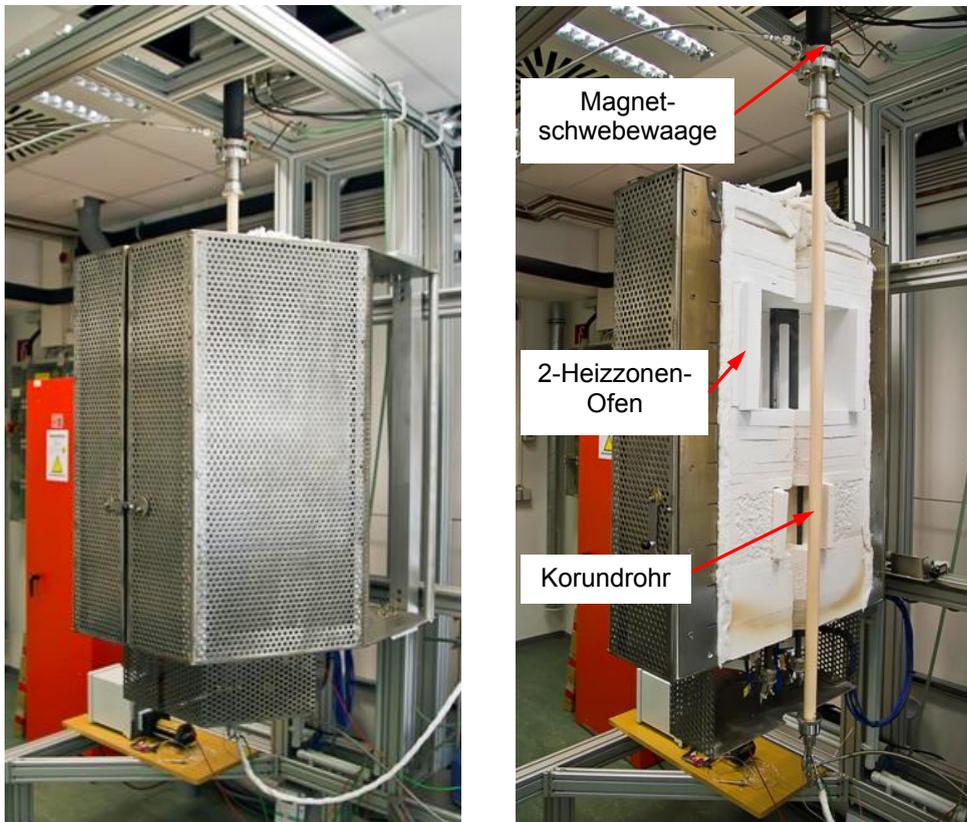


Abb. 4.11: Fotos der Thermowaage

Das Trägergas strömte mit einer Durchflussmenge von 25 ml/min von unten in das Korundrohr ein. Die Proben wurden jeweils in Gasatmosphären aus Luft, Argon mit 4 Vol-% Wasserstoff und Synthesegas untersucht. Die Gaszusammensetzung des Synthesegases (H_2 , CO, Wasserdampf und N_2 , s. Tabelle 4.4) entspricht der Zusammensetzung von Gasgemischen aus dem Ausgang des Vergasers der TU Dresden. Durch Einstellung des Sättigungsgleichgewichts in dem in der Gaszuleitung eingebauten Befeuchter wurde eine gewünschte Wasserdampfbeladung des simulierten Modell-Synthesegases erreicht. Bei den Untersuchungen der Einflüsse der Spurenstoffe KCl und HCl auf die Probe wurde das Trägergas nach Durchströmen der festen Spurstoffquelle mit einer Spurenstoff-Konzentration von 1400 ppb_{Vol} KCl bzw. 100 ppm_{Vol} HCl beladen, während bei der Untersuchung des Einflusses des Spurenstoffs H_2S das Trägergas direkt beim Gaseinlass mit 140 ppm_{Vol} H_2S vermischt wurde. Dann strömte das Trägergas vertikal nach oben zur Probe und gelangte schließlich in die Abgasleitung. Mit Hilfe der Thermowaage wurde die Massenänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit gemessen. In der Messung wurden die gewonnenen Messdaten mit der Software MessPro FZ Jülich der Version 12.02 kontinuierlich aufgezeichnet. Vor jedem Versuch wurde eine Kalibrierungsmessung mit einer zylindrischen Korund-Probe unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, um die Einflüsse einer Drift und der gerätespezifischen Parameter auf die Messergebnisse zu beseitigen. Die Messproben wurden nach den Versuchen mittels REM, EDX und XRD charakterisiert.

4.3.2 Versuchsaufbau und -durchführung der Molekularstrahl-massenspektrometrie (MBMS)

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren wurde mit dem Versuchsaufbau in Abb. 4.12 durchgeführt. Der zu untersuchende Katalysator wurde als Festbettschüttung in einem Reaktionsrohr aus Al_2O_3 mit einem inneren Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 850 mm eingebracht. Das Reaktionsrohr befand sich waagrecht in einem 5-Zonen-Ofen. Für die Untersuchungen wurden jeweils 20 g agglomerierte Katalysatorschüttung eingesetzt. Je nach unterschied-

licher Dichte und Körnung der Katalysatoren variiert die Schüttungslänge von 15 mm bis 30 mm. Um den Rohrquerschnitt vollständig mit der Katalysatorschüttung zu füllen, wurde die Schüttung zwischen zwei Fritten fixiert und verdichtet. Als Fritten wurden Plättchen aus einem hochporösen Al_2O_3 -Hochtemperaturisiermaterial (Schmelzpunkt $1800\text{ }^\circ\text{C}$) mit einer Dicke von 10 mm verwendet. Durch die hohe makroskopischer Poren konnte eine ungestörte Strömung des Gases durch die Schüttung gewährleistet werden.

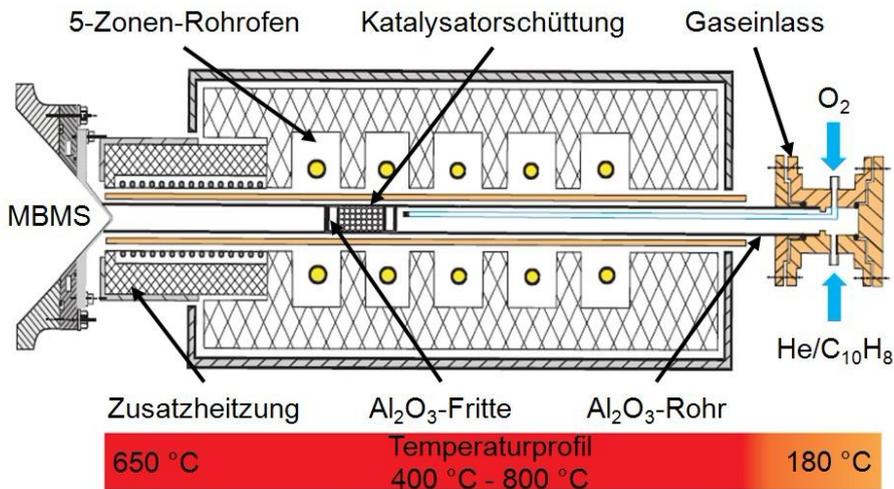


Abb. 4.12: Versuchsaufbau der Untersuchungen an Katalysatoren

Das Trägergas (3 l/min Helium) wurde zuerst nach Überströmen einer festen Naphthalin-Quelle (als Modelteer) mit einer definierten Naphthalin-Konzentration beladen. Das Naphthalin-haltige Trägergas wurde weiterhin über einen Flansch in das Reaktionsrohr eingeleitet und strömte anschließend durch die Katalysatorschüttung. Die Katalysatorschüttung wurde von $400\text{ }^\circ\text{C}$ auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. In Schritten von $50\text{ }^\circ\text{C}$ fand die Messung isotherm bei jedem Messpunkt statt. Um eine partielle Oxidation des Teeres zu gewährleisten, wurde eine unterstöchiometrische Menge Sauerstoff durch ein Kapillarrohr in den Ofen eingelassen, damit Naphthalin partiell zu CO und H_2 reagiert und nicht vollständig zu CO_2 und H_2O oxidiert wird. Am Ende des Rohrofens wurde ein MBMS angeschlossen, so dass die

Restteerkonzentration hinter der Schüttung direkt analysiert werden kann. Hierzu wurde die Temperatur der Zusatzheizung des Ofens bei allen Versuchen auf 650 °C aufgeheizt, um die Kondensation des Naphthalins am Ende des Reaktionsrohres und auf der Frontöffnung des MBMS zu vermeiden.

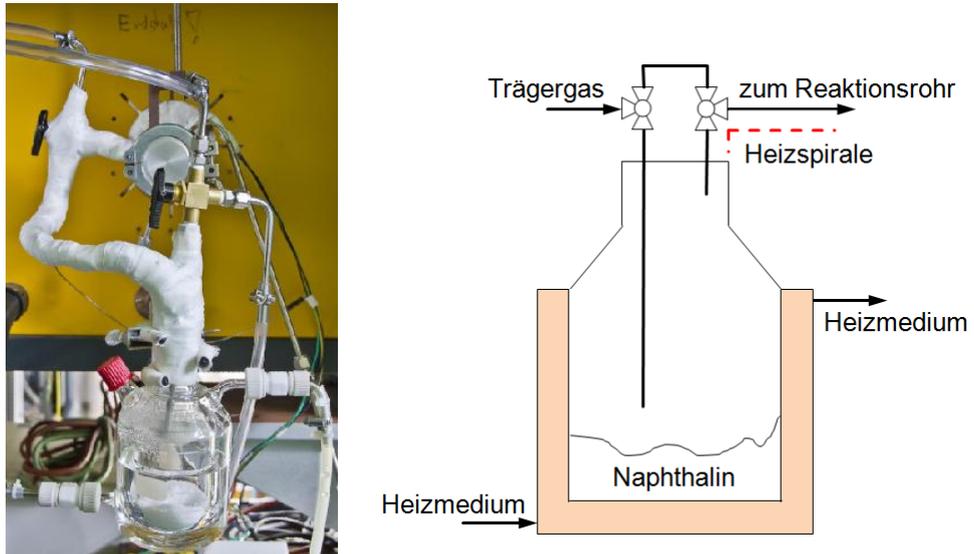


Abb. 4.13: Foto und schematische Darstellung der Naphthalin-Quelle

Wie in Abb. 4.13 dargestellt, besteht die Naphthalin-Quelle aus einem Glaskolben, dessen Wände und Boden von einem Glasmantel umschlossen sind. In dem Glaskolben wurde das bei Raumtemperatur feste Naphthalin vorgelegt. Zwischen dem Glasmantel und den äußeren Kolbenwänden wird Wasser als Heizmedium eingefüllt und mit Hilfe eines Thermostaten erwärmt. Nach Durchströmen des Glaskolbens sollte das Trägergas mit ca. 2 mg/l Naphthalin beladen werden. Um die gewünschte Naphthalin-Beladung zu erhalten, wurde die Temperatur des Warmwassers auf 44 °C eingestellt. Danach wurde das mit Naphthalin beladene Gas zum Reaktionsrohr weitergeleitet. Um eine Kondensation des eindosierten Naphthalins zu vermeiden, wurde die Gasleitung ab dem Austritt des Glaskolbens bis

zum Eintritt des Ofens mit einer Heizspirale umwickelt, auf 180 °C aufgeheizt und dann konstant gehalten.

Im Vergleich zu dem in Abb. 4.12 dargestellten experimentellen Aufbau für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren wurden die Versuchsaufbauten für die Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren, für die H₂S-Sorptionsversuche und für die Untersuchung des Katalysator- und Sauerstoffträgersystems (in Form von Miniwaben) ähnlich aufgebaut, wobei sich die Versuchsanordnungen wegen unterschiedlicher Versuchszwecke und Versuchsbedingungen voneinander unterschieden. In Abb. 4.14 werden die Detailansichten des mit MBMS gekoppelten Reaktionsrohrs bei verschiedenen Untersuchungen dargestellt.

Bei der Untersuchung des Einflusses des Spurenstoffs HCl wurde ein mit festem NH₄Cl gefülltes Al₂O₃-Schiffchen in der Verdampfungszone vor der Katalysatorschüttung platziert (s. Abb. 4.14 b). Das schon mit Naphthalin beladene Trägergas überströmte die Spurenstoff-Quelle und wurde mit 100 ppm_{Vol} HCl beladen. Durch Einstellung einer geeigneten Verdampfungstemperatur (100 °C) in der Verdampfungszone wurde die gewünschte Spurenstoff-Konzentration erhalten.

Da die Verdampfungstemperatur für 1400 ppb KCl über 600 °C ist, wobei es zu einem Wärmeeinfluss auf die Temperatur des Katalysatorschüttungsbereich führen kann, wurde die Untersuchung des Einflusses des Spurenstoffs KCl anders durchgeführt als die von HCl. Zu diesem Zweck wurde das Katalysatorpulver in einer KCl-Lösung mit einer definierten KCl-Konzentration eingetaucht. Dann wurde diese Lösung auf einem magnetischen Heizrührer bei 120 °C aufgeheizt, damit das anhaftende Wasser vollständig verdampft und das Katalysatorpulver homogen durch KCl beschichtet wurde. Nach dem Agglomerieren wurde diese Katalysatorschüttung mit KCl-Beschichtung mit Hilfe des in Abb. 4.14 a dargestellten Versuchsaufbaus auf den Einfluss von KCl untersucht. Die Untersuchung des Einflusses von 140 ppm_{Vol} H₂S erfolgt durch Vermischen des Trägergases mit H₂S direkt am Gaseinlass.

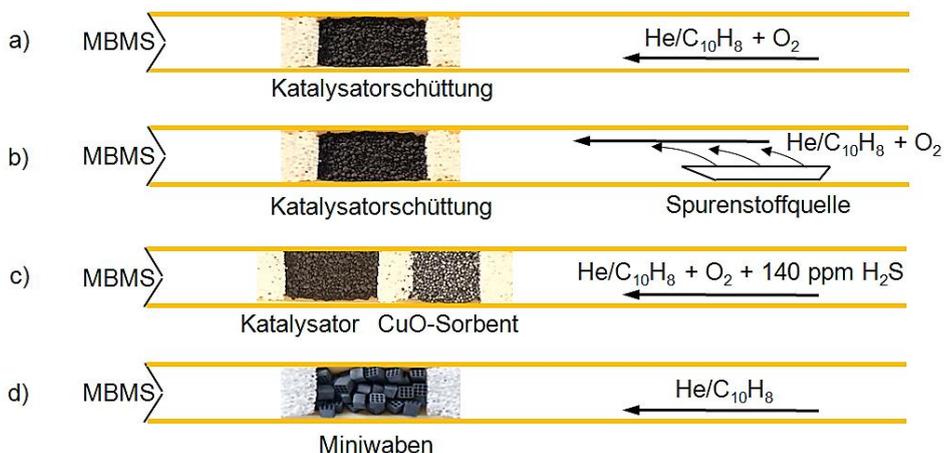


Abb. 4.14: Detailansichten der vier mit dem MBMS gekoppelten Reaktionsrohre:

- Versuchsaufbau für die Untersuchungen der katalytischen Aktivität der Katalysatoren
- Versuchsaufbau für die Untersuchungen des Einflusses des Spurenstoffs HCl auf die Katalysatoren
- Versuchsaufbau für die Untersuchung der H_2S -Sorptionsefähigkeit des CuO-Sorbents
- Versuchsaufbau für die Untersuchungen des Katalysator- und Sauerstoffträgersystems (Miniwaben)

Bei den H_2S -Sorptionseversuchen wurde das zu testende CuO-Sorbent als eine weitere Schüttung vor der Katalysatorschüttung eingebracht. Die beiden Schüttungen wurden durch eine Al_2O_3 -Fritte getrennt (Abb. 4.14 c). Das mit Naphthalin beladene Trägergas wurde zuerst beim Gaseinlass mit $140 \text{ ppm}_{\text{Vol}} \text{H}_2\text{S}$ vermischt und durch die beiden Schüttungen geleitet, wobei zuerst eine Sorption des H_2S am CuO-Sorbent und danach eine Umwandlung des Naphthalins an der Katalysatorschüttung stattfindet. Vor dem Anfang jedes Versuchs wurde das CuO-Sorbent mit Luft regeneriert.

Nachdem die Charakteristiken der Katalysatoren ermittelt worden waren, wurden die kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme mittels MBMS auf ihre Naphthalin-Umsetzungsrate untersucht. Wie in Abb. 4.14 d gezeigt, wurde das zu untersuchende Materialsystem in Miniwaben extrudiert und im Reaktionsrohr platziert. Während des Versuchs stieg die Ofentemperatur von 300 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf 600 °C. Bei dem Heizvorgang wurde O₂ aus dem Sauerstoffträger des Materialsystems freigesetzt und somit konnte eine katalytische Oxidation oder katalytische partielle Oxidation des Naphthalins ablaufen. Das bedeutet, dass hier der für die partielle Oxidation des Naphthalins erforderliche Sauerstoffeintrag über einen Sauerstoffträger realisiert wurde. Nach dem Versuch wurden die Miniwaben wieder auf 300 °C abgekühlt und mit Luft regeneriert. In Abb. 4.15 wird der Gesamtversuchsaufbau für die Teerentfernungsuntersuchungen gezeigt.

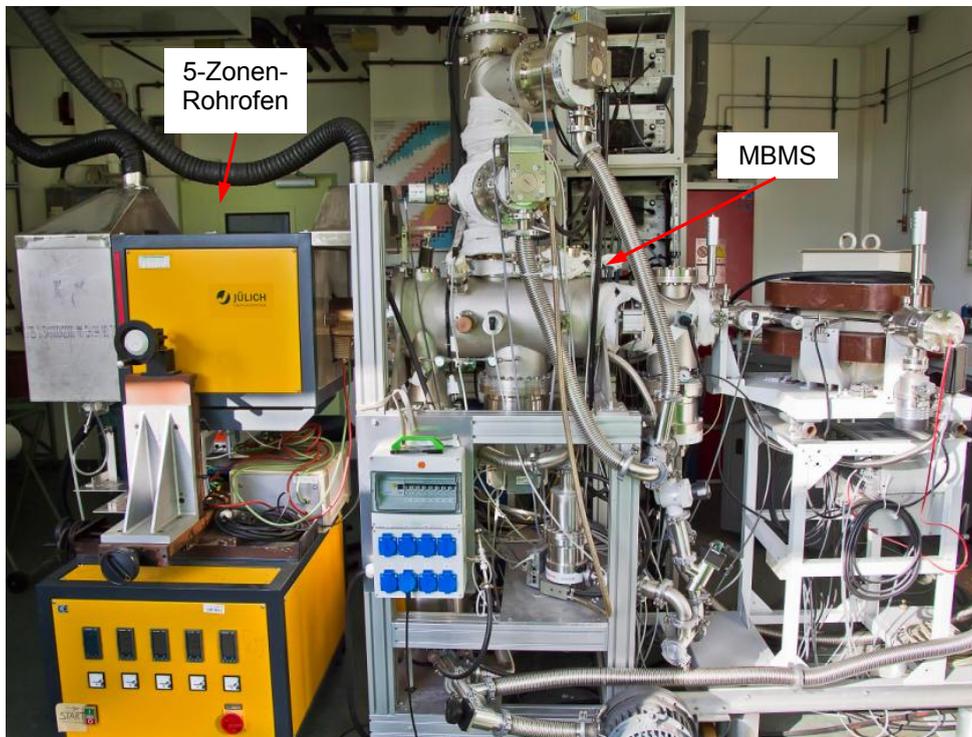


Abb. 4.15: Foto des Gesamtaufbaus für Teerentfernungsuntersuchungen

4.3.3 Quantifizierung und Kalibrierung der Naphthalin-Konzentration mittels MBMS

Um in späteren Versuchen den Naphthalin-Umsatz der einzelnen Materialien zu ermitteln, muss die Naphthalin-Konzentrationsveränderung während des Versuchs ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurden Leerrohrmessungen ohne Einsatz von Katalysatormaterialien für die Quantifizierung und Kalibrierung der Naphthalin-Konzentration durchgeführt. Anhand der in den Leerrohrmessungen mittels MBMS gemessenen Signalintensität mit der dazugehörigen Naphthalin-Konzentration wurde eine Kalibrierungskurve für die Naphthalin-Quantifizierung bestimmt.

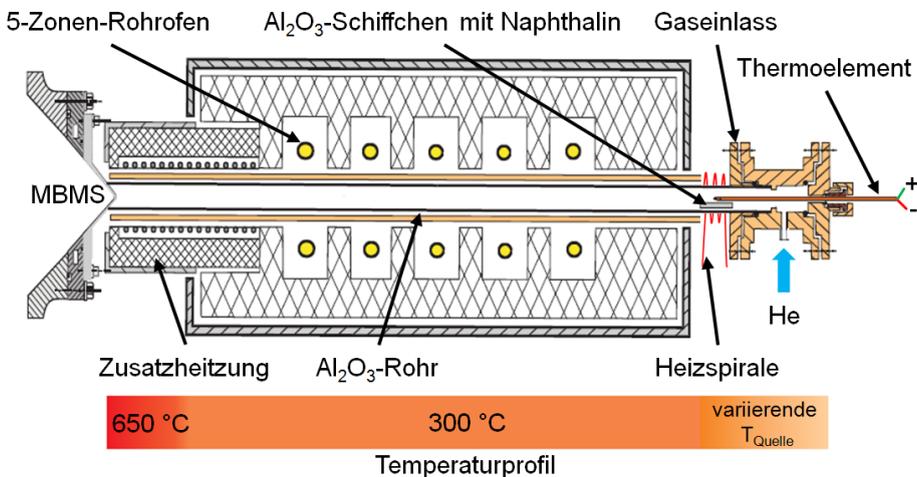


Abb. 4.16: Versuchsaufbau für die Kalibrierungsmessungen

Die Abb. 4.16 zeigt den für die Kalibrierungsmessungen verwendeten Versuchsaufbau. Ein Al_2O_3 -Schiffchen mit Naphthalin wurde in den vorderen Teil des Reaktionsrohres außerhalb des Ofens eingeführt. An dieser Stelle wurde das Rohr mit Hilfe einer darauf gewickelten Heizspirale aufgeheizt, damit das bei Raumtemperatur feste Naphthalin mit steigender Temperatur verdampft. Während der Versuche wurde die Temperatur des 5-Zonen-Ofens konstant auf 300 °C gehalten, um ein thermisches Cracken des Naphthalins bei hoher Temperatur zu

vermeiden. Da das Naphthalin aufgrund seiner niedrigen Schmelztemperatur (80 °C) sehr leicht verdampft, wurden die Leerrohrmessungen bei einigen ausgewählten Aufheiztemperaturen der Heizspirale im Temperaturbereich von 35 °C bis auf 150 °C durchgeführt. An jedem dieser Messpunkte wurde die Verdampfungstemperatur mit einem Thermoelement vom Typ „K“ gemessen und jeweils für 30 Minuten konstant gehalten. Das Gewicht der Naphthalin-Quelle wurde jeweils vor und nach der Haltezeit jedes Messpunktes gewogen. Die tatsächliche Naphthalin-Konzentration bei jeweiliger Verdampfungstemperatur wurde dann unter Berücksichtigung des Gewichtverlusts der Naphthalin-Quelle und der Messdauer bestimmt. Die zugehörigen Signalintensitäten der $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ -Ionen wurden mit Hilfe des MBMS gemessen. Durch Korrelation der gemessenen Signalintensitäten des Naphthalins ($^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ -Ionen) mit den tatsächlichen Naphthalin-Konzentrationen wurde eine Kalibrierungskurve wie in Abb. 4.17 bestimmt. Bei späteren Naphthalin-Entfernungsversuchen wurde gemäß dieser Kurve die Naphthalin-Konzentration in dem Trägergas durch Interpolation der gemessenen Signalintensität quantifiziert.

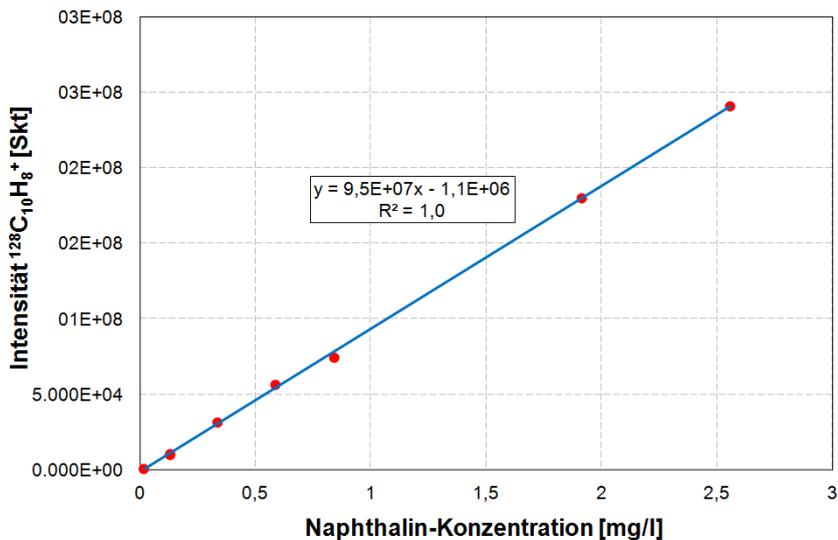


Abb. 4.17: Kalibrierungskurve zur Quantifizierung von Naphthalin

5. Ergebnisse und Diskussion

Um die in Abschnitt 4.2.1 ausgewählten Materialien vollständig zu charakterisieren, wurden die Materialien unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Als Grundcharakterisierung wurden zum einen die Redox-Eigenschaften und die Reversibilität der Sauerstoffträger und zum anderen die katalytische Aktivität der Katalysatoren einzeln bzw. in Kombination mit einem Sauerstoffträger ermittelt. Danach wurden geeignete Materialien ausgewählt und für Untersuchungen mit Spurenstoffen eingesetzt. Weiterhin wurde die thermochemische Beständigkeit der Materialien mittels REM, EDX und XRD Charakterisierung geprüft. Diese Untersuchungen wurden wie im Folgenden beschrieben in drei Schritten durchgeführt:

- Grundcharakterisierung der Materialien in „sauberen“ Gasen (Luft, Ar/H₂ und Synthesegas)
- Untersuchung des Einflusses von gasförmigen Spurenstoffen (HCl, KCl und H₂S)
- Suche nach dem optimalen kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystem in Form von Miniwaben

5.1 Grundcharakterisierungen der Materialien in „sauberen“ Gasen

5.1.1 TG-Messungen der Sauerstoffträger in Luft

Im Rahmen der thermogravimetrische Analyse mittels der im Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Versuchsanlage wurde die Sauerstoffträgermaterialien auf ihre

Sauerstoffkapazität in Luftatmosphäre unter Berücksichtigung des Startzeitpunkts und der Starttemperatur des Sauerstoffausbaus untersucht.

Die thermogravimetrische Analyse findet unter einer Gasatmosphäre mit definiertem Sauerstoff-Partialdruck $p(\text{O}_2)$ statt. Der zu untersuchende Sauerstoffträger befand sich in der oberen Zone des Heizofens, die einer bestimmten Temperatur ausgesetzt wurde. Bei steigender Temperatur wurde der Sauerstoff vom Sauerstoffträger ausgebaut, welches zu einem Masseverlust führte. Anhand kontinuierlicher Massenmessung wurde die Sauerstoffkapazität und Reversibilität der einzelnen Sauerstoffträger in Luftatmosphäre ermittelt. Um eine Phasenänderung des Sauerstoffträgers während des Messvorgangs zu ermitteln, wurde er vor und nach der Messung mittels XRD charakterisiert.

Nach einigen Vorversuchen mit unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlungsraten sowie Gasdurchflussmengen wurden die optimalen Versuchsbedingungen wie folgt festgestellt: Der zu untersuchende Sauerstoffträger wurde unter 25 ml/min Luftzutritt mit einer Aufheizrate von 1 K/min von Raumtemperatur bis auf 900 °C aufgeheizt. Nach 3 Stunden Haltezeit bei 900 °C wurde der Sauerstoffträger wieder mit einer Abkühlungsrate von 1 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

In Abb. 5.1 bis Abb. 5.3 werden die Massenänderungen aller 8 Sauerstoffträger-Materialien in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit veranschaulicht. Wie in Abb. 5.1 gezeigt, hatten die Perowskit-Materialien B1 und B2 im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 300 °C nur einen kleinen Massenverlust, der durch die Freisetzung des von dem Material bei Temperaturen unter 100 °C absorbierten Wassers verursacht wurde. Ab einer Temperatur von 300 °C wurde beim weiteren Aufheizen Sauerstoff von den beiden Materialien freigesetzt. Nach einem Massenplateau während der nachfolgenden Haltezeit nahmen die Massen der beiden Materialien bei dem Abkühlungsvorgang wieder zu. Die sehr kleinen Massendifferenzen vor und nach den Versuchen belegen eine sehr gute Sauerstoffeinbaufähigkeit von den beiden Materialien B1 und B2. Im Vergleich zu B1 besitzt B2 eine gleichmäßigere Sauerstoffein- und -ausbaugeschwindigkeit. Mittels XRD Charakterisierung wurde festgestellt, dass B1 und B2 sowohl vor als auch nach den Versuchen röntgenografisch einphasig waren.

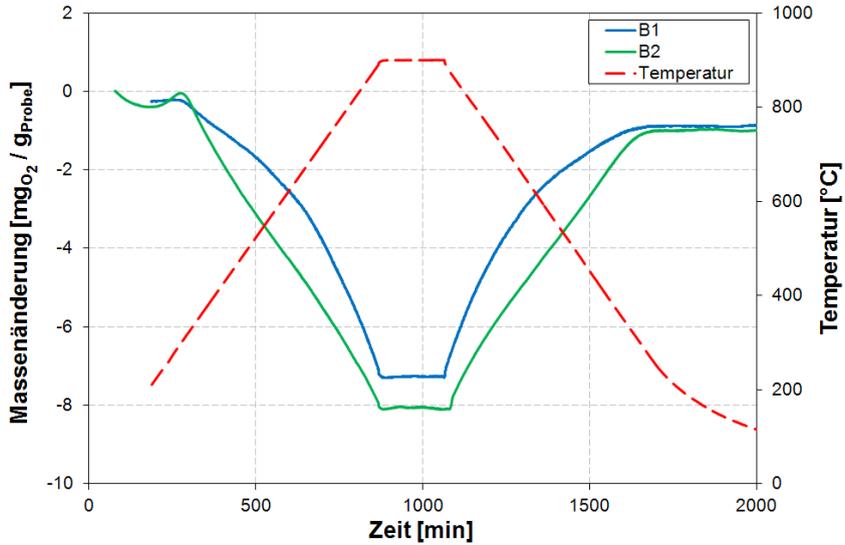


Abb. 5.1: Massenänderung der Sauerstoffträger-Materialien B1 (CSFM5528) und B2 (CSFM5555) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit unter 25 ml/min Luftzutritt

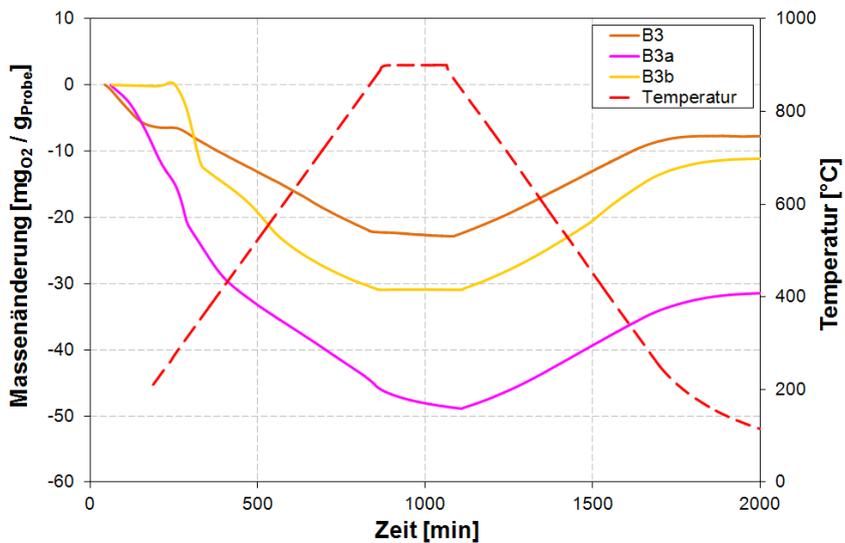


Abb. 5.2: Massenänderung der Sauerstoffträger-Materialien B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) B3a ($\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und B3b ($\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit unter 25 ml/min Luftzutritt

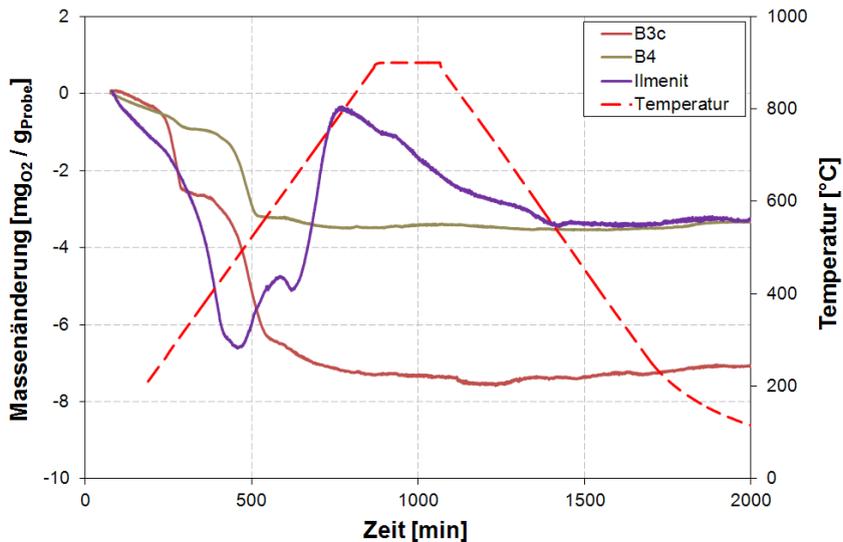


Abb. 5.3: Massenänderung der Sauerstoffträger-Materialien B3c ($\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{2,25}\text{Fe}_{2-\text{O}_{6+\delta}}$), B4 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit unter 25 ml/min Luftzutritt

Wie in Abb. 5.2 ersichtlich, fand der Sauerstoffausbau von B3 und B3a bereits bei einer Temperatur von ca. 100 °C statt, während die Starttemperatur des Sauerstoffausbaus von B3b bei 285 °C lag. In der Haltezeit bei 900 °C sank die Masse von B3a weiterhin ab, während der Sauerstoffausbau von B3 und B3b bereits beim Anfang der Haltezeit endete. Die Massendifferenzen der drei Proben vor und nach der Messung waren allerdings deutlich größer als bei B1 und B2.

