

Arbeiten zur chemischen Gasquenche

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
M.Sc. Patrick Thomas Fertl
aus München

Tag des Kolloquiums: 22.07.2016
Referent: Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Helmut Seifert

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle¹ des Engler-Bunte-Instituts, des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert, möchte ich herzlichst für die stetige Unterstützung und Förderung meiner Arbeit danken. Die zahlreichen und immer anregenden Diskussionen über fachliche, historische und private Themen haben in vielfältiger Art und Weise zu dieser Arbeit beigetragen. Ich möchte ihm außerdem für das stets entgegengebrachte Vertrauen und für den großen eigenständigen Gestaltungsspielraum bei der Erstellung meiner Arbeit sehr danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb und Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmut Seifert möchte ich besonders herzlich danken für die Möglichkeit am ITC-TAB an der REGA-Anlage Versuche machen zu können und natürlich auch für die damit einhergehende Förderung und die wertvollen Anregungen zu meiner Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmut Seifert danke ich zudem für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein ganz besonderer Dank gilt allen meinen Kollegen und Mitarbeitern des Engler-Bunte-Instituts, der DVGW-Forschungsstelle und des Instituts für Technische Chemie, die mir bei der Ausführung der Arbeiten im Labor und im Technikum oder bei verwaltungsfachlichen Fragestellungen mit Rat und Tat unermüdlich zur Seite standen. Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei meinen zahlreichen Studenten bedanken, die mit ihrem Engagement wesentlich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Meinen Doktorandenkollegen danke ich insbesondere für die freundschaftliche Unterstützung und Motivation entlang des langen gemeinsamen Weges und für die vielen schönen Freundschaften die daraus entstanden sind. Meinem langjährigen Bürokollegen und Mitbewohner Alexis möchte ich besonders für unsere darauf aufbauende und andauernde Freundschaft danken.

Vor allem möchte ich meinen Eltern und meiner Familie besonders großen Dank aussprechen, die mich vor und während der gesamten Zeit mit viel Verständnis und Unterstützung begleitet haben. Meiner Frau Anna-Maria danke ich besonders für ihr aussergewöhnliches Verständnis und ihre Unterstützung während der Fertigstellung dieser Arbeit.

¹ seit 2010 Lehrstuhl für Verfahrenstechnik chemischer Energieträger

Symbolverzeichnis

Symbol	Größe	Definition	Einheit
<i>Griechische Formelzeichen</i>			
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\frac{e\Phi_{th}}{A\Delta T}$	$\frac{W}{m^2K}$
β	Gasphasenanteil	$\frac{v\Phi_G}{v\Phi_G+v\Phi_S}$	—
β_{WB}	Gasphasenanteil	$\frac{V_G}{V_G+V_S}$	—
ϵ_{Pore}	Partikelporosität	$\frac{V_{Pore}}{V_P}$	—
ϵ	Emmissionsfaktor	$\frac{e\Phi_{em}}{\sigma_{SB}A(T_1^4-T_2^4)}$	—
μ	Dynamische Viskosität	$\frac{F}{A} \frac{1}{\partial u/\partial x}$	$\frac{kg}{ms}$
μ_C	Chemisches Potential	$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n_{j\neq i})}$	J
Ψ	energ. Brennstoffverhältnis	(1.5)	$\frac{kW}{kW}$
Φ	Transportstrom	$\frac{\partial n}{\partial t}, \frac{\partial m}{\partial t}, \frac{\partial V}{\partial t}, \frac{\partial E}{\partial t}$	$\frac{mol}{s}, \frac{kg}{s}, \frac{m^3}{s}, W$
${}^m\Phi_{spez}$	spez. Massenstrom	$\frac{{}^m\Phi}{v\Phi_{G,NPT}}$	$\frac{kg}{m^3}$
γ	Öffnungswinkel Konus	$\frac{2}{\tan\left(\frac{d_{R,1}-d_{R,2}}{2L_R}\right)}$	°
η_{KG}	Kaltgaswirkungsgrad	(1.1)	—, %
η_{SG}	Synthesegaswirkungsgrad	(1.2)	—, %

η_{Pore}	Porennutzungsgrad	$\frac{r_{ij,eff}}{r_{ij,intr}}$	—
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\partial Q/\partial t}{A\partial T/\partial r}$	$\frac{W}{mK}$
λ_L	Luftzahl	$\frac{n_{O_2,zu}}{n_{O_2,st}}$	—
κ	Aufheizrate	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{K}{s}$
ν	kinematische Viskosität	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{m^2}{s}$
ν_i	Stöchiometrische Zahl	DIN 32642 [1]	$\frac{kg}{kg}, \frac{mol}{mol}$
ρ	Dichte	$\frac{m}{V}$	$\frac{kg}{m^3}$
ρ_G	Gasdichte (id. Gas)	$\frac{\tilde{M}p}{\Re T}$	$\frac{kg}{m^3}$
ρ_S	Feststoffdichte	$\frac{m_P}{V_P}$	$\frac{kg}{m^3}$
Θ	norm. Verweilzeit	(4.18)	—
τ	Verweilzeit (kont. Reaktor)	$\frac{V_R}{v\Phi}$	s
τ_{norm}	norm. Verweilzeit	Θ	—
τ_T	Tortuosität	$\frac{L_{eff}}{L}$	—
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,670373 \cdot 10^{-8}$	$\frac{W}{m^2 K^4}$
σ_i	Messfehler	$\frac{\Delta\xi}{\xi}$	—
ξ	Wert	—	—
ζ_{O_2}	Sauerstoffbedarf	$\frac{m_{O_2}}{m_{BS}}$	—

<i>Lateinische</i>	<i>Formelzeichen</i>		
A	Fläche	L^2	m^2
A_P	Oberfläche einer Partikel (Kugel)	$d^2\pi$	m^2
A_R	Reaktorquerschnittsfläche	$\frac{d^2}{4}\pi$	m^2
a	Temperaturleitfähigkeit	$\frac{\lambda}{\rho c_p}$	$\frac{m^2}{s}$
a_B	Beschleunigung	$\frac{\partial u}{\partial t}$	$\frac{m^2}{s}$
a_i	empirischer Freistrahlp parameter		—
a_S	Spezifische Oberfläche	$\frac{A}{V}$	$\frac{m^2}{m^3}$
B	Konstante	(4.20)	—
B_{BS}	Brennstoffbelastung	$\frac{m\Phi_{BS}}{V_R}$	$\frac{kg}{sm^3}$
Bi	Biot-Zahl	$\frac{\alpha L}{\lambda}$	—
Bo	Bodenstein-Zahl	$\frac{u_0 L_R}{D_{ax}}$	—
C	Konzentration	$\frac{n}{V}$	$\frac{mol}{m^3}$
C_d	Widerstandsbeiwert	$\frac{2F_d}{\rho_G u^2 A}$	—
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\frac{\partial H}{\partial T}$	$\frac{J}{mol K}$
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	(4.50)	$\frac{m^2}{s}$
$D_{i,j}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$\frac{n\Phi}{A \frac{\partial C_j}{\partial r}}$	$\frac{m^2}{s}$
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	$\frac{\epsilon_P D_{i,j}}{\tau_T}$	$\frac{m^2}{s}$
d	Durchmesser	L	m

e	Euler'sche Zahl	$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{1+n}\right)^n$	
E_{th}	therm. Energie	$m \int_0^T c_p dT$	J
E_A	Aktivierungsenergie	$-\mathfrak{R} \frac{\partial \ln(k/k_0)}{\partial (1/T)}$	$\frac{J}{mol}$
F	Kraft	$m a_B$	N
f_j	TB-Aktivität	$\frac{k_j}{k_{j,0}}$	—
G	Gibbs'sche freie Enthalpie	$U + pV - ST$	J
g	Erdbeschleunigung	9,81	$\frac{m}{s^2}$
H	Enthalpie	$U + pV$	J
$\Delta_B H^\circ$	Bildungsenthalpie	$\sum \nu_i \Delta_R H_i^\circ$	$\frac{J}{mol}$
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	$\sum \nu_i \Delta_B H_i^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{RCP,i} dT$	$\frac{J}{mol}$
H_S	Brennwert	$\frac{E_{th}}{V}, \frac{E_{th}}{n}, \frac{E_{th}}{m}$	$\frac{J}{m^3}, \frac{J}{mol}, \frac{J}{kg}$
K	Gleichgewichtskonstante (ideales Gas)	$\prod p_i^{\nu_i} p_0^{-\Delta \nu}$	—
k	Geschwindigkeitskonstante	$\frac{r}{C}, \frac{r}{\rho}$	$\frac{1}{s}$
k_0	Präexponentieller Faktor	$\ln_{T \rightarrow \infty} k$	$\frac{1}{s}$
k_A	Arrheniusterm	$k_0 e^{-\frac{E_A}{\mathfrak{R}T}}$	$\frac{1}{s}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,3806488 \cdot 10^{-23}$	$\frac{J}{K}$
k_S	Stofftransportkoeffizient	$\frac{n \Phi}{A d C_i / dz}$	$\frac{1}{s}$
L	Länge, Weg	Basisgröße	m
\tilde{M}	Molmasse	$\frac{m}{n}$	$\frac{g}{mol}$
m	Masse	Basisgröße	kg

N_A	Avogadro-Konstante	$6,02214129 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Nu	Nusseltzahl	$\frac{\alpha L}{\lambda}$	—
n	Stoffmenge	Basisgröße	mol
n_i	Reaktionsordnung	$\frac{\partial \ln(r)}{\partial \ln(C_i)}$	mol
Pr	Prandtlzahl	$\frac{\nu}{a}$	—
p	Druck	$\frac{F}{A}$	bar
Q	Quellterm therm. Energie	${}^{th}\Phi/V$	$\frac{W}{m^3}$
Re	Reynoldszahl	$\frac{u L}{\nu}$	—
r_m	Reaktionsgeschwindigkeit	(2.11)	$\frac{1}{s}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{\partial n}{\partial t V}, \frac{\partial m}{\partial t V}$	$\frac{mol}{s m^3}, \frac{kg}{s m^3}$
\mathfrak{R}	Universelle Gas-konstante	$k_B \cdot N_A$	$\frac{J}{mol K}$
S	Entropie	$\oint \frac{\partial E_{th,rev}}{T}$	$\frac{J}{mol K}$
s	Schichtdicke	L	m
Sc	Schmidtzahl	$\frac{\nu}{D}$	—
T	Temperatur	Basisgröße	$K, ^\circ C$
Th	Thiele-Zahl (Kugel)	$\frac{d}{6} \sqrt{\frac{k}{D_{ij}}}$	—
t	Zeit	Basisgröße	s
U	innere Energie	$TS - pV + \sum \mu n$	J
u	Geschwindigkeit	$\frac{\partial z}{\partial t}$	$\frac{m}{s}$
V	Volumen	L^3	m^3

V_m	id. Gasvolumen bei NPT	$\frac{p}{RT}$	$22,4141 \frac{m^3}{kmol}$
\tilde{v}_j	molares Diffusi- onsvolumen	$\frac{L^3}{N}$	$\frac{cm^3}{mol}$
W	Arbeit	$F L$	J
X	Umsatz	(2.14)	—
x	Ortskoordinate in radialer Richtung	L	m
x_i	Massenanteil	$\frac{m_i}{\sum m_i}$	
Y	Ausbeute	$\frac{m_i}{m_{BS}}$	
${}^v Y_{Corg}$	Corg-Beladung	$\frac{m_{Corg}}{V_G}$	$\frac{g}{m^3}$
y	Volumen-, Molan- teil	$\frac{n_i}{\sum n_i}$	
Z	Anzahl	Basisgröße	—
z	Ortskoordinate in axialer Richtung	L	m

Indexverzeichnis

Index	Position	Bedeutung	ggf. engl. Übersetzung
◦	Superskript	Standardbedingungen $T = 25\text{ °C}, p = 1,013\text{ bar}$	Standard Conditions
0	Subskript	Startwert ($t = 0s$)	Initial Value
∞	Subskript	Endwert ($t = \infty$)	Final Value
<i>I</i>	Subskript	Primärstufe	Primary Process
<i>II</i>	Subskript	Sekundärstufe	Secondary Process
<i>A</i>	Subskript	Asche	Ash
<i>ASP</i>	Subskript	Aschechmelzpunkt	Ash Melting Point
<i>a</i>	Subskript	aussen	Outside
<i>ad</i>	Subskript	Adsorption	
<i>ax</i>	Subskript	axial	
<i>B</i>	Subskript	Boudouardreaktion	
<i>BS</i>	Subskript	Brennstoff	Fuel
<i>C</i>	Subskript	Kohlenstoff	Carbon
<i>D</i>	Subskript	Erweichungspunkt	
<i>DGL</i>	Subskript	Differentialgleichung	Differential Equation

<i>d</i>	Subskript	Widerstand	Drag
<i>de</i>	Subskript	Desorption	
<i>e</i>	Superskript	Energie	Energy
<i>eff</i>	Subskript	effektiv	effective
<i>em</i>	Subskript	emittiert	emitted
<i>El</i>	Subskript	Eluat	
<i>equ</i>	Subskript	Gleichgewicht	Equilibrium
<i>F</i>	Subskript	flüssig	liquid
<i>f</i>	Subskript	Bildungsenthalpie	Formation
<i>Fl</i>	Subskript	flüchtig	volatile
<i>fw</i>	Subskript	Hinreaktion	Forward Reaction
<i>G</i>	Subskript	Gas	
<i>ges</i>	Subskript	gesamt	total
<i>GLS</i>		Gleichungssystem	System of Equations
<i>H</i>	Subskript	Halbkugel	
<i>i</i>	Subskript	Laufvariable Spezies; innen	
<i>intr</i>	Subskript	intrinsisch	
<i>j</i>	Subskript	Laufvariable Reaktion	Control Variable Reaktion
<i>K</i>	Subskript	Koks	
<i>K₂</i>	Subskript	Sekundärkoks	
<i>k</i>	Subskript	Laufvariable Energiestrom	Control Variable Energy
<i>KF</i>	Subskript	Kühlfalle	
<i>Konv</i>	Subskript	Konvektion	

<i>Kond</i>	Subskript	Konduktion	
<i>L</i>	Subskript	Luft	
<i>l</i>	Subskript	Laufvariable	
<i>lam</i>	Subskript	laminar	
<i>max</i>	Subskript	maximaler Wert	
<i>min</i>	Subskript	minimaler Wert	
<i>m</i>	Superskript	massebezogen	
<i>M</i>	Subskript	Molekül	
<i>n</i>	Superskript	stoffmengenbezogen	
<i>O</i>	Subskript	Ofen	
<i>Org</i>	Subskript	Organische Komponenten	Organic Substances
<i>os</i>	Subskript	Laufzeit	(time) on stream
<i>P</i>	Subskript	Partikel	Particle
<i>Pore</i>	Subskript	Pore/n	
<i>PY</i>	Subskript	Pyrolyse	Pyrolysis
<i>R</i>	Subskript	Reaktor	
<i>Reak</i>	Subskript	Reaktion	
<i>RL</i>	Subskript	Rohrleitung	
<i>rev</i>	Subskript	Reversibel	
<i>Rad</i>	Subskript	Strahlung	Radiation
<i>rad</i>	Subskript	radial	
<i>rw</i>	Subskript	Rückreaktion	Reverse Reaction

<i>S</i>	Subskript	Feststoff	Solid
<i>SM</i>	Subskript	Schmelze	
<i>SS</i>	Subskript	Schrumpfung	
<i>s</i>	Subskript	spezifisch	normalised
<i>SD</i>	Subskript	Schüttdichte	Bulk Density
<i>stat</i>	Subskript	statistisch	statisticly
<i>SG</i>	Subskript	Feststoff/Gas	Solid/Gas
<i>Spl</i>	Subskript	Spülstrom	
<i>SW</i>	Subskript	Sollwert	Set Value
<i>st</i>	Subskript	stöchiometrisch	stoichiometric
<i>th</i>	Sub-/Superskript	thermisch	
<i>turb</i>	Subskript	turbulent	
<i>v</i>	Superskript	volumenbezogen	
<i>VG</i>	Subskript	Vergasung	Gasification
<i>W</i>	Subskript	Wand	Wall
<i>w</i>	Subskript	Wasser(-gehalt)	
<i>WG</i>	Subskript	Wassergasreaktion	Water-Gas-Reaction
<i>wf</i>	Subskript	wasserfrei	dry
<i>zu</i>	Subskript	zugeführt	

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	englische Bezeichnung
BTW	berechneter Temperaturwert	
CSTR	idealer Rührkesselreaktor	Continuously Stirred Tank Reactor
CQ	Chemischer Quench	Chemical Quench
EBI	Engler-Bunte-Institut	
ET	Einströmteil des Reaktors	
FID	Flammenionisationsdetektor	Flame Ionisation Detector
fps	Fotos pro Sekunde in $\{fps\} = \frac{1}{s}$	
FRR	Fallrohrreaktor	Drop Tube Reaktor
FS	Flugstrom	Entrained Flow
GC	Gaschromatographie	Gas Chromatography
GE		General Electric Inc.
GE1	Grundeinstellung 1	
GE2	Grundeinstellung 2	
HPLC	Hochleistungs LC	High Performance LC
HT	Hochtemperatur	

IGT		Institute of Gas Technology, USA
ITC	Institut für Technische Chemie (KIT)	
IGCC	Kombi-Prozess mit integrierter Vergasung	Integrated Gasification Combined Cycle
K1	Primärkoks	Char
K2	Sekundärkoks	Secondary Char
KF	Koksfeuchte	
KGW	Kaltgaswirkungsgrad	Cold Gas Efficiency
KIT	Karlsruher Institut für Technologie	
LC	Flüssigchromatographie	Liquid Chromatography
LFR	laminares Strömungsrohr	Laminar Flow Reactor
LPG	Flüssiggas	Liquefied Petroleum Gas
LV	Auslaugungsversuch	Leaching Experiment
MAB	Lehrstuhl für Molekulare Aufarbeitung von Bioprodukten (KIT)	
MHI		Mitsubishi Heavy Industries Ltd.
MS	Massenspektrometrie	Mass Spectrometry
NPT	Normtemperatur und -druck $T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1,013 \text{ bar}$	Normal Temperature and Pressure
n.r.	nicht relevant	not relevant
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PDGL	Partielle Differentialgleichung	Partial Differential Equation
PFR	Propfstrom Reaktor	Plug Flow Reactor

PS	Primärsubstrat	Primary Material
PY	Pyrolyse	Pyrolysis
REGA	Vergasungsanlage am KIT	Research Entrained Flow Gasifier
RG	Rohgas	Raw Gas
SCGP		Shell Coal Gasification Process
SGW	Synthesegaswirkungsgrad	Synthesis Gas Efficiency
TB	inertes Stoßpartner	Third Body
TGA	Thermogravimetrische Analyse	
TMW	Temperaturmeßwert	
WB	Wirbelbett	Fluidised Bed
WG	Wasser-Gas-Reaktion	Water-Gas-Reaction
WGS	Wasser-Gas-Shift-Reaktion	Water-Gas-Shift-Reaction
WS	Wirbelschicht	Fluidised Bed

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
Symbolverzeichnis	v
Indexverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xv
1. Einleitung und Hintergrund der Arbeit	1
1.1. Energieproblematik und Biomassevergasung	1
1.2. Hintergrund und Ziel der Arbeit	3
1.2.1. Motivation der Arbeit	4
1.2.2. Inhalt und Zielsetzung der Arbeit	5
2. Grundlagen der Pyrolyse und Vergasung von Biomasse	7
2.1. Die thermische Zersetzung/Pyrolyse	8
2.1.1. Einflussgrößen auf die Pyrolysereaktion und ihr Reaktions- schema	8
2.2. Chemische Reaktionen der Vergasung	11
2.3. Modellierung der Kinetik von Pyrolyse und Vergasung	12
2.3.1. Modellierung der chemischen Kinetik	12
2.3.2. Modellierung von Stofftransport Einflüssen	13
2.4. Einordnung von biogenen im Vergleich zu fossilen Brennstoffen	14
2.4.1. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Pyrolyse und Vergasung .	16
2.4.2. Eigenschaften der Aschen von Biobrennstoffen	19
3. Biomassevergasung im Flugstrom und chemische Quenchverfahren	21
3.1. Verfahren und Konzepte zur Biomassevergasung	21
3.1.1. Das Bioliq [®] -Verfahren des KIT	22
3.1.2. Das Carbo-V [®] -Verfahren von CHOREN	24
3.1.3. Weitere Flugstromvergasungsverfahren für Biomasse	25
3.2. Verfahren zur Erzeugung von Pyrolysekoks als Sekundärbrennstoff . .	26
3.2.1. Technische Pyrolyseverfahren	26
3.2.2. Einfluß der Pyrolysebedingungen auf die Reaktivität des Kokes	26
3.3. Gasförmige Quenchbrennstoffe	27

4. Experimentelles Vorgehen und Methoden	29
4.1. REGA (Research Entrained Flow Gasifier)	29
4.1.1. Aufbau und Betrieb der REGA	29
4.1.2. Propaninjektion	32
4.1.3. Temperaturmessung	32
4.1.4. Betriebspunkte der REGA-Anlage und deren Bilanzierung . .	32
4.1.5. Reaktormodellierung REGA	34
4.2. Fallrohrreaktor zur Untersuchung der Pyrolyse von Biokoksen	36
4.2.1. Verfahrenstechnische Beschreibung des Fallrohrreaktors	36
4.2.1.1. Bestimmung der Reaktortemperaturprofile	38
4.2.2. Mathematisches Modell zur Beschreibung des Fallrohrreaktors	39
4.2.2.1. Bilanzraum, Bilanzgrößen und allgemeine Annahmen	
zur Modellierung des FRR	40
4.2.2.2. Bilanzgleichungen des FRR	41
4.2.2.3. Berücksichtigte Reaktionen und ihre kinetischen Pa-	
rameter	46
4.2.2.4. Start- und Randbedingungen des Modells	47
4.3. Verweilzeitverhalten des FRR und der REGA	49
4.4. Thermowaage - Thermogravimetrische Analyse (TGA)	50
4.4.1. CO_2 -Vergasungsversuche (TGA)	51
4.4.2. Hochtemperaturpyrolyse (TGA)	51
4.5. Standardisierte Brennstoffanalysen von Pyrolysekoksen	52
5. Propan als Modell-Quenchbrennstoff	53
5.1. Ergebnisse und Diskussion	53
5.1.1. Ergebnisse der Temperaturmessung - Energiebilanz	53
5.1.2. Effekt der Eindüsung von Propan auf den KGW/SGW	55
5.2. Ergebnisse der ChemKin-Modellierung und Bewertung der Gasqualität	57
5.3. Zusammenfassung und Fazit der REGA Versuche	60
6. Pyrolysekoks als Quenchbrennstoff	61
6.1. TGA-Untersuchungen zur CO_2 -Reaktivität von Pyrolysekoksen	61
6.1.1. Untersuchung der Kokse nach Herkunft	62
6.1.2. Einfluss der Asche - Kokse nach Auslaugung und Hochtempe-	
raturpyrolyse	66
6.1.3. Zusammenfassung der CO_2 -Reaktivität von Pyrolysekoksen .	71
6.2. Nebenproduktbildung bei der Sekundärpyrolyse	72
6.2.1. Untersuchungen zur Kinetik der Hochtemperatur-	
Sekundärpyrolyse im Fallrohrreaktor	74
6.2.2. Zusammenfassung und Fazit bezüglich der Nebenproduktbil-	
dung bei der Hochtemperatur-Sekundärpyrolyse	94
6.3. Das Schmelzverhalten von biomassestämmigen Aschen	94

7. Industrielles Verfahrenskonzept zweistufige Vergasung	97
7.1. Mathematisches Modell eines chemischen Quenchs realisiert als Vergasung	99
7.1.1. Definition des CQ-Standardfalls und Formulieren der Randbedingungen	101
7.2. Ergebnisse der Simulation – Abschätzungen und Parameterstudien . .	103
7.2.1. Parametervariation von Prozessgrößen	103
7.2.2. Parametervariation von Auslegungsgrößen der Reaktoren . . .	109
7.3. Fazit zum Verfahrenskonzept einer zweistufigen Vergasung aus Flugstromreaktor und nachgeschaltetem chemischen Quench	112
8. Zusammenfassung und Ausblick	115
9. Englische Zusammenfassung - Abstract	119
Literaturverzeichnis	121
A. Anhang Allgemein - Verwendete Stoffdaten und Mischungsregeln	131
A.1. Stoffdaten	131
A.1.1. Wärmekapazitäten	131
A.1.2. Viskositäten	132
A.1.3. Wärmeleitfähigkeiten	132
A.1.4. Diffusionskoeffizienten	133
A.2. Mischungsregeln für Mehrkomponentengemische	133
B. Anhang zu Kapitel 4	135
B.1. Freistrahlsrechnungen und Düsenauslegung	135
B.2. REGA-Messtechnik und techn. Zeichnungen	137
B.3. FRR - Ergänzung zu Bilanzierung und Temperaturmessung	140
B.3.1. Bilanzierung	140
B.3.2. Temperaturprofile - DPTE-Messungen	141
B.4. Thermogravimetrische Analysen - Programme	145
C. Anhang zu Kapitel 5	149
C.1. REGA Rußanalyse	149
C.2. Abschätzung zur Verlustwärme des REGA-Reaktors	149
C.2.1. REGA-Bilanzierung der thermischen Energie	149
C.2.2. Abschätzung zum Wärmeverlust über die REGA-Aussenwand	150
C.3. REGA Messergebnisse	153
D. Anhang zu Kapitel 6	159
D.1. Fehlerbetrachtung FRR	159
D.2. Messergebnisse der Screeningversuche	160
D.3. TGA-HT-Pyrolyse	164
E. Anhang zu Kapitel 7	167
E.1. Ausführungen zur Reaktordimensionierung für den Standardfall . . .	167

1. Einleitung und Hintergrund der Arbeit

In diesem ersten Kapitel wird knapp in die Problematik der anstehenden Energie- wende und in das Thema der Biomassevergasung in einem Flugstromprozess ein- geführt. Daran anschliessend werden der Hintergrund der Arbeit erläutert und die Zielsetzung formuliert.

1.1. Energieproblematik und Biomassevergasung

In den 27 Staaten der Europäischen Union wurden im Jahr 2009 ca. 19 PWh an konventionellen und unkonventionellen Energieträgern quasi irreversibel gewandelt und damit, umgangssprachlich, verbraucht. Das entspricht einem Anteil von 14 % der weltweit gewandelten Energie. Von den weltweit verbrauchten $141 \frac{\text{PWh}}{\text{a}}$ entfallen 50 % des Energieverbrauchs auf die Staaten der EU, die USA und China. Ein Großteil dessen wird heute von fossilen und damit endlichen Energieträgern gedeckt [2]. Hinzu kommt die Problematik des anthropogenen Klimawandels verursacht durch Kohlen- stoffemissionen bei der Nutzung fossiler Brennstoffe und die geopolitische Verteilung der wichtigen Ressourcen Erdgas und Erdöl. Diese Faktoren setzen unsere industria- lisierte Gesellschaft unter Druck, ihren Energieverbrauch zu senken und nachhal- tige, möglichst erneuerbare Energieträger zu nutzen. Aus diesen Umständen haben die EU-Staaten beschlossen, mittelfristig ihren Anteil an erneuerbaren Energien bis 2020 um 60 % zu steigern, um dann 20 % des gesamten Energieverbrauchs damit zu decken. Bis 2050 sollen deutlich ehrgeizigere Ziele erreicht werden [2].

Um den Ausbau der Erneuerbaren Energieerzeugung voranzutreiben stehen verschie- dene, miteinander konkurrierende Energieträger und entsprechende Technologien für die Nutzung zur Verfügung. Neben Solar-, Wasser- und Windenergie kann nachwach- sende Biomasse einen Beitrag leisten. Feuchte Biomasse kann in einem Vergärungs- prozess und trockene lignocellulosehaltige Stoffe können in thermischen Konversions- verfahren genutzt werden. Die dabei verursachten CO_2 -Emissionen werden wegen der

zeitnahen Wiedereinbindung in den biogenen Kohlenstoffkreislauf, über die Photosynthesereaktion in der Wachstumsphase der Biomasse, als (nahe zu) CO_2 -neutral, und Biomasse damit als erneuerbar betrachtet [3].

Herkömmlicherweise wird feste lignocellulosehaltige Biomasse in einer Verbrennung direkt in thermische Energie umgewandelt und genutzt. Ein Großteil der vorkommenden festen Biomasse liegt jedoch in der Regel in sehr heterogener Form vor, was ihre Nutzung in dieser Weise erschwert. Deshalb wird angestrebt, die Biomasse zu einem homogenen Energieträger zu veredeln. Ein aus der Kohletechnik bekanntes Veredelungsverfahren ist die thermische Vergasung im Flugstrom mit Sauerstoff und Wasserdampf zu einem Rohgas, das hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff besteht.

Bei der Flugstromvergasung ist es erforderlich, das produzierte Rohgas am Reaktorauslass zu kühlen, um nachgeschaltete Anlagenteile vor thermischen Beanspruchungen und vor Verschmutzung zu schützen. Dabei verspricht die direkte Kühlung des Rohgases durch induzierte endotherme Reaktionen (chemischer Quench) in einem sekundären Vergasungsschritt einen höheren energetischen Wirkungsgrad im Vergleich zur direkten Kühlung mit Wasser, aber auch im Vergleich zur indirekten Kühlung mit Dampferzeugung. Als Reaktant für die endothermen Reaktionen (Sekundärbrennstoff) bietet sich gemahlener Pyrolysekoks an.

Vergasungsverfahren sind energieverfahrenstechnische Prozesse, die nach typischen Kriterien bewertet werden, und die deshalb an dieser Stelle eingeführt werden sollen. Die zentrale Größe, um die Effizienz einer Vergasung zu beurteilen, ist der Kaltgaswirkungsgrad η_{KG} gemäß Gleichung (1.1). Damit wird die im erzeugten Gas enthaltene chemisch gebundene Energie als Verhältnis zu der eingesetzten Energie des Primärbrennstoffs, auf Basis der Brennwerte $H_{S,i}$, angegeben. Der verbleibende Anteil an Energie besteht hauptsächlich aus Phasenänderungs- und niederwertiger thermischer Energie.

$$\eta_{KG} = \frac{v\Phi_G H_{S,G}}{\sum m\Phi_{BS,i} H_{S,i}} \quad (1.1)$$

Analog dazu kann ein Synthesegaswirkungsgrad η_{SG} gebildet werden. Der ist von Interesse wenn das erzeugte Gas einer stofflichen Verwertung zugeführt wird, in der ausschließlich Wasserstoff und Kohlenmonoxid genutzt werden können, und für die im Gas enthaltene organische Anteile aufwendig abgetrennt werden müssen.

$$\eta_{SG} = \frac{(y_{H_2} H_{S,H_2} + y_{CO} H_{S,CO}) v\Phi_G}{\sum m\Phi_{BS,i} H_{S,i}} \quad (1.2)$$

Aus dem selben Grund ist auch der Umsatz an organischen Komponenten X_{Corg} , bzw. deren Ausbeute Y_{Corg} nach Gleichung (1.3) relevant.

$$X_{Corg} = 1 - Y_{Corg} = 1 - \frac{v\Phi_G C_{Corg} \tilde{M}_{Corg}}{m\Phi_{BS}} \quad (1.3)$$

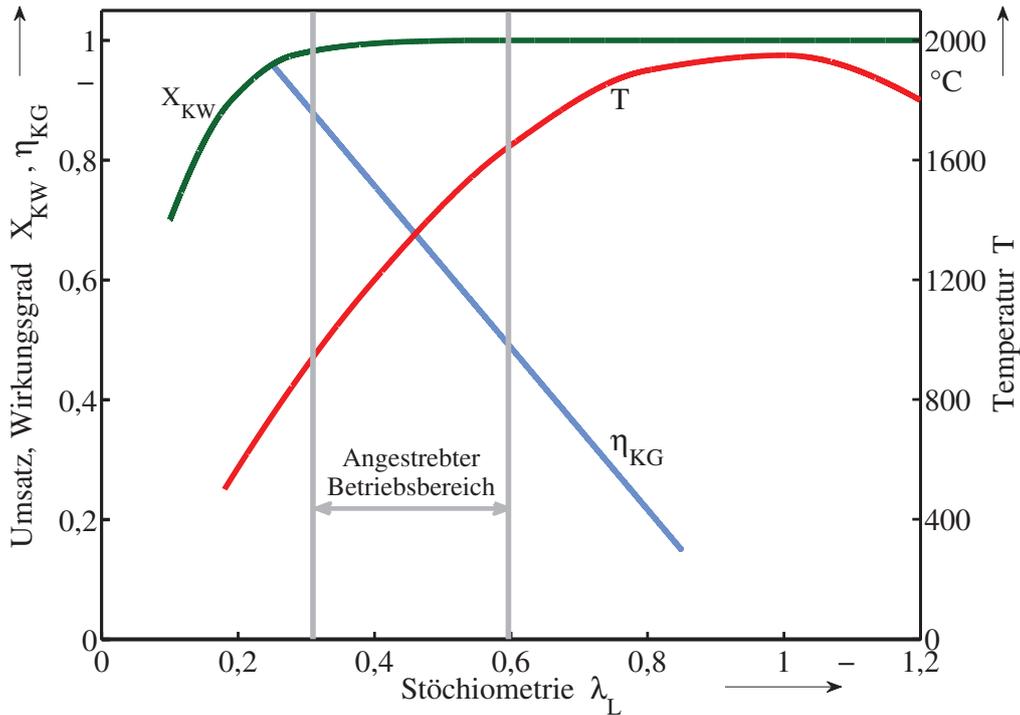


Abbildung 1.1.: Einfluss der Stöchiometrie auf verfahrenstechnisch relevante Vergasungskennzahlen, adaptiert von [4]

Aus Sicht der Prozessführung ist die Stöchiometrie zwischen zugegebenem Sauerstoff und dem im Brennstoff enthaltenen Kohlen- und Wasserstoff die maßgebliche Größe für die Zusammensetzung des erzeugten Gases. Weiter wird über die Stöchiometrie in einer autothermen Prozessanordnung, in der ein Teil des Brennstoffs direkt oxidiert wird, die Temperatur im Reaktor gesteuert. Die Stöchiometrie wird mit der Kennzahl λ nach Gleichung (1.4) angegeben. Dabei wird unterschieden in den Bereich $\lambda \geq 1$, in dem eine Verbrennung stattfindet, den Bereich $\lambda < 1$, in dem eine Vergasung und den Bereich $\lambda = 0$, in dem eine Pyrolyse stattfindet.

$$\lambda_L = \frac{n\Phi_{O_2,zu}}{n\Phi_{O_2,st}} = \frac{n\Phi_{O_2,zu}}{m\Phi_{BS} \left(\frac{x_C}{M_C} + \frac{1}{4} \frac{x_H}{M_H} - \frac{2x_O}{M_O} \right)} \quad (1.4)$$

Für einen zweistufigen Prozess wird zudem das energetische Brennstoffverhältnis Ψ nach Gleichung (1.5) gebildet, um die Feuerungsenergieströme der ersten und der zweiten Stufe ins Verhältnis zu setzen.

$$\Psi = \frac{m\Phi_{BS,II} H_{S,II}}{m\Phi_{BS,I} H_{S,I}} \quad (1.5)$$

1.2. Hintergrund und Ziel der Arbeit

Die Flugstromvergasung von Biomasse lässt im Vergleich zur Kohlevergasung einen hohen Sauerstoffbedarf erwarten. Dies ist bedingt durch den höheren Wassergehalt von Biomassematerial. In Kombination mit einem höheren Sauerstoffanteil im

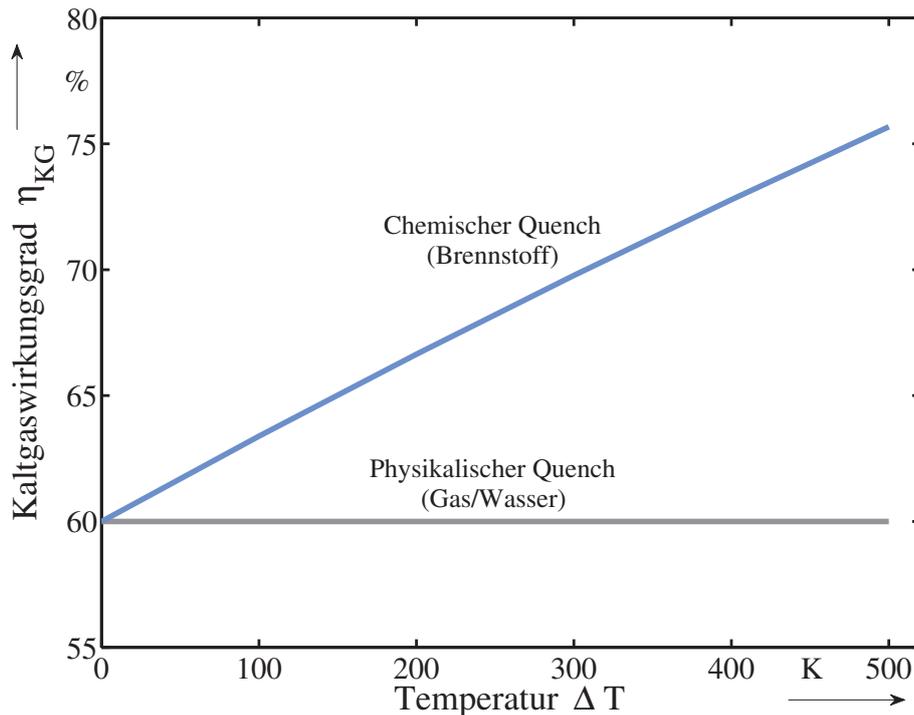


Abbildung 1.2.: Potential der Wirkungsgraderhöhung durch chemisches Quenchen; Kaltgaswirkungsgrad einer Flugstromvergasung von Biomasse Slurry bei $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Primärstufe

Brennstoff führt dies zu einer relativ niedrigen Rohsynthesegasausbeute und einem niedrigeren Kaltgaswirkungsgrad insbesondere bei hohen Temperaturen. Auch im Allgemeinen sind, wie in Abbildung 1.1 gezeigt, bei einer Flugstromvergasung aufgrund der begrenzten Verweilzeit im Flugstrom und der damit benötigten höheren Temperatur niedrigere Kaltgaswirkungsgrade als bei konkurrierenden Vergasungsverfahren zu erwarten [5, 4].

1.2.1. Motivation der Arbeit

Eine Möglichkeit, diesen Nachteil an Effizienz zu kompensieren, ist der Einsatz einer zweiten, endothermen Vergasungsstufe, auch als chemisches Quenchverfahren bezeichnet. Diese erlaubt es, die im Rohgas enthaltene thermische Energie teilweise in chemisch gebundene Energie zu überführen und somit effektiver zu nutzen. Dabei ist ausschlaggebend, um welches ΔT die Temperatur abgesenkt werden kann, da bei einer Temperatur zwischen $T = 900 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ die Vergasungsreaktionen einfrieren. Das Potential eines solchen Verfahrens hinsichtlich des Kaltgaswirkungsgrads ist in der Abbildung 1.2 gezeigt. Die dort gezeigte, vereinfachte Abschätzung beruht auf einer Gegenüberstellung der benötigten Reaktionswärmen für die endothermen Vergasungsreaktionen und der Wärmekapazität eines typische Rohgases. Bei einer Abkühlung um etwa $\Delta T \approx 400 \text{ K}$ kann der Kaltgaswirkungsgrad um ca. $\Delta \eta_{KG} \approx 10 \%$ gesteigert werden.

1.2.2. Inhalt und Zielsetzung der Arbeit

Das übergeordnete Ziel der Arbeit ist es, ein Verfahrenskonzept aufzustellen und ein mathematisches Modell zu entwickeln, mit dem die reaktionstechnischen Einflüsse verschiedener Brennstoff-, Prozess- und Auslegungsgrößen auf das zweistufige Vergasungsverfahren quantifiziert werden können. Grundlage für das Modell ist die Kenntnis der Brennstoffchemie und der reaktionstechnischen Parameter. Besondere Aufmerksamkeit soll der Gasqualität hinsichtlich organischer Verunreinigungen gewidmet werden. Damit soll ein Beitrag zur besseren verfahrenstechnischen Auslegung geleistet werden, und es sollen die technischen Grenzen aufgezeigt werden.

Grundlage für das Verfahrenskonzept ist die Auswahl eines geeigneten Brennstoffs, und die wichtigste Anforderung an einen Sekundärbrennstoff ist eine hohe Reaktivität. Der Brennstoff muss möglichst schnell unter den Bedingungen einer zweistufigen Vergasung zu Gas umgesetzt werden können. Dafür kommen Biomassekokse aus unterschiedlichen Pyrolyseverfahren in Frage. In reaktionskinetischen Screening-Versuchen werden Proben verschiedener Herkunft und aus verschiedenen Herstellungsverfahren getestet und anschliessend hinsichtlich ihrer Reaktivität bewertet, sowie charakteristische und maßgebliche Faktoren für Unterschiede identifiziert.

Ein weiterer zentraler Punkt sind Nebenprodukte und Verunreinigungen die durch eine gestufte Vergasung produziert werden. Dafür werden Versuche in der halbtechnischen Versuchsanlage REGA am ITC durchgeführt, um mit einem gasförmigen, zur Rußbildung neigenden Brennstoff, zu experimentieren und *Worst-Case-Werte* abzubilden. Weiter soll herausgefunden werden, in wieweit eine Sekundärpyrolyse bei einer Einmischung von Pyrolysekoks in ein Rohgas für organische Verunreinigungen sorgt. Dazu sind kinetische Daten der Bildungsreaktion und Degradationsreaktion der organischen Bestandteile zu ermitteln und für das mathematische Modell zu übernehmen.

Mittels des mathematischen Modells soll eine Fall- und Parameterstudie für eine, mit industriellen Prozessen vergleichbar dimensionierte, Anlage durchgeführt werden. Das Ziel der Studie ist es, die kritischen Reaktionen und Parameter zu identifizieren und gegebenenfalls das entwickelte Verfahrenskonzept anzupassen. Dies soll unter Berücksichtigung der Anforderungen nachgelagerter Prozesse zur Nutzung des produzierten Gases geschehen. Die Tabelle 1.1 zeigt dass, gerade die Gehalte an Teer niedrig sein müssen.

Tabelle 1.1.: Grenzwerte für die Teerbeladung ${}^vY_{Corg}$ in einem Vergasungsgas nach dessen bestimmter Verwendung

Gasverwendung	Verbrennungsmotor	Gas Turbine	Synthese	Brennstoffzelle
${}^vY_{Corg}$ in $\frac{g}{m^3}$	$< 5 \cdot 10^{-2}$ [6, 7]	$< 5 \cdot 10^{-4}$ [7]	$< 10^{-4}$ [6]	$< 10^{-3}$ [6]

2. Grundlagen der Pyrolyse und Vergasung von Biomasse

Die Vergasung ist ein Verfahren zur Produktion eines heizwerthaltigen Gases aus einem beliebigen kohlenstoffhaltigen Brennstoff. Die Beschreibung dieses Vorgangs ist beliebig komplex, da verschiedene heterogene und homogene chemische Reaktionen, parallel und konsekutiv ablaufen, grob können diese in drei wesentliche chemische Reaktionsarten zusammengefasst werden. Dies wird in 2.1 veranschaulicht [8, 5]:

- rein thermisch initiierte Zersetzungsreaktionen/Pyrolyse
- homogene und heterogene Oxidationsreaktionen mit O_2
- heterogene Vergasungsreaktionen und homogene Reformierungsreaktionen mit H_2O und CO_2

Ob diese Reaktionen konsekutiv oder parallel ablaufen, hängt im Wesentlichen von den Aufheizbedingungen ab. Bei niedrigen Aufheizraten, laufen die Reaktionsregime nacheinander und bei schnellen Aufheizraten, zum Teil, nebeneinander ab [8]. Entscheidend sind auch die Partikelgröße und die Mechanismen der Wärmeübertragung. Nachfolgend werden die ablaufenden Reaktionen unabhängig voneinander erklärt.

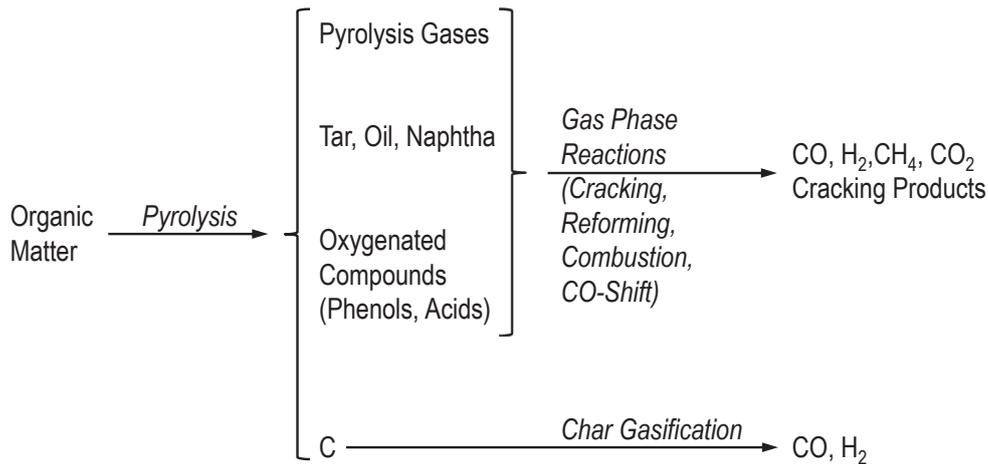


Abbildung 2.1.: Reaktionsschema einer Vergasung angepasst nach Reimert und Schaub [5]

2.1. Die thermische Zersetzung/Pyrolyse

Mit Pyrolyse wird der Prozess der thermischen Zersetzung von Stoffen unter Ausschluss von freiem Sauerstoff bezeichnet. Das kohlenstoffhaltige Einsatzmaterial, z. B. Biomasse aber auch Kohle, zersetzt sich in ein brennbares Gas, eine kondensierbare wäßrige sowie organische Phase und einen kohlenstoff- und ascheangereichten Feststoff. Die Zusammensetzung des Einsatzmaterial bestimmt sowohl die Zusammensetzung, als auch die Verteilung der Produktfraktionen. Das Gas setzt sich zusammen aus H_2 , CO , CO_2 , sowie leichten Kohlenwasserstoffen. Die kondensierbare Produktfraktion beinhaltet, neben Wasserdampf, die unterschiedlichsten CH - und CHO -Verbindungen, wie Alkohole, Ketone, Aldehyde, Phenole, Aromaten usw., die ein breites Spektrum von kurzkettigen, flüchtigen Bestandteilen bis hin zu polyzyklischen Kohlenwasserstoffen und hochmolekularen Teeren, darstellen. Insbesondere bei biomassestämmigem Rohmaterial zeichnen sich die Kondensate wegen der erheblichen Konzentrationen an Essig- und Ameisensäure und anderen Carbonsäuren in der Regel durch einen pH-Wert von 2 – 3 aus. Die feste Produktfraktion wird als Pyrolysekoks bezeichnet, Kokse dieser Art sind hoch porös, bestehen zu einem hohen Anteil (über 50 Ma.-%) aus Kohlenstoff und enthalten weitestgehend alle anorganischen Aschebestandteile (SiO_2 , KCl , CaO , usw.). [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Vor allem stark aschehaltige Biomassekokse können sehr reaktiv sein, so dass sie in trockenem Zustand in ihrer Handhabung problematisch sind, da sie bei Kontakt mit Luftsauerstoff zur Selbstentzündung neigen [6, 14].

2.1.1. Einflussgrößen auf die Pyrolysereaktion und ihr Reaktionsschema

Ein maßgeblicher Parameter bei Pyrolyseprozessen ist die Temperatur. Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, verschieben sich die Produktfraktionen mit zunehmender Temperatur zu mehr Gasausbeute, im Gegensatz zu der Koksausbeute, welche mit der

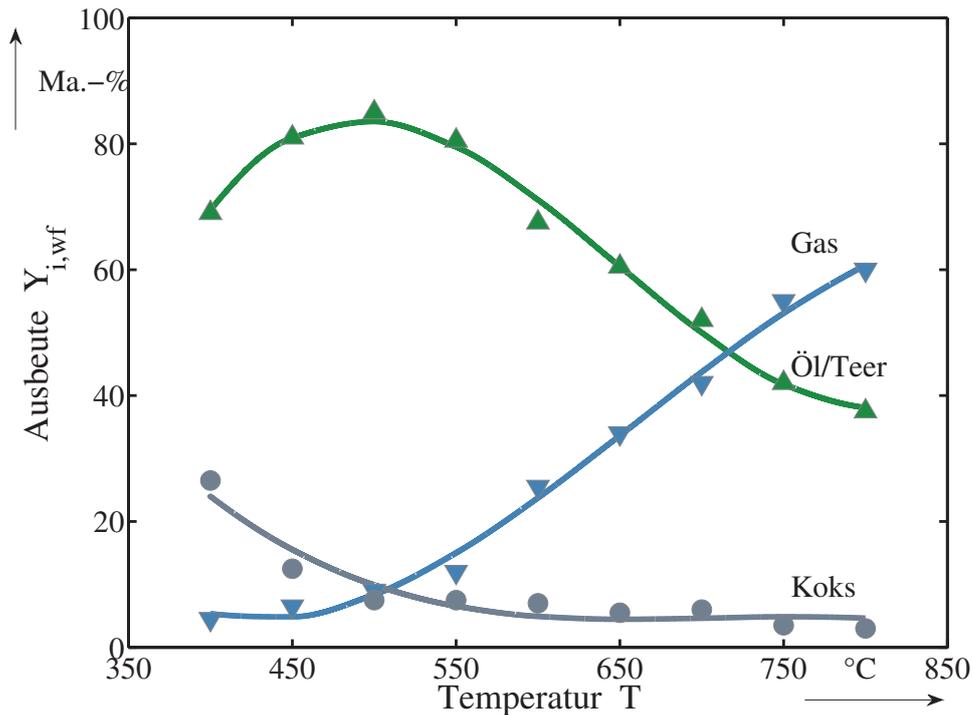


Abbildung 2.2.: Einfluss der Temperatur (Gasphasenverweilzeit $\tau = 0,5\text{ s}$) auf die Verteilung und Verschiebung der Produktausbeuten an Gas, Öl-Kondensat und festem Koks bei der Schnellpyrolyse von Ahornholz [15]

Temperatur abnimmt. Die Kondensatphase erreicht bei $T \approx 500\text{ °C}$ ein Maximum [15, 16]. Weitere bestimmende Prozessgrößen sind die Aufheizrate κ und die Verweilzeit τ . Mit zunehmender Aufheizrate steigt die Kondensatausbeute und mit zunehmender Verweilzeit sinkt diese wiederum deutlich, wie Abbildung 2.3 zeigt. Daher werden technische Prozesse dahingehend optimiert, das Substrat möglichst schnell auf eine Temperatur von $T \approx 500\text{ °C}$ zu erhitzen und die Produktgase und -dämpfe nach möglichst kurzer Verweilzeit abzuquenchen [9, 10, 11, 12, 13, 14].

