

Entrained flow gasification: experiments and balancing for design and scale-up

U. Santo^{1*}, D. Böning¹, M. Eberhard¹, H. Schmid¹ und T. Kolb^{1,2}

*ulrike.santo@kit.edu

¹ Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Technical Chemistry, Gasification Technology (ITC vgt), Herrmann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

² Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engler-Bunte-Institute, Fuel Technology (EBI ceb), Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe, Germany

Abstract

Reduction of CO₂ emissions in the long-distance transport sector is still a mayor issue and will only be feasible by renewable liquid fuels in the medium term. At Karlsruhe Institute of Technology (KIT), the bioliq[®] process was developed which allows the production of synthetic fuels from biomass residues. It consists of several stages (fast pyrolysis, slurry production, high-pressure gasification, gas cleaning, gas conditioning and gas synthesis) and was realised between 2005 and 2013. The bioliq entrained flow gasifier (bioliq EFG) in the high-pressure gasification stage has got a fuel power of 5 MW and has been in operation since 2013. Model fuels and technical fuels with a high-ash content (e.g. pyrolysis oil slurries) can be supplied. Ash is deposited as slag on the refractory of a segmental cooling screen. The slag flows down the refractory and leaves the inner reactor through a water quench, which has also to be passed by the hot synthesis gas. The extensive measurement equipment at bioliq EFG enables a detailed modelling, balancing, characterisation and simulation of the entrained flow gasification process. The main objective is to develop robust tools based on ASPEN plus and CFD for the industrial design and scale-up. This paper reports the status quo of the ASPEN plus flowsheet model and on recent experimental and balancing results to provide validation data for numerical simulation of the bioliq EFG.

The ASPEN plus flowsheet model provides the framework for an equilibrium model of the bioliq EFG pilot plant including tools for an elemental and energy balance of the gasifier. The balancing tool considers the CO₂ solubility in the water quench and calculates the carbon conversion and the gas phase composition and temperature before the water quench which have not been measurable yet. In order to verify the gas phase temperature T_{WB} , the gas phase equilibrium temperature T_{eq} and the water-gas-shift temperature T_{WGS} are calculated. The water-gas-shift temperature is based on the equilibrium constant of the water-gas-shift reaction computed using the gas phase composition.

The results are focused on the bioliq campaign V82.1 carried out at 40 bar with a model fuel (96 % ethylene glycol + 4 % A glass). In addition to flow rates, the compositions of the feed streams and the gas phase composition after the water quench, the total heat flux removed from the gasifier via cooling screen have been determined as input data for balancing. The balancing results show similar gas phase compositions and gas phase temperatures as the equilibrium calculations due to high carbon conversion (99 %). Dry concentrations of H₂, CO, CO₂ and CH₄ measured after gas conditioning via gas chromatography (GC) represent the gas phase composition in the gasifier accurately since the CO₂-solubility in this case is low. 0.4 % of CO₂ in synthesis gas has been solved in the water quench. The deviations between the equilibrium and the measurement/balancing results are caused by the unavoidable measurement errors in the experimental setup and experimentally non-accessible heat loss, the resulting difference between the temperatures T_{WGS} and T_{WB} and the water gas shift reaction.

Einleitung

Der am KIT entwickelte 4-stufige bioliq[®]-Biomass-to-Liquid-Prozess ermöglicht die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen aus Synthesegas, das im Flugstromvergaser aus pyrolysiertes Restbiomasse erzeugt wird. Die seit 2013 im Pilotmaßstab am KIT realisierte bioliq[®]- Prozesskette mit den 4 Stufen Pyrolyse, Vergasung, Gasreinigung und Synthese wird von Dahmen et al. [1] beschrieben.

Der bioliq-Flugstromvergaser (bioliq EFG) hat eine thermische Leistung von 5 MW bei einem Betriebsdruck von 40 bzw. 80 bar und ist mit einem segmentierten Kühlschirm ausgestattet, der den Einsatz von Suspensionsbrennstoffen erlaubt. Abbildung 1 zeigt das Schema der bioliq EFG-Anlage, über deren mess- und verfahrenstechnische Ausstattung sowie Bilanzierung in den gezeigten Bilanzgrenzen Eberhard et al. [2] berichten.