Die Messergebnisse zeigen, dass im Vergleich zu B1 und B2 die Materialien B3, B3b und insbesondere B3a eine bessere Sauerstoffausbaufähigkeit aber eine schlechtere Sauerstoffeinbaufähigkeit besitzen. Mittels XRD Messung wurde festgestellt, dass die Hauptphase aller drei Proben nach den Versuchen SrFeO_3 war.

In Abb. 5.3 lässt sich gut erkennen, dass trotz des Sauerstoffausbaus der Materialien B3c, B4 und Ilmenit im Aufheizvorgang fast keine Massenzunahme beim Abkühlvorgang stattfand. Der im Aufheizvorgang ausgebaute Sauerstoff der drei Proben

war auch wesentlich weniger als bei den anderen Materialien. Die Hauptphasen der Proben B3c und B4 wandelten sich während der Versuche in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ um. Die Hauptphase des Materials Ilmenit zeigte vor und nach den Versuchen keine große Änderung.

Tabelle 5.1: Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der Sauerstoffträger in Luftatmosphäre

O ₂ -träger	T _{O₂-Ausbau} [°C]	O ₂ -Ausbau [mg _{O₂} /g _{Probe}]	O ₂ -Einbau [mg _{O₂} /g _{Probe}]	Differenz [mg _{O₂} /g _{Probe}]	XRD-Analyse
B1	300	7,11	6,5	0,61	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-6}$
B2	300	8,11	7,05	1,06	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-6}$
B3	100	22,28	15	7,29	SrFeO_3
B3a	100	46,31	17,59	28,72	SrFeO_3
B3b	285	30,95	19,83	11,12	SrFeO_3
B3c	100	7,3	0,5	6,8	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
B4	100	3,5	0,08	3,42	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Ilmenit	100	2,47	-0,33	2,8	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Eine Übersicht über die thermogravimetrischen Untersuchungen der Sauerstoffträger in Luftatmosphäre wird in Tabelle 5.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die ausgebauten Sauerstoffmengen als auch die Starttemperaturen des Sauerstoffausbaus der beiden Perowskit-Materialien B1 und B2 nahezu identisch waren. Deutlich mehr Sauerstoff wurde von den Ruddlesden-Popper-Phasen B3, B3a und B3b beim Aufheizen ausgebaut. Eine weitere Substituierung von Sr durch Ca auf der A-Seite (B3c und B4) mindert jedoch die ausgebaute Sauerstoffmenge drastisch ab und ist daher nicht förderlich. Dahingegen zeigte Ilmenit eine sehr instabile Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit in Luftatmosphäre.

5.1.2 TG-Messungen der Sauerstoffträger in Ar/H₂

Um die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträgermaterialien bei sehr niedrigem Sauerstoff-Partialdruck $p(\text{O}_2)$ zu ermitteln wurden die Materialien in zyklischen Langzeitversuchen mit einem Gaswechsel von Luft und Ar/H₂ thermogravimetrisch untersucht. In Abb. 5.4 wird ein Beispiel des Temperaturverlaufs in einem solchen Langzeitversuch dargestellt.

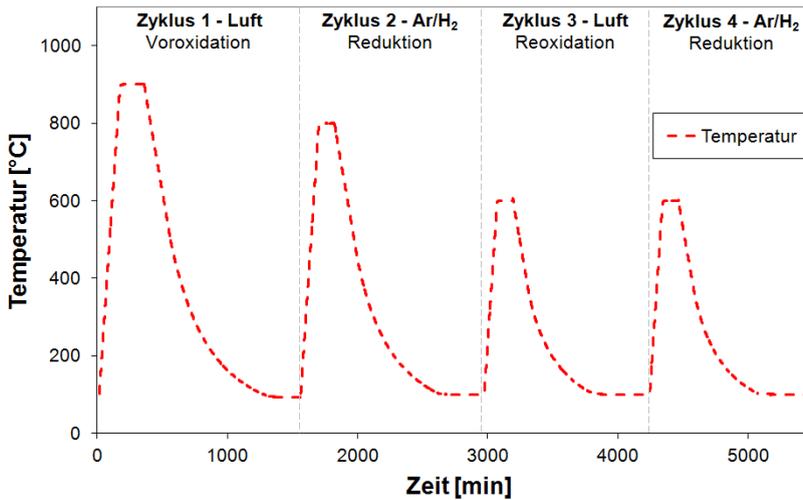


Abb. 5.4: Schematische Darstellung einer zyklischen, temperaturprogrammierten Messung mit Gaswechsel von Luft und Ar/H₂

In der Voroxidationsphase wurde der Sauerstoffträger zuerst auf 900 °C unter 25 ml/min Luftzutritt aufgeheizt. Das eventuell bei Raumtemperatur vom Material absorbierte Wasser sowie andere flüchtige Substanzen wurden beim Aufheizen vollständig entfernt. Nach einer Haltezeit von 3 Stunden wurde die Temperatur wieder auf 100 °C abgesenkt, wobei der Sauerstoffträger vollständig oxidiert wurde. Die Voroxidation dient dem Zweck, einen reproduzierbaren Oxidationszustand der Sauerstoffträger-Materialien und einen gleichen Ausgangszustand für alle Versuche zu gewährleisten.

Dann wurde die Gasatmosphäre auf 25 ml/min Argon mit 4 Vol-% Wasserstoff gewechselt. In dieser reduzierenden Atmosphäre wurde der Sauerstoffträger auf 800 °C mit einer anschließenden Haltezeit von 3 Stunden aufgeheizt. Wegen des niedrigen O_2 -Partialdruckes wurde in dieser Reduktionsphase der gespeicherte Sauerstoff aus dem Sauerstoffträger ausgebaut. Nach einem Abkühlvorgang auf 100 °C wurde eine Reoxidationsphase in Luft und eine weitere Reduktionsphase in der Ar/ H_2 -Atmosphäre bei 600 °C durchgeführt, um einen Vergleich der Messergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen ziehen zu können.

Der zyklische Langzeitversuch mit Gaswechsel von Luft und Ar/ H_2 hat den Vorteil, dass somit die Reversibilität sowie Stabilität des Sauerstoffträgers zyklisch überprüft werden können. Außerdem wurden die Sauerstoffträgermaterialien im Rahmen der vier Reaktionsphasen mit wechselnder Gasatmosphäre auf ihre Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit bei unterschiedlichem O_2 -Partialdruck und Temperaturprofil untersucht. Mit Hilfe der XRD-Analyse wurden zusätzlich die Phasenänderungen der Materialien nach den zyklischen Messungen ermittelt.

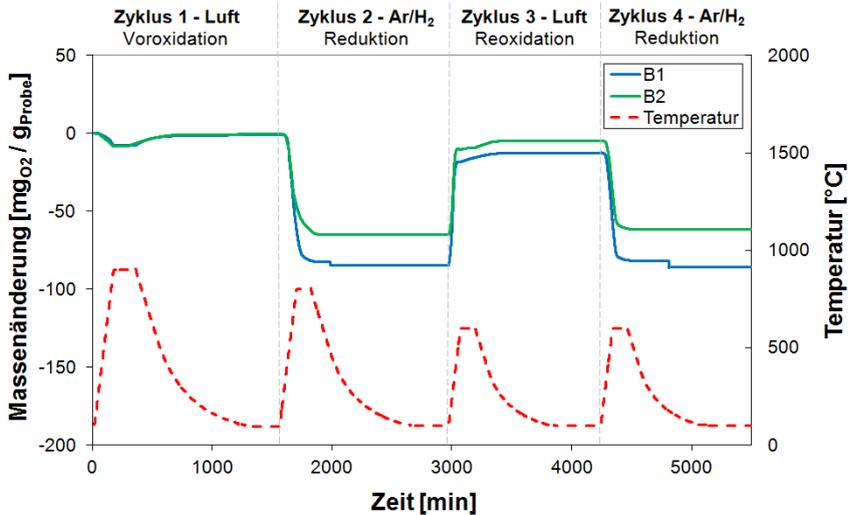


Abb. 5.5: Massenveränderung der Sauerstoffträger-Materialien B1 (CSFM5528) und B2 (CSFM5555) in der zyklischen, thermogravimetrischen Untersuchung mit einem Gaswechsel von Luft und Ar/ H_2 (jeweils 25 ml/min)

In Abb. 5.5 ist die Massenveränderung der Sauerstoffträger B1 und B2 in dem zyklischen Versuch mit Gaswechsel von Luft und Ar/H₂ dargestellt. Es zeigt sich, dass die Massenänderung der Sauerstoffträger B1 und B2 (entspricht dem Ein- und Ausbau von Sauerstoff) von der Temperatur und der Gasatmosphäre stark beeinflusst wurde. In den Reduktionsphasen (Zyklus 2 und 4) mit Ar/H₂ wurde im Vergleich zu den Messungen in Luft deutlich mehr Sauerstoff aus B1 und B2 unter reduzierende Atmosphäre freigesetzt. Das bedeutet, dass der O₂-Partialdruck der Gasatmosphäre einen großen Einfluss auf die Sauerstoffausbaufähigkeit der beiden Perowskit-Materialien hat. In der Reoxidationsphase (Zyklus 3) wurden die Materialien B1 und B2 mit Luft regeneriert. Durch Vergleich der ein- und ausgebauten Sauerstoffmenge in verschiedenen Zyklen ist es ersichtlich, dass die beide Materialien eine ausgezeichnete Reversibilität und Stabilität besitzen. Insbesondere hat B1 im Vergleich zu B2 eine höhere Sauerstoff-Speicherkapazität unter gleichen Versuchsbedingungen.

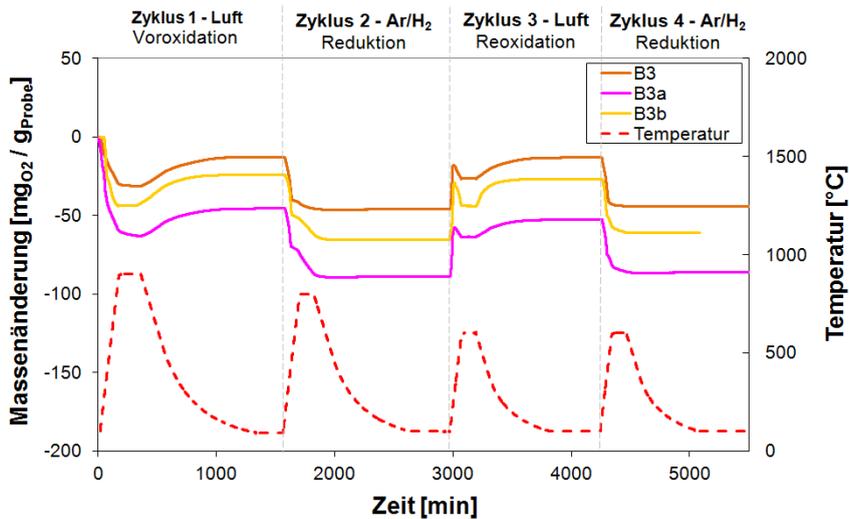


Abb. 5.6: Massenveränderung der Sauerstoffträger-Materialien B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3a ($\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und B3b ($\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) in der zyklischen thermogravimetrischen Untersuchung mit einem Gaswechsel von Luft und Ar/H₂ (jeweils 25 ml/min)

Die Sauerstoffträger B3, B3a und B3b haben in dem Langzeitversuch mit einem Gaswechsel in jedem Zyklus fast die gleiche Menge Sauerstoff ein- bzw. ausgebaut (Abb. 5.6). Im Vergleich zu der Gasatmosphäre spielt die Temperatur eine wichtige Rolle für die Sauerstoffausbaufähigkeit dieser drei Materialien. Im dritten Zyklus (Reoxidationsphase) wurde in diese drei Materialien zuerst wegen des hohen O_2 -Partialdrucks der Luftatmosphäre beim Aufheizen eine große Menge Sauerstoff eingebaut. Wenn die jeweilige Starttemperatur des Sauerstoffausbaus erreicht wurde, wurde Sauerstoff wieder aus den drei Materialien freigesetzt. Nach 3 Stunden Haltezeit wurden die drei Materialien beim Abkühlungsvorgang mit Luft regeneriert.

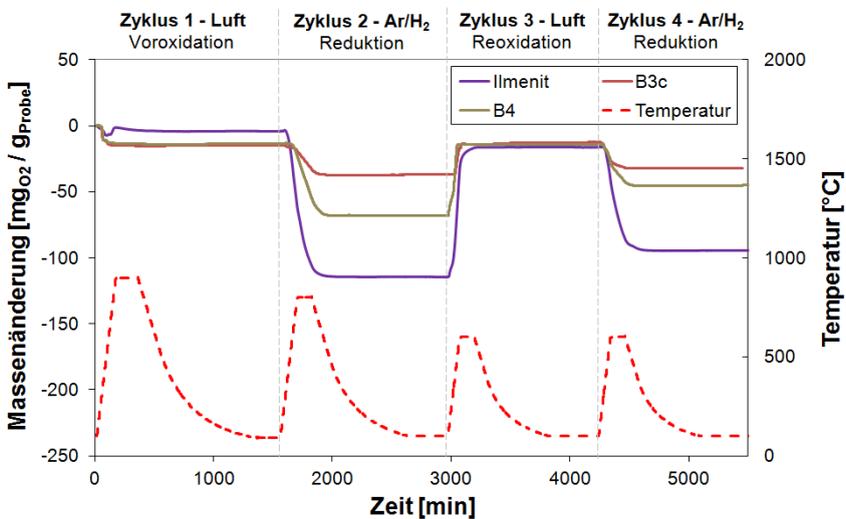


Abb. 5.7: Zyklische thermogravimetrische Messungen der Sauerstoffträger-Materialien B3c ($Sr_{0,75}Ca_{2,25}Fe_2O_{6+\delta}$), B4 ($Ca_3Fe_2O_{6+\delta}$) und Ilmenit (Fe_2O_3/TiO_2) mit einem Gaswechsel von Luft und Ar/H_2 (jeweils 25 ml/min)

Die Massenänderung der Sauerstoffträgermaterialien B3c, B4 und Ilmenit in zyklischen thermogravimetrischen Messungen mit Gaswechsel von Luft und Ar/H_2 wird in Abb. 5.7 gezeigt. Obwohl in der Voroxidationsphase (Zyklus 1) fast keine Massenänderung bei den drei Materialien auftrat, zeigten sie in der Reoxidations-

phase (Zyklus 3) eine gute Einbaufähigkeit des Sauerstoffes. Durch Vergleich der Massenabnahme von B4 und Ilmenit in dem zweiten und dem vierten Zyklus ist zu erkennen, dass die beiden Materialien bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C noch eine beträchtliche Menge Sauerstoff freisetzen können. Insbesondere zeigte Ilmenit eine ausgezeichnete Ein- und Ausbaufähigkeit von Sauerstoff unter dieser wechselnden Gasatmosphäre.

In Tabelle 5.2 werden die Starttemperaturen des Sauerstoffausbaus, die Sauerstoffein- und -ausbaumengen in den einzelnen Zyklen sowie Ergebnisse der XRD-Analyse der getesteten Sauerstoffträgermaterialien aufgelistet. Es zeigt sich, dass der Sauerstoffausbau der Perowskit-Materialien B1 und B2 im zweiten und vierten Zyklus bei einer fast identischen Temperatur von jeweils 306 °C und 301 °C stattfand. Die Starttemperaturen des Sauerstoffausbaus lagen bei der Ruddlesden-Popper-Phasen (B3, B3a, B3b und B3c) unter 200 °C, hingegen bei B4 und Ilmenit bei ca. 330 °C. Im Vergleich zu den anderen Sauerstoffträgermaterialien zeigten die beiden Perowskit-Materialien B1 und B2 sowie das Naturmaterial Ilmenit eine sehr gute Sauerstoffkapazität und Reversibilität.

Während der Versuche wandelten sich die Hauptphasen der Materialien B1, B2 sowie B3a in tetragonale $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ -Phasen und die der Materialien B3b, B3c sowie B4 in Brownmillerite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) um. Das Material B3 wurde im Laufe der Messung inhomogen, mit einer rotbraunen äußeren Schicht aus $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ und einem braunschwarzen Kern aus $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$. Die Hauptphase von Ilmenit zeigte allerdings vor und nach der Messung keine große Änderung.

Tabelle 5.2: Übersicht über die Ergebnisse der zyklischen thermogravimetrischen Messungen der Sauerstoffträger mit Gaswechsel von Luft und Ar/H₂

O ₂ -träger	Zyklus 2 (Ar/H ₂) T _{O₂-Ausbau} [°C]	Zyklus 4 (Ar/H ₂) T _{O₂-Ausbau} [°C]	Zyklus 2 (Ar/H ₂) O ₂ -Ausbau [mgO ₂ /gProbe]	Zyklus 3 (Luft) O ₂ -Einbau [mgO ₂ /gProbe]	Zyklus 4 (Ar/H ₂) O ₂ -Ausbau [mgO ₂ /gProbe]	XRD-Analyse
B1	306	305	81,49	72,02	69,08	Hauptphase: Sr ₃ Fe ₂ O ₇
B2	300,6	301	64,41	60,02	56,75	Hauptphase: Sr ₃ Fe ₂ O ₇
B3	143,8	144	33,09	32,81	31,07	äußere Schicht: Sr ₃ Fe ₂ O ₇ , Kern: Sr ₄ Fe ₃ O ₁₀
B3a	173	170	43,23	36,17	33,64	Hauptphase: Sr ₃ Fe ₂ O ₇ , zusätzlich CaO, Ca(OH) ₂ und Fe
B3b	191	189	41,26	38,69	34,41	Hauptphase: Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , zusätzlich Ca(OH) ₂
B3c	203	193	22,24	24,55	19,7	Hauptphase: Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , zusätzlich CaO, Ca(OH) ₂ und Fe
B4	332	329	54,45	53,74	30,78	Hauptphase: Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , zusätzlich CaO, Ca(OH) ₂ und Fe
Ilmenit	326,5	327	110,78	98,64	78,42	Hauptphase: FeTiO ₃

5.1.3 TG-Messungen der Sauerstoffträger in Synthesegas

Um die Versuchsbedingungen im realen Vergasungsprozess zu simulieren, wurden die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger in Synthesegas ermittelt. Die Zusammensetzung des Synthesegases (H_2 , CO , Wasserdampf und N_2) entspricht der Zusammensetzung von Gasgemischen aus dem Ausgang des Vergasers des Projektpartners TU Dresden (s. Tabelle 4.4).

Mittels des in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Messvorgangs wurde die zyklischen thermogravimetrischen Messungen der Sauerstoffträger mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas durchgeführt, wobei die Gasatmosphäre in dem ersten und dritten Zyklus Luft und im zweiten und vierten Zyklus Synthesegas war. Die Messergebnisse der zyklischen, thermogravimetrischen Analysen werden in Abb. 5.8 und Abb. 5.11 dargestellt.

Anhand der Massenveränderung des Materials B1 (blaue Messkurve in Abb. 5.8) ist ersichtlich, dass die Masse ab einer Temperatur von $512,7\text{ °C}$ im zweiten Zyklus unter Synthesegaszugabe stark zunahm. Mithilfe der XRD-Charakterisierung wurde SrCO_3 als die Hauptphase der Probe B1 nach dem Versuch festgestellt (s. Abb. 5.9). Zusätzlich sind als Nebenphasen CaCO_3 , MnO und $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ in der Probe nach dem Versuch vorhanden. Aus den Ergebnissen der XRD-Analyse wurde geschlossen, dass eine Karbonatisierung des Materials für die zunehmende Probenmasse im zweiten Zyklus verantwortlich war. Bei hohen Temperaturen reagiert das CO im Synthesegas mit dem Wasserdampf und bildet im Gleichgewicht CO_2 , mit dem die Erdalkalien (Sr und Ca) im Material B1 zu SrCO_3 und CaCO_3 reagierten. Die Massenzunahme im dritten Zyklus (Reoxidationsphase) beim Aufheizvorgang wurde mutmaßlich durch einen Sauerstoffeinbau in die Nebenphasen MnO und $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ verursacht. In der letzten Reduktionsphase mit Synthesegasatmosphäre (Zyklus 4) setzte das Material B1 beim Aufheizen auf 600 °C wieder Sauerstoff frei, ohne weiter karbonatisiert zu werden. Aus den Messergebnissen ist zu erkennen, dass das Material B1 eine gute Reversibilität mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas bei Temperaturen unterhalb von 600 °C besitzt.

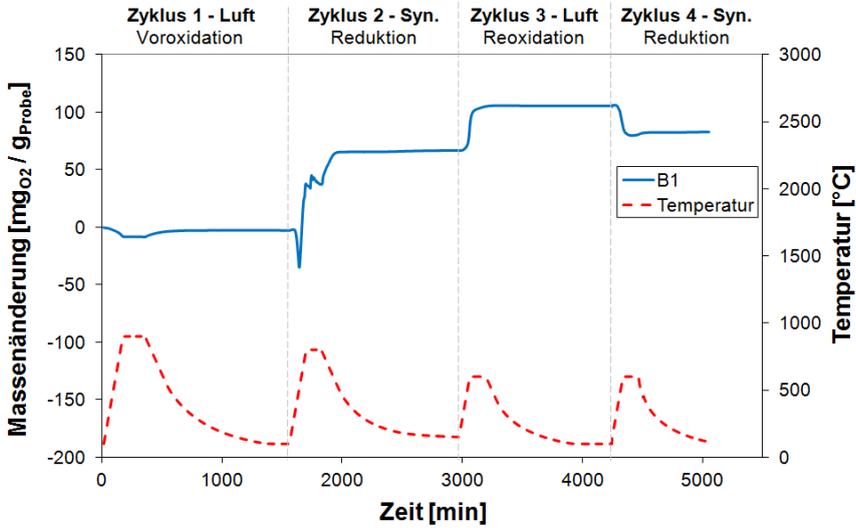


Abb. 5.8: Massenveränderung des Sauerstoffträgermaterials B1 (CSFM5528) in der zyklischen, thermogravimetrischen Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweils 25 ml/min)

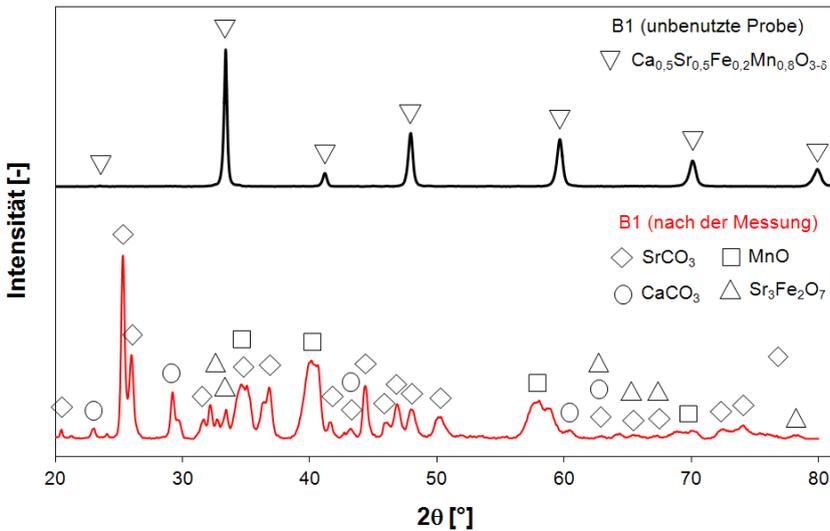


Abb. 5.9: XRD-Analysen des Sauerstoffträgermaterials B1 (CSFM5528) vor und nach der zyklischen, thermogravimetrischen Messung mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas

Durch Vergleich der in Abb. 5.10 gegenübergestellten Messkurven von B1 mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas (s. Abb. 5.8) sowie Luft und Ar/H₂ (s. Abb. 5.5) sieht man, dass die Trends der beiden Messkurven eine sehr gute Übereinstimmung in den Zyklen 1, 3 und 4 zeigten. Durch Auswahl einer geeigneten Reaktions-temperatur sollte im späteren Einsatzfall die Karbonatisierung des Materials unterdrückt werden.

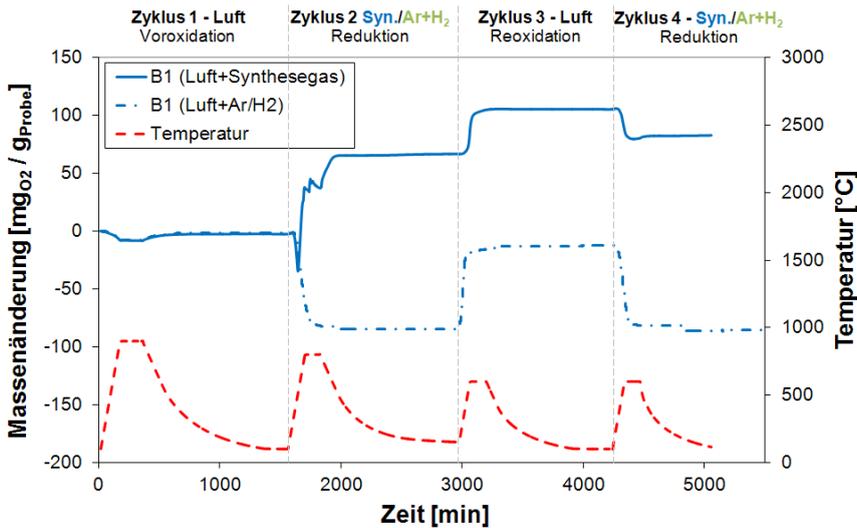


Abb. 5.10: Vergleich der Messkurven von Sauerstoffträgermaterial B1 (CSFM5528) in den zyklischen, thermogravimetrischen Messungen in unterschiedlichen Gasatmosphären

Wie in Abb. 5.11 dargestellt, wurden die Materialien B2, B3, B3a, B3b, B3c und B4 in dem zweiten Zyklus unter Synthesegaszutritt auch karbonatisiert. Aufgrund der schrittweise vollzogenen Substitution von Sr mit Ca auf der A-Seite der Materialien verändert sich die Hauptphase der Materialien von SrCO₃ zu CaCO₃. Das Perowskit-Material B2 besaß nach der Karbonatisierung in den weiteren Zyklen eine Ein- und Ausbaufähigkeit von Sauerstoff, welche durch die Nebenphase Sr₃Fe₂O₇ realisiert wurde. Andere Materialien außer B2 wurden nach dem zweiten Zyklus wegen der Karbonatisierung vollständig zerstört und besaßen daher keine Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit mehr.

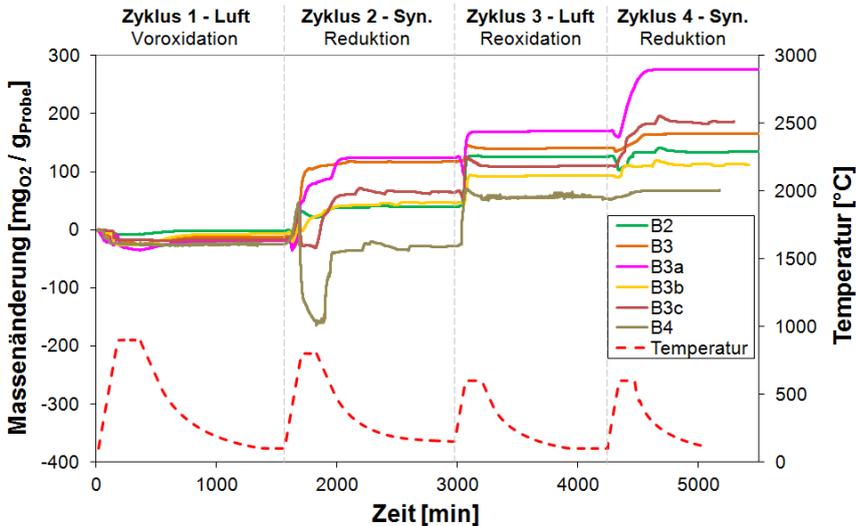


Abb. 5.11: Massenveränderung der Sauerstoffträgermaterialien B2 (CSFM5555), B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3a ($\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3b ($\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3c ($\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{2,25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und B4 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) in den zyklischen, thermogravimetrischen Messungen mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweils 25 ml/min)

Aus den obigen experimentellen Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Sauerstoffträger unter reduzierenden Bedingungen (Ar/H_2 und Synthesegas) Phasenumwandlungen als Folge der Karbonatisierung zeigten. In den nächsten Versuchen wurden die Versuchsbedingungen für 3 Zyklen optimiert, so dass die Sauerstoffträger nicht vollständig an Sauerstoff verarmen und keine Phasenumwandlung auftritt.

Der Temperaturverlauf und die Gasatmosphäre in den einzelnen Zyklen des optimierten Messvorgangs werden in Abb. 5.12 dargestellt. In der Voroxidationsphase wurden die Proben in Luft nach wie vor auf 900 °C aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 3 Stunden wieder abgekühlt. Unter Berücksichtigung des Temperaturbereichs, bei dem der Sauerstoffausbau der Sauerstoffträgermaterialien stattfand, wurde die Versuchstemperatur von Zyklus 2 und 3 im Bereich von 300 °C bis 600 °C

festgelegt. Nach einem Gaswechsel von Luft zu Synthesegas wurde der zu untersuchende Sauerstoffträger im zweiten Zyklus von 300 °C bis auf 600 °C mit einer anschließenden Haltezeit von 3 Stunden aufgeheizt. Danach wurde die Gasatmosphäre wieder auf Luft gewechselt so dass der Sauerstoffträger bei dem Abkühlungsvorgang auf 300 °C mit Luft regeneriert wurde. Der Zyklus 3 war ein Wiederholungszyklus von Zyklus 2. Vor jedem Gaswechsel wurde der Messraum mit Stickstoff 1,5 Stunden lang gespült, um eine Reaktion zwischen Luft und Synthesegas zu verhindern.