Unter Berücksichtigung der beschriebenen Einflüsse von Temperatur und Verweilzeit wurde von Shafizadeh [9] das in Abbildung 2.4 dargestellte, vereinfachte Reaktionsschema für die Pyrolyse von Cellulose, als Modellsubstanz für Biomasse, abgeleitet. Dieses berücksichtigt, im Gegensatz zu dem in Abbildung 2.1 gezeigten Vergasungsschema aus [5], ausschließlich die gas-, kondensat- und koks bildende Pyrolysereaktion (Primärreaktion) und die darauf folgende Teerdegradationsreaktion (Sekundärreaktion) zu gasförmigen und festen Produkten. Das vereinfachte Reaktionsschema wurde von zahlreichen Autoren auf unterschiedliche Biomassesubstrate, zum Teil in angepasster Form, angewendet [9, 17, 18, 19, 16, 14, 20].

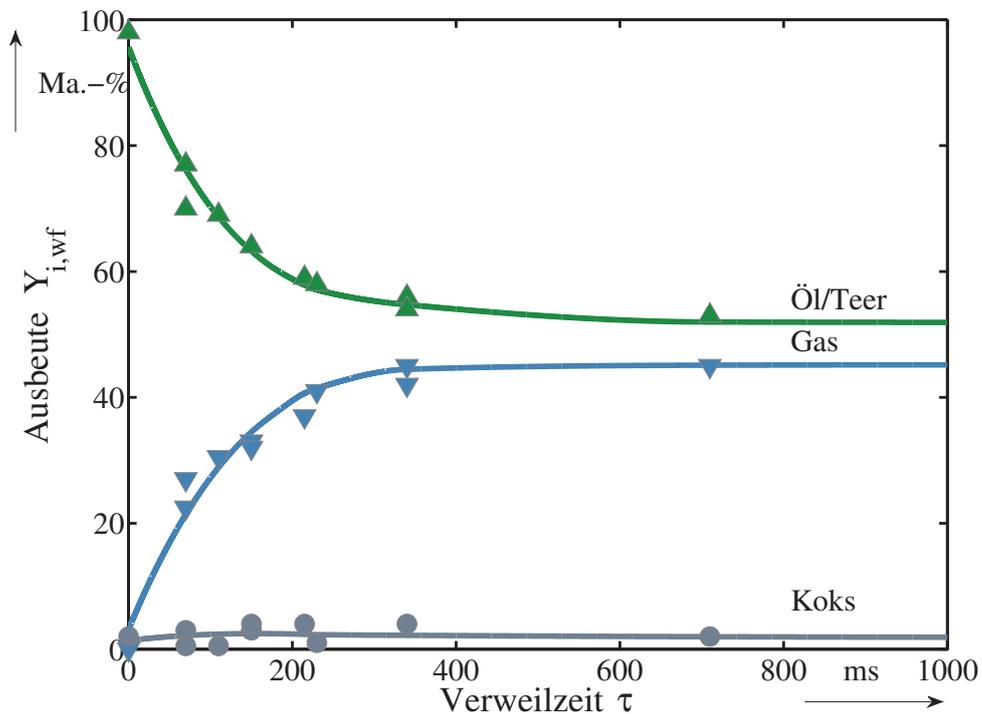


Abbildung 2.3.: Einfluss der Verweilzeit (Temperatur $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$) auf die Verteilung und Verschiebung der Produktausbeuten an Gas, Öl-Kondensat und festem Koks bei der Schnellpyrolyse von Ahornholz [15]

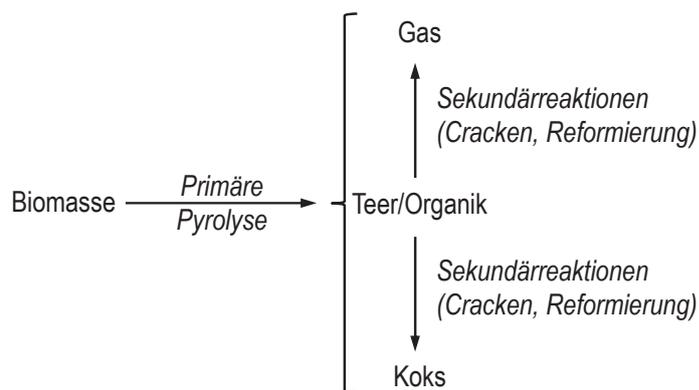
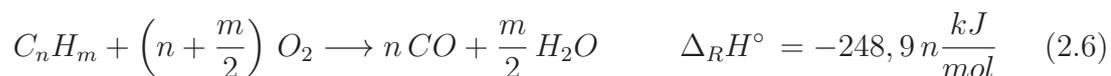


Abbildung 2.4.: Vereinfachtes Reaktionsschema einer primären Biomassepyrolyse und konsekutiven Sekundärreaktionen der gasförmigen Teer- und Organikprodukte nach Shafizadeh [9, 17, 18]

2.2. Chemische Reaktionen der Vergasung

Als Vergasungsreaktionen werden Gas-Feststoffreaktionen bezeichnet, bei denen der Feststoff ohne eine Beteiligung von elementarem Sauerstoff in gasförmige Produkte umgewandelt wird, welche weiter oxidiert werden können. Im Gegensatz dazu, werden Reaktionen mit elementarem Sauerstoff deren Produkte entsprechend vollständig oxidiert sind, als Verbrennungsreaktionen bezeichnet. Die bedeutendste Vergasungsreaktion ist die heterogene Wasser-Gas-Reaktion nach Gleichung (2.1), von ähnlicher Bedeutung ist die Boudouard-Reaktion, Gleichung (2.2). Die beiden Reaktionen werden auch als Hauptreaktionen der Vergasung bezeichnet. Beide Reaktionen sind endotherm und verbrauchen thermische Energie, welche in technischen Prozessen entweder von außen zugeführt oder in situ von parallel ablaufenden Reaktionen erzeugt werden muss (Gleichungen (2.3) - (2.6)).



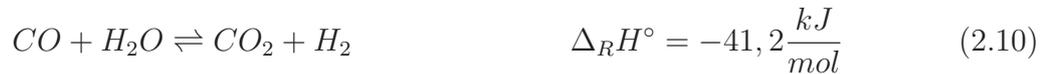
Die Vergasung von gasförmigen Brennstoffen oder von gasförmigen Pyrolyseprodukten wird als Reformierung bezeichnet. Stellvertretend für die Vielzahl an möglichen Gasphasenreaktionen sei die endotherme Propan-Dampf-Reformierung in Gleichung (2.7) und die trockene Propan-Reformierung mit CO_2 in Gleichung (2.8) angeführt.



Eine untergeordnete Rolle, weil deutlich langsamer, spielt die hydrierende Vergasung, welche der Vollständigkeit halber erwähnt werden soll nach Gl. (2.9).



Bei hohen Temperaturen ($T > 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) ist für die Gaszusammensetzung bzw. für das H_2/CO -Verhältnis des Gases die homogene Wasser-Gas-Reaktion nach Gleichung (2.10) auch als Wasser-Gas-Shift oder -Konvertierungsreaktion bekannt, maßgeblich.



Für die technische Auslegung eines Reaktors ist die Zeit in welcher die Reaktionen ablaufen, also die Verweilzeit, bestimmend. Mit der Kenntnis der Stoffströme, Zustandsgrößen und Reaktionsgeschwindigkeiten, lässt sich das benötigte Reaktortvolumen bestimmen.

2.3. Modellierung der Kinetik von Pyrolyse und Vergasung

Im folgenden Abschnitt sind grundlegende Ansätze der Reaktionstechnik zusammengefasst. Diese werden sowohl auf die Vergasung, als auch auf die Pyrolysereaktionen, angewendet. In der Brennstofftechnik wird die Reaktionsgeschwindigkeit meist bezogen auf die Masse des festen Brennstoffs. Mit der Reaktionsgeschwindigkeit r_m , definiert nach (2.11), sowie dem Vergasungsumsatz X_{VG} nach (2.12) ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit die Beziehung (2.13).

$$r_m = \frac{1}{m(t) - m_\infty} \frac{dm}{dt} \qquad (2.11)$$

$$X_{VG} = \frac{m_{0,VG} - m(t)}{m_{0,VG} - m_\infty} = 1 - \frac{m(t) - m_\infty}{m_{0,VG} - m_\infty} \qquad (2.12)$$

$$r_m = \frac{1}{1 - X_{VG}} \frac{dX_{VG}}{dt} \qquad (2.13)$$

Der Gesamtumsatz berechnet sich nach Gleichung (2.14).

$$X = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} \qquad (2.14)$$

2.3.1. Modellierung der chemischen Kinetik

Die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen hängt maßgeblich von der Konzentration der teilnehmenden Spezies und von deren Temperatur ab. Der Temperatureinfluss folgt dem Arrhenius-Ansatz gemäß Gleichung (2.15).

$$k = k_0 e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (2.15)$$

Wechselwirken chemische und Sorptionsreaktionen, wie z.B. bei katalytischen Gas-Feststoffreaktionen oder Vergasungsreaktionen kann ein Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood (LH), in Gleichung (2.16) in allgemeiner Form, genutzt werden. Dieser wird angewandt, um die Hemmung durch Ad- und Desorption von Reaktanden unter erhöhtem Partialdruck zu beschreiben. Die Sorptionsgleichgewichte werden beschrieben durch zwei entgegengesetzt wirkende Arrhenius-Terme nach (2.17) [21, 22, 23, 24, 25, 26].

$$r_m = \frac{k_{01} e^{\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right)} p_1}{1 + \sum K_i p_i} \quad (2.16)$$

$$K_i = \frac{k_{ad}}{k_{de}} = \frac{k_{0,ad}}{k_{0,de}} e^{\left(-\frac{E_{A,ad}-E_{A,de}}{RT}\right)} = \frac{k_{0,ad}}{k_{0,de}} e^{\left(-\frac{\Delta E_A}{RT}\right)} = k_{0,i} e^{\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right)} \quad (2.17)$$

Die in den Ansätzen enthaltenen Parameter, die Häufigkeits- oder Stoßfaktoren k_0 und die Aktivierungsenergien E_A , können für die jeweilige Reaktion über ein numerisches Anpassungsverfahren aus geeigneten experimentellen Daten ermittelt werden.

Der LH-Ansatz ist der bevorzugte Ansatz um die komplexe Kinetik der Vergasungsreaktionen abzubilden. Für Gasreaktionen und um den Ansatz für komplexe Reaktionen zu vereinfachen, wird in der Regel der einfachere Potenzansatz genutzt. Dieser berücksichtigt den Einfluss der Konzentration oder Dichte von Reaktanden auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dafür wird gemäß Gleichung (2.18) die Reaktionsordnung n_i der jeweiligen Spezies i eingeführt. Diese ist analog zu den Arrhenius-Parametern k_0 und E_A , durch eine Parameteranpassung, zu ermitteln.

$$r_m = k \prod \rho_i^{n_i} \quad (2.18)$$

2.3.2. Modellierung von Stofftransport Einflüssen

In Temperaturbereichen, in denen die chemische Reaktion von Gas-Feststoffreaktionen schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Eduktgase ist, tritt eine Stofftransportlimitierung auf. Für poröse Partikeln wie Kokse findet in den inneren Poren eines reagierenden Feststoffs eine Verarmung an Edukt statt, dies wird Limitierung durch Porendiffusions genannt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist folglich nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Diffusionslänge, und damit dem Partikelradius sowie der Porenstruktur, abhängig. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur und damit der Reaktionsgeschwindigkeit tritt auch eine äussere Limitierung an gasförmigem Edukt auf. Es bildet sich eine eduktarme Diffusionsgrenzschicht um die Partikeloberfläche aus, an welcher das Edukt bei Kontakt mit dem Feststoff unmittelbar reagiert [21, 22, 23].

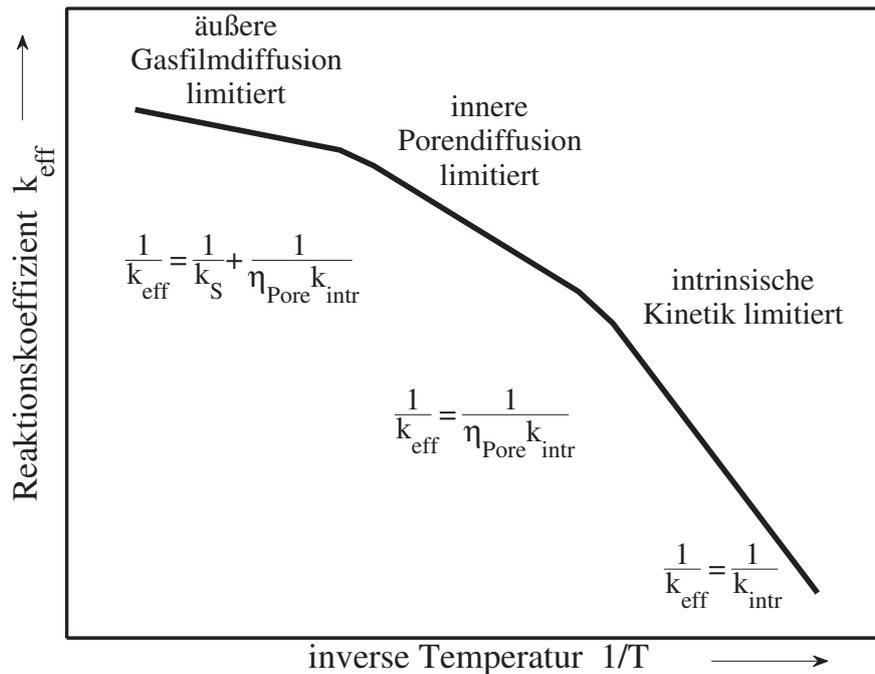


Abbildung 2.5.: Schematisches Arrhenius-Diagramm mit Kennzeichnung der limitierenden Schritte [21, 22, 23, 5]

Die Porendiffusion wird durch die Einführung eines so genannten Porennutzungsgrades η_{Pore} und der äußere Stofftransport anhand eines in Serie wirkenden Stofftransportkoeffizienten k_S beschrieben. Damit lässt sich der integrale Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k_{eff} nach Gleichung (2.19) bilden. Dieser wird auch als effektiver Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient bezeichnet.

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_S} + \frac{1}{\eta_{Pore} k_{intr}} \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.5 sind die verschiedenen Reaktionsregime eingezeichnet. Daraus wird ersichtlich, dass sich die beschriebenen Phänomene in der Steigung von k_{eff} in dem Arrheniusdiagramm ablesen lassen und sich in den Aktivierungsenergien widerspiegeln.

2.4. Einordnung von biogenen im Vergleich zu fossilen Brennstoffen

Biogene Brennstoffe unterschiedlichster Art und Herkunft bestehen aus organischer, kohlenstoffhaltiger Materie und stammen von lebenden Organismen ab. Dazu zählen die komplette Phyto- und Zoomasse und deren Abfall- und Nebenprodukte. Eine Abgrenzung zwischen der abgestorbenen Phyto- und Zoomasse zu fossilen Brennstoffen findet nach mehreren tausend Jahren mit der Inkohlung zum Torf statt [3]. Die deutlich jüngeren Biomassebrennstoffe unterscheiden sich daher in ihrer Zusammensetzung grundsätzlich von fossilen Brennstoffen, wie Kohle oder Erdöl. Das

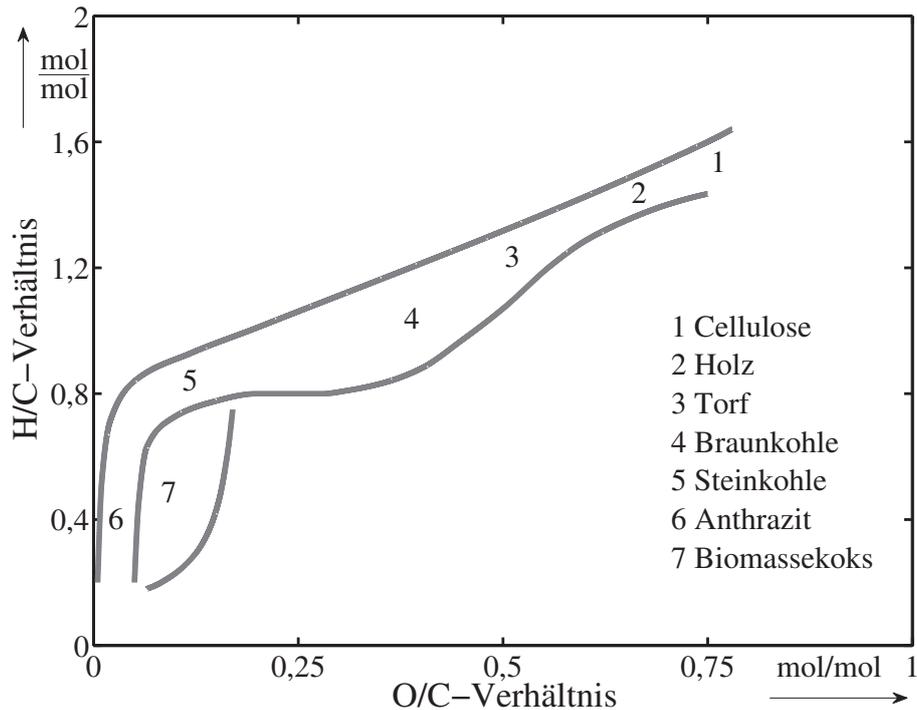


Abbildung 2.6.: Van Krevelen-Diagramm für feste fossile und biomassestämmige Brennstoffe nach [5] ergänzt um pyrolysierte Biomassekoks

van-Krevelen-Diagramm in Abbildung 2.6 zeigt dies anhand der molaren Anteile an Wasserstoff H und Sauerstoff O jeweils im Verhältnis zu Kohlenstoff C . Biomasse, wie z. B. Holz hat einen deutlich höheren Anteil an H und O als fossile Kohlen und deshalb einen niedrigeren Brennwert [27, 28, 3]. Der Brennwert H_S (in $\frac{MJ}{kg}$) lässt sich mittels Näherungsgleichungen anhand der Elementarzusammensetzung berechnen. Es existiert jedoch eine Vielzahl von Korrelationen die auf experimentell ermittelten Brennwerten verschiedener fossiler Brennstoffe, wie Kohlen und Mineralölen, basieren. Diese gängigen Gleichungen wie z.B. von Boie [27, 29] und IGT [27, 30] geben den Brennwert für biomassestämmige Brennstoffe zu niedrig an [27, 28]. Daher wurde von Channiwala und Parikh eine Korrelation für ein breiteres Spektrum an Brennstoffen, inklusive Abfall- und Biomassebrennstoffen, entwickelt. Diese geben den H_S des trockenen Brennstoffs in Abhängigkeit der Elementarzusammensetzung und des Aschegehalts, gemäß Gleichung (2.20), mit einer großen Genauigkeit (Fehler $< 1,5\%$), an [27].

$$\begin{aligned}
 H_S = & 0,3491 x_{C,wf} + 1,1783 x_{H,wf} + 0,1005 x_{S,wf} \\
 & - 0,1034 x_{O,wf} - 0,0151 x_{N,wf} - 0,0211 x_{A,wf}
 \end{aligned}
 \quad (2.20)$$

Jedoch sind die weiteren physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biomassen untereinander so unterschiedlich wie ihre Herkunft. Daher beschränken sich die folgenden Überlegungen auf die für die thermochemische Konversion geeignete lignocellulosebasierte Biomasse aus Holz und Stroh. In der Tabelle 2.1 sind einige ausgewählte Eigenschaften gegenübergestellt. Es ist der Tabelle zu entnehmen, dass

Tabelle 2.1.: Ausgewählte Eigenschaften einiger Biomassebrennstoffe im Vergleich mit typischen Steinkohledaten aus [5, 8]; Werte im Zustand *roh/as received* oder angegeben

Biomasse	H_S $\frac{MJ}{kg}$	x_w %	x_A %	$x_{Fl,wf}$ %	$x_{S,wf}$ %	$x_{Cl,wf}$ %	ρ_{SD} $\frac{kg}{m^3}$
Quelle	[8]	[8]	[8]	[3]	[8]	[8]	[3, 31]
Holz	10 – 20	10 – 60	0,25 – 1,7	77 – 84	~ 0,01	~ 0,01	300 – 400
Holzkohle	25 – 32	1 – 10	0,5 – 6,0	5 – 30	~ 0,05	~ 0,05	230 – 330
Stroh	14 – 16	~ 10	4,0 – 5,0	72 – 79	~ 0,07	~ 0,5	85 – 190
Mais	13 – 15	10 – 20	2,0 – 7,0	> 70	~ 0,05	~ 1,5	–
Steinkohle	28 – 36	2 – 13	4,0 – 20	41 – 20	0,5 – 1,0	–	670 – 910

Biomassebrennstoffe durchgängig einen niedrigeren Brennwert haben, mit Ausnahme von durch Pyrolyse hergestellter Holzkohle. Die typische Feuchte von Hölzern kann nach oben abweichen, ist jedoch in der Regel in einem ähnlichen Bereich zwischen 10 und 20 %. Der hohe Anteil an Flüchtigen geht mit einer hohen Reaktivität einher, da diese beim Austritt aus dem Feststoff eine poröse Struktur zurücklassen mit einer hohen, reaktiven Oberfläche. Die Asche hat wichtige Eigenschaften für einen Vergasungsprozess, wie ihre katalytische Wirkung bei den heterogenen Vergasungsreaktionen und Limitierungen durch ihr Ascheschmelzverhalten, so dass ihr im Anschluss ein separates Kapitel gewidmet ist. Bezüglich des Schwefelgehalts zeigen sich Biomassebrennstoffe als vorteilhaft, da diese eher niedrige Werte aufweisen und somit weniger Emission verursachen. Beim Chlorgehalt stellt sich der Sachverhalt jedoch anders dar. Die biogenen Brennstoffe, insbesondere halmartige wie Stroh und Mais, weisen deutlich höhere Gehalte auf. Bei der Thermochemischen Umwandlung wird *Cl* freigesetzt und bildet äußerst korrosives *HCl* und bedingt daher eine höhere Güte der eingesetzten Werkstoffe. Die Schüttdichte von Holz nimmt durch das Pyrolysieren ab, wobei die Schüttdichte von Stroh und Mais deutlicher geringer ist als die von Holz. Im Gegensatz zu Steinkohle zeichnen sich die biogenen Brennstoffe durch eine deutlich niedrigere Dichte aus, was sich bei der pneumatischen Förderung als Vorteil erweist. Durch die damit verbundene niedrige Energiedichte ist das hinsichtlich Transport und Lagerung aber nachteilig.

2.4.1. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Pyrolyse und Vergasung

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Primärer Pyrolyse, den Sekundärreaktionen der teerförmigen Produkte und der heterogenen Vergasung unterscheiden sich grundlegend sowohl in ihrer Geschwindigkeit wie auch in dem typischen Temperaturregime, in welchem sie ablaufen. Im Arrheniusdiagramm in Abbildung 2.7 sind Reaktionsgeschwindigkeiten der eingangs genannten Reaktionen aufgetragen. Die Pyrolyse (k-p) ist schneller als die Vergasung (a-f) und die Teerdegradationsreaktionen (h-j). Für

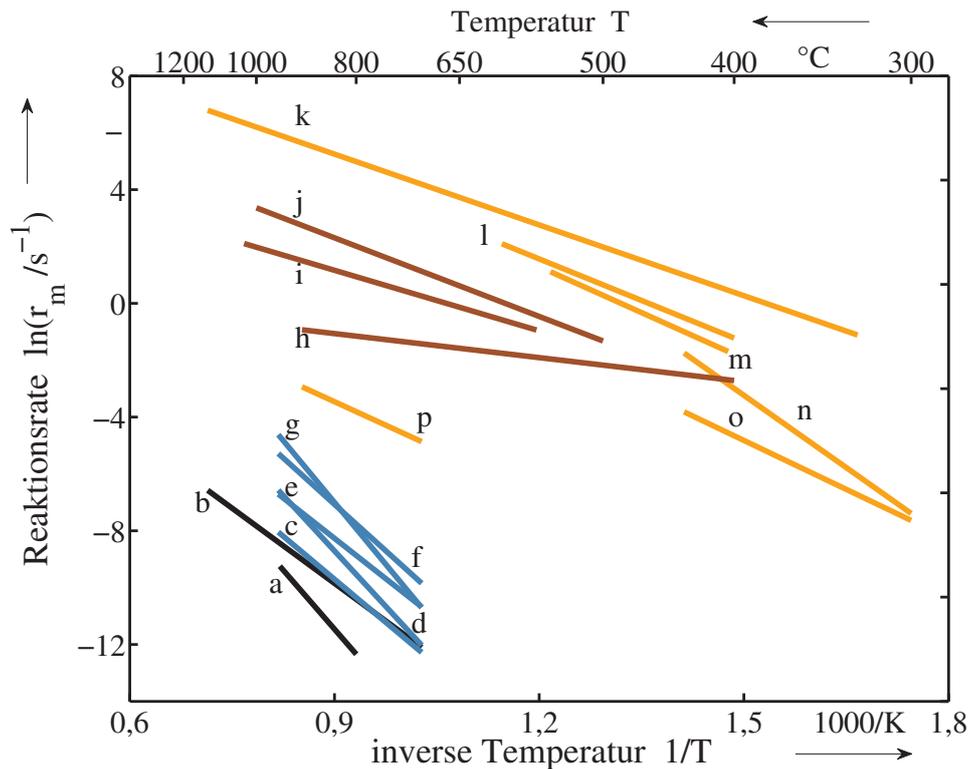


Abbildung 2.7.: Reaktionsgeschwindigkeiten der Kohlevergasung (a,b), der Biomassevergasung (c-g), der Biomassepyrolyse (k-p) und der Biomasse-Teerdegradation (h-j) im Vergleich; Details und Quellen in Tab. 2.2

eine Primärpyrolyse mit moderaten Aufheizraten bedeutet dies, dass sie in einem Temperaturbereich von $T \approx 400^\circ\text{C}$ anfängt und abgeschlossen ist, bis die Vergasung bei $T > 700^\circ\text{C}$ einsetzt. In diesem Temperaturbereich setzen auch die Teerdegradationsreaktionen bei Biomassepyrolyseprodukten nach dem von Shafizadeh beobachtetem Schema ein und nehmen mit steigender Temperatur zu. In dem relevanten Temperaturbereich über $T > 900^\circ\text{C}$ sind die bekannten Aktivierungsenergien von Pyrolyse- und Degradationsreaktionen von Biomassesubstraten im Vergleich mit anderen herkömmlichen Reaktionen generell niedrig. Die Degradationsreaktionen lassen sich durch vorhandene Oberflächen z. B. mit Eisen-Ringen katalysieren, was sich in einer nochmals niedrigeren Aktivierungsenergie zeigt. Dieses für katalysierte Reaktionen typische Ergebnis ist an den Daten von Fagbemi et al., siehe h in Abbildung 2.7, zu sehen [32].

Die Vergasungsreaktionen stellen damit den limitierenden Schritt für die Auslegung eines Reaktors dar. Unter den Vergasungsreaktionen von Holzkoks ist die heterogene Wasser-Gas-Reaktion nach Gleichung (2.1), um zwei bis fünf mal schneller als die Boudouard-Reaktion mit CO_2 nach Gleichung (2.2). Die Vergasung von Strohkokos zeichnet sich durch eine vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergie aus. Strohkokos ist daher meist reaktiver als holzstämmiger Brennstoff. In Abbildung 2.7 ist dies jedoch auf den niedrigen Temperaturbereich beschränkt. Der Grund dafür sind die extremen Pyrolysebedingungen des Strohkokses (e,f). Dieser wurde für $\tau \approx 30 \text{ min}$ bei $T = 900^\circ\text{C}$ und $p = 20 \text{ bar}$ pyrolysiert. Die Kohlevergasung ist im allgemeinen

Tabelle 2.2.: Ergänzende Daten und Quellen zu Abbildung 2.7

Quelle	Primärschubstanz (PS)	Reaktant	Bemerkung
a	[33]	Steinkohle	CO_2 $0,21 < p_{CO_2} < 1,0 \text{ bar}$
b	[5]	Glanzbraunkohle	H_2O $p_{H_2O} > 1,0 \text{ bar}$
c	[34]	Kiefernholz	CO_2 $1,0 < p_{CO_2} < 20,0 \text{ bar}; X \approx 0,5$
d	[25]	Birkenholz	CO_2 $0,05 < p_{CO_2} < 1,0 \text{ bar}; X \approx 0,5$
e	[35]	Weizenstroh	CO_2 $0,15 < p_{CO_2} < 10 \text{ bar}; X \approx 0,5$
f	[36]	Weizenstroh	H_2O $0,15 < p_{H_2O} < 1,5 \text{ bar}; X \approx 0,5$
g	[24]	Birkenholz	H_2O $0,05 < p_{H_2O} < 1,0 \text{ bar}; X \approx 0,5$
h	[32]	Diverse PS	Fe -Ringe PS unabhängig; $0,3 < \tau < 0,4 \text{ s}$
i	[37]	Buchenholz	– $0,3 < \tau < 0,5 \text{ s}$
j	[38]	Nadelholz	– $\tau < 0,2 \text{ s}$
k	[10]	Holz	– $\kappa \approx 1000 \frac{K}{min}$
l	[17]	Holz	– Moderates Aufheizen
m	[39]	Buchenholz	– $\kappa \approx 1000 \frac{K}{min}$
n	[39]	Buchenholz	– $\kappa \approx 1000 \frac{K}{min}$
o	[39]	Hartholz	– $\kappa \approx 1000 \frac{K}{s}$
p	[39]	Waldrestholz	– $\kappa \approx 1000 \frac{K}{min}$

langsamer als die Biomassevergasung, der Einfluss des Vergasungsmittels H_2O und CO_2 ist jedoch vergleichbar.

Für die unterschiedliche Reaktivität von heterogenen Gas-Feststoffreaktionen gibt es verschiedene Gründe, welche dem Feststoff zugerechnet werden. Die vorhandene Oberfläche und die Anzahl an aktiven Reaktionszentren korrelieren mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Biomassen haben einen hohen Anteil an flüchtigen Bestandteilen, welche vor der Vergasung aus dem Feststoff ausströmen und entsprechende Hohlräume und Poren hinterlassen. Dazu kommt die faserartige Struktur der Biomasse, welche bei der Pyrolyse weitgehend erhalten bleibt. Das resultiert in einer sehr porösen Feststoffmatrix mit Porositäten von ca. 0,8 und einer hohen aktiven Oberfläche. Weitere Größen mit Einfluss auf die Vergasungsgeschwindigkeit von Feststoffen sind der Aschegehalt und die Aschezusammensetzung. Die Aschebestandteile wirken katalytisch und beschleunigen die Reaktion, dies wurde insbesondere durch Impregnierung von Koksen mit Kalium, aber auch mit anderen Alkalimetallen nachgewiesen [40, 33, 41, 42, 43]. Da Strohkoksen einen deutlich höheren Ascheanteil als Holzkoksen aufweist und dies mit hohen Anteilen an Kalium, ist jener im unteren Temperaturbereich reaktiver. Jedoch ist die Reaktion auf Strohkoksen weniger Temperatur sensitiv, und es kommt bei hohen Temperaturen zu für katalytische Reaktionen typische Sättigungseffekte. Dies spiegelt sich in einer allgemein eher niedrigeren Aktivierungsenergie wider [40].

2.4.2. Eigenschaften der Aschen von Biobrennstoffen

Der Begriff Asche umfasst alle anorganischen und mineralischen Vergasungs- oder Verbrennungsrückstände von Brennstoffen. Bei nachwachsenden Biomassen werden diese während des Wachstumsprozesses in Form von Spurenelementen in die Feststoffmatrix eingelagert, hinzu kommen Verunreinigungen bei der Sammlung, Verarbeitung oder Vorbehandlung. Bei einer Pyrolyse verbleibt die Asche weitestgehend im Feststoff. Generell sind die Asche und ihre Zusammensetzung für Vergasungsprozesse wichtige Parameter. Neben ihrer katalytischen Wirkung, ist das Ascheschmelzverhalten ein kritischer Betriebsparameter für Vergasungsreaktoren. Ein Vergaser muss in einem Temperaturregime betrieben werden, in dem die Asche entweder fest bleibt und nicht klebrig wird, oder in dem sie vollständig aufschmilzt. Entsprechend wird die Reaktorfahrweise als trocken oder verschlackend bezeichnet. Wenn diese Vorgabe nicht eingehalten wird, kann es zu Verklumpungen und Anbackungen von klebriger Asche- und Brennstoffteilchen führen, was insbesondere bei Wirbelschichtverfahren problematisch ist. Bei einer verschlackenden Betriebsweise von Festbett- oder Flugstromvergäsern kann erstarrende oder zu langsam fließende Schlacke zur Verstopfung des Schlackeabzugs führen. Im schlimmsten Fall kann es zur Verstopfung des Rohgaskanals und damit zum sofortigen Ausfall des Vergasers führen.

Biomassestämmige Brennstoffe haben andere Aschezusammensetzungen und -gehalte als Kohlen, für die die großtechnischen, verschlackenden Vergaserkonzepte entwickelt wurden. Auch haben Biomassebrennstoffe je nach Art stark schwankende Ascheanteile, von ca. $x_A \leq 1\%$ bei Hölzern und zwischen $x_A = 5 - 25\%$ für Stroh [6, 44, 45]. Im Vergleich zu Kohlen, deren Asche vor allem aus Silicaten, Aluminiumerden, Kalziumverbindungen und Eisenoxiden besteht, haben Biomasseaschen typischer Weise einen geringeren Anteil an Aluminiumerden und Eisenoxiden. Im Gegenzug nehmen Verbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen in den Biomasseaschen beträchtliche Anteile ein. Die wichtigsten Elemente hiervon sind Kalium, Natrium und Kalzium [8, 40, 44, 46, 47], und oft liegen nicht unerhebliche Anteile dieser vor einer thermischen Behandlung in einer Verbindung mit Chlor vor [46, 47].

Zum Ascheschmelzverhalten (ASV) von Biomassebrennstoffen existieren einige Veröffentlichungen, wie die von Conda et al. zu Holzasche [48], die von Arvelakis et al. zum Vergleich des ASV einer Kohle und mehrerer Biomassen [49], sowie ein Beitrag von Berjonneau et al. zum Vergleich von Miscanthus- und Strohasche [50]. Jedoch sind sich die Autoren nur dahingehend einig, dass die Alkali- und Erdalkalimetallanteile eine bedeutende Rolle spielen. Conda et al. berichten, dass ihre Holzasche ohne ein Flussmittel keine fließfähige Schlacke bildet. Jedoch können die Autoren eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes und des Schmelzverhaltens von dem Verhältnis von Si zu Ca finden, das über SiO_2 eingestellt wird. Damit lassen sich Schlacken mit einem Schmelzpunkt zwischen $T_{SM} = 1250$ und 1500 °C bei einem molaren (Si/Ca)-Verhältnis von $1,5 - 4,0$ herstellen. Bezüglich des chemischen Quenchverfahrens ist jedoch interessant, dass die Ascheerweichungstemperaturen deutlich über einer angestrebten Gasaustrittstemperatur von $T = 800 - 900\text{ °C}$ liegt. Für Strohasche bzw. -Schlacke muss das nicht zutreffen. In der Arbeit von Arvelakis et al. wird von ähnlichem ASV von Holzaschen berichtet, jedoch wird für eine Maisstrohasche mit hohem

Kalium- und Magnesiumanteil sowie niedrigem Kalzium und Aluminiumgehalt eine Schmelztemperatur von $T_{SM} = 1050$ °C berichtet. Das bedeutet, eine Ascheerweichung tritt bereits unterhalb von $T_{SM} = 1050$ °C und darunter [46, 47] auf.

Berjonneau et al. haben experimentelle und theoretische Vergleiche einer SiO_2 -reichen Miscanthus- und einer K_2O -reichen Strohasche in Luftatmosphäre publiziert [50]. Sie berechneten thermodynamische Phasengleichgewichte mit dem Software-Paket „Factsage“ und untersuchten experimentell die Glas- und Kristallbildung in der flüssigen Schlackephase. Es werden Liquidustemperaturen zwischen $T_{SM} = 1228$ °C, bestimmt in einer geschlossenen Messkapsel, und $T_{SM} = 1240$ °C, bestimmt in einem offenem Gefäß, für die SiO_2 -reiche Schlacke angegeben. Bei der K_2O -reichen Schlacke, ist im offenen System festzustellen, dass sich erhebliche Anteile an K_2O verflüchtigen und die Schlacke erst bei $T_{SM} \approx 1374$ °C aufschmilzt. Im geschlossenen System stellt sich folglich eine andere Zusammensetzung in der festen und der flüssigen Phase ein, da keine flüchtigen Komponenten aus dem System entweichen können. Zudem weist das System eine Mischungslücke auf. Die beiden Phasen schmelzen in einem Temperaturbereich von $T_{SM} = 1230 - 1295$ °C auf.

Die Verflüchtigung von Aschekomponenten aus roher Biomasse oder Biokoks ist aus drei Gesichtspunkten problematisch. Zum einen verunreinigen die flüchtigen Bestandteile, meist Salze, das produzierte Gas und müssen daraus wieder entfernt werden. Zum anderen können sich niederschlagende Salze zu ungewünschten Anbackungen führen, und sie beschleunigen die Korrosion von Reaktorbauteilen und Downstreaumequipment [44, 46, 47, 51, 52]. Ein weiterer Grund ist, dass die flüchtigen Aschekomponenten, insbesondere Chlor- und Kaliumradikale, hemmend auf Gasreaktionen wirken können [53, 54, 55].

3. Biomassevergasung im Flugstrom und chemische Quenchverfahren

Im folgenden Kapitel wird ein knapper Überblick über industrielle Vergasungstechnologien gegeben, um den Stand der Technik und der Forschung zu dazulegen. Der Schwerpunkt liegt auf Verfahren die zur Vergasung von Biomasse geeignet sind, sowie auf Flugstromtechnologien mit Quenchverfahren.

3.1. Verfahren und Konzepte zur Biomassevergasung

Die Vergasung zum Zwecke der Brenngaserzeugung wird seit dem Jahr 1812, mit der Gründung der Londoner *Westminster Gas Light and Coke Company*, im industriellen Maßstab betrieben [56]. Seither wird die Vergasung in Festbettreaktoren unter Einsatz von stückigem Brennstoff betrieben. Mit der Erfindung von Luftzerlegungsanlagen durch Carl von Linde in den 1920-er Jahren wurde eine Prozessintensivierung möglich. Damit einher ging die Entwicklung von Wirbelschichtreaktoren, dem Winkler-Prozess, welcher deutlich höhere Raumzeitausbeuten erzielt. Eine weitere Steigerung hinsichtlich der Raumzeitausbeute stellen die Flugstromverfahren dar, welche in den 1940-er Jahren von Koppers und Trotzek entwickelt wurden. Seit ihrer Entwicklung werden alle drei Verfahrensarten stetig weiterentwickelt, um durch höhere Drücke und Temperaturen die Raumzeitausbeuten, sowie die Effizienz der Prozesse zu erhöhen. Die großtechnischen Verfahren arbeiten vorwiegend mit Kohle als Brennstoff, Müll und Biomasse gelten im Vergleich als minderwertige oder zumindest schwierige Brennstoffe [8].

Die Technologien, welche zur Vergasung von Biomassen oder biomassestämmigen Brennstoffen eingesetzt werden, sind stark an die der fossilen Kohle angelehnt, un-

Tabelle 3.1.: Charakteristische Betriebsdaten verschiedener Biomassevergasungsverfahren, angepasst nach [6]

Größe		Fest- bzw. Wanderbett ¹	Wirbelschicht	Flugstrom
Feststoffverweilzeit*	τ	1 – 6 h	1 – 30 min	1 – 10 s
Partikeldurchmesser	d_P	5 – 100 mm	10 – 100 mm	< 1000 μm
Ascheschmelzpunkt	T_{SM}	> 1000 °C	> 1000 °C	< 1000 °C
Reaktortemperatur	T	700 – 1250 °C ¹	700 – 900 °C	1300 – 1600 °C
Gasqualität	–	Kohlenwasserstoffe	Methan	u. U. geringe Methangehalte
	–	u. U. stark teerbeladen	teerbeladen	teerfrei
Kaltgaswirkungsgrad*	η_{KG}	hoch	mittel	niedrig
Sauerstoffbedarf*	ζ_{O_2}	niedrig	mittel	hoch

¹Je nach Bauart, Gegen- oder Gleichstrom, können Gasbeschaffenheitswerte oder Temperaturwerte starke Spreizungen aufweisen.

*ergänzt um Kohlevergasungsdaten aus [5]

terliegen jedoch anderen Begrenzungen der Betriebsparameter. Vergasungsverfahren werden ausgewählt und ausgelegt nach Brennstoffkriterien wie Aschegehalt und Ascheschmelzpunkt sowie Heizwert des Brennstoffs. Ein weiteres Entscheidungskriterium für die Betriebsparameter ist der Verwendungszweck des produzierten Gases in einem nachgeschalteten Prozess. In der Tabelle 3.1 sind die charakteristischen Merkmale der drei gängigen Vergasungsverfahren, Wander- bzw. Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromprozesse für Biomassebrennstoffe zusammengefasst. Die Flugstromtechnologie erweist sich auf den ersten Blick als wenig lukrativ, mit einem vergleichsweise niedrigen Wirkungsgrad und hohen technischen Anforderungen. Jedoch können Flugstromverfahren prinzipiell für jeden Brennstoff angepasst werden und produzieren ein relativ sauberes Gas und eine inerte Schlacke [8, 5, 6, 57]. Die angeführten Nachteile lassen sich durch ein großtechnisches zentrales Anlagenkonzept teilweise reduzieren, besonders wenn dadurch nachfolgende Prozessschritte wie Gasreinigung und Syntheseverfahren effizienter werden [58, 59]. In Tabelle 3.2 wird ein kurzer Überblick über bekannte industrielle und in der Entwicklung befindliche Flugstromverfahren gegeben. Daraus wird deutlich, dass es erhebliche Unterschiede in der Reaktorbauart und der Quenchausführung gibt, was weiterer Gegenstand dieser Arbeit ist. Im anschließenden Abschnitt werden die wichtigsten Biomasseflugstromverfahren vorgestellt.

3.1.1. Das Bioliq[®]-Verfahren des KIT

Bioliq[®] ist ein Verfahren zur Erzeugung von elektrischer Energie, Wärme und flüssigen Kraftstoffen, aus stückiger Biomasse mit einem integrierteren Flugstromverga-

Tabelle 3.2.: Die bedeutendsten kommerziell eingesetzten Flugstromvergasungsverfahren nach Higman [8], erweitert um mehrstufige und Biomasseverfahren

Prozess	Stufen ¹	Feed	Brennstoff	Reaktorwand	Rohgaskühlung
Koppers-Totzek	1	trocken	Kohle	Siedewasser	Abhitzekeessel
Shell SCGP Prenflo	1	trocken	Kohle	Kühlschirm	Gasquench Abhitzekeessel
Siemens	1	trocken	Kohle	Kühlschirm	Wasser-/ Gasquench
GE Energy	1	Slurry	Kohle	Ausmauerung	Wasserquench/ Abhitzekeessel
E-Gas ²	2	Slurry	Kohle	Ausmauerung	chem. Quench
MHI ^{3,5}	2	trocken	Kohle	Kühlschirm	chem. Quench
Eagle ^{4,5}	2	trocken	Kohle	Kühlschirm	chem. Quench
Carbo-V ^{®5} [57]	2	trocken	Holz	Kühlschirm	chem. Quench
Bioliq ^{®5} [60]	1	Slurry	Stroh	Kühlschirm	Wasserquench

¹ausschließlich Vergasungsstufen; ²ConocoPhillips USA; ³Mitsubishi Heavy Industries Japan; ⁴Electric Power Development Company Japan, ⁵Pilotanlage

sungsschritt. Es besteht aus dezentral betriebenen Schnellpyrolyseeinheiten, welche nah am Ort des Brennstoffaufkommens betrieben werden. Diese produzieren aus Stroh oder andersartiger Biomasse Pyrolysekondensat und festen Koks. Die Pyrolyseprodukte werden zu einer Suspension, auch Slurry oder BioSynCrude[®] genannt, vermischt und zu einer groß-technischen zentralen Vergasungsanlage transportiert. Dort wird die Slurry in einem Hochdruckreaktor, bei bis zu 80 bar und einer Temperatur von $T > 1200$ °C, im Flugstrom vergast. Der Vergaser besteht aus einem Kühlschirmreaktor auf dem die flüssige Schlacke sich als Korrosionsschutzschicht niederschlägt. Die Schlacke bildet einen flüssigen Film und läuft in ein Wasserbad ab. Der Reaktor wird mit einer wasserbetriebenen Quencheinheit abgeschlossen [60, 58]. Ein chemisches Quenchverfahren ist in der ersten Pilotanlage nicht vorgesehen. Allerdings bietet das Bioliq[®]-Verfahren diesbezüglich Potential, da die Kaltgaswirkungsgrade aufgrund der hohen Wassergehalte der Slurries [61] als niedrig eingeschätzt werden und in diesem Zug die Dampfanteile im Syntheserohgas entsprechend hoch sein werden.

Der hervorzuhebende Vorteil des Bioliq[®]-Verfahrens ist die Erzeugung eines Sekundärbrennstoffs, der Bio-Slurry, welche sich durch eine volumetrische Energiedichte auszeichnet, die um bis zu 16-fach höher sein kann als die von Stroh. Damit ist der Transport zu einer zentralen Vergasungseinheit wirtschaftlicher, auch die zentrale Vergasungseinheit erreicht mit zunehmendem Durchsatz niedrigere spezifische Verluste. Bei der Wahl des Brennstoffs gilt das Bioliq[®]-Verfahren als flexibel, so lange

dieser sich zu einer heizwerthaltigen Slurry verarbeiten lässt [59, 60, 61].

Energetisch nachteilig ist an diesem Konzept die separate Erzeugung der Slurries in einem Pyrolyseverfahren mit nachfolgender Abkühlung und Kondensation eines Großteils der Zwischenprodukte und ihre Wiedererwärmung und Verdampfung im Vergasungsreaktor. Insbesondere hohe Wassergehalte der Slurry wirken sich negativ auf den Vergasungswirkungsgrad aus [8, 61].

3.1.2. Das Carbo-V[®]-Verfahren von CHOREN

Das Carbo-V[®]-Verfahren der Firma CHOREN Industries GmbH aus Freiberg ist dem Bioliq[®]-Konzept dahingehend ähnlich, dass es sich auch um einen dreistufigen Prozess aus Pyrolyse, Vergasung und Synthese, zur Herstellung von synthetischem Kraftstoff handelt. Alternativ kann das produzierte Synthesegas auch energetisch zur Krafterzeugung genutzt werden. Es besteht aus einer Schweleinheit, welche die Aufgabe hat, bei Bedingungen von $T = 350 - 800 \text{ °C}$ und $p = 1 - 100 \text{ bar}$ ein Schwelgas aus Gasen und Dämpfen, sowie eine Koksfraktion zu erzeugen [62]. Das Schwelgas wird heiß in einen primären Vergasungsreaktor geleitet und im Flugstrom bei $T > 1400 \text{ °C}$ zusammen mit rückgeführtem Restkoks vergast [63, 64].

Das Kernstück des Verfahrens ist der Vergasungsreaktor. Dessen erste Bauart sieht einen Sekundärreaktor vor, welcher den Primärreaktor umgibt, dargestellt in Abbildung 3.1 (links). In diesem Sekundärreaktor wird unterhalb des Primärreaktors die Koksfraktion aus der Schweleinheit eingedüst, welcher endotherm mit dem heißen Rohgas reagiert [63, 65]. Das gekühlte, noch reagierende Rohgas umströmt den Primärreaktor, an dessen Innenwand die aufgeschmolzene Schlacke unter die Ascheerweichungstemperatur gekühlt wird, anhftet und so eine geschlossene Schutzschicht bildet. Der Schlackeaustrag aus dem Reaktor erfolgt ähnlich wie beim Bioliq[®] als Granulat über ein Wasserbad [65].

