

Experimentelle Untersuchung der sorptionsunterstützten Reformierung

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Norman Poboß
aus Ludwigsburg

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht
Mitberichter: Univ.-Prof. Dr. techn. Hermann Hofbauer
Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieten

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2016

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart

2016

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart.

Die wissenschaftliche Betreuung und Übernahme des Hauptberichtes erfolgte durch den Institutsleiter, Herrn Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht, dem ich meinen besonderen Dank ausspreche.

Für das Koreferat und dem Interesse an meiner Arbeit bedanke ich mich beim Studiendekan für Verfahrenstechnik und Vizestudiendekan für Technische Chemie der Technischen Universität Wien, Herrn Univ.-Prof. Dr. Dipl.-Ing. techn. Hermann Hofbauer.

Den Leitern der Abteilung Dezentrale Energieumwandlung (DEU) Herrn Dr.-Ing. Roland Berger, Frau Dr.-Ing. Anja Schuster, Herrn Dipl.-Ing. Mariusz Zieba und Herrn Dipl.-Ing. Heiko Dieter möchte ich dafür danken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben projektgebunden zu forschen und mir den Freiraum gelassen haben um meine Ideen für die Dissertation umsetzen zu können.

Bei allen Arbeitskollegen, bedanke ich mich für die fachlichen und freundschaftlichen Anregungen, durch die das Arbeiten am Institut interessant und kurzweilig war. Speziell bei den Kollegen und Freunden aus der Abteilung DEU bedanke ich mich bei: Nina Armbrust, Marcel Beirow, Theodor Beisheim, Ajay Bidwe, Alexandros Charitos, Heiko Dieter, Andreas Gredinger, Heiko Holz, Tommy Pfeifer, Alexander Schulze, Thorsten Strunz, Daniel Schweitzer, Glykeria Varela und Max Weidmann. Mein besonderer Dank gilt meinem Zimmerkameraden Craig Hawthorne für die umfassende Unterstützung bei jeglichen Fragen und Problemen.

Ohne die motivierten und interessierten Studenten, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten bei den Versuchen und Analysen mitgewirkt haben, wäre es nicht möglich gewesen diese Arbeit zu erstellen, wofür ich mich bedanken möchte bei: Nina Armbrust, Levente Bokor, Tobias Eder, Marius Eydner, Mathias Fink, Andreas Gredinger, Steffen Kicherer, Matthias Latzel, Soner Özhan, Sören Pfitzer, Yannic Rösslein, Karolina Swiecki, Nobuhiro Tanigaki, Liang Xiaofeng.

Bei den Kolleginnen aus dem Institutssekretariat: Ursula Docter, Renate Klein, Antje Radszuweit und Marja Steinlechner sowie bei den Kollegen aus der Werkstatt: Herbert Höll und Ralf Nollert möchte ich mich für die Hilfe und Geduld bedanken ohne die ein Auf- und

Umbau von Versuchsanlagen nicht möglich gewesen wäre, bzw. die Projektabwicklungen und administrativen Tätigkeiten nur schwer bewältigbar gewesen wären. Des Weiteren bedanke ich mich bei Ana Fernández und Andreas Gredinger bei der finalen Korrektur.

Abschließend möchte ich mich bei meiner lieben Frau Claudia Waker-Poboß für die unglaubliche Geduld und Unterstützung bedanken!

Pleidelsheim, August 2016

Norman Poboß

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird mittels experimentellen Untersuchungen eine Datengrundlage für die sorptionsunterstützte Reformierung geschaffen. Auf dieser Basis kann eine Vergasungsanlage nach dem gekoppelten Wirbelschichtprinzip ausgelegt bzw. betrieben werden. Als Ausgangspunkt für die Versuchsplanung werden Bewertungsgrößen und Einflussgrößen definiert und vor dem Hintergrund des aktuellen Forschungsstandes erörtert. Die Einflussgrößen: Biomasse, Vergasungstemperatur, Bettmaterialumlauftrate und Betaaustauschzeit, Raumgeschwindigkeit und Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis werden in das Versuchsprogramm aufgenommen und deren Auswirkung auf die Bewertungsgrößen in verschiedenartigen Wirbelschichtversuchs- und Demonstrationsanlagen untersucht.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass bei der sorptionsunterstützten Reformierung holzartige Waldresthölzer und biogene Rückstände aus der Landwirtschaft, wie bspw. Stroh, Rapskuchen und Gärreststoffe, im Vergaser eingesetzt werden können. Durch Untersuchungen im Labor-, Technikums- und Demonstrationsmaßstab wird für die sorptionsunterstützte Reformierung ein Temperaturbetriebsfenster von 650 °C bis 725 °C dargestellt. Es wird verdeutlicht, dass innerhalb dieses Temperaturfensters die Beeinflussung der Reaktionsgleichgewichte durch das Sorbens sukzessive mit steigender Temperatur zurückgeht und sich somit die Produktgaszusammensetzung der einer konventionellen Wasserdampfvergasung angleicht. Als eine entscheidende Größe für die Vergaserauslegung wird die Raumgeschwindigkeit untersucht und ein Bereich von $0,33 \text{ h}^{-1}$ bis $0,55 \text{ h}^{-1}$ festgelegt. Erweiternd zu diesen Untersuchungen im Technikums- und Labormaßstab bei 650 °C wird dieser Bereich auch im Demonstrationsmaßstab bei 678 °C bestätigt. In den Untersuchungen zur Einflussgröße Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis wird dargestellt, dass bei einer schwach-blasenbildenden Wirbelschicht ein Verhältnis von Wasserdampf-zu-Brennstoff von $0,70 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ ausreichend ist für den Vergasungsbetrieb. Die Versuchsergebnisse zum Einfluss der Bettmaterialumlauftrate und damit verbunden zur Betaaustauschzeit verdeutlichen, dass eine niedrige Umlauftrate bzw. hohe Betaaustauschzeit zu einer hohen Produktgasausbeute und niedrigen Koksausbeute führt. Auf Basis der Versuchsergebnisse im Demonstrationsmaßstab bei 650 °C wird mittels einer energetischen Prozessanalyse eine Umlauftrate von $\phi_{m,\text{CaO}} = 4,4 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ bestimmt.

Untersuchungen zum Teerverhalten zeigen, dass bei der sorptionsunterstützten Reformierung deutlich weniger hochmolekulare Primärteerverbindungen entstehen, da diese durch das Sorbens zu niedermolekularen Sekundärteerverbindungen aufgespalten werden.

Abstract

In this work, a data-driven foundation for the sorption enhanced reforming process will be created based on experimental investigations. On this basis, it is possible to design and/or operate a gasification system using the coupled fluidized bed principle. The starting point for the test planning is defined by evaluation parameters and influencing variables and discussed on the basis of the current state of research. As the influencing variables: biomass, gasification temperature, bed material circulation rate and bed exchange time, weight hourly space velocity and steam-to-fuel ratio are integrated into the testing programme and their effects on the evaluation parameters are investigated in a variety of fluidized bed test and demonstrator plants.

The experimental results show that in the sorption enhanced reforming process, ligneous residual forest woods and biogenic residues from agriculture, e.g. straw, rapeseed oil cake and fermenting residue can be used in the gasifier. Through investigations in laboratory, pilot plant and demonstrator scale, an operating temperature window from 650 °C to 725 °C is shown for the sorption enhanced reforming process. It is made clear that, within this temperature window, the influence of the reaction equilibrium by the sorbent declines successively with increasing temperature and thus the product gas composition approximates that of a conventional steam gasification. The influencing variable weight hourly space velocity is investigated in a range of 0.33 h⁻¹ to 0.55 h⁻¹ and established as a deciding factor in the design of gasification systems. Expanding on these investigations in the pilot plant and laboratory scale at 650 °C, this range is also confirmed in the demonstrator scale at 678 °C. In the investigation of the influencing variable steam to fuel a ratio of 0.70 mol mol_{Br,waf}⁻¹ is adequate for the sorption enhanced reforming process. The results of the investigation into the influence of the bed material circulation rate and therewith associated bed exchange time make it clear that a low bed material circulation rate respectively a high bed exchange time leads to a high yield of product gas and low char yield.

Investigations into the tar behaviour show that in the sorption enhanced reforming process, considerably fewer high-molecular gravimetric tar compounds arise, since these are split by the sorbent into low-molecular secondary tar compounds.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Kurzfassung	iii
Abstract	v
Nomenklatur und Symbolverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Ausgangssituation zu Beginn der Arbeit	2
1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung	4
1.3 Methodik	4
1.4 Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit	5
2 Grundlagen zur Biomassevergasung	7
2.1 Umwandlungsvorgänge bei der Biomassevergasung	7
2.2 Vergasungs- und Sekundärreaktionen	9
2.3 Primärteerbildungsvorgänge und sekundäre Teerreaktionen	11
2.3.1 Primärteerbildungsvorgänge	12
2.3.2 Homogene sekundäre Teerreaktionen	15
2.3.3 Heterogene sekundäre Teerreaktionen	19
2.4 Verfahrensbeschreibung der gekoppelten Wirbelschichtvergasung (DFB)	21
2.5 Forschungs- und Entwicklungsstand der gekoppelten Wirbelschichtvergasung	23
3 Sorptionsunterstützte Reformierung (SER)	25
3.1 Reaktionstechnische Grundlagen	25
3.2 Eigenschaften und mögliche Nutzungspfade des SER-Produktgases	29
3.3 Verfahrensbeschreibung des DFB-SER-Prozesses	30
3.4 Annahmen für die Beschreibung des SER-Prozesses	34
3.5 Definition der Bewertungsgrößen für den SER-Prozess	35

3.6	Definition der Einflussgrößen auf den SER-Prozess	40
3.6.1	Biomasse	41
3.6.2	Vergasungstemperatur	43
3.6.3	Bettmaterialumlauftrate und Betaustauschzeit	45
3.6.4	Raumgeschwindigkeit	47
3.6.5	Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis	49
3.6.6	Weitere Einflussgrößen	51
4	Versuchsplanung, -anlagen und Messmethoden	55
4.1	Abhängige und unabhängige Einflussgrößen	55
4.2	Versuchsplanung und Versuchsprogramm	57
4.2.1	Raumgeschwindigkeit und Semi-batch	57
4.2.2	Bettumlauftrate und Betaustauschzeit	59
4.2.3	Vergasungstemperatur	59
4.2.4	Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis	60
4.2.5	Biomasse	60
4.2.6	Weitere Einflussgrößen	61
4.2.7	Versuchsprogrammübersicht	62
4.3	Technikums-, Demonstrations- und Laboranlage	62
4.3.1	Technikumsanlage	63
4.3.2	Demonstrationsanlage	65
4.3.3	Laboranlage	67
4.4	Eingesetzte Messtechnik und Messmethoden	68
5	Experimentelle Untersuchungen	73
5.1	Experimentelle Untersuchung zum Einfluss der Biomasse	73
5.1.1	Auswahl und physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Biomassen	73
5.1.2	Untersuchung zum Einfluss der Biomassediversität	75
5.1.3	Untersuchung zum Einfluss des Biomassewassergehaltes	81
5.1.4	Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen Untersuchung zum Einfluss der Biomasse	84
5.2	Experimentelle Untersuchung zum Einfluss der Vergasungstemperatur	86
5.2.1	Untersuchung in der Semi-batch Technikumsanlage	86
5.2.2	Untersuchung zur Teerreformierung in der Laboranlage	96
5.2.3	Untersuchung in der DFB-Technikums- und Demonstrationsanlage	101

5.2.4	Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen Untersuchung der Einflussgröße Vergasungstemperatur	105
5.3	Experimentelle Untersuchung zum Einfluss der Raumgeschwindigkeit	110
5.3.1	Raumgeschwindigkeit: Untersuchungen in der Semi-batch-Technikumsanlage	110
5.3.2	Gasraumgeschwindigkeit: Untersuchungen in der Laboranlage	117
5.3.3	Kopplung von Raumgeschwindigkeit und Gasraumgeschwindigkeit	121
5.3.4	Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen Untersuchung der Einflussgröße Raumgeschwindigkeit	122
5.4	Experimentelle Untersuchung zum Einfluss von Wasserdampf-zu-Brennstoff	123
5.5	Experimentelle Untersuchung zum Einfluss der Bettmaterialumlaufzeit	129
5.5.1	Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen Untersuchung der Einflussgröße Bettmaterialumlaufzeit	133
5.5.2	Energetische Prozessbetrachtung der sorptionsunterstützten Reformierung	134
6	Zusammenfassung und Ausblick	139
A	Anhang	145
A.1	Hintergründe und Herleitungen	145
A.1.1	Begriffsdefinition Reformierung und Vergasung	145
A.1.2	Kohlenstoffbilanz	145
A.1.3	Herleitung des CaO-Anteils im SER-Vergaserwirbelbett	147
A.1.4	Herleitung der Betaaustauschzeit	149
A.1.5	Herleitung der SER-Einflussgröße Wasserdampf-zu-Brennstoff	149
A.1.6	Hintergründe zur experimentellen Untersuchung der Gasraumgeschwindigkeit	150
A.1.7	Herleitung des Kopplungsfaktors zwischen der Raum- und Gasraumgeschwindigkeit	151
A.1.8	Herleitung der Umrechnung von den Bettumlaufzeiten $\dot{n}_{\text{Ca}}/\dot{n}_{\text{CO}_2}$ zu $\phi_{m,\text{CaO}}$	152
A.2	Biomasse- und Bettmaterialzusammensetzung	153
A.3	Messtechnik und Messbereich	154
A.4	Experimentelle Untersuchung	155
A.4.1	Brennstoffdiversität und -wassergehalt	155

A.4.2	Vergasungstemperatur: Semi-batch-Untersuchungen in der Technikumsanlage	156
A.4.3	Vergasungstemperatur: Semi-batch-Untersuchung in der Laboranlage	157
A.4.4	Vergasungstemperatur: DFB-Untersuchungen in der Technikums- u. Demonstrationsanlage .	158
A.4.5	Raumgeschwindigkeit: Semi-batch-Untersuchungen in der Technikumsanlage	159
A.4.6	Raumgeschwindigkeit: DFB-Untersuchungen in der Demonstrationsanlage	160
A.4.7	Gasraumgeschwindigkeit: Semi-batch-Untersuchungen in der Laboranlage	163
A.4.8	Wasserdampf-zu-Brennstoff: Semi-batch-Untersuchungen in der Technikumsanlage	165
A.4.9	Bettmaterialumlauftrate: DFB-Untersuchungen in der Technikumsanlage	166
Literatur		167

Nomenklatur und Symbolverzeichnis

Formelzeichen lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Fläche, Querschnittsfläche
c_p	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_{p,m}$	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
d_p	μm	Partikeldurchmesser
$d_{p,50}$	μm	Medianwert der Partikelgrößenverteilung
h	kJ kg^{-1}	spez. Enthalpie
H_u	MJ kg^{-1}	Heizwert
M	kg	Masse
\dot{M}	kg h^{-1}	Massenstrom
M_M	g mol^{-1}	Molmasse
n	mol	Mole
\dot{n}	mol h^{-1}	Molenstrom
p_j, p	N m^{-2}	Partialdruck, Druck
\dot{Q}	J s^{-1}	Wärmestrom
r_b	kJ kg^{-1}	spez. Verdampfungswärme
\mathfrak{R}	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$	allgemeine ideale Gaskonstante ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$s_{m,j}^0$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Standardentropie der Komponente j
t, t_V, t_0, t_E	h	Versuchszeitpunkt, -zeitraum, -beginn, -ende
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	Volumenstrom
u_{mf}	m s^{-1}	minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit
u_0	m s^{-1}	Leerrohrgeschwindigkeit
u_t	m s^{-1}	Austragegeschwindigkeit
x_i	kg kg^{-1}	Massenanteil der Komponente i
$x_{m,i}$	mol mol^{-1}	Molenanteil der Komponente i
X_{m,CO_2}	$\%$	molarer CO_2 -Abscheidegrad
y_i	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	Volumenanteil der Komponente i (Vol.-%)
Y_i	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}, \text{kg kg}^{-1}$	Ausbeute der Komponente i

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Formelzeichen lateinische Buchstaben – Fortsetzung

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$Y_{m,i}$	mol mol^{-1}	molare Ausbeute der Komponente i
$\dot{Y}_{m,i}$	$\text{mmol kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	temperaturbezogene Ausbeute der Komponente i
Y_{m,CO_2}^*	mol mol^{-1}	molare CO_2 -Ausbeute vor der CO_2 -Abscheidung
Υ	–	Fugazitätskoeffizient

Formelzeichen griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
γ_i	kg kg^{-1}	Massenanteil der Brennstoffkomponente i (mas.-%)
$\Delta h_{m,Rea}$	kJ mol^{-1}	molare Reaktionsenthalpie
ΔH_{Rea}	kJ	Reaktionsenthalpie
$\Delta h_{m,j}^0$	kJ mol^{-1}	molare Standardbildungsenthalpie der Komponente j
$\Delta g_{m,Rea}^0$	kJ kmol^{-1}	molare freie (Gibb'sche) Reaktionsenthalpie (bei p^0)
$\Delta s_{m,Rea}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Reaktionsentropie
Λ_i	%	Umsatz der Komponente i
ν_j	–	stöchiometrischer Koeffizient
ρ_i	kg m^{-3}	Dichte der Komponente i
τ_{Wb}	min	Bettaustauschzeit
τ_{st}	min	Raumzeit
ϕ_i	var.	allg. Einflussgröße i
ϕ_{Bio}	–	Einflussgröße: Biomasse
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},stoic}$	mol mol^{-1}	molare, stöchiometrische Einflussgröße: Wasserdampf zu Brennstoff
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB}$	mol mol^{-1}	molare Einflussgröße: Wasserdampf zu Brennstoff
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SC}$	mol mol^{-1}	molare Einflussgröße: Wasserdampf zu Kohlenstoff
ϕ_{WHSV}	h^{-1}	Einflussgröße: Raumgeschwindigkeit
$\bar{\phi}_{WHSV}$	h^{-1}	gemittelte Raumgeschwindigkeit im Semi-batch-Betrieb
ϕ_{WHSV}^0	h^{-1}	Raumgeschwindigkeit zum Semi-batch- Versuchsbeginn
ϕ_{GHSV}	h^{-1}	Einflussgröße: Gasraumgeschwindigkeit
$\bar{\phi}_{GHSV}$	h^{-1}	gemittelte Gasraumgeschwindigkeit
ϕ_{Reakt}	$\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Einflussgröße: Reaktorquerschnittsflächenbelastung
ϕ_{Sorb}	–	Einflussgröße: Sorbens
$\phi_{m,\text{CaO}}$	mol mol^{-1}	Einflussgröße: Bettumlauftrate
ψ_i	var.	allg. Bewertungsgröße i

Indizes und Abkürzungen hochgestellt

Zeichen	Bedeutung
+	in den Bilanzraum eintretende Strömung
–	aus den Bilanzraum austretende Strömung
$\bar{\psi}, \bar{\phi}$	Mittelwert, resp. integraler Mittelwert
V	Vergaser
R	Regenerator
K	Karbonator
DE	Dampferzeuger
PA	Produktgasaufbereitung
AGK	Abgaskühler
AK	Aschekühler
$LUVVO$	Luftvorwärmer
0	zum Zeitpunkt t_0 bzw. Standardbedingungen (298 K, 1013 hPa)

Indizes und Abkürzungen tiefgestellt

Zeichen	Bedeutung
Abg	Abgas
A	Asche
b	Verdampfung
Bio	Biomasse
Br	Brennstoff
C_{Fix}	fixer Brennstoffkohlenstoff
D	Dampf
exo	exotherm
$endo$	endotherm
G	Gleichgewicht
$GCMS$	gaschromatographisch mit Massenspektrometer ermittelter Teergehalt
$GHSV$	Gasraumgeschwindigkeit (engl. Akronym: Gas Hourly Space Velocity)
$grav.$	gravimetrisch ermittelter Teergehalt
$i.r.$	im Rohzustand
i, j, k	Variablen
$i.N.$	im Normzustand (273 K, 1013 hPa)
$Koks$	Koks
L	Luft

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Indizes und Abkürzungen tiefgestellt – Fortsetzung

Zeichen	Bedeutung
<i>m</i>	molar
<i>min</i>	Minimum
<i>max</i>	Maximum
<i>p</i>	Partikel
<i>Prod</i>	Produktgas
<i>Reakt</i>	Reaktor
<i>RT</i>	restliche Bettmaterialbestandteile (z. B. SiO ₂)
<i>st</i>	Raumzeit (engl. Akronym: space time)
<i>SB</i>	Wasserdampf-zu-Brennstoff (engl. Akronym: Steam to Biomass)
<i>SC</i>	Wasserdampf-zu-Kohlenstoff (engl. Akronym: Steam to Carbon)
<i>SemiBatch</i>	Semi-batch-Betriebsmodus
<i>Sorb</i>	Sorbens
<i>stoic</i>	stöchiometrisch
<i>Teer</i>	Teer
<i>th</i>	thermisch
<i>U</i>	Bettumlauf (kurz Umlauf)
<i>Verl</i>	Verlust
<i>Verb</i>	verbraucht
<i>VM</i>	flüchtige Brennstoffbestandteile (engl. Akronym: Volatile Matter)
<i>waf</i>	wasser- und aschefrei
<i>wf</i>	wasserfrei
<i>wtf</i>	wasser- und teerfrei
<i>Wb</i>	Wirbelbett
<i>WHSV</i>	Raumgeschwindigkeit (engl. Akronym: Weight Hourly Space Velocity)

Dimensionslose Größen

Zeichen	Bedeutung
<i>Ar</i>	Archimedeszahl
<i>f</i>	Kopplungsfaktor zwischen ϕ_{WHSV} und ϕ_{GHSV}
<i>K_G</i>	Gleichgewichtskonstante
<i>u[*]</i>	Dimensionslose Fluidisierungsgeschwindigkeit
<i>u_t[*]</i>	Dimensionslose Austragegeschwindigkeit
<i>d_p[*]</i>	Dimensionslose Partikelgröße
<i>d_{p,50}[*]</i>	Dimensionsloser Medianwert der Partikelgrößenverteilung

Mathematische Operatoren

Zeichen	Bedeutung
Δ	Differenz
$\frac{d\psi_j}{d\phi_i}$	Differentialquotient
$\frac{\Delta\psi_j}{\Delta\phi_i}$	Differenzenquotient
Σ	Summe
Π	Produkt

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
DFB	Dual zirkulierende Wirbelschicht (engl. Akronym: Dual Fluidized Bed)
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
konv.	konventionell
LEGS	Kalkstein unterstützte Reformierung von Festbrennstoffen (engl. Akronym: Lime Enhanced Gasification of Solid fuels)
TGA	Thermogravimetrische-Analyse
SER	sorptionsunterstützte Reformierung (engl. Akronym: Sorption Enhanced Reforming)
SNG	Erdgasersatz (engl. Akronym: Substitute Natural Gas)
WG	Wassergas-Reaktion
WGS	Wassergasshift-Reaktion
CEN	Comité Européen de Normalisation

1 Einleitung

Im Interesse des Klima- und Umweltschutzes strebt die Bundesregierung im *Energiekonzept 2010* bis zum Jahr 2050 einen Anteil erneuerbarer Energien an der Bruttostromerzeugung bis zu 80 % an [11, 81]. Bis zum Jahr 2025 soll nach dem novellierten erneuerbaren Energiegesetz (EEG)¹ der Anteil 40 % bis 45 % betragen und bis zum Jahr 2035 auf 55 % bis 60 % steigen. Die aktuellste Studie der Schriftenreihe *Leitstudie 2011* von [136], welche im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) angefertigt und nach einer kritischen Analyse von [87], als „...ein wertvolles Werkzeug zur Gestaltung zukünftiger Energiepolitik...“ befunden wurde, beschreibt in verschiedenen Szenarien die mittel- und langfristige Entwicklung der Energieversorgung in Deutschland. Nach dieser werden anteilig an der Gesamtbruttostromerzeugung für die nächsten Jahrzehnte die Windenergie und Photovoltaik dynamisch zunehmen und ab dem Jahr 2050 mit etwa 55 % in der Summe die Protagonisten für die Bruttostromerzeugung darstellen.

Um das Ziel der nachhaltigen Vollversorgung aus erneuerbaren Energien zu erreichen muss berücksichtigt werden, dass die stark fluktuierenden und saisonal abhängigen Wind- und Solarenergien effizient nutzbar gemacht werden und die Endenergien Strom, Wärme und Kraftstoffe jederzeit und ohne Nutzungsbeschränkung zur Verfügung stehen [186]. Eine Maßnahme zur effizienteren Strombereitstellung besteht im Strom- und Verteilernetzausbau, der nach dem Bundesbedarfsplangesetz bis zum Jahr 2022 durch rund 2.800 km neue Übertragungsleitungen und 2.900 km Trassenmodernisierung vorangetrieben wird [12, 27]. Speicher sind ein wichtiges Element im Stromsystem um die Abweichungen zwischen Stromerzeugung und -nachfrage auszugleichen. Die Speicherfähigkeit von Strom und seine Ersetzbarkeit durch andere Produkte ist nach dem *zweiten Monitoring-Bericht Energie der Zukunft* derzeit aus technischen und wirtschaftlichen Gründen noch nicht in großem Umfang möglich und wird demzufolge auch intensiv durch öffentliche Förderinitiativen wie bspw. dem 6. Energieforschungsprogramm *Energiespeicher* erforscht [13].

Eine Möglichkeit die Fluktuationen im Stromnetz auszugleichen sieht die Deutsche Energie Agentur GmbH in der Umwandlung von Primärenergieträgern in speicherbare chemische

¹§1 Abs.2 Satz 1 EEG 2014

Sekundärenergieträger wie Wasserstoff und kohlenstoffbasierte Brennstoffe, bspw. Methan, nach dem Power-to-Gas-Verfahren [64]. In diesem Prozess wird bei Zeiten von Stromüberschuss mittels Elektrolyse Wasserstoff erzeugt und dieser entweder direkt in das bestehende Erdgasnetz eingespeist² oder zu Methan synthetisiert, womit die Einspeisung grundsätzlich jederzeit möglich ist, sofern die gleiche Menge an anderer Stelle entnommen wird [65]. Der gasförmige Brennstoff steht dadurch für verschiedene Nutzungsbereiche innerhalb der gesamten Gasinfrastruktur zur Verfügung und verbindet somit dieses mit dem Stromsystem. Die dena-Strategieplattform sieht vor in Deutschland bis zum Jahr 2020 eine Power-to-Gas-Anlagenkapazität von 1.000 MW_{el} zu installieren.

Neben dem Power-to-Gas-Verfahren stellt die thermochemische Vergasung eines biogenen Primärenergieträgers ein alternatives Verfahren dar, um die Gasinfrastruktur und das Stromsystem mittels eines speicherbaren Sekundärenergieträgers zu verbinden. Unter den diversen technologisch zur Verfügung stehenden Vergasungsverfahren hebt sich die sorptionsunterstützte Reformierung (SER³) durch ihr wasserstoffreiches und kohlenstoffdioxidarmes Produktgas hervor. Bei diesem Vergasungsprozess können die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen den Produktgasbestandteilen Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid- bzw. -dioxid durch die Auswahl der Prozessbedingungen eingestellt werden.

Durch diese Flexibilität eignet sich das SER-Produktgas sowohl für die Aufbereitung zu Biowasserstoff als Kraftstoff und Energieträger für die Brennstoffzelle, als auch für Fischer-Tropsch-Syntheseprozesse zur Flüssigkraftstoffherzeugung wie bspw. Diesel, Benzin, Kerosin und Methanol. Entsprechend der Syntheseprozessführung kann das Produktgas auch zu Methan aufbereitet werden und steht somit als Erdgassubstitut der Gasinfrastruktur zur Verfügung.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag um die Vorgänge bei der sorptionsunterstützten Reformierung zu verdeutlichen, womit die Einflussmöglichkeiten auf die Produktgaseigenschaften hervorgehoben werden und die Einführung dieses Vergasungsprozesses in die Energiewirtschaft weiter herangeführt wird.

1.1 Ausgangssituation zu Beginn der Arbeit

In den Jahren 2000 bis 2006 wurde am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) (damalige Bezeichnung Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD)) in Zusammenarbeit mit diversen Projektpartnern die Vergasungstechnik in verschiedenen nationalen

²maximal können 2 % Wasserstoff integriert werden

³engl. Akronym: Sorption Enhanced Reforming

und internationalen Forschungsprojekten intensiv bearbeitet und veröffentlicht [17, 68, 97, 126, 128, 160, 161, 194, 195]. Neben Luft- und konventionellen Wasserdampfvergasungsprozessen wurde in diesen Forschungsvorhaben die Machbarkeit der sorptionsunterstützten Biomasse- und Braunkohlevergasungsverfahren (SER und LEGS⁴) dargestellt und somit die Basis für die vorliegende Arbeit gelegt.

Zu dieser Zeit wurden für die Projektabwicklungen verschiedene Versuchsanlagen im Institutstechnikum aufgebaut bzw. für die Forschungsziele erweitert: bspw. wurde im Jahre 2000 von [134] eine stationäre Wirbelschichtversuchsanlage fertiggestellt, für die Machbarkeitsuntersuchungen der sorptionsunterstützten Reformierung (s. o.) von [128] modifiziert und mit der Teermesstechnik nach dem damalig entwickelten CEN⁵-Standard [29] von [107] erweitert.

Ab dem Jahr 2006 war ein Hauptforschungszweig am Institut die Untersuchung zur Kohlenstoffdioxidabscheidung aus Kraftwerksabgasen, weswegen für die Forschungsprojekte [28, 30, 76] eine gekoppelte Wirbelschichtversuchsanlage von [32] aufgebaut wurde.

Neben diesen Projekten begann im Jahr 2006 ein SER-Forschungsprojekt [3], das den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit darstellt. Dieses EU-Forschungsvorhaben baut auf dem SER-Machbarkeitsprojekt [68] auf (s. o.) und hatte zum Ziel weiterführende SER-Grundlagenuntersuchungen in einer gekoppelten Wirbelschichtanlage im Technikumsmaßstab durchzuführen; bis hin zur Darstellung des SER-Verfahrens in einer bestehenden 8 MW_{th}-Wirbelschichtvergasungsanlage in Güssing [118, 181]. Demzufolge wurde im Kontext dieser Arbeit die gekoppelte Wirbelschichtanlage zur Kohlenstoffdioxidabscheidung für die SER-Vergasungsuntersuchung modifiziert und messtechnisch erweitert.

Parallel zu diesem Projekt wurden im Rahmen dieser Arbeit diverse nationale Forschungsprojekte bearbeitet, in denen detaillierte Fragestellungen zur sorptionsunterstützten Reformierung erforscht und beantwortet werden konnten [1, 2, 34, 59]. Auf Basis der Kenntnisse aus den Grundlagenuntersuchungen dieser Projekte konnte im Jahr 2010 im Institutstechnikum eine 200 kW_{th} gekoppelte SER-Demonstrationsanlage aufgebaut und die Ziele des Forschungsprojekts [23] erreicht werden [92, 204].

Zu Beginn dieser Arbeit waren am Institut noch keine umfassenden Kenntnisse der beeinflussenden Größen auf die sorptionsunterstützte Reformierung bekannt, auf deren Basis eine SER-Reaktorauslegung erfolgen hätte können – womit sich das nachfolgende Ziel der Arbeit definiert.

⁴engl. Akronym: Lime Enhanced Gasification of Solid fuels

⁵franz. Akronym: Comité Européen de Normalisation

1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, mittels experimentellen Untersuchungen die wesentlichsten Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf die sorptionsunterstützte Reformierung darzustellen. Aus dieser Zielsetzung lassen sich folgende Aufgaben formulieren:

1. Definition von Bewertungsgrößen als Basis für die Versuchsergebnisanalyse.
2. Identifikation und Definition von abhängigen und unabhängigen Einflussgrößen auf den SER-Prozess als Ausgangssituation für die Versuchsplanung und -durchführung.
3. Durchführung von experimentellen Untersuchungen und Analyse der Versuchsergebnisse.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen sollen sowohl grundlegende Vorgänge bei der sorptionsunterstützten Reformierung ermittelt, als auch für den tatsächlichen Anwendungsfall zu erwartende Betriebszustände offengelegt werden. Der Fokus dieser Untersuchung liegt neben dem eigentlichen Vergasungsprodukt, dem Produktgas und seiner Zusammensetzung, auch auf dem Nebenprodukt, dem Teer mit seinen Vorgängen zur Entstehung und Reformierung. Des Weiteren müssen Daten zur Sorbatausbeute und zum Kohlenstoffumsatz ermittelt werden, um den gesamten Vergasungs- und Regeneratorprozess erfassen zu können.

Die Versuchsergebnisse und -analysen sollen eine Basis darstellen um zukünftige SER-Reaktoren grundlegend auslegen und betreiben zu können.

1.3 Methodik

Entsprechend der Zielsetzung unterteilt sich die Vorgehensweise und Methodik dieser Arbeit in zwei chronologisch aufeinander aufbauende Abschnitte:

Abschnitt 1 Der erste Abschnitt beinhaltet die experimentelle SER-Grundlagenuntersuchung im Labor- und Technikumsmaßstab. Unter diesen Rahmenbedingungen können Prozessgrößen systematisch variiert und isoliert voneinander betrachtet werden. Für diesen Versuchsabschnitt wurden Versuchsanlagen aufgebaut bzw. für das SER-Versuchsprogramm modifiziert.

Abschnitt 2 Die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse vom Labor- und Technikumsmaßstab auf den realen Betrieb soll im zweiten experimentellen Teil in einer gekoppelten SER-Technikums- und Demonstrationsanlage überprüft und bestätigt werden. Hierbei werden unter realitätsnahen Bedingungen Versuche durchgeführt und mit den selben Analysemethoden wie im Abschnitt 1 die Versuchsergebnisse ausgewertet.

Die in dieser Arbeit gesammelten Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden im Kontext der in der Vergangenheit von anderen Wissenschaftlern und Instituten getätigten und veröffentlichten Arbeiten eingeordnet und interpretiert.

1.4 Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit

Die in dieser Arbeit aufgezeigten Ergebnisse wurden vom Autor dieser Arbeit zum Teil an anderen Stellen als Hauptautor veröffentlicht und werden im Folgenden deutlich gemacht: Erste experimentelle Semi-batch- und DFB-Versuchsergebnisse in der Technikumsanlage zu den Einflussgrößen Vergasungstemperatur und Bettmaterialumlauftrate wurden beim Abschluss des SER-Forschungsprojektes [3] im Rahmen der Berichterstattung [149], des Konferenzbeitrages [152] und der Journalpublikation [153] veröffentlicht. Im Abschlussbericht des Forschungsvorhabens *BTG-Brennflex* [1] wurden Semi-batch und DFB-Ergebnisse zum Einfluss der Biomasse, der Vergasungstemperatur, der Raumgeschwindigkeit und des Wasserdampf-zu-Brennstoff-Verhältnisses auf den SER-Prozess im Endbericht [151], in den Konferenzbeiträgen [150, 154] und in der Journalveröffentlichung [147] dargestellt.

In diesen Arbeiten hat der Hauptautor die Versuche geplant und mit Hilfe der aufgeführten Koautoren durchgeführt. Der Hauptautor hat hierbei die Versuchsergebnisse ausgewertet und wissenschaftliche Folgerungen daraus abgeleitet. Des Weiteren hat der Hauptautor die Veröffentlichung ausgearbeitet, dokumentiert und eingereicht.

2 Grundlagen zur Biomassevergasung

Als Ausgangspunkt dieser Arbeit werden in diesem Kapitel die grundlegenden Umwandlungsvorgänge bei der Biomassevergasung mit dem Schwerpunkt auf der allothermen Wasserdampfvergasung eingeführt sowie das Prinzip und der Entwicklungsstand der gekoppelten Wirbelschichtvergasung dargestellt.

2.1 Umwandlungsvorgänge bei der Biomassevergasung

Das Ziel der Biomassevergasung ist es, einen biogenen Festbrennstoff durch eine thermochemische Umwandlung in einen gasförmigen Sekundärenergieträger zu überführen. Vom Ausgangsstoff zeitlich und räumlich entkoppelt kann dieser Energieträger dann in weiteren thermo-chemischen Prozessen in End- bzw. Nutzenergie umgewandelt werden [105].

Bei der thermo-chemischen Vergasung werden unter Wärmeeinfluss die makromolekularen Biomassebestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin (siehe Abbildung 2.2) des Primärenergieträgers aufgespalten und mit einem Oxidationsmittel, dem Vergasungsmittel, in Reaktion gebracht. Dieser Umwandlungsprozess verläuft in Stufen und kann in die drei Hauptprozessschritte Aufheizung und Trocknung, pyrolytische Zersetzung und Vergasung durch das Vergasungsmittel aufgeteilt werden (vgl. Abbildung 2.1) [16, 24, 25, 96, 99, 105, 115, 184].

Im initiierenden Trocknungsprozess verdampft das im Festbrennstoff in freier und gebundener Form vorliegende Wasser, wobei nach [22] die Trocknungsfront von außen nach innen in das Biomassepartikel wandert. Bei sehr hohen Aufheizraten kann es zu einer Sprengung der Zellwände und damit schon in der Trocknungsphase zu einer strukturellen Veränderung des Biomassepartikels kommen [105].

Ab einer Temperatur von ca. 150 °C beginnt die pyrolytische Zersetzung der eingangs aufgeführten makromolekularen Biomassebestandteile. Bei diesem Vorgang spalten sich gasförmige Fragmente von den Grundstrukturen ab, wobei mit fortschreitendem Abbau Koks als polykondensierter Aromat und fester Überrest der Ligninzersetzung zurückbleibt. In dieser Phase setzen sich die gasförmigen Fragmente zusammen aus nicht-kondensierbaren

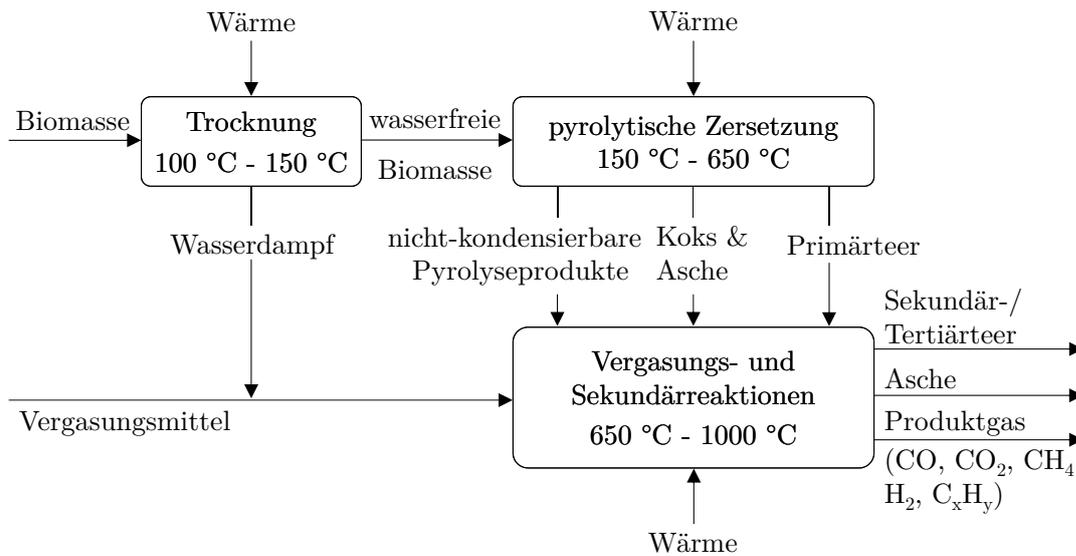


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Umwandlungsvorgänge bei der Biomassevergasung, angelehnt an [99, 105, 116]

Bestandteilen (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 und C_xH_y ¹), Ammoniak- (NH_3), Schwefel- (H_2S , COS) und Chlorverbindungen (HCl), sauerstoffreichen Carbonsäure- und alkoholischen Verbindungen sowie hochmolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen, die bei Raumtemperatur flüssig und fest sind und im Sammelbegriff Teer zusammengefasst werden. Die hochmolekularen Teerverbindungen, die auf den Brennstoffzerfall zurückzuführen sind und noch keine weiteren Reaktionen mit einem Reaktionspartner erfahren haben, werden als Primärteere bezeichnet [66, 107, 129, 132, 133, 190].

Abhängig von den Rahmenbedingungen können die genannten Pyrolyseprodukte sowohl mit dem Vergasungsmittel als auch mit anderen Reaktionspartnern in Vergasungs- bzw. Sekundärreaktionen weiter reagieren resp. weiteren Umwandlungsreaktionen unterliegen. In dieser Arbeit wird der allgemeine Begriff Sekundärreaktion für die Teerreaktions- und Umwandlungsvorgänge mit *sekundäre Teerreaktion* konkretisiert, wobei damit alle Folgereaktionen der Primärteere zu Sekundär- und Tertiärteerverbindungen beschrieben werden.

Unter realen Bedingungen laufen die einzelnen Prozessschritte der thermo-chemischen Konversion eines Biomassepartikels nicht räumlich und zeitlich getrennt voneinander ab, sondern sind abhängig vom Vergasungsreaktoraufbau und den Prozessrahmenbedingungen wie z. B. Brennstoffbeschaffenheit, Anwesenheit eines Katalysators oder Prozesstemperatur und können somit auch gleichzeitig ablaufen [26, 89, 107, 184]. Speziell in Wirbelschichtvergasern laufen nach [109] diese Prozesse simultan ab, wobei sich die Produkte der einzelnen Prozessschritte vermischen und miteinander interagieren.

¹Zusammenfassung für nicht-kondensierbare Kohlenwasserstoffe (siehe Kap. 3.5)

2.2 Vergasungs- und Sekundärreaktionen

Die in Abbildung 2.1 eingeführten Pyrolysefolgereaktionen lassen sich unterteilen in heterogene und homogene Vergasungs- und Sekundärreaktionen. Mit dem Fokus auf die Folgereaktionen der nicht-kondensierbaren Gasbestandteile und festen Koksrückstände werden in Tabelle 2.1 und in Kap. 3 die wesentlichen homogenen und heterogenen Vergasungs- und Sekundärreaktionen aufgeführt, wobei Koks vereinfacht dargestellt wird als elementarer Kohlenstoff. Die Vorgänge bei der pyrolytischen Zersetzung der makromolekularen Biomassebestandteile und der damit verbundenen Entstehung der Primärteere bzw. Umwandlungsprozesse in den sekundären Teerreaktionen werden vertiefend in Kap. 2.3 vorgestellt.

Der heterogene Reaktionspfad beinhaltet alle Gas-Feststoffreaktionen und lässt sich in vier weitere mögliche Konversionspfade unterteilen:

- Vergasungsreaktionen zwischen dem Vergasungsmittel und dem Pyrolysekoks, mit dem Fokus auf die Wasser-Gas Reaktionen Gl. (2.4), (2.5) bei der Wasserdampfvergasung.
- Reaktionen zwischen den nicht-kondensierbaren Gasbestandteilen und dem Pyrolysekoks nach der Boudouard-Reaktion Gl. (2.7) und der hydrierenden Vergasung Gl. (2.6).
- Sorptionsvorgänge: Reaktionen zwischen den nicht-kondensierbaren Gasbestandteilen (CO_2) und einem festen Sorbens (CaO) nach Gl. (3.1); dieser Vorgang stellt die Grundlage der sorptionsunterstützten Reformierung dar (siehe Kap. 3).
- Katalytische Gas-Feststoffreaktionen: Teerverbindungen werden in sekundären Teerreaktionen an einer Feststoffoberfläche (Koks, Sorbens, Asche u. a.) katalytisch umgesetzt (siehe Kap. 2.3).

Der homogene Reaktionspfad beschreibt die Konversionsvorgänge in der Gasphase, die sich im Wesentlichen auf drei Reaktionspfade beschränken:

- Reaktionen zwischen nicht-kondensierbaren gasförmigen Verbindungen und dem Vergasungsmittel nach Gl. (2.8)-(2.15), wobei bei der Wasserdampfvergasung die Wassergas-Shift Gl. (2.10) u. die CH_4 -Reformierung Gl. (2.11),(2.12) hervorzuheben sind [96].
- Reaktionen zwischen nicht-kondensierbaren gasförmigen Verbindungen untereinander, was durch die Rückreaktionen von Gl. (2.4)-(2.7) und (2.10)-(2.15) verdeutlicht wird.
- Sekundäre Teerreaktionen zwischen gasförmigen Teerverbindungen mit dem Vergasungsmittel, den nicht-kondensierbaren gasförmigen Verbindungen und anderen Teerverbindungen sowie intramolekulare Teerumwandlungsvorgänge (siehe Kap. 2.3).

Neben den unter Tabelle 2.1 aufgeführten Hauptreaktionen sowie den angesprochenen und in Kap. 2.3 noch vorgestellten Teerverbindungen gibt es eine Vielzahl weiterer heterogener

und homogener Nebenreaktionen, die zu Produktgasbestandteilen wie bspw. NH_3 , HCN , H_2S , COS , HCl , NaCl u. a. führen. Sie können einen wesentlichen negativen Einfluss auf die nachgeschalteten Prozesse, die Anlagenperipherie und demzufolge auf den Aufwand zur Produktgasreinigung haben [73, 96, 105, 115]. Allgemein kann die Biomassevergasung mit Wasserdampf als Vergasungsmittel nach Gl. (2.1) formuliert werden. Bei einem theoretisch vollständigen Umsatz werden aus dem wasser- und aschefreien Brennstoff, dargestellt als Ersatzmolekül $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r$, die gasförmigen Produkte H_2 und CO_2 , sowie beispielhaft nach [96, 105, 115, 198] die Schwefel- und Stickstoffverbindungen H_2S und NH_3 entstehen:

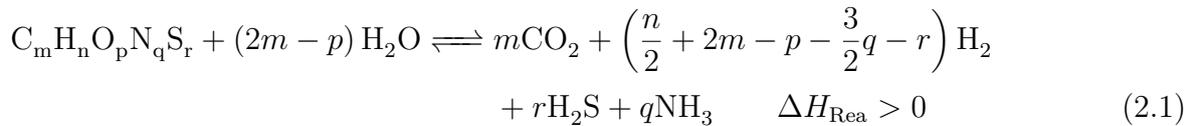


Tabelle 2.1: Hauptreaktionen der Biomasse-Wasserdampfvergasung [16, 66, 79, 96, 105, 116, 197]

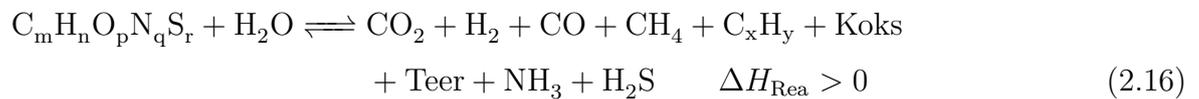
Reaktionsname	Reaktionsgleichung	$\Delta h_{m,\text{Rea}}^0$ in kJ mol^{-1} ^a Gl.
Heterogene Reaktionen		
Vollständige Oxidation	$\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	-394 (2.2)
Partielle Oxidation	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$	-111 (2.3)
Wasser-Gas (i)	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	131 (2.4)
Wasser-Gas (ii)	$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	90 (2.5)
Hydrierende Vergasung	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	-75 (2.6)
Boudouard	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	172 (2.7)
Homogene Reaktionen		
CO-Oxidation	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	-283 (2.8)
H_2 -Oxidation	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-242 (2.9)
Wassergas-Shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41 (2.10)
CH_4 -Reformierung (i)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	206 (2.11)
CH_4 -Reformierung (ii)	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	165 (2.12)
C_xH_y -Reformierung (i)	$\text{C}_x\text{H}_y + 2x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons x\text{CO}_2 + (2x + 0,5y)\text{H}_2$	> 0 (2.13)
C_xH_y -Reformierung (ii)	$\text{C}_x\text{H}_y + x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons x\text{CO} + (x + 0,5y)\text{H}_2$	> 0 (2.14)
C_xH_y -Reformierung (iii)	$\text{C}_x\text{H}_y + x\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2x\text{CO} + 0,5y\text{H}_2$	> 0 (2.15)

^a: aus der Datenbank von HSC-Chemistry v6.12 [166]

Jedoch läuft der Umsetzungsvorgang eines Reaktionsprozesses aufgrund von unterschiedlichen Limitierungsmöglichkeiten nicht vollständig ab. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit orientiert sich dabei an der größten Limitierung. So kann z. B. der heterogene Reaktionspfad zwischen den gasförmigen Pyrolyseprodukten bzw. dem Vergasungsmittel und dem Pyrolysekoks limitiert werden durch den Stofftransport zur Koksoberfläche, der Diffusion durch die Grenzschicht und in den Koksporen, durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktanten

sowie durch die Diffusion und den Stofftransport der Produkte aus der Reaktionszone bzw. dem Kokspartikel [105, 115]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen heterogenen und homogenen Reaktionen können entsprechend der in Abbildung 3.2 dargestellten temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten durch die Gleichgewichtslagen limitiert werden (siehe Kap. 3.1).

Aus diesen Aspekten kann bei der Biomasse-Wasserdampfvergasung unter moderaten technischen und wirtschaftlichen (d. h. endliche Koksverweilzeit) Rahmenbedingungen kein vollständiger Umsatz erreicht werden. Darüber hinaus entstehen die unter Kap. 2.3 noch vorgestellten Teerverbindungen, womit die allgemeine Gleichung Gl. (2.1) für die Biomasse-Wasserdampfvergasung entsprechend der stöchiometrisch nicht ausgeglichenen Gleichung Gl. (2.16) dargestellt werden kann:



2.3 Primärteerbildungsvorgänge und sekundäre Teerreaktionen

Die Entstehung von Primärteeren ist nach [133] nicht vermeidbar, sondern liegt in der Natur der thermo-chemischen Zersetzung von Biomasse. Da Teer generell als nicht vollständig zum Zielprodukt umgewandelte Biomasse interpretiert werden kann, und dieser aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften nach [190] „eher als Problemstoff, den es wenn möglich zu vermeiden gilt, denn als potentieller Wertstoff anzusehen ist“, muss dafür gesorgt werden, dass der Primärteer im Rahmen von sekundären Teerreaktionen weiter reagiert und in Verbindungen überführt wird, die bei Umgebungstemperatur gasförmig sind. Darüber hinaus kann nach [19] die Teerzusammensetzung als Indikator für die Leistung eines Vergasers bzw. Vergasungsprozesses angesehen werden. Demzufolge müssen Kenntnisse zu Mechanismen der Primärteerentstehung und die möglichen sekundären Teerreaktionen bekannt sein, um einen Vergasungsprozess beurteilen zu können.

Nachfolgend werden die Vorgänge bei der Primärteerentstehung zusammengefasst und die homogenen und heterogenen sekundären Teerreaktionen entsprechend der in Kap. 2.2 aufgeführten Unterteilung erläutert.

2.3.1 Primärteerbildungsvorgänge

Die komplexen Vorgänge bei der Entstehung von Primärteerverbindungen und die Umwandlungsvorgänge in sekundären Teerreaktionen wurden von diversen Autoren untersucht [8, 72, 75, 127, 133, 177, 178]. Da Primärteerverbindungen sofort nach ihrer Entstehung in den Koks- bzw. Brennstoffporen weiter reagieren können, ist eine messtechnische Erfassung der reinen Primärteerverbindungen nach [133] unmöglich. Des Weiteren kann eine Teerverbindung bspw. sowohl in der primären Zersetzungsphase entstehen, d. h. sie wird als Primärteer bezeichnet, als auch durch Rekombination oder Zersetzung eines Primärproduktes, was bedeutet, dass sie ein Produkt aus einer sekundären Teerreaktion darstellt. Dies führt dazu, dass die Grenzen zwischen Primärteer und Produkten aus einer sekundären Teerreaktion fließend sind und manche Teerverbindungen als Primärteer und als Sekundärteer aufgeführt werden [107, 129]. Die Terminologie Primär-, Sekundär- und Tertiärteer (siehe Kap. 2.3.2) ist demzufolge theoretisch – jedoch für die Systematisierung der Vorgänge hilfreich und wird daher auch in dieser Arbeit so verwendet. Die Teerbestandteile in diesen Gruppen orientieren sich hierbei an den nachfolgend dargestellten Vorgängen und werden in Kap. 3.5 im Zusammenhang mit der Definition der Bewertungsgrößen aufgelistet. Neben der Einteilung in Primär-, Sekundär- und Tertiärteere gibt es alternative Definitionen von Teerklassen bzw. -stoffgruppen, die sich an der molaren Masse, am strukturellen Aufbau bzw. am Siedepunkt u. a. orientieren [66, 109, 115, 116, 129, 201].

Primärteere sind nach der Trocknung die ersten organischen Zerfallsprodukte, die bei der thermischen Zersetzung von Biomasse freigesetzt werden. Die Hauptbestandteile der Biomasse Cellulose, Hemicellulose und Lignin (siehe Abbildung 2.2) zersetzen sich dabei in unterschiedlichen Mechanismen zu Primärteerverbindungen.

Thermogravimetrische Untersuchungen von [179] ergaben, dass sich Cellulose ab einer Pyrolysetemperatur von 300 °C beginnt zu zersetzen und in einem engen Temperaturbereich von 300 °C bis 370 °C bis zu 90 % umsetzt. Die einfache und lineare Makromolekülstruktur von Cellulose (vgl. Abbildung 2.2a) wird von [133] als Ursache für das enge Temperaturfenster aufgeführt. Pyrolyseuntersuchungen von [8, 75, 127] mit reiner Cellulose haben gezeigt, dass als Primärteer überwiegend Levoglucosan durch Depolymerisation entsteht. In kleineren Mengen können sauerstoffheterocyclische Verbindungen bspw. Furfural und Furfuran und cyclische Carbonyl-Verbindungen wie bspw. Cyclopentanon nachgewiesen werden. Kurzkettige Alkohole und Carbonyl-Verbindungen wie Essigsäure oder Acetol liegen ebenfalls im organischen Produktspektrum. In weitergehenden Versuchen von [75] konnte dargestellt werden, dass durch Zugabe von kleinen Mengen der Aschemodellsubstanzen Kalium und Natrium die Levoglucosanbildung abnimmt und vermehrt die sauerstoffheterocyclischen (s. o.) und die

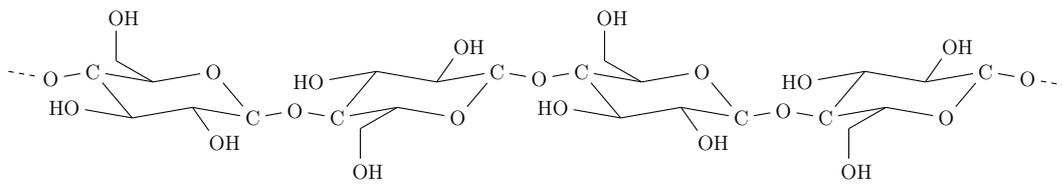
Carbonyl-Verbindungen auftreten - die auch so bei der Zersetzung von aschehaltiger Biomasse nachgewiesen wurden.

Bei der thermogravimetrischen Untersuchung mit Hemicellulose, durchgeführt mit der Modellsubstanz Xylan, konnte ein ähnlich enges Temperaturfenster für die Zersetzung ausgemacht werden wie für die Cellulose, wobei die Zersetzungstemperatur schon ab 250 °C beginnt und bei 360 °C zu 90 % abgeschlossen ist. Dies begründet sich nach [8, 133] in der verzweigten und damit weniger stabilen Hemicellulose-Molekülstruktur (vgl. Abbildung 2.2b). Mit dieser Modellsubstanz konnte in [8, 75] ein ähnliches Primärteerspektrum erkannt werden wie für die Cellulose-Pyrolyse und somit auf die gleichen Konversionsmechanismen geschlossen werden.

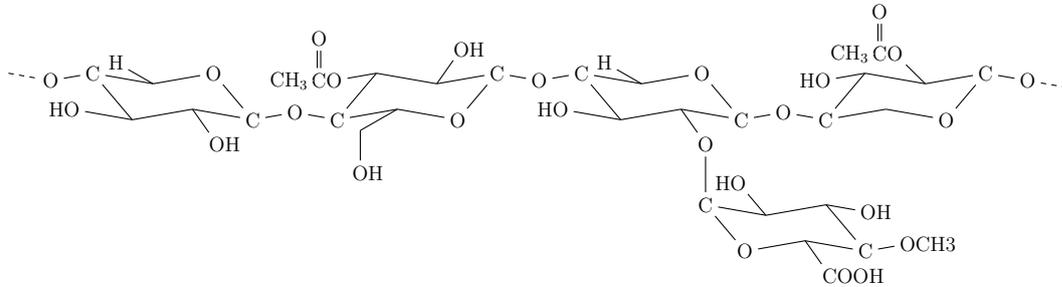
Die thermische Zersetzung des stark verzweigten Lignins (vgl. Abbildung 2.2c) beginnt in den oben genannten TGA-Versuchen ab einer Temperatur von ca. 200 °C und erstreckt sich aufgrund der Vielfalt an funktionalen Gruppen über ein weites Temperaturspektrum. Die pyrolytische Zersetzung ist größtenteils bis 500 °C abgeschlossen, wobei sich ca. 60 % der Lignin-Ausgangsmasse zersetzt und Koks als fester Rückstand zurückbleibt [105]. In [75, 190] wird zusammengefasst, dass der Beginn der Ligninzersetzung in den Seitengruppen der phenolischen Grundstruktur an den reaktiven Carbonylgruppen stattfindet. Im Laufe der Zersetzung werden als Primärteerkomponenten sauerstoffreiche, substituierte phenolische Strukturen wie Phenylpropanoide (Coniferyl-, Sinapyl-, -alkohol, -aldehyd, Eugenol), Methylphenole (Kresole), Methoxyphenole (Guajacol, Methylguajacol), Hydroxy-methoxybenzaldehyde (Vanillin), Hydroxy-Phenole (Brenzcatechin) und Phenol freigesetzt.

Zusammengefasst können die Primärteerverbindungen als sauerstoffreiche und daher als reaktionsfreudige Verbindungen angesehen werden, die eine gute Wasserlöslichkeit besitzen [190]. Diese Eigenschaft macht sie auch problematisch für die Wasseraufbereitung der Produktgaswaschlösungen [133].

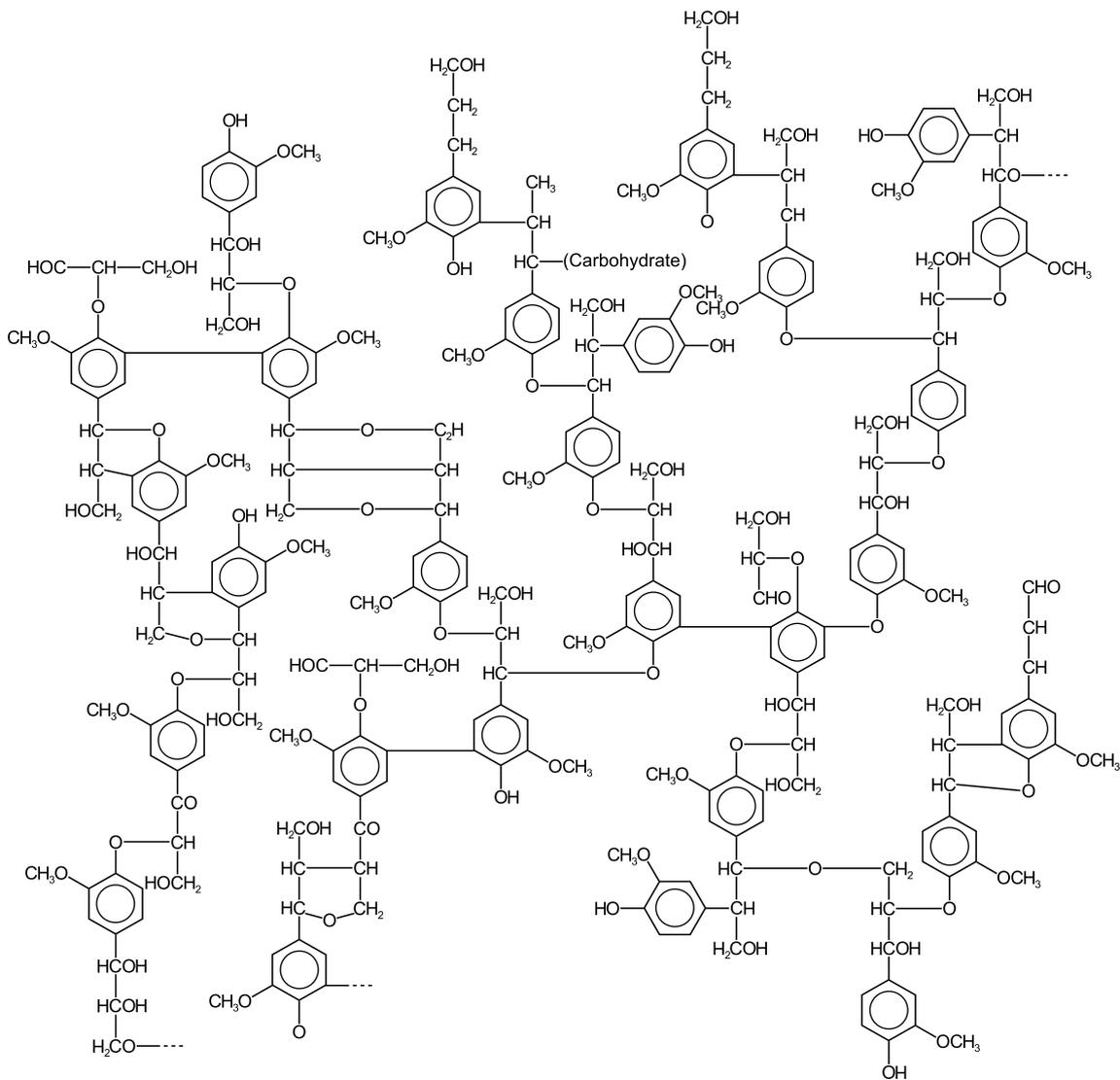
Entsprechend der in Kap. 2.2 aufgeführten Einteilung von Sekundärreaktionen lassen sich die sekundären Teerreaktionen in homogene und heterogene Reaktionspfade einordnen. Entlang dieser Systematik werden in den folgenden Abschnitten die Vorgänge der sekundären Teerreaktionen zusammengefasst.



(a) Cellulose



(b) Hemicellulose (am Beispiel Xylan)



(c) Lignin

Abbildung 2.2: Molekularer Aufbau der Biomassebestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin nach [7, 33, 83, 106, 175, 190, 203]

2.3.2 Homogene sekundäre Teerreaktionen

Unter dem Begriff homogene sekundäre Teerreaktionen werden alle Teerreaktions- und Umwandlungsvorgänge in der Gasphase bezeichnet. Gemäß der Zusammenfassung in Kap. 2.2 können diese in folgende Reaktionswege differenziert werden (vgl. Tabelle 2.2) [129, 133]:

- Thermische Umwandlungsvorgänge: Diese Gruppe beschreibt die von der Temperatur beeinflussten Teerzersetzungsvorgänge, wobei kleinere Teerfragmente unter Abspaltung von H_2 gebildet werden, was als *Thermisches-Teer-Cracken* in Gl. (2.17) bezeichnet wird [66, 116]. Des Weiteren werden zu dieser Prozessgruppe die Umwandlungsvorgänge ohne zusätzliche Reaktanten wie bspw. die Kondensations- und Polymerisationsvorgänge gezählt.
- Reaktionen mit einem Vergasungsmittel: Hierunter fallen die partielle und vollständige *Dampf- und Trockene-Teer-Reformierung* mit dem Vergasungsmittel Wasserdampf und CO_2 nach Gl. (2.18)-(2.20) zu kleinen Teerfragmenten unter Abspaltung von CO und H_2 [116, 129, 133].
- Unter dem Begriff *H_2 -Teer-Cracken* werden die Reaktionen mit H_2 bezeichnet, die nach Gl. (2.21) und Gl. (2.22) zu CH_4 bzw. zu kleineren Teerfragmenten unter CH_4 -Abspaltung führen [105, 116].

Die vollständige Umwandlung der Teerverbindungen in nicht-kondensierbare Produktgasbestandteile mittels thermischer Zersetzung oder durch Reformierung mit einem Vergasungsmittel bzw. durch H_2 -Cracken kann nur unter hohen Prozesstemperaturen ($> 1000\text{ °C}$) bzw. Prozessdrücken (30 bar bis 200 bar) und in Anwesenheit eines Katalysators realisiert werden [20, 61, 104, 105, 107, 129, 190]. Demzufolge werden bei der allothermen Biomasse-Wasserdampfvergasung und speziell beim SER-Prozess im Temperaturbereich $< 750\text{ °C}$ (siehe Kap. 3) Teerverbindungen durch die gezeigten Mechanismen nicht vollständig aber teilweise umgesetzt.

Tabelle 2.2: Homogene sekundäre Teerreaktionen [61, 66, 107, 116]

Reaktionsname	Reaktionsgleichung	$\Delta h_{m,Rea}^0$	Gl.
Thermisches-Teer-Cracken ^a	$Teer_i \longrightarrow Teer_j + H_2$	> 0	(2.17)
Dampf-Teer-Reformierung (i)	$Teer + H_2O \longrightarrow CO + H_2$	> 0	(2.18)
Dampf-Teer-Reformierung (ii) ^a	$Teer_i + H_2O \longrightarrow Teer_j + CO + H_2$	> 0	(2.19)
Trockene-Teer-Reformierung	$Teer + CO_2 \longrightarrow CO + H_2$	> 0	(2.20)
H_2 -Teer-Cracken (i)	$Teer + H_2 \longrightarrow CH_4$	< 0	(2.21)
H_2 -Teer-Cracken (ii) ^a	$Teer_i + H_2 \longrightarrow Teer_j + CH_4$	< 0	(2.22)

^a: $M_{M,j} < M_{M,i}$

Thermische Umwandlungsvorgänge

Unter Ausschluss eines zusätzlichen Vergasungsmittels bzw. Reaktanten wurden in [75, 131] die Zersetzungs- und Rekombinationsvorgänge der unter Kap. 2.3.1 aufgeführten Primärteerverbindungen bei unterschiedlichen Sekundärreaktionstemperaturen untersucht. In den Untersuchungen von [75] konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Temperatur von 500 °C das Spektrum der Primärteerverbindungen beständig bleibt. Oberhalb dieser Temperatur beginnen die sekundären Teerreaktionen, wobei schon im Übergangsbereich die instabilen hochmolekularen, phenolischen Strukturen anfangen an den Methoxygruppen aufzuspalten. Dieser Vorgang konnte in der Untersuchung als einzige direkt auf die Brennstoffbeschaffenheit zurückzuführende Quelle für Methan identifiziert werden, die mit einer Dihydroxybenzollbildung einhergeht.

Bei einer Sekundärreaktionstemperatur von 700 °C zeichnet sich das Teerproduktspektrum durch folgende niedermolekulare Verbindungen aus: (i) Mono-Aromat Benzol; (ii) Teilweise alkylierte und ungesättigte Aromate z. B. Toluol, Xylol und Styrol; (iii) Anellierte Aromate bspw. Inden; (iv) Heterocyclische Verbindungen wie Furan und Pyridin; (v) Phenolische Aromate: Phenol, Guajacol, Dihydroxybenzol und Kresol; (vi) Lineare und cyclische, ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Ethen, Propen und Cyclopentadien.

Die aromatischen Strukturen entstammen dabei nicht nur aus den phenolischen Primärteerverbindungen des Lignins, sondern konnten auch in den Cellulose- und Xylan-Sekundärprodukten nachgewiesen werden, was nach [75] auf eine Gasphasenpolymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe hin deutet. In [193] konnte dieser Aromatisierungsvorgang aus ungesättigten Bruchstücken der Polyvinylchlorid-Pyrolyse nachgewiesen werden. In [190] werden die Umwandlungsvorgänge der Primärteerverbindungen bis 800 °C auf Dehydratisierungs-, Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsvorgänge zurückgeführt, was eine vermehrte Ausbeute an H₂O, CO, CO₂ und H₂ zur Folge hat und durch die Ergebnisse von [131] bestätigt wird. Die genannten Teerverbindungen in dieser Sekundärreaktionsphase werden in [75, 107, 190] zusammengefasst und als Sekundärteer bezeichnet. Erweiternd dazu werden die alkylierten und anellierten Aromaten von [129] als alkylierte Tertiärteere bezeichnet (siehe Abbildung 2.3).

In den sekundären Teerreaktionsuntersuchungen von [75] zeichnet sich das Spektrum der Primärteerumwandlungsprodukte (s. o.) bei 950 °C neben CO, CO₂ und ungesättigten kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wie Ethen durch mono- und polyaromatische Verbindungen wie z. B. Benzol, Naphtalin, Phenantren, Pyren und Benzo(a)pyren aus. Sauerstoffreiche Verbindungen wie bspw. Phenol und Furan konnten nicht mehr nachgewiesen werden. In [131] wird gezeigt, dass ab einer Sekundärreaktionstemperatur von 800 °C neben CO und H₂ auch

die polyaromatischen Naphtalin- und Benzo(a)pyrenausbeute rapide zunimmt, während die Ausbeute für alkylierte und phenolische Aromate abnimmt. Da polyaromatische Verbindungen weder in den Ausgangsstoffen Cellulose, Xylan und Lignin noch in den Sekundärreaktionsprodukten bis 700 °C nachgewiesen wurden, wird davon ausgegangen, dass diese Verbindungen durch Rekombinationvorgänge entstehen. Sie werden daher in [75, 107, 129, 190] auch als Rekombinationsteer bzw. als Tertiärteer bezeichnet und von [82, 190] als Rußvorläufer betrachtet. Für die Entstehung sind nach [190] kleine energiereiche Molekülfragmente wie ungesättigte Kohlenwasserstoffreste, Aryl- und Alkyradikale verantwortlich.

In den sekundären Teerreaktionsuntersuchungen von [75] kann eine gleichzeitige Anwesenheit von Primär- und Tertiärteerverbindungen nicht beobachtet werden, da Primärteerverbindungen bis zum Erreichen der Tertiärteerentstehungstemperatur zu Sekundärteerverbindungen umgewandelt oder abgebaut wurden (siehe Abbildung 2.3). Jedoch konnten in [70] durch gezielte Pyrolyse von phenolischen Primärteermodellsubstanzen (bspw. Phenol, Methoxyphenole, Brenzchatechin) verschiedene Reaktionsmechanismen für die direkte Umwandlung von Primärteerverbindungen zu Polyaromaten identifiziert werden, wodurch erklärt werden kann, weshalb Tertiärteerverbindungen auch im Produktgas bei Temperaturen < 700 °C nachzuweisen sind. Eine wesentliche Rolle spielen hierbei die reaktiven Zwischenprodukte Cyclopentadien und Cyclopentadienon, die aus den phenolischen Primärteermodellsubstanzen entstehen. Beide Diene können dimerisieren und bilden durch eine Diels-Alder-Reaktion das Dicyclopentadien bzw. -pentadienon. Dicyclopentadien kann durch Dehydrierung zum Polyaromat (Naphtalin) oder annelierten Aromat (Inden) polymerisieren [70, 190]. Weitere Mechanismen zur Entstehung von Polyaromaten aus Benzol unter Abspaltung von H₂ und Addition von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (C₂H₂) werden in [82] zusammengefasst.

Mit dem Fokus auf die Biomasse-Wasserdampf-Wirbelschichtvergasung sind die Auswirkungen einer sich verändernden Vergasungstemperatur auf die Teerausbeute Bestandteil von einer Vielzahl von Studien [40, 94, 97, 100, 114, 117, 147, 162, 201, 202]. Aus diesen Untersuchungen geht allgemein hervor, dass mit steigender Temperatur die Teerreformierung verbessert wird, was zu geringeren Teerausbeuten und einem Anstieg der CO- und H₂-Ausbeute führt. Speziell die Reformierung der hochmolekularen Primärteerverbindungen (grav. Teere)² wird begünstigt. Es wird beobachtet, dass mit steigender Temperatur die Ausbeute an mittels Gaschromatografie erfassbaren polyaromatischen Verbindungen (GCMS Teer)², mit Naphtalin als wichtigstem Vertreter der Tertiärteere, ansteigt, während Phenol als sauerstoffreiche Primärteerverbindung signifikant abnimmt. Alkylierte Aromate werden ebenfalls ab einem Temperaturbereich oberhalb von 800 °C reduziert. Demzufolge können

²siehe Kap. 3.5 und Kap. 4.4

die zusammengefassten Beobachtungen aus den Grundlagenuntersuchungen (s. o.) bestätigt werden.

Der Einfluss der Vergasungstemperatur auf die Teerreformierungsvorgänge bei der sorptionsunterstützten Reformierung ist Bestandteil der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit und wird in Kap. 5.2 dargestellt und diskutiert.

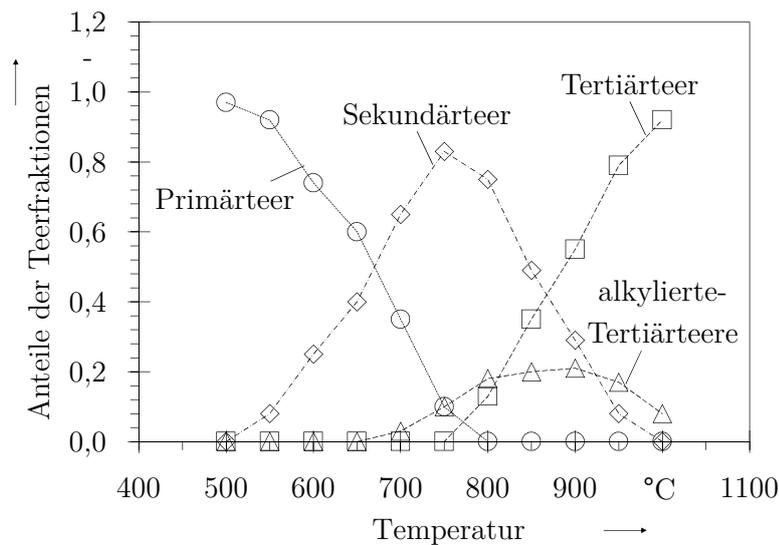


Abbildung 2.3: Fraktionsverteilung der Primär-, Sekundär- und Tertiärteere in Abhängigkeit der Prozesstemperatur, nach [74] (aus dem Englischen übersetzt)

Einfluss des Vergasungsmittels und gasförmige Reaktionspartner

Der Einfluss von unterschiedlichen Vergasungsmitteln auf die homogenen sekundären Teerreaktionen wurde in zahlreichen Arbeiten analysiert und zusammengefasst [66, 90, 107, 129, 131, 145, 190]. Untersuchungen zum Teerverhalten bei der Luftvergasung zeigen, dass mit steigender Luftzahl die Teerausbeute signifikant sinkt, wobei speziell die Primärteere reduziert werden [74, 90, 111, 137]. Im Vergleich zum Vergasungsmittel Luft bzw. O_2 -Wasserdampf, entsteht bei der *reinen* Wasserdampfvergasung nach [137, 139] allgemein mehr Teer – dieser setzt sich aber aus mehr phenolischen und C-O-C-Verbindungen zusammen und kann daher einfacher in katalytischen Reformierungsprozessen umgesetzt werden. Des Weiteren konnte in [62] gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Wasserdampf bei der O_2 -Vergasung tendenziell mehr Benzol und Toluol entsteht. Eine Erhöhung des Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnisses (siehe Kap. 3.6) führt nach [94, 100, 145, 162] zu einer allgemeinen Reduzierung der Teerausbeute.

Konkretisiert wurde der Einfluss von H_2 und Wasserdampf auf die Reaktionskinetik von Naphtalin, Toluol und Benzol in den Untersuchungen von [104], wo gezeigt werden konnte, dass die Reaktivität von Toluol vor Naphtalin und Benzol am größten ist. Die alleinige Auswirkung des Wasserdampfes auf die Sekundär- und Tertiärteerreformierung wird in [129] als gering eingestuft, jedoch in Verbindung mit einem Katalysator trägt der Wasserdampf nach [66, 107] wesentlich zu den sekundären Teerreaktionen bei.

Der Einfluss des Vergasungsmittels auf die Teerreformierungsvorgänge wird für die sorptionsunterstützte Reformierung im Rahmen der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit in Kap. 5.4 aufgeführt.