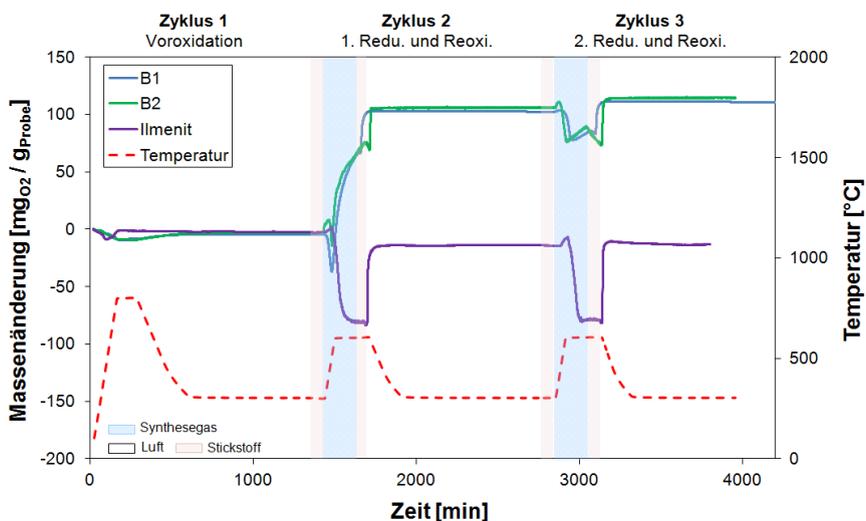


Abb. 5.12: Massenveränderung der Sauerstoffträgermaterialien B1 (CSFM5528), B2 (CSFM5555) und Ilmenit (Fe₂O₃/TiO₂) in der thermogravimetrischen 3-Zyklus-Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweils 25 ml/min)

Da die Materialien B1, B2 und Ilmenit in den Versuchen im Vergleich zu anderen Materialien eine bessere Sauerstoffkapazität und Reversibilität besaßen, wurden diese drei Materialien ausgewählt und in dem optimierten Messvorgang eingesetzt. Wie in Abb. 5.12 gezeigt, stimmten die Trends der Messkurven von den beiden Perowskit-Materialien B1 und B2 sehr gut überein. Trotz der Karbonatisierung in der

ersten Reduktionsphase zeigten die beiden Perowskit-Materialien in der zweiten Reduktionsphase bei Temperaturen unter 600 °C immer noch eine Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit sowie eine Reversibilität. In den beiden Proben war nach dem Versuch die perowskitische Phase SrMnO_3 als Hauptphase neben der Karbonatphase deutlich vorhanden, wodurch die Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit gut erklärt werden kann. Zusätzlich enthielten die beide Proben noch CaCO_3 , $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ und Mn_3O_4 als Nebenphasen. Aus diesen Ergebnissen ist ableitbar, dass durch den optimierten Messvorgang die vollständige Karbonatisierung des Materials reduziert wurde. Im Vergleich zu B1 und B2 tritt bei Ilmenit keine Karbonatisierung im Synthesegas auf. Darüber hinaus besaß Ilmenit eine ausgezeichnete Sauerstoffkapazität und Reversibilität unter diesen Versuchsbedingungen.

Tabelle 5.3: Übersicht über die Ergebnisse der zyklischen, thermogravimetrischen Messungen der Sauerstoffträger mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweilig 25 ml/min)

O ₂ -träger	T _{Karbonatisierung} [°C]	1. Redu. O ₂ -Ausbau [mgO ₂ /g _{Probe}]	2. Redu. O ₂ -Ausbau [mgO ₂ /g _{Probe}]	XRD-Analyse (Hauptphase)
B1 (3ZM*)	513	32,03	25,2	SrMnO ₃ /SrCO ₃
B2 (3ZM*)	512	28,3	23,82	SrMnO ₃ /SrCO ₃
B3	454	19,59	zerstört	SrCO ₃
B3a	431	17,75	zerstört	SrCO ₃
B3b	448	13,23	zerstört	SrCO ₃
B3c	-	zerstört	zerstört	CaCO ₃
B4	-	zerstört	zerstört	CaCO ₃
Ilmenit (3ZM*)	-	78,39	65,06	FeTiO ₃ /Fe ₂ O ₃

3ZM*: 3-Zyklen-Messung

Die Starttemperatur der Karbonatisierung, die Sauerstoffausbaumenge sowie die Hauptphase laut der XRD-Analyse der einzelnen Sauerstoffträger werden in Tabelle 5.3 aufgelistet. Die Starttemperaturen der Karbonatisierung der Perowskit-Materialien B1 und B2 sind deutlich höher als bei den anderen Materialien, was eine bessere Phasenstabilität der beiden Materialien beweist. Die Sauerstoffausbaumengen der Sauerstoffträger in Synthesegas sind wegen der Karbonatisierung wesentlich geringer als in Ar/H₂ (s. Tabelle 5.2). Diese wechselnde Gasatmosphäre hat jedoch keinen großen Einfluss auf Ilmenit.

5.1.4 MBMS-Messungen der Katalysatoren

Mit Hilfe eines Molekularstrahl-Massenspektrometers (MBMS) wurden die Katalysatoren auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, wurde in dem Versuch das mit dem Modellteer-Naphthalin beladene Trägergas durch eine Katalysatorschüttung hindurch geleitet. Der für die Oxidation benötigte Sauerstoff wurde durch ein Kapillarrohr in den Ofen unterstöchiometrisch ($\lambda \approx 0,5$) zugeführt, um eine partielle Oxidation des Naphthalins zu gewährleisten. Die Naphthalinkonzentration im Trägergas hinter der Katalysatorschüttung wurde direkt mittels des MBMS analysiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Versuche an verschiedenen Katalysatoren durchgeführt, dabei wurde der Einfluss der Versuchstemperatur auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren untersucht.

Vor den Untersuchungen mit Katalysatoren wurde eine Leerrohrmessung ohne Katalysatorschüttung unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, um den durch thermisches Cracken sowie partielle Oxidation (ggf. durch das Al₂O₃-Rohr katalysiert) während des Versuchs entfernten Naphthalin-Anteil zu ermitteln. In Abb. 5.13 ist der Naphthalin-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur in der Leerrohrmessung mit einem Naphthalin Gehalt von 2 mg/l bei unterstöchiometrischer Sauerstoffzufuhr dargestellt. Aufgrund des thermischen Crackens und der partiellen Oxidation unter Sauerstoffzugabe wurde 22,5 % Naphthalin bei 400 °C umgesetzt. Im Temperaturbereich von 500 °C bis 650 °C blieb der Naphthalin-Umsatzgrad nahezu unverändert bei 33 %. Ab einer Temperatur von 700 °C stieg der Naphthalin-

Umsatzgrad mit erhöhter Temperatur stark an. Bis 800 °C wurde Naphthalin so gut wie vollständig umgesetzt. Anhand der Ergebnisse der Leerrohrmessung kann man feststellen, dass das thermische Cracken und die partielle Oxidation von Naphthalin eine hohe Reaktionstemperatur über 800 °C erfordert. Um eine effiziente Teereinigung im niedrigen Temperaturbereich zu erzielen, muss ein geeigneter Katalysator eingesetzt werden.

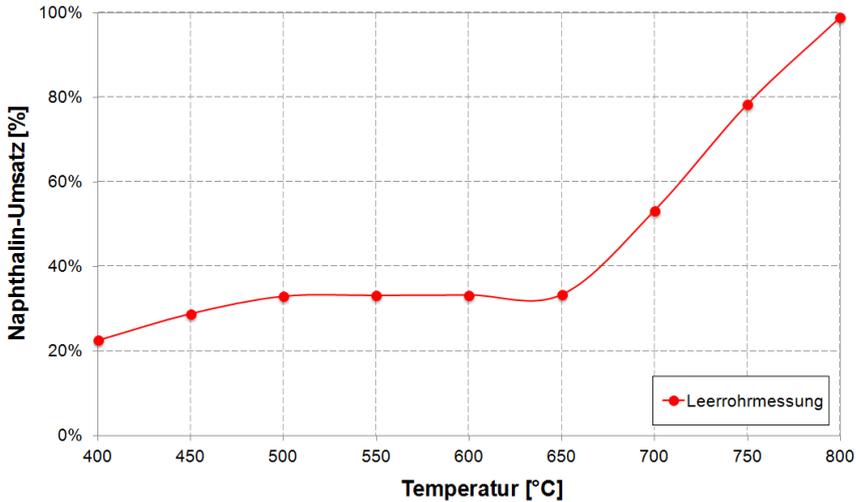


Abb. 5.13: Naphthalin-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur in der Leerrohrmessung bei unterstöchiometrischer Sauerstoffzufuhr ($\lambda \approx 0,5$)

Nach der Leerrohrmessung wurden jeweils 20 g der in Tabelle 4.3 aufgelisteten Katalysatoren einzeln auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Aufgrund unterschiedlicher Dichte und Körnung der Katalysatoren variierte die Schüttungslänge von 15 mm bis 30 mm. In Abb. 5.14 wird die Naphthalin-Umsatzkurve des Katalysators B25 (NiO) mit einer Schüttungslänge von 30 mm bei unterstöchiometrischer Sauerstoffzufuhr dargestellt. Anhand der Messkurve ist zu erkennen, dass der Katalysator B25 (NiO) einen sehr hohen Naphthalin-Umsatz besitzt, wobei sich das Restnaphthalin hinter der Katalysatorschüttung mit steigender Temperatur verringerte. Bei 400 °C wurden schon mehr als 80 % Naphthalin entfernt, bis auf 600 °C wurde ein

Naphthalin-Umsatz nahe 95 % erreicht und bei einer Temperatur höher als 700 °C wurde Naphthalin vollständig zu Synthesegas umgesetzt.

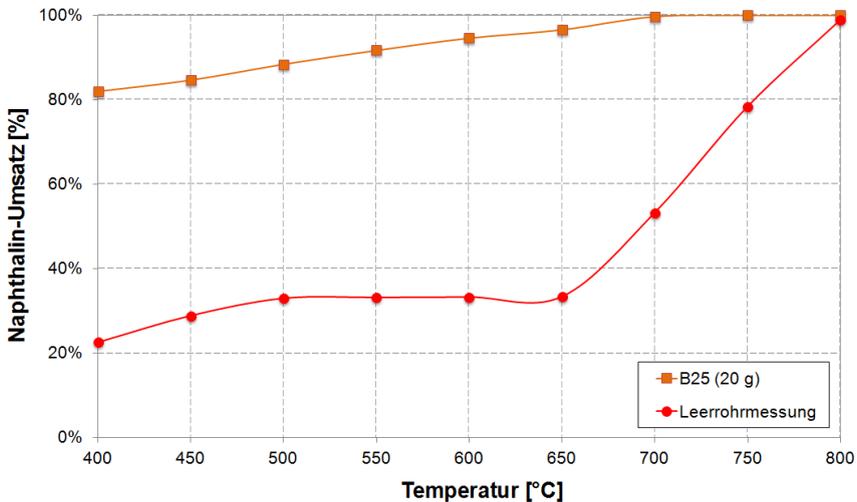


Abb. 5.14: Naphthalin-Umsatzkurve des Katalysators B25 (NiO) in Abhängigkeit von der Temperatur

Im Vergleich zu der Naphthalin-Umsatzkurve in der Leerrohrmessung wurde die Versuchstemperatur für eine vollständige Naphthalin-Umsetzung durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch den Katalysator B25 (NiO) der partiellen Oxidation von 800 °C auf ca. 600 °C deutlich reduziert.

Abb. 5.15 zeigt die Signalintensitäten wichtiger Spezies ($^{18}\text{H}_2\text{O}^+$, $^{29}\text{CO}^+$, $^{34}\text{O}_2^+$, $^{44}\text{CO}_2^+$ und $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$) in dem Produktgas während der Naphthalin-Umsetzung mit 20 g Katalysator B25 (NiO) im Temperaturbereich von 450 °C bis 600 °C. Hier wird die Signalintensität von Wasserstoff nicht angezeigt, da er eine sehr kleine molekulare Masse besitzt und daher mit Hilfe des MBMS nicht einfach detektiert wird. Wie in Abb. 5.15 dargestellt, sanken mit steigender Temperatur die Intensitäten von Sauerstoff und Naphthalin ab, während die Intensitäten von Wasserdampf, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid anstiegen. Die Reduzierung der Sauerstoffintensität beweist, dass der zugeführte Sauerstoff direkt für die Naphthalinentfernung verbraucht wurde. Mittels

MBMS wurde neben den Volloxidationsprodukten CO_2 und H_2O auch eine Intensitätserhöhung von CO im Laufe des Versuchs detektiert. Das bedeutet, dass eine katalytische partielle Oxidation von Naphthalin beim Versuch stattfand.

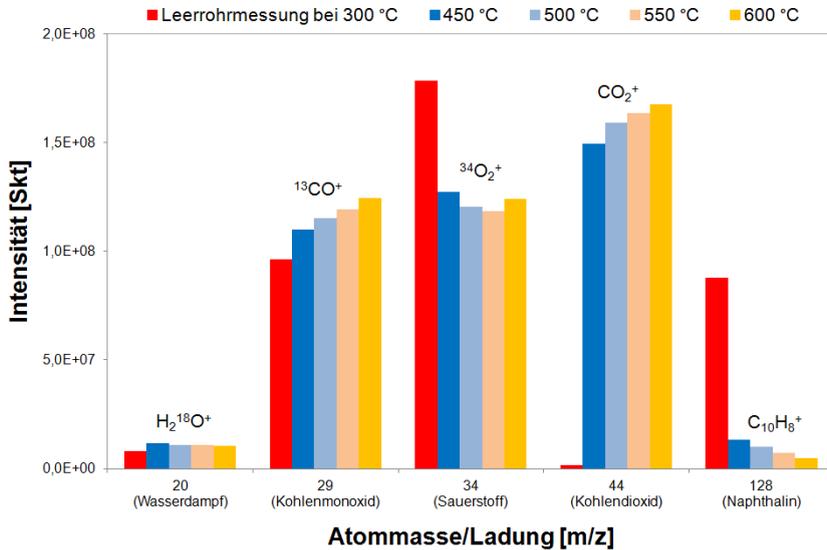


Abb. 5.15: Signalintensitäten wichtiger Spezies ($^{18}\text{H}_2\text{O}^+$, $^{29}\text{CO}^+$, $^{34}\text{O}_2^+$, $^{44}\text{CO}_2^+$ und $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$) im Produktgas während der Naphthalin-Umsetzung mit 20 g Katalysator B25 (NiO) bei unterschiedlichen Temperaturen

Neben den Katalysatoren in Tabelle 4.3 wurde auch Ilmenit wegen der katalytischen Aktivität seines Hauptbestandteils Fe_2O_3 untersucht. In Abb. 5.16 werden die Naphthalin-Umsätze mit jeweils 20 g Katalysator B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$), B22 ($\text{LaFeO}_{3-\delta}$), B23 ($\text{LaMnO}_{3-\delta}$), B24 ($\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$), B25 (NiO) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Im Vergleich zu den anderen Katalysatoren zeigten die Katalysatoren B24 und B25 den höchsten Naphthalin-Umsatz. Durch Einsatz des Katalysators B24 bzw. B25 wurden schon bei 400 °C über 80 % Naphthalin und bei 600 °C mehr als 90 % Naphthalin umgesetzt. Im Vergleich zu B22 zeigte B23 einen höheren Naphthalin-Umsatz bei Temperaturen unter 550 °C. Ab 550 °C sind die Naphthalin-Umsätze von B22 und B23 nahezu

identisch. Der Naphthalin-Umsatz von Ilmenit ist nicht besonders hoch, allerdings ist er ab einer Temperatur von 450 °C deutlich höher als der von Katalysator B21.

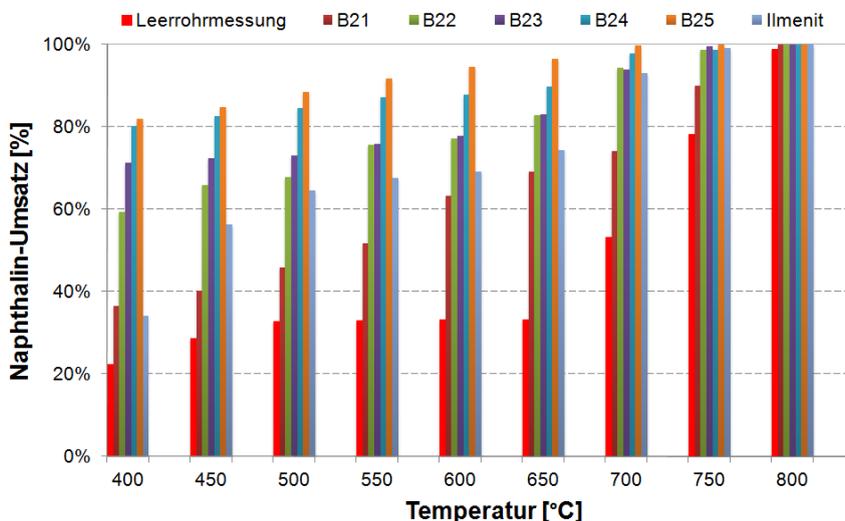


Abb. 5.16: Naphthalin-Umsätze an jeweils 20 g Katalysator B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$), B22 ($\text{LaFeO}_{3-\delta}$), B23 ($\text{LaMnO}_{3-\delta}$), B24 ($\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$), B25 (NiO) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) in Abhängigkeit von der Temperatur

In Tabelle 5.4 werden die Ergebnisse der XRD-Analysen der Katalysatormaterialien nach den Versuchen aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die Katalysatoren B21 bis B25 nach den massenspektrometrischen Messungen einphasig waren. Die Hauptphase von Ilmenit zeigte vor und nach den Versuchen keine große Änderung.

Um die Phasenstabilität der Katalysatormaterialien in Synthesegasatmosphäre zu überprüfen, wurden sie anhand einer zyklischen thermogravimetrischen Messung mit demselben Temperaturverlauf und denselben Gaswechsel-Vorgängen wie in Abb. 5.12 dargestellt untersucht. Während dieser zyklischen Messung wurde B21 in der ersten Reduktionsphase unter Synthesegasatmosphäre stark karbonatisiert und es entstand $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ als Hauptphase des Materials. Die Hauptphasen der Katalysatormaterialien B22, B23 und B24 zeigten vor und nach den Messungen keine große Änderung. Das Katalysatormaterial B25 enthielt nach der Messung neben der

Hauptphase NiO auch Nickel, seine Massenänderung in der Messung in Abhängigkeit von der Temperatur wird in Abb. 5.17 dargestellt. Es zeigt sich, dass NiO in der ersten Reduktionsphase unter der reduzierenden Atmosphäre (Synthesegas) zu Nickel reduziert wurde. In der letzten Reoxidationsphase wurde ein Teil des in der zweiten Reduktionsphase gebildeten Nickels unter Luftzutritt in NiO oxidiert, deswegen waren in der Probe B25 nach der zyklischen Messung sowohl NiO als auch Ni vorhanden (s. Abb. 5.18).

Tabelle 5.4: Ergebnisse der XRD-Analysen von Ilmenit und anderen Katalysatoren nach den Versuchen

O ₂ -träger	XRD-Analyse	
	MBMS (Helium)	3-Zyklen-Messung/TG (Luft/Syn.)
B21	LaCoO _{3-δ} (einphasig)	La ₂ O ₂ CO ₃
B22	LaFeO _{3-δ} (einphasig)	LaFeO _{3-δ} , zusätzlich La(OH) ₃
B23	LaMnO _{3-δ} (einphasig)	LaMnO _{3-δ} (einphasig)
B24	La _{0,2} Sr _{0,8} FeO _{3-δ} (einphasig)	La _{0,2} Sr _{0,8} FeO _{3-δ} (einphasig)
B25	NiO (einphasig)	NiO, zusätzlich Ni
Ilmenit	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	FeTiO ₃ /Fe ₂ O ₃

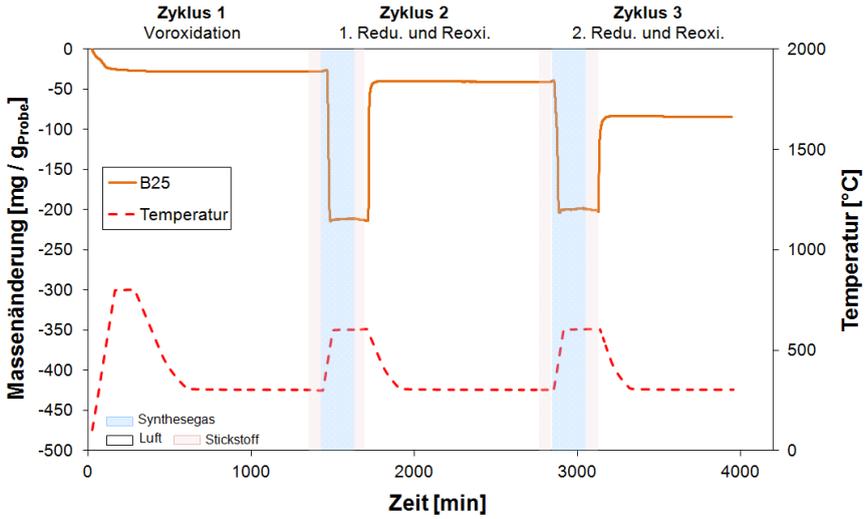


Abb. 5.17: Massenänderung des Katalysators B25 (NiO) in der thermogravimetrischen 3-Zyklus-Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (25 ml/min)

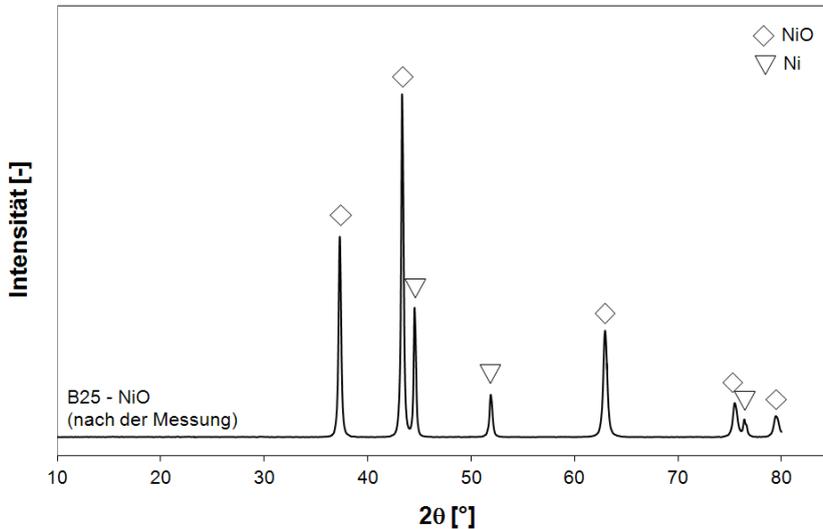


Abb. 5.18: XRD-Analyse des Katalysators B25 nach der thermogravimetrischen 3-Zyklus-Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas

5.1.5 Diskussion der Materialeigenschaften in „sauberen“ Gasen

Die in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Messergebnisse der thermogravimetrischen Messungen in Luft zeigen, dass sich mit B1 und B2 die beiden Perowskit-Materialien sinnvollerweise für einen weiteren Einsatz infrage kommen. Beim Aufheizen wurden von B1 und B2 jeweils $5,0 \text{ l}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{B1}}$ und $5,6 \text{ l}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{B2}}$ ausgebaut. Außerdem bauten die beiden Perowskit-Materialien beim Abkühlen annähernd eine gleiche Sauerstoffmenge wieder ein und zeigten damit unter diesen Messbedingungen eine reversible Redox-Eigenschaft. Ferner blieben die beiden Materialien in den Versuchen phasenstabil. Die Sauerstoffträgermaterialien B3, B3a und B3b wiesen zwar eine bessere Sauerstoffausbaufähigkeit, aber wegen der Phasenumwandlung eine schlechte Sauerstoffeinbaufähigkeit auf. B3c, B4 und Ilmenit besaßen im Vergleich zu den anderen Materialien eine ungünstige Sauerstoffausbaufähigkeit.

Unter reduzierenden Versuchsbedingungen in der zyklischen thermogravimetrischen Messungen in Luft- sowie Ar/H₂-Atmosphäre zeigten alle Sauerstoffträgermaterialien eine sehr gute Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit sowie Reversibilität. Auf Grund des niedrigen O₂-Partialdrucks wurde deutlich mehr Sauerstoff beim Aufheizen in Ar/H₂-Atmosphäre aus den Sauerstoffträgern als in Luft freigesetzt, wobei eine Phasenumwandlung unvermeidlich auftrat (Tabelle 5.2). Im Vergleich zu den anderen Sauerstoffträgermaterialien besitzen B1, B2 und Ilmenit in den zyklischen Messungen eine bessere Sauerstoffkapazität und Reversibilität.

In den zyklischen, thermogravimetrischen Messungen mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas bildeten CO und Wasserdampf im Synthesegas bei hoher Temperatur im Gleichgewicht CO₂, mit dem die Erdalkalien (Sr und Ca) in den Sauerstoffträgermaterialien reagierten und SrCO₃ bzw. CaCO₃ bildeten. Demzufolge wurden alle Sauerstoffträgermaterialien außer Ilmenit in der ersten reduzierenden Phase der zyklischen Messungen karbonatisiert (siehe Tabelle 5.3). Nach der Karbonatisierung besaßen B1 und B2 in weiteren Zyklen dennoch eine Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit sowie eine Reversibilität bei Temperaturen unter 600 °C, welche durch die perowskitische Nebenphase SrMnO₃ erklärt werden kann. Die anderen Sauerstoffträgermaterialien wurden hingegen nach der Karbonatisierung vollständig zerstört. Die bei Messungen unter Synthesegas auftretende Karbonati-

sierung der Sauerstoffträgermaterialien sollte in späteren Versuchen durch die Beschichtung eines geeigneten Katalysators verhindert werden. Die Redox-Eigenschaften des Naturmaterials Ilmenit wurden von der wechselnden Gasatmosphäre nicht beeinflusst.

Die in der Leerrohrmessung für das thermische Cracken sowie die partielle Oxidation des Naphthalins benötigte hohe Reaktionstemperatur wurde durch Einsatz einer geeigneten Katalysatorschüttung deutlich reduziert. An den massenspektrometrischen Untersuchungen der katalytischen Aktivität der Katalysatoren ist zu erkennen, dass alle Katalysatoren einen sehr hohen Naphthalin-Umsatz bewirken. Durch Einsatz aller Katalysatoren wurden bei einer Temperatur über 600 °C mindestens 60 % Naphthalin aus dem Trägergas entfernt. Mit dem Katalysator B25 (NiO) wurde sogar ein Naphthalin-Umsatz von mehr als 90 % bei 600 °C erreicht. Bei allen untersuchten Proben trat nach den massenspektrometrischen Messungen keine Phasenänderung ein. Nach den zyklischen thermogravimetrischen Messungen mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas zeigten die Hauptphasen aller Katalysatoren außer B21 keine Änderung. Außerdem enthielt B25 neben der Hauptphase NiO noch Ni, welches eine bessere katalytische Aktivität für Naphthalin besitzt. Dabei stellte sich das Einsatzpotential des Katalysators B25 als vielversprechend heraus.

Nach der Grundcharakterisierung aller Materialien in „sauberen“ Gasen wurden die Sauerstoffträger B1 ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$), B2 ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) wegen ihrer ausgezeichneten Redox-Eigenschaften sowie Reversibilität ausgewählt und in weiteren Versuchen mit Spurenstoff-Zugabe eingesetzt. Aus den Katalysatormaterialien wurde B25 (NiO) wegen seiner ausgezeichneten katalytischen Aktivität für künftige Untersuchungen hinsichtlich Katalysatorvergiftung durch Spurenstoffe ausgewählt.

5.2 Einflüsse von Spurenstoffen auf die Stabilität von Katalysator- und Sauerstoffträgermaterialien

Da anorganische Spurenstoffe wie Chlor (Cl), Kalium (K) und Schwefel (S) unvermeidlich bei der Biomassevergasung freigesetzt werden, muss der Einfluss solcher Spurenstoffe auf die Materialien berücksichtigt werden. In diesem Kapitel werden die Einflüsse von Spurenstoffen (100 ppm HCl, 1400 ppb KCl und 140 ppm H₂S) auf die nach der Grundcharakterisierung (Kapitel 5.1) ausgewählten Materialien beschrieben und diskutiert. Dabei wurden Spurenstoffkonzentrationen gewählt, die typischerweise bei der Vergasung von Holz auftreten können.

5.2.1 Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen auf Sauerstoffträger

Die Untersuchungen des Einflusses von Spurenstoffen auf die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträgermaterialien B1, B2 und Ilmenit wurden mit Hilfe des in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Versuchsaufbaus und mit demselben Temperaturverlauf und denselben Gaswechsel-Vorgängen wie in Abb. 5.12 dargestellt durchgeführt. Wie in Abschnitt 4.3.1 erwähnt, wurde beim Durchströmen der festen Spurstoffquelle das Trägergas mit dem Spurenstoff HCl bzw. KCl beladen, wohingegen H₂S direkt beim Gaseinlass mit dem Trägergas vermischt wurde. Die in den Untersuchungen erhaltenen Massenänderungskurven des jeweiligen Materials werden in Abb. 5.19, Abb. 5.20 bzw. Abb. 5.21 dargestellt. In Tabelle 5.5 werden die Karbonatisierungstemperatur, Sauerstoffausbaumenge in beiden Reduktionsphasen und Ergebnisse der XRD-Analyse der drei Sauerstoffträger nach dem Versuch zusammengefasst.

In Abb. 5.19 ist zu erkennen, dass die Messkurven von B1 unter Zugabe der jeweiligen Spurenstoffe eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messkurve von B1 in „sauberen“ Gasen in der Voroxidationsphase (Zyklus 1) zeigen. In der Reduktionsphase des Zyklus 2 kommt es bei Anwesenheit der Spurenstoffe zu einer stärkeren Karbonatisierung. Insbesondere zeigte B1 unter 100 ppm HCl-Zugabe sowie 1400 ppb KCl-Zugabe eine schlechtere Sauerstoffausbaufähigkeit in den beiden

reduzierenden Phasen. Die 140 ppm H₂S-Zugabe hat hingegen nur einen kleinen Einfluss auf die Sauerstoffausbaufähigkeit von B1, aber reduziert die Karbonatisierungstemperatur (s. Tabelle 5.5). Nach den Versuchen mit Spurenstoffen hatten alle Proben die perowskitische Phase SrMnO₃ als Hauptphase neben der Karbonatphase, welche dieselbe wie nach der Messung in „sauberen“ Gasen ist. Zusätzlich enthielten die Proben noch (Sr, Ca)CO₃, CaCO₃ und Mn₃O₄. Nach den Versuchen mit H₂S konnten keine Sulfide oder Sulfate in den Proben nachgewiesen werden.

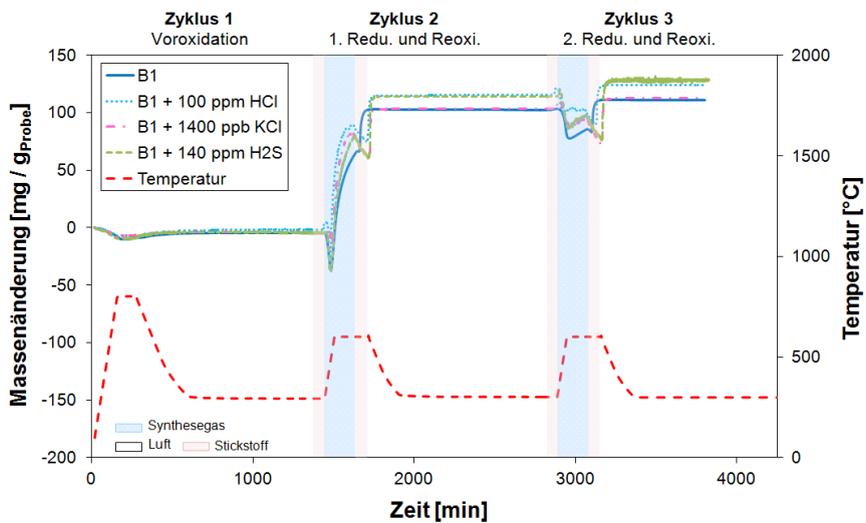


Abb. 5.19: Einfluss von Spurenstoffen (HCl, KCl und H₂S) auf die Redox-Eigenschaften des Sauerstoffträgers B1 (CSFM5528)

Wie in Abb. 5.20 gezeigt, wurde eine starke Karbonatisierung des Materials B2 im Zyklus 2 (1. Reduktionsphase) durch die 1400 ppb KCl-Zugabe begünstigt. Demzufolge wurde unter 1400 ppb KCl-Zugabe nach der Reoxidation mit Luft weniger Sauerstoff von B2 in der nächsten Reduktionsphase (Zyklus 3) ausgebaut als in „sauberen“ Gasen. Nach der Messung lässt sich die perowskitische Phase mittels der XRD-Analyse nicht mehr deutlich nachweisen. Die Hauptphase der Probe

war $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ (s. Tabelle 5.5). Diese vollständige Phasenumwandlung ist für die schlechtere Sauerstoffausbaufähigkeit der Probe verantwortlich. Die Spurenstoffe HCl und H_2S hatten jedoch nur einen sehr geringen Einfluss auf die Redox-Eigenschaften von B2. Die Hauptphasen der Probe B2 nach den Messungen unter HCl- bzw. H_2S -Zugabe waren identisch mit denen nach der Messung in „sauberen“ Gasen. Wie bei B1 konnten keine Schwefelverbindungen nachgewiesen werden.

