

Abschlussbericht für das Forschungsvorhaben

## **Carbon2Chem® L-3: Synthesegas**

**Für:**

**PTJ Forschungszentrum Jülich GmbH**

Energie Grundlagenforschung (EGF)

Herrn Pascal Noël

52425 Jülich

**Vorgelegt von:**

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-  
und Energietechnik UMSICHT

Prof. Dr.-Ing. Christian Doetsch

Prof. Dr.-Ing. Manfred Renner

Osterfelder Str. 3

46047 Oberhausen

**Projektteam:**

Dr.-Ing. Kai Girod

Dr.-Ing. Tim Nitsche

M.Eng. Martin Peters

Dr.-Ing. Thomas Wiesmann

Dr.-Ing. Barbara Zeidler-Fandrich

Laufzeit: 01.06.2020 – 31.05.2024



Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Förderkennzeichen 03EW0007C gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Oberhausen, 29.11.2024

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Executive Summary</b>	<b>2</b>
<b>2.</b>	<b>Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele</b>	<b>3</b>
2.1	AP1: Plasmakatalytische Sauerstoffentfernung	3
2.1.1	Erkenntnisse der Laborarbeiten mit dem Volume-DBD-Reaktor	3
2.1.2	Anwendung der DBD-Reaktor-Technologie im Carbon2Chem®-Technikum in Duisburg (thyssenkrupp)	7
2.2	AP2: Thermokatalytische Sauerstoffentfernung	10
2.2.1	Untersuchungen im Labor	10
2.2.2	Arbeiten im Technikum in Duisburg	22
2.3	AP3.3: Adsorptive Gasreinigung	23
2.3.1	Inbetriebnahme und Optimierung der Technikumsanlage	24
2.3.2	Abtrennung von CO <sub>2</sub> aus Hüttengasen	26
2.3.3	Adsorptive Trennung von N <sub>2</sub> und CO	28
<b>3.</b>	<b>Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises</b>	<b>30</b>
<b>4.</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit</b>	<b>30</b>
<b>5.</b>	<b>Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans</b>	<b>31</b>
<b>6.</b>	<b>Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen</b>	<b>32</b>
<b>7.</b>	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>33</b>

## 1. Executive Summary

Der vorliegende Bericht fasst die Ergebnisse der Arbeiten von Fraunhofer UMSICHT im Rahmen des Verbundvorhabens Carbon2Chem<sup>®</sup> L-3: Synthesegas in den Arbeitspaketen AP1: Plasma-(katalytische) Sauerstoffentfernung, AP2: Thermische Sauerstoffentfernung und AP3: Adsorptive und Absorptive Gasreinigung unter Einsatz der Electric Swing Adsorption (ESA) kompakt zusammen. Die Arbeiten in allen drei Arbeitspaketen wurden sowohl im Carbon2Chem<sup>®</sup>-Labor in Oberhausen als auch im Carbon2Chem<sup>®</sup>-Technikum erbracht. Hierzu erfolgte in den beiden Arbeitspaketen AP1 und AP2 eine Maßstabsvergrößerung der in der ersten Förderphase entwickelten Versuchsanlagen und der Aufbau neuer Teststände am Standort Duisburg. Für die Untersuchungen zur ESA in AP3 konnte an beiden Standorten auf einen bereits in der ersten Förderphase aufgebauten Teststand zurückgegriffen werden.

Bei der Plasma-(katalytischen) Sauerstoffentfernung wurde der Volume-DBD-Reaktors ausgehend von einem Glasreaktor mit einem maximalen Gasdurchfluss von 0,1 Nm<sup>3</sup>/h auf einen Technikumsreaktor für einen Gasdurchfluss von 10 Nm<sup>3</sup>/h vergrößert. Mit der erfolgreichen Inbetriebnahme dieses Reaktors in der neu konzipierten Versuchsanlage in Duisburg konnte der TRL-Level dieser Technologie auf den Wert 5 erhöht werden. Weiterhin wurden durch ergänzende Versuche im Labor unter Zugabe weitere Spurenelemente zusätzliche Erkenntnisse über die Zusammenhänge bei der plasmakatalytischen Entfernung aus Koksofengasen gewonnen.

Die Untersuchungen zur Sauerstoffentfernung aus ungereinigten Koksofengasen unter Einsatz eines CoMo-Katalysators von Clariant konzentrierten sich auf die systematische Untersuchung der Vorbehandlung (Sulfidierung) sowie die Variation der H<sub>2</sub>S-Konzentration in synthetischen Koksofengasen, wodurch wichtige Erkenntnisse über die Wirkmechanismen gewonnen wurden. Weiterhin steht nach Ablauf des Vorhabens eine maßstabsvergrößerte Versuchsanlage in Containerbauweise für nachfolgend geplante weiterführende Untersuchungen mit realen Stahlwerksgasen zur Verfügung.

In AP3 zeigen die Versuche am Standort Duisburg, dass die ESA für eine Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Hüttengasen gut geeignet ist. Neben der guten Adsorption, die meist bei CO<sub>2</sub> gegeben ist, bietet die ESA die Möglichkeit CO<sub>2</sub> von CO getrennt und in hohen Konzentrationen zu gewinnen. Dabei kann das CO<sub>2</sub> unter erhöhtem Druck zurückgewonnen werden. Im Kontext der Schließung von Kohlenstoffkreisläufen kann das CO<sub>2</sub> somit mit geringem Aufwand in die entsprechenden Prozesse wie z.B. die Methanolsynthese zurückgeführt werden, da durch den erhöhten Druck des CO<sub>2</sub> eine Verdichterstufe gespart werden kann.

## 2. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

### 2.1 AP1: Plasmakatalytische Sauerstoffentfernung

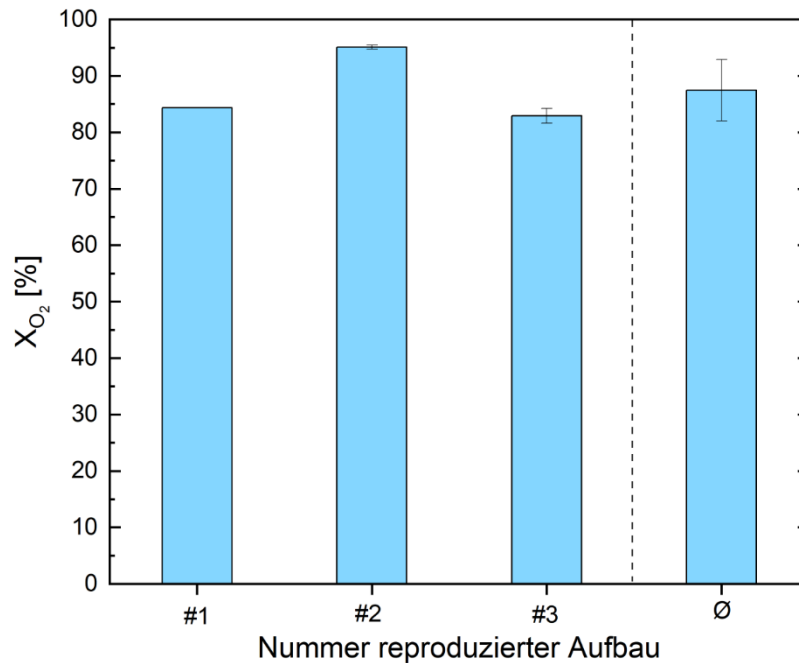
In der ersten Förderphase von Carbon2Chem® konnte gezeigt werden, dass mittels eines Plasmareaktors nach dem Prinzip der dielektrischen Barrierenentladung (*dielectric barrier discharge* – DBD) Sauerstoffgehalte von ca. 1.000 ppm in einem Modellkoksofengas entfernt werden können. Dabei hat Fraunhofer UMSICHT die Untersuchungen mit einer Volumen-DBD durchgeführt und die Ruhr-Universität Bochum mit einer Surface-DBD. Der grundlegende Unterschied bei beiden Technologien ist der Anteil des Reaktorvolumens, welches in den Plasmazustand überführt wird. Beim Volume-DBD –Reaktor wird das gesamte Gas im durchströmten Bereich in den Plasmazustand überführt. Bei einer Surface-DBD werden in der Regel nur maximal 5% des Gasvolumens direkt in den Plasmazustand überführt. Je nach Ausführung des Surface-DBD-Reaktors kann dieser Wert durch die plasmainduzierte Anregung von Gasbewegungen auch überschritten werden. Da durch beide Technologien in der ersten Förderphase mehr als 80 % des Sauerstoffs umgesetzt werden konnte, werden in dieser Förderphase beide Reaktoren in Hinblick auf weitere Belastungen (Verunreinigungen, höhere Sauerstoffkonzentrationen, Druck) im Labor untersucht (2.1.1) sowie die Skalierbarkeit und Anwendbarkeit im einem realen Koksofengas (hier Kokereigas im Carbon2Chem® Technikum von thyssenkrupp Duisburg) untersucht (2.1.2).

#### 2.1.1 Erkenntnisse der Laborarbeiten mit dem Volume-DBD-Reaktor

Das in Förderphase 1 verwendete Volumen-DBD-Reaktordesign wurde zu Beginn der zweiten Förderphase in ein höherskaliertes, industrienahes Design überführt. Neben dem größeren Reaktorvolumen ist der Wechsel des Reaktormantelmaterials von Glas zu Stahl der wesentliche Unterschied zur Konstruktion in der ersten Förderphase. Dieses Mantelmaterial ermöglicht die präzisere Zentrierung der Hochspannungselektrode, was eine reproduzierbare, gleichmäßige Verteilung der Plasmaentladung über den Reaktorquerschnitt erlaubt. Auf diese Weise können trotz mehrmaligem Zusammenbau des Plasmareaktors konstant hohe Sauerstoffentfernungsraten von >80% in einer synthetischen Koksofengasmischung erzielt werden (**Abbildung 1**).

**Abbildung 1:**

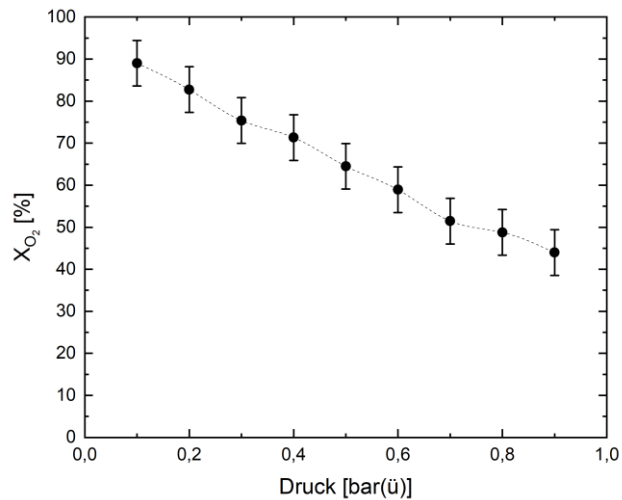
Reproduzierbarkeit der Umsetzung von 1.000 ppm O<sub>2</sub> in einem Modellkoksofengas mittels Volumen-DBD Plasma (Spaltweite 2mm) bei  $\dot{V} = 0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , P = 40 W in einem Plasmareaktor mit Stahlmantel



Weiterhin kann der Reaktor auch bei höheren Betriebsdrücken bis zu 0.9 bar(g) verwendet werden, was aufgrund der Implementation der Sauerstoffreinigung in eine Kompressorstufe der Druckwechseladsorption relevant ist. Hierbei ist zu beachten, dass eine Druckerhöhung nach dem Paschen-Gesetz zur Erhöhung der Zündspannung führt, so dass der Plasmareaktor nur bis zu einem bestimmten Überdruck betriebsfähig ist. Der höhere Betriebsdruck führt zwar zu einer Erhöhung der Gasverweilzeit, aber auch zu einer Absenkung der mittleren freien Weglänge im Gas. Dadurch können die Elektronen im Plasma schlechter beschleunigt werden und haben weniger kinetische Energie für die Anregung des Sauerstoffs zur Reaktion.