Die zweite, nachfolgende Bauart in Abbildung 3.1 (rechts) dargestellt, sieht die Umlenkung des heißen Rohgasstroms aus dem Primärreaktor in einen bodenbefeuchten, sich erweiternden Sekundärreaktor vor. Der Schwelkoks wird während der Umlenkung und während des Einströmens in den Sekundärreaktor eingedüst. Damit wird dem Primärreaktor quasi eine endotherme Wirbelschichtvergasung nachgeschaltet, und es werden damit längere Feststoffverweilzeiten, höhere Umsatzraten sowie niedrigere Gasaustrittstemperaturen erzielt [57]. Bei der beschriebenen endothermen Vergasung handelt es sich um eine verfahrenstechnische Umsetzung eines chemischen Quenchs.

Vorteile des Carbo-V[®]-Verfahrens liegen in dem theoretisch erreichbaren hohen Kaltgaswirkungsgrad, der durch die niedrigen Gasaustrittstemperaturen realisiert werden könnte, und in dem breiten Spektrum an Einsatzstoffen.

Zu den anzuführenden Nachteilen des Verfahrens zählt die beschränkte Anlagengröße durch die zentrale Anordnung der Schweleinheit und der Vergasungseinheit, wodurch die Anlagengröße aufgrund der lokalen Brennstoffverfügbarkeit von Biomassebrennstoffen beschränkt ist [31, 66]. Jedoch steigen die spezifischen Wirkungsgradverluste von Hochtemperaturanlagen mit sinkender Anlagengröße [58, 31]. Ein

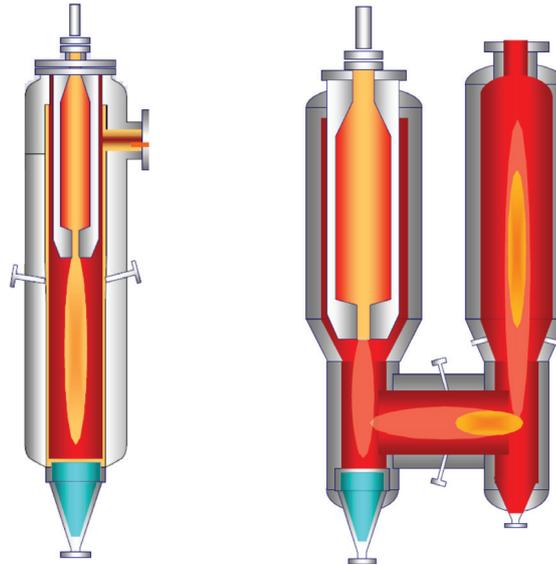


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des ersten (links) und des zweiten (rechts) Vergaserkonzeptes des Carbo-V[®]-Verfahrens [65, 57]

weiterer Nachteil ist der geringe Betriebsdruck der Vergasungseinheit, der eine Synthesegasverdichtung erfordert, bevor das Gas für eine Synthese bereitgestellt werden kann [60, 67].

3.1.3. Weitere Flugstromvergasungsverfahren für Biomasse

Es gibt keine weiteren Verfahren im Pilotmaßstab zur Vergasung *herkömmlicher Biomassen* im Flugstrom. Für Biomassen werden aufgrund der beschränkten Anlagengröße, ihrer hohen Reaktivität und der niedrigen Ascheschmelzpunkte meist Festbett oder Wirbelschichtreaktoren gewählt [6, 68, 69, 70]. Lediglich für Schwarzlaug, ein Nebenprodukt der Papierindustrie, gibt es einige *historische Verfahren*, die sich jedoch nicht durchsetzen konnten. Daran anknüpfend hat die schwedische Firma Chemrec AB in den 90-er Jahren ein gleichnamiges Verfahren entwickelt [8, 6, 71].

Das Chemrec[®]-Verfahren ist ein Flugstromvergasungsverfahren speziell für biomassestämmige Schwarzlaug. Das Verfahren besteht aus einem kopfbefeuerten Vergasungsreaktor, der entweder atmosphärisch oder bei $p = 30 \text{ bar}$ betrieben wird. Der Brennstoff fällt in industriellem Maßstab an bestimmten Standorten an, daher stellt sich die Frage von Brennstoffaufkommen und -verfügbarkeit sowie die Integration in Industriekomplexe der chemischen oder petrochemischen Industrie im Gegensatz zu herkömmlichen Biomassevergasungskonzepten nicht. Zudem hat die Schwarzlaug einige Eigenschaften, wie eine höhere Reaktivität und eine charakteristische Asche mit sehr alkalischen, natrium- und schwefelhaltigen Komponenten, die sie deutlich von herkömmlichen Biomassebrennstoffen unterscheiden. Daher ist es möglich Schwarzlaug bei niedrigerer Prozesstemperatur bei einem höheren Kaltgaswirkungsgrad zu vergasen [71].

3.2. Verfahren zur Erzeugung von Pyrolysekoks als Sekundärbrennstoff

Bei beiden Verfahren zur Vergasung von Biomasse im Flugstrom, dem Carbo-V[®]- und dem Bioliq[®]-Verfahren, wird, aus unterschiedlichen Gründen, dem primären Flugstromreaktor eine Pyrolyse vorgeschaltet. So wird bei beiden Prozessen ein Großteil der flüchtigen Bestandteile abgetrennt und so ein reaktiver Koks mit hoher Oberfläche erzeugt. Der kritische Punkt ist bei der Pyrolyse die Einbringung der Wärme, entweder direkt über einen Wärmeträger, wie im Bioliq[®]-Verfahren oder über den Kontakt mit einer extern beheizten Fläche. Schwelverfahren, wie im Carbo-V[®]-Verfahren realisiert, erzielen ähnliche Ergebnisse wie klassische Pyrolyseverfahren durch die Zugabe von geringen Mengen an Sauerstoff. Der Einsatz von Wärmeträgern oder Heizflächen erlaubt jedoch eine schnelle Aufheizung und hat damit Einfluss auf die Produktverteilung [10, 11, 12].

3.2.1. Technische Pyrolyseverfahren

Die Pyrolyseverfahren werden meist nach ihrer Verweilzeit in langsame, moderate und schnelle Pyrolyseverfahren unterschieden. Die charakteristischen Verweilzeiten sind:

- $\tau \geq 30 \text{ min}$ \rightarrow langsame Pyrolyse
- $\tau \geq 20 \text{ s}$ \rightarrow moderate Pyrolyse
- $\tau < 20 \text{ s}$ \rightarrow schnelle Pyrolyse

Die meisten technischen Konzepte konzentrieren sich auf eine Maximierung der Kondensatausbeute, wie auch das Bioliq[®]-Verfahren, und oft wird der Restkoks verbrannt, um die Wärme für die Reaktion zuzuführen. Unter diesen Voraussetzungen sind Verunreinigungen mit Wärmeträger, oft Sand, nicht relevant. Für die vorliegende Problemstellung ist jedoch ein möglichst wenig verunreinigter Koks erforderlich, und somit sind Verfahrenskonzepte mit einer wärmeübertragenden Fläche gegenüber einer direkten Beheizung mit einem Wärmeträger zu bevorzugen.

3.2.2. Einfluß der Pyrolysebedingungen auf die Reaktivität des Kokes

Im Allgemeinen wird mit höheren Aufheizraten ein reaktiverer Koks erzeugt, da die reaktive Oberfläche der Kokse zunimmt. Dieser Effekt kann, gerade bei sehr aschehaltigen Brennstoffen, von der katalytischen Aktivität von Aschebestenadteilen überlagert werden. Eine schnelle Aufheizrate geht meist mit starken Temperaturgradienten und entsprechend hohen Pyrolysetemperaturen einher. Jedoch gibt es eine kritische Peak-Temperatur ab welcher sich die Reaktivität nicht weiter erhöht, sondern abnimmt. Diese liegt bei $T \approx 550 \text{ °C}$ [12, 72]. Der Druck im Pyrolysereaktor hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität des Kokes [72].

3.3. Gasförmige Quenchbrennstoffe

Alternativ zu festem Biomasse-Pyrolysat kann auch ein gasförmiger Kohlenwasserstoff als Quenchbrennstoff eingesetzt werden. Göttlicher et al. haben von Untersuchungen mit einem Methan-Dampf-Gemisch in einem IGCC-Prozess mit chemischem Quench berichtet [73]. Propan in Form von LPG und dessen endotherme Zerfallsreaktion wird in der Metallurgischen Industrie zur Kühlung von Sonden eingesetzt [74]. Um eine nichtkatalytische, homogene und endotherme Umsetzung von Propan mit Wasserdampf und Kohlendioxid aus einem Syntheserohgas zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu bewirken, müssen die eingangs genannten Reaktionen (2.7) und (2.8) ablaufen.

Zu diesen gewünschten Reaktionen werden jedoch im angestrebten Temperaturbereich zwischen $T = 1500 - 900$ °C auch Nebenreaktionen hin zu organischen, teer- und rußartigen Produkten auftreten. Dies lässt sich aus Untersuchungen zur thermischen Zerfallsreaktion (Pyrolyse) und zur Oxidation schließen [75, 76, 77] aber auch aus Literatur, die sich mit der Wasserstofferzeugung aus leichten Kohlenwasserstoffen befasst [5, 78, 79, 80, 81, 82]. Von mehreren Autoren wurden detaillierte chemische Reaktionsmechanismen für die homogene Pyrolyse und Oxidation von leichten Kohlenwasserstoffen veröffentlicht welche den Aufbau von Rußvorläufern und Ruß beschreiben. Darin sind jedoch keine direkten Reaktionen von Propan mit H_2O oder CO_2 enthalten, jedoch kann Propan über Zwischenprodukte auf und abgebaut werden. Die Initialschritte sind bei niedrigen Temperaturen Zerfallsreaktionen und bei hohen Temperaturen Radikalreaktionen mit H - und OH -Radikalen [75, 77, 83, 84, 85].

4. Experimentelles Vorgehen und Methoden

Im folgenden Kapitel werden die Experimente, die verwendeten Versuchsapparaturen und die dazu gehörigen Auswerterroutinen beschrieben. Experimente wurden in zwei Thermowaagen (TGA), einem Fallrohrreaktor (FRR) und in der Versuchsanlage REGA durchgeführt.

4.1. REGA (Research Entrained Flow Gasifier)

Bei der REGA handelt es sich um eine kopfbefeuerte Flugstromvergasungsanlage am ITC-vgt des KIT-Großforschungsbereich, konzipiert um flüssige Brennstoffe und Brennstoffsuspensionen zu vergasen. Die Anlage erlaubt es unter *nahtechnischen* Bedingungen im Reaktionsraum und damit in reagierenden Gasströmen, orts aufgelöste Messdaten aufzunehmen [4, 86, 87]. Die Anlage besteht aus einer Brennstoffvorlage, einem Flugstromreaktor, einer Rohgaskühleinheit mit Tauchquenche, einem Saugzuggebläse sowie einer Fackel. Abbildung 4.1 zeigt ein vereinfachtes Fließschema der Anlage mit allen verfahrenstechnisch relevanten Teilen.

4.1.1. Aufbau und Betrieb der REGA

Die Zugabe des flüssigen Brennstoffs Monoethylenglykol erfolgt aus der Vorlage über eine Pumpeneinheit mit einem Coriolis-Durchflussmessgerät. Der Primärbrennstoff und das Vergasungsmittel, sauerstoffangereicherte Luft, werden am Kopf des Reaktors durch eine gekühlte 2-Stoffzerstäuberdüse aufgegeben, vermischt und zur Reaktion gebracht [86].

Das Reaktionsrohr besteht aus einem Al_2O_3 -Feuerfestbeton, umgeben von einer elektrischen Heizung mit drei individuell regelbaren Heizelementen, umgeben von einer Isolierschicht. Der Stahlmantel schließt den Vergaser ab. Der Vergaser ist 3 m lang und hat einen lichten Durchmesser von 280 mm. Das obere Ende des Reaktionsraumes bildet ein kreisförmiger Brennerstein mit einer konzentrischen Bohrung für die

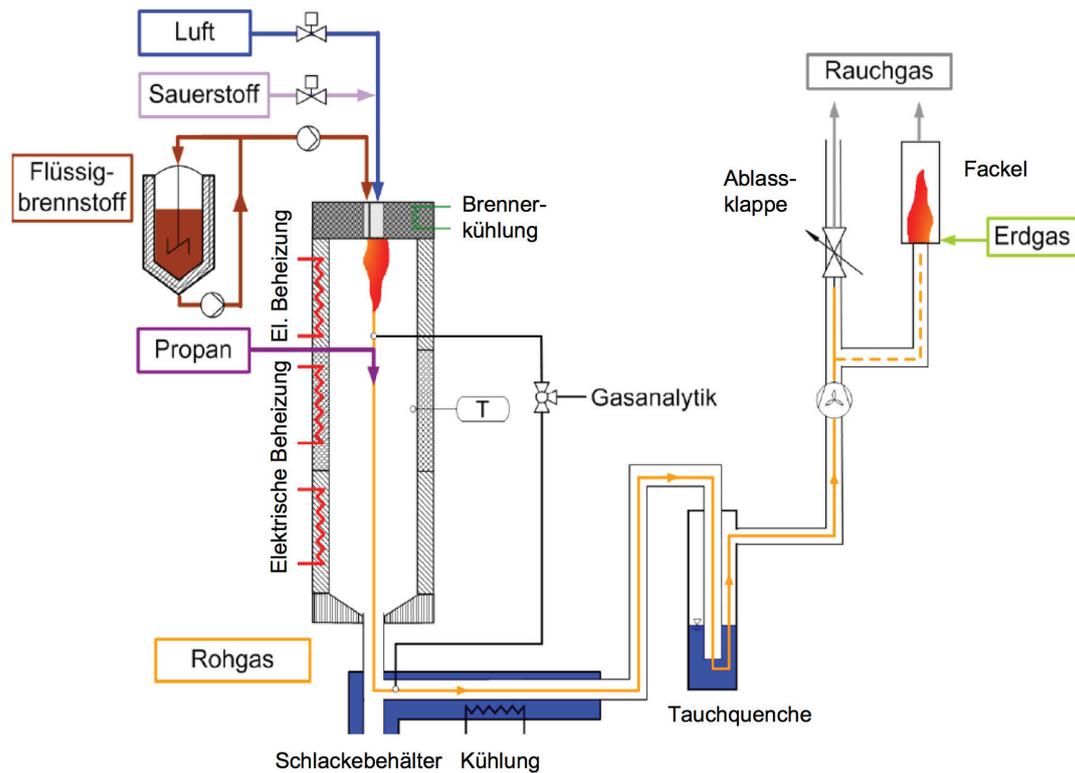


Abbildung 4.1.: Vereinfachtes Fließschema der REGA-Anlage

Brennerdüse. Eine Besonderheit der Anlage ist, dass die Brennerdüse mit Brennerstein axial verschiebbar ist, und so die Größe des Reaktionsraumes variiert werden kann. Die Lage der Brennerdüse blieb für die vorliegende Arbeit jedoch unverändert in der höchsten Position und damit das Reaktorvolumen größtmöglich. Am unteren Ende des Reaktors schließt sich ein Schlackebehälter an, in dem sich nicht umgesetzte Feststoffe oder flüssige Schlacke absetzen können. An der Wand sind in 333 mm Abstand zueinander entlang der Längsachse des Reaktors sieben Flansche für Sonden zur Eindüsung von Sekundärbrennstoff, Propan, und zum Abziehen von Gasproben sowie zum Einschieben von Thermoelementen oder Pyrometern angebracht. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Eindüsung von Propan als Sekundärbrennstoff 682 mm unterhalb der Primärbrennerdüse auf Ebene 1.0 erfolgt, und der nächste Zugang für eine Messung und Probennahme, die Ebene 1.1, liegt 333 mm darunter. Die Lage der Messebenen ist in der vereinfachten Konstruktionszeichnung in Abbildung 4.2 gekennzeichnet.

An die Brennkammer schließt oberhalb des Schlacketopfes ein Doppelrohrwärmeübertrager an, in dem das heiße Produktgas abgekühlt wird. Um die Temperatur des Gases weiter zu senken, ist eine Tauchquenche nachgeschaltet. Mit einer Temperatur $T < 60\text{ °C}$ strömt das Gas über einen Seitenkanalverdichter zur Fackel und wird dort verbrannt. Durch den Seitenkanalverdichter wird ein Unterdruck von ca. $0,8\text{ mbar}$ im oberen Teil der Anlage eingestellt, um ein Entweichen von Produktgasen zu verhindern.

Tabelle 4.1.: Betriebsdaten und Kennzahlen der REGA-Anlage

Größe	Symbol				
Länge	z	2720	–	3000	mm
Durchmesser	d_i			28	mm
Wandtemperatur	T_W	750	–	1200	°C
Primärbrennstoffstrom	${}^m\Phi_I$	2	–	14	kg/h
Sekundärbrennstoffstrom	${}^v\Phi_{II}$	0	–	0,68	m ³ /h

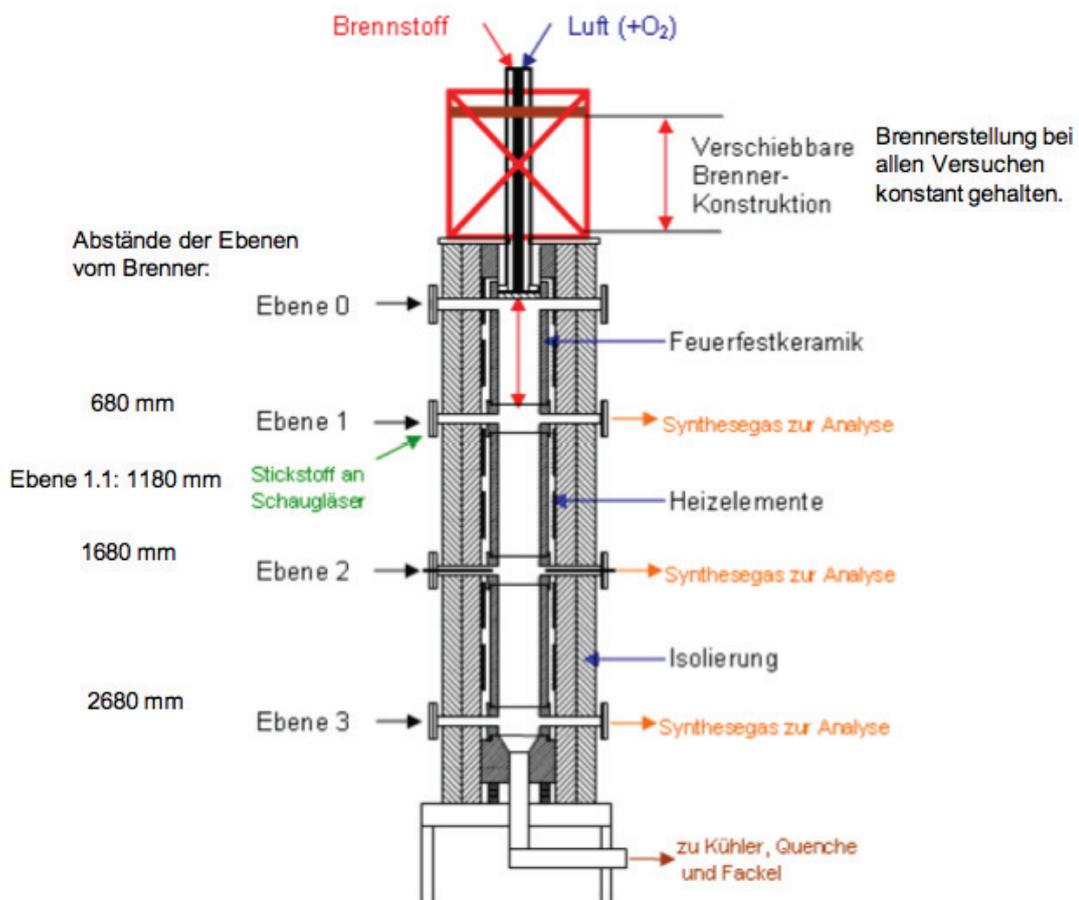


Abbildung 4.2.: Vereinfachte Konstruktionszeichnung des REGA-Reaktors

In der Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Anlagenkennzahlen für den Versuchsbetrieb zusammengefasst. Für die gesamte Arbeit gilt, dass alle angegebenen Volumenströme ${}^v\Phi$ grundsätzlich im NPT-Zustand angegeben werden.

Die Steuerung, Regelung und Messwerterfassung der gesamten Anlage erfolgt über ein auf LabView[®] basierendes Prozessleitsystem, gekoppelt über verschiedene Schaltschränke, inklusive einer Speicherprogrammierbaren Steuerung. Messdaten wie die Temperaturen, der Druck und die Produktgaszusammensetzung sowie die Feedströme und andere prozessrelevante Größen werden kontinuierlich aufgezeichnet und gespeichert. Zur Probennahme wird mittels einer auf $T = 120$ °C temperierten Sonde

Gas aus dem Reaktor über einen Partikelfilter abgesaugt und durch auf $T = 180\text{ °C}$ beheizte Schläuche zu ABB-Messgeräten geleitet. Permanentgase werden aus dem getrockneten Gasstrom ermittelt. Die Anteile der Gase CO , CO_2 und CH_4 werden mittels Infrarotspektroskopie mit einem URAS 14 und H_2 mit einem CALDOS 17 mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Der Volumenanteil des Sauerstoffs wird mit einem MAGNOS 106 gemessen, wofür die paramagnetische Eigenschaft des Gases genutzt wird. Die Bestimmung der Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff *Corg* erfolgt in einem Flammenionisations-Detektor (MULTI-FID 14) aus dem feuchten Messgas [88].

4.1.2. Propaninjektion

Die Propaninjektion erfolgt mittels einer öltemperierten ($T = 120\text{ °C}$) Sonde auf der Ebene E 1.0, welche mit einer Radialdüse bestückt ist. Die Düse wurde mittels Freistrahln-Korrelationen ausgelegt, um eine schnelle homogene Einmischung in das heiße Rohgas zu erreichen. Damit soll eine möglichst hohe Umsatzgeschwindigkeit und Abreaktion des gasförmigen Quenchbrennstoffs erreicht werden. Was sich an geringen radialen Konzentrationsgradienten erkennen lässt. Ausführungen zur Freistrahlntheorie und den entsprechenden Korrelationen sind im Anhang B.1 und in den folgenden Literaturstellen [89, 90, 91, 92, 93] zu finden.

4.1.3. Temperaturmessung

Die Gastemperaturen wurden mit einem Absaugthermoelement (AbsTE, in der Literatur auch als Absaugpyrometer bezeichnet) gemessen. Mit dieser Methode lassen sich Strahlungseinflüsse auf das verwendete Pt/Rh-Thermoelement Typ B minimieren. Das AbsTE besteht aus einer öltemperierten Sonde und einem Aufsatz aus einem doppelwandigen Keramikrohr in dem das Thermoelement liegt. Das heiße Rohgas wird von einer stickstoffgetriebenen Strahlpumpe über die Thermoelementperle abgesaugt, dabei wird die Gasgeschwindigkeit so lange erhöht, bis sich die angezeigte Temperatur nicht mehr ändert. Dann kann davon ausgegangen werden, dass der konvektive Wärmeübergang gegenüber dem Wärmeübergang durch Strahlung dominiert [94]. Details zum mechanischen und verfahrenstechnischen Aufbau des AbsTE sind in Anhang B.2 angeführt.

Das Thermoelement wurde in der Ebene 1.1 seitlich über einen Flansch in den Reaktor eingeführt, bis die Messspitze 10mm in den Reaktor hineinragte (bei $x = -130$). Nach der Aufnahme des Messpunkts wurde die Messspitze weiter in Intervallen bis an die gegenüberliegende Wand eingeschoben (Messpunkt bei $x = 130$) um das Temperaturprofil quer durch den Reaktor aufzunehmen.

4.1.4. Betriebspunkte der REGA-Anlage und deren Bilanzierung

Für die REGA Experimente sind zwei Grundeinstellungen (GE) gewählt worden, bei welchen die Größe des Sekundärbrennstoffstroms aus Propan entsprechend der

Tabelle 4.2.: Betriebseinstellungen der REGA-Anlage für die Experimente der Messreihen GE1 und GE2

Größe	${}^m\Phi_I$ kg/h	λ_I –	$y_{O_2, zu}$ –	${}^v\Phi_{II}$ m^3/h	Ψ –	${}^v\Phi_{N_2, Spl}$ m^3/h	$T_{WI, SW}$ °C	$T_{WII, SW}$ °C
GE 1	9,5	0,70	0,60	0,00	–	1,0	1195	950
				0,20	0,111			
				0,40	0,222			
				0,60	0,333			
GE 2	11,0	0,70	0,65	0,00	–	1,0	1195	950
				0,23	0,110			
				0,46	0,221			
				0,68	0,328			

Tabelle 4.2 variiert wurde. Das Propan wurde auf der Ebene 1.0 injiziert. In der Ebene 1.1 wurden mit dem AbsTE Temperatur- und Gaskonzentrationsprofile aufgenommen. Zur Überprüfung auf stationären Betrieb wurden am Ende des Reaktors kontinuierlich Gasproben genommen und analysiert.

Als Primärbrennstoff wurde technisches Monoethylglykol (Reinheit 99,5 ma.-%) und als Sekundärbrennstoff Propan 2.5 eingesetzt. Die Gase Sauerstoff und Stickstoff hatten eine Qualität von 4.0 und die trockene, ölfreie Druckluft wurde der hauseigenen Versorgung entnommen.

Anhand der folgenden Gleichungen (4.1)-(4.4), den Atombilanzen für C, H, O und N, lässt sich die REGA-Anlage bilanzieren und das trockene Produktgas ${}^v\Phi_{G, tr}$, der nicht umgesetzte Brennstoff ${}^n\Phi_{CH}$, das Wasser ${}^n\Phi_{H_2O}$, sowie der in die Anlage eintretende Falschluff ${}^n\Phi_{FL}$ ermitteln.

$$2 {}^n\Phi_{C_2H_6O_2} + 3 {}^n\Phi_{C_3H_8} = {}^v\Phi_{G, tr} \frac{y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4}}{V_m} + {}^n\Phi_{CH} \quad (4.1)$$

$$6 {}^n\Phi_{C_2H_6O_2} + 8 {}^n\Phi_{C_3H_8} = {}^v\Phi_{G, tr} \frac{2 y_{H_2} + 4 y_{CH_4}}{V_m} + 2 {}^n\Phi_{H_2O} + {}^n\Phi_{CH} \left(\frac{n_{H, CH}}{n_{C, CH}} \right) \quad (4.2)$$

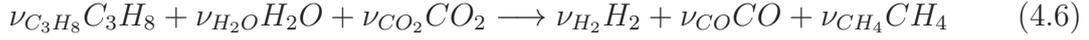
$$2 {}^n\Phi_{C_2H_6O_2} + 2 {}^n\Phi_{O_2} + 0,42 ({}^n\Phi_{Luft} + {}^n\Phi_{FL}) = {}^v\Phi_{G, tr} \frac{y_{CO} + 2 y_{CO_2}}{V_m} + {}^n\Phi_{H_2O} \quad (4.3)$$

$$2 {}^n\Phi_{N_2} + 1,58 ({}^n\Phi_{Luft} + {}^n\Phi_{FL}) = {}^v\Phi_{G, tr} \frac{1 - y_{H_2} - y_{CO} - y_{CO_2} - y_{CH_4}}{V_m} \quad (4.4)$$

Mit den aus der Bilanzierung erhaltenen Größen lassen sich der Kaltgas-, und der Synthesegaswirkungsgrad nach Gleichung (1.1) bzw. (1.2) berechnen. Nach der Gleichung (4.5) lässt sich der Umsatz zu gasförmigem Kohlenstoff X_C berechnen. Diese Größen dienen der Bewertung der Vergasung und der Qualität des erzeugten Gases.

$$X_C = \frac{(y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4}) {}^n\Phi_G}{2 {}^n\Phi_{C_2H_6O_2} + 3 {}^n\Phi_{C_3H_8}} \quad (4.5)$$

Zur Bewertung des Propanumsatzes zu Synthesegas und der Gastemperaturmessung auf Ebene 1.1 wurde die chemische Gleichung (4.6) formuliert. Die Stöchiometrie-koeffizienten ν_i werden aus der normierten Differenz der Produktgasströme ${}^n\Phi_i$, mit Propaneindüsung, zur Grundeinstellung, ohne Propaneindüsung, bestimmt. Aus der Stöchiometrie wird eine Reaktionsenthalpie nach (4.8) ermittelt. Diese wurde wiederum in die vereinfachte Energiebilanz nach (4.9) eingesetzt, um die Gastemperatur rechnerisch zu bestimmen.



$$\nu_i = \frac{{}^n\Phi_i({}^n\Phi_{C_3H_8} \neq 0) - {}^n\Phi_i({}^n\Phi_{C_3H_8} = 0)}{{}^n\Phi_{C_3H_8}} \quad (4.7)$$

$$\Delta H_R = \sum_{i=1} \nu_i H_{f,i}^\circ - \int_{T^\circ}^T \sum_{i=1} \nu_i c_{P,i} dT \quad (4.8)$$

$$\Phi_{RG,0} c_{P,RG,0} T_{RG,0} + \Phi_{C_3H_8} c_{P,C_3H_8} T_{C_3H_8} = \Phi_G c_{P,G} T_G + \Phi_{C_3H_8} \Delta H_R \quad (4.9)$$

Die Bildungsenthalpien $H_{f,i}$ und Wärmekapazitäten $c_{P,G}$ wurden dem Tabellenwerk von Barin [95] entnommen, an Polynomfunktionen angepasst und diese über den relevanten Temperaturbereich integriert. Die Stoffdaten sind im Anhang A.1 aufgelistet.

4.1.5. Reaktormodellierung REGA

Die Reaktormodellierung der REGA erfolgt mittels der ChemKin[®] 4.11 Software. Die Software ermöglicht, ein idealisiertes Reaktormodell (*PFR*, *CSTR*, *LFR* ...) auszuwählen und umfangreiche Elementarkinetikmechanismen auf die vorliegende Gasphase anzuwenden. Für die vorliegende Arbeit wird der zylindrische Ausschnitt des REGA-Reaktors zwischen der Ebene E1.0 und der Ebene E1.1 betrachtet und als *CSTR* berechnet. Es gelten dafür folgende Annahmen:

- Reaktorvolumen $V_R = \frac{1}{4} d_i^2 \pi \Delta z_{E1.0-1.1} = 0.0203 \text{ m}^3$
- Isothermer Reaktor $T_R = T_{G,E1.1}$
- Isobarer Reaktor $p_R = 1,0 \text{ bar}$
- Idealer, vollständig rückvermischter Reaktor *CSTR*
- *Startbedingungen sind* ${}^v\Phi_{RG}^{in} = {}^v\Phi_{RG}({}^v\Phi_{C_3H_8} = 0) + {}^v\Phi_{C_3H_8}$

Das so genannte *0D-CSTR-Modell* der ChemKin[®] Software basiert auf den Gleichungen (4.10)-(4.15), dem idealen Gasgesetz,

$$p = C_i \Re T \quad (4.10)$$

einem *Arrhenius-Ansatz* für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion und der Rückreaktion,

$$k_{j,fw} = k_{0,j} T^{b_j} e^{-\frac{E_{A,j}}{RT}} \quad (4.11)$$

$$k_{j,rw} = \frac{k_{j,fw}}{K_{equ,j}} \quad (4.12)$$

dem Reaktionsterm für die Speziesbilanz, mit einem Term zur Berücksichtigung von *Third-Body*-Reaktionen (TB-Reaktionen, deutsch: Reaktionen mit inerten Stoßpartnern) bzw. der TB-Aktivität vorliegender Spezies ($f_j = 1$ für Spezies mit gleicher TB-Aktivität und ohne TB-Reaktionen)

$$r_j = f_j \left(k_{j,fw} \prod_i C_i^{n_{i,j,fw}} - k_{j,rw} \prod_i C_i^{n_{i,j,rw}} \right) \quad (4.13)$$

und der Definition für die Verweilzeit,

$$\tau = \frac{\rho V}{m \Phi_{ein}} \quad (4.14)$$

sowie die Gleichung der Speziesbilanz,

$$0 = m \Phi_{ein} (x_{i,ein} - x_{i,aus}) + V \sum_{j=1} r_j \tilde{M}_i \quad (4.15)$$

Eine detaillierte Übersicht über das Modell und die Software ist in [96] zu finden.

Reaktionsmechanismus

Der hier verwendete Reaktionsmechanismus wurde von Richter und Howard et al. [85] zusammengestellt, um die Rußentstehung bei der Verbrennung von Acetylen, Ethylen und Benzol abzubilden. Bei dem vorliegenden Reaktionssystem von Syntheserohgas und Propan sind ebenso kurze Kohlenwasserstoffe und oxydierende Komponenten beteiligt, wenn auch kein freier Sauerstoff. Der Mechanismus beinhaltet neben den Hauptzerfallsreaktionen (4.16),(4.17) von 28 Propan- und 40 Propen-Nebenreaktionen aus der Zusammenstellung von Tsang [97]. Die Gleichungen (4.16) und (4.17) bilden dabei die initialen Reaktionsschritte für Propan. Über Zwischenschritte reagieren die beteiligten Spezies zu anorganischen Bestandteilen H_2 , H_2O , CO und CO_2 und organischen Nebenprodukten ab.



4.2. Fallrohrreaktor zur Untersuchung der Pyrolyse von Biokoksen

In dem Fallrohrreaktor zur Untersuchung der Pyrolyse von Biokoksen soll Biomassekoks eine Sekundärpyrolyse unterlaufen, unter Bedingungen ähnlich denen in einem Flugstromvergaser bzw. denen in einem chemischen Quenchreaktor. Kennzeichnend sind hierfür die hohen Temperaturen von $T > 1000\text{ °C}$ und die damit verbundenen hohen Aufheizraten, welche in der Größenordnung von $\kappa \approx 1000 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ liegen. Diese Bedingungen werden in Fallrohrreaktoren (FRR) nachgebildet [98, 99, 100].

4.2.1. Verfahrenstechnische Beschreibung des Fallrohrreaktors

Bei dem Fallrohrreaktor (FRR) handelt es sich um ein beheizbares keramisches Reaktionsrohr. Dieses ist eingebettet in die FRR-Anlage bestehend aus Gasversorgung, Probenschleuse, Reaktor mit Heizung, Gasaufbereitung und Analytik. Die mittels der FRR-Anlage erzeugten Daten dienen dazu, die Reaktionskinetik und den Reaktionsmechanismus der Sekundärpyrolyse zu untersuchen und zu bestimmen. Ein Fließschema der Anlage ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

Die Gasversorgung der Anlage besteht aus drei thermischen Massedurchflussreglern (engl. Mass Flow Controller; MFC) für Gase der Firma Bronkhorst [101]. Diese regeln den Gasfluss an N_2 welches als Träger-, Inert- und Quenchgas fungiert. MFC V001 regelt den Trägergasstrom ${}^v\Phi_{N_2, V001}$ welcher durch die Probenschleuse (B001) in den Reaktor (B002) fließt. Dieser trägt die aufgegebene Koksprobe in das Reaktionsrohr. Dort wird der erste mit einem zweiten N_2 -Strom ${}^v\Phi_{N_2, V002}$, geregelt durch den MFC V002, gemischt und in die heiße Reaktionszone befördert. Das Reaktionsrohr besteht aus einer Al_2O_3 -basierten Keramik und ist hochtemperaturbeständig, gasdicht und inert [102]. Beheizt wird der Reaktor über drei unabhängig geregelte Heizelemente. Am Ende des Reaktors wird der N_2 -Quenchstrom ${}^v\Phi_{N_2, V003}$ mittels des MFC V003 zugegeben. Vom Reaktorauslass fließt das Reaktionsgas über den Sintermetallfilter F006 in den Abzug und teilweise in den Analytikstrang. Die Rohrleitung zur Analytik ist beheizt und isoliert, um Kondensation von Pyrolyseprodukten zu vermeiden, und führt über einen Filter F010. Die Leitung zur Messung der organischen Produktanteile C_{org} führt direkt in das FID-Messgerät Q101 und über eine Kühlfalle in den Abzug. Der Abzweig zur Analyse der anorganischen Gase (H_2 , H_2O , CO , CO_2) und von Methan führt über eine Kühlfalle zu den Messgeräten Q104-107 und in den Abzug. Die Messbereiche der Regler und der Messgeräte sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Für die Bestimmung der organischen Produkte der Sekundärpyrolyse wurde anstelle des Sintermetallfilters F006 eine Teerfalle bestehend aus 3 Waschflaschen eingesetzt. Diese wurden mit 35 ml Methanol bei $T = 0\text{ °C}$ betrieben. Um die für die Analytik nötige Menge an Pyrolyseprodukt zu erhalten, wurden die Produkte von 10 Versuchen in der Teerfalle gesammelt und die Waschflüssigkeit (Methanol) im Anschluss in einem GC-MS analysiert.

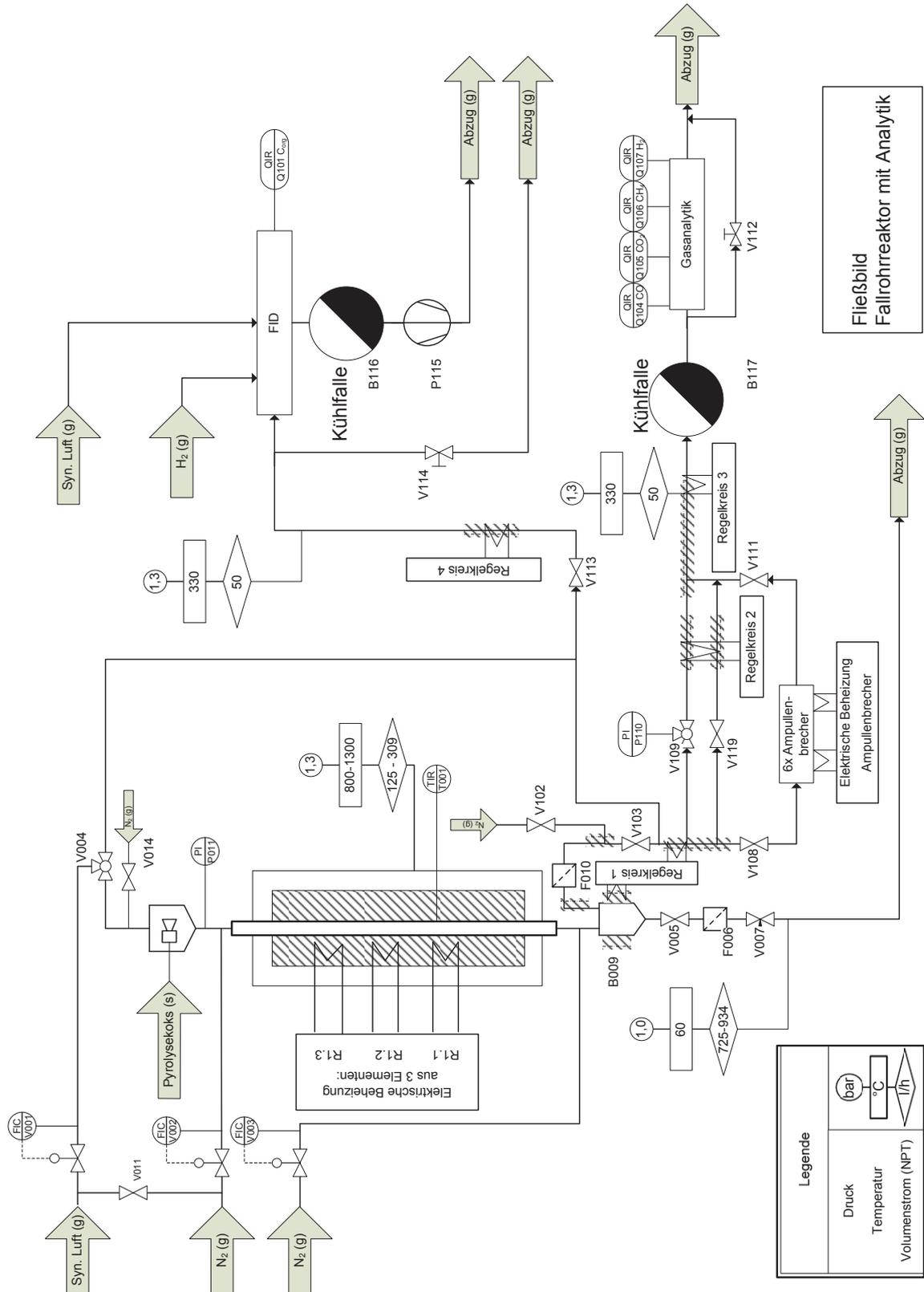


Abbildung 4.3.: Fließschema des Fallrohrreaktors zur Untersuchung der Pyrolyse von Biokoksen bei chemischen Quenchbedingungen

Tabelle 4.3.: Regel- und Messbereiche der N_2 -Massendurchflussregler und der integrierten Messstellen sowie der Analytik in der FFR-Anlage

FIC in $\frac{l}{h}$	TIC / PI	QIR
V001 0...93	R1.1/2/3 0...1350 °C	Q104/5/6/7 0...5%
V002 0...216	R2 0...350 °C	Q101 0...10 ⁶ $\frac{mg}{m^3}$
V003 0...2,2 · 10 ³	P101 0...1,0 bar	

Tabelle 4.4.: Betriebsdaten und Abmessungen der Fallrohrreaktor-Anlage

Proben- menge Koks m_K in mg	Reaktorinnen- durchmesser $d_{R,i}$ in mm	Reaktor- länge L_R in mm	Ofenlänge L_O in mm	Rohrleitungs- temperatur T_{RL} in °C	Kühlfallen- temperatur T_{KF} in °C
80	12	800	700	330	0

Die Fallrohrversuche zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Sekundärpyrolyse wurden unter Variation der Temperatur T und aufgrund der zu erwartenden Folge-reaktion unter Variation der Verweilzeit τ durchgeführt. Die Verweilzeit wurde dabei über den Volumenstrom an Trägergas ${}^v\Phi_{N_2}$ eingestellt. Für die graphische Darstellung der Messergebnisse in Abhängigkeit der Verweilzeit in Abschnitt 6.2 wird die normierte Verweilzeit Θ gemäß Gleichung (4.18), mit ${}^v\Phi_{N_2,Ref}^\circ = 135 \frac{l}{h}$, verwendet.

$$\Theta = \frac{{}^v\Phi_{N_2,Ref}^\circ}{{}^v\Phi_{N_2}^\circ} \quad (4.18)$$

4.2.1.1. Bestimmung der Reaktortemperaturprofile

Die Temperatur der Wand des Reaktionsrohrs wird über Heizelemente geregelt. Aufgrund von Wärmeverlusten an die Umgebung und durch Einströmzonen am Kopf des Reaktors, bilden sich entlang der Längsachse Temperaturprofile aus. Diese wurden über ein *Typ K*-Thermoelement gemessen. Das Thermoelement wurde so geführt, dass es Kontakt mit der Wand hatte, und es wurde die Annahme gleicher Temperatur von Reaktorwand und der Thermoelementmessspitze getroffen. Das Thermoelement wurde stichprobenartig zwischen den Messungen mit einem kalibrierten Thermoelement verglichen und zeigte eine Abweichung innerhalb der Reproduzierbarkeit von $\Delta T < 5$ K.

Die Temperatur der Gasphase zu messen, ist nicht ohne Einschränkungen möglich, da die Temperatur an der Messspitze des Thermoelements abhängt von den dort auftretenden Wärmetransportmechanismen. Es handelt sich dabei um die Strahlung auf die Messspitze, abgegeben von der Reaktorwand sowie von der Konvektion durch das umströmende Gas und die Konduktion durch die Anschlussdrähte. Mittels eines Doppelperlenthermoelements und einer Strahlungskorrektur nach Gleichung (4.19)

Tabelle 4.5.: Abmessungen des Doppelperlenthermoelements *Typ S*

d_1	d_2	d_{Draht}	Messbereich
μm	μm	μm	$^{\circ}C$
250	500	80	$-200 \dots 1700 \pm 0,2\%$

lassen sich diese Effekte korrigieren. Die Gleichung resultiert aus Energiebilanzen um die Messspitzen, in denen Strahlungswärme- und Konvektionswärmeströme berücksichtigt werden. Diese Doppelperlen-Methode ist eine etablierte Methode, um lokale Temperaturen in heißen Strömungen zu messen [94, 103]. Die Methode ist anwendbar, wenn das Gas die beiden Perlen laminar umströmt, Wärmeabfluß über die Anschlussdrähte minimiert ist und die Perlen unterschiedlich große Oberflächen bei gleichen Materialeigenschaften aufweisen. Die Wärmeleitung wird durch eine konstruktive Maßnahme, möglichst geringe Leitungsdurchmesser der Anschlussdrähte $d_{Draht} < d_1$, minimiert. Die Thermoelementabmessungen sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst. Für jede Messung wurden die Werte der Thermoelemente durch einen Datatrans 9540 Datalogger mit Kaltstellenkompensation über eine Messzeit von $t = 3 \text{ min}$ aufgezeichnet und gemittelt.

$$T_G = \frac{T_2 B - T_1}{B - 1} \quad (4.19)$$

$$B = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \left(\frac{T_1^4 - T_W^4}{T_2^4 - T_W^4} \right) \quad (4.20)$$

Es gilt vereinfachend $\alpha_i \propto Nu_i$, $Nu_i \propto \sqrt{Re_i}$ sowie $Re_i \propto d_i$ und damit (4.19). Eine detaillierte Herleitung der Gleichungen befindet sich im Anhang B.3.2. Dieser enthält auch einen Vergleich von gemessenen Temperaturen und von berechneten Temperaturprofilen.

Die gewonnenen Temperaturmesswerte für die Wand gehen über Anpassungen an Polynomfunktionen in das im nachfolgenden Abschnitt 4.2.2 vorgestellte Modell ein. Die Gastemperaturen werden zur Validierung der im Modell enthaltenen Energiebilanz genutzt.

4.2.2. Mathematisches Modell zur Beschreibung des Fallrohrreaktors

Um die Versuche in dem Fallrohrreaktor hinsichtlich der Reaktionskinetik der Pyrolysereaktionen auswerten zu können, ist es notwendig, den Reaktor hinsichtlich Stoff und thermischer Energie der beteiligten Stoffe zu bilanzieren. Dafür wird im Folgenden ein mathematisches Modell entwickelt, welches die im Reaktor befindlichen Gase und den Feststoff hinsichtlich ihrer Temperatur und Zusammensetzung beschreibt. Das Modell wird für eine Parameteranpassung zur Bestimmung der Parameter der Reaktionskinetik genutzt.

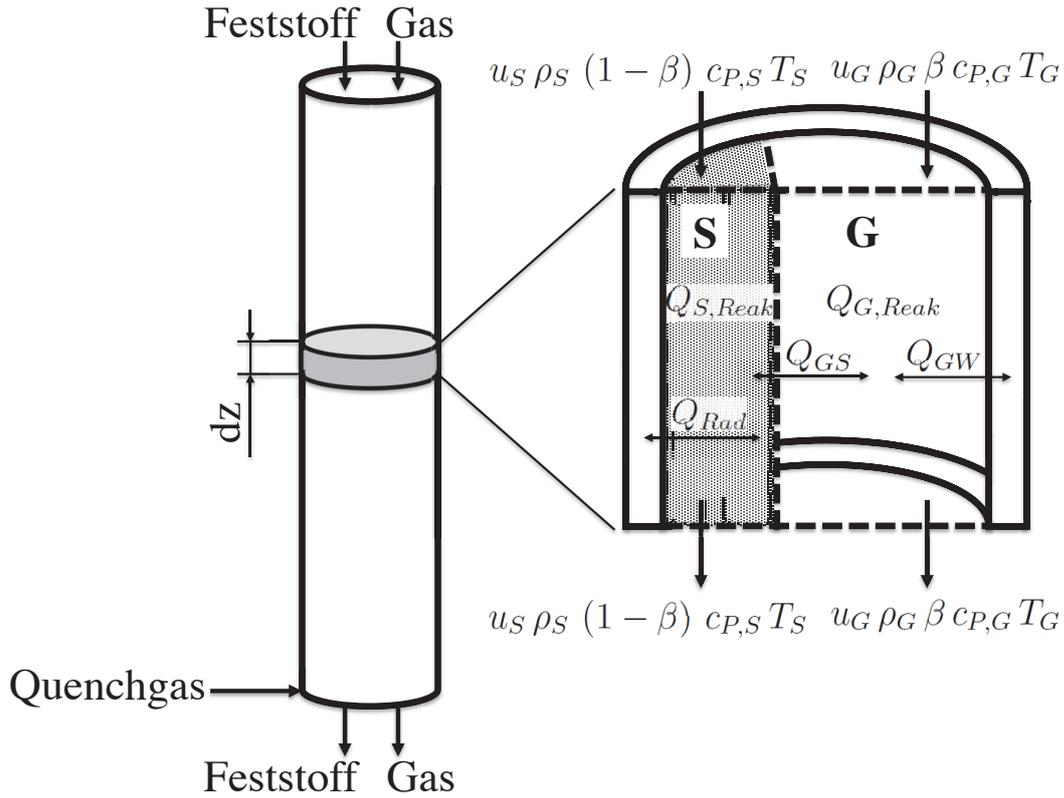


Abbildung 4.4.: Bilanzraum des FRR mit den eintretenden Stoff-, bzw. thermischen Energieströmen

4.2.2.1. Bilanzraum, Bilanzgrößen und allgemeine Annahmen zur Modellierung des FRR

Das Modell beschreibt das beheizte Reaktionsrohr von dem Eintritt der Gasströme mit dem zugeführten Koks in die beheizte Zone, bis zur Stelle, an der der N_2 -Quenchstrom eintritt. Die Geometrie des Bilanzraumes ist ein Zylinder mit den Abmessungen $d_{R,i} = 12 \text{ mm}$ und $L_R = 800 \text{ mm}$ (siehe Tab. 4.4). Der Zylinder wird differentiell betrachtet und in zylinderförmige Volumenelemente mit der Länge dz aufgeteilt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.4 gezeigt, um dies zu veranschaulichen.