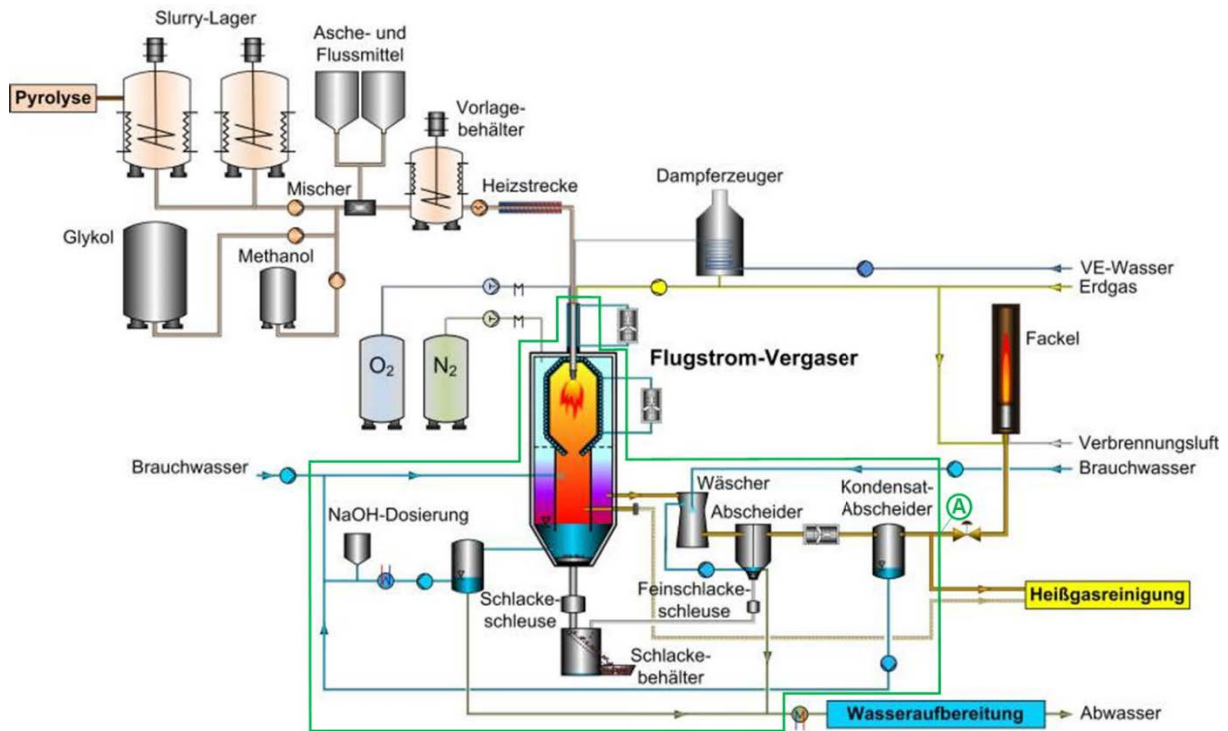


Abbildung 1. Schema bioliq EFG-Anlage. Grün: Grenze Anlagenbilanz [2] und ASPEN-Modell mit GC-Position (A)

Ziel der Modellierungsarbeiten ist die Entwicklung eines CFD basierten Modells des bioliq EFG-Reaktors sowie eines ASPEN plus basierten Flowsheet-Modells für den Reaktor einschließlich Peripherie für industrielles Design und Scale-up. Über das CFD-Modell berichten Mancini et al. [3] sowie Dammann et al. [4]. Das Flowsheet-Modell umfasst die in Abbildung 1 grün markierte Bilanzgrenze. Die Messdaten sämtlicher Ströme innerhalb der Bilanzgrenze werden vom Prozessleitsystem über eine Excel-Schnittstelle in das Flowsheet-Modell übertragen und erlauben einen detaillierten Vergleich zwischen Mess- und Modelldaten. Zudem wurden Bilanzierungsmethoden zur Plausibilisierung der Messdaten und zur Ermittlung nicht gemessener Reaktordaten in das Modell integriert, die für das Design und die Auswertung der Experimente sowie zur Ermittlung von charakteristischen Kennzahlen genutzt werden.