**Abbildung 2:**

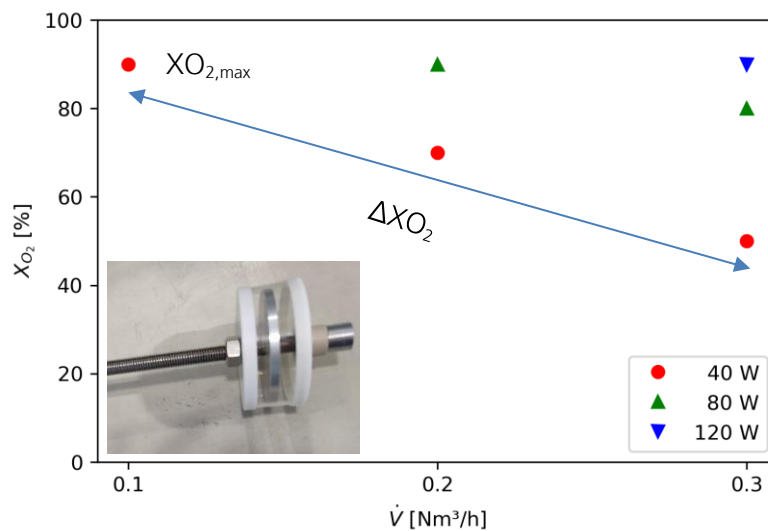
Einfluss des Betriebsdrucks auf die Umsetzung von 1.000 ppm O<sub>2</sub> in einem Modellkoksofengas mittels Volumen-DBD Plasma (Spaltweite 2 mm) bei  $\dot{V} = 0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , P = 40 W,



Vor dem Hintergrund der geplanten Maßstabsvergrößerung wurde weiterhin die Sauerstoffumsetzung bei erhöhten Sauerstoffanteilen sowie Volumenströmen betrachtet. Sowohl die Erhöhung des Volumenstroms als auch der Sauerstoffeingangskonzentration führen zu einer Absenkung des Umsatzgrades. Als erster wesentlicher Parameter für die Skalierung wurde die Generatorleistung identifiziert, welche es ermöglicht, den Sauerstoffumsatz bei höheren Volumenströmen konstant zu halten, wenn das Verhältnis der Leistung zum Gesamtvolumenstrom (auch bekannt als spezifischer Leistungseintrag) konstant gehalten wird (**Abbildung 3**).

**Abbildung 3:**

Einfluss des Generatorleistung auf die Umsetzung von Sauerstoff (1.000 ppm) mittels Volumen-DBD Plasma (Spaltweite 2 mm) in einem Modellkoksofengas bei verschiedenen Volumenströmen



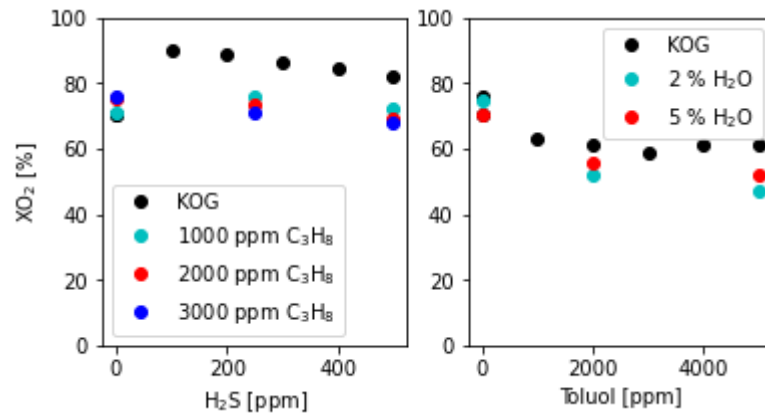
Die Ergebnisse in **Abbildung 3** wurden mit einer Hochspannungselektrode in Form einer Scheibe von 5 mm Dicke ermittelt. Die Scheibe wurde von einem Glas mit 2 mm Dicke umschlossen und der Abstand zur Außenwand des Reaktors vom Glas (Entladungsspaltweite) beträgt 2 mm. Da bereits ab 160 W der Hochspannungsgenerator keine stabile Betriebsweise des Plasmareaktors mehr erlaubt und der spezifische Energieeintrag weiter abgesenkt werden soll, wurde in weiterführenden Versuchen die Beeinflussung des maximal erreichbaren Umsatzgrades ( $X_{O_2, \max}$ ) unter Startbedingungen ( $V = 0,1 \text{ Nm}^3/\text{h}$  und 1000 ppm  $O_2$ ) als auch die Absenkung des Umsatzgrades ( $\Delta X_{O_2}$ ) bei erhöhten Volumenstrom und Sauerstoffanteilen im Gas untersucht (Parameter sind in **Abbildung 3** dargestellt).

Neben dem Einfluss der Geometrie der Hochspannungselektrode (Durchmesser, Länge, Gitterstruktur) sowie der Gegenelektrode (Gitterstruktur) wurden auch mögliche Auswirkungen verschiedener In-Plasmakatalysmaterialien wie Platin/ $Al_2O_3$  und  $Al_2O_3$  aber auch Bariumtitanat, welches durch seine ferroelektrischen Eigenschaften die Plasmaumsetzung begünstigen soll, auf den Sauerstoffumsatz untersucht. Es konnten jedoch keine signifikanten Zusammenhänge identifiziert werden, die Umsetzungen von bis zu 90% Sauerstoff bei Volumenströmen bei  $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$  bei Generatorleistungen unterhalb von 120 W ermöglichen. Aus diesem Grund konnte eine erste Skalierung des Volumen-DBD-Reaktors nur über eine höhere Leistungseintragung bei vergleichbarer Geometrie erfolgen.

Abschließend wurde in den Laborversuchen in Oberhausen die Beeinflussung der Umsetzung durch zusätzliche Spurenkomponenten, die im Koksofengas vorkommen, untersucht. Als repräsentative Komponenten wurden die beiden Permanentgase Propan (bis zu 3.000 ppm) und  $H_2S$  (bis zu 500 ppm) der synthetischen Koksofengasmischung zugegeben sowie die beiden kondensierbaren Bestandteile Wasser (bis zu 5 Vol%) und Toluol (bis zu 5.000 ppm). Die Ergebnisse deuten auf eine begünstigende Wirkung der Sauerstoffumsetzung durch die Permanentgase Propan und  $H_2S$  hin, während die kondensierbaren Bestandteile Wasser und Toluol den Umsatzgrad absenken. Dabei begünstigt  $H_2S$  in geringen Mengen sehr stark die Sauerumsetzung, während vor allem Toluol im Vergleich zu der zehnfachen Menge an Wasser den Umsatzgrad stärker absenkt (**Abbildung 4**).

**Abbildung 4:**

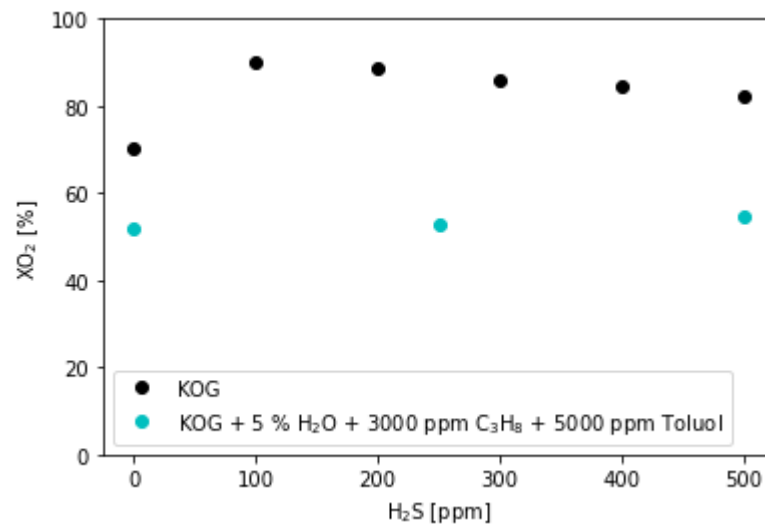
Einfluss der Spurengase  $H_2S$  und Propan (links) und der kondensierbaren Bestandteile Wasser und Toluol (rechts) auf die Umsetzung von 1.000 ppm  $O_2$  in einem Modellkoksofengas (KOG) mittels Volumen-DBD Plasma (Spaltweite 2mm) bei  $\dot{V} = 0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ,  $P = 40 \text{ W}$



Der deutlich erkennbare umsatzsteigernde Effekt des Schwefelwasserstoffs kann jedoch nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit der weiteren repräsentativen Komponenten Wasser, Propan und Toluol beobachtet werden (**Abbildung 5** und **Abbildung 8**). Somit ist vermutlich vor allem der Toluolgehalt ausschlaggebend für die Umsetzung des Sauerstoffs im Modellkoksofengas mittels des Volumen-DBD-Plasmareaktors.

**Abbildung 5:**

Einfluss der Spurengase  $H_2S$  und Propan (links) und der kondensierbaren Bestandteile Wasser und Toluol (rechts) auf die Umsetzung von 1.000 ppm  $O_2$  in einem Modellkoksofengas (KOG) mittels Volumen-DBD Plasma (Spaltweite 2mm) bei  $\dot{V} = 0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ,  $P = 40 \text{ W}$



### 2.1.2 Anwendung der DBD-Reaktor-Technologie im Carbon2Chem®-Technikum in Duisburg (thyssenkrupp)

Für die Untersuchungen in Duisburg wurde von Fraunhofer UMSICHT eine Versuchsanlage aufgebaut. Die Anlage ermöglicht die Testung der beiden von der Ruhr-Uni-

versität und Fraunhofer UMSICHT hochskalierten Plasmareaktoren mit sauerstoffhaltigen Gasmischungen aus  $N_2/H_2/O_2$  oder realem Koksofengas bei Gasflüssen von  $0,5 - 10 \text{ Nm}^3/\text{h}$  (**Abbildung 6**).

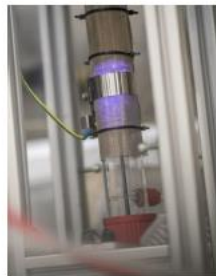
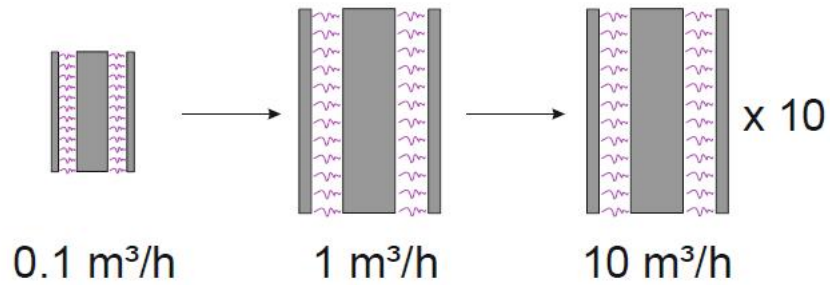
**Abbildung 6:**  
Versuchsanlage im Carbon2Chem®-Technikum in Duisburg zur Entfernung von Sauerstoff aus Koksofengas mit nicht-thermischem Plasma



Die Anlage wurde Mitte 2022 fertiggestellt. Hierbei erfolgten der Aufbau und die Bereitstellung der Versuchsanlage durch Fraunhofer UMSICHT. Die Ruhr-Universität Bochum war für den Aufbau und die Bereitstellung des hochskalierten Surface-DBD-Reaktor und eines geeigneten Hochspannungsgenerator verantwortlich. Nach dem erfolgreichen Aufbau wurde die Versuchsanlage in einer Kooperation beider Projektpartner zuerst mit dem Surface-DBD-Reaktor in Betrieb genommen und dessen Skalierbarkeit sowohl mit  $H_2/N_2/O_2$  als auch mit realem Koksofengas gezeigt. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind in dem entsprechenden Abschlussbericht dargestellt. (L-3 03EW0007B Synthesegas – Gasreinigung von Koksofen-, Hochofen- und Konvertergas - Teilprojekt: Einsatz von nicht-thermischem Plasma zur Gasreinigung)

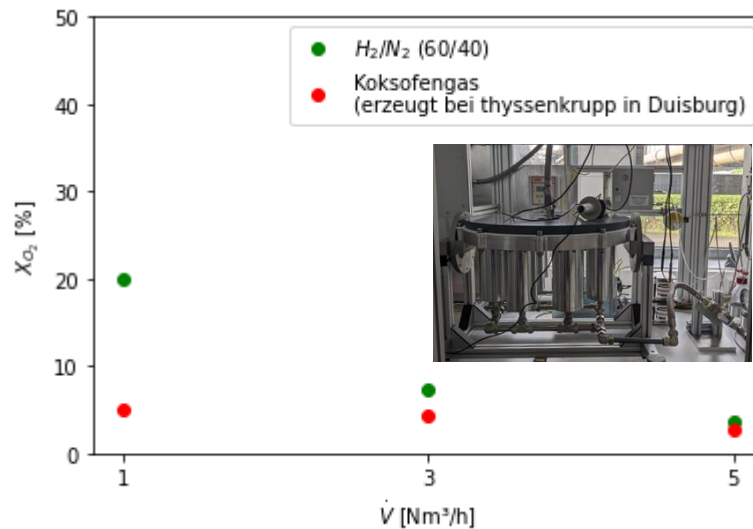
Parallel zur Inbetriebnahme und Vermessung des Surface-DBD-Reaktors wurde am Fraunhofer UMSICHT eine hochskalierte Version des Volume-DBD-Reaktors aufgebaut. Diese stellt im Wesentlichen ein Numbering-Up der in 2.1.1 präsentierten Stahlreaktorgeometrie dar und konnte erfolgreich in der neu aufgebauten Versuchsanlage in Betrieb genommen werden. **Abbildung 7** zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Reaktoren im Rahmen der Maßstabsvergrößerung.