Die Bilanzgrößen sind die Massen m_i der anorganischen Gase H_2 , H_2O , CO , CO_2 , sowie des inerten N_2 und der organischen Gase, zusammengefasst als C_{org} , in einem Volumenelement. In der Feststoffphase werden die Massen m_i des Primärkokes $K1$, des Sekundärkokes $K2$ und die der Koksfeuchte KF , je Volumenelement bilanziert. Weiter wird für beide Phasen, Gas und Feststoff, die thermische Energie gemäß Gleichung (4.21) bzw. (4.22), bilanziert.

$$q_G = \sum_{i=1}^6 m_i c_{P,G} T_G \quad (4.21)$$

$$q_S = \sum_{i=7}^9 m_i c_{P,S} T_S \quad (4.22)$$

Um die Gleichungen des FRR-Modells aufzustellen werden folgende Voraussetzungen und allgemeine Annahmen formuliert:

- Ideales Verhalten der Gasphase
- Volumen und Oberfläche des Feststoffs sind konstant
- Isobarer Reaktor $p_R = 1,3 \text{ bar}$
- Idealer Propfstromreaktor *PFR*

Mit Hilfe dieser Annahmen lassen sich im folgenden Abschnitt die Gleichungen zur Beschreibung des FRR entwickeln.

4.2.2.2. Bilanzgleichungen des FRR

Für die Bilanzierung eines homogenen Systems gilt grundsätzlich die Stoffbilanz (4.23) und die Energiebilanz (4.24):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla (u \rho_i) + \nabla (D_i \nabla \rho_i) + \sum \nu_{ij} r_j \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial t} = -\nabla (u \rho c_p T) + \nabla (\lambda \nabla T) + \sum Q_k \quad (4.24)$$

Für ein stationäres System mit dem Speicherterm $\frac{\partial(\rho_i)}{\partial t} = 0$ bzw. $\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = 0$ und unter Vernachlässigung des Diffusionsterms $\nabla (D_i \nabla \rho_i) = 0$ bzw. $\nabla (\lambda \nabla T) = 0$ reduziert sich der Ausdruck für die allgemeine Stoffbilanz, für eine räumliche Dimension, nach (4.23) zu:

$$\frac{\partial (u \rho_i)}{\partial z} = \sum \nu_{ij} r_j \quad (4.25)$$

Hierbei bezeichnet der Index i die Spezies und der Index j die jeweilige Reaktion. Die beiden heterogenen Vergasungsreaktionen werden mit einem LH-Ansatz modelliert. Dafür werden die Partialdrücke der beteiligten Gase benötigt, welche nach dem Dalton'schen Gesetz in (4.26) berechnet werden.

$$p_i = \frac{\rho_i}{\tilde{M}_i \sum \frac{\rho_i}{\tilde{M}_i}} p_R \quad (4.26)$$

Die Geschwindigkeiten der Reaktionen (Index $j = 1 - 7$, siehe Tab. 4.6) sind allgemein gemäß Gleichung (4.27) definiert und beschreiben die Massenänderung einer Komponente i in einem definiertem Reaktorvolumen.

$$r_j = \frac{\partial m_{ij}}{\partial t V_R} \quad (4.27)$$

Die Pyrolysereaktion wird als Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Kokes berechnet. Ähnliches gilt für die Vergasungsreaktionen, wobei der Einfluss der gasförmigen Reaktionspartner nach dem LH-Ansatz in k_j zusammengefasst ist welcher r_m in Gleichung (2.16) entspricht ($j = \{2 - 4\}$, siehe Tab. 4.6). Die Gasreaktionen werden nach dem Potenzansatz ($j = \{5 - 7\}$) und die Verdampfung ($j = \{1\}$) wiederum nach einem Ansatz für 1. Ordnung berechnet [104]. Nach folgender Gleichung (4.28) sind die Ansätze zusammengefasst.

$$r_j \begin{cases} = k_j (1 - \beta) x_w \rho_K & \text{für } j = \{1\} \\ = k_j (1 - \beta) (1 - x_w) \rho_K & \text{für } j = \{2 - 4\} \\ = k_j \beta \prod \rho_i^{n_i} & \text{für } j = \{5 - 7\} \end{cases} \quad (4.28)$$

Für die organischen Bestandteile sowie die weiteren betrachteten gasförmigen Stoffe, indiziert mit G , gilt unter Berücksichtigung des Gasphasenanteils β ,

$$\frac{\partial (u_G \beta \rho_{G,i})}{\partial z} = \sum_{j=1}^7 \nu_{i,j} r_j \quad (4.29)$$

Analog dazu gilt für die beteiligten Feststoffe,

$$\frac{\partial (u_S (1 - \beta) \rho_S)}{\partial z} = \sum_{j=1}^7 \nu_{i,j} r_j \quad (4.30)$$

Neben den Stoffbilanzen (4.29) und (4.30) müssen die folgenden Energiebilanzen gelöst werden, um die Temperatur der beiden Phasen Gas G und Feststoff/Koks S zu kennen. Es lautet somit die Energiebilanz für das Gas (4.31):

$$\frac{d(u_G \rho_G \beta c_{P,G} T_G)}{dz} = - \sum_{kg=1}^3 Q_{kg} \quad (4.31)$$

Analog dazu lautet die Energiebilanz des Feststoffs:

$$\frac{d(u_S \rho_S (1 - \beta) c_{P,S} T_S)}{dz} = \sum_{ks=1}^3 Q_{ks} \quad (4.32)$$

Die Quellterme Q beschreiben die Wärmeströme über die Phasen- bzw. Bilanzgrenzen hinweg und die durch chemische Reaktionen freigesetzten Wärmeströme. Die Quellterme inkl. der Transportterme werden homogenisiert und bilden innerhalb eines betrachteten Volumenelementes keine Gradienten aus. Der Quellterm Q_{GS} beschreibt den Wärmeübergang zwischen Feststoff und umgebender Gasphase.

$$Q_{GS} = \alpha_{GS} a_S (T_G - T_S) \quad (4.33)$$

Darin ist a_S die spezifische äußere Partikeloberfläche des Feststoffs und beschreibt die Phasengrenzfläche zwischen Gas und Partikeln. Dieser Term ist in gleicher Form, mit unterschiedlichem Vorzeichen in beiden Bilanzgleichungen für Gas und Feststoff enthalten.

$$a_S = \frac{A_P}{m_P} (1 - \beta) \rho_{K,0} \quad (4.34)$$

Der Gasphasenanteil β im Flugstrom nimmt mit steigender Temperatur und mit Gasbildung durch Reaktionen zu. Er wird über folgende Gleichung berechnet:

$$\beta = \frac{v\Phi_G}{v\Phi_G + \frac{m\Phi_S}{\rho_{K,0}}} \quad (4.35)$$

Die Gleichung (4.35) beinhaltet die Annahme, dass sich das Volumen der Feststoffpartikeln im Gegensatz zu dem des idealen Gases und damit die für die Wärmeübertragung relevante äußere Oberfläche einer Partikel nicht ändert.

Die Übertragung von Wärme zwischen Wand und Partikel durch Strahlung wird, stark vereinfacht, mit dem Quellterm Q_{Rad} beschrieben.

$$Q_{Rad} = \sigma_{SB} \varepsilon a_S (T_W^4 - T_S^4) \quad (4.36)$$

Die Reaktionswärme $Q_{S,Reak}$ wird in der Energiebilanz des Feststoffs berücksichtigt, wenn ein fester Reaktionspartner an der Reaktion beteiligt ist. Dies ist stets, außer bei der Wasser-Gas-Shift-Reaktion der Fall. Für diese eine Reaktion wird die Reaktionswärme der Gasphasenbilanz zugeschlagen.

$$Q_{S,Reak} = \sum_{j=1}^5 \Delta_R H_j r_j \quad \text{für } j = \{1 - 5\} \quad (4.37)$$

$$Q_{G,Reak} = \sum_{j=6}^7 \Delta_R H_j r_j \quad \text{für } j = \{6, 7\} \quad (4.38)$$

Zusätzlich erwärmt sich das Gas durch den Kontakt zum beheizten Reaktionsrohr, bzw. dessen Wand.

$$Q_{GW} = \frac{4 \alpha_W (T_W - T_G)}{d_R} \quad (4.39)$$

Unter Berücksichtigung der Transportterme und aller Quellterme lautet somit die Bilanz für das Gas:

$$\frac{\partial (u_G \rho_G \beta c_{P,G} T_G)}{\partial z} = \frac{4 \alpha_W (T_W - T_G)}{d_R} - \alpha_{GS} a_S (T_G - T_S) + Q_{G,Reak} \quad (4.40)$$

Die Geschwindigkeit des Gases u_G wird berechnet aus dem Volumenstrom und der vom Gasvolumenstrom zu durchströmenden Fläche, gemäß Gleichung (4.41).

$$u_G = \frac{v \Phi_G}{A_R \beta} \quad (4.41)$$

Unter Berücksichtigung der Transportterme und aller Quellterme lautet die Bilanz für den Feststoff:

$$\frac{\partial (u_S (1 - \beta) \rho_S c_{P,S} T_S)}{\partial z} = \alpha_{GS} a_S (T_G - T_S) + \sigma \varepsilon_P a_S (T_W^4 - T_S^4) + Q_{S,Reak} \quad (4.42)$$

Die Geschwindigkeit des Feststoffs in Fallrohren addiert sich aus der Gasgeschwindigkeit und der statischen Sinkgeschwindigkeit der Partikeln [105, 106].

$$u_S = u_G + u_{stat} = \frac{v \Phi_G}{A_R \beta} + \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\rho_S - \rho_G}{\rho_G} \frac{g d_P}{C_d}} \quad (4.43)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit der Feststoffpartikeln in Wirbelbettreaktoren lässt sich ebenso mit obiger Gleichung beschreiben. Jedoch strömt das Gas entgegen der Gravitation in vertikaler Richtung und hält fluidisierte Partikeln damit entweder in der Schwebelage, wenn $u_S \leq 0$ oder trägt sie mit der Strömung aus. Für diesen Fall muss $u_S > 0$ sein. Die Kräfte welche auf von Gas umströmte Partikeln wirken, sind im wesentlichen die Gewichtskraft und Widerstandskraft gegen Strömung. Letztere lässt sich mit Hilfe des Widerstandswerts C_d berechnen. Kunii und Levenspiel [106] geben unter Berücksichtigung der C_d -Korrelationen, in verschiedenen Re -Zahlbereichen für die Sinkgeschwindigkeit u_{stat} von kleinen, kugelförmigen Partikeln die Gleichung (4.44) an.

$$u_{stat} \begin{cases} = \frac{g(\rho_S - \rho_G) d_P^2}{18 \mu_G} & \text{für } Re_P < 0,4 \\ = \left[\frac{4(\rho_S - \rho_G)^2 g^2}{225 \rho_G \mu_G} \right]^{\frac{1}{3}} d_P & \text{für } 0,4 < Re_P < 500 \\ = \left[\frac{3,1 g(\rho_S - \rho_G) d_P}{\rho_G} \right]^{\frac{1}{2}} & \text{für } 500 < Re_P < 2 \cdot 10^5 \end{cases} \quad (4.44)$$

Mit der relativen Sinkgeschwindigkeit der Partikeln u_{stat} aus (4.43) lässt sich die Nu -Zahl für den Wärmeübergang zwischen Partikeln und Gas, anhand der Beziehungen für eine umströmte Einzelpartikel bzw. Kugel, berechnen [107]:

$$Nu = 2 + \sqrt{\left(0,6442 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,37 Re^{\frac{4}{5}} Pr}{1 + 2,443 Re^{\frac{1}{10}} (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)}\right)^2} \quad (4.45)$$

Damit berechnet sich der Wärmeübergangs Koeffizient α_{GS} zu:

$$\alpha_{GS} = \frac{Nu \lambda_G}{d_P} \quad (4.46)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α_W für die Rohrströmung des Gases berechnet sich gemäß den Gleichungen (4.47)-(4.49) [107].

$$Nu_W = \left(3,66^3 + 0,7^3 + \left(1,615 Gz^{\frac{1}{3}} \right)^3 + \left(\frac{2}{(1 + 22 Pr)^{\frac{1}{6}}} Gz^{0,5} \right) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.47)$$

$$Gz = Re Pr \left(\frac{d_R}{z} \right) \quad (4.48)$$

$$\alpha_W = \frac{\lambda_G}{d_R} \quad (4.49)$$

Tabelle 4.6.: Reaktionsgleichungen des Sekundärpyrolysesystems mit Vergasungsreaktionen und Verdampfung der Koksfeuchte

j	Reaktion	stöchiometrische Gleichung
1	Verdampfung	$KF \longrightarrow H_2O$
2	H_2O -Vergasung	$K1 + K2 + H_2O \longrightarrow CO + H_2$
3	CO_2 -Vergasung	$K1 + K2 + CO_2 \longrightarrow 2CO$
4	Sekundärpyrolyse	$K1 \longrightarrow \nu_{K2,PY}K2 + \nu_{G,PY}Gas + \nu_{Corg,PY}Corg$
5	Degradation	$Corg \longrightarrow \nu_{K2,DE}K2 + \nu_{G,DE}Gas$
6	WG-Shift (Hin)	$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$
7	WG-Shift (Rück)	$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$

4.2.2.3. Berücksichtigte Reaktionen und ihre kinetischen Parameter

Die in Betracht gezogenen chemischen Reaktionen sind, neben den Reaktionen nach dem Shafizadeh-Mechanismus für die Sekundärpyrolyse und ihre Folgereaktionen, die Vergasungsreaktionen (2.1) und (2.2) sowie die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (2.10), aufgelistet in Tabelle 4.6. Die kinetischen Parameter und ihre Quellen, sofern diese der Literaturentnommen sind, sind in der Tabelle 4.7 aufgelistet. Das Spülgas, Stickstoff, wird als inert betrachtet.

Bei der aufgeführten Verdampfung handelt es sich um keine Reaktion im eigentlichen chemischen Sinne, sondern um einen Desorptionsvorgang von H_2O aus der porösen Feststoffmatrix in den umgebenden Gasraum. Der Vorgang wird auch analog zu chemische Reaktionen mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben, und in gasförmigem Zustand steht H_2O als Reaktionspartner für die Vergasung zur Verfügung. Wegen der analogen mathematischen Beschreibung und der Wandlung in einen an Reaktionen beteiligtern Stoff, wird die Verdampfung als beteiligte Reaktion geführt.

Tabelle 4.7.: Reaktionskinetische Parameter für die Vergasungsreaktionen (nach (2.16) und (2.17)) und für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Für alle nicht angegebenen Reaktionsordnungen n gilt $n_i = 1$ für Edukte und $n_i = 0$ für Produkte

j	k_{01} $\frac{1}{s \cdot bar}$	E_{A1} $\frac{kJ}{mol}$	k_{02} $\frac{1}{bar}$	E_{A2} $\frac{kJ}{mol}$	k_{03} $\frac{1}{bar}$	E_{A3} $\frac{kJ}{mol}$	Quelle
Vergasung							
Holz für WC400							
2	$7,6 \cdot 10^7$	214	$4,8 \cdot 10^{-3}$	-59	$1,3 \cdot 10^2$	11	[24]
3	$1,3 \cdot 10^5$	165	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-71	$1,1 \cdot 10^{-8}$	-215	[25]
Stroh für SKZ							
2	$5,1 \cdot 10^4$	149	$9,1 \cdot 10^{-6}$	-108	$8,0 \cdot 10^{-5}$	-118	[36]
3	$1,5 \cdot 10^4$	152	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-89	$4,8 \cdot 10^{-11}$	-243	[35]
Wasser-Gas-Shift							
(2.10)	$\frac{1}{s \cdot bar^{-1,5}}$	$\frac{kJ}{mol}$	n_{H_2}	n_{H_2O}	n_{CO}	n_{CO_2}	
6	$8,0 \cdot 10^6$	274	—	1,0	0,5	—	[108]
7	$2,9 \cdot 10^6$	234	0,5	—	—	1,0	[108]
Verdampfung							
1	$5,3 \cdot 10^{10}$	88	—	1,0	—	—	[104]

4.2.2.4. Start- und Randbedingungen des Modells

Zum Lösen des Modells ist es notwendig, Eintritts- bzw. Startbedingungen wie z. B. Temperaturen festzulegen. Diese bestehen aus Messdaten oder daraus abgeleiteten Größen. Diese Randbedingungen sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt.

Tabelle 4.8.: Randbedingungen des PFR-Modells für den Fallrohrreaktor bei $l_R = 0$

Größe	PFR		
Gastemperatur	T_G	°C	279
Feststofftemperatur	T_S	°C	25
Gasdichte	ρ_{N_2}	$\frac{kg}{m^3}$	0,793
Feststoffdichte	$\rho_{S,WC}$	$\frac{kg}{m^3}$	321,7
	$\rho_{S,SKZ}$	$\frac{kg}{m^3}$	338,3
Gasphasenanteil	β	$\frac{m^3}{m^3}$	nach Tab. 4.9
Gasgeschwindigkeit	u_G	$\frac{m}{s}$	nach Gl. (4.41)
Feststoffgeschwindigkeit	u_S	$\frac{m}{s}$	u_G

Gas- T_G , Feststoff- T_S und Wandtemperatur T_W

Die Wandtemperaturen wurden wie in Abschnitt 4.2.1.1 beschrieben gemessen. Aus diesen diskreten Daten wurden für jede Solltemperatur drei Polynomfunktionen ermittelt, eine jeweils für den Einström- und Auströmbereich sowie für den mittleren Bereich. Damit kann für jede Einstellung und jeden Punkt im Reaktor eine Wandtemperatur berechnet werden. Die Polynomfunktionen und die gemessenen Temperaturen sind im Anhang B.3.2 zusammengefasst.

Bestimmung des Gasphasenanteils β_0 am Eintritt des Reaktors

Das Verhältnis von Feststoff zu Gas im Reaktor geht in die Berechnung der Wärme- und Stoffübertragung zwischen den beiden Phasen ein. Mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera wurde bestimmt, wie schnell die Partikel durch ein Quarzglasrohr mit Reaktorabmessungen fallen. Die Aufnahmen in Abbildung 4.5 wurden am Eintritt aufgenommen, und im Anschluss an einen Versuch war zu erkennen, dass einige Partikel an der Glasoberfläche anhafteten. Das war beim Einsatz der Al_2O_3 -Reaktorrohre nicht der Fall. Daher wurde das Rohr nach einem Durchgang gesäubert und die Messung fortgesetzt. Ausgewertet wurde dabei die Anzahl der Aufnahmen bei denen zu erkennen war, dass Koks durch das Rohr fiel, bzw. vom Gasstrom gefördert wurde. Aus dem somit ermitteltem Feststoffvolumenstrom und dem Verhältnis zum eingestellten Gasstrom wurde β_0 nach Gleichung (4.35) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst und dienen, nach einer Umrechnung gemäß Gleichung (4.35) auf T_G , als Eintrittsbedingung für die Parameteranpassung und Modellierung der FRR-Versuche.

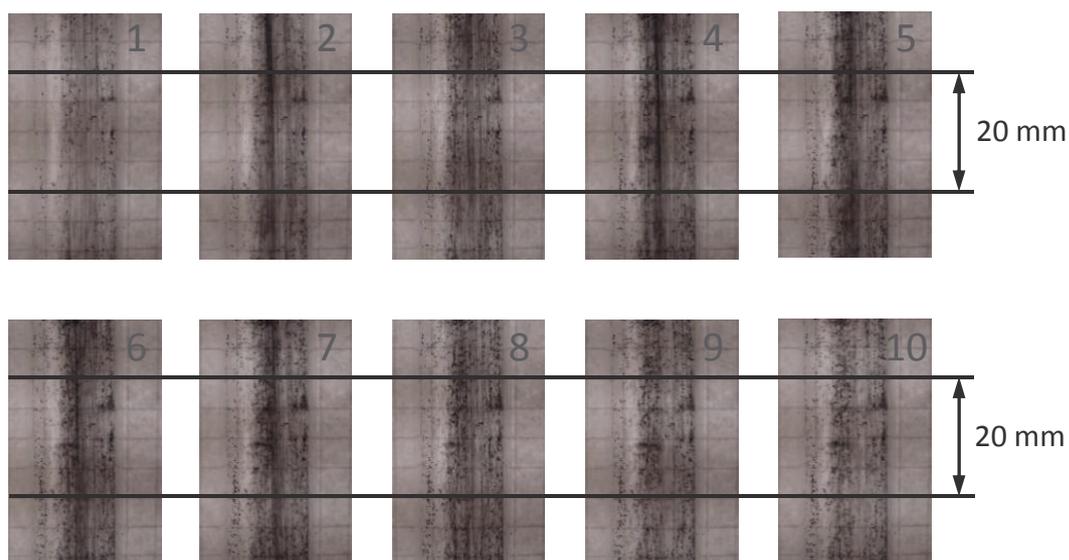


Abbildung 4.5.: Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera mit 30 fps von Partikeln am Reaktoreinlass bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $\Theta = 0,44$ aus der Serie 1

Tabelle 4.9.: Ergebnisse der optischen Bestimmung des Feststoffanteils mittels Hochgeschwindigkeitskamera und der Anzahl an Aufnahmen; Aufnahmege-
schwindigkeit 30 *fps*

Θ	0,44		0,60		1,00	
Aufnahmen	Anzahl	Zeit	Anzahl	Zeit	Anzahl	Zeit
Serie 1	7	0,233 s	10	0,333 s	13	0,433 s
Serie 2	8	0,267 s	10	0,333 s	14	0,467 s
$\beta_0(T_G = 25^\circ\text{C})$	0,9891		0,9888		0,9862	
$\beta_0(T_G = 279^\circ\text{C})$	0,9941		0,9939		0,9925	

4.3. Verweilzeitverhalten des FRR und der REGA

Verfahrenstechnische Apparate und Reaktoren haben je nach ihrer Durchströmung und Bauart ein unterschiedliches Verweilzeitverhalten, welches am Grad der Rückvermischung in axialer und damit in Strömungsrichtung festgemacht wird. Dieser wird beschrieben durch den axialen Dispersionskoeffizient D_{ax} . Zu Abschätzungszwecken lässt sich der D_{ax} -Wert für Strömungsröhre aus der empirischen Gleichung (4.50) über den effektiven Diffusionskoeffizient D_{eff} , sowie aus der Leerrohrgeschwindigkeit u_0 und geometrischen Reaktorgrößen berechnen [23].

$$D_{ax} = D_{eff} + \frac{u_0^2 d_R^2}{192 D_{eff}} \quad (4.50)$$

Mit dem Dispersionskoeffizient lässt sich die Bodensteinzahl Bo in (4.51) bilden, welche wiederum ein einheitenlose Ähnlichkeitskennzahl ist. Werte von $Bo \rightarrow 0$ kennzeichnen rückvermischte und $Bo \rightarrow \infty$ nicht rückvermischte Reaktoren. Sie nähern sich damit idealem Verweilzeitverhalten. Baerns et al. geben an, dass für Werte $Bo > 100$ Rückvermischung vernachlässigt werden kann und somit das PFR-Modell eines idealen Strömungsröhres angenommen werden kann [23].

$$Bo = \frac{u_0 L_R}{D_{ax}} \quad (4.51)$$

In der Abbildung 4.6 sind die Bodensteinzahlbereiche der benutzten Reaktoren, der Fallrohrreaktor FRR, der gesamte REGA-Reaktor und der messtechnisch und das modellmäßig abgebildete REGA-Segment, in ihrem jeweiligen Betriebsbereich abgebildet. Für den FRR lässt sich daraus ablesen, dass er wie ein nichtrückvermischter PFR-Reaktor betrachtet werden kann, wohingegen für das REGA-Segment mit $Bo \approx 1$ von einem ideal rückvermischten CSTR-Reaktor ausgegangen werden kann. Um den gesamten REGA-Reaktor und sein Verweilzeitverhalten zu modellieren, ist hingegen eine experimentelle Untersuchung des Verweilzeitverhaltens nötig. Aus experimentellen Verweilzeitverteilungsdaten ist eine Ermittlung des D_{ax} -Wertes oder die Anzahl der hintereinander geschalteten CSTR-Reaktoren für eine modellmäßige Abbildung möglich.

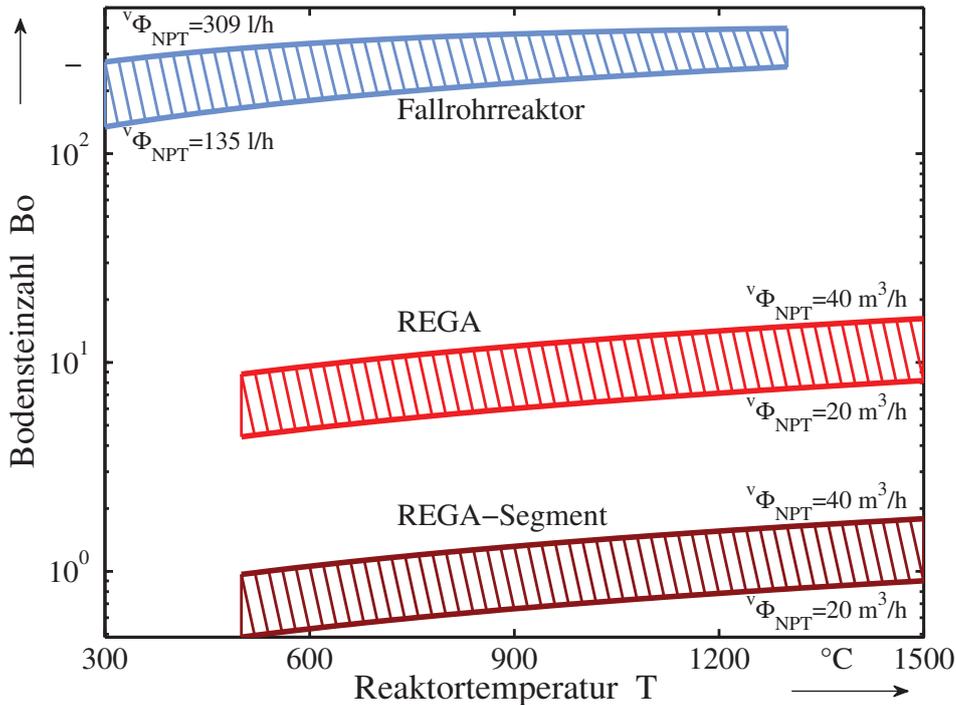


Abbildung 4.6.: Abschätzung der Bodensteinzahlen nach Gl. (4.50) und (4.51) für die verschiedenen Reaktoren für die experimentell gewählten Betriebseinstellungen

4.4. Thermowaage - Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Es wurden zwei atmosphärisch betriebene Thermowaagen der Firma Netzsch GmbH verwendet. Die TG 209 F1 Iris [109] wurde für die CO_2 -Reaktivitätsmessungen und für die Bestimmung des Wasser- und des Aschegehalts, sowie für Pyrolyseversuche bei $T_{SW} < 1000\text{ °C}$, eingesetzt. Für die Hochtemperatur-Sekundärpyrolyse-Experimente in 6.1.2 wurde die zweite TGA-Apparatur STA 409 CD [110] verwendet. Thermowaagen sind im Gegensatz zu einem FRR in der Aufheizrate begrenzt. In allen Versuchen wird die zu analysierende Probe in Al_2O_3 -Tiegel abgefüllt, gewogen und in die Waage eingesetzt. Im Anschluss wird die Probe in einem inerten N_2 -

Tabelle 4.10.: TGA Betriebsdaten und Kennzahlen der beiden verwendeten Apparaturen

Maximalwert			TG 209 F1 Iris [109]	STA 409 CD [110]
Ofentemperatur	T_{max}	in $^{\circ}C$	1000	1600
Aufheizraten	κ_{max}	in $\frac{K}{min}$	100	999
Einwaage	m_{max}	in g	2	15
Gasatmosphäre			Ar, Luft, N_2 , CO_2	Ar, N_2 , CO_2
Auflösung	Δm	in μg	0,1	5

Volumenstrom aufgeheizt. Die jeweiligen Versuchsbedingungen sind in den folgenden Abschnitten erläutert. Am Ende jedes Versuches wurden die Rohmessdaten anhand von Daten aus einer Leermessung um den Auftrieb korrigiert. Die Betriebsdaten der Geräte sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die Temperatur wurde direkt unterhalb des Tiegels im Probenträger gemessen. Die Thermoelemente werden jährlich anhand von Metallschmelzen kalibriert.

4.4.1. CO_2 -Vergasungsversuche (TGA)

Die Vergasungsversuche zur CO_2 -Reaktivität wurden nach folgender standardisierter Routine in der TG 209 F1 Iris mit einem Gasfluss von ${}^v\Phi_{N_2} = 48 \frac{ml}{min}$ durchgeführt:

- Einwiegen der Probe $m_K = 3 - 6 mg$
- 3-faches Evakuieren und Ausgleichen mit N_2
- Aufheizen auf Pyrolysetemperatur $T = 1000$ bei $\kappa = 30 \frac{K}{min}$
- 15 *min* konstant halten bei $T = 1000$
- Ggf. Abkühlen auf Vergasungstemperatur T_{SW} bei $\kappa = -30 \frac{K}{min}$
- 15 *min* konstant halten bei T_{SW}
- Zugabe von 25 % CO_2 bei T_{SW}
- Abkühlen unter N_2 auf Raumtemperatur

Die Temperatur- und Gasvolumenstromprogramme sind für jede der vier Einstellungen im Anhang B.4 gezeigt. Aufgezeichnet wurde während der Versuche die Massendifferenz, gegenüber dem Massensignal nach dem Evakuieren bzw. zu Beginn des Aufheizvorgangs.

4.4.2. Hochtemperaturpyrolyse (TGA)

Die Hochtemperaturpyrolyseversuche zur Untersuchung der Sekundärpyrolyse wurden in der Netzsch STA 409 CD bei einem Gasfluss von mit ${}^v\Phi_{N_2+Ar} = 40 \frac{ml}{min}$ nach folgender standardisierter Routine durchgeführt:

- Einwiegen der Probe $m_K = 100 - 200 mg$
- Spülvorgang $t = 60 min$ mit ${}^v\Phi_{N_2+Ar} = 40 \frac{ml}{min}$
- Aufheizen auf Pyrolysetemperatur T_{SW} bei $\kappa = 50 \frac{K}{min}$
- Temperatur halten bei $T_{SW} = 1200^\circ C$
- Abkühlen

Aufgezeichnet wurde während der Versuche die Massendifferenz, gegenüber dem Massensignal zu Beginn des Spülvorgangs. Eine Auftriebskorrektur wurde an den Rohdaten vorgenommen. Die Abgase der Pyrolyse wurden mit einem Varian MicroGC (4-Kanal) der Firma Agilent Technologies Deutschland GmbH analysiert (Details in Tab. 4.11).

Tabelle 4.11.: Technische Daten des Varian CP-4900 Micro-GC mit 4 Kanälen und 4 beheizten Injektoren [111]

Kanal	1	2	3	4
Trennsäule	Molsieb MS 5A HI	PoraPLOT Q HI	CP-Sil 5CB HI	Al ₂ O ₃ /KCl
Säulenlänge	10 m	10 m	8 m	10 m
Backflush	Ja	Ja	Nein	Ja

4.5. Standardisierte Brennstoffanalysen von Pyrolysekoxen

An den Biokoxen wurden folgende standardisierten Analysen, nach den jeweiligen gültigen Normen, durchgeführt:

- Feuchtegehalt angelehnt an DIN EN 14774-1 (TGA) [112]
- Aschegehalt angelehnt an DIN EN 14775 (TGA) [113]
- Elementarzusammensetzung an *CHN* nach DIN 51732 und ASTM D5373 [114, 115] sowie an *S* nach DIN 51724 [116]
- Aschezusammensetzung unter Anwendung von DIN 51729, DIN EN 196-2, DIN 22022, DIN 17294-2 je nach je nach Element [117, 118, 119, 120]
- Ascheschmelzverhalten nach Vornorm DIN CEN/TS 15370-1 [121]

Die Feuchte- und Aschegehalte wurden mit der TG 209 F1 Iris bestimmt (Beschreibung siehe Abschn. 4.4 oder [109]). Die Elementarzusammensetzungen an *CHNS* wurde mit einem Vario Macro Cube der Firma Elementar GmbH gemessen [122]. Analysen der Aschezusammensetzung und des Ascheschmelzverhaltens wurden bei Eurofins Umwelt Ost GmbH, Niederlassung Freiberg in Auftrag gegeben [123].

5. Propan als Modell-Quenchbrennstoff

Propan wurde als Quenchbrennstoff gewählt, um zu untersuchen, ob es möglich ist, einen chemischen Quench in der REGA-Anlage zu demonstrieren. Propan ist ein gasförmiger und dadurch gut in den Prozess einzubringender Brennstoff. Der Umsatz und die Zusammensetzung der Gasphase können mit Elementarkinetikmechanismen aufgrund der bekannten Reaktionsschritte und vorhandener kinetischer Daten berechnet werden.

5.1. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Gasanalysen und Temperaturprofile, aufgenommen bei der Eindüsung von Propan in heißes Rohsynthesegas, vorgestellt und erklärt.

5.1.1. Ergebnisse der Temperaturmessung - Energiebilanz

Die REGA-Anlage ist, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, über die äussere Wand elektrisch beheizbar. Dennoch sind erhebliche Verlustwärmeströme im Versuchsbetrieb festzustellen, da in der Flammzone des Flugstromvergasers Temperaturen deutlich über der maximal einstellbaren Wandtemperatur $T_W = 1200\text{ °C}$ herrschen. Die Verlustwärme des REGA-Reaktors beträgt bei den gewählten Betriebseinstellungen zwischen 37% und etwas über 50% der zugeführten Energie. Daher kann der REGA-Reaktor nicht als idealer Integral-Reaktor betrachtet werden, sondern es müssen Messdaten von lokalen Größen im Reaktionsraum aufgenommen und lokale Bilanzräume, bzw. -ebenen im Reaktorinneren aufgestellt und betrachtet werden. Im Anhang C.2 sind ergänzende Abschätzungen zu den Verlustwärmeströmen des Reaktors aufgeführt.

In der Abbildung 5.1 sind lokale Temperaturprofile für die GE2 gezeigt. Die Profile sind 330 mm unterhalb der Propansonde mit dem Absaugthermoelement gemessen.

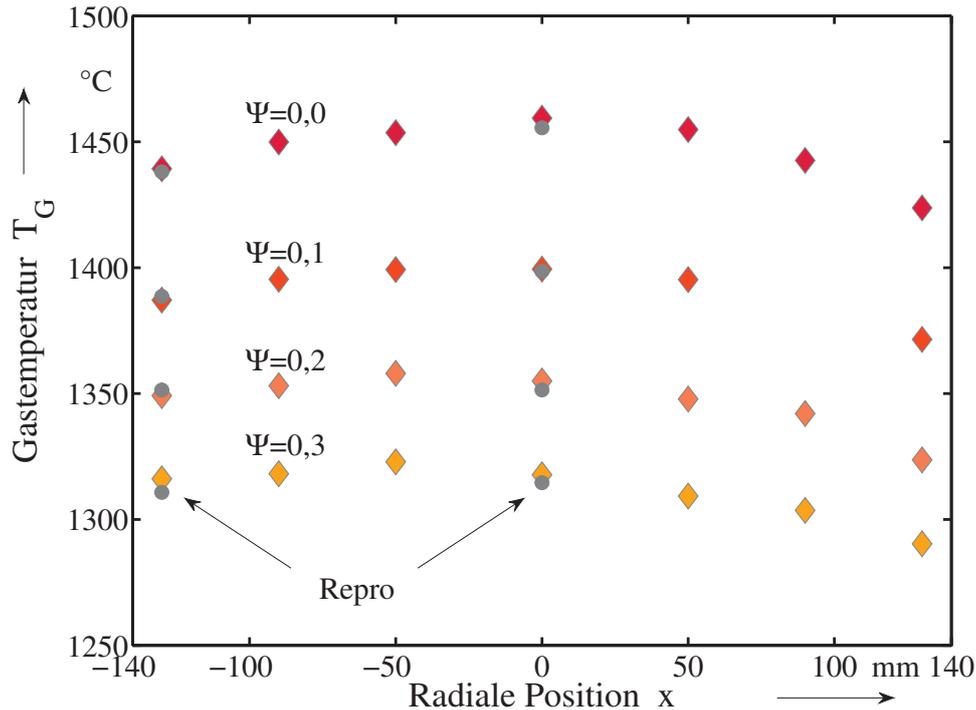


Abbildung 5.1.: Temperaturprofile in radialer Richtung bei Propaneindüsung in heißes Rohsynthesegas der Einstellung GE2 in der REGA-Anlage in Messebene E 1.1, Messtechnik: Absaugthermoelement siehe Abbildung B.4

Es sind für alle Einstellungen geringe radiale Gradienten zu erkennen, welche jedoch in keinem Fall über $\Delta T_G = 45 \text{ K}$ und generell ca. $\Delta T_G \approx 20 \text{ K}$ betragen. Am Reaktoreintritt bei $x = -130 \text{ mm}$ wird das Thermoelement eingeführt. Dort zeigen sich etwas höhere Temperaturen als an der gegenüberliegenden Wand bei $x = 130 \text{ mm}$. Dies kann durch eine unsymmetrische Grundströmung von der Flamme erklärt werden. Des Weiteren lässt sich erkennen, dass das Temperaturniveau der radialen Profile mit zunehmendem Brennstoffverhältnis Ψ und damit mit zunehmendem Propanstrom sinkt. Jedoch wird der Abstand zwischen den Temperaturprofilen mit zunehmendem Propanstrom niedriger. Dies deutet auf geringer werdende Ausbeuten an Wasserstoff und Kohlenmonoxid hin, da bei einer vollständigen Reformierung zu anorganischen Gasen H_2 und CO die größte Temperaturabsenkung aufgrund der endothermen Reaktion zu erwarten ist. Eine deutliche Rußentwicklung konnte bei $\Psi \approx 0,3$ durch ein Schauglas beobachtet werden, so dass der Propanstrom nicht weiter erhöht wurde.

In Abbildung 5.2 sind die aus den Profilmessungen gemittelten Temperaturen (TMW) aufgetragen und mit aus der Energiebilanz (4.9) berechneten Werten (BTW) verglichen. Die berechneten Werte liegen dabei bis maximal 80 K unterhalb der Messwerte. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es sich um ein offenes System handelt, welches sich unter einer Flammzone befindet. Diese strahlt mit deutlich höherer Temperatur in das betrachtete Segment. Somit ist die Übereinstimmung der Werte

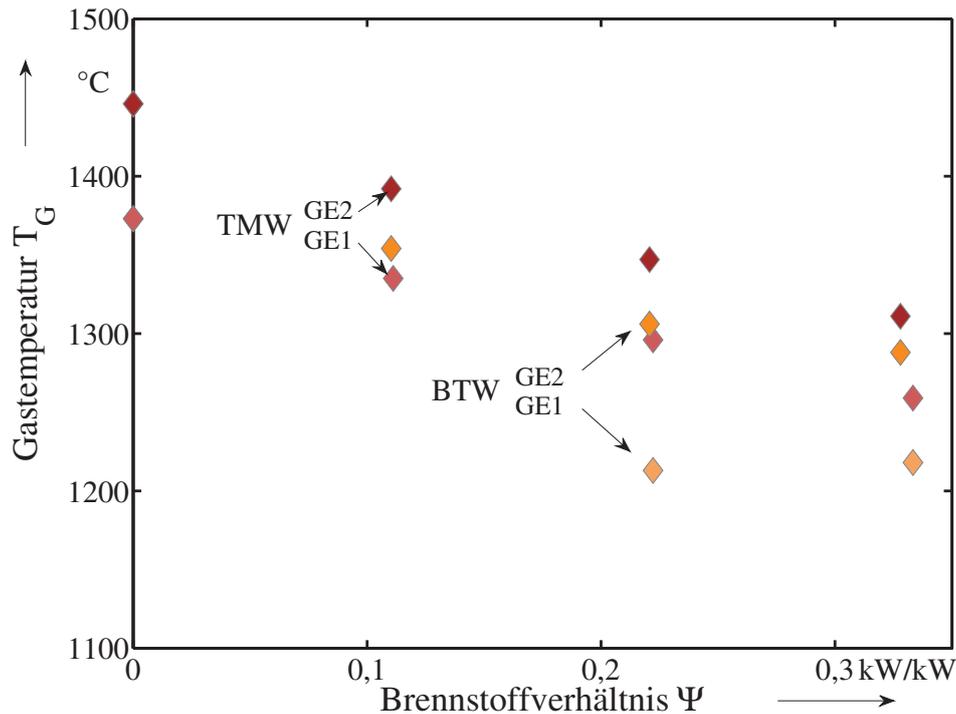


Abbildung 5.2.: Vergleich gemessener (TMW) Gastemperaturn (E1.1) mit berechneten (BTW) nach Gleichung (4.9)

akzeptabel, und die Messergebnisse stellen die tatsächliche Gastemperatur dar.

Für ein technisches Biomassevergasungsverfahren zeigt sich die Abkühlungswirkung als nicht befriedigend, wenn Ascheerweichungspunkte von niedrig schmelzenden, strohstämmigen Biomasseaschen unterschritten werden sollen. Wenn der Zweck des Quenchens nicht allein verfolgt wird, sondern vielmehr eine Heizwertanpassung des erzeugten Gases erzielt werden soll, sind die folgenden Ergebnisse hinsichtlich des KGW und der Gasqualität relevant.

5.1.2. Effekt der Eindüsung von Propan auf den KGW/SGW

Bei der Eindüsung von Propan in das heiße Synthesegas werden vorwiegend die Gase H_2 und CO gebildet. Es wurden folglich die formalkinetischen Gleichungen der Propan-Dampf und der trockenen Reformierung nach den Gleichungen (2.7) und (2.8) nachgewiesen. In untergeordnetem Maßstab wurden auch organische Produkte und Ruß gebildet. Letzterer wurde auf seinen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analysiert, und die Werte werden als Mittelwert von $(n_H/n_C) = 0,20$ für die Bilanzierung und Auswertung der Versuche übernommen. Die Ergebnisse der C- und H-Analyse sind in Tabelle C.1 aufgelistet. Auf den Bilanzen in Kapitel 4.1.4 basieren die Größen Umsatz, Kaltgas-, und Synthesegaswirkungsgrad, sowie die aus der Energiebilanz berechneten Temperaturen.

In der Abbildung 5.3 sind die Kohlenstoffumsätze X_C (CO , CO_2 , CH_4) nach Gleichung (4.5) sowie die erreichten Kaltgas-, und Synthesegaswirkungsgrade nach Gleichungen (1.1) und (1.2) bei der Eindüsung von Propan in heißes Rohsynthesegas

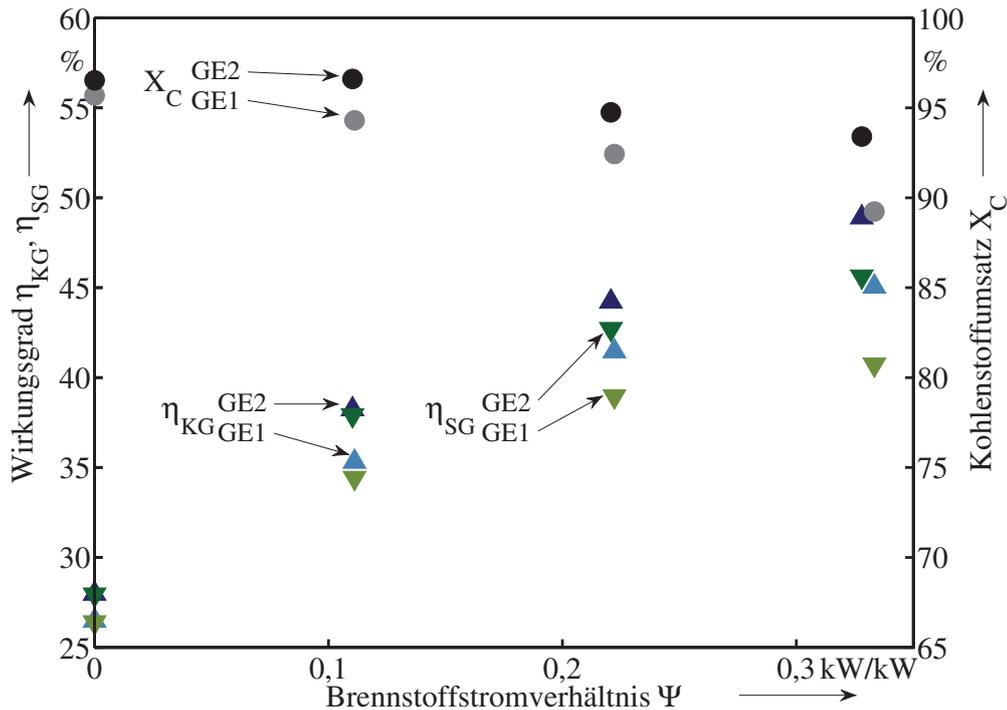


Abbildung 5.3.: Berechnete C -Umsatz und Synthesegas-, sowie Kaltgaswirkungsgrade bei Propaneindüsung in heißes Rohsynthesegas in der REGA-Anlage für die Versuchsreihen GE1 und GE2

gezeigt. Es ist dem Diagramm zu entnehmen, dass sich durch die Propaneindüsung ein deutlich erhöhter Kaltgaswirkungsgrad erreichen lässt. Gleiches gilt für den Synthesegaswirkungsgrad, ein energetisches Maß für die Ausbeute an H_2 und CO . Die Ausbeutesteigerung an CO , CO_2 und CH_4 , nimmt hingegen mit steigendem Propanstrom ab. Der verbleibende Anteil an Kohlenstoff bildet höhere Kohlenwasserstoffe und Ruß. Die Kriterien Kaltgas-, Synthesegaswirkungsgrad sowie der Kohlenstoffumsatz fallen für die Messreihe GE2 höher aus als bei der Messreihe GE1. Dies ist auf die höheren Rohgas- und Reaktionstemperaturen, erreicht durch einen erhöhten Durchsatz und damit niedrigeren spezifischen Wärmeverlusten des REGA-Reaktors, zurückzuführen. Es muss angemerkt werden, dass Kaltgaswirkungsgradwerte von $\eta_{KG} \approx 60\%$ und darunter, in industriellen, einstufigen Vergasungsanlagen deutlich übertroffen werden. An dieser Stelle jedoch war das Ziel ein möglichst heißes Syntheserohgas zu erzeugen, welches für die Experimente genutzt werden kann. Grundsätzlich zeigt sich, dass die Propaneindüsung eine effektive Maßnahme ist, um ein höher kalorischeres Gas zu erzeugen.

Die energetische Ausbeute bezogen auf den Brennwert des Propans ist in der Abbildung 5.4 gezeigt. Der maximale theoretische Wert liegt bei $\eta_{s,SG} = \eta_{s,KG} = 125\%$. Dieser Wert ist höher als 100% , weil zusätzlich zu C_3H_8 noch H_2O und CO_2 gespalten und zu brennwerthaltigen Gasen H_2 und CO reagieren. Dies wird bei niedrigen Propanströmen und hohen Temperaturen (GE2) erreicht. Mit sinkendem C -Umsatz, bedingt durch niedrigere Temperaturen bei hohen Brennstoffverhältnissen, sinken

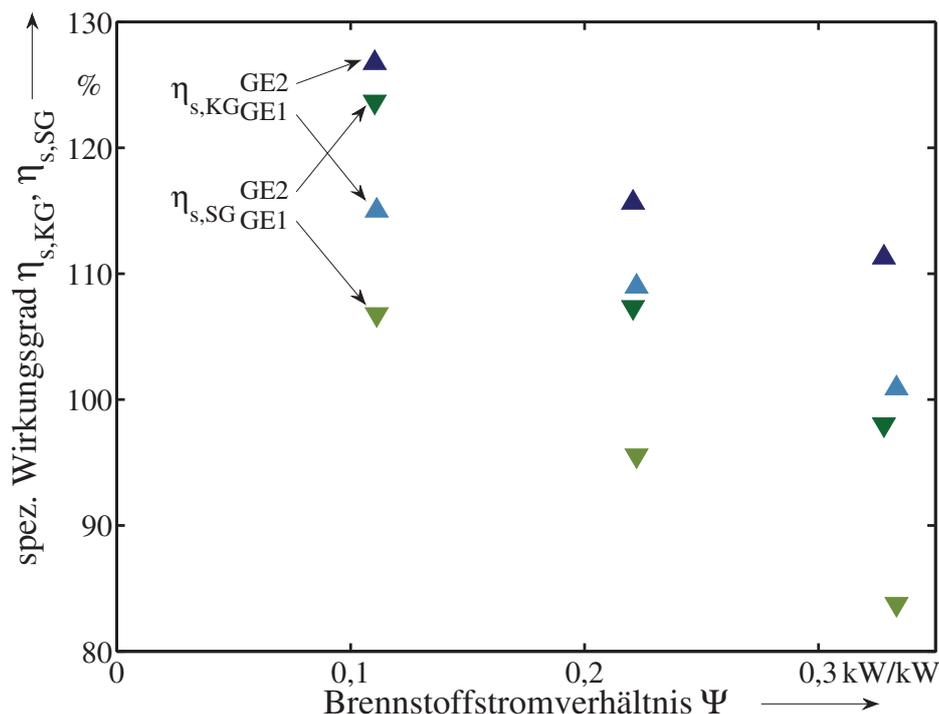


Abbildung 5.4.: Kaltgas- und Synthesegaswirkungsgrade für das eingedüστε Propan der beiden Versuchsreihen GE1 und GE2 (bei einer vollständigen Reformierung nach Gl. (2.7) bzw. (2.8) beträgt $\eta_{SG,max} = 125\%$)

die Wirkungsgradwerte unter 100 %. Das bedeutet, die Rohgastemperaturen müssen über 1400 °C liegen um die maximale Ausbeute zu erreichen.