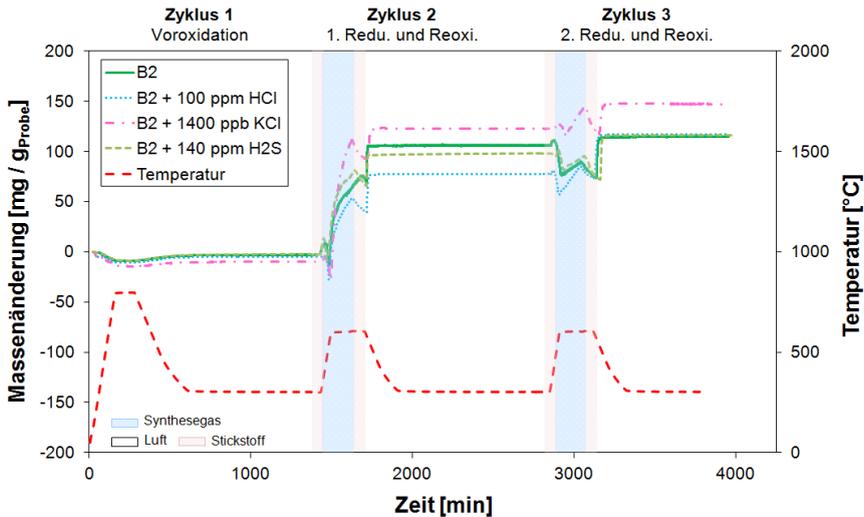


Abb. 5.20: Einfluss von Spurenstoffen (HCl, KCl und H_2S) auf die Redox-Eigenschaften des Sauerstoffträgers B2 (CSFM5555)

Sowohl die 100 ppm HCl- als auch die 1400 ppb KCl-Zugabe bewirkten wie in Abb. 5.21 dargestellt in den beiden Reduktionsphasen einen negativen Einfluss auf die Sauerstoffausbaufähigkeit von Ilmenit. Jedoch stimmten die Messkurven unter Zugabe der beiden Spurenstoffe mit der Messkurve in „sauberen“ Gasen in allen Oxidationsphasen in Luft sehr gut überein. Im Gegensatz zu HCl und KCl hatte 140 ppm H_2S keinen negativen Einfluss auf die Redox-Eigenschaften von Ilmenit. Die

Hauptphasen von Ilmenit zeigten unter Zugabe dieser drei Spurenstoffe vor und nach den Messungen keine große Änderung (s. Tabelle 5.5).

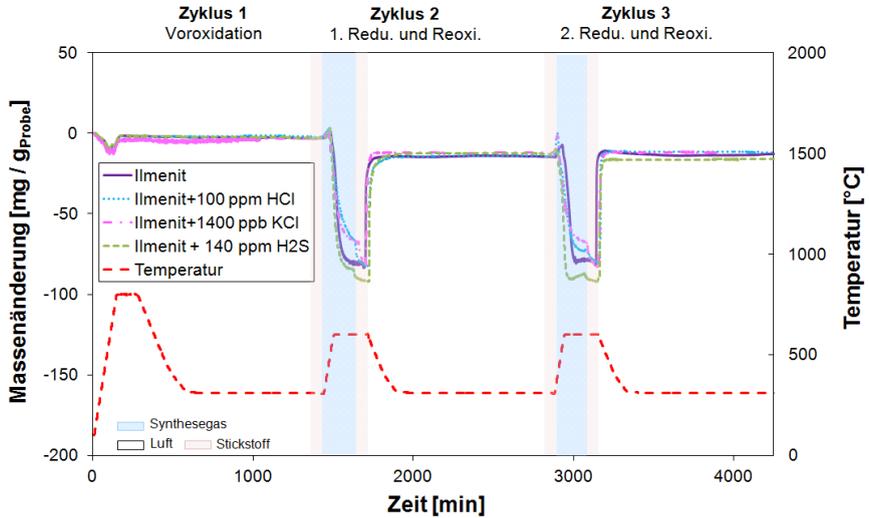


Abb. 5.21: Einfluss von Spurenstoffen (HCl, KCl und H₂S) auf die Redox-Eigenschaften des Sauerstoffträgers Ilmenit (Fe₂O₃/TiO₂)

Tabelle 5.5: Übersicht über die Einflüsse von Spurenstoffen (100 ppm HCl, 1400 ppb KCl bzw. 140 ppm H₂S) auf die Sauerstoffträger B1 (CSFM5528), B2 (CSFM555) und Ilmenit (Fe₂O₃/TiO₂)

Sauerstoffträger		T _{Karbonatisierung} [°C]	1. Redu. O ₂ -Ausbau [mgO ₂ /gProbe]	2. Redu. O ₂ -Ausbau [mgO ₂ /gProbe]	XRD-Analyse (Hauptphase)
B1	Syngas	513	32,03	25,2	SrMnO ₃ /SrCO ₃
	Syn. + HCl	519	24,85	15,38	SrMnO ₃ /SrCO ₃
	Syn. + KCl	544	14,63	15,99	SrMnO ₃ /SrCO ₃
	Syn. + H ₂ S	493	33,45	27,11	SrMnO ₃ /SrCO ₃
B2	Syngas	512	28,3	23,82	SrMnO ₃ /SrCO ₃
	Syn. + HCl	542	22,31	20,88	SrMnO ₃ /SrCO ₃
	Syn. + KCl	513	18,55	5,34	(Sr, Ca)CO ₃
	Syn. + H ₂ S	512	14,63	30,57	SrMnO ₃ /SrCO ₃
Ilmenit	Syngas	keine Karbonatt.	78,39	65,06	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂
	Syn. + HCl		64,7	60,515	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂
	Syn. + KCl		63,45	55,2	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂
	Syn. + H ₂ S		81,33	77,14	Fe ₂ O ₃ /FeTiO ₃

5.2.2 Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen auf Katalysatoren

Die Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen (100 ppm HCl, 1400 ppb KCl bzw. 140 ppm H₂S) auf die katalytische Aktivität des Katalysators B25 (NiO) wurde mittels derselben Messmethode und Versuchsdurchführung wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben durchgeführt. Die Messergebnisse werden in Abb. 5.22 dargestellt.

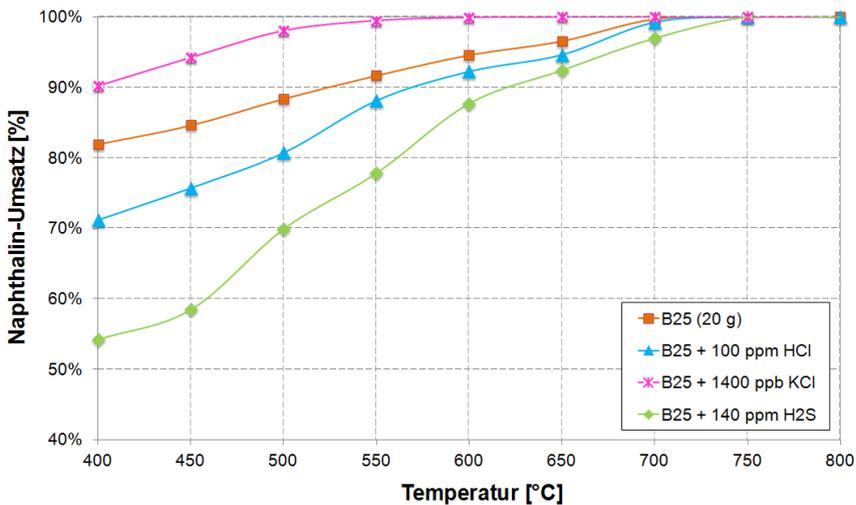


Abb. 5.22: Einfluss von Spurenstoffen (HCl, KCl und H₂S) auf die katalytische Aktivität des Katalysators B25 (NiO)

Durch Vergleich der blauen Linie mit der orangen Linie in Abb. 5.22 lässt sich ein negativer Einfluss des Spurenstoffs HCl (100 ppm) auf die katalytische Aktivität des Katalysators NiO beweisen. Es zeigt sich, dass sich der Naphthalin-Umsatz mit dem Katalysator NiO unter 100 ppm HCl-Zugabe bei 600 °C von 94,6 % auf 92,3 % senkte. Vor allem wirkte sich dieser negative Einfluss im niedrigen Temperaturbereich stark auf den Naphthalin-Umsatz aus. Im Vergleich zu dem Naphthalin-Umsatz mit dem Katalysator NiO in „sauberen“ Gasen senkte er sich unter HCl-Zugabe bei 400 °C um 10,8 %-Punkte ab.

Durch die grüne Linie in Abb. 5.22 wird der Einfluss von 140 ppm H_2S auf die katalytische Aktivität von NiO dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine stärkere Reduzierung des Naphthalin-Umsatzes mit NiO durch Zugabe des Spurenstoffs H_2S verursacht wurde. Bei 400 °C wurden nur 54,2 % des Naphthalins umgesetzt und der Naphthalin-Umsatz bei 600 °C senkte sich um 6,9 %-Punkte. Im Gegensatz zu HCl und H_2S beeinflusst der Spurenstoff KCl (1400 ppb) allerdings positiv die katalytische Aktivität des Katalysators NiO. Unter KCl-Zugabe wurde Naphthalin bei einer Temperatur über 600 °C vollständig von dem Katalysator NiO umgesetzt. Insbesondere lässt sich bei 400 °C unter 1400 ppb KCl-Zugabe ein Naphthalin-Umsatz von mehr als 90 % erreichen, wobei der Naphthalin-Umsatz mit demselben Katalysator in „sauberem“ Gas bei gleicher Temperatur nur 82 % beträgt.

Die positive Auswirkung von KCl auf die katalytische Aktivität des Katalysators NiO wurde auch in der Literatur bei der katalytischen Oxychlorierung von Ethan sowie bei der katalytischen Oxidation von Methan gefunden [Liu06], [Joa11]. Mittels der XRD-Analyse wird festgestellt, dass die Probe nach den Versuchen unter Spurenstoff-Zugabe keine Phasenänderung zeigte und einphasig (NiO) blieb.

Zusätzlich wurde die Phasenbeständigkeit des Katalysators NiO gegen die durch H_2S verursachte Katalysatorvergiftung in Synthesegasatmosphäre unter 140 ppm H_2S -Zugabe mittels des in Abb. 5.12 dargestellten optimierten Messvorgangs untersucht. Die Massenänderung von NiO in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur während der Messung ist in Abb. 5.23 dargestellt.

In der ersten Reduktionsphase (Zyklus 2) wurde NiO beim Aufheizen in Synthesegasatmosphäre unter H_2S -Zugabe zu Nickel reduziert und zeigte demzufolge einen Massenverlust. Ab einer Temperatur von 498 °C stieg die Masse der Probe beim weiteren Aufheizen bis 600 °C wieder an. Diese Massezunahme wurde vermutlich durch Sulfidierung des Katalysators NiO verursacht. In der Haltezeit bei 600 °C wurde das Nickelsulfid wegen der hohen Temperatur zersetzt. Die Masseänderung ergeben sich auch aus dem in Abb. 5.24 gezeigten, mit FactSage berechneten Stabilitätsdiagramm von Ni in Versuchsgas. Es ist zu erkennen, dass der Stabilitätsbereich von Ni_3S_2 (s_2) im Temperaturbereich bis ca. 604 °C liegt, während der Stabilitätsbereich von Ni (s) ab ca. 601 °C existiert. Bei einer Temperatur zwischen

601 °C und 604 °C koexistieren die beiden Phasen Ni_3S_2 (S_2) und Ni (s) miteinander. Die sehr geringen Unterschiede zwischen theoretischer (Gleichgewichtsrechnung) und experimentell beobachteter Zersetzungstemperatur liegen im Bereich der Genauigkeit der Temperaturmessung, Einstellung der Gaszusammensetzung und Fehler der Datenbank. Dass die Zersetzungstemperatur von Ni_3S_2 im Experiment gerade eben erreicht ist, sieht man auch an der sehr langsamen Zersetzung (ca. 1 h).

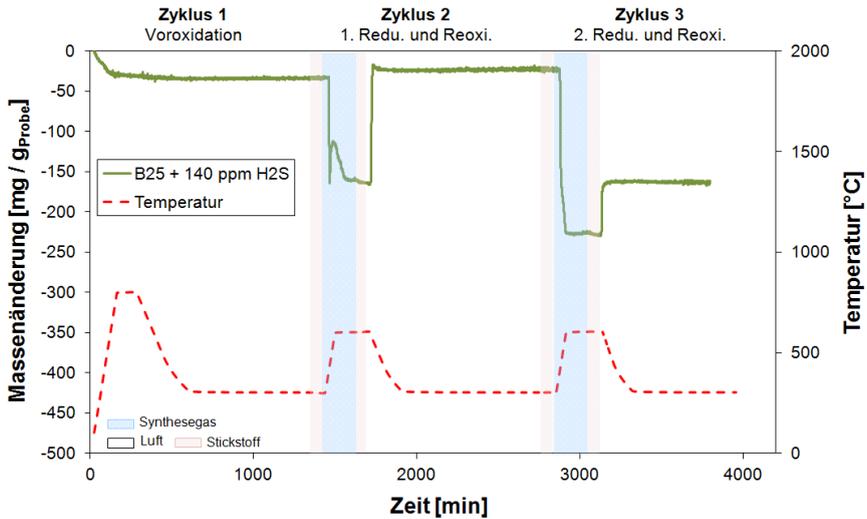


Abb. 5.23: Thermogravimetrische 3-Zyklus-Messung des Katalysators B25 (NiO) mit 140 ppm H₂S

In der zweiten Reduktionsphase (Zyklus 3) bildete dann ein Teil der Probe wieder Nickelsulfid, wodurch sich die Geschwindigkeit der Masseabnahme ab 500 °C wegen der Sulfidierung verlangsamte (s. Abb. 5.23). Zum Schluss wurde in der zweiten Reoxidationsphase (Zyklus 3) nur ein Teil des reduzierten Nickels mit Luft in Nickeloxid reoxidiert.

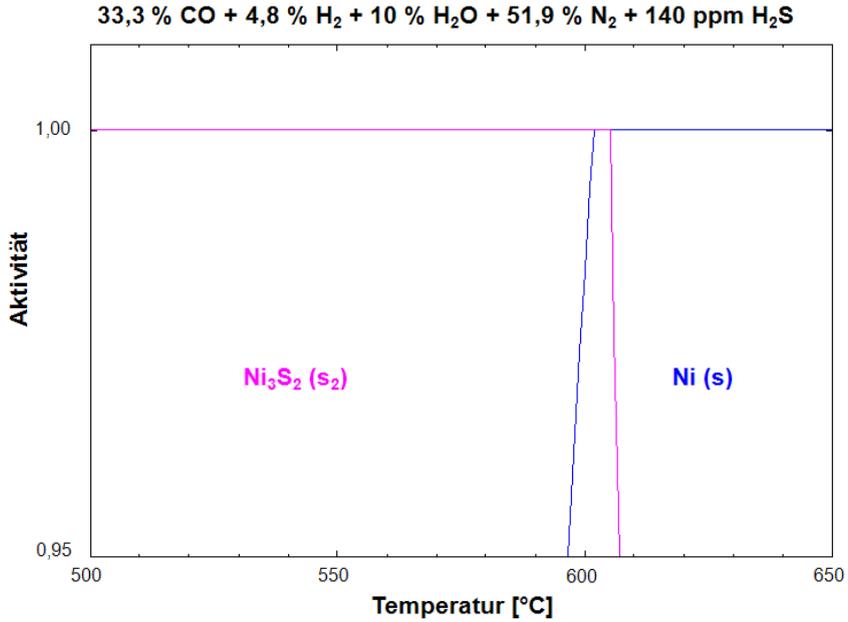


Abb. 5.24: Stabilitätsdiagramm von Ni in Versuchsgas

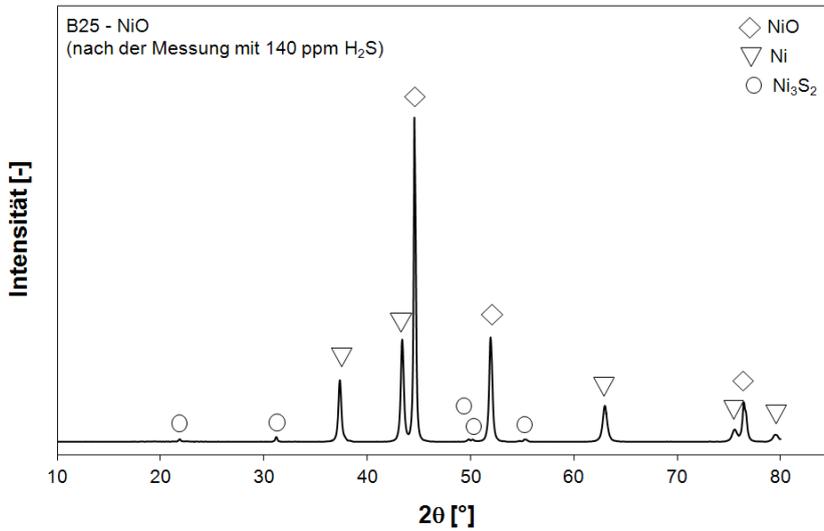


Abb. 5.25: XRD-Analyse des Katalysators B25 nach den thermogravimetrischen 3-Zyklus-Messungen mit 140 ppm H₂S

Die Abb. 5.25 zeigt die Röntgendiffraktogramme des Rückstands des Katalysators NiO nach der zyklischen Messung unter H₂S-Zugabe. Dabei ist ersichtlich, dass die Probe neben dem in den Reduktionsphasen entstehenden Nickel auch Ni₃S₂ enthielt. Das bedeutet, dass der Katalysator NiO in der Synthesegasatmosphäre durch den Spurstoff H₂S deaktiviert (vergiftet) wurde und in Nickelsulfid umgesetzt wurde. Aus diesem Grund ist der Einsatz eines Sorbents für die Spurenstoffadsorption im Naphthalin-Entfernungsverfahren notwendig.

5.2.3 Einfluss eines CuO-Sorbents auf den Katalysator durch H₂S-Sorption

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Spurenstoff H₂S in Abschnitt 5.2.2 beweisen, dass der Spurenstoff H₂S zu einer starken Katalysatorvergiftung von NiO führt. Wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, wurde ein CuO-Sorbent für die H₂S-Sorption in den Versuchen eingesetzt. Der H₂S-Sorptionsversuch wurde mit Hilfe des in Abschnitt 4.3.2 (Abb. 4.14 c) beschriebenen Versuchsaufbaus durchgeführt. Die 20 g NiO Schüttung wurde zusammen mit einer 20 g CuO-Sorbent-Schüttung hintereinander in das Reaktionsrohr eingebracht und unter 140 ppm H₂S-Zugabe auf ihre katalytische Aktivität untersucht.

In Abb. 5.26 wird der Einfluss des CuO-Sorbents durch seine H₂S-Adsorptionsfähigkeit auf den Naphthalin-Umsatz am Katalysator NiO dargestellt. Wie die blaue Linie in Abb. 5.26 zeigt, wurde Naphthalin im Trägergas durch den Katalysator NiO und das CuO-Sorbent unter 140 ppm H₂S-Zugabe bei 600 °C vollständig umgesetzt. Im Vergleich zu dem Naphthalin-Umsatz des Katalysators NiO ohne CuO-Sorbent unter H₂S-Zugabe (grüne Linie in Abb. 5.26) stieg er unter Einsatz des CuO-Sorbents bei 400 °C und 600 °C jeweils um 37 %- und 12,3 %-Punkte. Diese Messergebnisse bewiesen eine sehr gute H₂S-Adsorptionsfähigkeit des CuO-Sorbents. Bei der H₂S-Sorption reagiert das CuO-Sorbent mit dem Spurenstoff H₂S unter Bildung von Kupfer(II)-Sulfid und Wasser (Gl. 5.1). Nach dem Versuch wurde das CuO-Sorbent mit Luft gemäß Gl. 5.2 regeneriert.

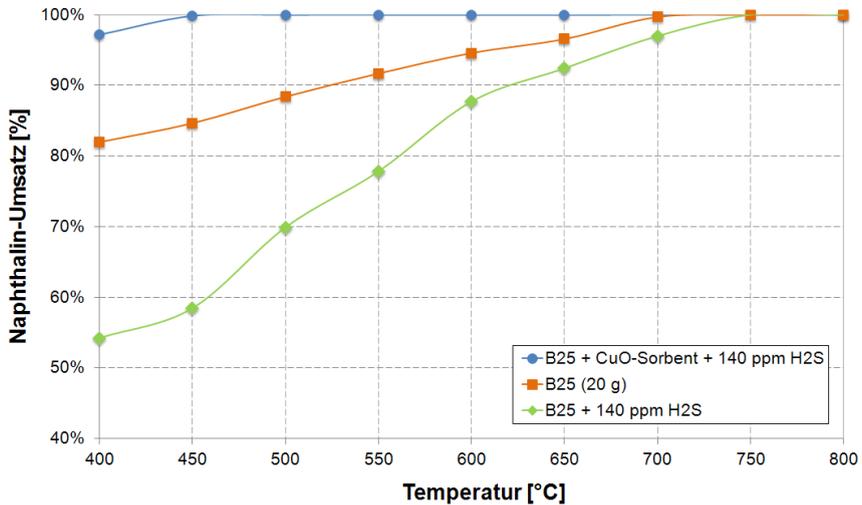


Abb. 5.26: Einfluss des CuO-Sorbents auf die katalytische Aktivität des Katalysators NiO durch H₂S-Sorption im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C

Durch Vergleich der blauen Linie mit der orangen Linie in Abb. 5.26 lässt sich ein positiver Einfluss von CuO auf die katalytische Aktivität des Katalysators NiO erkennen. Unter Einsatz von CuO wurde die Temperatur, bei der das Naphthalin im Trägergas an 20 g Katalysator NiO vollständig umgesetzt wurde, erheblich gesenkt. Durch Einsatz von CuO verbessert sich der Naphthalin-Umsatz bei 400 °C von 82 % auf 95 %, während der Umsatz bei 450 °C schon 100 % erreicht. Dabei ist zu erkennen, dass das eingesetzte CuO-Sorbent nicht nur eine H₂S-Sorptionsfähigkeit sondern auch eine katalytische Aktivität für die Naphthalin-Umsetzung besitzt und deswegen in weiteren Versuchen eingesetzt werden soll.

5.2.4 Diskussion der Einflüsse von Spurenstoffen auf die Stabilität von Katalysator- und Sauerstoffträgermaterialien

Die Ergebnisse der Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen (100 ppm HCl, 1400 ppb KCl und 140 ppm H₂S) auf die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger-Materialien B1, B2 und Ilmenit zeigten, dass es im Vergleich zu den Versuchen in „sauberen“ Gasen zu einer stärkeren Karbonatisierung des Materials B1 bei allen drei Spurenstoffen und des Materials B2 bei 1400 ppb KCl kam (s. Abb. 5.19 und Abb. 5.20). Außerdem zeigten B1 und Ilmenit unter HCl- oder KCl-Zugabe eine schlechtere Sauerstoffausbaufähigkeit in den zwei reduzierenden Phasen. Die Zugabe von 1400 ppb KCl hatte in der zweiten Reduktionsphase (Zyklus 3) einen negativen Einfluss auf die Sauerstoffausbaufähigkeit von B2. Im Vergleich zu HCl und KCl zeigte der Spurenstoff H₂S nur einen geringen Einfluss auf die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger. Durch die Untersuchung der Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträgermaterialien unter Spurenstoffe-Zugabe lässt sich deutlich erkennen, dass die Spurenstoffe zu einer beschleunigten Karbonatisierung der beiden Perowskit-Materialien und einen negativen Einfluss auf die Sauerstoffausbaufähigkeit aller drei Materialien führten. Im Vergleich zu B2 und Ilmenit wurde B1 stärker von den drei Spurenstoffen beeinflusst.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen (140 ppm H₂S, 1400 ppb KCl und 100 ppm HCl) auf die katalytische Aktivität des Katalysators B25 (NiO) bewiesen, dass der Spurenstoff KCl einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität von NiO bewirkte. Im Gegensatz zu KCl wurde wie vermutet eine Deaktivierung von NiO durch Zugabe der Spurenstoffe HCl bzw. H₂S verursacht und es kam damit zu einem niedrigeren Naphthalin-Umsatz. Der Naphthalin-Umsatz wurde von H₂S stärker als von HCl beeinflusst. Gemäß der XRD-Analyse nach der zyklischen, thermogravimetrischen Messung unter H₂S-Zugabe ist neben der Hauptphase NiO noch Ni₃S₂ als Nebenphase vorhanden, welche in den vorherigen Versuchen ohne H₂S nicht auftrat.

Um die Deaktivierung von NiO unter H₂S-Zugabe zu verhindern, wurde ein CuO-Sorbent für die H₂S-Sorption eingesetzt. Während des Versuchs wurde vom CuO-Sorbent nicht nur H₂S adsorbiert, sondern auch ein Teil des Naphthalins katalytisch umgesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass das CuO-Sorbent eine sehr gute H₂S-Adsorptionsfähigkeit, gute Reversibilität sowie eine zusätzliche katalytische Aktivität besitzt. Bei 400 °C wurde schon ein Gesamt-Naphthalin-Umsatz von mehr als 95 % erreicht.

5.3 Untersuchung der Eigenschaften der kombinierten Materialsysteme

Nach der Grundcharakterisierung der Materialien in „sauberen“ Gasen (s. Abschnitt 5.1) und Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen auf die Materialien (s. Abschnitt 5.2) wurden die Sauerstoffträgermaterialien B2 (CSFM5555) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) sowie das Katalysatormaterial B25 (NiO) für den Aufbau der kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme ausgewählt. In den folgenden Abschnitten werden diese kombinierten Materialsysteme auf ihre Redox-Eigenschaften, Reversibilität, Beständigkeit sowie ihren Naphthalin-Umsatz untersucht. Die Untersuchung des Naphthalin-Umsatzes und der Reversibilität der Materialsysteme wurde mittels MBMS unter verschiedenen Atmosphären (in He oder He mit 4 Vol-% H_2) durchgeführt. Um Einflüsse der NiO-Beschichtung auf die im Synthesegas auftretende, starke Karbonatisierung des Materials B2 (s. Abschnitt 5.1.3) zu ermitteln, wurden die mit NiO beschichteten B2 Miniwaben mittels der in Abb. 5.12 beschriebenen, optimierten, zyklischen, thermogravimetrischen Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas auf ihre Beständigkeit untersucht. Durch Diskussion der Untersuchungsergebnisse wurde ein optimales Katalysator- und Sauerstoffträgersystem identifiziert.

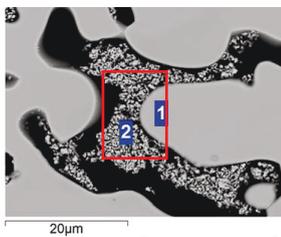
5.3.1 Charakterisierung der kombinierten Materialsysteme

Die vier in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme wurden in Form von Miniwaben von dem Projektpartner Fraunhofer-IKTS hergestellt. In Tabelle 5.6 ist die Zusammensetzung der einzelnen kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme dargestellt. Die drei Chargen Miniwaben aus B2 (CS215/1, CS215/2 und CS220/1) und eine Charge Miniwaben aus Ilmenit (CS241/1) wurden jeweils mit NiO unterschiedlicher Gewichtanteile beschichtet. Anhand der REM-Analyse und des EDX-Element-Flächenscans an der unbenutzten Probe CS215/1 ist in Abb. 5.27 ersichtlich, dass die Katalysatorpartikel (NiO) in die Poren des Sauerstoffträgers tief eindringen und somit eine große Kontaktfläche mit dem Trägergas gewährleisten. Die entsprechenden Rönt-

gendiffraktogramme weisen neben den Reflexen des Perowskit-Materials auch die Reflexe von NiO deutlich auf (s. Abb. 5.28).

Tabelle 5.6: Zusammensetzung der vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoff-trägersysteme

Abkürzung	Anteil Sauerstoffträger [Ma-%]	Anteil Katalysator [Ma-%]
CS215/1	B2 ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) - 92,95 %	B25 (NiO) - 7,05 %
CS215/2	B2 ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) - 95,23 %	B25 (NiO) - 4,77 %
CS220/1	B2 ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) - 96,28 %	B25 (NiO) - 3,72 %
CS241/1	Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) - 92,39 %	B25 (NiO) - 7,61 %



	Ca	Sr	Fe	Mn	O
1:	10,7	11,2	10,7	10,4	57
2:	NiO				

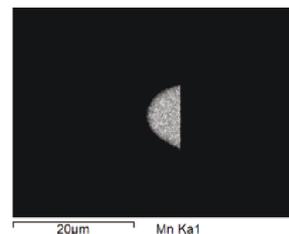
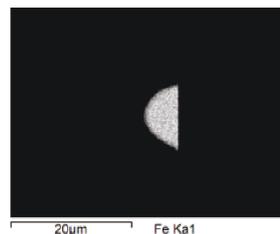
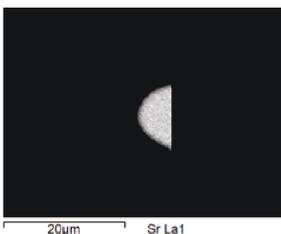
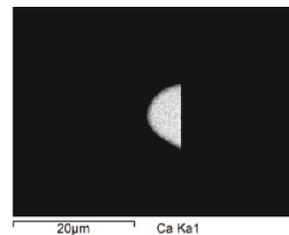
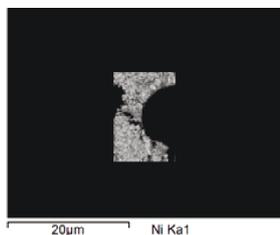
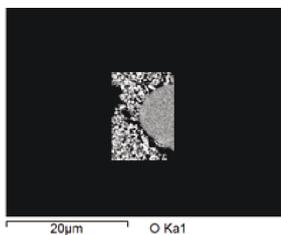


Abb. 5.27: REM- und EDX-Analysen der unbenutzten Probe CS215/1

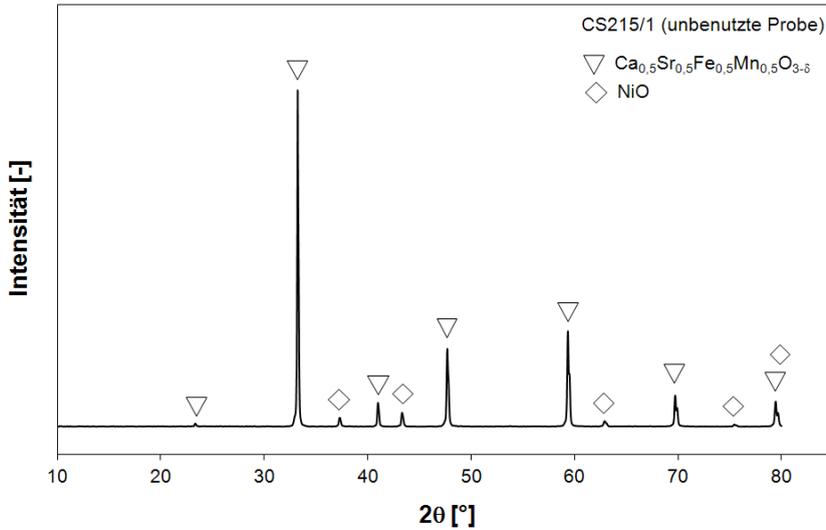


Abb. 5.28: XRD-Analyse der unbenutzten Probe CS215/1

In Abb. 5.29 sind die REM-Aufnahmen der Oberflächen bzw. der Querschliffe der drei Chargen der Miniwaben CS215/1, CS215/2 und CS220/1, die jeweils einen Gewichtanteil an NiO von 7,05 %, 4,77 % und 3,72 % besitzen, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die feinen Katalysatorpartikel (NiO) auf der Oberfläche und tief in den Poren des Sauerstoffträgers ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) verteilt sind. Somit besaß das Katalysatormaterial in den Versuchen eine sehr große Kontaktfläche mit dem Trägergas, welche von dem Gewichtsanteil an NiO in dem kombinierten Materialsystem abhängt. Dabei besaßen die Miniwaben CS215/1 die dickste NiO-Schicht, sowohl auf der Oberfläche als auch in den Poren, während die Miniwaben CS220/1 nur eine NiO-Schicht auf der Oberfläche des Sauerstoffträgers zeigten.

In Abb. 5.30 sind die REM- und EDX-Analysen der unbenutzten Probe CS241/1 dargestellt. Es ist dabei ersichtlich, dass sich die feinen Katalysatorpartikel (NiO) an der Oberfläche sowie tief in den Poren des Trägermaterials Ilmenit verteilen. Aus den Ergebnissen der EDX-Analysen kann man schließen, dass in der Probe neben NiO am Punkt 1 und ZrSiO_4 am Punkt 4 auch 34,2 Atom-% Eisen in Form von Fe_2O_3

am Punkt 2 und 21,5 Atom-% Eisen sowie 14 Atom-% Titan in Form von Fe_2O_3 sowie FeTiO_3 am Punkt 3 zu finden sind.

