

ProcessNet 2017, Jahrestreffen Fachgruppe Energieverfahrenstechnik, Frankfurt

Methanisierung im katalytischen Festbett für die SNG-Erzeugung in kleinen bis mittleren Anlagengrößen

M. Neubert, P. Treiber, M. Dillig, J. Karl

Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik (EVT), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Fürther Str. 244f, 90429 Nürnberg, michael.fw.neubert@fau.de

Dezentrale SNG Herstellung aus europäischer Braunkohle

Für eine effiziente und flexible Nutzung der europäischen Braunkohle bietet die Konversion in SNG im dezentralen Maßstab große Vorteile, erfordert aber spezifische Randbedingungen:

- Gasnetz zur Verteilung vorhanden
- Begrenzte Einspeisekapazität in vorhandene Gasleitungen bei Braunkohlelagerstätten
- Geringe Anlagenkomplexität für geringe Investitionskosten

Ziel des EU-Projektes CO₂freeSNG2.0 ist die konzeptionelle und experimentelle Untersuchung der SNG Herstellung mit integrierter CO₂-Abtrennung aus Braunkohle für dezentrale Anlagen.

SNG Prozesskette im Projekt CO₂freeSNG2.0

Für einen dezentralen Ansatz im kleinen- bis mittleren Leistungsbereich muss die Prozesskomplexität reduziert werden, wobei insbesondere die Integration einer Gaswäsche bei höheren Temperaturen eine Effizienzsteigerung des Gesamtprozesses verspricht. Der untersuchte SNG Prozess umfasst die folgenden Schritte (Abb. 1):

- Allotherme Wasserdampfvergasung in Wirbelschicht mit Heißgasfilter
- K₂CO₃ Gaswäsche (100-120°C) für C/H/O Konditionierung und Abtrennung von S-Komponenten und „schwerer“ Teere
- Zweistufige Methanisierung mit Zwischenkühlung und Kondensatabtrennung