5.2. Ergebnisse der ChemKin-Modellierung und Bewertung der Gasqualität

Die Ergebnisse der Modellierung mit ChemKin[®] 4.11 und dem *MIT-Soot-Mechanismus* von Howard und Richter et al. [84, 85] werden im folgenden mit Messwerten verglichen und bewertet. Ein dabei diskutierter Aspekt sind die im Rohgas verbleibenden Kohlenwasserstoffe und die daraus resultierende Gasqualität.

In der Abbildung 5.5 und 5.6 sind Hauptgaskomponenten des REGA-Rohgases auf der Ebene E1.1 abgebildet. Bei $\Psi = 0$ liegen die berechneten Punkte auf den Messpunkten, und das Rohgas befindet sich im Gleichgewicht. Für $\Psi > 0$ geben die berechneten Werte die experimentell ermittelten Punkte in der Tendenz gut wieder. Generell liegen die H_2 - und CO -Werte etwas über den berechneten Kurven, die Werte für CO_2 hingegen etwas unterhalb der Simulationsergebnisse. Die bilanzierten Wasserwerte liegen hingegen mit einer sehr guten Übereinstimmung auf den Rechenergebnissen. Mit steigender Propanzugabe und damit sinkender Temperatur nimmt die Abweichung zwischen experimentellen (Punkte) und berechneten (Linien) Ergebnissen zu. Die Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass die Temperaturen

im Bereich der Eindüsung, in Flammennähe etwas höher sind und der betrachtete Reaktionsraum nicht in sich geschlossen ist. Dadurch kommt es neben partieller Rückströmung in die Flammzone auch zu verstärkter Strahlungswärmeübertragung was bei $\Psi > 0$ an Relevanz zunimmt. Dadurch steigen die Geschwindigkeiten der Refomierungsreaktionen und die Anteile an H_2 und CO . Dies wird durch eine Sensitivitätsanalyse im Anhang C.3 bestätigt.

Die Argumentation für die Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Methan- und Organikwerten in Abbildung 5.7 ist analog zu der der Hauptkomponenten, mit dem Zusatz, dass die Validierung des *MIT-Soot-Mechanismus* bei den Kohlenwasserstoff-Spurenkomponenten entsprechende Abweichungen bei einzelnen Komponenten in Kauf nimmt [85]. Abschliessend lässt sich festhalten, dass unter Kenntnis der vorherrschenden Temperatur, die Gaszusammensetzung und damit der Umsatz an Quenchbrennstoff in einem rückvermischem Reaktor mit akzeptabler Genauigkeit, berechnet werden kann.

Die Tatsache, dass in dem produzierten Rohgas organische Komponenten enthalten sind, bedeutet, dass der Vorteil einer Flugstromvergasung hinsichtlich eines sauberen Rohgases nicht mehr uneingeschränkt gegeben ist und das Gas entsprechend nachbehandelt werden muss.

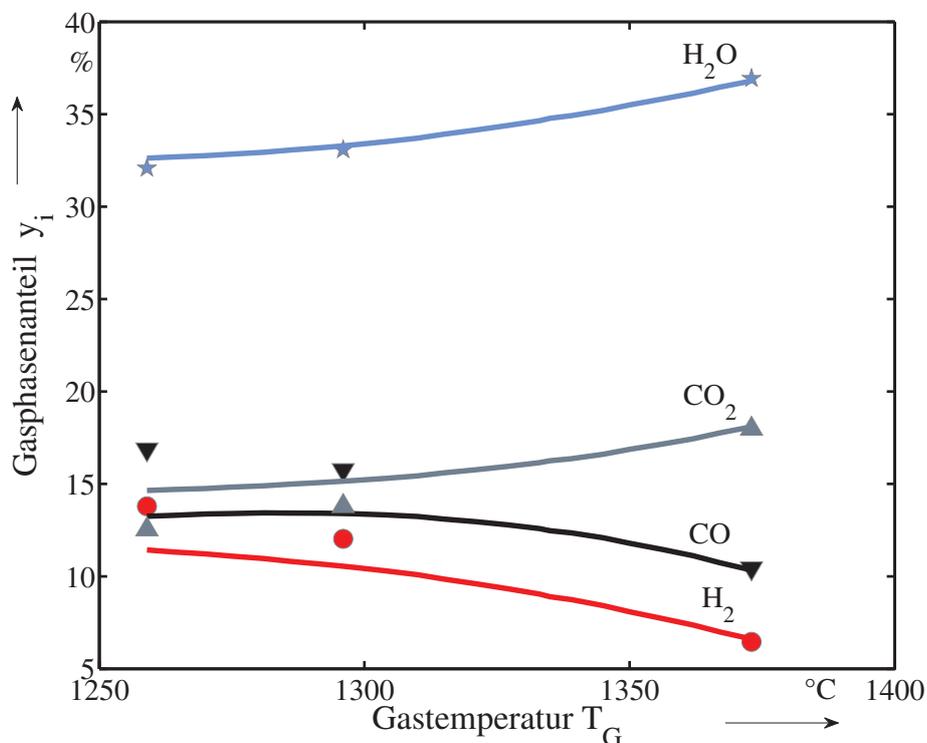


Abbildung 5.5.: Vergleich der berechneten (Linien) und gemessenen (Punkte) Anteile an Hauptgaskomponenten y_i auf Ebene E1.1 für GE1

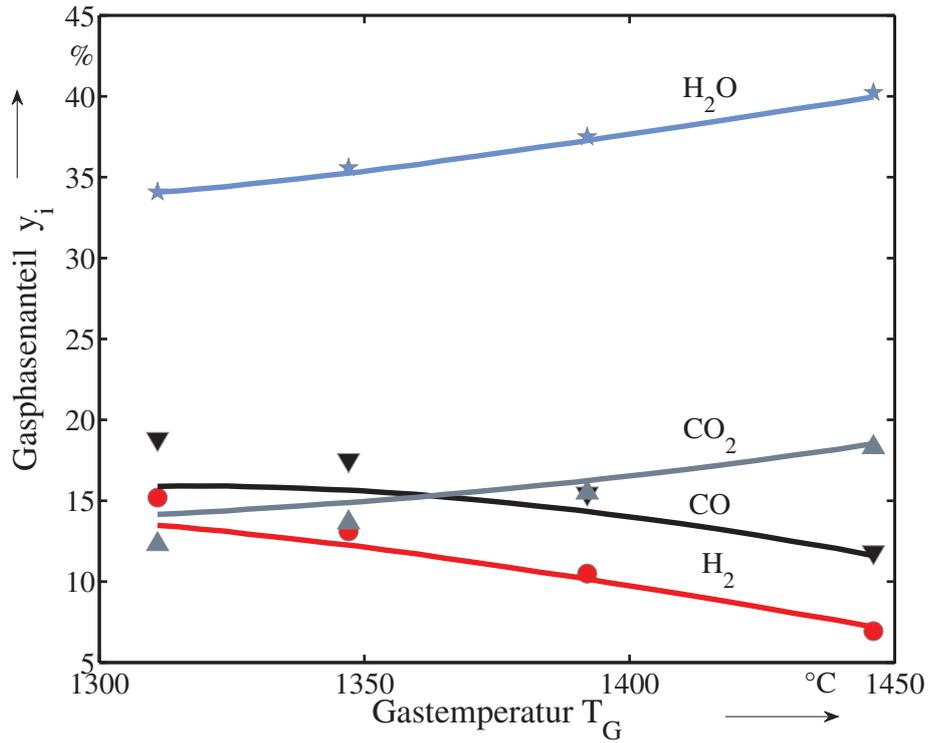


Abbildung 5.6.: Vergleich der berechneten (Linien) und gemessenen (Punkte) Anteile an Hauptgaskomponenten y_i auf Ebene E1.1 für GE2

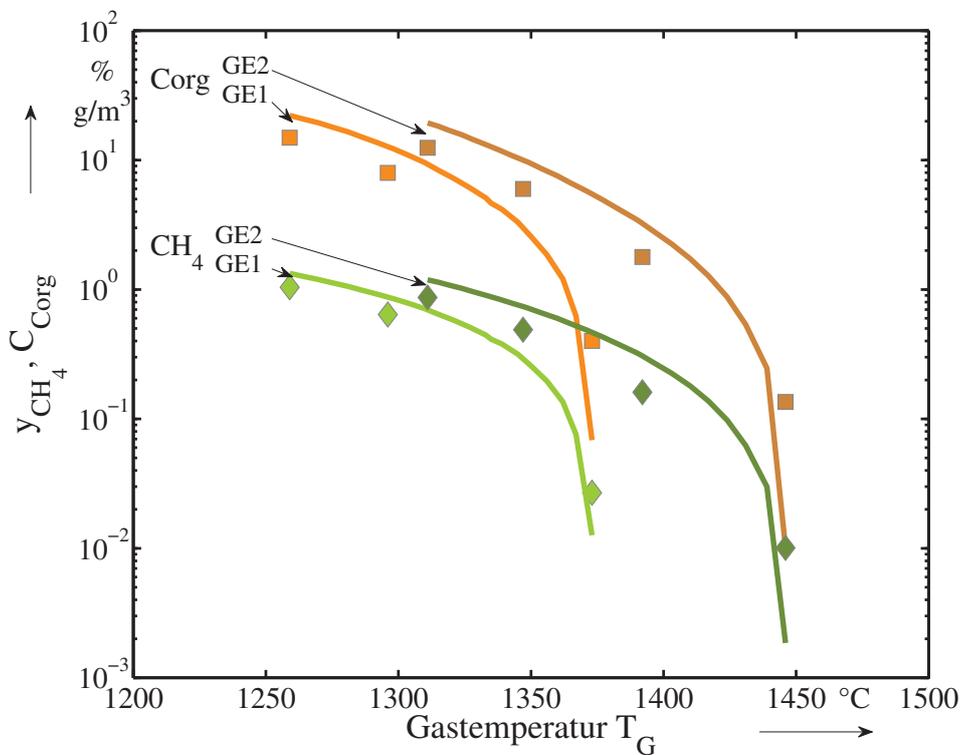


Abbildung 5.7.: Berechnete (Linien) und gemessene (Punkte) Methananteile y_{CH_4} und organischer Kohlenstoff C_{Corg} auf E1.1 für GE1 und GE2

5.3. Zusammenfassung und Fazit der REGA Versuche

Es wurden Experimente durchgeführt und vorgestellt, welche die Effektivität eines chemischen Quenches in der REGA-Anlage zeigen. Dafür wurde in zwei verschiedenen heiße Rohgase, erzeugt aus Glykol und mit Sauerstoff angereicherter Luft, Propan eingedüst und dessen Zuström schrittweise erhöht. Die mit dem Absaugthermoelement gemessenen Gastemperaturen und die berechnete Temperaturabsenkung stimmen mit der Gaszusammensetzung überein und bestätigen die Korrektheit der Messung. Der Kaltgas- und der Synthesegaswirkungsgrad konnte signifikant erhöht werden. Durch die höheren Ausbeuten an H_2 und CO sind die endothermen Reformierungsreaktionen nachgewiesen. Die Reformierung des Propans zeigt sich als effektiv, wie die Kalt- und Synthesegaswirkungsgrade bezogen auf das Propan zeigen. Die Gasqualität wird jedoch bezüglich ihres Kohlenwasserstoff- und Rußgehalts durch die Propaneindüsung abgesenkt und setzt dem Prozess damit Grenzen hinsichtlich der Temperaturabsenkung. Bei Kenntnis der vorherrschenden Gastemperatur lassen sich die ablaufenden Gasphasenreaktionen mit dem *MIT-Soot-Mechanismus* in einem *CSTR*-Modell modellieren. Die Gasphasenzusammensetzung in der Ebene E1.1 der REGA-Anlage kann somit berechnet werden. In einer industriellen Anlage wird der Prozess mit einem gasförmigen und zur Rußbildung neigenden Brennstoff daher eher zur *Carburierung* und damit zur HeizwertEinstellung eingesetzt werden.

6. Pyrolysekoks als Quenchbrennstoff

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Reaktivität, der Nebenproduktbildung und des Ascheschmelzverhaltens von pyrolysiertes Biomasse erläutert. Bezüglich ihrer Reaktivität wurden, drei Holzkokse (WC400, WC550 und HKK) und 2 Strohkokse (BSC400, BSC550) aus einer moderaten Pyrolyse, sowie ein Strohkok (SKZ) aus einer Schnellpyrolyse untersucht. Die WC- und die BSC-Proben unterscheiden sich in den Pyrolyseparametern, aber sie stammen von der gleichen Holz- bzw. Strohprobe. Die Nummernbezeichnungen geben die Pyrolysetemperatur in °C an. Dabei stammen die WC-Proben aus handelsüblichen Holzhackschnitzeln und die HKK-Probe aus handelsüblicher Holzkohle, für die keine Pyrolysetemperatur angegeben werden kann. Die Zusammensetzungen der Kokse sowie ihre Asche-, Feuchtigkeits- und Flüchtigengehalte sind in Tabelle 6.1 angegeben. Zusätzlich wurden aus SKZ und WC400 thermisch behandelte und ausgelaugte Proben hergestellt, um so den Einfluss der Asche auf die Reaktivität sowie die Nebenproduktbildung durch Sekundärpyrolyse zu untersuchen. An dieser Stelle will nochmal erklärt sein, dass der Begriff der Reaktivität gleichbedeutend mit der der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt wird.

6.1. TGA-Untersuchungen zur CO_2 -Reaktivität von Pyrolysekoksen

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_m von Pyrolysekoksen wurde mittels Daten aus *Screening-Versuchen* mit CO_2 als Vergasungsmittel bestimmt, um einen möglichst reaktiven Brennstoff zu identifizieren. Dafür wurden Massenabnahmekurven gemessen und anhand der Gleichungen (2.14), (2.12) und (2.11) bzw. (2.13) ausgewertet. Da sich r_m über den Umsatz X_{VG} ändert, werden die Reaktionsgeschwindigkeiten bei $X_{VG} = 50\%$ als $r_{m,50}$ angegeben.

Tabelle 6.1.: Zusammensetzung (CHNOS), Asche-, Feuchtigkeits- und Flüchtigengehalt der untersuchten Kokse mit $x_{O,waf}$ als Differenz; Partikelfraktion $d = 125 - 160 \mu m$; Angaben in *Ma.*-%

Koks	x_w	$x_{A,wf}$	$x_{Fl,waf}$	$x_{C,waf}$	$x_{H,waf}$	$x_{N,waf}$	$x_{S,waf}$	$x_{O,waf}$
WC400	4,74	0,94	37,29	77,90	4,65	0,20	0,04	17,21
WC550	5,69	0,83	20,52	88,57	3,35	0,26	0,01	7,81
BSC400	7,41	14,45	41,45	76,23	4,98	1,44	0,23	17,12
BSC550	6,49	17,43	25,91	85,87	3,46	1,48	0,24	8,95
SKZ	7,95	24,20	30,60	86,50	2,92	0,67	0,17	9,74
HKK	2,60	2,77	15,84	88,39	2,45	0,62	0,00	8,54

6.1.1. Untersuchung der Kokse nach Herkunft

Die in Tabelle 6.1 charakterisierten Holz- und Strohkokse wurden auf ihre Reaktivität untersucht. Diese zeigen in Abbildung 6.1 bei der aus prozesstechnischer Sicht relevanten Vergasungstemperatur von $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ein durch die Bedingungen der Primärpyrolyse bestimmtes Umsatzverhalten. Die Kokse BSC400 und WC400 weisen während des Aufheizvorgangs bis $t \approx 20 \text{ min}$ deutlich mehr Pyrolyseumsatz auf, als die anderen, bei höheren Temperaturen pyrolysierten Proben. Dies erklärt sich durch die höheren *O*- und *H*-Gehalte der Proben und wird auch am Flüchtigengehalt

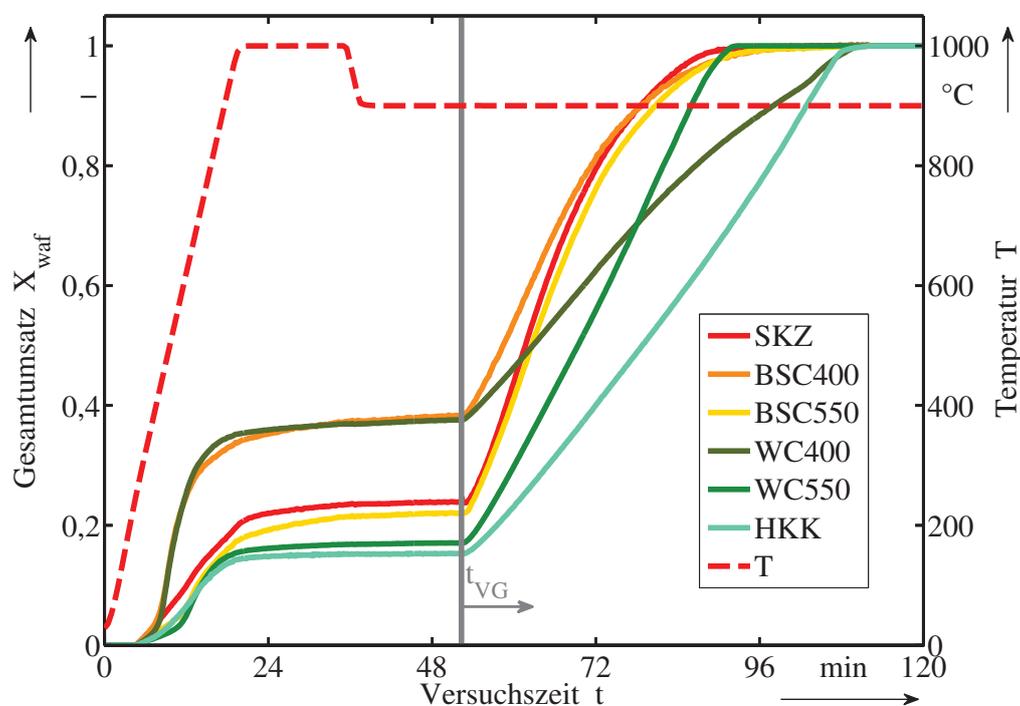


Abbildung 6.1.: Umsatzverlauf der Gesamtversuche der CO_2 -Vergasung von Pyrolysekoks bei einer Vergasungstemperatur $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, Partialdruck $p_{\text{CO}_2} \approx 0,25 \text{ bar}$ in TG 209 F1 Iris und Aufheizrate $\kappa = 50 \frac{\text{K}}{\text{min}}$

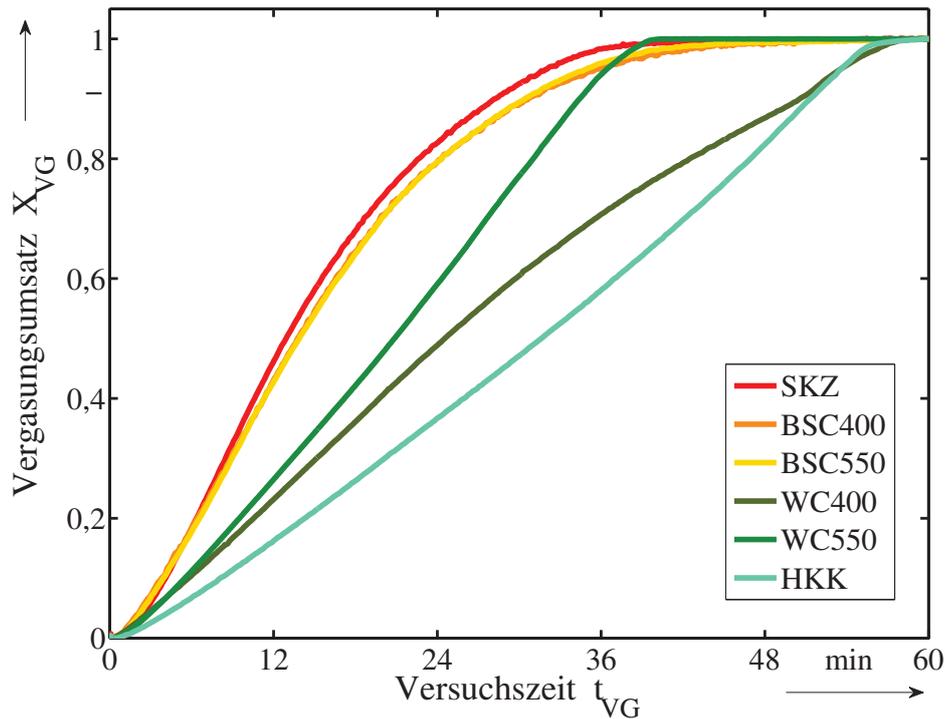


Abbildung 6.2.: Zeitliche Verlauf der CO_2 -Vergasung von Pyrolysekoks bei einer Vergasungstemperatur $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, Partialdruck $p_{CO_2} \approx 0,25 \text{ bar}$ in TG 209 F1 Iris und Aufheizrate $\kappa = 50 \frac{\text{K}}{\text{min}}$

$x_{Fl,waf}$ in Tab. 6.1 deutlich. Der Koks SKZ zeigt ebenso einen hohen Flüchtiganteil, welcher jedoch auf die kurze Reaktionszeit während der Schnellpyrolyse zurückzuführen ist. Des Weiteren werden aus den Kurvenverläufen zum Ende der Versuche die deutlich höheren Aschegehalte der Strohkokse ersichtlich.

Die Umsatzkurven der Vergasung entsprechen den normierten Massenabnahmekurven ab dem Zeitpunkt der Vergasungsmittelzugabe, aufgetragen in Abbildung 6.2. Es lässt sich daraus die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. (2.13) bestimmen, sie ist damit direkt proportional zu der Steigung der Kurve. Bei $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ist als reaktivste der untersuchten Proben der SKZ-Koks einzustufen, er hat den steilsten Kurvenverlauf. Die BSC-Kokse zeigen ein nahezu identisches Umsatzverhalten, sind jedoch geringfügig weniger reaktiv. Die Umsätze der Holzkokse (WC400, WC550 und HKK) steigen weniger steil an und unterscheiden sich auch stärker von einander. Der WC550 zeigt sich als der etwas reaktivere Holzkoks. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die höhere Primärpyrolysetemperatur und damit einhergehenden höheren Aufheizraten mehr reaktive Oberfläche geschaffen wurde. Die größere Oberfläche korreliert auch mit dem höheren Feuchtegehalt der Probe. Dieser Effekt wurde auch von anderen Autoren für Hölzer [124, 125] und Kohlen [26] gefunden. Die HKK-Probe verhält sich erwartungsgemäß eher träge, da sie einen langsamen, mehrere Stunden dauernden Pyrolyseprozess bei einer Temperatur von $T > 450 \text{ }^\circ\text{C}$, durchlaufen hat [3, 72]. Die höhere Reaktivität der strohstämmigen Proben ist auf deren Aschegehalt und deren Aschezusammensetzung bzw. auf die damit verbundene kataly-

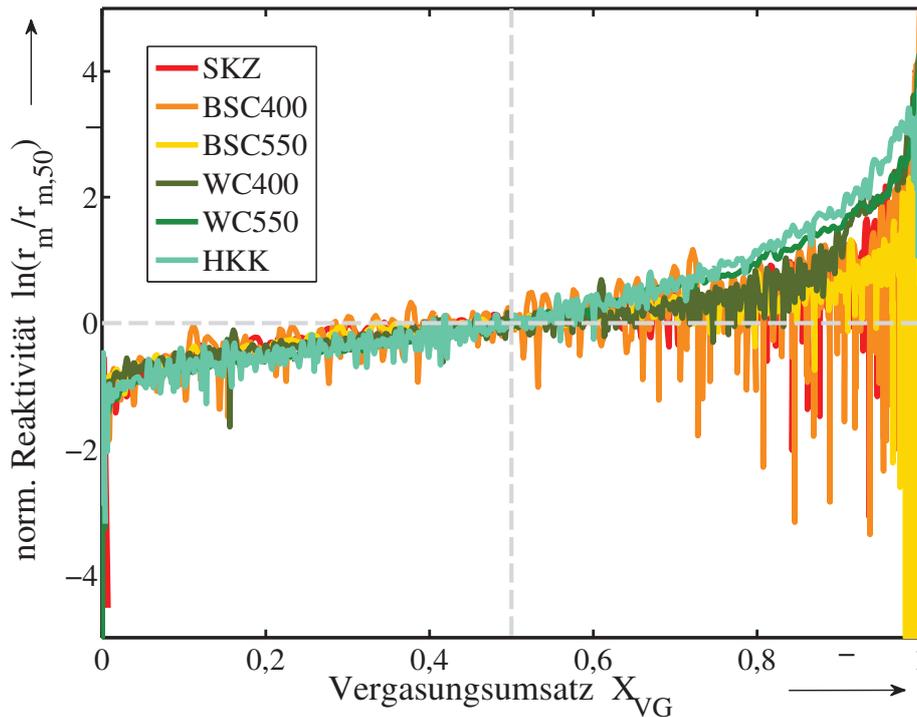


Abbildung 6.3.: Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Umsatz bei CO_2 -Vergasung von Pyrolysekoks bei einer Vergasungstemperatur $T = 900\text{ °C}$, Partialdruck $p_{CO_2} \approx 0,25\text{ bar}$ in TG 209 F1 Iris und Aufheizrate $\kappa = 50\frac{K}{min}$

lytische Wirkung dieser Bestandteile zurückzuführen [5, 8, 36, 125]. Der Verlauf der beiden identischen BSC-Kurven zeigt sich damit unabhängig von den unterschiedlichen Primärpyrolysebedingungen und ist bestimmt durch die katalytische Aktivität der Asche und die Sekundärpyrolyse.

Die Reaktivität ändert sich mit der Temperatur in exponentiellem Maße, wie in Gleichung (2.15) beschrieben. Daher ist es nötig die Reaktivität der verschiedenen Koks im Bereich der relevanten Prozesstemperatur, von $T = 1000 - 850\text{ °C}$ zu betrachten. Jedoch ändert sich die Reaktivität über dem Umsatz ebenso, wie in Abbildung 6.3 gezeigt ist. Der Wert bei einem Umsatz von $X_{VG} = 50\%$ wird genutzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu normieren. Dieser Wert hat sich als Mittelwert etabliert und gibt einen guten Vergleichswert ab [24, 25, 36]. Die Profile der normierten Reaktionsgeschwindigkeit über dem Umsatz zeigen ein ähnliches Verhalten. Nach einem steilen Anstieg zu Beginn folgt ein weiterer moderater Anstieg, bis zum Ende bei $X > 0,85$ ein steileres Ansteigen zu verzeichnen ist, bis bei $X \rightarrow 1$ auch $r_m \rightarrow \infty$. Bei diesen hohen Umsätzen werden die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit ungenau, was auch durch die großen Schwankungen in dem Bereich deutlich wird. Bei den Strohkoksen sind die Kurvenverläufe grundsätzlich flacher, sprich die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich weniger stark über dem Umsatzverlauf. Das deutet wiederum darauf hin, dass eher die katalytische Asche die Reaktion kontrolliert, im Gegensatz zur Wirkung einer sich ändernden aktiven Oberfläche bei den Holzkoksen. Der grundsätzliche Verlauf der Linien ist in guter Übereinstimmung mit den Daten

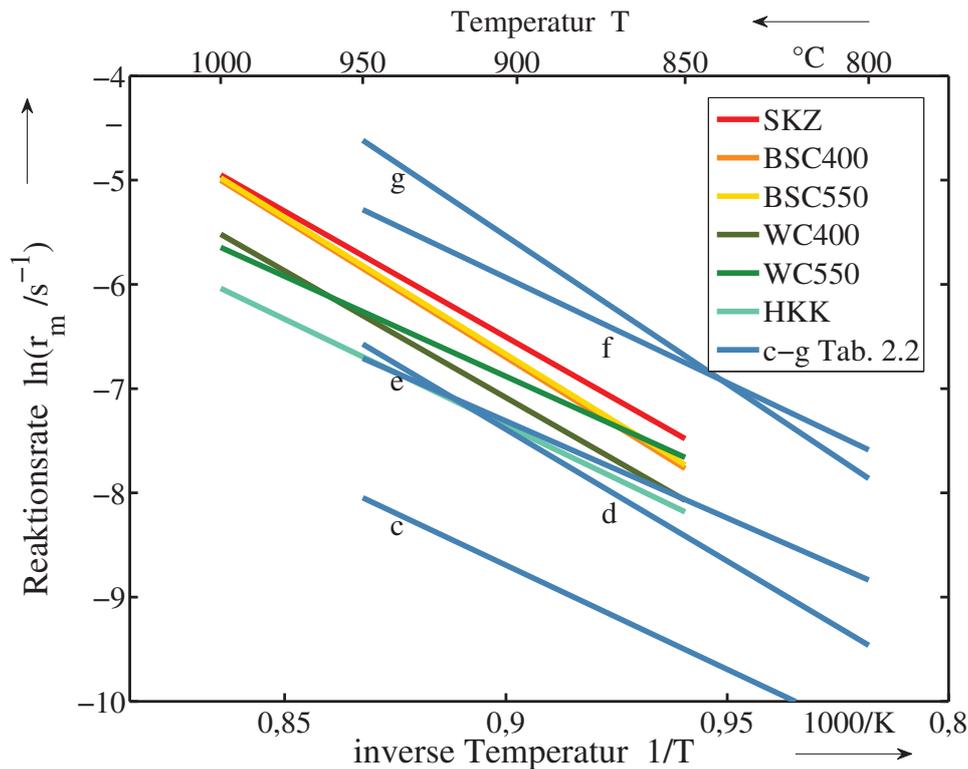


Abbildung 6.4.: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der CO_2 -Vergasung von Pyrolysekoks bei Partialdruck $p_{CO_2} \approx 0,25 \text{ bar}$ und Aufheizrate $\kappa = 50 \frac{K}{min}$ sowie $X_{VG} = 50\%$ in TG 209 F1 Iris; Parameter nach Tab. 6.2

anderer Untersuchungen von Biomassekoks [24, 25, 34]. Bei anderen Brennstoffen, wie Müll oder Elektronikschrott mit einer deutlich anderen Oberflächen- und Porenstruktur sieht der Reaktionsverlauf deutlich flacher und unsymmetrisch aus [33, 41].

In Abbildung 6.4 sind die Reaktivitätsmessungen um die Daten bei $T = 1000^\circ\text{C}$ und $T = 850^\circ\text{C}$ sowie um Literaturdaten ergänzt und in einem Arrheniusdiagramm zusammengefasst. Es zeigt sich, dass der bei $T = 900^\circ\text{C}$ ausgemachte Trend in dem betrachteten Temperaturfenster Bestand hat. Die Strohkokse verhalten sich nahezu identisch, nur der SKZ-Koks ist im niedrigen Temperaturbereich etwas reaktiver, dies zeigt sich auch an einer etwas niedrigeren Aktivierungsenergie. Der Koks WC400 zeigt sich mit niedriger Pyrolysetemperatur im hohen Temperaturbereich reaktiver als die anderen beiden Holzkokse, was auf seinen ursprünglich höheren O -Gehalt zurückzuführen sein muss. Beide Holzkokse zeichnen sich durch eine vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergie aus. Die Holzkokse reagieren bezüglich der Reaktivität deutlich stärker auf geänderte Pyrolysebedingungen, welche die aktive Oberfläche beeinflussen, wohingegen die Reaktivität der Strohkokse von der katalytischen Aschewirkung geprägt ist. Diese scheinen weiter gesättigt mit katalytischer Substanz zu sein, so dass deutlich unterschiedliche Pyrolysebedingungen bei SKZ (Flashpyrolyse) und BSC550 (moderate Drehrohrpyrolyse) bei ähnlicher Zusammensetzung der organischen Substanz nur geringen Einfluss haben.

Tabelle 6.2.: Reaktionskinetische Parameter der CO_2 -Vergasung der untersuchten Kokse bei $p_{CO_2} \approx 0,25 \text{ bar}$ und $\kappa = 50 \frac{K}{min}$ sowie $X_{VG} = 50 \%$

Koks	WC400	WC550	BSC400	BSC550	SKZ	HKK
k_0 in s^{-1}	$8,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^4$
E_A in $\frac{kJ}{mol}$	202	160	219	218	201	170

Im Vergleich mit den repräsentativen Literaturwerten c und d (CO_2 -Vergasung Holzkoks) zeigen sich die eigenen Proben als etwas reaktiver, was auf die unterschiedliche Herkunft zurückzuführen ist und im Rahmen des erwarteten Schwankungsbereichs biogener und fossiler Festbrennstoffe liegt [5, 8, 16, 33, 25, 36, 24]. Die dazu gehörigen reaktionskinetischen Parameter sind in der Tabelle 6.2 zusammengefasst.

6.1.2. Einfluss der Asche - Kokse nach Auslaugung und Hochtemperaturpyrolyse

Der Einfluss der Asche als katalytische Substanz auf heterogene Vergasungsreaktionen wird in den Abschnitten 2.4.1 und 2.4.2 angeschnitten. Herkömmlicherweise wird dieser untersucht, indem Brennstoffe entweder ausgelaugt werden, um die Asche zu entfernen, oder imprägniert werden, um katalytische Substanzen aufzubringen. Für den Fall der Auslaugung wird eine niedrigere [126, 127] und für den Fall der Imprägnierung eine höhere [33, 40, 42, 43] Reaktivität und ein inverser Effekt auf die Aktivierungsenergie verzeichnet. In dieser Arbeit wurde der SKZ als reaktiver und aschehaltigster Koks einer Auslaugeprozedur nach Jensen [128] sowie einer thermischen Behandlung bzw. einer Sekundärpyrolyse bei $T = 1200 \text{ °C}$ in N_2 unterzogen. Das Ziel der Experimente ist, den Einfluss der Asche auf die Reaktivität und die Verflüchtigung von Aschekomponenten zu zeigen. Ergänzend wurde das gleiche Prozedere mit dem Koks WC400 unternommen. Die Zusammensetzungen der behandelten Kokse sind in Tabelle 6.4 denen der unbehandelten Proben gegenübergestellt.

Tabelle 6.3.: Auslaugungs- und Sekundärpyrolyseprozedere für die Kokse SKZ und WC400 der Partikelfraktion $d = 125 - 160 \mu m$ mit Z der Zyklenanzahl, $V_{El,ges}$ dem gesamten Eluatvolumen und m_K der zu behandelnden Kokseinwaage

	Auslaugung					Sekundärpyrolyse			
	Z	t_{El}	T	$V_{El,ges}$	m_K	t_{PY}	κ	T	m_K
SKZ	3	4 h		360 ml	1,0 g				
WC400	1	8 h	85 °C	66 ml	1,0 g	10 h	50 $\frac{K}{min}$	1200 °C	0,2 g

Auslaugung und Sekundärpyrolyse - Probenpräparation

Die Auslaugung wurde nach Jensen [128] durchgeführt, dazu wurden die Koks in entsalztem Wasser ausgelaugt, bis der dritte Waschzyklus keine weitere Abnahme des Aschegehalts zeigte. Bei dem Holzkoks WC400 wurde aufgrund des niedrigen Aschegehalts nur ein längerer Waschzyklus durchgeführt. Das abfiltrierte Eluat wurde hinsichtlich gelöster Ionen mittels HPLC, sowie die SKZ-Aschen hinsichtlich ihres Alkalianteils in einem Schmelzaufschluss analysiert. Die ausgelaugten Proben werden mit dem Zusatz -LV bezeichnet.

Die Sekundärpyrolysebehandlung erfolgte in der Thermowaage STA 409 CD nach dem in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Programm. Die Gasphase wurde mit dem Varian Micro-GC analysiert. Neben den in Tabelle 6.3 aufgeführten Versuchen wurden noch 2 weitere Pyrolyseversuche, mit Haltezeiten von $t_{PY} = 65$ und 5 min , durchgeführt. Die Proben werden mit dem Zusatz 1200 für die Pyrolysetemperatur und ggf. der Versuchsdauer bezeichnet, wenn diese $t < 600 \text{ min}$ beträgt.

Die folgenden Gleichungen werden eingeführt, um die Verteilung der die Reaktivität und die Gasphase beeinflussenden Aschebestandteile in Tabelle 6.5 zu berechnen. Dabei gibt $x_{A,0,i}$ den Anteil des Stoffs i in der Asche der unbehandelten Probe an.

$$x_{A,0,i} = \frac{m_{i,0}}{m_K x_{A,0}} \quad (6.1)$$

Die Aschekomponenten verteilen sich durch die Auslaugung auf das Eluat $x_{A,El,i}$ und der ungelöste Anteil auf den ausgelaugten Koks $x_{A,LV,i}$, sowie durch die Sekundärpyrolyse auf den pyrolysierten Koks $x_{A,1200,i}$ und die indirekt bestimmbare Gasphase. Die Größen $x_{A,LV,i}$ und $x_{A,1200,i}$ werden gemäß Gleichung (6.3) berechnet. Anhand der Gleichung (6.4) wird der Bilanzfehler $\Delta x_{A,j,i}$ des Auslaugungsversuchs angegeben, welcher bei der Sekundärpyrolyse entsprechend das Maß der verflüchtigten Aschebestandteile $\Delta x_{A,Fl,i}$ angibt.

$$x_{A,El,i} = \frac{C_{El,i} V_{El} \tilde{M}_i}{m_K x_{A,0} x_{A,i,0}} \quad (6.2)$$

$$x_{A,l,i} = \frac{x_A x_{A,i}}{x_{A,0} x_{A,i,0}} \quad (6.3)$$

$$\Delta x_{A,l,i} = \sum x_{A,l,i} - 100 \quad (6.4)$$

Die Größe X_{waf} wird gebildet, um die Ascheverflüchtigung bei den CO_2 -Vergasungsversuchen in Abbildung 6.5 darzustellen.

$$X_{waf} = \frac{m_{0,tr} - m(t)}{m_{0,tr} - m_A} \quad (6.5)$$

Tabelle 6.4.: Zusammensetzung (CHNOS), Asche- und Feuchtigkeitsgehalt der untersuchten Kokse; mit $x_{O,waf}$ als Differenz; Partikelfraktion $d = 125 - 160 \mu m$; Angaben in *Ma.-%* (Probenbezeichnung: LV Auslaugungsversuch, 1200 Sekundärpyrolysetemperatur in °C mit Haltezeit in *min* wenn abweichend von Tab. 6.3)

Koks	x_w	$x_{A,wf}$	$x_{C,waf}$	$x_{H,waf}$	$x_{N,waf}$	$x_{S,waf}$	$x_{O,waf}$
SKZ	7,95	24,20	86,50	2,92	0,67	0,17	9,74
SKZ-LV	7,76	12,00	91,82	2,98	0,73	0,03	4,44
SKZ1200	4,40	15,90	95,36	–	4,41	0,23	–
SKZ1200-65	3,05	17,40	97,16	–	2,63	0,21	–
SKZ1200-5	2,46	20,00	97,48	–	2,32	0,20	–
WC400	4,74	0,94	77,90	4,65	0,20	0,04	17,21
WC-LV	5,60	0,08	76,73	4,09	0,28	–	18,90
WC1200	1,92	0,61	99,04	0,02	0,92	0,02	–

Ergebnisse der TGA

Bei der Interpretation der TGA-Ergebnisse sind die Zusammensetzungen der Kokse, aufgelistet in Tabelle 6.4, zu berücksichtigen. Alle behandelten Kokse weisen nach der 1200 °C-Sekundärpyrolyse und dem Auslaugen einen deutlich verringerten Aschegehalt auf. Zusätzlich ist in den thermisch behandelten Proben kein Wasserstoff- oder Sauerstoffgehalt messbar. Neben dem aufkonzentrierten Kohlenstoff ist nur der *S*-Anteil verblieben, bei einer messbaren Zunahme des *N*-Gehaltes. Diese Aufstickung nimmt mit steigender Pyrolysezeit zu.

In Abbildung 6.5 sind die Gesamtumsatzkurven X_{waf} nach Gleichung (6.5) bezogen auf die wasser- und aschefreie, organische Substanz unter CO_2 -Vergasungsbedingungen aufgezeichnet. Während des Aufheizvorgangs ist bei den SKZ1200-Proben eine Massenabnahme zu verzeichnen, wenn auch in deutlich geringerem Umfang als bei den Sekundärpyrolysen der anderen Proben. Dabei kann es sich nur um die Desorption (Reaktionen mit) adsorbierter Gase sowie, um die zeitgleiche Freisetzung des in den Koks eingebundenen Stickstoffs handeln. Die Freisetzung im Sinne einer Pyrolysereaktion von organischen und anorganischen Gasen wie H_2 , H_2O , CO und CO_2 ist ausgeschlossen, da diese während der thermischen Behandlung bei 1200 °C (Sekundärpyrolyse) vollständig freigesetzt wurden. Bei den Sekundärpyrolysen des SKZ-Kokses bestehen die Flüchtigen vorwiegend aus organischen Bestandteilen, Wasserstoff und untergeordnet Aschebestandteilen wie Kalium. Bei Versuchszeit $t \approx 9 \text{ min}$ und einer Temperatur $T > 600 \text{ °C}$ setzt diese Pyrolysereaktion ein, was an dem plötzlichen Ansteigen der SKZ1200-5-Kurve und in geringerem Maße an dem der SKZ1200-65-Kurve, abzulesen ist. Belege für diese Aschefreisetzung sind die Differenz im Verlauf der X_{waf} -Kurven von SKZ und SKZ-LV im Bereich $t < t_{VG}$ und die Aschezusammensetzung des SKZ1200 in Tabelle 6.5.

Tabelle 6.5.: Verteilung der Alkalibestandteile und von Chlor in der Asche $x_{A,i,0}$ nach Gl. (6.1), die gelösten Anteile im Eluat $x_{A,El,i}$ nach Gl. (6.2), für die SKZ-Proben die in der Asche verblieben Anteile $x_{A,l,i}$ nach Gl. (6.3) sowie die Bilanzfehler $\Delta x_{A,LV,i}$ bzw. der flüchtige Anteil $\Delta x_{A,Fl,i}$ Gl. (6.4) ; Partikelfraktion $d = 125 - 160 \mu m$; Angaben in *Ma.-%*

i	SKZ		SKZ-LV		SKZ1200		WC400	
	$x_{A,0,i}$	$x_{A,El,i}$	$x_{A,LV,i}$	$\Delta x_{A,LV,i}$	$x_{A,1200,i}$	$\Delta x_{A,Fl,i}$	$x_{A,0,i}$	$x_{El,i}$
Cl	5,7	60,6	39,4	0,0	—	—	< 0,1	< 0,1
Na	0,4	25,3	83,8	5,6	95,5	-4,5	1,3	95,9
K	29,4	66,5	32,1	-2,7	30,3	-69,7	19,0	73,4
Mg	1,8	2,9	88,5	-12,3	84,9	-15,1	12,7	6,9
Ca	5,9	4,0	106,5	5,7	110,3	10,3	55,1	10,4

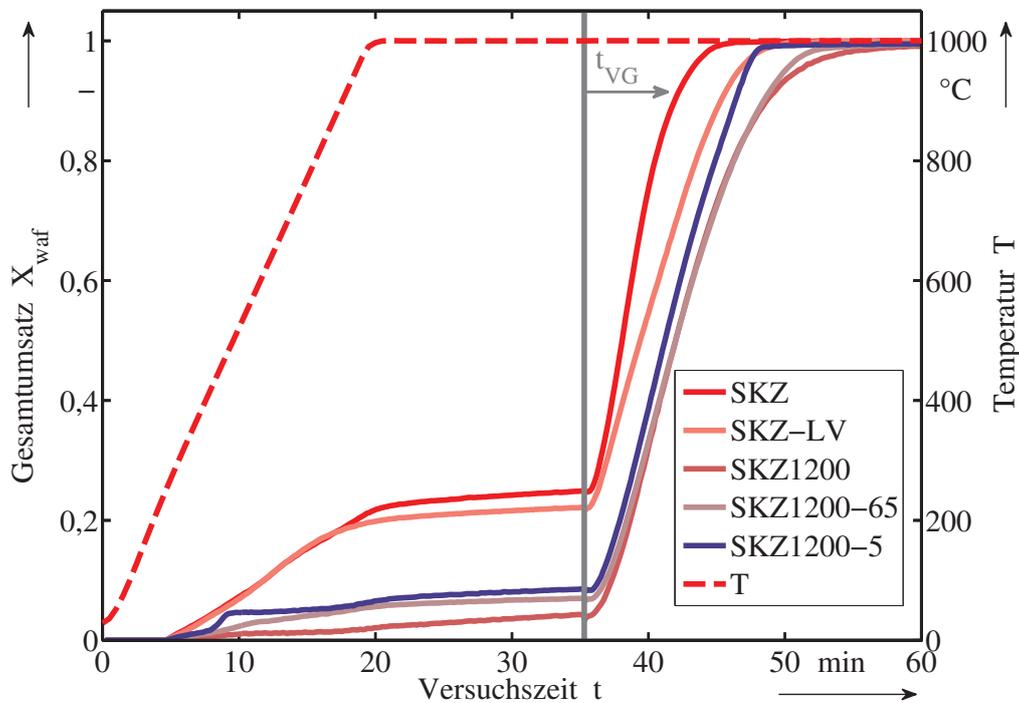


Abbildung 6.5.: Zeitliche Verlauf der CO_2 -Vergasung von behandelten SKZ-Koks mit TG 209 F1 Iris; $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, Aufheizrate $\kappa = 50 \frac{K}{min}$, Partialdruck $p_{CO_2} \approx 0,25 \text{ bar}$

Die Freisetzung der Asche und der Flüchtigen hat einen Einfluss auf die Reaktivität. SKZ1200-Proben zeigen sich als deutlich weniger reaktiv, ebenso reagiert die SKZ-LV-Probe langsamer, als die unbehandelte SKZ-Probe, abzulesen an der Steigung der Umsatzkurven zwischen $t = 37 - 50 \text{ min}$. Von den SKZ1200 Proben zeigt sich die Probe SKZ1200-65 nach 65-minütiger Pyrolyse ähnlich langsam reagierend wie die SKZ1200 nach 600 Minuten Pyrolyse. Die Probe SKZ1200-5, welche nur 5 Minuten bei $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysiert wurde, zeigt noch eine etwas höhere Reaktivität.

Die Ergebnisse der CO_2 -Vergasungsversuche der behandelten Proben sind in Abbildung 6.6 in einem Arrhenius-Diagramm zusammengefasst. Die dazugehörigen Arrhenius-Parameter sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Im Diagramm zeigen die Geraden der behandelten Proben eine höhere Inklination und damit eine höhere Aktivierungsenergie (siehe Tab. 6.6). Die Behandlung der Proben senkt die Reaktivität herab. Zusammen mit den in Tabelle 6.4 aufgeführten Aschegehalten lässt sich festhalten, dass bei der Auslaugung deutlich mehr anorganische Substanz herausgelöst wird als bei der thermischen Behandlung. Es bleiben jedoch laut Jensen ca. 5 – 25 % des Kaliums, der katalytisch aktivsten Aschekomponente, im Koks zurück [128]. Bei der thermischen Behandlung durch Sekundärpyrolyse ist trotz der resultierenden höheren Aschegehalte eine niedrigere Reaktivität zu verzeichnen. Dies ist auf einen geringeren Anteil an organischen Flüchtigen und an im Koks verbleibenden K zurückzuführen. Der Theorie von Jensen folgend lösen sich etwa zwei Drittel des K von der Oberfläche, das verbleibende K ist diffusionslimitiert und muss aus der Feststoffmatrix heraus diffundieren bzw. ist unlöslich mit dem Feststoff verbunden. Die Analysenwerte der Asche in Tabelle 6.5 erlauben einen Rückschluss auf einen ähnlichen Hergang bei der Verflüchtigung der Asche unter Pyrolysebedingungen, die Proben nach der Hochtemperaturpyrolyse und nach der Auslaugung enthalten in etwa $x_{A,LV,K} \approx x_{A,1200,K} \approx 30\%$ des ursprünglichen Kaliumgehalts, wie von Jensen [128] beschrieben. Bestimmend für die Reaktivität der Vergasungsreaktionen sind folglich maßgeblich das oberflächengebundene und nicht das im Feststoff eingebundene Kalium, sowie die organischen flüchtigen Bestandteile.

Bei den Holzkoksen zeigt sich aufgrund des deutlich niedrigeren Aschegehalt ein anderes Ergebnis. Durch die Auslaugung erhöht sich insgesamt die Reaktivität des Holzkokes in geringem Maße, wobei die Aktivierungsenergie deutlich sinkt. Dies ist unerwartet, da die Reaktivität mit dem sinkenden Aschegehalt zurückgehen sollte. Jedoch enthält das Waschwasser einen hohen Anteil an organischen Acetat- und Oxalat-Ionen, gebildet durch eine Veränderung und Auflösung organischer Strukturen. Dadurch wurde auch die Oberfläche vergrößert, zu erkennen am höheren Feuchtegehalt der WC-LV-Probe. Folglich ist die Zunahme der Reaktivität auf eine leicht erhöhte Oberfläche insgesamt, ähnlich einer *Oberflächenaktivierung*, zurückzuführen [72]. Aus einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten geht hervor, dass dieser Effekt bis zu einer Temperatur von $T = 1033\text{ °C}$ wirkt. An diesem extrapolierten Punkt im Arrhenius-Diagramm schneiden sich die beiden Geraden und die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Kokse wären gleich. Die Hochtemperaturpyrolyse führt zu einer Absenkung der Reaktivität um ca. 50 %, bei gleichbleibender Aktivierungsenergie. Das deutet darauf hin, dass sich die aktiven Zentren der Oberfläche durch die Abwesenheit von H - und O -Bestandteilen im Koks verringern. Verflüchtigtes Kalium als Grund für die verminderte Reaktivität kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden, da dies nach der Erfahrung mit SKZ mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie einhergehen müsste und Kalium im Übrigen in der unbehandelten Substanz WC400 nur in sehr geringem Umfang enthalten ist.