2.3.3 Heterogene sekundäre Teerreaktionen

In den Studien von [4, 25, 31, 35, 61, 66, 88, 116, 124, 129, 142, 145] werden die Potentiale von unterschiedlichen Katalysatoren auf die sekundären heterogenen Teerreaktionen zusammenfassend dargestellt. Diese Katalysatoren lassen sich nach ihrer Herkunft (*natürliche* bzw. *mineralische* und *synthetische* Materialien) und nach ihrem Anwendungsort einteilen [4, 116, 129]. Beim Anwendungsort wird unterschieden, ob der Katalysator innerhalb des Vergasungsreaktors (*in-bed*) oder nach dem Vergasungsprozess in einem nachgeschalteten Reaktor (*downstream*) zum Einsatz kommt.

In [61, 63, 79, 107, 129] wird zusammengefasst, dass die Ca- und Mg-basierenden *natürlichen* Mineralien wie bspw. Dolomit($CaMg[CO_3]_2$), Calcit/Kalkstein($CaCO_3$) und Olivin (bspw. $(Mg,Mn,Fe)_2[SiO_4]$), die am weitestgehenden erforschten Substanzen sind. Ebenfalls umfassend und erfolgreich getestete synthetische Materialien sind jedoch aufgrund ihrer Umweltverträglichkeit (z. B. Ni-Basis Materialien) bzw. bedingt durch ihren Preis (z. B. Edelmetalle) für den Einsatz bei der Biomassevergasung, speziell als *in-bed* Katalysatoren, von untergeordneter Bedeutung. Der günstige und umweltverträgliche Biomassekoks bzw. die -asche zählen ebenfalls zu den synthetischen Katalysatoren, wobei die Alkalisalze der Biomasseasche (Na-, K-Basis) im Wesentlichen die Pyrolysevorgänge unterstützen (siehe Kap. 2.3.1) und somit in [61] als Primärkatalysatoren und nicht als Katalysatoren für sekundäre Teerreaktionen bezeichnet werden. In den Untersuchungen von [133] mit Koks als *downstream* Katalysator wurde beobachtet, dass Koks die Teerreformierung beschleunigt. Der positive Einfluss von Koks auf die Teerreformierung wird von [78] auf die hoch poröse Koks Oberfläche zurückgeführt, an welcher der Teer adsorbieren kann, was zu einer Verweilzeitverlängerung führt.

Mit der Tertiärteermodellsubstanz Naphtalin konnte in [5] im Temperaturbereich von 900 °C mit CO_2 als Vergasungsmittel die folgende katalytische Aktivitätsreihenfolge aufgenommen

werden: Kommerzieller Nickel-Katalysator > Biomassekoks > kommerzieller Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Katalysator > Biomasseasche > Dolomit > Olivin > Sand. In den vergleichenden Potentialanalysen von [116, 143] wurden diverse natürliche Teer-Katalysatoren in einer dual zirkulierenden Wirbelschicht (siehe Kap. 2.4) eingesetzt und deren teerkatalytische in-bed Eigenschaften unter Wasserdampfvergasungsbedingungen mit Biomasse als Brennstoff, im Temperaturbereich von 850 °C, untersucht. Hierbei hat sich folgendes teerkatalytisches Potential ergeben: CaO > Fe-Olivin > natürliches Olivin > Quarzsand.

Während die Fähigkeit zur Teerkatalyse von Dolomit (s. o.), als in-bed und downstream Teerkatalysator, umfangreich analysiert wurde, ist nach [36] das teerkatalytische Potential von Calcit, welches bei der sorptionsunterstützten Biomassereformierung in kalzinierter Form als Sorbens (CaO, siehe Kap. 3) und demzufolge als in-bed Teer-Katalysator zum Einsatz kommt, im SER-relevanten Niedertemperaturbereich ($T^V < 750$ °C) nur an wenigen Stellen untersucht worden [63, 97, 128, 153, 180–182, 188, 196]. Mit Hilfe eines thermogravimetrischen Massenspektrometers und ohne zusätzliches Vergasungsmittel wurde in [196] der Einfluss von CaO auf die Vorgänge der pyrolytischen Zersetzung von Cellulose, Xylan und Lignin im Temperaturbereich von 150 °C bis 950 °C untersucht. Im Vergleich zu den Analysen ohne zusätzliches CaO zeigen die Xylan- und Lignin-Ergebnisse in Anwesenheit von CaO einen deutlichen Unterschied in der H₂-, Koks- und Teerausbeute, wobei mehr H₂, weniger Koks und weniger Teer entsteht.

Grundlegende Reformierungsuntersuchungen mit CaO wurden unter Laborbedingungen im Temperaturbereich von 650 °C bis 800 °C von [36] durchgeführt. In dieser Untersuchung wurden die Auswirkungen diverser Einflussgrößen auf die SER-Modellteersubstanz Phenol dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Temperatur resp. sinkender Gasraumgeschwindigkeit die Phenolreformierung begünstigt wird und die Fähigkeit von CaO zur Phenolreformierung zwar mit zunehmender CO₂-Sorptions/Desorptionszyklenanzahl abnimmt, aber nach 6 Zyklen ein konstantes Niveau erreicht. In diesen Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass eine steigende H₂-Konzentration zu einer Minderung der Katalysatorwirkung führt, was auf eine Blockade der aktiven CaO-Zentren durch H₂ zurückgeführt wird und somit die Ringöffnungsmechanismen unterbunden werden.

Ein möglicher Ringöffnungsmechanismus wird in [38] am Beispiel von Phenanthren beschrieben, wobei die Ringstruktur durch das H⁺-Proton elektrophil angegriffen wird, welches aus der Wasserdampfdissoziation an den aktiven CaO-Zentren entstanden ist. Durch die Protonierung der Doppelbindung entsteht ein Carbeniumion, an welchem Wassermoleküle unter CH₄- und H₂-Abspaltung anlagern können. Dieser Mechanismus kann neben der Depolymerisation und Dearomatisierung aber auch zu Polymerisation und damit zur Rußbildung führen.

In den unter Kap. 3.6.6 vorgestellten Studien zur Charakterisierung des teerkatalytischen Potentials von verschiedenen CaO-Sorbenzien konnten teilweise deutliche Unterschiede im Teergehalt des Produktgases erkannt werden und somit Sorbenzien für die sorptionsunterstützte Reformierung ausgeschlossen bzw. für einen weiteren Einsatz empfohlen werden. Diese Empfehlungen bilden den Ausgangspunkt für die Auswahl der Sorbenzien in dieser Arbeit (vgl. Tabelle A.2).

2.4 Verfahrensbeschreibung der gekoppelten Wirbelschicht-Biomasse-Wasserdampfvergasung

Im Gegensatz zur autothermen Luftvergasung reicht bei der Wasserdampfvergasung die frei werdende Reaktionswärme der exothermen Reaktionen nicht aus, um den Energiebedarf der endothermen Reaktionen inkl. der Teerreformierung (siehe Tabelle 2.1 und 2.2) zu kompensieren. Somit kann die allgemeine Biomassevergasung mit Wasserdampf als alleiniges Vergasungsmittel als endotherm betrachtet werden, dargestellt in Gl. (2.1) und Gl. (2.16). Um das Vergasungstemperaturniveau zu erreichen bzw. konstant zu halten, muss demzufolge Energie von außen, d. h. allotherm, der Vergasungszone zugeführt werden. Dies wird in einer gekoppelten Wirbelschicht mittels einem Feststoffwärmeträger erreicht, welcher zwischen zwei auf unterschiedlichem Temperaturniveau arbeitenden Wirbelschichtreaktoren zirkuliert. Eine in der Literatur etablierte englische Bezeichnung für die gekoppelte Wirbelschichtvergasung ist *dual fluidized bed* – mit der Abkürzung DFB, die auch in dieser Arbeit verwendet wird [21, 41, 84, 99, 114, 116, 141, 153, 157, 198].

Schematisch dargestellt in Abbildung 2.4 laufen bei der DFB-Wasserdampfvergasung nach [40, 41, 79, 84, 86, 99] folgende Prozessschritte ab:

Punkt 1: Im Vergasungsreaktor, welcher als stationäre Wirbelschicht ausgeführt werden kann, finden die eingangs beschriebenen Biomasse-Pyrolysevorgänge sowie die Vergasungs- und Sekundärreaktionen unter Wasserdampfatmosphäre bei einer typischen DFB-Vergasungstemperatur von 750 °C bis 850 °C statt [41, 101, 112, 138]. Neben der Aufgabe als Wärmeträger kann das umlaufende Bettmaterial auch teerkatalytisch aktiv sein, wenn bspw. Dolomit, Olivin oder Ni-dotierte Materialien u. a. zum Einsatz kommen (vgl. Kap. 2.3.3). Das koksartige Residuum aus der Teerreformierung bleibt an der Bettmaterialoberfläche zurück und wird zusammen mit dem restlichen Koks und dem umlaufenden Bettmaterial aus dem Vergasungsreaktor ausgetragen.

Punkt 2: Mittels einem mit Wasserdampf fluidisierten Siphon kann zum einen das Koks-Bettmaterialgemisch aus dem Vergasungsreaktor in den Verbrennungsreaktor transportiert werden und zum anderen der gaseitige Austausch zwischen der Luftsauerstoffatmosphäre im Verbrennungsreaktor und der brennbaren Gasatmosphäre im Vergasungsreaktor verhindert werden, ohne dass das Produktgas mit Inertgas verdünnt wird.

Punkt 3: Im Verbrennungsreaktor verbrennt der Koks. Das Bettmaterial sowie die anorganischen Verbrennungsrückstände heizen sich auf ein Temperaturniveau über dem der Vergasungstemperatur im Bereich von 850 °C bis 920 °C auf [112]. Reicht der Koks nicht aus, um die Verbrennungstemperatur zu erreichen, wird der Verbrennungsreaktor zusätzlich mit Biomasse oder Produktgas (allg. Zusatzbrennstoff) befeuert.

Punkt 4: Das aufgeheizte Bettmaterial und die anorganischen Rückstände der Koksverbrennung werden analog zu Punkt 2 mittels einem Siphonsystem in die Vergasungszone zurück transportiert. Dort kühlt sich das Bettmaterial durch die endotherme Wasserdampfvergasung auf die Vergasungstemperatur ab.

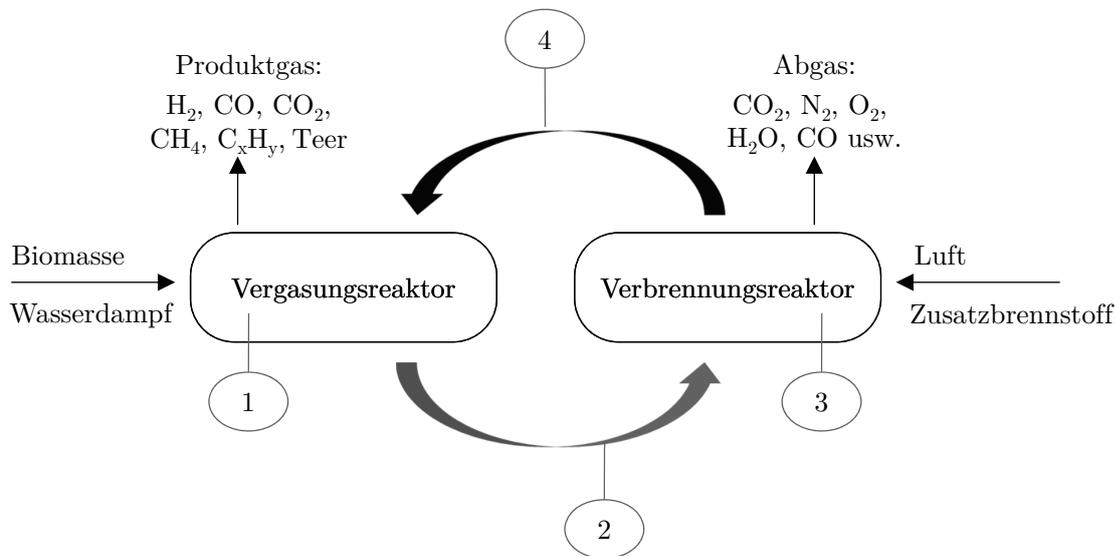


Abbildung 2.4: Schema der DFB-Wasserdampfvergasung

Im Vergleich zum Produktgas einer autothermen Luftvergasung zeichnet sich das Produktgas der allothermen DFB-Wasserdampfvergasung durch folgende Attribute aus:

- Das Produktgas ist nahezu³ stickstofffrei, da es zu keiner Verdünnung durch Luftstickstoff kommt (keine Leckagen angenommen).

³N₂-Eintrag durch $\gamma_{N,Br}$ möglich

- Durch die Vermeidung der N_2 -Verdünnung ist der H_2 -, CO - und CH_4 -Gehalt deutlich höher, wodurch auch der Produktgasheizwert auf einem deutlich höheren Niveau liegt und somit für die energetische Nutzung in Gasmotoren und Gasturbinen interessant ist [15, 84, 99, 158].
- Aufgrund des hohen H_2 - und CO -Gehaltes und der Abwesenheit von Stickstoff eignet sich das Produktgas für nachfolgende Syntheseschritte z. B. für die Methanisierung, Methanol- und Fischer-Tropsch-Synthese bzw. zur Aufbereitung zu technisch reinem Wasserstoff und damit für den Brennstoffzelleneinsatz oder als Kraftstoff [6, 15, 18, 24, 77, 99, 105, 130, 156, 165, 173].

2.5 Forschungs- und Entwicklungsstand der gekoppelten Wirbelschicht-Biomasse-Wasserdampfvergasung

Der Stand der Technik von gekoppelten Wirbelschichtvergasungssystemen wurde in den letzten Jahren von diversen Autoren sowohl für Versuchsanlagen im Technikums- und Demonstrationsstadium als auch für kommerziell arbeitende Anlagen zusammengefasst und kontinuierlich auf den aktuellsten Stand gebracht [40, 41, 84, 105, 115, 125, 146]. Nachfolgend sind chronologisch die Meilensteine der DFB-Entwicklung mit dem Fokus auf DFB-Anlagen im MW_{th} -Leistungsbereich aufgeführt.

Nach [41] liegen die Anfänge der DFB-Vergasung in dem gekoppelten endothermen und exothermen Reaktorsystem des sogenannten Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Prozesses – zur Umwandlung schwerer Erdölfraktionen in wertvolleres Benzin, olefinische Stoffe und andere Produkte, in den 50er Jahren des vorherigen Jahrhunderts. Im Jahre 1975 patentierte Kunii und Kunugi in [122] das Konzept der Kohlevergasung mittels *doppelt-zirkulierenden* Wirbelschichten. Basierend auf diesem Konzept ist in Japan die erste DFB-Wirbelschichtvergasungsanlage mit zirkulierendem Feststoff (Sand) als wärmeübertragendes Medium und mit Luft und Wasserdampf als Vergasungsmittel zur Vergasung von Hausmüllresten in den Demonstrationsbetrieb gegangen [91].

Nach dem Battelle/FERCO-Prozess, bestehend aus zwei miteinander gekoppelten zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren, wurde Anfang der 1990er Jahre die erste kommerzielle DFB-Biomassevergasungsanlage in Burlington Vermont demonstriert [138]. Mitte der 1990er Jahre entwickelte Hofbauer in Wien den Fast Internally Circulating Fluidized Bed (FICFB) Prozess, der aus einem stationären Wirbelschichtvergaser und einer zirkulierenden Wirbel-

schichtbrennkammer (Riser) besteht [98, 146, 205]. Abgeleitet von diesem Konzept wurden die in der Vergangenheit erfolgreich arbeitenden DFB-Biomasse-Wirbelschichtvergaser in Güssing [101, 102, 112, 159] und mit integriertem ORC⁴-Prozess in Oberwart [112, 119] entwickelt und gebaut. Derzeit befinden sich in Villach (Österreich) sowie in Ulm-Senden (Deutschland) DFB-Anlagen dieses Typus im Betrieb [67, 108, 113, 171]. Darüber hinaus wurde in Göteborg (Schweden) eine DFB-Demo-Vergasungsanlage mit einer Leistung von 32 MW_{th} (20 MW SNG-Leistung) gebaut und im Jahr 2014 in Betrieb genommen. In einer Vorplanungsphase für das Jahr 2016 ist eine 80 MW bis 100 MW⁵ Großanlage mit diesem DFB-Konzept angedacht [60].

Im Forschungssektor der DFB-Vergasung gibt es eine Vielzahl von DFB-Versuchsanlagen im kW_{th}-Leistungsbereich bis zu mehrstelligen 100 kW_{th}-Pilotanlagen. Darüber hinaus gibt es an vielen Instituten stationäre Wirbelschichtversuchsanlagen im Labormaßstab, an denen Grundlagenuntersuchungen zur Wasserdampfvergasung durchgeführt werden [41, 86, 115].

Der Forschungsstand der Biomasse-DFB-Vergasung kann als fortgeschritten zusammengefasst werden. So wurde in den letzten Jahrzehnten einerseits intensiv in Versuchs- und Laboranlagen das Grundlagenverständnis zu den Mechanismen der Biomasse-Wasserdampfvergasung erweitert, andererseits wurden und werden kommerziell erfolgreich arbeitende Demonstrationsanlagen gebaut und parallel zum kommerziellen Betrieb durch nationale und internationale Forschungsprojekte messtechnisch begleitet.

⁴engl. Akronym: Organic Rankine Cycle

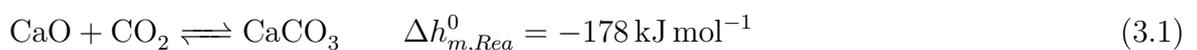
⁵SNG-Leistung

3 Sorptionsunterstützte Reformierung (SER)

Weiterführend zu den Grundlagen der allothermen Wasserdampfvergasung sind in diesem Kapitel die reaktionstechnischen Vorgänge bei der sorptionsunterstützten Reformierung in einer gekoppelten Wirbelschicht – als Sonderfall der allothermen Biomasse-Wasserdampfvergasung – aufgeführt¹. Darauf aufbauend werden als Ausgangspunkt für die Versuchsplanung bzw. als Basis für den experimentellen Teil dieser Arbeit Bewertungs- und Einflussgrößen auf die sorptionsunterstützte Reformierung identifiziert und vor dem Hintergrund des Forschungsstandes diskutiert.

3.1 Reaktionstechnische Grundlagen

Im Gegensatz zur konventionellen DFB-Biomasse-Wasserdampfvergasung dient bei der DFB-sorptionsunterstützten Reformierung das zwischen den Wirbelschichtreaktoren umlaufende Bettmaterial nicht nur als Wärmeträger sondern auch als CO₂-selektives Sorptionsmittel. Das Sorptiv CO₂, entstanden aus der pyrolytischen Zersetzung und den Vergasungs- resp. Sekundärreaktionen (vgl. Tabelle 2.1 und 2.2), wird hierbei *in situ* von dem Sorbens CaO sorbiert, wodurch CaCO₃ als Sorbat exotherm nach Gl. (3.1) gebildet wird. Die CO₂-Sorption an CaO wird als Karbonatisierung und die Rückreaktion bzw. Desorption zu CO₂ und CaO als Kalzinierung bezeichnet:



Unter der Kenntnis der temperaturabhängigen Zusammensetzung dieser Gleichgewichtsreaktion kann ein SER-Betriebsfenster hergeleitet werden. Hierfür wird die CO₂-Gleichgewichtskonzentration ($y_{\text{CO}_2,G}(T)$) mittels der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante ($K_G(T)$) nach Gl. (3.2) bestimmt, wobei $K_{y,G}$ als Produkt der Volumenanteile ($y_{j,G}^{\nu_j}$) ausgedrückt wird [14, 71]:

¹Begriffsdefinition Reformierung siehe Kap. A.1.1

$$K_G(T) = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\sum_{j=1}^k \nu_j} \cdot \underbrace{\prod_{j=1}^k (\Upsilon_j)^{\nu_j}}_{K_\Upsilon} \cdot \underbrace{\prod_{j=1}^k y_{j,G}^{\nu_j}}_{K_{y,G}} \quad (3.2)$$

In dieser Arbeit wird die sorptionsunterstützte Reformierung bei atmosphärischem Druck (siehe Kap. 3.6) betrachtet. Demzufolge wird von idealen Gasen ausgegangen, wodurch in Gl. (3.2) der Druckterm und K_Υ , als Produkt des Fugazitätskoeffizienten (Υ_j), vernachlässigt werden kann:

$$K_G(T) = K_{y,G} = \prod_{j=1}^k y_{j,G}^{\nu_j} \quad (3.3)$$

Aus der Bedingung, dass am thermodynamischen Gleichgewicht die molare freie (Gibbs'sche) Reaktionsenthalpie ($\Delta g_{m,Rea}^0(T)$) minimal ist, gilt für $K_G(T)$ nach [14, 71]:

$$\ln(K_G(T)) = -\frac{\Delta g_{m,Rea}^0(T)}{\Re T} \quad (3.4)$$

Die temperaturabhängige freie Reaktionsenthalpie ($\Delta g_{m,Rea}^0(T)$) berechnet sich unter Standarddruck (p^0) nach Gl. (3.5) aus der Reaktionsenthalpie ($\Delta h_{m,Rea}(p^0, T)$) und Reaktionsentropie ($\Delta s_{m,Rea}(p^0, T)$) mit den Standardbildungsenthalpien ($\Delta h_{m,j}^0$) und Standardentropien ($s_{m,j}^0$):

$$\Delta g_{m,Rea}^0(T) = \underbrace{\sum_{j=1}^k \nu_j \cdot \left[\Delta h_{m,j}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,m,j}(T) dT \right]}_{\Delta h_{m,Rea}(p^0, T)} - T \cdot \underbrace{\sum_{j=1}^k \nu_j \cdot \left[s_{m,j}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,m,j}(T)}{T} dT \right]}_{\Delta s_{m,Rea}(p^0, T)} \quad (3.5)$$

In Abbildung 3.1 wird $y_{\text{CO}_2,G}$ über der Temperatur (T) dargestellt. Hierbei wird gezeigt, dass bei einer Prozesstemperatur von ca. $T > 890$ °C das chemische Gleichgewicht vollständig auf der Eduktseite liegt und CaCO_3 zu CaO und CO_2 zerfällt bzw. keine CO_2 -Sorption mehr stattfinden kann.

Wird hingegen eine Temperatur von ca. $T < 600$ °C erreicht, liegt das Gleichgewicht auf der Produktseite und CO_2 kann vollständig mit CaO zu CaCO_3 abreagieren.

Mittels der temperaturabhängigen Gleichgewichtsvolumenkonzentration wird in Gl. (3.6) ein CO_2 -Abscheidegrad ($X_{\text{CO}_2,G}(T)$) formuliert. Mit dessen Hilfe kann in Abhängigkeit der

Temperatur beschrieben werden, wie viel der eingesetzten CO_2 -Menge abgeschieden werden kann, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird:

$$X_{\text{CO}_2,G}(T) = \frac{y_{\text{CO}_2} - y_{\text{CO}_2,G}(T)}{y_{\text{CO}_2}} \quad (3.6)$$

Basierend auf den Untersuchungen zur konventionellen Wasserdampfvergasung von [80, 94, 115, 116, 171, 182] bzw. aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung in dieser Arbeit, mit einem für die CO_2 -Abscheidung inaktiven Bettmaterial (vgl. Kap. 5.2.1), kann eine CO_2 -Volumenkonzentration im wasserhaltigen Rohgas im Bereich von $0,10 < y_{\text{CO}_2} < 0,15$ festgelegt werden. Ausgehend vom oberen und unteren Ende dieses Bereiches werden in Abbildung 3.1 die temperaturabhängigen CO_2 -Abscheidegrade ($X_{\text{CO}_2,G}(T)$) dargestellt. In dieser Darstellung verdeutlicht die Grenztemperatur ($T_{\text{max},G}$) den Betriebspunkt, ab wann keine CO_2 -Abscheidung mehr stattfindet.

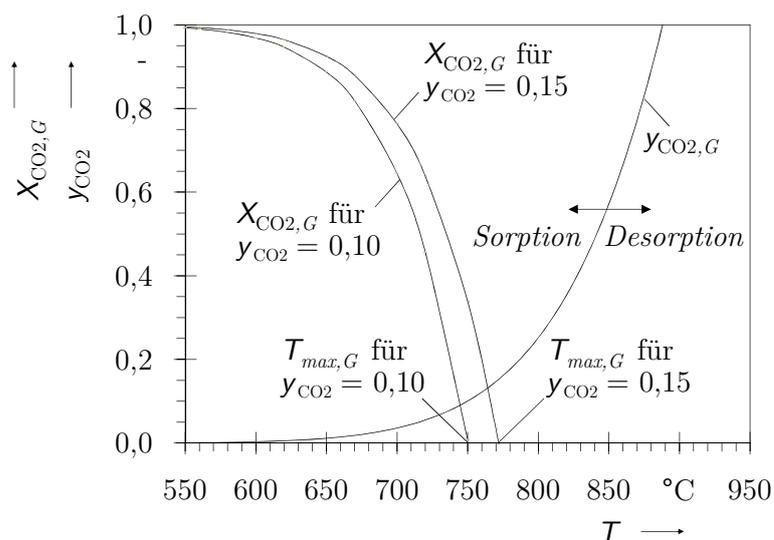
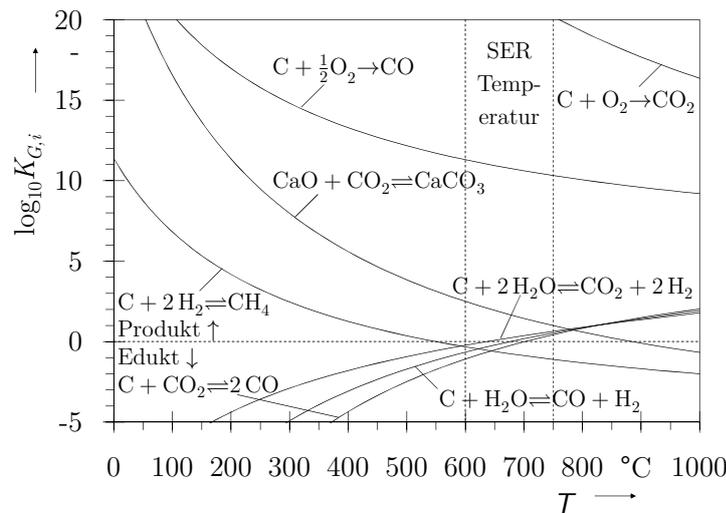


Abbildung 3.1: Gleichgewichtsvolumenkonzentration ($y_{\text{CO}_2,G}$) und CO_2 -Abscheidegrad ($X_{\text{CO}_2,G}$) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (T), bei Standarddruck (p^0) – Mit den Stoffdaten für die freie Reaktionsenthalpie aus der HSC-Datenbank [166]

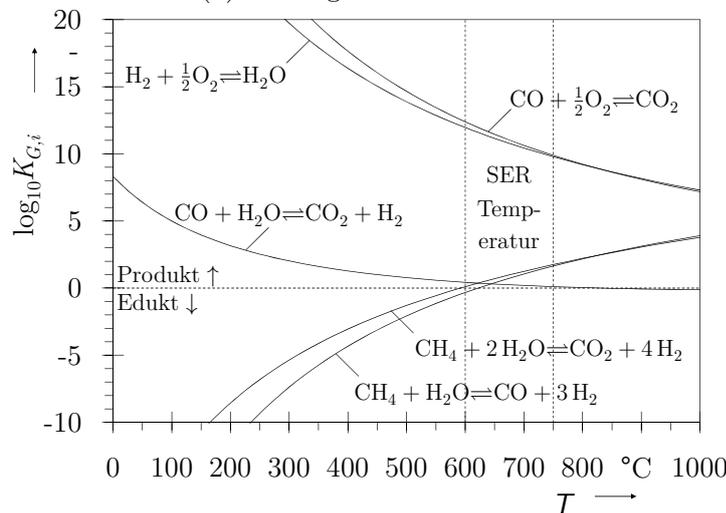
Aus der Darstellung kann zusammengefasst werden, dass für $y_{\text{CO}_2} = 0,10$ die Grenztemperatur $T_{\text{max},G} = 750^\circ\text{C}$ bzw. für $y_{\text{CO}_2} = 0,15$ $T_{\text{max},G} = 770^\circ\text{C}$ beträgt. Wird ein Betriebspunkt unterhalb von $T = 600^\circ\text{C}$ gewählt liegt der Abscheidegrad für den genannten CO_2 -Konzentrationsbereich bei $X_{\text{CO}_2,G}(T) > 97\%$, womit technisch gesehen keine thermodynamische Limitierung der CO_2 -Abscheidung vorliegt. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass eine hohe Temperatur die thermischen Umwandlungsvorgänge der sekundären Teerreaktionen bzw. i. Allg. die Reaktionsgeschwindigkeit begünstigt. Im Hinblick auf die sorptionsunter-

stützte Reformierung kann aus dieser Betrachtung ein Betriebsfenster von 600 °C bis 750 °C definiert werden, wobei für $T > 700$ °C der Einfluss des Sorbens auf die CO₂-Abscheidung rapide absinkt.

Für die heterogenen und homogenen Gleichgewichtsreaktionen, aufgeführt in Tabelle 2.1, sind in Abbildung 3.2 entlang der Unterabbildungen 3.2a und 3.2b die Gleichgewichtskonstanten ($K_{G,i}(T)$) logarithmisch über der Temperatur (T) dargestellt.



(a) heterogene Reaktionen



(b) homogene Reaktionen

Abbildung 3.2: Gleichgewichtskonstante ($K_{G,i}$) der heterogenen und homogenen Reaktionen über der Reaktionstemperatur (T) bei Standarddruck p^0 – Mit den Stoffdaten für die freie Reaktionsenthalpie aus der HSC-Datenbank [166]

Am Nullpunkt der Ordinate ($K_G = 1$) ist der Umsatzgrad der Hinreaktion gleich dem der Rückreaktion. Für $K_G \rightarrow +\infty$ läuft die Reaktion vollständig zur Produktseite ab, für $K_G \rightarrow 0$ liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Eduktseite [14].

Aus Abbildung 3.2a und 3.2b wird ersichtlich, dass im genannten SER-Temperaturfenster die Gleichgewichtskonstanten der Boudouard- und Wasser-Gas-Reaktionen sowie der Wassergas-Shift-Reaktion und CH_4 -Reformierung gegen $K_G = 1$ laufen, womit der Umsatz dieser Reaktionen thermodynamisch limitiert ist. Durch die CO_2 -Sorption mit CaO in diesem Temperaturbereich kann somit der Umsatz dieser Reaktionen beeinflusst werden, wobei es aufgrund der Temperaturabhängigkeit des CO_2 -Abscheidegrades ($X_{\text{CO}_2}(T)$) zu einer unterschiedlich starken, von der Temperatur abhängigen Beeinflussung des gesamten Reaktionssystems und demzufolge zu einer Temperaturabhängigkeit der Produktgaszusammensetzung ($y_{i,Prod}(T)$) kommt.

3.2 Eigenschaften und mögliche Nutzungspfade des SER-Produktgases

Bedingt durch diese speziellen Prozessrahmenbedingungen unterscheidet sich das SER-Produktgas durch folgende Eigenschaften vom Produktgas einer konventionellen Wasserdampfvergasung [97, 103, 140, 143, 157, 207] (vgl. Versuchsergebnisse aus Kap. 5):

- Abhängig vom SER-Temperaturbereich ist die Produktgaszusammensetzung CO_2 -arm und CH_4 -, C_xH_y - sowie H_2 -reich, wodurch nach [92, 144, 182] ein Produktgasheizwert von bis zu $16 \text{ MJ m}_{i,N}^{-3}$ erreicht wird. Eine thermische Verwertung bspw. in einem Gasmotor oder in einer Gasturbine stellt somit einen technisch möglichen SER-Nutzungspfad dar [118, 204].
- Die Rückreaktion von Gl. (2.11) und Gl. (2.12) beschreibt die Methansynthese. Aus den Reaktionsgleichungen wird ersichtlich, dass hohe H_2 -Konzentrationen bzw. niedrige CO- und CO_2 -Konzentrationen im Produktgas benötigt werden, um das stöchiometrische Verhältnis von $y_{\text{H}_2} : y_{\text{CO}} = 3 : 1$ bzw. $y_{\text{H}_2} : y_{\text{CO}_2} = 4 : 1$ einzuhalten und damit eine Methanisierung nach der Vergasung ohne einen zusätzlichen WGS²-Reaktor oder CO_2 -Wäscher zu ermöglichen. Aufgrund der hohen H_2 -Konzentrationen und der niedrigen CO- und CO_2 -Gehalte eignet sich das SER-Produktgas im Vergleich zu anderen Vergasungsverfahren besonders gut für eine nachgeschaltete Methansynthese [21, 186, 206].

²Wassergas-Shift (siehe Gl. 2.10)

- Abhängig von der Betriebsführung zeichnet sich nach [147] das SER-Produktgas durch H_2 -Konzentrationen bis zu 80 Vol.-% aus, womit der SER-Nutzungspfad zu *Biowasserstoff* als Kraftstoff eine technisch realisierbare Möglichkeit darstellt [206].
- Im Vergleich zur DFB-Wasserdampfvergasung bei einer Vergasungstemperatur von $T^V > 800^\circ\text{C}$ führt die niedrige SER-Prozesstemperatur zu einer niedrigeren Produktgasausbeute (siehe Kap. 5).
- Aufgrund der teerkatalytischen Wirkung des Sorbens ist der Teergehalt im SER-Produktgas niedriger als bei der konventionellen Wasserdampfvergasung mit teerkatalytisch-inaktivem Bettmaterial, im Temperaturbereich von 800°C bis 850°C (siehe Kap. 5.2).

3.3 Verfahrensbeschreibung des DFB-SER-Prozesses

Aus Abbildung 3.2a wird ersichtlich, dass ab einer Prozesstemperatur $T > 850^\circ\text{C}$ das chemische Gleichgewicht des $\text{CaO-CO}_2\text{-CaCO}_3$ -Reaktionssystems auf der Eduktseite liegt und somit die endotherme Kalzinierung begünstigt und CO_2 desorbiert wird. Aufgrund dessen, dass die CO_2 -Sorptions- und -Desorption auf unterschiedlichem Temperaturniveau stattfindet, kann der SER-Prozess mit dem unter Abbildung 2.4 vorgestellten DFB-Prinzip kombiniert und somit eine kontinuierliche sorptionsunterstützte Reformierung umgesetzt werden. Diese Kombination ist in Abbildung 3.3 als SER-Blockfließbild mit den entsprechenden Massen- und Energieströmen dargestellt. Die hierfür zugrundeliegenden Annahmen und Vereinfachungen sind nach diesem Abschnitt aufgeführt. Entlang der Nummerierung in der Grafik laufen bei der DFB-SER-Vergasung folgende Prozessschritte ab:

Punkt 1: Im SER-Vergasungsreaktor (V), ausgeführt als Wirbelschichtreaktor, finden die eingangs beschriebenen Biomasse-Pyrolyse- sowie Vergasungs- und Sekundärreaktionen des eingesetzten Brennstoffes ($\dot{M}_{Br,i.r.}^{V+}$) in Anwesenheit von CaO ($\dot{M}_{\text{CaO},wb}^V$), im Vergaserwirbelbett (\dot{M}_{Wb}^V) und Wasserdampf (\dot{M}_D^{V+}) statt. Der Wasserdampf, welcher von einem Dampferzeuger (DE) bereitgestellt wird, fungiert hierbei sowohl als Reaktant als auch als Fluidisierungsmedium. Die Vergasungstemperatur (T^V) liegt im Bereich zwischen 600°C bis 750°C , wobei das bei der kontinuierlichen Vergasung frei werdende CO_2 *in situ* vom Sorbens eingebunden wird (vgl. Kap 2.1). Der dabei entstandene Koks (\dot{M}_{Koks}^{V-}) wird zusammen mit dem CO_2 -beladenen Sorbat ($\dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-}$), dem nicht-karbonisierten Bettmaterial ($\dot{M}_{\text{CaO}}^{V-}$) sowie der Brennstoffasche (\dot{M}_A^{V-}) und den Bettmaterialbestandteilen (\dot{M}_{RT}^{V-}) aus dem Vergasungsreaktor ausgetragen

und in Abbildung 3.3 als Bettmaterialumlaufmassenstrom (\dot{M}_U^{V-}) bezeichnet, wobei die Bettmaterialbestandteile (\dot{M}_{RT}^{V-}) alle nicht Ca-basierten Bettmaterialkomponenten (z. B. SiO_2) beinhalten:

$$\dot{M}_U^{V-} = \dot{M}_{\text{CaO}}^{V-} + \dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-} + \dot{M}_{\text{Koks}}^{V-} + \dot{M}_A^{V-} + \dot{M}_{RT}^{V-} \quad (3.7)$$

Die Wärmemenge zur Aufheizung des in den Vergaser eintretenden Wasserdampfes und der Brennstoffbestandteile, inkl. der Brennstoffwasserverdampfung, wird vom Bettmaterialumlaufenthalpiestrom ($\dot{M}_U^{V+} \cdot h_U^{R-}$) auf dem Temperaturniveau T^{R-} bereitgestellt:

$$\dot{M}_U^{V+} \cdot h_U^{R-} = \dot{M}_U^{V+} \cdot \bar{c}_{p,U} \cdot T^{R-} \quad (3.8)$$

Diese Wärmemenge muss das Temperaturniveau von Dampferzeugeraustritt (T^{DE-}) bzw. Vergasereintritt (T^{V+}) auf Vergasertemperatur (T^V) anheben sowie Wärmeverluste \dot{Q}_{Verl}^{V-} kompensieren; des Weiteren muss dieser Enthalpiestrom die Wärme für die endothermen Reaktionen (siehe Tabelle 2.1 und 2.2) bereitstellen, womit gilt:

$$\begin{aligned} \dot{M}_U^{V+} \cdot h_U^{R-} \geq & \dot{M}_{Br,wf}^{V+} \cdot \int_{T^{V+}}^{T^V} c_{p,Br,wf}(T) dT + \dot{M}_{\text{H}_2\text{O},Br}^{V+} \cdot \left[\int_{T^{V+}}^{T^b} c_{p,\text{H}_2\text{O}}(T) dT + r_b \right. \\ & \left. + \int_{T^b}^{T^V} c_{p,D}(T) dT \right] + \dot{M}_D^{V+} \cdot \int_{T^{DE-}}^{T^V} c_{p,D}(T) dT + \Delta H_{Rea}^0 + \dot{Q}_{Verl}^{V-} \end{aligned} \quad (3.9)$$

In Gl. (3.9) beinhaltet der Reaktionsenthalpieterm ΔH_{Rea}^0 alle endothermen und exothermen Vergasungsreaktionen inkl. der exothermen CO_2 -Abscheidung im Vergaser:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Rea}^0 &= \sum \left(\Delta H_{Rea,exo}^0 + \Delta H_{Rea,endo}^0 \right) \\ \text{mit } \Delta H_{Rea,exo} &< 0 \quad \text{und} \quad \Delta H_{Rea,endo} > 0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Überschreitet der Bettmaterialumlaufenthalpiestrom den Wärmebedarf, muss der Vergaser gekühlt werden, um die Vergasungstemperatur auf konstantem Niveau zu halten. Der aus dem Vergaser austretende Produktgasmassenstrom (\dot{M}_{Prod}^{V-}) wird in der Produktgasaufbereitung (PA), bestehend aus einem Kondensator und Teerwäscher, zerlegt in das eigentliche Zielprodukt – dem wasser- und teerfreien Produktgas ($\dot{M}_{Prod,wtf}^{PA-}$) sowie dem Nebenprodukt Teer (\dot{M}_{Teer}^{PA-}) und dem nicht-reagierten Wasser ($\dot{M}_{\text{H}_2\text{O}}^{PA-}$):

$$\dot{M}_{Prod}^{V-} = \dot{M}_{Prod,wtf}^{PA-} + \dot{M}_{Teer}^{PA-} + \dot{M}_{\text{H}_2\text{O}}^{PA-} \quad (3.11)$$

Die hierbei anfallende Abwärme \dot{Q}^{PA-} kann für interne oder externe Aufheizvorgänge eingesetzt werden.

Punkt 2: Mittels einem mit Wasserdampf fluidisierten Siphonsystem wird der aus dem Vergaser austretende Bettmaterialumlaufmassenstrom (\dot{M}_U^{V-}) in die Regenerationszone (R) befördert.

Punkt 3: Im Regenerator (R), bspw. ausgeführt als zirkulierende Wirbelschicht, verbrennt der Koks aus dem Bettmaterialumlaufmassenstrom (\dot{M}_U^{V-} , s. o.) mittels dem Regenerator-Fluidisierungsmedium Luft (\dot{M}_L^{R+}), das zuvor im Luftvorwärmer (LUVO) aufgeheizt wurde. Die bei der Koksverbrennung frei werdende Wärme muss zum einen den Bettmaterialumlaufmassenstrom (\dot{M}_U^{V-}), den Frischkalkmassenstrom ($\dot{M}_{CaCO_3}^{R+}$ und \dot{M}_{RT}^{R+} , s. u.) und die Verbrennungs-/Fluidisierungsluft (\dot{M}_L^{R+}) von Vergaseraustrittstemperatur (T^{V-}) resp. Regeneratoreintrittstemperatur (T^{R+}) bzw. LUVO-Austrittstemperatur (T^{LUVO-}) auf Regeneratortemperatur (T^R) aufheizen; zum anderen muss genügend Wärme aus der Koksverbrennung freigesetzt werden, um die endotherme Kalzinierungsreaktion Gl. (3.1) auf Kalzinierungstemperaturniveau (T^R) im Bereich von 850 °C bis 900 °C zu halten; zusätzlich müssen Wärmeverluste (\dot{Q}_{Verl}^{R-}) kompensiert werden. Somit gilt aus der Enthalpiebilanz für den Energiebedarf aus der Koksverbrennung:

$$\begin{aligned} \dot{M}_{Koks}^{V-} \cdot H_{u,Koks} \geq & \sum_i \dot{M}_i^{V-} \cdot \int_{T^{V-}}^{T^R} c_{p,i}(T) dT + \dot{M}_L^{R+} \cdot \int_{T^{LUVO-}}^{T^R} c_{p,L}(T) dT \\ & + \dot{M}_{CaCO_3}^{R+} \cdot \int_{T^{R+}}^{T^R} c_{p,CaCO_3}(T) dT + \dot{M}_{RT}^{R+} \cdot \int_{T^{R+}}^{T^R} c_{p,RT}(T) dT \\ & + \left(\dot{M}_{CaCO_3}^{V-} + \dot{M}_{CaCO_3}^{R+} \right) \cdot \Delta h_{Rea}^{273K} + \dot{Q}_{Verl}^{R-} \end{aligned} \quad (3.12)$$

mit $i = \{CaO, CaCO_3, A, Koks\}$

Kann dieser Energiebedarf nicht durch die Koks menge bereitgestellt werden, muss der Regenerator mit Zusatzbrennstoff ($\dot{M}_{Br,i.r.}^{R+}$) befeuert werden.

Um die Sorbensaktivität und den Ascheanteil im Bettmaterialumlaufstrom auf einem konstanten Niveau zu halten bzw. um Bettmaterialverluste durch Partikelabrieb zu kompensieren, wird kontinuierlich Bettmaterial aus dem Regenerator ausgelesen ($\dot{M}_{WB+Asche}^{R-}$) und Frischkalk in Form von $CaCO_3$ ($\dot{M}_{CaCO_3}^{R+}$) und den restlichen Bettmaterialbestandteilen (\dot{M}_{RT}^{R+}) eingeschleust.

Bei der Kalzinierung wird das CO_2 im Sorbat desorbiert und verlässt mit dem Rauchgas (\dot{M}_{Abg}^{R-}) den Reaktor. Die Abwärme des Abgases \dot{Q}^{AGK-} bzw. der ausgeschleusten Bettmasse \dot{Q}^{AK-} kann durch einen Abgaskühler (AGK) resp. Aschekühler (AK) intern oder extern verschaltet werden (s. o.).

Punkt 4: Das regenerierte Bettmaterial und die anorganischen Rückstände der Koksverbrennung werden analog zu Punkt 2 mittels eines Siphonsystems in die SER-Vergasungszone zurück transportiert, und als in den Vergaser eintretender Bettmaterialumlaufmassenstrom (\dot{M}_U^{V+}) bezeichnet. Dort kühlt sich das CaO-reiche Bettmaterial durch die endotherme Wasserdampfvergasung auf die Vergasungs-/Karbonisierungstemperatur ab und steht für die CO₂-Abscheidung zur Verfügung (siehe Energiebilanz Punkt 1).

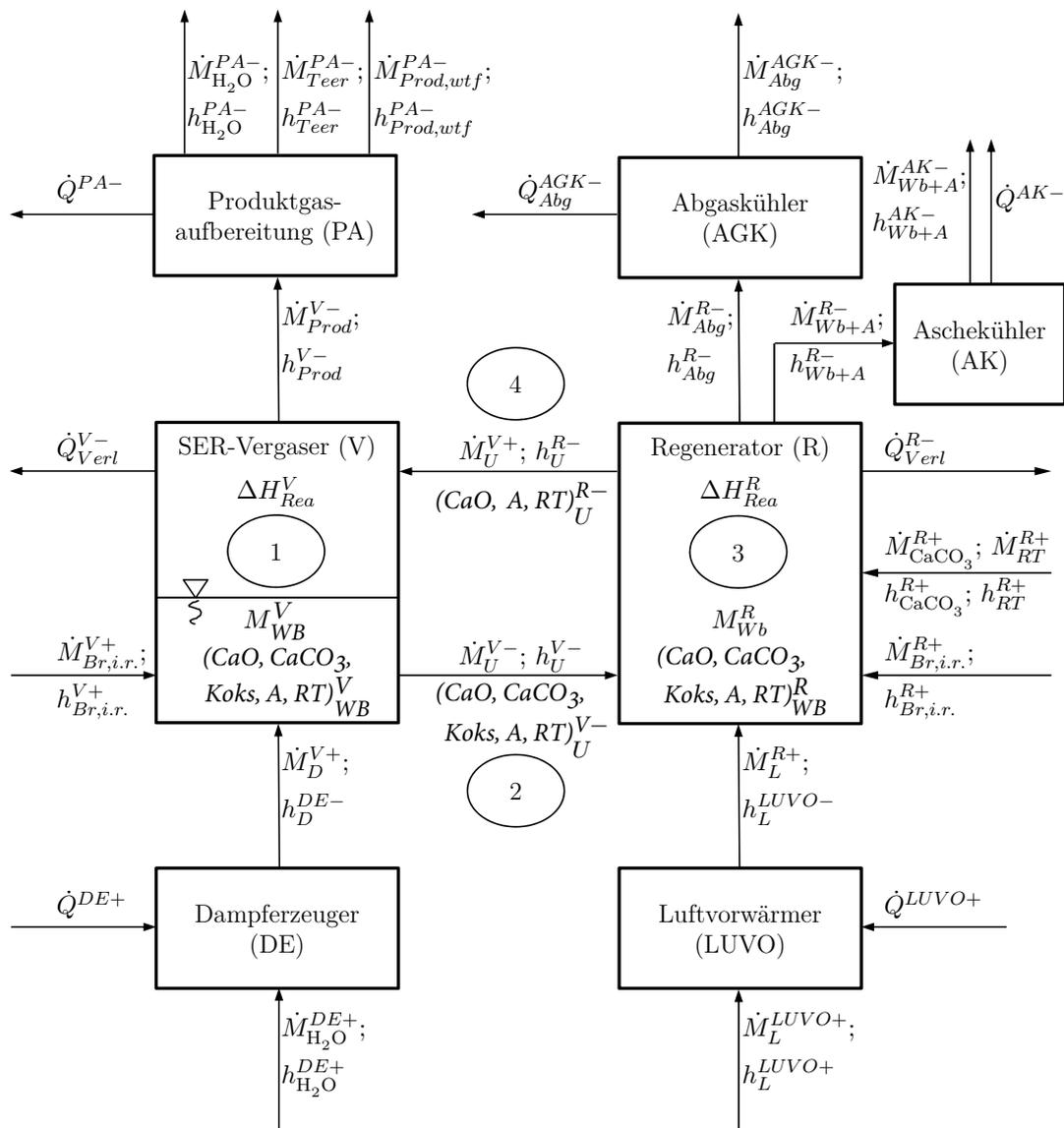


Abbildung 3.3: Massen- und Energieströme bei der DFB-SER-Biomasse-Wasserdampfvergasung (ΔH_{Rea}^i beschreibt die Summe aller Reaktionsenthalpien im Bilanzraum)

3.4 Annahmen für die Beschreibung des SER-Prozesses

Für das in Kap. 3.3 dargestellte Verfahrensschema sowie für die nachfolgend definierten Bewertungs- und Einflussgrößen in Kap. 3.5 und 3.6 wurden Annahmen und Vereinfachungen gemacht die im Folgenden erläutert werden:

- Die Wirbelschichtreaktoren (Vergaser und Regenerator) werden entsprechend [95] als homogene Reaktoren betrachtet. Damit verbunden werden Dichteunterschiede zwischen den Bettmaterialbestandteilen (inkl. Koks) und einer daraus folgenden Bettsegregation nicht berücksichtigt; ebenso werden die Reaktoren als isotherm angesehen.
- Darauf aufbauend entspricht beim stationären SER-DFB-Prozess die Zusammensetzung des Vergaserbettes ($x_{i,Wb}^V$) der Zusammensetzung des Bettumlaufmassenstromes am Austritt des Vergasers ($x_{i,U}^{V-}$) [96]:

$$x_{i,Wb}^V = x_{i,U}^{V-} \quad i = \{\text{CaO}, \text{CaCO}_3, \text{Koks}, A, RT\} \quad (3.13)$$

- Die Vergaserbettmasse (M_{Wb}^V) wird über die Druckdifferenz zwischen Regenerator und Vergaser geregelt und bleibt daher beim stationären SER-DFB-Prozess konstant.
- Unter der Bedingung, dass die Vergaserbettmasse beim stationären DFB-SER-Prozess konstant bleibt und dass die Zusammensetzungen im Vergaser und in der Bettumlauftrate am Austritt des Vergaser identisch sind, entsprechen die Massenströme, die im Vergaser gebildet werden (\dot{M}_i^V) denen am Austritt des Vergasers (\dot{M}_i^{V-}):

$$\dot{M}_i^V = \dot{M}_i^{V-} \quad i = \{\text{CaCO}_3, \text{Koks}, A\} \quad (3.14)$$

- Ein Bettmaterialverlust wird nur im Regenerator betrachtet und wird dort durch Frischkalkzugabe kompensiert.
- Flugkoksaustrag im Vergaser wird nicht berücksichtigt, d. h. der entstandene Koks wird vollständig in die Regenerationszone transportiert.
- Nur die CaO-Bestandteile im Bettmaterial tragen zur CO₂-Abscheidung bei.
- Das karbonisierte Bettmaterial wird vollständig im Regenerator regeneriert, wobei auch der Koks resp. Zusatzbrennstoff vollständig abgebrannt wird.

- Die in [32, 79] aufgeführte CO₂-Aufnahmeaktivitätsabnahme des Sorbens durch steigende Sorptions- und Desorptionszyklen (vgl. Kap. 3.6) werden nicht berücksichtigt resp. durch entsprechende Zugabe von Frischkalk im Regenerator auf konstantem Niveau gehalten.
- Im Vergaser wird eine Verkokung der CaO-Oberfläche durch Teerkatalyse, entsprechend [44], nicht berücksichtigt. Das bedeutet, dass CaO nur für die CO₂-Abscheidung im Vergaser verbraucht wird.
- Ein Ascheaufbau im Bettumlauf wird nicht berücksichtigt.
- Wärmeverluste in den Transportleitungen zwischen dem Vergaser und dem Regenerator werden je nach Strömungsrichtung, dem Ausgangsort, d. h. dem Vergaser bzw. dem Regenerator zugeordnet.

3.5 Definition der Bewertungsgrößen für den SER-Prozess

Um die Auswirkungen einer sich verändernden Einflussgröße auf den SER-Prozess bewertbar zu machen, werden für die Untersuchungen in dieser Arbeit folgende Bewertungsgrößen definiert und nachfolgend eingeführt. Diese Bewertungsgrößen werden im Verlauf dieser Arbeit allgemein mit ψ_i zusammengefasst:

- Produktgasausbeute und -zusammensetzung
- Teerausbeute und -zusammensetzung
- CO₂-Ausbeute*
- CO₂-Abscheidegrad
- Sorbatausbeute
- Kohlenstoffumsatz
- Koksausbeute
- Wasserumsatz

Diese Bewertungsgrößen stellen grundlegende verfahrenstechnische Kenngrößen dar, aus denen weitere, anwendungsspezifische SER-Bewertungsgrößen wie bspw. Methanisierungs- resp. Fischer-Tropschfaktor, Produktgasheizwert, Kaltgaswirkungsgrad, Brennstoffausnutzungsgrad, Wärme- und Stromausbeute, exergetische und entropische Kennzahlen usw. abgeleitet werden können [21, 96, 105, 115, 174, 197].

Unter dem Begriff Ausbeute wird im Folgenden der Massen- bzw. Volumenstrom (z. B. Produktgas, Teer, Sorbat etc.) bezogen auf den in den Vergaser eingetragenen Brennstoff- bzw. Kohlenstoffmassenstrom verstanden. Diese Definition weicht von der herkömmlichen Definition der Ausbeute aus der Reaktionstechnik ab, die sich auf eine maximale mögliche Produktmenge bezieht. Durch den Bezug der Produktmassen- bzw. -volumenströme zum Brennstoffmassenstrom am Vergasereintritt, stellt die hier aufgeführte Ausbeute eine für die Reaktorauslegung skalierbare Größe dar, die sich an der thermischen Leistung des Vergasers orientiert.

Weitergehende Informationen zur Messmethodik der nachfolgend aufgeführten Bewertungsgrößen werden in Kap. 4.4 vorgestellt.

Produktgasausbeute: Die Produktgasausbeute (Y_{Prod}) beschreibt das Verhältnis zwischen dem aus dem Vergaser austretenden wasser- und teerfreien Produktgasvolumenstrom ($\dot{V}_{Prod,wtf}^{V-}$) und dem in den Vergaser eintretenden wasser- und aschefreien Brennstoffmassenstrom ($\dot{M}_{Br,waf}^{V+}$):

$$Y_{Prod} = \frac{\dot{V}_{Prod,wtf}^{V-}}{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}} \quad (3.15)$$

Der Produktgasvolumenstrom wird in dieser Arbeit als Spül- und Traggas-N₂-freier Volumenstrom angegeben und auf Normzustand umgerechnet.

Produktgaszusammensetzung: Die Produktgaszusammensetzung (y_i) beinhaltet die einzelnen Bestandteile des wasser- und teerfreien Produktgasvolumenstroms am Austritt des Vergasers, wobei die N₂-Verdünnung durch Spül- und Traggas nach Gl. (4.9) herausgerechnet wird. Die gaschromatographisch ermittelten Bestandteile der nicht-kondensierbaren Kohlenwasserstoffe werden allgemein als Summe mit $y_{C_xH_y}$ abgekürzt:

$$y_i = \frac{\dot{V}_{Prod,wtf,i}^{V-}}{\sum_i \dot{V}_{Prod,wtf,i}^{V-}} \quad i = \{CO, CO_2, H_2, CH_4, C_xH_y\} \quad (3.16)$$

Teerausbeute: Die Teerausbeute stellt im Quotient den aus dem Vergaser austretenden Teermassenstrom (\dot{M}_{Teer}^{V-}) und den in den Vergaser eintretenden wasser-, aschefreien Brennstoffmassenstrom ($\dot{M}_{Br,waf}^{V+}$) dar:

$$Y_{Teer} = \frac{\dot{M}_{Teer}^{V-}}{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}} \quad (3.17)$$

Der Teermassenstrom (\dot{M}_{Teer}^{V-}) setzt sich nach [29] zusammen aus gravimetrisch bestimmtem Teer und mittels GCMS erfassten Teer.

Teerzusammensetzung: Entsprechend der Zusammensetzung (s. o.) gilt:

$$x_{k,Teer} = \frac{Y_{k,Teer}}{Y_{Teer}} \quad k = \{\text{grav.}, \text{GCMS}\} \quad (3.18)$$

Nach [29] wird die GCMS-Teerzusammensetzung unterteilt in folgende Bestandteile, wobei in dieser Arbeit erweiternd zu [29] Benzol als GCMS-Teerbestandteil aufgenommen wird:

$$x_{j,GCMS,Teer} \quad j = \{\text{Benzol, Pyridin, Phenol, Guaiacol, 4-Methylguaiacol, Toluol, Inden, Naphtalin, Phenanthren, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)pyren, annähernd identifizierte Substanzen und nicht identifizierte Substanzen}\} \quad (3.19)$$

Entsprechend der in Kap. 2.3 aufgeführten Hintergründe zur Teerthematik werden die GCMS-Teerbestandteile gruppiert in *Primär*-, *Sekundär*- und *Tertiärteere*, wobei Benzol unabhängig von der Gruppierung gesondert angegeben wird:

$$\begin{aligned} x_{i,GCMS,Teer} \quad i = \{\text{Primär, Sekundär, Tertiär}\} \\ \text{Primär} &= \{\text{Phenol, Guaiacol, 4-Methylguaiacol}\} \\ \text{Sekundär} &= \{\text{Toluol, Inden, Pyridin}\} \\ \text{Tertiär} &= \{\text{Naphthalin, Phenantren, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)pyren}\} \end{aligned} \quad (3.20)$$

CO₂-Ausbeute*: Die molare CO₂-Ausbeute* (Y_{m,CO_2}^*) beschreibt das Verhältnis zwischen dem CO₂-Molenstrom ($\dot{n}_{CO_2}^{*,V}$), welcher bei der Biomasse-Pyrolysereaktionen sowie den Vergasungs- und Sekundärreaktionen gebildet wird, zum Brennstoffkohlenstoffmolenstrom ($\dot{n}_{C,Br}^{V+}$), welcher in den Vergaser eintritt:

$$Y_{m,\text{CO}_2}^* = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{*,V}}{\dot{n}_{\text{C},\text{Br}}^{V+}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{*,V} \cdot M_{M,\text{C}}}{\gamma_{\text{C},\text{Br},\text{waf}}^{V+} \cdot \dot{M}_{\text{Br},\text{waf}}^{V+}} \quad (3.21)$$

Da innerhalb der Wirbelschicht das freigesetzte CO_2 unmittelbar mit dem Sorbens in Kontakt kommen und reagieren kann, ist diese abstrakte Größe messtechnisch nicht zu erfassen und daher keine Messgröße sondern eine aus den Bilanzen ermittelte Größe. Aufgrund dessen, dass auf Basis dieser Größe weitere Bewertungs- und Einflussgrößen definiert bzw. grundlegende Vorgänge beim SER-Prozess darauf zurückgeführt werden, stellt diese Größe eine zentrale Bewertungsgröße dar.

CO₂-Abscheidegrad: Der CO_2 -Abscheidegrad beschreibt wie viel von dem gebildeten CO_2 (Y_{m,CO_2}^*) durch das Sorbens im Vergaser abgeschieden wird:

$$X_{m,\text{CO}_2} = 1 - \left(\frac{y_{\text{CO}_2} \cdot Y_{\text{Prod}}}{Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot \gamma_{\text{C},\text{Br},\text{waf}}^{V+}} \cdot \frac{\rho_{\text{CO}_2} \cdot M_{M,\text{C}}}{M_{M,\text{CO}_2}} \right) \quad (3.22)$$

Sorbatausbeute: Die Sorbatausbeute (Y_{CaCO_3}) ist definiert über das Verhältnis zwischen dem aus der CO_2 -Abscheidung gebildeten Sorbatmassenstrom im Vergaser, resp. am Vergaseraustritt ($\dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-}$) und dem in den Vergaser eintretenden wasser- und aschefreien Brennstoffmassenstrom ($\dot{M}_{\text{Br},\text{waf}}^{V+}$). Aus der Stöchiometrie in Reaktionsgleichung Gl. (3.1) und mit der Kenntnis von Y_{m,CO_2}^* und X_{m,CO_2} gilt für Y_{CaCO_3} :

$$Y_{\text{CaCO}_3} = \frac{\dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-}}{\dot{M}_{\text{Br},\text{waf}}^{V+}} = Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot X_{m,\text{CO}_2} \cdot \gamma_{\text{C},\text{Br},\text{waf}}^{V+} \cdot \frac{M_{M,\text{CaCO}_3}}{M_{M,\text{C}}} \quad (3.23)$$

Kohlenstoffumsatz: Der Kohlenstoffumsatz³ (Λ_{C}) gibt im Vergaserbilanzraum an, wie viel Brennstoffkohlenstoff in die Gasphase übergegangen ist. Als Gasphase wird in dieser Definition neben dem Produktgas sowohl Teer als auch das im Sorbens abgeschiedene CO_2 verstanden. Aufbauend auf die bereits definierten Bewertungsgrößen zu den Ausbeuten, berechnet sich der Kohlenstoffumsatz zu:

$$\Lambda_{\text{C}} = \frac{Y_{\text{C},\text{Teer}} + Y_{\text{C},\text{Prod}} + Y_{\text{C},\text{CaCO}_3}}{\gamma_{\text{C},\text{Br},\text{waf}}^{V+}} \quad (3.24a)$$

³Herleitung siehe Kap. A.1.2

Die Teerkohlenstoffausbeute ($Y_{C,Teer}$) wird nach Gl. (3.24b) bestimmt⁴, wobei der gravimetrische Teerkohlenstoffmassenanteil mit $x_{C,grav.,Teer} = 0,68 \text{ g}_C/\text{g}_{grav.,Teer}$ abgeschätzt wird (Herleitung siehe Kap. A.1.2). Für den Kohlenstoffgehalt der unbekanntem GCMS-Teerbestandteile *annähernd und nicht identifizierte Substanzen* wird in dieser Arbeit mit Naphtalin als Ersatzmolekül gerechnet:

$$Y_{C,Teer} = Y_{Teer} \cdot \left(x_{C,grav.,Teer} \cdot x_{grav.,Teer} + M_{M,C} \cdot x_{GCMS,Teer} \cdot \sum_j \frac{x_{m,C,j,GCMS,Teer} \cdot x_{j,GCMS,Teer}}{M_{M,j}} \right)$$

$j = \{\text{Benzol, Pyridin, Phenol, Guaiacol, 4-Methylguaiacol, Toluol, Inden, Naphtalin, Phenanthren, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)pyren, annähernd identifizierte Substanzen und nicht identifizierte Substanzen}\}$

(3.24b)

Die Kohlenstoffausbeute im wasser- und teerfreien Produktgas ($Y_{C,Prod}$) berechnet sich nach (3.24c):

$$Y_{C,Prod} = Y_{Prod} \cdot M_{M,C} \cdot \sum_i \frac{x_{m,C,i} \cdot \rho_i \cdot y_i}{M_{M,i}} \quad i = \{\text{CO, CO}_2, \text{CH}_4, \text{C}_x\text{H}_y\}$$
(3.24c)

Die Sorbat-Kohlenstoffausbeute ($Y_{C,CaCO_3}$) wird aus der Sorbatausbeute nach (3.24d) bestimmt:

$$Y_{C,CaCO_3} = Y_{m,CO_2}^* \cdot X_{m,CO_2} \cdot \gamma_{C,Br,waf}^{V+}$$
(3.24d)

Um den positiven Einfluss der Teerkohlenstoffausbeute auf den Kohlenstoffumsatz zu eliminieren, wird in dieser Arbeit ergänzend zum Kohlenstoffumsatz nach Gl. (3.24a) der teerfreie Kohlenstoffumsatz angegeben, wobei hierfür der Term $Y_{C,Teer}$ in Gl. (3.24a) entfällt.

Koksausbeute: Die Koksausbeute (Y_{Koks}) beschreibt, wie viel Koks im Vergaser gebildet wird resp. aus dem Vergaser austritt (\dot{M}_{Koks}^{V-}), im Verhältnis zum wasser- und aschefreien Brennstoffmassenstrom ($\dot{M}_{Br,waf}^{V+}$) am Eintritt des Vergasers. Auf Basis des Kohlenstoffumsatzes (s. o.) und der Kenntnis des Kohlenstoffgehaltes im Koks ($x_{C,Koks}$) gilt für die Koksausbeute:

$$Y_{Koks} = \frac{\dot{M}_{Koks}^{V-}}{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}} = \frac{\gamma_{C,Br,waf}^{V+} \cdot (1 - \Lambda_C)}{x_{C,Koks}}$$
(3.25a)

⁴Messtechnische Überschneidungen zwischen grav. und GCMS-Teerausbeute werden hier nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe der in [135] dargestellten empirischen Näherungsformel kann der Kohlenstoffgehalt im Koks in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur T^V (in °C) berechnet werden. Nach [22] ist diese Näherungsformel in „guter Übereinstimmung“ mit experimentellen Ergebnissen zum Koksresiduum⁵ bei der SER-Vergasung und wird somit auch in dieser Arbeit angewendet:

$$x_{C,Koks} \approx 0,93 - 0,92 \cdot e^{-0,42 \cdot 10^{-2} \cdot T^V} \quad (3.25b)$$

Wasserumsatz: Der Wasserumsatz (Λ_{H_2O}) gibt an, wie viel Wasser bei der Vergasung umgesetzt wurde. Die Wasserströme am Eintritt des Vergasers setzen sich aus dem Vergasungsmedium ($\dot{M}_{H_2O}^{DE+}$) und dem Brennstoffwasser zusammen:

$$\Lambda_{H_2O} = 1 - \frac{\dot{M}_{H_2O}^{V-}}{\gamma_{H_2O,Br,i.r.}^{V+} \cdot \dot{M}_{Br,i.r.}^{V+} + \dot{M}_{H_2O}^{DE+}} \quad (3.26)$$

3.6 Definition der Einflussgrößen auf den SER-Prozess

Eine Vielzahl von Prozessparametern können die in Kap. 3.5 vorgestellten Bewertungsgrößen beeinflussen und sich somit auf den Gesamterfolg des SER-Prozesses auswirken; demzufolge werden diese Prozessparameter auch als Einflussgrößen auf den SER-Prozess bezeichnet. Angelehnt an der Zusammenfassung von möglichen Einflussgrößen auf die konventionelle Wasserdampfvergasung in [40], werden nachfolgend die Einflussgrößen auf den SER-Prozess aufgeführt und definiert. Hierbei werden vor dem Hintergrund des aktuellen Forschungsstandes [22, 79, 97, 116, 128, 181, 196] die Auswirkungen dieser Einflussgrößen auf den SER-Prozess diskutiert und als Ausgangssituation für die experimentelle Versuchsplanung dieser Arbeit festgelegt. Folgende Einflussgrößen werden betrachtet:

- Biomasse
- Vergasungstemperatur
- Bettumlauftrate und Betaustauschzeit
- Raumgeschwindigkeit
- Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis
- Reaktorquerschnittsflächenbelastung

⁵wird in [22] als Koksresiduum bezeichnet und im Folgenden allgemein als Koks

- Sorbens
- Gestaltung des Vergasungsreaktors und DFB-Betriebsführung
- Prozessdruck im Vergaser

In dieser Arbeit sind die Einflussgrößen Biomasse, Vergasungstemperatur, Bettmaterialumlauftrate, Raumeschwindigkeit und Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis Bestandteile der experimentellen Untersuchung und werden daher als gesonderte Unterkapitel aufgeführt. Die restlichen Einflussgrößen aus der genannten Auflistung sind nachfolgend im Unterkapitel *Weitere Einflussgrößen* zusammengefasst und werden dort auf ihre Auswirkung auf den SER-Prozess diskutiert.

3.6.1 Biomasse

Die Einflussgröße Biomasse (ϕ_{Bio}) kann durch ihre chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften die Bewertungsgrößen eines Vergasungsprozesses beeinflussen [86, 184]. Die chemischen Eigenschaften sind geprägt durch die Elementarzusammensetzung ($\gamma_{C,H,O,N,S,Br}$), den Aschegehalt ($\gamma_{A,Br}$) und -zusammensetzung sowie den Gehalt an flüchtigen und C_{Fix} Bestandteilen ($\gamma_{VM,Br}$, $\gamma_{CFix,Br}$), als auch den molekularstrukturellen Aufbau ($\gamma_{Lignin,Br}$, $\gamma_{Cellulose,Br}$, $\gamma_{Hemicellulose,Br}$). Als physikalische Eigenschaften der Biomasse resp. des Biomassepartikels werden nach [79, 86, 96, 115, 184] die Partikelgröße, -form, -dichte, -porosität und -wärmeleitfähigkeit zusammengefasst. Des Weiteren zählt das Ascheerweichungs- bzw. -schmelzverhalten zu den physikalischen Eigenschaften. Diese können sich sowohl auf die Biomassedosierbarkeit, als auch auf das Verhalten in einer Wirbelschicht bspw. durch Aufschwimmen an die Wirbelbettoberfläche oder durch Agglomeratbildung auswirken.

Der Biomassewassergehalt ($\gamma_{H_2O,Br}$) wirkt einerseits in seiner chemischen Eigenschaft als Reaktant auf die Vergasungs- und Sekundärreaktionen, andererseits beeinflusst er in seiner physikalischen Eigenschaft die Wärmeleitfähigkeit und -kapazität des Biomassepartikels und demzufolge mit den anderen physikalischen Eigenschaften die Partikelheizrate resp. den Pyrolyseprozess und die Pyrolyseprodukte (siehe Kap. 3.6.2) [39, 40, 44, 86, 94, 108, 133, 182, 191].

In [107] wurden diverse ligninreiche Biomassen und reine Cellulose bei unterschiedlichen Luftzahlen und Temperaturen vergast. Hierbei hat sich gezeigt, dass der makromolekulare Aufbau eines Brennstoffes die Produktgasausbeute und -zusammensetzung sowie den Teergehalt beeinflusst. Mit dem Fokus auf der konventionellen Wasserdampfvergasung in Wirbelschichtreaktoren wurden in der Vergangenheit zur Fragestellung der Einflussgröße

Biomasse umfassende Studien durchgeführt [39, 40, 79, 80, 86, 94, 143, 155, 171, 183, 200]. Die wesentlichsten Aspekte aus diesen Studien sind nachfolgend zusammengefasst: Unter DFB-Bedingungen in einer 100 kW-Versuchsanlage werden in [143, 171] unterschiedliche holzartige Biomassen, Stroh, Klärschlamm sowie Braun- und Steinkohle bei $T^V \geq 800 \text{ °C}$ vergast. Das Produktgas der Biomassen zeichnet sich durch eine einheitliche Gaszusammensetzung aus. Nach [143] konnten in diesem Temperaturbereich alle Brennstoffe bis auf Stroh „ohne größere Probleme“ eingesetzt werden. Die Aschen aus den unterschiedlichen Einsatzstoffen haben nach [171] einen ähnlich positiven Effekt auf die Teerreformierung in der Vergasungszone wie Dolomit, jedoch werden in einer stationären Wirbelschicht diese Aschepartikel aus dem Bett ausgetragen und stehen somit nicht mehr für die heterogenen Sekundärreaktionen zur Verfügung – was in [170] zu einem neuen, verbesserten Reaktorkonzept führt.

In den Untersuchungen mit unterschiedlichen Biomassen von [94] konnten speziell für Vergasungstemperaturen unter 750 °C deutliche Unterschiede in der Produktgaszusammensetzung erkannt werden, während die Teer- und Koksausbeute in ähnlicher Größenordnung gemessen wurde. In diesen Untersuchungen wird neben der großen spezifischen Oberfläche von kleinen Kokspartikeln die Wasser-Gas-katalytische Wirkung von alkalischen Aschebestandteilen (bspw. K_2O) als Ursache für die erhöhte Produktgasausbeute der Kiefer- und Weizenstrohvergasung genannt. Dieser katalytische Effekt konnte in den Grundlagenuntersuchungen von [75] (siehe Kap. 2.3.1) nachgewiesen werden. Die Anwesenheit der Aschemodellschubstanz K_2CO_3 in einem $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Bett führt in [121] zu einer deutlichen Erhöhung der H_2 - und CO -Ausbeute bzw. zu einer Reduktion der Teerausbeute. In [40] wird zusammengefasst, dass ein hoher Alkaligehalt zu einem niedrigen Ascheschmelzpunkt führt und demnach die Vergasungstemperatur limitiert. Jedoch wird unter dem Gesichtspunkt eines funktionierenden Vergasungsprozesses, der Biomasse in ihrer Art eine untergeordnete Rolle auf die H_2 - und Teerkonzentration zugeschrieben.

Bei einer Vergasungstemperatur von $T^V = 600 \text{ °C}$ konnte in [163] gezeigt werden, dass eine Reduktion der Biomassepartikelgröße zu einer erhöhten Produktgasausbeute und einer Zunahme der Produktgasbestandteile H_2 , CO_2 , CH_4 und CO führt, wobei mit zunehmender Temperatur dieser Einfluss sinkt [86]. Für Vergasungstemperaturen von $T^V = 810 \text{ °C}$ und $T^V = 850 \text{ °C}$ wird in [120, 143] der Einfluss des Brennstoffwassergehaltes im Bereich von $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br} = 6 \%$ bis 40% bzw. 6% bis 19% auf die Produktgaszusammensetzung und die Teerkonzentration dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass eine Erhöhung des Wassergehaltes bis $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br} = 20 \%$ zu einer deutlichen Reduktion der CO -Konzentration und einem leichten Anstieg der H_2 -Konzentration führt. Für die Teerkonzentration konnte in beiden Versuchsreihen ein Minimum bei $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br} = 20 \%$ erkannt werden. Nach [143] hat der Brennstoffwassergehalt einen größeren Einfluss auf die Ergebnisse als das Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis.

Unter SER-Bedingungen wurde in [181, 182] bei $T^V = 650\text{ °C}$ der Brennstoffwassergehalt im Bereich von $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br} = 9,7\%$ bis 31% in einer 100 kW DFB-SER-Versuchsanlage variiert. In dieser Untersuchung konnte kein Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung für $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br} \geq 18,5\%$ erkannt werden. Für $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br} < 18,5\%$ steigt die H_2 - und CO_2 -Konzentration deutlich an, was gegensätzlich zu den Beobachtungen von [120, 143] (s. o.) ist und auf eine Verschlechterung der CO_2 -Abscheidung hindeutet. Weiterführend wurde in dieser Studie die Produktgaszusammensetzung sowie die Teerausbeute und der Rohgasstaubgehalt für Stroh- und Holzpellets unter DFB-SER-Bedingungen bei $T^V = 650\text{ °C}$ gegenübergestellt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine deutlich niedrigere H_2 -Konzentration für die SER-Strohpelletvergasung bei gleichzeitig deutlich höheren CO_2 -, CO -, CH_4 -, C_xH_y - und Teer-Konzentrationen sowie eine höhere Staubbelastung im Rohgas vorliegt.

3.6.2 Vergasungstemperatur

Die Vergasungstemperatur (T^V) ist nach [79, 86] eine wesentliche Einflussgröße bei der Biomassevergasung und ist daher auch in der Vergangenheit für die konventionelle Wasserdampfvergasung in stationären und DFB-Versuchs- und Demonstrationsanlagen untersucht und zusammengefasst worden [16, 40, 79, 80, 86, 184].

Bei der konventionellen Wasserdampfvergasung konnte in verschiedenen Studien gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Vergasungstemperatur die Produktgasausbeute und den Kohlenstoffumsatz erhöht resp. die Koksausbeute verringert [80, 94, 162, 189, 192]. Demzufolge ist eine möglichst hohe Vergasungstemperatur anzustreben – jedoch wird schon eine Vergasungstemperatur im Bereich von 800 °C bis 850 °C bei der DFB-Vergasung von [40] als „technisch schwierig umsetzbar“ eingestuft. Neben der technischen Herausforderung wird nach [96] die Vergasungstemperatur zusätzlich durch den Ascheerweichungspunkt limitiert.