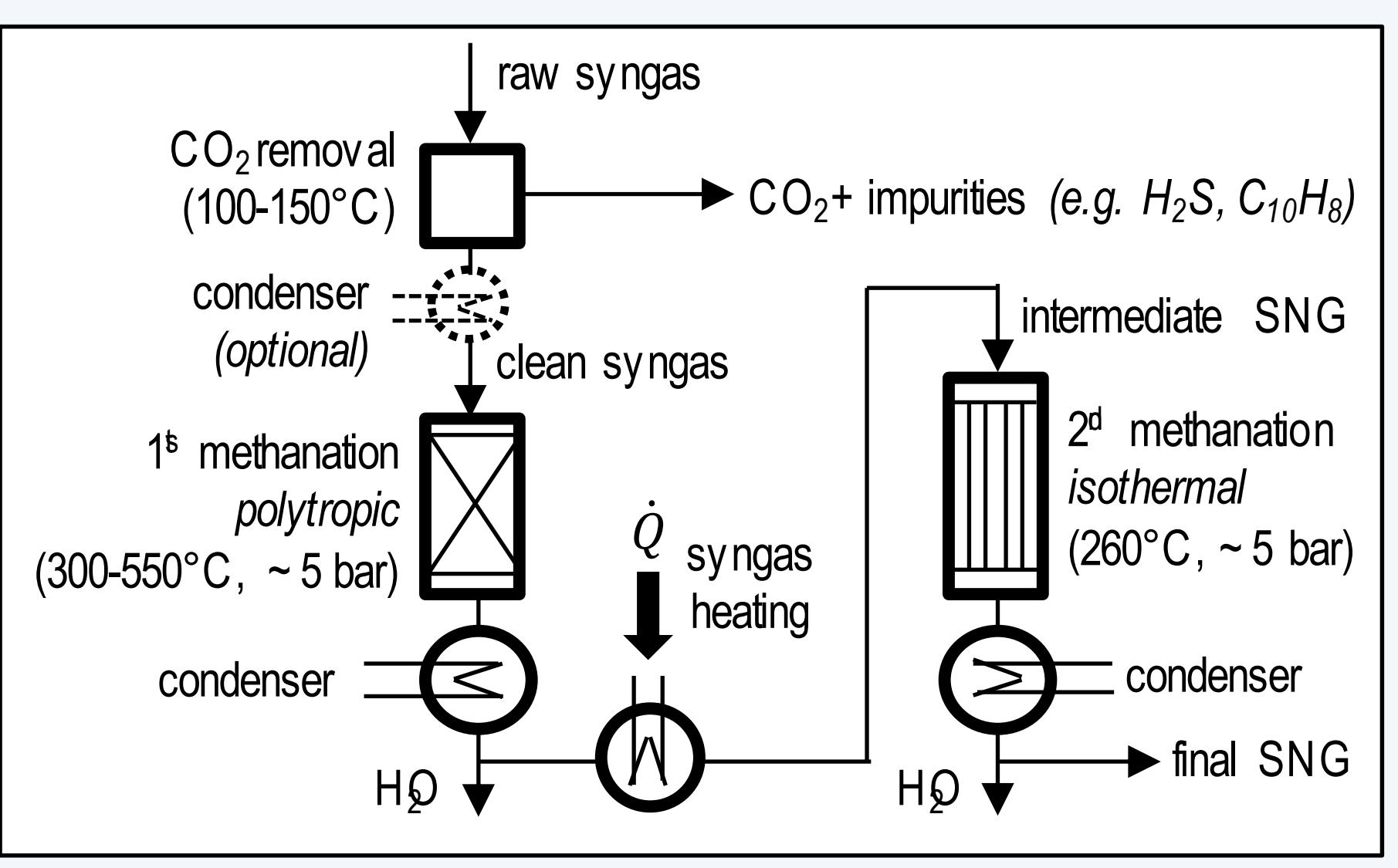


Abb. 1 – Konzept SNG Prozess in CO₂freeSNG2.0 [1]

Neben der Gaswäsche bei einem erhöhten Temperaturniveau führt auch das einfache Methanisierungskonzept zu einer geringeren Prozesskomplexität. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass ein schmaler Betriebsbereich existiert, der einen Methangehalt größer 90 vol.-% im finalen SNG ermöglicht. Dabei werden „leichte“ Teere (BTX) im Festbett der ersten, polytropen Stufe umgesetzt. Eine gleichbleibende SNG Qualität wird in der zweiten, isothermen Stufe gewährleistet.

Experimentelle Ergebnisse

Eine SNG Prozesskette im Labormaßstab diente zur experimentellen Untersuchung des Einflusses der wichtigsten Parameter auf das finale SNG

- T_{Wirbelschicht}, Dampfzahl σ
- Solvent-Syngas-Verhältnis, Solventtemperatur
- Zugabe von H₂ zu Methanisierung

Abbildung 2 zeigt eine repräsentative Gaszusammensetzung der einzelnen Prozessschritte mit der SNG Prozesskette im Labormaßstab.