Ziel dieser Veröffentlichung ist es, Validierungsdaten für die numerische Simulation des bioliq EFG-Reaktors zur Verfügung zu stellen. Daher beschränkt sich diese Arbeit auf die Bilanzierung und das Gleichgewichtsmodell des bioliq EFG-Reaktors ohne Peripherie.

Experimentelle Randbedingungen

Zur Validierung des CFD-Modells im Hinblick auf Wärmeabfuhr und Schlackefließverhalten wurde das bioliq EFG-Experiment V82.1 mit definiertem Modellbrennstoff aus 96 % Monoethylenglykol (MEG) und 4 % A-Glas-Perlen (40-70 μ m) ausgewählt. Die Betriebsparameter (siehe Tabelle 1) gewährleisten hohe Temperaturen und damit einen möglichst vollständigen Brennstoffumsatz sowie eine gleichgewichtsnahen Synthesegaszusammensetzung. Der Kühlschirm wurde vor dem Experiment mit einer SiC-Schicht neu ausgekleidet und die Schlackedicke nach Abschluss des Versuchs vermessen, um die berechnete Schlackedicke aus dem CFD-Modell zu validieren (siehe Dammann et al. [4]).

Tabelle 1. Betriebsparameter des bioliq EFG-Experiments V82.1

Therm.Leistung, MW	3,5 (MEG) + 0,5 (Erdgas)
Heizwert H_u MEG, MJ/kg	16,3
Druck, bar	40
Vergasungsmedium	O ₂ , Dampf
Dampf / Slurry, kg/kg	0,38
O ₂ /Slurry	0,79

Für die Bilanzierung und das Gleichgewichtsmodell wurden sämtliche Feedströme mit Menge, Temperatur und Druck gemessen und online erfasst, ebenso die Kühlwasserströme der einzelnen Kühlschirmsegmente, der Brenner- und der Deckelkühlung. Zusammensetzung und Menge des entstehenden Synthesegases werden nach der Gaswäsche an der Position A (siehe Abbildung 1) gemessen. Die Konzentrationen von H₂, CO, CO₂, N₂ und CH₄ im Synthesegas werden gaschromatographisch bestimmt.

Das Synthesegas verlässt den Vergasungsraum mit Temperaturen von über 1000 °C und wird in der Tauchquenche bis auf ca. 200 °C abgekühlt. Dabei kondensiert ein Großteil des im Synthesegas enthaltenen Wassers aus. Ein Teil des im Reaktor gebildeten CO₂ löst sich im Quenchwasser und wird mit dem ausgeschleusten Quench-Kreislaufwasser abgeführt. Im Quenchwasser gelöstes CO₂ (Henry-Dalton'sches Gesetz) reagiert zum Teil zu Kohlensäure und ihren Dissoziationsformen. Es stellt sich ein pH-abhängiges Gleichgewicht der verschiedenen Dissoziationsformen ein, das sogenannte Kohlensäuregleichgewicht, welches die CO₂-Aufnahme des Quenchwassers deutlich verstärken kann [5]. Die insgesamt gelöste CO₂-Menge hängt von Druck, Temperatur, pH-Wert und Pufferverhalten des Wassers ab, Art und Menge der mineralischen Anteile im Brennstoff sind somit maßgeblich. Mögliche Reaktionen des Synthesegases mit den Inhaltstoffen des Quenchwassers werden von Wiinicka et al. [6] beschrieben. Besonders bei großen ausgeschleusten Abwassermengen und aschereichen Brennstoffen ist mit einem nennenswerten CO₂-Verlust durch Lösung und Ausschleusung zu rechnen. Damit werden auf dem Weg vom bioliq EFG-Reaktor durch die Gaswäsche zu Mess-Position A nicht nur Gasmenge und Wassergehalt sondern auch die trockene Zusammensetzung des Synthesegases verändert. Menge und Zusammensetzung des Synthesegases vor der Tauchquenche sind zur Validierung des CFD-Modells und für die Energiebilanz erforderlich und werden daher über eine Elementbilanz ermittelt.