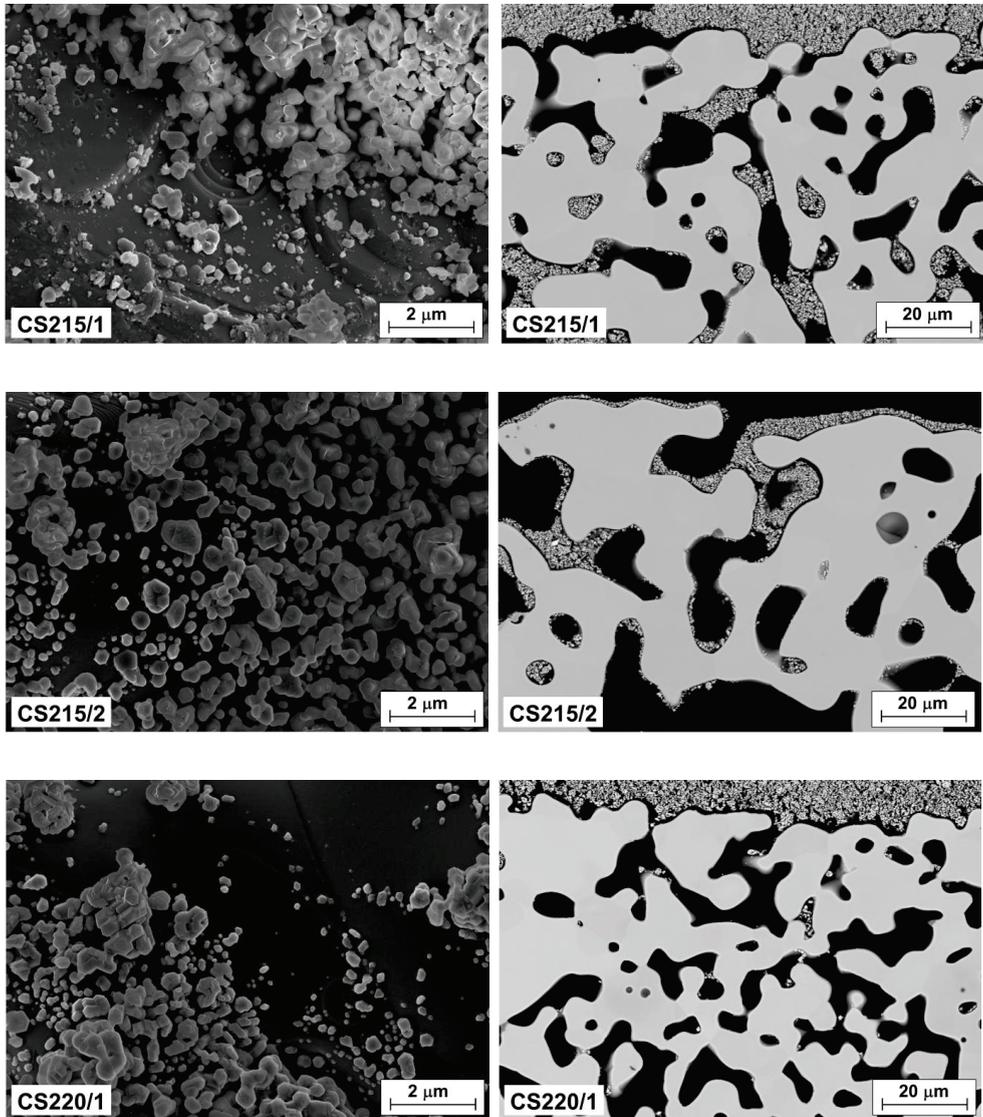


Abb. 5.29: REM-Aufnahmen der Oberflächen bzw. der Querschliffe der drei Chargen CS215/1, CS215/2 und CS220/1 (Sauerstoffträger B2 beschichtet mit unterschiedlichem Gewichtsanteil an Katalysatorpartikel NiO)

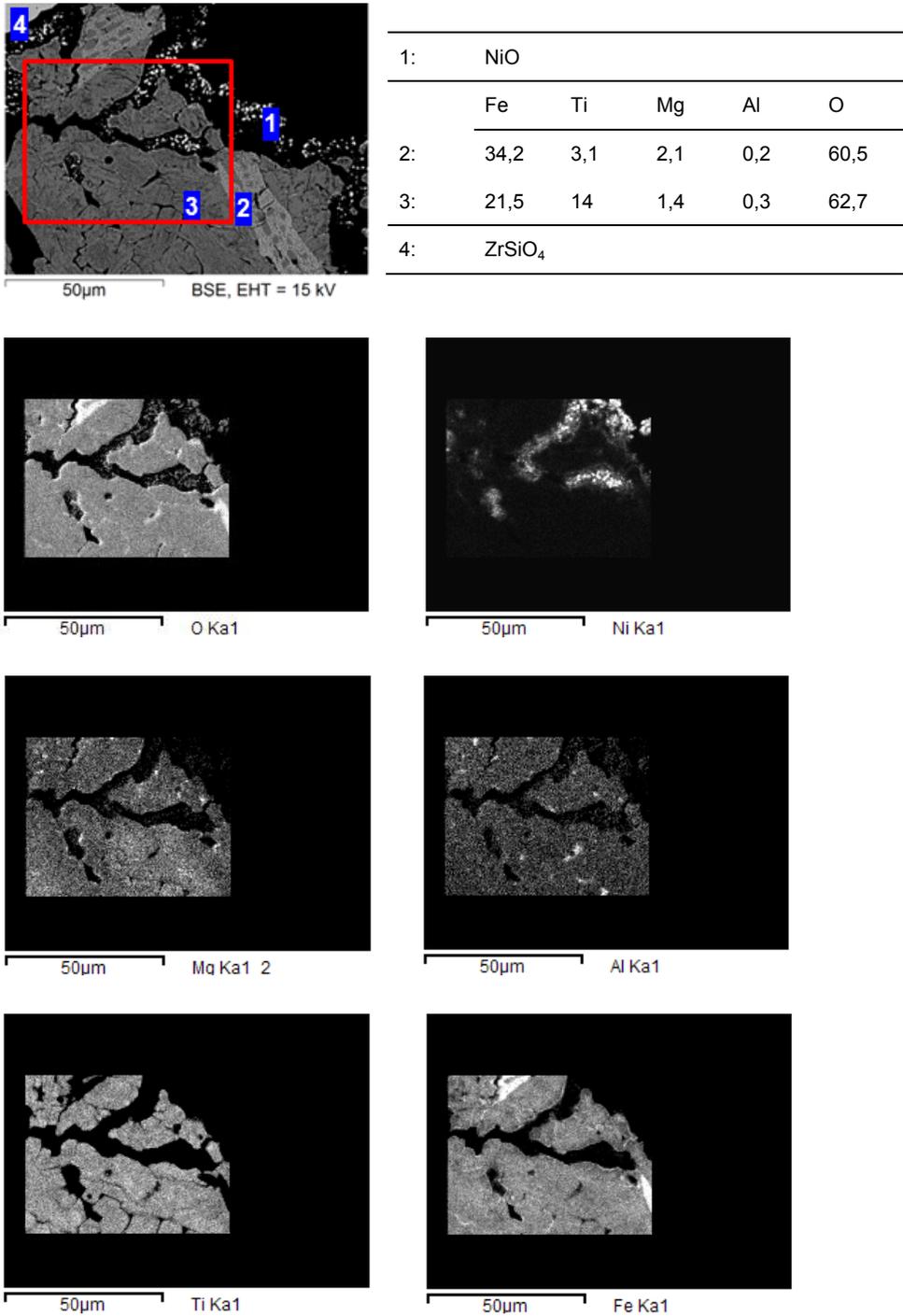


Abb. 5.30: REM- und EDX-Analysen der unbenutzten Probe CS241/1

5.3.2 TG-Messungen der kombinierten Materialsysteme

Wie in Abschnitt 5.1.3 erwähnt, wurde das Perowskit-Material B2 im Synthesegas wegen des hohen CO_2 -Gehalts karbonatisiert und verlor dadurch einen großen Teil seiner Redox-Eigenschaft. In Abb. 5.31 werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Drei-Zyklen-Messungen der mit NiO beschichteten Miniwaben CS215/1, CS215/2 und CS220/1 mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas dargestellt.

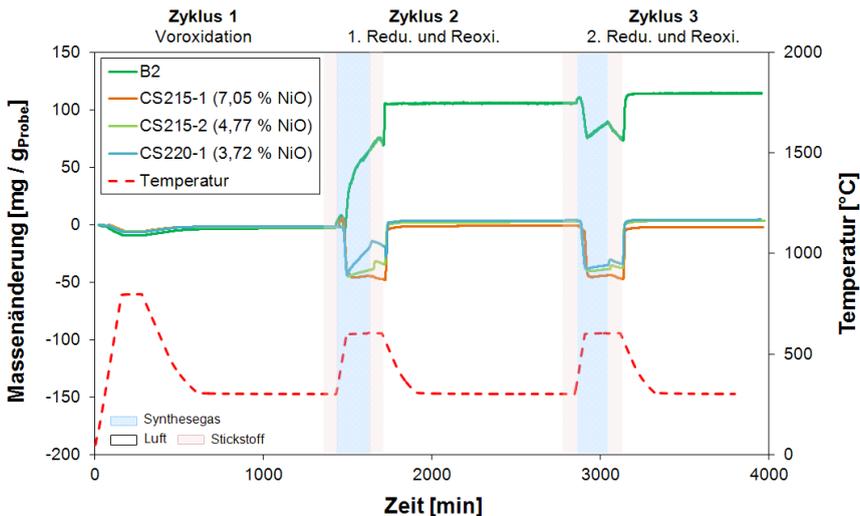


Abb. 5.31: Thermogravimetrische 3-Zyklus-Messung der kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme CS215/1, CS215/2 und CS220/1 mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweils 25 ml/min)

In Abb. 5.31 ist zu erkennen, dass beim Aufheiz- sowie Haltevorgang in der ersten reduzierenden Phase (Zyklus 2 mit Synthesegas) die Probe CS220/1 nur eine leichte Massenzunahme (Karbonatisierung) zeigte, während bei den Proben CS215/1 und CS215/2 fast keine Massenzunahmen auftraten. In den weiteren Zyklen trat bei allen 3 Chargen Miniwaben keine Karbonatisierung mehr auf und die Massenänderungskurven aller 3 Chargen Miniwaben stimmten sehr gut überein. Diese Ergebnisse besagen, dass mit Hilfe der NiO-Beschichtung die Sauerstoffträger-

materialien in kombinierten Materialsystemen bei der ersten Reduktionsphase (Zyklus 2 mit Synthesegas) wirksam vor Karbonatisierung geschützt werden können, wobei die Karbonatisierungswahrscheinlichkeit mit steigendem Gewichtanteil an NiO in den Miniwaben abnahm. Zusätzlich zeigten alle drei Chargen Miniwaben eine gute Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit sowie Reversibilität.

Die Unterdrückung der Karbonatisierung lässt sich auch durch XRD-Analysen der Proben nach den Messungen beweisen (Abb. 5.32). Anhand der Ergebnisse der XRD-Analyse ist zu erkennen, dass die drei Proben nach der Messung nur sehr geringe Anteile $(\text{Sr, Ca})\text{CO}_3$ und Ni enthielten, wobei $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ und NiO die Hauptphasen aller drei Proben darstellten.

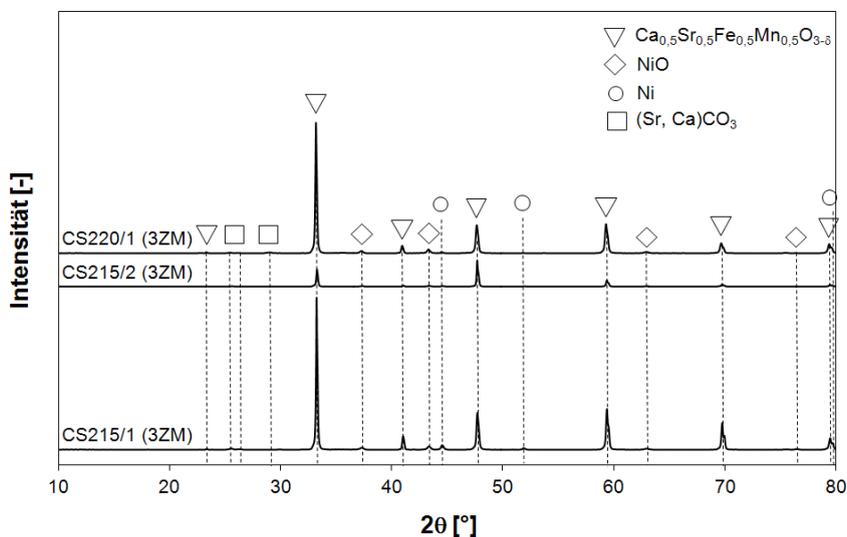


Abb. 5.32: XRD-Analysen der Miniwaben CS215/1, CS215/2 und CS220/1 nach den thermogravimetrischen 3-Zyklus-Messungen mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas

In Abb. 5.33 werden beispielsweise Ergebnisse der REM-Analyse des Querschliffs der NiO-Beschichtung von Miniwabe CS215/1 nach der thermogravimetrischen 3-Zyklus-Messung mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas gezeigt. Es ist ersichtlich,

dass wegen der Reaktion der NiO-Beschichtung mit der reduzierenden Synthesegasatmosphäre Nickelpartikel gebildet wurden, die hauptsächlich in der Nähe der Oberflächenschicht verteilt sind. In Abb. 5.34 werden die REM-Aufnahmen der Oberflächen bzw. der Querschliffe der drei Chargen Miniwaben CS215/1, CS215/2 und CS220/1 nach den drei zyklischen, thermogravimetrischen Messungen mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas dargestellt. An der Oberfläche bzw. in der inneren Struktur der drei Miniwaben sind nach den zyklischen Messungen viele Risse zu finden.

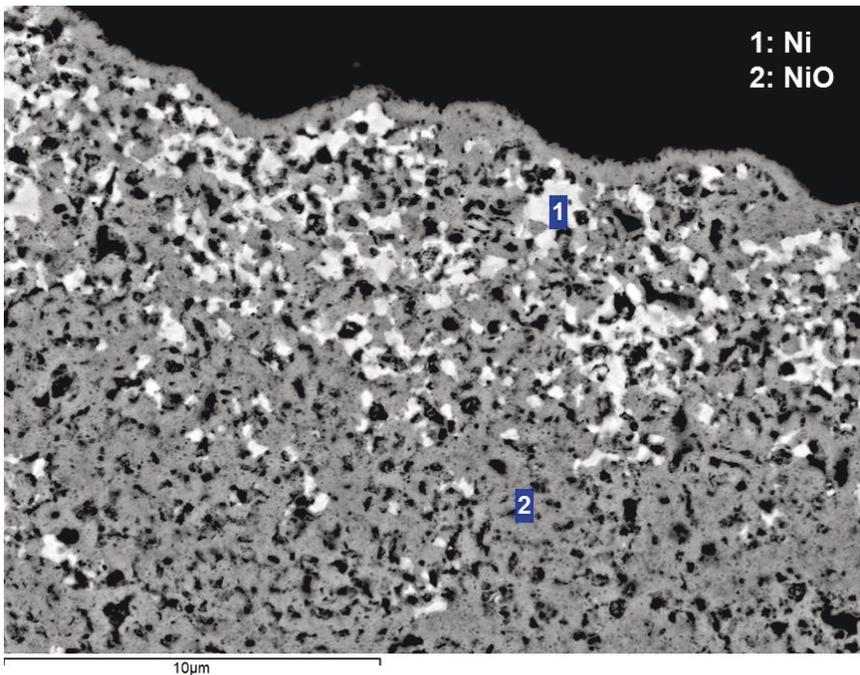


Abb. 5.33: REM-Aufnahme des Querschliffs der Miniwabe CS215/1 nach der thermogravimetrischen 3-Zyklus-Messung mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas

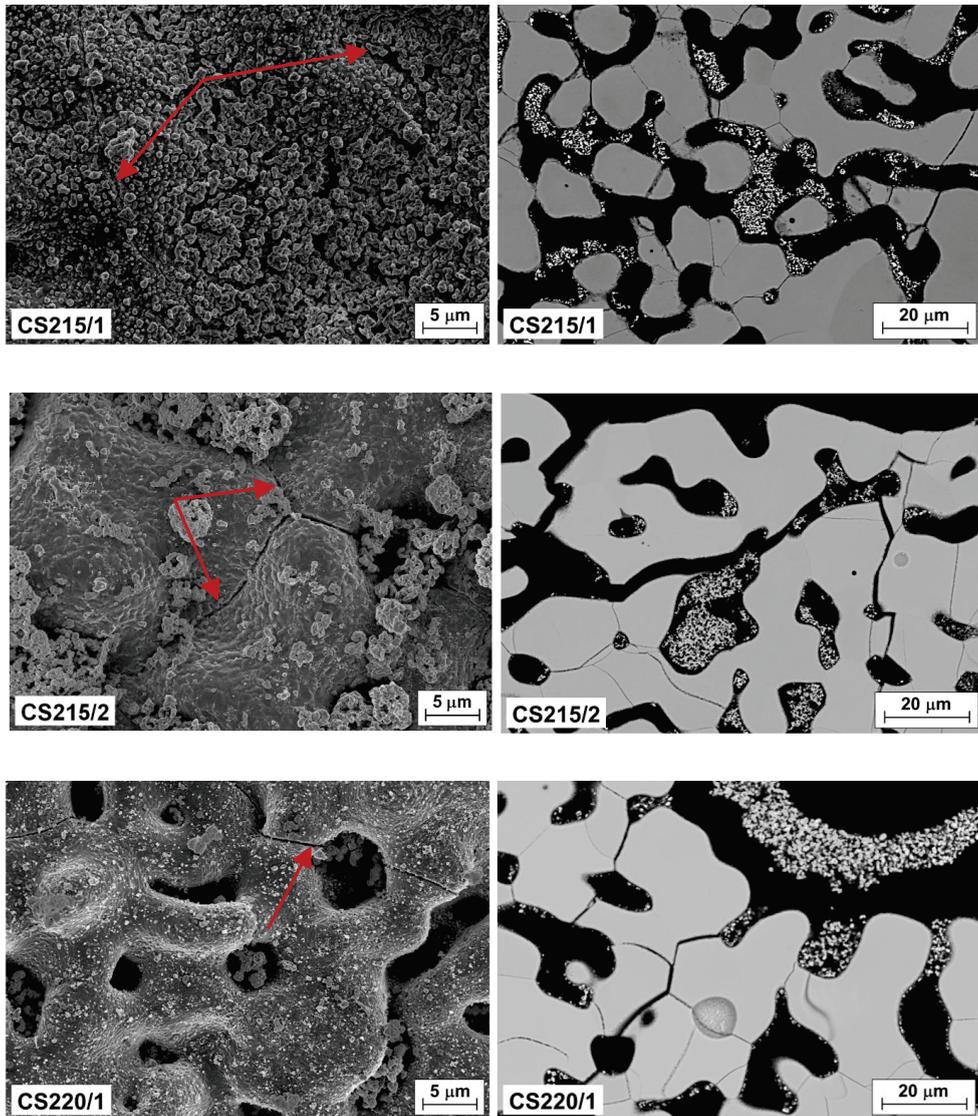


Abb. 5.34: REM-Aufnahmen der Oberflächen bzw. der Querschliffe der drei Chargen Miniwaben CS215/1, CS215/2 und CS220/1 nach der thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messung mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas

5.3.3 MBMS-Messungen der kombinierten Materialsysteme in Helium

Weiterhin wurden die vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme in Form von Miniwaben mittels MBMS in Helium auf ihren Naphthalin-Umsatz und ihre Reversibilität untersucht. Mit Hilfe des in Abb. 4.14 d dargestellten Versuchsaufbaus wurde die Untersuchung durchgeführt. In der Messung strömte das mit Naphthalin beladene Trägergas (3 l/min Helium mit 2 mg/l Naphthalin) durch 30 g Miniwabenschüttung, wobei die Ofentemperatur von 300 °C mit einer Heizrate von 10 K/min auf 600 °C anstieg. Bei diesem Heizvorgang fanden sowohl ein Sauerstoffausbau aus dem Sauerstoffträgermaterial in den Miniwaben als auch eine katalytische Oxidation bzw. eine katalytische partielle Oxidation des Naphthalins mit Hilfe des Katalysatormaterials in den Miniwaben statt. Nach einer Haltezeit von 10 min bei 600 °C wurde die Miniwabenschüttung wieder auf 300 °C abgekühlt und mit Luft regeneriert.

Die Intensitäts-Profile für $^{18}\text{H}_2\text{O}^+$, $^{29}\text{CO}^+$, $^{34}\text{O}_2^+$, $^{44}\text{CO}_2^+$ und $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit in den Messungen mit den vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen werden in Abb. 5.35 dargestellt. Um einen Ausgangszustand zu erhalten, wurde in den ersten 10 min kein Naphthalin in das Reaktionsrohr eindosiert, während die Ofentemperatur bei 300 °C konstant gehalten wurde. In diesem Zeitraum blieben die Intensitäten aller Spezies demzufolge unverändert. Nach 10 min wurde das Trägergas mit Naphthalin beladen und in das Reaktionsrohr geleitet, wobei der Heizvorgang des Ofens gleichzeitig gestartet wurde. Während des Heizvorgangs erreichten die Intensitäten des $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ -Signals bei den drei kombinierten Materialsystemen CS215/1, CS215/2 und CS220/1 in 2 min ihre maximalen Werte. Danach nahmen sie mit der zunehmenden Temperatur bis 550 °C allmählich ab, während die Intensitäten von $^{29}\text{CO}^+$ und $^{44}\text{CO}_2^+$ anstiegen. Da in diesem Temperaturbereich eine relativ kleine Menge Sauerstoff aus dem Sauerstoffträgermaterial ausgebaut wird, wurde nur ein Teil des Naphthalins durch Oxidation umgesetzt.

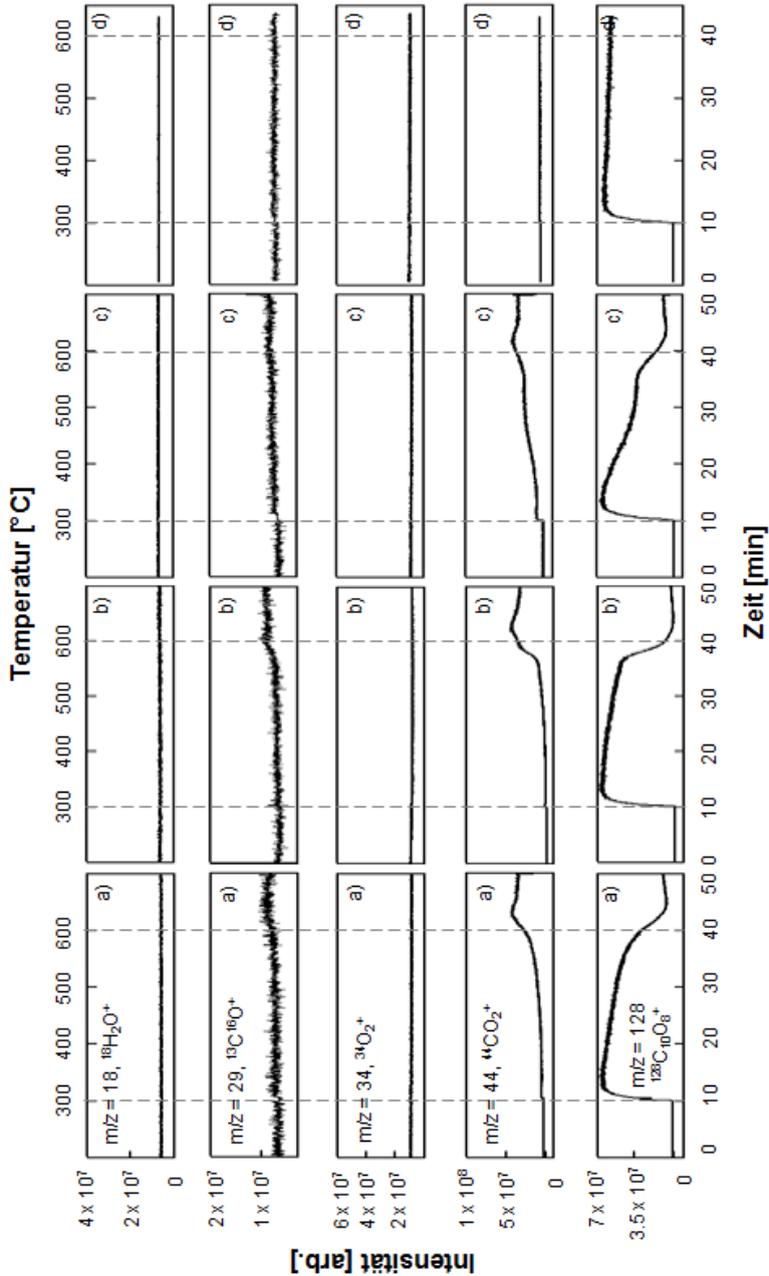


Abb. 5.35: Intensitäts-Zeit-Profile aus den massenspektrometrischen Messungen der vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme CS215/1 (a), CS215/2 (b), CS220/1 (c) und CS241/1 (d) von 300 °C bis auf 600 °C unter He-Zutritt von 3 l/min

Ab einer Temperatur von 550 °C sanken die Intensitäten von $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ stark ab und erreichten nach 44 min bei 600 °C ihre minimalen Werte. Es zeigt sich, dass in diesem Temperaturbereich in Helium-Atmosphäre eine große Menge Sauerstoff aus dem Sauerstoffträger B2 in dem kombinierten Materialsystem freigesetzt wurde und es somit zu einer katalytischen Oxidation des Naphthalins kam.

Die Intensitäten des $^{34}\text{O}_2^+$ -Signals bei diesen drei kombinierten Materialsystemen blieben wie in Abb. 5.35 gezeigt während der ganzen Messungen konstant, da der aus dem Sauerstoffträger B2 freigesetzte Sauerstoff direkt für den Naphthalin-Umsatz verbraucht wurde. Neben dem Produkt der vollständigen Oxidation CO_2 ist auch eine Erhöhung der Intensitäten des $^{29}\text{CO}^+$ -Signals in der Messung deutlich zu erkennen. Dies belegt das Stattfinden einer katalytischen partiellen Oxidation des Naphthalins in der Messung.

In der Messung mit dem Materialsystem CS241/1 sank die Intensität von $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ hinter seinen maximalen Wert beim weiteren Aufheizen nur wenig ab, während die Intensitäten der anderen Spezies in der Messung durchgehend konstant blieben (s. Abb. 5.35 d). Diese Ergebnisse zeigen, dass in der Messung in Helium-Atmosphäre kein Sauerstoff aus dem Sauerstoffträgermaterial Ilmenit freigesetzt wurde und es demzufolge zu keiner partiellen Oxidation des Naphthalins kam. Die geringe Abnahme der Naphthalin-Konzentration wurde durch thermisches Cracken verursacht.

Die Materialsysteme CS215/1, CS215/2 und CS220/1 wurden wegen ihrer hohen Naphthalin-Umsätze in Helium-Atmosphäre in weitere 10-Zyklen-Messungen (He/Naphthalin und Regenerierung mit Luft) eingesetzt, um ihre Reversibilität und Beständigkeit zu untersuchen. In Abb. 5.36 ist beispielweise der Naphthalin-Umsatz an CS215/2 bei 600 °C in der 10-Zyklen-Messung dargestellt. Es ist in Abb. 5.36 ersichtlich, dass der Naphthalin-Umsatz an CS215/2 bei 600 °C im 1. Zyklus über 97 % erreichte und mit steigender Zyklenzahl absank. Im 8. Zyklus beträgt der Naphthalin-Umsatz nur noch 92,8 % und blieb ab dem 8. Zyklus in den weiteren Zyklen ungefähr konstant bei 92,5 %. Die Messergebnisse weisen eine sehr gute Reversibilität und Beständigkeit sowie einen befriedigenden Naphthalin-Umsatz des Materialsystems CS215/2 in Helium auf. Zusätzlich wurde in dem 11. Zyklus das Materialsystem

CS215/2 zusammen mit 30 g CuO-Sorbentschüttung unter 140 ppm H₂S-Zugabe untersucht. Durch Vergleich der Naphthalin-Umsätze im 10. und im 11. Zyklus in Abb. 5.36 ist zu erkennen, dass der negative Einfluss von H₂S auf den Naphthalin-Umsatz des Katalysators NiO wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben durch Einsatz des CuO-Sorbents verhindert wurde.

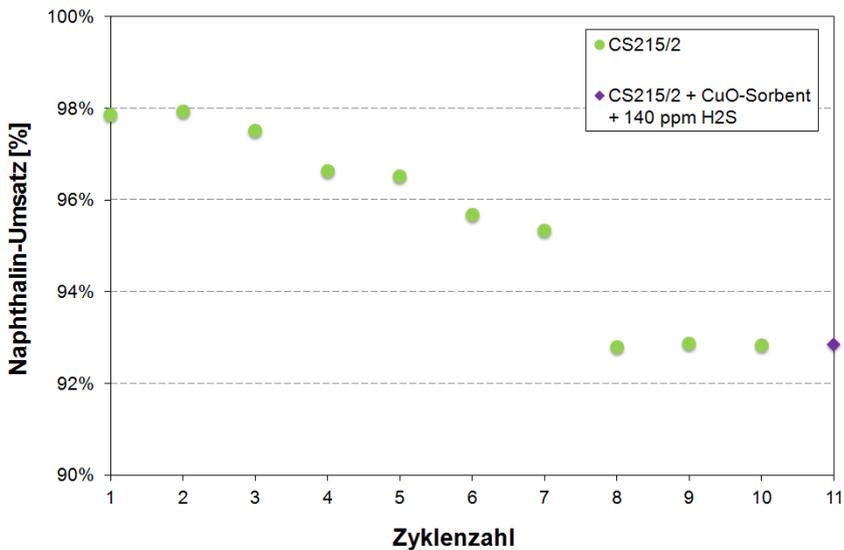


Abb. 5.36: Naphthalin-Umsatz an kombiniertem Katalysator- und Sauerstoffträger-system CS215/2 bei 600 °C in der 10-Zyklus-Messung

Die Naphthalin-Umsätze von CS215/1 und CS220/1 bei 600 °C in der 10-Zyklus-Messung sind zusammen mit dem von CS215/2 in Abb. 5.37 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Naphthalin-Umsatz am kombinierten Materialsystem CS215/1 im 1. Zyklus 91,6 % betrug, wobei im 8. Zyklus dieser Wert nur bei 88 % lag. Der Naphthalin-Umsatz an CS220/1 lag im 1. und im 8. Zyklus jeweils bei 97 % und bei 92 %. Weiterhin blieben die Naphthalin-Umsätze von den kombinierten Materialsystemen CS215/2 und CS220/1 ab dem 8. Zyklus nahezu konstant und änderten sich nicht in den weiteren Zyklen. Im Vergleich zu CS215/1 bewirkten CS215/2 und CS220/1 einen besseren Naphthalin-Umsatz sowie eine relativ hohe Beständigkeit,

da sie einen höheren Anteil an Sauerstoffträger enthielten. Die große Sauerstoffausbaumenge der beiden Materialsysteme gewährleistet einen hohen Naphthalin-Umsatz in der Messung.

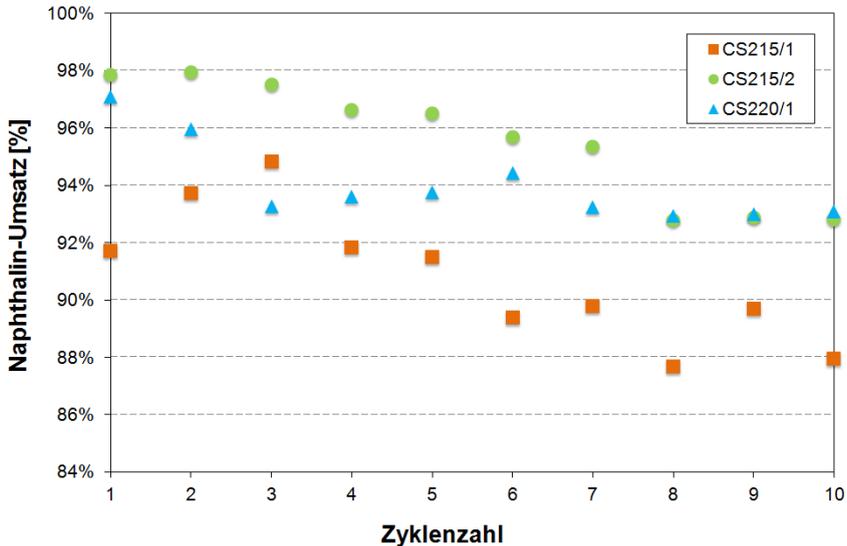
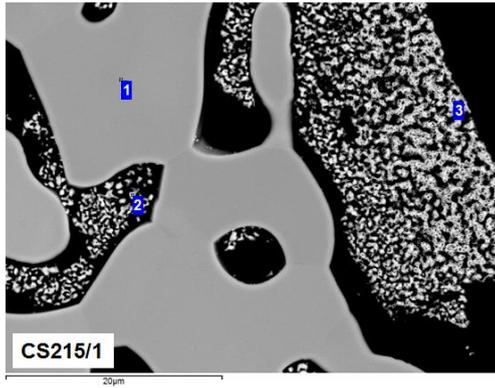
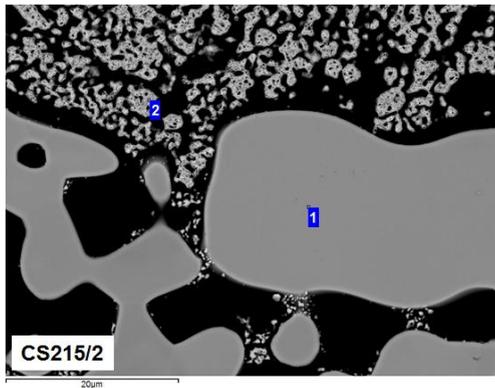


Abb. 5.37: Naphthalin-Umsatz an den kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen CS215/1, CS215/2 und CS220/1 bei 600 °C in der 10-Zyklen-Messung

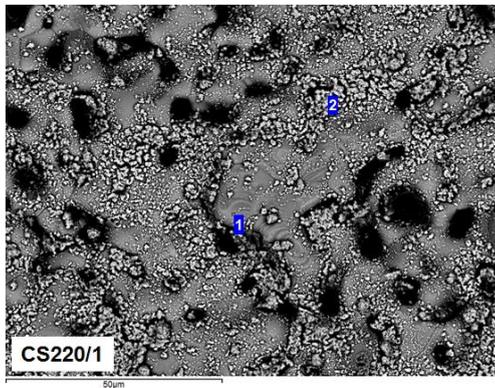
Nach der 10-Zyklen-Messung zeigten die Materialien CS215/1, CS215/2 und CS220/1 anhand der XRD-Analysen keine neu gebildeten Nebenphasen. Dies lässt sich auch durch REM-Analysen der Materialien erkennen. In Abb. 5.38 werden REM-Aufnahmen der Querschliffe von CS215/1 und CS215/2 bzw. der Oberfläche von CS220/1 nach der 10-Zyklen-Messung gezeigt, wobei ihre Zusammensetzung (in Atom %) in den nebenstehenden Tabellen dargestellt sind.