**Abbildung 7:**  
Maßstabsvergröße-  
rung der Reaktoren



Problematisch war, dass im Gegensatz zum Surface-DBD in den Volume-DBD Reaktor statt 60 -800 W bei den Tests in Duisburg nur bis zu 200 W Leistung eingetragen werden konnte. Der verfügbare höherskalierte Hochspannungsgenerator der Ruhr-Universität Bochum (Entwicklungsmodell) konnte nur bei Frequenzen unterhalb von 10 kHz sicher betrieben werden, die für eine effektive Leistungseinkopplung bei der Volume – DBD nicht ausreichend sind. **Abbildung 8** zeigt die Ergebnisse der Messungen mit dem maßstabsvergrößerten Volume-DBD-Reaktor in synthetischen Koksofengasmischungen sowie realem Koksofengas.

**Abbildung 8:**  
Ergebnisse Umsetzung von 5.000 ppm O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischung und realem Koksofengas bei 200 W Generatorleistung bei verschiedenen Volumenströmen



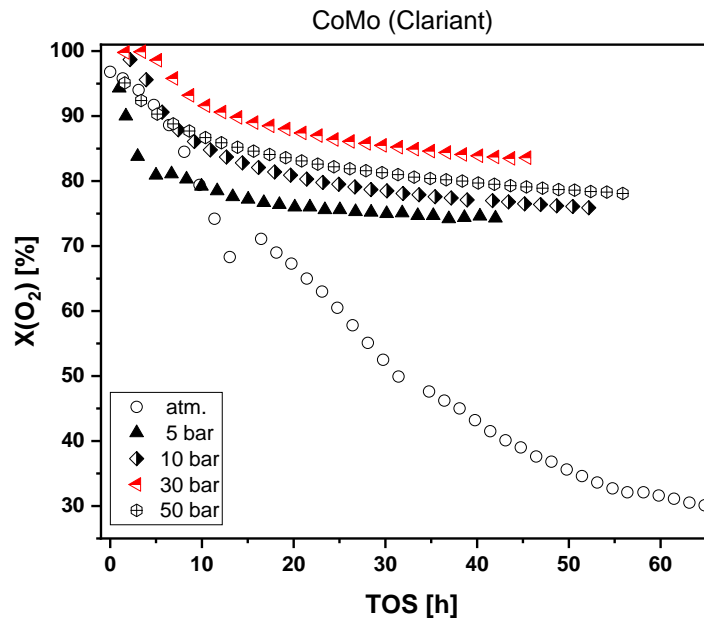
Bei einem Volumenstrom von ca. 3 Nm<sup>3</sup>/h und 5.000 ppm Sauerstoff konnten mit den eingetragenen 200 W Generatorleistung in 60 Vol% H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 7,4 % des Sauerstoffs und 4,3% Sauerstoff im realen Koksofengas mit dem Volume-DBD-Reaktor umgesetzt werden. Bei einem Volumenstrom von 5 Nm<sup>3</sup>/h konnten keine Sauerstoffumsätze mehr gemessen werden. Da das Koksofengas mit organischen Verunreinigungen beladen ist (ölige Ablagerungen waren sowohl im Reaktor als auch in den Rohrleitungen sichtbar), ist damit zu rechnen, dass diese den Umsatzgrad analog zu den Laboruntersuchungen in Oberhausen (siehe **Abbildung 4** und **Abbildung 5**) absenken. Demgegenüber wurden mit den 600 - 800 W Generatorleistung (300 W Plasmaleistung) des Surface-DBD-Reaktors der Ruhr-Universität Bochum ca. 27 % des Sauerstoffs umgesetzt, was in guter Übereinstimmung zu den in Labor erzielten Ergebnissen steht. Zum jetzigen Zeitpunkt wird für eine schnelle Übertragung des Plasmaverfahrens zur Sauerstoffentfernung in den industriellen Maßstab die Weiterentwicklung des Surface-DBD-Reaktors priorisiert. Aber auch dieses Skalierungskonzept bedarf vor seiner Überführung in die industrielle Anwendung noch weiterer Optimierung.

## 2.2 AP2: Thermokatalytische Sauerstoffentfernung

### 2.2.1 Untersuchungen im Labor

Die Untersuchungen zur thermokatalytischen Sauerstoffentfernung im Carbon2Chem<sup>®</sup>-Labor in Oberhausen konzentrierten sich auf die detaillierte Untersuchung des Sauerstoffabbaus in synthetischen Koksofengasen an CoMo-Katalysatoren von Clariant und speziell ihrer Vorbehandlung. Zur zeitsparenden Identifizierung relevanter Zusammenhänge wurde hierbei eine hohe GHSV gewählt.

**Abbildung 9:**  
 Katalysatorrestungen  
 zum Einfluss des Sul-  
 fidierungsdrucks auf  
 den Sauerstoffum-  
 satz  
 (GHSV: 25000 h<sup>-1</sup>,  
 T=250°C, c(O<sub>2</sub>)=  
 8000 ppm, c(H<sub>2</sub>S) =  
 450 ppm)



Die Ergebnisse der Vorversuche zum Einfluss des Sulfidierungsdrucks auf den Sauerstoffumsatz sind in **Abbildung 9** zusammenfassend dargestellt. Dabei sind die berechneten O<sub>2</sub>-Umsatzkurven entlang des zeitlichen Verlaufs der Versuche aufgetragen. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt zunächst, dass zu Beginn der Testung nahezu der gesamte Sauerstoff umgesetzt wird. Anschließend nimmt der O<sub>2</sub>-Umsatz innerhalb weniger Stunden deutlich ab und stabilisiert sich erst nach mehreren Stunden. Alle Katalysatoren wurden für mindestens 45 Stunden getestet. Dabei zeigt sich über diesen Zeitraum hinweg ein kontinuierlicher Rückgang des Sauerstoffumsatzes. Der Einfluss der unterschiedlichen Druckstufen auf die katalytische Aktivität lässt sich dennoch deutlich erkennen. Die sulfidierte Katalysatorprobe, die bei einem Druck von 10 bar behandelt wurde, zeigt nach 10 Stunden einen Umsatz von etwa 85 %, der jedoch im Laufe der Zeit stetig abnimmt und nach 45 Stunden einen Wert von 75 % erreicht. Die bei 30 bar sulfidierte Katalysatorprobe zeigt nach einer Testdauer von 10 Stunden einen Sauerstoffumsatz von ca. 92 %, der im Verlauf der Zeit auf einen Wert von 84 % absinkt. Die Erhöhung des Drucks während der Sulfidierung zeigt in diesem Vergleich eine deutliche O<sub>2</sub>-Umsatzsteigerung. Der Katalysator im abschließenden Versuch bei einer Druckstufe von 50 bar setzt nach 10 Stunden 87% des Sauerstoffs im Koksofengas um und erreicht nach 45 Stunden einen Wert von 79%.

Zur Quantifizierung dieser Zusammenhänge wurde daher aufbauend auf den Vorversuchen ein DoE (Design-of-Experiments)-Versuchsplan zur Optimierung der Sulfidierungsbedingung bei gleichzeitiger Untersuchung des Einflusses des

Schwefelgehalts im Feed erstellt. Neben dem Sulfidierungsdruck wurden die H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Sulfidierungsatmosphäre ( $c_{H_2S,Sulfidierung}$ ) und die Konzentration der H<sub>2</sub>S-Komponente ( $c_{H_2S,Testung}$ ) im synthetischen Koksofengas als Faktoren festgelegt. Basierend auf den experimentellen Vorversuchen wurde die H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Sulfidierungsatmosphäre ( $c_{H_2S,Sulfidierung}$ ) auf 2500 ppm festgelegt. Die Vorversuche verdeutlichen, dass bei einer Konzentration von 350 ppm kein vollständiger Umsatz von Sauerstoff stattfindet. Es wird angenommen, dass eine Erhöhung der Komponentenkonzentration eine Umsatzsteigerung mit sich bringt. Basierend auf dieser Annahme und den vorliegenden Informationen wurde die obere Grenze des Faktorraums bei einer H<sub>2</sub>S-Konzentration von 450 ppm definiert. Die untere Grenze stellt eine schwefellose Koksofengasmischung dar. Abschließend ergibt sich der in Tabelle 1 dargestellte Parameterraum der Faktoren für den Versuchsplan.

**Tabelle 1:** Parameterraum der Faktoren in DoE

Parameter	Faktorstufe		
H <sub>2</sub> S	-1	0	1
Druck [bar]	30	40	50
c(H <sub>2</sub> S, Sulfidierung) [ppm]	1000	1750	2500
c(H <sub>2</sub> S, Testung) [ppm]	0	250	450

Die Untersuchung von drei Faktoren auf verschiedenen Stufen erfordert ein quadratisches Modell. Daher wurde das Box-Behnken-Design als Grundlage für die Erstellung des statistischen Versuchsplans in dieser Untersuchung gewählt. In Tabelle 2 wird der kodierte Versuchsplan in randomisierter Reihenfolge präsentiert, während der Tabelle 3 der vollständige Versuchsplan mit den definierten Faktorstufen entnommen werden kann.

**Tabelle 2:** Kodierter Versuchsplan nach dem Box-Behnken-Design

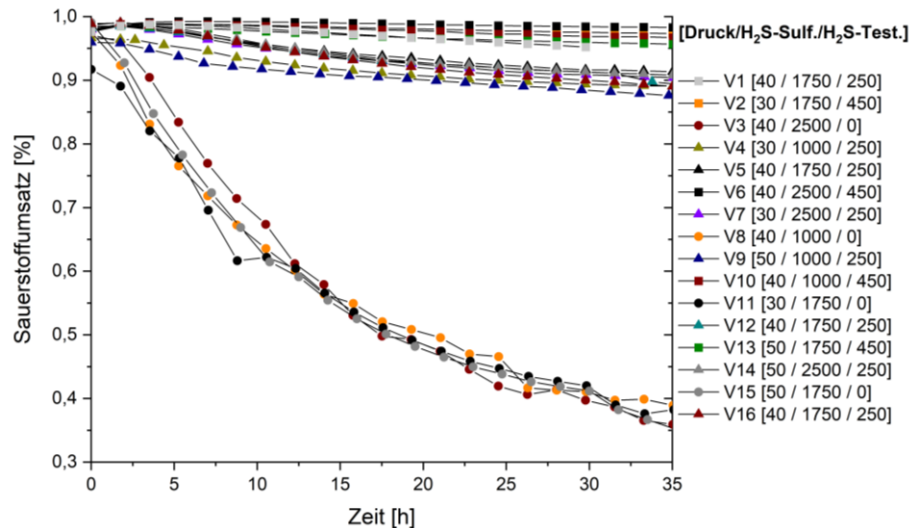
#	Druck	H <sub>2</sub> S-Konzentration Sulfidierung	H <sub>2</sub> S-Konzentration Testung
V1	0	0	0
V2	-1	0	1
V3	0	1	-1
V4	-1	-1	0
V5	0	0	0
V6	0	1	1
V7	-1	1	0
V8	0	-1	-1
V9	1	-1	0
V10	0	-1	1
V11	-1	0	-1
V12	0	0	0
V13	1	0	1
V14	1	1	0
V15	1	0	-1
V16	0	0	0

**Tabelle 3:** Statistischer Versuchsplan nach dem BBD mit Stufenbelegung

#	Druck [bar]	C <sub>H2S</sub> - Sulfidierung [ppm]	C <sub>H2S</sub> - Testung [ppm]
V1	40	1750	250
V2	30	1750	450
V3	40	2500	0
V4	30	1000	250
V5	40	1750	250
V6	40	2500	450
V7	30	2500	250
V8	40	1000	0
V9	50	1000	250
V10	40	1000	450
V11	30	1750	0
V12	40	1750	250
V13	50	1750	450
V14	50	2500	250
V15	50	1750	0
V16	40	1750	250

Im nachfolgenden Abschnitt werden zunächst die Resultate des statistischen Versuchsplans präsentiert, diskutiert und mithilfe statistischer Methoden analysiert. Darauf aufbauend wird ein quadratisches Beschreibungsmodell unter Berücksichtigung der gewonnenen Daten entwickelt und die Qualität des Modells mit geeigneten Methoden bewertet. Zu Beginn wird der gemessene Sauerstoffumsatz der einzelnen Versuche der Versuchsreihe betrachtet. Hierbei werden die Umsatzkurven in ihrer zeitlichen Änderung vergleichend in **Abbildung 10** dargestellt.