ASPEN Prozessmodell mit Bilanzierungstools

Im Folgenden werden die für diese Arbeit maßgeblichen Teile des Prozessmodells beschrieben:

1. Elementbilanz Vergasungsraum

Aus der Zusammensetzung des Synthesegases nach Abscheider (Abb.1, Pos.A) und den Feedströmen (Menge und Zusammensetzung) lassen sich 4 Bilanzgleichungen für die Elemente C, H, O, und N aufstellen.

Folgende Randbedingungen gelten für die Elementbilanz:

- CO₂-Lösung im Quenchwasser wird berücksichtigt, Lösung der restlichen Syngaskomponenten wird aufgrund der deutlich geringeren Gaslöslichkeit vernachlässigt
- Nicht als CO, CO₂ oder CH₄ gemessener Kohlenstoff verlässt den Vergaser als Ruß (100%C)
- Spurenprodukte wie z.B. NH₃ oder HCN werden nicht berücksichtigt
- Mineralische Brennstoff-Bestandteile werden als inert betrachtet.

Damit lassen sich die vollständige Zusammensetzung und die Menge des Synthesegases am Reaktorausstritt (vor Quenche) sowie u.a. die nach Fleck et al. [7,8] definierten Kennzahlen Kohlenstoffvergasungsrate CC , und Wassergas-Shift-Temperatur T_{WGS} berechnen. Die nur aus der Synthesegaszusammensetzung und dem resultierenden K_p -Wert der Wassergas-Shift-Reaktion ermittelte Temperatur T_{WGS} ist unabhängig von abgeführten Wärmeströmen oder Heizwerten und dient somit der Plausibilisierung der aus der Energiebilanz ermittelten Synthesegastemperatur T_{WB} .

2a. Energiebilanz KÜhlschirm

Aus den Messwerten der Massenströme und Temperaturen der Kühlwasserkreisläufe (5 KÜhlschirmzonen, Brenner- und DeckelkÜhlung) wird die WÄrmeaufnahme des KÜhlwassers aus dem Vergasungsraum \dot{Q}_{KS} in einzelnen Segmenten berechnet, siehe Abbildung 2. Dies erlaubt RÜckschlüsse auf die Temperaturverteilung im Reaktor und eine Energiebilanz über den Vergasungsraum.

2b. Energiebilanz Vergasungsraum

In die Energiebilanz über den Vergasungsraum gehen ein:

- WÄrmeabfuhr über den KÜhlschirm \dot{Q}_{KS} (aus 2a) ohne BerÜcksichtigung von Abstrahlverlusten,
- Messwerte von Massenstrom, Temperatur und Druck aller Feedströme,
- Menge und Zusammensetzung des Synthesegases vor der Quenche (aus 1)
- Heizwert des Brennstoffs und des Synthesegases

Aus der Bilanzgleichung lässt sich die Synthesegastemperatur vor der Quenche T_{WB} iterativ berechnen.

Unter der Annahme einer einheitlichen Temperatur im Vergaser (RÜhrkesselverhalten), lässt sich aus der KÜhlwassertemperatur T_{KW} , der Synthesegastemperatur T_{WB} und der KÜhlschirmflÄche A_{KS} ein temperaturabhÄngiger mittlerer WÄrmedurchgangskoeffizient (k-Wert) bestimmen, der fÜr Versuchsplanung und Scale-up benötigt wird, um die WÄrmeabgabe vorauszuberechnen. Der WÄrmedurchgangskoeffizient wird maßgeblich durch SchichtstÄrke und Eigenschaften des Schlackebelags auf dem KÜhlschirm beeinflusst und hÄngt damit von Menge und Zusammensetzung der mineralischen Brennstoffbestandteile ab.