	Ca	Sr	Fe	Mn	O
1:	9,6	11,5	10	9,6	59,3
2:	NiO				
3:	NiO				



	Ca	Sr	Fe	Mn	O
1:	10,3	11	10,3	10,1	58,2
2:	NiO				



	Ca	Sr	Fe	Mn	O
1:	10,4	10,4	9,9	9,7	59,5
2:	NiO				

Abb. 5.38: REM- und EDX-Analysen (Atom %) der Querschliffe von CS215/1 und CS215/2 bzw. der Oberfläche von CS220/1 nach den 10-Zyklus-Messungen

Aus den REM-Aufnahmen der Querschliffe bzw. der Oberfläche der Materialien ist zu erkennen, dass die inneren bzw. äußeren Strukturen der drei untersuchten Materialsysteme nach der 10-Zyklen-Messung stabil blieben. Die Zusammensetzung der Materialien in der Tabelle besagt, dass keine weitere Phase neben der perowskitische Phase und der NiO-Phase in den Materialien zu finden war. Die anhand der EDX-Analyse ermittelten Elementkonzentrationen von Kalzium, Strontium, Eisen und Mangan im Trägermaterial B2 lagen vor und nach den Messungen jeweils bei ungefähr 10 Atom-%.

5.3.4 MBMS-Messungen der kombinierten Materialsysteme in He/H₂

Durch Untersuchung der vier kombinierten Materialsysteme mittels MBMS in Helium-Atmosphäre ist zu erkennen, dass die vom Sauerstoffträger freigesetzte Sauerstoffmenge eine entscheidende Rolle bei dem Naphthalin-Umsatz spielt. Um den Naphthalin-Umsatz und die Reversibilität von den kombinierten Materialsystemen in einer reduzierenden Atmosphäre (3 l/min He mit 4 Vol-% H₂) zu ermitteln, wurden massenspektrometrische Messungen mit Hilfe des in Abschnitt 4.3.2 (s. Abb. 4.14 d) beschriebenen Versuchsaufbaus durchgeführt.

In Abb. 5.39 werden die Intensitätsprofile der Species von $^{18}\text{H}_2\text{O}^+$, $^{29}\text{CO}^+$, $^{34}\text{O}_2^+$, $^{44}\text{CO}_2^+$ und $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ während der Naphthalin-Umsetzung an den vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen in der reduzierenden Atmosphäre in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur dargestellt. Die Intensitäten des $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ -Signals von allen vier Materialsystemen erreichten kurz nach dem Anfang des Versuchs ihre maximalen Werte und sanken ab 300 °C mit steigender Ofentemperatur wegen der katalytischen Oxidation von Naphthalin durch den aus dem Sauerstoffträgermaterial (B2 bzw. Ilmenit) beim Aufheizen freigesetzten Sauerstoff ab. Aufgrund des niedrigen O₂-Partialdrucks besitzen die Sauerstoffträgermaterialien in He/H₂-Atmosphäre eine bessere Sauerstoffausbaufähigkeit und es wird demzufolge ein hoher Naphthalin-Umsatz gewährleistet. Weiterhin liegen die Starttemperaturen des Sauerstoffausbaus von B2 und Ilmenit in

der reduzierenden Atmosphäre He/H₂ wie in Abschnitt 5.1.2 erwähnt jeweils bei 301 °C und 327 °C, welche viel tiefer als die in Helium sind.

Entsprechend stiegen auch die Intensitäten von ¹⁸H₂O⁺, ²⁹CO⁺ und ⁴⁴CO₂⁺ wegen der Umsetzung des Naphthalins beim Aufheizen an. Die Erhöhung der Intensitäten von ²⁹CO⁺ beweist das Stattfinden der erwünschten partiellen Oxidation des Naphthalins in den Versuchen. Die Intensitäten des ³⁴O₂⁺-Signals blieben allerdings während der Messungen durchgehend konstant, da der aus dem Sauerstoffträgermaterial ausgebaute Sauerstoff direkt für die Naphthalin-Oxidation verbraucht wurde.

Zum Ende des Aufheizvorgangs stieg die Ofentemperatur bis auf 600 °C und wurde bei 600 °C für 10 min gehalten. In dieser Haltezeit stiegen die Intensitäten des ¹²⁸C₁₀H₈⁺-Signals bei den Materialsystemen CS215/1 und CS215/2 nach Erreichen ihres minimalen Wertes wieder an, während die Intensitäten des ⁴⁴CO₂⁺-Signals entsprechend absanken. Das Materialsystem CS220/1 zeigte das gleiche Verhalten in der Haltezeit mit ein paar Minuten Verzögerung im Vergleich zu den anderen zwei Materialsystemen. Dieses Phänomen zeigte eine Sauerstofferschöpfung in dem Sauerstoffträgermaterial dieser drei Materialsysteme auf. Die verzögerte Sauerstofferschöpfung von CS220/1 wurde durch eine größere Sauerstoffmenge infolge seines größeren Gewichtanteils an Sauerstoffträger verursacht. Im Gegensatz dazu änderten sich die Intensitäten des ⁴⁴CO₂⁺- und ¹²⁸C₁₀H₈⁺-Signals beim Materialsystem CS241/1 in der Haltezeit nicht, da Ilmenit im Vergleich zu B2 eine größere Sauerstoffkapazität besitzt (s. Abschnitt 5.1.2).

Weiterhin wurden die Naphthalin-Umsätze für die vier kombinierten Materialsysteme bei 600 °C in 10-Zyklus-Messungen ermittelt, deren Ergebnisse mit einer Messabweichung unter 2 %, in Abb. 5.40 dargestellt sind. Es zeigt sich, dass die durchschnittlichen Naphthalin-Umsätze an den kombinierten Materialsystemen aus B2 und NiO (CS215/1, CS215/2 und CS220/1) bei 600 °C über 97 % betragen, während der am kombinierten Materialsystem aus Ilmenit und NiO (CS241/1) ungefähr 95,5 % beträgt. Besonders zeigte das Materialsystem CS220/1 einen ausgezeichneten Naphthalin-Umsatz bei 600 °C von mehr als 99 %.

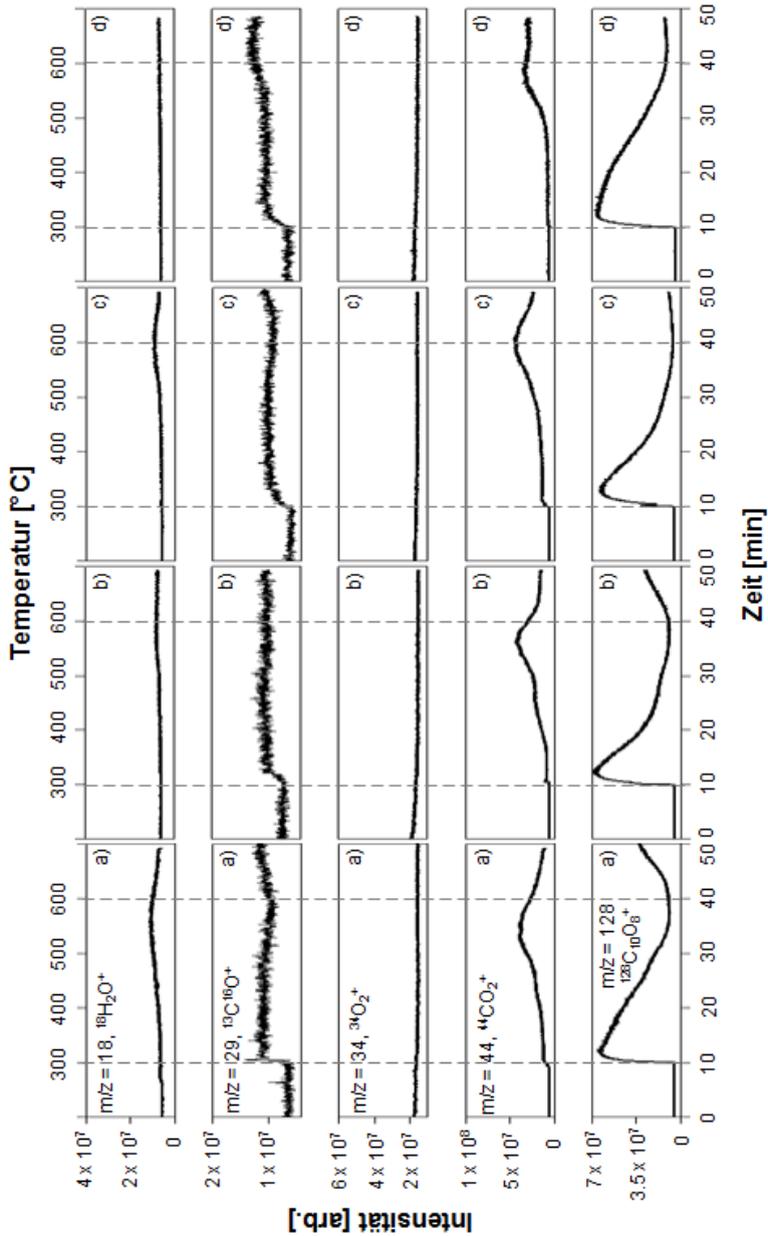


Abb. 5.39: Intensitäts-Zeit-Profile während der Naphthalin-Umsetzung mit Hilfe der vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme CS215/1 (a), CS215/2 (b), CS220/1 (c) und CS241/1 (d) von 300 °C bis 600 °C in einer reduzierenden Gasatmosphäre (3 l/min He mit 4 Vol-% H_2)

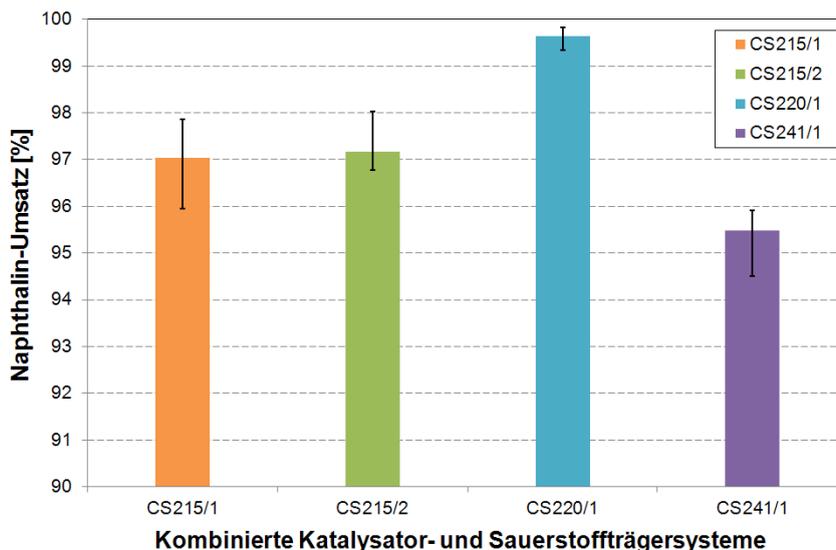
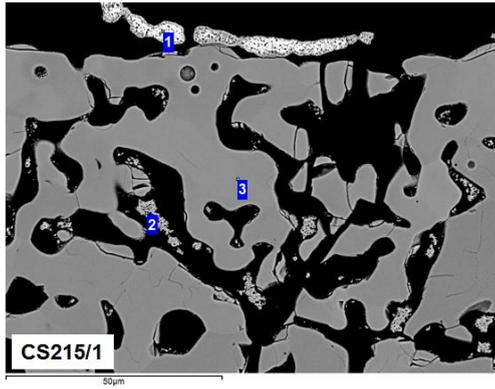
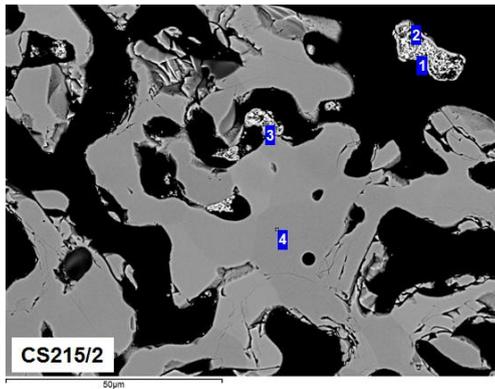


Abb. 5.40: Naphthalin-Umsatz an den vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen CS215/1, CS215/2, CS220/1 und CS241/1 bei 600 °C in 10-Zyklen-Messungen

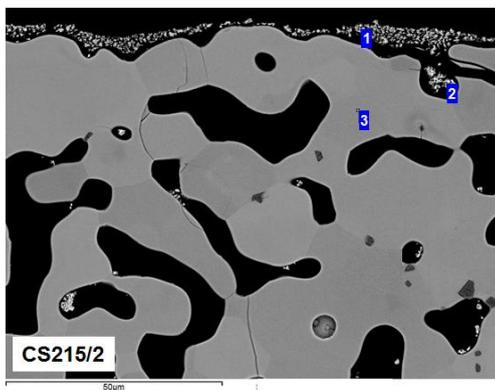
Nach der 10-Zyklen-Messung in He/H₂-Atmosphäre wurden alle vier Materialsysteme mittels XRD, REM und EDX charakterisiert, deren Ergebnisse in Abb. 5.41 und Abb. 5.42 dargestellt sind. Gemäß XRD-Analyse ist zu erkennen, dass die Hauptphasen aller vier Materialsysteme vor und nach den Versuchen keine Änderung zeigten. Jedoch war neben diesen Hauptphasen zusätzlich noch Ni vorhanden. Das Entstehen von Ni in der Katalysatorschicht der Materialsysteme lässt sich auch durch die entsprechenden REM- und EDX-Analysen der Materialsysteme in Abb. 5.41 und Abb. 5.42 beweisen. Zusätzlich ist es auch ersichtlich, dass nach den zyklischen Messungen in He/H₂ in den Querschliffen der vier Proben Risse zu finden sind. Mit Hilfe der EDX-Analyse kann man feststellen, dass sich für die Elementkonzentrationen der Trägermaterialien B2 und Ilmenit keine Änderungen vor und nach den Messungen ergaben.



1:	Ni				
2:	NiO				
3:	Ca	Sr	Fe	Mn	O
	10,3	11,4	10,7	10	57,6



1:	Ni				
2:	NiO				
3:	Ni + NiO				
4:	Ca	Sr	Fe	Mn	O
	10,9	11	10,3	10,6	57,2



1:	NiO				
2:	Ni + NiO				
3:	Ca	Sr	Fe	Mn	O
	10,5	11	10,5	9,9	58

Abb. 5.41: REM- und EDX-Analysen (Atom %) der Querschliffe von CS215/1, CS215/2 und CS220/1 nach den 10-Zyklus-Messungen in Helium mit 4 Vol-% Wasserstoff

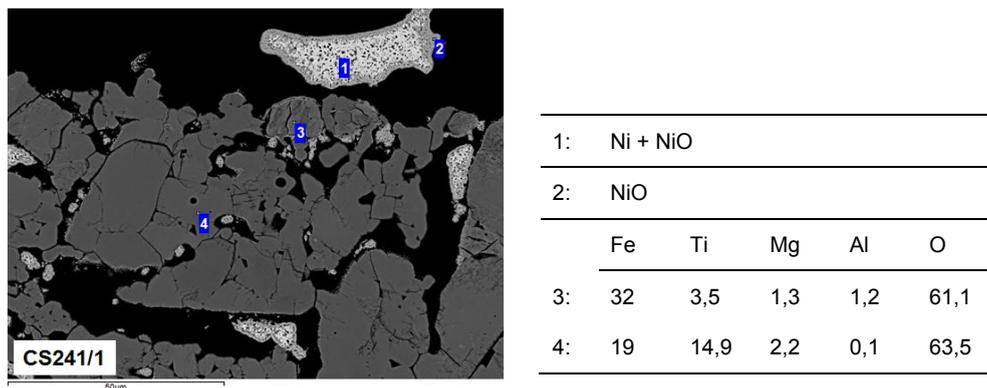


Abb. 5.42: REM- und EDX-Analysen (Atom %) eines Querschliffs von CS241/1 nach den 10-Zyklen-Messungen in Helium mit 4 Vol-% Wasserstoff

5.3.5 Diskussion der Eigenschaften der kombinierten Materialsysteme

Nach den thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messungen der mit dem Sauerstoffträger B2 kombinierten Materialsysteme (CS215/1, CS215/2 und CS220/1) mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas ist deutlich zu erkennen, dass mit Hilfe einer Katalysatorbeschichtung (NiO) die Karbonatisierung des Sauerstoffträgermaterials B2 vermindert werden kann. Dies wurde auch durch entsprechende XRD-Analysen bestätigt. Nach den Messungen sind in den Proben neben den Hauptphasen nur wenige Anteile von $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ vorhanden. Außerdem sinkt mit steigendem Gewichtsanteil von NiO im Materialsystem die Karbonatisierungswahrscheinlichkeit des Sauerstoffträgermaterials. Außerdem zeigten diese drei Materialsysteme während der zyklischen Messungen sehr gute Redox-Eigenschaften sowie Reversibilität.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen 10-Zyklen-Messung der vier kombinierten Materialsysteme in Helium-Atmosphäre zeigten, dass die Materialsysteme CS215/2 und CS220/1 im Vergleich zu den anderen zwei Materialsystemen einen besseren Naphthalin-Umsatz bei 600 °C sowie eine bessere Beständigkeit besaßen. Dies liegt daran, dass die vom Sauerstoffträger freigesetzte Sauerstoffmenge eine

entscheidende Rolle bei dem Naphthalin-Umsatz spielt. Beim Materialsystem CS241/1 wurde in Helium-Atmosphäre kein Sauerstoff aus dem Sauerstoff-trägermaterial Ilmenit freigesetzt und somit kein Naphthalin während des Versuchs umgesetzt. Während der Messung der anderen drei Materialsysteme trat eine partielle Oxidation des Naphthalins auf, welche durch die gemessene Erhöhung der Intensität des $^{29}\text{CO}^+$ -Signals mittels MBMS bewiesen wurde. Aus den Ergebnissen der massenspektrometrischen 10-Zyklus-Messung in He/H₂-Atmosphäre lässt sich schließen, dass alle vier kombinierten Materialsysteme einen sehr hohen Naphthalin-Umsatz in He/H₂-Atmosphäre bei 600 °C bewirkten. Besonders wurde bei CS220/1 ein Naphthalin-Umsatz bei 600 °C von mehr als 99 % erreicht. Weiterhin wiesen diese vier Materialsysteme auch eine sehr gute Reversibilität sowie Beständigkeit auf.

Die Tabelle 5.7 zeigt die Abschätzung des Materialbedarfs an Sauerstoffträger und Sorbent bei angenommenem Synthesegas (s. Tabelle 4.4) mit 140 ppm H₂S und 2 g/m³ Teer (Naphthalin). Als Grundlage für die Berechnung der benötigten Menge Sauerstoffträger wurde die Sauerstoffkapazität angenommen, die sich aus den TG-Versuchen in Synthesegas (s. Tabelle 5.3) ergab. In Anlehnung an Gl. 3.10 wurde für die partielle Oxidation von Naphthalin folgende Reaktion zugrunde gelegt:



Für die benötigte Menge Sorbent wurde eine vollständige Reaktion des CuO gemäß Gl. 5.1 angenommen.

Tabelle 5.7: Abschätzung des Materialbedarfs an Sauerstoffträger und Sorbent bei angenommenem Synthesegas mit 140 ppm H₂S und 2 g/m³ Teer (Naphthalin)

Materail	Materialbedarf [g _{Material} /m ³ _{Brenngas}]
CSFM5555 (O ₂ -Träger)	104,95
Ilmenit (O ₂ -Träger)	38,43
CuO (Sorbent)	0,5

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene kombinierte Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung hinsichtlich ihrer thermochemischen Eigenschaften charakterisiert. Hierbei wurden zum einen die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger und zum anderen die katalytische Aktivität der Katalysatoren einzeln bzw. in Kombination mit einem Sauerstoffträger als Formkörper in Miniwaben untersucht. Abschließend wurde ihre thermochemische Beständigkeit durch zyklische Messungen mit bzw. ohne Spurenstoffe (HCl, KCl und H₂S) untersucht.

Die Redox-Eigenschaften der Sauerstoffträger wurden durch thermogravimetrische Untersuchungen in unterschiedlichen Atmosphären ermittelt. Hierfür steht eine Magnetschwebewaage zur Verfügung, die auch Messungen unter aggressiven Bedingungen erlaubt. Zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren bzw. des Naphthalin-Umsatzes der kombinierten Materialsysteme wird in einem Röhrenofen das mit Naphthalin (Modellteer) beladene Trägergas durch eine Schüttung des zu testenden Materials geführt und das heiße Gas hinter der Schüttung mit Hilfe eines Molekularstrahl Massenspektrometers (MBMS) analysiert.

Die ausgewählten Materialien wurden zuerst in „sauberen“ Gasen (Luft, Ar/H₂, Synthesegas und Helium) charakterisiert. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen aller Sauerstoffträger in Luft zeigten, dass die beiden Perowskit-Materialien B1 und B2 bessere reversible Redox-Eigenschaften im Vergleich zu den anderen Materialien besaßen und außerdem phasenstabil waren. Bei den zyklischen thermogravimetrischen Messungen in Luft- sowie Ar/H₂-Atmosphäre zeigten alle Sauerstoffträger eine sehr gute Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit sowie Reversibilität. Auf Grund des niedrigen O₂-Partielldrucks in Ar/H₂-Atmosphäre wurde aus den Materialien B3, B3a, B3b, B3c, B4 und Ilmenit so viel Sauerstoff beim

Aufheizen freigesetzt, dass eine Phasenumwandlung unvermeidlich auftrat. Im Vergleich zu den anderen Sauerstoffträgern besaßen B1, B2 und Ilmenit in den zyklischen Messungen eine bessere Sauerstoffkapazität und Reversibilität. Während der zyklischen thermogravimetrischen Messungen mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas wurden alle Sauerstoffträger außer Ilmenit in der ersten reduzierenden Phase unter Anwesenheit von CO und H₂ karbonatisiert. Nach der Karbonatisierung besaßen B1 und B2 in weiteren Zyklen dennoch eine Sauerstoffein- und -ausbaufähigkeit sowie eine Reversibilität bei Temperaturen unter 600 °C, welche durch die bleibende perowskitische Phase SrMnO₃ erklärt werden kann. Die anderen Sauerstoffträger wurden hingegen nach der Karbonatisierung vollständig zerstört. Die Redox-Eigenschaften von dem Naturmaterial Ilmenit wurden von der wechselnden Gasatmosphäre nicht beeinflusst.

In den massenspektrometrischen Messungen in Helium-Atmosphäre zeigten alle Katalysatoren einen sehr hohen Naphthalin-Umsatz. Bei einer Temperatur über 600 °C wurden mindestens 60 % des Naphthalins entfernt. Es wurde besonders mit Einsatz von 20 g B25 (NiO) ein Naphthalin-Umsatz von mehr als 90 % bei 600 °C erreicht. Bei allen untersuchten Proben trat in den massenspektrometrischen Messungen keine Phasenänderung auf.

Nach der Grundcharakterisierung aller Materialien in „sauberen“ Gasen wurden die Sauerstoffträger B1 (Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-δ}), B2 (Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-δ}) und Ilmenit (Fe₂O₃/TiO₂) in weiteren Versuchen mit Spurenstoff-Zugaben eingesetzt. Unter den Katalysatoren stellte sich das Einsatzpotential des Katalysators B25 (NiO) wegen seiner ausgezeichneten katalytischen Aktivität für künftige Untersuchung als vielversprechend heraus. An den Untersuchungen der Redox-Eigenschaften der nach der Grundcharakterisierung ausgewählten Sauerstoffträger unter Spurenstoff-Zugabe (100 ppm HCl, 1400 ppb KCl und 140 ppm H₂S) lässt sich deutlich erkennen, dass die Spurenstoffe zu einer beschleunigten Karbonatisierung der beiden Perowskit-Materialien und einer negativen Beeinflussung der Sauerstoffausbaufähigkeit aller drei Materialien führten. Im Vergleich zu B2 und Ilmenit wurde B1 stärker von den drei Spurenstoffen beeinflusst.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Einflüsse von Spurenstoffen auf die katalytische Aktivität des Katalysators B25 (NiO) bewiesen, dass der Spurenstoff KCl einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität von NiO hat. Im Gegensatz zu KCl wurde wie vermutet eine Deaktivierung von NiO durch Zugabe der Spurenstoffe HCl bzw. H₂S verursacht und es kam damit zu einem niedrigeren Naphthalin-Umsatz. Der Naphthalin-Umsatz wurde von H₂S stärker als von HCl beeinflusst. Um die Deaktivierung von NiO unter H₂S-Zugabe zu verhindern, wurde ein CuO-Sorbent für die H₂S-Sorption eingesetzt. Während des Versuchs wurde vom CuO-Sorbent nicht nur H₂S adsorbiert sondern auch ein Teil des Naphthalins katalytisch umgesetzt. Bei 400 °C wurde schon ein Gesamt-Naphthalin-Umsatz von mehr als 95 % erreicht.

Nach der Charakterisierung der Sauerstoffträger- sowie Katalysatormaterialien wurden die Sauerstoffträgermaterialien B2 (Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-δ}) und Ilmenit (Fe₂O₃/TiO₂) sowie das Katalysatormaterial B25 (NiO) für den Aufbau der kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme ausgewählt. Die drei Chargen Miniwaben aus B2 (CS215/1, CS215/2 und CS220/1) und eine Charge Miniwaben aus Ilmenit (CS241/1) wurden jeweils mit NiO mit unterschiedlichen Gewichtanteilen beschichtet und weiterhin auf ihre Redox-Eigenschaften, Reversibilität, Beständigkeit sowie ihren Naphthalin-Umsatz untersucht.

Nach den thermogravimetrischen 3-Zyklus-Messungen der mit dem Sauerstoffträger B2 kombinierten Materialsysteme (CS215/1, CS215/2 und CS220/1) mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas ist deutlich zu erkennen, dass mit Hilfe der Katalysatorbeschichtung (NiO) die Karbonatisierung des Sauerstoffträgermaterials B2 vermindert werden konnte. Außerdem sank mit steigendem Gewichtanteil von NiO im Materialsystem die Karbonatisierungswahrscheinlichkeit des Sauerstoffträgers ab. Zusätzlich zeigten diese drei Materialsysteme während der zyklischen Messung gute Redox-Eigenschaften sowie Reversibilität.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen 10-Zyklus-Messung der vier kombinierten Materialsysteme in Helium-Atmosphäre zeigten, dass die Materialsysteme CS215/2 und CS220/1 im Vergleich zu den anderen zwei Materialsystemen bei 600 °C einen besseren Naphthalin-Umsatz sowie eine bessere Beständigkeit

besaßen. Dies liegt daran, dass die vom Sauerstoffträger freigesetzten Sauerstoffmengen der anderen zwei Materialsysteme geringer waren.

Allerdings lässt sich aus den Ergebnissen der massenspektrometrischen 10-Zyklus-Messung in He/H₂-Atmosphäre schließen, dass alle vier kombinierten Materialsysteme einen sehr hohen Naphthalin-Umsatz in He/H₂ bei 600 °C bewirkten. Weiterhin wiesen diese vier Materialsysteme auch eine sehr gute Reversibilität sowie Beständigkeit auf.

Nach den systematisch in dieser Arbeit durchgeführten Laboruntersuchungen und Diskussion über die Eigenschaften sowie Charakteristiken der Materialien kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass sich die kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme CS215/1, CS215/2, CS220/1 und CS241/1, welche aus CSFM5555+NiO bzw. Ilmenit+NiO bestehen, ausgezeichnet für den Einsatz in den Teerentfernungsprozess eignen sollten. Für die Reinigung von 1 m³ Brenngas mit 2 g Naphthalin (als Modellteer) und 140 ppm H₂S benötigt man theoretisch 104,95 g CSFM5555 oder 38,43 g Ilmenit und 0,5 g CuO.

In Anschluss an diese Arbeiten sollten noch die als geeignet identifizierten Systeme in realem Brenngas aus der Vergasung von Holz untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [Abu04] Abu El-Rub, Z.; Bramer, E.A.; Brem, G.: Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, No. 22, 2004, S. 6911-6919.
- [Alb08] Albertazzi, S.; Basile, F.; Brandin, J.; Einvall, J.; Fornasari, G.; Hulteberg, C.; Sanati, M.; Trifirò, F.; Vaccari, A.: Effect of fly ash and H₂S on a Ni-based catalyst for the upgrading of a biomass-generated gas, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 32, No. 4, 2008, S. 345-353.
- [And67] Anderson, J. B.: Separation of Gas Mixtures in Free Jets, *Aiche Journal*, Vol. 13, No. 6, 1967, S. 1188-1192.
- [Ani11] Anis, S.; Zainal, Z.A.: Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, No. 5, 2011, S. 2355-2377.
- [AUE06] Analyse und Evaluierung der thermo-chemischen Vergasung von Biomasse, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Landwirtschaftsverlag GmbH, Vol. 29, 2006.
- [Ban98] Bangala, D.N.; Abatzoglou, N.; Chornet, E.: Steam reforming of naphthalene on Ni-Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂, and La₂O₃, *AIChE Journal*, Vol. 44, No. 4, 1998, S. 927-936.
- [Bie61] Bier, K.; Schmidt, B.: Zur Form der Verdichtungsstöße in frei expandierenden Gasstrahlen, *Zeitschrift für angewandte Physik*, Vol. 13, No. 11, 1961, S. 493-500.

- [BIO12] Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (Biomasseverordnung -BiomasseV), 2012.
- [Ber03] Berger, R.; Hein, K.R.G.: Verfahrensübersicht: Synthesegaserzeugung aus Biomasse, Fachtagung Regenerative Kraftstoffe – Entwicklungstrends, Forschungs und Entwicklungsansätze, Perspektiven, Forschungsverbund Sonnenenergie, Tagungsband, Stuttgart, 2003, S. 114-123.
- [Bra11] Branco, J.B.; Lopes, C.; Ferreira, A.C.: Catalytic oxidation of methane over KCl-LnCl₃ eutectic molten salts, Catalysis Communications, Vol. 12, No. 15, 2011, S. 1425-1427.
- [Böh06] Böhning, D.; Klemm, M.: Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung. Innovationsforum „Stoffumwandlung im Bereich der Energieverfahrenstechnik“, Freiberg 02.-03.November 2006.
- [Böh07] Böhning, D.; Klemm, M.: Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 14.-16. März 2007.
- [Böh09] Böhning, D.; Beckmann, M.: Dezentrale Biomassevergasung – Teerabbau durch primäre und sekundäre Maßnahmen, In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg): Erneubare Energie - Band 2. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN 978-3-935317-43-6, 2009, S. 299-320.
- [Böh10] Böhning D.: Katalytisch partielle Oxidation polyzyklischer aromatischer kohlenwasserstoffe in Brenngasen aus der Biomassevergasung – Modellierung und experimentelle Untersuchungen, Dissertation, Dresden 2010.
- [Bol07] Bolhär-Nordenkampf, M.: Arbeitsbericht der Projektgemeinschaft Biomassevergasung – Hersteller und Marktbetrachtung der thermochemischen Umwandlung von Biomasse, gefördert durch FnR, 2005.
- [Car96] Carnö, J.; Berg, M.; Järås, S.: Catalytic abatement of emissions from smallscale combustion of wood, Fuel, Vol. 75, No. 8, 1996, S. 959-965.