Der Effekt der steigenden Brennstoffkonversion begründet sich nach [79, 80, 94, 96, 105, 115, 184, 192] darin, dass eine hohe Vergasungstemperatur zu einer hohen Aufheizrate führt, was im initiierenden Pyrolyseschritt in einer hohen Ausbeute an gasförmigen Pyrolyseprodukten resultiert. Die hierbei entstehenden Primärteere werden mit steigender Temperatur in den homogenen und heterogenen sekundären Teerreaktionen zu nicht-kondensierbaren Gasbestandteilen aufgespalten (vgl. Kap. 2.3). Des Weiteren begünstigt eine hohe Vergasungstemperatur die endothermen heterogenen Koksreaktionen (Wasser-Gas (i), Wasser-Gas (ii) und Boudouard) mit dem Vergasungsmittel resp. mit den Produktgasbestandteilen, was zum einen die Produktgasausbeute erhöht und zum anderen die Koksausbeute reduziert (siehe Tabelle 2.1).

Entsprechend der in Abbildung 3.2 dargestellten temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten, wirkt sich die Vergasungstemperatur auf die homogenen und heterogenen Reaktionen und demzufolge auf die Produktgaszusammensetzung aus. Die Auswirkungen auf die Produktgasbestandteile wurden für die konventionelle Wasserdampfvergasung umfassend untersucht und in diversen Übersichten zusammengefasst [40, 79, 86, 96, 115]. Mit steigender Temperatur steigt die H_2 -Konzentration, was sich durch die begünstigten heterogenen Koksreaktionen (s. o.) und der CH_4 - und C_xH_y -Reformierung begründet [86]. Verschiedene Autoren haben den Einfluss der Vergasungstemperatur auf die H_2 -Konzentration und -ausbeute im Produktgas einer Wasserdampfvergasung untersucht und veröffentlicht, zusammenfassend dargestellt in [79]. Eine Schlussfolgerung aus diesen Arbeiten ist, dass eine Zunahme der Vergasungstemperatur in ein Maximum der H_2 -Konzentration mündet. Das Maximum variiert dabei in einem weiten Bereich zwischen $y_{H_2} = 35 \text{ Vol.}\%$ bis $59 \text{ Vol.}\%$. Ebenfalls erstreckt sich die Vergasungstemperatur bis zum Erreichen der maximalen H_2 -Konzentration über einem weiten Bereich zwischen $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Spannweite der Ergebnisse lässt sich nach [79] auf unterschiedliche Reaktorgeometrien, Reaktorordnungen und Prozessführungen zurückführen.

Mit steigender Vergasungstemperatur wird eine Reduktion der CH_4 - und C_xH_y -Konzentration im Produktgas beobachtet, was von [80, 86, 94, 100] auf die Gleichgewichtslage der homogenen Reaktionen der CH_4 - und C_xH_y -Reformierung (s. o.) zurückgeführt wird. Die Abnahme der CO-Konzentration mit steigender Vergasungstemperatur wird in [80, 94, 192] darin begründet, dass bei der Wasserdampfvergasung der Wasserdampfpartialdruck höher ist als der H_2 -Partialdruck und demzufolge die Wassergas-Shift-Reaktion zur Produktseite verschoben wird. Im Temperaturbereich von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ kann in [80, 94] ein tendenzieller Anstieg der CO_2 -Konzentration beobachtet werden, was im Kontext der CO-Abnahme mit der Wassergas-Shift-Reaktion erklärt wird. Oberhalb von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ führt [80] ein Absinken der CO_2 -Konzentration mit steigender Vergasungstemperatur auf die CO_2 -konsumierende Boudouard-Reaktion zurück, die mit steigender Temperatur an Relevanz zunimmt. Der Einfluss der Vergasungstemperatur auf die CO_2 -Konzentration kann aber im Vergleich zur H_2 - oder CO-Konzentration als gering gedeutet werden.

Die Auswirkungen einer sich verändernden Vergasungstemperatur auf die Teerbildungs- und Konversionsvorgänge werden im Kap. 2.3 vorgestellt.

In [22] wurde unter SER-Batch-Laborbedingungen mit Sorbens II (siehe Tabelle A.2) der Einfluss der Vergasungstemperatur auf die Koks- und Produktgasausbeute im Temperaturbereich von $T^V = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $750 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. In diesem Temperaturbereich konnte abhängig von der Verweilzeit gezeigt werden, dass die Produktgasausbeute zwischen 25% bis 39%

ansteigt, während die Koksausbeute in der selben Größenordnung abnimmt. In [97, 181] wird unter DFB-SER-Bedingungen in einer 100 kW_{th}-Versuchsanlage die Vergasungstemperatur im Bereich von $T^V = 570\text{ °C}$ bis 700 °C variiert und die Auswirkungen auf die CO₂-, CO-, H₂- und gravimetrischen Teerkonzentration dargestellt. Mit dem Fokus auf die maximale H₂-Konzentration wurden in [128] unter Semi-batch-SER-Bedingungen im Temperaturbereich von $T^V = 600\text{ °C}$ bis 700 °C die höchsten Konzentrationen bei 650 °C gemessen.

3.6.3 Bettmaterialumlauftrate und Betaustauschzeit

Die Bettmaterialumlauftrate⁶ ($\phi_{m,\text{CaO}}$) ist definiert als das Verhältnis zwischen dem Sorbens- und dem Brennstoffkohlenstoffmolenstrom am Vergasereintritt und stellt nach Gl. (3.27) eine molare Kennzahl für den DFB-SER-Prozess dar. Der Brennstoffkohlenstoffstrom am Vergasereintritt wird als Bezugsgröße herangezogen, da die bei der Vergasung tatsächlich entstehende CO₂-Menge⁷ vor der CO₂-Abscheidung messtechnisch nicht erfasst werden kann:

$$\phi_{m,\text{CaO}} = \frac{\dot{n}_{\text{CaO}}^{V+}}{\dot{n}_{\text{C},Br}^{V+}} \quad (3.27)$$

Die Bettumlauftrate kann sich folgendermaßen auf den SER-Vergasungsprozess auswirken: Der Bettmaterial-Enthalpiestrom transportiert Energie auf einem Temperaturniveau von $T^R > 850\text{ °C}$ aus dem Regenerator in den SER-Vergaser und beeinflusst somit direkt die Vergasungstemperatur (vgl. Kap 3.3). Durch das hohe Sorbenstemperaturniveau am Vergasereintritt und durch die teerkatalytische Eigenschaft des Sorbens kann die Gas-Feststoffkontaktzone am Vergasereintritt prinzipiell als Gegenstromteerreformer zwischen der Rohgasphase und der Feststoffphase verstanden werden, wobei der Sorbensmassenstrom resp. die Umlauftrate proportional zu der Sorbenskontaktfläche für das teerhaltige Rohgas ist⁸.

Nach Gl. (3.30) wirkt sich die Umlauftrate direkt auf den Sorbensanteil im Wirbelbett ($x_{\text{CaO},wb}^V$) und demzufolge nach Gl. (3.29) auf die Raumgeschwindigkeit (ϕ_{WHSV}) aus. Verbunden mit der Raumgeschwindigkeit steht die Umlauftrate nach Gl. (3.28) in direkter Verbindung mit der Betaustauschzeit⁹ (τ_{Wb}), die beschreibt, wie lange es theoretisch dauert bis das

⁶Kurzformen: Bettumlauftrate und Umlauftrate

⁷ Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute siehe Kap. 3.5

⁸vgl. Kap. 3.6.6: Abschnitt: *Gestaltung des Vergasungsreaktors und DFB-Betriebsführung*

⁹Herleitung siehe Kap. A.1.4

Bettmaterial einmal vollständig im Vergaser ausgetauscht wird. Die Betaaustauschzeit kann somit als mittlere Brennstoff- resp. Koksverweilzeit im Vergaser interpretiert werden:

$$\tau_{wb} = \left[\frac{1}{\phi_{WHSV} \cdot (\phi_{m, \text{CaO}} - X_{m, \text{CO}_2} \cdot Y_{m, \text{CO}_2}^*)} \right] \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{C}, \text{Br}, \text{waf}}^{V+}} \cdot \frac{M_{M, \text{C}}}{M_{M, \text{CaO}}} \quad (3.28)$$

Neben den Auswirkungen auf den SER-Vergasungsprozess hat die Umlaufrate auch einen Einfluss auf den gesamten DFB-SER-Prozess: Wird ein höherer Umlauf- resp. Enthalpiestrom gefahren als für den endothermen Vergasungsprozess nötig ist, muss Wärme aus der Vergasungszone abgeführt werden, um eine konstante Vergasungstemperatur halten zu können. Diese Enthalpiedifferenz zwischen dem überschüssigen Umlaufenthalpiestrom am Vergaser-eintritt (H_U^{R-}) und Vergaseraustritt (H_U^{V-}) muss im Regenerator durch Zusatzbrennstoff ($\dot{M}_{\text{Br}, i.r.}^{R+}$) kompensiert werden (vgl. Gl. (3.10) und (3.12)).

Eine Erhöhung des Bettumlaufmassenstromes führt zu einem erhöhten *mechanischen Stress* durch Partikelabrieb und durch den häufiger ablaufenden Temperaturwechsel zwischen Vergaser- und Regeneratortemperatur zu einem *thermischen Stress* – was zu einer Verschiebung des Partikelgrößenspektrums zu kleineren Partikeln führt. Diese Stressfaktoren führen zu einem erhöhten Bettmaterialaustag und dementsprechend durch die Enthalpieströmung zu einem Wärmeverlust. Des Weiteren muss der Bettmaterialverlust durch Frischkalkzugabe ($\dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{R+}$ und \dot{M}_{RT}^{R+}) kompensiert werden, wobei dieser auf Kalzinierungstemperatur aufgeheizt werden muss, was zu weiteren Wärmeverlusten bzw. Zusatzbrennstoffbedarf im Regenerator führt (siehe Punkt 3, Kap. 3.3).

In [22] wurde der Einfluss der Brennstoff-/Koksverweilzeit auf die Produktgas- und -komponentenausbeute sowie auf die Koksausbeute im Temperaturbereich von 650 °C bis 750 °C unter SER-Batch-Laborbedingungen mit Sorbens Nr. 2 (siehe Tabelle A.2) untersucht. In diesen Untersuchungen, durchgeführt mit unterschiedlich großen Buchenholzkugeln, erstreckt sich die Verweilzeit von 60 s bis 600 s. Hierbei konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Verweilzeit die Produktgasausbeute ansteigt während die Koksausbeute abnimmt, wobei die Gradienten abflachen, was auf die langsamer ablaufende Wasserdampfvergasung des Kokes zurückgeführt wird. Die H₂- und CO₂-Ausbeuten steigen analog zur Produktgasausbeute an, während die CO-Ausbeute mit zunehmender Verweilzeit sinkt. Ein Einfluss auf die CH₄-Ausbeute konnte nicht erkannt werden. In dem Verweilzeituntersuchungsbereich nimmt die Koksausbeute bei $T^V = 650$ °C um ca. 26 % resp. bei $T^V = 750$ °C um ca. 35 % ab. In Abhängigkeit zur Temperatur steigt die Produktgasausbeute zwischen 55 % bis 58 % an.

Unter DFB-SER-Bedingungen konnte in [97] in einer 100 kW_{th}-Versuchsanlage mit zunehmender Bettmaterialumlauftrate eine abnehmende gravimetrische Teerkonzentration gemessen

werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sich in der Versuchsreihe neben der Bettumlauftrate sowohl die Vergasungstemperatur im Bereich von 616 °C bis 645 °C als auch das Wasserdampf-zu-Brennstoff-Verhältnis (siehe Kap. 3.6.5) im Bereich von 0,79 kg kg⁻¹ bis 1,37 kg kg⁻¹ verändert haben und somit überlagernde Effekte vorliegen.

Die Abhängigkeit der gleichgewichtsnormierten CO₂-Abscheidung von der *Ca-looping-ratio*¹⁰ wurde von [32] in der DFB-Technikumsversuchsanlage (siehe Kap. 4.3.1) bei einer Karbonatortemperatur von 660 °C dargestellt. Mit steigendem *Ca-looping-ratio* von $\dot{n}_{\text{Ca}}/\dot{n}_{\text{CO}_2} = 5$ auf $\dot{n}_{\text{Ca}}/\dot{n}_{\text{CO}_2} = 17$ konnte eine Verbesserung der CO₂-Abscheidung von 45 % auf 95 % erkannt werden.

3.6.4 Raumgeschwindigkeit

Die Raumgeschwindigkeit¹¹ (ϕ_{WHSV}) nach Gl. (3.29) beschreibt für den stationären DFB-SER-Prozess im Kehrwert die Verweildauer eines Brennstoffmoleküls vom Eintritt bis zum Austritt in das reaktionsaktive Wirbelbett.

Das bei der Zersetzung des Brennstoffmoleküls bzw. aus den Vergasungs- und Sekundärreaktionen entstandene Gas durchströmt bzw. reagiert mit dem Wirbelbett, wobei CO₂ durch das CaO im Wirbelbett abgeschieden und Teer durch das Bettmaterial katalytisch reformiert wird (siehe Kap. 2.3). In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass nur das Sorbens den SER-Prozess beeinflusst, während das gebildete CaCO₃ keinen Einfluss auf die CO₂-Abscheidung bzw. gegenüber dem noch nicht verbrauchten CaO einen geringeren Einfluss auf teerkatalytische Vorgänge hat (siehe Kap. 2.3 und 3.4).

Da die Produktgaszusammensetzung und der Produktgasmassenstrom im Wirbelbett messtechnisch nicht erfassbar sind, ist der Quotient Raumgeschwindigkeit (ϕ_{WHSV}) über das Verhältnis zwischen dem eintretenden Brennstoffmassenstrom ($\dot{M}_{Br,waf}^{V+}$) und dem im Bettmaterial vorliegenden Sorbens ($M_{\text{CaO},Wb}^V$) nach Gl. (3.29) definiert – wobei das im Bettmaterial vorliegende Sorbens mittels dem CaO-Anteil im Wirbelbett ($x_{\text{CaO},Wb}^V$) und der Vergaserbettmasse (M_{Wb}^V) ausgedrückt wird. Mit der Kopplung zur Vergaserbettmasse stellt die Kennzahl ϕ_{WHSV} eine wesentliche Ausgangsgröße für die konstruktive SER-Vergaserauslegung dar:

$$\phi_{WHSV} = \frac{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}}{x_{\text{CaO},Wb}^V \cdot M_{Wb}^V} \quad (3.29)$$

¹⁰Umrechnung der *Ca-looping-ratio* in $\phi_{m,\text{CaO}}$ siehe Kap. A.1.8

¹¹engl. Akronym: WHSV: Weight Hourly Space Velocity

Der CaO-Anteil im Wirbelbett¹², beschrieben durch Gl. (3.30), ist abhängig von der dimensionslosen Bettumlauftrate am Vergasereintritt ($\phi_{m,\text{CaO}}$), der Brennstoffzusammensetzung ($\gamma_{\text{C,H}_2\text{O,A,Br}}$), dem Kohlenstoffumsatz (Λ_{C}), der CO₂-Ausbeute (Y_{m,CO_2}^*) sowie dem CO₂-Abscheidegrad (X_{m,CO_2}) und dem CaO-Anteil im Bettumlauf am Eintritt des Vergasers ($x_{\text{CaO,U}}^{V+}$) (siehe Gl. (3.21)-(3.25a)):

$$x_{\text{CaO,Wb}}^V = \frac{\phi_{m,\text{CaO}} - Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot X_{m,\text{CO}_2}}{\phi_{m,\text{CaO}} \cdot (x_{\text{CaO,U}}^{V+})^{-1} + K_1 \cdot Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot X_{m,\text{CO}_2} + K_2} \quad (3.30)$$

mit K_1 und K_2 :

$$K_1 = \frac{M_{M,\text{CaCO}_3}}{M_{M,\text{CaO}}} - 1 \quad (3.31)$$

$$K_2 = \left[\frac{\gamma_{A,\text{Br},i.r.}^{V+}}{\gamma_{\text{C,Br,waf}}^{V+} \cdot (1 - \gamma_{A,\text{Br},i.r.}^{V+} - \gamma_{\text{H}_2\text{O,Br},i.r.}^{V+})} + \left(\frac{1 - \Lambda_{\text{C}}}{x_{\text{C,Koks}}} \right) \right] \cdot \frac{M_{M,\text{C}}}{M_{M,\text{CaO}}} \quad (3.32)$$

Sowohl für die CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksabgasen mit CaO, als auch für die Vergasung im Allgemeinen, wurde der Einfluss der *Gasverweilzeit* resp. Raumgeschwindigkeit im Wirbelbett in diversen Arbeiten untersucht [25, 32, 43–45, 63, 168]. Die Definition der *Gasverweilzeit* wird in diesen Arbeiten zum einen als Gas-Raumzeit¹³, zum anderen als *reale Gasverweilzeit* beschrieben, wobei in [168] die reale Gasverweilzeit mittels der Gasleerrohrgeschwindigkeit und der Betthöhe berechnet und als Kontaktzeit bezeichnet wird. In den DFB-Untersuchungen zum Einfluss der Kontaktzeit konnte mit einem inaktiven Sandbett, bei $T^V = 730^\circ\text{C}$ bis 750°C gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Kontaktzeit von 0,81 s auf 1,61 s zu einem deutlichen Anstieg in der Produktgasausbeute und dem Kohlenstoffumsatz führt. Des Weiteren wird dargestellt, dass die Teerkonzentration absinkt, wobei im Wesentlichen phenolische Verbindungen und Benzol davon betroffen sind [168].

Der Einfluss der Raumzeit auf den Teerumsatz und die Produktgasausbeute wurde in [63] untersucht. Hierbei wird das Rohgas einer Wasserdampfvergasung über ein kalziniertes Dolomitbett (downstream Teerkatalysator) im Temperaturbereich von 780°C bis 910°C geleitet. Mit zunehmender Raumzeit konnte der Teerumsatz von 75 % auf 99 % verbessert werden. Analog zu den downstream Raumzeituntersuchungen von [63] kann in [37] der positive Einfluss einer zunehmenden Raumzeit auf die Teerreformierung mit kalziniertem Dolomitbett als in-bed Teerkatalysator erkannt werden. Auf Basis der Daten von [63] und [37] wird in [45] der Einfluss der Raumzeit auf die Produktgaszusammensetzung und -ausbeute sowie auf

¹²Herleitung siehe Kap. A.1.3

¹³Kehrwert aus Gasraumgeschwindigkeit siehe Kap. 5.3.2

die Teerausbeute zusammengefasst. Erweiternd wird die Fragestellung beantwortet, ob es einen Unterschied zwischen der in-bed und downstream Anordnung des Teerkatalystors gibt – nach [45] gibt es nur eine „geringe“ Verbesserung in der downstream Anordnung.

In [44] werden die Ergebnisse der Semi-batch-Raumgeschwindigkeitsuntersuchung¹⁴ mit CaO als Sorbens und Braunkohle als Brennstoff in Abhängigkeit von zwei verschiedenen Anfangsraumgeschwindigkeiten ($\phi_{WHSV}^0 = 0,64 \text{ h}^{-1}$ und $\phi_{WHSV}^0 = 1,50 \text{ h}^{-1}$) dargestellt. Unter Berücksichtigung, dass die Versuchspunkte bei deutlich unterschiedlichen Temperaturen ($T^V = 575 \text{ °C}$ und $T^V = 670 \text{ °C}$) angefahren wurden, wird zusammengefasst, dass eine niedrige Raumgeschwindigkeit zu niedrigen CO_2 - und Teerkonzentrationen sowie hohen H_2 -Konzentrationen führt.

In den DFB-Grundlagenuntersuchungen zur CO_2 -Abscheidung mit CaO als Sorbens wurde in der DFB-Technikumsversuchsanlage (siehe Kap. 4.3.1) von [32] die Raumzeit für unterschiedliche Bettmaterialumlaufzeiten bei einer Karbonatortemperatur von 660 °C variiert. Abhängig von der Umlaufzeit führt eine Erhöhung der Raumzeiten von $0,32 \text{ h}$ auf $0,78 \text{ h}$ zu einer Verbesserung der gleichgewichtsnormierten CO_2 -Abscheidung im Bereich von 19% bis 50% .

3.6.5 Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis

Nach dem Massenwirkungsgesetz führt eine Konzentrationserhöhung eines Edukts zu einer Konzentrationserhöhung eines Produkts. Demzufolge muss das Stoffmengenverhältnis zwischen dem Oxidationsmittel Wasserdampf und dem Reaktionspartner Brennstoff bzw. daraus folgend den gasförmigen Reaktionspartnern aus Tabelle 2.1 einen Einfluss auf die Produktgasausbeute und -zusammensetzung haben. Aus Gl. (2.1) kann dieses Verhältnis hergeleitet¹⁵ und als dimensionslose Kennzahl $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},stoic}$ entsprechend Gl. (3.33) formuliert werden. Diese Kennzahl bezieht sich auf den stöchiometrischen Bedarf an Wasserdampf zur vollständigen Oxidation des wasser- und aschefreien Brennstoffmoleküls ($\dot{n}_{\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r}^{V+}$) und beschreibt das Verhältnis zwischen dem Wasserdampfstrom zum wasser- und aschefreien Brennstoffstrom:

$$\begin{aligned} \phi_{m,\text{H}_2\text{O},stoic} &= \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},stoic}^{V+}}{\dot{n}_{Br,waf}^{V+}} \\ &= \left(\frac{2 \cdot \gamma_{\text{C},Br,waf}^{V+}}{M_{M,C}} - \frac{\gamma_{\text{O},Br,waf}^{V+}}{M_{M,O}} \right) \cdot \left(\sum_i \frac{\gamma_{i,Br,waf}^{V+}}{M_{M,i}} \right)^{-1} \\ i &= \{\text{C, H, O, N, S}\} \end{aligned} \quad (3.33)$$

¹⁴Hintergründe zu Semi-batch siehe Kap. 4.2.1

¹⁵Herleitung siehe Kap. A.1.5

Eine in der Literatur gängige Bezeichnung für das Verhältnis zwischen der tatsächlich zugegebenen Wasserdampfmenge und der Brennstoffmenge ist SB als Abkürzung für *Steam-to-Biomass* bzw. SC als Abkürzung für *Steam-to-Carbon* (womit nur der Kohlenstoffanteil im Brennstoff berücksichtigt wird) [21, 40, 79, 100, 117, 145]. Angelehnt an diese Terminologie beinhaltet $\phi_{m,H_2O,SB}$ in Gl. (3.34) alle in den Vergaser eintretenden H_2O -Molenströme ($\dot{n}_{H_2O}^{V+}$), womit neben dem H_2O -Molenstrom des Vergasungsmediums ($\dot{n}_{H_2O,DE}^{V+}$) auch der gesamte H_2O -Molenstrom ($\dot{n}_{H_2O,Br}^{V+}$) des Brennstoffwassergehaltes ($\gamma_{H_2O,Br,i.R.}^{V+}$) berücksichtigt wird:

$$\begin{aligned} \phi_{m,H_2O,SB} &= \frac{\dot{n}_{H_2O}^{V+}}{\dot{n}_{Br,waf}^{V+}} \\ &= \left[\frac{\dot{M}_{H_2O,DE}^{V+}}{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}} + \frac{\gamma_{H_2O,Br,i.R.}^{V+}}{1 - \gamma_{H_2O,Br,i.R.}^{V+} - \gamma_{A,Br,i.R.}^{V+}} \right] \cdot \left(M_{M,H_2O} \cdot \sum_i \frac{\gamma_{i,Br,waf}^{V+}}{M_{M,i}} \right)^{-1} \\ i &= \{C, H, O, N, S\} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Neben der direkten Wirkung auf das gesamte Reaktionssystem beeinflusst $\phi_{m,H_2O,SB}$ auch indirekt den SER-Prozess: Durch eine Zu- oder Abnahme der Dampfmenge kommt es zu einer Veränderung der Fluidisierungsgeschwindigkeit und demzufolge zu einer Ab- oder Zunahme der Brennstoff- resp. Koks- und Gasverweilzeit im Bettmaterial bzw. im Reaktorfreeboard¹⁶. Des Weiteren führt eine Veränderung der Fluidisierungsgeschwindigkeit zu einer Veränderung des Fluidisierungsregimes wie bspw. Pulsation und damit verbunden zu einer erhöhten mechanischen Belastung des Sorbens durch Abrieb und/oder zu Feststoffaustrag; oder es kommt zu einer Blasenbildung und damit verbunden zu einer verringerten CO_2 -Abscheidung – bis zur Defluidisierung bei zu geringer Anströmgeschwindigkeit. Darüber hinaus führt eine Erhöhung des Wasserdampfanteils im Produktgas dazu, dass der CO_2 -Partialdruck sinkt und demzufolge die CO_2 -Abscheidung nach Abbildung 3.1 und Gl. (3.6) negativ beeinflusst wird. Des Weiteren muss der Wasserdampf erzeugt und auf Prozesstemperatur angehoben werden, was sich negativ auf die Gesamtenergiebilanz auswirkt [40, 100].

Für die allotherme Wasserdampfvergasung wurde der Einfluss des $\phi_{m,H_2O,SB}$ umfangreich untersucht und in [80, 94, 100, 145, 162, 189] veröffentlicht. Dabei hat sich gezeigt, dass trotz unterschiedlichen Rahmenbedingungen ähnliche Tendenzen beobachtet werden können. So führt eine Erhöhung von $\phi_{m,H_2O,SB}$ bis zu einem Grenzwert zu einem Anstieg der H_2 -Konzentration und der Produktgasausbeute, während die CO -Konzentration, der Teergehalt sowie der Produktgasheizwert sinkt. Die CH_4 -Konzentration wird in den meisten Fällen nicht bis sehr wenig beeinflusst. Die CO_2 -Konzentration verhält sich uneinheitlich, wobei sie

¹⁶Reaktorzone über dem Sorbens im Vergasungsreaktor

entweder nicht beeinflusst wird oder ansteigt. Nach [40] wird ein $\phi_{\text{H}_2\text{O},SB} > 1,5 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$ nicht empfohlen, da der Wasserumsatz ($\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}$) nicht größer als 10 % ist. Die Auswirkungen von $\phi_{\text{H}_2\text{O},SB}$ auf die sekundären Teerreaktionen werden in Kap. 2.3 zusammengefasst.

In [128] wird unter SER-Bedingungen der Einfluss des $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SC}$ auf die H_2 -Konzentration im Bereich von $2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_C < \phi_{m,\text{H}_2\text{O},SC} < 7 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_C$ im Temperaturbereich von 600°C bis 700°C untersucht. Bei 700°C führt eine Erhöhung des $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SC}$ zu einem Absinken der H_2 -Konzentration während bei 650°C und 600°C die H_2 -Konzentration mit zunehmendem $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SC}$ erst absinkt, dann ansteigt und bei sehr hohem $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SC}$ wieder absinkt.

3.6.6 Weitere Einflussgrößen

Reaktorquerschnittsflächenbelastung

Die Reaktorquerschnittsflächenbelastung beschreibt die Beziehung zwischen dem in den Vergaser eintretenden wasser- und aschefreien Brennstoffmassenstrom ($\dot{M}_{Br,waf}^{V+}$) zur Reaktorquerschnittsfläche des Vergasers am Bettboden (A_{Reakt}^V):

$$\phi_{Reakt} = \frac{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}}{A_{Reakt}^V} \quad (3.35)$$

In [40, 44] wird diese Kennzahl als wichtige Prozessgröße hervorgehoben, speziell um Versuchsergebnisse untereinander vergleichbar zu machen. In diesen Arbeiten wird für stationäre Wirbelschichtvergasungsanlagen im kommerziellen Betrieb eine Flächenbelastung von $\phi_{Reakt} > 750 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bis $1000 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ empfohlen. Nach [40] kann eine niedrige Reaktorquerschnittsflächenbelastung zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Sorbens

In den Arbeiten von [97, 128, 181, 182, 185, 204], die im Rahmen der Forschungsprojektpartnerschaft¹⁷ zwischen der Technischen Universität Wien (Inst. f. Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften), der Universität Stuttgart (IFK) und dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung in Baden-Württemberg (ZSW-Stuttgart) entstanden sind, galt es im europäischen bzw. deutschen Einzugsgebiet Sorbenzien zu identifizieren, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

- Mechanische Stabilität im Wirbelschichtbetrieb d. h. Abriebfestigkeit

¹⁷ENK5-CT-2001-00545 (AER-GAS), 518309 (AER-GAS II), MWK:Brennflex, BMU:03KB011A&C (BtG)

- Katalytische Aktivität zur Steigerung des Brennstoffumsatzes und der heterogenen sekundären Teerreaktionen
- CO₂-Sorptions-/Desorptionskapazität (Zyklusstabilität)
- Adsorption von Brennstoffinhaltsstoffen (z. B. Schwefelverbindungen)
- Verfügbarkeit und Aufbereitungskosten

Durch Voruntersuchungen von [97, 128] mit diversen Sorbenzien konnten 5 potentielle Bettmaterialien unter DFB- und Semi-batch-SER-Bedingungen identifiziert werden. In [181, 182] wurden diese Sorbenzien in einer 100 kW_{th} DFB-SER-Versuchsanlage eingesetzt und deren Potential auf die genannten Bewertungsgrößen (s. o.) durch die Messgrößen Roh-Produktgasstaubbelastung, Teer- und H₂-Konzentration sowie Produktgasheizwert bestimmt. Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurde in [185, 204] die Abriebfestigkeit und Zyklusstabilität von 12 Sorbenzien und 5 Referenzstoffen mittels Mahlversuchen und Thermogravimetrischer-Analysen (TGA) untersucht. Auf diesen Untersuchungen basiert die Auswahl der eingesetzten Bettmaterialien für den experimentellen Teil dieser Arbeit (siehe Tabelle A.2).

Mit dem Fokus auf diese Sorbenzien kann für die Abriebfestigkeit im Wirbelschichtbetrieb folgende mechanische Stabilitätsreihenfolge zusammengefasst werden: Olivin > Sorbens I > Sorbens II > Sorbens III. Für die katalytische Aktivität zur Steigerung des Brennstoffumsatzes gilt: Sorbens II > Sorbens III. Bei der Untersuchung zur katalytischen Aktivität für die heterogenen sekundären Teerreaktionen konnte Sorbens III > Sorbens II festgestellt werden. Die höchste Zyklusstabilität konnte für Sorbens II > Sorbens I identifiziert werden. In den Untersuchungen zum Einfluss des Sorbens auf die H₂-Konzentration konnte für Sorbens II > Sorbens III die höchsten Konzentrationen gemessen werden.

Gestaltung des Vergasungsreaktors und DFB-Betriebsführung

Grundsätzlich kann der Vergasungsreaktor als stationäre oder als zirkulierende Wirbelschicht gestaltet werden, wobei beide Wirbelschichtkonzepte erfolgreich in DFB-Vergasungsanlagen umgesetzt werden konnten (vgl. Kap. 2.5). Im Hinblick auf die Teerreformierung kann nach [42] ein „gut“ ausgelegter stationärer Wirbelschichtvergaser die selben Ergebnisse erzielen wie eine zirkulierende Wirbelschicht. Die Umsetzung zu einem guten Gas-Feststoffkontakt kann in einer stationären Wirbelschicht jedoch einfacher erfolgen [42]. In den Grundlagenuntersuchungen zur CO₂-Abscheidung mit CaO aus Kraftwerksabgasen bzw. zur Verbrennung mittels Metalloxiden hebt sich die zirkulierende Wirbelschicht durch ihren verbesserten Gas-Feststoffkontakt deutlich von der stationären Wirbelschicht ab [32, 172]. Eine Verbesserung

des Gas-Feststoffkontaktes wird in einem neuartigen Reaktorkonzept von [146, 170] durch vertikal angeordnete Einschnürungen in der stationären Wirbelschicht erzielt. In diesem hydrodynamisch untersuchten Konzept kommt das in den Vergaser eintretende Bettmaterial mit dem Rohgas im Gegenstromprinzip in Kontakt, womit der Reaktor als mehrstufige Gegenstromkaskade verstanden werden kann – was speziell den Gas-Feststoffkontakt im Freeboard-Bereich des Vergasers verbessert. In [40, 109, 168] wird zusammengefasst, dass die Gestaltung des Freeboards, speziell hinsichtlich der Freeboard-Temperatur und der Gasverweilzeit im Freeboard, einen Einfluss auf die H_2 - und Teerkonzentration sowie auf den Wasserumsatz hat.

Im Allgemeinen kann die Gestaltung des Reaktordüsenbodens zu einem unterschiedlichen Fluidisierungsverhalten führen und demzufolge durch Blasenbildung oder Pulsieren den Gas-Feststoffkontakt erheblich beeinflussen [32, 40, 170]. Aufgrund des Dichteunterschieds zwischen dem Bettmaterial und dem Koks kommt es zu einer Bettsegregation, was bedeutet, dass der Koks an die Wirbelbettoberfläche aufschwimmt und somit die Gasverweilzeit im Wirbelbett gegen Null geht (bzw. $\phi_{WHSV} \rightarrow \infty$). Dem Aufschwimmen kann durch einen geneigten Düsenboden entgegengewirkt werden, da dieser zu einer internen Zirkulation des Bettmaterials und demzufolge zu einer Rückströmung des aufgeschwemmten Kokes in das Wirbelbett [40] führt.

Wird das Bettmaterial-Koksgemisch mittels einem Überlaufsystem aus dem Vergaser abgezogen, führt das zu einem Austrag des segregierten Kokes – was im Rahmen dieser Arbeit beobachtet und diskutiert wird. Ein Bettmaterial-Koksgemisch-Austrag am Boden des Vergasers führt damit zu einer Verbesserung der Koksverweilzeit im Vergaser [40].

Die Anordnung des Brennstoffeintrages kann ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Produktgasausbeute und -zusammensetzung sowie auf die Teerausbeute haben [39, 94, 108, 199]. Nach [108] führt der Brennstoffeintrag direkt in das Wirbelbett zu niedrigeren Teerausbeuten und zu höheren H_2 -Konzentrationen und ist daher für den Synthese-Produktgasnutzungspfad zu bevorzugen, während der Brennstoffeintrag von oben auf das Wirbelbett für den thermischen Produktgasnutzungspfad aufgrund des höheren Kohlenstoffumsatzes empfohlen wird.

SER-Prozessdruck

Eine Druckerhöhung des Vergasungsprozesses hätte zur Folge, dass auch bei einer höheren Vergasungstemperatur CO_2 abgeschieden werden kann und somit die Produktgasausbeute und die Teerreformierung deutlich verbessert wird (vgl. Kap 3.6.2) [176, 202]. Das Potential einer druckaufgeladenen sorptionsunterstützten Vergasung, speziell mit Braunkohle als Einsatzstoff

find seine Ursprünge im sogenannten *Acceptor-Gasification-Process* [46, 47] und wurde in diversen Studien untersucht und veröffentlicht [110, 194, 195]. Eine Anhebung des Betriebsdruckes in der Vergasungszone führt dazu, dass entweder die Regenerationstemperatur erhöht werden muss, was zu einem Sinterproblem des Bettmaterials führen kann, oder der Betriebsdruck in der Regenerationszone wieder reduziert wird, um somit die Sinterungstemperatur zu unterschreiten.

Diese Druckentkoppelung zwischen Vergaser und Regenerator ist speziell für Biomasse befeuerte Anlagen im kleineren bis mittleren Leistungsbereich ($< 50 \text{ MW}_{\text{th}}$) aufgrund des erheblichen apparativen Aufwandes kommerziell nicht effizient.

4 Versuchsplanung, -anlagen und Messmethoden

In diesem Kapitel werden einleitend die Abhängigkeiten der unter Kap. 3.6 aufgeführten Einflussgrößen vorgestellt. Darauf aufbauend stellt die Vorgehensweise zur Entkopplung dieser Einflussgrößen die Basis für die Versuchsplanung und das Versuchsprogramm für den experimentellen Teil dieser Arbeit dar. Die Versuchs- und Demonstrationsanlagen sowie die Messtechnik und Messmethoden werden im Anschluss des Versuchsprogrammes beschrieben.

4.1 Abhängige und unabhängige Einflussgrößen

Als Ausgangspunkt für die nachfolgende Versuchsplanung muss festgestellt werden, welche der unter Kap. 3.6 aufgeführten Einflussgrößen abhängig bzw. unabhängig voneinander untersucht werden können. Abhängig bedeutet hierbei, dass die Einflussgröße ϕ_i eine Funktion einer anderen Einflussgröße ϕ_j ist und als $\phi_i = f(\phi_j)$ beschrieben werden kann. Aus der Definition der Einflussgrößen (siehe Kap. 3.6) gelten folgende Beziehungen, wobei nachfolgend die temperaturabhängige molare Sorbatausbeute ($Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot X_{m,\text{CO}_2}$) und der Kohlenstoffumsatz (Λ_C) als $f(T^V)$ zusammengefasst werden:

- $T^V = f(\phi_{m,\text{CaO}})$
- $\phi_{m,\text{CaO}} = f(\phi_{\text{Bio}}, \phi_{\text{Reakt}}, \phi_{\text{Sorb}})$
- $\tau_{Wb} = f(\phi_{\text{WHSV}}, \phi_{m,\text{CaO}}, \phi_{\text{Bio}}, \phi_{\text{Sorb}}, \phi_{\text{Reakt}}, T^V)$
- $\phi_{\text{WHSV}} = f(\phi_{m,\text{CaO}}, \phi_{\text{Bio}}, \phi_{\text{Sorb}}, \phi_{\text{Reakt}}, T^V)$
- $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}} = f(\phi_{\text{Bio}}, \phi_{\text{Reakt}})$
- $\phi_{\text{Reakt}} = f(\phi_{\text{Bio}})$
- $\phi_{\text{Sorb}} = f(\phi_{m,\text{CaO}}, T^V, T^R)$

Die Einflussgröße Vergasungstemperatur wird von der Umlaufrate und den damit verbundenen Einflussgrößen beeinflusst. Neben der Umlaufrate hat auch die Gesamtreaktionsenthalpie nach Gl. (3.10) und damit verbunden der Wärmebedarf im Vergaser einen Einfluss auf die Vergasungstemperatur. Da die Gesamtreaktionsenthalpie mit den temperaturabhängigen Umsätzen der exo- und endothermen Vergasungsreaktionen verbunden ist, gibt es eine Rückkopplung zur Vergasungstemperatur.

Da die Einflussgrößen $\phi_{m,\text{CaO}}$, τ_{Wb} , ϕ_{WHSV} und $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB}$ auf den Vergaserbrennstoffeintrag definiert werden, sind sie somit auch von der Reaktorquerschnittsflächenbelastung (ϕ_{Reakt}) abhängig. Des Weiteren sind diese Größen auch abhängig von der Biomassezusammensetzung und demzufolge von der Einflussgröße ϕ_{Bio} .

Der Bettumlaufmassenstrom und das Temperaturgefälle zwischen Vergaser und Regenerator führen zu einem mechanischen und/oder thermischen Stress (siehe Kap. 3.6), was sowohl zu einer Verschiebung des Sorbenspartikelgrößenspektrums führt, als auch zu einer CO_2 -Aktivitätsabnahme durch zunehmende Karbonisierungs-/Regenerationszyklenanzahlen. Somit können die Einflussgrößen $\phi_{m,\text{CaO}}$ und T^V bzw. T^R zu einer Veränderung der Sorbenseigenschaften führen und demnach die Einflussgröße ϕ_{Sorb} beeinflussen.

Als einzige unabhängige Einflussgröße kann die Biomasse verstanden werden, da keine Einflussgröße die Eigenschaft der Biomasse am Vergasereintritt beeinflussen kann. Wird der Begriff Biomasse jedoch erweitert auf die festen Biomassezersetzungsprodukte im Vergaser, dann können diese in ihren physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften durch fluidmechanische resp. Reaktionsvorgänge verändert werden. So können z. B. die Eigenschaften des Bettmaterials in Kombination mit dem Fluidisierungsverhalten zu Koksabrieb und damit zu einer physikalischen Veränderung führen. Des Weiteren beeinflusst die Vergasungstemperatur die Biomasse-/Koksaufheizrate, was sowohl Auswirkungen auf die Partikelgröße als auch auf die chemischen Eigenschaften des Kokes hat. Die Vergasungstemperatur beeinflusst auch die Zusammensetzung der gasförmigen Zersetzungsprodukte, die wiederum zusammen mit dem Wasserdampf und demzufolge der Einflussgröße $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB}$ in den heterogenen Reaktionen mit dem Koks reagieren und dessen Eigenschaften beeinflussen können. Demzufolge können sich alle definierten Einflussgrößen auf die Kokeigenschaften auswirken.

Alle aufgeführten Einflussgrößen können eine Auswirkung auf die Produktgasausbeute bzw. allgemein auf den Gasvolumenstrom haben und sich dadurch unmittelbar auf die Gasgeschwindigkeit und folglich auf das Fluidisierungsverhalten in einer Wirbelschicht auswirken. Da mit dem Fluidisierungsverhalten sowohl Wärme- als auch Stofftransporte verbunden sind, ist eine Rückkopplung auf die anderen Einflussgrößen möglich.

4.2 Versuchsplanung und Versuchsprogramm

Nachfolgend ist die Vorgehensweise zur systematischen Entkopplung der sich wechselseitig beeinflussenden Einflussgrößen erläutert und das daraus erstellte Versuchsprogramm zusammengefasst. Detaillierte Angaben zu den Versuchsrahmenbedingungen sind im Kontext der experimentellen Untersuchung in Kap. 5 bzw. begleitend dazu im Anhang aufgeführt.

4.2.1 Raumgeschwindigkeit und Semi-batch

Aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeiten der Einflussgrößen Raumgeschwindigkeit, Umlaufrate und Betaaustauschzeit ist es nicht möglich eine dieser Größen im DFB-SER-Betrieb isoliert zu verändern und somit deren Kausalität auf die Bewertungsgröße zu erfassen. Um dennoch die Raumgeschwindigkeit entkoppelt von der Umlaufrate resp. der Betaaustauschzeit untersuchen zu können, müssen die SER-Raumgeschwindigkeitsversuche unter Semi-batch-Bedingungen durchgeführt werden.

Semi-batch bedeutet, dass zu Beginn des Versuchs (t_0) einmalig Bettmaterial in Form von CaO ($M_{\text{CaO}}^V(t_0)$) in den Vergaser gegeben und über die Versuchszeit kontinuierlich Brennstoff, mit einem konstanten Massenstrom, in den Vergaser dosiert wird. Das hat zur Folge, dass das CaO im Bettmaterial kontinuierlich mit CO_2 beladen wird und dementsprechend sich die Raumgeschwindigkeit über den Versuchszeitraum ändert. Nach der Definition der Raumgeschwindigkeit aus Gl. (3.29) gilt somit:

$$\phi_{WHSV}(t) = \frac{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}}{M_{\text{CaO}}^V(t_0) - \int_t \dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V(t) dt} \quad (4.1)$$

In Gl. (4.1) beschreibt $\dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V(t)$ den Massenstrom an CaO, der kontinuierlich durch die CO_2 -Abscheidung verbraucht wird. Dieser wird analog zur Sorbatausbeute (vgl. Gl. (3.23)) bestimmt nach:

$$\dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V(t) = Y_{m,\text{CO}_2}^*(t) \cdot X_{m,\text{CO}_2}(t) \cdot \gamma_{C,Br,waf}^{V+} \cdot \dot{M}_{Br,waf}^{V+} \cdot \frac{M_{M,\text{CaO}}}{M_{M,C}} \quad (4.2)$$

Für die mittlere Raumgeschwindigkeit $\bar{\phi}_{WHSV}$ im Versuchszeitraum $t = [t_0, t_E]$ gilt:

$$\bar{\phi}_{WHSV} = \frac{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}}{t_E - t_0} \cdot \int_{t=t_0}^{t_E} \frac{1}{M_{\text{CaO}}^V(t_0) - \int_t \dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V(t) dt} dt \quad (4.3)$$

Im Rahmen der Semi-batch-Untersuchungen zum Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den SER-Prozess hat sich gezeigt, dass für $\phi_{WHSV} < 2,8 \text{ h}^{-1}$ der Massenstrom $\dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V(t)$ als annähernd konstant betrachtet werden kann. Damit gilt für die mittlere Raumgeschwindigkeit im Versuchszeitraum $t_V = t_E - t_0$:

$$\bar{\phi}_{WHSV} = -\frac{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}}{t_V \cdot \dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V} \cdot \ln \left(1 - t_V \cdot \frac{\dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V}{\dot{M}_{\text{CaO}}^V(t_0)} \right) \quad (4.4)$$

Mit der Raumgeschwindigkeit ϕ_{WHSV}^0 zum Zeitpunkt t_0 :

$$\phi_{WHSV}^0 = \frac{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}}{\dot{M}_{\text{CaO}}^V(t_0)} \quad (4.5)$$

und den, im Versuchszeitraum t_V , gemittelten Werten $\bar{Y}_{m,\text{CO}_2}^*$ und \bar{X}_{m,CO_2} , gilt für Gl. (4.4):

$$\bar{\phi}_{WHSV} = -\frac{\ln \left(1 - t_V \cdot \phi_{WHSV}^0 \cdot \bar{Y}_{m,\text{CO}_2}^* \cdot \bar{X}_{m,\text{CO}_2} \cdot \gamma_{C,Br,waf}^{V+} \cdot K_3 \right)}{t_V \cdot \bar{Y}_{m,\text{CO}_2}^* \cdot \bar{X}_{m,\text{CO}_2} \cdot \gamma_{C,Br,waf}^{V+} \cdot K_3} \quad (4.6)$$

mit K_3 :

$$K_3 = \frac{M_{M,\text{CaO}}}{M_{M,C}} \quad (4.7)$$

Die Eigenschaft, dass sich im instationären Semi-batch-Betriebsmodus die Raumgeschwindigkeit ($\phi_{WHSV}(t)$) über die Versuchszeit (t) ändert, wird insofern für die Versuchsplanung ausgenutzt, dass die Bewertungsgrößen ($\psi_i(t)$) über die sich verändernde Raumgeschwindigkeit ermittelt werden und somit der Einfluss unterschiedlicher Raumgeschwindigkeiten auf den SER-Prozess beschrieben werden kann. Dabei wird der instationäre Prozess in Zeiträume ($5 \text{ min} < t_V < 10 \text{ min}$) diskretisiert und der Prozess entlang dieser Stützstellen als quasi-stationär betrachtet, womit gilt:

$$\bar{\psi}_i = f \left(\bar{\phi}_{WHSV} \right) \quad (4.8)$$

Verbunden mit der Raumgeschwindigkeit verändert sich über die Versuchszeit auch der CaO-Anteil im Wirbelbett. Wird analog zur Raumgeschwindigkeit die Bewertungsgröße ($\psi_i(t)$) über dem sich verändernden CaO-Anteil ($x_{\text{CaO},Wb}^V(t)$) aufgetragen, kann ein Mindest-CaO-Anteil ($x_{\text{CaO},Wb,min}^V$) identifiziert werden, bei dem noch keine Auswirkung auf die Bewertungsgrößen vorliegt. Durch die Verkopplung des CaO-Anteils im Wirbelbett ($x_{\text{CaO},Wb}^V$) mit der Bettumlauftrate ($\phi_{m,\text{CaO}}$) nach Gl. (3.30) kann somit aus den Untersuchungen zur Raumege-

schwindigkeit unter Semi-batch-Bedingungen auch eine Mindestumlaufzeit ($\phi_{m, \text{CaO}, \text{min}}$) für den DFB-SER-Betrieb definiert werden.

Erweiternd zu den Semi-batch-Versuchen mit unterschiedlicher Anfangsraumgeschwindigkeit (ϕ_{WHSV}^0) werden in der SER-Demonstrationsanlage Untersuchungen zur Raumgeschwindigkeit durchgeführt. Hierbei kann die Vergaserbettmasse resp. die Raumgeschwindigkeit durch Eindrosselung des Regeneratordruckes verändert werden und ist somit von der Umlaufzeit aber nicht von der Betaaustauschzeit entkoppelt. Auf Basis der Erkenntnisse aus den Raumgeschwindigkeitsuntersuchungen werden vertiefende Untersuchungen zur Gasraumgeschwindigkeit in einem zweistufigen Versuchsreaktor im Labormaßstab durchgeführt.

4.2.2 Bettumlaufzeit und Betaaustauschzeit

Um den Einfluss der Bettumlaufzeit entkoppelt von der Vergasungstemperatur untersuchen zu können, muss der Bettumlaufmassenstrom am Eintritt des Vergasers auf $T_U^{V+} < T^V$ gekühlt und der Vergasungsreaktor bspw. durch eine elektrische Begleitheizung auf konstantem Vergasungstemperaturniveau beheizt werden. Die hierfür eingesetzte elektrisch beheizte DFB-Technikumsanlage (siehe Kap. 4.3.1) zeichnet sich durch diese Eigenschaften aus, wobei der Überlauf im Vergaser die Bettmasse auf konstantem Niveau hält und somit eine Veränderung der Umlaufzeit auch zu einer Veränderung des CaO-Anteils im Wirbelbett und demzufolge der Raumgeschwindigkeit führt. Um die Raumgeschwindigkeit bei einer Veränderung der Umlaufzeit konstant zu halten, müsste demzufolge der Brennstoffmassenstrom angepasst werden. Entsprechend der gezeigten Abhängigkeiten würde dies jedoch zu einer Veränderung von ϕ_{Reakt} und $\phi_{m, \text{H}_2\text{O}, \text{SB}}$ resp. zu einer Rückkopplung mit der Umlaufzeit selbst führen. Eine Veränderung der Umlaufzeit führt in den Untersuchungen daher immer zu einer Veränderung der Betaaustauschzeit und der Raumgeschwindigkeit und wird demzufolge vor dem Hintergrund der Versuchsergebnisse zur Einflussgröße Raumgeschwindigkeit interpretiert.

4.2.3 Vergasungstemperatur

Damit der Einfluss der Vergasungstemperatur von der Umlaufzeit resp. der Raumgeschwindigkeit und Betaaustauschzeit entkoppelt untersucht werden kann, müssen die Versuche analog zu der Untersuchung zur Bettumlaufzeit und Betaaustauschzeit in der elektrisch beheizten DFB-Technikumsanlage durchgeführt werden (vgl. Kap. 4.2.2). Verbunden mit der Vergasungstemperatur ändert sich auch die Gasgeschwindigkeit im Vergasungsreaktor und damit das Fluidisierungsverhalten (siehe Kap. 4.1), was in der DFB-Technikumsanlage aufgrund der Sensitivität des Überlaufkonzeptes (siehe Abbildung 4.1, Position 11) gegenüber der Flui-

disierung zu instationären Bedingungen bei der Raumeschwindigkeit und Betaustauschzeit geführt hat. Entkoppelt von der Raumeschwindigkeit und Betaustauschzeit werden die Versuche zur Vergasungstemperatur daher unter Semi-batch-Bedingungen wiederholt. Indem die Bettumlauftrate variiert wurde, konnte unter realitätsnahen Bedingungen der Einfluss der Vergasungstemperatur auf den SER-Prozess im Demonstrationsmaßstab dargestellt werden.

Weiterführende Untersuchungen zum Einfluss auf die Vergasungstemperatur und der Teerreformierung wurden in einer zweistufigen Laboranlage durchgeführt.

4.2.4 Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis

Nach Gl. (3.34) beinhaltet die Einflussgröße Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis sowohl Wasserdampf als Vergasungs-/Fluidisierungsmedium als auch das Brennstoffwasser und ist damit mit der Einflussgröße Biomasse resp. dem Brennstoffwassergehalt gekoppelt. Die Entkopplung von $\phi_{m,H_2O,SB}$ von dem Brennstoffwassergehalt erfolgt indem bei der Variation von $\phi_{m,H_2O,SB}$ die Dampfmenge verändert wird, während ein Brennstoff mit einheitlichem Wassergehalt eingesetzt wird.

Eine Veränderung von $\phi_{m,H_2O,SB}$ mittels Variation der Dampfmenge führt jedoch zu einer Veränderung des Gasvolumenstromes und demzufolge der Fluidisierungsgeschwindigkeit. Aufgrund der Sensitivität der DFB-Technikumsversuchsanlage auf diese Veränderung wurden die Versuche zur Einflussgröße Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis unter Semi-batch-Bedingungen durchgeführt und vor dem Hintergrund eines sich verändernden Fluidisierungsverhaltens analysiert.

4.2.5 Biomasse

Um den Einfluss der chemischen Eigenschaften der Biomasse zu untersuchen, werden verschiedenartige biogene Brennstoffe mit unterschiedlicher elementarer Zusammensetzung unter SER-Bedingungen vergast, wobei zur Minimierung von überlagernden Einflüssen durch unterschiedliche Brennstoffstückigkeit und -wassergehalte die eingesetzten Brennstoffe einheitlich gemahlen und getrocknet wurden. Dadurch bedingt, dass sich die brennstoffspezifischen Einflussgrößen $\phi_{m,CaO}$, τ_{Wb} , ϕ_{WHSV} , $\phi_{m,H_2O,SB}$ und ϕ_{Reakt} definitionsgemäß auf den Brennstoffzustand am Eintritt des Vergasers beziehen, müssen diese bei der Biomassevariation auch nicht von ϕ_{Bio} entkoppelt werden. Die Veränderung der Koksseigenschaften durch diese Einflussgrößen ist immanent und kann nicht verhindert werden (siehe Kap. 4.1). Um sicherzustellen, dass die Koksverweilzeit resp. Betaustauschzeit bei der Biomassevariation vergleichbar ist,

werden die Versuche zur Einflussgröße Biomasse unter Semi-batch-Bedingungen durchgeführt – was somit eine maximale Koksverweilzeit darstellt.

Für die Untersuchung zum Einfluss des Biomassewassergehaltes werden verschiedene Biomassetypen in unterschiedlichen Trocknungsstadien bei konstanter Wasserdampfzugabe unter Semi-batch-SER-Bedingungen vergast. Unter der Berücksichtigung der damit verbundenen Veränderung von $\phi_{m,H_2O,SB}$ kann aus dieser Versuchsreihe der physikalische Einfluss des Brennstoffwassers, bspw. auf die Wärmeleitfähigkeit und -kapazität des Biomassepartikels und daraus folgend auf die Biomasseaufheizrate, dargestellt werden.

4.2.6 Weitere Einflussgrößen

Sorbens

Der allgemeine Einfluss eines Sorbens gegenüber einem für die CO₂-Abscheidung inerten Bettmaterial wird im Kontext der Untersuchung zum Einfluss der Vergasungstemperatur im Semi-batch-Betrieb mit Olivin als Bettmaterial dargestellt. Des Weiteren wurden im Rahmen der experimentellen Untersuchungen verschiedene Sorbenzien eingesetzt, wobei die Auswahl der Sorbenzien den SER-Bettmaterialpotentialanalysen aus diversen SER-Projekten zu Grunde liegt [128, 149, 151]. Die Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Sorbenzien liegt in einer ähnlichen Größenordnung, womit ein Einfluss auf das Fluidisierungsverhalten minimiert wird (siehe Tabelle A.2). Eine systematische Rückführung der Sorbenseigenschaften auf die SER-Bewertungsgrößen ist nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Reaktorquerschnittsflächenbelastung

Um die Auswirkungen der Einflussgröße Reaktorquerschnittsflächenbelastung zu erfassen, kann entweder der Reaktorquerschnitt oder der Brennstoffmassenstrom variiert werden. Eine Variation der Reaktorquerschnittsfläche hat neben dem apparativen und monetären Aufwand auch Auswirkungen auf die Gasgeschwindigkeit und die damit verbundenen Folgen (s. o.). Die Veränderung des Brennstoffmassenstromes hat entsprechend Kap. 4.1 eine Auswirkung auf alle weiteren Einflussgrößen, insbesondere das Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis und demzufolge die Gasgeschwindigkeit resp. das Fluidisierungsverhalten. Speziell im Semi-batch-Betrieb führt ein hoher Brennstoffmassenstrom zu einer schnellen Bettbeladung und dementsprechend zu einer kurzen Versuchsphase. Aus diesen Gründen ist die Untersuchung der Einflussgröße ϕ_{Reakt} nicht Teil der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit sondern orientiert sich an den Empfehlungen zu ϕ_{Reakt} von [40, 44]. Um die DFB-SER-Versuchsergebnisse mit den Semi-batch-Ergebnissen vergleichbar zu machen, wurden im DFB-Betrieb Reaktorquer-

schnittsflächenbelastungen in ähnlicher Größenordnung wie unter Semi-batch Bedingungen gefahren.

4.2.7 Versuchsprogrammübersicht

Nachfolgend wird in Tabelle 4.1 das Versuchsprogramm aus Kap. 4.2 mit dem Untersuchungsbereich der Einflussgröße und dem Betriebsmodus in der entsprechenden Versuchsanlage zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Übersicht zu den experimentellen Untersuchungen

Untersuchte Einflussgröße		Untersuchungsbereich	Versuchsanlage	Betriebsmodus
Brennstoffdiversität & -wassergehalt	$\phi_{Bio,}$ $\gamma_{H_2O,Br}$	4 Waldresthölzer & 7 Reststoffe, 7,7–16,9 mas.-%	Technikum	Semi-batch
Vergasungstemperatur	T^V	604–848 °C	Technikum	Semi-batch
		604–755 °C	Labor	Semi-batch
		608–848 °C	Technikum	DFB
		609–756 °C	Demonstration	DFB
Raumgeschwindigkeit	$\bar{\phi}_{WHSV}$	0,66–1,56 h ⁻¹	Technikum	Semi-batch
		0,74–1,10 h ⁻¹	Demonstration	DFB
Gasraumgeschwindigkeit	$\bar{\phi}_{GHSV}$	0,24–0,52 h ⁻¹	Labor	Semi-batch
Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis	$\phi_{m,H_2O,SB}$	0,28–1,19 mol mol ⁻¹ _{Br,waf}	Technikum	Semi-batch
Bettumlauftrate & Betaustauschzeit	$\phi_{m,CaO,}$ τ_{Wb}	1,9–11,5 mol mol ⁻¹ _{C,Br} , 1,6–8,0 min	Technikum	DFB

4.3 Technikums-, Demonstrations- und Laboranlage

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit fanden zum einen in einer Technikumsanlage statt, die sowohl im DFB- als auch Semi-batch-Betrieb gefahren werden kann, zum anderen wurden SER-Versuche unter realitätsnahen Bedingungen in einer Demonstrationsanlage und weiterführende SER-Untersuchungen in einer zweistufigen Laboranlage durchgeführt. Die für diese Arbeit gebauten bzw. modifizierten Versuchsanlagen werden nachfolgend vorgestellt.

4.3.1 Technikumsanlage

Der Vergasungsreaktor der DFB-Technikumsversuchsanlage wurde im Jahre 2000 am IFK von [134] aufgebaut und für diverse Forschungsaktivitäten im Bereich allgemeine Vergasung [107] bzw. SER-Vergasung [128] eingesetzt. Diese Versuchsanlage wurde für das Forschungsthema CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksabgasen mit CaO im Jahre 2008 von [32] zur DFB-Versuchsanlage mit gekoppeltem Regenerator erweitert bzw. umgebaut und im Rahmen dieser Arbeit für die SER-Forschung modifiziert. Die unter Abbildung 4.1 schematisch dargestellte und in dieser Form für diese Arbeit eingesetzte dual zirkulierende Wirbelschichtversuchsanlage besteht aus einem 12,4 m hohen, luftgeblasenen Regenerator (1) mit einem Innendurchmesser von 7,0 cm, ausgeführt als zirkulierende Wirbelschicht, sowie einem 3,5 m hohen Vergaser (2) mit einem Innendurchmesser von 11,4 cm, ausgeführt als stationäre Wirbelschicht. Durch einen Überlauf (3) im Vergasungsreaktor in einer Höhe von 0,5 m oberhalb des Düsenbodens, wird die maximale Vergaserbetthöhe limitiert und damit verbunden die Raumgeschwindigkeit während des Betriebs konstant gehalten. Am Überlauf verlässt das Bettmaterialgemisch den Vergaser und gelangt über den unteren Siphon (4) zum Regenerator, in welchem der Koks abbrennt und das Sorbat regeneriert wird (vgl. Kap. 3.3).

Das Regeneratorabgas wird mit Hilfe nachgeschalteter Zyklone (5), (6) vom regenerierten Bettmaterial getrennt und nach einer Partikelfeinreinigung mittels einem Kerzenfilter (7) analysiert und in den Kamin geführt. Das regenerierte CaO fällt nach dem ersten Zyklon (5) in den oberen Siphon (8), der einen Ausgang zum Vergasungsreaktor (9) und einen Ausgang zum internen Regeneratorkreislauf (10) besitzt. Der Öffnungsgrad des Ausganges zum Vergaser wird durch ein Spießventil (11) manuell gesteuert. Dadurch wird in Abhängigkeit der Spießventilstellung ein definierter Umlaufmassenstrom aus dem internen Regeneratorkreislauf ausgetragen und dem Vergaser zugeführt, während das restliche Bettmaterial wieder in den Regenerator gelangt und im internen Kreislauf zirkuliert. Das Spießventil stellt somit ein wesentliches Merkmal dieser DFB-Anlage dar, da mit dessen Hilfe der Umlaufmassenstrom zwischen dem Regenerator und dem Vergaser geregelt werden kann.

Alle Anlagenkomponenten bis auf die Zulaufstrecke vom Spießventil zum Vergaser (12) sind elektrisch beheizt und isoliert, wodurch Prozesstemperaturen im Regenerator und Vergaser von bis zu 925 °C erreicht werden können bzw. Kondensationsvorgänge in der Anlagenperipherie vermieden werden. Aufgrund dessen, dass die Zulaufstrecke vom Spießventil zum Vergaser weder beheizt noch isoliert ist, kühlt sich das regenerierte Bettmaterial in der Zulaufstrecke auf unter 450 °C ab. Somit wird die Vergasungstemperatur nur noch von der Reaktorheizung geregelt und bleibt vom Umlaufmassenenthalpiestrom unbeeinflusst.

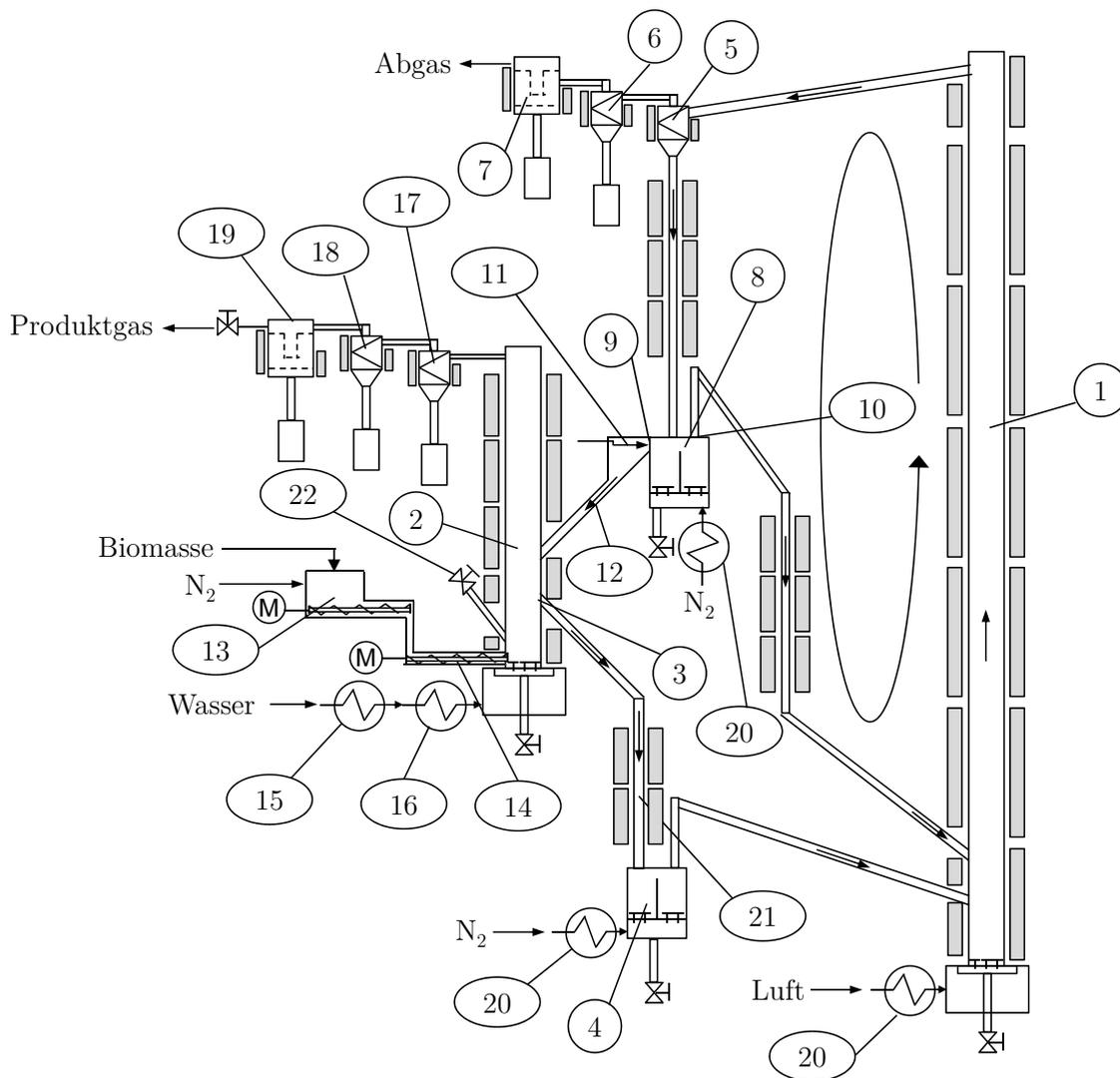


Abbildung 4.1: Technikumsanlage: (1) Regenerator; (2) Vergaser; (3) Überlaufrohr; (4) Siphon unten; (5) Regeneratorzyklon 1; (6) Regeneratorzyklon 2; (7) Regeneratorkerzenfilter 1; (8) Siphon oben; (9) Ausgang Siphon oben zum Vergaser; (10) Ausgang Siphon oben zum Regeneratorkreislauf; (11) Spießventil; (12) Zulaufstrecke Siphon oben zum Vergaser; (13) Brennstoffdosierer; (14) Förderschnecke; (15) Prozessdampferzeuger; (16) Dampfüberhitzer; (17) Vergaserzyklon 1; (18) Vergaserzyklon 2; (19) Vergaserkerzenfilter; (20) Luft/N₂-Vorwärmer; (21) Quarzglas; (22) Zugabemöglichkeit Bettmaterial

Der Brennstoff wird mittels einer geregelten Dosierschnecke (13) sowie einer unregulierten und gekühlten Förderschnecke (14) in die Vergasungszone transportiert. Dabei tritt der Brennstoff im unteren Drittel der Betthöhe in den Vergasungsreaktor ein, womit eine Durchmischung mit dem Bettmaterial sichergestellt wird [39, 94, 108, 199]. Der Prozessdampf wird in einem manuell regelbaren Durchlaufdampferzeuger (15) generiert, und vor dem Eintritt in

die Vergasungszone durch einen Überhitzer (16) auf Vergasungstemperatur angehoben. Das Produktgas wird nach dem Freeboard mittels zweier Zyklone (17), (18) und einem Kerzenfilter (19) von Partikeln gereinigt und analysiert, bevor es einer Produktgasfackel zugeführt wird. Die Siphone sind mit N_2 fluidisiert, das zuvor auf Prozesstemperatur aufgeheizt wurde (20). Weiterhin wird N_2 eingesetzt als Spülluft für diverse Drucksensoren und als Traggas für die Brennstoffdosierung um Dampfdruckströmungen und damit verbundene Verblockungen zu vermeiden [128].

Um Bettmaterialverluste zu kompensieren kann im DFB-Betrieb dem System frisches Bettmaterial an einer Feststoffschleuse (22) zugeführt werden. Feststoffproben wurden während dem DFB-Betrieb aus den Siphonen und nach dem Betrieb aus den Reaktoren und Abscheidekomponenten entnommen.

Im Semi-batch-Betrieb wird das Spießventil und das Überlaufrohr vollständig geschlossen, wodurch keine kontinuierliche Regeneration stattfinden kann, während kontinuierlich Brennstoff in die Vergasungszone gefördert wird.

4.3.2 Demonstrationsanlage

Die SER-Demonstrationsanlage wurde im Jahre 2011 am IFK im Rahmen des landesweiten Aktionsbündnisses *Energie*, im Verbundprojekt Brennstoffflexibilisierung fertiggestellt. Ab diesem Zeitpunkt fanden mehrwöchige SER-Versuchskampagnen im Demonstrationsmaßstab statt [85, 92, 204].

Die multifunktionale DFB-Anlage besteht in der SER-Konfiguration aus zwei Wirbelschichtreaktoren – einem 6,0 m hohen Vergaser (2) und einem 10,0 m hohen Regenerator (1). Das DFB-Konzept der Demonstrationsanlage entspricht mit dem Vergaser als stationäre und dem Regenerator als zirkulierende Wirbelschicht sowie dem internen Regeneratorkreislauf im Wesentlichen dem der DFB-Technikumsanlage. Die wichtigsten Unterschiede sind nachfolgend aufgeführt: Die Regelung der Bettmassezirkulation zwischen den beiden Reaktoren findet nicht mittels eines Spießventils statt, sondern durch ein N_2 -fluidisiertes und steuerbares L-Ventil (14). Das Bettmaterialgemisch verlässt den Vergaser nicht mehr durch einen Überlauf, sondern wird von unten (3) aus dem Vergaser mit Hilfe eines Siphons (4) abgezogen. Das führt zu einer verlängerten Brennstoffverweilzeit im Vergaser, was zu besseren Produktgasausbeuten führt. Die Koksverweilzeit wird auch dadurch erhöht, dass der im Zyklon (13) separierte Flugkoks mithilfe eines Siphons (19) in die Vergasungszone zurückgeführt wird. Ein wesentlicher Unterschied zur Technikumsversuchsanlage ist, dass die Demonstrationsanlage nicht extern beheizt wird. Die Vergasungstemperatur wird durch den Umlaufmassenstrom geregelt, welcher in den unteren Vergaserbereich direkt über dem Wirbelbett eintritt. Das führt dazu, dass im

Die erzeugten Gase werden nach beiden Reaktoren mit Hilfe von Zyklonen (5, 6, 13) von den Feststoffen getrennt. Über eine Abgasfackel (11) und einen Quench (12) wird das Produktgas nach der Analyse zum Abgassaugzug (10) und Kamin geleitet. Das Regeneratorabgas wird über einen Gaskühler (7) und einen Gewebestaubfilter (8) geführt und zusammen mit dem abgebrannten Produktgas über den Saugzugkanal in den Kamin geleitet. Die Anlagendrucke werden durch Regelklappen (9) sowohl im Regeneratorabgasstrang als auch im Vergaserabgasstrang geregelt. Um Bettmaterialverluste zu kompensieren wird kontinuierlich frischer Kalkstein in den Regeneratorkreislauf dosiert (21).

4.3.3 Laboranlage

Um unter definierten Rahmenbedingungen Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss der Temperatur und Raumgeschwindigkeit auf den SER-Prozess durchführen zu können, wurde am IFK ein Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab aufgebaut. Entsprechend Abbildung 4.3 ist zu erkennen, dass die Versuchsanlage zweistufig konzipiert wurde. Der Vergaser (1) besitzt aufgrund der zur Verfügung stehenden Bauhöhe ein verkürztes Freeboard (2). Der Vergaserdurchmesser beträgt 0,07 m und die Vergaserhöhe bis zum verkürzten Freeboard ist 0,60 m. Das verkürzte Freeboard besitzt einen erweiterten Durchmesser von 0,11 m und eine Länge von 0,30 m. Um dennoch ausreichende Verweilzeiten für die homogenen Gasphasenreaktionen zu erzielen, befindet sich nach dem Vergaserzyklon (10) ein nachgeschaltetes Freeboard (3) mit einem Durchmesser von 0,11 m und einer Länge von 1,00 m. Das Produktgas kann je nach Versuchsführung entweder mittels Bypass (12) um den Karbonator (4) herum geschleust werden – womit ein einstufiger Vergasungsprozess stattfindet – oder durch den Karbonatordüsenboden (13) geführt werden. In dieser Betriebsführung werden somit zwei seriell angeordnete Wirbelschichten betrieben, wobei die zweite Wirbelschicht mit dem Produktgas der vorgeschalteten fluidisiert wird. Der Karbonator besitzt einen Durchmesser von 0,11 m und eine Höhe von 1,00 m. Die Peripherie zur Brennstoffversorgung (6), (7) und Dampferzeugung (8),(9) ist analog zur Technikumsanlage aufgebaut (siehe Kap. 4.3.1). Das Produktgas wird nach dem Kerzenfilter (15) entsprechend der unter Kap. 4.4 vorgestellten Methoden auf seinen Teergehalt bzw. Volumenstrom und Permanentgaszusammensetzung analysiert. Alle Anlagenkomponenten sind mit elektrischen Begleitheizungen versehen, wodurch unterschiedliche Prozesstemperaturen gefahren bzw. gehalten werden können. Um den Wirbelschichtbetrieb überwachen zu können, ist die Laboranlage analog zur Technikums- und Demonstrationsanlage mit Differenzdrucksensoren ausgerüstet.

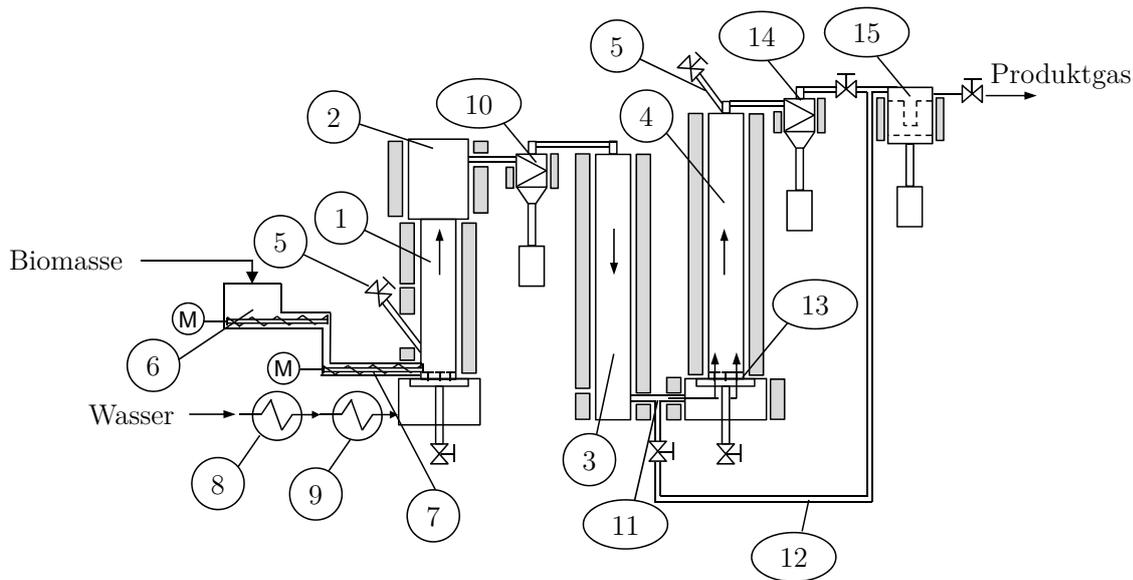


Abbildung 4.3: Laboranlage: (1) Vergaser; (2) verkürztes Vergaser-Freeboard; (3) Vergaser-Freeboard; (4) Karbonator; (5) Zugabemöglichkeit Bettmaterial; (6) Brennstoffdosierer; (7) Förderschnecke; (8) Prozessdampferzeuger; (9) Dampfüberhitzer; (10) Vergaserzyklon; (11) Zugangsleitung zum Karbonator; (12) Karbonator-Bypass; (13) Karbonatordüsenboden; (14) Karbonatorzyklon; (15) Kerzenfilter

4.4 Eingesetzte Messtechnik und Messmethoden

Temperatur und Druckdifferenzen: Zur Bestimmung, Steuerung und Überwachung der Prozesstemperatur sind in allen Versuchsanlagen in den Reaktoren NiCrNi-Thermoelemente installiert. Sie befinden sich in 2 cm bis 5 cm Abstand von der Reaktorwand und lösen das axiale Reaktorprofil in Schrittweite 0,5 m bis 1 m auf. Die Versuchsanlagen sind über folgende Anlagenkomponenten bzw. -bereiche mit Differenzdrucksensoren ausgerüstet: Düsenboden, Wirbelbett, Freeboard, Zyklone und Filter, Syphone, Rohleitungen zwischen den Anlagenkomponenten sowie in Messgas- und Traggasleitungen. Die Temperatur und Druckmessdaten werden im 3 s-Takt protokolliert, womit eine hohe zeitliche Auflösung sichergestellt werden kann.

