

Reactive hot gas filter for biomass gasification

Doctoral Thesis

Author(s):

Rhyner, Urs

Publication date:

2013

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009917147>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 21102

Reactive Hot Gas Filter for Biomass Gasification

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Urs Rhyner
Dipl. Ing. ETH
born 30th of March 1978
citizen of Schönenberg ZH

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Alexander Wokaun
Prof. Dr. Javier Pérez-Ramírez
Dr. Serge M.A. Biollaz
Dr. Tilman J. Schildhauer

2013

Summary

Renewable energies are supposed to cover a substantial part of the future energy supply. Efficient biomass conversion processes have to be developed regarding environmental impact and costs. An efficient and effective gas cleaning of producer gas from thermo-chemical conversion of biomass is needed to protect downstream equipment. Particulate matter, tars and contaminants reduce the performance of downstream equipment such as catalysts, internal combustion engines or gas turbines. It has been shown by process modeling, that hot gas cleaning (HGC) as compared to cold gas cleaning (scrubbers) allows significant efficiency improvements by avoiding cooling and reheating of the producer gas [1]. Sulfur is known as poison for catalysts containing Ni, Cu, Co or Fe. The removal of sulfur species is therefore crucial for any process applying catalysts such as methanation, liquid fuel synthesis or fuel cells.

A hot gas cleaning process is suggested including a hot gas filter (HGF) unit and a catalytic reformer to decompose sulfur containing hydrocarbons. Preconditions for the HGC process as suggested in this study are a stable operation of a hot gas filter with ash and soot from biomass gasification and the decomposition of sulfur containing hydrocarbons to H₂S by a catalytic reformer enabling a desulfurization by state of the art sorption materials.

Hot gas cleaning technologies are essential to increase the efficiency of biomass conversion systems. To prove the progress being made in hot gas filter (HGF) development, long duration tests are important. With more than 1800 h time on stream, the concept of HGF operating at 450 °C with filter elements installed in horizontal position and a coupled pressure pulse (CPP) recleaning system was proved to be working for dust produced by gasification of woody biomass. Sustainable filtration could be demonstrated regarding pressure drop over the filter candle wall and filter end for more than 1000 h.

Dynamic pressure measurements are introduced as powerful tool to detect filter failures at early stage. Filter failures such as leakages, blockages and permeability reductions can be detected during back pressure recleaning pulses. High frequency sensors enable the recording of the recleaning pulse. Patchy cleaning and depth filtration can be detected much faster with dynamic pressure measurements than with conventional differential pressure measurements. Parameters derived from dynamic pressure data were monitored over time and compared with refer-

ence data to detect filter failures. The method of dynamic pressure measurements complements conventional pressure difference measurements.

One of the final goals is an HGF operating at 850 °C which enables the filtration of product gases at exit temperatures of e.g. allothermal gasifiers. The application of CPP recleaning systems permits the filtration of sticky dusts at stable conditions as shown in this report. The good results of these studies confirm the potential of this filter design and therefore a next generation HGF is planned operating at 850 °C.

A physical model describing the pressure evolution in different filter sectors during back pressure pulses generated by coupled pressure pulse (CPP) technology was developed. The CPP recleaning model was developed based on mass conservation, steady state assumptions and ideal gas conditions. Knowing the volumes of the filter sectors, pressures can be determined according to the calculated gas flows and gas accumulations. Model and experimental results were compared showing an average model accuracy of 93 % for pressure maxima measured in the recleaning sector. Experiments were conducted with grain ceramic filter elements at ambient temperature and at 450 °C. Flush tank pressures varied between 250 hPa and 1000 hPa. The model was kept as generic as possible allowing the modeling of different CPP filter set-ups and calculations for scale-up considerations. The model capabilities to reproduce pressure evolutions depending on different filter materials and filter end configurations were tested. Comparing model results of new filters with operational data of used filter elements allows recognizing filter failures such as leakages, permeability reduction and blockages.

The simulation results of the CPP recleaning model showed that the model is a valuable tool that is able to support up-scaling and filter design considerations of CPP HGF systems. An overall accuracy of 93 % for model results compared with experimental results allows the dimensioning of a HGF. Deviations of the pressure maximum in the recleaning sector by 10 % can be compensated without high financial impacts e.g. by adjusting the pressure in the flush tank, the valve opening time or the size of the dynamic pressure switch.