**Abbildung 10:**  
 Gesamtdarstellung  
 des Sauerstoffumsat-  
 zes im Versuchsplan  
 (GHSV: 27500 h<sup>-1</sup>,  
 T = 250°C,  
 p = 10 bar,  
 c(O<sub>2</sub>) = 8000 ppm)



Die Umsatzkurven können dabei in drei Bereiche unterteilt werden. Die Versuche mit der schwefelfreien Koksofengasmischung (● Datenpunkte) zeigen eine Desaktivierung des Katalysators innerhalb weniger Stunden und liegen nach 35 Stunden in einem Umsatzbereich von unter 40 %. Im Vergleich dazu zeigen die Versuche mit einer H<sub>2</sub>S Konzentration während der Testphase von 450 ppm (■ Datenpunkte) einen Umsatz im Bereich von 95 - 98 % und eine Umsatzkurve mit einem deutlich flacheren, degressiv abnehmenden Verlauf. Eine Desaktivierung des Katalysatorsystems ist in diesen Versuchen nicht zu erkennen. Der dritte Bereich wird durch die mittlere Faktorstufe (▲ Datenpunkte) definiert. In diesem Bereich zeigt die Umsatzkurve einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie die Kurven der oberen Faktorstufe, weist jedoch nach ca. 35 h einen Sauerstoffumsatz von ca. 90 % auf.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Schwefelkonzentration im synthetischen Koksofengas einen maßgeblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität des CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators zur Spurensauerstoffentfernung hat. Die genauen Auswirkungen der übrigen Faktoren können allein anhand der Umsatzkurven nicht präzise bestimmt werden. Aus diesem Grund werden die Durch-

schnittswerte der Sauerstoffumsätze für jeden Versuch berechnet und ein Datensatz erstellt. Dieser Datensatz wird im nächsten Abschnitt mithilfe statistischer Auswertungsmethoden analysiert und in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4:** Datensatz der durchgeführten Versuche

#	Druck	cH <sub>2</sub> S - Sulfidierung	cH <sub>2</sub> S - Testung	O <sub>2</sub> -Umsatz
	[bar]	[ppm]	[ppm]	[%]
V1	40	1750	250	97,2
V2	30	1750	450	98,1
V3	40	2500	0	58,1
V4	30	1000	250	91,9
V5	40	1750	250	94,3
V6	40	2500	450	98,7
V7	30	2500	250	93,6
V8	40	1000	0	57,7
V9	50	1000	250	91,9
V10	40	1000	450	97,8
V11	30	1750	0	56,5
V12	40	1750	250	93,8
V13	50	1750	450	97,0
V14	50	2500	250	94,2
V15	50	1750	0	56,7
V16	40	1750	250	93,4

Der erstellte Datensatz wird dabei zunächst mithilfe der Wirkungsflächenregression ausgewertet und in eine Modellstatistik überführt. Die Modellstatistik enthält die linearen und quadratischen Effekte und bewertet die Wechselwirkungen zwischen den Faktoren. Danach erfolgt eine vorläufige Bewertung der Effekte mithilfe des Haupteffektdiagramms, um den Einfluss der einzelnen Faktoren auf

den Sauerstoffumsatz zu bewerten. Abschließend werden die gewonnenen Informationen verwendet, um ein reduziertes Beschreibungsmodell zu entwickeln, das die signifikanten Effekte berücksichtigt und die Ergebnisse des Versuchsplans angemessen beschreibt.

**Tabelle 5:** p-Werte der linearen und quadratischen Effekte

	Faktor	p-Wert
Linear	$x_1$	0,487
	$x_2$	0,019
	$x_3$	< 0,001
Quadratisch	$x_1^2$	0,024
	$x_2^2$	0,833
	$x_3^2$	< 0,001
$x_1$ = Druck; $x_2$ = c(H <sub>2</sub> S), Sulfidierung; $x_3$ = c(H <sub>2</sub> S), Testung		

Wenn man die linearen Einflüsse der Faktoren betrachtet, ergibt sich aus der Tabelle 5, dass die Effekte der beiden Faktoren der H<sub>2</sub>S-Konzentration während der Sulfidierung und der Testung einen p-Wert von unter 0,05 aufweisen und daher als signifikant angesehen werden können. Der lineare Effekt des Drucks unterscheidet sich nicht eindeutig von der zufälligen Teststreuung und besitzt einen p-Wert von deutlich über 0,05. Bei den quadratischen Effekten der Faktoren liefert die Tabelle hingegen eine abweichende Darstellung. Der Faktoreffekt vom Druck ist mit einem p-Wert von 0,024 im signifikanten Niveau. Die H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Sulfidierungsatmosphäre hingegen zeigt nur einen linearen Effekt. Der Effekt der Schwefelkonzentration während der Testphase zeigt sowohl in der linearen als auch in der quadratischen Betrachtung einen deutlich signifikanten Einfluss.

Es ist wichtig anzumerken, dass die fehlende Signifikanz nicht bedeutet, dass die entsprechenden Faktoren keinen Einfluss auf das Qualitätsmerkmal haben. Der Effekt auf die Sauerstoffentfernung kann diesem Faktor nur nicht mit ausreichender Sicherheit zugeordnet werden.

Der nächste Schritt zur Entwicklung des Beschreibungsmodells ist die Betrachtung der Faktorwechselwirkungen. Das Box-Behnken Design untersucht in diesem Zusammenhang die drei verschiedenen Zweifachwechselwirkungen der Faktoren. Die Dreifachwechselwirkung wird als vernachlässigbar klein angenommen und deshalb nicht berücksichtigt. Zur Bestimmung der Signifikanz in der Modellstatistik werden die p-Werte der Faktorwechselwirkung mithilfe der Wirkungsflächenregression bestimmt und in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6:** p-Werte der Faktorenwechselwirkungen

Faktor	p-Wert
$x_1 \cdot x_2$	0,297
$x_1 \cdot x_3$	0,359
$x_2 \cdot x_3$	0,616

$x_1$ = Druck;  
 $x_2$ = c(H<sub>2</sub>S), Sulfidierung;  
 $x_3$ = c(H<sub>2</sub>S), Testung

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der p-Wert aller Zweifachwechselwirkungen der Faktoren deutlich außerhalb des signifikanten Niveaus von unter 0,05 liegt und somit als nicht signifikant definiert wird. Folglich kann man daraus schließen, dass die Terme der Wechselwirkung im quadratischen Beschreibungsmodell nicht zu berücksichtigen sind.

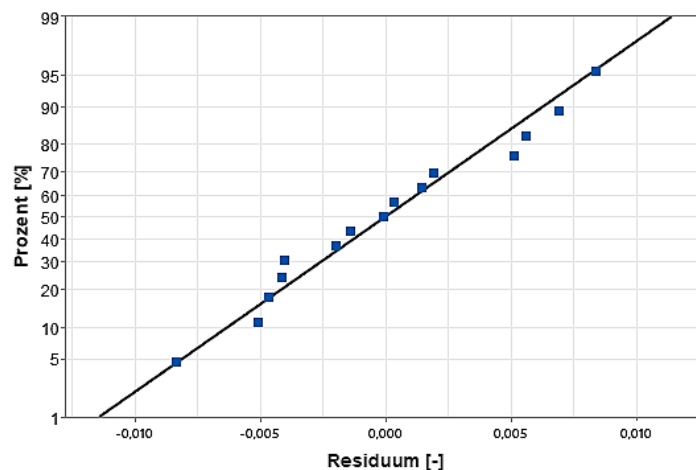
Auf Grundlage der Annahme, dass die Wechselwirkungen zwischen den Faktoren keinen signifikanten Einfluss auf den Sauerstoffumsatz haben, wurde ein reduziertes quadratisches Beschreibungsmodell erstellt. Das Modell setzt sich aus den linearen und quadratischen Effekten der Faktoren Druck  $x_1$ , H<sub>2</sub>S Konzentration\_Sulfidierung  $x_2$  und H<sub>2</sub>S Konzentration\_Testung  $x_3$  zusammen und wird in Gleichung 1 beschrieben.

$$X_{O_2} = 0,3912 + 8,59 \cdot 10^{-3}x_1 + 1 \cdot 10^{-5}x_2 + 2,109 \cdot 10^{-3}x_3 - 1,09 \cdot 10^{-4}x_1^2 - 3 \cdot 10^{-6}x_3^2 \quad (1)$$

Die Signifikanz des Modells wird durch einen p-Wert von <0,001 in der Modellstatistik bestätigt. Die Güte des quadratischen Beschreibungsmodells wird mithilfe des Bestimmtheitsmaßes ermittelt und durch den Residuenplot **Abbildung**

**11** dargestellt. Die Modellstatistik zeigt einen  $R^2$  Wert von 99,88 %, was darauf hinweist, dass das entwickelte Modell die Versuchsergebnisse mit einer hohen Genauigkeit repräsentieren kann.

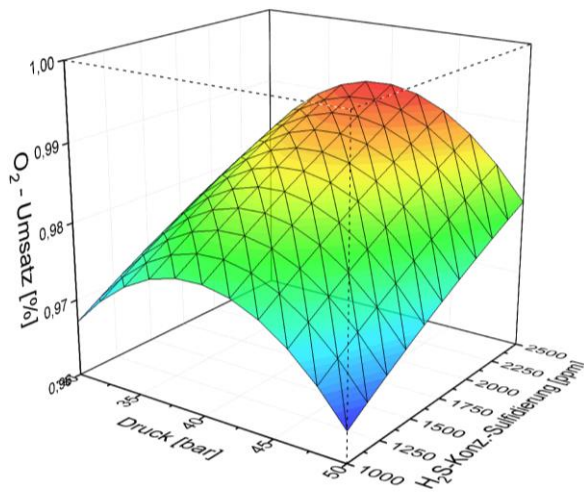
**Abbildung 11:**  
 Residuenplot des  
 Versuchsplans mit  $R^2$   
 = 99,88%



Das Residuum stellt die Differenz zwischen dem gemessenen Wert und dem Wert der Modellvorhersage dar. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass in den Ergebnissen der Versuchsreihe keine Ausreißer auftreten und die Residuen einen geringen Wert aufweisen. Außerdem sind keine Abweichungsmuster der gemessenen Versuchsdaten zu erkennen, die auf eine systematische Modellungenauigkeit hinweisen würden. Mit den erlangten Erkenntnissen wird eine hohe Genauigkeit und Güte des Beschreibungsmodells bestätigt.

Das entwickelte quadratische Beschreibungsmodell lässt sich mit einem Wirkungsflächendiagramm visualisieren. In diesem Zusammenhang werden drei Diagramme mit jeweils zwei Faktoren und dem Qualitätsmerkmal als Antwort erstellt. Die **Abbildung 12** stellt das Wirkungsflächendiagramm der Faktoren Druck  $x_1$  und  $H_2S$  Konzentration\_Sulfidierung  $x_2$  im Bezug auf den Sauerstoffumsatz als Antwortfläche dar. Der Faktor  $H_2S$  Konzentration\_Testung  $x_3$  wird dabei auf der oberen Stufe von 450 ppm gehalten. Durch eine farbliche Skalierung von Blau (tief) zu Rot (hoch) werden die Sauerstoffumsätze hervorgehoben.