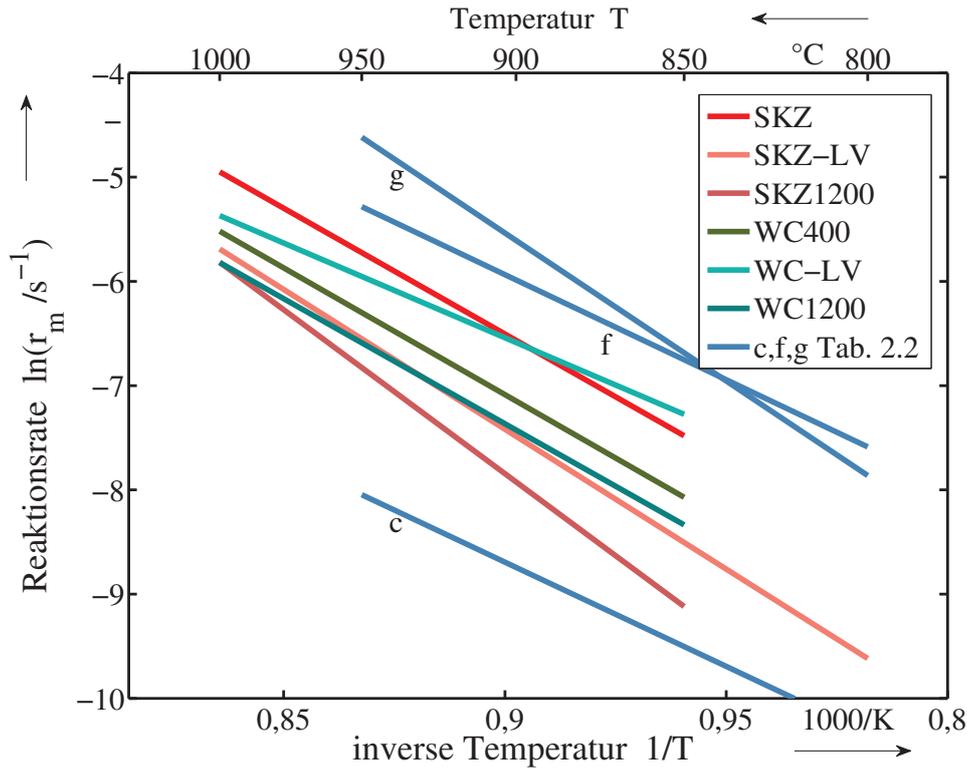


Abbildung 6.6.: Reaktionsgeschwindigkeit der CO_2 -Vergasung von behandelten SKZ und WC Koks in TG 209 F1 Iris; Aufheizrate $\kappa = 50 \frac{K}{min}$, Partialdruck $p_{CO_2} \approx 0,25 \text{ bar}$

6.1.3. Zusammenfassung der CO_2 -Reaktivität von Pyrolysekoksen

Es wurde ein *Screeningversuch* mit 6 unbehandelten und 4 behandelten Koksen zur Ermittlung der CO_2 -Reaktivität durchgeführt. Die Reaktivität der Holzkokse ist besonders abhängig von den primären Pyrolysebedingungen und von der Zusammensetzung der organischen Substanz. Im Allgemeinen sind sie weniger reaktiv als Strohkokse. Mit einer Schnellpyrolyse lässt sich durch schnellere Flüchtigenaustreibung ein reaktiverer Koks mit einer höheren aktiven Oberfläche erzeugen. Es zeigte sich weiter, dass eine bedingte *Aktivierung* von Biomassekoksen aus Holz mit heißem Wasser, ähnlich einer chemischen Aktivierung von Aktivkohle, auftreten kann. Limi-

Tabelle 6.6.: Reaktionskinetische Parameter der CO_2 -Vergasung der behandelten SKZ- und WC-Kokse bei $p_{CO_2} \approx 0,25 \text{ bar}$ und $\kappa = 50 \frac{K}{min}$ sowie $X_{VG} = 50 \%$

Koks	SKZ	SKZ-LV	SKZ1200	WC400	WC-LV	WC1200
k_0 in s^{-1}	$1,2 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^5$
E_A in $\frac{kJ}{mol}$	201	223	262	202	151	199
$r_{50,1000}$ in $10^{-3} s^{-1}$	6,67	3,50	2,95	4,35	4,49	2,78

tierend für die Vergasungsreaktionen ist bei Holzkoksen die Größe der Oberfläche, bzw. die Anzahl der aktiven Oberflächenzentren.

Die Vergasungsreaktivität von Strohkoksen und ihre Temperaturabhängigkeit hängt, im Gegensatz zu der von Holzkoksen, von der katalytischen Wirkung der Asche ab. Maßgeblich ist der Aschegehalt und insbesondere der Gehalt des für die Reaktion zugänglichen K . Der Anteil an flüchtigen organischen Komponenten hat jedoch auch Einfluss auf die Geschwindigkeit der Vergasungsreaktion. Die katalytische Aktivität wird besonders bei niedrigen Temperaturen deutlich. Bei hohen Temperaturen $T > 1000^\circ\text{C}$ hingegen verflüchtigt sich ein Teil der Asche, insbesondere K . Wie bei Lösungsvorgängen, gilt dies nur für an der Oberfläche des Kokses gebundenes K . Nur dieser oberflächengebundene Kaliumanteil (ca. 60 – 70 %) ist verantwortlich für die katalytische Wirkung auf die Vergasungsreaktionen. Wird dieser Anteil an Kalium durch Auslaugung entfernt, sinkt die Vergasungsreaktivität deutlich. Ein weiteres Abfallen der •Vergasungsreaktivität ist nach der thermischen Behandlung, welche mit einer vollständigen organischen Flüchtigenaustreibung und einer Verflüchtigung des oberflächengebundenen Kaliums einhergeht, zu beobachten. Weiter ist der unbehandelte SKZ Koks der reaktivste untersuchte Koks und wäre aus dieser Sicht für einen chemischen Quench geeignet. Diesem Vorteil steht der Nachteil gegenüber, dass das Gas flüchtige, gasförmige Metalle enthält welche aus diesem entfernt werden müssen, oder sich bei Unterschreiten ihres Sublimationspunktes unkontrolliert im Prozess niederschlagen.

6.2. Nebenproduktbildung bei der Sekundärpyrolyse

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Produkte, insbesondere die organischen teer- bzw. rußbildenden Produkte, der Sekundärpyrolyse von Biomassekoksen zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden Produktgase aus der Flashpyrolyse bei $T = 1200^\circ\text{C}$ und $\kappa \approx 6000 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ im FRR in einer Teerfalle aufgefangen und mittels GC-MS analysiert. Des Weiteren wurden TGA-Versuche ebenso bei $T = 1200^\circ\text{C}$, aber bei einer geringeren Heizrate von $\kappa = 50 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, durchgeführt und die Produktgase durch das Micro-GC (bis $C_{10}H_8$) analysiert. Als Proben wurden mit dem Strohkokskoks SKZ und dem Holzkokskoks WC400 zwei deutlich unterschiedliche Kokse ausgewählt. Der Strohkokskoks SKZ zeichnet sich aus durch eine hohe CO_2 -Reaktivität, einen hohen Asche- und niedrigen Sauerstoffgehalt und der WC400 durch einen hohen Flüchtig- und Sauerstoffgehalt.

In der Abbildung 6.7 sind die TGA-Kurven beider Kokse dargestellt. Die Massenkurven zeigen einen deutlich unterschiedlichen Verlauf. $m_{TGA,WC}$ sinkt während des Aufheizens stark ab und bevor die Endtemperatur erreicht wird, ist keine weitere Massenabnahme messbar. Die Bildung an organischen und anorganischen Gasen verhält sich entsprechend. Bei der $m_{TGA,SKZ}$ -Kurve ist ein stetiger Massenabfall bis zum Versuchsabbruch über $t = 600 \text{ min}$ hinweg zu verzeichnen. Zum Ende des Versuchs handelt es sich vorwiegend um flüchtige Aschebestandteile und bis zum

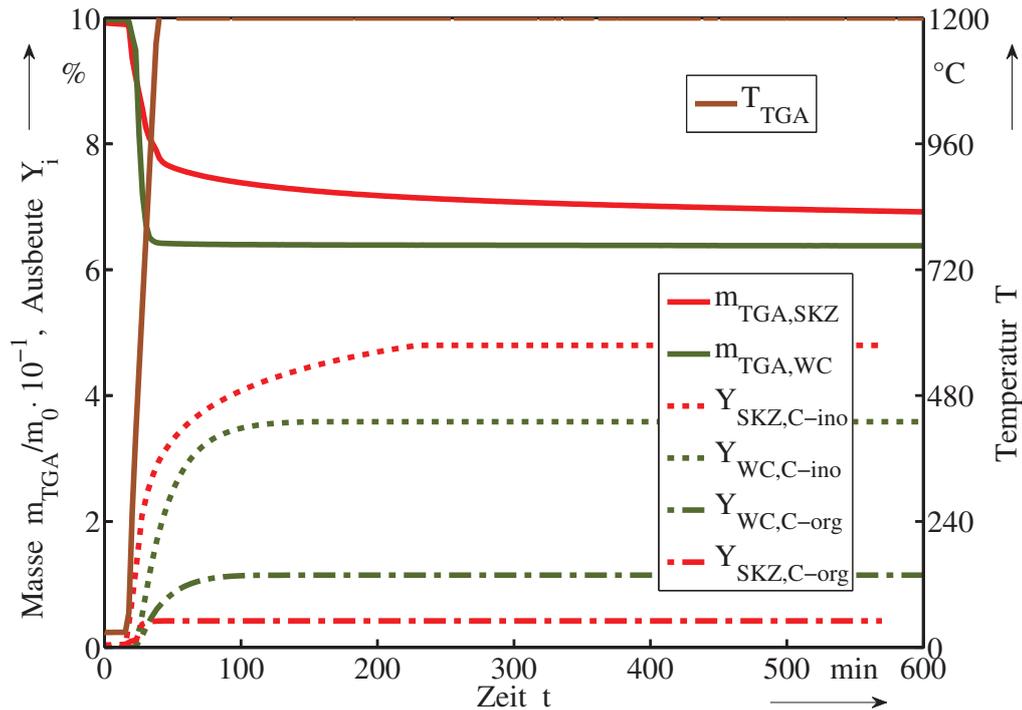


Abbildung 6.7.: Verlauf der Hochtemperatursekundärpyrolyse von SKZ und WC400 und der Verlauf an anorganischer und organischer Kohlenstoffausbeute $Y_{i,C-ino}$, bzw. $Y_{i,C-org}$ in der Gasphase bei $v\Phi_G^\circ = 40 \frac{ml}{min}$

Zeitpunkt $t = 230 \text{ min}$ um CO . Die organischen Produkte entstehen vorwiegend während des Aufheizvorganges und kurz danach, ähnlich wie Wasserstoff welcher um $3 - 5 \text{ min}$ versetzt auftritt (siehe ergänzende Abb. D.8 und D.9). Als organische Produkte konnten im Prozentbereich CH_4 sowie im ppm -Bereich C_2H_x , Aceton, 2-Methylbutan, 3-Methylpentan, Benzol, Toluol und in Spuren Styrol und H_2S bestimmt werden. Höhere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Inden und Naphtalin, konnten nicht bestimmt werden, und somit ist davon auszugehen, dass auch keine anderen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) entstanden sind.

Um die Ergebnisse vollständig bewerten zu können, sind die Ergebnisse der Analyse in Abbildung 6.8 nötig. Die verflüchtigte Asche $\Delta m_{A,Fl}$ wurde aus dem Gehalt im Restkoks bestimmt und das nicht gemessene Wasser berechnet mit der Annahme, dass nicht detektiertes O zu H_2O reagiert. Es ist festzustellen, dass bei der SKZ-Probe die Asche einen Hauptbestandteil der Flüchtigen bildet und die WC-Probe einen hohen Bilanzfehler aufweist. Dieser ist vermutlich auf nicht detektierten Kohlenstoff zurückzuführen. Es muss daher angenommen werden, dass dieser sich als Ruß im TGA-Reaktor niedergeschlagen hat.

Die organischen Produkte aus der Flashpyrolyse sind in dem Chromatogramm in Abbildung 6.9 gezeigt. Aufgrund der hohen Temperatur des Gases am Eintritt und des hohen Dampfdrucks des Waschmittels sind die Ergebnisse nur qualitativ zu bewerten. Bei beiden Proben zeigt sich ein breites, vorwiegend aromatisches Produkt-

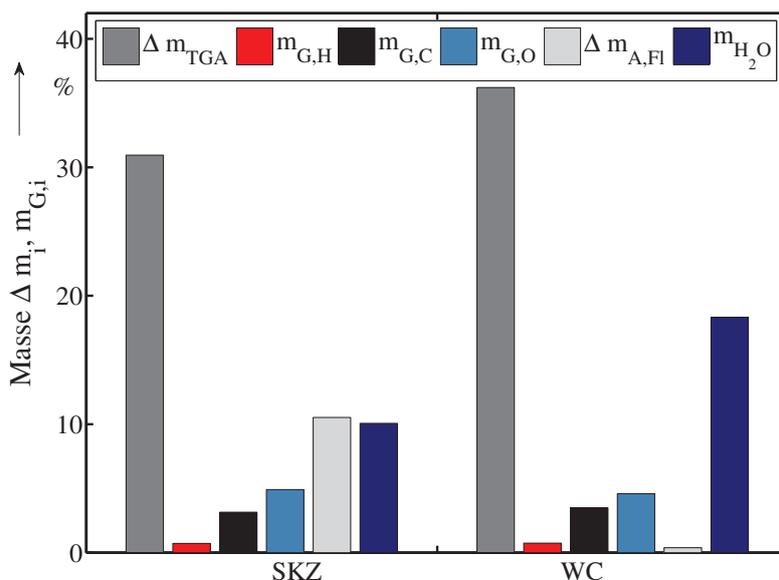


Abbildung 6.8.: Gegenüberstellung der flüchtigen Bestandteile Δm_{TGA} und der ermittelten Produkte der Hochtemperatursekundärpyrolyse nach Elementen; Bilanzfehler: SKZ 1,6% und WC 8,7%

spektrum. Die SKZ-Probe zeigt die klassischen PAK Teerbestandteile von Inden (1) und Naphthalin (2) bis hin zu Anthracen (9) und Pyren (13) [129]. Zusätzlich wurden einige organische, teilaromatische Säuren wie Phthalate (8), Stearinsäure (10) und Adipinsäure (15) detektiert. In der Holzkoksprobe waren deutlich weniger klassische PAK und deutlich mehr oxygenierte organische Säuren zu finden, wie Palminsäure (5), Ölsäure (6) und Phthalsäure (9). Dieser Befund ist nicht untypisch für Biomasseteere [6, 61] und resultiert aus dem hohen Restsauerstoffgehalt des Kokes.

Der Grund, warum die Ergebnisse der GC-MS und Micro-GC Analysen unterschiedlich sind, ist in den unterschiedlichen Aufheizraten und Verweilzeiten bei den vorgeschalteten Pyrolysen begründet [98, 100, 130]. In der TGA hat das entstehende Pyrolysegas $\tau \approx 30$ s Verweilzeit bis es aus dem heißen Bereich ausströmt und analysiert wird. Bei der Flashpyrolyse hat das Gas eine Verweilzeit von $\tau < 0,3$ s bis es gequenchet wird. In der TGA laufen Reformierungs- und Rußaufbaureaktionen nahezu vollständig ab, wohingegen in dem FRR die Degradationsreaktionen nur ungenügend ablaufen.

6.2.1. Untersuchungen zur Kinetik der Hochtemperatur-Sekundärpyrolyse im Fallrohrreaktor

Die Kinetik der Hochtemperatur-Sekundärpyrolyse wurde in dem Fallrohrreaktor, erklärt in Kapitel 4.2.1, ermittelt. Dafür wurden die Prozessgrößen Temperatur, Verweilzeit und Partikeldurchmesser variiert. Eingesetzt wurden die selben Koks SKZ und WC400 wie in den vorangegangenen Abschnitten. Das Hauptinteresse gilt dabei den organischen Komponenten, da diese im industriellen Prozess das Synthesegas verunreinigen und aufwendig entfernt werden müssen.

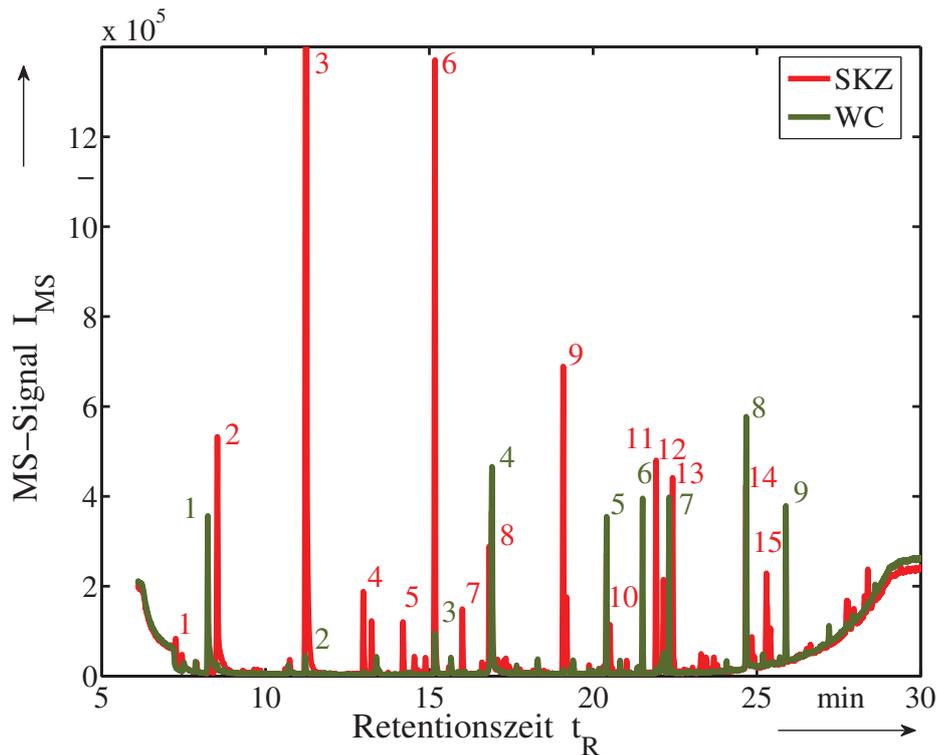


Abbildung 6.9.: GC-MS-Chromatogramm der Flash-Sekundärpyrolyseprodukte bestimmt aus der Waschflüssigkeit MeOH; SKZ-Produkte: 1 Phenol, 2 Inden, 3 Naphthalin, 4 2-Methylnaphthalin, 5 Biphenyl, 6 Acenaphthylen, 7 Dibenzofuran, 8 Diethyl-Phthalat, 9 Phenantren und Anthracen, 10 Stearinsäure, 11 Flouranthren, 12 Stearinsäuremethylester, 13 Pyren, 14 Triphenylin, 15 Adipinsäure; WC-Produkte: 1 Cresol, 2 Naphtalin, 3 Dimethyl-Phthalat, 4 Diethyl-Phthalat, 5 Palminsäure, 6 Ölsäure, 7 Stearinsäure, 8 Adipinsäure, 9 Phthalsäure

Für gewöhnlich wird die Pyrolysekinetik eines Feststoffs (Koks) in einer TGA über die Massenabnahme bestimmt, vollständiger Umsatz wird angenommen wenn die Probenmasse konstant bleibt. In einem Fallrohrreaktor ist diese einfache Möglichkeit nicht gegeben. Ein Koks setzt bei den gewählten Versuchsbedingungen temperaturinitiiert organische und anorganische Verbindungen frei, solange er neben C auch H enthält. Daher wird gemäß Gleichung (6.6) der Gehalt an Wasserstoff im Koks als Maß für den Pyrolyseumsatz gewählt.

Die Gasausbeute nach (6.7) beinhaltet H_2 , CO und CO_2 . Die Ausbeute Y_{Corg} beinhaltet sämtliche detektierten organischen Komponenten. Die Ausbeute an Koks wird nach (6.8) berechnet und beinhaltet dem Reaktionsschema von Shafizadeh folgend (Kap. 2.1.1 Abb. 2.4) sowohl Reaktionsedukt, wie Reaktionsprodukt. Die Koksausbeute wurde in Bilanzierungsversuchen stichprobenartig experimentell erfasst und lieferte Ergebnisse von $Y_{tot} = Y_G + Y_{Corg} + Y_K > 0,94$. Für die spätere Parameterbestimmung und Berechnung wurde die Koksausbeute gemäß der Gleichung (6.8) angepasst.

$$X_{PY} = 1 - \frac{m_K x_H}{m_{K,0} x_{H,0}} \quad (6.6)$$

$$Y_G = Y_{H_2} + Y_{CO} + Y_{CO_2} \quad (6.7)$$

$$Y_{K1,2} = 1 - (Y_G + Y_{Corg}) \quad (6.8)$$

Einfluss der Verweilzeit

Um eine vergleichbare Größe zu erhalten wird als Maß für die Verweilzeit die einheitenlose Form nach Gleichung (4.18) gewählt. Die mit dem Modell berechneten Verweilzeiten liegen im Bereich zwischen $\tau = 0,13 - 0,37$ s. Der Einfluss der Verweilzeit ist in den Abbildungen 6.10 und 6.11 ausgeprägt sichtbar. Die Umsätze an Koks nehmen mit der Verweilzeit zu, ebenso wie die Ausbeuten an Pyrolysegas Y_G . Für beide Kokse sinken die Ausbeuten Y_{Corg} mit der Verweilzeit bei steigenden Gasausbeuten Y_G und Koksumsätzen X_{PY} . Dies ist die Folge von Zersetzungsreaktionen zu Gas und Ruß. Daraus ist zu schließen, dass eine Zersetzungsreaktion nach dem Schema von Shafizadeh, vorgestellt in Kapitel 2.1.1 in Abbildung 2.4, in der Gasphase abläuft. Mittels der O-Bilanz lässt sich durch die Pyrolysereaktion gebildeter Wasserdampf bilanzieren. Die Ausbeute ist beim SKZ-Koks jedoch $Y_{H_2O} \approx 0$, beim Holzkoks hingegen ist sie deutlich erkennbar und nimmt mit der Verweilzeit leicht zu.

Die Zusammensetzung der durch die Pyrolyse gebildeten Gasphase (stickstoff- und wasserfrei) beider Kokse ist dominiert von der Freisetzung von H_2 , welche mit der Verweilzeit deutlich zunimmt. Beim Strohkokks bleibt der Anteil an CO bei steigender Ausbeute konstant. Wohingegen die Anteile an CO_2 und CH_4 mit zunehmender Verweilzeit zurückgehen, da sie beide sowohl Zwischen- und Endprodukte der Pyrolyse und der nachfolgenden Gasphasenreaktionen sind. Die Gasausbeuten nehmen beim Holzkoks generell höhere Werte an. Das ist auf den höheren O- und H-Gehalt und den damit verbundenen höheren Anteil an reaktivem Ausgangsmaterial zurückzuführen. Der Anteil an gebildetem CO nimmt hingegen, trotz steigender Ausbeute, relativ zur Hauptgaskomponente H_2 , ab.

Einfluss der Temperatur

In den Abbildungen 6.12 und 6.13 sind die Ausbeuten der verschiedenen Produktfraktionen und die Gaszusammensetzungen bei einer Verweilzeit von $\Theta = 0,6$ gezeigt. Bei beiden Koksen nehmen die Umsätze mit der Temperatur zu, bei dem WC bis nahezu Vollumsatz, gemäß Gleichung (6.6). Die Gasausbeuten verhalten sich grundsätzlich ähnlich. Nur bei Holzkoks ist in Abbildung 6.13 über 1100°C eine Diskrepanz zwischen der Entwicklung des Umsatzes und den Ausbeuten erkennbar. Diese ist auf die Definition des wasserstoffbasierten X_{PY} und die massenbezogenen Produktausbeuten zurückzuführen. Nach diesem Versuch weist der Koks keinen O-Gehalt mehr auf, entsprechend wenig steigt die Gasausbeute durch die Freisetzung

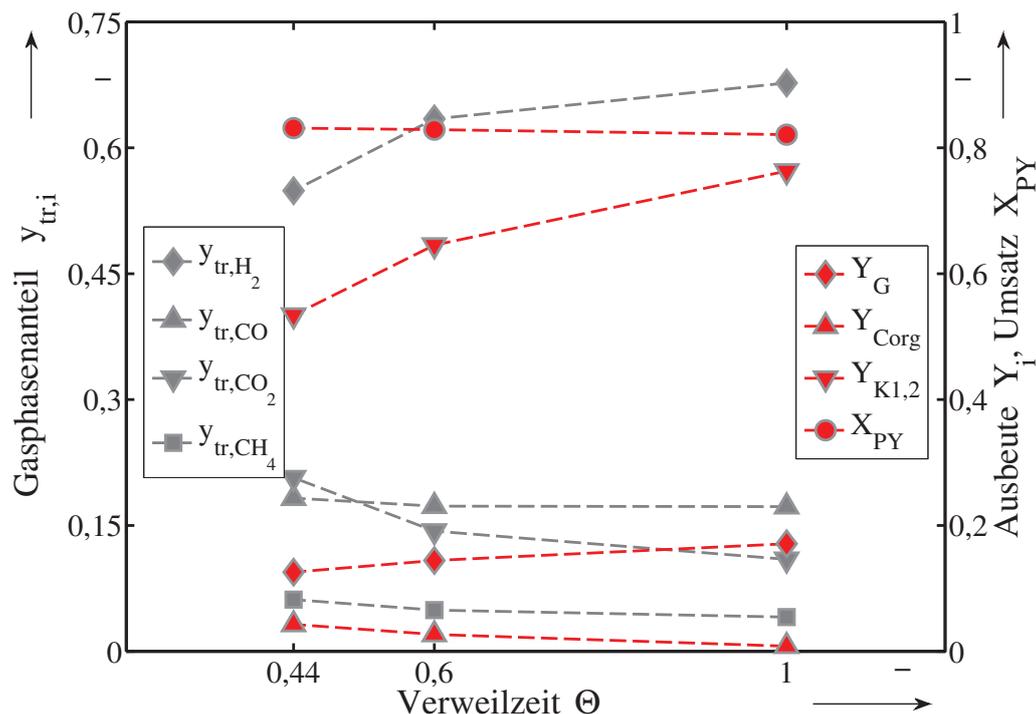


Abbildung 6.10.: Zusammensetzung der Gasphase (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 – wasser- und stickstofffrei) und deren Ausbeuten an Pyrolysegas sowie die Ausbeuten an Organik bei den dazugehörigen Umsätzen an Koks SKZ bei $T = 1000^\circ\text{C}$ ($Y_{H_2O} \approx 0$)

des leichten Wasserstoffs. Die H_2O -Ausbeuten schwanken bei dem SKZ-Koks um null und nehmen bei dem WC-Koks mit der Temperatur leicht ab. Das rührt von den Vergasungsreaktionen her.

Die Ausbeute an organischen Komponenten zeigt beim Vergleich der beiden Koks jedoch kein eindeutiges Reaktionsschema. Während die Ausbeuten bei dem Holzkoks WC400 deutlich zurückgehen steigen die Werte bei den SZK-Versuchen mit der Temperatur. Das bedeutet, bei den Holzkokspyrolyseprodukten laufen wie erwartet Degradations- und Reformierreaktionen ab. Diese nehmen mit der Temperatur zu und folgen damit der typischen Temperaturabhängigkeit.

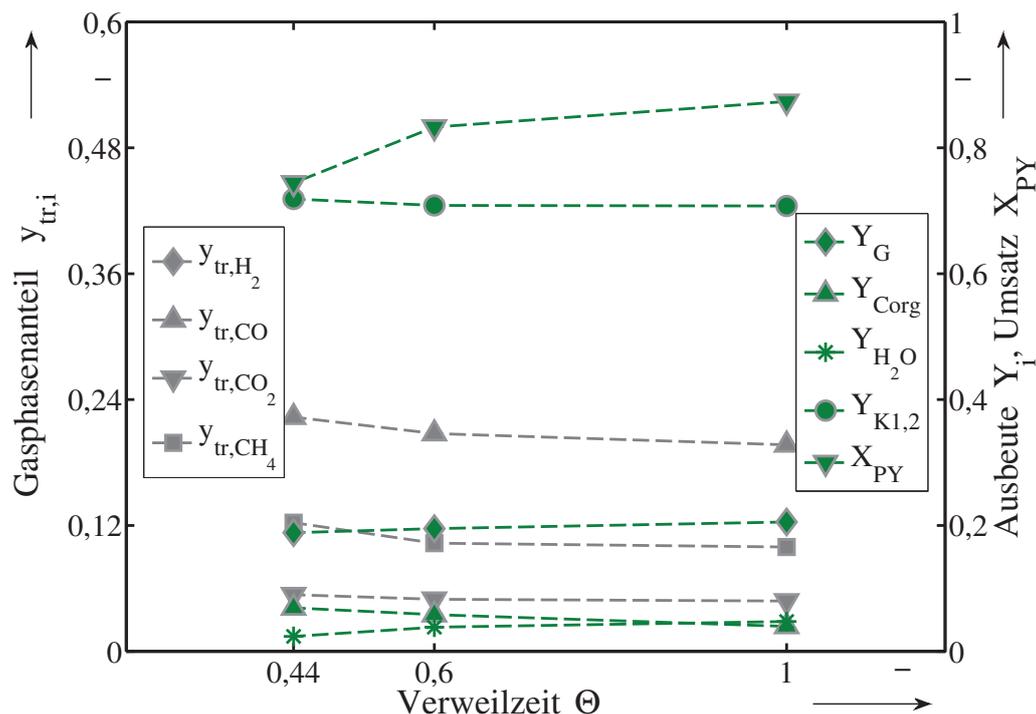


Abbildung 6.11.: Zusammensetzung der Gasphase (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 – wasser- und stickstofffrei) und deren Ausbeuten an Pyrolysegas, Wasser sowie die Ausbeuten an Organik bei den dazugehörigen Umsätzen an Koks WC400 bei $T = 1000\text{ °C}$

Bei dem Strohkokk SKZ scheint die Abbaureaktion gehemmt zu sein. Zumindest, nehmen die Ausbeuten mit der Temperatur zu, obwohl bei der Verweilzeitvariation eindeutig das Abläufen einer Folgereaktion zu verzeichnen ist. In der Literatur sind Hinweise darauf zu finden, dass dieser unerwartete Befund auf die Verflüchtigung von Aschebestandteilen zurückzuführen ist. Glarborg hat den Einfluss von Strohaschenespezies auf die Gasphasenreaktionen bei der Verbrennung untersucht. Insbesondere die Gegenwart von K und Cl führen zu höheren Rußausbeuten, da diese Elemente als *Radikalfänger* fungieren und so, die Abbaureaktionen von rußbildenden Komponenten durch Radikale hemmen [55]. Die Rolle von Cl ist mit selbigem Ergebnis bezüglich der Verbrennung von chlorierten Kohlenwasserstoffen untersucht worden [53, 54]. Für die vorliegenden Experimente bedeutet dies, im betrachteten Verweilzeitbereich werden weniger Rußvorläuferprodukte abgebaut und diese werden als organische Produkte detektiert. Entsprechend steigen die Ausbeuten Y_{Corg} mit der Temperatur, da die Pyrolysereaktion in beiden Fällen unabhängig vom eingesetzten Koks höhere Umsätze X_{PY} erreicht. Bei herkömmlichen Schnellpyrolysen, bei Temperaturen von $T < 800\text{ °C}$, tritt die Reaktionshemmung der Degradationsreaktion nicht auf, da die Reaktionen weder radikalischen Mechanismen folgen, noch verflüchtigen sich die Aschebestandteile bei den typischerweisen niedrigen Temperaturen.

Die Zusammensetzungen und die Änderung der Permanentgasanteile sind bei den

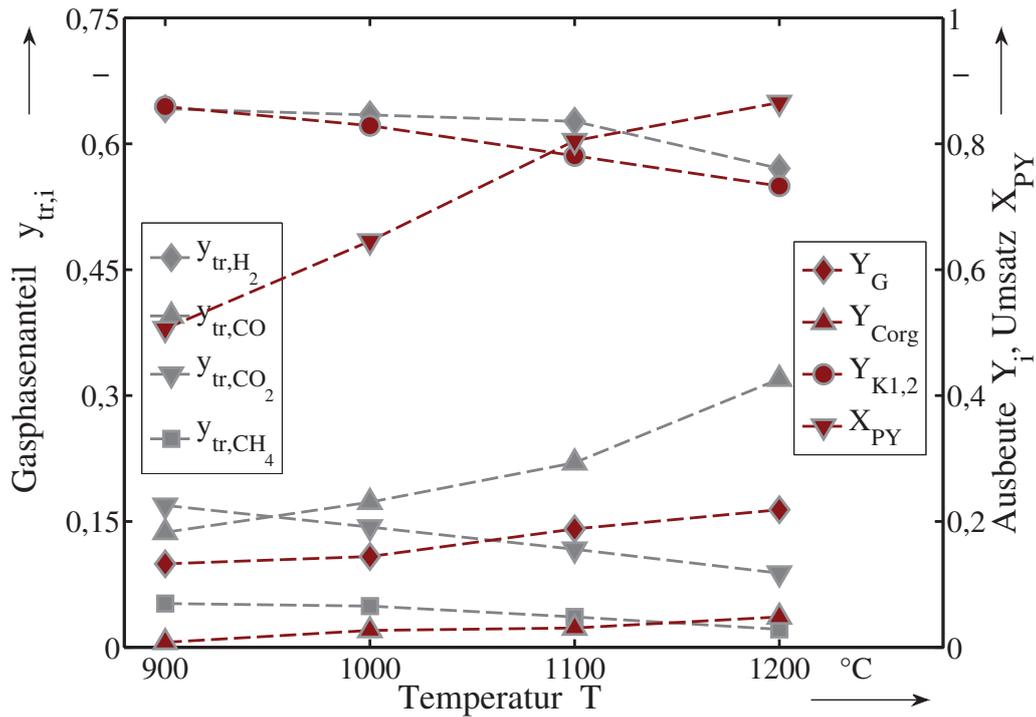


Abbildung 6.12.: Zusammensetzung der Gasphase (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 – wasser- und stickstofffrei) und deren Ausbeuten an Pyrolysegas sowie die Ausbeuten an Organik bei den dazugehörigen Umsätzen an Koks SKZ bei $\Theta = 0,6$

untersuchten Koksen unterschiedlich. Bei dem SKZ-Koks zeigt sich eine überproportionale Zunahme an CO , so dass die Anteile von H_2 leicht, und die von CO_2 deutlich zurückgehen, was zum einen auf die einsetzende Wasser-Gas-Shift- sowie auf die Vergasungsreaktionen zurückzuführen ist. Bei dem Holzkoks WC zeigt sich eine annähernd konstante Zusammensetzung unabhängig von der Temperatur, mit hohem H_2 -Anteil. Lediglich bei $T = 1200^\circ C$ zeigt sich eine deutliche Abnahme des CH_4 bei gleichzeitiger H_2 Zunahme, folglich können Reformierungsreaktionen beobachtet werden.

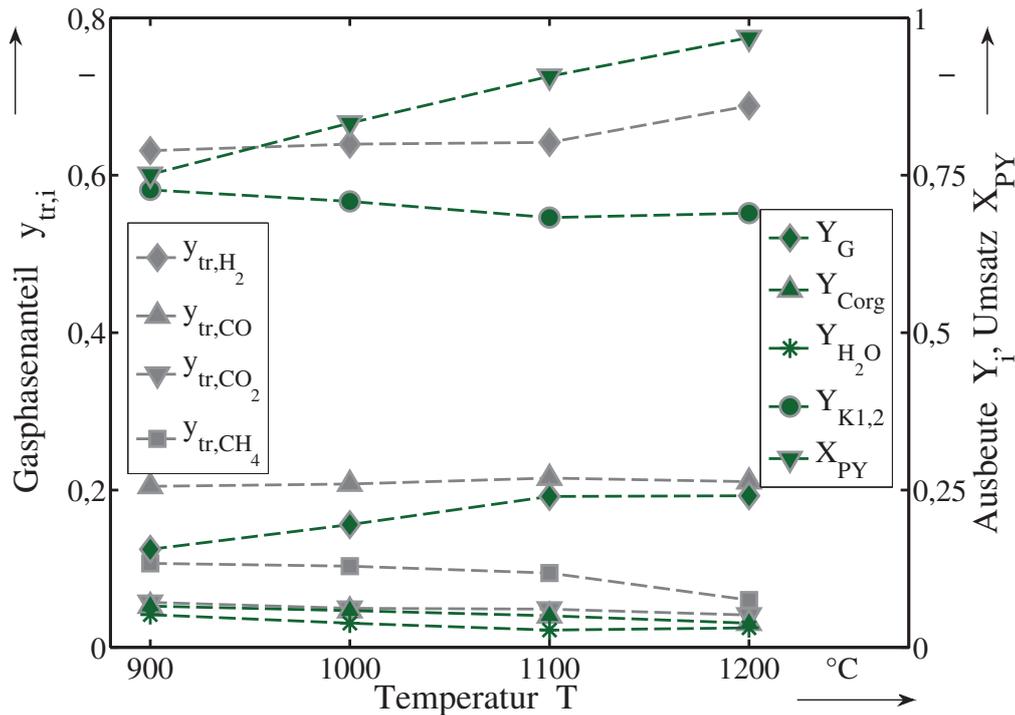


Abbildung 6.13.: Zusammensetzung der Gasphase (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 – wasser- und stickstofffrei) und deren Ausbeuten an Pyrolysegas, Wasser sowie die Ausbeuten an Organik bei den dazugehörigen Umsätzen an Koks WC400 bei $\Theta = 0,6$

Einfluss der Aschekomponenten

Um die Erklärung der mit der Temperatur steigenden Y_{COrg} -Ausbeuten bei der Pyrolyse von SKZ-Koks zu verifizieren, wurden Pyrolyseversuche mit dem ausgelaugten Strohkok, SKZ-LV, bei einer Verweilzeit von $\Theta = 0,44$, durchgeführt. Nach der Auslaugung konnte keine Zunahme der Ausbeute an organischen Komponenten mit ansteigender Temperatur festgestellt werden, wie in Abbildung 6.14 gezeigt ist. Die Umsätze an Koks X_{PY} folgen dem gleichen Muster und steigen mit der Temperatur deutlich an. Jedoch sind die Umsätze des SKZ-LV Kokes etwas höher als bei der Originalsubstanz. Dies ist auf die veränderte Zusammensetzung, vor allem den niedrigeren Gehalt an O , bei gleichem H -Anteil, in der behandelten Probe zurückzuführen. Die Ausbeuten an Y_{COrg} des ausgelaugten Materials SKZ-LV sind grundsätzlich deutlich niedriger als bei dem unbehandelten Koks SKZ und nehmen mit steigender Temperatur ab $T = 1000^\circ\text{C}$ ab. Die gemessenen Wasserstoffanteile im Pyrolysegas liegen bei dem SKZ-LV mit zunehmender Temperatur über den Werten des unbehandelten Kokes, was einerseits für eine erhöhte Degradation der Pyrolyseprodukte spricht und andererseits die zuvor konstatierte Hemmung derselben durch Radikalfänger, Cl und K bestätigt.

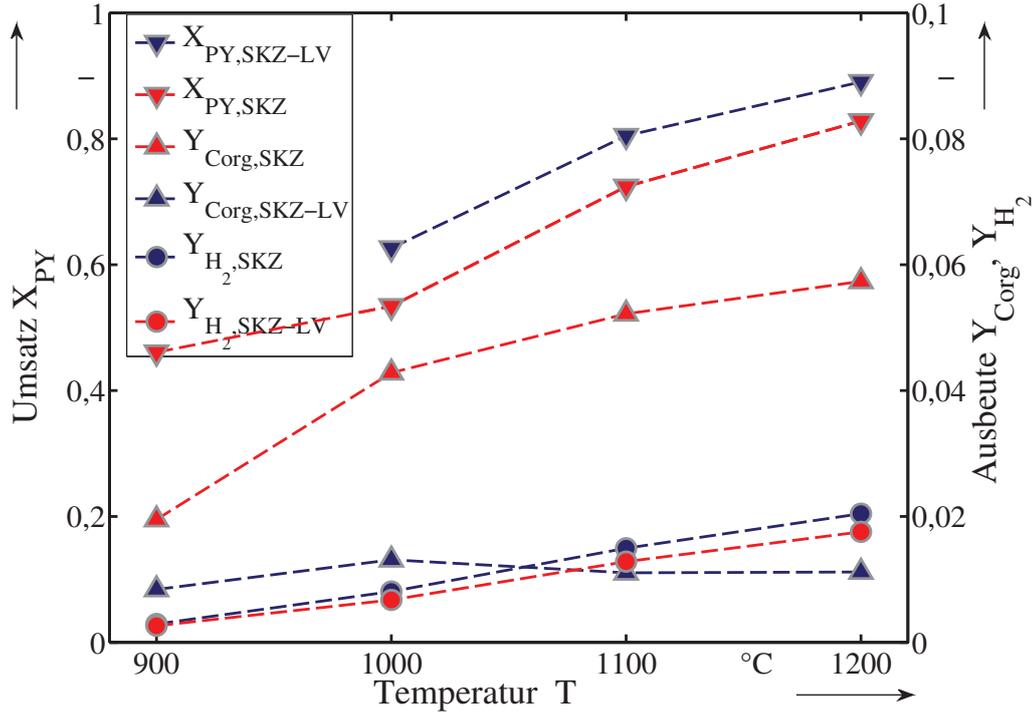


Abbildung 6.14.: Vergleich Umsätze X_{PY} und gasförmigen Ausbeuten an H_2 und $Corg$ bei $\Theta = 0,44$ des unbehandelten Koks SKZ und des ausgeglugten SKZ-LV

Ergebnisse der Parameteranpassung

Um die Aufheizung des Kokes und die damit einhergehenden Pyrolysereaktionen in einem chemischen Quenchteil eines Flugstromreaktor zu modellieren, müssen über eine numerische Anpassung die reaktionskinetischen Parameter E_A und k_0 ermittelt werden. Die Parameter wurden mit der Funktion *lsqnonlin* über eine Minimierung der Fehlerfunktion f_{error} in der Software Matlab[®] ermittelt. Die Fehlerfunktion besteht aus der Differenz von gemessenen und berechneten Ausbeuten bzw. Umsätzen, dargestellt in Gleichung (6.9) als ζ .

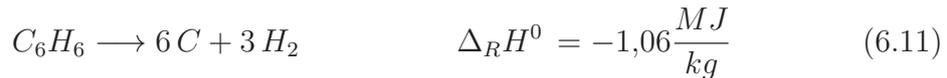
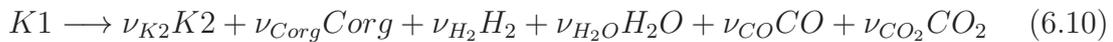
$$f_{error} = \sum_{i=1} (\zeta_{exp,i} - \zeta_{calc,i}) \quad (6.9)$$

Dem Modell wurde das Reaktionsschema von Shafizadeh, vorgestellt in Kapitel 2.1.1, zu Grunde gelegt. Das Reaktionsmodell ist in den Gleichungen (6.10) und (6.11) bzw. (6.12) als formalkinetische chemische Gleichung formuliert. $K1$ entspricht dabei dem als Quenchbrennstoff eingesetzten Biomassekoks und $K2$ dem durch die Reaktion entstehenden Sekundärkoks, sowie $Corg$ Teeren und organischen Komponenten.

Über die Anpassung mussten die reaktionskinetischen Parameter der Pyrolysereaktion r_P und der Teerdegradationsreaktion r_D sowie die stöchiometrischen Faktoren ν_{H_2} , ν_{H_2O} , ν_{CO} , ν_{CO_2} und ν_{Corg} für die Gasbildung, ermittelt werden. Im Unterschied

dazu werden aus den experimentellen Daten der Stöchiometriefaktor ν_{K2} sowie die Stöchiometriefaktoren der Degradationsreaktion direkt ermittelt. Diese folgen der vereinfachenden Annahme, dass die organischen Anteile C_{org} aus den Modellkomponenten Benzol für SKZ bzw. aus Phenol für WC bestehen und wird begründet mit der Analyse der Teerprodukte in Abschnitt 6.2. Damit lautet die Pyrolysereaktion allgemein nach Gleichung (6.10), wobei für C_{org} je nach Koks C_6H_6 oder C_6H_5OH geschrieben wird. Die Degradationsreaktion wird entsprechend mit der Gleichung (6.11) für SKZ bzw. (6.12) für WC abgebildet. Der Stöchiometriefaktor ν_{K2} hingegen entspricht der Ausbeute an Koks bei Koksumsätzen von $X_{PY} \approx 100\%$ ($x_H \rightarrow 0$). Für die Anpassung wurden Versuche bei Temperaturen zwischen $T = 900$ und 1100°C , bei drei verschiedenen Verweilzeiten zwischen $\Theta = 0,44$ und $\Theta = 1,0$ herangezogen. Die Versuche nahe am Vollumsatz wurden wegen der Ungenauigkeit der ermittelten Werte für die Anpassung nicht verwendet.

Die Arrheniusparameter für die Pyrolysereaktion nach Gleichung (6.10) wurden durch die Anpassung an die Umsatzdaten X_{PY} des Kokses nach Gleichung (6.6) und die der Teerdegadationsreaktion durch die Anpassung an die Ausbeuten an organischen Komponenten $Y_{C_{org}}$ nach Gleichung (1.3) ermittelt. Die stöchiometrischen Faktoren ν_i der Gleichung (6.10) wurden durch die Anpassung an die Gasausbeuten $Y_{C_{org}}$, Y_{H_2} , Y_{H_2O} , Y_{CO} und Y_{CO_2} , unter der Berücksichtigung der Schließbedingung $\sum_{i=1}^7 \nu_i = 0$, ermittelt. Die durch Parameteranpassung erhaltenen stöchiometrischen Faktoren sind in Tabelle 6.7 aufgelistet.



Die, in den Abbildungen 6.15, 6.17 und 6.19 für den Koks SKZ, und in den Abbildungen 6.16, 6.17 und 6.20 für den Koks WC400 gezeigten berechneten Umsätze und Ausbeuten stimmen mit den experimentellen Daten gut überein. Der wichtigste Parameter hinsichtlich der Gasqualität, der Gehalt an organischen Bestandteilen im Synthesegas, abgebildet durch die Ausbeute $Y_{C_{org}}$, zu sehen in den Abbildungen 6.19 und 6.20, wird vor allem im höheren Verweilzeitbereich mit besonders geringer Abweichung wiedergegeben. Die Abweichungen zwischen Modell und Experiment betragen bei den SKZ-Versuchen im Mittel $\frac{f_{error}}{z_i} < -0,3\%$ mit einer maximalen absoluten Abweichung von $\Delta X_{PY} < 7\%$ für Koks, $\Delta Y_G < 2,6\%$ für Gas und $\Delta Y_{C_{org}} < 1,2\%$ für Organik. Für den WC400-Koks lauten die Werte entsprechend $\frac{f_{error}}{z_i} < 1,1\%$ mit einer maximalen absoluten Abweichung von $\Delta X_{PY} < 8\%$ für Koks, $\Delta Y_G < 5,9\%$ für Gas und $\Delta Y_{C_{org}} < 0,4\%$ für Organik.