A 400 cpsi noble metal catalyst was used to test the conversion of tars and sulfur containing hydrocarbons in the presence of steam, hydrogen sulfide and ethene. In order to reproduce producer gas from biomass gasification, higher molecular hydrocarbons (toluene, naphthalene, phenanthrene, pyrene) and sulfur containing hydrocarbons (thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene) were added to a syngas. The syngas consisted of H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂ and N₂. The catalyst was

operated at temperatures between 620 °C and 750 °C and at gas hourly space velocity (GHSV) of 9'000 h⁻¹ and 18'000 h⁻¹.

Conversions of sulfur containing hydrocarbons (41 % to 99.6 %) were on average higher than conversions of sulfur free tars (0 % to 47 %). High temperature, low GHSV, low steam and sulfur content favored high conversions of tars and sulfur tars. As the catalyst was able to decompose sulfur tars under operating conditions close to a real wood gasification plant, it is possible to use it for hot gas cleaning in any process that includes sulfur sensitive catalysts such as fuel cells, liquid fuel synthesis or methanation processes. In such processes, H₂S produced by the reforming catalyst from sulfur tars can be captured downstream of the reformer in a metal oxide bed such as ZnO.

Based on the experimental results, parameters estimation was conducted to determine activation energies, heat of adsorption and pre-exponential factors. Applied kinetics for the commercially available noble metal catalyst could be established. First order kinetics could be developed for tars and sulfur tars as well as for ethene. The formation of ethane and benzene was assumed to be at constant rate depending on the decomposition of ethene and toluene respectively. Reaction rate laws of steam reforming of methane and water gas shift could be determined including equilibrium term and adsorption of sulfur. Simulation results at operating temperatures of 850 °C showed higher conversions rates for sulfur free tars, ethene and methane while the temperature dependence of sulfur tars was limited.

A reactive hot gas filter is the integration of a catalytic reformer into the HGF vessel and the combination with sorption materials applied upstream or in the HGF. Simulation results of the catalyst were used to evaluate different possibilities regarding the integration of catalytic material into HGF units with vertical and horizontal filter design. The options of catalytic active filter elements, additional catalytic foam at the inside of the filter element and a monolith at the exit of the filter vessel are feasible assuming the same catalyst material as applied in the reforming catalyst used in this study. These three options can be applied independently of the horizontal or vertical filter design.

Zusammenfassung

Erneuerbare Energien sollen einen substantiellen Anteil der zukünftigen Energieversorgung ausmachen. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen effizienten Verfahren zur energetischen Biomassenutzung bezüglich Umweltbelastung und Kosten entwickelt werden. Eine effiziente und effektive Gasreinigung von Produktgas aus thermochemischen Umwandlungsprozessen von Biomasse wird benötigt, um nachgeschaltete Prozesseinheiten zu schützen. Staub, Teere und andere Verunreinigungen reduzieren die Leistung von nachgeschalteten Prozesseinheiten, wie Katalysatoren, Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen. Prozessmodellierungen haben gezeigt, dass die heisse Gasreinigung im Vergleich zur kalten Gasreinigung (Wäscher) signifikante Effizienzsteigerungen ermöglicht, weil das Abkühlen und wieder Aufheizen des Produktgases vermieden werden kann [1]. Schwefel ist ein bekanntes Gift für Katalysatoren, welche Ni, Cu, Co oder Fe enthalten. Das Entfernen von Schwefelspezies vom Produktgas ist deshalb sehr wichtig für Prozesse, welche schwefelempfindliche Katalysatoren verwenden, wie die Methanisierung, die Synthese von flüssigen Treibstoffen oder Brennstoffzellen.

Ein Heissgasreinigungsprozess wird vorgeschlagen bestehend aus einem Heissgasfilter (HGF) und einem katalytischen Reformer für den Abbau von schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen. Voraussetzungen für den Heissgasreinigungsprozess, wie er in dieser Studie vorgeschlagen wird, sind ein stabiler Betrieb eines Heissgasfilters mit Asche und Russ aus einer Biomassevergasungsanlage und der Abbau von schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen zu H_2S mittels eines katalytischen Reformers, um die Entschwefelung mit einem konventionellen Sorptionsmittel zu ermöglichen.