**Abbildung 12:**  
 Wirkungsflächendiagramm der Sulfidierungsparameter Druck und H<sub>2</sub>S Konz. Sulfidierung

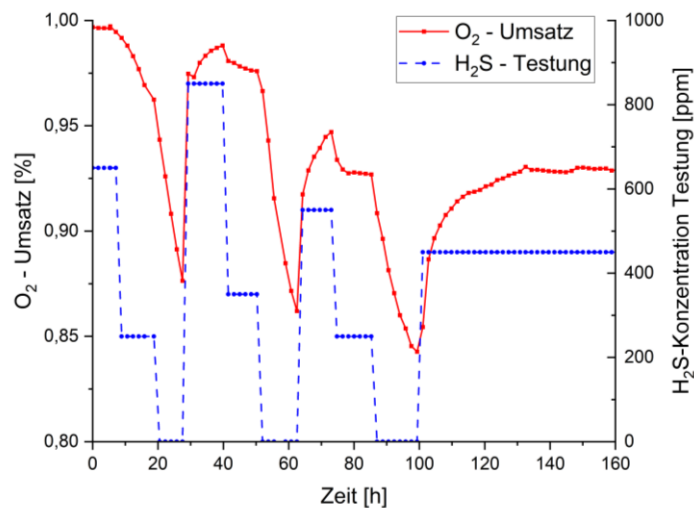


In dieser Untersuchung liegt das Hauptinteresse auf dem roten Bereich der Antwortfläche. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass bei einem Druck von 40 bar und einer Schwefelwasserstoffkonzentration in der Sulfidierungsatmosphäre von 2500 ppm der höchste Sauerstoffumsatz in der gesamten Untersuchung mit einem Wert von ca. 99% erreicht wird. Somit spiegelt dieser Bereich die optimalen Faktoreinstellungen des Beschreibungsmodells im festgelegten Parameterraum wieder. Um einen vollständigen Umsatz der Sauerstoffmoleküle zu erreichen, ist es erforderlich, weitere Anpassungen der Versuchsparameter vorzunehmen. Ein möglicher Ansatz könnte dabei die Erweiterung des Parameterraums sein.

Im Anschluss an den Versuchsplan wurde ein Versuch durchgeführt, um den Effekt der H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Testung genauer zu untersuchen. Es wurden dieselben Einstellungen der Versuchsparameter verwendet, die bereits im statistischen Versuchsplan angewendet wurden. Der Druck während der Sulfidierung liegt bei 30 bar und der Katalysator wurde in einer Atmosphäre aus 2500 ppm H<sub>2</sub>S und dem restlichen Anteil Argon sulfidiert. Die Konzentration von Schwefelwasserstoff im Koksofengas wurde in Intervallen von ca. 10 Stunden in systematischen Abstufungen variiert. Die berechneten Sauerstoffumsätze im

Bezug auf die H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Testung sind in **Abbildung 13** entlang der Zeitachse dargestellt.

**Abbildung 13:**  
 Versuch mit variierender H<sub>2</sub>S-Konzentration  
 p = 10 bar,  
 T = 250°C,  
 GHSV = 25 000 h<sup>-1</sup>



Zu Beginn ist ein nahezu vollständiger Umsatz von Sauerstoff zu erkennen, bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 650 ppm. Nach etwa 10 Stunden wird die Gasmischung des synthetischen Koksofengases angepasst, um eine H<sub>2</sub>S-Konzentration von 250 ppm zu erreichen. Infolgedessen nimmt der Sauerstoffumsatz kontinuierlich ab, bis nach weiteren 10 Stunden die schwefelfreie Testung eine Katalysatordeaktivierung verursacht. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass eine erneute Zufuhr von Schwefelwasserstoff im Konzentrationsbereich von 850 ppm, die Bildung aktiver Phasen im desaktivierten Katalysator zur Folge hat. Im betrachteten Zeitraum, 30 Stunden nach Testbeginn, zeigt der Sauerstoffumsatz einen Anstieg von 10 % mit einer anhaltenden steigenden Tendenz. Die Beobachtung des weiteren Kurvenverlaufs zeigt ein konstantes Muster, das dem zuvor vorgestellten Verlauf ähnelt. Nach 100 Stunden Testlauf wird die abschließende Faktorstufe von 450 ppm H<sub>2</sub>S für einen längeren Zeitraum gehalten. Die Beobachtung zeigt, dass der Katalysator nach der Desaktivierung etwa 30 Stunden benötigt, um seine aktivste Phase und den damit verbundenen höchsten Sauerstoffumsatz zu erreichen.

Zusammenfassend lässt sich aus diesem Versuch ableiten, dass die hohe Effektstärke des Faktors H<sub>2</sub>S-Konzentration-Testung auf den Sauerstoffumsatz bestätigt werden konnte. Es wird zusätzlich gezeigt, dass das Erhöhen der Faktorstufe auf Konzentrationen oberhalb von 450 ppm dazu führen kann, dass der Sauerstoff im synthetischen Koksofengas nahezu vollständig entfernt wird. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass es möglich ist, einen desaktivierten CoMo-Katalysator durch die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff während der Testung erneut zu aktivieren.

## 2.2.2 Arbeiten im Technikum in Duisburg

Parallel zu den Versuchsreihen im Carbon2Chem<sup>®</sup>-Labor in Oberhausen wurde für die Forschungsarbeiten zur Deoxygenierung von realen Kokereigas im Technikum in Duisburg die Planung, Beschaffung und Errichtung eines Messcontainers in unmittelbarer Nähe zur Druckwechseladsorption (DWA) auf dem Gelände des Technikums durchgeführt. Der Versuchsstand dient dazu, Sauerstoff in einem thermokatalytischen Schritt aus einem Teilstrom des realen Feedgases der DWA umzusetzen. Für die Online-Analyse des Realgases ist ein elektrochemischer Sauerstoffsensor ( $O_2$ -Analyse) und für die Bestimmung der weiteren Gasbestandteile ein Gaschromatograph mit insgesamt drei Detektoren (FID, WLD und FPD) vorgesehen.

**Abbildung 14:**  
Container mit Versuchsanlage zur thermokatalytischen  $O_2$ -Entfernung - angeschlossen an synthetische Gase und reales Koksofengas



In einem ersten Schritt wurden im Jahr 2022 der Container ohne die Versuchsanlage installiert und die erforderlichen Anschlussarbeiten an die Infrastruktur durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde ab Herbst 2022 von dem Hersteller Integrated Lab Solutions (ILS) in Berlin gebaut. Aufgrund von Lieferschwierigkeiten bestimmter Komponenten verzögerte sich die Auslieferung der Anlage. Die Anbindung an das reale verdichtete Koksofengas sowie die Beheizung der Leitung wurden ebenfalls im Jahr 2023 fertiggestellt.

Abbildung 15:  
Installierte Versuchsanlage mit verbundener Online-Analytik (GC FID WLD FPD)

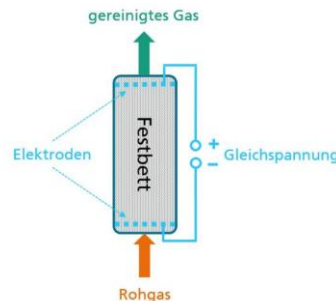


Die Lieferung der Testanlage von ILS erfolgte mit Verspätung im März 2023. Die Abnahme und Inbetriebnahme der Anlage verzögerten sich zusätzlich, da wichtige Anforderungen aus dem Leistungsverzeichnis der Testanlage nicht erreicht wurden. So konnte z.B. die Abscheidetemperatur in verschiedenen Kühlfallen nicht erreicht werden. Außerdem kann es unter bestimmten Bedingungen zur Bildung explosionsfähiger Gasgemische in der Anlage kommen, woraus sich eine mögliche Gefährdung während des Betriebs ergibt. Fraunhofer UMSICHT hat gemeinsam mit dem Anlagenhersteller ILS Lösungsmöglichkeiten für die Mängel erarbeitet. Die technische Umsetzung dieser Lösungen erfolgte im Frühjahr 2024. So wurden z.B. die Kühlfallen ausgebaut und von dem Anlagenlieferanten überarbeitet. Außerdem wurde eine zusätzliche Überwachung der Sauerstoffkonzentration im Feed-Gas nachgerüstet. Aufgrund der zuvor beschriebenen Mängel konnte die Anlage erst im Mai 2024 vollständig abgenommen werden, woraus sich eine unerwartete Verzögerung der geplanten Inbetriebnahme ergab.

### 2.3 AP3.3: Adsorptive Gasreinigung

Die Arbeiten zur adsorptiven Gasreinigung in AP3 teilen sich in drei Unterarbeitspakete auf. Im Rahmen von AP3.3.1 wurde die Versuchsanlage im Technikum in Betrieb genommen. Der Fokus von AP3.3.2 lag auf der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Hüttengasen und in AP3.3.3 wurde die adsorptive Trennung von Stickstoff und Kohlenmonoxid untersucht.

**Abbildung 16:**  
 Schematische Darstellung eines Adsorberbehälters nach dem ESA-Prinzip



Die aufgeführten Trennaufgaben wurden mit Hilfe einer Electric Swing Adsorption durchgeführt. Das Funktionsprinzip ist in **Abbildung 16** dargestellt. Die zur Desorption notwendige Wärme wird durch ein leitfähiges Adsorbens bereitgestellt, welches an eine Gleichspannungsquelle angelegt wird. Grundsätzlich sind die adsorptionstechnischen Prinzipien mit denen einer Temperaturwechseladsorption (TSA) vergleichbar.

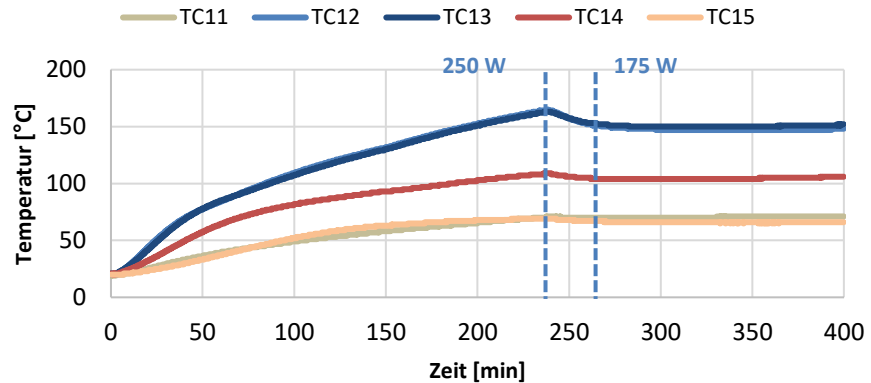
### 2.3.1 Inbetriebnahme und Optimierung der Technikumsanlage

Durch Verzögerungen bei der Lieferung der ESA- Technikumsanlage erfolgte die Endmontage und die Inbetriebnahme nicht wie geplant in der ersten Förderphase des Projektes Carbon2Chem® sondern erst im ersten Jahr der zweiten Förderphase. Bedingt durch die Corona-Pandemie war eine Inbetriebnahme durch den Lieferanten aus den USA am Standort Duisburg nicht möglich, so dass die finale Montage und die notwendigen Änderungen mit Verzögerung durch Fraunhofer UMSICHT erfolgten.

Im Rahmen der eigentlichen Inbetriebnahme zeigte sich, dass relevante Bauteile für die Funktionalität und Sicherheit nicht den aktuellen Anforderungen entsprechen und ersetzt werden mussten. Dazu zählten die Adsorptionsbehälter, die Spannungsquelle sowie Sicherheitsventile und Temperaturbegrenzer.

Die ersten Versuche zur Beheizung in den 35 L-Adsorptionsbehältern wurden in Q3 2021 mit der Aktivkohle C38/2 der Firma CarboTech, Essen durchgeführt. Ihre Eignung zur Abtrennung von höheren Kohlenwasserstoffen und Aromaten wurden während der Tests im Rahmen der ersten Förderphase in der kleinskaligen Labor-ESA belegt. Das erste Aufheizen ist in **Abbildung 17** dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Leistung von 250 W zum Aufheizen auf maximal 150 °C und zum Halten der Temperatur 175 W ausreichend sind. Das Temperaturprofil im Behälter von TC11 (unten) nach TC15 (oben) weist eine Spanne von etwa 75 K auf.