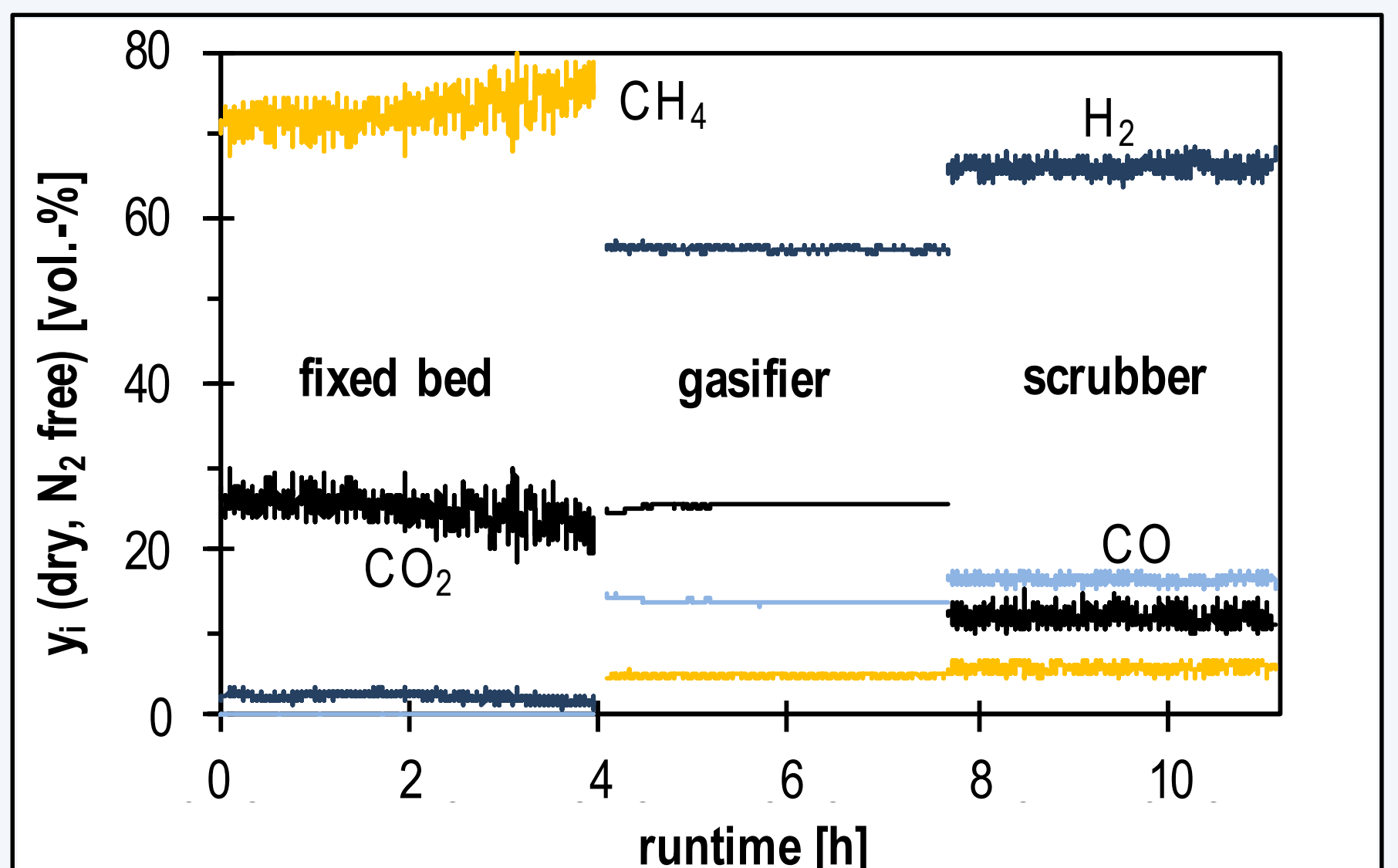


Abb. 2 - SNG Prozesskette (5 kW) mit Braunkohle; CO₂ Abtrennrage ~61 % ($\sigma = 5$, T_{Wirbelschicht} = 840°C, L/G-Verhältnis = 18; T_{Methanisierung} = 265-285°C)

Tabelle 1 fasst die wichtigsten experimentellen Kenngrößen über die verschiedenen Testläufe der SNG Prozessketten am EVT zusammen.

Tab. 1 - Werte für Braunkohle (Biomasse) (trocken, N₂ frei) Messung H₂S und C₄H₄S mit Agilent 490 μ GC (PPQ, CP Sil 19 THT)

	Roh - Synthesegas	Gereinigtes - Synthesegas
H ₂ S	1000 – 1500 ppm (10 - 20 ppm)	50 – 100 ppm (< Messgrenze)
C ₄ H ₄ S	10 – 15 ppm	4 – 15 ppm
η_{H_2S}		> 90 % (>90 %)
η_{CO_2}		50 – 65 % (50 – 65 %)
$y_{CH_4, SNG}$		70 – 82 %

Die finalen Versuchskampagnen erfolgten mit einem 100 kW Heatpipe Reformer, 100 kW K₂CO₃ Wäscher und Methanisierung im Teilstrom (Abb.3).