Heissgasreinigungstechnologien sind wesentlich für die Effizienzsteigerung der Umwandlung von Biomasse zu anderen Energieträgern. Um die Fortschritte in der Heissgasfilterentwicklung aufzuzeigen, sind Langzeitversuche von grosser Bedeutung. Mit mehr als 1800 h Betrieb mit Staub von Produktgas aus der Vergasung von Holz, konnte die Funktionstauglichkeit eines Heissgasfilters mit angekoppelter Druckimpulsabreinigung (CPP) bewiesen werden, welcher bei 450 °C und mit horizontal installierten Filterkerzen betrieben wurde. Stabiler Filterbetrieb, bezogen auf den Druckabfall über die Filterkerzenwand und das Filterende, konnte für mehr als 1000 h gezeigt werden.

Dynamische Druckmessungen wurden als leistungsfähiges Hilfsmittel zur frühzeitigen Detektion von Filterversagen vorgestellt. Filterversagen, wie Leckagen, Blo-

ckaden und Permeabilitätsreduktionen, können während Druckimpulsabreinigungen detektiert werden. Hochauflösende Drucksensoren ermöglichen das Aufzeichnen von Druckimpulsen. Unvollständige Filterflächenabreinigung (patchy cleaning) und Tiefenfiltration können schneller erkannt werden mit dynamischen Druckmessungen als mit standardmässigen Druckdifferenzmessungen. Von dynamischen Druckmessungen abgeleitete Parameter werden über die Zeit aufgezeichnet und mit Referenzdaten verglichen, um Filterversagen aufzudecken. Die Methode der dynamischen Druckmessungen ergänzt konventionelle Druckdifferenzmessungen.

Eines der Endziele ist ein Heissgasfilter, welcher bei 850 °C betrieben werden kann, was die Filtration von Produktgas bei Ausgangstemperaturen von z.B. aliothermen Vergasern ermöglicht. Der Einsatz der angekoppelten Druckimpulsabreinigung (CPP) ermöglicht die stabile Filtration von klebrigen Stäuben, wie in diesem Bericht aufgezeigt wird. Die vielversprechenden Resultate dieser Studie bestätigen das Potential dieses Filteraufbaus. Aus diesem Grund wird ein weiterer Heissgasfilter geplant, welcher bei 850 C betrieben werden kann.

Ein physikalisches Modell wurde entwickelt zur Beschreibung von angekoppelter Druckimpulsabreinigung (CPP) generierten Druckverläufen in verschiedenen Filtersektoren. Das Modell der Druckverläufe, generiert von angekoppelter Druckimpulsabreinigung, wurde entwickelt, basierend auf dem Prinzip der Massenerhaltung, dem Vorhandensein von stationären Zuständen und dem idealen Gasgesetz. Wenn die Volumen der Filtersektoren bekannt sind, können die entsprechenden Drücke anhand der Gasflüsse und Gasakkumulierungen berechnet werden. Modell- und Versuchsdaten wurden verglichen, wobei eine durchschnittliche Genauigkeit von 93 %, bezogen auf die maximalen Drücke im Abreinigungssektor, bestimmt werden konnte. Versuche wurden mit kornkeramischen Filterelementen bei Raumtemperatur und bei 450 °C durchgeführt. Der Abreinigungsdruck variierte zwischen 250 hPa und 1000 hPa. Das Modell wurde so allgemeingültig wie möglich gehalten, damit Modellierungen von verschiedenen Filteraufbauten mit angekoppelter Druckimpulsabreinigung und Berechnungen zur Hochskalierung von solchen Filtern gemacht werden können. Die Fähigkeit des Modells Druckverläufe, abhängig von verschiedenen Filtermaterialien und Filterabschlüssen, korrekt wiederzugeben wurde getestet. Den Vergleich von Modelldaten von neuen Filterkerzen mit Versuchsdaten von gebrauchten Filterkerzen erlaubt das Erkennen von Filterversagen wie Leckagen, Blockaden und reduzierter Permeabilität.