**Abbildung 17:**  
 Erstes Aufheizen der  
 Technikumsanlage



Im Laufe des Betriebs wurden verschiedene Optimierungen in Betrieb und Aufbau durchgeführt, die die Performance der Behälter deutlich verbesserten:

1. **Verbesserung der Isolierung:** Durch eine möglichst großflächige Isolierung konnte das Temperaturprofil isothermer gestaltet werden, so dass ein maximaler Gradient von 40 K erreicht wurde.
2. **Veränderung des Elektrodendesigns:** Bei Versuchen zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> zeigte sich während der Adsorption eine Randgängigkeit. Dabei steigt der Anteil des Adsorptivs am Adsorberausgang langsam an und verhindert so eine scharfe Trennung des Adsorptivs. Gleichzeitig wurde bei der Desorption unter Druck festgestellt, dass das bisherige Adsorberdesign unter Druck zu einem aufschwingenden Verhalten der Temperatur bei der Desorption führt. Beide Probleme konnten auf das Anliegen der äußeren Elektrode an der Behälterwandung erklärt werden. Dieser Aufbau ist in **Abbildung 18** links dargestellt und wurde anschließend durch den rechten Aufbau ersetzt, bei dem ein Ringspalt zwischen Elektrode und Behälterwandung existiert, der für den Betrieb mit Adsorbens gefüllt wird.
3. **Ausrüstung der Anlage mit Wasserabscheidern:** Entsprechend der Betreibererfahrungen im Konsortium wurde die Anlage mit Wasserabscheidern ausgestattet, die zum einen flüssiges Wasser aus dem Feedgas-Strom abscheiden. Zum anderen wurde auch eine Möglichkeit geschaffen, um Wasser aus der Desorption zu kondensieren und flüssig abzuscheiden.

**Abbildung 18:**  
Veränderter Aufbau der Elektroden zur Reduzierung der Randgängigkeit und Druckabhängigkeit der Beheizung. Links: ohne Ringspalt Rechts: mit Ringspalt



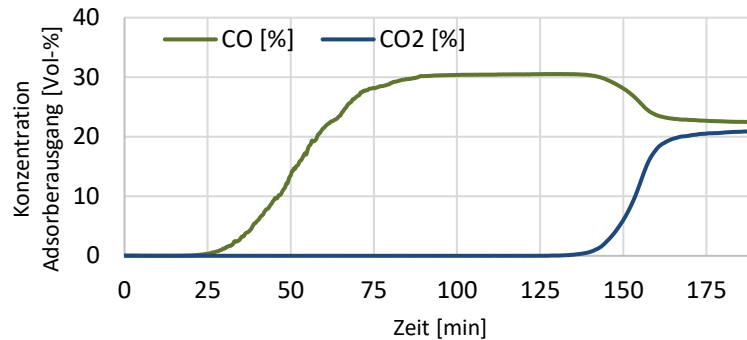
Auf Grund der zunächst fehlenden Verfügbarkeit von Koksofengas im Technikum und der im Verlauf des Projektes herabgesetzten Priorität von Koksofengas als Edukt wurden die Umbauten und Versuche zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Hüttengas im Zeitplan vorgezogen und die Versuche mit Koksofengas an das Ende der Vorhabenszeit verschoben. Zum geplanten Zeitpunkt der Versuche war jedoch die Abgasleitung im Labor verstopft. Die Verstopfung konnte nicht gelöst werden und ein kurzfristiger Umbau der ESA-Versuchsanlage war wegen des zu Grunde liegenden Sicherheitskonzeptes nicht möglich. Dem geschuldet wurden letztendlich keine Untersuchungen mit realem Koksofengas durchgeführt. Durch diese Änderungen im Ablauf konnten jedoch wesentliche Verbesserungen in der Technologie sowie dem untersuchten Maßstab erzielt werden, die zum Erfolg der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Hüttengasen beigetragen haben.

### 2.3.2 Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Hüttengasen

Durch eine Änderung der Fokussierung im Projekt und der Verfügbarkeit der Gase lag der Fokus der Untersuchungen mit der ESA im Technikum auf der Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Hochofen- (BFG) und Konvertergas (BOFG).

Hier wurden verschiedene kohlenstoffbasierte Sorbentien getestet, wobei ein Kohlenstoffmolekularsieb (NECA | cms 260 1.5) als am besten geeignet für diese Anwendung getestet wurde. Die Konzentrationsverhältnisse während der Adsorption sind in **Abbildung 19** dargestellt. Während der Adsorption kommt es durch Verdrängung zunächst zur Anreicherung von CO am Behälterausgang. Die zuvor beschriebene Randgängigkeit konnte nach der Optimierung der Elektroden nicht mehr beobachtet werden. Der Durchbruch erfolgt nach etwa 135 min Rohgaszufuhr. Die Steilheit der Durchbruchkurve zeigt die gute Eignung des Adsorbens für diese Trennaufgabe.

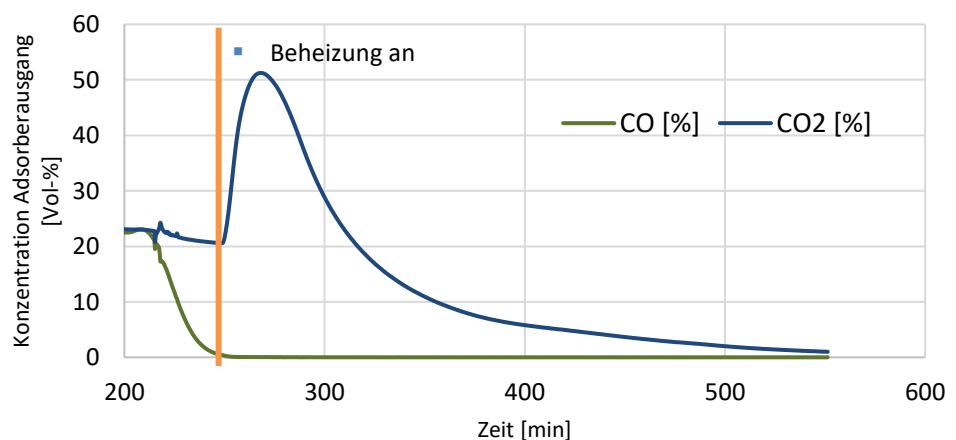
**Abbildung 19:**  
Konzentrationsverlauf von CO und CO<sub>2</sub> am Adsorberausgang während der Adsorption aus BFG bei 2 bara



Ziel der Versuche war die selektive Gewinnung von CO<sub>2</sub> und CO. Diese konnte während der Desorption beobachtet werden, die direkt an den Durchbruch angeschlossen wurde. Die Konzentrationen in **Abbildung 20** zeigen, dass ohne die Beheizung zunächst CO aus dem Adsorber gespült wird. Bei etwa 240 min wird die Beheizung auf 150 °C aktiviert, was zu einer sprunghaften Desorption von CO<sub>2</sub> führt. Der Vorteil der ESA-Technologie liegt darin, dass die Desorption bei erhöhten Drücken durchgeführt werden kann. Am hier gezeigten Beispiel wurde ein Druck von 2 bara während der Desorption gehalten und zeigte keinen negativen Einfluss auf die Desorption.

Die hier erzielten Ergebnisse bieten eine Grundlage für weitere Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung, die im Kontext von CCU oder CCS als End-of-Pipe-Technologie zur Minderung von kohlenstoffhaltigen Emissionen genutzt werden kann. Ein Anwendungsbeispiel im Kontext von Carbon2Chem<sup>®</sup> ist zum Beispiel die Behandlung von Purgegasen aus der Methanolsynthese, die bei der Verwendung von BFG unweigerlich anfallen. Das dann abgeschiedene CO<sub>2</sub> kann erneut einer stofflichen Nutzung zugeführt werden und dabei auf einem erhöhtem Druckniveau von 5-10 barg desorbiert werden, was den energetischen Aufwand zur erneuten Kompression reduziert.

**Abbildung 20:**  
Konzentrationen von CO und CO<sub>2</sub> während der Desorption bei 2 bara nach erfolgreicher Adsorption von CO<sub>2</sub> aus BFG



### 2.3.3 Adsorptive Trennung von N<sub>2</sub> und CO

Die adsorptive Trennung von N<sub>2</sub> und CO wurde im Labormaßstab untersucht. Die Arbeiten dazu begannen bei niedrigem TRL mit der Herstellung geeigneter Sorbentien auf Basis poröser Materialien und Kupfer(I)-chlorid. Hier wurden zunächst verschiedene Verfahren zur Dotierung bzw. Imprägnierung mit CuCl und CuCl<sub>2</sub> getestet und dazu eine Auswahl verschiedener Aktivkohlen und Zeolithe als Träger verwendet. Älterer Literatur zufolge geht von Kupfer(I)-chlorid eine Selektivität zur Abtrennung von CO aus, da dieses mit dem CuCl stabile Komplexe bildet, welches eine Trennung von CO und N<sub>2</sub> nach dem Druckwechselprinzip ermöglichen<sup>1</sup>.

Die Dotierung mit CuCl hat sich im Rahmen der Versuche als geeignet herausgestellt. Ein Nachteil von Kupfer(I)-chlorid ist jedoch die schlechte Löslichkeit in Wasser sowie organischen polaren und unpolaren Lösemitteln. Durch die sogenannten Autodispersion ist es jedoch möglich, CuCl ohne Zugabe von Lösemitteln in die Poren der Sorbentien einzubringen. Dieses Vorgehen ist in der Literatur bisher nur in Gemischen aus feinen Pulvern von CuCl und Sorbentien beschrieben. Ein Gemisch aus Sorbens und CuCl wird dafür bei etwa der halben Schmelztemperatur von CuCl (Tammann-Temperatur) erhitzt.

#### Abbildung 21:

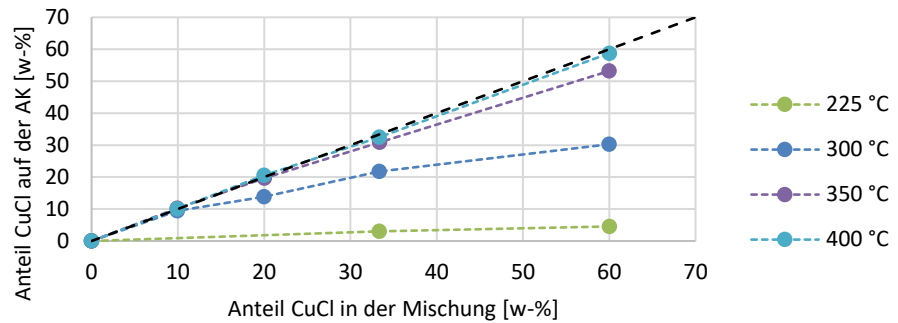
Links: Unbehandelte und mit 5 % CuCl dotierter Zeolith (MS5)  
 Rechts: Unbehandelte und mit 10 % CuCl dotierte Aktivkohle (AG3-1)



Durch die Untersuchungen konnte jedoch gezeigt werden, dass auch inhomogene Mischungen von CuCl Pulver (< 250 µm Partikelgröße) und granularer Sorbentien (z.B. Aktivkohle, 2-2,8 mm Partikelgröße) für diese Form der Dotierung geeignet sind. Zwei beispielhafte Proben für einen Zeolithen (Molekularsieb 5A) und eine Aktivkohle (AG3-1) sind in **Abbildung 21** dargestellt. Die Beladung des Adsorbens mit CuCl ist demnach zunächst vom Massenanteil des CuCl in der Mischung abhängig. Diese Abhängigkeit wird in **Abbildung 22** deutlich. Zusätzlich trägt jedoch eine hohe Temperatur, die deutlich über der Tamman-Temperatur (ca. 350 K) liegt, zu einer hohen Effizienz bei. Ab ca. 350 °C liegt die Ausbeute des CuCl als Dotierung in der Aktivkohle bei über 80 %. Bei 400 °C wird eine Ausbeute von nahezu 100 % erreicht. Wie aus der Abbildung hervorgeht, können Dotierungen von etwa 60 w-% CuCl im fertigen Adsorbens hergestellt werden.

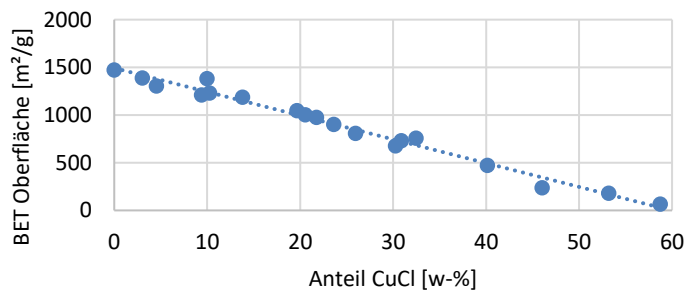
<sup>1</sup> Hirai, H. et al.: Active Carbon-Supported Copper (I) Chloride as Solid Adsorbent for Carbon Monoxide, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 2217-2223 (1986)

**Abbildung 22:**  
Dotierung von Aktivkohle AG 3-1 (Carbo-tech AG) mit CuCl durch Autodisperison in Abhängigkeit des Mischungsanteils und der Dotierungstemperatur



Die BET-Analytik zeigt, dass die Methode der Autodisperison funktioniert. Mit steigendem Anteil der Dotierungssubstanz CuCl sinkt die BET-Oberfläche. In **Abbildung 23** wird deutlich, dass so die Oberfläche der hier beispielhaft verwendeten Aktivkohle von ca. 1.400 m<sup>2</sup>/g im undotierten Zustand auf etwa 60 m<sup>2</sup>/g bei 60 w-% CuCl reduziert wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich beim Mikroporenvolumen. Diese Ergebnisse legen bereits nahe, dass die absolute Kapazität, die zur Adsorption von CO zur Verfügung steht, geringer ist, da diese üblicherweise von der BET-Oberfläche abhängt. Diese reduzierte Kapazität konnte mit gravimetrischen Versuchen an der Magnetschwebewaage nachgewiesen werden.