Produktgas- und Regeneratorabgaszusammensetzung: Die wasser- und teerfreie Produktgaszusammensetzung (y_i^{V-}) resp. die wasserfreie Regeneratorabgaszusammensetzung (y_i^{R-}) wird kontinuierlich über den Versuchszeitraum erfasst und im 3 s-Takt protokolliert. Die nicht-kondensierbaren wasser- und teerfreien Kohlenwasserstoffbestandteile des wasser- und teerfreien Produktgases werden diskontinuierlich im 5 min bis 10 min-Takt mittels Gaschromatograph als $y_{C_2H_4}$, $y_{C_2H_6}$, $y_{C_3H_6}$, $y_{C_3H_8}$ und $y_{C_4H_{10}}$ detektiert, protokolliert und in dieser Arbeit als $y_{C_xH_y}$ zusammengefasst dargestellt.

Die Messgasprobenahme erfolgt in der Produktgasleitung bzw. Abgasleitung nach der Partikelabreinigung. Um Verschmutzungen und Wassereintritt in den Messgeräten zu verhindern werden die Messgasströme mehrstufig auf 0 °C gekühlt und mehrstufig gefiltert. Für die Analyse der genannten Gasbestandteile werden die im Anhang unter Tabelle A.3 aufgeführten Gasmessgeräte eingesetzt. Die Messgeräte wurden vor und nach der Versuchsdurchführung, bzw. in Langzeitversuchen auch dazwischen mit Stickstoff als Nullgas und Kalibriergas mit Prüfgaskonzentrationen im erwarteten Messbereich kalibriert und für die Auswertung die gemessenen Gaskonzentrationen mit den 2-Punkt-Kalibriergeraden korrigiert (vgl. [128]).

Die gemessenen Konzentrationen sind durch Spül- und Traggas-N₂ verdünnt. Da die N₂-Verdünnung in einem realen Prozess im Vergleich zur Produktgasmenge vernachlässigt werden kann, wird in dieser Arbeit der N₂-Gehalt im Produktgas nach Gl. (4.9) herausgerechnet und die Produktgaskonzentrationen (y_i^{V-}) als N₂-frei angegeben:

$$y_i|_{N_2\text{-frei}} = \frac{y_i|_{\text{Messwert}}}{\sum_i y_i|_{\text{Messwert}}} \quad \text{mit } i = \{H_2, CO, CO_2, CH_4, C_xH_y\} \quad (4.9)$$

Produktgasvolumen- und Produktgaswassermassenstrom: Das Modul zur Bestimmung des wasser- und teerfreien Produktgasvolumenstromes ($\dot{V}_{Prod,wtf}^{V-}$) am Austritt des Vergasers besteht in der Technikums- und Laborversuchsanlage aus Kondensator, Filter und Gaszähler. Der vorgeschaltete Kondensator ist ein wassergekühlter Rohrbündelwärmeübertrager, in dem das Wasser und die Teerverbindungen des durchströmenden Produktgases auskondensieren. Über einen Kugelhahn kann das Kondensat abgelassen und somit auch der Wassermassenstrom ($\dot{M}_{H_2O}^{V-}$) im Produktgas bestimmt werden. Nach dem Kondensator passiert das Produktgas eine mehrschichtige Filtereinheit bestehend aus Aktivkohle zur Teerabscheidung und Silikagel, um die restliche Feuchtigkeit aus dem Produktgasstrom zu entfernen. Nach der Filtereinheit wird der wasser- und teerfreie Produktgasvolumenstrom ($\dot{V}_{Prod,wtf}^{V-}$) mittels einer Gasmessuhr mit integrierter Druck- und Temperaturanzeige diskontinuierlich in einem Zeitintervall von 6 min im Abstand von 25 min bis 30 min gemessen und auf Normzustand umgerechnet.

In der Demonstrationsanlage erfolgte die Bestimmung des Produkt- und Regeneratorabgasvolumenstromes kontinuierlich mit einem kommerziell verfügbaren V-Konus Durchflusssensor, welcher vor der Abgasfackel bzw. dem Gewebefilter installiert wurde [85].

Analog zur Bestimmung der Produktgaszusammensetzung (s. o.) wird der N₂-Anteil im Produktgasstrom nach Gl. (4.10) berechnet und $\dot{V}_{Prod,wtf}^{V-}$ in dieser Arbeit als N₂-frei angegeben:

$$\dot{V}_{Prod,wtf}^{V-}|_{N_2-frei} = \dot{V}_{Prod,wtf}^{V-}|_{Messwert} \cdot \sum_i y_i^{V-}|_{Messwert}$$

mit $i = \{H_2, CO, CO_2, CH_4, C_xH_y\}$ (4.10)

Teermassenstrom und -zusammensetzung: Die Teermesstechnik orientiert sich an der *Tar Guideline*, die im Rahmen einer CEN-Task-Force (CEN/BT/TF 143) die Teerprobenahme und -analytik entwickelt und standardisiert hat. Daraus hat sich 2006 die Deutsche Fassung in Form einer Vornorm abgeleitet [29], die so im Jahre 2007 von [107] am IFK umgesetzt und etabliert wurde. Das in [107] vorgestellte und eingesetzte Equipment sowie die Methode der Analytik wird im Wesentlichen auch so in dieser Arbeit verwendet (vgl. [10, 69, 85, 187]).

Die Teerprobenahme erfolgte in den Versuchs- und Demonstrationsanlagen isokinetisch in der Produktgasleitung nach der Partikelabreinigung, wobei an der Probenahmestelle ein zusätzlicher Messgaskerzenfilter installiert wurde. Die Zuleitung bis zur Messstelle, die Probenahmestelle, der Kerzenfilter sowie die Messgasleitung zum Isopropanolquench mit den nachgeschalteten Waschflaschen wurden auf $T > 300^\circ\text{C}$ beheizt, um vorzeitige Teerkondensation in den Leitungen ausschließen zu können. Die durch Kondensation bei $T < -15^\circ\text{C}$ und Auflösung in Isopropanol gewonnenen Teerproben wurden im Labor des Fraunhofer Instituts *UMSICHT* mittels GC-MS-Analyse auf die einzelnen GCMS-Teerbestandteile ($x_{j,GCMS,Teer}$, siehe Kap. 3.5) entsprechend der Methodik von [29] analysiert. Die Bestimmung des gravimetrischen Teeranteils ($x_{grav,Teer}$) erfolgte im institutseigenen IFK-Labor, mit Hilfe eines Rotationsverdampfers und nachfolgender Wägung des Rückstandes nach der in [107] eingeführten und in [10, 85, 187] vorgestellten Methode.

Bettumlaufmassenstrom: Der in den Vergaser eintretende Bettmaterialumlaufmassenstrom (\dot{M}_U^{V+}) wird in der DFB-Technikumsversuchsanlage indirekt, mittels der Fülldauer eines Quarzglasvolumenelementes (21) über dem Siphon (4) (siehe Abbildung 4.1) gemessen und mit der Schüttdichte berechnet: Hierfür wird einleitend der Brennstoffstrom für ca. 5 min bis 10 min unterbrochen, während die Spießventilstellung konstant bleibt. Nachdem das Vergaserbett vollständig ausgetauscht ist, gilt:

$$\dot{M}_U^{V+} = \dot{M}_U^{V-} \quad \text{und} \quad x_{CaO,U}^{V+} = x_{CaO,U}^{V-} \quad (4.11)$$

Zur Messung des Umlaufmassenstromes wird die Siphonfluidisierung für die Dauer der Messung unterbrochen, wodurch sich ein messbares Quarzglasvolumenelement in einem

messbaren Zeitraum aufzufüllen beginnt. Mittels dem CaO-Anteil im Bettmaterial ($x_{\text{CaO},U}$) wird der Sorbensmassenstrom ($\dot{M}_{\text{CaO}}^{V+}$) berechnet.

In der Demonstrationsanlage wird der Umlaufmassenstrom in den Vergaser ($\dot{M}_{\text{CaO}}^{V+}$) in ähnlicher Art und Weise wie in der Technikumsversuchsanlage bestimmt. Hierbei wird nach dem L-Ventil der Bettumlaufmassenstrom vor dem Vergaser mit Hilfe einer Überlaufstrecke optisch erfasst. In dieser Apparatur wird ebenfalls die Fülldauer eines definierten Volumens gemessen und damit auf den Massenstrom umgerechnet, wobei der Brennstoffstrom jedoch nicht unterbrochen werden muss [85, 92].

Dampfmassenstrom: In der Technikums- und Laborversuchsanlage wurde ein Prozessdampferzeugermodul (15) (s. Abbildung 4.1) eingesetzt, das einen Sattedampfmassenstrom (\dot{M}_D^{V+}) von $0,5 \text{ kg h}^{-1}$ bis $5,0 \text{ kg h}^{-1}$ erzeugt. Hierbei wird der in den Durchlaufdampferzeuger gepumpte Wassermassenstrom ($\dot{M}_{\text{H}_2\text{O}}^{DE+}$) gravimetrisch erfasst, indem das Gewicht des Wasservorratsbehälters kontinuierlich im 3s-Takt protokolliert wird.

Die Demonstrationsanlage wird mit überhitztem Prozessdampf \dot{M}_D^{V+} ($T > 140^\circ\text{C}$) aus einem elektrischen Kesseldampferzeuger mit einer Kapazität von 50 kg h^{-1} versorgt. Die Dampfmenge wird über ein zuvor kalibriertes Wirbelfrequenz-Durchflussmessgerät erfasst und protokolliert [85].

Brennstoff- und Frischkalkmassenstrom: Der Brennstoffmassenstrom in den Vergaser ($\dot{M}_{Br,i.r.}^{V+}$) wird in der Labor- und Technikumsversuchsanlage durch kontinuierliche Wägung des Vorratsbehälters erfasst und mittels Zeitmessung berechnet und protokolliert.

In der Demonstrationsanlage wird der Brennstoffmassenstrom in den Vergaser ($\dot{M}_{Br,i.r.}^{V+}$) resp. der Zusatzbrennstoffmassenstrom ($\dot{M}_{Br,i.r.}^{R+}$) und Frischkalkmassenstrom in den Regenerator ($\dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{R+}$) mittels der zuvor kalibrierten und kontinuierlich erfassten Förderschneckendrehzahl bestimmt [85].

Spül- und Traggasströme: N_2 -Spül- und Traggasvolumenströme werden in der Labor- und Technikumsversuchsanlage sowie in der Demonstrationsanlage mittels kalibrierter Masendurchflusssensor und Schwebekörper-Durchflussmesser erfasst.

Feststoffanalysen: Vor jedem Versuch werden repräsentative Brennstoffproben genommen und deren Bestandteile in einer Immediat- und Elementaranalyse im institutseigenen Labor nach DIN-Normen¹ bestimmt [48–53, 55–58, 169]. Unmittelbar vor den Versuchen wird der Brennstoffwassergehalt erneut analysiert um evtl. Trocknungsvorgänge erfassen zu können.

¹DIN CEN EN: 14780, 14774-1–3, 15148, 14775, 15104, 15289, 14918, 15290, 15296

Analog zur Brennstoffanalyse wird vor dem Versuch die Bettmaterialzusammensetzung analysiert. Während dem Versuch wird zum einen der Bettmaterialmassenstrom am Eintritt des Vergasers beprobt, womit der Bettmaterialregenerationsgrad und Koksausbrand überprüft wird, zum anderen werden Proben des Bettmaterialmassenstromes am Austritt des Vergasers genommen und somit die Vergaserbettzusammensetzung festgestellt.

Während bzw. nach dem Versuch werden Feststoffproben aus den Zyklonen und Kerzenfiltern bzw. Vergaserbettmaterial (bei Semi-batch-Versuchen) genommen und entsprechend der aufgeführten DIN-Normen untersucht.

5 Experimentelle Untersuchungen

5.1 Experimentelle Untersuchung zum Einfluss der Biomasse

Entsprechend der Versuchsplanung unterteilt sich die experimentelle Untersuchung zur Einflussgröße Biomasse in zwei Versuchsabschnitte: Im ersten Abschnitt wird der Einfluss der Biomassediversität anhand von 11 unterschiedlichen Biomassen untersucht. Indem drei Biomassetypen mit unterschiedlichem Wassergehalt eingesetzt werden, kann im zweiten Abschnitt der Einfluss des Biomassewassergehaltes dargestellt werden.

5.1.1 Auswahl und physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Biomassen

Die Auswahl der zu untersuchenden Brennstoffsorten fand im Kontext des nationalen Forschungsprojekts *BTG-Brennflex* statt [151], das das zum damaligen Zeitpunkt geplante Bauvorhaben einer 10 MW_{th}-SER-Demonstrationsanlage in Geislingen an der Steige in Baden-Württemberg begleitet hat. In Absprache mit den Projektpartnern sowie dem damaligen zukünftigen Anlagenbetreiber sollten für die Untersuchung zur SER-Brennstoffdiversität sowohl holzartige Waldresthölzer als auch biogene Reststoffe aus dem Biosphärengebiet der Schwäbischen Alb eingesetzt werden. Die Bestandteile dieser beiden Fraktionen setzt sich folgendermaßen zusammen (siehe Tabelle A.1):

Holzartige Waldresthölzer: Diese Fraktion beinhaltet Stammholz vom Nadelbaum und Laubbaum sowie Ast- und Baumschnitt und bildet somit ein grobes Spektrum an Waldbestand ab. Als Vertreter für den Nadelbaum wird homogenes Fichte eingesetzt, das zum größten Teil aus Stammholz besteht, mitunter aber auch Astholz mit Nadelanteil besitzt. Als Vertreter für den Laubbaum wird homogenes Esche verwendet, das sich im wesentlichen aus Stammholz zusammensetzt und nur einen geringen Anteil an Rinde besitzt – Äste, Zweige oder Blätter sind nicht enthalten. Der Ast- und Baumschnitt besteht aus einem Gemisch aus Birke- und

Esche-Schnittgut und zeichnet sich durch einen hohen Rindeanteil aus. Als Referenzbrennstoff für holzartige Brennstoffe werden nach DIN EN 15234 zertifizierte Holzpellets¹ herangezogen [54].

Biogene Reststoffe: Diese Fraktion wird zum einen in biogene Reststoffe aus der Landschaftspflege wie Garten- und Parkabfälle sowie Straßenbegleitmaterial unterteilt; zum anderen fallen in diese Fraktion auch biogene Rückstände aus der Landwirtschaft, wie Stroh, Rapskuchen und Gärreststoffe aus der Biogaserzeugung. Als Landschaftspflegematerial werden neben Hecken- und Strauchschnitt, das sich aus inhomogenem Material diverser Ziersträucher zusammensetzt, auch Kompostabfälle eingesetzt. Die Kompostabfälle stellen einen inhomogenen Biomasse-Mix dar und bestehen aus sämtlichen privaten Garten- und Grünabfällen des Landkreises Göppingen. Für die Vergasungsversuche wurden zwei unterschiedliche Komposte eingesetzt, die sich in ihrem Zersetzungszustand unterscheiden². In das Versuchsprogramm der Reststoffe wurde Industriecellulose aufgenommen, damit der Einfluss der makromolekularen Brennstoffzusammensetzung auf die SER-Zersetzungs Vorgänge verdeutlicht werden kann.

Damit die aufgeführten Brennstoffe einerseits für die Dosiereinheit der Vergasungsanlage förderbar sind und andererseits der Einflussparameter Brennstoffpartikelgröße im Vorfeld minimiert wird, wurden im Rahmen der Versuchsvorbereitung alle genannten Brennstoffe auf eine einheitliche Stückigkeit zerkleinert (Lochsiebmaschenweite des Biomasse Mahlwerks 7 mm). Aufgrund der geringen Schüttdichte und demzufolge problematischen Dosierfähigkeit wurden die Industriecellulose, das Strohschnittgut und die Gärreststoffe pelettiert und wieder auf die Einheitsgröße der restlichen Biomassen zerkleinert.

Um im Vorfeld die Einflussgröße Biomassewassergehalt zu reduzieren, wurden die Einsatzstoffe auf einen Wassergehalt von $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.} < 10,0 \text{ mas.}\%$ getrocknet. Dennoch liegt der Wassergehalt des Esche-Stammholzes und der Gärreststoffe mit $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.} = 12,0 \text{ mas.}\%$ bzw. $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.} = 13,2 \text{ mas.}\%$ höher als der mittlere Wassergehalt von $\bar{\gamma}_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.} = 9,0 \text{ mas.}\%$. Der Wassergehalt der Industrie-Cellulose beziffert sich mit $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.} < 4,3 \text{ mas.}\%$ und liegt damit deutlich niedriger als bei den restlichen Brennstoffen.

Neben dem Wassergehalt und der Elementarzusammensetzung führt Tabelle A.1 die wasser- und aschefreien Brennstoffanalyseergebnisse zum Gehalt an flüchtigen und C_{Fix} Bestandteilen ($\gamma_{VM,Br,waf}, \gamma_{CFix,Br,waf}$) auf. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen eines Brennstoffes charakterisiert die Eigenschaft unter Wärmeeinwirkung gasförmige Pyrolyseprodukte aus der Brennstoffmatrix frei zu setzen und ist nach [53, 169] keine absolute, sondern durch

¹Bez. in Tabelle A.1: Holzpellets IV

²Bez. in Tabelle A.1: Kompost I und II

Konvention festgelegte Messgröße. Daraus folgernd muss beim SER-Prozess ein Zusammenhang zwischen der Brennstoffzusammensetzung und der SER-Bewertungsgröße Koksausbeute (Y_{Koks}) vorliegen, welcher bei einem zunehmenden Gehalt an flüchtigen Bestandteilen eine abnehmende Koksausbeute beschreibt. Diese Korrelation soll als Plausibilitätskriterium der Versuchsergebnisse herangezogen werden und demzufolge allgemein die experimentelle Methodik dieser Arbeit einschätzen. Die Industriecellulose zeichnet sich durch den höchsten Gehalt an flüchtigen Bestandteilen aus, während bei den biogenen Reststoffen die Gärreststoffe und der stark verrottete Kompost die niedrigsten flüchtigen Bestandteile aufweisen.

5.1.2 Untersuchung zum Einfluss der Biomassediversität

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

In den Untersuchungen zum Einfluss der Vergasungstemperatur (siehe Kap 5.2) konnte gezeigt werden, dass im Temperaturbereich von $T^V = 650\text{ °C}$ der größte Einfluss des Sorbens auf die Reaktionsvorgänge vorliegt. Demzufolge werden die Versuche in der Technikumsversuchsanlage einheitlich in diesem Temperaturfenster bei $653\text{ °C} < T^V < 656\text{ °C}$ unter Semi-batch-Bedingungen durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Wassergehalte (s. o.) variiert das Verhältnis von Wasserdampf-zu-Brennstoff, wobei für die Untersuchungen ein Bereich von $0,67\text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1} < \phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}} < 0,95\text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ eingehalten werden konnte. Trotz einheitlicher Brennstoffstückigkeit unterscheiden sich die Biomassen in ihrer Schüttdichte, was sich auf die Förderschneckendosierbarkeit auswirkt. Dies spiegelt sich in der Reaktorquerschnittsflächenbelastung (ϕ_{Reakt}) und in der mittleren Raumgeschwindigkeit ($\bar{\phi}_{\text{WHSV}}$) wieder. Dennoch liegen für alle Versuche die mittleren Raumgeschwindigkeiten deutlich unter $1,00\text{ h}^{-1}$. Als Bettmaterial wurde für diese Versuchsreihe Sorbens I mit der Zusammensetzung aus Tabelle A.2 eingesetzt. Weitere Versuchsrahmenbedingungen sind in Tabelle A.4 zusammengefasst.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Abbildung 5.1 und 5.2 verdeutlichen die Versuchsergebnisse der Untersuchung zum Einfluss der unterschiedlichen Biomassen auf die SER-Bewertungsgrößen. Weiterführende Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle A.4 aufgeführt. Entsprechend der Anordnung der Unterabbildungen werden folgende Ergebnisse erzielt:

Produktgaszusammensetzung: Für alle untersuchten Brennstoffe liegt die Produktgaszusammensetzung in einer ähnlichen Größenordnung, wobei die Ergebnisse der Rapskuchenvergasung deutlich vom Mittelwert abweichen. Unter Ausschluss der Rapskuchenergebnisse liegt die

mittlere H_2 -Konzentration bei $\bar{y}_{H_2} = 79,0 \pm 1,4$ Vol.-%, die CO_2 -Konzentration bei $\bar{y}_{CO_2} = 7,6 \pm 0,5$ Vol.-%, die CO-Konzentration bei $\bar{y}_{CO} = 3,6 \pm 0,9$ Vol.-%, die CH_4 -Konzentration bei $\bar{y}_{CH_4} = 6,9 \pm 0,6$ Vol.-% und die C_xH_y -Konzentration bei $\bar{y}_{C_xH_y} = 2,6 \pm 0,7$ Vol.-%. Während sich die Produktgaszusammensetzung der Stammhölzer mit denen des Referenzbrennstoffes Holzpellets deckt, zeichnet sich der rindenreiche Astschnitt durch niedrigere H_2 -Konzentrationen und höhere CH_4 - und C_xH_y -Konzentrationen aus.

Die Diversität der biogenen Reststoffe spiegelt sich in der nicht einheitlichen Produktgaszusammensetzung wieder, wobei die kompostartigen Reststoffe mit $y_{H_2} > 80$ Vol.-% die höchsten H_2 -Konzentrationen aufzeigen. Die Produktgaszusammensetzung der Rapskuchenvergasung liegt mit einer H_2 -Konzentration von $y_{H_2} = 70,6$ Vol.-% deutlich unter den anderen untersuchten Brennstoffen, während die nicht-kondensierbaren Kohlenwasserstoffkonzentrationen deutlich über den mittleren Konzentrationen der anderen Versuchsergebnisse liegen, wobei die C_xH_y -Konzentration mit $y_{C_xH_y} = 8,4$ Vol.-% signifikant höher ist.

CO_2 -Abscheidung, Kohlenstoff-, Wasserumsatz: Aufgrund der ähnlichen Versuchsrahmenbedingungen liegen die Versuchsergebnisse des CO_2 -Abscheidegrades in einem engen Bereich um den Mittelwert von $\bar{X}_{m,CO_2} = 81,4 \pm 1,3$ % und entsprechen den Ergebnissen aus Kap. 5.2.1 bei $T^V = 655$ °C unter Semi-batch-Bedingungen.

Mit $\bar{\Lambda}_{H_2O} = 5,1 \pm 1,8$ % liegt der mittlere Wasserumsatz in der gleichen Größenordnung wie bei den Temperaturuntersuchungen bei $T^V = 655$ °C unter Semi-batch-Bedingungen (vgl. Tabelle A.5). Eine eindeutige Korrelation zwischen den Brennstoffen und dem Wasserumsatz kann nicht aufgezeigt werden, wobei tendenziell der Wasserumsatz für die Versuchsergebnisse der Gärreststoffe, Stroh und Rapskuchen³ geringer ist als für die restlichen untersuchten Brennstoffe.

Bei dem Versuchsergebnis zum Kohlenstoffumsatz hebt sich die Cellulose mit $\Lambda_C = 67,7$ % deutlich vom mittleren Kohlenstoffumsatz von $\bar{\Lambda}_C = 54,0 \pm 4,5$ % ab. Die holzartigen Waldresthölzer zeichnen sich gegenüber den biogenen Reststoffen (ohne Cellulose) durch tendenziell höhere Kohlenstoffumsätze aus, wobei Esche-Stammholz gegenüber Fichte-Stammholz aufgrund des vergleichsweise hohen Kohlenstoffgehalts deutlich niedrigere Kohlenstoffumsätze aufweist.

Koks-, Y_{m,CO_2}^* -, Sorbatausbeute: Verbunden mit dem Kohlenstoffumsatz gilt für die Koksausbeute die Tendenz, dass bei den biogenen Reststoffen (ohne Cellulose) mehr Koks entsteht als bei den holzartigen Waldresthölzern, wobei die Koksausbeute des Esche-Stammholzes mit $Y_{Koks} = 0,32$ kg $kg_{Br,waf}^{-1}$ über der durchschnittlichen Koksausbeute von $\bar{Y}_{Koks} =$

³keine messbaren Wasserumsätze

$0,27 \pm 0,03 \text{ kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ bestimmt wurde. Bei einer Vergasungstemperatur von 650°C und unter Batch-Laborbedingungen mit einem hohen CaO-zu-Brennstoffverhältnis, konnte [22] Ergebnisse zum SER-Koksresiduum im Bereich von $Y_{\text{Koks}} = 0,14 \text{ kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ bis $0,19 \text{ kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ erzielen.

Die höchste Koksausbeute entsteht bei der Vergasung von stark verrottetem Kompost mit $Y_{\text{Koks}} = 0,34 \text{ kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$. Die Cellulose-Vergasung erzeugt mit $Y_{\text{Koks}} = 0,16 \text{ kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ die deutlich niedrigste Koksausbeute in der Versuchsreihe. Kombiniert mit dem höchsten Versuchsergebnis zur Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute⁴ und demzufolge der höchsten Sorbatausbeute (CO_2 -Abscheidegrad für alle Versuche ähnlich, s. o.) hebt sich das Vergasungsverhalten dieses Einsatzstoffes deutlich gegenüber den restlichen Brennstoffen ab.

Diesen deutlichen Unterschied des Cellulosevergasungsverhaltens gegenüber den holzartigen Brennstoffen bestätigen die Ergebnisse der Luftvergasungsuntersuchungen im Flugstrom von [107]. Der Cellulose gegenüber stehen die Rapskuchenversuchsergebnisse, welche mit $Y_{m,\text{CO}_2}^* = 0,16 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ um 45 % niedriger sind als der Mittelwert von $\bar{Y}_{m,\text{CO}_2}^* = 0,35 \pm 0,03 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ bzw. um 50 % niedriger ist als die mittlere Sorbatausbeute von $\bar{Y}_{m,\text{CaCO}_3} = 1,17 \text{ kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ (jeweils ohne Rapskuchen). Die Ergebnisse der Gärreststoffvergasung zeichnen sich ebenfalls durch niedrige Y_{m,CO_2}^* - und Sorbatausbeuten aus. Im nachfolgenden Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen der Brennstoffzusammensetzung und der Koks- und Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute vertiefend aufgeführt.

Produktgasausbeute: Die Versuchsergebnisse zu den Produktgasausbeuten zeigen keine klaren Tendenzen zwischen den beiden Brennstofffraktionen. Während die Ergebnisse der Rapskuchenvergasung mit $Y_{\text{Prod}} = 0,64 \text{ m}_{\text{i.N.,wtf}}^3 \text{ kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ bzw. der Strohvergasung mit $Y_{\text{Prod}} = 0,69 \text{ m}_{\text{i.N.,wtf}}^3 \text{ kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ deutlich unter der mittleren Produktgasausbeute von $\bar{Y}_{\text{Prod}} = 0,78 \pm 0,05 \text{ m}_{\text{i.N.,wtf}}^3 \text{ kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ liegen, konnten überdurchschnittliche Werte für die kompostartigen Reststoffe und dem Hecken-Strauchschnitt erfasst werden. Bei den holzartigen Waldresthölzern zeichnet sich die Produktgasausbeute der Esche-Stammholzvergasung mit dem höchsten Ergebnis aus, während das Fichte-Stammholz und die Holzpellets geringfügig überdurchschnittliche Produktgasausbeuten aufweisen. Die Ausbeute der Astschnittvergasung kann als durchschnittlich bewertet werden.

Obwohl die Cellulosevergasung einen deutlich höheren Kohlenstoffumsatz und Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute aufzeigt (s. o.), liegt die Produktgasausbeute mit $Y_{\text{Prod}} = 0,81 \text{ m}_{\text{i.N.,wtf}}^3 \text{ kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ nur geringfügig über dem Mittelwert. Da für diesen Einsatzstoff nur durchschnittliche Ergebnisse für den Wasserumsatz und die H_2 -Ausbeute erzielt wurden, kann daraus geschlossen

⁴siehe Tabelle A.4

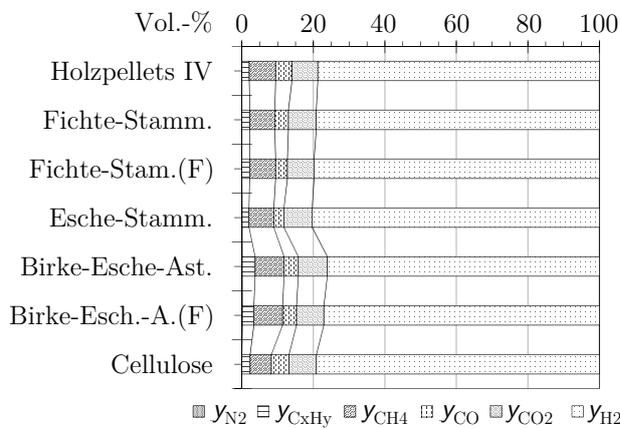
werden, dass die signifikant überdurchschnittliche Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute im Wesentlichen kein Produkt der WGS-Reaktion ist. Demzufolge muss das CO_2 durch eine vollständige Oxidationsreaktion mit dem Brennstoffsauerstoff gebildet worden sein - welcher in der Cellulose mit $\gamma_{O,Br,waf} = 50,8 \text{ mas.}\%$ deutlich höher ist als in den restlichen Einsatzstoffen.

Grav.- und GCMS-Teerausbeute: Mit Ausnahme der grav.-Teerausbeute für die Gärreststoff- und Rapskuchenvergasung liegen die Ergebnisse der restlichen Brennstoffe in einem engen Bereich von $\bar{Y}_{grav.Teer} = 11,9 \pm 3,6 \text{ g kg}_{Br,waf}^{-1}$. Bei der Gärreststoffvergasung liegt die grav.-Teerausbeute um den Faktor 2,1 über diesen Mittelwert und mit $Y_{grav.Teer} = 57,0 \text{ g kg}_{Br,waf}^{-1}$ wurde bei der Rapskuchenvergasung die höchste grav.-Teerausbeute gemessen. In den Versuchsergebnissen zum Einfluss der Vergasungstemperatur auf die Teerausbeute (siehe Kap. 5.2) konnte gezeigt werden, dass die grav.-Teerausbeute im Temperaturbereich von $T^V = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ als überwiegend Primärteere verstanden werden kann.

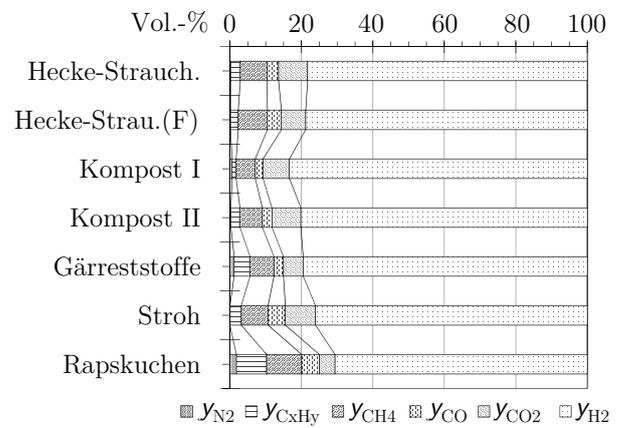
Die mittlere GCMS-Teerausbeute (ohne Gärreststoff- und Rapskuchenvergasung) bezieht sich mit $\bar{Y}_{GCMSTeer} = 17,6 \pm 2,7 \text{ g kg}_{Br,waf}^{-1}$. Analog zur grav.-Teerausbeute konnten für die Gärreststoff- und Rapskuchenvergasung 1,9- bzw. 2,9-fach höhere GCMS-Teerausbeuten gemessen werden. Bei der Esche-Stammholzvergasung konnten sowohl für die grav.- als auch für die GCMS-Teerausbeuten die niedrigsten Ergebnisse erzielt werden. Im Allgemeinen zeigen die Versuchsergebnisse der Waldresthölzer tendenziell niedrigere Teerausbeuten als die Versuchsergebnisse der biogenen Reststoffe.

GCMS-Teerzusammensetzung: Die Versuchsergebnisse zur Teerzusammensetzung zeigen, dass überwiegend Primär- und Sekundärteerkomponenten im Rohgas vorliegen. Während die Primärteerausbeuten, mit Phenol als Hauptkomponente, für alle Versuchsreihen mit $\bar{Y}_{Prim.Teer} = 2,2 \pm 0,5 \text{ g kg}_{Br,waf}^{-1}$ in einem engen Bereich liegen, variieren die Sekundärteerausbeuten, mit Toluol als Hauptkomponente, deutlich voneinander.

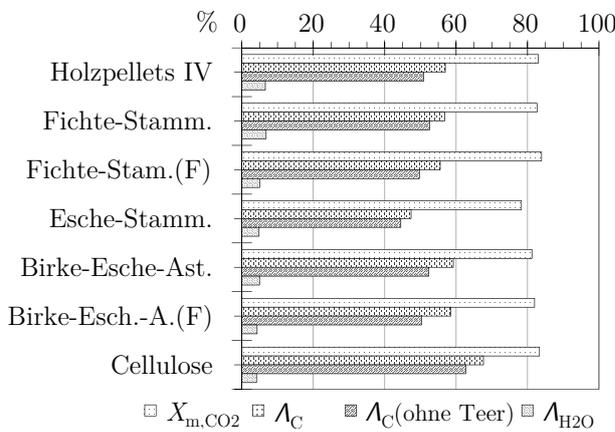
Tendenziell können für die biogenen Reststoffe höhere Sekundärteerausbeuten bestimmt werden als für die Waldresthölzer, wobei der rindenreiche Astschnitt ähnliche Ergebnisse aufzeigt wie die Reststoffe; und im Vergleich zu den Waldresthölzern entstehen bei den biogenen Reststoffen tendenziell mehr Sekundärteere als Primärteere, was auf die phenolische Grundstruktur der ligninreichen Hölzer zurückgeführt werden kann. Analog zur Primärteerausbeute konnte für alle Einsatzstoffe eine ähnliche Tertiärteerausbeute von $\bar{Y}_{Tert.Teer} = 1,4 \pm 0,3 \text{ g kg}_{Br,waf}^{-1}$ gemessen werden. In gleichen Maße wie die Sekundärteerausbeute variiert auch die Benzol- ausbeute, wobei sie auch in der gleichen Größenordnung wie die Sekundärteerausbeute vorliegt.



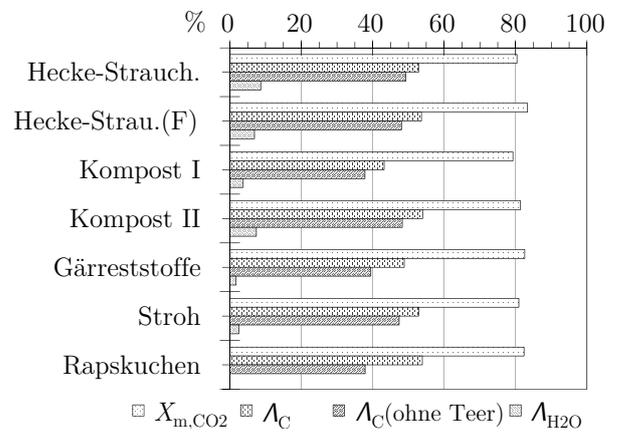
(a) Produktgaszusammensetzung I



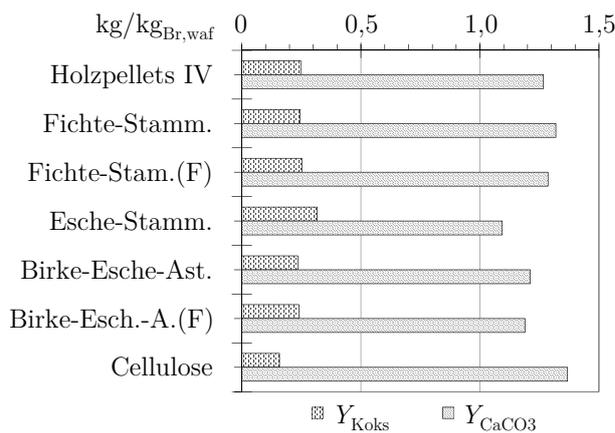
(b) Produktgaszusammensetzung II



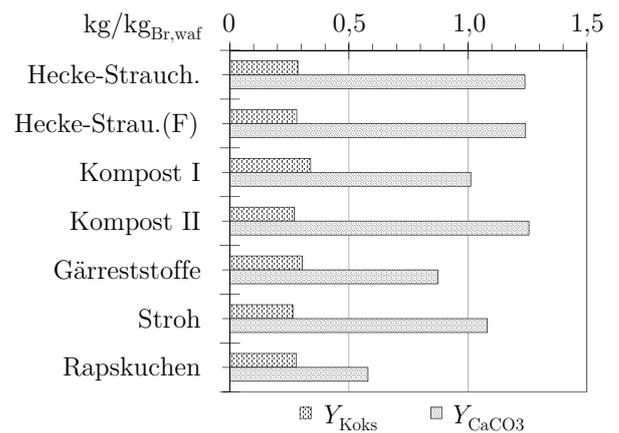
(c) CO₂-Abscheid., Kohlenst.-, Was.-Umsatz I



(d) CO₂-Abscheid., Kohlenst.-, Was.-Umsatz II

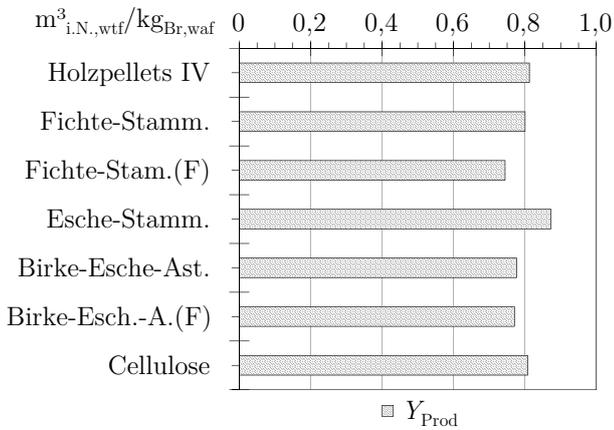


(e) Koks- und Sorbatausbeute I

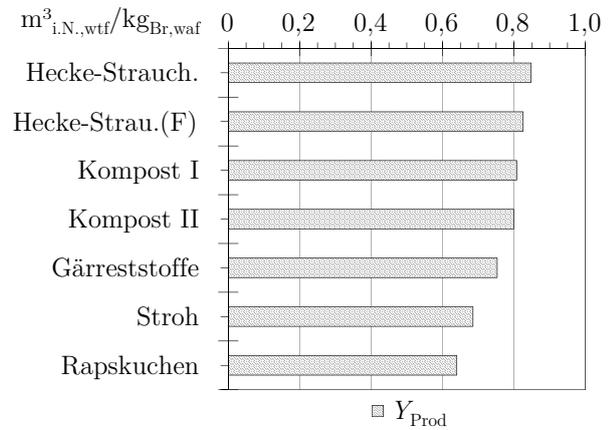


(f) Koks- und Sorbatausbeute II

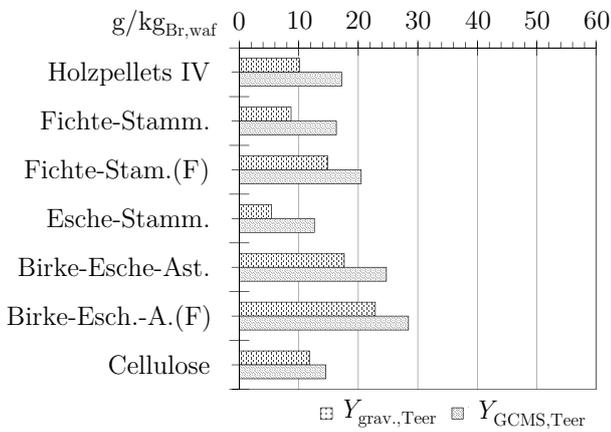
Abbildung 5.1: Versuchsergebnisse: Biomassediversität und -wassergehalt (hoher Wassergehalt mit (F) gekennzeichnet) Semi-batch I



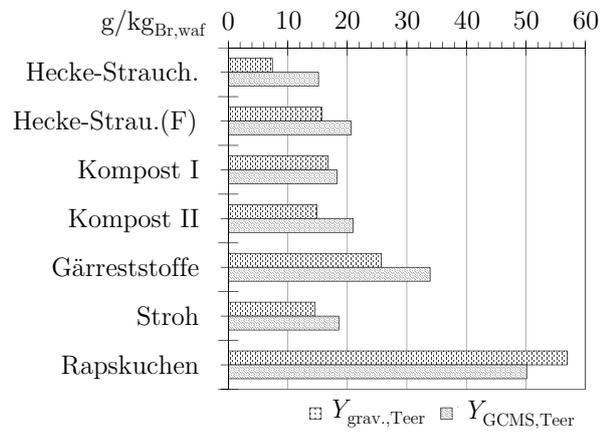
(a) Produktgasausbeute I



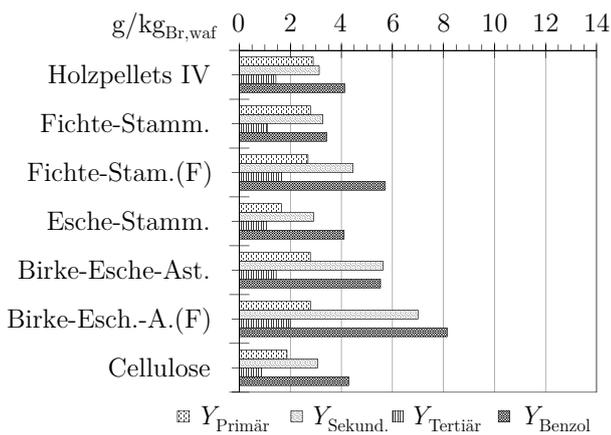
(b) Produktgasausbeute II



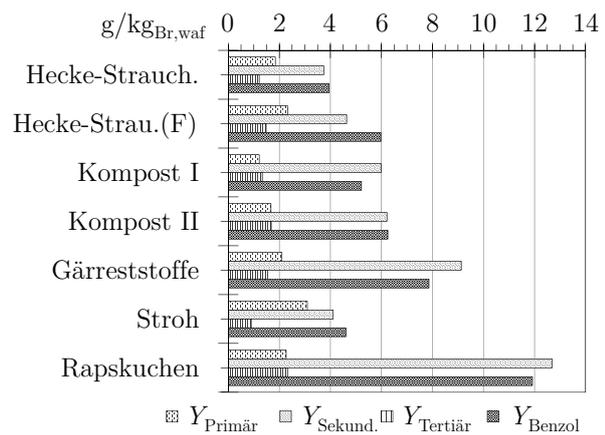
(c) grav.- und GCMS-Teerausbeute I



(d) grav.- und GCMS-Teerausbeute II



(e) Prim.-, Sek.-, Tert.-GCMS-Teerausbeute I



(f) Prim.-, Sek.-, Tert.-GCMS-Teerausbeute II

Abbildung 5.2: Versuchsergebnisse: Biomassediversität und -wassergehalt (hoher Wassergehalt mit (F) gekennzeichnet) Semi-batch II

Ergebnisdiskussion

Nachfolgend werden in Abbildung 5.3 die Zusammenhänge zwischen der Brennstoffzusammensetzung und den SER-Bewertungsgrößen dargestellt. Entlang der Unterabbildungen 5.3a bis 5.3f kann folgendes zusammengefasst werden: (a) Die Versuchsergebnisse zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen der Koksausbeute und dem Gehalt an flüchtigen bzw. C_{Fix} Bestandteilen im Brennstoff, wobei mit zunehmendem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen weniger Koks im Vergaser zurückbleibt, resp. ein hoher Gehalt an C_{Fix} Bestandteilen zu einer höheren Koksausbeute führt. Nach der Konvention zur Bestimmung der flüchtigen und C_{Fix} Bestandteilen war dieses Ergebnis zu erwarten und erfüllt somit das Plausibilitätskriterium zur Methodik der Versuchsdurchführung und -analyse. (b) und (c) Mit zunehmendem Brennstoff-Sauerstoff-zu-Kohlenstoff Verhältnis (γ_O/γ_C) bleibt bei der SER-Vergasung weniger Koks zurück und mehr Y_{m,CO_2}^* wird gebildet. (d) Verbunden mit der grav.- und GCMS-Teerausbeute, welche mit zunehmendem γ_O/γ_C im SER-Produktgas abnimmt, kann zusammengefasst werden, dass ein hoher Sauerstoffgehalt im Brennstoff die Brennstoffumsetzung zum teerfreien Produktgas begünstigt. Da jedoch kein klarer Zusammenhang zwischen γ_O/γ_C und der H_2 -Ausbeute besteht, kann davon ausgegangen werden, dass der Brennstoffsauerstoff die vollständige Oxidation des Kohlenstoffes zu CO_2 fördert.

Die Reduktion der Teerausbeute bei steigendem Sauerstoffangebot deckt sich mit den Beobachtungen bei der Luftvergasung von [74, 90, 107, 111, 137], wo gezeigt wird, dass mit steigender Luftzahl die Teerausbeute signifikant abnimmt, wobei speziell die Primärteere reduziert werden (siehe Kap. 2.3.2). (e) Neben der Reformierung der gravimetrischen Primärteerverbindungen beeinflusst ein hoher Sauerstoffgehalt im Wesentlichen nur die Sekundärteer- und Benzolreformierung zu niedrigeren Ausbeuten, wobei die Korrelation zwischen der Sekundärteer- und Benzolreformierung zu γ_O/γ_C nahezu identisch ist. Einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der GCMS-Primärteer- und Tertiärteerausbeute zu γ_O/γ_C kann nicht erkannt werden. (f) Mit steigendem Gehalt an Brennstoffstickstoff ($\gamma_{N,Br,waf}$) kann eine zunehmende Ausbeute der stickstoffhaltigen Teerkomponente Pyridin beobachtet werden.

5.1.3 Untersuchung zum Einfluss des Biomassewassergehaltes

Um den Einfluss des Biomassewassergehaltes auf die SER-Bewertungsgrößen zu untersuchen wurde das Fichte-Stammholz, der Ast- und Baumschnitt sowie der Hecke-Strauchschnitt bei zwei unterschiedlichen Trockenzuständen unter SER-Bedingungen vergast.

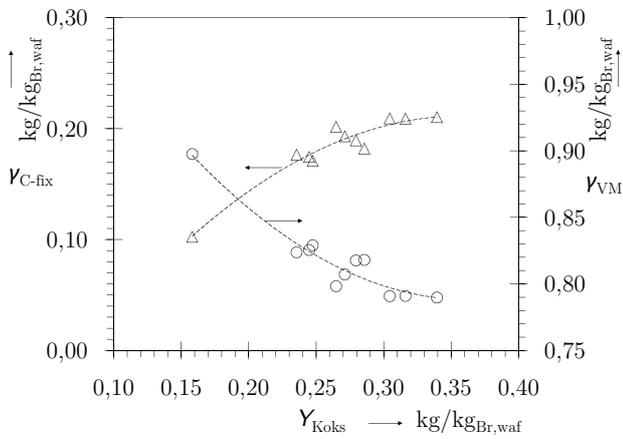
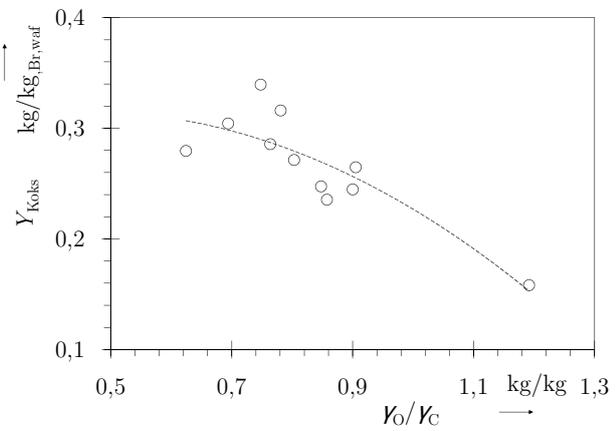
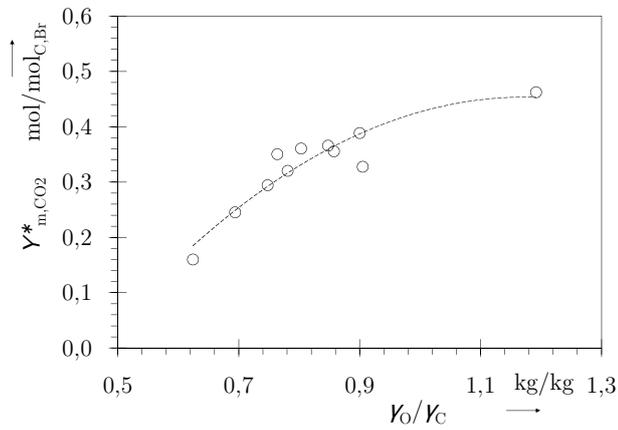
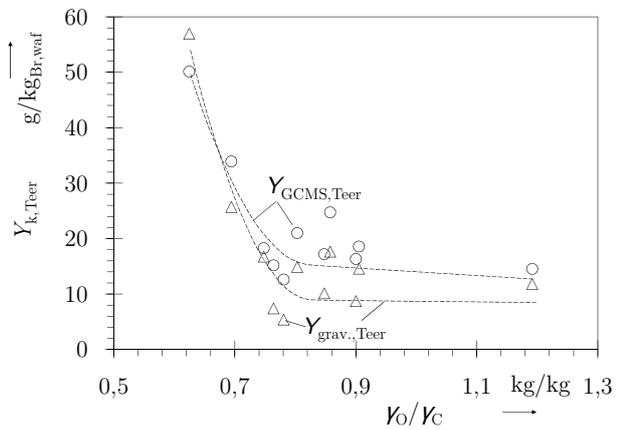
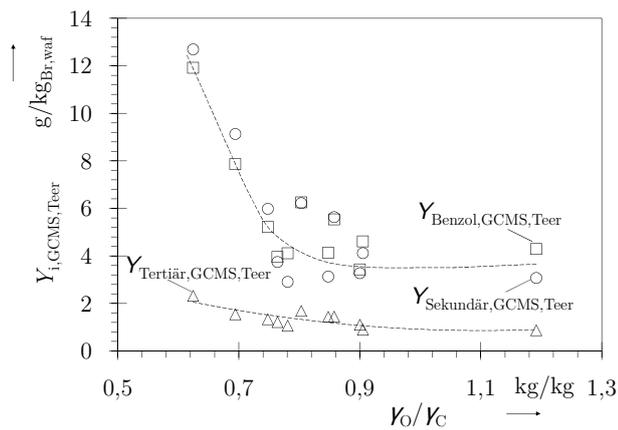
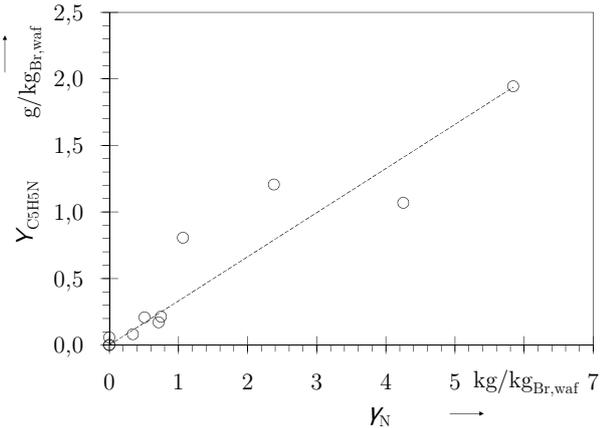
(a) $\gamma_{C\text{-fix}}, \gamma_{VM}$ über Koksausbeute(b) Koksausbeute über γ_O/γ_C (c) Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute über γ_O/γ_C (d) grav.- u. GCMS-Teerausb. über γ_O/γ_C (e) GCMS-Teerzusammensetzung über γ_O/γ_C (f) Pyridinausbeute über γ_N

Abbildung 5.3: Versuchsergebnisse: Brennstoffelementarzusammensetzung Semi-batch

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

Neben den Versuchsrahmenbedingungen zur Biomassediversität sind in Tabelle A.4 die Versuchsbedingungen für die Biomassewassergehaltversuchsreihe aufgelistet. Aufgrund des erhöhten Wassereintrages durch den höheren Biomassewassergehalt liegt das Verhältnis von Wasserdampf-zu-Brennstoff über den Versuchsbedingungen zur Biomassediversität. Die Versuchsparameter zur Vergasungstemperatur, Raumeschwindigkeit und der Reaktorquerschnittsflächenbelastung variieren nur geringfügig von den Versuchsbedingungen der Biomassediversität, womit eine Einflussnahme dieser Größen bei der Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse vernachlässigt werden kann.

Das Fichte-Stammholz und der Birke-Esche-Astschnitt, als Vertreter der holzartigen Waldresthölzer, besitzen einen Wassergehalt vor der Trocknung von $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.} = 16,9 \text{ mas.}\%$ bzw. $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.} = 14,0 \text{ mas.}\%$. Als Vertreter der biogenen Reststofffraktion wird Hecke-Strauchschnitt mit einem Wassergehalt vor der Trocknung von $\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.} = 16,8 \text{ mas.}\%$ unter SER-Bedingungen vergast. Mittels einer aktiven Trocknung wurden die Wassergehalte für die Einsatzstoffe nahezu halbiert (vgl. Tabelle A.1).

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und Ergebnisdiskussion

Gekennzeichnet mit (F), für Brennstoffe mit hohem Wassergehalt, werden die Ergebnisse der Biomassewassergehalt-Versuchsreihe, zusammen mit den Versuchsergebnissen zum Einfluss der Biomassediversität, in Abbildung 5.1 und 5.2 dargestellt. Durch die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse vor und nach der Trocknung kann zusammengefasst werden, dass der Biomassewassergehalt im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die nicht-kondensierbaren Bestandteile des Produktgases ausübt. Analog zu diesem Ergebnis konnte in [181] ebenfalls kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der SER-Produktgaszusammensetzung und dem Wassergehalt erkannt werden (vgl. Kap. 3.6.1). Ebenso liegen die Ergebnisse zur CO_2 -Abscheidung, zum Kohlenstoff- und Wasserumsatz sowie zur Koks-, CO_2^* - und Sorbatausbeute für beide Trocknungszustände im experimentellen Schwankungsbereich. Eine klare Tendenz zwischen dem Wassergehalt und der Produktgasausbeute kann nicht beobachtet werden; während durch die Trocknung die Produktgasausbeute bei der Stammholz-Fichte- und Heckenschnittvergasung um durchschnittlich 5,7% steigt, ist sie bei der Astschnittvergasung für beide Trocknungszustände nahezu identisch.

Hingegen ist der Einfluss des Biomassewassergehalts auf die grav.- und GCMS-Teerausbeute deutlich zu erkennen. Es wird gezeigt, dass mit abnehmendem Wassergehalt die grav.- und GCMS-Teerausbeute abnimmt. Dieses Ergebnis ist gegensätzlich zu den SER-Beobachtungen

von [181], wo gezeigt wird, dass eine Verminderung des Brennstoffwassergehaltes zu einem Anstieg der grav.- und GCMS- Teerausbeute führt. Bedingt durch das widersprüchliche Verhalten der Produktgaszusammensetzung zu Literaturwerten in der Arbeit von [181] kann jedoch vermutet werden, dass bei den DFB-SER-Untersuchungen überlagernde Einflüsse aufgetreten sind. Die Analyse der GCMS-Teerzusammensetzung verdeutlicht, dass eine Erhöhung des Wassergehalts zu einer Erhöhung der Sekundär- und Tertiärteerbildung führt. Die Benzol- ausbeute erhöht sich für alle Brennstoffe im Bereich von 51 % bis 66 %. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass ein erhöhter Brennstoffwassergehalt die Brennstoffpartikelauflösungsrate reduziert, was zu einem vergleichbaren Effekt führt wie eine niedrige Vergasungstemperatur und damit verbunden zu den unter Kap. 3.6.2 zusammengefassten Auswirkungen der Auflöserate beim initiierenden Pyrolyseschritt.

5.1.4 Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen Untersuchung zum Einfluss der Biomasse

Zur Quantifizierung der SER-Einflussgröße Biomasse wurden elf verschiedenartige Biomasse- brennstoffe unter einheitlichen SER-Bedingungen vergast. Die eingesetzten Biomassesorten werden eingeordnet in die Fraktion holzartige Waldrethölzer und biogene Reststoffe. Für die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse wurden die Einsatzstoffe vor Versuchsbeginn auf eine einheitliche Stückigkeit und Wassergehalt gemahlen bzw. getrocknet. Übergeordnet kann zusammengefasst werden, dass unter diesen Rahmenbedingungen, bei einer Vergasungstemperatur von $\bar{T}^V = 655 \text{ °C}$, alle Brennstoffe in einem stabilen SER-Anlagenbetrieb vergast werden konnten. Eine Defluidisierung aufgrund von Ascheaufschmelzungen oder Agglomeration im Vergaser konnte nicht beobachtet werden.

Aufgrund dessen, dass die zertifizierten Laborergebnisse der flüchtigen und C_{Fix} Brennstoffbestandteile mit der Koks- ausbeute korrelieren, kann die Versuchsmethodik als plausibel eingestuft werden.

Entsprechend der Fraktionierung sind in Tabelle 5.1 die Ergebnisfenster der Bewertungsgrößen zusammengefasst. Die Ergebnisse der Rapskuchenvergasung heben sich deutlich von den restlichen Ergebnissen ab, wobei zusammengefasst werden kann, dass dieser Einsatzstoff die geringste H_2 -Konzentration und Produktgasausbeute und die höchste Teerausbeute aufweist. Dem gegenüber steht die sauerstoffreiche Cellulose, die sich durch die niedrigste Koks- ausbeute auszeichnet. Die Gegenüberstellungen der Versuchsergebnisse mit dem Brennstoff-Sauerstoff- zu-Kohlenstoff-Verhältnis verdeutlichen, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt mehr CO_2 und weniger Koks gebildet wird, dieses aber nicht zwingend zu mehr Produktgas führt, sondern durch das Sorbens abgeschieden wird. Dass hierbei nicht mehr H_2 gebildet wird, deutet

darauf hin, dass der Brennstoffsauerstoff zu einer vollständigen Oxidation des Kohlenstoffes führt und somit nicht effektiv zur SER-Produktgasausbeute beiträgt. Deutlich konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Sauerstoffgehalt die grav.- und GCMS-Teerausbeute beeinflusst, wobei die Sekundärteer- und Benzolausbeute mit steigendem Sauerstoffgehalt sinkt. Ein Zusammenhang zwischen der GCMS-Primär- und Tertiärteerausbeute kann nicht erkannt werden.

Um die Sensitivität der Versuchsergebnisse gegenüber unterschiedlichen Wassergehalten zu verdeutlichen, wurden drei Brennstoffe in zwei unterschiedlichen Trocknungsstadien unter vergleichbaren Bedingungen wie für die Untersuchung zur Biomassediversität vergast. Es hat sich gezeigt, dass der Wassergehalt im untersuchten Bereich einen Einfluss auf die grav.- und GCMS-Teerausbeute speziell auf die Sekundär-, Tertiärteer- und Benzolausbeute nimmt. Einen eindeutigen Einfluss auf die restlichen Bewertungsgrößen konnte im untersuchten Bereich nicht gezeigt werden.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Untersuchung zum Einfluss der Biomasse

	Einheit	Holzartige Waldresthölzer	Biogene Reststoffe*	Cellulose
Permanentgaszusammensetzung				
CO ₂	Vol.-%	7,2...8,1	4,4...8,4	7,6
CO	Vol.-%	2,8...4,6	2,2...5,0	5,0
H ₂	Vol.-%	76,2...79,9	70,6...83,4	79,1
CH ₄	Vol.-%	6,9...8,1	5,3...9,8	6,0
C _x H _y	Vol.-%	1,9...3,6	1,1...8,4	2,3
CO ₂ -Abscheidung, Kohlenstoff- und Wasserumsatz				
X _{m,CO₂}	%	78,3...83,0	79,3...82,6	83,3
Λ _C	%	47,4...59,2	43,2...53,9	67,7
Λ _C (ohne Teer)	%	44,5...52,6	37,9...49,3	62,7
Λ _{H₂O}	%	5,0...6,8	1,8...8,7	4,1
Produktgas-, CO ₂ -Ausbeute*, Koks- und Sorbatausbeute				
Y _{Prod}	m ³ _{i.N.,wtf} kg ⁻¹ _{Br,waf}	0,78...0,87	0,69...0,85	0,81
Y [*] _{m,CO₂}	mol mol ⁻¹ _{C,Br}	0,32...0,46	0,16...0,36	0,48
Y _{Koks}	kg kg ⁻¹ _{Br,waf}	0,24...0,32	0,27...0,34	0,16
Y _{CaCO₃}	kg kg ⁻¹ _{Br,waf}	1,09...1,32	0,58...1,26	1,37
Teerausbeute				
Y _{grav.,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	5,4...17,6	7,4...57,0	11,8
Y _{GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	12,3...24,7	15,2...50,1	14,6
Y _{Primär,GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	1,6...2,9	1,2...3,1	1,9
Y _{Sekundär,GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	2,9...5,6	4,1...12,7	3,1
Y _{Tertiär,GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	1,1...1,4	0,9...2,3	0,9
Y _{Benzol,GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	3,4...5,5	4,0...11,9	4,3

*: Ohne Cellulose

5.2 Experimentelle Untersuchung zum Einfluss der Vergasungstemperatur

Das Kapitel der experimentellen Untersuchung zum Einfluss der Vergasungstemperatur unterteilt sich in Grundlagen- und Demonstrationsuntersuchungen. Im Grundlagenteil wird in der Technikumsanlage unter Semi-batch-Bedingungen sowohl mit einem für die CO₂-Abscheidung inerten Bettmaterial als auch mit einem Sorbens die Vergasungstemperatur variiert. Darauf aufbauend werden im Labormaßstab vertiefende Untersuchungen zur Teerreformierung beim SER-Prozess in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur durchgeführt. Im letzten Teil der Untersuchung wird der Einfluss der Vergasungstemperatur in der DFB-Technikumsanlage und unter realitätsnahen Bedingungen in der Demonstrationsanlage untersucht.

5.2.1 Untersuchung in der Semi-batch Technikumsanlage

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

In den nachfolgend aufgeführten SER-Temperaturgrundlagenuntersuchungen unter Semi-batch Bedingungen wird die Vergasungstemperatur (T^V) in 6 Einzelversuchen⁵ im Temperaturbereich von 600 °C bis 850 °C mit einer Schrittweite von ca. 50 K variiert. Diese Versuche werden im selben Temperaturbereich mit einem für die CO₂-Abscheidung inerten Bettmaterial wiederholt, womit eine konventionelle Wasserdampfvergasung⁶ abgebildet wird. Somit kann einerseits eine Methodvalidierung auf Basis von Literaturwerten zur konventionellen Wasserdampfvergasung erfolgen und andererseits durch Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse mit den SER-Ergebnissen die Einflussnahme des Sorbens auf die Wasserdampfvergasung verdeutlicht werden. Die Versuchsrahmenbedingungen sind in Tabelle A.5 zusammengefasst aufgelistet.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus Kap. 5.3 und Kap. 5.4 ist die Versuchsdauer so gewählt, dass eine mittlere Raumeschwindigkeit $\bar{\phi}_{WHSV}$ von 0,8 h⁻¹ nicht überschritten wird bzw. das Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis im Bereich von $0,66 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1} < \phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB} < 0,73 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ liegt. Für beide Versuchsreihen wurde als Brennstoff Fichte-Stammholz mit der Zusammensetzung aus Tabelle A.1 vergast. Als CO₂-aktives Bettmaterial wird für die SER-Versuchsreihen Sorbens I verwendet; für die konventionelle Wasserdampfvergasung wird als CO₂-inertes Bettmaterial natürliches Olivin eingesetzt. Die Zusammensetzungen der Bettmaterialien sind in Tabelle A.2 aufgeführt. Das Olivin wurde nicht aktiviert

⁵Bez.: SER-Temp.V1-6

⁶Bez.: konv.-Temp.V1-6

bzw. vorbehandelt, wodurch teerkatalytische Effekte von Seiten des Bettmaterials minimiert werden [66, 164].

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und Ergebnisdiskussion

In Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 sind die Versuchsergebnisse der Untersuchung zum Einfluss der Vergasungstemperatur auf den SER-Prozess und der konventionellen Wasserdampfvergasung grafisch gegenübergestellt. Weitere Ergebnisse sind in Tabelle A.5 aufgelistet. Entlang der Unterabbildungen 5.4a bis 5.4f bzw. 5.5a bis 5.5f und 5.6a bis 5.6d werden folgende Ergebnisse zusammengefasst:

Produktgasausbeute: Sowohl für die konventionelle als auch für die SER-Vergasung wird beobachtet, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einem linearen Anstieg der Produktgasausbeute führt. Beim SER-Prozess erstreckt sich diese von $Y_{Prod,SER} = 0,54 \text{ m}_{i.N.,wtf}^3 \text{ kg}_{Br,waf}^{-1}$ bis $1,73 \text{ m}_{i.N.,wtf}^3 \text{ kg}_{Br,waf}^{-1}$ und liegt im gesamten Temperaturbereich über der Ausbeute der konventionellen Vergasung. Im Temperaturbereich von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $750 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen die Batch-SER-Versuchsergebnisse von [22] ebenfalls einen linear ansteigenden Trend in der selben Größenordnung. Der Unterschied zur konventionellen Vergasung wird mit den Beobachtungen von [22, 162] bestätigt, wo bei einer Vergasungstemperatur von $770 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $700 \text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt werden konnte, dass die Produktgasausbeute mit Dolomit resp. Sorbens II als Bettmaterial höher ist als mit Sand bzw. Olivin – was von [162] in der katalytischen Aktivität zur Teerreformierung von Dolomit begründet wurde. Mit einer steigenden Produktgasausbeute bei der konventionellen Vergasung von $Y_{Prod,konv.} = 0,38 \text{ m}_{i.N.,wtf}^3 \text{ kg}_{Br,waf}^{-1}$ bis $1,50 \text{ m}_{i.N.,wtf}^3 \text{ kg}_{Br,waf}^{-1}$ werden die Ergebnisse von [80, 94, 162, 189] für verschiedene Biomassen im Temperaturbereich von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $850 \text{ }^\circ\text{C}$ sowohl im Trend als auch in der Größenordnung bestätigt.

Kohlenstoffumsatz: Der Kohlenstoffumsatz (inkl. Teer) steigt bei der SER-Vergasung von $\Lambda_{C,SER} = 58 \%$ bis 89% an und folgt einem linearen Trend. Diesem Verlauf entspricht auch der Kohlenstoffumsatz bei der konventionellen Vergasung, wobei dieser im Temperaturbereich bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 4 %-Punkte unter dem SER-Kohlenstoffumsatz liegt und sowohl im Trend als auch in der Größenordnung die Versuchsergebnisse von [80, 94] wiedergibt. Verbunden mit dem Teerausbeute-Temperaturverlauf (s. u.) indiziert der Unterschied zwischen dem teerfreien und inkl. Teer-Kohlenstoffumsatz, wie viel Brennstoffkohlenstoff durch Teer in die Gas- aber nicht in die Produktgasphase geht. Während bei der SER-Vergasung dieser Unterschied zwischen 11% bis 3% beträgt, liegt er bei der konventionellen Vergasung aufgrund der hohen Teerausbeuten im Bereich von 41% bis 12% . Mit steigender Temperatur nähert sich, für beide Versuchsreihen, der teerfreie Kohlenstoffumsatz dem Kohlenstoffumsatz inkl. Teer an, da mit

steigender Temperatur die Teerreformierung begünstigt wird. Aus der Gegenüberstellung der teerfreien Kohlenstoffumsätze kann geschlussfolgert werden, dass beim SER-Prozess im Temperaturbereich von 600 °C bis 700 °C signifikant mehr Kohlenstoff in die teerfreie Gasphase (inkl. abgeschiedenem CO₂) übergeht – was durch die deutlich höhere Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute bestätigt wird (s. u.).

Koksausbeute: Für beide Versuchsreihen kann bei steigender Vergasungstemperatur ein linear abnehmender Verlauf der Koksausbeute beobachtet werden. Die SER-Koksausbeute ändert sich mit steigender Temperatur von $Y_{Koks,SER} = 0,28 \text{ kg kg}_{Br,waf}^{-1}$ bis $0,06 \text{ kg kg}_{Br,waf}^{-1}$ und liegt im gesamten Temperaturbereich über der Ausbeute der konventionellen Vergasung, wobei sie sich dieser annähert und bei $T^V = 850 \text{ °C}$ der konventionellen Koksausbeute entspricht. Der abnehmende Trend der konventionellen Vergasung folgt den Versuchsergebnissen von [80, 94] und wird entsprechend Kap. 3.6.2 auf die mit steigender Vergasungstemperatur begünstigten heterogene Koksreaktionen, (Wasser-Gas und Boudouard) zurückgeführt – womit sich unter anderem auch die steigende Produktgasausbeute begründet. Eine höhere Koksausbeute bei gleichzeitig niedrigerer Teerausbeute (s. u.) deutet darauf hin, dass der Teer beim SER-Prozess zu Koks umgewandelt wird, was nach [43, 44] durch die katalytische Auswirkung des Sorbens bewirkt wird – wobei sich der Koks an der CaO-Partikeloberfläche anlagert (vgl. Kap. 2.3.3).

Wasserumsatz: Mit zunehmender Vergasungstemperatur folgen die in Tabelle A.5 aufgeführten Wasserumsätze einem linear ansteigenden Trend, wobei für die konventionelle Vergasung erst oberhalb von $T^V > 700 \text{ °C}$ messbare Wasserumsätze registriert werden konnten. Verbunden mit der Koksausbeute und der Produktgaszusammensetzung (s. u.) kann somit der steigende Wasserumsatz auf die mit steigender Temperatur begünstigten heterogenen Koksreaktionen, CH₄- , C_xH_y- und Teerreformierung zurückgeführt werden. Verbunden mit der verbesserten Teerreformierung liegt der Wasserumsatz bei der SER-Vergasung im gesamten Temperaturbereich mit $\Lambda_{H_2O} = 3 \%$ bis 22% über dem Wasserumsatz der konventionellen Vergasung.

Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute: Mit Hilfe der Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute wird gezeigt, dass beim SER-Prozess speziell im Temperaturbereich $T^V < 750 \text{ °C}$ signifikant mehr Brennstoffkohlenstoff zu CO₂ umgewandelt wird als bei der konventionellen Vergasung (s. o.). Zum einen kann dies auf die Beeinflussung der WGS-Gleichgewichtslage durch das Sorbens zurückgeführt werden, zum anderen wird mittels dem CaO-Bettmaterial deutlich mehr Teer zu Permanentgas reformiert, was beim SER-Prozess durch die niedrigere Teerausbeute (s. u.), den höheren teerfreien Kohlenstoffumsatz und die höhere teerfreie Produktgasausbeute verdeutlicht wird.

Tendenziell können die Reaktionsvorgänge im untersuchten Temperaturbereich mittels dem temperaturspezifischen molaren Differenzenquotienten ($\dot{Y}_{m,i}(T^V)$) und dessen Gegenüberstel-

lung mit den Gleichgewichtskurven aus Abbildung 3.2 verdeutlicht werden. $\dot{Y}_{m,i}(T^V)$ wird aus der temperaturabhängigen molaren Ausbeute ($Y_{m,i}(T^V)$) und der Vergasungstemperatur (T^V) nach Gl. (5.1) gebildet (aufgeführt in Tabelle A.5):

$$\dot{Y}_{m,i}(T^V) = \frac{\Delta Y_{m,i}(T^V)}{\Delta T^V} \quad i = \{\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_x\text{H}_y\} \quad (5.1)$$

Bei der konventionellen Vergasung steigt $\dot{Y}_{m,\text{CO}_2}(T^V)$ mit zunehmender Temperatur bis zum Erreichen eines Maximums bei $T^V = 700^\circ\text{C}$ an. Nach Überschreiten des Maximums sinkt der Differenzenquotient ab, was durch die Überlagerung verschiedener Gleichgewichtsreaktionen begründet werden kann: Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtslage der WG⁷-Reaktion auf die CO₂-Produktseite, was dazu führt, dass mit steigender Temperatur weniger Koks und mehr CO₂ entsteht. Dem gegenüber findet bei steigender Temperatur eine Minderung der CO₂-Bildung durch die Verschiebung des Boudouard-Gleichgewichts zur Produktseite statt. Dessen Gleichgewicht liegt für $T^V \geq 700^\circ\text{C}$ auf der Produktseite. Zusätzlich verschiebt sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht der WGS-Reaktion zur Edukt-Seite, was dazu führt, dass die CO₂-Bildung reduziert und mehr CO gebildet wird.

Bedingt durch die temperaturabhängige CO₂-Abscheidung des Sorbens (s. u.) verläuft beim SER-Prozess $\dot{Y}_{m,\text{CO}_2}^*(T^V)$ tendenziell gegenläufig. Der Differenzenquotient sinkt mit zunehmender Temperatur ab und erreicht im untersuchten Temperaturbereich ein Minimum bei $T^V = 720^\circ\text{C}$ bis 750°C . Dieses Verhalten bestätigt den Einfluss des Sorbens auf die WGS-Reaktion, da mit zunehmender Temperatur die Einflussnahme des Sorbens auf die CO₂-Abscheidung sinkt und demzufolge das WGS-Gleichgewicht weniger stark auf die CO₂-Seite verschoben und weniger CO₂ gebildet wird.

CO₂-Abscheidung: Entsprechend der temperaturabhängigen CO₂-CaO-Gleichgewichtslage sinkt der CO₂-Abscheidegrad X_{m,CO_2} mit zunehmender Vergasungstemperatur. Im untersuchten Temperaturbereich wird bei einer Vergasungstemperatur von $T^V = 600^\circ\text{C}$ ein maximaler Abscheidegrad von $X_{m,\text{CO}_2} = 93\%$ gemessen. Ab einer Temperatur von $T^V > 700^\circ\text{C}$ findet eine rapide Abnahme der CO₂-Abscheidung statt, wobei der Kurvenverlauf bei $T^V = 720^\circ\text{C}$ bis 730°C einen Wendepunkt besitzt. Oberhalb von $T^V = 780^\circ\text{C}$ ist keine wesentliche CO₂-Abscheidung mehr zu beobachten (vgl. CO₂- und CO-Konzentration). Die ermittelten Abscheidegrade für $T^V > 780^\circ\text{C}$ sind auf CO₂-Abscheidevorgänge durch ausgetragenes Sorbens in peripheren Anlagenkomponenten wie Kerzenfilter und Sekundärzyklone zurückzuführen. Diese wurden zum Anlagenschutz auf eine maximale Temperatur von $T = 600^\circ\text{C}$

⁷Wasser-Gas (siehe Gl. (2.4) und Gl. (2.5))

beheizt. Im Temperaturbereich $T^V < 730\text{ °C}$ entspricht der Verlauf des gemessenen CO_2 -Abscheidegrads dem unter den experimentellen Bedingungen berechneten Gleichgewichtstrend $X_{m,\text{CO}_2,G}$.

Sorbatausbeute: Verbunden mit der CO_2 -CaO-Gleichgewichtslage besitzt die Sorbatausbeute den selben Kurvenverlauf über die Vergasungstemperatur wie die CO_2 -Abscheidung. Da bei einer SER-Vergasungstemperatur von $T^V = 650\text{ °C}$ trotz niedrigerer CO_2 -Abscheidung eine proportional höhere Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute als bei $T^V = 600\text{ °C}$ vorliegt, befindet sich die maximale Sorbatausbeute bei der Vergasungstemperatur von $T^V = 650\text{ °C}$.

CO_2 -Konzentration: Während bei der konventionellen Vergasung eine Erhöhung der Vergasungstemperatur zu keiner wesentlichen Veränderung der CO_2 -Konzentration führt und damit die Beobachtungen von [80] bestätigt, verändert sie sich beim SER-Prozess aufgrund der temperaturabhängigen CO_2 -Abscheidung deutlich. Die niedrigsten CO_2 -Konzentrationen können mit $y_{\text{CO}_2} = 4\text{ Vol.-%}$ bei einer SER-Temperatur von $T^V = 600\text{ °C}$ gemessen werden. Die CO_2 -Konzentrationen des SER-Prozesses und der konventionellen Vergasung gleichen sich bei $T^V > 780\text{ °C}$ an. Bei einer Vergasungstemperatur von $T^V > 780\text{ °C}$ entspricht die CO_2 -Konzentration den Literaturwerten für eine konventionelle Wasserdampfvergasung [94, 115, 116, 171, 182].