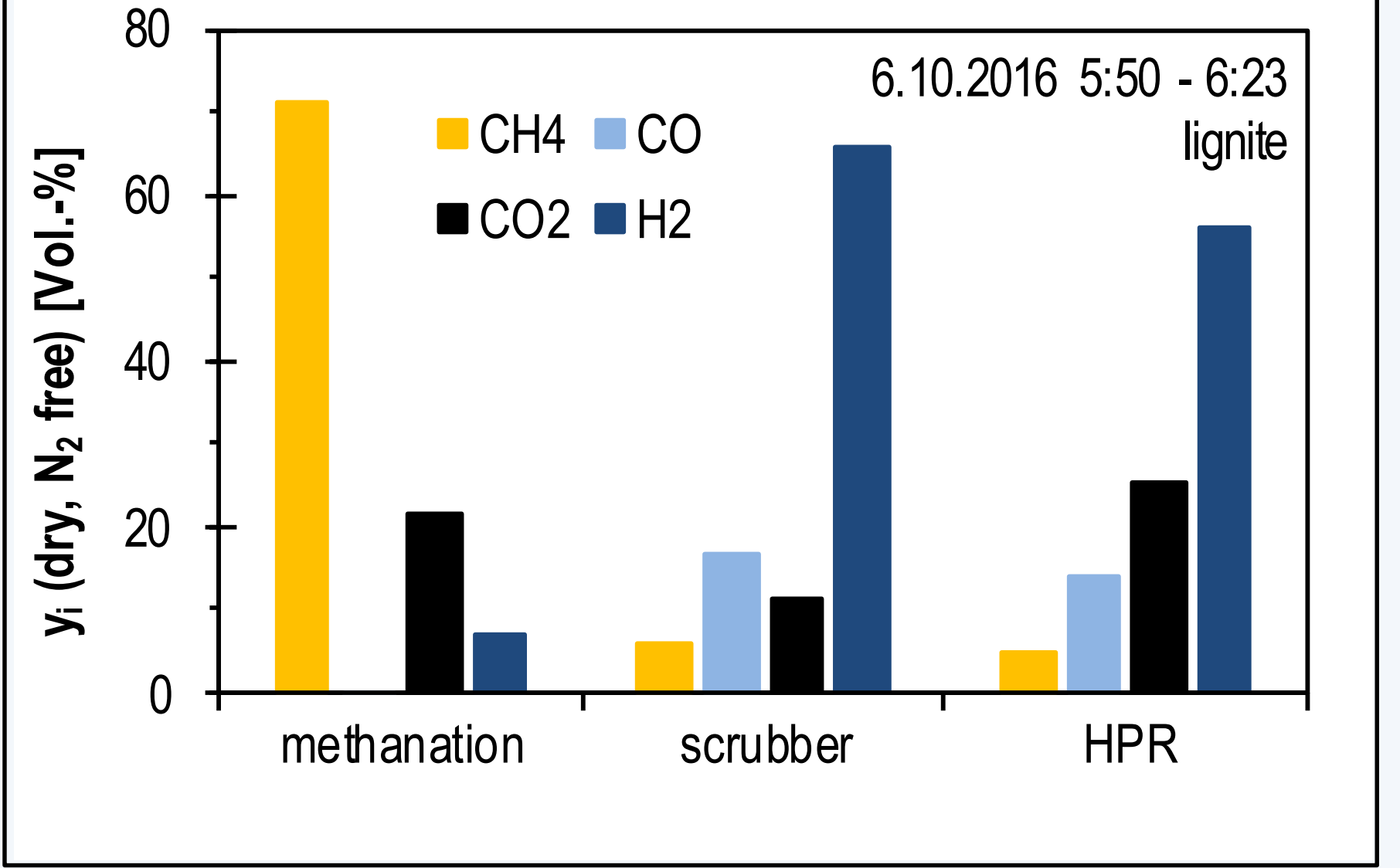


Abb. 3 - Methanisieren im Teilstrom von 100 kW Heatpipe Reformer und K₂CO₃ Wäscher (Braunkohle); L/G Verhältnis = 24; T_{Methanisierung} ~300°C

Einfluss auf die Methanisierung

Abbildung 4 illustriert den Einfluss von CO₂ Abtrennung und Dampfgehalt auf die adiabate Synthesetemperatur bei der Methanisierung.