**Abbildung 23:**  
Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom Massenanteil des CuCl als Dotierung



Die Selektivität wurde anhand der Aktivkohle AG3-1 und dem Zeolithen MS 5A unter dynamischen Bedingungen unter Druckwechselbedingungen durchgeführt. Dazu wurde die Selektivität bei vollständigem Durchbruch zwischen dem jeweils unbehandelten und dem dotierten Adsorbens untersucht. Für die Aktivkohle konnte die Selektivität von 80 % auf 95 % gesteigert werden. Für den Zeolithen wurde eine Selektivität von ca. 20 % im unbehandelten Zustand gemessen, die durch die Dotierung auf über 50 % gesteigert werden konnte.

Trotz der vielversprechenden Ergebnisse zur Selektivität waren die hergestellten Adsorbentien auf Grund der geringen absoluten Kapazität nur für geringe Kon-

zentrationen im Bereich von 5-10 Vol-% CO geeignet. Diese Bedingungen treffen auf die Realgase im Stahlwerk nicht zu, so dass auf den ursprünglich geplanten Scale-up der Synthese und der Testung im Technikum verzichtet wurde. Stattdessen wurde anhand strukturierter Untersuchungen im Labor versucht die Dotierung zu verbessern. Dazu wurden eine Vielzahl Sorbentien aus dem Bereich Aktivkohle, Kohlenstoffmolekularsieb und Zeolithe untersucht. Für alle Sorbentien und Synthesemethoden wurde letztendlich ein vergleichbarer Zusammenhang gefunden, der im Technikum auf Grund der Gaszusammensetzungen nicht einsetzbar war.

### 3. Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis für Fraunhofer UMSICHT erfolgt über die Verwaltung der Fraunhofer-Gesellschaft in München und wird dem Projektträger gesondert zugesandt.

### 4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen. Entsprechend der Zielstellung konnte eine Maßstabsvergrößerung der Sauerstoffentfernung mittels NT-Plasma für den Volume-DBD durchgeführt werden und mit dem erfolgreichen Betrieb in realen Kokosofengasen eine Erhöhung des TRL-Levels auf 5 erzielt werden. Hierfür wurden wesentliche Skalierungsparameter wie der Leistungseintrag identifiziert und wichtige Schritte geleistet, das Plasmaverfahren weiter in Richtung einer industriellen Anwendung zu entwickeln. Bei der thermokatalytischen Sauerstoffentfernung mittels CoMo-Katalysatoren konnten wichtige Einflussfaktoren auf die Wirksamkeit identifiziert und im Rahmen eines DoE-Plans quantifiziert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern Hinweise für den Einsatz in realen Kokosofengasen und die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen. Auch bzgl. des Einsatzes des ESA-Prinzips (Electric Swing Adsorption) für die Behandlung von Stahlwerksgasen wurden gute Fortschritte erzielt. Speziell die Ergebnisse zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Hüttengasen eröffnen vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten im Kontext von CCU oder CCS als End-of-Pipe-Technologie zur Minderung von kohlenstoffhaltigen Emissionen. Ein

Anwendungsbeispiel im Kontext von Carbon2Chem® ist zum Beispiel die Behandlung von Purgegasen aus der Methanolsynthese, die bei der Verwendung von BFG unweigerlich anfallen. Das dann abgeschiedene CO<sub>2</sub> kann erneut einer stofflichen Nutzung zugeführt werden und dabei auf einem erhöhtem Druckniveau von 5-10 barg desorbiert werden, was den energetischen Aufwand zur erneuten Kompression reduziert.

## 5. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Im Projekt wurden verschiedene Aspekte der Konditionierung von Hüttengasen erforscht mit dem übergeordneten Ziel der Herstellung chemischer Produkte. Ein Fokus lag hierbei auf der Behandlung von Koksofengasen. Die Entfernung von Spurensauerstoff aus realen Koksofengasen mittels NT-Plasma konnte erfolgreich demonstriert werden und der TRL-Level auf den Wert 5 gesteigert werden. In Kombination mit der während der Projektlaufzeit bewilligten Schutzrechtsanmeldung (die Anmeldung erfolgte in der ersten Förderphase) für einen DBD-Wickelreaktor stellt dies eine gute Grundlage für die weitere Entwicklung des Verfahrens und eine spätere wirtschaftliche Verwertung auch zur Behandlung von Gasen anderer Industrien dar. Weiterhin konnten wichtige Erkenntnisse über die Anwendung und Vorbehandlung von CoMo-Katalysatoren zur Entfernung von Spurensauerstoff aus Koksofengasen gewonnen werden, die im Folgenden auch auf andere Stahlwerksgase übertragen werden können.

Die erfolgreichen Arbeiten zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Hüttengasen durch die Electric Swing Adsorption eröffnen vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten im Kontext von CCU oder CCS als End-of-Pipe-Technologie zur Minderung von kohlenstoffhaltigen Emissionen unterschiedlicher Industriezweige. Darüber hinaus eröffnen sie eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten im Kontext direkter elektrischer Beheizung endothermer Reaktionen. Beides soll im Rahmen von Folgeprojekten untersucht werden.

Im Sinne der Ausbildung hochqualifizierter Fachkräfte wurden im Rahmen des Vorhabens drei Promotionsarbeiten, und eine Vielzahl von Master- und Bachelorarbeiten erfolgreich bearbeitet und abgeschlossen. Abschließend ist festzuhalten, dass die Wissensbasis bzgl. katalytischer und NT-Prozesse sowie der Anwendung des ESA-Prinzips deutlich erweitert werden konnte. Die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf andere Anwendungsgebiete soll in weiteren Folgeprojekten erfolgen.

## 6. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Entfernung von Spurensauerstoff mit nicht-thermischen Plasma wurde das erste Mal in Carbon2Chem® untersucht, da diese Applikation speziell für das Koksofengas eine interessante Alternative zur katalytischen Sauerstoffentfernung darstellt. In der Literatur sowie auf Fachkonferenzen im Bereich Plasma wurden, wie in der ersten Förderphase keine weiteren Entwicklungen in Bereich der plasmachemischen Sauerstoffentfernung identifiziert. Dies betrifft sowohl die Sauerstoffentfernung allgemein als auch Anwendungen im Koksofengas. Bei Recherchen zu den Schlagworten " (non-thermal) Plasma", "Oxygen" und "Coke Oven Gas" sind vor allem Applikationen zur Entfernung von Koks auf Katalysatoren mittels Plasma sowie verschiedene Verfahren zur Umwandlung und Entfernung von Kohlenwasserstoffen zu finden.

Während der Bearbeitung des Projektes ist in verschiedenen Recherchen und Veröffentlichungen der Begriff „Electro-Swing Adsorption“<sup>2</sup> in verschiedene Kombination aufgetaucht, der gelegentlich auch mit ESA abgekürzt wird. Die genauere Betrachtung handelt es sich bei der Electro-swing Adsorption jedoch um ein elektrochemisches Verfahren, bei denen ausschließlich CO<sub>2</sub> reduktiv an Chinone in einer elektrochemischen Zelle angebunden wird. Dieser Ansatz ist nicht vergleichbar mit dem als elektrothermisch zu charakterisierenden System, welches im Projekt als Electric Swing Adsorption bezeichnet wird. Zur Electric Swing Adsorption konnte im Bearbeitungszeitraum keine Fortschritte anhand von zugänglicher Literatur recherchiert werden.

Während der Bearbeitung des Projektes konnten keine Veröffentlichungen anderer Forschungsstellen recherchiert werden, die den Einsatz von CoMo-Katalysatoren zur Entfernung von Spurensauerstoff aus ungereinigten Koksofengasen thematisieren. Einige aktuelle Literaturquellen beschäftigen sich jedoch mit der Struktur der aktiven Phase in den sulfidierten CoMo-Katalysatoren, die zur Interpretation der ermittelten Ergebnisse herangezogen wurde<sup>3</sup>.

---

<sup>2</sup> Voskian, S.; Hatton, T.A.: Faradaic electro-swing adsorption for CO<sub>2</sub> capture, Energy Environ. Sci., 2019, 12, 3530

<sup>3</sup> L Plais, C. Lancelot, C. Lamonier, E. Payen, V. Briois; Catalysis Today 2021, 377, 114 - 126

## 7. Veröffentlichungen

K. Girod, T. Wiesmann, S. Suh, B. Zeidler-Fandrich; New Test Setup for On-Site Testing of Gas Cleaning Catalysts, Chem. Ing. Tech. 2024, 94 (9), 1224 – 1229

M. Peters, C. Geitner, B.F. Verhoeven; Experimental Investigation of Electro-thermal Desorption of Steel Mill Gases from Activated Carbon; Chemie Ingenieur Technik 2022, 94(10), 1458-1465, DOI: 10.1002/cite.202200017

P. Wirth, C. Oberste-Beulmann, T. Nitsche, M. Muhler, P. Awakowicz; Application of a Scaled-up Dielectric Barrier Discharge Reactor in the Trace Oxygen Removal in Hydrogen-Rich Gas Mixtures at Ambient and Elevated Pressure; peer-reviewed Paper, Chemie Ingenieur Technik 2024, 96(9), 1237-1243. DOI: 10.1002/cite.202400011

S. Suh, M. Giannico, C. Watermann, B. Zeidler-Fandrich; Optimization of the Process Parameters of Catalytic Oxygen Removal over CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Design-of-Experiment Approaches, Chem. Ing. Tech. 2020, 94 (9), 1230 – 1236

S. Suh, C. Geitner, M. Hänel, T. Wiesmann, C. Watermann, H. Lohmann, U. Apfel, B. Zeidler-Fandrich; Application of Design of Experiments for Catalytic Oxygen Removal over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst; 2022; Chem. Ing. Tech. 2022, 94 (10), 1509 – 1515

S. Suh; Catalytic Oxygen Removal from Coke Oven Gas, The 19<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis 2023, Seoul, Korea 15.05.2023

S. Suh; Catalytic Removal of Oxygen Traces from Coke Oven Gas Using Transition Metal Sulfide Catalysts, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, eingereicht Oktober 2023, Verteidigung 30.11.2023

T. Nitsche, M. Budt, U.-P. Apfel, Plasmachemical Trace-Oxygen Removal of a Coke oven Gas with a Coaxial Packed-Bed-DBD Reactor, Chem. Ing. Tech. 2020, 92 (10), 1559 – 1566

T. Nitsche, M. Budt, W. Althaus, Plasmacatalytic Removal of O<sub>2</sub> Traces in H<sub>2</sub> Enriched Process Gases with a Coaxial Packed Bed DBD Reactor, 10. ProcessNet-Jahrestagung und 34. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2020

T. Nitsche, J. Kostrzewa, M. Budt; Plasma Chemical Oxygen Conversion in an Industry-Oriented Reactor Design; peer-reviewed Paper, *Chemie Ingenieur Technik* 2022, 94(10), 1516-1523. DOI: 10.1002/cite.202200025

T. Nitsche, Oxygen removal in coke oven gas and further opportunities of non-thermal plasma for green technologies, Oral Presentation at 11<sup>th</sup> PE2-Conference, TRUMPF Hüttinger, Freiburg, 2022

T. Nitsche, M. Budt; Experimental insights in the development of an oxygen removal process for coke oven gas with non-thermal plasma; Oral Presentation on 5<sup>th</sup> ISPCEM, Liverpool, July 3-7, 2022

T. Nitsche, M. Budt; Experimental insights in the development of a new chemical conversion process with non-thermal plasma; Poster Presentation on Annual Meeting of Reaction Engineering, Würzburg, 18 - 20 July 2022