Tabelle 6.7.: Reaktionskinetische Parameter der Pyrolyse- und der nachfolgenden Teerdegradationsreaktion sowie die stöchiometrischen Faktoren für das Reaktionsschema von Shafizadeh

	k_0 s^{-1}	E_A $\frac{kJ}{mol}$	ν_{K1} $\frac{kg}{kg}$	ν_{K2} $\frac{kg}{kg}$	ν_{Corg} $\frac{kg}{kg}$	ν_{H_2} $\frac{kg}{kg}$	ν_{H_2O} $\frac{kg}{kg}$	ν_{CO} $\frac{kg}{kg}$	ν_{CO_2} $\frac{kg}{kg}$
Pyrolyse									
SKZ	1060	53,78	-1	0,592	0,175	0,023	0,000	0,098	0,112
WC400	1120	48,49	-1	0,538	0,219	0,026	0,028	0,130	0,059
Degradation									
SKZ	6,15	-9,58	-	0,923	-1	0,077	-	-	-
WC400	410	36,37	-	0,766	-1	0,043	0,191	-	-

Die aus der Anpassung erhaltenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt. Die Aktivierungsenergien E_A der Pyrolysereaktion liegen mit $53 \frac{kJ}{mol}$ und $48 \frac{kJ}{mol}$ am unteren Rand des für Biomasse erwarteten Bereichs für Pyrolysereaktionen zwischen $50 \frac{kJ}{mol}$ und $150 \frac{kJ}{mol}$ [39]. Ursache dafür ist die hohe Reaktionstemperatur. Auf diesem Temperaturniveau überlagert sich der Wärmetransportvorgang mit der chemischen, wärmeindizierten Pyrolysereaktion zwangsweise [131]. Jedoch befinden sich die Vorgänge im so genannten *Thin-Regime*, d.h. bei kleinen Partikeldurchmessern und kleinen Biotzahlen, so dass sich innerhalb der Partikel geringe Temperaturunterschiede ausbilden. Anhand der Biotzahl lässt sich überprüfen, ob der äussere oder der innere Wärmetransport zu einer oder in einer, sich aufheizenden Partikel dominiert. Für die beiden Kokse sind deshalb die Temperaturen von Gas T_G und Partikeln T_S , sowie Biotzahlen für den Strahlungswärmeübergang zwischen Reaktorwand und Partikeln und die Partikel aufheizraten in den Abbildungen 6.21 und 6.22 aufgetragen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Partikeln als ideale homogene Phase ohne innere Wärmegradienten betrachtet werden. Die Bi-Zahlen für den Strahlungsübergang, welcher für die Erwärmung der Partikel verantwortlich ist, sind jedoch mit $Bi_{rad} < 0,05$ in allen Fällen niedrig und zeigen somit eine bestmögliche Annäherung an die chemisch limitierte Kinetik. Die Aufheizraten κ liegen dabei mit $10^4 Ks^{-1}$ in der Größenordnung von in technische Flugstromvergaser eingebrachten Partikeln [98]. Im weiteren ist dem Arrhenius-Diagramm 6.23 zu entnehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten im Gegensatz zu auf ähnlichem Temperaturniveau vermessenen Primärpyrolysen etwas niedriger sind. Es lassen sich jedoch Literaturwerte extrapolieren, welche im identischen Bereich liegen.

$$Bi_{rad} = \frac{\alpha_{rad} d_P}{2\lambda_K} \quad (6.13)$$

$$\alpha_{rad} = \frac{Q_{rad}}{a_S (T_W - T_S)} \quad (6.14)$$

Bei den kinetischen Parametern der Degradationsreaktionen sind zwischen den Kok-

sen und den Werten der ermittelten Aktivierungsenergien E_A deutliche Unterschiede zu verzeichnen. Zwar liegen die Reaktionsgeschwindigkeiten nach einem Vergleich mit der Literatur im zu erwartenden Bereich. Jedoch ist der Wert für die scheinbare Aktivierungsenergie mit $-9,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ der Strohkoksteerdegradation negativ. In dem Wert spiegelt sich damit der Befund der zunehmenden Organikausbeuten bei höherer Temperatur wieder. Dieser tritt, wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, wegen einer Hemmung der Abbaureaktion durch flüchtige Aschebestandteile auf. Mit Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit resultiert dies in einer Zunahme um 17% bei einer Steigerung der Temperatur von $T = 900$ auf $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ und korreliert mit einer Ascheverflüchtigung von $\approx 15\%$ bei $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\approx 25\%$ bei $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Wert von $E_A = 41,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die Holzkoksteerdegradation liegt im Bereich der Literaturangaben [32, 37, 38].

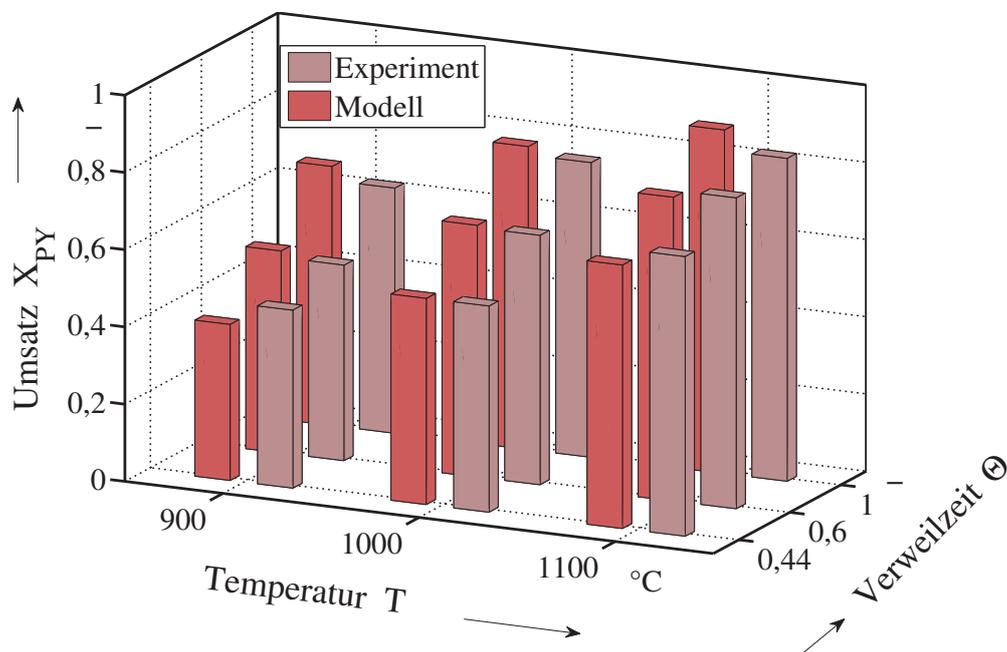


Abbildung 6.15.: Modellberechnungen der Sekundärpyrolyseumsätze an SKZ-Koks X_{PY} angepasst an die experimentellen Umsätze an H

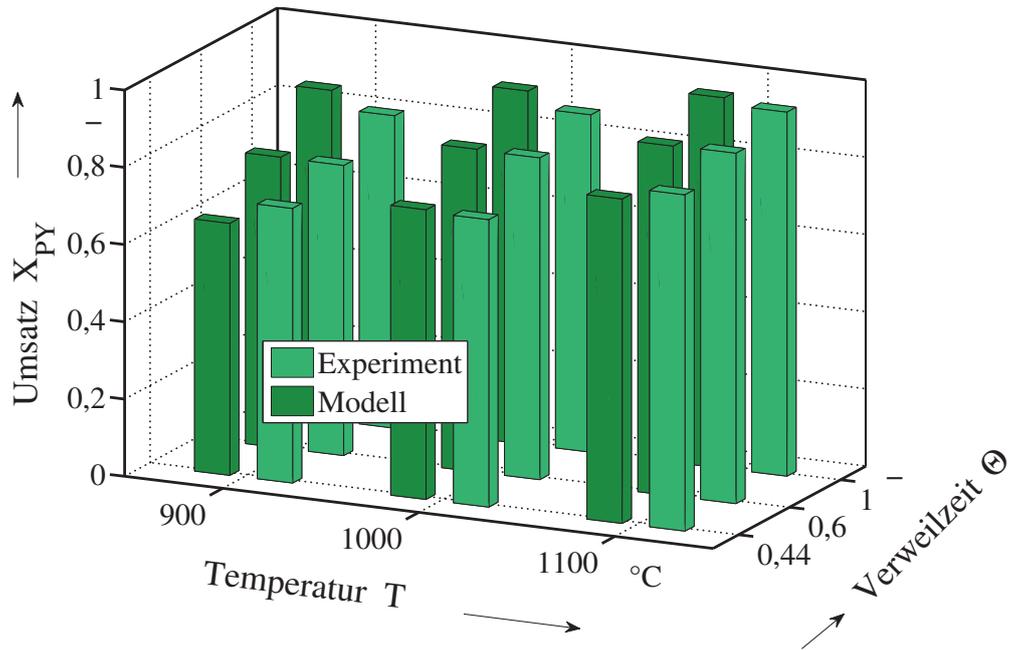


Abbildung 6.16.: Modellberechnungen der Sekundärpyrolyseumsätze an WC-Koks X_{PY} angepasst an die experimentellen Umsätze an H

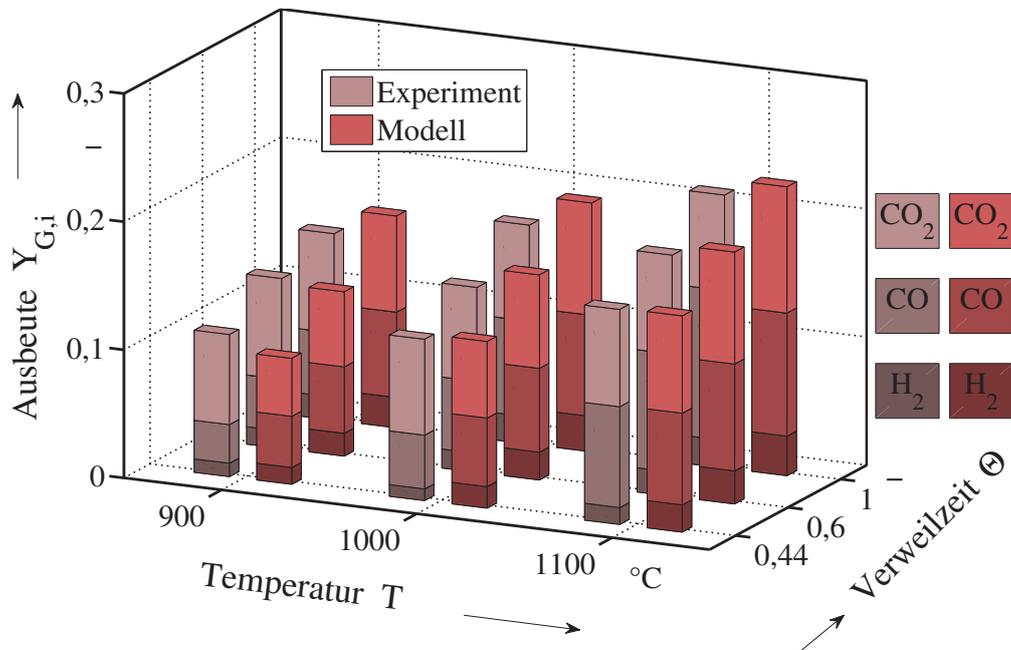


Abbildung 6.17.: Modellberechnungen der Gasausbeuten an SKZ-Koks $Y_{G,i}$ angepasst an experimentelle Daten

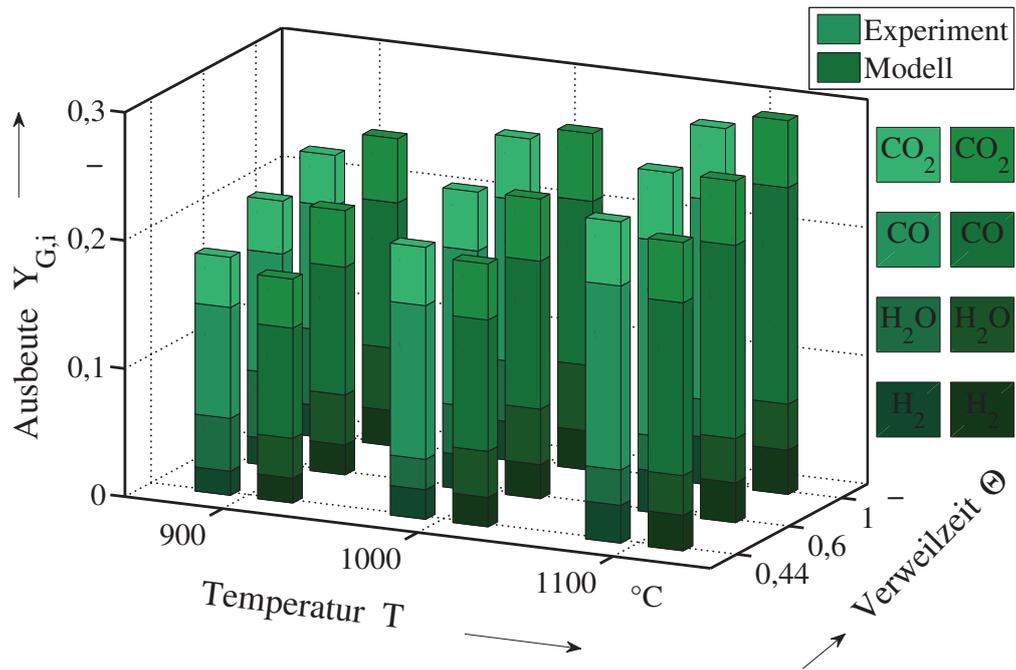


Abbildung 6.18.: Modellberechnungen der Gasausbeuten an WC-Koks $Y_{G,i}$ angepasst an experimentelle Daten, Y_{G,H_2O} bilanziert auf Basis O

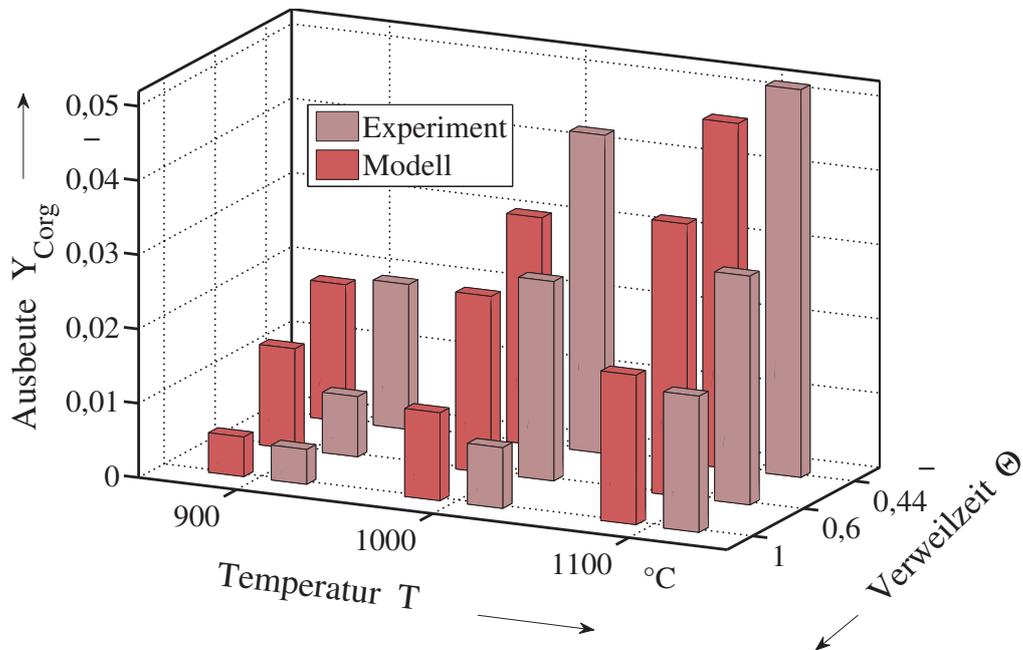


Abbildung 6.19.: Modellberechnungen der Organik Ausbeuten von SKZ-Koks Y_{Corg} im Vergleich mit experimentellen Daten

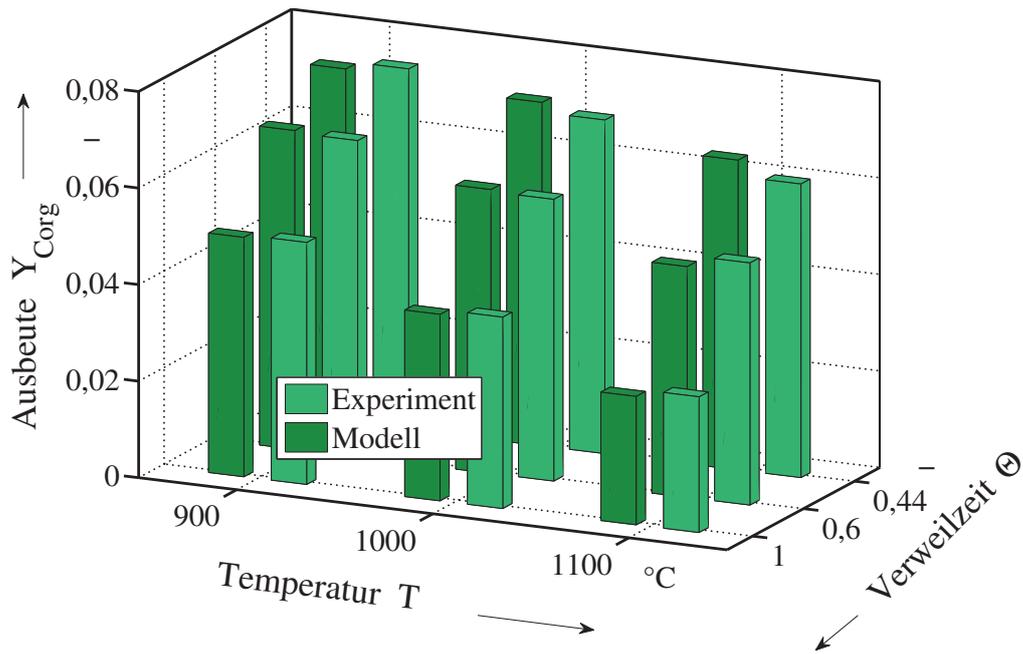


Abbildung 6.20.: Modellberechnungen der Organik Ausbeuten von SKZ-Koks Y_{Corg} im Vergleich mit experimentellen Daten

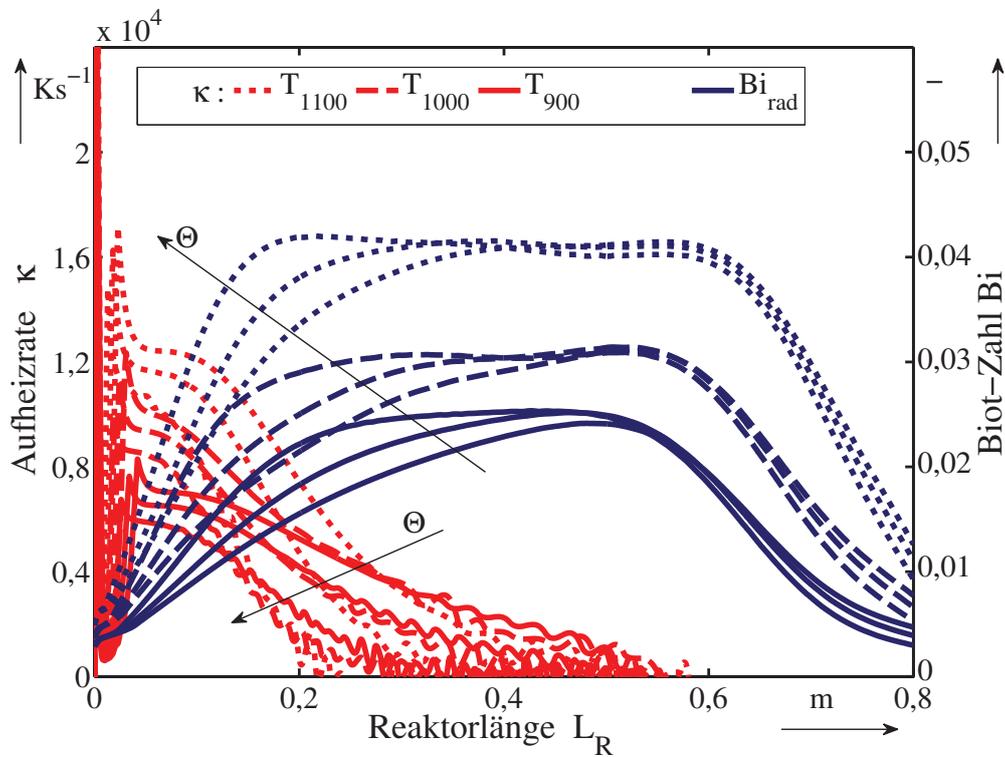


Abbildung 6.21.: Berechnete Aufheizraten κ sowie die Bi -Zahlen für den Strahlungswärmeübergang zwischen Reaktorwand und Partikeln Bi_{rad} während des Aufheizvorgangs für Koks SKZ

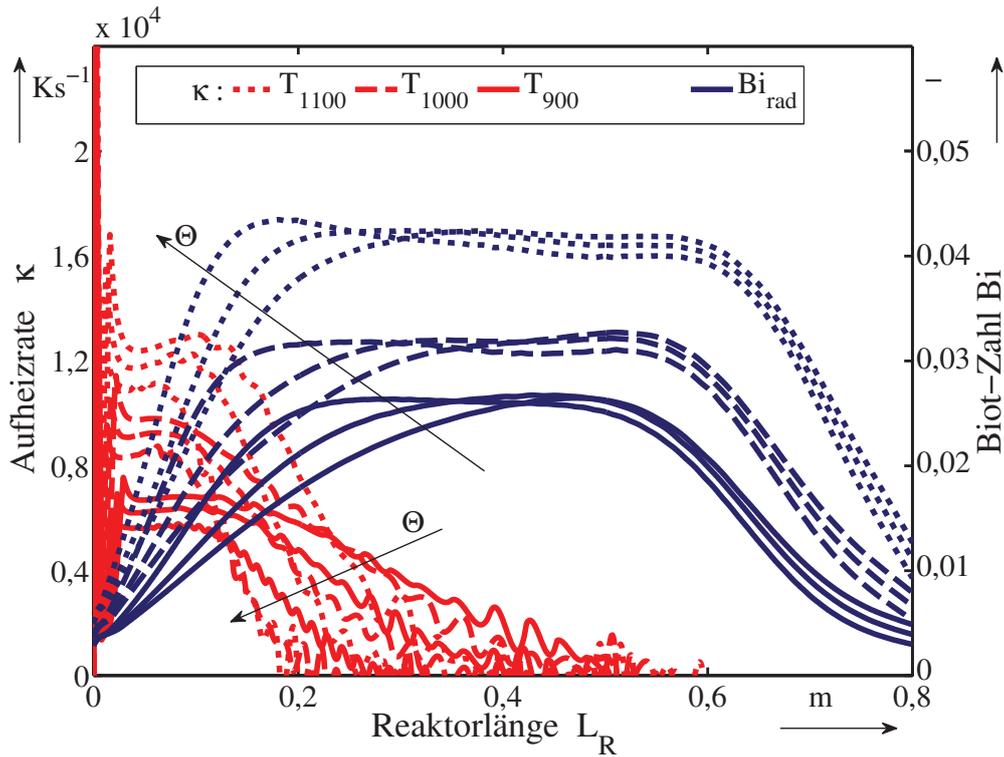


Abbildung 6.22.: Berechnete Aufheizraten κ sowie die Bi -Zahlen für den Strahlungswärmeübergang zwischen Reaktorwand und Partikeln Bi_{rad} während des Aufheizvorgangs für Koks WC

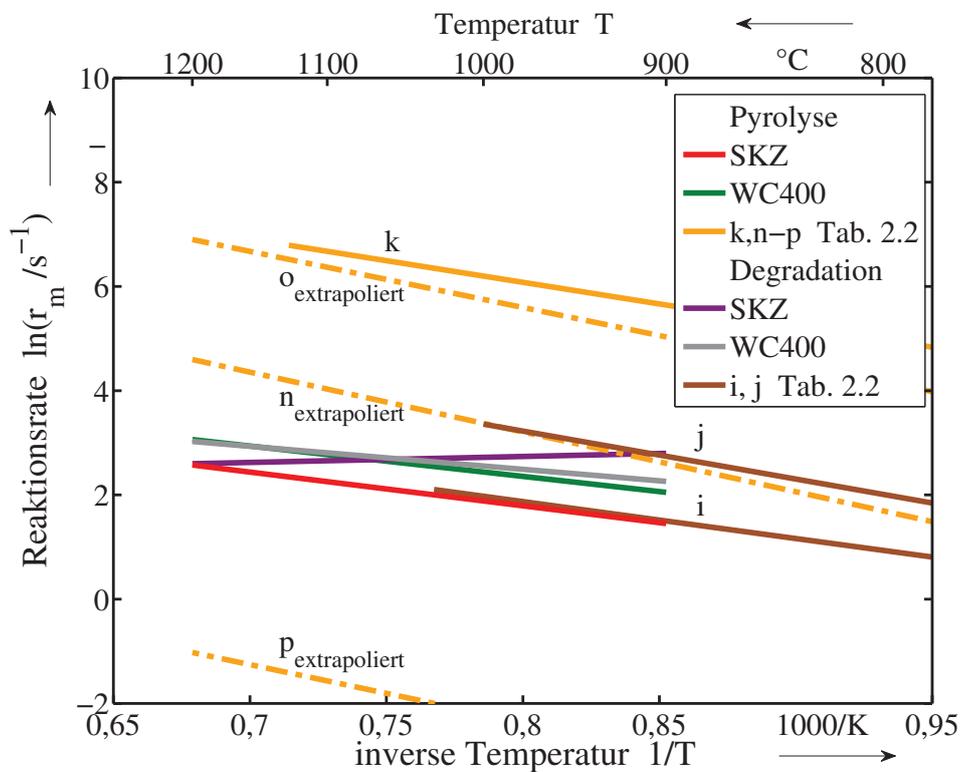


Abbildung 6.23.: Arrhenius-Diagramm mit den aus Messergebnissen gewonnenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Pyrolyse und Degradation

Einfluss des Partikeldurchmessers

Zur Beurteilung des Einflusses des Partikeldurchmessers wurden vier Partikeldurchmesser des SKZ-Kokses vermessen. Da die Kokse nicht zerkleinert, sondern direkt dem Pyrolyseprozess entnommen und ohne weitere Behandlung durch Siebung klassiert wurden, weisen die Partikelfractionen unterschiedliche Zusammensetzungen auf. Diese sind der Tabelle 6.8 zu entnehmen. Entsprechend mussten der experimentell ermittelte ν_{K2} und die anderen Stöchiometrikoeffizienten der Pyrolysereaktion angepasst werden. Dafür wird das Modell um die Gleichungen (6.15) - (6.17) erweitert. Diese stellen einen linearen Zusammenhang zwischen den Gehalten an H und O und dem flüchtigen und auch pyrolysierbaren Anteil des Kokses her.

$$\nu_{K2} = 1 - \frac{x_{H,waf} + x_{O,waf}}{x_{H,143,waf} + x_{O,143,waf}} \sum_{i \neq K2} \nu_{i,143} \quad (6.15)$$

$$f_{\nu_{K2}} = \frac{1 - \nu_{K2}}{1 - \nu_{K2,143}} \quad (6.16)$$

$$\nu_i = f_{\nu_{K2}} \nu_{i,143} \quad (\text{für } i \neq K2) \quad (6.17)$$

Die Pyrolyse-Ergebnisse bei Variation des Durchmesser sind in den Abbildungen 6.24, 6.25 und 6.26 den Modellberechnungen gegenübergestellt. Die experimentell ermittelten Pyrolyseumsätze in Abbildung 6.24 steigen mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser, infolge der schnelleren Aufheizung im Reaktor und einer längeren Feststoffverweilzeit bei gleicher Gasverweilzeit. Die längere Verweilzeit ergibt sich aufgrund einer geringeren Sinkgeschwindigkeit von kleineren Partikeln nach Gleichung (4.43). Die höheren Aufheizraten und die damit verbundenen höheren Temperaturen in der oberen Hälfte des Fallrohreaktors sind in den Abbildungen 6.27 und 6.28 dargestellt. Weiter ist bei den großen Partikeln mit d_{300} im Temperaturverlauf zu sehen, dass sich das Gas entsprechend im oberen Reaktorteil schneller erwärmt als die Partikeln und Wärme an den Feststoff abgibt. Ausschlaggebend ist dafür die kleinere äußere spezifische Oberfläche und die kürzere Verweildauer. Erst ab einer Temperatur zwischen $T = 800 \dots 1000^\circ\text{C}$, je nach Verweilzeit, wird der Wärmeübergang von Wand zu Partikeln durch Strahlung stärker als der konvektive Wärmeübergang von Wand zu Gas. In allen anderen untersuchten Bereichen dominiert die Aufheizung der Partikeln über Wandstrahlung und diese wiederum geben Wärme an das Gas ab.

Die Ausbeuten an Pyrolysegas, gezeigt in Abbildung 6.25, verhalten sich entsprechend und nehmen bei kleineren Partikeldurchmessern zu. Bei den Organikausbeuten in Abbildung 6.26 zeigt sich ein Maximum bei den $d_{P,180}$ bzw. bei $d_{P,143}$. Dabei kommt ebenso die schnellere Aufheizung der kleineren Partikeldurchmesser zum Tragen, wodurch die Pyrolysereaktion im oberen Bereich des Reaktors schneller abläuft und auch die Gastemperatur deutlich höher ist und somit auch die Abbaureaktion schneller abläuft.

Tabelle 6.8.: Zusammensetzung (CHNOS), Asche-, Feuchtigkeits- und Flüchtigengehalt der untersuchten Koks mit $x_{O,waf}$ als Differenz; Angaben in *Ma.-%*

Koks	x_w	$x_{A,wf}$	$x_{C,waf}$	$x_{H,waf}$	$x_{N,waf}$	$x_{S,waf}$	$x_{O,waf}$
SKZ $d_{P,98} = 71 - 125 \mu m$	8,01	31,80	87,14	3,06	0,77	0,19	8,84
SKZ $d_{P,143} = 125 - 160 \mu m$	7,95	24,20	86,50	2,92	0,67	0,17	9,74
SKZ $d_{P,180} = 160 - 200 \mu m$	7,34	19,31	88,04	2,83	0,65	0,14	8,34
SKZ $d_{P,300} = 200 - 400 \mu m$	5,91	16,00	91,33	2,72	0,66	0,17	5,12

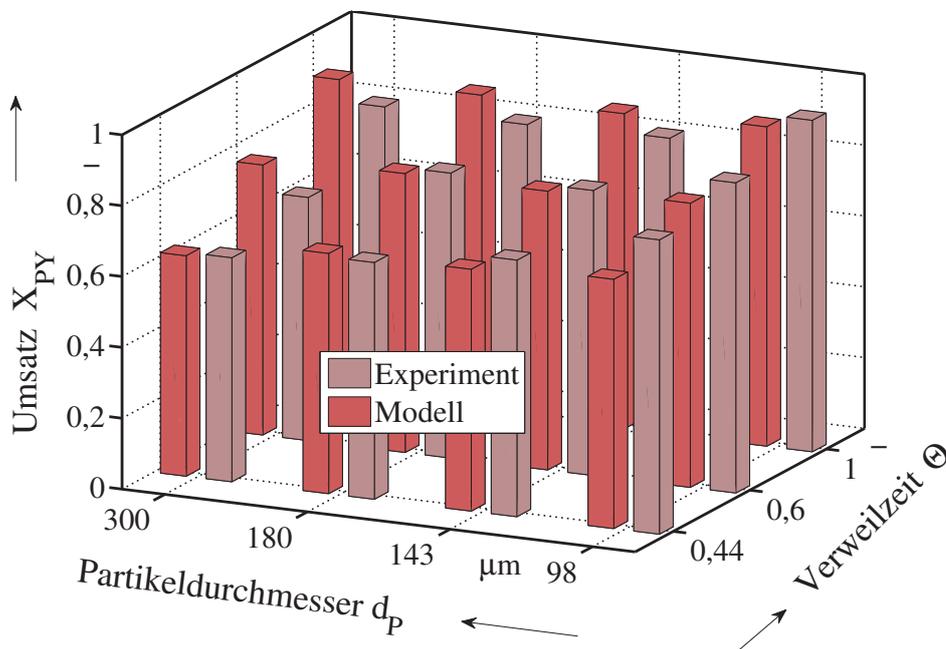


Abbildung 6.24.: Pyrolyseumsätze bei $T = 1100^\circ C$ und Variation der Partikeldurchmesser im Vergleich von Modell und Experiment

Die berechneten Bi -Zahlen und Aufheizraten in Abbildung 6.27 zeigen, dass diese Bi_{rad} -Werte bei den großen Partikeln mit $d_{300} < 0,1$ erst bei niedrigen Aufheizraten in einem grenzwertigen Bereich sind. Bei größeren Bi -Zahlen ist von keiner homogenen Partikeltemperatur mehr auszugehen und müsste entsprechend bei der Berechnung der Reaktionskinetik berücksichtigt werden. Dennoch gibt das Modell die experimentellen Ergebnisse ohne weitere Änderungen insgesamt sehr gut wieder. Auch die Bi_{konv} -Zahlen in Abbildung 6.28 sind mit $Bi_{konv} \approx 0,1$ zwar in einem Grenzbereich, jedoch sind auch für diesen Fall die Temperaturunterschiede gering, so dass das thermische *Thin-Regime* eingehalten wird.

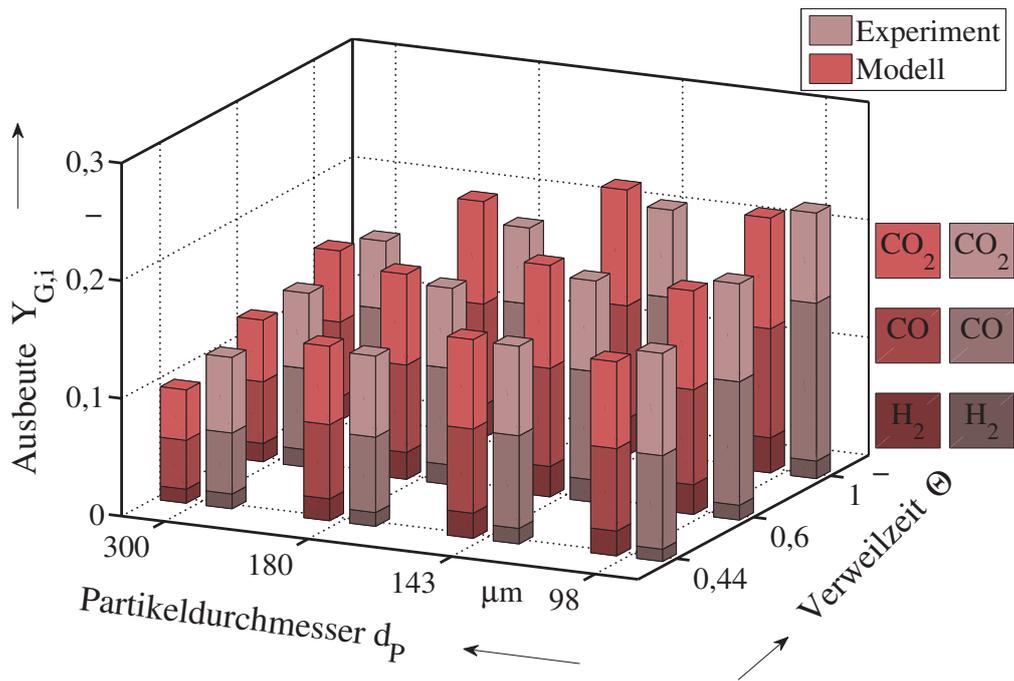


Abbildung 6.25.: Gasausbeuten bei $T = 1100^\circ\text{C}$ und Variation der Partikeldurchmesser im Vergleich von Modell und Experiment

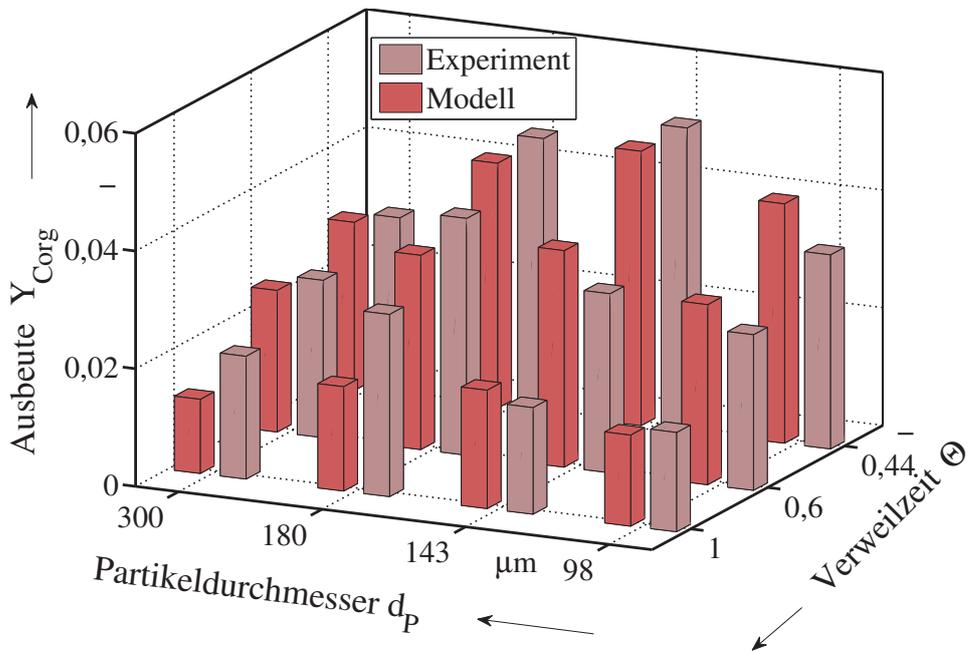


Abbildung 6.26.: Organik-Ausbeuten bei $T = 1100^\circ\text{C}$ und Variation der Partikeldurchmesser im Vergleich von Modell und Experiment

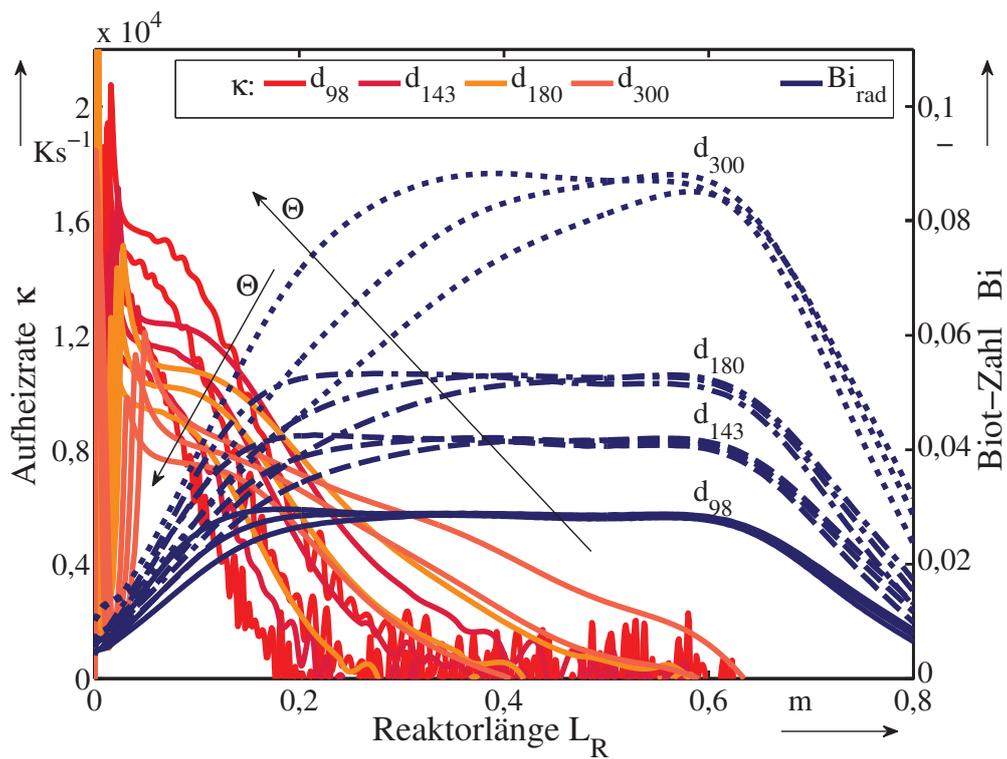


Abbildung 6.27.: Berechnete Aufheizraten κ sowie die Bi -Zahlen für den Strahlungswärmeübergang zwischen Reaktorwand und Partikeln Bi_{rad} während des Aufheizvorgangs für verschiedene Partikeldurchmesser des Koks SKZ

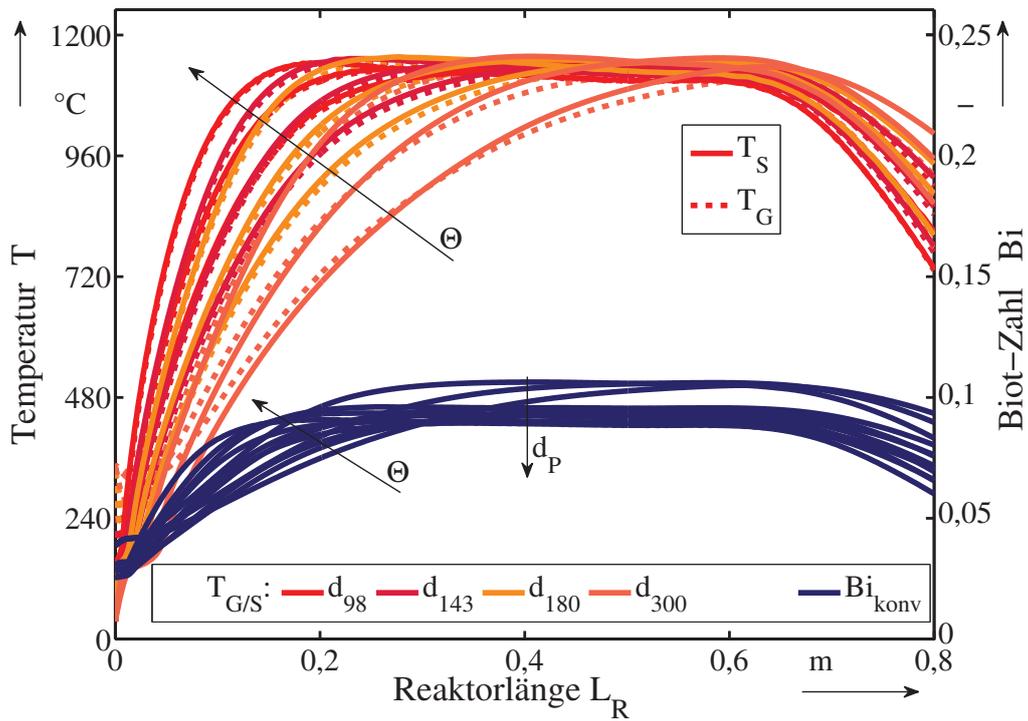


Abbildung 6.28.: Temperaturverläufe für Feststoff T_S und Gas T_G sowie die Bi -Zahlen für den konvektiven Wärmeübergang zwischen Partikeln und Gas im Aufheizvorgang

6.2.2. Zusammenfassung und Fazit bezüglich der Nebenproduktbildung bei der Hochtemperatur-Sekundärpyrolyse

Die Pyrolyseprodukte der Schnellpyrolyse unterscheiden sich grundsätzlich von denen einer langsamen Pyrolyse. In dem vorliegenden Abschnitt wird dies an einem Vergleich von Micro-GC-Analysen aus einer TGA-Apparatur und GC-MS-Analysen von Proben aus der Teerfalle nach dem FR-Reaktor deutlich, dabei spielen die stark unterschiedlichen Aufheizraten und die entsprechend ebenso unterschiedlichen Verweilzeiten bei hoher Temperatur die entscheidende Rolle. In den Teerfallenanalysen wurden im wesentlichen aromatische Verbindungen detektiert, welche in der TGA-Apparatur nur in untergeordnetem Umfang gemessen wurden. Die Produkte der Pyrolyse unterscheiden sich nach der Zusammensetzung der Kokse, der Holzkoks mit deutlich höherem *O*-Gehalt bildet auch deutlich mehr oxygenierte Verbindungen im Gegensatz zu dem Strohkok. Grundsätzlich bildet der Holzkoks durch seinen geringeren Inkohlungsgrad etwas mehr flüchtige Bestandteile.

Die Geschwindigkeit der Sekundärpyrolyse von Biomassekoks ist etwas langsamer als die Primärpyrolyse von unbehandelter Biomasse. Dies wurde aus den experimentellen Versuchen im FR-Reaktor bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse wurden zu einer Parameteranpassung genutzt und lassen sich mit dem Modell von Shafizadeh gut wiedergeben. Dies umfasst auch Daten bei unterschiedlichen Durchmessern und somit geänderter Aufheizcharakteristik. Sämtliche Daten wurden unter Bedingungen aufgenommen, welche einer Einbringung in einen Flugstromprozess ähneln und sich im thermischen *Thin-Regime* befinden. Das Modell kann somit im folgenden Kapitel für die Abschätzung von nötigen Verweilzeiten und erzielbaren Gasqualitäten in Abhängigkeit von industriell relevanten Prozessgrößen genutzt werden.

Die Degradationsreaktion des Strohkoksteers wird von flüchtigen Ascheverbindungen beeinflusst. Im Wesentlichen handelt es sich um flüchtiges *K* und *Cl* welches zu einer Hemmung der Radikalreaktionen zu Ruß führt. Dies konnte anhand eines Versuchs mit ausgelaugtem Koks mit entsprechend verringertem Aschegehalt gezeigt werden.

6.3. Das Schmelzverhalten von biomassestämmigen Aschen

In Kapitel 2.4.2 wird in die Problematik des Ascheschmelzverhalten (ASV) und die Bedeutung für die Biomassevergasungsprozesse eingeführt. Darin wird deutlich, dass Holzaschen entweder bei Temperaturen $T > 1200\text{ °C}$ schmelzen oder überhaupt nur mit Hilfe von Flussmittel schmelzen. Die Problematik niedrigschmelzender Aschen tritt bei den alkali- und eralkalimeteallreichen Strohaschen auf. In einem trocken betriebenen Vergasungsreaktor schlagen sich diese unkontrolliert nieder und verursachen im schlimmsten Fall Verstopfungen. Die Erweichungstemperaturen bestimmen in dem Fall die Betriebstemperatur für einen endotherm betriebenen Sekundärvergaser (chemischer Quench). Für eine verschlackende Fahrweise, wie in der erste Stufe eines Flugstromvergasungsverfahrens mit einem Kühlschirmreaktor, ist die Fließ-

Tabelle 6.9.: Zusammenstellung des Ascheschmelzverhalten von SKZ-Asche und verunreinigter BSC-Asche nach DIN CEN/TS 15370-1 [121] unter reduzierender Atmosphäre, sowie Ascheanteile $x_{A,i}$ nach DIN 22022 [119]. T_{SS} Temperatur zu Beginn der Schrumpfung, T_D Erweichungstemperatur, T_{HK} Halbkugeltemperatur, T_F Fließtemperatur; in Auftrag gegeben bei [123]

Probe	T_{SS}	T_D	T_H	T_F	$x_{A,K}$	$x_{A,Na}$	$x_{A,Ca}$	$x_{A,Al}$	$x_{A,Si}$
	°C	°C	°C	°C	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
SKZ	670	805	1145	1225	27,9	0,4	5,6	0,4	55,6
BSC	760	1305	1515	1565	8,3	–	3,6	0,6	84,0

temperatur maßgebend. Im Gegensatz zur Erweichungstemperatur kann diese über Flußmittel eingestellt werden.

Der Koks SKZ und eine mit Wärmeträger aus einem Schnellpyrolyseprozess verunreinigte BSC-Probe wurden auf ihr ASV hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.9 aufgeführt. Darin zeigt sich, dass der SKZ-Koks den niedrigsten Erweichungs- und Schmelzpunkt hat, welcher mit einem hohem Kaliumgehalt einhergeht. Vergleichswerte aus der Literatur liegen im Bereich zwischen $T_D = 750$ und 900 °C. Der Erweichungspunkt der verunreinigten BSC Probe liegt deutlich höher. Dafür ist der *Si*-Anteil verantwortlich.

Dies berücksichtigend, müsste die zweite, endotherme Stufe eines Vergasungsverfahrens bei $T \approx 800$ °C oder ggf. tiefer betrieben werden.

7. Industrielles Verfahrenskonzept zweistufige Vergasung

Unter Berücksichtigung der in den vorangegangenen Kapiteln dargelegten technischen Rahmenbedingungen wird im kommenden Abschnitt ein Verfahrenskonzept für eine Flugstromvergasung von Biomasse mit integriertem chemischen Quench entwickelt. Der Fokus liegt dabei auf der zweiten Stufe, der endothermen Vergasung, befeuert mit Biomassekoks als Sekundärbrennstoff. Das Konzept stützt sich auf die Patente und Veröffentlichungen von Choren[®] und dem Carbo-V[®]-Verfahren [132, 63, 64, 57, 62]. Es wird im Folgenden ein mathematisches Modell der Quenchstufe vorgestellt, mit welchem Abschätzungen und Parameterstudien zur Verfahrensdimensionierung durchgeführt wurden.