CO-Konzentration: Bei der konventionellen Vergasung sinkt die CO-Konzentration mit zunehmender Temperatur, in einem abklingenden Trend und bestätigt damit den Kurvenverlauf von [80, 94]. Bedingt durch das vergleichsweise hohe Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis, was zu einem hohen Wasserdampfpartialdruck führt, in Kombination mit einer Reaktorfreeboard-Begleitheizung und demzufolge langen Gasverweilzeit bei gleichbleibend hoher Reaktortemperatur, läuft die WGS-Reaktion so weit ab, dass im gesamten Temperaturbereich deutlich niedrigere CO-Konzentrationen erreicht werden können als in Versuchsanlagen ohne Begleitheizung und niedrigeren Wasserdampfpartialdrücken [80, 94, 182] bzw. kommerziell arbeitenden Vergaser [115].

Bei der SER-Vergasung steigt die CO-Konzentration, wobei sich beide Kurvenverläufe bei einer Temperatur von $T^V > 820\text{ °C}$ angleichen. Im Temperaturbereich $T^V \leq 650\text{ °C}$ zeichnet sich das Produktgas des SER-Prozesses durch eine 4,6 bis 5,5-fach niedrigere CO-Ausbeute gegenüber der konventionellen Vergasung aus. Mit zunehmender Temperatur steigt der molare CO-Differenzenquotient ($\dot{Y}_{m,\text{CO}}(T^V)$) und erreicht im Temperaturbereich des CO_2 -Abscheidewendepunkts (s. o.) bei $T^V = 730\text{ °C}$ bis 750 °C ein Maximum, was zurückschließen lässt, dass mit zunehmender Temperatur die WGS-Gleichgewichtslage weniger beeinflusst wird und demzufolge weniger CO_2 und mehr CO gebildet wird (vgl. $\dot{Y}_{m,\text{CO}_2}^*$). Oberhalb dieser Temperatur sinkt der CO-Differenzenquotient ab und gleicht sich dem der konventionellen Vergasung an.

H₂-Konzentration: Bei der konventionellen Vergasung steigt die H₂-Konzentration mit zunehmender Vergasungstemperatur und erreicht bei $T^V = 850\text{ °C}$ mit $y_{\text{H}_2} = 53\text{ Vol.-%}$ den höchsten Wert, was sich auf die begünstigte CH₄-, C_xH_y- und Teerreformierung sowie auf die verbesserten heterogenen Koksreaktionen zurückführen lässt (siehe Kap. 3.6.2). Nach [79, 86] folgt dieser Konzentrationsverlauf einem typischen Trend über der Vergasungstemperatur und bestätigt die Ergebnisse aus [80, 100, 128, 189, 192], wobei analog zur CO-Konzentration aufgrund des hohen Wasserdampfpartialdruckes und der Freeboard-Begleitheizung höhere H₂-Konzentrationen gemessen werden – was auf eine verbessert ablaufende WGS-Reaktion hin deutet.

Bedingt durch die Maximierung der CO₂-Abscheidung im Temperaturbereich von $T^V = 600\text{ °C}$ bis 650 °C erreichen auch die H₂-Konzentrationen beim SER-Prozess in diesem Temperaturfenster die maximalen Werte im Bereich von $y_{\text{H}_2} = 79\text{ Vol.-%}$ bis 80 Vol.-% . Mit steigender Temperatur sinkt die H₂-Konzentration und gleicht sich nach Überschreiten eines Wendepunkts bei $T^V = 700\text{ °C}$ dem Konzentrationswert der konventionellen Vergasung an, wobei sie sich ab $T^V > 800\text{ °C}$ auf einen konstanten Wert von $y_{\text{H}_2} = 58\text{ Vol.-%}$ einstellt. Aufgrund der teerkatalytischen Wirkung des CaO-Bettmaterials (s. u.) werden auch oberhalb der SER-Vergasungstemperatur höhere H₂-Konzentrationen als bei der konventionellen Vergasung gemessen (vgl. Kap. 2.3.3). Bei der konventionellen Vergasung steigt der molare H₂-Differenzenquotient (\dot{Y}_{m,H_2}) mit zunehmender Temperatur an und erreicht ein Maximum im Temperaturbereich $T^V = 720\text{ °C}$ bis 730 °C . Oberhalb dieser Temperatur sinkt der H₂-Differenzenquotient geringfügig ab und verbleibt für $T^V > 780\text{ °C}$ auf einem konstanten Niveau.

Beim SER-Prozess hingegen sinkt dieser mit steigender Temperatur und erreicht ein Minimum am Wendepunkt der CO₂-Abscheidung im Temperaturbereich von $T^V = 720\text{ °C}$ bis 730 °C . Verbunden mit dem Temperaturverlauf der CO₂- und CO-Differenzenquotienten bestätigt das den mit zunehmender Temperatur sinkenden Einfluss des Sorbens auf die WGS-Reaktion.

CH₄- und C_xH_y-Konzentration: Sowohl für die konventionellen als auch für die SER-Vergasung sinken die CH₄- und C_xH_y-Konzentrationen mit steigender Temperatur, wobei sie beim SER-Prozess im untersuchten Temperaturbereich signifikant niedriger sind als bei der konventionellen Vergasung. Ab einer Vergasungstemperatur von $T^V > 780\text{ °C}$ läuft die SER-CH₄-Konzentration gegen einen konstanten Wert von $y_{\text{CH}_4} = 4,5\text{ Vol.-%}$, während sich die CH₄-Konzentration der konventionellen Vergasung erst für $T^V > 840\text{ °C}$ beginnt zu stabilisieren. Bei dieser Temperatur entspricht die CH₄-Konzentration der konventionellen Vergasung mit $y_{\text{CH}_4} = 6,1\text{ Vol.-%}$ den Werten von [94]. Für beide Versuchsreihen kann beobachtet werden, dass der CH₄-Differenzenquotient (\dot{Y}_{m,CH_4}) bis $T^V = 670\text{ °C}$ ansteigt.

Im Temperaturbereich $T^V = 670\text{ °C}$ bis 730 °C sinkt er für beide Versuchsreihen rapide ab, was für beide Versuchsreihen zu einer Niveaustabilisierung der CH_4 -Konzentration führt und auf die CH_4 -Reformierung (i, ii) zurückzuführen ist (siehe Kap. 3.6.2). Nachdem der $\text{SER-C}_x\text{H}_y$ -Differenzenquotient bei $T^V = 675\text{ °C}$ ein Maximum erreicht, nimmt er ab und unterschreitet den positiven Bereich, was dazu führt, dass die C_xH_y -Ausbeute für $T^V > 700\text{ °C}$ kontinuierlich abnimmt.

grav.-Teerausbeute: Anhand der Versuchsergebnisse wird aufgezeigt, dass die grav.-Teerausbeute mit zunehmender Vergasungstemperatur abnimmt, was auf die in Kap. 2.3.2 zusammengefassten Beobachtungen zurückzuführen ist. Für beide Versuchsreihen folgt die grav.-Teerausbeute dem selben Trend über der Temperatur, wobei sie bei der SER-Vergasung um den Faktor 6- bis 8-fach niedriger ist als bei der konventionellen Vergasung. Dies bestätigt die Untersuchungen zum teerkatalytischen Potential diverser Bettmaterialien von [5, 116, 143, 196] (siehe Kap. 2.3.3).

Der Kurvenverlauf beschreibt eine rasche Abnahme der grav.-Teerausbeute im Temperaturbereich $T^V = 600\text{ °C}$ bis 700 °C . Für $T^V > 800\text{ °C}$ stabilisiert sich die grav.-Teerausbeute auf einem konstanten Wert. Da die GCMS-Primärteerausbeute (s. u.) und die grav.-Teerausbeute mit steigender Temperatur sinken, kann davon ausgegangen werden, dass die grav.-Teere speziell im niedrigen Temperaturbereich ($T^V = 600\text{ °C}$ bis 750 °C) Primärteere sind. Diese Primärteerverbindungen können nach Kap. 2.3.1 als hochmolekulare Primärzersetzungsprodukte verstanden werden, die nicht mittels GCMS detektierbar sind.

GCMS-Teerausbeute und -zusammensetzung: Bei der konventionellen Vergasung steigt die GCMS-Teerausbeute im Temperaturbereich $T^V = 600\text{ °C}$ bis 750 °C an, erreicht ein Maximum bei $T^V = 780\text{ °C}$ und sinkt oberhalb dieser Temperatur wieder ab. Die GCMS-Teerausbeute bei der SER-Vergasung ist deutlich geringer als bei der konventionellen Vergasung und im Vergleich zur konventionellen Vergasung liegt das lokale Maximum bei $T^V = 700\text{ °C}$. Oberhalb dieser Temperatur verläuft der Trend der SER-GCMS-Teerausbeute analog zum Trend der konventionellen Vergasung. Weil für $T^V < 750\text{ °C}$ Primärteere als Summe aus grav.- und GCMS-Primärteer verstanden wird (s. o.), kann aus beiden Versuchsreihen erkannt werden, dass mit zunehmender Temperatur die Primärteerausbeute absinkt.

Die GCMS-Primärteerausbeute der konventionellen Vergasung steigt im Temperaturbereich $T^V = 600\text{ °C}$ bis 700 °C an, was verbunden mit der vergleichsweise hohen grav.-Teerausbeute schließen lässt, dass die Primärteere in diesem Temperaturbereich überwiegend hochmolekular und nicht mit dem GCMS detektierbar sind. Und da im selben Temperaturbereich die SER-GCMS-Primärteerausbeute abnimmt, kann gefolgert werden, dass beim SER-Prozess im Temperaturbereich von $T^V = 600\text{ °C}$ bis 700 °C hochmolekulare Teerverbindungen bei der Ent-

stehung unterbunden bzw. zu niedermolekularen, mit dem GCMS detektierbaren Primärteeren umgewandelt werden⁸. Für beide Versuchsreihen wird Phenol als GCMS-Primärteer erfasst. Mit steigender Temperatur steigt die Ausbeute an Sekundärteerverbindungen an und erreicht für beide Versuchsreihen im Temperaturbereich $T^V = 700\text{ °C}$ bis 750 °C ein Maximum, wobei dieses beim SER-Prozess tendenziell bei einer niedrigeren Temperatur erreicht wird. Oberhalb dieses Maximums sinkt die Sekundärteerausbeute ab. Als Sekundärteerverbindungen werden hauptsächlich Toluol und Inden gemessen.

Sowohl für die konventionelle als auch für die SER-Vergasung steigt die Tertiärteerausbeute mit zunehmender Temperatur an und besteht im Wesentlichen aus Naphtalin und Phenanthren. Gegenüber der konventionellen Vergasung erreicht die Tertiärteerausbeute bei der SER-Vergasung ein Maximum im Temperaturbereich $T^V = 750\text{ °C}$ bis 780 °C . Des Weiteren unterscheiden sich die Versuchsergebnisse der SER-Tertiärteerausbeute zur konventionellen Vergasung dahingehend, dass im Temperaturbereich bei $T^V = 600\text{ °C}$ eine doppelt so hohe Tertiärteerausbeute gemessen werden konnte als bei der konventionellen Vergasung. Da diese Polymere nicht Bestandteil der molekularen Biomassezusammensetzung sind, müssen sie entsprechend der in Kap.2.3.2 aufgeführten möglichen Polymerisierungsvorgänge entstanden sein. Das Sorbens kann dabei sowohl durch die in Kap. 2.3.3 aufgeführten Ringöffnungsmechanismen eine Dearomatisierung als auch eine Polymerisation begünstigen, was erklären könnte, warum im unteren Temperaturbereich mehr und im oberen Temperaturbereich weniger polyaromatische Verbindungen vorliegen als bei der konventionellen Vergasung.

Die Benzolausbeute steigt mit zunehmender Temperatur sowohl für die konventionelle Vergasung als auch für die SER-Vergasung linear an. Im Vergleich zur konventionellen Vergasung zeigen die Versuchsergebnisse, dass ab einer Vergasungstemperatur von $T^V > 625\text{ °C}$ beim SER-Prozess eine deutlich geringere Benzolausbeute vorliegt.

Unter Berücksichtigung, dass der gravimetrisch erfasste Teer überwiegend als Primärteer verstanden wird, folgt die Teerzusammensetzung sowohl für den SER-Prozess als auch für die konventionelle Vergasung dem unter Laborbedingungen ermittelten und in Abbildung 2.3 dargestellten Verlauf aus der Literatur (siehe Kap. 2.3.2).

Aus der Gegenüberstellung des Temperaturverlaufs der Teerzusammensetzung kann gefolgert werden, dass beim SER-Prozess im Temperaturbereich von $T^V = 600\text{ °C}$ bis 750 °C eine Beeinflussung der Teerbildung und -reformierung durch das Sorbens vorliegt. Dies führt dazu, dass weniger hochmolekulare Primärteerverbindungen im Produktgas vorliegen. Diese werden zu niedermolekularen, mit dem GCMS detektierbaren Primär-, bzw. zu Sekundär- und Tertiärteeren umgewandelt bzw. reformiert.

⁸Diese Annahme wird bestätigt in Kap. 5.2.2

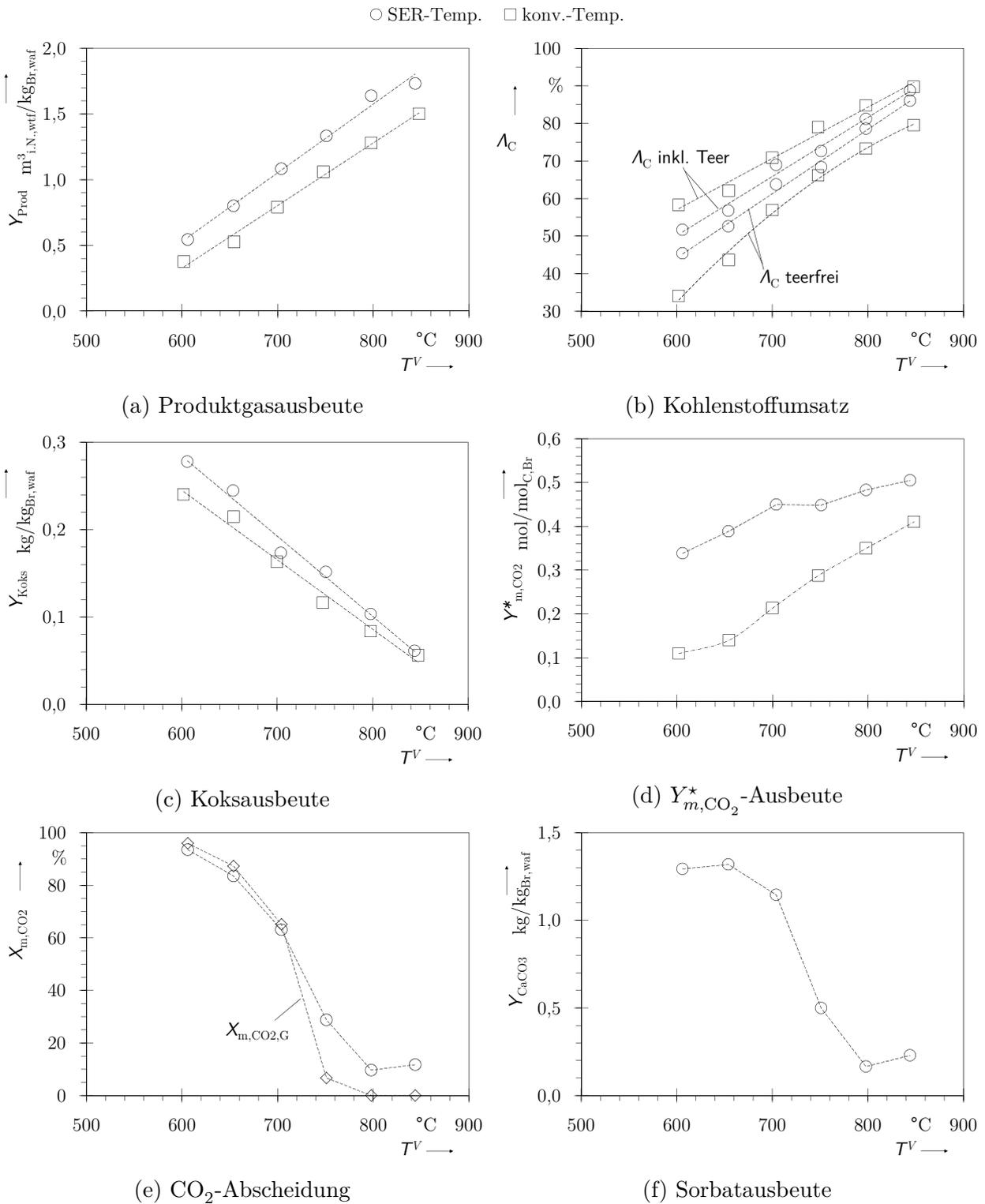


Abbildung 5.4: Versuchsergebnisse I: Vergasungstemperatur Semi-batch

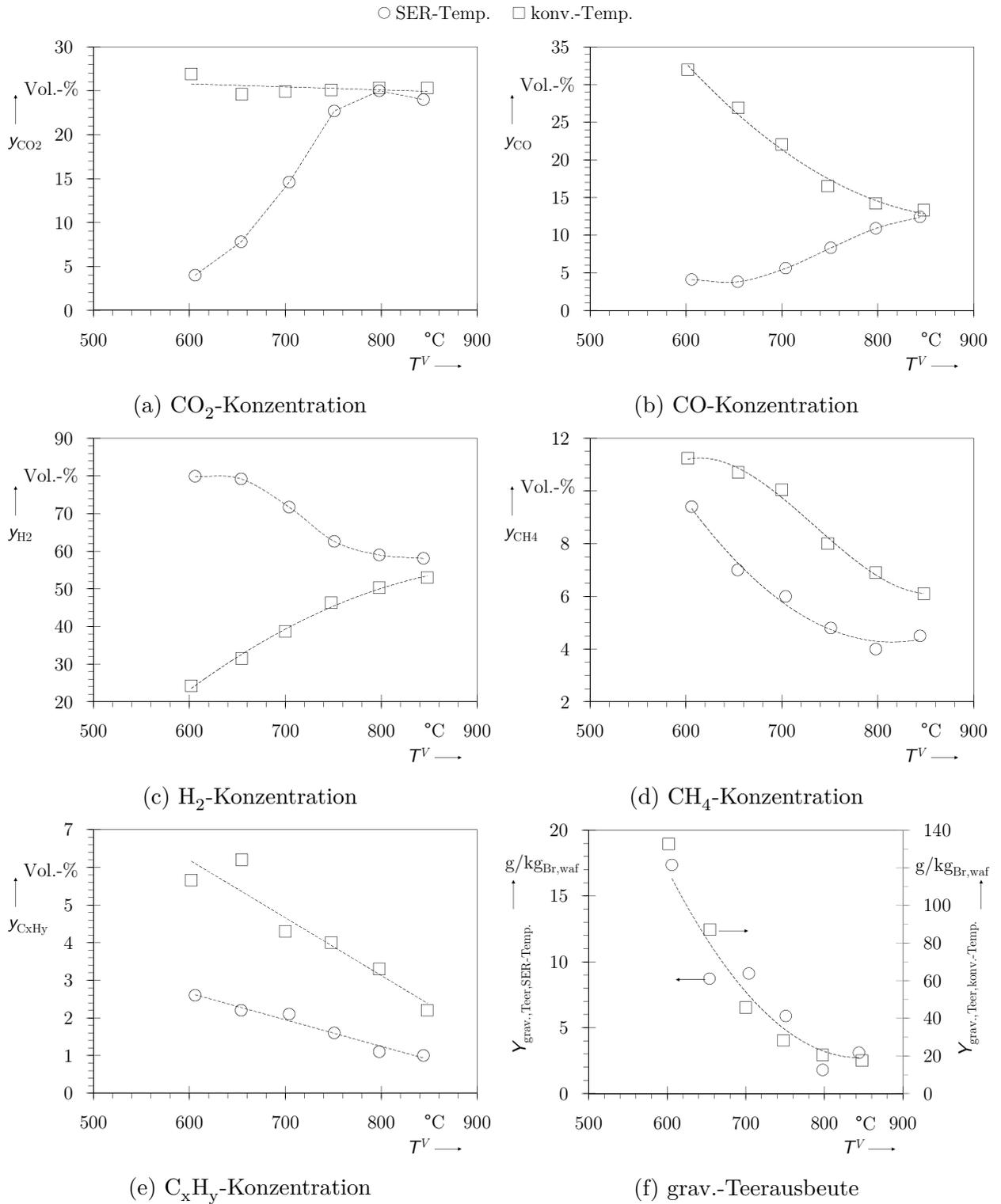


Abbildung 5.5: Versuchsergebnisse II: Vergasungstemperatur Semi-batch

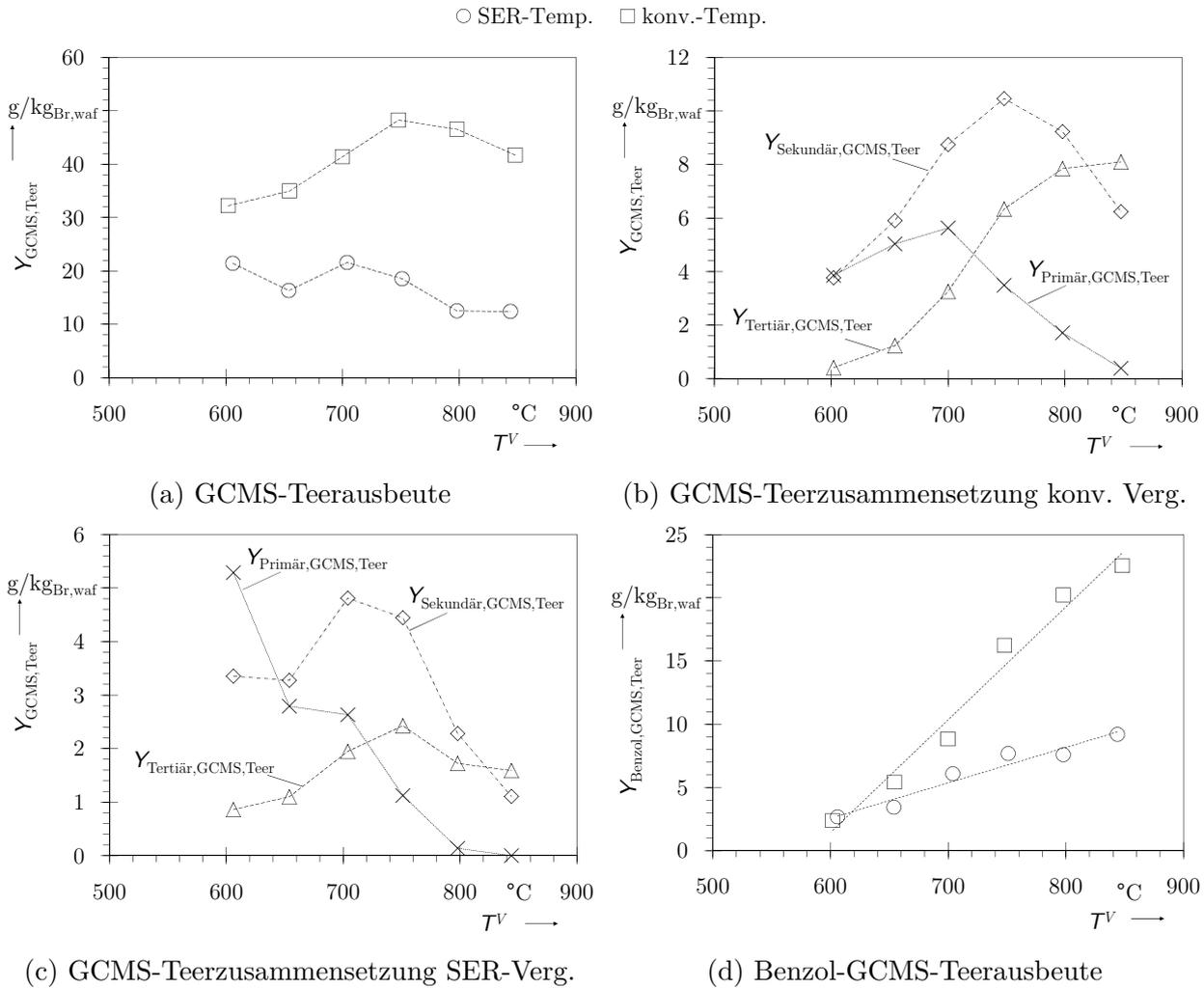


Abbildung 5.6: Versuchsergebnisse III: Vergasungstemperatur Semi-batch

5.2.2 Untersuchung zur Teerreformierung in der Laboranlage

Aus den dargestellten Versuchsergebnissen zum Einfluss der Vergasungstemperatur konnte gezeigt werden, dass unter vergleichbaren Prozessbedingungen beim SER-Prozess, speziell im SER-relevanten Temperaturbereich zwischen $T^V = 600\text{ °C}$ bis 720 °C , sowohl eine deutlich niedrigere Teerausbeute, als auch eine unterschiedliche Teerzusammensetzung vorliegt als bei der konventionellen Vergasung. Aus den Versuchsergebnissen kann jedoch nicht abgeleitet werden, ob die geringere Teerausbeute beim SER-Prozess durch eine Sekundärreaktion in der Gasphase erfolgt oder ob der primäre Teerentstehungsprozess beeinflusst wird.

Die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse zur grav.-Teerausbeute und der GCMS-Primärteerausbeute lässt vermuten, dass beim SER-Prozess die hochmolekularen grav.-Teere zu niedermolekularen mit dem GCMS detektierbaren Primärteeren reformiert werden. Des

Weiteren konnte für $T^V \leq 650 \text{ °C}$ gezeigt werden, dass beim SER-Prozess eine verhältnismäßig hohe Sekundärteerausbeute vorliegt, was annehmen lässt, dass Sekundärteer bei der Reformierung von hochmolekularem Primärteer entsteht.

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

Um die Vorgänge bei der Teerentstehung und -reformierung beim SER-Prozess zu verdeutlichen und die genannten Vermutungen zu bestätigen bzw. zu widerlegen, wird analog zur Untersuchung zum Einfluss der Gasraumgeschwindigkeit (siehe Kap. 5.3.2) der SER-Prozess in zwei räumlich getrennte und seriell angeordnete Reaktorräume aufgetrennt. Im räumlich getrennten Vergaser wird der Brennstoff in einem für die CO_2 -Abscheidung inerten Bettmaterial (Quarzsand) mit Wasserdampf vergast und das teerhaltige Produktgas in einen mit CO_2 -aktivem-Sorbens (Sorbens II) beladenen Reaktor (Karbonator) geleitet.

In vier Versuchsreihen⁹ wird die Prozesstemperatur beider Reaktoren variiert, wobei sich die Prozesstemperaturen der Reaktoren um max. 7 °C voneinander unterscheiden. Entsprechend den Versuchsergebnissen aus der Untersuchung zum Einfluss der Gasraumgeschwindigkeit wird der Karbonator mit $\bar{\phi}_{GHSV, SemiBatch} \leq 0,5 \text{ h}^{-1}$ gefahren. Die Rahmenbedingungen der Versuche in der zweistufigen Laboranlage sind in Tabelle A.6 aufgeführt.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und Ergebnisdiskussion

Abbildung 5.7 verdeutlicht entlang der Unterabbildungen 5.7a bis 5.7f die Versuchsergebnisse der Untersuchung zum Einfluss des SER-Sorbens auf die Teerreformierung in der Laboranlage. Weiterführende Versuchsergebnisse werden in Tabelle A.6 dargestellt. Folgende Ergebnisse können zusammengefasst werden:

Grav.-Teerausbeute: Die grav.-Teerausbeute nach dem Vergaser entspricht über dem Temperaturverlauf der Tendenz aus den Untersuchungen im Technikumsmaßstab und bestätigt den Einfluss der Prozesstemperatur auf die Teerreformierung. Durch die Gegenüberstellung der grav.-Teerausbeuten wird gezeigt, dass im untersuchten Temperaturbereich die grav.-Teerausbeute nach dem Karbonator niedriger ist als nach dem Vergaser. Damit wird verdeutlicht, dass im gesamten SER-Temperaturbereich die hochmolekularen Primärteere durch Sekundärreaktionen in der Gasphase reformiert werden. Vor dem Hintergrund der Versuchsergebnisse zur Gasraumgeschwindigkeit kann somit dargestellt werden, dass sowohl

⁹Bez.: S-T600, S-T650, S-T700, S-T750

die Gasverweilzeit im Sorbens als auch die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die grav.-Teerausbeute beim SER-Prozess haben.

GCMS-Primärteerausbeute: Im Temperaturbereich zwischen $T^V = 600\text{ °C}$ bis 700 °C steigt die GCMS detektierbare Primärteerausbeute im Vergaser an und erreicht bei einer Vergasungstemperatur von $T^V = 700\text{ °C}$ ein Maximum. Nach Überschreiten des Maximums fällt die Primärteerausbeute ab und unterschreitet bei einer Vergasungstemperatur von $T^V = 755\text{ °C}$ das Ausgangsniveau bei $T^V = 600\text{ °C}$. Im untersuchten Temperaturbereich bestätigt somit dieser Trend das Ergebnis der Primärteerausbeute der konventionellen Vergasung im Technikumsmaßstab. Die Ergebnisse für die Primärteerausbeute nach dem Karbonator entsprechen im grundsätzlichen Kurvenverlauf denen des Vergasers, wobei jedoch wichtige Unterschiede beobachtet werden können: Im Temperaturbereich zwischen $T^K = 600\text{ °C}$ bis 690 °C wird nach dem Karbonator eine höhere GCMS detektierbare Primärteerausbeute gemessen als nach dem Vergaser. Diese Beobachtungen werden durch die Versuchsergebnisse zur Gasraumgeschwindigkeit in Kap. 5.3.2 bestätigt, wo gezeigt wird, dass für moderate Gasraumgeschwindigkeiten die GCMS-Primärteerausbeute nach dem Karbonator höher ist als nach dem Vergaser. Oberhalb von $T^K = 700\text{ °C}$ sinkt die Primärteerausbeute rapide ab, wobei bei $T^K = 750\text{ °C}$ nahezu keine Primärteere detektiert werden können.

Aufgrund dessen, dass im Temperaturbereich $T^K = 600\text{ °C}$ bis 690 °C die GCMS-Primärteerausbeute nach dem Karbonator höher ist als nach dem Vergaser, kann daraus geschlossen werden, dass diese Verbindungen Produkte eines Entstehungs- oder Umwandlungsprozesses im Karbonator sind. Vor dem Hintergrund der niedrigeren grav.-Teerausbeute (s. o.) und den Beobachtungen im Technikumsmaßstab wird somit die einleitend aufgeführte Annahme bestätigt, dass beim SER-Prozess die hochmolekularen Primärteere (grav.-Teer) zu niedermolekularen, mit dem GCMS detektierbaren Primärteeren reformiert werden. Diese niedermolekularen Primärteerverbindungen werden mit ansteigender Temperatur durch die Anwesenheit des Sorbens nahezu vollständig reformiert. Für die dargestellten Versuchsergebnisse wurde Phenol als GCMS-Primärteer identifiziert (vgl. Tabelle A.6).

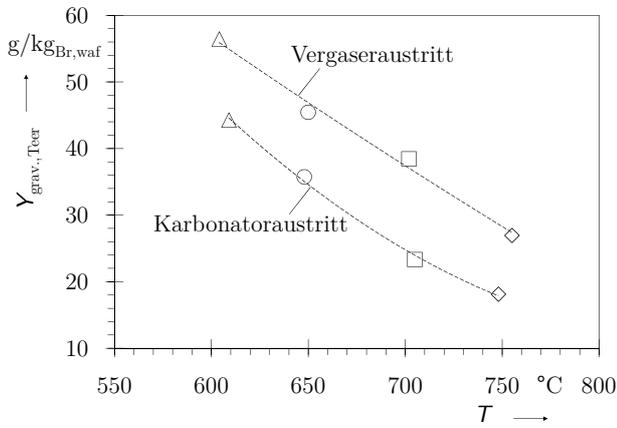
GCMS-Sekundärteerausbeute: Mit steigender Temperatur steigt die Sekundärteerausbeute im Vergaser an und bestätigt somit im Temperaturbereich von $T^V = 600\text{ °C}$ bis 750 °C die Versuchsergebnisse aus dem Technikumsmaßstab für die konventionelle Vergasung. Der Sekundärteerausbeuteverlauf am Karbonatoraustritt entspricht im untersuchten Temperaturbereich dem des Vergasers, wobei die Sekundärteerausbeute zwischen 18 % bis 30 % niedriger ist als nach dem Vergaser. Diese Beobachtung deckt sich mit der Untersuchung zur Gas-

raumgeschwindigkeit, wo gezeigt wird, dass für moderate Gasraumgeschwindigkeiten die GCMS-Sekundärteerausbeute nach dem Karbonator niedriger ist als nach dem Vergaser – was bedeutet, dass auch die Sekundärteere beim Durchströmen durch ein CaO-basiertes Bettmaterial reformiert werden. Aus der Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse kann erkannt werden, dass für $T > 700\text{ °C}$ der Differenzenquotient der Sekundärteerausbeute $\dot{Y}_{GCMS-Sekundärteer}^K$ (vgl. Gl. (5.1)) im Karbonator tendenziell höher ist als nach dem Vergaser. Dies bestätigt die Untersuchungsergebnisse im Technikumsmaßstab, wo gezeigt wurde, dass beim SER-Prozess das Maximum der Sekundärteerausbeute früher erreicht wird als bei der konventionellen Vergasung. Demzufolge wird durch die Anwesenheit von CaO die Umwandlung zu Sekundärteerverbindungen begünstigt. Überwiegend wurden Toluol und Inden als Sekundärteerverbindungen erfasst (vgl. Tabelle A.6).

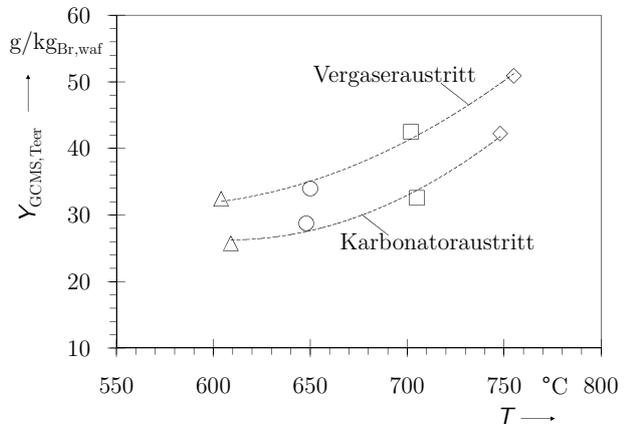
GCMS-Tertiärteerausbeute: Die Tertiärteerausbeute im Vergaser folgt mit steigender Temperatur dem Verlauf aus den Untersuchungen im Technikumsmaßstab. Grundsätzlich folgt die Tertiärteerausbeute im Karbonator dem selben Kurvenverlauf wie im Vergaser. Die Tertiärteerausbeute ist jedoch für Karbonatortemperaturen von $T^K < 740\text{ °C}$ niedriger, womit die Versuchsergebnisse aus der Gasraumgeschwindigkeitsuntersuchung bestätigen werden, wo gezeigt wird, dass beim Durchströmen durch ein CaO-Bett Tertiärteere reformiert werden. Für Temperaturen von $T^K > 740\text{ °C}$ steigt die Tertiärteerausbeute im Karbonator deutlich an und überschreitet die Ausbeute im Vergaser. Analog zur Sekundärteerausbeute verdeutlicht dieses Ergebnis, dass beim SER-Prozess das Maximum der Tertiärteerausbeute schneller erreicht wird als bei der konventionellen Vergasung, womit die Ergebnisse im Technikumsmaßstab bestätigt werden. Demzufolge wird durch die Anwesenheit von CaO auch die Umwandlung zu Tertiärteerverbindungen begünstigt. Die Tertiärteerverbindungen setzten sich hauptsächlich aus Naphtalin und Phenanthren zusammen (vgl. Tabelle A.6).

Benzol ausbeute: Die Benzol ausbeute der konventionellen Vergasung bestätigt im Temperaturverlauf die Versuchsergebnisse im Technikumsmaßstab. Bis zu einer Prozesstemperatur von $T \leq 700\text{ °C}$ entspricht der Benzol ausbeute trend des Karbonators dem selben wie nach dem Vergaser, wobei die Benzol ausbeute um bis zu 50 % niedriger ist als nach dem Vergaser. Für $T > 700\text{ °C}$ steigt die Benzol ausbeute rapide an und erreicht für $T = 750\text{ °C}$ das Vergaseraustrittsniveau.

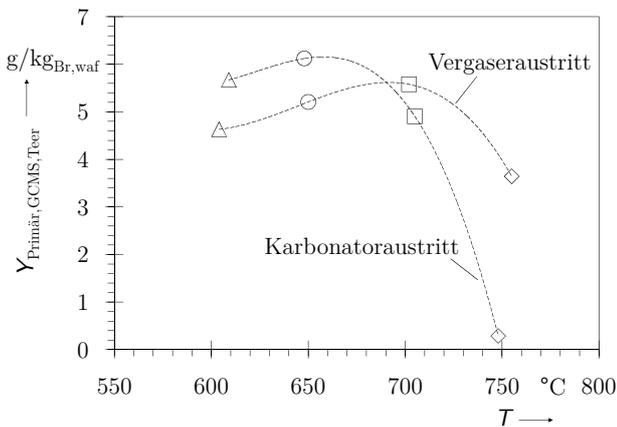
△ S-T600 ○ S-T650 □ S-T700 ◇ S-T750



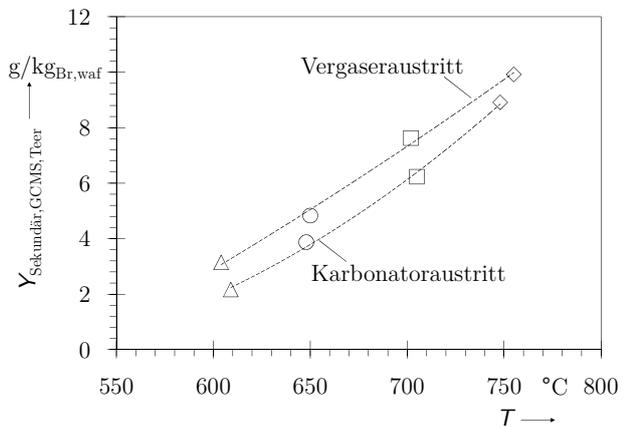
(a) grav.-Teerausbeute



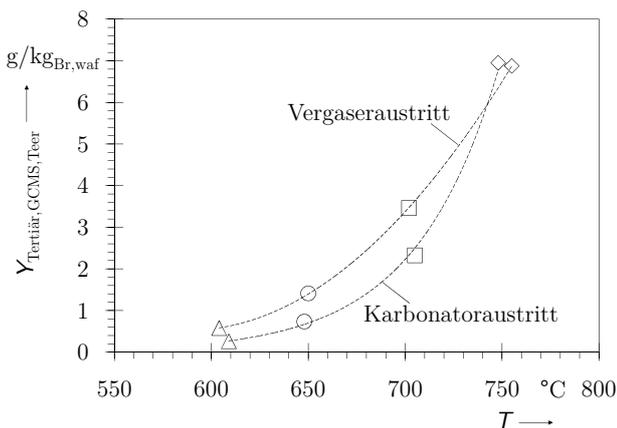
(b) GCMS-Teerausbeute



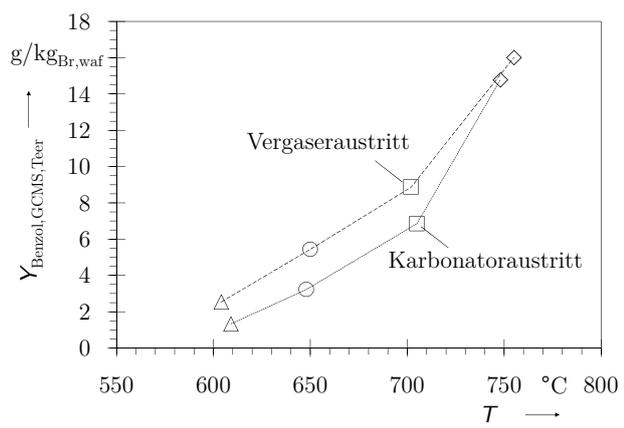
(c) Primär-GCMS-Teerausbeute



(d) Sekundär-GCMS-Teerausbeute



(e) Tertiär-GCMS-Teerausbeute



(f) Benzol-GCMS-Teerausbeute

Abbildung 5.7: Versuchsergebnisse: Untersuchung in der Laboranlage zum Einfluss des SER-Sorbens auf die Teerreformierung

5.2.3 Untersuchung in der DFB-Technikums- und Demonstrationsanlage

Im folgenden Abschnitt werden die Versuchsergebnisse zum Einfluss der Vergasungstemperatur auf den SER-Prozess unter DFB-Bedingungen vorgestellt und im Kontext der gezeigten Semi-batch-Resultate diskutiert. Entsprechend der in Kap. 4.2 aufgeführten Versuchsplanung werden die DFB-Untersuchungen im Technikumsmaßstab und im Demonstrationsmaßstab durchgeführt.

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

In der ersten Versuchsphase wurde die DFB-Technikumsanlage eingesetzt und analog zu den Semi-batch-Versuchen Vergasungstemperaturen im Temperaturbereich von $T^V = 600\text{ °C}$ bis 850 °C angefahren, wobei in drei Versuchsreihen drei unterschiedlichen Sorbenzien¹⁰ zum Einsatz gekommen sind. In der zweiten Versuchsphase der DFB-SER-Vergasungstemperaturuntersuchung wurde im Demonstrationsmaßstab mit Sorbens II die Vergasungstemperatur durch Veränderung der Bettumlauftrate und somit unter realitätsnahen Bedingungen variiert¹¹. In den DFB-Versuchsreihen wurden kommerziell verfügbare Holzpellets mit der Zusammensetzung aus Tabelle A.1 vergast. Die Versuchsrahmenbedingungen für die DFB-Untersuchungen im Technikums- und Demonstrationsmaßstab sind in Tabelle A.7 dargestellt.

Die Auswahl der DFB-Prozessparameter $\phi_{m,H_2O,SB}$, ϕ_{WHSV} und $\phi_{m,CaO}$ basiert auf den in Kap. 5.3, 5.4 und 5.5 gezeigten Semi-batch- und DFB-Ergebnissen. Jedoch musste im DFB-Technikumsmaßstab ein höherer Brennstoffmassenstrom gefahren werden, um Verdünnungseffekte durch Spül- und Siphonfluidisierungsstickstoff zu minimieren. Im allgemeinen führt dieser erhöhte Brennstoffmassenstrom in allen DFB-Technikumsversuchsreihen zu erhöhten Raumgeschwindigkeiten und Reaktorquerschnittsflächenbelastungen bzw. im speziellen konnte in Versuchsreihe Temp.-Tech.-Sorb. 2 aufgrund von technischen Problemen im Brennstoffdosierer der Brennstoffmassenstrom nicht konstant gehalten werden, was eine hohe Prozessparameterspreizung zur Folge hat.

Des Weiteren hat sich bei der Versuchsdurchführung gezeigt, dass das Bettmaterialüberlaufkonzept im Vergaser sensitiv auf das Fluidisierungsverhalten reagiert (siehe Kap. 4.2.3). Das hat zur Folge, dass bei höheren Vergasungstemperaturen ($T^V > 700\text{ °C}$) phasenweise mehr Bettmaterial ausgetragen wird, was speziell in Versuchsreihe Temp.-Tech.-Sorb. 2 und Temp.-Tech.-Sorb. 3 hervorzuheben ist und in hohen Raumgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Bettumlauftraten beziffert wird.

¹⁰Bez.: Temp.-Tech.-Sorb. 1-3

¹¹Bez.: Temp.-Demo.-Sorb. 2

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und Ergebnisdiskussion

In Abbildungen 5.8 bis 5.10 sind die DFB-Technikums- und Demonstrationsversuchsergebnisse zum Einfluss der Vergasungstemperatur auf die SER-Bewertungsgrößen grafisch dargestellt. Entlang der Unterabbildungen werden folgende Erkenntnisse zusammengefasst:

CO₂-Abscheidung und Sorbatausbeute: Unabhängig von der Versuchseinrichtung und dem Sorbens liegen die Ergebnisse der CO₂-Abscheidung für alle DFB-Versuchsreihen auf einem gemeinsamen Trend und bestätigen im Kurvenverlauf die Semi-batch-Versuchsergebnisse. Des Weiteren liegt der CO₂-Abscheidewendepunkt für beide Betriebsmodi im selben Temperaturbereich bei $T^V = 720\text{ °C}$ bis 730 °C . Für $T^V < 700\text{ °C}$ sind die CO₂-Abscheidewerte unabhängig vom Betriebsmodus. Oberhalb dieser Temperatur werden im DFB-Betriebsmodus für beide Versuchseinrichtungen höhere CO₂-Abscheidewerte als im Semi-batch-Betrieb verzeichnet, was sich darin begründet, dass die höhere Produktgasausbeute im Semi-batch-Betriebsmodus (s. u.) zu einer höheren Gasraumgeschwindigkeit im Sorbens und dementsprechend nach den Versuchsergebnissen aus Kap. 5.3.2 zu niedrigeren CO₂-Abscheidewerten führt.

Die höchste Sorbatausbeute wird in den DFB-Technikumsversuchsreihen bei $T^V = 650\text{ °C}$ gemessen und entspricht damit den Ergebnissen aus dem Semi-batch-Betriebsmodus. Da die Produktgasausbeute in der Demonstrationsanlage weniger sensitiv ist gegenüber der Vergasungstemperatur (s. u.), liegt auch das Maximum der Sorbatausbeute im untersuchten Temperaturbereich bei $T^V = 600\text{ °C}$.

Produktgasausbeute: Grundsätzlich folgen mit steigender Temperatur alle DFB-Versuchsreihen einem gemeinsamen, linear ansteigenden Trend und bestätigen somit die Versuchsergebnisse im Semi-batch-Betriebsmodus. Bedingt durch die lange Brennstoffverweilzeit im Semi-batch-Betrieb kann über dem gesamten untersuchten Temperaturbereich eine deutlich höhere Produktgasausbeute gemessen werden als in der DFB-Technikumsanlage. Für $T^V > 680\text{ °C}$ ist die Semi-batch-Produktgasausbeute auch höher als in der Demonstrationsanlage.

Die Versuchsergebnisse der Demonstrationsanlage zeigen, dass im untersuchten Temperaturbereich für $T^V < 720\text{ °C}$ höhere Produktgasausbeuten gemessen werden können als in der DFB-Technikumsanlage, was auf folgende Punkte zurückzuführen ist¹²: (i) Das Bettmaterial-Koks-Gemisch wird in der Demonstrationsanlage nicht über ein Überlaufrohr aus dem Vergaser ausgetragen sondern nach unten durch ein Siphonsystem abgezogen (siehe Abbildung 4.1). Damit kann ein Koksauflschwimmen zur Bettoberfläche aufgrund von Dichteunterschieden und demzufolge der Koksaustrag am Überlauf verhindert werden. Dies führt im Vergleich

¹²siehe Kap. 3.6.6: *Gestaltung des Vergasungsreaktors und DFB-Betriebsführung*

zur Technikumsanlage zu einer Erhöhung der Koks-Verweilzeit im Vergaser. (ii) Durch eine spezielle Gestaltung des Vergaserdüsenbodens findet eine zusätzliche interne Bettumwälzung statt, was das Bett homogenisiert und den Koksumsatz weiterhin begünstigt. (iii) Das regenerierte Bettmaterial besitzt am Eintritt in den Vergaser eine Temperatur von $T > 800\text{ °C}$ ¹³, womit lokal höhere Vergasungstemperaturen und somit höhere Koks- und Brennstoffumsätze vorliegen können. Speziell im Temperaturbereich $T^V < 650\text{ °C}$ kann dieser Effekt zu den vergleichsweise hohen Produktgasausbeuten gegenüber den Ergebnissen in der Technikumsanlage unter Semi-batch- und DFB-Bedingungen geführt haben. (iv) Die Raumeschwindigkeiten in der Demonstrationsversuchsreihe liegen aus den genannten Gründen (s. o.) niedriger als in den DFB-Technikumsversuchsreihen, was die gezeigten Effekte aus Kap. 5.3 zur Folge hat.

Koksausbeute, Kohlenstoff- und Wasserumsatz: Im Allgemeinen bestätigen die Versuchsergebnisse zu den Koksausbeuten, Kohlenstoff- und Wasserumsätzen die Trends der Semi-batch-Versuchsreihe über der Vergasungstemperatur, wobei für den Wasserumsatz eine große Streuung um den Trend vorliegt. Im Speziellen ist hervorzuheben, dass im Semi-batch-Betriebsmodus für $T^V > 700\text{ °C}$ der Kohlenstoff- und Wasserumsatz höher bzw. die Koksausbeute niedriger ist als im DFB-Betriebsmodus, wobei in der Technikumsanlage mit Sorbens III tendenziell höhere Umsätze und niedrigere Koksausbeuten erzielt werden konnten als mit Sorbens II und I, was durch die Beobachtungen von [128] bestätigt wird. Im Temperaturbereich $T^V = 600\text{ °C}$ bis 720 °C liegen die Ergebnisse zur Koksausbeute und zum Kohlenstoffumsatz im Demonstrationsmaßstab (i) unter den Versuchsergebnissen im Technikumsmaßstab, was auf die selben Ursachen wie für die erhöhte Produktgasausbeute (s. o.) zurückzuführen ist, und (ii) diese Bewertungsgrößen sind weniger sensitiv gegenüber einer zunehmenden Temperatur.

Permanentgaskonzentrationen y_i und Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute: Zu den Permanentgaskonzentrationsverläufen über der Vergasungstemperatur ($y_i(T^V)$) kann folgendes zusammengefasst werden: (i) Unabhängig von der Versuchseinrichtung und dem Sorbens liegen die DFB-Versuchsergebnisse für $y_i(T^V)$ auf gemeinsamen Trends. (ii) Die Streuung um diese Trends wird mit 3 % bis 5 % abgeschätzt, wobei für $y_{\text{C}_x\text{H}_y}(T^V)$ und $y_{\text{CH}_4}(T^V)$ größere Streuungen gemessen werden konnten. (iii) Für alle $y_i(T^V)$ entsprechen die Kurvenverläufe im DFB-Betrieb denen im Semi-batch-Betriebsmodus.

Aufgrund dessen, dass im untersuchten Temperaturbereich die DFB-Ergebnisse der Produktgasausbeute und der CO-Konzentration über bzw. die H₂-Konzentration unter den Semi-batch-Ergebnissen liegen, kann angenommen werden, dass im DFB-Betrieb trotz vergleichbarer CO₂-Abscheidung die WGS-Reaktion schlechter abläuft. Diese Annahme kann durch die Gegenüberstellung der CO₂-Ausbeute (Y_{m,CO_2}^*) bestätigt werden, wobei folgende Ergebnisse zusammengefasst werden können: (i) Speziell für $T^V > 750\text{ °C}$ zeigt sich in den

¹³Bettmaterialtemperatur am Vergasereintritt in der DFB-Technikumsanlage: $T_{\text{Bett}} < 500\text{ °C}$

DFB-Versuchsreihen kein einheitlicher Kurvenverlauf über der Temperatur. (ii) Analog zu den Semi-batch-Versuchsergebnissen kann im SER-Temperaturbereich $T^V < 750\text{ °C}$ für die Versuchsreihen *Temp.-Demo.-Sorb. 2* sowie *Temp.-Tech.-Sorb. 1* und *3* ein linearer Anstieg erkannt werden. (iii) In diesem Temperaturbereich ist $Y_{m,\text{CO}_2}^*(T^V)$ im Mittel um 10 % bis 20 % niedriger als unter Semi-batch-Bedingungen, was im Zusammenhang mit der CO- und H₂-Ausbeute bedeutet, dass das Gleichgewicht der WGS-Reaktion weniger weit auf die Produktseite verschoben wurde.

Grav.-Teerausbeute: Bedingt durch die unterschiedliche Eigenschaft der Sorbenzien Teer reformieren zu können, unterscheiden sich die Versuchsergebnisse der grav.-Teerausbeute teilweise erheblich voneinander¹⁴. Darüber hinaus konnte in den Grundlagenuntersuchungen gezeigt werden, dass die Teerausbeute sensitiv auf Prozessparameterveränderungen reagiert, was speziell in den DFB-Technikumsversuchsreihen im Temperaturbereich $T^V > 700\text{ °C}$ durch Schwankungen in der Betriebsführung (s. o.) beobachtet wird.

Dennoch können aus den DFB-Versuchsergebnissen Trends beobachtet und mit den Semi-batch-Versuchsergebnissen verglichen werden: In der Demonstrationsanlage nimmt die grav.-Teerausbeute mit steigender Temperatur stetig ab und folgt somit im Temperaturbereich $T^V = 600\text{ °C}$ bis 750 °C dem selben Kurvenverlauf wie im Semi-batch-Betriebsmodus. Im Temperaturbereich $T^V < 700\text{ °C}$ kann in der DFB-Technikumsanlage mit dem selben Sorbens dieser Trend bestätigt werden, wobei die Ergebnisse der Teerausbeute in einer vergleichbaren Größenordnung vorliegen wie in der Demonstrationsanlage. In der Versuchsreihe *Temp.-Tech.-Sorb. 1* liegt im Temperaturbereich $T^V = 650\text{ °C}$ bis 700 °C die grav.-Teerausbeute in der selben Größenordnung, jedoch folgt sie bis $T^V < 800\text{ °C}$ keinem abnehmenden Trend sondern bleibt auf einem konstanten bis ansteigenden Niveau. Dieser Verlauf kann auch in Versuchsreihe *Temp.-Tech.-Sorb. 3* beobachtet werden, wobei die Teerausbeuten im untersuchten Temperaturbereich deutlich niedriger sind und damit die Untersuchungen zur Sorbens-Potentialanalyse von [97, 128, 181, 182] bestätigen.

GCMS-Primär- Sekundär- und Tertiärteerausbeute: In den Versuchsreihen *Temp.-Demo.-Sorb. 2* und *Temp.-Tech.-Sorb. 2*¹⁵ folgt die GCMS-Primärteerausbeute einem gemeinsamen Trend, der mit ansteigender Vergasungstemperatur abfällt. Aufgrund der genannten Betriebsprobleme in Versuchsreihe *Temp.-Tech.-Sorb. 2* streut die Primärteerausbeute bei $T^V = 650\text{ °C}$ bis zu 29 % um den Mittelwert. Oberhalb von $T^V > 850\text{ °C}$ liegen keine GCMS-Primärteere im Produktgas vor, womit dieser Kurvenverlauf die Semi-batch-Versuchsergebnisse bestätigt. Analog zu diesen wird Phenol im DFB-Betriebsmodus als GCMS-Primärteerkomponente identifiziert.

¹⁴siehe Kap. 3.6.6: *Sorbens*

¹⁵Für Versuchsreihe *Temp.-Tech.-Sorb. 1* und *Temp.-Tech.-Sorb. 3* liegen keine GCMS-Teeranalysen vor.

Entsprechend den Semi-batch-Versuchsergebnissen steigt die Sekundärteerausbeute auch im DFB-Betriebsmodus mit steigender Temperatur bis zum Erreichen eines Maximums im Temperaturbereich zwischen $T^V = 750\text{ °C}$ bis 800 °C an und fällt nach Überschreiten von diesem rapide ab. Im Vergleich zum Semi-batch-Betrieb liegt das Maximum somit um ca. 50 °C bis 80 °C höher. Als Sekundärteerverbindungen werden Toluol und Inden gemessen. Der Verlauf der DFB-Tertiärteerausbeute über der Vergasungstemperatur bestätigt den Trend der Semi-batch-Versuchsreihe. Hierbei folgt die Tertiärteerausbeute für beide DFB-Versuchsreihen einem mit der Vergasungstemperatur ansteigendem Verlauf, und erreicht ein Maximum im Temperaturbereich zwischen $T^V = 780\text{ °C}$ bis 820 °C . Nach Überschreiten des Maximums sinkt die Tertiärteerausbeute moderat ab. Die Tertiärteerverbindungen setzten sich hauptsächlich aus Naphtalin und Phenanthren zusammen. Die mit steigender Temperatur ansteigende Benzolausbeute bestätigt die Versuchsergebnisse im Semi-batch-Technikums- und Labormaßstab.

5.2.4 Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen

Untersuchung zum Einfluss der Vergasungstemperatur

Um den Einfluss der Vergasungstemperatur auf die SER-Bewertungsgrößen darstellen zu können, sind experimentelle Untersuchungen im Labor-, Technikums- und Demonstrationsmaßstab durchgeführt worden. Hierfür wurde in diversen Versuchsreihen die Vergasungstemperatur zwischen 600 °C bis 850 °C variiert, wobei neben unterschiedlichen Sorbenzien auch ein CO_2 -inertes Bettmaterial als Referenzversuchsreihe zum Einsatz gekommen ist. Durch die Gegenüberstellung dieser Referenzversuchsreihe mit Literaturdaten zur konventionellen Wasserdampfvergasung konnte die Methodik der Versuchsdurchführung und -analyse als vergleichbar bewertet werden. Daraus abgeleitet können somit auch die SER-Versuchsergebnisse als methodisch unspezifisch eingestuft werden.

Unter definierten Semi-batch-Versuchsbedingungen sind grundsätzliche SER-Reaktionsmechanismen mit Hilfe von temperaturabhängigen molaren Ausbeuten dargestellt worden. Untersuchungen zu Teerbildungs- und -zersetzungsvorgängen haben gezeigt, dass beim SER-Prozess deutlich weniger hochmolekulare grav.-Teere entstehen als bei einer konventionellen Vergasung mit einem CO_2 -inerten Bettmaterial. Des Weiteren werden beim SER-Prozess diese hochmolekularen Verbindungen zu niedermolekularen, mit dem GCMS detektierbaren Primär- und Sekundärteerverbindungen aufgespalten. Die erzielten Ergebnisse im Semi-Batch-Technikumsmaßstab bzw. Labormaßstab konnten im zweiten Teil der SER-Untersuchungen unter realitätsnahen DFB-Versuchsbedingungen bestätigt werden.

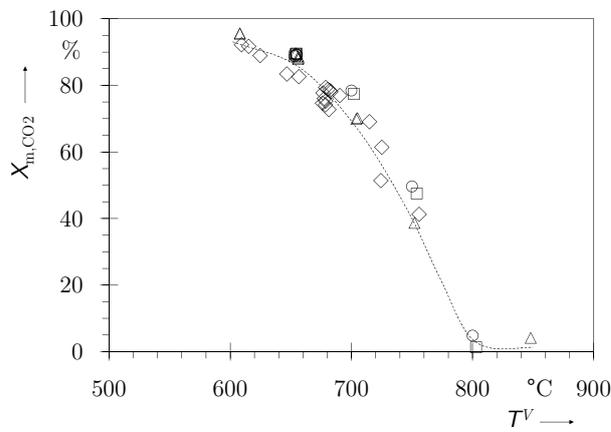
Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass der SER-Prozess in einem Temperaturfenster von 650 °C bis 725 °C stattfindet. Oberhalb dieses Temperaturfensters sinkt die CO_2 -Abscheidung rapide ab und die Produktgaszusammensetzung gleicht sich der einer konventionellen Verga-

sung an. Unterhalb dieses Betriebsfensters ist zum einen die Produktausbeute vergleichsweise gering und zum anderen ist mit erheblichen Teerkonzentrationen im Produktgas zu rechnen. Innerhalb des SER-Temperaturfensters nimmt die CO₂-Abscheidung mit steigender Temperatur ab, was zur Folge hat, dass die Reaktionsgleichgewichte immer weniger beeinflusst werden und die CO₂- und CO-Konzentration im Produktgas zunimmt, während die H₂-Konzentration abfällt. Dem gegenüber steht die lineare Zunahme der Produktausbeute bzw. des Kohlenstoffumsatzes. Das SER-Temperaturfenster kann daher unterteilt werden in drei Unterbereiche: (i) Im unteren SER-Temperaturbereich von 650 °C bis 675 °C liegt die höchste H₂-Konzentration und niedrigste CO₂-Konzentration vor, (ii) im mittleren SER-Temperaturbereich von 675 °C bis 700 °C die mittlere H₂-Konzentration und mittlere CO₂-Konzentration und (iii) im oberen SER-Temperaturbereich von 700 °C bis 725 °C die niedrigste H₂-Konzentration und höchste CO₂-Konzentration. Entsprechend dieser Einteilung sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle die SER-Ergebnisbereiche aufgelistet, wobei die Resultate den Versuchsergebnissen im Demonstrationsmaßstab zu Grunde liegen und somit den realitätsnahen SER-Prozess abbilden.

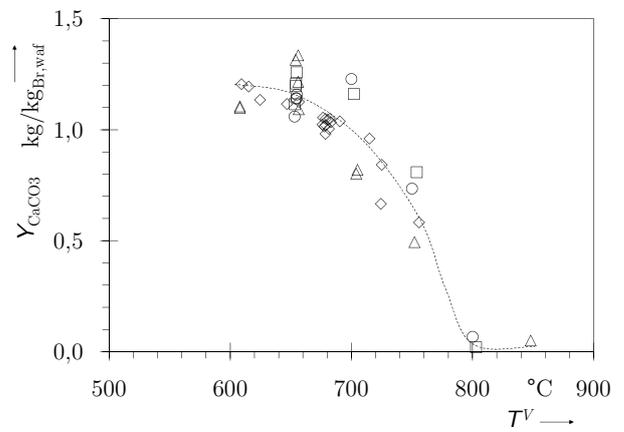
Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Untersuchung zum Einfluss der Vergasungstemperatur

SER-Temperaturbereich	Einheit	650 °C...675 °C	675 °C...700 °C	700 °C...725 °C
Permanentgaszusammensetzung				
CO ₂	Vol.-%	6,5...8,3	8,3...9,1	9,1...13,1
CO	Vol.-%	7,8...8,1	8,1...8,8	8,8...10,3
H ₂	Vol.-%	73,6...72,8	72,8...71,5	71,5...67,1
CH ₄	Vol.-%	10,5...9,5	9,5...9,1	9,1...8,5
C _x H _y	Vol.-%	1,7...1,4	1,4...1,5	1,5...1,0
CO ₂ -Abscheidung, Kohlenstoff- und Wasserumsatz				
X _{m,CO₂}	%	83,0...76,5	76,5...73,0	73,0...56,4
Λ _C	%	58,9...57,2	57,2...59,0	59,0...59,0
Λ _C (ohne Teer)	%	52,5...52,2	52,2...54,5	54,5...55,5
Λ _{H₂O}	%	4,7...4,7	4,7...5,7	5,7...5,8
Produktgasausbeute, CO ₂ -Ausbeute*, Koks- und Sorbatausbeute				
Y _{Prod}	m ³ _{i,N.,wtf} kg ⁻¹ _{Br,waf}	0,80...0,86	0,86...0,91	0,91...1,00
Y [*] _{m,CO₂}	mol mol ⁻¹ _{C,Br}	0,33...0,33	0,33...0,34	0,34...0,33
Y _{Koks}	kg kg ⁻¹ _{Br,waf}	0,23...0,24	0,24...0,23	0,23...0,23
Y _{CaCO₃}	kg kg ⁻¹ _{Br,waf}	1,12...1,03	1,03...1,00	1,00...0,75
Teerausbeute				
Y _{grav.,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	17,8...12,7	12,7...10,5	10,5...7,2
Y _{GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	21,8...17,8	17,8...16,0	16,0...13,1
Y _{Primär,GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	5,0...3,6	3,6...2,5	2,5...1,5
Y _{Sekundär,GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	3,1...2,9	2,9...2,9	2,9...2,7
Y _{Tertiär,GCMS,Teer}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	0,9...0,9	0,9...0,9	0,9...0,8
Y _{Benzol}	g kg ⁻¹ _{Br,waf}	3,5...3,8	3,8...4,4	4,4...5,2

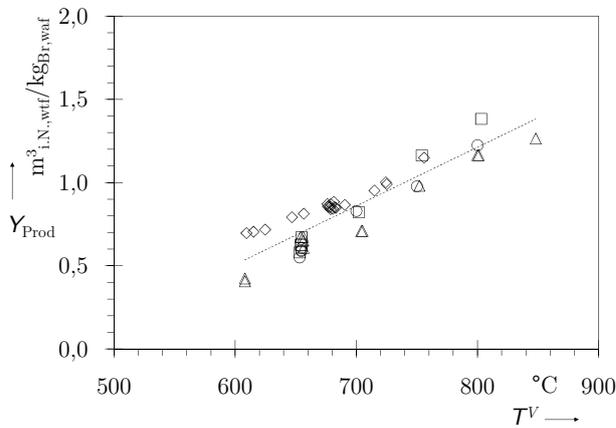
◇ Temp.-Demo.-Sorb. 2 △ Temp.-Tech.-Sorb. 2 ○ Temp.-Tech.-Sorb. 1 □ Temp.-Tech.-Sorb. 3



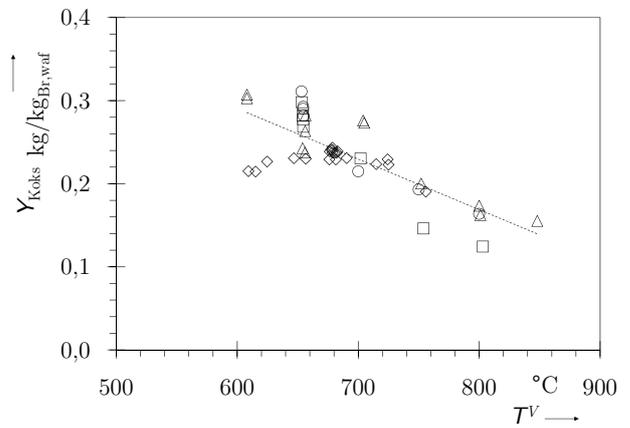
(a) CO₂-Abscheidung



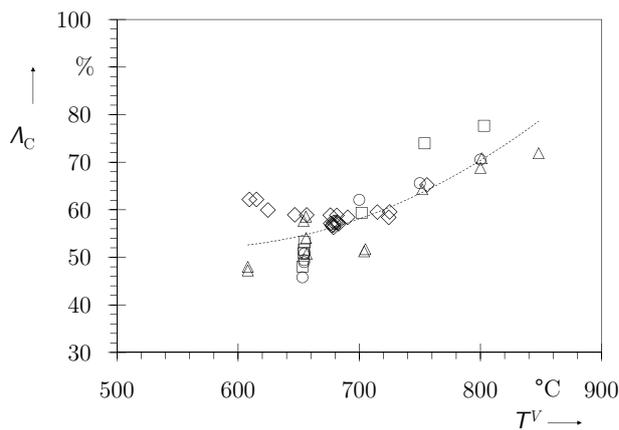
(b) Sorbatausbeute



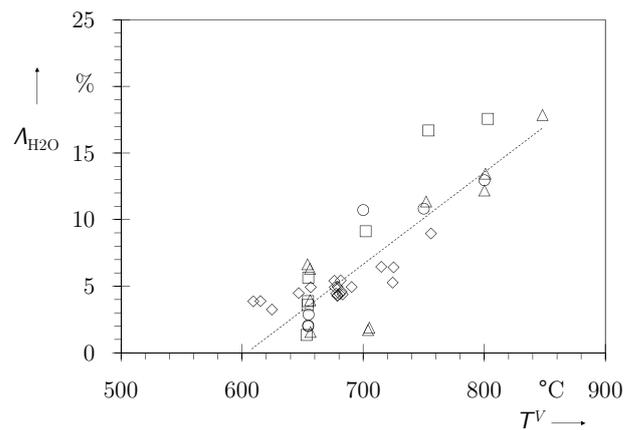
(c) Produktgasausbeute



(d) Koksenausbeute



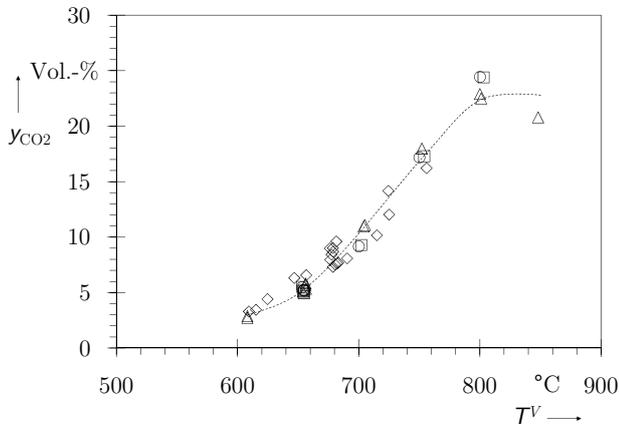
(e) Kohlenstoffumsatz



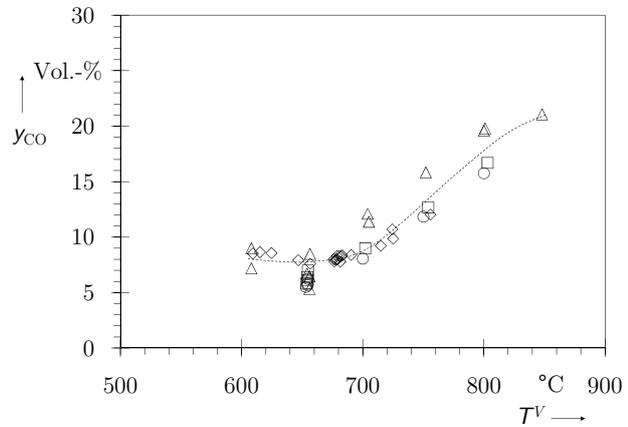
(f) Wasserumsatz

Abbildung 5.8: Versuchsergebnisse I: Vergasungstemperatur DFB

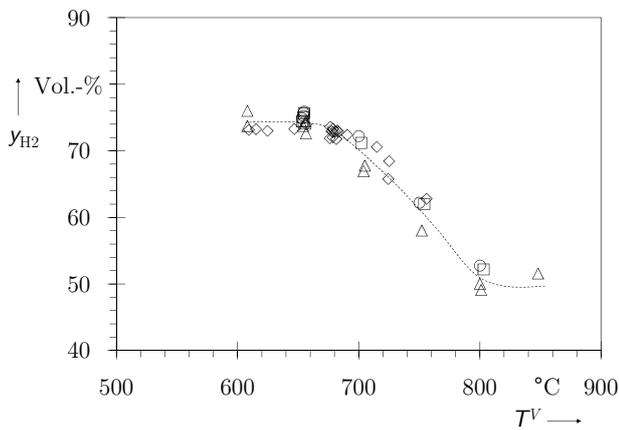
◇ Temp.-Demo.-Sorb. 2 △ Temp.-Tech.-Sorb. 2 ○ Temp.-Tech.-Sorb. 1 □ Temp.-Tech.-Sorb. 3



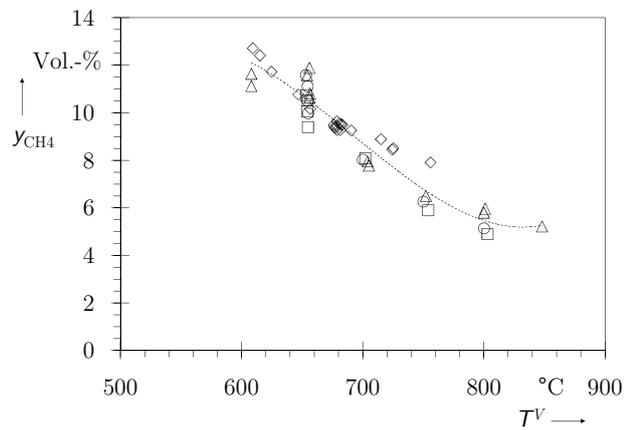
(a) CO₂-Konzentration



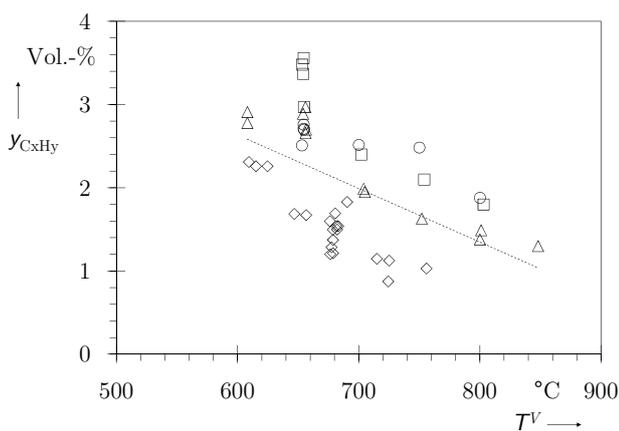
(b) CO-Konzentration



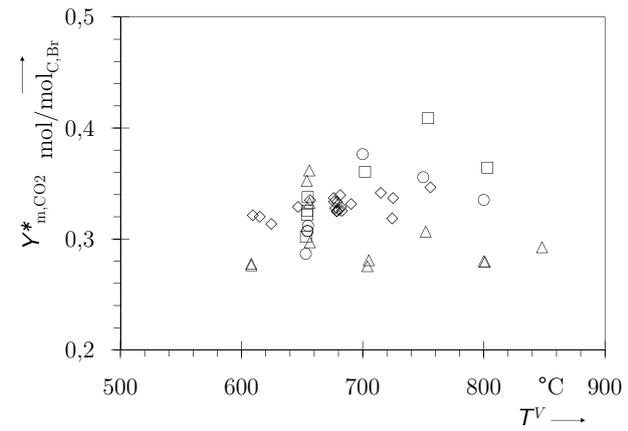
(c) H₂-Konzentration



(d) CH₄-Konzentration



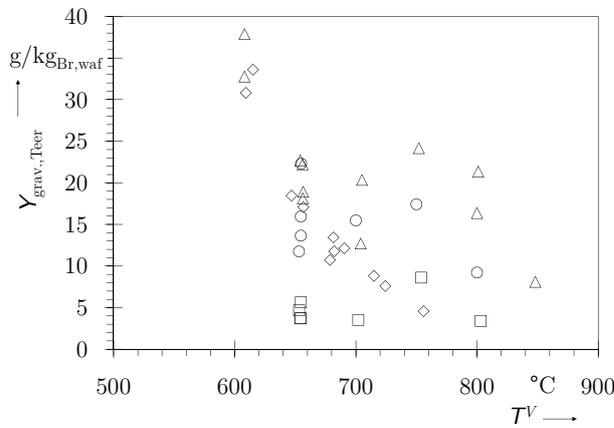
(e) C_xH_y-Konzentration



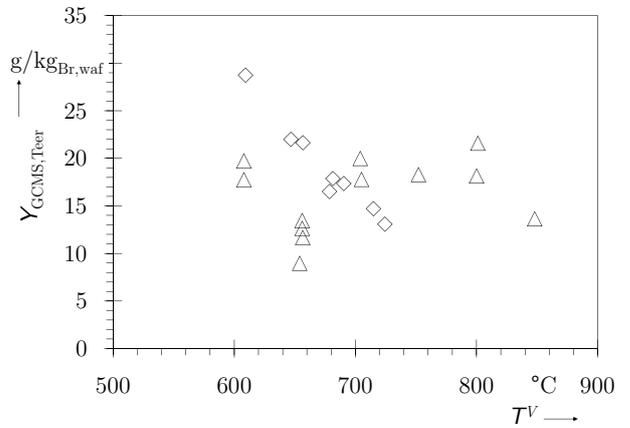
(f) Y_{m,CO₂}^{*}-Ausbeute

Abbildung 5.9: Versuchsergebnisse II: Vergasungstemperatur DFB

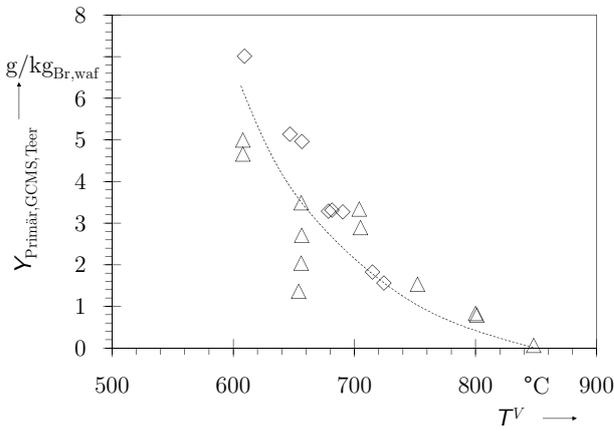
◇ Temp.-Demo.-Sor. 2 △ Temp.-Tech.-Sor. 2 ○ Temp.-Tech.-Sor. 1 □ Temp.-Tech.-Sor. 3



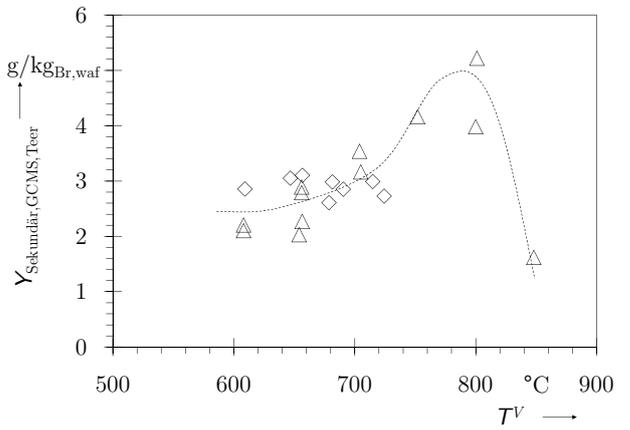
(a) grav.-Teerausbeute



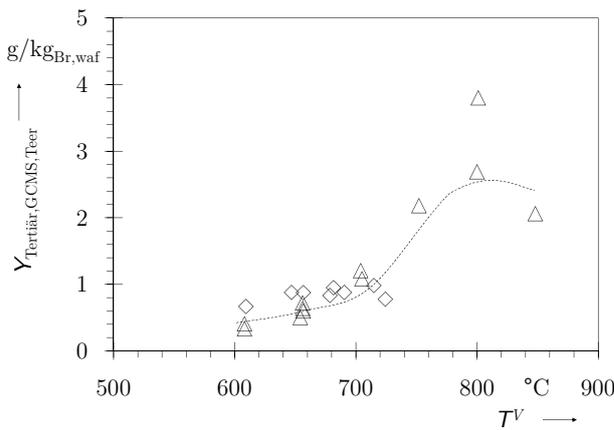
(b) GCMS-Teerausbeute



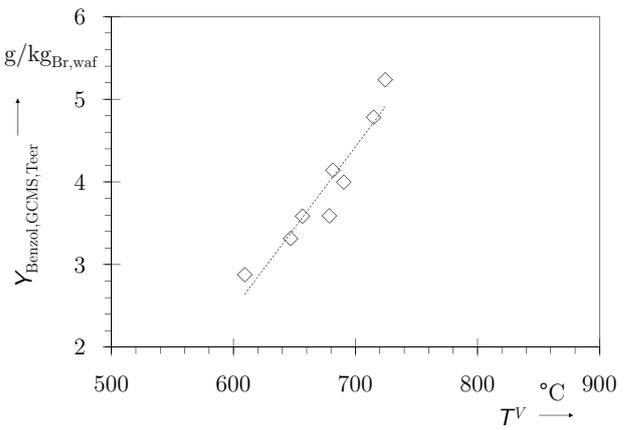
(c) Primär-GCMS-Teerausbeute



(d) Sekundär-GCMS-Teerausbeute



(e) Tertiär-GCMS-Teerausbeute



(f) Benzol-GCMS-Teerausbeute

Abbildung 5.10: Versuchsergebnisse III: Vergasungstemperatur DFB

5.3 Experimentelle Untersuchung zum Einfluss der Raumgeschwindigkeit

Zur Definition eines SER-Betriebsfensters resp. um einen SER-Vergaser dimensionieren zu können, muss der Einfluss der gekoppelten Prozessgrößen Raumgeschwindigkeit (ϕ_{WHSV}), Betaaustauschzeit (τ_{Wb}) und Bettumlaufzeit ($\phi_{m, CaO}$) auf die SER-Bewertungsgrößen (ψ_i) bekannt sein. Basierend auf der Versuchsplanung kann die Entkopplung dieser Prozessgrößen über die Betrachtung des Kopplungsgliedes, dem CaO-Anteil im Wirbelbett ($x_{CaO, Wb}^V$) erfolgen.