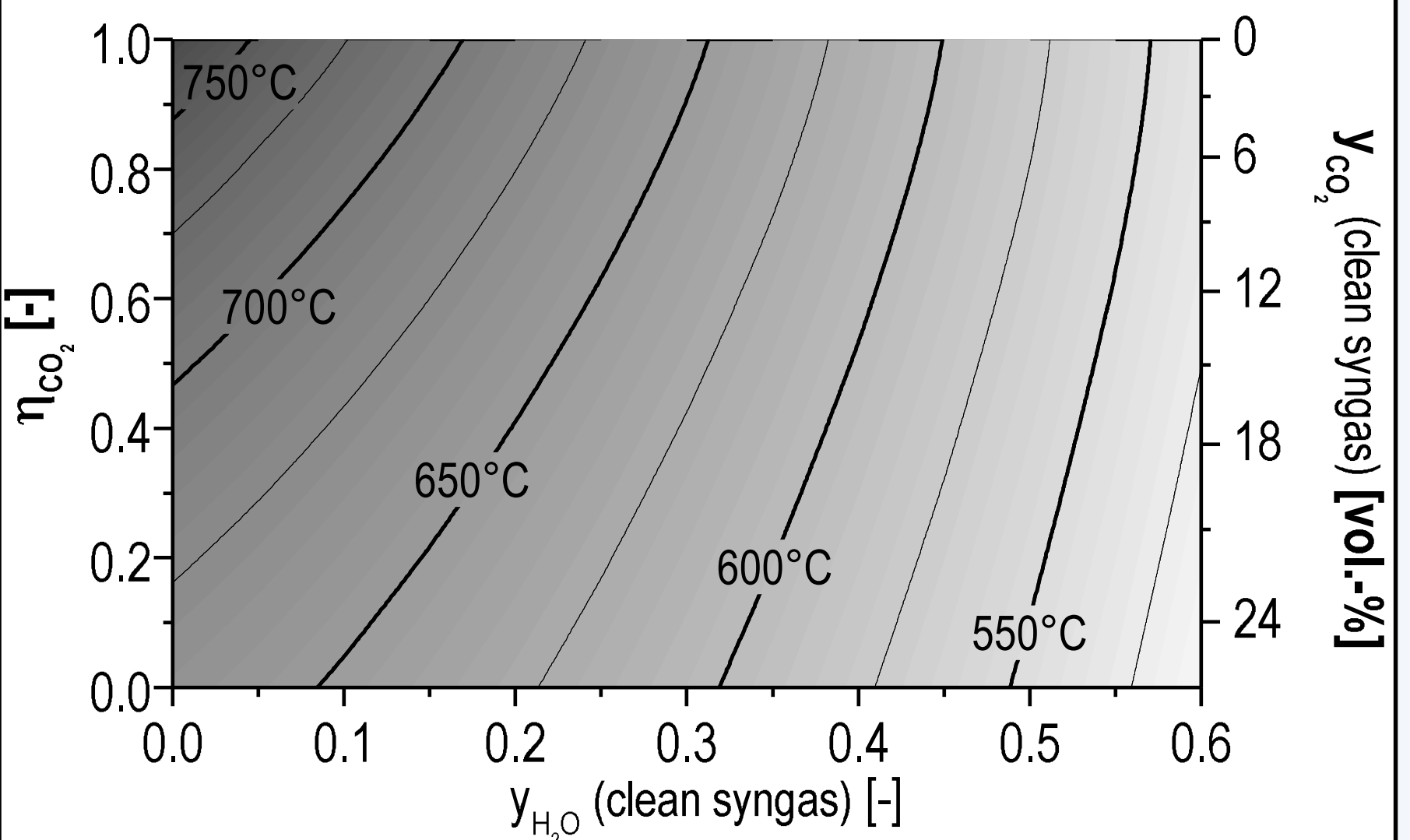


Abb. 4 - Adiabate Synthesetemperatur für Rohsynthesegas (trocken) 56.0 % H₂, 13.5 % CO, 26.0 % CO₂, 4.5 % CH₄ (T_{in} = 300°C, p = 5 bar) [1]

Die relative Änderung des axialen Temperaturprofils unter Referenzbedingungen dient als Maß für den Aktivitätsverlust des kat. Festbettes bei Experimenten mit realem Synthesegas (Abb. 5).

- SNG 4 – 10 Braunkohle
- SNG 11-12 Braunkohle + Biomasse
- SNG 9 – 10 mit adsorptiver Heißgasreinigung für vollständige Entschwefelung