3. Gleichgewichtsmodell Vergasungsraum

In das Gleichgewichtsmodell gehen ein:

- WÄrmeabfuhr über den KÜhlschirm \dot{Q}_{KS} (aus 2a) ohne BerÜcksichtigung von Abstrahlverlusten,
- Messwerte von Massenstrom, Temperatur und Druck aller Feedströme,
- Zusammensetzung und Heizwert des Brennstoffs

Der Brennstoff kann entweder als Reinstoff-Mischung aus der ASPEN-Stoffdatenbank (z.B. MEG) oder über Elementaranalyse und Heizwert (Technische Brennstoffe) definiert werden. Die mineralischen Brennstoffanteile werden als inert betrachtet.

Nach dem Prinzip der Minimierung der molaren freien Enthalpie (Gibbs Reaktor) ergeben sich ohne WÄrmeabfuhr die adiabate Vergasungstemperatur T_{ad} , mit BerÜcksichtigung der WÄrmeabfuhr \dot{Q}_{KS} die Gleichgewichtszusammensetzung und -temperatur T_{GG} des Synthesegases vor der Quenche. T_{GG} und die entsprechende Zusammensetzung des Synthesegases dienen ebenfalls der Validierung, da sich bei hohen Temperaturen und vollständigem Brennstoffumsatz reale Zusammensetzung und Temperatur dem Gleichgewicht annähern.

Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt den Verlauf der gemessenen Synthesegaskonzentrationen (Abbildung 1, Position A) über einen längeren stationären Betriebszeitraum, der bilanzierte Versuchszeitraum ist markiert. Die lange Vorlaufzeit soll die Stationarität auch bezüglich Zusammensetzung und CO₂-Sättigung des Quenchwassers sowie der Schlackebelegung des KÜhlschirms sicherstellen.

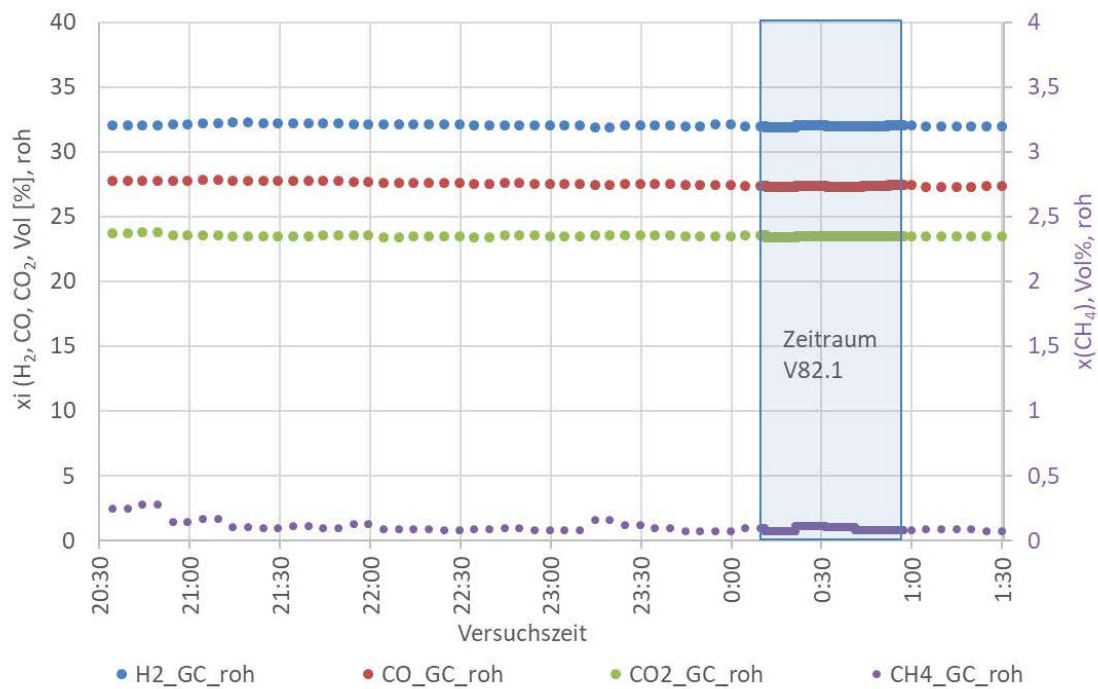


Abbildung 2. Rohdaten der Synthesegaskonzentrationen gemessen an der Position A (GC) für bioliq Experiment V82.1