Der Fokus der nachfolgend aufgeführten experimentellen Untersuchung zum Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die SER-Bewertungsgrößen liegt daher auch auf der Untersuchung zum Einfluss des CaO-Anteils im Wirbelbett – mit dem Ziel einen Mindest-CaO-Anteil ($x_{CaO, Wb, min}^V$) zu identifizieren (siehe Kap. 4.2.1). Die Untersuchungen zur Raumgeschwindigkeit bzw. weiterführend zur Gasraumgeschwindigkeit werden unterteilt in drei Versuchsphasen (vgl. Tabelle 4.1): (i) Raumgeschwindigkeit: Untersuchungen in der Semi-batch- Technikumsanlage; (ii) Gasraumgeschwindigkeit: Untersuchungen in der Laboranlage; (iii) Raumgeschwindigkeit: DFB-Untersuchungen in der Demonstrationsanlage (siehe Kap. A.4.6).

5.3.1 Raumgeschwindigkeit: Untersuchungen in der Semi-batch-Technikumsanlage

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

Die Untersuchungen im Semi-batch-Betriebsmodus¹⁶ wurden in vier Einzelversuchsreihen mit unterschiedlicher Anfangssorbensmasse ($M_{CaO}^V(t_0)$) durchgeführt. Demzufolge wird die Anfangsraumgeschwindigkeit (ϕ_{WHSV}^0) und daraus abgeleitet die mittlere Raumgeschwindigkeit ($\bar{\phi}_{WHSV}$) nach Gl. (4.4) variiert. Entsprechend der in Kap. 4.2.1 aufgeführten Versuchsplanung werden die sich zeitlich verändernden Bewertungsgrößen ($\psi_i(t)$) über der sich zeitlich verändernden Raumgeschwindigkeit ($\phi_{WHSV}(t)$) aufgetragen.

Für die Versuchsreihen wurde Sorbens I mit den Bestandteilen aus Tabelle A.2 verwendet. Als Brennstoff wird Heckenschnitt mit der unter Tabelle A.1 vorgestellten Zusammensetzung eingesetzt. Auf Basis der Versuchsergebnisse aus Kap. 5.2 kann erwartet werden, dass die größte Einflussnahme des Sorbens auf die CO₂-Abscheidung bei einer Vergasungstemperatur von $T^V = 650^\circ\text{C}$ vorliegt. Dementsprechend wurden die Versuchsreihen bei dieser Temperatur durchgeführt. Das Verhältnis von Wasserdampf-zu-Brennstoff liegt für alle Versuchsreihen entsprechend den Versuchsergebnissen aus Kap. 5.4 im Bereich von $\phi_{m, H_2O, SB} = 0,77 \pm 0,01 \text{ mol mol}_{Br, waf}^{-1}$. Weitere Versuchsrahmenbedingungen sind in Tabelle A.8 aufgeführt.

¹⁶Bez.: WHSV-1-4

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 verdeutlichen die Versuchsergebnisse für die Untersuchung der Raumgeschwindigkeit unter Semi-batch-Bedingungen (weiterführende Ergebnisse siehe Tabelle A.8). Da die Produktgas- und Teerausbeute diskontinuierlich gemessen werden, sind in Abbildung 5.12 die Bewertungsgrößen zu den Ausbeuten und Umsätzen sowie der GCMS-Teerzusammensetzung über die mittlere Raumgeschwindigkeit ($\bar{\phi}_{WHSV}$) dargestellt. Die Integrationsgrenze $[t_E, t_0]$ der mittleren Raumgeschwindigkeit entspricht für die jeweilige Versuchsreihe dem Zeitraum, in dem konstante Gaskonzentrationen vorliegen (siehe Tabelle A.8). Entlang der Unterabbildungen 5.11a bis 5.11f bzw. 5.12a bis 5.12f werden folgende Ergebnisse zusammengefasst:

CO₂-Konzentration: Sowohl innerhalb der Versuchsreihen als auch im Vergleich der Versuchsreihen zum Zeitpunkt t_0 (Anfangsraumgeschwindigkeit ϕ_{WHSV}^0) untereinander, steigt die CO₂-Konzentration im Produktgas mit zunehmender Raumgeschwindigkeit an, wobei für $\phi_{WHSV}^0 = 1,17 \text{ h}^{-1}$ eine um ca. 23 % höhere CO₂-Konzentration gegenüber $\phi_{WHSV}^0 = 0,50 \text{ h}^{-1}$ gemessen werden konnte. Für $\phi_{WHSV} < 1,6 \text{ h}^{-1}$ bleibt die CO₂-Konzentration innerhalb einer Versuchsreihe auf einem konstanten Niveau und ist abhängig von der Anfangsraumgeschwindigkeit. Für $\phi_{WHSV} > 1,6 \text{ h}^{-1}$ steigt die CO₂-Konzentration für alle Versuchsreihen (ohne WHSV-4) entlang eines gemeinsamen Trends an.

CO-Konzentration: Der CO-Konzentrationsverlauf über der Raumgeschwindigkeit folgt einem ähnlichen Trend wie für die CO₂-Konzentration. Die Sensitivität gegenüber einer sich verändernden Raumgeschwindigkeit ist jedoch höher, da schon für $\phi_{WHSV} > 1,0 \text{ h}^{-1}$ das anfänglich konstante CO-Niveau verlassen wird. Ab $\phi_{WHSV} > 1,0 \text{ h}^{-1}$ folgen die CO-Konzentrationen für alle Versuchsreihen einem über die Raumgeschwindigkeit ansteigenden Trend.

H₂-Konzentration: Die H₂-Konzentration nimmt mit zunehmender Raumgeschwindigkeit ab, wobei analog zur CO₂-Konzentration das konstante Ausgangsniveau abhängig ist von der Anfangsraumgeschwindigkeit. Für $\phi_{WHSV} > 1,0 \text{ h}^{-1}$ nimmt für alle Versuchsreihen die H₂-Konzentration entlang einem nahezu linearen Trend ab.

CH₄-Konzentration: Analog zum CO-Konzentrationsverlauf kommt es ab einer Raumgeschwindigkeit von $\phi_{WHSV} > 1,0 \text{ h}^{-1}$ zu einer deutlichen Zunahme der anfänglich konstanten CH₄-Konzentration. Oberhalb einer Raumgeschwindigkeit von $\phi_{WHSV} > 2,0 \text{ h}^{-1}$ stabilisiert sich die CH₄-Konzentration auf ca. 9 Vol.-%, wobei dies einer Konzentrationszunahme von

24 % gegenüber dem Anfangsniveau entspricht. Alle Versuchsreihen folgen dem selben Trend, streuen aber im Vergleich zu den CO-Konzentrationen stärker um diesen.

C_xH_y-Konzentration: Die C_xH_y-Konzentration ist im Vergleich zur CO-Konzentration weniger empfindlich gegenüber einer sich verändernden Raumgeschwindigkeit. So verändert sich die Anfangskonzentration erst ab $\phi_{WHSV} > 1,25 \text{ h}^{-1}$, jedoch bewirkt eine niedrige Anfangsraumgeschwindigkeit $\phi_{WHSV}(t_0)$ eine deutlich niedrigere C_xH_y-Konzentration. Analog zur CH₄-Konzentration folgt die C_xH_y-Konzentration mit zunehmender Raumgeschwindigkeit einem gemeinsamen Trend, streut jedoch um diesen.

CO₂-Abscheidung: Aus dem Trend zum CO₂-Abscheidegrad (X_{m,CO_2}) wird ersichtlich, dass bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten ein höherer CO₂-Abscheidegrad vorliegt und demzufolge das Gleichgewicht der WGS-Reaktion stärker beeinflusst wird. Dies deckt sich mit den Beobachtungen zur ansteigenden CO₂- und CO-Konzentration bzw. abfallenden H₂-Konzentration – sowie mit den Grundlagenuntersuchungen zur CO₂-Abscheidung [32] bzw. Braunkohlevergasungsversuchen mit Sorbens [44]. Abhängig von der Anfangsraumgeschwindigkeit liegt der CO₂-Abscheidegrad für $\phi_{WHSV} \leq 1,0 \text{ h}^{-1}$ mit $X_{m,CO_2} \geq 84 \%$ nahe am Gleichgewicht ($X_{m,CO_2,G}$). Da die Produktgasausbeute, der Teer- und der Wasserumsatz (s. u.) von der Raumgeschwindigkeit abhängig sind, verändert sich auch der CO₂-Partialdruck und dementsprechend $X_{m,CO_2,G}$. Der CO₂-Abscheidegrad sinkt deutlich mit zunehmender Raumgeschwindigkeit und driftet von der Gleichgewichtskurve ab. Abhängig von der Anfangsraumgeschwindigkeit stellen sich unterschiedliche Anfangsabscheideniveaus ein, die dann mit zunehmender Raumgeschwindigkeit einem gemeinsamen Trend folgen.

Produktgas-, Y_{m,CO_2}^* -, Koks- Sorbatausbeute, Wasser-, Kohlenstoffumsatz: Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit zeigt sich eine Abnahme der Produktgas- und Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute. Verbunden mit dem Trend des abnehmenden Wasser- und Kohlenstoffumsatzes bzw. mit der ansteigenden Koksausbeute, kann daraus gefolgert werden, dass zum einen die Gasphasenreaktionen durch eine niedrige Raumgeschwindigkeit verbessert werden, zum anderen werden auch die heterogenen Reaktionen durch eine niedrige Raumgeschwindigkeit begünstigt. Aufgrund der mit zunehmender Raumgeschwindigkeit schlechter ablaufenden CO₂-Abscheidung sinkt auch die Sorbatausbeute (Y_{CaCO_3}). Der teerfreie Kohlenstoffumsatz sinkt im Untersuchungsbereich von 50,3 % auf 43,5 %.

Teerausbeute und -zusammensetzung: Ab einer Raumgeschwindigkeit von $\phi_{WHSV} > 1,00 \text{ h}^{-1}$ wird die gravimetrische Teerausbeute signifikant beeinflusst, wobei sich $Y_{grav.,Teer}$ im untersuchten Bereich gegenüber dem Anfangswert verdoppelt. Unterhalb dieser Raumgeschwindigkeit bleibt $Y_{grav.,Teer}$ auf einem konstanten Niveau. Die GCMS-Teerausbeute ($Y_{GCMS,Teer}$) folgt einem ähnlichen, jedoch weniger steilen Trend und beinhaltet sowohl

Primär- als auch Sekundär- und Tertiärteerverbindungen (vgl. Tabelle A.8). Aus dem Verlauf der Teerzusammensetzung kann erkannt werden, dass mit zunehmender Raumgeschwindigkeit die Ausbeute der GCMS-Primärteerverbindungen (Phenol) vergrößert wird, was durch die Grundlagenuntersuchungen zur katalytischen Wirkung von CaO mit Phenol als Teermodellsubstanz bestätigt wird [36]. Werden die gravimetrisch erfassten Teere, entsprechend den Versuchsergebnissen aus Kap. 5.2, in diesem Temperaturbereich als Primärteer interpretiert, kann aus den Versuchsergebnissen gefolgert werden, dass eine niedrige Raumgeschwindigkeit die Zersetzung bzw. Umwandlung der Primärteerverbindungen begünstigt.

Die hauptsächlich vorliegenden Sekundärteerverbindungen (Toluol, Inden) werden durch eine Veränderung der Raumgeschwindigkeit nur gering beeinflusst, wobei sie mit steigender Raumgeschwindigkeit zunehmen. Aus der Tendenz der zunehmenden Tertiärteerausbeute bei gleichzeitiger Abnahme der Primär- und Sekundärteerausbeute kann vermutet werden, dass diese bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten zu Tertiärteerverbindungen umgewandelt werden. Die zunehmende Benzol ausbeute bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten deutet darauf hin, dass Benzol ein Zersetzungsprodukt der Primärteerumwandlung ist, was sich mit den Beobachtungen aus [168] bestätigt.

Im Allgemeinen können die Ergebnisse zum Teerverhalten bei einer niedrigen Raumgeschwindigkeit durch die Beobachtungen von [25, 36, 43–45, 63, 168] bestätigt werden, wo gezeigt wird, dass eine lange Verweilzeit in einem teerkatalytisch aktiven wie auch inaktiven Bettmaterial zu niedrigen Teerausbeuten führt.

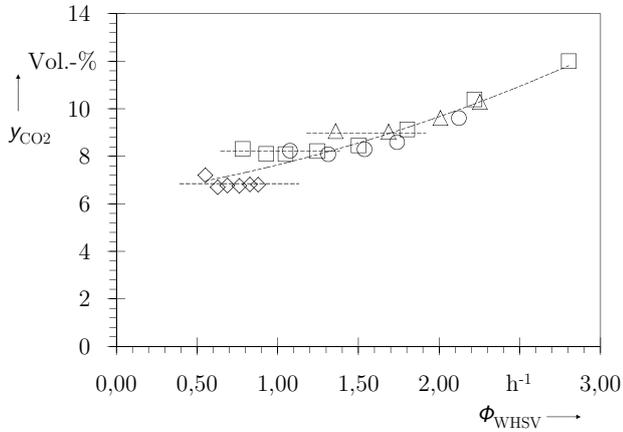
Ergebnisdiskussion

Werden die Versuchsergebnisse aus den Untersuchungen zur Raumgeschwindigkeit im Semi-batch-Betriebsmodus global betrachtet, hat sich herausgestellt, dass diese Prozessgröße einen wesentlichen Einfluss auf alle SER-Bewertungsgrößen ausübt. Es hat sich gezeigt, dass durch eine niedrige Raumgeschwindigkeit die SER-Bewertungsgrößen positiv beeinflusst werden. Das bedeutet, dass die CO₂-Abscheidung verbessert wird, die Umsätze und die Ausbeuten steigen, während die Teerausbeuten sinken und die Produktgaszusammensetzung weniger CO₂ und mehr H₂ beinhaltet. Daraus kann allgemein zusammengefasst werden, dass die Vergasungs- und Sekundärreaktionen beim SER-Prozess durch eine niedrige Raumgeschwindigkeit begünstigt werden – was mit den Beobachtungen aus der Literatur übereinstimmt (siehe Kap. 3.6.4).

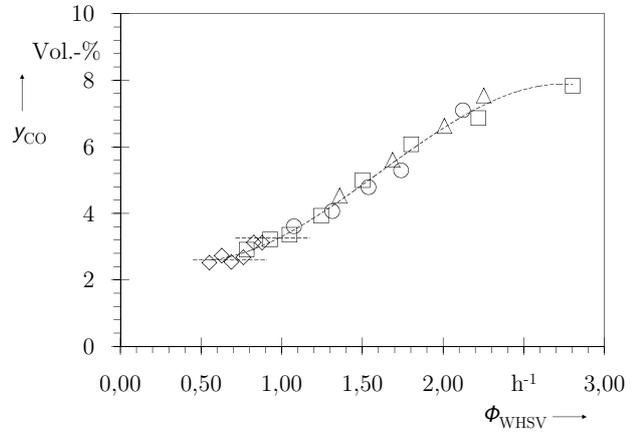
Für Raumgeschwindigkeiten von $\phi_{WHSV} < 1,0 \text{ h}^{-1}$ konnten (i) die höchsten Produktgasausbeuten, (ii) niedrigste Teer- und Koks ausbeute, (iii) der höchste Wasser- und Kohlenstoffumsatz und (iv) die höchste H₂-Konzentration und CO₂-Abscheidung erzielt werden.

Bei einer lokalen Betrachtung der Versuchsergebnisse zu den Bewertungsgrößen y_i und X_{m,CO_2} können zwei Phänomene beobachtet werden: 1. Innerhalb einer Versuchsreihe bleiben

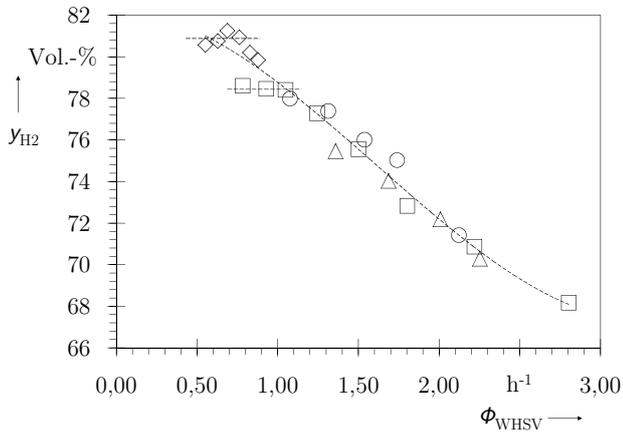
△ WHSV-1 ○ WHSV-2 □ WHSV-3 ◇ WHSV-4



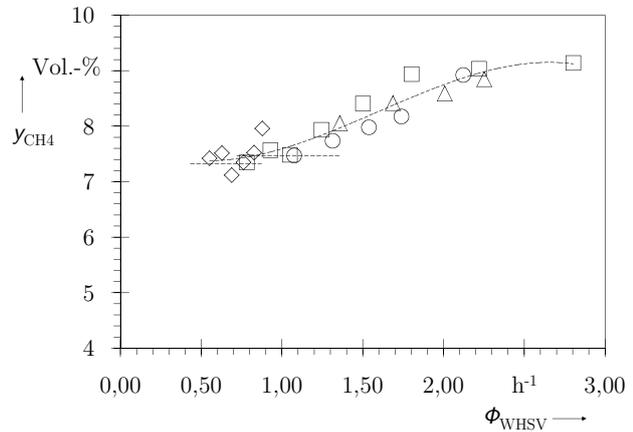
(a) CO₂-Konzentration



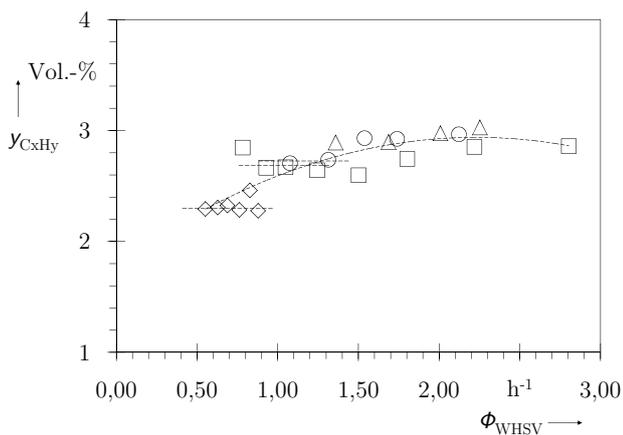
(b) CO-Konzentration



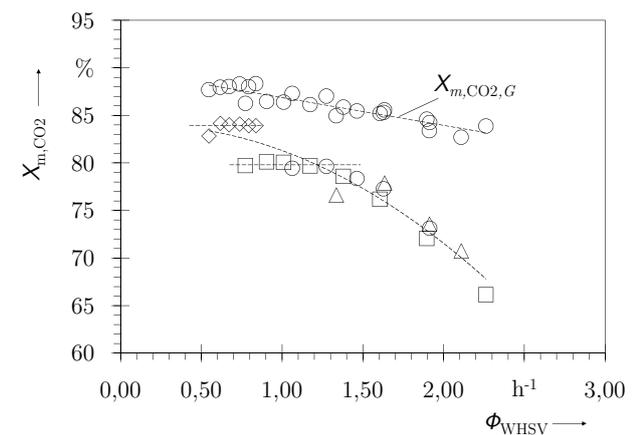
(c) H₂-Konzentration



(d) CH₄-Konzentration



(e) C_xH_y-Konzentration



(f) CO₂-Abscheidung

Abbildung 5.11: Versuchsergebnisse I: Raumgeschwindigkeit Semi-batch

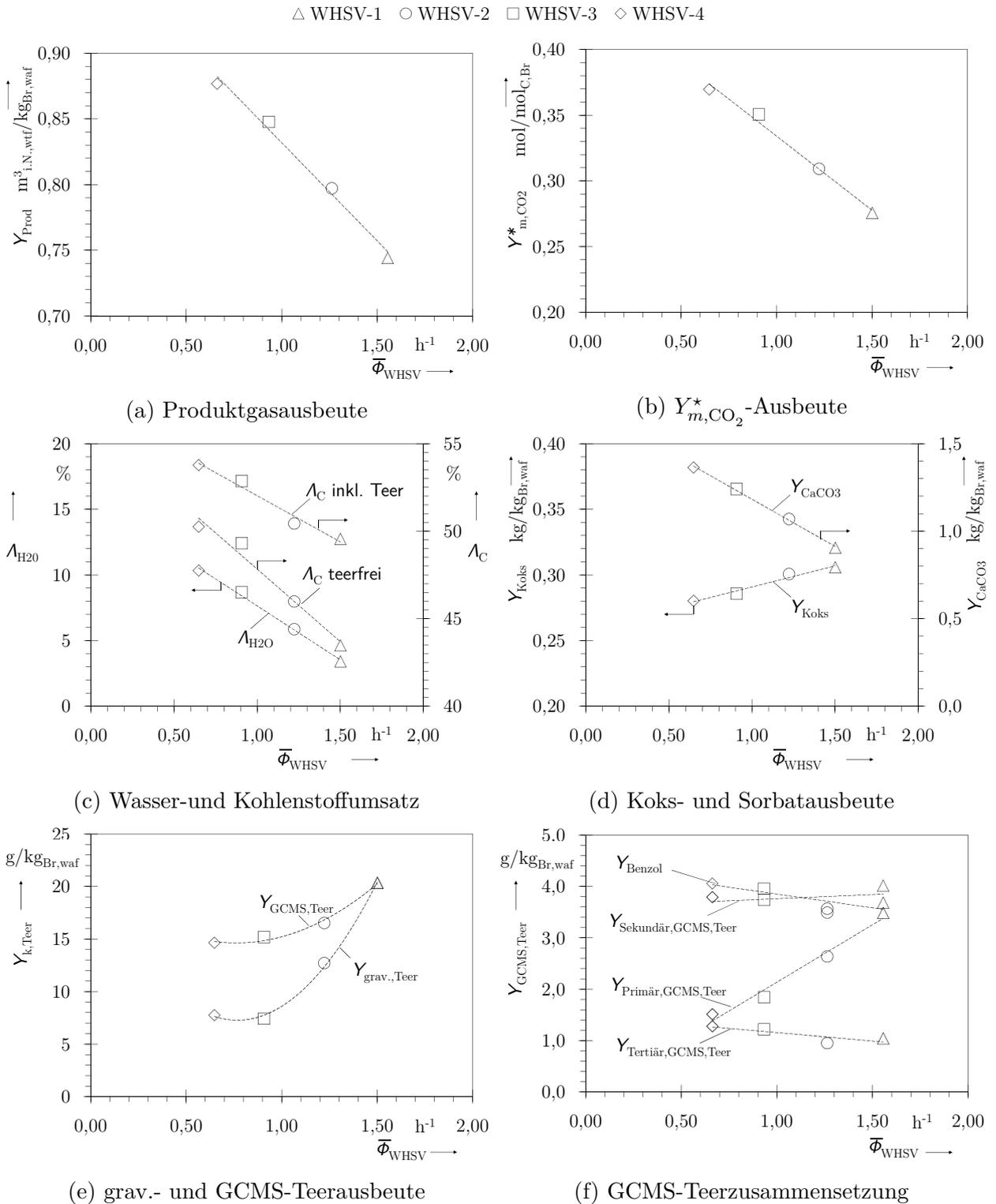


Abbildung 5.12: Versuchsergebnisse II: Raumgeschwindigkeit Semi-batch

die Ergebnisse für einen gewissen Zeitraum auf einem konstanten Anfangsniveau und 2. trotz gleicher Raugeschwindigkeit können unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden.

Phänomen 1: Um das 1. Phänomen zu verdeutlichen wird in Abbildung 5.13a exemplarisch die Bewertungsgröße X_{m,CO_2} als Funktion des sich über den Versuchszeitraum verändernden CaO-Anteils im Wirbelbett ($x_{CaO,Wb}^V$) aufgetragen. Hierbei wird für alle WHSV-Versuchsreihen ersichtlich, dass die CO_2 -Abscheidung bis zu einem bestimmten CaO-Anteil ($x_{CaO,Wb,min}^V$) konstant bleibt.

Dieses Verhalten konnte auch für die Produktgaszusammensetzung y_i beobachtet werden. Somit gilt allgemein für $x_{CaO,Wb}^V \geq x_{CaO,Wb,min}^V$ der Differentialquotient der Bewertungsgröße $\dot{\psi}_j(x_{CaO,Wb}^V)$:

$$0 = \dot{\psi}_j(x_{CaO,Wb,min}^V) = \frac{d\psi_j}{dx_{CaO,Wb}^V} \quad \text{für} \quad j = \{y_{CO_2}, y_{CO}, y_{H_2}, y_{CH_4}, X_{m,CO_2}\} \quad (5.2)$$

In Abbildung 5.13b ist dieser minimale CaO-Anteil ($x_{CaO,Wb,min}^V$) über der dazugehörigen Raugeschwindigkeit ($\phi_{WHSV}(x_{CaO,Wb,min}^V)$) für alle WHSV-Versuchsreihen und Bewertungsgrößen (ψ_j) aufgetragen. Soll die Raugeschwindigkeit $\phi_{WHSV} < 1,00 \text{ h}^{-1}$ betragen (s. o.), zeigen die Versuchsergebnisse für die H_2 -, CO - und CH_4 -Konzentration, dass der minimale CaO-Anteil im Vergaserwirbelbett $x_{CaO,Wb,min}^V = 55 \%$ betragen muss. Für die CO_2 -Konzentration und CO_2 -Abscheidung ist bei dieser Raugeschwindigkeit ein minimaler CaO-Anteil von $x_{CaO,Wb,min}^V = 45 \%$ ausreichend, wobei für diese Bewertungsgrößen ein linearer Zusammenhang zwischen der Raugeschwindigkeit und dem minimalen CaO-Anteil besteht. Da dieser Grenzwert unterhalb des Grenzwertes für die eingangs gezeigten Bewertungsgrößen liegt kann daher zusammengefasst werden, dass der minimale CaO-Anteil im SER-Vergaserwirbelbett 55% betragen muss.

Phänomen 2: Für die unter Gl. (5.2) aufgeführten Bewertungsgrößen konnte gezeigt werden, dass bei gleicher Raugeschwindigkeit, d. h. gleicher Sorbensmasse ($M_{CaO,Wb}^V$)¹⁷, unterschiedliche Ergebnisse vorliegen. Da zu diesem Zeitpunkt $x_{CaO,Wb}^V > x_{CaO,Wb,min}^V$ ist und somit der Einfluss des CaO-Anteils ausgeschlossen werden kann, müssen die Bewertungsgrößen durch weitere Bestandteile im Wirbelbett (z. B. Sorbat, Koks und Asche) und/oder durch die Gesamtbettmasse resp. Wirbelbetthöhe und demzufolge die Gasverweilzeit im Wirbelbett beeinflusst werden. Anhand der gezeigten Versuchsergebnisse kann der Einfluss der Gasverweilzeit im Sorbens nicht quantitativ erfasst werden, da die Menge der gasförmigen Bestandteile

¹⁷Unterschiede im Brennstoffmassenstrom können vernachlässigt werden (siehe Tabelle A.8)

unmittelbar am Zeitpunkt der Brennstoffzersetzung nicht bekannt ist. Im folgenden Abschnitt wird die Prozessgröße Gasraumgeschwindigkeit eingeführt und die Versuchsergebnisse zur isolierten Untersuchung der Einflussgröße Gasraumgeschwindigkeit in der Laboranlage vorgestellt.

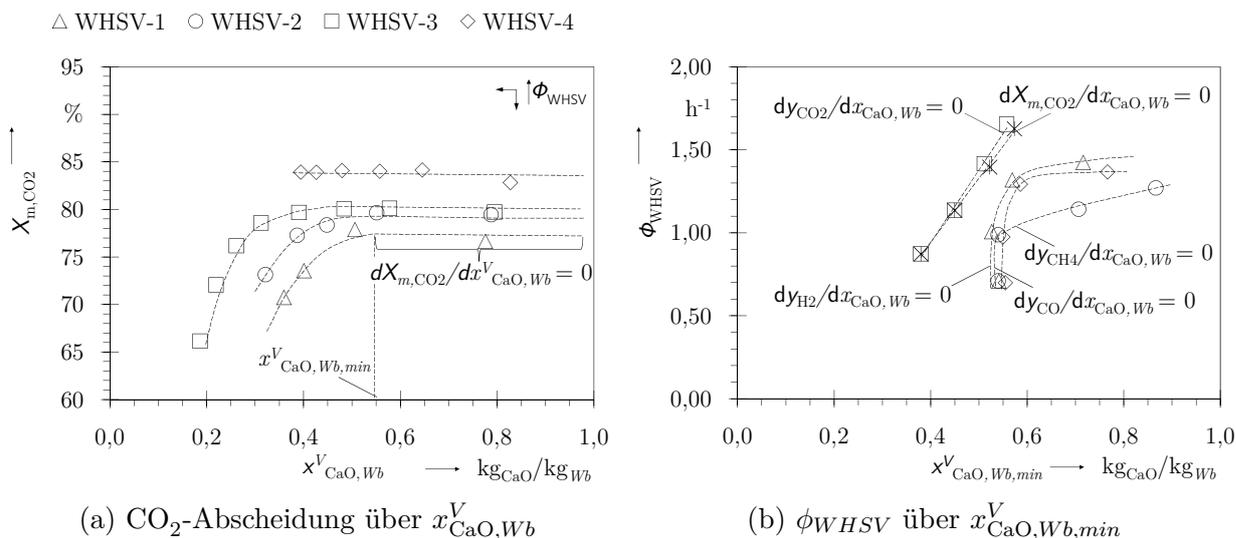


Abbildung 5.13: Versuchsergebnisse III: Einfluss des CaO-Anteils Semi-batch

5.3.2 Gasraumgeschwindigkeit: Untersuchungen in der Laboranlage

Hintergrund, Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

In [32, 37, 40] wird neben der Raumgeschwindigkeit die Gasverweilzeit im Wirbelbett als Raumzeit¹⁸ (τ_{st}) definiert, woraus reziprok für den SER-Prozess die Gasraumgeschwindigkeit (ϕ_{GHSV})¹⁹ abgeleitet werden kann:

$$\phi_{GHSV} = \frac{\dot{M}_{Prod,wf}^{*,V}}{x_{CaO,Wb}^V \cdot M_{Wb}^V} \quad (5.3)$$

Entsprechend der Definition zur Raumgeschwindigkeit nach Gl. (3.29), wird bei der Definition der Gasraumgeschwindigkeit Gl. (5.3) davon ausgegangen, dass nur das Sorbens aktiv am Reaktionsprozess teilnimmt. Hierbei beschreibt der Produktgasmassenstrom ($\dot{M}_{Prod,wf}^{*,V}$) analog zu Y_{m,CO_2}^* den abstrakten Gaszustand, unmittelbar vor dem Kontakt mit dem Sorbens. Dieser Zustand ist in einer Wirbelschicht sowohl orts- als auch zeitabhängig und kann wie unter

¹⁸engl. space time

¹⁹engl. Akronym: Gas Hourly Space Velocity

Kap. 3.6.4 erläutert nicht oder nur sehr eingeschränkt messtechnisch erfasst werden. Um dennoch isoliert den Einfluss der Gasraumgeschwindigkeit auf die SER-Bewertungsgrößen erfassen zu können wird der SER-Prozess unterteilt in zwei seriell angeordnete Reaktorräume.

Im ersten Reaktor wird mit einem für die CO₂-Abscheidung inerten Bettmaterial unter Wasserdampfatmosfera in einem SER-typischen Temperaturbereich ($T^V \approx 650\text{ °C}$) vergast – nachfolgend als Vergaser bezeichnet. Dies soll den einleitenden Brennstoffzersetzungsvorgang im SER-Prozess simulieren. Das dabei entstehende Produktgas wird in einen zweiten Reaktor geleitet, der im selben Temperaturbereich arbeitet, jedoch ein CO₂-aktives Sorbens als Bettmaterial besitzt und somit als CO₂-Abscheider, WGS-Reaktor und Teerreformer (kurz Karbonator) fungiert. Durch die Variation der Karbonator-Bettmassen (M_{Wb}^K) kann somit die Gasraumgeschwindigkeit (ϕ_{GHSV}) im Sorbens definiert verändert und deren Auswirkungen auf die Bewertungsgrößen untersucht werden.

Für die Untersuchungen wurde die unter Kap. 4.3.3 vorgestellte zweistufige Laboranlage bei einer Prozesstemperatur von $T^V \approx 650\text{ °C}$ eingesetzt. Der Einfluss der Gasraumgeschwindigkeit auf die SER-Bewertungsgrößen konnte in drei Versuchsreihen durch Variation der Sorbensmassen im Karbonator bei vergleichbaren Prozessbedingungen im Vergaser dargestellt werden. Als Bettmaterial wurde Quarzsand im Vergaser und Sorbens II (siehe Tabelle A.2) im Karbonator eingesetzt. Aus Gründen der Brennstoffdosierbarkeit sind in diesen Versuchsreihen grobkörnige Holzpellets II (siehe Tabelle A.1) zum Einsatz gekommen. Weitere Versuchsrahmenbedingungen sind in Tabelle A.10 aufgeführt.

Um den Einfluss der Gasraumgeschwindigkeit beim *aufgespaltenen* SER-Prozess bewertbar zu machen müssen die unter Kap. 3.5 vorgestellten Bewertungsgrößen modifiziert bzw. Abschätzungen vorgenommen werden. Diese Anpassungen sind in Kap. A.1.6 hergeleitet und in Gl. (A.23)-(A.26) aufgeführt.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und Ergebnisdiskussion

In Abbildung 5.14 sind entlang der Unterabbildungen 5.14a bis 5.14f die Ergebnisse zur CO₂-Abscheidung, der molaren Ausbeute für CO₂, CO und H₂ sowie der Teerausbeute und -zusammensetzung am Vergaser- und Karbonatoraustritt dargestellt.

Aus der Gegenüberstellung der Produktgaskomponenten am Ein- und Austritt des Karbonators wird deutlich, dass mit zunehmender Gasraumgeschwindigkeit im Sorbens: (a) Die CO₂-Abscheidung (X_{m,CO_2}) verringert wird; (b) Dies führt zu einem Anstieg der CO₂-Ausbeute (Y_{m,CO_2}) am Karbonatorausgang bzw. zur Reduktion der Beeinflussung des WGS-Gleichgewichts im Karbonator – dargestellt durch eine abnehmende CO₂-Ausbeute aus der

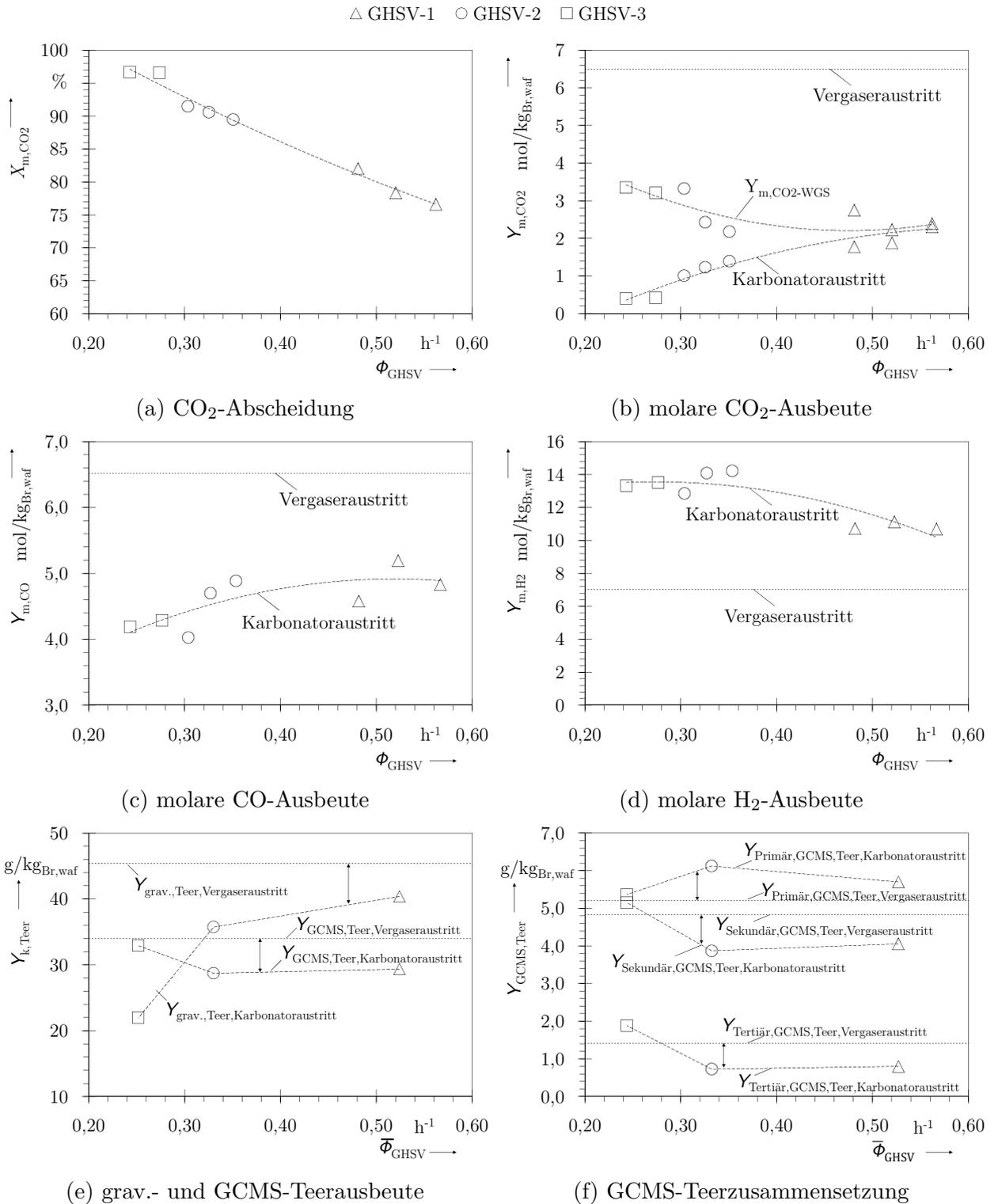


Abbildung 5.14: Versuchsergebnisse: Gasraumgeschwindigkeit Semi-batch

WGS-Reaktion ($Y_{m,CO_2,WGS}$)²⁰; (c) Verbunden mit der geringer werdenden CO₂-Abscheidung resp. Beeinflussung der WGS-Reaktion reagiert CO weniger ab, was mit einer steigenden CO-Ausbeute ($Y_{m,CO}$) und (d) einer sinkenden H₂-Ausbeute ($Y_{m,H_2,WGS}$) verdeutlicht wird. (e) Die Versuchsergebnisse zur Produktgasausbeute am Karbonatoraustritt (Y_{Prod}^K) (siehe Tabelle A.10) zeigen keine einheitliche Korrelation mit ϕ_{GHSV} , was auf überlagernde Prozessschritte zurückgeführt werden kann und einleitend zu Tabelle A.10 erörtert wird.

Bei der Betrachtung der Teerausbeuten ($Y_{k,Teer}$) wird deutlich, dass mit zunehmender Teerverweilzeit im Sorbens die grav.- und GCMS-Teerausbeute reduziert wird, wobei der Einfluss von ϕ_{GHSV} auf $Y_{GCMS,Teer}$ im Vergleich jedoch weniger stark ausgeprägt ist²¹. Für $\phi_{GHSV} < 0,35 \text{ h}^{-1}$ kann eine signifikante Abnahme von $Y_{grav,Teer}^K$ beobachtet werden, während $Y_{GCMS,Teer}^K$ ab diesem Betriebspunkt auf das Vergaseraustrittsniveau $Y_{GCMS,Teer}^V$ ansteigt.

Konkretisiert wird diese Tendenz durch die Betrachtung der GCMS-Teerzusammensetzung, die zeigt, dass die Sekundär- und Tertiärteerausbeute im Bereich $\phi_{GHSV} > 0,35 \text{ h}^{-1}$ durch das Sorbens reduziert wird. Für $\phi_{GHSV} < 0,35 \text{ h}^{-1}$ steigen diese Teerkomponenten an und liegen für $\phi_{GHSV} < 0,30 \text{ h}^{-1}$ über den Karbonatoreingangswerten, was schließen lässt, dass sie im Karbonator gebildet wurden und auf folgenden Umwandlungsmechanismus hindeutet: Die grav.-Teerverbindungen, welche in diesem Temperaturbereich als hochmolekulare Primärteerverbindungen angesehen werden können, wandeln sich durch die katalytische Wirkung des Sorbens zu kürzeren, mit dem GCMS-detektierbaren Primärverbindungen um, was die Zunahme von der Primärteerausbeute am Karbonatorausgang gegenüber dem -eingang zeigt. Diese stabileren Primärteerverbindungen können sich durch sehr lange Verweilzeiten im Sorbens weiter zu Sekundär- und Tertiärverbindungen umwandeln, wobei die Entstehung der Tertiärverbindungen ebenfalls durch die Umwandlung von Sekundärverbindungen erfolgt, was nicht eindeutig aus den Versuchsergebnissen beobachtet werden kann. In den Laboruntersuchungen von [36] mit Olivin, Calcit und Dolomit als teerkatalytisches Bettmaterial konnte ebenfalls mit steigender Gasraumgeschwindigkeit ein abnehmender Phenolumsatz beobachtet werden (siehe Kap. 2.3.3).

Werden diese Versuchsergebnisse des *aufgespaltenen* SER-Prozesses den SER-Ergebnissen aus Kap. 5.3.1 gegenübergestellt, lassen sich grundsätzlich folgende Erkenntnisse zusammenfassen²²: (i) Obwohl im *aufgespaltenen* SER-Prozess die Teerverweilzeit im Sorbens länger ist als beim SER-Prozess, kann eine um den Faktor 2 höhere Teerausbeute gemessen werden. Dies lässt darauf schließen, dass das Sorbens nicht nur die Sekundärreaktionen unterstützt, sondern

²⁰Bestimmt nach Gl. (A.24)-Gl. (A.25)

²¹entspr. Tendenz zu $Y_{GCMS,Teer} = f(\phi_{WHSV})$ siehe Abbildung 5.12

²²unter Berücksichtigung, dass unterschiedliche Brennstoffe und Sorbens eingesetzt bzw. an unterschiedlichen Versuchsanlagen die Versuche durchgeführt wurden

auch schon beim Initiieren des Brennstoffzersetzungsprozesses den Primärteerenstehungsprozess beeinflusst. (ii) Bedingt durch die Teerreformierung zeichnet sich der SER-Prozess durch eine deutlich höhere Produktgasausbeute aus. Da beim SER-Prozess mehr Koks entsteht, kann gefolgert werden, dass Primärteer umgewandelt wird zu Sekundärteerverbindungen bzw. reformiert wird zu Produktgas, wobei Koks als Feststoff zurückbleibt. (iii) Aufgrund der langen Gasverweilzeit im Sorbens konnten mittels des nachgeschalteten Karbonators höhere Abscheidewerte und tendenziell niedrigere CO_2 -Konzentrationen als beim SER-Prozess erzielt werden. Die H_2 -Konzentration liegt beim SER-Prozess jedoch um den Faktor 1,2-1,7 höher als beim *aufgespaltenen* SER-Prozess. Verbunden mit den deutlich niedrigeren CO -Konzentrationen (Faktor 2-7) kann daraus gefolgert werden, dass trotz der niedrigeren CO_2 -Abscheiderate das Gleichgewicht der WGS-Reaktion beim SER-Prozess weiter auf die Produktseite verschoben wird.

5.3.3 Kopplung von Raumgeschwindigkeit und Gasraumgeschwindigkeit

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Einflussgröße Gasraumgeschwindigkeit haben gezeigt, dass im Betriebsfenster $0,30 \text{ h}^{-1} < \phi_{GHSV} < 0,50 \text{ h}^{-1}$ die höchsten Umsätze und CO_2 -Abscheideraten erzielt werden können. Um auf Basis von ϕ_{GHSV} eine Wirbelbettmasse (M_{Wb}^V) festlegen zu können, muss die abstrakte Größe $\dot{M}_{Prod, wf}^{*,V}$ entsprechend Gl. (5.3) bekannt sein bzw. mit der auf den Brennstoffeintrag basierenden Raumgeschwindigkeit nach Gl. (5.4) gekoppelt werden (vgl. Kap. A.1.7):

$$\phi_{WHSV} = f \cdot \phi_{GHSV} \quad (5.4)$$

Zur Bestimmung des Kopplungsfaktors (f) werden zwei Ansätze verfolgt:

Ansatz 1: Unter der vereinfachten Annahme, dass $\dot{M}_{Prod, wf}^{*,V}$ die Summe aus der abgeschiedenen CO_2 -Menge, dem Teer- und dem Produktgasmassenstrom am Vergaseraustritt ist, kann auf Basis der SER-Semi-batch- und DFB-Versuchsergebnisse aus Kap. 5.1 und Kap. 5.2, im Temperaturbereich von $T^V = 650 \text{ °C}$ gemäß Gl. (A.27)-(A.29) ein mittlerer Kopplungsfaktor von $f = 1,11 \pm 0,03$ bestimmt werden.

Ansatz 2: Werden für $\dot{M}_{Prod, wf}^{*,V}$ die Versuchsergebnisse aus der konventionellen Vergasung bei $T^V = 650 \text{ °C}$ zugrunde gelegt (siehe Kap. 5.2 und Kap. 5.3.2), gilt entsprechend Gl. (A.27)-(A.29)²³ ein mittlerer Kopplungsfaktor $f = 1,52 \pm 0,01$.

Da gemäß der gezeigten Versuchsergebnisse davon ausgegangen werden kann, dass eine längere Gasverweilzeit im Sorbens die SER-Bewertungsgrößen begünstigt, stellt der erste

²³unter Ausschluss des Terms: $X_{m, \text{CO}_2} \cdot \dot{Y}_{m, \text{CO}_2}^*$

Ansatz zur Bestimmung von f , trotz vereinfachter Annahme eine konservativere Abschätzung dar. Dementsprechend können im einleitend gezeigten ϕ_{GHSV} -Betriebsfenster bei einer Raumgeschwindigkeit von $0,33 \text{ h}^{-1} < \phi_{WHSV} < 0,55 \text{ h}^{-1}$ die höchsten Umsätze und H_2 -Konzentrationen bzw. niedrigsten Teerausbeuten erzielt werden.

5.3.4 Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen Untersuchung der Einflussgröße Raumgeschwindigkeit

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit ϕ_{WHSV} auf die SER-Bewertungsgrößen wurde durch experimentelle Untersuchungen im Labor-, Technikums- und Demonstrationsmaßstab (siehe Kap. A.4.6) erörtert. Im Technikumsmaßstab konnte im SER-relevanten Temperaturbereich von $T^V = 650 \text{ °C}$ unter Semi-batch-Bedingungen gezeigt werden, dass eine Raumgeschwindigkeit von $\phi_{WHSV} < 1,00 \text{ h}^{-1}$ vorliegen muss, damit die höchsten Umsätze, Produktgasausbeuten und H_2 -Konzentrationen erzielt werden können. Konkretisiert wurde dieser Bereich durch die Einführung der Prozessgröße Gasraumgeschwindigkeit (ϕ_{GHSV}).

Um deren Einfluss zu verdeutlichen wurde in einer zweistufigen Laborwirbelschichtanlage der SER-Prozess aufgetrennt und somit gezielt der Einfluss der Gasverweilzeit im Sorbens auf die Bewertungsgrößen dargestellt. Neben der Identifikation eines Gasraumgeschwindigkeitsbetriebsfensters von $\phi_{GHSV} < 0,50 \text{ h}^{-1}$ werden mit diesem Versuchsaufbau auch grundsätzliche Vorgänge bei der Teerreformierung durch das Sorbens beschrieben. Mittels einem Kopplungsfaktors können die Erkenntnisse der Gasraumgeschwindigkeit auf die Raumgeschwindigkeit übertragen werden und eine finale Raumgeschwindigkeit von $0,33 \text{ h}^{-1} < \phi_{WHSV} < 0,55 \text{ h}^{-1}$ identifiziert werden.

Mit diesen Kennzahlen ist die Wirbelbettmasse nur noch eine Funktion des Brennstoffeintrages, womit die Ausgangssituation für eine SER-Reaktorauslegung geschaffen wurde. Mit dem Ziel, die dargestellten Tendenzen der Semi-batch-Versuchsergebnisse unter DFB-SER-Bedingungen zu bestätigen, wurde die Raumgeschwindigkeit in der Demonstrationsanlage definiert variiert. Hierbei konnte der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auch für die SER-Temperatur von $T^V = 678 \text{ °C}$ bestätigt werden (siehe Kap. A.4.6).

Die experimentellen Untersuchungen im Technikumsmaßstab haben gezeigt, dass für $\phi_{WHSV} < 1,00 \text{ h}^{-1}$ ein minimaler CaO-Anteil im Wirbelbett von $x_{\text{CaO},Wb,min}^V > 55\%$ ausreicht, um die Bewertungsgrößen auf einem konstanten Niveau halten zu können. Auf dieser Basis kann die Entkopplung der Prozessgrößen Raumgeschwindigkeit, Betaustauschzeit und Bettumlauftrate erfolgen und eine Mindestbettumlauftrate definiert werden.

5.4 Experimentelle Untersuchung zum Einfluss des Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnisses

Entsprechend der Versuchsplanung aus Kap. 4.2.4 wurden die Auswirkungen der Einflussgröße Wasserdampf-zu-Brennstoff ($\phi_{m,H_2O,SB}$) auf die SER-Bewertungsgrößen experimentell untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden nachfolgend aufgeführt und erörtert.

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

Die Untersuchung zum Einfluss des Wasserdampf-zu-Brennstoff-Verhältnisses unterteilt sich in vier Versuchsreihen²⁴, wobei $\phi_{m,H_2O,SB}$ im Bereich von $0,28 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1} < \phi_{m,H_2O,SB} < 1,19 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ durch Veränderung des Wassermassenstromes und damit verbunden dem Dampfstrom (\dot{M}_D^{V+}) variiert wurde (siehe Kap. 4.2.4). Das Verhältnis zwischen dem tatsächlichen Wasserdampf-zu-Brennstoff-Verhältnis ($\phi_{m,H_2O,SB}$) zum stöchiometrischen Wasserdampf-zu-Brennstoff-Verhältnis ($\phi_{m,H_2O,stoic}$) nach Gl. (3.33), liegt somit im Bereich zwischen 0,64 bis 2,69. Im Gegensatz zu einer Veränderung des Brennstoffstromes kann durch die Variation des Dampfstromes sichergestellt werden, dass die Reaktorquerschnittsflächenbelastung und die Raumgeschwindigkeit für alle Versuchsreihen vergleichbar ist. Bedingt durch die Reaktorgeometrie und aufgrund der niedrigen SER-typischen Vergasungstemperatur kommt es bei niedrigeren Dampfströmen zu einer Defluidisierung.

Für die Versuchsreihen wurde Birke-Esche-Astschnitt als Brennstoff und Sorbens I als Bettmaterial mit den unter Tabelle A.1 und Tabelle A.2 aufgeführten Zusammensetzungen eingesetzt. Analog zur Untersuchung der Einflussgrößen Raumgeschwindigkeit und Biomasse resp. Biomassefeuchte werden die Untersuchungen zum Wasserdampf-zu-Brennstoff-Verhältnis bei einer Vergasungstemperatur von $T^V = 650 \pm 2^\circ\text{C}$ in der Technikumsversuchsanlage unter Semi-batch-Bedingungen durchgeführt. Die Versuchszeit für jede Versuchsreihe ist so gewählt, dass der Einfluss der instationären Raumgeschwindigkeit mit $\bar{\phi}_{WHSV,SemiBatch} = 0,70 \pm 0,03 \text{ h}^{-1}$ minimal ist (vgl. Kap. 5.3). Tabelle A.11 führt die Versuchsrahmenbedingungen zur Untersuchung der Einflussgröße Wasserdampf-zu-Brennstoff auf.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur experimentellen Untersuchung der Einflussgröße $\phi_{m,H_2O,SB}$ auf den SER-Prozess entlang der Unterabbildungen 5.15a bis 5.15f erörtert. Weiterführende Ergebnisse sind in Tabelle A.11 aufgeführt:

²⁴Bez.: SB-1-4

Produktgaszusammensetzung: Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass im untersuchten Bereich eine Veränderung von $\phi_{m,H_2O,SB}$ zu einer Veränderung der Produktgasbestandteile (y_i) führt. Der Verlauf aller Produktgasbestandteile folgt mit steigendem $\phi_{m,H_2O,SB}$ den Ergebnissen der $\phi_{H_2O,SB}$ -Untersuchung von [94] bei 750 °C und [80] bei 800 °C – jeweils mit Sand als Wirbelbettmaterial. Mit dem Fokus auf die H_2 -Konzentration kann ein ähnlicher Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit vom $\phi_{H_2O,SC}$ wie in [128] im SER-Betrieb bei 650 °C beobachtet werden.

Eine 6 %-ige Steigerung von y_{H_2} , bei gleichzeitiger y_{CO} -Verringerung und y_{CO_2} -Erhöhung von 46 % bzw. 18 %, verbunden mit einem Anstieg der Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute (s. u.), deuten darauf hin, dass die WGS-Reaktion durch die Erhöhung von $\phi_{m,H_2O,SB}$ zur Produktseite verschoben wird, wobei die CO -Konzentration für $\phi_{m,H_2O,SB} > 0,70 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ gegen einen konstanten Wert tendiert. Nach [94] wird die Verbesserung der WGS-Reaktion darauf zurückgeführt, dass durch die Erhöhung von $\phi_{m,H_2O,SB}$ der Wasserdampfpartialdruck ansteigt und somit die WGS-Rückreaktion behindert wird.

Das erhöhte Angebot an Wasserdampf führt zu einer Abnahme der CH_4 - und C_xH_y -Konzentration um 24 % resp. 28 %, die nach den Beobachtungen aus Kap. 5.3 und 5.2 mit einer abnehmenden Teerausbeute korreliert (s. u.).

CO_2 -Abscheidung und Kohlenstoffumsatz: Der Einfluss von $\phi_{m,H_2O,SB}$ auf die CO_2 -Abscheidung ist mit einer Abnahme um 3 % als gering einzustufen. Tendenziell kann diese Abnahme erst für $\phi_{m,H_2O,SB} > 0,70 \text{ mol mol}^{-1}$ beobachtet werden. Der Kohlenstoffumsatz steigt von $\lambda_C = 56 \%$ auf $\lambda_C = 61 \%$ an, wobei ab $\phi_{m,H_2O,SB} > 0,70 \text{ mol mol}^{-1}$ ein konstantes Niveau erreicht wird.

Wasserumsatz: Für $\phi_{m,H_2O,SB} < 0,70 \text{ mol mol}^{-1}$ bleibt der Wasserumsatz auf einem konstanten Niveau, was nach der Definition für den Wasserumsatz (siehe Gl. (3.26)) bedeutet, dass die abreagierte Wassermenge im gleichen Maß steigt wie die eingetragene Wassermenge zunimmt und demzufolge das steigende Wasserangebot im Reaktionssystem genutzt wird. Im Bereich zwischen $0,70 \text{ mol mol}^{-1} < \phi_{m,H_2O,SB} < 1,00 \text{ mol mol}^{-1}$ nimmt der Wasserumsatz ab, was darauf zurückzuführen ist, dass mit steigendem $\phi_{m,H_2O,SB}$ die Zunahme an eingetragendem Wasserdampf größer ist als die Zunahme der tatsächlich umgesetzten Wassermenge und somit das steigende Wasserangebot im Reaktionssystem nicht bzw. weniger ausgeprägt genutzt wird. In [100] konnte dieses Verhalten bei einer konventionellen DFB-Wasserdampfvergasung beobachtet werden, wobei gefolgert wird, dass ab diesem Punkt keine weitere Beeinflussung der Reaktionen durch das Vergasungsmittel stattfindet. Für $\phi_{m,H_2O,SB} > 1,00 \text{ mol mol}^{-1}$ stabilisiert sich der Wasserumsatz wieder, was auf die eingangs erwähnten Ursachen hindeutet.

Produktgas-, Koks-, Sorbat- und Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute: Während im untersuchten Bereich die Produktgasausbeute stetig ansteigt und erst für $\phi_{m,H_2O,SB} > 1,00 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ beginnt gegen einen konstanten Wert zu laufen, nivelliert sich die Koks-, Sorbat- und CO_2^* -Ausbeute ab $\phi_{m,H_2O,SB} > 0,70 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$. Unabhängig davon, dass in [94] bei 750 °C ein für die CO_2 -Abscheidung inertes Bettmaterial eingesetzt wurde, entspricht der Verlauf der Produktgas- und Koksausbeute mit steigendem $\phi_{H_2O,SB}$ den Ergebnissen in Abbildung 5.15c und 5.15d. Die absinkende Koksausbeute bei gleichzeitig steigender Produktgas- und Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute im Bereich $\phi_{m,H_2O,SB} < 0,70 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$, deutet darauf hin, dass die Brennstoffumsetzung bzw. WG-Reaktionen durch das erhöhte Wasserangebot begünstigt wird.

Teerausbeute und -zusammensetzung: Sowohl für die Teerausbeuten als auch für die GCMS-Teerzusammensetzung kann im Bereich von $\phi_{m,H_2O,SB} < 1,00 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ kein wesentlicher Einfluss der Wasserdampfzunahme erkannt werden. Oberhalb von $\phi_{m,H_2O,SB} > 1,00 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ nimmt die grav.-Teerausbeute um 34 % ab, während die GCMS-Teerausbeute um 14 % sinkt. Die zunehmende Wasserdampfmenge beeinflusst hierbei nur die Sekundärteer- und die Benzol- ausbeute, wobei als Sekundärteerverbindungen hauptsächlich Toluol und Inden identifiziert werden (vgl. Tabelle A.11).

Ergebnisdiskussion Wasserdampf-zu-Brennstoff Semi-batch

Eine konstante Koks- und Sorbatausbeute für $\phi_{m,H_2O,SB} > 0,70 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ deutet darauf hin, dass eine weitere Erhöhung der Wasserdampfmenge zu keiner weiteren Beeinflussung der heterogenen Reaktionen führt und der Kontakt zwischen dem Sorbens und der Gasphase nicht verbessert bzw. sogar vermindert wird – verdeutlicht durch eine tendenziell sinkende CO_2 -Abscheidung. In Verbindung mit einer steigenden Y_{m,CO_2}^* - und H_2 -Ausbeute sowie einer sinkenden CO -Ausbeute, die darauf hinweisen, dass die WGS-Reaktion zur Produktseite verschoben wurde, kann daraus geschlossen werden, dass der zusätzliche Wasserdampf somit nur die homogenen Gasphasenreaktionen beeinflusst. Dieser Beobachtung gegenüber steht, dass eine Wasserdampfzunahme für $\phi_{m,H_2O,SB} > 0,70 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ zu einer Reduzierung der grav.-Teer-, Sekundärteer- und Benzol- ausbeute führt und dieses Verhalten nach den Versuchsergebnissen zu Teeruntersuchungen im Labormaßstab (siehe Kap. 5.2.2) auf eine verstärkte Interaktion zwischen dem Sorbens und den Teerbestandteilen im Produktgas hindeutet.

Die Veränderung der Wasserdampfmenge hat neben einer Edukt-Konzentrationserhöhung auch einen signifikanten Einfluss auf das Fluidisierungsverhalten des Sorbens, was zu diversen sich überlagernden Effekten führen kann und im Folgenden erörtert wird (siehe Abbildung 5.16):

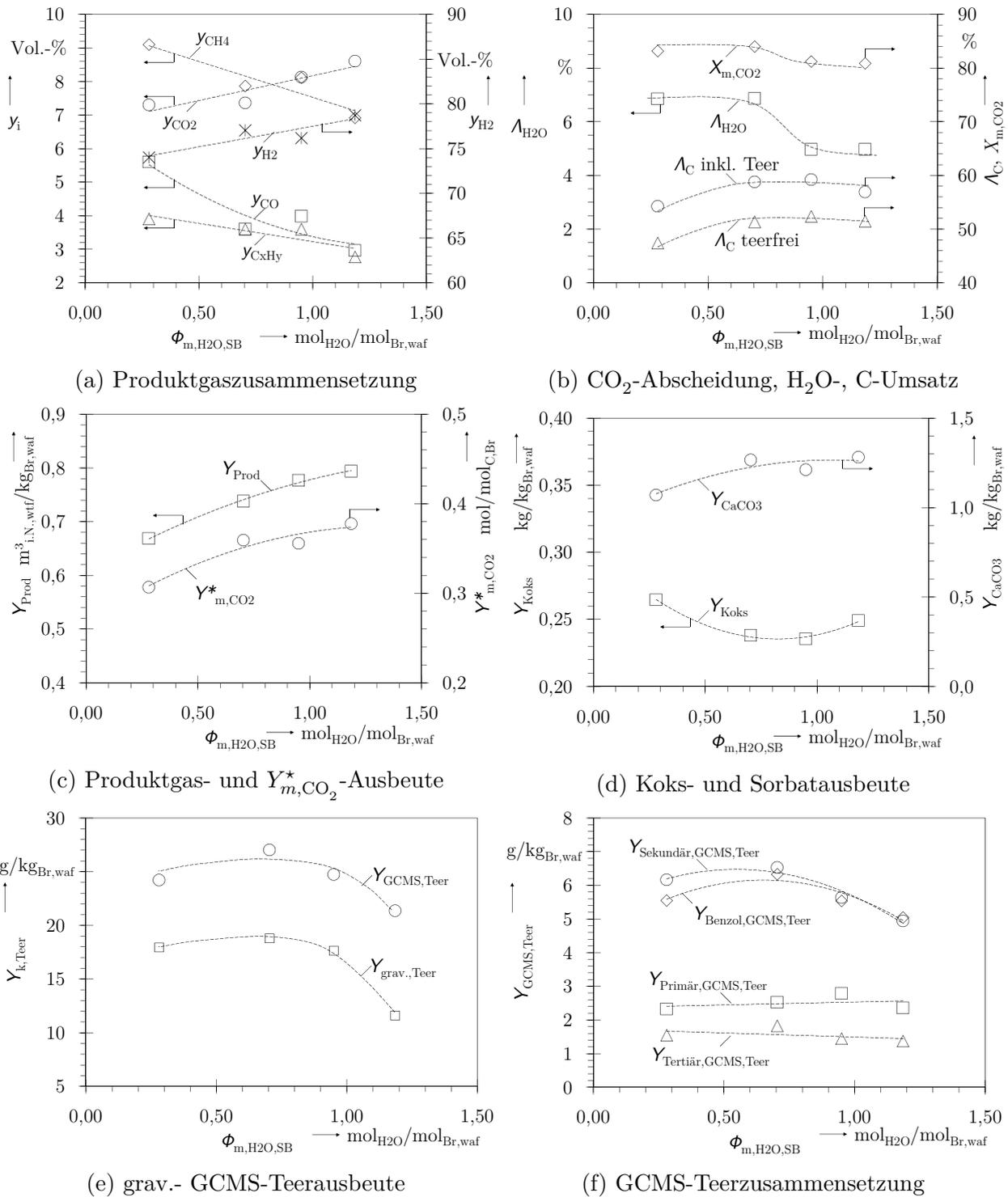


Abbildung 5.15: Versuchsergebnisse: Wasserdampf-zu-Brennstoff Semi-batch

Für $0,28 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1} < \phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}} < 1,20 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ verdoppelt sich die Leerrohrgeschwindigkeit von $u_0 = 0,48 \text{ m s}^{-1}$ bis $0,96 \text{ m s}^{-1}$ resp. die dimensionslose Anströmgeschwindigkeit, berechnet nach [123], von u_{min}^* bis u_{max}^* von 0,22 bis 0,45 (vgl. Tabelle A.11).

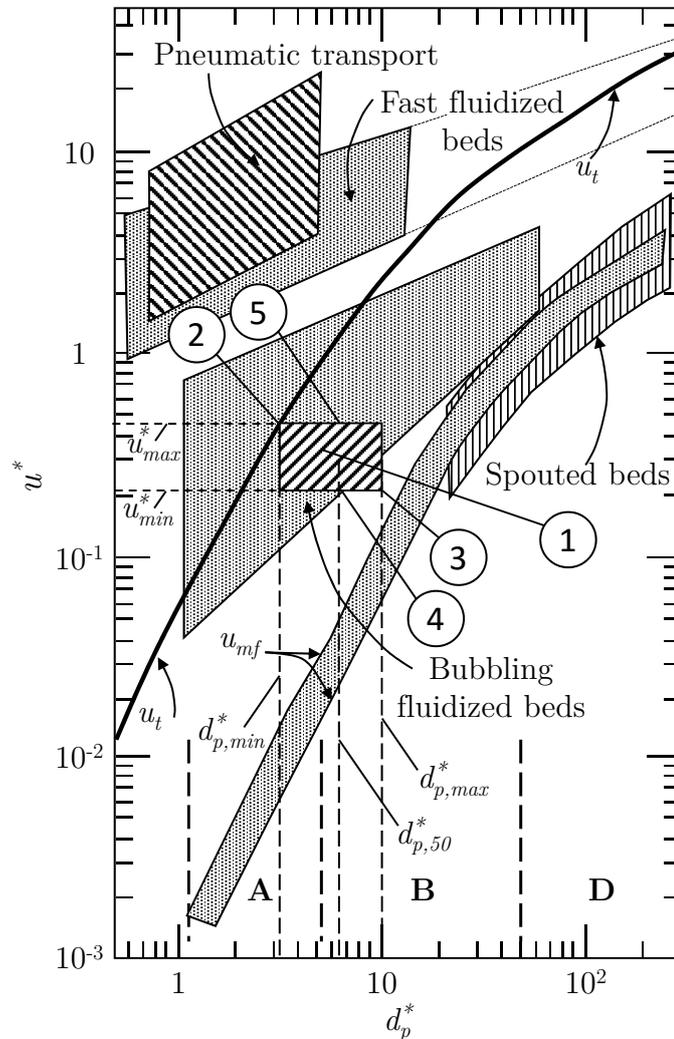


Abbildung 5.16: Einordnung von Fluidisierungszuständen in einer Wirbelschicht nach [123], überarbeitet

Mit dem Sorbenspartikelgrößenspektrum von $200 \mu\text{m} < d_p < 600 \mu\text{m}$ resp. dem, nach [123] bestimmten, dimensionslosen Partikelgrößenspektrum $d_{p,\text{min}}^*$ bis $d_{p,\text{max}}^*$ von 3,3 bis 9,9 wird somit ein Wirbelschicht-Zustandsfenster aufgespannt (in Abbildung 5.16 als schraffiertes Rechteck (1) dargestellt), das in seiner linken oberen Ecke (2) mit der dimensionslosen Partikelgröße $d_p^* = 3,3$ die Austragegeschwindigkeit (u_t) erreicht, bzw. das in seiner rechten unteren Ecke (3) mit der dimensionslosen Partikelgröße $d_p^* = 9,9$ deutlich unterhalb der blasenbildenden Wirbelschicht (engl. bubbling fluidized bed) liegt. Für den Medianwert des

Partikelgrößenspektrums, $d_{p,50} = 420 \mu\text{m}$ (entspr. $d_{p,50}^* = 6,9$), verändert sich das Fluidisierungsverhalten der Wirbelschicht von Versuchsreihe *SB-1* zu *SB-2* von nicht-blasenbildend (4) zu blasenbildend (5).

Aus den Versuchsergebnissen konnte gezeigt werden, dass diese Transition den SER-Prozess begünstigt – dargestellt durch den verbesserten Koksumsatz. Eine weitere Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit führt nach [123] zu einer zunehmenden Blasenoberfläche, womit die Kontaktfläche zwischen Gasphase und Sorbens reduziert wird und die Abnahme der CO_2 -Abscheidung für $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}} > 0,70 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ erklärt werden kann. Durch die hohe Fluidisierungsgeschwindigkeit in Versuchsreihe *SB-4* wird teilweise die Austragegeschwindigkeit erreicht²⁵, wodurch die Kontaktzeit zwischen den Teerkomponenten und dem Sorbens verlängert wird, was nach den Untersuchungen zur Raum- und Gasraumgeschwindigkeit zu der aufgeführten Teerminderung führt.

Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen Untersuchung der Einflussgröße Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis

Die Ergebnisse zur experimentellen Untersuchung der Einflussgröße Wasserdampf-zu-Brennstoff haben für $T^V = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ im untersuchten Bereich von $0,28 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1} < \phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}} < 1,20 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ gezeigt, dass die Erhöhung der Wasserdampfmenge bei gleichbleibendem Brennstoffeintrag die SER-Bewertungsgrößen beeinflusst.

Eine wesentliche Verbesserung der Produktgaszusammensetzung zu höheren H_2 -Ausbeuten bzw. zu geringeren Koksausbeuten konnte jedoch nur im Übergangsbereich von nicht-blasenbildender zu blasenbildender Wirbelschicht für $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}} = 0,70 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ erkannt werden. Eine weitere Erhöhung der Wasserdampfmenge im Bereich von $0,70 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1} < \phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}} < 1,00 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ verbessert die Gaszusammensetzung, wobei der positive Effekt in diesem Intervall abklingt. Des Weiteren wird in diesem Betriebsfenster die CO_2 -Abscheidung tendenziell reduziert, was auf die zunehmende Fluidisierungsgeschwindigkeit und die damit verbundene zunehmenden Blasengröße zurückzuführen ist.

Das Erreichen der Austragegeschwindigkeit für $d_{p,min}^*$ bei $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}} = 1,20 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ führt zu einer Reduktion der grav.-Teer-, Sekundärteer- und Benzolausbeute, was mit einer verlängerten Kontaktzeit zwischen den Teerkomponenten und dem Sorbens in Verbindung gebracht werden kann. Dieser Betriebspunkt führt jedoch neben einer höheren mechanischen Belastung des Bettmaterials, verbunden mit einem erhöhtem Betaustrag und Frischkalkbedarf auch zu einem erhöhten Frischwasserbedarf bzw. zu einer erhöhten Abwassermenge.

²⁵Bestätigung durch erhöhten Bettmassenausrag in Zyklon 1 und 2 (siehe Kap. 4.1)

Der Energiebedarf zur Verdampfung des Wassers muss im DFB-Prozess durch eine höhere Umlauftrate bereitgestellt werden und führt somit zu der unter Kap. 5.5 diskutierten Reduktion der Betaustauschzeit.

Wird durch die Reaktorgestaltung sichergestellt, dass eine schwach-blasenbildende Wirbelschicht vorliegt, kann ein Verhältnis von Wasserdampf-zu-Brennstoff von $\phi_{m,H_2O,SB} = 0,70 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ als ausreichend für den SER-Betrieb erkannt werden. Dies entspricht einem Wasserdampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis von $\phi_{m,H_2O,SC} = 2,17 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ und bestätigt somit die Beobachtungen mit dem Schwerpunkt auf der H_2 -Konzentration beim SER-Prozess von [128].

Speziell auf die Reduktion der Teerausbeute kann ein höheres Wasserdampf-zu-Brennstoff-Verhältnis einen positiven Effekt haben. Nach den gezeigten Versuchsergebnissen wird dies jedoch auf ein verändertes Fluidisierungsverhalten zurückgeführt, das mit einer entsprechenden Reaktor- bzw. Freeboardgestaltung bspw. durch zirkulierende Vergaserbetriebsführung, gestufte Dampfzugabe, vertikal angeordnete Einschnürungen usw. (siehe Kap. 3.6.6) beeinflusst werden kann. Gegenüber diesen alternativen Möglichkeiten muss sich der energetische und apparative Aufwand zur Dampferzeugung resp. Abwasserentsorgung rechtfertigen.