Simulationen mit dem Filtermodell haben gezeigt, dass das Modell ein wertvolles Instrument ist für die Unterstützung von Hockskalierungs- und Filteraufbauüberle-

gungen von Heissgasfiltern mit angekoppelter Druckimpulsabreinigung. Eine durchschnittliche Genauigkeit von 93 % des Filtermodells im Vergleich mit Versuchsdaten erlaubt eine gute Dimensionierung eines Heissgasfilters. Abweichungen des Druckmaximums im Abreinigungssektor von 10 % können kompensiert werden ohne grosse finanzielle Folgen, z.B. durch Anpassen des Abreinigungsdruckes, der Ventilöffnungszeit oder der Grösse des dynamischen Druckschalters.

Ein 400 cpsi Edelmetallkatalysator wurde verwendet, um den Umsatz von Teeren und schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Dampf, Schwefelwasserstoff und Ethen zu bestimmen. Um Produktgas aus der Biomassevergasung zu reproduzieren, wurden höhermolekulare Kohlenwasserstoffe (Toluol, Naphthalin, Phenanthren, Pyren) und schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe (Thiophen, Benzothiophen, Dibenzothiophen) einem Synthesegas beigemischt. Das Synthesegas bestand aus H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 und N_2 . Der Katalysator wurde bei Temperaturen zwischen 620 °C und 750 °C betrieben und bei Raumgeschwindigkeiten (gas hourly space velocity, GHSV) von 9'000 h^{-1} und 18'000 h^{-1} .

Umsätze von schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen (41 % bis 99.6 %) waren im Durchschnitt höher als die Umsätze von schwefelfreien Teeren (0 % to 47 %). Hohe Temperaturen, tiefe GHSV, tiefer Dampf- und Schwefelgehalt bewirkten hohe Umsätze von schwefelhaltigen und schwefelfreien Teeren. Der Katalysator kann unter Betriebsbedingungen, die vergleichbar sind mit jenen von richtigen Holzvergaseranlagen, schwefelhaltige Teere abbauen. Daher kann er für die Heissgasreinigung in Prozessketten mit schwefelsensitiven Katalysatoren, wie Brennstoffzellen, Methanisierung oder Synthese von Flüssigtreibstoffen eingesetzt werden. In solchen Prozessketten kann Schwefelwasserstoff, welcher vom Reformerkatalysator aus schwefelhaltigen Teeren erzeugt wurde, mit einem dem Reformerkatalysator nachgeschalteten, metalloxidischen Festbett (z.B. ZnO) abgeschieden werden.

Basierend auf den Versuchsdaten wurde eine Parameterschätzung durchgeführt, um Aktivierungsenergien, Adsorptionenthalpien und Vorfaktoren für den kommerziell erhältlichen Edelmetallkatalysator zu bestimmen. Eine Kinetik erster Ordnung konnte für schwefelhaltige und schwefelfreie Teere und für Ethen formuliert werden. Die Bildung von Ethan und Benzol wurde als proportional zur Abbaurate von Ethen, respektive Toluol, angenommen. Für die Dampfreformierung von Methan und der Wassergas-Shift-Reaktion konnten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze gemäss einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz bestimmt werden inklusive Gleichgewichtsterm und Schwefeladsorptionsterm. Die auf dieser Gebrauchskinetik basierende Simulation eines Monolithen bei Betriebstemperaturen von 850 °C

zeigte höhere Umsätze für schwefelfreie Teere, Ethen und Methan, während die Temperaturabhängigkeit von schwefelhaltigen Teeren gering war.

Ein reaktiver Heissgasfilter entspricht der Integration eines Reformerkatalysators im Filtergehäuse kombiniert mit Sorptionsmittel, welche dem Heissgasfilter vorgeschaltet dazugegeben werden. Die Resultate von Simulationen des Reformerkatalysators wurden verwendet, um verschiedene Integrationsmöglichkeiten des Katalysatormaterials in Heissgasfilter mit horizontal oder vertikal installierten Filterkerzen zu prüfen. Technisch machbare Integrationsmöglichkeiten sind katalytisch aktive Filterkerzen, zusätzliche Schaumzylinder angebracht im inneren der Filterkerzen und ein Monolith am Ausgang des Filtergehäuses, angenommen dasselbe katalytisch aktive Material wird verwendet wie für den Reformerkatalysator in dieser Studie. Diese drei Optionen können unabhängig von horizontal oder vertikal installierten Filterelementen angewendet werden.