Abbildung 3 zeigt schematisch die Aufteilung des Kühlturms in einzelne Zonen, die Positionen der Temperaturmessung innerhalb der SiC-Auskleidung an gegenüber angeordneten Messstellen (bezeichnet im Diagramm mit T_{SiC} Nord und Süd) und die aus den Messwerten errechneten Wärmestromdichten $\dot{q}_{Seg,i}$ der einzelnen Kühlturmsegmente.

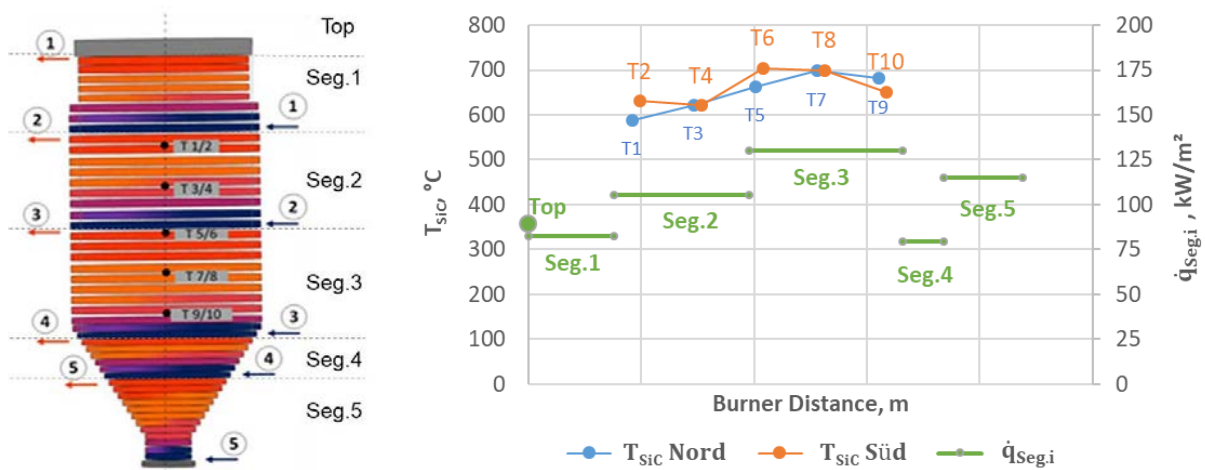


Abbildung 3. Schema Kühlturm mit Segmenten und Messpositionen (T_{SiC}), spezifische Wärmeabfuhr aus dem Vergaser nach Kühlturmsegmenten $\dot{q}_{Seg,i}$ sowie Temperatur-Messwerte T_{SiC} innerhalb der SiC-Auskleidung für bioliq-Experiment V82.1

Tabelle 2 zeigt Messwerte und Kennzahlen aus Messung/Bilanzierung und ASPEN-Gleichgewichtsmodell für das bioliq EFG-Experiment V82.1.

Tabelle 2. Kennzahlen aus ASPEN-Modell und Messwerten/Bilanzierung.

Kennzahl	Gleichgewichts-Modell	Messung / Bilanzierung
Rest-CH ₄ (trocken, N ₂ -frei), Vol%	0,001	0,112
C-Vergasungsrate <i>CC</i> , %	100	98,9
CO ₂ -Lösungsverlust (ausgeschleust), %		0,4
Temperatur Syngas T_{GG} (T_{ad}), T_{WB} (T_{WGS}), °C	1354 (adiabat 1818)	1374 (1297)
k-Wert, W/m ² K	90	88,5

Abbildung 4 zeigt Temperaturen und Zusammensetzungen des Synthesegases aus Messung (GC, Pos.A nach Abscheider, siehe Abb.1) und Bilanzierung (vor Quench) sowie aus dem ASPEN-Gleichgewichtsmodell (beide Positionen), wobei die Fehlerbalken die Bilanzunsicherheiten basierend auf Fehlerrechnung und Sensitivitätsanalysen aufzeigen.