T. Nitsche; Plasmachemische Spurensauerstoffentfernung aus einem Koksofengas bei Atmosphärendruck in einem koaxialen Reaktor mit dielektrisch behinderter Entladung, Dissertation Ruhr-Universität Bochum 2023

T. Nitsche, K. Oh, M. Budt, Scale-up investigations for the removal of oxygen from coke oven gas with non-thermal plasma with a coaxial barrier discharge reactor, Oral Presentation on 14th ECCE & ECAB, Berlin, 2023

T. Nitsche, K. Oh, M. Budt; Scale-up of a coaxial DBD reactor for the oxygen removal from coke oven gas with non-thermal plasma; Poster Presentation on 25<sup>th</sup> ISPC, 21 - 26 May, 2023, Kyoto

T. Nitsche, H. Lohmann, M. Budt; Investigation of the plasma reaction behavior of a Coke Oven Gas with trace oxygen in a coaxial DBD reactor, peer-reviewed paper, *Plasma Chemistry and Plasma Processes*, in print

T. Wiesmann; Entwicklung und Testung katalytischer Verfahren zur Konditionierung und stofflichen Nutzung von Hüttengasen, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, eingereicht 2020, Verteidigung 10.11.2020

T. Wiesmann, S. Young Suh, S. Kaluza, H. Lohmann, B. Zeidler-Fandrich, Catalytic Oxygen Removal from Synthetic Coke Oven Gas: A Comparison of Sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts with Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Benchmark Catalyst, *Chem. Ing. Tech.* 2020, 92 (10), 1533 – 1541

Kurzbericht für das Forschungsvorhaben

## **Carbon2Chem® L-3: Synthesegas**

**Für:**

**PTJ Forschungszentrum Jülich GmbH**

Energie Grundlagenforschung (EGF)

Herrn Pascal Noël

52425 Jülich

**Vorgelegt von:**

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-  
und Energietechnik UMSICHT

Prof. Dr.-Ing. Christian Doetsch

Prof. Dr.-Ing. Manfred Renner

Osterfelder Str. 3

46047 Oberhausen

**Projektteam:**

Dr.-Ing. Kai Girod

Dr.-Ing. Tim Nitsche

M.Eng. Martin Peters

Dr.-Ing. Thomas Wiesmann

Dr.-Ing. Barbara Zeidler-Fandrich

Laufzeit: 01.06.2020 – 31.05.2024



Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Förderkennzeichen 03EW0007C gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Oberhausen, 29.11.2024

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Aufgabenstellung und wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde</b>	<b>2</b>
<b>2.</b>	<b>Ablauf des Vorhabens</b>	<b>3</b>
<b>3.</b>	<b>Wesentliche Ergebnisse</b>	<b>4</b>

## 1. Aufgabenstellung und wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

### 1.1. Plasmakatalytische Sauerstoffentfernung

In der ersten Förderphase von Carbon2Chem<sup>®</sup> konnte gezeigt werden, dass mit dem Plasmaverfahren grundsätzlich die selektive Entfernung von bis zu 1500 ppm O<sub>2</sub> bei Umsetzungen von bis zu 90% erzielt werden konnte, ohne die Zusammensetzung der Hauptkomponenten (> 1%) des Koksofengas signifikant zu ändern (< 0,03 %). Dabei wurde die Entfernung mit Leistungseinträgen von bis zu 40 W bei 0,1 Nm<sup>3</sup>/h durchgeführt, was einem spezifischen Leistungseintrag von ca. 1400 kJ/L entspricht. Die Erhöhung sowohl des Volumenstroms und der Verweilzeit führen zu einer Minderung des Umsatzgrades. Ein begünstigender Effekt auf die Umsetzung konnte durch die Implementierung von Katalysatoren (In-Plasmakatalyse) beobachtet werden. Dabei wurde ein Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Katalysator sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getestet. Dabei konnte bei Anwendung des reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne Platin eine wesentliche Verbesserung des Prozesses beobachtet werden, während Platin allein keinen wesentlichen Effekt auf die Umsatzsteigerung hat. Die Post-Plasma-Katalyse (aufeinanderfolgende Behandlung mit Plasma und Katalysator) zeigte keine signifikante Verbesserung der Umsetzung. Somit konnte im Laufe der ersten Förderphase die grundsätzliche Funktionsfähigkeit sowie die Beeinflussung der Umsetzung von Spurensauerstoff mittels Plasma im Koksofengas unter Laborbedingungen nachgewiesen werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll im vorliegenden Vorhaben die schrittweise Überführung in die Anwendung erfolgen.

### 1.2. Thermokatalytische Sauerstoffentfernung

In der ersten Förderphase von Carbon2Chem<sup>®</sup> wurden im Carbon2Chem<sup>®</sup>-Labor in Oberhausen Versuche zur thermisch-katalytischen Deoxygenierung des Feedgases der DWA (Druckwechseladsorption) durchgeführt. Hierzu wurden drei verschiedene Deoxygenierungskatalysatoren von Clariant (Platin, Cobalt-Molybdän und Nickel-Molybdän) ausgewählt und zur Verfügung gestellt. Die technische Eignung der Katalysatoren für die geplante Anwendung wurde in synthetischen Koksofengasen geprüft. Hierzu wurde der Temperatureinfluss auf den O<sub>2</sub>-Umsatz analysiert. Die Vermessung des Edelmetall- sowie des ersten Übergangsmetallkatalysators entsprechend den Vorgaben von Clariant wurde im Rahmen der ersten Förderphase weitgehend abgeschlossen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass mit O<sub>2</sub>-Umsätzen von mehr als 90 % bei einer GHSV von 10 000 h<sup>-1</sup> eine Deoxygenierung in synthetischen Koksofengasen in einem Temperaturbereich zwischen 250 und 300 °C möglich ist. Weiterhin wurde durch die Beimischung von H<sub>2</sub>S ein erster Schritt Richtung Realgase durchgeführt. Auch hier konnte eine

stabile Deoxygenierung über zwei Tage durch eine moderate Erhöhung der Reaktionstemperaturen unter Laborbedingungen gemessen werden, wobei die üblicherweise niedrigere Verweilzeiten ( $\text{GHSV } 1\,500 - 3\,000 \text{ h}^{-1}$ ) in technischen Prozessen eine weitere Verbesserung der Ergebnisse erwarten lassen.

### 1.3. Electric Swing Adsorption

Bereits in der ersten Förderphase von Carbon2Chem® wurde die Koksofengasbehandlung mit Electric Swing Adsorption (ESA) mit synthetischen Gasen untersucht und daraufhin die Beschaffung einer Technikumsanlage zur Untersuchung von Realgasen im Technikum eingeleitet. Die intensiven Recherchen im Kontext von ESA und Hüttengasen zeigten neben der Aufbereitung von Koksofengas noch weitere Themen auf, die einen Mehrwert zur zweiten Förderphase leisten können. Dazu zählte insbesondere die Abtrennung von  $\text{CO}_2$  aus Hüttengasen sowie die Abtrennung von  $\text{CO}$  aus  $\text{N}_2$ -reichen Gasströmen.

## 2. Ablauf des Vorhabens

Das Teilvorhaben von Fraunhofer betraf die Arbeitspakete

- AP1: Plasma-(katalytische) Sauerstoffentfernung
- AP2: Thermische Sauerstoffentfernung
- AP3: Adsorptive und Absorptive Gasreinigung

In den Arbeitspaketen AP1 und AP2 erfolgte eine Maßstabsvergrößerung der in Förderphase 1 genutzten Versuchsanlagen und der Aufbau neuer Anlagen am Standort des Carbon2Chem®-Technikums in Duisburg. Hierbei konnte die Versuchsanlage zur Sauerstoffentfernung mittels NT-Plasma in Kooperation mit der Ruhr-Universität Bochum in Betrieb genommen werden und in beiden Reaktortypen (Surface-DBD und Volume-DBD) Messungen mit realen Koksofengasen durchgeführt werden. Demgegenüber gab es beim Aufbau der Containeranlage zur thermokatalytischen Sauerstoffentfernung Verzögerungen, da sicherheitsrelevante Teile der Versuchsanlage in Kooperation mit dem Lieferanten nachgerüstet werden mussten. Die endgültige Abnahme der Versuchsanlage verzögerte sich daher bis zum Ende der Vorhabenszeit, so dass die Versuche mit realen Koksofengas in das nachfolgende Übergangprojekt verschoben wurden. Der Fokus der Untersuchungen mit synthetischen Koksofengasmischungen im Carbon2Chem®-Labor in Oberhausen lagen auf dem Einsatz des CoMo-Katalysators und der Untersuchung seiner Aktivierung im Rahmen einer Vorsulfidierung. Das Versuchsprogramm wurde hierbei im Rahmen der regelmäßig stattfindenden Projekttreffen entsprechend den aktuellen Entwicklungen im Gesamtvorhaben mit den Projektpartnern festgelegt.

Während des Projektverlaufs änderte sich im Gesamtvorhaben der Fokus von Koksofengas-Wasserstoff zu Elektrolyse-Wasserstoff, so dass die Priorität der Koksofengasbehandlung gesenkt wurde. In der Folge rückte bei der ESA die Untersuchung zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Hochofen- und Konvertergas in den Fokus des Interesses. Im Rahmen des Projektverlaufs wurden notwendige Modifizierungen der Anlage für diese Betriebsweise vorgenommen. Gleichzeitig konnte die Funktionsweise insbesondere der Adsorber anhand von Versuchsergebnissen optimiert werden. Die in der ersten Hälfte der Projektlaufzeit geplanten kleinskaligen Untersuchungen zur Trennung von CO und N<sub>2</sub> lieferten zunächst vielversprechende Ergebnisse im Labor. Diese konnten jedoch in dynamischen Versuchen nicht bestätigt werden. Es zeigte sich, dass eine Hochskalierung in den Technikumsmaßstab mit den erzielten Kapazitäten und Selektivitäten der hergestellten Sorbentien nicht zielführend ist. Daher wurde eine eher grundlagenorientierte Untersuchung im Labor weitergeführt, um so eine stabile Datenbasis für eine spätere Hochskalierung in Folgevorhaben zu erhalten.

### 3. Wesentliche Ergebnisse

#### **Plasmakatalytische Sauerstoffentfernung**

Im Rahmen des Vorhabens konnte eine erfolgreiche Maßstabsvergrößerung eines Volume-DBD-Reaktors ausgehend von einem Glasreaktor für einen Gasdurchfluss von 0,1 Nm<sup>3</sup>/h auf einen Technikumsreaktor für einen Gasdurchfluss von 10 Nm<sup>3</sup>/h realisiert werden. Mit der erfolgreichen Inbetriebnahme dieses Reaktors in der neu konzipierten Versuchsanlage in Duisburg konnte der TRL-Level dieser Technologie auf den Wert 5 erhöht werden. Weiterhin wurden durch ergänzende Versuche im Labor unter Zugabe weiterer Spurenelemente zusätzliche Erkenntnisse über die Zusammenhänge bei der plasmakatalytischen Entfernung aus Koksofengasen gewonnen.

#### **Thermokatalytische Sauerstoffentfernung**

Die Untersuchungen in der zweiten Förderphase von Carbon2Chem<sup>®</sup> konzentrierten sich auf die detaillierte Untersuchung der Sauerstoffentfernung unter Einsatz eines CoMo-Katalysators von Clariant. Hier konnten durch die systematische Untersuchung der Vorbehandlung (Sulfidierung) sowie die Variation der H<sub>2</sub>S-Konzentration in synthetischen Koksofengasen wichtige Erkenntnisse über die Wirkmechanismen gewonnen werden. Weiterhin wurde eine maßstabsvergrößerte Versuchsanlage in Containerbauweise entworfen und aufgebaut, die für nachfolgend geplante weiterführende Untersuchungen mit realen Stahlwerksgasen verfügbar ist.

### **Electric Swing Adsorption**

Die Versuche zeigen, dass die Electric Swing Adsorption für eine Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Hüttengasen gut geeignet ist. Neben der guten Adsorption, die meist bei CO<sub>2</sub> gegeben ist, bietet die ESA die Möglichkeit CO<sub>2</sub> von CO getrennt und in hohen Konzentrationen zu gewinnen, wobei das CO<sub>2</sub> unter erhöhtem Druck zurückgewonnen werden kann. Im Kontext der Schließung von Kohlenstoffkreisläufen kann das CO<sub>2</sub> somit mit geringem Aufwand in die entsprechenden Prozesse wie z.B. die Methanolsynthese zurückgeführt werden, da durch den erhöhten Druck des CO<sub>2</sub> eine Verdichterstufe gespart werden kann.