5.5 Experimentelle Untersuchung zum Einfluss der Bettmaterialumlauftrate

Unter der Berücksichtigung, dass die Spezifizierung des Raumgeschwindigkeitsbetriebsfensters (ϕ_{WHSV}) und des minimalen CaO-Anteils im Wirbelbett ($x_{CaO,Wb,min}^V$) bei einem SER-Prozesstemperaturbereich von $T^V = 650 \text{ °C}$ bis 680 °C stattgefunden hat, ist mit den Angaben zu den Termen Λ_C , Y_{m,CO_2}^* und X_{m,CO_2} in diesem Temperaturbereich die Grundlage geschaffen eine Vergaserwirbelbettmasse (M_{Wb}) nach Gl. (3.29) bzw. eine Mindestbettumlauftrate ($\phi_{m,CaO,min}$) nach Gl. (3.30) zu definieren – womit nach Gl. (3.28) eine maximale Betaustauschzeit ($\tau_{Wb,max}$) festgelegt werden kann.

Mit dem Ziel allgemein die Sensitivität der SER-Bewertungsgrößen gegenüber der Betaustauschzeit zu erfassen um somit ein Betriebsfenster für die Bettmaterialumlauftrate ($\phi_{m,CaO}$) definieren zu können, wird im Folgenden die Bettmaterialumlauftrate ($\phi_{m,CaO}$) und damit die Betaustauschzeit (τ_{Wb}) gezielt im DFB-Technikumsmaßstab variiert.

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

Unter Verwendung der elektrisch beheizten DFB-Technikumsanlage wird die Einflussgröße Bettumlauftrate in einer, von der Vergasungstemperatur entkoppelten Versuchsreihe untersucht (siehe Kap. 4.2.3). In dieser Versuchsreihe werden sechs unterschiedliche Umlauftraten²⁶ im Bereich von $1,9 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1} < \phi_{m,\text{CaO}} < 11,5 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ eingestellt, wobei der Umlaufmassenstrom (\dot{M}_U^{V+}) zwischen dem Regenerator und Vergaser mithilfe der Spießventilstellung zwischen den Reaktoren gesteuert wird (siehe Kap. 4.3.1). Die Identifikation von \dot{M}_U^{V+} findet optisch und diskontinuierlich entsprechend der in Kap. 4.4 vorgestellten Methode statt. Der Untersuchungsbereich orientiert sich an den Grundlagenuntersuchungen zur CO_2 -Abscheidung von [32].

Entsprechend der in Kap. 4.2.3 genannten Gründe muss in dieser DFB-Anlage ein im Verhältnis zur Bettmasse erhöhter Brennstoffmassenstrom gefahren werden, was zu einer hohen Raumgeschwindigkeit und Reaktorquerschnittsflächenbelastung führt (siehe Tabelle A.12).

Verbunden mit der Bettumlauftrate variiert die Betaustauschzeit im Bereich von $1,6 \text{ min} < \tau_{Wb} < 7,9 \text{ min}$ und der CaO-Anteil im Wirbelbett im Bereich von $72\% < x_{\text{CaO},Wb}^V < 95\%$. Mit der Veränderung von $x_{\text{CaO},Wb}^V$ ändert sich die Raumgeschwindigkeit²⁷ im Bereich von $1,44 \text{ h}^{-1} < \phi_{WHSV} < 2,06 \text{ h}^{-1}$, wodurch die Bewertungsgrößen neben der Umlauftrate auch vom CaO-Anteil im Wirbelbett resp. der Raumgeschwindigkeit beeinflusst werden. Die Veränderung von ϕ_{WHSV} , τ_{Wb} bzw. $x_{\text{CaO},Wb}^V$ über $\phi_{m,\text{CaO}}$ sind in Abbildung 5.17a dargestellt und werden bei der Ergebnisdiskussion berücksichtigt.

Für die Versuchsreihe wurden Holzpellets I und Sorbens III mit der Zusammensetzung aus Tabelle A.1 bzw. A.2 eingesetzt. Gemäß den Untersuchungen zu den Einflussgrößen Brennstoff, Raumgeschwindigkeit und Wasserdampf-zu-Brennstoff liegt die mittlere Vergasungstemperatur im SER-Temperaturbereich bei $T^V = 654 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Ein Versuchspunkt in der Versuchsreihe entspricht einem stationären Zustand mit einer Versuchsdauer von $t_V > 40 \text{ min}$. Um sicherzustellen, dass zu Beginn eines Versuchspunktes ein vollständig regeneriertes Sorbenswirbelbett vorliegt, wird nach Beendigung eines Versuchspunktes der Brennstoffstrom abgeschaltet und im DFB-Betrieb das Vergaserwirbelbett für eine Dauer von $t \gg \tau_{Wb}$ ausgetauscht. Weitere Versuchsrahmenbedingungen sind in Tabelle A.12 aufgeführt.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Bedingt durch die sich überlagernden Effekte der sich verändernden Raumgeschwindigkeit müssen die Veränderungen der Bewertungsgrößen über der Umlauftrate differenziert betrachtet werden. Diesbezüglich wird die Versuchsreihe bzw. werden die Versuchsergebnisse, dargestellt in Abbildung 5.17a bis 5.17f, in zwei Bereiche unterteilt:

²⁶Bez.: BUR-1-6

²⁷ $M_{Wb} \approx \text{konst.}$

Bereich I: Dieser Bereich erstreckt sich von $1,9 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1} < \phi_{m,\text{CaO}} < 7,4 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ und zeigt mit steigender Umlauftrate die deutlichsten Veränderungen der Einflussgrößen ϕ_{WHSV} , τ_{Wb} und $x_{\text{CaO},Wb}^V$. Im Vergleich zu *Bereich II* können nur in diesem Bereich Veränderungen der Bewertungsgrößen beobachtet werden, wobei sich mit zunehmender Umlauftrate folgende Resultate ergeben: Die Produktgasbestandteile y_{CO} , y_{CO_2} sinken, während die Konzentrationen y_{H_2} und y_{CH_4} ansteigen. Die Produktgasausbeute (Y_{Prod}) sowie die grav.-Teerausbeute ($Y_{\text{grav,Teer}}$) wie auch der Wasser- und Kohlenstoffumsatz ($\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}$, Λ_{C}) nehmen ab. Während die Koksausbeute (Y_{Koks}) in diesem Bereich deutlich ansteigt, ist für die CO_2 -Abscheidung (X_{m,CO_2}) ein nur geringfügiger Anstieg zu erkennen.

In [32] konnte im Rahmen von Grundlagenuntersuchungen zur CO_2 -Abscheidung im Untersuchungsbereich von $1,3 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1} \leq \phi_{m,\text{CaO}} < 5,1 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ ²⁸ ein signifikanter Einfluss der Umlauftrate auf die CO_2 -Abscheidung gezeigt werden, wobei im oberen Untersuchungsbereich die CO_2 -Abscheidung nahezu am Gleichgewicht liegt. Dieser Einfluss kann nicht eindeutig aus den SER-Versuchsergebnissen bestätigt werden, da für Y_{m,CO_2}^* und Y_{m,CaCO_3} im gesamten Untersuchungsbereich keine Veränderung beobachtet werden kann. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die verbesserte WGS-Reaktion, indiziert durch sinkende CO - und steigende H_2 -Konzentrationen, die CO_2 -Ausbeute vergrößert – was jedoch überlagert wird durch die abnehmende Produktgasausbeute Y_{Prod} .

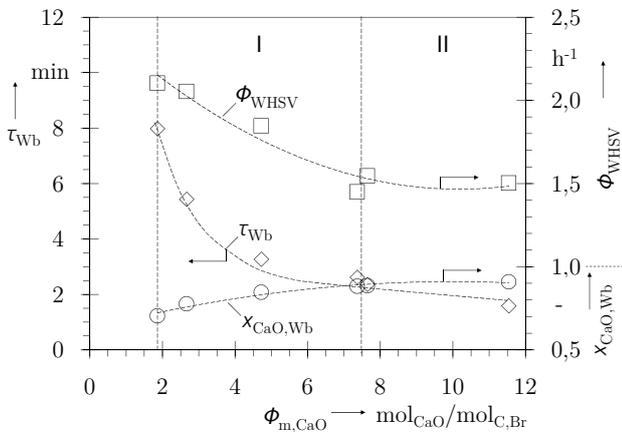
Bereich II: In diesem Bereich von $7,4 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1} \leq \phi_{m,\text{CaO}} < 11,5 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ stabilisiert sich $x_{\text{CaO},Wb}^V$ und demzufolge ϕ_{WHSV} gegen einen konstanten Wert. Die Betaaustauschzeit folgt entsprechend Gl. (3.28) einer gebrochen rationalen Funktion, wobei die Änderung im *Bereich II* im Vergleich zu *Bereich I* weniger stark ausfällt. Bis auf einen geringen Anstieg von y_{CH_4} können in diesem Bereich keine weiteren Veränderungen der Bewertungsgrößen beobachtet werden.

Ergebnisdiskussion

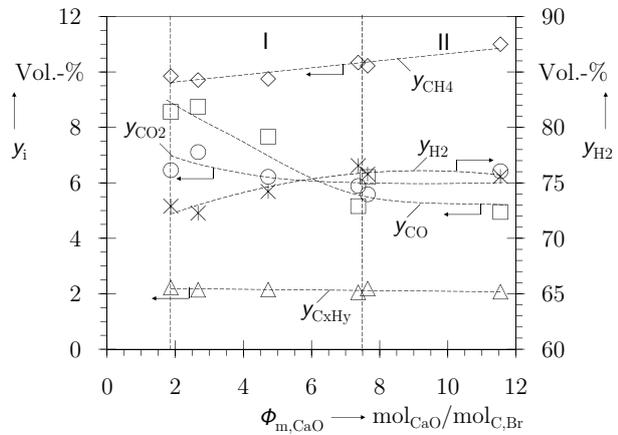
Werden im *Bereich I* entsprechend Gl. (5.5) die Veränderungen der Bewertungsgrößen $d\psi_j$ über $d\phi_{WHSV}$ mit den Versuchsergebnissen zu der Untersuchung der Raumgeschwindigkeit aus Kap. 5.3 gegenübergestellt, zeigen sich vergleichbare Differentialquotienten. Demzufolge und unter Berücksichtigung, dass im *Bereich II* für $d\phi_{WHSV} \rightarrow 0$ auch $\dot{\psi}_j \rightarrow 0$ geht, kann vermutet werden, dass diese Ergebnisse im Wesentlichen nur von der Raumgeschwindigkeit beeinflusst werden. Im Intervall $\phi_{WHSV} = [1, 4; 2, 1]$ gilt:

$$\left. \frac{d\psi_j}{d\phi_{WHSV}} \right|_{\text{DFB}} = \left. \frac{d\psi_j}{d\phi_{WHSV}} \right|_{\text{SemiBatch}} \quad j = \{y_{\text{CO}_2}, y_{\text{CO}}, y_{\text{H}_2}, X_{m,\text{CO}_2}, Y_{\text{grav,Teer}}\} \quad (5.5)$$

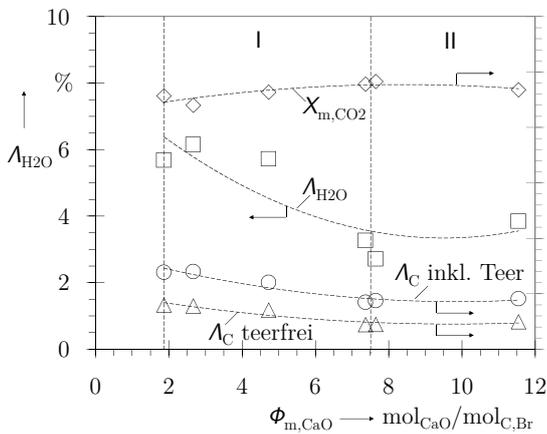
²⁸Umrechnung von $F_{\text{CaO}}/F_{\text{CO}_2}$ zu $\phi_{m,\text{CaO}}$ siehe Kap. A.1.8



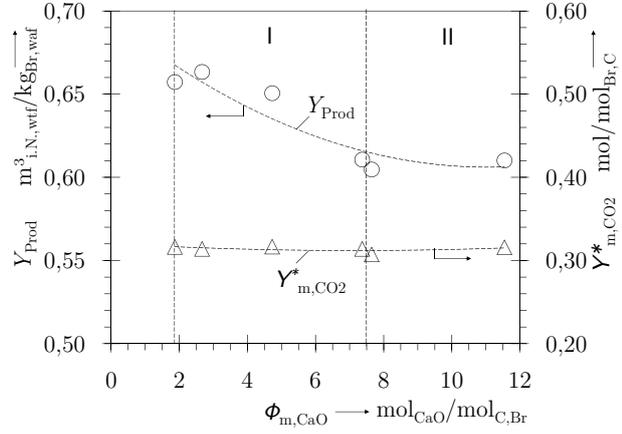
(a) τ_{Wb} , ϕ_{WHSV} , $x_{CaO,Wb}^V$



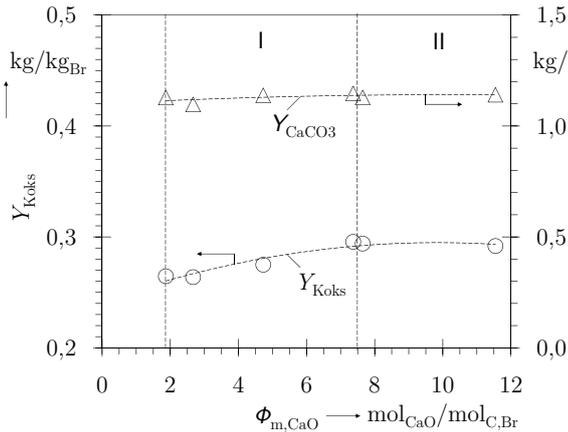
(b) Produktgaszusammensetzung



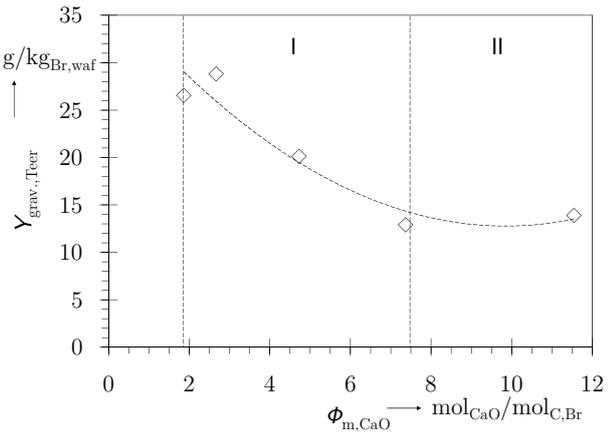
(c) CO₂-Abscheidung, H₂O-, C-Umsatz



(d) Produktgas- und Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute



(e) Koks- und Sorbatausbeute



(f) grav.-Teerausbeute

Abbildung 5.17: Versuchsergebnisse: Umlaufrate DFB-Technikum

Dieser Vermutung gegenüber steht, dass im Bereich der abnehmenden Raumgeschwindigkeit, die Produktgasausbeute (Y_{Prod}), der Kohlenstoff- (Λ_C) und Wasserumsatz (Λ_{H_2O}) abnimmt, während die Koksbeute (Y_{Koks}) ansteigt. Somit steht dieser Verlauf im Gegensatz zu den Beobachtungen aus Kap. 5.3, wo gezeigt werden konnte, dass eine absinkende Raumgeschwindigkeit die Produktgasausbeute sowie den Kohlenstoff- und Wasserumsatz begünstigt.

Demnach können diese Bewertungsgrößen nur von der Umlauftrate resp. der Betaaustauschzeit beeinflusst worden sein, wobei der Einfluss dieser Größen bei konstanter Raumgeschwindigkeit stärker ist als dargestellt. Dies deutet darauf hin, dass eine lange Betaaustauschzeit resp. niedrige Bettumlauftrate zu einer hohen Produktgasausbeute und einem hohen Kohlenstoffumsatz führt, womit die Batch-Versuchsergebnisse im Labormaßstab von [22] bestätigt werden (siehe Kap. 3.6.3).

Das Betriebsfenster der Umlauftrate resp. Betaaustauschzeit als Ausgangspunkt für den SER-Betrieb bzw. die Anlagenauslegung kann unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse zur Raumgeschwindigkeit²⁹ aus Kap. 5.3 folgendermaßen definiert werden: Die untere Grenze für die Umlauftrate wird mittels dem minimalen CaO-Anteil bestimmt, indem der Verlauf von $x_{CaO,Wb}^V = f(\phi_{m,CaO})$ in Abbildung 5.17a zu $x_{CaO,Wb,min}^V = 0,55\%$ extrapoliert wird. Die minimale Umlauftrate beträgt an diesem Punkt $\phi_{m,CaO} \approx 1,1 \text{ mol mol}_{C,Br}^{-1}$, was nach Gl. (3.28) zu einer Betaaustauschzeit von $\tau_{Wb} = 32 \text{ min}$ bis 63 min führt. Die obere Grenze des Betriebsfensters kann für $\phi_{m,CaO} = 7,4 \text{ mol mol}_{C,Br}^{-1}$ festgelegt werden, da oberhalb dieses Punktes kein weiterer Einfluss auf diese Bewertungsgrößen erkannt wurde. Bei diesem Betriebspunkt beträgt die Betaaustauschzeit $\tau_{Wb} = 4 \text{ min}$ bis 7 min .

5.5.1 Zusammenfassung und Fazit zur experimentellen Untersuchung der Einflussgröße Bettmaterialumlauftrate

Aufgrund von überlagernden Einflüssen einer sich verändernden Raumgeschwindigkeit kann aus den Versuchsergebnissen zur Einflussgröße Bettmaterialumlauftrate im Untersuchungsbereich von $\phi_{m,CaO} = 1,9 \text{ mol mol}_{C,Br}^{-1}$ bis $11,5 \text{ mol mol}_{C,Br}^{-1}$ kein eindeutiger Effekt von dieser auf die SER-Bewertungsgrößen zurückgeführt werden. Dennoch kann folgendes aus den Versuchsergebnissen abgeleitet werden: (i) eine niedrige Umlauftrate resp. hohe Betaaustauschzeit führt zu einer hohen Produktgasausbeute bzw. niedrigen Koksbeute. (ii) Oberhalb von $\phi_{m,CaO} \geq 7,4 \text{ mol mol}_{C,Br}^{-1}$ liegt kein Effekt der Umlauftrate auf die SER-Bewertungsgrößen vor. Auf Basis der Kenntnisse zum Betriebsfenster der Raumgeschwindigkeit bzw. dem minimalen CaO-Anteil im Wirbelbett wird mittels den Versuchsergebnissen zum Einfluss der Bettmate-

²⁹ $0,50 \text{ h}^{-1} < \phi_{WHSV} < 1,00 \text{ h}^{-1}$

rialumlauftrate ein Betriebsfenster von $\phi_{m, \text{CaO}} = 1,1 \text{ mol mol}_{\text{C, Br}}^{-1}$ bis $7,4 \text{ mol mol}_{\text{C, Br}}^{-1}$ definiert. Damit verbunden liegt die Betaaustauschzeit in einem weiten Spektrum von $\tau_{Wb} = 4 \text{ min}$ bis 63 min .

Um diese Bandbreite einzugrenzen, wird im nachstehenden Abschnitt der Einfluss der Bettumlauftrate auf die unter Kap. 3.3 aufgeführten Energiebilanzen untersucht.

5.5.2 Energetische Prozessbetrachtung der sorptionsunterstützten Reformierung

Abschließend zu den experimentellen Umlaufratenuntersuchungen wird im Folgenden mittels einer energetischen SER-Prozessanalyse der Einfluss der Bettmaterialumlauftrate auf die Gesamtenergiebilanz ermittelt und somit ein Umlaufratenbetriebsfenster konkretisiert. Diese Prozessanalyse basiert auf den in Tabelle 5.2 aufgeführten DFB-SER-Versuchsergebnissen in der Demonstrationsanlage bei einer Vergasungstemperatur von $T^V = 650 \text{ °C}$ und stellt somit für den H_2 -maximierten Anwendungsfall eine realitätsnahe Betrachtung dar.

Mit der Richtlinie, dass kein zusätzlicher Brennstoff dem Regenerator zugeführt wird und somit die benötigte Energie im Regenerator entspr. Gl. (3.12) nur aus der Koksverbrennung freigesetzt wird, findet im ersten Schritt der Prozessanalyse eine energetische Betrachtung des Regeneratorbilanzraumes (siehe Punkt 3, Abbildung 3.3) statt. Hierbei wird in einer Sensitivitätsanalyse der Einfluss von diversen Prozessgrößen (z. B. Regeneratortemperatur (T^R), Sauerstoffgehalt im Abgas ($y_{\text{O}_2, \text{Abg}}$) etc.) auf die Energiebilanz erfasst und somit auf Basis der zur Verfügung stehenden Koks menge eine maximal mögliche Umlauftrate festgelegt.

Im zweiten Schritt der Prozessanalyse wird der Energiebedarf im Vergaser (siehe Punkt 1, Abbildung 3.3) für verschiedene Prozessrahmenbedingungen (z. B. Dampferzeugeraustrittstemperatur ($T^{\text{DE}-}$), Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis ($\phi_{m, \text{H}_2\text{O}, \text{SB}}$) etc.) ermittelt. Entsprechend der Energiebilanz nach Gl. (3.9) resultiert aus dieser Analyse eine Mindestumlauftrate, mit welcher der Energiebedarf im Vergaser ausgeglichen werden kann.

Unter der Vorgabe, dass die Wärmeströme für die Dampferzeugung und -überhitzung ($\dot{Q}^{\text{DE}+}$), die Luftvorwärmung ($\dot{Q}^{\text{LUV}+}$) und Brennstofftrocknung (dies wird indirekt in der Dampferzeugung berücksichtigt) durch die Abgas- und Produktgaskühlung ($\dot{Q}^{\text{AGK}-}$, $\dot{Q}^{\text{PA}-}$) bereitgestellt werden, d. h. keine externen Wärmequellen vorliegen, wird im letzten Schritt der Prozessanalyse der Umlaufmassenstrom für ein Prozessszenario (Basisfall) konkretisiert. Bei dieser Betrachtung wird davon ausgegangen, dass der Abgasstrom auf $T_{\text{Abg}} = 110 \text{ °C}$ abgekühlt wird und der Produktgasstrom aufgrund des Teergehaltes nur bis auf $T_{\text{Prod}} = 180 \text{ °C}$ abgekühlt werden kann [119].

Aufgrund der iterativen Vorgehensweise bei der Prozessanalytik stellt der im letzten Schritt definierte Basisfall auch den Ausgangspunkt für die Sensitivitätsanalyse im ersten und zweiten Prozessanalytikschritt dar. Ergänzend zu den Annahmen unter Kap. 3.4 werden für den Basisfall folgende Prozessparameter definiert:

Rahmenbedingungen für den Regenerator

- Regeneratortemperatur: Entsprechend dem chemischen Gleichgewicht der Kalzinierungsreaktion (siehe Kap. 3.1) gilt für die Regeneratortemperatur $T^R = 875\text{ °C}$.
- Vergasertemperatur: Die Vergasungstemperatur und demzufolge die Temperatur der Umlauftrate am Eintritt in den Regenerator wird mit $T^{V-} = 650\text{ °C}$ festgelegt (s. o.).
- Luftvorwärmaustrittstemperatur: Die Verbrennungsluft besitzt nach der Luftvorwärmung eine Temperatur von $T^{LUV O-} = 350\text{ °C}$.
- Regeneratorwärmeverluste: Der Regeneratorwärmeverlust (\dot{Q}_{Verl}^{R-}) wird mit $\dot{Q}_{Verl}^{R-} = 2,0\%$ des Wärmeeintrages durch die Koksverbrennung abgeschätzt.
- Zusatzbrennstoff: Im Regenerator wird kein Zusatzbrennstoff eingesetzt ($\dot{M}_{Br,i.r.}^{R+} = 0$). Ebenfalls wird nicht berücksichtigt, dass der im Produktgaskühler auskondensierte Teer als Regeneratorbrennstoff eingesetzt werden kann.
- Wärmegewinnung durch Aschekühlung: In dieser Betrachtung wird keine Aschekühlung (AK) d. h. kein Wärmestrom (\dot{Q}^{AK-}) berücksichtigt.
- Koksheizwert: Entsprechend der nach [135] ermittelten Zusammensetzung wird der Koksheizwert ($H_{u,Koks,waf}$) mittels der Näherungsformel nach [157] bestimmt, was zu einem Heizwert von $H_{u,Koks,waf} = 30\text{ MJ kg}^{-1}$ führt.
- Sauerstoffgehalt im Abgas: Der Restsauerstoffgehalt im Abgas beträgt $y_{O_2,Abg} = 5\%$; dem verbunden ergibt sich eine, für die Verbrennungsvorgänge ausreichende Luftzahl im Regenerator von $n = 1,36$ [76].
- Frischkalk: Die Frischkalkzugabe ($\dot{M}_{CaCO_3}^{R+}$) orientiert sich an der CO_2 -Aktivitätsabnahme des Sorbens nach [32] und wird mit $\dot{n}_0/\dot{n}_{CO_2} = 0,085$ angegeben, wobei \dot{n}_0 den Frischkalkmolenstrom darstellt³⁰. Der Frischkalkmassenstrom (inkl. den restlichen Bestandteilen (\dot{M}_{RT}^{R+})) tritt in den Regenerator mit Umgebungstemperatur ($T = 25\text{ °C}$) ein.

³⁰In [32] als F_0 und F_{CO_2} bezeichnet (vgl. Kap. A.1.8)

Rahmenbedingungen für den Vergaser

- Vergasertemperatur: s. o.
- Regeneratortemperatur: Für die Temperatur der Umlaufrate am Eintritt in den Vergaser gilt die Regeneratortemperatur (s. o.).
- Dampferzeugeraustrittstemperatur: Die Dampferzeugeraustrittstemperatur beträgt $T^{De-} = 250 \text{ °C}$.
- Vergaserwärmeverluste: Für den Vergaserwärmeverlust wird mit $\dot{Q}_{Verl}^V = 0,5\%$ des gesamten Vergaserenergiebedarfs gerechnet.
- Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis: Entsprechend den in Tabelle A.7 aufgeführten Versuchsrahmenbedingungen wird das Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis mit $\phi_{m,H_2O,SB} = 0,67 \text{ mol mol}_{Br,waf}^{-1}$ festgelegt.
- Produktgasheizwert: Der Produktgasheizwert wird mittels der Produktgaszusammensetzung (y_i) und den Heizwerten der Einzelkomponenten ($H_{u,i}$) nach [14] bestimmt. Demzufolge ergibt sich mit der Produktgaszusammensetzung aus Tabelle 5.2 ein Produktgasheizwert von $H_{u,Prod} = 13,84 \text{ MJ m}_{i,N.,wtf}^{-3}$.
- Teerheizwert: Auf Basis der Teerzusammensetzung kann für den Teerheizwert $H_{u,Teer} = 30,00 \text{ MJ kg}^{-1}$ angenommen werden.
- Brennstoffheizwert: Im IFK-internen Labor wird mit den Methoden nach [52] für den eingesetzten Brennstoff Nr. III ein Heizwert von $H_u = 17,53 \text{ MJ kg}_{Br,waf}^{-1}$ bestimmt.
- Brennstoffwassergehalt nach der Trocknung: Nach der Trocknung wird mit einem Brennstoffwassergehalt von $y_{H_2O,Br,i.r.}^V = 10 \text{ mas.-%}$ gerechnet.

Ergebnis der Basisfall-Prozessbetrachtung

Unter Berücksichtigung, dass die elektrische Energie für Verdichter, Pumpen etc. in dieser Energiebilanz nicht einbezogen wurden, wird auf Basis der angegebenen Rahmenbedingungen eine Bettumlaufzeit von $\phi_{m,CaO} = 4,4 \text{ mol mol}_{C,Br}^{-1}$ berechnet. Nach Gl. (3.30) beträgt der CaO-Anteil im Wirbelbett $x_{CaO,Wb}^V = 79\%$ und liegt somit deutlich über dem minimalen CaO-Anteil im Wirbelbett von $x_{CaO,Wb,min}^V = 55\%$. Bei einem Raumgeschwindigkeitsfenster von $0,33 \text{ h}^{-1} < \phi_{WHSV} < 0,55 \text{ h}^{-1}$ resultiert bei dieser Umlaufzeit nach Gl. (3.28) eine Betaustauschzeit im Bereich von $12 \text{ min} < \tau_{Wb} < 19 \text{ min}$.

Sensitivitätsanalyse

In Abbildung 5.18 wird die Sensitivität der Umlauftrate gegenüber einer Veränderung der aufgeführten Prozessparameter im Regenerator und Vergaser dargestellt. Ausgehend vom Basisfall und demzufolge der Bettumlauftrate $\phi_{m, \text{CaO}} = 4,4 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ werden die Prozessparameter um maximal $\pm 20\%$ variiert.

Aus Abbildung 5.18a wird ersichtlich, dass die Regeneratortemperatur und der Koksheizwert einen signifikanten Einfluss auf die maximal mögliche Umlauftrate im Regenerator haben. Ebenfalls beeinflusst die Temperatur der Luftvorwärmung die Regeneratorenergiebilanz, jedoch deutlich geringer als die Regeneratortemperatur und der Koksheizwert. Einen vergleichsweise untergeordneten Einfluss auf die Regeneratorenergiebilanz und demzufolge auf die maximale Umlauftrate hat der Restsauerstoffgehalt im Abgas, die Regeneratorwärmeverluste und die Frischkalkmenge.

Aus der Prozessbetrachtung im Vergaserbilanzraum wird deutlich, dass die Regeneratortemperatur den größten Einfluss auf die minimal mögliche Umlauftrate besitzt. Ebenso wird gezeigt, dass eine Veränderung des Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnisses zu einer signifikanten Beeinflussung des Energiebedarfs führt und demzufolge zu einer Veränderung der minimalen Umlauftrate. Die Dampferzeugeraustrittstemperatur wirkt sich ebenfalls auf die Energiebilanz aus, wenn auch deutlich geringer als die erstgenannten Parameter. Eine Veränderung der Vergaserwärmeverluste, der Brennstofftemperatur am Vergasereintritt und des Brennstoffwassergehaltes am Vergasereintritt haben die geringsten Auswirkungen auf den Energiebedarf und demzufolge auf die minimale Umlauftrate im Vergaser.

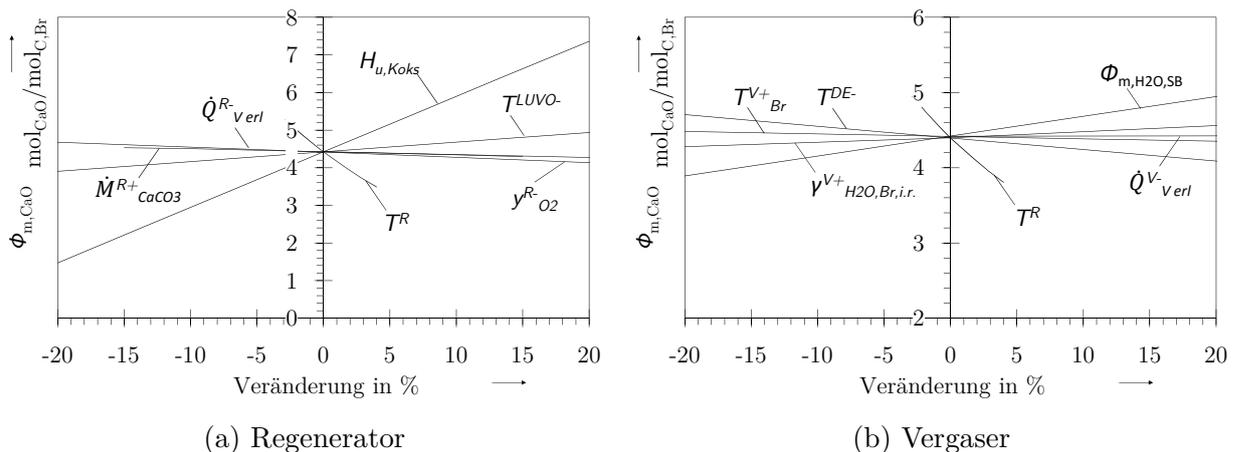


Abbildung 5.18: Sensitivität der Bettumlauftrate gegenüber verschiedenen Regenerator- und Vergaserprozessparametern

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Absicht, eine Datengrundlage zu schaffen, mit der eine Basisauslegung für eine Vergasungsanlage nach dem Prinzip der sorptionsunterstützten Reformierung erfolgen kann. Die sorptionsunterstützte Reformierung (SER) ist ein allothermer Biomasse-Wasserdampfvergasungsprozess, bei dem das bei der pyrolytischen Zersetzung und den Vergasungs- bzw. Sekundärreaktionen freigesetzte CO_2 *in situ* durch ein CO_2 -selektives Sorptionsmittel (CaO) abgeschieden wird. Durch diesen Eingriff in das Reaktionssystem werden eine Vielzahl von Reaktionen beeinflusst, im Besonderen die Wassergas-Shift Reaktion, was zur Folge hat, dass das trockene Produktgas je nach Prozessführung eine H_2 -Konzentration von bis zu 80 % aufweist. Demzufolge ist das SER-Produktgas besonders geeignet für weitere Syntheseschritte, wie bspw. die Aufbereitung zum Erdgassubstitut, Biowasserstoff oder andere Biokraftstoffe.

Bei diesem Prozess wird das thermodynamische Gleichgewichtsverhalten des $\text{CaO-CO}_2\text{-CaCO}_3$ -Reaktionssystems ausgenutzt, um im Vergasungsreaktor im Niedertemperaturbereich zwischen 600 °C bis 750 °C CO_2 abzuscheiden. Das dabei gebildete CaCO_3 wird aus der Vergasungszone ausgeschleust, in einer Regenerationszone bei 850 °C bis 900 °C zu CaO regeneriert und kontinuierlich in den Vergaser zurückgeführt. Durch diesen Kreislauf wird dem Vergaser sowohl stetig Sorptionsmittel als auch Energie für die endothermen Vergasungsschritte bereitgestellt. Ein für diesen Prozess geeignetes Reaktorkonzept ist die gekoppelte Wirbelschicht, bei der der Vergaser z. B. als stationäre und der Regenerator als zirkulierende Wirbelschicht konzipiert wird, wobei diese durch ein Siphonsystem miteinander verbunden sind.

Um solch ein Reaktorsystem auslegen bzw. betreiben zu können, müssen möglichst alle Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf die sorptionsunterstützte Reformierung erfasst sein. Demzufolge steht zu Beginn dieser Arbeit nach der Bewertungsgrößendefinition die Identifikation möglicher Einflussgrößen und deren Kontext zum Forschungsstand. Im Folgenden werden diese Prozessparameter vertiefend betrachtet und als Bestandteil zu der experimentellen Versuchsplanung aufgenommen: Biomasse, Vergasungstemperatur, Bettmaterialumlauftrate und

Bettaustauschzeit, Raumgeschwindigkeit und Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis. Aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung dieser Prozessparameter werden die experimentellen Untersuchungen zu deren Auswirkungen auf die SER-Bewertungsgrößen in verschiedenartigen, eigens dafür auf- oder umgebauten gekoppelten Wirbelschichtversuchs- und -demonstrationsanlagen durchgeführt.

Die Untersuchung zur SER-Einflussgröße *Biomasse* fand mit elf verschiedenartigen Biomassebrennstoffen, die in holzartige Waldresthölzer und biogene Reststoffe eingeteilt werden, statt. Bei einer einheitlichen Vergasungstemperatur von ca. 655 °C wird gezeigt, dass alle Brennstoffe in einem stabilen SER-Anlagenbetrieb vergast werden können. Es konnte keine Defluidisierung aufgrund von Ascheaufschmelzungen oder Agglomeration im Vergaser beobachtet werden. Die Plausibilität der Versuchsmethodik wird gesichert durch die klare Korrelation zwischen zertifizierten Laborergebnissen zu den C_{Fix} -Brennstoffbestandteilen mit den Koksausbeuten aus den Versuchen. Der Zusammenhang zwischen dem Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis der Biomasse und den Bewertungsgrößen verdeutlicht, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt mehr CO_2 und weniger Koks gebildet wird. Der Einfluss des Brennstoffsauerstoffgehaltes auf die gravimetrische und GCMS-Teerausbeute konnte deutlich erkannt werden, wobei mit steigendem Sauerstoffgehalt sowohl die gravimetrische Teerausbeute als auch die Sekundärteer- und Benzolausbeute sinkt. Um den Einfluss des Biomassewassergehaltes auf den SER-Prozess zu verdeutlichen wurden drei Brennstoffe in zwei unterschiedlichen Trocknungsstadien unter vergleichbaren Bedingungen vergast. Es hat sich gezeigt, dass der Wassergehalt im untersuchten Bereich einen Einfluss auf die gravimetrische und GCMS-Teerausbeute, speziell auf die Sekundär-, Tertiärteer- und Benzolausbeute, hat.

In experimentellen Untersuchungen im Labor-, Technikums- und Demonstrationsmaßstab wird der Einfluss der *Vergasungstemperatur* auf die SER-Bewertungsgrößen für Vergasungstemperaturen von 600 °C bis 850 °C dargestellt, wobei neben unterschiedlichen Sorbenzien auch ein CO_2 -inertes Bettmaterial als Referenz zum Einsatz gekommen ist. Mit Hilfe dieser Referenzversuchsreihe und Literaturdaten konnte die allgemeine Versuchsmethodik als vergleichbar bewertet werden. Auf Basis der Versuchsergebnisse wird ein SER-Temperaturfenster von 650 °C bis 725 °C festgelegt. Innerhalb des SER-Temperaturfensters sinkt die CO_2 -Abscheidung mit steigender Temperatur. Demzufolge nimmt die Beeinflussung der Reaktionsgleichgewichte sukzessive ab, wodurch die CO_2 - und CO-Konzentration im Produktgas zunimmt, während die H_2 -Konzentration abfällt und sich die Produktgaszusammensetzung der sorptionsunterstützten Reformierung der einer konventionellen Wasserdampfvergasung angleicht. Unterhalb dieses Betriebsfensters zeichnet sich der Prozess durch eine vergleichsweise geringe Produktgasausbeute und erhebliche Teerkonzentrationen im Produktgas aus.

Gegenüber einer konventionellen Wasserdampfvergasung entstehen beim SER-Prozess deutlich weniger hochmolekulare gravimetrische Teerverbindungen, da diese durch das teerkatalytisch aktive Sorbens zu niedermolekularen, mit dem GCMS detektierbaren Primär- und Sekundärteerverbindungen aufgespalten werden.

Die Einflussgröße *Raumgeschwindigkeit* wird durch experimentelle Untersuchungen im Labor-, Technikums- und Demonstrationsmaßstab untersucht. Hierbei konnten die höchsten Umsätze, Produktgasausbeuten und H₂-Konzentrationen bei einer Raumgeschwindigkeit von $\phi_{WHSV} < 1,00 \text{ h}^{-1}$ im SER-relevanten Temperaturbereich bei 650 °C erkannt werden. Aus den Untersuchungen kann ein minimaler CaO-Anteil im Wirbelbett von $x_{\text{CaO},Wb,min}^V > 55 \%$ bestimmt werden, auf dessen Basis die gekoppelten Prozessgrößen Betaaustauschzeit, Raumgeschwindigkeit und Bettumlauftrate entkoppelt werden können. Vertiefende Untersuchungen in einer zweistufigen Laborwirbelschichtanlage zeigen grundsätzliche Vorgänge bei der Teerreformierung durch das Sorbens und eröffnen ein Gasraumgeschwindigkeitsbetriebsfenster von $\phi_{GHSV} < 0,50 \text{ h}^{-1}$. Durch die Verbindung von Gasraumgeschwindigkeit und Raumgeschwindigkeit wird ein Raumgeschwindigkeitsbereich von $0,33 \text{ h}^{-1} < \phi_{WHSV} < 0,55 \text{ h}^{-1}$ festgelegt, wodurch eine Basis für die SER-Reaktorauslegung gegeben ist. Dieser Bereich konnte durch DFB-SER-Untersuchungen im Demonstrationsmaßstab auch für eine SER-Temperatur von 678 °C bestätigt werden.

Experimentelle Untersuchungen zur Einflussgröße *Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis* haben im untersuchten Bereich von $0,28 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1} < \phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB} < 1,20 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ gezeigt, dass eine Erhöhung dieses Verhältnisses die SER-Bewertungsgrößen beeinflussen kann, wobei nur im Übergangsbereich von nicht-blasenbildender zu blasenbildender Wirbelschicht eine Verbesserung der Produktgaszusammensetzung zu höheren H₂-Ausbeuten bzw. zu geringeren Koksbeuten erreicht werden konnte. Durch die zunehmende Fluidisierungsgeschwindigkeit und der damit verbundenen wachsenden Blasengröße nimmt die CO₂-Abscheidung in diesem Betriebsfenster tendenziell ab. Wird die Austraggeschwindigkeit teilweise überschritten, kann eine Reduktion der gravimetrischen Teer-, Sekundärteer- und Benzolbeute erkannt werden, was auf eine verlängerte Kontaktzeit zwischen den Teerkomponenten und dem Sorbens zurückgeführt wird. Aus den Versuchen kann zusammengefasst werden, dass bei einer schwach-blasenbildenden Wirbelschicht ein Verhältnis von Wasserdampf-zu-Brennstoff von $\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB} = 0,70 \text{ mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$ ausreichend ist für den SER-Betrieb.

Aus den Versuchsergebnissen zur Einflussgröße *Bettmaterialumlauftrate und Betaaustauschzeit* im Untersuchungsbereich von $1,9 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1} < \phi_{m,\text{CaO}} < 11,5 \text{ mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$ konnte aufgrund der Abhängigkeiten von Raumgeschwindigkeit und Bettmaterialumlauftrate bzw. Betaaustauschzeit zueinander kein eindeutiger Rückschluss auf die Bewertungsgrößen getroffen

werden. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine niedrige Bettmaterialumlauftrate resp. hohe Betaaustauschzeit zu einer hohen Produktgasausbeute und niedrigen Koksbeute führt. Oberhalb von $\phi_{m, \text{CaO}} \geq 7,4 \text{ mol mol}_{\text{C, Br}}^{-1}$ liegt kein Effekt der Umlauftrate auf die SER-Bewertungsgrößen vor. Auf Basis der Kenntnisse zum Betriebsfenster der Raumgeschwindigkeit bzw. dem minimalen CaO-Anteil im Wirbelbett wird mittels den Versuchsergebnissen zum Einfluss der Bettmaterialumlauftrate ein Betriebsfenster von $\phi_{m, \text{CaO}} = 1,1 \text{ mol mol}_{\text{C, Br}}^{-1}$ bis $7,4 \text{ mol mol}_{\text{C, Br}}^{-1}$ definiert. Um diese Bandbreite einzugrenzen wird mittels einer energetischen SER-Prozessanalyse der Einfluss der Bettmaterialumlauftrate auf die Gesamtenergiebilanz ermittelt. Auf Basis von definierten Prozessrahmenbedingungen wird eine Bettmaterialumlauftrate von $\phi_{m, \text{CaO}} = 4,4 \text{ mol mol}_{\text{C, Br}}^{-1}$ berechnet. Damit verbunden beträgt der CaO-Anteil im Wirbelbett $x_{\text{CaO}, Wb}^V = 79\%$ und mit den Ergebnissen zum genannten Raumgeschwindigkeitsfenster resultiert bei dieser Umlauftrate eine Betaaustauschzeit im Bereich von $12 \text{ min} < \tau_{Wb} < 19 \text{ min}$. Mittels einer Sensitivitätsanalyse wird gezeigt, dass die Regeneratortemperatur, der Koksheizwert und das Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis den größten Einfluss auf die Energiebilanz resp. die Bettmaterialumlauftrate haben.

Ausblick

Die Versuchsergebnisse bilden eine Datenbasis für weitere Untersuchungen, die nachfolgende Ziele beinhalten können. Ausgehend von der SER-Temperatur 650°C wurden die Einflussgrößen Biomasse, Gasraumgeschwindigkeit, Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis und Bettmaterialumlauftrate auf ihre Auswirkungen untersucht. Entsprechend den Versuchsergebnissen aus der Untersuchung zum Einfluss der Vergasungstemperatur kann die Produktgaszusammensetzung durch eine Temperaturanpassung variiert und somit eine optimale Ausgangssituation für jeweilige Nutzungspfade geschaffen werden. Zum Beispiel eignet sich die SER-Produktgaszusammensetzung bei 700°C bis 725°C zur nachgeschalteten Methanisierung. Demzufolge sollte die Datenbasis auch für höhere Temperaturen ergänzt werden.

Erweiternd zu den Biomassediversitätsuntersuchungen in der Vergasungszone wurden im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit die Koks-Bettmaterialgemische gesammelt und im Semi-batch-Betrieb verbrannt, womit das Regenerations- bzw. Agglomerationsverhalten untersucht werden konnte [151]. Weiterführend zu diesen Studien sollten zukünftig Biomassediversitätsuntersuchungen im DFB-SER-Betrieb durchgeführt werden, speziell mit Biomassesorten, die einen niedrigen Ascheschmelzpunkt aufzeigen.

Aufgrund der Vergasergestaltung konnte das Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis nur in einem eingeschränkten Bereich variiert werden. Weitergehende Untersuchungen mit einem niedrigeren Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnis sollten demzufolge Bestandteil zukünftiger

Versuchsplanung sein, um den Dampfbedarf beim SER-Prozess zu reduzieren. Im Kontext zu diesen Versuchsreihen bzw. zu den Raum- und Gasraumgeschwindigkeitsuntersuchungen konnte das Fluidisierungsverhalten als mögliche Einflussgröße erkannt werden. Gezielte Untersuchungen zu den Auswirkungen der Einflussgröße Fluidisierungsgeschwindigkeit resp. Fluidisierungsregime können den Gas-Feststoffkontakt, speziell für die CO₂-Abscheidung bzw. für die Teerreformierung, verbessern.

Mittels einer energetischen Prozessbetrachtung kann bspw. das Optimum zwischen Raumgeschwindigkeit und erhöhtem Energiebedarf aufgrund von steigendem Bettdruckverlust bestimmt werden.

Im Zusammenhang mit der Sorbensaktivitätsabnahme bei steigender Sorptions- und Desorptionszyklenzahl sollte der analytische Ansatz zur Beschreibung des CaO-Anteils im Wirbelbett nach Gl. (3.30) erweitert werden. Dies kann erfolgen, indem der Term zur Beschreibung des CaO-Anteils im Bettumlauf ($x_{\text{CaO},U}^{V+}$) durch einen umlaufzeitenabhängigen Aktivitätskoeffizient ersetzt oder ergänzt wird. Physikalische Eigenschaften des Sorbens, wie das Abriebverhalten und damit verbunden die Partikelgröße, können ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die CO₂-Abscheidung bzw. im Allgemeinen auf den SER-Prozess ausüben und sollten daher auch im Fokus zukünftiger Untersuchungen sein.

Zur Weiterentwicklung der sorptionsunterstützten Reformierung sollten auch neuartige Reaktorkonzepte wie das zweistufige SER-Verfahren fortgeführt werden. Gegenüber dem einstufigen SER-Verfahren konnte im zweistufigen Prozess die H₂-Ausbeute um 40 % gesteigert werden, wobei das Produktgas eine H₂-Konzentration von 82 Vol.-% aufweist [9, 148, 167].

A Anhang

A.1 Hintergründe und Herleitungen

A.1.1 Begriffsdefinition Reformierung und Vergasung

Unter Dampfreformierung wird die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen mittels Wasserdampf bezeichnet [93]. Die Begriffe Biomasse-Wasserdampfvergasung und Biomasse-Reformierung werden in dieser Arbeit gleichgesetzt, da zum einen bei der Biomasse-Wasserdampfvergasung im einleitenden Pyrolyseschritt hoch- und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden, die mit dem Vergasungsmittel partiell oxidieren und zum anderen die Biomasse selbst als Kohlenwasserstoff angesehen werden kann.

A.1.2 Kohlenstoffbilanz

Im Vergaserbilanzraum, dargestellt in Abbildung 3.3, gilt für die Kohlenstoffbilanz:

$$\dot{M}_{C,Br}^{V+} - \dot{M}_{C,U}^{V-} - \dot{M}_{C,Prod}^{V-} = 0 \quad (\text{A.1})$$

Der Brennstoffkohlenstoffmassenstrom berechnet sich zu:

$$\dot{M}_{C,Br}^{V+} = \gamma_{C,Br,i.r.}^{V+} \cdot \dot{M}_{Br,i.r.}^{V+} \quad (\text{A.2})$$

Basierend auf der Zusammensetzung des Bettumlaufmassenstromes (\dot{M}_U^{V-}) nach Gl. (3.7), wird der Kohlenstoffstrom im Umlaufstrom ($\dot{M}_{C,U}^{V-}$) entsprechend Gl. (A.3) bestimmt: Der Kohlenstoff-Koksmassenstrom ($\dot{M}_{C,Koks}^{V-}$) wird hierbei aus der Koksabeute Gl. (3.25a) und dem Kohlenstoffgehalt im Koks nach Gl. (3.25b) ermittelt; aufbauend auf der Sorbatausbeute aus Gl. (3.23) berechnet sich der Kohlenstoffmassenstrom im Sorbat ($\dot{M}_{C,CaCO_3}^{V-}$) nach Gl. (3.24d):

$$\dot{M}_{C,U}^{V-} = \dot{M}_{C,Koks}^{V-} + \dot{M}_{C,CaCO_3}^{V-} \quad (\text{A.3})$$

Entsprechend der Produktgaszusammensetzung nach Gl. (3.11), setzt sich der Produktgaskohlenstoffstrom ($\dot{M}_{C,Prod}^{V-}$) nach Gl. (A.4) zusammen: Hierbei gilt Gl. (3.24c) für den Kohlenstoffstrom im wasser- und teerfreien Produktgas ($\dot{M}_{C,Prod,wtf}^{V-}$):

$$\dot{M}_{C,Prod}^{V-} = \dot{M}_{C,Teer}^{V-} + \dot{M}_{C,Prod,wtf}^{V-} \quad (\text{A.4})$$

Unter Vernachlässigung, dass es mit der aufgeführten Teermesstechnik (siehe Kap. 4.4) messtechnische Überschneidungen zwischen der grav. und der GCMS-Teerausbeute gibt, gilt für den Kohlenstoffmassenstrom im Teer ($\dot{M}_{C,Teer}^{V-}$):

$$\dot{M}_{C,Teer}^{V-} = \dot{M}_{C,GCMS,Teer}^{V-} + \dot{M}_{C,grav,Teer}^{V-} \quad (\text{A.5})$$

Wobei für den Kohlenstoffstrom im GCMS-Teer ($\dot{M}_{C,GCMS,Teer}^{V-}$) gilt:

$$\dot{M}_{C,GCMS,Teer}^{V-} = x_{GCMS,Teer}^{V-} \cdot \dot{M}_{Teer}^{V-} \cdot M_{M,C} \cdot \sum_j \left(\frac{x_{m,C,j,GCMS,Teer}}{M_{M,j}} \cdot x_{j,GCMS,Teer}^{V-} \right)$$

$$j = \{ \text{Benzol, Pyridin, Phenol, Guaiacol, 4, Methylguaiacol, Toluol,} \\ \text{Inden, Naphtalin, Phenanthren, Fluoranthen, Pyren,} \\ \text{Benzo(a)pyren, annähernd identifizierte Substanzen} \\ \text{und nicht identifizierte Substanzen} \} \quad (\text{A.6})$$

Der Kohlenstoffgehalt der gravimetrischen Teere ($\dot{M}_{C,grav,Teer}^{V-}$) berechnet sich nach:

$$\dot{M}_{C,grav,Teer}^{V-} = x_{grav,Teer}^{V-} \cdot \dot{M}_{Teer}^{V-} \cdot x_{m,C,grav,Teer} \cdot \frac{M_{M,C}}{M_{M,grav,Teer}} \quad (\text{A.7})$$

Nach [109] handelt es sich bei den gravimetrischen Teerverbindungen, speziell bei niedrigen Vergasungstemperaturen um überwiegend Primärteere – was auch mit den Versuchsergebnissen dieser Arbeit bestätigt wird. Mit den in Kap. 2.3 vorgestellten Primärteeren kann ein Bereich für die molare Masse der gravimetrischen Teere abgeschätzt werden zu: $110 \text{ g mol}^{-1} \leq M_{M,grav,Teer} \leq 210 \text{ g mol}^{-1}$. Mit dem jeweils dazugehörigen molaren Kohlenstoffanteil, welcher für die genannten Verbindungen im Bereich von $6 \text{ mol}_C/\text{mol}_{grav,Teer} \leq x_{m,C,grav,Teer} \leq 11 \text{ mol}_C/\text{mol}_{grav,Teer}$ liegt, kann ein Kohlenstoffmassenanteil für die gravimetrischen Teere von $x_{C,grav,Teer} = 0,68 \pm 0,05 \text{ g}_C/\text{g}_{grav,Teer}$ berechnet werden. In [109] wird das Laborergebnis der Elementarzusammensetzung von gravimetrischem Teer bei einer Verga-

sungstemperatur von 759 °C bis 807 °C mit $x_{C,grav.,Teer} = 0,68 \text{ g}_C/\text{g}_{grav.,Teer}$ angegeben, womit das Ergebnis der Abschätzung bestätigt werden kann.

A.1.3 Herleitung des CaO-Anteils im SER-Vergaserwirbelbett

Mit der Annahme, dass die Vergaserbett-Zusammensetzung der Zusammensetzung des aus dem Vergaser austretenden Bettumlaufstromes (\dot{M}_U^{V-}) entspricht (siehe Kap. 3.4), gilt:

$$x_{\text{CaO},Wb}^V = x_{\text{CaO},U}^{V-} \quad (\text{A.8})$$

Basierend auf der in Gl. (3.7) aufgeführten Umlaufmassenstromzusammensetzung berechnet sich der CaO-Anteil ($x_{\text{CaO},U}^{V-}$) zu:

$$x_{\text{CaO},U}^{V-} = \frac{\dot{M}_{\text{CaO}}^{V-}}{\dot{M}_{\text{CaO}}^{V-} + \dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-} + \dot{M}_{\text{Koks}}^{V-} + \dot{M}_A^{V-} + \dot{M}_{RT}^{V-}} \quad (\text{A.9})$$

Der Massenstrom der restlichen Bettmaterialbestandteile (\dot{M}_{RT}^{V-}) am Vergaseraustritt entspricht dem Massenstrom am Vergasereintritt (\dot{M}_{RT}^{V+}) und kann in Abhängigkeit des CaO-Massenstromes ($\dot{M}_{\text{CaO}}^{V+}$) und dem CaO-Anteil ($x_{\text{CaO},U}^{V+}$) im Umlaufmassenstrom am Vergasereintritt ausgedrückt werden:

$$\dot{M}_{RT}^{V-} = \left(\frac{1}{x_{\text{CaO},U}^{V+}} - 1 \right) \cdot \dot{M}_{\text{CaO}}^{V+} \quad (\text{A.10})$$

Der aus dem Vergaser austretende CaO-Massenstrom ($\dot{M}_{\text{CaO}}^{V-}$) berechnet sich aus der Differenz zwischen dem in den Vergaser eintretenden CaO-Massenstrom ($\dot{M}_{\text{CaO}}^{V+}$) und der für die CO₂-Abscheidung im Vergaser verbrauchten CaO-Menge ($\dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V$):

$$\dot{M}_{\text{CaO}}^{V-} = \dot{M}_{\text{CaO}}^{V+} - \dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V \quad (\text{A.11})$$

Unter der Annahme, dass CaO nur durch die CO₂-Abscheidung verbraucht und somit CaCO₃ gebildet wird (siehe Kap. 3.4), kann die verbrauchte Menge ($\dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V$) mittels Reaktionsgleichung Gl. (3.1) als Sorbatmassenstrom ($\dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-}$) ausgedrückt werden:

$$\dot{M}_{\text{CaO},Verb}^V = \dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-} \cdot \frac{M_{M,\text{CaO}}}{M_{M,\text{CaCO}_3}} \quad (\text{A.12})$$

Entsprechend Gl. (3.23) gilt für den Sorbatmassenstrom ($\dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-}$):

$$\dot{M}_{\text{CaCO}_3}^{V-} = Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot X_{m,\text{CO}_2} \cdot \gamma_{\text{C},\text{Br},\text{waf}}^{V+} \cdot \dot{M}_{\text{Br},\text{waf}}^{V+} \cdot \frac{M_{M,\text{CaCO}_3}}{M_{M,\text{C}}} \quad (\text{A.13})$$

Der Koksmassenstrom ($\dot{M}_{\text{Koks}}^{V-}$) kann nach Gl. (3.25a) aus der Koksausbeute bestimmt werden:

$$\dot{M}_{\text{Koks}}^{V-} = \frac{\gamma_{\text{C},\text{Br},\text{waf}}^{V+} \cdot (1 - \Lambda_{\text{C}})}{x_{\text{C},\text{Koks}}} \cdot \dot{M}_{\text{Br},\text{waf}}^{V+} \quad (\text{A.14})$$

Der Aschemassenstrom (\dot{M}_A^{V-}) berechnet sich aus dem Brennstoffaschegehalt ($\gamma_{A,\text{Br},i.r.}^{V+}$) und Brennstoffwassergehalt ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i.r.}^{V+}$) sowie dem wasser- und aschefreien Brennstoffmassenstrom ($\dot{M}_{\text{Br},\text{waf}}^{V+}$):

$$\dot{M}_A^{V-} = \left(\frac{\gamma_{A,\text{Br},i.r.}^{V+}}{1 - \gamma_{A,\text{Br},i.r.}^{V+} - \gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i.r.}^{V+}} \right) \cdot \dot{M}_{\text{Br},\text{waf}}^{V+} \quad (\text{A.15})$$

Werden die Terme aus Gl. (A.13) in Gl. (A.12) und Gl. (A.9) eingefügt bzw. Gl. (A.10) in Gl. (A.9) sowie die Ausdrücke aus Gl. (A.14) und Gl. (A.15) in Gl. (A.9) eingesetzt, kann der CaO-Anteil im Bettumlaufmassenstrom resp. im SER-Vergaser ($x_{\text{CaO},\text{Wb}}^V$) entsprechend Gl. (A.16) formuliert werden. Hierbei ist der Term des Molenverhältnisses zwischen dem CaO-Molenstrom am Vergasereintritt ($\dot{n}_{\text{CaO}}^{V+}$) zum Brennstoffkohlenstoffmolenstrom ($\dot{n}_{\text{C},\text{Br}}^{V+}$) durch die dimensionslose Bettumlauftrate ($\phi_{m,\text{CaO}}$) nach Gl. (3.27) ersetzt worden:

$$x_{\text{CaO},\text{Wb}}^V = \frac{\phi_{m,\text{CaO}} - Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot X_{m,\text{CO}_2}}{\phi_{m,\text{CaO}} \cdot (x_{\text{CaO},\text{U}}^{V+})^{-1} + K_1 \cdot Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot X_{m,\text{CO}_2} + K_2} \quad (\text{A.16})$$

mit K_1 und K_2 :

$$K_1 = \frac{M_{M,\text{CaCO}_3}}{M_{M,\text{CaO}}} - 1$$

$$K_2 = \left[\frac{\gamma_{A,\text{Br},i.r.}^{V+}}{\gamma_{\text{C},\text{Br},\text{waf}}^{V+} \cdot (1 - \gamma_{A,\text{Br},i.r.}^{V+} - \gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i.r.}^{V+})} + \left(\frac{1 - \Lambda_{\text{C}}}{x_{\text{C},\text{Koks}}} \right) \right] \cdot \frac{M_{M,\text{C}}}{M_{M,\text{CaO}}}$$

A.1.4 Herleitung der Betaustauschzeit

Die Betaustauschzeit berechnet sich aus dem Quotienten der Vergaserwirbelbettmasse (M_{Wb}^V) zum aus dem Vergaser austretenden Bettumlaufstrom (\dot{M}_U^{V-}):

$$\tau_{Wb} = \frac{M_{Wb}^V}{\dot{M}_U^{V-}} \quad (\text{A.17})$$

Analog zur Vorgehensweise zur Bestimmung des CaO-Anteils (siehe Kap. A.1.3) gilt für den aus dem Vergaser austretenden Bettumlaufmassenstrom (\dot{M}_U^{V-}) die Gl. (3.7) bzw. die Terme in Gl. (A.10)-(A.15). Wird für die Vergaserwirbelbettmasse (M_{Wb}^V) die Definition der Raumgeschwindigkeit nach Gl. (3.29) eingesetzt sowie der CaO-Anteil ($x_{\text{CaO},Wb}^V$) nach Gl. (A.16), gilt für die Betaustauschzeit (τ_{Wb}):

$$\tau_{Wb} = \left[\frac{1}{\phi_{WHSV} \cdot (\phi_{m,\text{CaO}} - X_{m,\text{CO}_2} \cdot Y_{m,\text{CO}_2}^*)} \right] \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{C},Br,waf}^{V+}} \cdot \frac{M_{M,C}}{M_{M,\text{CaO}}} \quad (\text{A.18})$$

A.1.5 Herleitung der SER-Einflussgröße

Wasserdampf-zu-Brennstoff

Das molare stöchiometrische Verhältnis ($\phi_{m,\text{H}_2\text{O},stoic}$) beschreibt den Quotient aus dem Molenstrom Wasserdampf ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},stoic}^{V+}$) und dem wasser- und aschefreien Molenstrom Brennstoffmolekül ($\dot{n}_{\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r}^{V+}$) am Eintritt des Vergasers und ist definiert nach:

$$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},stoic} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},stoic}^{V+}}{\dot{n}_{\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r}^{V+}} \quad (\text{A.19})$$

Aus der Reaktionsgleichung Gl. (2.1) zur vollständigen Oxidation des Brennstoffmoleküls ($\dot{n}_{\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r}^{V+}$) mit dem Vergasungsmittel Wasser ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},stoic}^{V+}$) gilt das Molenverhältnis:

$$\frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},stoic}^{V+}}{\dot{n}_{\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r}^{V+}} = \frac{2m - p}{1} \quad (\text{A.20})$$

Mit den C- und O-Molenanteilen ($x_{m,i}$) des Brennstoffmoleküls ($\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r$) gilt:

$$\frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},stoic}^{V+}}{\dot{n}_{\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r}^{V+}} = 2 \cdot x_{m,\text{C},\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r} - x_{m,\text{O},\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_q\text{S}_r} \quad (\text{A.21})$$

Mit der Bezeichnung Br,waf für das wasser- und aschefreie Brennstoffmolekül ($C_mH_nO_pN_qS_r$) und der Umrechnung der Brennstoffmolenanteile ($x_{m,i,Br,waf}$) in Brennstoffmassenanteile ($\gamma_{i,Br,waf}$) gilt für das stöchiometrische Verhältnis ($\phi_{m,H_2O,stoic}$):

$$\phi_{m,H_2O,stoic} = \left(\frac{2 \cdot \gamma_{C,Br,waf}^{V+}}{M_{M,C}} - \frac{\gamma_{O,Br,waf}^{V+}}{M_{M,O}} \right) \cdot \left(\sum_i \frac{\gamma_{i,Br,waf}^{V+}}{M_{M,i}} \right)^{-1}$$

$$i = \{C, H, O, N, S\} \quad (A.22)$$

A.1.6 Hintergründe zur experimentellen Untersuchung der Gasraumgeschwindigkeit

Zur Bewertung des *aufgespaltenen* SER-Prozesses werden folgende Modifikationen der Bewertungsgröße ψ_i durchgeführt bzw. Abschätzungen für die Auswertung gemacht: Der CO_2 -Abscheidegrad für die Untersuchung des Einflusses der Gasraumgeschwindigkeit berechnet sich folgendermaßen:

$$X_{m,CO_2,GHSV} = 1 - \frac{\rho_{CO_2} \cdot y_{CO_2,Prod,wtf}^{K-} \cdot \dot{V}_{Prod,wtf}^{K-}}{\dot{n}_{CO_2,GHSV}^* \cdot M_{M,CO_2}} \quad (A.23)$$

Der CO_2 -Molenstrom $\dot{n}_{CO_2,GHSV}^*$ setzt sich zusammen aus dem CO_2 -Molenstrom $\dot{n}_{CO_2}^{V-}$ am Eingang des Karbonators (entspricht Ausgang Vergaser), dem CO_2 -Molenstrom $\dot{n}_{CO_2,WGS}^K$, der entsteht durch die WGS-Reaktion von CO im Karbonator, dem CO_2 -Molenstrom $\dot{n}_{CO_2,Teer}^K$, welcher aus der Teerreformierung am Sorbens im Karbonator entstanden ist, sowie einem CO_2 -Molenstrom $\dot{n}_{CO_2,Koks}^K$, welcher durch die Vergasung von Flugkoks im Karbonator freigesetzt wird (s. u.):

$$\dot{n}_{CO_2,GHSV}^* = \dot{n}_{CO_2}^{V-} + \dot{n}_{CO_2,WGS}^K + \dot{n}_{CO_2,Teer}^K + \dot{n}_{CO_2,Koks}^K \quad (A.24)$$

Um den CO_2 -Teer-Molenstrom ($\dot{n}_{CO_2,Teer}^K$) zu bestimmen wird die Differenz zwischen dem Kohlenstoffgehalt im Teer nach dem Vergaser ($\dot{M}_{C,Teer}^{V-}$) und nach dem Karbonator ($\dot{M}_{C,Teer}^{K-}$) nach Gl. (3.24b) bestimmt. Dieser Kohlenstoff setzt sich in der WGS um, wobei vereinfacht angenommen wird, dass er vollständig zu CO_2 umgesetzt wurde:

$$\dot{n}_{CO_2,Teer}^K = 2 \cdot \frac{\dot{M}_{C,Teer}^{V-} - \dot{M}_{C,Teer}^{K-}}{M_{M,C}} \quad (A.25)$$

Um einen zu hohen Druckaufbau im vorgeschalteten Vergaser zu vermeiden, wurde auf eine Feinpartikelabreinigung zwischen Vergaser und Karbonator verzichtet. Dies führt jedoch dazu,

dass Flugkoks, welcher nicht vom Zyklon abgetrennt werden konnte in den Karbonator gelangt und dort unter SER-Bedingungen vergast wird. Der CO_2 -Molenstrom aus dem Flugkoks wird über die Wasserstoffbilanz abgeschätzt. Hierbei wird der überschüssige Wasserstoff, welcher nicht aus dem Teer oder der CO-WGS zurückgeführt werden kann, der Koksreformierung zugeschrieben.

Da der Karbonator als Semi-batch-Reaktor arbeitet, wird das Sorbens stetig über die Versuchszeit verbraucht und es gelten für die Gasraumgeschwindigkeit, abgeleitet aus Gl. (5.3), die Beziehungen aus Kap. 4.2.1:

$$\phi_{GHSV}(t) = \frac{\dot{M}_{Prod,wf}^{*,K}}{M_{\text{CaO}}^K(t_0) - \int \dot{M}_{\text{CaO},verb}^K(t) dt} \quad (\text{A.26})$$

Mit den Modifikationen aus Gl. (A.23) wird analog zu Gl. (4.1)-(4.4) die instationäre Gasraumgeschwindigkeit ($\phi_{GHSV}(t)$) und die mittlere Gasraumgeschwindigkeit ($\bar{\phi}_{GHSV}$) bestimmt.

A.1.7 Herleitung des Kopplungsfaktors zwischen der Raum- und Gasraumgeschwindigkeit

Für den Produktgasmassenstrom $\dot{M}_{Prod,wf}^{*,V}$ vor dem Sorbenskontakt gilt:

$$\begin{aligned} \dot{M}_{Prod,wf}^{*,V} = & \left[X_{m,\text{CO}_2} \cdot Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot \gamma_{\text{C},Br,waf}^{V+} \cdot \frac{M_{M,\text{CO}_2}}{M_{M,C}} \right. \\ & \left. + Y_{Prod,wf} \cdot \sum_i \rho_i \cdot y_{i,Prod,wf}^{V-} + \sum_k Y_{k,Teer} \right] \cdot \dot{M}_{Br,waf}^{V+} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

$$\text{mit } i = \{\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_x\text{H}_y\} \quad k = \{\text{grav}, \text{GCMS}\}$$

nach der Definition für ϕ_{WHSV} Gl. (3.29) und ϕ_{GHSV} Gl. (5.3) gilt die Beziehung:

$$\frac{\phi_{WHSV}}{\phi_{GHSV}} = \frac{\dot{M}_{Br,waf}^{V+}}{\dot{M}_{Prod,wf}^{*,V}} \quad (\text{A.28})$$

für $\dot{M}_{Prod,wf}^{*,V}$ aus Gl. (A.27) und dem Faktor f folgt:

$$\phi_{WHSV} = f \cdot \phi_{GHSV} \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned} f = & \left[X_{m,\text{CO}_2} \cdot Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot \gamma_{\text{C},Br,waf}^{V+} \cdot \frac{M_{M,\text{CO}_2}}{M_{M,C}} \right. \\ & \left. + Y_{Prod,wf} \cdot \sum_i \rho_i \cdot y_{i,Prod,wf}^{V-} + \sum_k Y_{k,Teer} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

$$\text{mit } i = \{\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_x\text{H}_y\} \quad k = \{\text{grav}, \text{GCMS}\}$$

A.1.8 Herleitung der Umrechnung von den Bettumlaufzeiten

$$\dot{n}_{\text{Ca}}/\dot{n}_{\text{CO}_2} \text{ zu } \phi_{m,\text{CaO}}$$

in [32] beschreibt die molare Umlaufzeit $\dot{n}_{\text{Ca}}/\dot{n}_{\text{CO}_2}$ ¹ das Verhältnis zwischen dem CO₂-Molenstrom und dem Ca- resp. CaO-Molenstrom am Eintritt des Karbonators. Wird beim SER-Prozess davon ausgegangen, dass dieser CO₂-Molenstrom nach Gl. (3.21) Y_{m,CO_2}^* entspricht gilt:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot \dot{n}_{\text{C},\text{Br}}^{V+} \quad (\text{A.31})$$

eingesetzt in das Molenstromverhältnis $\dot{n}_{\text{Ca}}/\dot{n}_{\text{CO}_2}$:

$$\frac{\dot{n}_{\text{Ca}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} = \frac{\dot{n}_{\text{Ca}}}{Y_{m,\text{CO}_2}^* \cdot \dot{n}_{\text{C},\text{Br}}^{V+}} \quad (\text{A.32})$$

mit der Definition von $\phi_{m,\text{CaO}}$ aus Gl. (3.27):

$$\frac{\dot{n}_{\text{Ca}}}{\dot{n}_{\text{C},\text{Br}}^{V+}} = \phi_{m,\text{CaO}} \quad (\text{A.33})$$

folgt die Umrechnung von $\dot{n}_{\text{Ca}}/\dot{n}_{\text{CO}_2}$ zu:

$$\frac{\dot{n}_{\text{Ca}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} = \frac{\phi_{m,\text{CaO}}}{Y_{m,\text{CO}_2}^*} \quad (\text{A.34})$$

¹In [32] als $F_{\text{Ca}}/F_{\text{CO}_2}$ bezeichnet

A.2 Biomasse- und Bettmaterialzusammensetzung

Tabelle A.1: Biomassezusammensetzung

Massenanteil <i>i</i> Einheit	C	H	O	$\gamma_{i,Br,waf}$ N S		VM ⁹ mas.-%	C _{Fix} ¹⁰	$\gamma_{i,Br,i.r.}$ H ₂ O ¹¹	$\gamma_{i,Br,wf}$ A
Holzpellets I ¹	50,0	5,7	44,3	n. b.	n. b.	82,6	17,4	3,7	0,21
Holzpellets II ²	50,1	6,7	43,1	n. b.	n. b.	80,0	20,0	9,5	2,81
Holzpellets III ³	48,8	6,9	43,9	0,3	n. b.	82,3	17,7	9,7	0,35
Holzartige Waldresthölzer									
Holzpellets IV ⁴	50,1	7,5	42,5	n. b.	n. b.	82,9	17,1	9,7	0,36
Fichte-Stammholz	49,3	6,3	44,4	n. b.	n. b.	82,5	17,5	16,9/9,6 ¹²	1,23
Esche-Stammholz	52,3	6,4	40,9	0,3	n. b.	79,1	20,9	12,0	3,33
Birke-Esche-Astschnitt	50,3	6,0	43,1	0,5	n. b.	82,4	17,6	14,0/7,7 ¹³	2,71
Biogene Reststoffe									
Hecke-Strauchschnitt	52,8	6,2	40,3	0,7	n. b.	81,8	18,2	16,8/8,5 ¹⁴	3,60
Kompost I ⁵	52,0	6,7	38,9	2,4	n. b.	79,0	21,0	8,3	32,80
Kompost II ⁶	51,4	6,3	41,2	1,1	n. b.	80,7	19,3	8,9	15,40
Gärreststoffe ⁷	51,8	7,3	36,0	4,3	0,7	79,1	20,9	13,2	27,8
Stroh	48,9	6,0	44,3	0,7	n. b.	79,8	20,2	9,8	6,30
Rapskuchen	52,8	7,8	33,0	5,8	0,60	81,8	18,9	9,1	6,90
Cellulose ⁸	42,6	6,6	50,8	n. b.	n. b.	89,8	10,2	4,3	0,28

¹: Versuchsreihe: Temperatur und Bettmaterialumlauftrate-DFB-Technikumsanlage

²: Versuchsreihe: Gasraumgeschwindigkeit und Teerreformierung-Semi-batch-Laboranlage

³: Versuchsreihe: Temperatur und Raumgeschwindigkeit-DFB-Demonstrationsanlage

⁴: Versuchsreihe: Biomasse-Semi-batch-Technikumsanlage

⁵: stark verrottet

⁶: wenig verrottet

⁷: aus der Biogasanlage Kupferzell (Baden-Württemberg): Substratzusammensetzung in mas.-%: Pflanzliche Reste der Nahrungsproduktion 40 %, Rindergülle 20 %, Schweinegülle 15 %, Energiepflanzen 15 %, Getreidespelzen 5 %, Hühnertrockenkot 5 %

⁸: Industriecellulose: Hersteller: JELU, Bezeichnung: JELUCEL[®]-HM (Cellulosegehalt 99,5 %)

⁹: flüchtige Bestandteile

¹⁰: fixer Kohlenstoff

¹¹: Wassergehalt am Versuchstag

¹²: $\gamma_{H_2O,Br,i.r.} = 16,9$ mas.-%: Versuchsreihe: Biomassewassergehalte-Semi-batch-Technikumsanlage

$\gamma_{H_2O,Br,i.r.} = 9,6$ mas.-%: Versuchsreihe: Biomasse und Temperatur-Semi-batch-Technikumsanlage

¹³: $\gamma_{H_2O,Br,i.r.} = 14,0$ mas.-%: Versuchsreihe: Biomassewassergehalte-Semi-batch-Technikumsanlage

$\gamma_{H_2O,Br,i.r.} = 7,7$ mas.-%: Versuchsreihe: Biomasse und Wasserdampf-zu-Brenn.-Semi-batch-Technikum.

¹⁴: $\gamma_{H_2O,Br,i.r.} = 16,8$ mas.-%: Versuchsreihe: Biomassewassergehalte-Semi-batch-Technikumsanlage

$\gamma_{H_2O,Br,i.r.} = 8,5$ mas.-%: Versuchsreihe: Biomasse und Raumgeschwindigkeit-Semi-batch-Technikum.