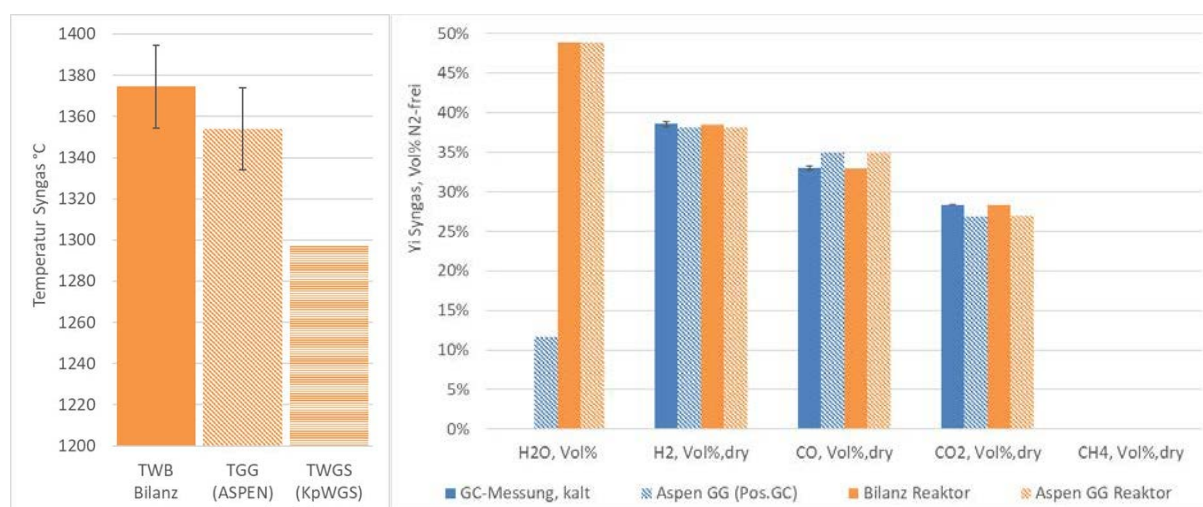


Abbildung 4. Temperaturen und Zusammensetzung von Synthesegas für bioliq-Experiment V82.1 aus ASPEN-GG-Berechnung sowie Messungen und Bilanzierung.

Die Gleichgewichtstemperatur T_{GG} ist geringfügig niedriger als die Wärmebilanztemperatur T_{WB} . Grundsätzlich führen unvollständige Kohlenstoffvergasung und Restmethan zu einer Erhöhung der Synthesegastemperatur. Hier ist die Kohlenstoffvergasungsrate CC aus der Elementbilanz mit fast 99% sehr hoch und die gemessene Methankonzentration sehr niedrig. Die Temperaturdifferenz zwischen Gleichgewichtstemperatur und Wärmebilanztemperatur liegt daher im Bereich der dargestellten Bilanzunsicherheiten. Im Vergleich zur Wassergas-Shift-Temperatur T_{WGS} sind die Temperaturen aus dem Gleichgewichtsmodell T_{GG} und der Wärmebilanz T_{WB} jedoch deutlich höher. Dies lässt sich auf nicht berücksichtigte Abstrahlverluste und Messunsicherheiten zurückführen.

Die trockene Gaszusammensetzung aus Messung und Bilanzierung stimmt aufgrund eines geringen CO₂-Verlustes durch Lösung gut überein. Da die CO₂-Löslichkeit (inkl. Dissoziation) mit dem pH-Wert und dem mineralischen Anteil im Brennstoff (Puffer) sinkt und die Mengen des ausgeschleusten Abwassers moderat sind, ist der Lösungsverlust aus der Elementbilanz bei einem pH-Wert des Quenchwassers von pH < 6.0 und 4% Glas im Brennstoff mit 0,4% gering.