- [Cam64] Campargue, R.: High Intensity Supersonic Molecular Beam Apparatus, Review of Scientific Instruments, Vol. 35, No. 1, 1964, S. 111-112.
- [Cam70] Campargue, R.: Aerodynamic Separation Effect on Gas and Isotope Mixtures Induced by Invasion of Free Jet Shock Wave Structure, Journal of Chemical Physics, Vol. 52, No. 4, 1970, S. 1795-1802.
- [Cam84] Campargue, R.: Progress in Overexpanded Supersonic Jets and Skimmed Molecular-Beams in Free-Jet Zones of Silence, Journal of Physical Chemistry, Vol.88, No. 20, 1984, S. 4466-4474.
- [Cam94] Campargue, R.; Lebehót, A.: In MBMS Sampling from Highly Heated Gas Mixtures (1000-3000K) and Weakly Ionized RF Plasmas (800-2800K) or Laser Plasmas, Application of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, USA 1994, S. 33-42.
- [Col01] Coll, R.; Salvadó, J.; Farriol, X.; Montané, D.: Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation, Fuel Processing Technology, Vol. 74, 2001, S. 19-31.
- [Cou00] Courson, C.; Makaga, E.; Petit, C.; Kiennemann, A.: Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming, Catalysis Today, Vol. 63, No. 2-4, 2000, S. 427-437.
- [Day95] Dayton, D.C.; French, R.J.; Milne, T.A.: Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification, 1. Application of Molecular-Beam Mass-Spectrometry to Switchgrass Combustion, Energy & Fuels, Vol. 9, No. 5, 1995, S. 855-865.
- [Day96] Dayton, D.C.; Frederick, W.J.Jr.: Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification, 2. Black Liquor Combustion at 1100 °C, Energy & Fuels, Vol. 10, No. 2, 1996, S. 284-292.
- [Day98] Dayton, D.C.; Jenkins, B.M.; Turn, S.Q.; Bakker, R.R.; Williams, R.B.; Belle-Oudry, D.; Hill, L.M.: Release of Inorganic Constituents from

- Leached Biomass during Thermal Conversion, *Energy & Fuels*, Vol.13, No. 4, 1998, S. 860-870.
- [Day99] Dayton, D.C.; Belle-Oudry, D.; Nordin, A.: Effect of coal minerals on chlorine and alkali metals released during biomass/coal cofiring, *Energy & Fuels*, Vol. 13, No. 6, 1999, S. 1203-1211.
- [Dev03] Devi, L.; Ptasiński, K.J.; Jassen F.J.J.G.: A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy*, No. 24, 2003, S. 125-140.
- [Dev05] Devi, L.; Ptasiński, K.J.; Janssen, F.J.J.G.: Decomposition of naphthalene as a biomass Tar over Pretreated Olivine: Effect of Gas Composition, Kinetic Approach, and Reaction Scheme, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, 2005, S. 9096-9104.
- [DIN06] DIN CEN 15439: Biomassevergasung, Teer und Staub in Produktgasen, Probenahme und analytische Bestimmung, Deutsche Fassung CEN/TS 15439: 2006.
- [Dou06] Dou, B.; Zhang, M.; Gao, J.; Shen, W.; Sha, X.: High-Temperature Removal of NH₃, Organic Sulphur, HCl, and tar Component from Coal-Derived Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, 2002, S. 4195-4200.
- [Dre02] Dreisbach, F.; Seif, A.H.R.; Löscher, H.W.: Rein gravimetrische Messung von Koadsorptionsgleichgewichten des Gasgemisches CO/H₂ mit Hilfe einer neuen Magnetschwebewaage, *Chem.-Ing. Techn.* Vol. 74, No.1-2, 2002, S. 89-95.
- [Dro09] Drousiotis, N.; Doraswami, U.; Kanawka, K.; Kelsall G.H.; Li, K.: Characterization of NiO–yttria stabilised zirconia (YSZ) hollow fibres for use as SOFC anodes, *Solid State Ionics*, Vol. 180, 2009, S. 1091-1099.
- [FEM04] Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V; FEM Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie: Katalytische Oxidation von Kohlenwasser-

stoffen mittels Edelmetallkatalysatoren auf der Basis von beschichteten Metallspänen, AiF-Projekt, 2004.

- [Fer99] Ferrandon, M.; Carnö, J.; Järas, S.; Björnbom, E.: Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium II: Activity, hydrothermal stability and sulphur resistance, Applied Catalysis A: General, Vol. 180, 1999, S. 153-161.
- [Fur05] Furusawaa, T.; Tsutsumib, A.: Development of cobalt catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification, Applied Catalysis A: General, Vol. 278, 2005, S. 195-205.
- [Fur09] Furusawaa, T.; Yasutomo Miurab, Y.; Korib, Y.; Satoa, M.; Suzuki, N.: The cycle usage test of Ni/MgO catalyst for the steam reforming of naphthalene/benzene as model tar compounds of biomass gasification, Catalysis Communications, Vol. 10, No. 5, 2009, S. 552-556.
- [Got06] Gottschau, T.: Synthetische Biokraftstoffe (BtL-Kraftstoffe): Verfahren, aktivitäten und Potenziale für die Landwirtschaft, Vortrag anlässlich der Tagung Bioenergie – Basis für eine wettbewerbsfähige und nachhaltige Landwirtschaft, Güstrow 2006.
- [Han07] Han, K.R.; Jeong, Y.; Lee, H.; Kim, C.S.: Fabrication of NiO/YSZ anode material for SOFC via mixed NiO precursors, Materials Letters, Vol. 61, 2007, S. 1242-1245.
- [Har97] Hartmann, H.: Der Brennstoff Biomasse - Eigenschaften, Markt und Standardisierung, Feuerungsanlagen für Biomasse, Fachtagung, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU), Wackersdorf, 1997.
- [Has99] Hasler, P.; Nussbaumer, T.: Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification, Biomass an Bioenergy, Vol. 16, No. 6, 1999, S. 385-395.

- [Hen06] Henriksen, U.; Ahrenfeldt, J.; Jensen, T.K.; Gøbel, B.; Bentzen, J.D.; Hindsgaul, C.; Sørensen, L.H.: The design, construction and operation of a 75 kW two stage gasifier, *Energy*, Vol. 31, No. 10-11, 2006, S. 1542-1553.
- [Her07] Herrmann S.: Selektivoxidation von Naphthalin in CO/H₂-Mischungen an Mo/V/W-Mischoxiden – Ein Beitrag zur Biomassevergasung, Dissertation, Darmstadt 2007.
- [Hos08] Hossain, M.M., Lasa, H.I.D.: Chemical looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations - a review, *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, No. 18, 2008, S. 4433-4451.
- [Ish94] Ishida, M.; Jin, H.: Chemical looping combustion power generation plant system, US5447024A, 1994.
- [Jab96] Jakob, A.: Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: influence of chlorides on evaporation rates, *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, No. 11, 1996, S. 3275-3283.
- [Jes96] Jess, A.: Catalytic upgrading of tarry fuel gases: A kinetic study with model components, *Chem. Eng. Proc.*, Vol. 35, 1996, S. 487-494.
- [Gil97] Gil, J.; Aznar, M.P.; Caballero, M.A.; Frances, E.; Corella, J.: Biomass Gasification in Fluidized Bed at Pilot Scale with Steam-Oxygen Mixtures. Product Distribution for very Different Operating Conditions, *Energy and Fuels*, Vol. 11, No. 6, 1997, S. 1109-1118.
- [Gil99] Gil, J.; Corella, J.; Aznar, M.P.; Caballero, M.A.: Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 17, 1999, S. 389-403.
- [Kal01] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Eds. Berlin, Heidelberg, New York, 2001.

- [Kan51] Kantrowitz, A.; Grey, J.: A High Intensity Source for the Molecular Beam. 1. Theoretical, Review of Scientific Instruments, Vol. 22, No. 5, 1951, S. 328-332.
- [Kim06] Kimuraa, K.; Miyazawaa, T.; Nishikawaa, J.; Kadoa, S.; Okumurab, K.; Miyaoc, T.; Naitoc, S.; Kunimoria, K.; Tomishige, K.: Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 68, No. 3-4, 2006, S. 160-170.
- [Kle02] Klemm, M.; Hiller, A.; Schneider, M.: Fortschritte bei der Reinigung und Erzeugung von Brenngas aus Holz, XXXIV. Kraftwerkstechnisches Kolloquium Dresden 24.-25. September 2002, Tagungsband, S. 114-117.
- [Kle04] Klemm, M.; Hiller, A.; Wilhelm, R.: Gasmotorentaugliches Brenngas aus der Holzvergasung durch die Entteerung mittels katalytisch partieller Oxidation und Prozessoptimierung, DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“ Velen/Westf., 19.-21. April 2004.
- [Kle05a] Klemm, M.; Hiller, A.; Wilhelm, R.: Gasmotorentaugliches Brenngas aus der Holzvergasung durch die Entteerung mittels partieller katalytischer Oxidation und Prozessoptimierung, Tagungsband DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“, Velen 2004, S. 195-202.
- [Kle05b] Klemm, M.: Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation, Fortschritt-Berichte VDI, Vol. 6, No. 525, VDI Verlag 2005.
- [Kno05] Knoef, H.A.M.: Handbook Biomass Gasification, BTG Biomass technology group, Enschede, Netherland 2005.
- [Kop10] Kopyscinski, J.; Schildhauer, T.J.; Biollaz, S.M.A.: Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009, Fuel, Vol. 89, No. 8, 2010, S. 1763-1783.

- [Kri05] Kriegel, R.; Müller, F.; Reuner, W.; Sommer, E.: Material zur reversiblen Sauerstoff-Speicherung sowie dessen Verwendung, DE 102005034071 A1, 2005.
- [Liu06] Liu, J.; Lü, X.J.; Zhou, G.D.; Zhen, K.J.; Zhang, W.X.; Cheng, T.X.: Effect of KCl on $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyzed for oxychlorination of ethane, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 88, No. 2, 2006, S. 315-323.
- [Lös93] Lösch, H.W.; Kleinrahm, R.; Wagner, W.: Neue Magnetschwebewaagen für gravimetrische Messungen in der Verfahrenstechnik, *Chem.-Ing. Techn.* Vol. 65, No. 9, 1993, S. 1116-1117.
- [Lös94a] Lösch, H.W.; Kleinrahm, R.; Wagner, W.: Neue Magnetschwebewaagen für gravimetrische Messungen in der Verfahrenstechnik, *Chem.-Ing. Techn.*, Vol. 66, No.8, 1994, S. 1055-1058.
- [Lös94b] Lösch, H.W.; Kleinrahm, R.; Wagner, W.: Neue Magnetschwebewaagen für gravimetrische Messungen in der Verfahrenstechnik, *Jahrbuch 1994 „Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen“*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994, S. 117-137.
- [Lös99] Lösch, H.W.: Renaissance of Gravimetry in Metrology under Controlled Environments - The Magnetic Suspension Balance, *Global Chemical Processing & Engineering Industry, World Markets Series, Mountain High Maps Images*, 1999, S. 104-108.
- [Mil84] Miller, T.A.: Chemistry and Chemical Intermediates in Supersonic Free Jet Expansions, *Science*, Vol.223, No. 4636, 1984, S. 545-553.
- [Mil94] Miller, D.R.: Separation of Free Jets, *Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling*, Estes Park, USA, 1994.
- [Miy05] Miyazawa, T.; Kimura, T.; Nishikawa, J.; Kunimori, K.; Tomishige, K.: Catalytic Properties of $\text{Rh/CeO}_2/\text{SiO}_2$ for synthesis gas production from

- biomass by catalytic partial oxidation of tar, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, 2005, S. 604-614.
- [Miy06] Miyazawa, T.; Kimura, T.; Nishikawa, J.; Kado, S.; Kunimori, K.; Tomishige, K.: Catalytic performance of supported Ni Catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass, *Catalysis Today*, Vol. 115, 2006, S. 254-262.
- [Myr02] Myren, C.; Hörnell, C.; Bjömbom, E.; Sjöström, K.: Catalytic Decomposition of Biomass Pyrolysis Gas with a Combination of Dolomite and Silica, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 23, 2002, S. 217-227.
- [Mor01] Morf, P.O.: Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion, Dissertation, ETH Zürich 2001.
- [MSB04] Magnetic Suspension Balance, RUBOTHERM Präzisionsmesstechnik GmbH, MSB-AUS-2004-00188, 2004.
- [Nim92] Nimlos, M.R.; Milne, T.A.: Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous Wastes. 1. Catalytic Steam Re-Forming of Chlorinated Hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, Vol. 26, No. 3, 1992, S. 545-552.
- [Noi10] Noichi, H.; Uddin, A.; Sasaoka, E.: Steam reforming of naphthalene as model biomass tar over iron–aluminum and iron–zirconium oxide catalysts, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, 2010, S. 1609-1616.
- [Oso05] Osowski, S.; Neumann, J.; Fahlenkamp, H.: Gasification of Biogenic Solid Fuels, *Chemical Engineering & Technology*, Vol.28, No. 5, 2005, S. 596-604.
- [Pau58] Paul, W.; Reinhard, H. P.; Zahn, U.: Das Elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner, *Zeitschrift für Physik*, Vol. 152, No. 2, 1958, S. 143-182.
- [Pèr97] Pérez, P.; Aznar, P.M.; Caballero, M.A.; Gil, J.; Martín, J.A.; Corella, J.: Hot Gas Cleaning and Upgrading with Calcined Dolomite Located

- Downstream a Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam-Oxygen Mixtures, *Energy & Fuels*, Vol. 11, 1997, S. 1194-1203.
- [Pil12] Pilar, G.; Pans, M.A.; Ortiz, M.; Abad, A.; de Diego, L.F.; García-Labiano, F.; Adánez, J.: Testing of a highly reactive impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit, *Fuel Processing Technology*, Vol. 96, 2012, S. 37-47.
- [Por08] Probatzki, D.: Freisetzung anorganischer Spezies bei der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, Dissertation, Aachen 2008.
- [Rös97] Rösch, C.; Wintzer, D.: Vergasung und Pyrolyse von Biomassen, TAB Arbeitsbericht, No. 59, 1997.
- [Sco88] Scoles, G.: Atomic and molecular beam methods. Oxford University Press, New York, 1988.
- [She09] Shen, L.; Wu, J.; Xiao, J.: Experiments on chemical looping combustion of coal with NiO based oxygen carrier. *Combustion and Flame*, Vol. 156, 2009, S. 721-728.
- [Sim97] Simell, P.A.; Halala, N.A.K.; Haario, H.E.: Catalytic Decomposition of Gasification Gas Tar with Benzene as Model Compound, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, 1997, S. 42-51.
- [Smi99] Smith, M.R.; Busch, K.: *Understanding Mass Spectra – A Basic Approach*, John Wiley & Sons, USA 1999.
- [Ste78] Stearns, C.A.: Kohl, Fryburg, Miller, High Pressure Mass Spectrometric Sampling of High Temperature Molecules, National Bureau of Standards Special Publication 561, Proceedings of the 10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases, NBS, Gathersburg, Maryland, September 1978.

- [Ste10] Stemmler M.: Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, Dissertation, Aachen 2010.
- [Ste11a] Stemmler, M.; Müller, M.: Chemical hot gas cleaning concept for the "CHRISGAS" Process, Biomass and Bioenergy, Vol. 35, 2011, S. 105-115.
- [Ste11b] Stemmler, M.; Tamburro, A.; Mueller, M.: Laboratory investigations on chemical hot gas cleaning of inorganic trace elements for the "UNIQUE" process, Fuel, 2011, doi:10.1016/j.fuel.2011.05.027.
- [Tak97] Takaoka, M.: The behaviour of heavy metals and phosphorus in an ash melting process, Water Science and Technology, Vol. 36, No. 11, 1997, S. 275-282.
- [Tom05] Tomishige, K.; Miyazawa, T.; Kimure, T.; Kunimori, K.: Novel catalyst with high resistance to sulfur for hot gas cleaning at low temperature by partial oxidation of tar derived from biomass, Catalysis Communications, Vol. 6, 2005, S. 37-40.
- [Töp03] Töpfer, J.; Pippardt, U.; Voigt, I.; Kriegel, R.: Structure, Nonstoichiometry and magnetic Properties of the Perovskites $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, Solid State Sciences, Vol. 6, 2004, S. 647-654.
- [ULL07] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Gas Production, 7th edited online release, Wiley-VCH, 2007.
- [Ung02] Unger, C.; Ising, M.: Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbeseitigung bei der thermochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger, DGMK-Tagungsbericht 2002-2, DGMK-Tagung „Energetische Nutzung von Biomassen – Velen V“, Velen 2002, S. 131-142.
- [Vog06] Vogel, A.; Bolhár-Nordenkampf, M.; Kaltschmitt, M.; Hofbauer, H.: Analyse und Evaluierung der thermochemischen Vergasung von Biomasse, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“, Vol. 29, Münster 2006.

- [Wag97] Wagner, W.; Lösch, H.W.; Kleinrahm, R.: Wiegen durch Wände, Rubin, No. 1, 1997, S. 24-30.
- [Wan05] Wang, T.J.; Chang, J.; Wu, C.Z.; Fu, Y.; Chen, Y.: The steam reforming of naphthalene over a nickel-dolomite cracking catalyst, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 28, 2005, S. 508-514.
- [Wan08] Wang, C.G.; Wang, T.J.; Ma, L.L.; Gao, Y.; Wu, C.Z.: Partial oxidation reforming of biomass fuel gas over nickel-based monolithic catalyst with naphthalene as model compound, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, 2008, S. 738-743.
- [Wan10] Wang, S.Z.; Wang, G.X.; Jiang, F.; Luo, M.; Li, H.Y.: Chemical looping combustion of coke oven gas by using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ with MgAl_2O_4 as oxygen carrier, *Energy & Environmental Science*, 2010, DOI: 10.1039/b926193a.
- [Wat85] Watson, T.J.: *Introduction to Mass Spectrometry*, Raven Press, New York 1985.
- [Weg74] Wegener, P.P.: *Molecular beams and low density gasdynamics*, Marcel Dekker, Inc., New York, United States, 1974.
- [Wie98] Weissermel, K.; Arpe, H.J.: *Industrielle organische Chemie: Bedeutende Vor und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [Wil04] Wilhelm, R., Klemm, M., Hiller, A.: Ein Weg zu teerarmen Holzgas: Erhöhung der Prozesstransparenz der Gleichstromvergasung – Verfahrensoptimierung – Entteerung mittels katalytischer partieller Oxidation, 13. Symposium „Energie aus Biomasse – Biogas, Flüssigkraftstoffe, Festbrennstoffe“, 25.-26. November 2004.
- [Wol00] Wolf, K.; Biedenkopf, P.; Hilpert, K.; Singheiser, L.: Hochdruckmassenspektrometrie zur Analyse von Hochtemperaturgasen und Dämpfen, Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben ET 9804, Institut für

Energie- und Klimaforschung IEK-2, Forschungszentrum Jülich GmbH, Deutschland, 2000.

- [Wol03] Wolf, K. J.: Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkali-metallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichterbrennung, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, Dissertation, Aachen 2003.
- [Wol04] Wolf, K.; Müller, M.; Hilpert, K.; Singheiser, L.: Alkali Sorption in Second-Generation Pressurized Fluidized-Bed Combustion, *Energy & Fuels*, Vol. 18, 2004, S. 1841-1850.
- [Yun03] Yun, Y.S.; Ju, J.S.: Operation performance of a pilot-scale gasification/melting process for liquid and slurry-type wastes, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 20, No. 6, 2003, S. 1037-1044.
- [Zha12] Zhang, J.S.; Guo, Q.J.; Liu, Y.Z.; Cheng, Y.: Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ using the solution combustion approach for chemical looping combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, DOI: 10.1021/ie301804c.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Zwei Parallel-Reaktoren mit kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystem für die Teerentfernung	3
Abb. 3.1:	Systematik der biogenen Festbrennstoffe [Har97].....	8
Abb. 3.2:	End- bzw. Nutzenergiebereitstellung aus Biomasse [Kal01].....	10
Abb. 3.3:	Reaktoraufbauten der Gegenstrom- und Gleichstromvergaser [Ber03]	15
Abb. 3.4:	Reaktoraufbauten der stationären und zirkulierenden Wirbelschichtvergaser [Ber03].....	16
Abb. 3.5:	Teerbildung bei der Biomassevergasung [Her07].....	18
Abb. 3.6:	Klassen und Arten der Katalysatoren für die Teerentfernung (FCC: Fluid Catalytic Cracking) [Abu04]	23
Abb. 3.7:	Verteilung der kohlenstoffhaltigen Produkte in der katalytischen partiellen Oxidation von Holz (Reaktionsbedingungen: Holz - 150 mg/min, O ₂ - 37 ml/min, N ₂ - 150 ml/min; Katalysator - 3 g; T = 550 °C) [Miy05].....	25
Abb. 4.1:	Schematischer Aufbau und Magnetschwebewaage [Lös94a], [MSB04].....	28
Abb. 4.2:	Funktionsprinzip der Magnetschwebewaage am Null- und Messpunkt [MSB04].....	29
Abb. 4.3:	Schematische Darstellung des MBMS (geändert nach [Por08]).....	31
Abb. 4.4:	Schockstruktur bei der Freistrahlexpansion [Cam70], [Sco88]	33
Abb. 4.5:	Zusammensetzung von Teer bei der Biomassevergasung [Col01]	40
Abb. 4.6:	Probenvorbereitung des Sauerstoffträgers und Katalysators	41
Abb. 4.7:	Formgebung und Maßstab der von Fraunhofer-IKTS hergestellten Miniwaben	42
Abb. 4.8:	REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschliffs der Miniwaben	43

Abb. 4.9:	Foto des CuO-Sorbents.....	44
Abb. 4.10:	Versuchsaufbau der Thermowaage.....	46
Abb. 4.11:	Fotos der Thermowaage.....	47
Abb. 4.12:	Versuchsaufbau der Untersuchungen an Katalysatoren	49
Abb. 4.13:	Foto und schematische Darstellung der Naphthalin-Quelle.....	50
Abb. 4.14:	Detailansichten der vier mit dem MBMS gekoppelten Reaktionsrohre: .	52
Abb. 4.15:	Foto des Gesamtaufbaus für Teerentfernungsuntersuchungen	53
Abb. 4.16:	Versuchsaufbau für die Kalibrierungsmessungen	54
Abb. 4.17:	Kalibrierungskurve zur Quantifizierung von Naphthalin	55
Abb. 5.1:	Massenänderung der Sauerstoffträger-Materialien B1 (CSFM5528) und B2 (CSFM5555) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit unter 25 ml/min Luftzutritt	59
Abb. 5.2:	Massenänderung der Sauerstoffträger-Materialien B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) B3a ($\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und B3b ($\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit unter 25 ml/min Luftzutritt	59
Abb. 5.3:	Massenänderung der Sauerstoffträger-Materialien B3c ($\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{2,25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B4 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit unter 25 ml/min Luftzutritt	60
Abb. 5.4:	Schematische Darstellung einer zyklischen, temperatur- programmierten Messung mit Gaswechsel von Luft und Ar/H_2	62
Abb. 5.5:	Massenveränderung der Sauerstoffträger-Materialien B1 (CSFM5528) und B2 (CSFM5555) in der zyklischen, thermogravimetrischen Untersuchung mit einem Gaswechsel von Luft und Ar/H_2 (jeweils 25 ml/min).....	63
Abb. 5.6:	Massenveränderung der Sauerstoffträger-Materialien B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3a ($\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und B3b ($\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) in der zyklischen thermogravimetrischen Untersuchung mit einem Gaswechsel von Luft und Ar/H_2 (jeweils 25 ml/min)	64
Abb. 5.7:	Zyklische thermogravimetrische Messungen der Sauerstoffträger- Materialien B3c ($\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{2,25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B4 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) mit einem Gaswechsel von Luft und Ar/H_2 (jeweils 25 ml/min).....	65

Abb. 5.8:	Massenveränderung des Sauerstoffträgermaterials B1 (CSFM5528) in der zyklischen, thermogravimetrischen Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweils 25 ml/min).....	69
Abb. 5.9:	XRD-Analysen des Sauerstoffträgermaterials B1 (CSFM5528) vor und nach der zyklischen, thermogravimetrischen Messung mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas.....	69
Abb. 5.10:	Vergleich der Messkurven von Sauerstoffträgermaterial B1 (CSFM5528) in den zyklischen, thermogravimetrischen Messungen in unterschiedlichen Gasatmosphären	70
Abb. 5.11:	Massenveränderung der Sauerstoffträgermaterialien B2 (CSFM5555), B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3a ($\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3b ($\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$), B3c ($\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{2,25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) und B4 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$) in den zyklischen, thermogravimetrischen Messungen mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweils 25 ml/min)	71
Abb. 5.12:	Massenveränderung der Sauerstoffträgermaterialien B1 (CSFM5528), B2 (CSFM5555) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) in der thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweils 25 ml/min)	72
Abb. 5.13:	Naphthalin-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur in der Leerrohrmessung bei unterstöchiometrischer Sauerstoffzufuhr ($\lambda \approx 0,5$)	75
Abb. 5.14:	Naphthalin-Umsatzkurve des Katalysators B25 (NiO) in Abhängigkeit von der Temperatur	76
Abb. 5.15:	Signalintensitäten wichtiger Spezies ($^{18}\text{H}_2\text{O}^+$, $^{29}\text{CO}^+$, $^{34}\text{O}_2^+$, $^{44}\text{CO}_2^+$ und $^{128}\text{C}_{10}\text{H}_8^+$) im Produktgas während der Naphthalin-Umsetzung mit 20 g Katalysator B25 (NiO) bei unterschiedlichen Temperaturen	77
Abb. 5.16:	Naphthalin-Umsätze an jeweils 20 g Katalysator B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$), B22 ($\text{LaFeO}_{3-\delta}$), B23 ($\text{LaMnO}_{3-\delta}$), B24 ($\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$), B25 (NiO) und Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) in Abhängigkeit von der Temperatur	78
Abb. 5.17:	Massenänderung des Katalysators B25 (NiO) in der thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (25 ml/min).....	80
Abb. 5.18:	XRD-Analyse des Katalysators B25 nach der thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messung mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas ..	80

Abb. 5.19: Einfluss von Spurenstoffen (HCl, KCl und H ₂ S) auf die Redox-Eigenschaften des Sauerstoffträgers B1 (CSFM5528).....	84
Abb. 5.20: Einfluss von Spurenstoffen (HCl, KCl und H ₂ S) auf die Redox-Eigenschaften des Sauerstoffträgers B2 (CSFM5555).....	85
Abb. 5.21: Einfluss von Spurenstoffen (HCl, KCl und H ₂ S) auf die Redox-Eigenschaften des Sauerstoffträgers Ilmenit (Fe ₂ O ₃ /TiO ₂).....	86
Abb. 5.22: Einfluss von Spurenstoffen (HCl, KCl und H ₂ S) auf die katalytische Aktivität des Katalysators B25 (NiO).....	88
Abb. 5.23: Thermogravimetrische 3-Zyklen-Messung des Katalysators B25 (NiO) mit 140 ppm H ₂ S.....	90
Abb. 5.24: Stabilitätsdiagramm von Ni in Versuchsgas.....	91
Abb. 5.25: XRD-Analyse des Katalysators B25 nach den thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messungen mit 140 ppm H ₂ S.....	91
Abb. 5.26: Einfluss des CuO-Sorbents auf die katalytische Aktivität des Katalysators NiO durch H ₂ S-Sorption im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C.....	93
Abb. 5.27: REM- und EDX-Analysen der unbenutzten Probe CS215/1.....	97
Abb. 5.28: XRD-Analyse der unbenutzten Probe CS215/1.....	98
Abb. 5.29: REM-Aufnahmen der Oberflächen bzw. der Querschliffe der drei Chargen CS215/1, CS215/2 und CS220/1 (Sauerstoffträger B2 beschichtet mit unterschiedlichem Gewichtsanteil an Katalysatorpartikel NiO).....	99
Abb. 5.30: REM- und EDX-Analysen der unbenutzten Probe CS241/1.....	100
Abb. 5.31: Thermogravimetrische 3-Zyklen-Messung der kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme CS215/1, CS215/2 und CS220/1 mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweils 25 ml/min).....	101
Abb. 5.32: XRD-Analysen der Miniwaben CS215/1, CS215/2 und CS220/1 nach den thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messungen mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas.....	102
Abb. 5.33: REM-Aufnahme des Querschliffs der Miniwabe CS215/1 nach der thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messung mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas.....	103

Abb. 5.34: REM-Aufnahmen der Oberflächen bzw. der Querschliffe der drei Chargen Miniwaben CS215/1, CS215/2 und CS220/1 nach der thermogravimetrischen 3-Zyklen-Messung mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas.....	104
Abb. 5.35: Intensitäts-Zeit-Profile aus den massenspektrometrischen Messungen der vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoff-trägersysteme CS215/1 (a), CS215/2 (b), CS220/1 (c) und CS241/1 (d) von 300 °C bis auf 600 °C unter He-Zutritt von 3 l/min.....	106
Abb. 5.36: Naphthalin-Umsatz an kombiniertem Katalysator- und Sauerstoffträgersystem CS215/2 bei 600 °C in der 10-Zyklen-Messung	108
Abb. 5.37: Naphthalin-Umsatz an den kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen CS215/1, CS215/2 und CS220/1 bei 600 °C in der 10-Zyklen-Messung	109
Abb. 5.38: REM- und EDX-Analysen (Atom %) der Querschliffe von CS215/1 und CS215/2 bzw. der Oberfläche von CS220/1 nach den 10-Zyklen-Messungen	110
Abb. 5.39: Intensitäts-Zeit-Profile während der Naphthalin-Umsetzung mit Hilfe der vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme CS215/1 (a), CS215/2 (b), CS220/1 (c) und CS241/1 (d) von 300 °C bis 600 °C in einer reduzierenden Gasatmosphäre (3 l/min He mit 4 Vol-% H ₂).....	113
Abb. 5.40: Naphthalin-Umsatz an den vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen CS215/1, CS215/2, CS220/1 und CS241/1 bei 600 °C in 10-Zyklen-Messungen.....	114
Abb. 5.41: REM- und EDX-Analysen (Atom %) der Querschliffe von CS215/1, CS215/2 und CS220/1 nach den 10-Zyklen-Messungen in Helium mit 4 Vol-% Wasserstoff	115
Abb. 5.42: REM- und EDX-Analysen (Atom %) eines Querschliffs von CS241/1 nach den 10-Zyklen-Messungen in Helium mit 4 Vol-% Wasserstoff ..	116

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Verschiedene Verfahren zur Biomassevergasung [Kno05], [Vog06], [Oso05].....	14
Tabelle 3.2: Teergehalte in Synthesegasen der Biomassevergasung [Vog06].....	19
Tabelle 3.3: Vergleich der physikalischen Verfahren für die Teerentfernung [Vog06].....	21
Tabelle 4.1: Überblick über die Sauerstoffträgermaterialien	37
Tabelle 4.2: Chemische Zusammensetzung von Ilmenit.....	38
Tabelle 4.3: Überblick über die Katalysator-Materialien	39
Tabelle 4.4: Gaszusammensetzung des Synthesegases.....	45
Tabelle 5.1: Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der Sauerstoffträger in Luftatmosphäre.....	61
Tabelle 5.2: Übersicht über die Ergebnisse der zyklischen thermogravimetrischen Messungen der Sauerstoffträger mit Gaswechsel von Luft und Ar/H ₂	67
Tabelle 5.3: Übersicht über die Ergebnisse der zyklischen, thermogravimetrischen Messungen der Sauerstoffträger mit einem Gaswechsel von Luft und Synthesegas (jeweilig 25 ml/min)	73
Tabelle 5.4: Ergebnisse der XRD-Analysen von Ilmenit und anderen Katalysatoren nach den Versuchen.....	79
Tabelle 5.5: Übersicht über die Einflüsse von Spurenstoffen (100 ppm HCl, 1400 ppb KCl bzw. 140 ppm H ₂ S) auf die Sauerstoffträger B1 (CSFM5528), B2 (CSFM5555) und Ilmenit (Fe ₂ O ₃ /TiO ₂).....	87
Tabelle 5.6: Zusammensetzung der vier kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersysteme	97

Tabelle 5.7: Abschätzung des Materialbedarfs an Sauerstoffträger und Sorbent
bei angenommenem Synthesegas mit 140 ppm H₂S und 2 g/m³
Teer (Naphthalin)..... 117