Tabelle A.2: Bettmaterialzusammensetzung

		Sorbens I (C60)	Sorbens II (C58)	Sorbens III (C1)	Olivin ¹
Zusammensetzung γ_i					
CaO	mas.-%	96,2	89,5	95,5	k.A.
MgO	mas.-%	1,0	0,8	0,9	46,0-50,0
SiO ₂	mas.-%	1,4	7,9	2,3	41,0-43,0
Al ₂ O ₃	mas.-%	0,2	0,7	k.A.	k.A.
Fe ₂ O ₃	mas.-%	0,2	0,4	k.A.	6,0-8,0
K ₂ O	mas.-%	0,0	0,3	k.A.	k.A.
Na ₂ O	mas.-%	0,1	k.A.	k.A.	k.A.
P ₂ O ₅	mas.-%	0,3	k.A.	k.A.	k.A.
TiO ₂	mas.-%	0,0	k.A.	k.A.	k.A.
SO ₃	mas.-%	0,6	k.A.	k.A.	k.A.
Partikeleigenschaften					
d_p	μm	200-600	250-580	150-800	400-1000
$d_{p,50}$	μm	420	380	440	650
ρ_p	kg m^{-3}	1800	1900	1800	2500 ²

¹: Herstellerangaben, Hersteller: LKAB Minerals vormals MINELCO GmbH, Bezeichnung SeqiOlivin

²: nach [162]

A.3 Messtechnik und Messbereich

Tabelle A.3: Eingesetzte Messtechnik für die Produktgas- und Regeneratorabgaszusammensetzung

	y_i	Messbereich	Messprinzip	Gerätehersteller
Abgas	CO	0–1000 ppm _v	NDIR-Absorption	Fisher-Rosemount
	CO ₂	0–20 Vol.-%	NDIR-Absorption	Fisher-Rosemount
	O ₂	0–25 Vol.-%	Paramagnetismus	Fisher-Rosemount
Produktgas	CO	0–50 Vol.-%	NDIR-Absorption	ABB
	CO ₂	0–30 Vol.-%	NDIR-Absorption	ABB
	CH ₄	0–20 Vol.-%	NDIR-Absorption	ABB
	H ₂	0–100 Vol.-%	Wärmeleitfähigkeit	ABB
	O ₂	0–25 Vol.-%	Paramagnetismus	ABB
	C _x H _y	0–100 Vol.-%	GC-PPQ-Säule & WLD	Varian Mikro-GC

A.4 Experimentelle Untersuchung

A.4.1 Brennstoffdiversität und -wassergehalt

Tabelle A.4: Versuchsrahmenbedingungen und -ergebnisse:
Einfluss von Biomassediversität und -wassergehalt – Semi-batch-Technikumsanlage

Prozessparameter	Einheit	Betriebsmodus: Semi-batch											
		Holz pellets IV	Fichte-Stammholz ¹	Esche-Stammholz	Birke-Esche-Astschnitt ¹	Hecke-Strauchschm. ¹	Kompost I	Kompost II	Gärreststoffe	Stroh	Raps-kuchen	Cellulose	
T^V	°C	655	654/654	654	656/654	656/655	653	656	653	655	654	654	654
$\phi_{m,H_2O,SB}$	mol mol ⁻¹ _{Br,waf}	0,67	0,82/0,90	0,88	0,95/0,97	0,78/0,90	0,90	0,82	0,83	0,78	0,71	0,76	0,76
ϕ_{WHSV}^0	h ⁻¹	0,74	0,62/0,58	0,56	0,57/0,57	0,69/0,63	0,62	0,66	0,64	0,61	0,71	0,74	0,74
ϕ_{WHSV}	h ⁻¹	0,90	0,76/0,70	0,64	0,67/0,75	0,93/0,76	0,75	0,88	0,75	0,73	0,83	0,94	0,94
ϕ_{Reakt}	kg _{Br,waf} m ⁻² h ⁻¹	262	225/220	213	206/203	199/220	204	230	222	247	231	247	247
CO ₂ *-Ausbeute													
Y_{m,CO_2}^*	mol mol ⁻¹ _{C,Br}	0,37	0,39/0,37	0,32	0,36/0,35	0,35/0,34	0,29	0,36	0,25	0,33	0,16	0,46	0,46
GCMS-Teerkomponentenausbeute $Y_{j,GCMS,Teer}$													
Pyridin	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,00	0,06/0,12	0,08	0,21/0,28	0,17/0,19	1,21	0,81	1,07	0,21	1,94	0,00	0,00
Phenol	g kg _{Br,waf} ⁻¹	2,90	2,79/2,70	1,65	2,79/2,79	1,84/2,32	1,21	1,67	2,10	3,10	2,27	1,87	1,87
Guaiacol	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,00	0,00/0,00	0,00	0,00/0,00	0,00/0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4-Methylguaiacol	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,00	0,00/0,00	0,00	0,00/0,00	0,00/0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Toluol	g kg _{Br,waf} ⁻¹	2,53	2,64/3,54	2,30	4,41/5,38	2,89/3,57	4,16	4,65	7,01	3,23	9,17	2,47	2,47
Inden	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,60	0,57/0,79	0,53	1,02/1,33	0,68/0,87	0,62	0,76	1,05	0,67	1,58	0,60	0,60
Naphthalin	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,93	0,74/1,12	0,76	1,08/1,55	0,91/1,09	1,02	1,27	1,19	0,63	1,95	0,57	0,57
Phenanthren	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,31	0,24/0,40	0,18	0,22/0,30	0,19/0,25	0,21	0,28	0,20	0,12	0,21	0,14	0,14
Fluoranthren	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,10	0,05/0,07	0,06	0,06/0,07	0,05/0,07	0,05	0,07	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08
Pyren	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,09	0,05/0,07	0,06	0,06/0,08	0,05/0,07	0,05	0,07	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08
Benzo(a)pyren	g kg _{Br,waf} ⁻¹	0,00	0,00/0,00	0,00	0,00/0,00	0,00/0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
annäh. ident. Sub.	g kg _{Br,waf} ⁻¹	3,77	3,75/4,10	2,30	6,96/5,83	3,43/4,04	3,27	3,92	7,91	3,46	9,71	2,61	2,61
nicht ident. Sub.	g kg _{Br,waf} ⁻¹	1,84	1,97/1,87	0,60	2,36/2,66	0,99/2,19	1,26	1,24	5,37	2,40	11,24	1,85	1,85

¹: Versuchsreihen Biomassediversität/Biomassewassergehalt

A.4.2 Vergasungstemperatur: Semi-batch-Untersuchungen in der Technikumsanlage

Tabelle A.5: Versuchsrahmenbedingungen und -ergebnisse:
Einfluss des Sorbens und der Vergasungstemperatur – Semi-batch-Technikumsanlage

Brennstoff	Fichte-Stammholz ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i,r.}^V = 9,6 \text{ kg kg}_{\text{Br}}^{-1}$); Bettmaterial: SER: Sorbens I (C60) konv.: Olivin (nicht kalz.)												
Versuchsanlage	Technikumsanlage; Betriebsmodus: Semi-batch												
Versuchsbezeichnung	SER-Temp.V												
Prozessparameter	Einheit	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
T	°C	606	654	704	751	798	844	604	655	700	748	798	848
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}}$	$\text{mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,83	0,82	0,82	0,82	0,83	0,82	0,75	0,78	0,80	0,76	0,85	0,83
ϕ_{WHSV}^0	h^{-1}	0,56	0,62	0,57	0,67	0,68	0,67	-	-	-	-	-	-
ϕ_{Reakt}	$\text{kg}_{\text{Br,waf}} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	219	225	224	225	227	230	251	233	235	239	222	228
$\bar{\phi}_{WHSV}$	h^{-1}	0,70	0,76	0,66	0,73	0,71	0,70	-	-	-	-	-	-
Wasserumsatz													
$\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}$	%	3,1	6,8	12,2	14,0	18,8	21,9	k.A.	k.A.	k.A.	4,6	10,3	15,9
Temperaturspezifische Ausbeuten \bar{Y}^V in °C													
$\dot{Y}_{m,\text{CO}_2}^*$	$\text{mmol kg}_{\text{Br,waf}}^{-1} \text{K}^{-1}$	38,8	44,5	-3,0	26,9	16,8	16,8	23,8	66,0	63,5	51,1	49,6	
$\dot{Y}_{m,\text{CO}}$	$\text{mmol kg}_{\text{Br,waf}}^{-1} \text{K}^{-1}$	7,6	27,0	47,5	64,6	35,0	35,0	18,1	32,1	0,5	6,0	16,0	
\dot{Y}_{m,H_2}	$\text{mmol kg}_{\text{Br,waf}}^{-1} \text{K}^{-1}$	185,4	127,2	55,2	125,7	38,0	38,0	63,3	137,7	171,3	136,2	135,4	
\dot{Y}_{m,CH_4}	$\text{mmol kg}_{\text{Br,waf}}^{-1} \text{K}^{-1}$	4,6	8,0	-0,9	1,5	12,0	12,0	11,9	22,7	5,0	3,1	2,9	
$\dot{Y}_{m,\text{C}_x\text{H}_y}$	$\text{mmol kg}_{\text{Br,waf}}^{-1} \text{K}^{-1}$	3,1	4,2	-1,5	-3,1	-0,6	-0,6	9,3	1,0	7,1	-0,2	-8,0	
GCMS-Teerkomponentenausbeute $Y_j, \text{GCMS,Teer}$													
Pyridin	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,08	0,06	0,11	0,15	0,13	0,09	0,15	0,09	0,21	0,29	0,30	0,28
Phenol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	5,29	2,79	2,63	1,12	0,14	0,00	3,86	5,03	5,63	3,49	1,71	0,38
Guaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4-Methylguaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Toluol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	2,72	2,64	3,55	3,27	1,74	0,79	2,98	4,27	5,49	6,21	5,76	3,71
Inden	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,55	0,57	1,14	1,02	0,41	0,23	0,64	1,54	3,04	3,96	3,17	2,25
Naphthalin	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,55	0,74	1,39	1,79	1,41	1,39	0,31	0,98	2,51	4,71	5,90	6,03
Phenanthren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,19	0,24	0,40	0,49	0,26	0,20	0,07	0,15	0,46	0,96	1,15	1,16
Fluoranthren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,05	0,05	0,08	0,08	0,03	0,00	0,03	0,05	0,15	0,32	0,37	0,45
Pyren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,05	0,05	0,07	0,07	0,03	0,00	0,00	0,05	0,13	0,27	0,35	0,41
Benzo(a)pyren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,08	0,05
annäh. ident. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	5,03	3,75	4,28	2,25	0,53	0,21	8,14	7,74	8,34	7,70	5,82	3,66
nicht ident. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	4,19	1,97	1,82	0,62	0,26	0,30	13,66	9,65	6,58	4,03	1,71	0,81

A.4.3 Vergasungstemperatur: Semi-batch-Untersuchung in der Laboranlage

Tabelle A.6: Versuchsrahmenbedingungen und -ergebnisse:
Einfluss der Vergasungstemperatur auf Teerreformierung – Semi-batch-Laboranlage

Brennstoff	Holzpellets II ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i,r.}^{V+} = 9,5 \text{ kg kg}_{\text{Br},i,r.}^{-1}$); Vergaserbettmaterial: Quarzsand; Karbonatorbettmaterial: Sorbens II (C58)									
	2-stufige Laboranlage; Betriebsmodus: Semi-batch									
Versuchsbezeichnung		S-T600		S-T650		S-T700		S-T750		
Prozessparameter	Einheit	Vergaser	Karbonator	Vergaser	Karbonator	Vergaser	Karbonator	Vergaser	Karbonator	
T^V	°C	604	609	650	648	702	705	755	748	
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB}$	$\text{mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,47	-	0,50	-	0,50	-	0,50	-	
$\bar{\phi}_{CHSV}$	h^{-1}	-	0,29	-	0,33	-	0,37	-	0,49	
ϕ_{Reakt}	$\text{kg}_{\text{Br,waf}} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	367	-	346	-	346	-	346	-	
Permanentsgaszusammensetzung, -ausbeute; Kohlenstoffumsatz; CO_2 -Ausbeute*, Koks- u. Sorbatausbeute (bez. auf Brennstoffeintrag im Vergaser)										
CO_2	Vol.-%	29,6	2,9	26,2	5,0	24,2	13,1	24,5	22,4	
CO	Vol.-%	26,3	20,8	26,2	19,0	25,9	15,6	22,5	11,0	
H_2	Vol.-%	24,1	57,1	28,2	56,9	31,8	53,5	37,6	51,2	
$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_2$	Vol.-%	14,8/5,2	14,6/4,6	14,1/5,3	13,8/5,3	13,1/4,9	12,9/4,8	11,5/3,9	11,3/4,1	
Y_{Prod}	$\text{m}^3_{\text{N}_2,\text{wtf}} \text{kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,44	0,43	0,56	0,55	0,75	0,74	0,98	1,00	
$\Lambda_{\text{C}/\Lambda_{\text{C}}}$ (ohne Teer)	%	52,1/38,6	59,3/48,6	59,1/46,8	67,9/58,0	71,9/59,0	75,4/66,3	82,3/69,3	86,1/75,9	
Y_{m,CO_2}^*	$\text{mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$	0,14	0,28	0,16	0,31	0,19	0,35	0,25	0,43	
Y_{Koks}^{-1}	$\text{kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,28	0,24	0,24	0,19	0,16	0,14	0,10	0,07	
Y_{CaCO_3}	$\text{kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	-	1,10	-	1,20	-	1,05	-	0,78	
X_{m,CO_2}	%	-	95,3	-	90,6	-	71,1	-	43,8	
GCMS-Teerkomponentenausbeute $Y_{j,\text{GCMS,Teer}}$ (bez. auf Brennstoffeintrag im Vergaser)										
Pyridin	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Phenol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	4,63	5,64	5,21	6,12	5,58	4,90	3,64	0,29	
Guaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
4-Methylguaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Toluol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	2,40	1,80	3,34	3,08	4,63	4,51	5,49	6,04	
Inden	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,74	0,37	1,49	0,79	3,00	1,72	4,43	2,87	
Naphthalin	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,45	0,20	1,15	0,53	2,68	1,78	5,16	5,03	
Phenanthren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,10	0,05	0,20	0,13	0,53	0,36	1,17	1,31	
Fluoranthren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,03	0,03	0,13	0,09	0,32	0,33	
Pyren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,03	0,00	0,04	0,04	0,12	0,09	0,24	0,28	
Benzo(a)pyren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
annäh. id. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	6,27	5,57	9,17	5,97	10,18	7,56	9,62	9,46	
nicht ident. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	15,28	10,75	7,92	8,82	6,76	4,70	4,83	1,84	

A.4.4 Vergasungstemperatur: DFB-Untersuchungen in der Technikums- und Demonstrationsanlage

Tabelle A.7: Versuchsrahmenbedingungen:

Einfluss der Vergasungstemperatur – DFB-Technikums- und Demonstrationsanlage

		Versuchsbezeichnung	
		Temp.-Demo.-Sorb. 2	Temp.-Tech.-Sorb. 1
Brennstoff		Holzpellets III [†]	Holzpellets I ^b
Bettmaterial		Sorbens II (C58)	Sorbens I (C60)
DFB-Betriebsmodus		allotherm	el. Begleitheizung
Versuchsanlage		Demonstrationsanlage	Technikumsanlage
Prozessparameter	Einheit		
Anzahl Versuchspunkte [‡]	-	20	7
T^V	°C	609 - 756	653 - 800
$\phi_{m,H_2O,SB}$	mol mol _{Br,waf} ⁻¹	0,65 - 0,68	0,60 - 0,62
ϕ_{WHSV}	h ⁻¹	0,68 - 1,07	1,41 - 2,06
ϕ_{Reakt}	kg _{Br,waf} m ⁻² h ⁻¹	306 - 315	301 - 306
$\dot{M}_{Br,waf}^{V+}$	kg _{Br,waf} h ⁻¹	26,2 - 27,0	3,0 - 3,1
$\phi_{m,CaO}$	mol mol _{C,Br} ⁻¹	2,80 - 12,18	7,28 - 7,39
$x_{CaO,Wb}^V$	%	79 - 86	89 - 95
τ_{Wb}	min	3 - 10	2 - 3
		Temp.-Tech.-Sorb. 2	Temp.-Tech.-Sorb. 3
Brennstoff		Holzpellets I ^b	Holzpellets I ^b
Bettmaterial		Sorbens II (C58)	Sorbens III (C1)
DFB-Betriebsmodus		el. Begleitheizung	el. Begleitheizung
Versuchsanlage		Technikumsanlage	Technikumsanlage
Prozessparameter	Einheit		
Anzahl Versuchspunkte [‡]	-	12	7
T^V	°C	608 - 848	653 - 803
$\phi_{m,H_2O,SB}$	mol mol _{Br,waf} ⁻¹	0,42 - 0,79	0,61 - 0,66
ϕ_{WHSV}	h ⁻¹	1,06 - 2,77	1,37 - 1,86
ϕ_{Reakt}	kg _{Br,waf} m ⁻² h ⁻¹	206 - 377	282 - 301
$\dot{M}_{Br,waf}^{V+}$	kg _{Br,waf} h ⁻¹	2,1 - 3,8	2,9 - 3,1
$\phi_{m,CaO}$	mol mol _{C,Br} ⁻¹	3,35 - 6,52	7,39 - 10,00
$x_{CaO,Wb}^V$	%	80 - 88	88 - 95
τ_{Wb}	min	2 - 4	2 - 3

†: $\gamma_{H_2O,Br,i.r.}^{V+} = 9,7 \text{ mas.}\%$ b: $\gamma_{H_2O,Br,i.r.}^{V+} = 3,7 \text{ mas.}\%$

‡: stationäre Versuchsbedingungen

A.4.5 Raumgeschwindigkeit: Semi-batch-Untersuchungen in der Technikumsanlage

Tabelle A.8: Versuchsrahmenbedingungen und -ergebnisse:
Einfluss der Raumgeschwindigkeit – Semi-batch-Technikumsanlage

Brennstoff	Heckenschnitt ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i.r.}^{V+} = 8,5 \text{ kg kg}_{\text{Br},i.r.}^{-1}$)				
Bettmaterial	Sorbens I (C60)				
Versuchsanlage	Technikumsanlage				
Betriebsmodus	Semi-batch				
		Versuchsbezeichnung			
Prozessparameter	Einheit	WHSV-1	WHSV-2	WHSV-3	WHSV-4
T^V	°C	654	653	656	654
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB}$	$\text{mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,78	0,76	0,78	0,76
ϕ_{WHSV}	h^{-1}	1,56	1,26	0,93	0,66
ϕ_{WHSV}^0	h^{-1}	1,17	0,94	0,69	0,50
ϕ_{Reakt}	$\text{kg}_{\text{Br,waf}} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	245	252	245	251
$\dot{M}_{\text{Br,waf}}^{V+}$	$\text{kg}_{\text{Br,waf}} \text{h}^{-1}$	2,51	2,57	2,50	2,56
$\bar{x}_{\text{CaO},Wb}^V$	%	67	65	66	67
Versuchsdauer gesamt	h	0,72	1,00	1,58	1,08
Integrationszeitraum	h	0,67	0,75	0,92	1,08
GCMS-Teerkomponentenausbeute	$Y_{j,GCMS,Teer}^{V-}$				
Pyridin	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,13	0,13	0,17	0,16
Phenol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	3,49	2,63	1,84	1,51
Guaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
4-Methylguaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
Toluol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	3,05	2,78	2,89	3,02
Inden	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,84	0,66	0,68	0,61
Naphthalin	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,76	0,69	0,91	0,90
Phenanthren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,16	0,15	0,19	0,23
Fluoranthren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,05	0,04	0,05	0,07
Pyren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,05	0,04	0,05	0,07
Benzo(a)pyren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,02	0,01	0,01	0,02
annäh. ident. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	5,18	3,82	3,43	3,26
nicht ident. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	2,96	2,07	0,99	0,74

A.4.6 Raumgeschwindigkeit: DFB-Untersuchungen in der Demonstrationsanlage

Versuchsdurchführung und -rahmenbedingungen

Mit dem Ziel die Semi-batch-Versuchsergebnisse zur Untersuchung der Raumgeschwindigkeit unter DFB-SER-Bedingungen zu bestätigen, wurde in der SER-Demonstrationsanlage die Vergaserbettmasse und damit verbunden die Raumgeschwindigkeit variiert, wobei die Vergaserbettmasse durch eine zuvor kalibrierte Differenzdruckmessung quantifiziert wird. Somit kann der Einfluss der Raumgeschwindigkeit entkoppelt von der Umlaufrate aber nicht von der Betaustauschzeit untersucht werden. Die Umlaufrate ist so gewählt, dass im Vergaser eine Prozesstemperatur von $T^V = 678 \pm 5 \text{ °C}$ vorliegt und somit der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auch für höhere SER-Temperaturen dargestellt werden kann. Verbunden mit dieser Umlaufrate stellt sich ein CaO-Anteil im Wirbelbett von $x_{\text{CaO},Wb}^V = 82 \pm 1 \%$ ein und liegt somit deutlich über $x_{\text{CaO},Wb,min}^V$. Basierend auf den Versuchsergebnissen im Technikumsmaßstab erstreckt sich der DFB-Untersuchungsbereich für die Raumgeschwindigkeit von $\phi_{WHSV} = 0,67 \text{ h}^{-1}$ bis $0,98 \text{ h}^{-1}$. Weitere Versuchrahmenbedingungen sind nachfolgend in Tabelle A.9 aufgeführt.

Tabelle A.9: Versuchrahmenbedingungen:
Einfluss der Raumgeschwindigkeit – DFB-Demonstrationsanlage

Prozessparameter	Einheit	Wertebereich
Brennstoff	Holzpellets III ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},Br,i.r.}^{V+} = 9,7 \text{ kg kg}_{\text{Br},i.r.}^{-1}$)	
Bettmaterial	Sorbens II (C58)	
Versuchsanlage	Demonstrationsanlage	
Betriebsmodus	DFB	
T^V	°C	673 - 683
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB}$	$\text{mol mol}_{\text{Br},waf}^{-1}$	0,65 - 0,67
ϕ_{WHSV}	h^{-1}	0,74 - 1,10
$x_{\text{CaO},Wb}^V$	%	81 - 83
τ_{Wb}	min	6 - 8
ϕ_{Reakt}	$\text{kg}_{\text{Br},waf} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	307 - 314
$\dot{M}_{\text{Br},waf}^{V+}$	$\text{kg}_{\text{Br},waf} \text{ h}^{-1}$	26,2 - 26,9
$\phi_{m,\text{CaO}}$	$\text{mol mol}_{\text{C},\text{Br}}^{-1}$	4,80 - 5,62

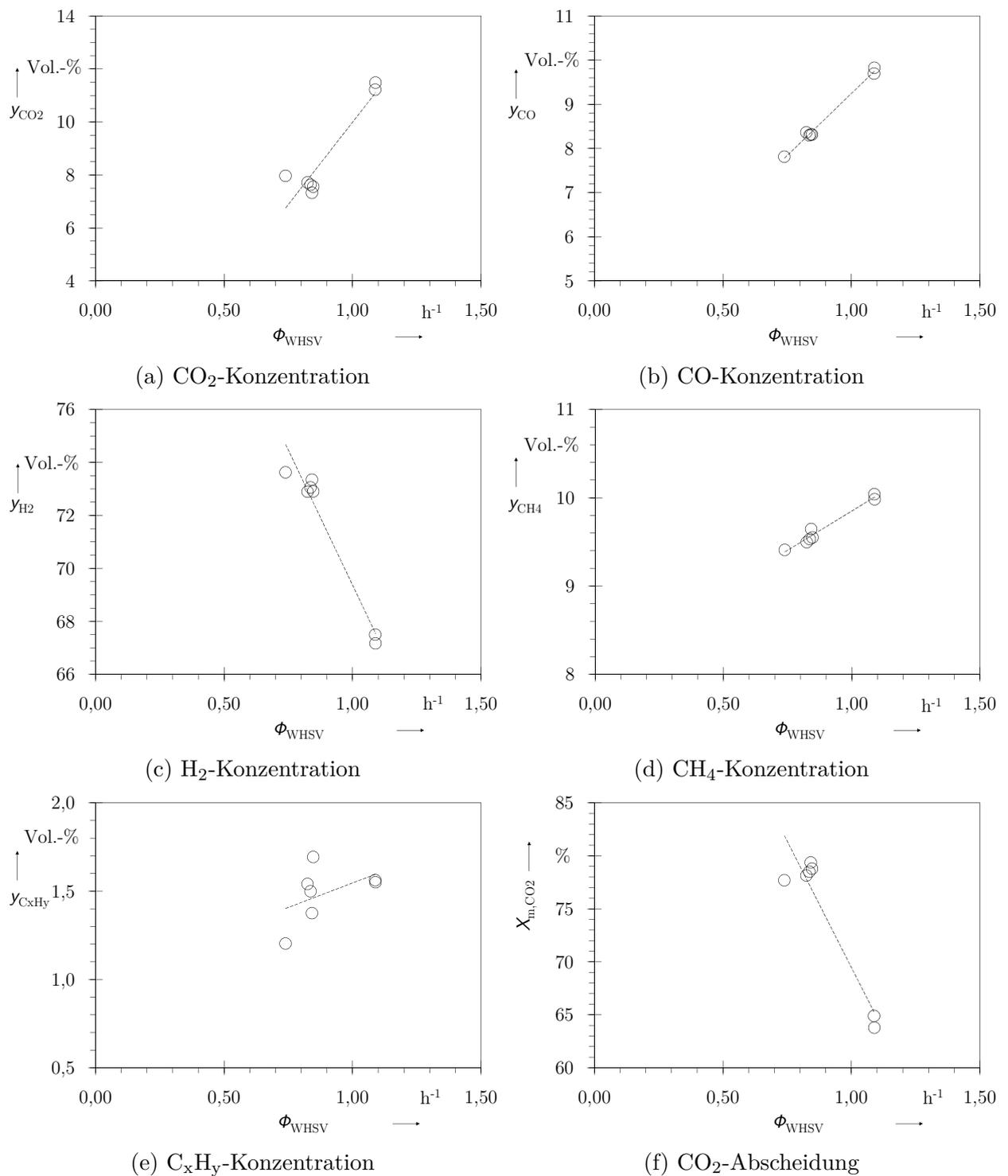
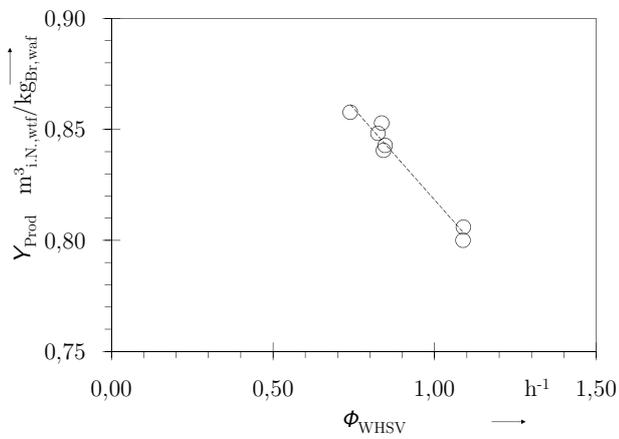
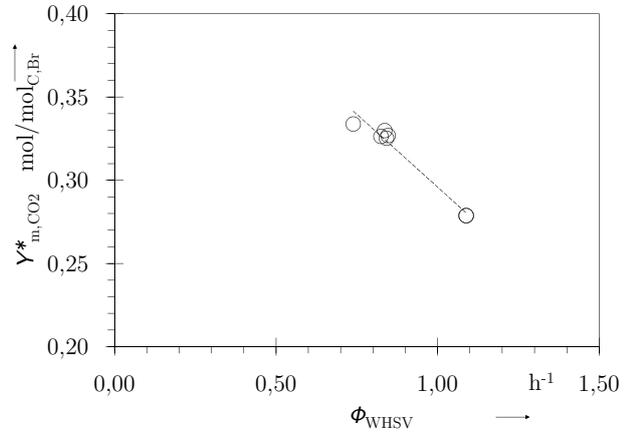
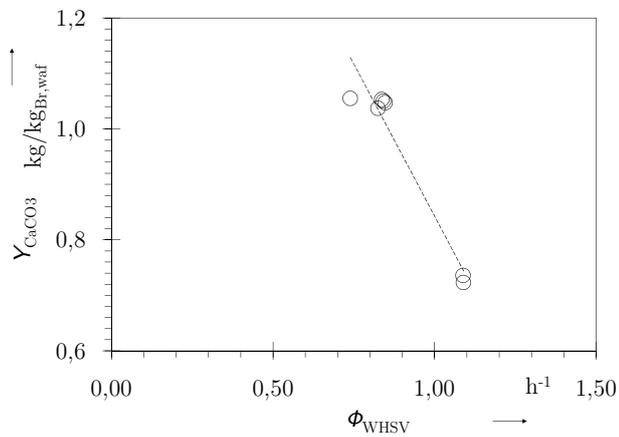


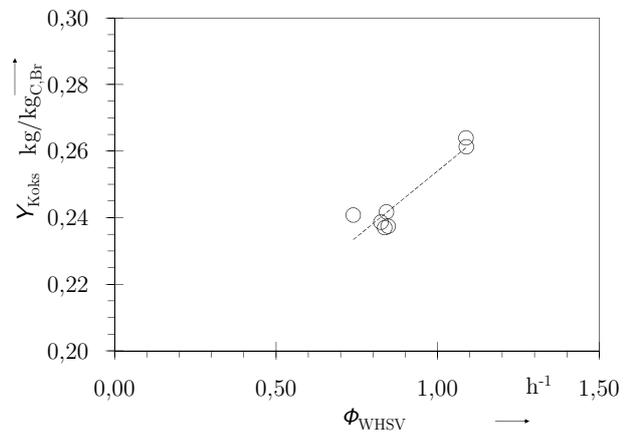
Abbildung A.1: Versuchsergebnisse I: Raumgeschwindigkeit Demonstrationsanlage



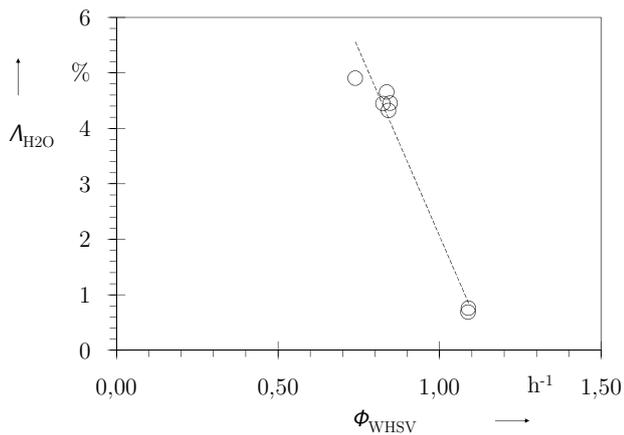
(a) Produktgasausbeute

(b) Y_{m,CO_2}^* -Ausbeute

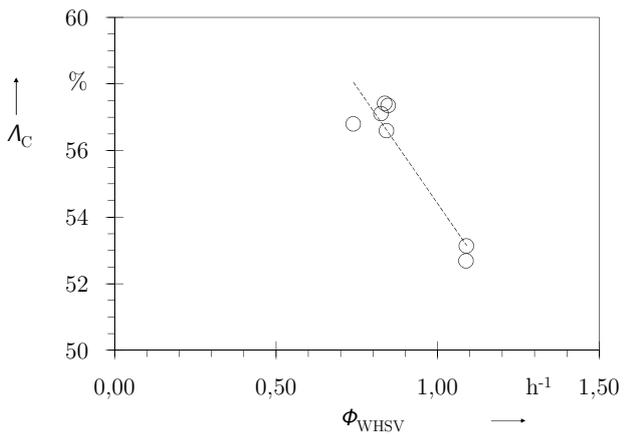
(c) Sorbatausbeute



(d) Koksausbeute



(e) Wasserumsatz



(f) Kohlenstoffumsatz

Abbildung A.2: Versuchsergebnisse II: Raumgeschwindigkeit Demonstrationsanlage

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Abbildungen A.1 und A.2 verdeutlichen die Versuchsergebnisse zum Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die DFB-SER-Bewertungsgrößen. Die dargestellten Versuchspunkte stellen gemittelte Werte über stationäre Versuchszeiträume von über 20 Minuten dar: Unabhängig davon, dass die Untersuchung zur Raumgeschwindigkeit an unterschiedlichen Versuchsanlagen, Betriebsmodi, Brennstoffen, Sorbenzien und Prozesstemperaturen stattgefunden hat, konnten die selben Korrelationen zwischen den SER-Bewertungsgrößen und der Raumgeschwindigkeit wie in der Semi-batch-Technikums- bzw. Laborversuchsanlage beobachtet werden. Im DFB-Demonstrationsmaßstab wird bestätigt, dass eine Raumgeschwindigkeit $\phi_{WHSV} < 0,80 \text{ h}^{-1}$ zur maximalen CO_2 -Abscheidung, H_2 -Konzentration und Produktgasausbeute und Kohlenstoffumsatz führt.

A.4.7 Gasraumgeschwindigkeit: Semi-batch-Untersuchungen in der Laboranlage

Produktgasausbeute Aus Tabelle A.10 wird ersichtlich, dass sich die Produktgasausbeute Y_{Prod}^K am Karbonatoraustritt verringert, bzw. auf ähnlichem Niveau wie am -eintritt bleibt und keinem eindeutigen Trend mit der Gasraumgeschwindigkeit folgt. Diese Beobachtung kann auf die überlagernden Prozessschritte im Karbonator zurückgeführt werden: Durch die Teerreformierung im Karbonator wird grundsätzlich Permanentgas erzeugt, das dabei entstandene bzw. aus dem Vergaser kommende CO reagiert in der molzahlvergrößernden (wasserfrei betrachtet) WGS-Reaktion weiter. Es konnte gezeigt werden, dass eine Zunahme der Gasverweilzeit diese Prozessschritte begünstigt, wodurch die Permanentgasausbeute vergrößert werden würde. Gleichzeitig wird aber das im Karbonator resp. Vergaser entstandene CO_2 abgeschieden, wodurch die Produktgasmenge deutlich verringert wird. Durch eine Verkürzung der Gasverweilzeit wird einerseits weniger CO_2 abgeschieden, d. h. mehr Produktgas entsteht, andererseits wird hierdurch das Gleichgewicht der WGS-Reaktion weniger weit auf die Produktseite verschoben bzw. wird die permanentgasvergrößernde Teerreformierung verringert, wodurch die Produktgasausbeute reduziert wird. Daraus folgt, dass die Produktgasquantität im untersuchten Bereich unabhängig ist von der Gasverweilzeit – die Produktgaszusammensetzung resp. die Teerausbeute wird jedoch deutlich beeinflusst.

Tabelle A.10: Versuchsrahmenbedingungen und -ergebnisse:
Einfluss der Gasraumgeschwindigkeit – Semi-batch-Laboranlage

Brennstoff	Holzpellets II ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i.r.}^{V+} = 9,5 \text{ kg kg}_{\text{Br},i.r.}^{-1}$)				
Bettmaterial	Vergaser: Quarzsand; Karbonator: Sorbens II (C58)				
Versuchsanlage	2-stufige Laboranlage; Betriebsmodus: Semi-batch				
Versuchsbezeichnung			GHSV-1	GHSV-2	GHSV-3
Prozessparameter	Einheit	Vergaser	Karbonator		
T	°C	650 - 659	644	648	638
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB}$	$\text{mol mol}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,47 - 0,50	-	-	-
$\bar{\phi}_{GHSV}$	h^{-1}	-	0,52	0,33	0,24
ϕ_{Reakt}	$\text{kg}_{\text{Br},\text{waf}} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	346 - 373	-	-	-
$\bar{x}_{\text{CaO},Wb}$	%	-	76	76	81
Integrationszeitraum	h	0,63 - 0,70	-	-	-
Permanentgaszusammensetzung y_i					
CO ₂	Vol.-%	26,2	9,7	5,0	3,1
CO	Vol.-%	26,2	22,4	19,0	16,4
H ₂	Vol.-%	28,2	48,0	56,9	58,6
CH ₄	Vol.-%	14,1	14,7	13,8	16,0
C _x H _y	Vol.-%	5,3	5,3	5,3	5,9
Produktgas-, CO ₂ *, Koks- und Sorbatausbeute [†]					
Y_{Prod}	$\text{m}_{\text{i.N.,wtf}}^3 \text{kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,56	0,52	0,56	0,52
Y_{m,CO_2}^*	$\text{mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$	0,16	0,25	0,31	0,30
Y_{Koks}	$\text{kg kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,24	0,22	0,19	0,21
Y_{CaCO_3}	$\text{kg kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	-	0,81	1,19	1,19
Kohlenstoffumsatz [†]					
Λ_{C}	%	59,1	62,5	67,9	64,1
Λ_{C} (ohne Teer)	%	46,8	51,8	58,0	55,2
GCMS-Teerkomponentenausbeute $Y_{j,\text{GCMS},\text{Teer}}^{\dagger}$					
Benzol	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	5,44	3,51	3,22	5,31
Pyridin	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
Phenol	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	5,21	5,70	6,12	5,36
Guaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
4-Methylguaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
Toluol	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	3,34	3,15	3,08	3,63
Inden	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	1,49	0,90	0,79	1,52
Naphthalin	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	1,15	0,64	0,53	1,51
Phenanthren	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,20	0,13	0,13	0,27
Fluoranthren	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,03	0,00	0,03	0,05
Pyren	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,04	0,03	0,04	0,05
Benzo(a)pyren	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
annäh. ident. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	9,17	7,20	5,97	6,49
nicht ident. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br},\text{waf}}^{-1}$	7,92	8,09	8,82	8,70

[†]: Bezogen auf den Brennstoffeintrag im Vergaser

A.4.8 Wasserdampf-zu-Brennstoff: Semi-batch-Untersuchungen in der Technikumsanlage

Tabelle A.11: Versuchsrahmenbedingungen und -ergebnisse:

Einfluss des Wasserdampf-zu-Brennstoff-Verhältnisses – Semi-batch-Technikumsanlag.

Brennstoff	Birke-Esche-Astschnitt ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i.r.}^{V+} = 7,7 \text{ kg kg}_{\text{Br},i.r.}^{-1}$)				
Bettmaterial	Sorbens I (C60)				
Versuchsanlage	Technikumsanlage				
Betriebsmodus	Semi-batch		Versuchsbezeichnung		
Proz.parameter	Einheit	SB-1	SB-2	SB-3	SB-4
T^V	°C	653	653	656	653
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SB}$	$\text{mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,28	0,70	0,95	1,19
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},SC}$	$\text{mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,86	2,17	2,93	3,65
$\phi_{\text{H}_2\text{O},SB}$	$\text{kg kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,65	1,64	2,21	2,76
$\bar{\phi}_{WHSV}$	h^{-1}	0,70	0,70	0,67	0,73
ϕ_{WHSV}^0	h^{-1}	0,57	0,57	0,57	0,58
ϕ_{Reakt}	$\text{kg}_{\text{Br,waf}} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	202	202	199	206
$\dot{M}_{Br,waf}^{V+}$	$\text{kg}_{\text{Br,waf}} \text{h}^{-1}$	2,06	2,07	2,04	2,10
u_0^1	m s^{-1}	0,48	0,69	0,80	0,96
$u^{*1,2}$	—	0,23	0,30	0,37	0,45
Vers.dauer	h	0,88	0,75	0,67	0,80
Fluidisierungsgrößen bei Prozessbedingungen für $d_{p,min...50...max} = 200 \mu\text{m}...420 \mu\text{m}...600 \mu\text{m}^{1,2}$					
u_{mf}	m s^{-1}	0,02..0,1..0,2	0,02..0,1..0,2	0,02..0,1..0,2	0,02..0,1..0,2
u_t	m s^{-1}	1,0..2,8..4,3	1,0..2,9..4,3	1,0..2,9..4,4	1,0..2,9..4,4
Ar	—	35..328..957	35..322..939	35..321..936	35..320..933
d_p^*	—	3,3..6,9..9,9	3,3..6,9..9,9	3,3..6,8..9,8	3,3..6,8..9,8
u_t^*	—	0,5..1,4..2,1	0,5..1,4..2,1	0,5..1,4..2,1	0,5..1,3..2,0
GCMS-Teerkomponentenausbeute $Y_{j,GCMS,Teer}^{V-}$					
Pyridin	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,24	0,19	0,21	0,17
Phenol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	2,32	2,52	2,79	2,35
Guaiacol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
4-Methylguai.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
Toluol	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	4,88	5,21	4,41	3,97
Inden	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	1,04	1,13	1,02	0,79
Naphthalin	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	1,22	1,38	1,08	1,00
Phenanthren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,21	0,27	0,22	0,23
Fluoranthren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,06	0,07	0,06	0,06
Pyren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,06	0,08	0,06	0,07
Benzo(a)pyren	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,00	0,02	0,02	0,02
annäh. id. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	6,00	6,93	6,96	5,82
nicht id. Sub.	$\text{g kg}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	2,63	2,89	2,36	1,82

¹: beinhaltet Fluidisierungsmedium und Produktgas (Y_{Prod}) inkl. noch nicht abgeschiedenem CO_2 ²: berechnet nach [123]

A.4.9 Bettmaterialumlauftrate: DFB-Untersuchungen in der Technikumsanlage

Tabelle A.12: Versuchsrahmenbedingungen und -ergebnisse:
Einfluss der Bettmaterialumlauftrate – DFB-Technikumsanlage

Prozessparameter	Einheit	Versuchsbezeichnung					
		BUR-1	BUR-2	BUR-3	BUR-4	BUR-5	BUR-6
Brennstoff	Holzpellets I ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},\text{Br},i.r.}^{V+} = 3,7 \text{ kg kg}_{\text{Br},i.r.}^{-1}$)						
Bettmaterial	Sorbens III (C1)						
Versuchsanlage	Technikumsanlage						
DFB-Betriebsmodus	el. Begleitheizung						
$\phi_{m,\text{CaO}}$	$\text{mol mol}_{\text{C,Br}}^{-1}$	1,9	2,7	4,7	7,4	7,6	11,5
τ_{Wb}	min	8,0	5,4	3,3	2,6	2,4	1,6
T^V	°C	654	655	655	654	653	655
$\phi_{m,\text{H}_2\text{O},\text{SB}}$	$\text{mol mol}_{\text{Br,waf}}^{-1}$	0,46	0,42	0,42	0,49	0,50	0,43
ϕ_{WHSV}	h^{-1}	2,10	2,05	1,85	1,45	1,55	1,50
ϕ_{Reakt}	$\text{kg}_{\text{Br,waf}} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	338	378	373	319	313	364
$\dot{M}_{\text{Br,waf}}^{V+}$	$\text{kg}_{\text{Br,waf}} \text{h}^{-1}$	3,45	3,86	3,81	3,26	3,20	3,71
$x_{\text{CaO},\text{Wb}}^V$	%	70	78	85	88	89	91

Literatur

- [1] 03KB011C: BtG (Biomass-to-Gas) - F&E Plattform - Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie (Verbundvorhaben) - Modul F1: Brennstoff-Flexibilisierung. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2009.
- [2] 03SF0357C: B2G - Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), 2010.
- [3] 518309(SES6): Biomass Fluidised Bed gasification with in situ Hot Gas Cleaning (AER-GAS II). European Commission, FP6-SUSTDEV, 2006.
- [4] ABU EL-RUB, Z.; BRAMER, E. A.; BREM, G.: Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43:6911–6919, 2004.
- [5] ABU EL-RUB, Z.; BRAMER, E. A.; BREM, G.: Tar removal in an entrained flow cracker (EFC) with application to biomass gasification. *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*, 30:337–346, 2002.
- [6] ADELTE, M.; VOGEL, A.: Biomasse-Umwandlung Bio-SNG-zukünftiger regenerativer Energieträger im E.ON Gasnetz. *Erdöl, Erdgas, Kohle*, 126:338, 2010.
- [7] ADLER, E.: Lignin chemistry-past, present and future. *Wood Science and Technology*, 11:169–218, 1977.
- [8] ALEN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P.: Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36:137–148, 1996.
- [9] ARMBRUST, N.: Experimentelle Untersuchung eines zweistufigen Biomassevergasungsverfahrens. Diplomarbeit. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, 2011.
- [10] ARMBRUST, N.: Vergleich verschiedener Messmethoden zur Teerbestimmung. Studienarbeit. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, 2009.
- [11] BMWI: Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), 2010.
- [12] BMWI: Green Access Intelligente Verteilnetzautomatisierung für eine erhöhte Netzintegration regenerativer Energien. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), 2015.

-
- [13] BMWI: Zweiter Monitoring-Bericht - Energie der Zukunft. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), 2014.
- [14] BAEHR, H. D.: Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen. Springer, 12. Auflage, 2005.
- [15] BALAT, M. et al.: Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. *Energy Conversion and Management*, 50:3158–3168, 2009.
- [16] BASU, P.: Combustion and gasification in fluidized beds. CRC press, 2006.
- [17] BERGER, R. et al.: High Temperature CO₂-Absorption-A new Technology for CO₂-Capture and Hydrogen Production. International Nordic Bioenergy Conference, 2003.
- [18] BOISSONNET, G. et al.: Process simulation and comparison of several biomass gasification routes for the production of Fischer-Tropsch-Liquids. 14th European Biomass Conference, 2005.
- [19] BRAGE, C. et al.: Application of solid-phase adsorption (SPA) to monitoring evolution of biomass tar from different types of gasifiers. *Biomass Gasification and Pyrolysis*, 218–227, 1997.
- [20] BRANDT, P.; HENRIKSEN, U. B.: Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking. 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, 2000.
- [21] BRELLOCHS, J. et al.: Stoichiometry adjustment of biomass steam gasification in DFB process by in-situ CO₂ absorption. International Conference on Poly-Generation Strategies, 2009.
- [22] BRELLOCHS, J.: Experimentelle Untersuchung und Prozess-Simulation der AER-Biomassevergasung zur Erzeugung eines regenerativen Erdgassubstitutes. Dissertation. Universität Stuttgart, 2014.
- [23] BRENNFLEX: Brennstoffflexibilisierung für Kombi-Kraftwerke mit der Option eines CO₂- freien Betriebs. Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg (MWK), Zukunftsoffensive I und II, Aktionsbündnis Energie, 2010.
- [24] BRIDGWATER, A. V.: Progress in thermochemical biomass conversion. Wiley - Blackwell, 2008.
- [25] BRIDGWATER, A. V.: Pyrolysis and gasification of biomass and waste. cpl Press, 2003.
- [26] BRIDGWATER, A. V.: Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38:68–94, 2012.
- [27] BUNDESREGIERUNG: Bilanz zur Energiewende 2015. Presse und Informationsamt der Bundesregierung, 2015.
- [28] CALMOD: Modeling and experimental validation of Calcium Looping CO₂- capture process for near-zero CO₂ emission power plants. European Commission, 2010.
- [29] CEN/TS 15439:2006, Biomassevergasung-Teer und Staub in Produktgasen-Probenahme und analytische Bestimmung. Deutsche Fassung.

-
- [30] CAOLING: Development of postcombustion CO₂ capture with CaO in a large testing facility: CAOLING. European Commission, FP7 Cooperation - Research Theme: Energy (2009.5.1.1), 2009.
- [31] CABALLERO, M. A. et al.: Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam-Oxygen Mixtures. 1. Hot Gas Upgrading by the Catalytic Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36:5227–5239, 1997.
- [32] CHARITOS, A.: Experimental Characterization of the Ca-looping Process for CO₂ Capture. Dissertation. Universität Stuttgart, 2013.
- [33] CHRISTOPHER, L. P.; YAO, B.; JI, Y.: Lignin biodegradation with laccase-mediator systems. *Frontiers in Energy Research*, 2:12, 2014.
- [34] CLUSTER: Erzeugung und Nutzung biogener Gase in Baden-Württemberg, Projekt Cluster I - Systemanalyse. Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR), 2008.
- [35] CONSTANTINO, D. A.; FIERRO, J. L. G.; EFSTATHIOU, A. M.: A comparative study of the steam reforming of phenol towards H₂ production over natural calcite, dolomite and olivine materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95:255–269, 2010.
- [36] CONSTANTINO, D. A.; FIERRO, J. L. G.; EFSTATHIOU, A. M.: The phenol steam reforming reaction towards H₂ production on natural calcite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90:347–359, 2009.
- [37] CORELLA, J. et al.: Fluidized bed steam gasification of biomass with dolomite and with a commercial FCC catalyst. *Springer*, 754–765, 1988.
- [38] CORELLA, J. et al.: Two advanced models for the kinetics of the variation of the tar composition in its catalytic elimination in biomass gasification. *Industrial & engineering chemistry research*, 42:3001–3011, 2003.
- [39] CORELLA, J.; HERGUIDO, J.; ALDAY, F. J.: Pyrolysis and steam gasification of biomass in fluidized beds. Influence of the type and location of the biomass feeding point on the product distribution. *Springer*, 384–398, 1988.
- [40] CORELLA, J.; TOLEDO, J. M.; MOLINA, G.: Biomass gasification with pure steam in fluidised bed: 12 variables that affect the effectiveness of the biomass gasifier. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 1:194–207, 2008.
- [41] CORELLA, J.; TOLEDO, J. M.; MOLINA, G.: A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46:6831–6839, 2007.
- [42] CORELLA, J.; TOLEDO, J. M.; MOLINA, G.: Calculation of the conditions to get less than 2g_{tar}/m³ in a fluidized bed biomass gasifier. *Fuel processing technology*, 87:841–846, 2006.
- [43] CORELLA, J.; TOLEDO, J. M.; MOLINA, G.: Steam Gasification of Coal at Low-Medium (600-800°C) Temperature with Simultaneous CO₂ Capture in Fluidized Bed at Atmospheric Pressure: The Effect of Inorganic Species. 1. Literature Review and Comments. *Industrial & engineering chemistry research*, 45:6137–6146, 2006.

- [44] CORELLA, J.; TOLEDO, J. M.; MOLINA, G.: Steam Gasification of Coal at Low-Medium (600-800°C) Temperature with Simultaneous CO₂ Capture in a Bubbling Fluidized Bed at Atmospheric Pressure. 2. Results and Recommendations for Scaling Up. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47:1798–1811, 2008.
- [45] CORELLA, J. et al.: Biomass Gasification in Fluidized Bed: Where To Locate the Dolomite To Improve Gasification? *Energy & Fuels*, 13:1122–1127, 1999.
- [46] CURRAN, G. P.; FINK, C. E.; EVERETT, G.: CO₂ Acceptor Gasification Process Studies of Acceptor Properties. *Advances in Chemistry*, American Chemical Society, 69:141–165, 1967.
- [47] CURRAN, G.; FINK, C.; GORIN, E.: The CO₂ acceptor gasification process. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 8:128–146, 1964.
- [48] DIN EN 14774-2:2009, Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes - Ofentrocknung - Teil 2: Gesamtgehalt an Wasser - Vereinfachtes Verfahren. Deutsche Fassung.
- [49] DIN EN 14774-3:2009, Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes - Ofentrocknung - Teil 3: Wassergehalt in allgemeinen Analysenproben. Deutsche Fassung.
- [50] DIN EN 14775:2009, Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes. Deutsche Fassung.
- [51] DIN EN 14780:2011, Feste Biobrennstoffe - Probenherstellung. Deutsche Fassung.
- [52] DIN EN 14918:2009, Feste Biobrennstoffe- Bestimmung des Heizwertes. Deutsche Fassung.
- [53] DIN EN 15148:2009, Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Substanzen. Deutsche Fassung.
- [54] DIN EN 15234-2:2012, Feste Biobrennstoffe-Qualitätssicherung von Brennstoffen - Teil 2: Holzpellets für nichtindustrielle Verwendung. Deutsche Fassung.
- [55] DIN EN 15289:2011, Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor. Deutsche Fassung.
- [56] DIN EN 15290:2011, Feste Biobrennstoffe - Bestimmung von Hauptelementen - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti. Deutsche Fassung.
- [57] DIN EN 15296:2011, Feste Biobrennstoffe - Umwandlung von Analysenergebnissen einer Bezugsbasis in Ergebnisse mit anderer Bezugsbasis. Deutsche Fassung.
- [58] DIN EN EN 15104:2011, Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelle Verfahren. Deutsche Fassung.
- [59] DLRUNI: DLR@Uni, Kooperationsprojekt Energie - Nutzung Nachwachsender Rohstoffe für die dezentrale Stromerzeugung-. Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst (MWK) des Landes Baden-Württemberg, Verbundprojektantrag der Partner DLR und Universität Stuttgart, 2010.
- [60] DANY, C.: Schweden erprobt Produktion von Biomethan aus Holzgas. *VDI Nachrichten*, 2013.

-
- [61] DAYTON, D.: A review of the literature on catalytic biomass tar destruction. Milestone Completion Report. National Renewable Energy Laboratory, 2002.
- [62] DAYTON, D. C.; EVANS, R. J.: Laboratory gasification studies via partial oxidation of biomass pyrolysis vapors. Proceedings of the 3rd Biomass Conference of the Americas: Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemical, Fibers and Materials, Bd. 1:673–682, 1997.
- [63] DELGADO, J.; AZNAR, M. P.; CORELLA, J.: Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning. *Industria & Engineering Chemistry Research*, 36:1535–1543, 1997.
- [64] DENA: Integration erneuerbaren Stroms in das Erdgasnetz. Power to Gas - eine innovative Systemlösung für die Energieversorgung von morgen entwickeln. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) Energiesysteme und Energiedienstleistungen, 2012.
- [65] DENA: Power to Gas - eine innovative Systemlösung auf dem Weg zur Marktreife. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) Energiesysteme und Energiedienstleistungen, 2013.
- [66] DEVI, L.: Catalytic removal of biomass tars; Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers. Dissertation. Eindhoven University of Technology, 2005.
- [67] DIRNER, N.: Holzgas-Heizkraftwerk in Senden im Normalbetrieb. Südwest Presse, 2014.
- [68] ENK5-CT-2001-00545: New Approach for Biomass Gasification to Hydrogen - An Absorption Enhanced Reforming Process (AER-GAS). European Commission, FP5 - Energy, Environment and Sustainable Development, 2002.
- [69] EDER, T.: Untersuchung von Terreduktionsmechanismen bei der Biomassevergasung mit CaO als Bettmaterial. Diplomarbeit. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, 2009.
- [70] EGSGAARD, H.; LARSEN, E.: Sources of polyaromatic hydrocarbons (PAH). *Risoe National Lab., Roskilde (Denmark), NEI-DK-3774:34*, 2000.
- [71] EIGENBERGER, G.: Chemische Reaktionstechnik I - Skriptum zur Vorlesung. Institut für chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2003.
- [72] ELLIOTT, D. C.: Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils. *ACS symposium series*, Bd. 376:55–65, 1988.
- [73] ELTROP, L.: Leitfaden Feste Biobrennstoffe. Hrsg. von FNR. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow 2014, 4. Auflage, 2014.
- [74] EVANS, R. J.; MILNE, T. A.: Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass, *Developments in thermochemical biomass conversion*. Springer, 803–816, 1997.
- [75] EVANS, R. J.; MILNE, T. A.: Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. *Energy & Fuels*, 1:123–137, 1987.

- [76] FKZ0327771B: Machbarkeit für das Carbonate-Looping-Verfahren zur CO₂ - Abscheidung aus Kraftwerksabgasen. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), 2007.
- [77] FENDT, S. et al.: The potential of small-scale SNG production from biomass gasification. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2:275–283, 2012.
- [78] FJELLERUP, J. et al.: Formation, decomposition and cracking of biomass tars in gasification. Technical University of Denmark. Department of Mechanical Engineering, 2005.
- [79] FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T.: Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chemical Engineering Science*, 63:287–316, 2008.
- [80] FRANCO, C. et al.: The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*, 82:835–842, 2003.
- [81] FREIER, K.: Die Position der Bioenergie aus Sicht der Politik. BMU Förderprogramm Energetische Biomassenutzung, 2012.
- [82] FRENKLACH, M.: Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4:2028–2037, 2002.
- [83] GLAZER, A. W.; NIKAIDO, H.: *Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology*. W. H. Freeman & Company, San Francisco, 1995.
- [84] GÖRANSSON, K. et al.: Review of syngas production via biomass DFBGs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:482–492, 2011.
- [85] GREDINGER, A.: Experimentelle Untersuchung der sorptionsunterstützten Reformierung in einer 200 kW_{th} dual zirkulierenden Wirbelschichtpilotanlage. Diplomarbeit. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, 2011.
- [86] GUELL, B. M.; SANDQUIST, J.; SORUM, L.: Gasification of Biomass to Second Generation Biofuels: A Review. *Journal of Energy Resources Technology*, 135:014001, 2013.
- [87] HAKE, J.-F. et al.: Energieszenarien für Deutschland: Eine kritische Analyse der Leitstudie 2011. *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, 62 Heft 6:51–55, 2012.
- [88] HAMEL, C. et al.: Comparative tests of catalysts for reforming of tars and methane in biomass-derived synthesis gas from fluidized bed gasification. *European Biomass Conference and Exhibition*, 2012.
- [89] HAMMEL, S.; HASSELBACH, W.; KRUMM, W.: Theoretische Untersuchung des Teerumsatzes bei der Wirbelschichtvergasung. *DGMK-Tagungsbericht*, 2:131–142, 2002.
- [90] HAN, J.; KIM, H.: The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12:397–416, 2008.
- [91] HASEGAWA, M.; FUKUDA, J.; KUNII, D.: Gasification of solid waste in a fluidized bed reactor with circulating sand. *Conservation & Recycling*, 3:143–153, 1979.

- [92] HAWTHORNE, C. et al.: Operation and results of a 200-kWth dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2:217–227, 2012.
- [93] HEINZEL, A.: Wasserstoff als Energieträger in der stationären Anwendung. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzower Fachgespräche Wasserstoff aus Biomasse Band 25, 2006.
- [94] HERGUIDO, J.; CORELLA, J.; GONZALEZ-SAIZ, J.: Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31:1274–1282, 1992.
- [95] HERTWIG, K.; MARTENS, L.: *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. Oldenbourg Verlag, 2011.
- [96] HIGMAN, C.; BURGT, M. Van der: *Gasification*. Gulf professional publishing, second edition, 2011.
- [97] HOEFTBERGER, E.: In-situ CO₂-absorption in a dual fluidised bed biomass steam gasifier to produce a hydrogen rich gas. Dissertation. Institute of Chemical Engineering, Vienna University of Technology, Austria, 2005.
- [98] HOFBAUER, H. et al.: The FICFB gasification process. *Developments in thermochemical biomass conversion*, 2:1016–1025, 1997.
- [99] HOFBAUER, H.: Conversion technologies: gasification overview. *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*, 2007.
- [100] HOFBAUER, H.; RAUCH, R.: Stoichiometric water consumption of steam gasification by the FICFB-gasification process. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 199–208, 2001.
- [101] HOFBAUER, H. et al.: Biomass CHP plant Güssing-A success story. TUV, Paper presented at Pyrolysis and gasification of biomass and waste expert meeting, Strasbourg, 2002.
- [102] HOFBAUER, H. et al.: Six years experience with the FICFB-gasification process. *12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, 982–985, 2002.
- [103] INAYAT, A. et al.: Flowsheet Modelling of Biomass Steam Gasification System with CO₂ Capture for Hydrogen Production. *Proceedings of International Conference on Advances in Renewable Energy Technologies (ICARET)*, 2010.
- [104] JESS, A.: Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. *Fuel*, 75:1441–1448, 1996.
- [105] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H.: *Energie aus Biomasse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [106] KARHUNEN, P. et al.: The formation of dibenzodioxocin structures by oxidative coupling. A model reaction for lignin biosynthesis. *Tetrahedron Letters*, 36:4501–4504, 1995.

- [107] KÜBEL, M.: Teerbildung und Teerkonversion bei der Biomassevergasung - Anwendung der nasschemischen Teerbestimmung nach CEN-Standard. Dissertation. Universität Stuttgart, 2007.
- [108] KERN, S.; PFEIFER, C.; HOFBAUER, H.: Gasification of wood in a dual fluidized bed gasifier: Influence of fuel feeding on process performance. *Chemical Engineering Science*, 90:284–298, 2013.
- [109] KIEL, J. et al.: Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. ECN-C-04-014, 2004.
- [110] KINOSHITA, C. M.; TURN, S. Q.: Production of hydrogen from bio-oil using CaO as a CO₂ sorbent. *International journal of hydrogen energy*, 28:1065–1071, 2003.
- [111] KINOSHITA, C. M.; WANG, Y.; ZHOU, J.: Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29:169–181, 1994.
- [112] KIRNBAUER, F.; KOTIK, J.; HOFBAUER, H.: Investigations on inorganic matter in DFB biomass steam-gasification plants in Güssing/Austria and Oberwart/Austria. *Proceedings of the 19th European Biomass Conference*, 2011.
- [113] KIRNBAUER, F.; HOFBAUER, H.: Investigations on Bed Material Changes in a Dual Fluidized Bed Steam Gasification Plant in Güssing, Austria. *Energy & Fuels*, 25:3793–3798, 2011.
- [114] KIRNBAUER, F.; WILK, V.; HOFBAUER, H.: Performance improvement of dual fluidized bed gasifiers by temperature reduction: The behavior of tar species in the product gas. *Fuel*, 108:534–542, 2013.
- [115] KNOEF, H.; AHRENFELDT, J.: *Handbook biomass gasification*. BTG biomass technology group The Netherlands, 2012.
- [116] KOPPATZ, S.: *Outlining active bed materials for dual fluidised bed biomass Gasification - In bed catalysts and oxygen / carbonate looping behaviour*. Dissertation. Vienna University of Technology, Austria., 2012.
- [117] KOPPATZ, S.; PFEIFER, C.; HOFBAUER, H.: Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale. *Chemical Engineering Journal*, 175:468–483, 2011.
- [118] KOPPATZ, S. et al.: H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology*, 90:914–921, 2009.
- [119] KOTIK, J. et al.: 8,5 MWth CHP Plant in Oberwart, Austria - based on DFB Steam Gasification of Solid Biomass - Achieves Continuous Full Load Operation Through Stringent Optimization. *Proceedings of the 20th European Biomass Conference and Exhibition*, 2012.
- [120] KREUZEDER, A. et al.: Increased fuel flexibility of dual fluidized-bed gasification process. *Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition*, 2007.

- [121] KUCHONTHARA, P.; VITIDSANT, T.; TSUTSUMI, A.: Catalytic effects of potassium on lignin steam gasification with γ -Al₂O₃ as a bed material. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25:656–662, 2008.
- [122] KUNII, D.: Continuous carbonization and gasification of particulate coal with double recirculation of fluidized particulate heat carrier. englisch. Pat. 3912465. 1975.
- [123] LEVENSPIEL, O.; KUNII, D.: *Fluidization engineering*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- [124] LI, C.; SUZUKI, K.: Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13:594–604, 2009.
- [125] MANIATIS, K.: Progress in Biomass Gasification: An Overview. *Progress in thermochemical biomass conversion*, 1, 2008.
- [126] MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T. et al.: New approach for biomass gasification to hydrogen. 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 10–14, 2004.
- [127] MCGRATH, T. E.; CHAN, W.; HAJALIGOL, M. R.: Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66:51–70, 2003.
- [128] MICHEL, M.: Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases aus Biomasse in einem Wirbelschichtvergaser durch in-situ CO₂-Abscheidung. Dissertation. Universität Stuttgart, 2008.
- [129] MILNE, T. A.; ABATZOGLOU, N.; EVANS, R. J.: Biomass gasifier - tars -: their nature, formation, and conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.
- [130] MÜLLER, S. et al.: Hydrogen from biomass for industry-biomass gasification for integration in refineries. In *Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS11)*, Vienna, Austria. 2011.
- [131] MORF, P. O.; HASLER, P.; NUSSBAUMER, T.: Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81:843–853, 2002.
- [132] MORF, P. O.; NUSSBAUMER, T.: Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung. BFE Zwischenbericht, 1998.
- [133] MORF, P. O.: Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion. Dissertation. ETH, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2001.
- [134] MÖRSCH, O.: Entwicklung einer Online-Methode zur Bestimmung des Teergehalts im Gas aus der Vergasung von Biomasse. Dissertation. Universität Stuttgart, 2000.
- [135] NEVES, D. et al.: Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37:611–630, 2011.
- [136] NITSCH, J. et al.: Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global. Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2012.

- [137] ORIO, A.; CORELLA, J.; NARVAEZ, I.: Performance of different dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air. *Industrial & engineering chemistry research*, 36:3800–3808, 1997.
- [138] PAISLEY, M. et al.: Preliminary operating results from the Battelle/FERCO gasification demonstration plant in Burlington, Vermont, USA. 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry in Seville, Spain, 2000.
- [139] PEREZ, P. et al.: Hot gas cleaning and upgrading with a calcined dolomite located downstream a biomass fluidized bed gasifier operating with steam-oxygen mixtures. *Energy & fuels*, 11:1194–1203, 1997.
- [140] PFEIFER, C.; PUCHNER, B.; HOFBAUER, H.: Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. *Chemical Engineering Science*, 64:5073–5083, 2009.
- [141] PFEIFER, C. et al.: Dual fluidized bed biomass steam gasification combined with catalytic gas cleaning. 15th European Biomass Conference and Exhibition, 860–867, 2007.
- [142] PFEIFER, C.; KOPPATZ, S.; HOFBAUER, H.: Catalysts for dual fluidised bed biomass gasification an experimental study at the pilot plant scale. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1:63–74, 2011.
- [143] PFEIFER, C.; KOPPATZ, S.; HOFBAUER, H.: Steam gasification of various feedstocks at a dual fluidised bed gasifier: Impacts of operation conditions and bed materials. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1:39–53, 2011.
- [144] PFEIFER, C.; PUCHNER, B.; HERMANN, H.: In-Situ CO₂-Absorption in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier to Produce a Hydrogen Rich Syngas. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5:A9, 2007.
- [145] PFEIFER, C.; RAUCH, R.; HOFBAUER, H.: In-Bed Catalytic Tar Reduction in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier. *Industria & Engineering Chemistry Research*, 43:1634–1640, 2004.
- [146] PFEIFER, C. et al.: Next generation biomass gasifier. 19th European Biomass Conference and Exhibition, 2011.
- [147] POBOSS, N.; ZIEBA, M.; SCHEFFKNECHT, G.: Wasserstofferzeugung aus Biomasse mittels einer adsorptionsunterstützten Reformierung in einer dual zirkulierenden Wirbelschichtanlage. *Erdöl Erdgas Kohle*, 127:84, 2011.
- [148] POBOSS, N. et al.: Staged Biomass Gasification with insitu CO₂ Capture for Hydrogen maximization -an experimental feasibility study-. In *Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS11)*, Vienna, Austria. 2011.
- [149] POBOSS, N.; SCHUSTER, A.; SCHEFFKNECHT, G.: Biomass Fluidised Bed Gasification with in-situ Hot Gas Cleaning (AER-Gas II), Teilbericht zum Forschungsvorhaben Nr. 518309 (SES6) STREP FP6 - Sustainable Energy Systems. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart, 2009.

-
- [150] POBOSS, N.; ZIEBA, M.; SCHEFFKNECHT, G.: Experimental investigation of affecting parameters on the gasification of biomass fuels in a 20kWth dual fluidized bed. In Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS10), Leipzig, 2010.
- [151] POBOSS, N.; ZIEBA, M.; SCHEFFKNECHT, G.: FuE-Plattform BtG Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie zur Poly-Generation von Strom, Wasserstoff, Erdgassubstitut u. Wärme Teilbericht zum Forschungsvorhaben 03KB011C. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK), Universität Stuttgart, 2013.
- [152] POBOSS, N. et al.: Experimental investigation of the absorption enhanced reforming of biomass in a 20 kWth dual fluidized bed system. Proceedings of the 23rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation & Environmental Impact Of Energy Systems (ECOS2010), Lausanne; accepted for publication. 2010.
- [153] POBOSS, N. et al.: Experimental investigation of the absorption enhanced reforming of biomass in a 20 kWth dual fluidized bed system. International Journal of Thermodynamics, 15:53–59, 2012.
- [154] POBOSS, N. et al.: Investigation of product gas quality during absorption enhanced reforming of different biomass fuels. In Proceedings of the 18th European Biomass Conference & Exhibition, Lyon, 2010.
- [155] PRASAD, B. V.; KUESTER, J. L.: Process analysis of a dual fluidized bed biomass gasification system. Industrial & engineering chemistry research, 27:304–310, 1988.
- [156] PRÖLL, T.; HOFBAUER, H.: Development and Application of a Simulation Tool for Biomass Gasification Based Processes. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 6 Heft 1:1542–6580, 2008.
- [157] PRÖLL, T.; HOFBAUER, H.: H₂ rich syngas by selective CO₂ removal from biomass gasification in a dual fluidized bed system - Process modelling approach. Fuel Processing Technology, 89:1207–1217, 2008.
- [158] PRÖLL, T. et al.: Coupling of biomass steam gasification and an SOFC-gas turbine hybrid system for highly efficient electricity generation. Proceedings of ASME Turbo Expo, 2004.
- [159] PRÖLL, T. et al.: Performance Characteristics of an 8 MW(th) Combined Heat and Power Plant Based on Dual Fluidized Bed Steam Gasification of Solid Biomass. The 12th International Conference on Fluidization - New Horizons in Fluidization Engineering, 2007.
- [160] RFC-CR-03009: Upgrading of high moisture, low rank coals to hydrogen and methane, C₂H UPGRADE. European Commission, Unit G.05 - Research Fund for Coal and Steel, 2003.
- [161] RFC-CR-03009; SES6-CT03-502743: Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO₂ capture. European Commission, RFCS and the FP6 programs, 2006.

- [162] RAPAGNA, S. et al.: Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy*, 19:187–197, 2000.
- [163] RAPAGNA, S.; LATIF, A.: Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: the influence of temperature and particle size on product yield and distribution. *Biomass and Bioenergy*, 12:281–288, 1997.
- [164] RAUCH, R. et al.: Comparison of different olivines for biomass steam gasification. na, 2004.
- [165] RIPPEN-NITSCHKE, K. et al.: AER-Gas II: Poly-Generation from Solid biomass - Test of the AER-Process in the 8 MW Gasification Plant in Guessing BTL-Biomass To Liquid (Fischer Tropsch Process at the Biomass Gasifier in Güssing). *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*, 2007.
- [166] ROINE, A.: HSC Chemistry 6.12. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 2007.
- [167] RÖSSLEIN, Y.: Techno-ökonomische Modellierung der ein- und zweistufigen sorptionsunterstützten Biomassevergasung mittels Aspen Plus, Bachelorarbeit. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, 2011.
- [168] SAW, W.; PANG, S.: Influence of mean gas residence time in the bubbling fluidised bed on the performance of a 100 kW dual fluidised bed steam gasifier. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2:197–205, 2012.
- [169] SCHEFFKNECHT, G.: Einführung Erneuerbare Energien Biomassenutzung. Skriptum zur Vorlesung. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik. Universität Stuttgart, 2012.
- [170] SCHMID, J. C. et al.: A new dual fluidized bed gasifier design for improved in situ conversion of hydrocarbons. *International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS11)*, 2011.
- [171] SCHMID, J. C. et al.: Variation of feedstock in a dual fluidized bed steam gasifier - influence on product gas, tar content, and composition. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31:205–215, 2012.
- [172] SCHMID, J. et al.: Improvement of gas-solid interaction in dual circulating fluidized bed systems. *9th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB)*, 2011.
- [173] SCHMIEDER, H.; HENRICH, E.; DINJUS, E.: Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung mit Biomasse und Kohle. *Forschungszentrum Karlsruhe-Technik und Umwelt*, 2000.
- [174] SCHUSTER, G. et al.: Biomass steam gasification - an extensive parametric modeling study. *Bioresource Technology*, 77:71–79, 2001.
- [175] SERIO, M.; WOJCIOWICZ, M.; CHARRENAY, S.: Pyrolysis. In Bisio, A., Boots, S. (EDS): *Encyclopedia of Energy Technology and the Environment*. Wiley, New York, 1995.
- [176] SESHADRI, K. S.; SHAMSI, A.: Effects of temperature, pressure, and carrier gas on the cracking of coal tar over a char-dolomite mixture and calcined dolomite in a fixed-bed reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 37:3830–3837, 1998.

- [177] SHAFIZADEH, F.: Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3:283–305, 1982.
- [178] SHAFIZADEH, F.; FU, Y.: Pyrolysis of cellulose. *Carbohydrate Research*, 29:113–122, 1973.
- [179] SHAFIZADEH, F.; MCGINNIS, G.: Chemical composition and thermal analysis of cottonwood. *Carbohydrate Research*, 16:273–277, 1971.
- [180] SIMELL, P. A.; LEPPÄLAHTI, J. K.; BREDEBERG, J. B.-s.: Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials. *Fuel*, 71:211–218, 1992.
- [181] SOUKUP, G.: Der AER-Prozess, Weiterentwicklung in einer Technikumsanlage und Demonstration an einer Großanlage. Dissertation. Technische Universität Wien, 2009.
- [182] SOUKUP, G. et al.: In Situ CO₂ Capture in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier - Bed Material and Fuel Variation. *Chemical Engineering & Technology*, 32:348–354, 2009.
- [183] SOUSA, L. C. R. de: Gasification of Wood, Urban Wastewood (Altholz) and other Wastes in a Fluidised Bed Reactor. Dissertation. ETH, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2001.
- [184] SOUZA-SANTOS, M. L. de: Solid fuels combustion and gasification: modeling, simulation, and equipment operations. Bd. 174. CRC Press, 2004.
- [185] SPECHT, M.: FuE-Plattform BtG (Thermo-chemical Biomass-to-Gas Technologies) Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie zur Poly-Generation von Strom, Wasserstoff, Erdgassubstitut und Wärme - Technischer Abschlussbericht der Plattform-Module P1-P5. Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, 2012.
- [186] SPECHT, M. et al.: Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz. *Erdöl, Erdgas, Kohle*, 126:342, 2010.
- [187] SWIECKI, K.: Investigation of the tar formation during the gasification of biomass with CaO as bed material. Diplomarbeit. Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, 2009.
- [188] TARALAS, G. et al.: Thermal and catalytic cracking of n-Heptane in presence of CaO, MgO and Calcined Dolomites. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69:1413–1419, 1991.
- [189] TURN, S. et al.: An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23:641–648, 1998.
- [190] UNGER, C.; ISING, M.: Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbe-seitigung bei der thermochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger. *DGMK-Tagungsbericht*, 2:131–142, 2002.
- [191] VAN DER DRIFT, A.; VAN DOORN, J.; VERMEULEN, J. W.: Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification. *Biomass and Bioenergy*, 20:45–56, 2001.

- [192] WALAWENDER, W. P.; HOVELAND, D. A.; FAN, L.: Steam gasification of pure cellulose. 1. Uniform temperature profile. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24:813–817, 1985.
- [193] WAMPLER, T. P.: Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 842:207–220, 1999.
- [194] WEIMER, T.; BERGER, R.; HAWTHORNE, C.: Production of Hydrogen from Carbonaceous Energy Carriers. *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC*, 2005.
- [195] WEIMER, T. et al.: Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO₂ capture. *Fuel*, 87:1678–1686, 2008.
- [196] WIDYAWATI, M. et al.: Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide. *International journal of hydrogen energy*, 36:4800–4813, 2011.
- [197] WIESE, L.: Energetische, exergetische und ökonomische Evaluierung der thermochemischen Vergasung zur Stromerzeugung aus Biomasse. *Dissertation. Technische Universität Hamburg-Harburg*, 2007.
- [198] WILK, V.; HOFBAUER, H.: Conversion of fuel nitrogen in a dual fluidized bed steam gasifier. *Fuel*, 106:793–801, 2013.
- [199] WILK, V.; SCHMID, J.; HOFBAUER, H.: Influence of fuel feeding positions on gasification in dual fluidized bed gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, 54:46–58, 2013.
- [200] WILK, V. et al.: Gasification of waste wood and bark in a dual fluidized bed steam gasifier. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1:91–97, 2011.
- [201] WOLFESBERGER-SCHWABL, U.; AIGNER, I.; HOFBAUER, H.: Mechanism of Tar Generation during Fluidized Bed Gasification and Low Temperature Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:13001–13007, 2012.
- [202] WOLFESBERGER, U.; AIGNER, I.; HOFBAUER, H.: Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification of wood - Influence of temperature and pressure. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28:372–379, 2009.
- [203] YORK, W. S.; O'NEILL, M. A.: Biochemical control of xylan biosynthesis-which end is up? *Current opinion in plant biology*, 11:258–265, 2008.
- [204] ZIEBA, M.: Brennstoffflexibilisierung für Kombi-Kraftwerke mit der Option eines CO₂-freien Betriebs; Abschlußbericht Verbundprojekt: Brennstoffflexibilisierung, im Rahmen des Aktionsbündnisses Energie. *Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK), Universität Stuttgart*, 2011.
- [205] ZSCHETZSCHE, A.; HOFBAUER, H.; SCHMIDT, A.: Biomass gasification in an internally circulating fluidized bed. *Proceedings of the 8th EC on Biomass for Agriculture and Industry*, Bd. 3:1771–1777, 1994.
- [206] ZUBERBÜHLER, U. et al.: Der AER-Prozess - Verfahren zur Gewinnung wasserstoffreicher Produktgase. *Gülzower Fachgespräche*, 25:103, 2006.

- [207] ZUBERBUEHLER, U. et al.: AER-Gas II: Poly-Generation from Solid biomass-Test of the AER-Process in the 8 MW Gasification Plant in Guessing. Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition. Berlin, Germany, 2007.