Beim Vergleich der trockenen Gaszusammensetzung aus Modell und Messung/Bilanzierung zeigen sich aufgrund unterschiedlicher Kohlenstoffvergasungsraten und Temperaturen, die zu einer Verschiebung des WGS-Gleichgewichts führen, Abweichungen auf, die aber geringfügig sind.

Somit liegen sowohl im Hinblick auf die Gaszusammensetzung als auch auf die Gastemperatur konsistente Daten vor, die zur Validierung von CFD-Modellen genutzt werden können.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Veröffentlichung beschreibt am Beispiel eines bioliq EFG-Experiments mit dem Modellbrennstoff MEG + A-Glas das Gleichgewichts- und Bilanzierungsmodell für den bioliq-Flugstromvergaser. Die Ergebnisse zeigen, dass bei den hier gewählten Einstellungen mit hohen Temperaturen nahezu vollständige Vergasung sowie nahezu die Gleichgewichtstemperatur und Gleichgewichtszusammensetzung erreicht wird. Somit liefern sowohl Gleichgewichtsmodell als auch die vorgestellte Bilanzierungsmethode konsistente Validierungsdaten für die numerische Simulation sowie wichtige Kennzahlen für das Design und Scale-up zur Flugstromvergasung von biomassestämmigen und anderen Brennstoffen.

Literatur

- [1] Dahmen N., Abeln J., Eberhard M., Kolb T., Leibold H., Sauer J., Stapf D., Zimmerlin B.: *The bioliq process for producing synthetic transportation fuels*, WIREs Energy Environment, 6, 2017.
- [2] Eberhard M. et.al.: *Der bioliq-Flugstromvergaser – ein Baustein der Energiewende*, Chem.Ing.Tech., 90, No.1-2, 85-98, 2018.
- [3] Mancini M., Weber R., Weigand P., Leuckel W., Kolb T.: *Design of the entrained flow reactor for gasification of biomass based slurry*, 26. Deutscher Flammentag, Duisburg, Germany, 2013.
- [4] Dammann M., Mancini M., Weber R., Kolb T.: *Entrained flow gasification: mathematical modelling based on RANS for design and scale-up*, 30. Deutscher Flammentag, Hannover-Garbsen, Germany, 2021.
- [5] Sontheimer H., Spindler P., Rohmann U.: *Wasserchemie für Ingenieure*, DVGW-Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), ISBN: 3-922671-00-4, 1980.
- [6] Wiinikka H., Carlsson P., Marklund M., Grönberg C., Pettersson E., Lidman M., Gebart R.: *Experimental investigation of an industrial scale black liquor gasifier. Part 2: Influence of quench operation on product gas composition*, Fuel, 93, 117-129, 2012.
- [7] Fleck S., Santo U., Hotz C., Jakobs T., Eckel G., Mancini M., Weber R., Kolb T.: *Entrained flow gasification Part I: Gasification of glycol in an atmospheric-pressure experimental rig*, Fuel, 217, 306–319, 2018.
- [8] Fleck S., Santo U., Eberhard M., Haas M., Kolb T.: *Entrained flow gasification of biogenic fuels – application of characteristic parameters to describe syngas quality and yield*, 29. Deutscher Flammentag, Bochum, Germany, 2019.

Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Santo, U.; Böning, D.; Eberhard, M.; Schmid, H.; Kolb, T.
[Entrained flow gasification : experiments and balancing for design and scale-up.](#)
2021. 30. Deutschen Flammentag, Hannover, 28.9.-29.09.2021, Deutsche Vereinigung für
Verbrennungsforschung e.V
[doi:10.5445/IR/1000139705](https://doi.org/10.5445/IR/1000139705)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Santo, U.; Böning, D.; Eberhard, M.; Schmid, H.; Kolb, T.
[Entrained flow gasification : experiments and balancing for design and scale-up.](#)
2021. 30. Deutschen Flammentag, Hannover, 28.9.-29.09.2021, Deutsche Vereinigung für
Verbrennungsforschung e.V

Lizenzinformationen: [KITopen-Lizenz](#)