Formel und Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

C_P	isobare Wärmekapazität	[J/kg·K]
C_V	isochore Wärmekapazität	[J/kg·K]
d	Durchmesser der Frontöffnung	[m]
G_{krit}	kritisches Verhältnis aus Gasstau- zu Kammerdruck	[-]
Ma	Machzahl	[-]
P_0	Gasdruck vor der Düse	[bar]
P_a	Gasdruck am Austrittsquerschnitt der Düse	[bar]
P_b	Kammerdruck	[bar]
x_S^{mm}	Abstand der Mach'schen Scheibe von der Frontöffnung	[m]
γ	Isentropenexponent	[-]
λ_0	mittlere freie Weglänge der Gasteilchen	[m]

Abkürzungen

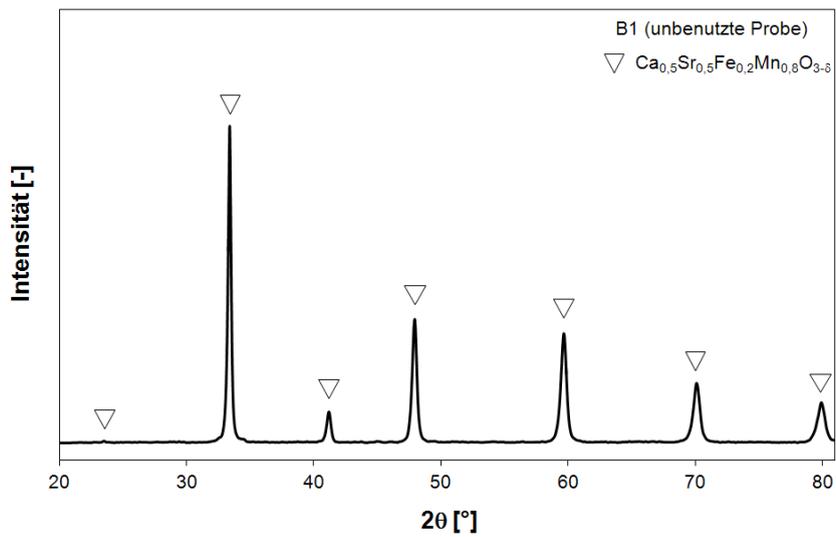
3ZM	3-Zyklen-Messung
BHKW	Blockheizkraftwerk
BWL	Brennstoffwärmeleistung
CLC	Chemical Looping Combustion
CSFM5528	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (Perowskit)
CSFM5555	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (Perowskit)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FCC	Fluid Catalytic Cracking
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
MBMS	Molecular Beam Mass Spectrometer

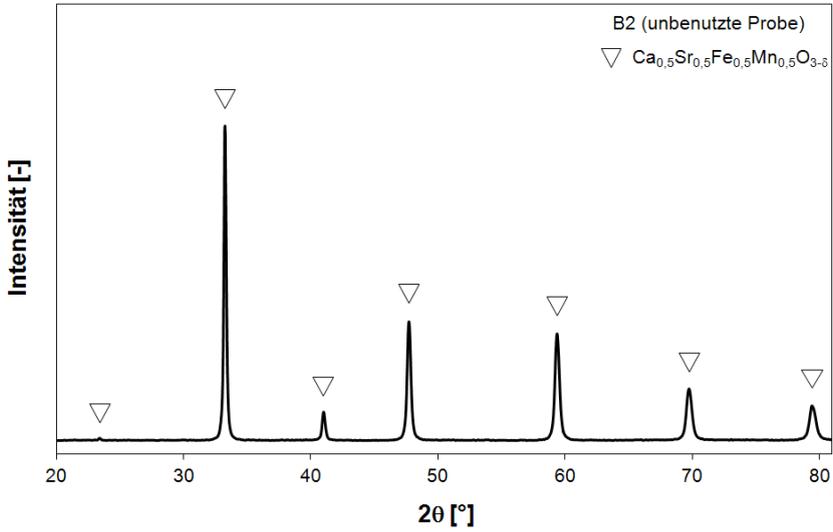
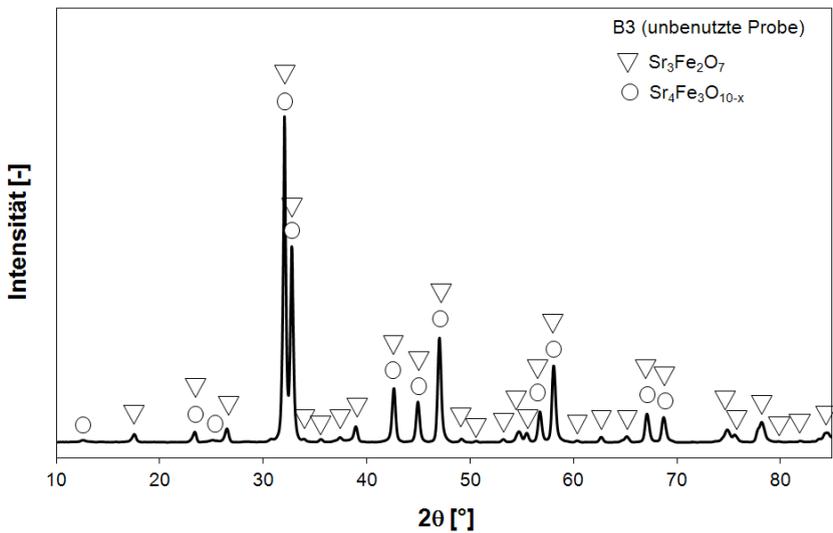
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
PME	Pflanzenölmethylester
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Syn.	Synthesegas
TG	Thermogravimetrie
XRD	Röntgendiffraktometrie

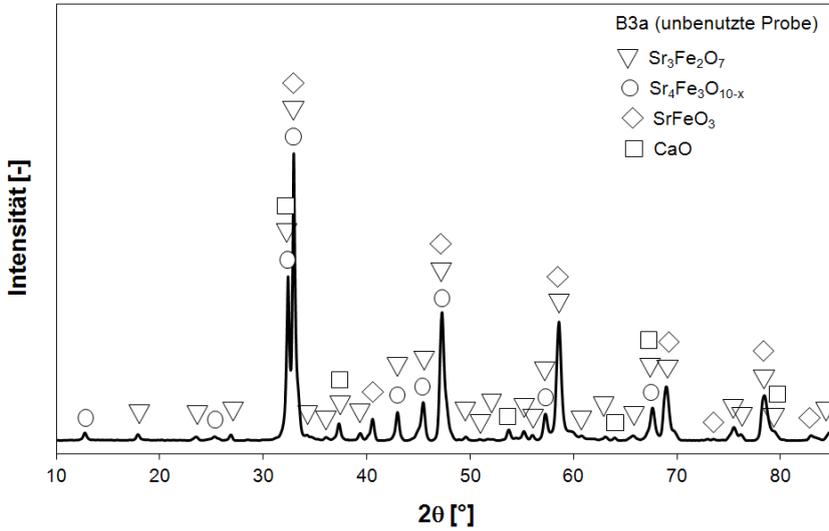
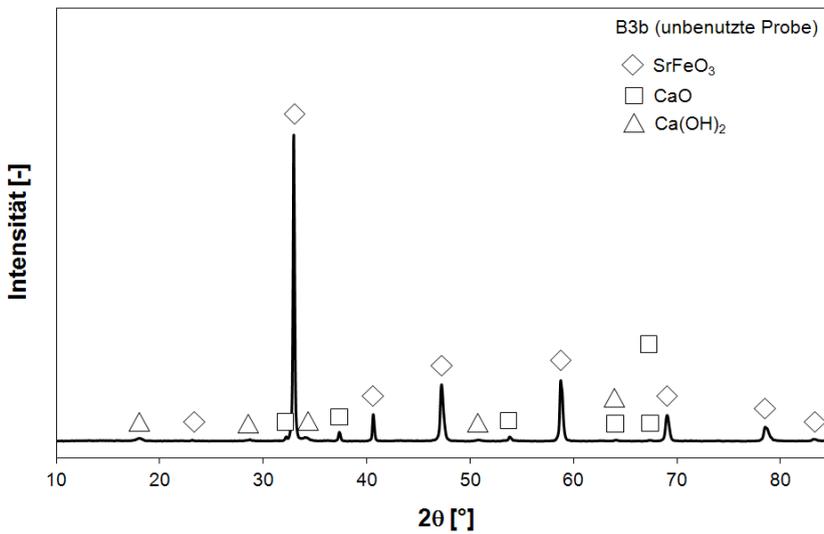
Anhang

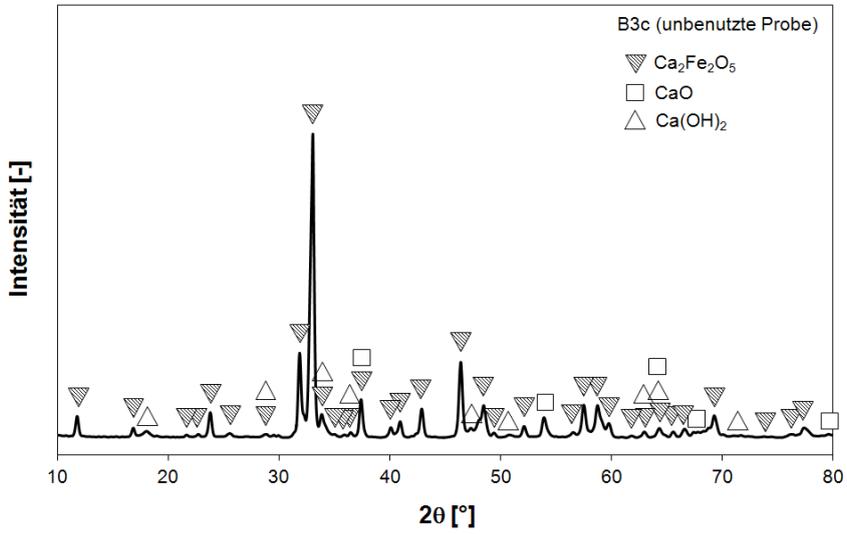
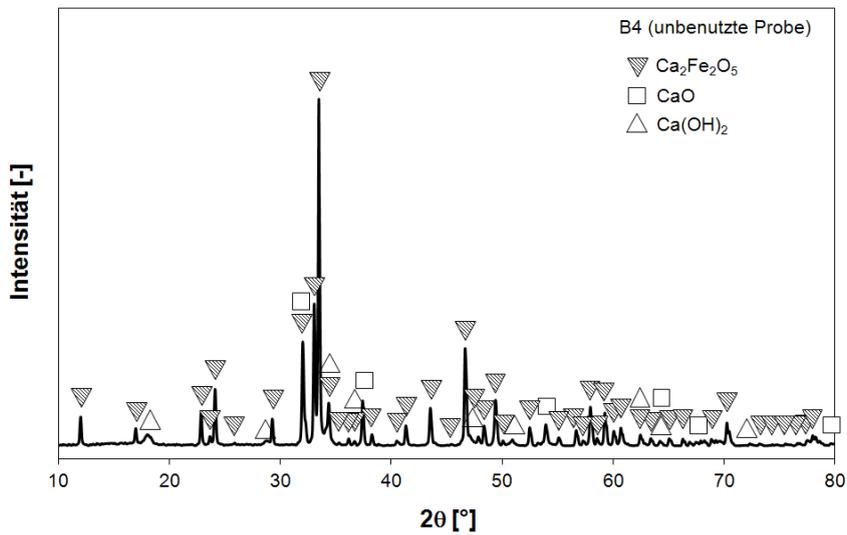
A.1 XRD-Analyse der unbenutzten Materialien

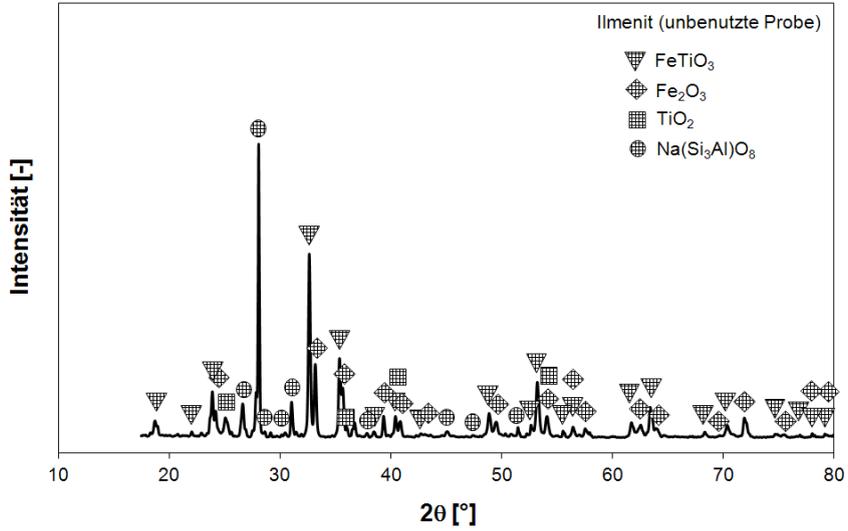
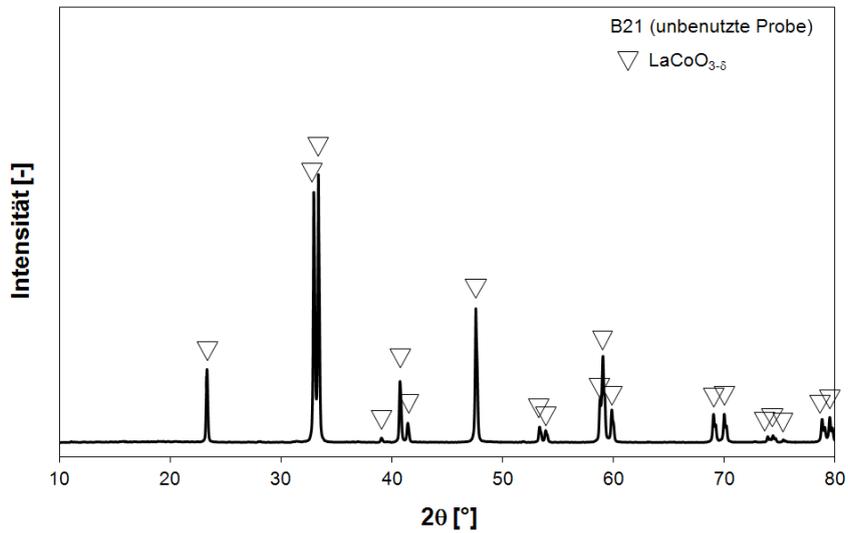
XRD-Analyse der unbenutzten Probe B1($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$)

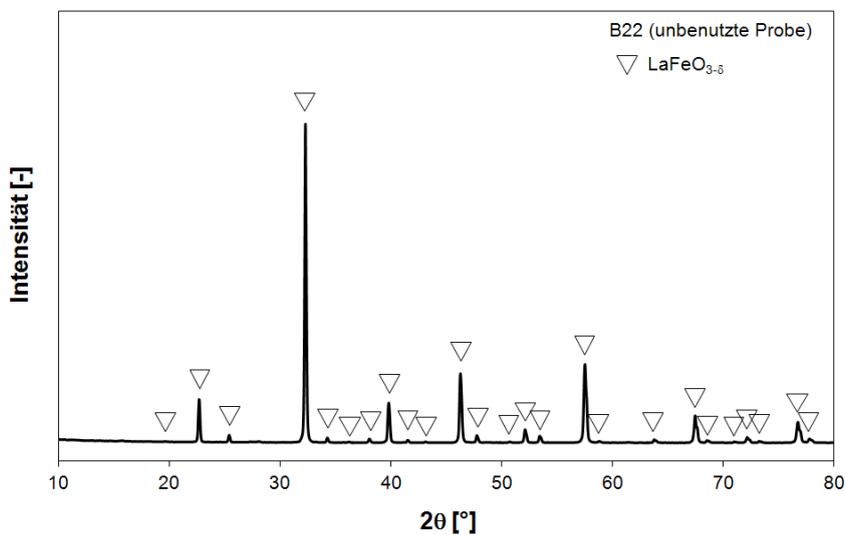
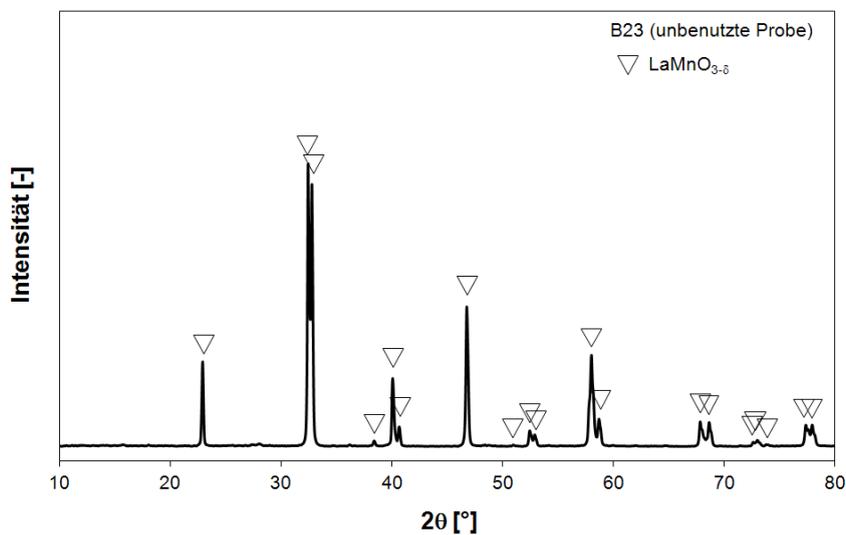


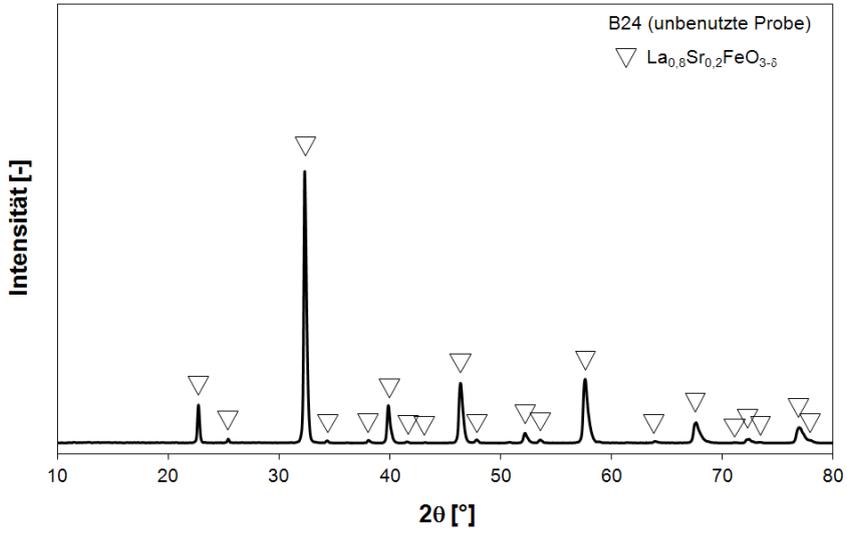
XRD-Analyse der unbenutzten Probe B2 ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$)XRD-Analyse der unbenutzten Probe B3 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$)

XRD-Analyse der unbenutzten Probe B3a ($\text{Sr}_{2,25}\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$)XRD-Analyse der unbenutzten Probe B3b ($\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$)

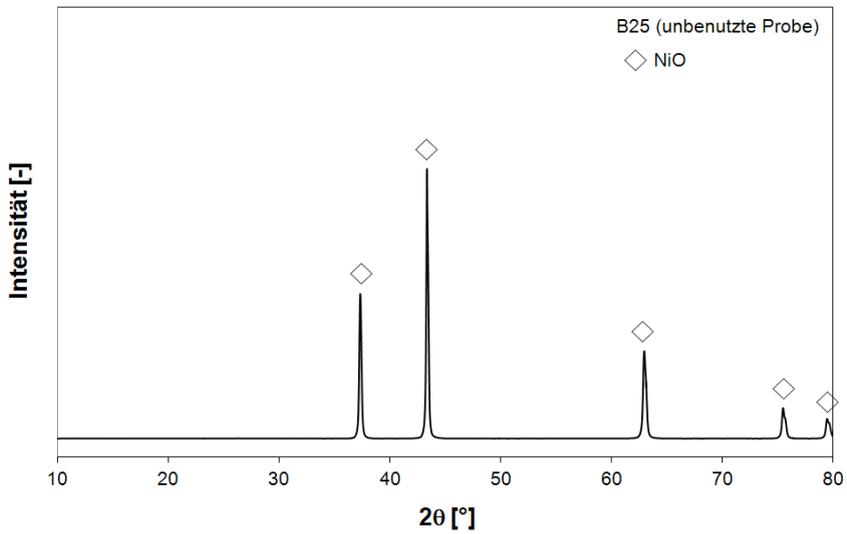
XRD-Analyse der unbenutzten Probe B3c ($\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{2,25}\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$)XRD-Analyse der unbenutzten Probe B4 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$)

XRD-Analyse der unbenutzten Probe Ilmenit ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)XRD-Analyse der unbenutzten Probe B21 ($\text{LaCoO}_{3-\delta}$)

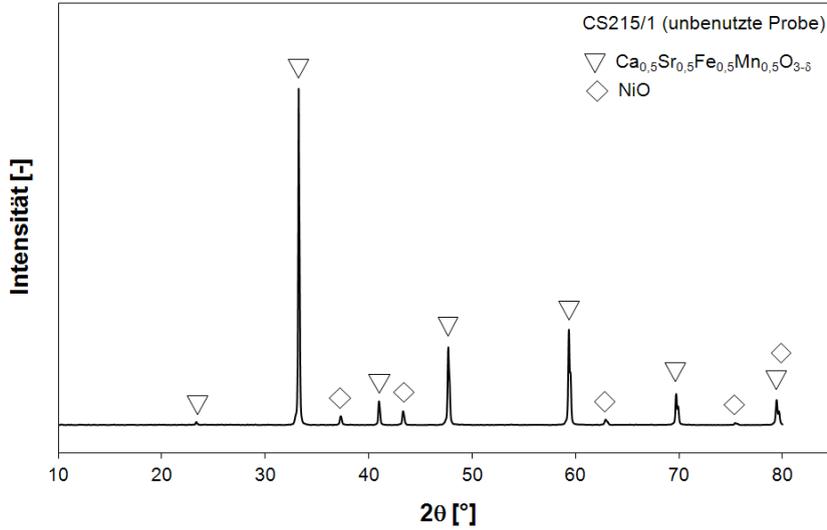
XRD-Analyse der unbenutzten Probe B22 ($\text{LaFeO}_{3-\delta}$)XRD-Analyse der unbenutzten Probe B23 ($\text{LaMnO}_{3-\delta}$)

XRD-Analyse der unbenutzten Probe B24 ($\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$)

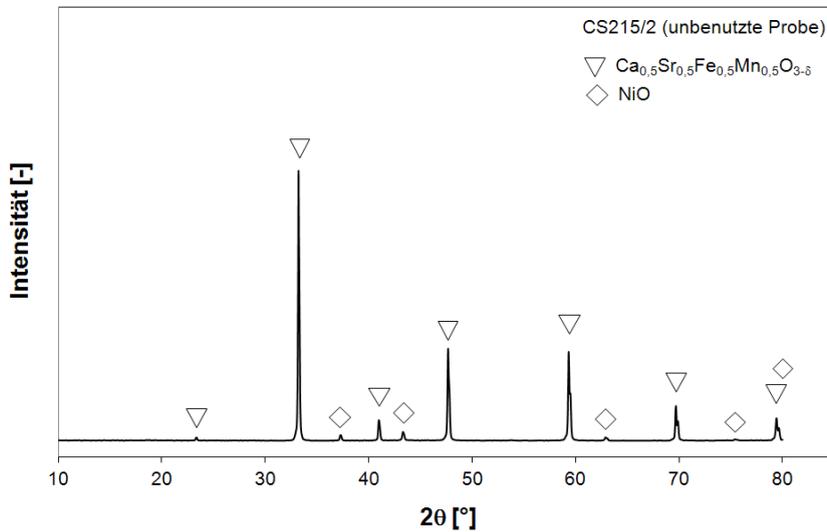
XRD-Analyse der unbenutzten Probe B25 (NiO)



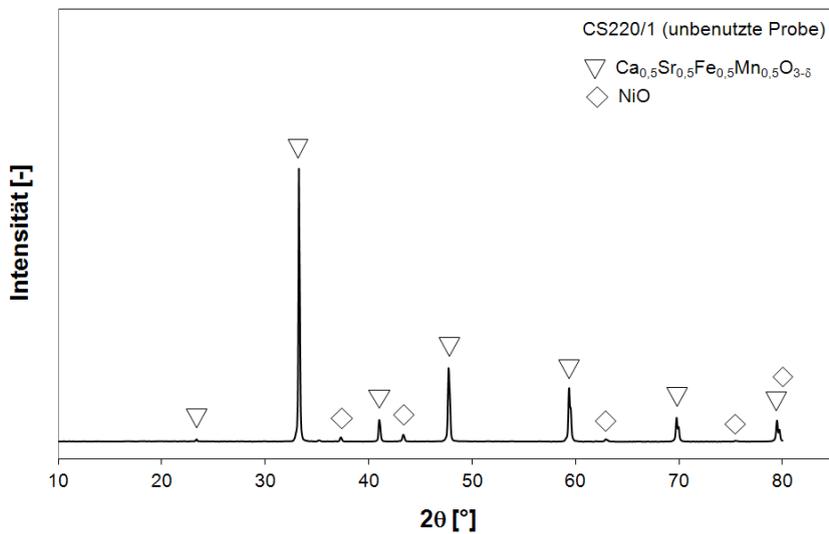
XRD-Analyse der unbenutzten Probe CS215/1 (B2 + 7,05 Ma-% B25)



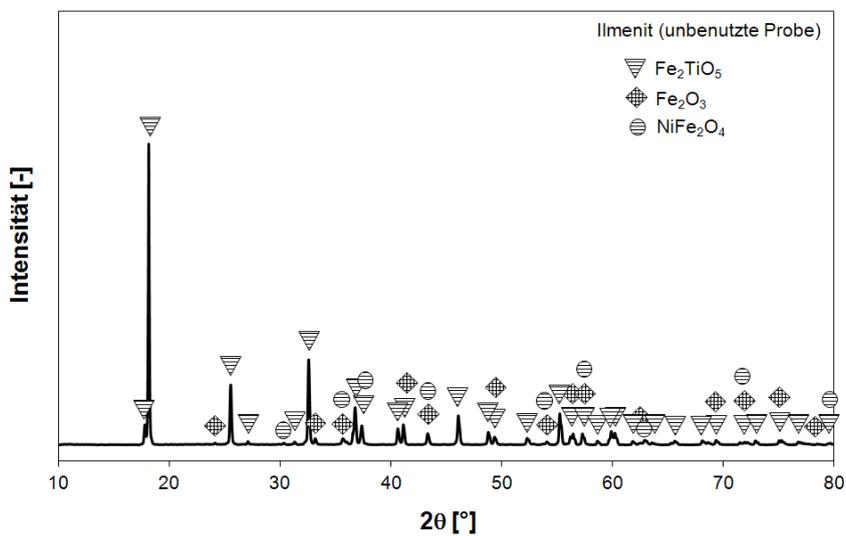
XRD-Analyse der unbenutzten Probe CS215/2 (B2 + 4,77 Ma-% B25)



XRD-Analyse der unbenutzten Probe CS220/1 (B2 + 3,72 Ma-% B25)



XRD-Analyse der unbenutzten Probe CS241/1 (Ilmenit + 7,61 Ma-% B25)



A.2 Einstellungen am MBMS

Linsensystem

Kathode	Emissionsspannung:	-50 V
	Emissionsstrom:	2,0 mA
Optik	Ionenregion:	13 V
	Extraktor:	14 V
	Linsen 1/3:	45 V
	Linse 2:	-130 V
	Eintrittslinse:	-54 V
	Austrittslinse:	-170 V
SEV	Dynodenpolarität:	negativ
	Dynodenspannung:	5000 V
	Verstärker:	1300 V

Rezipient

Öffnungen der Blende	Eintrittsöffnung:	0,3 mm
	Skimmer:	1,0 mm
	Blende Kammer 2/3:	1,5 mm

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing Lorenz Singheiser für die Vergabe der Arbeit und für die Möglichkeit der Durchführung meiner Doktorarbeit am IEK-2 danken. Danken möchte ich auch Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Müller für die hervorragende Betreuung und die ausgezeichnete, fachliche Unterstützung.

Bei allen Mitarbeitern des IEK-2, die mich bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben, bedanke ich mich ganz herzlich. Im Besonderen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Marc Bläsing für die aufschlussreichen Gespräche der technischen Anlagen und der Experimente. Herrn Mirko Ziegner danke ich für die XRD-Analysen. Herrn Dr. Daniel Grüner danke ich für die REM-Analysen. Herrn Dietmar Kobertz danke ich für die fachliche Anregungen und Unterstützung. Herrn Paul Joecken danke ich für die Unterstützung bei der Lösung der Hardware- und Softwareprobleme.

Für das angenehme Arbeitsklima danke ich weiterhin Frau Rosa Peter, Herrn Andre Horstenkamp, Herrn Guixuan Wu, Herrn Emanuel Forster, Frau Elena Yazhenskikh, Frau Kamila Armatys, Frau Sarah Schaafhausen, Frau Maria Benito Abascal und Frau Dönecke Kerstin.

Den Mitarbeitern aus DBU-Projekt, insbesondere Frau Dr. Dorith Böhning (TU Dresden), Herrn Dr. Jörg Richter (Fraunhofer IKTS) und Herrn Dr. Niels Ruhe (HASSE Energietechnik GmbH) danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und den freundlichen Umgang.

Ganz besonders meiner Verlobten Xingyi und meinen Eltern danke ich für die großartige Unterstützung während der Zeit der Entstehung dieser Arbeit.

Band / Volume 459

**Monazite-type ceramics as nuclear waste form:
Crystal structure, microstructure and properties**

Y. Arinicheva (2019), 194 pp

ISBN: 978-3-95806-397-6

Band / Volume 460

**Coupling a Solid Oxide Fuel Cell with a Biomass Gasifier:
Degradation Mechanisms and Alternative Anode Materials**

H. Jeong (2019), II, 112 pp

ISBN: 978-3-95806-398-3

Band / Volume 461

Model-based Source Partitioning of Eddy Covariance Flux Measurements

A. Klosterhalfen (2019), XVI, 132 pp

ISBN: 978-3-95806-401-0

Band / Volume 462

**Entwicklung von großflächigen PECVD-Prozessen zur kontrollierten,
homogenen Abscheidung dünner Siliziumschichten für die Photovoltaik**

B. O. Grootoink (2019), 154 pp

ISBN: 978-3-95806-402-7

Band / Volume 463

**Simulation of Transport Processes through an Asymmetric Gas
Separation Membrane**

U. V. Unije (2019), xiv, 101 pp

ISBN: 978-3-95806-403-4

Band / Volume 464

**Development, calibration and deployment of an airborne chemical
ionization mass spectrometer for trace gas measurements**

T. Khattatov (2019), 14, 125 pp

ISBN: 978-3-95806-404-1

Band / Volume 465

IEK-3 Report 2019

Maßgeschneiderte Energieumwandlung für nachhaltige Kraftstoffe

D. Stolten, B. Emonts (Eds.) (2019), 171 pp

ISBN: 978-3-95806-410-2

Band / Volume 466

Initialinfrastruktur für Wasserstoffmobilität auf Basis von Flotten

F. Grüger (2019), V, 209 pp

ISBN: 978-3-95806-413-3

Band / Volume 467

Techno-ökonomische Analyse alternativer Wasserstoffinfrastruktur

M. E. Reuß (2019), 205 pp

ISBN: 978-3-95806-414-0

Band / Volume 468

**Study on a miniaturized satellite payload
for atmospheric temperature measurements**

J. Liu (2019), 153 pp

ISBN: 978-3-95806-415-7

Band / Volume 469

**Partitioning Water Vapor Fluxes by the Use of Their Water Stable
Isotopologues: From the Lab to the Field**

M. E. Quade (2019), XVI, 113 pp

ISBN: 978-3-95806-417-1

Band / Volume 470

**Entwicklung von Reparaturmethoden für Nickel-Superlegierungen
mittels thermischer Spritzverfahren**

T. Kalfhaus (2019), VI, 126, XXX pp

ISBN: 978-3-95806-418-8

Band / Volume 471

**Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische
Faserverbundwerkstoffe**

C. S. Gatzen (2019), II, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-422-5

Band / Volume 472

**Coatings for Metallic Bipolar Plates in High-Temperature
Polymer Electrolyte Fuel Cells**

R. Li (2019), II, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-425-6

Band / Volume 473

**Thermochemische Eigenschaften von kombinierten Katalysator- und
Sauerstoffträgersystemen für die partielle Oxidation von Teeren aus der
Biomassevergasung**

M. Ma (2019), VII, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-426-3

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 473
ISBN 978-3-95806-426-3

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