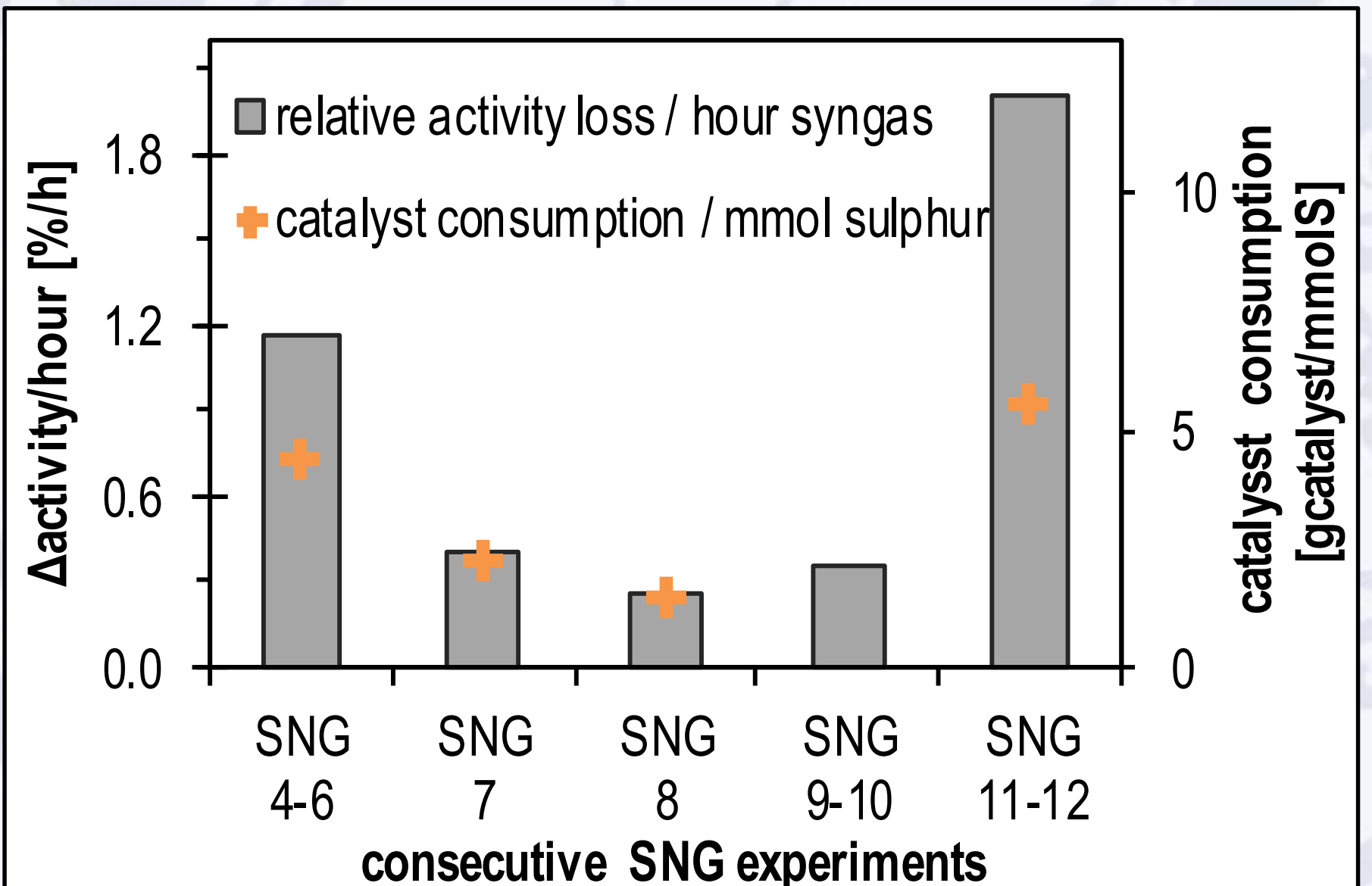


Abb. 5 - Aktivitätsverlust katalytisches Festbett bei Experimenten mit realem Synthesegas; berücksichtigte Schwefelspezies H₂S + C₄H₄S

Zusammenfassung

Das untersuchte Konzept ermöglicht die Konversion von Braunkohle in SNG mit hohem Methangehalt, wobei die C/H/O Konditionierung innerhalb geringer Toleranzen erfolgen muss damit keine Katalysatordeaktivierung auftritt.

[1] Neubert et. al, Simulation-based evaluation if a two-stage small-scale methanation unit for decentralized applications; Energy Fuels (2017), 31, p. 2076-2086



Michael Neubert
michael.fw.neubert@fau.de

Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Fürther Straße 244f, 90429 Nürnberg
www.evt.cbi.uni-erlangen.de