Ziel dieser Konzeptentwicklung ist es, eine Reaktorordnung zu finden, welche die Reaktionsregime der Pyrolyse und der Vergasungsreaktionen mit H_2O und CO_2 weitestgehend trennt, um eine möglichst geringe Beladung des Rohgases mit organischen Komponenten zu erreichen. Gleichzeitig soll der Kaltgaswirkungsgrad so weit wie möglich gesteigert werden. Als weitere Maßgabe für die Gasauslasstemperatur bildet der Ascheerweichungspunkt die kritische Größe. Um die Sekundärpyrolysereaktionen mit der Bildung von Teer und dessen Abbaureaktionen möglichst effektiv und schnell ablaufen zu lassen, müssen diese bei möglichst hoher Temperatur und bei geringer Rückvermischung ablaufen. Die wärmeconsumierenden Vergasungsreaktionen sind hingegen deutlich langsamer und benötigen eine längere Verweilzeit, die durch Rückvermischung und Anreicherung des festen Brennstoffs in einem getrennten Reaktor erreicht werden kann. Letzteres wird im Carbo-V[®]-Verfahren umgesetzt. Das heiße Rohgas aus dem kopfbefeierten Primärvergaser wird umgelenkt in einen, gegen die Schwerkraft durchströmten, kegelförmigen Reaktor, vor und in welchem der Koks zugegeben wird [57]. Die Anordnung und die Reaktorbauweise des kegelförmigen Reaktor erlaubt die Anreicherung von in Schwebelage gehaltenem festen Brennstoff, welcher folglich auch gut rückvermischt wird. Wenn der Koks jedoch direkt in den Sekundärreaktor zugegeben wird läuft auch dessen Sekundärpyrolyse

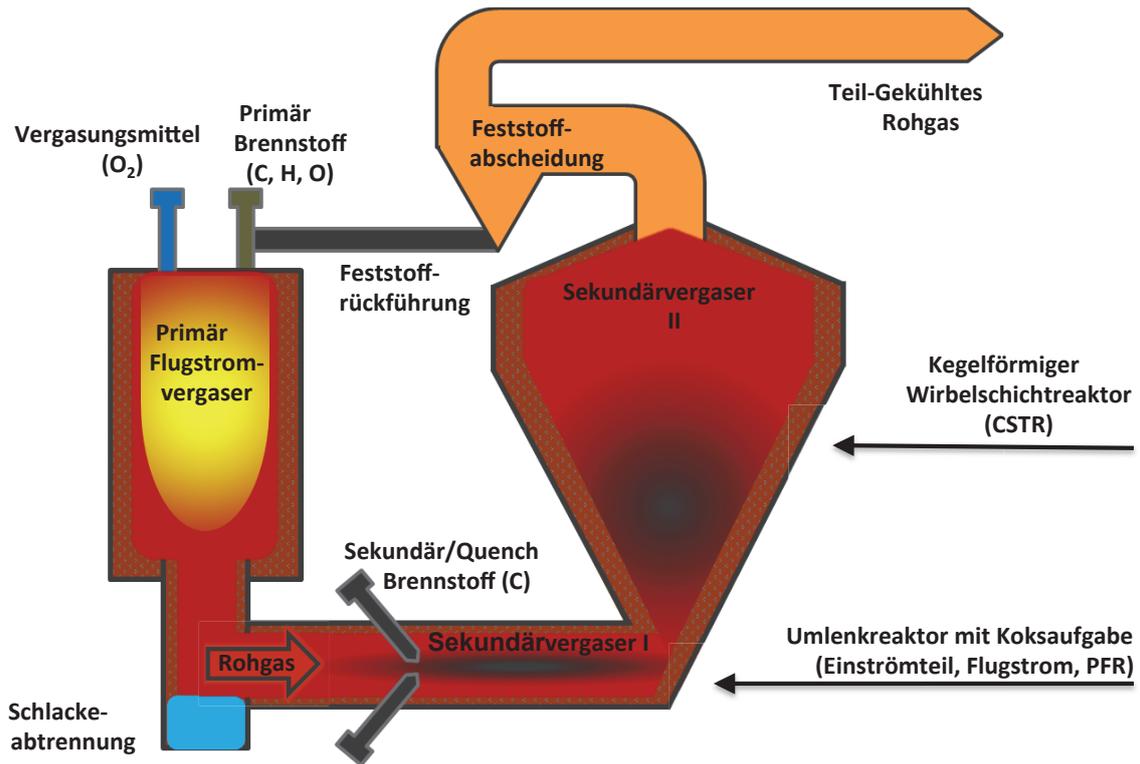


Abbildung 7.1.: Verfahrensfliessschema einer gestuften Vergasung mit chemischen Quenchreaktor, aufbauend auf [57]

auf relativ niedrigem Temperaturniveau ab. Zur Verbesserung wird daher ein zweiter Flugstromreaktor am Übergang zwischen dem ersten Flugstromreaktor und dem kegelförmigen Wirbelbettreaktor eingesetzt, im folgenden als Einströmteil (ET) bezeichnet, in welchem der Koks zugegeben wird und die Pyrolyse- und Teerabbau-reaktionen stattfinden können. Restkoks, der mit dem Gasstrom aus dem kegelförmigen Wirbelbettreaktor ausgetragen wird, wird in einem Zyklon abgeschieden und in die erste Vergasungsstufe des Prozesses zurückgeführt. In der Abbildung 7.1 ist ein Verfahrensfliessschema des entworfenen Prozesses gezeigt.

Zu kegelförmigen Wirbelbettreaktoren existieren einige wissenschaftliche Veröffentlichungen, welche vor allem aus dem Bereich der Schnellpyrolyse kommen. Diese beschreiben das Strömungsverhalten der Partikeln entlang der heißen Reaktorwand, an welcher kurze Kontaktzeiten zur schnellen Erwärmung des Feststoffs ausreichen. Dabei wird eine Anhaftung der Partikeln durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten im verengten Reaktorteil vermieden. Die Partikeln können somit fluidisiert in der Gasphase abreagieren. So beschreiben Olazar et al. die grundlegende Fluid-dynamik in solchen von Freistrahlen verwirbelten kegelförmigen Reaktoren und ermittelten sehr kleine Dispersionskoeffizienten von $D_{ax} < 10^{-3}$. Im Vergleich dazu liegen z.B. die Werte von zirkulierenden Wirbelbettreaktoren in der Größenordnung von $D_{ax} \approx 10^{-1}$. Weiter zeichnen sich diese Reaktoren im Vergleich zu herkömmlichen Wirbelbettreaktoren durch ein geringes Feststoff- zu Gasvolumenverhältnis aus [133, 134].

7.1. Mathematisches Modell eines chemischen Quenchs realisiert als Vergasung

Das mathematische Modell beschreibt den Vergasungsprozess ab der Zugabe des Sekundärbrennstoffs Koks in das heiße Rohgas. Modelliert wird der Einströmteil (ET), in dem der Koks zugegeben wird, als PFR und der Wirbelbettreaktor (WB), in dem die Vergasungsreaktionen ablaufen sollen, als CSTR. Das PFR-Modell ist identisch mit dem Fallrohrreaktormodell in Kap. 4.2.2, bestehend aus den Gleichungen (4.23) - (4.45), zuzüglich der Annahme, dass der Reaktor als adiabat betrachtet wird. Zudem wird die Wandtemperatur T_W nicht, wie bei der Parameteranpassung aus Polynomen berechnet, sondern gleich der Gastemperatur T_G gesetzt.

Der kegelförmige Wirbelbettteil wird, aufgrund der Rückvermischung, als CSTR nach den Gleichungen (7.1) - (7.7) beschrieben. Eine Trennung zwischen einer Gas-Feststoffemulsion, einer Blasenrandphase und einer aufsteigenden Blasenphase, wie sie für herkömmliche Wirbelbettreaktoren üblich ist, ist aufgrund des sehr niedrigen Feststoff- zu Gasvolumenverhältnisses nicht nötig [106]. Das Modell ist zeitabhängig formuliert und es wird bis in den quasi-stationären Bereich ($\frac{\partial}{\partial t} \approx 0$) berechnet, um gewählte Betriebsparameter vergleichen zu können.

Die in Betracht gezogenen Reaktionen sind, neben den Reaktionen nach dem Shafizadeh-Mechanismus (6.10) und (6.11) bzw. (6.12), die Vergasungsreaktionen (2.1) und (2.2) sowie die Wasser-Gas-Konvertierungsreaktion (2.10). Die Stöchiometriefaktoren und kinetischen Parameter sind identisch mit den Werten der Parameteranpassung in der Tabelle 6.7 in Kapitel 6.2.1 und mit den Literaturwerten in der Tabelle 4.7. Für den Strohkokk wird zusätzlich die Gleichung (6.17) berücksichtigt.

Die Massenbilanzen für die gasförmige Spezies i und den Feststoff S im Wirbelbettreaktormodell lauten:

$$\frac{V_R \partial (\beta_{WB} \rho_{G,i})}{\partial t} = {}^m \Phi_{G,i,ein} - {}^m \Phi_{G,i,aus} + V_R \sum_{j=1}^7 \nu_{i,j} r_j \quad (7.1)$$

$$\frac{V_R \partial ((1 - \beta_{WB}) \rho_S)}{\partial t} = {}^m \Phi_{S,ein} - {}^m \Phi_{S,aus} + V_R \sum_{j=1}^7 \nu_{i,j} r_j \quad (7.2)$$

Für die Gasphase und den Feststoff werden zwei unterschiedliche Ansätze zur Berechnung der Auslassströme ${}^m \Phi_{i,aus}$ angewendet. Für die Gasphase gilt,

$${}^m \Phi_{G,i,aus} = \beta_{WB} u_G A_R \rho_{G,i} \quad (7.3)$$

Für den zum Teil in der Schwebelage gehaltenen Feststoff gilt eine Austragsbedingung nach Kunii und Levenspiel [106]. Dessen Sinkgeschwindigkeit u_{stat} nach (4.44) entspricht der Ausblasgeschwindigkeit u_T , und wenn diese kleiner als die Gasgeschwindigkeit u_G ist, findet ein Feststoffaustrag aus dem Reaktor statt. Damit lässt sich folgende Bedingung formulieren:

$${}^m\Phi_{S,aus} \begin{cases} = 0 & \text{für } u_G < u_T \\ = (u_G - u_T) \rho_S (1 - \beta_{WB}) A_R & \text{für } u_G \geq u_T \end{cases} \quad (7.4)$$

Die Energiebilanzen berücksichtigen die gleichen Terme für den Feststoff (7.5) und das Gas (7.6) wie das unter Kapitel 4.2.2.2 vorgestellte PFR-Modell. Für den WB-Reaktor lassen sich folgende Gleichungen formulieren:

$$\frac{V_R \partial ((1 - \beta_{WB}) \rho_S c_{P,S} T_{S,aus})}{\partial t} = {}^m\Phi_{ein} c_{P,S} T_{S,ein} - {}^m\Phi_{aus} c_{P,S} T_{S,aus} + V_R (Q_{S,Reak} + Q_{Rad} + Q_{GS}) \quad (7.5)$$

$$\frac{V_R \partial (\beta_{WB} \rho_G c_{P,G} T_{G,aus})}{\partial t} = {}^m\Phi_{ein} c_{P,G} T_{G,ein} - {}^m\Phi_{aus} c_{P,G} T_{G,aus} + V_R (Q_{G,Reak} - Q_{GS}) \quad (7.6)$$

Für den Gasphasenanteil im Reaktor gilt im Gegensatz zu der in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Gleichung (4.35) die folgende (7.7).

$$\beta_{WB} \equiv \frac{V_G}{V_G + V_S} = 1 - \int_0^{(\frac{\partial}{\partial t} \approx 0)} \frac{({}^m\Phi_{S,0} - {}^m\Phi_{S,aus})}{V_R \rho_{S,0}} dt \quad (7.7)$$

Die mittlere Gasverweilzeit τ_G im Wirbelbett wird gemäß Gleichung (7.8) definiert und berechnet,

$$\tau_{G,WB} = \frac{\beta_{WB} V_R}{v \Phi_G} \quad (7.8)$$

und die mittlere Verweilzeit des Feststoffs τ_S im stationären Zustand gemäß Gleichung (7.9).

$$\tau_{S,WB} = \frac{(1 - \beta_{WB}) V_R}{v \Phi_S} \quad (7.9)$$

Die Bilanzgrenzen und verschiedenen Terme der Bilanzen sind in der Abbildung 7.2 dargestellt.

Ausführen der Simulation

Da es sich bei dem Wirbelbettteil um ein instationäres CSTR-Modell mit komplexen, konkurrierenden chemischen Reaktionen handelt, wird die Integrationszeit t_{os} ausreichend lange gewählt, bis sich ein quasi-stationärer Zustand einstellt ($\frac{\partial}{\partial t} \approx 0$). Das PFR-Modell des Einströmteils kann als stationär betrachtet werden und wird somit lediglich über die vorgegebene Reaktorlänge l_{ET} integriert. Die Reaktorabmessungen werden als Parameter festgelegt und das gesamte Reaktorvolumen wird als Bettvolumen betrachtet. Damit ändern sich der Reaktorwinkel, die Austrittsfläche und die Reaktorhöhe, welche gleich der Betthöhe ist, nicht innerhalb eines Rechenlaufs. Das Gleichungssystem wird in der Softwareumgebung Matlab[®] unter der Anwendung des Solvers *ODE23tb* gelöst.

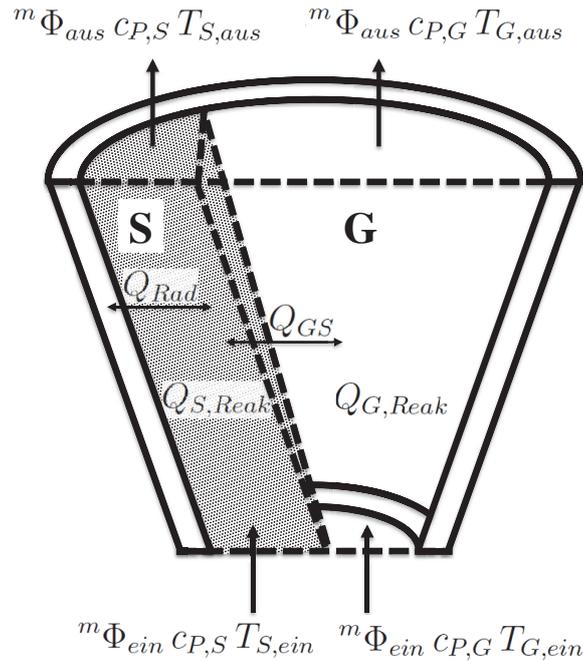


Abbildung 7.2.: Schnittdarstellung des Bilanzraums und der Bilanzterme des als CSTR gerechneten konischen Wirbelbettreaktors

7.1.1. Definition des CQ-Standardfalls und Formulieren der Randbedingungen

Um eine Simulationsstudie sinnvoll durchzuführen, ist es notwendig, einen Standardfall zu definieren. Dieser ist über die Parameter in Tabelle 7.1 sowie über die Randbedingungen in Tabelle 7.2 festgelegt.

Die gewählten Reaktorabmessungen für den Wirbelbettteil im Standardfall sind Abschätzungen basierend auf publizierten Daten für Kohlevergasungsreaktoren. Darin werden für atmosphärisch betriebene Wirbelbettreaktoren eine volumenbezogene Brennstoffbelastung von $B_{BS,waf} = 0,016 \frac{kg}{s m^3}$ und für Flugstromvergaser von $B_{BS,waf} = 0,14 \frac{kg}{s m^3}$ angegeben. Für den Standardfall wurde in der vorliegenden Arbeit ein Wert von $B_{BS,waf} = 0,055 \frac{kg}{s m^3}$ gewählt und die geometrischen Größen entsprechend angepasst. Der Rohgasstrom und seine Zusammensetzung ist typisch für eine Anlage mit einer Feuerungswärmeleistung von $P_{th} = 14 MW$ und ebenfalls an Angaben für Biomassevergasungsanlagen an der Grenze zwischen Pilotanlagen und kleineren technischen Anlagen im Betrieb mit $P_{th} = 15 MW$ angelehnt [5]. Diese sollen repräsentativ für eine technische Biomassevergasungsanlage sein und dabei nicht unbedingt in der Größenordnung einer Bioliq-Anlage.

Tabelle 7.1.: Übersicht der festen Größen des Gesamtprozesses und der variierten Parameter des Modells

Parameter			Standardfall	Variierter Bereich
Rohgaseintrittsstrom	${}^v\Phi_{RG,NPT}$	$\frac{m^3}{h}$	5000	–
Brennwert Koks	$H_{S,SKZ,waf}$	$\frac{MJ}{kg}$	32,6	–
nach Gl. (2.20)	$H_{S,WC400,waf}$	$\frac{MJ}{kg}$	30,7	–
Primärkaltgaswirkungsgrad	$\eta_{KG,I}$	%	60,0	–
Rohgastemperatur	T_{RG}	°C	1300	1000 – 1600
Anpassungsfaktor	f_{kin}	–	1	1 – 6
Reaktordruck	p_{Sys}	bar	1,3	1 – 10
Spezifischer Koksstrom	${}^m\Phi_{K,spez,waf}$	$\frac{kg}{m^3}$	0,195	0,01 – 1,0
Partikeldurchmesser	d_P	μm	300	50 – 1000
Reaktordurchmesser	d_{WB}	m	1,88	1 – 5
Wirbelbettvolumen	V_{WB}	m^3	3,95	2 – 6
Einströmteilvolumen	V_{ET}	m^3	1,0	0,5 – 1,5

In dem entwickelten Modell wird der Reaktionsmechanismus aus Tabelle 4.6 bestehend aus sieben parallelen und konsekutiven Reaktionen sowie der hydraulische Aspekt des Austrags aus dem konischen WB-Reaktor, unter Berücksichtigung der Reaktor- und Partikelgeometrie, betrachtet. Das vorliegende komplexe System soll hinsichtlich dreier Zielgrößen bewertet werden:

- niedrige Rohgastemperatur $T_{G,II}$
- niedrige Beladung des Gases mit organischen Bestandteilen ${}^vY_{Corg}$
- hoher Kaltgaswirkungsgrad η_{KG}

Neben den Zielgrößen werden noch die Größen $X_{PY,I}$ Pyrolyseumsatz im Einströmteil vor dem Wirbelbett und der Feststoffumsatz X_S betrachtet, um zum einen die Effektivität der Aufteilung der Quenchstufe in zwei Reaktoren und zum anderen die Effektivität der Feststoffvergasung zu bewerten. In der nachfolgenden Tabelle 7.1 sind die variierten Parameter aufgeführt und der jeweilige Wert im Standardfall angegeben.

Im Folgenden Abschnitt werden die Auswirkungen der Variation von einzelnen Parametern, mit Hilfe des Modells, untersucht. Die Abweichung vom Standardfall wird im jeweiligen Abschnitt angegeben.

Tabelle 7.2.: Randbedingungen für den Standardfall bei $l_{ET} = 0$ und $t_{os,WB} = 0$

Größe			ET (PFR)	WB (CSTR)
Gastemperatur	T_G	°C	1300	$T_G(l_{ET})$
Feststofftemperatur	T_S	°C	25	$T_S(l_{ET})$
Gasdichten	ρ_{H_2}	$\frac{kg}{m^3}$	0,043	$\rho_{H_2}(l_{ET})$
	ρ_{H_2O}	$\frac{kg}{m^3}$	0,077	$\rho_{H_2O}(l_{ET})$
	ρ_{CO}	$\frac{kg}{m^3}$	0,048	$\rho_{CO}(l_{ET})$
	ρ_{CO_2}	$\frac{kg}{m^3}$	0,053	$\rho_{CO_2}(l_{ET})$
	ρ_{N_2}	$\frac{kg}{m^3}$	0,012	$\rho_{N_2}(l_{ET})$
	ρ_{Corg}	$\frac{kg}{m^3}$	0,000	$\rho_{Corg}(l_{ET})$
Feststoffdichte	$\rho_{S,WC}$	$\frac{kg}{m^3}$	321,7	$\rho_S(l_{ET})$
	$\rho_{S,SKZ}$	$\frac{kg}{m^3}$	338,3	
Gasphasenanteil ¹	β	$\frac{m^3}{m^3}$	0,99992	$\beta(l_{ET})$
Gasgeschwindigkeit ¹	u_G	$\frac{m}{s}$	10,9	$u_G(l_{ET})$
Feststoffgeschwindigkeit ¹	u_S	$\frac{m}{s}$	u_G	u_G

¹berechnet aus Daten in Tab. 7.1

7.2. Ergebnisse der Simulation – Abschätzungen und Parameterstudien

Zu einer ersten Beurteilung eines zweigeteilten chemischen Quenchverfahrens nach einer Flugstromvergasung von Biomasse werden folgende Größen herangezogen: der Pyrolyseumsatz im Einströmteil (PFR), $X_{PY,I}$ nach Gl. (6.6) und der Feststoffumsatz $X_{S,II}$ nach Gl. (2.14) sowie die Gastemperatur am Auslass des Wirbelbettteils $T_{G,II}$. Hinzu kommt die für einen chemischen Quench angepasste Form des Kaltgaswirkungsgrads $\eta_{KG,II}$ nach Gl. (7.10) sowie die Beladung des Synthesegases mit organischen Verbindungen ${}^vY_{Corg,II}$ nach Gl. (7.11). Die angepasste Form des Kaltgaswirkungsgrads $\eta_{KG,II}$ nach Gl. (7.10) beinhaltet durch die Multiplikation mit $X_{S,II}$ im Nenner die Annahme, dass der in der zweiten Stufe nicht umgesetzte Brennstoff, vollständig vom Gasstrom abgetrennt und in den Primärvergasungsprozess zurückgeführt wird.

$$\eta_{KG,II} = \frac{{}^v\Phi_{RG} {}^vH_{S,RG}}{{}^m\Phi_{BS,I} {}^mH_{S,BS,I} + {}^m\Phi_K {}^mH_{S,K} X_{S,II}} \quad (7.10)$$

$${}^vY_{Corg,II} = \frac{{}^mC_{org}}{V_{G,NPT}} \quad (7.11)$$

7.2.1. Parametervariation von Prozessgrößen

Zur Parametervariation werden verschiedene Größen herangezogen und es wird, zwischen Prozess- und Auslegungsgrößen unterschieden. Prozessgrößen sind in diesem

Fall Größen, die den Brennstoff oder den Gasstrom betreffen. Dazu zählen die Rohgastemperatur T_{RG} , der Druck im Reaktor $p_{S_{ys}}$, das Verhältnis von Koks zu Syntheserohgas $^m\Phi_{K,spez}$ und der Partikeldurchmesser des Kokes d_P . Die Variation der Auslegungsgrößen, Reaktordurchmesser und -volumen, wird in Abschnitt 7.2.2 behandelt.

Einfluss der Rohgastemperatur und der Vergasungskinetik

Die maßgebliche Prozessgröße für eine zweite, endotherme Vergasungsstufe ist die Temperatur des aus der Primärstufe ausströmenden Rohgases. Sie ist ein Maß für die im Synthesegas enthaltene und umzusetzende thermische Energie. Im Standardfall beträgt diese $T_{RG} = 1300\text{ °C}$, und sie wird um $\pm 300\text{ °C}$ variiert.

Aufgrund der langsameren Pyrolysekinetik des Strohkokses zeigt dieser in Abbildung 7.3 einen geringeren Pyrolyseumsatz $X_{PY,I}$ als der Holzkoks im Einströmteil des Reaktors. Wobei die Pyrolyse beider Kokse im Wirbelbettreaktorteil grundsätzlich Umsätze von $X_{PY,II} \geq 99\%$ erreicht. Auch der Kaltgaswirkungsgrad $\eta_{KG,II}$ des SKZ ist niedriger. Mit zunehmender Rohgastemperatur nehmen die Werte beider Größen zu, wobei die sechsfach schnellere Vergasungskinetik des angepassten SKZ nicht deutlich höhere Kaltgaswirkungsgrade erzielt, sondern diese sich auf dem Niveau des Holzkokes und damit etwas höher als die normalen Strohkokswerte befinden. Mit zunehmender Rohgastemperatur wird der Unterschied im Kaltgaswirkungsgrad deutlicher. Die Differenzen der Kaltgaswirkungsgrade zwischen Strohkokses und Holzkoks beruhen damit vornehmlich auf dem höheren Flüchtigenganteil, den der Holzkoks aufgrund seiner unterschiedlichen Stöchiometrie (siehe Kapitel 6.2.1) freisetzt. Dies ist an den Feststoffumsatzkurven $X_{S,II}$ in Abbildung 7.3 deutlich zu sehen, wo die WC-Kurve auf deutlich höherem Niveau liegt und an der Temperaturkurve des WC, welche entsprechend tiefer ist bei hoher Rohgastemperatur. Die Temperaturkurven zeigen generell, dass mit höherer Rohgastemperatur eine höhere Temperaturdifferenz zwischen ein- und ausströmendem Gas erzielbar ist. Dies ist bedingt durch schnellere endotherme Reaktionen bei höherer Temperatur. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der angepassten SKZ-Kinetik steigt entsprechend mit der Temperatur, mit einem Effekt von $\Delta T \approx 100\text{ K}$ bei $T_{RG} = 1600\text{ °C}$ zwischen SKZ und der angepassten SKZ Kinetik.

Ein weiteres Kriterium, weniger für die Effektivität als für die Machbarkeit einer zweiten endothermen Vergasungsstufe, ist die Beladung des produzierten Synthesegases mit organischen und teerigen Komponenten. Die Verläufe $^vY_{Corg,II}$ zeigen den Einfluss der Rohgastemperatur sowie den der unterschiedlichen Degradationskinetiken von Stroh- und Holzkoks. Bei dem Holzkoks zeigt sich bei niedrigen Temperaturen deutlich die langsamere Abbaukinetik sowie die höheren Bildungsraten. Beim Strohkokses hingegen wird die niedrige Aktivierungsenergie bzw. die Hemmung durch flüchtige Aschebestandteile deutlich. Mit zunehmender Temperatur des Rohgases und des Reaktors nimmt beim Holzkoks die Beladung mit Organik deutlich ab und sinkt unter das Niveau des Strohkokses. Wohingegen sie aus oben genannten Gründen beim Strohkokses konstant bleibt.

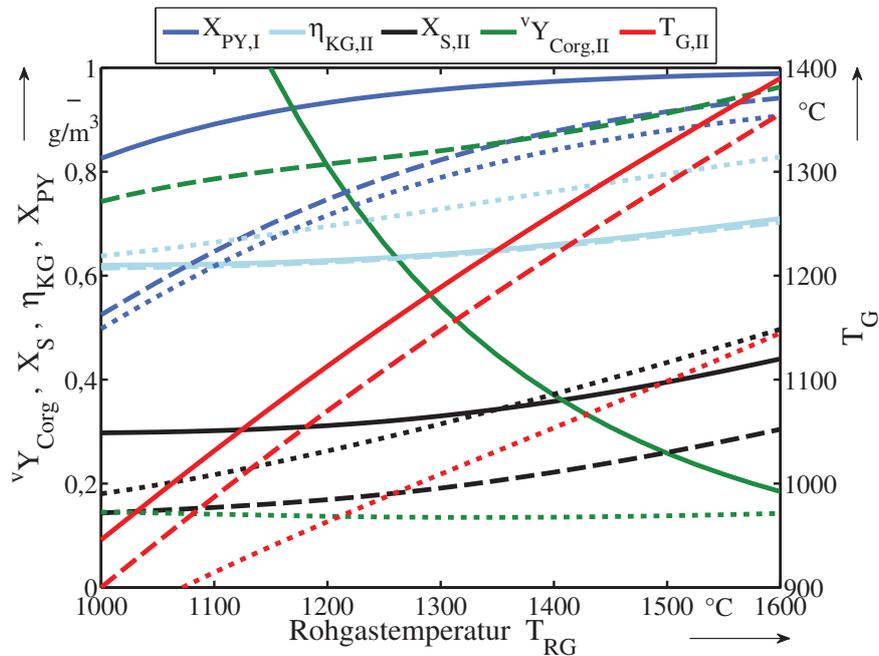


Abbildung 7.3.: Einfluss der Rohgastemperatur T_{RG} auf prozessrelevante Größen;
 Linien: (—) WC, (– –) SKZ und (⋯) SKZ mit angepasster Reaktionsgeschwindigkeit bei $f_{kin} = 6$ (siehe auch Abb. 7.4)

In Abbildung 7.4 ist der Einfluss der angepassten Strohkoksvergasungskinetik bzw. des Anpassungsfaktors f_{kin} auf den Standardfall herausgestellt. Dabei werden die Literaturwerte aus [35] und [36] bis um den Faktor $f_{kin} = 6$ korrigiert und weisen damit eine CO_2 -Reaktivität ähnlich wie der SKZ bei $T = 1200\text{ °C}$ auf (Vgl. mit Daten in Tab. 6.2). Mit diesem Faktor lässt sich eine um bis zu $\Delta T \approx 65\text{ K}$ niedrigere Temperatur und ein um $\Delta\eta_{KG,II} \approx 5\%$ höherer Kaltgaswirkungsgrad erzielen. Entsprechend erhöht sich auch der Gesamtumsatz leicht. Dagegen zeigt die Organikbeladung keinen nennenswerten Einfluss, da die Reaktionskinetik der Vergasung unabhängig von der Reaktionskinetik der vorangehenden Pyrolyse ist.

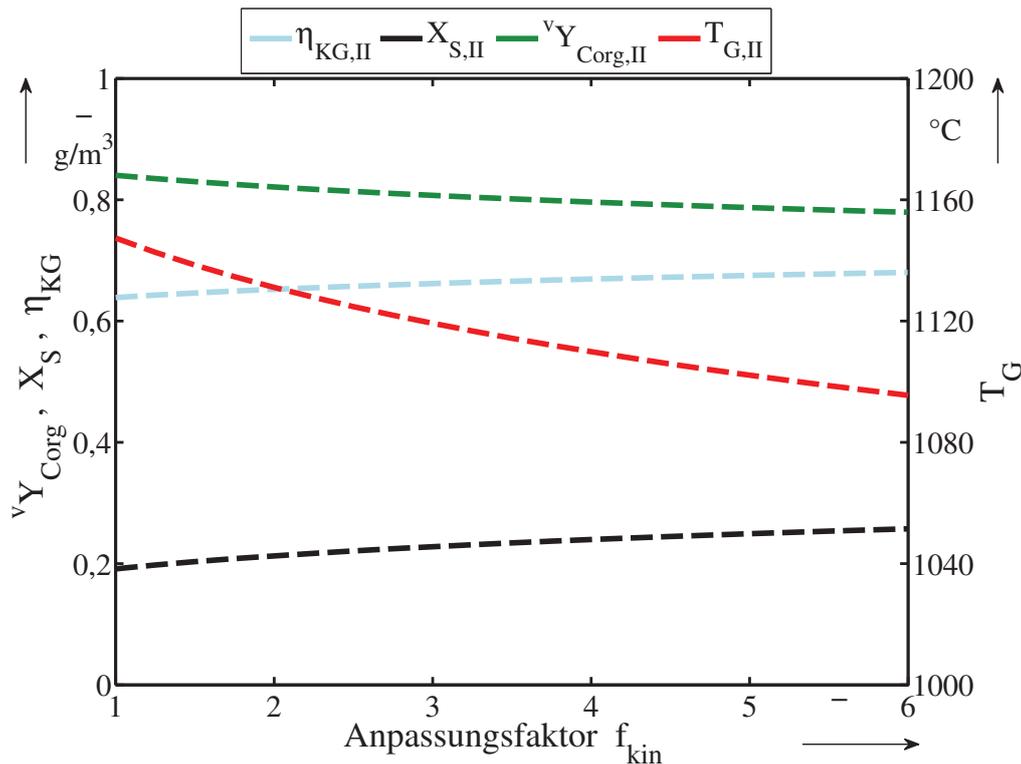


Abbildung 7.4.: Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasungsreaktionen von Strohkok (SKZ) auf prozessrelevante Größen, dabei entspricht $f_{kin} = 3,2$ der CO_2 -Vergasungsgeschwindigkeit bei $T = 1000^\circ C$, $f_{kin} = 6$ einer Extrapolation bei $T = 1200^\circ C$

Einfluss des Reaktordrucks

Der Druck im Reaktor ist die bevorzugte Stellgröße, um technische Prozesse zu intensivieren. Aufgrund der bei $p = 1,3 \text{ bar}$ gemessenen Pyrolysekinetik wurde dieser als Wert für den Standardfall gewählt. Die Pyrolysekinetik selbst ist in dem betrachteten Druckbereich unabhängig vom Druck und nur von der Temperatur abhängig. Für die Degradationsreaktion der organischen Pyrolyseprodukte wird bei Änderung des Drucks die Reaktionsordnung $n = 1$ beibehalten. Der Einfluss des Drucks ist auf die beteiligten Stoffwerte im betrachteten Bereich bis $p_{sys} = 10 \text{ bar}$ gering und wird vernachlässigt. Die Strohkokvergasung ist unter Reaktordrücken bis $p_{sys} = 10 \text{ bar}$ [35, 36] durchgeführt worden. Der Druckeinfluss wird für den Holz- sowie für den Strohkok über einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz nach (2.16) und (2.17) berücksichtigt.

Der Einfluss des Drucks ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Er wirkt sich auf die Gastemperatur und den Kaltgaswirkungsgrad positiv aus, die Temperatur sinkt bei steigendem Wirkungsgrad. Dies geht mit einer deutlichen Steigerung der Umsätze einher, bei bereits fast vollständigem Pyrolyseumsatz im Einströmteil. Dies bedeutet, dass die Vergasungsreaktionen für die Umsatzsteigerung verantwortlich sind und auch die thermische Energie konsumieren. Jedoch werden vom Holzkoks, wegen seines geringeren Inkohlungsgrads, entsprechend höhere Pyrolysegasanteile freigesetzt. Mit

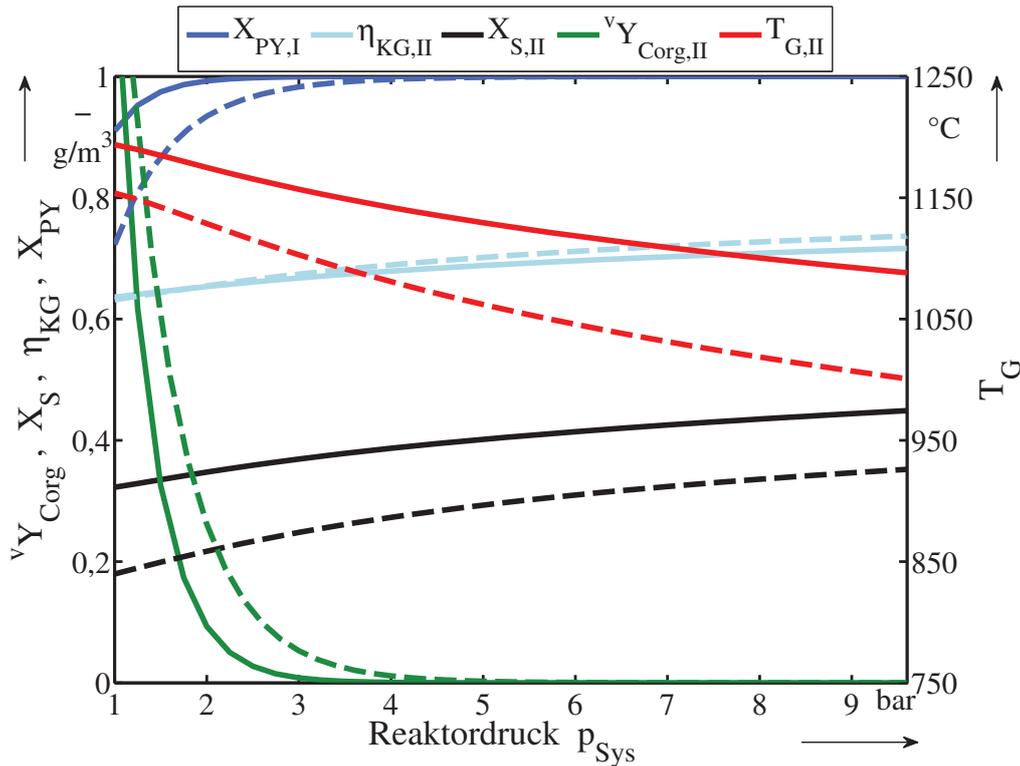


Abbildung 7.5.: Einfluss des Reaktordrucks auf prozessrelevante Größen;
Linien: (—) WC und (---) SKZ

der Annahme 1. Ordnung für den Abbau von organischen Pyrolyseprodukten werden diese bei erhöhtem Druck verstärkt umgesetzt, und bei $p_{\text{Sys}} \approx 5 \text{ bar}$ erreicht ${}^vY_{\text{Corg}}$ den Wert 0 (vollständiger Umsatz), was zu höheren Kaltgaswirkungsgraden führt. Der Druckeinfluss überlagert dabei weitestgehend die Unterschiede in der Abbaukinetik. Der positive Einfluss hat auch bei einer geringeren Reaktionsordnung Bestand, nicht zuletzt, weil der Druck und die Verweilzeit des Gases im Reaktor direkt proportional sind.

Einfluss des spezifischen Koksstroms

Ein weiterer kritischer Einflussfaktor ist der spezifische Koksstrom der je Kubikmeter Syntheserohgas zugegeben wird. Dabei sind zwei gegenläufige Einflüsse zu verzeichnen. Zum einen verbraucht die physikalische Aufheizung des in das heiße Rohgas eingebrachten Koks thermische Energie und setzt damit die Temperatur herab, ohne durch Vergasungsreaktionen nutzbare Gase zu erzeugen und den Kaltgaswirkungsgrad zu erhöhen. Zum anderen geht der zugegebene Koks mit 1. Ordnung in die Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasungsreaktionen ein. Im Standardfall wird mit einem spezifischen Koksstrom von ${}^m\Phi_{K,waf,spez} = 0,195 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ gerechnet.

In der Abbildung 7.6 machen sich diese beiden gegenläufigen Effekte dadurch bemerkbar, dass die Gastemperaturen mit erhöhter Koksmenge deutlich sinken. Die Temperatur wiederum kontrolliert die chemischen Reaktionen und somit sinken auch die Pyrolyseumsätze im Einströmteil $X_{P,I}$ sowie die Gesamtumsätze $X_{S,II}$. Die Pyrolyseumsätze fallen dadurch ab, auf unter $X_{PY,II} < 99\%$.

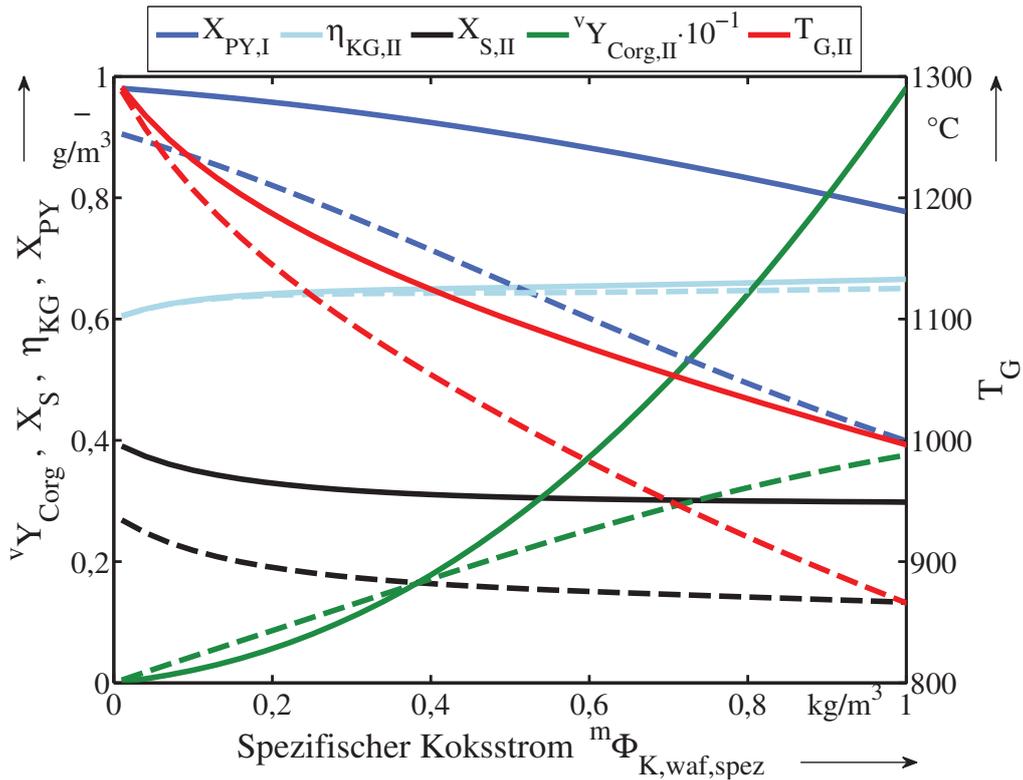


Abbildung 7.6.: Einfluss der spezifischen Menge an Koks pro m^3 -Rohgas bei *NPT*-Bedingungen auf prozessrelevante Größen; Linien: (—) WC und (– –) SKZ

Der Kaltgaswirkungsgrad steigt entsprechend, durch Pyrolyse und Vergasung, deutlich an und ab ${}^m\Phi_{K,waf,spez} \approx 0,3 \frac{kg}{m^3}$ stagniert dieser nahezu. Da sich die Erhöhung der physikalischen Wärmekapazität und die Erhöhung an reaktivem Material ausgleichen, nehmen auch die Gesamtumsätze ab dieser Grenze nicht mehr deutlich ab. Was dafür spricht, dass vornehmlich Pyrolysereaktionen ablaufen. Die Beladung an organischen Komponenten nimmt aufgrund einer steigenden Reaktionsgeschwindigkeit durch den Ansatz 1. Ordnung zu, welcher beim Holzkoks durch die Stöchiometrie stärker ausgebildet ist als beim untersuchten Strohkok. Die sinkende Temperatur verstärkt diesen Effekt, da so die Reaktionsgeschwindigkeit der Degradationsreaktion nominell zurückgeht.

Einfluss des Durchmessers der Kokspartikel

Auch bei dem Partikeldurchmesser handelt es sich um eine Größe, welche den Prozess über zwei Effekte beeinflusst. Zum einen bedeutet ein größerer Durchmesser eine langsamere Aufheizung, da weniger Oberfläche für die Wärmeübertragung zur Verfügung steht. Zum anderen verursacht der größere Durchmesser durch seine fluid-dynamischen Eigenschaften eine längere Verweildauer im Wirbelbettreaktor, da nach Gleichung (4.44) und (7.4) höhere Gasgeschwindigkeiten nötig sind um größere Partikel aus dem Reaktor auszutragen. Im Standardfall beträgt der Partikeldurchmesser $d_P = 300 \mu m$.

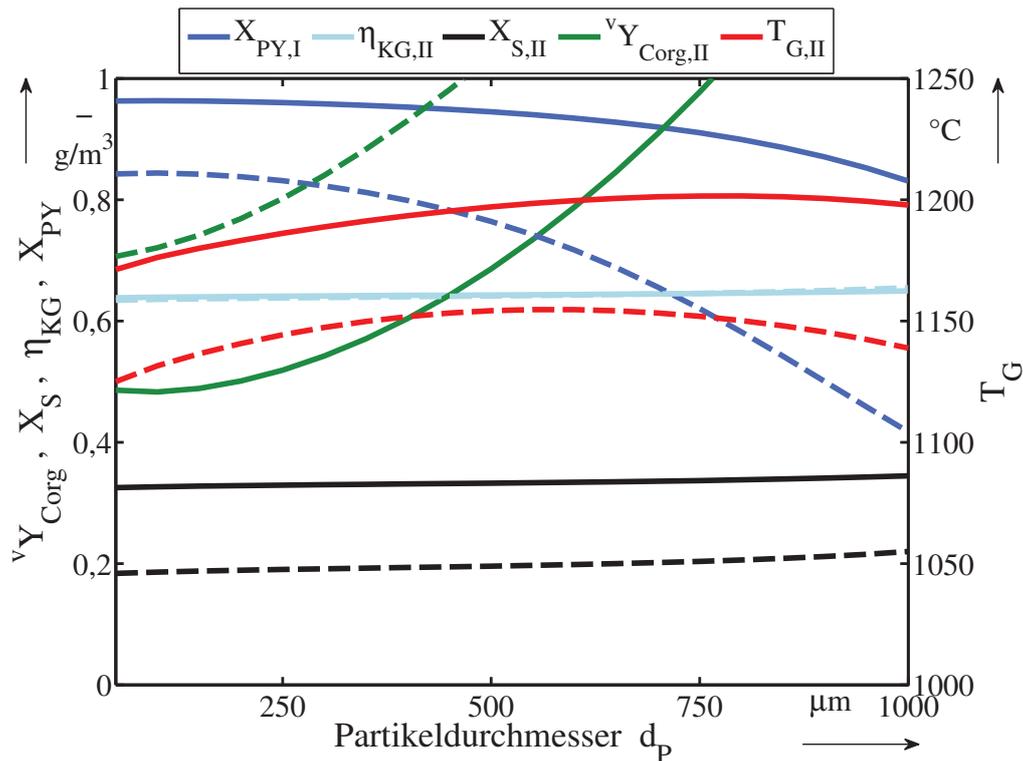


Abbildung 7.7.: Einfluss des Partikeldurchmessers auf prozessrelevante Größen; Linien: (—) WC und (---) SKZ

Im betrachteten Durchmesserenspektrum zwischen $d_P = 50 - 1000 \mu\text{m}$ ist bei kleinen Partikeln eine etwas niedrigere Temperatur zu verzeichnen, weil der Koks im Einströmteil des Reaktors schon vollständig aufgeheizt ist und entsprechend die Vergasungsreaktionen schneller sind. Auch am oberen Ende ist ein leichter Anstieg an Umsatz sowie an Kaltgaswirkungsgrad zu verzeichnen, genauso wie ein leichtes Absinken der Temperatur. Dies ist bedingt durch die längere Verweildauer und entsprechend größere Menge Koks im WB-Reaktor. Jedoch steigt auch die Organikbeladung mit steigendem Partikeldurchmesser, bedingt durch die niedrigeren Aufheizraten im Einströmteil des Reaktors und der nachfolgende Pyrolyse und der ihr folgenden Degradation von organischen Anteilen bei niedrigeren Gasphasentemperaturen im Wirbelbettreaktor.

7.2.2. Parametervariation von Auslegungsgrößen der Reaktoren

Im Gegensatz zum voran gegangenen Abschnitt handelt es sich bei den an dieser Stelle variierten Größen um Auslegungsgrößen der Reaktoren. Es werden das Volumen des Einströmteils und des Wirbelbetteils des Quenchreaktors und damit die Gas- und Feststoffverweilzeit variiert, sowie der obere Durchmesser des kegelförmigen Wirbelbettreaktors und damit die Ausströmgeschwindigkeit an Gas und Koks. Bei der Variation des Durchmessers werden, bedingt durch die Kegelform, auch die Höhe des Reaktors und der Öffnungswinkel des stumpfen Kegels variiert, so dass für diesen Fall das Reaktorvolumen V_R konstant gehalten wird.

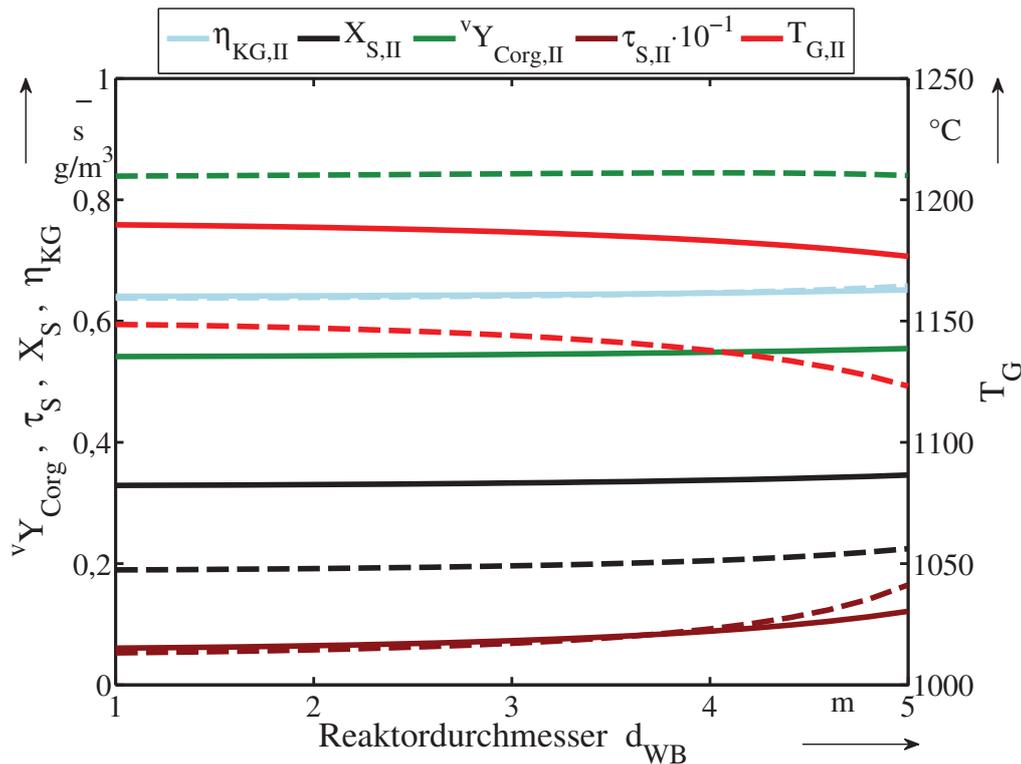


Abbildung 7.8.: Einfluss des Reaktordurchmessers auf prozessrelevante Größen; Linien: (—) WC und (---) SKZ

Variation des Wirbelbettreaktorauslasses

Der Wirbelbettreaktorauslass beträgt im Standardfall $d_{WS} = 1,88 \text{ m}$, und sein Einfluss ist, bei konstantem Reaktorvolumen, eher gering, wie Abbildung 7.8 zeigt. Lediglich mit großen Durchmessern lassen sich der Kaltgaswirkungsgrad etwas erhöhen und die Gastemperatur etwas absenken. Mit entsprechend größeren Feststoffvolumenanteilen und längeren Feststoffverweilzeiten nehmen die Vergasungsreaktionen langsam an Bedeutung zu. Entsprechend erhöhen sich die Kaltgaswirkungsgradwerte leicht. Ausgelöst wird dies durch die höhere Feststoffbeladung. Der höhere Ascheanteil des Strohkokses erfordert eine höhere Ausblasgeschwindigkeit gegenüber dem Holzkoks und verstärkt daher den Effekt. Auf die Beladung des Gases mit organischen Verbindungen hat der theoretisch längere Verbleib des Feststoffs im Reaktor einen vernachlässigbaren Einfluss. Die höhere Temperatur sorgt jedoch im Holzkoksfall für etwas niedrigere Werte.

Variation des Wirbelbettreaktorvolumens (CSTR)

In Abbildung 7.9 ist der Einfluss des Reaktorvolumens aufgetragen. Auf Kaltgaswirkungsgrade, Umsätze und Temperaturen wirkt sich das Reaktorvolumen nur wenig aus. Dies wiederum zeigt, dass die maßgebliche Reaktion zur Gasbildung die Pyrolyse ist, und die Vergasung nur eine untergeordnete Rolle einnimmt. Für den Umsatz an organischen Komponenten ist das Reaktorvolumen hingegen von Bedeutung, die Beladung sinkt deutlich. Im betrachteten Bereich ungefähr proportional mit dem Volumen.

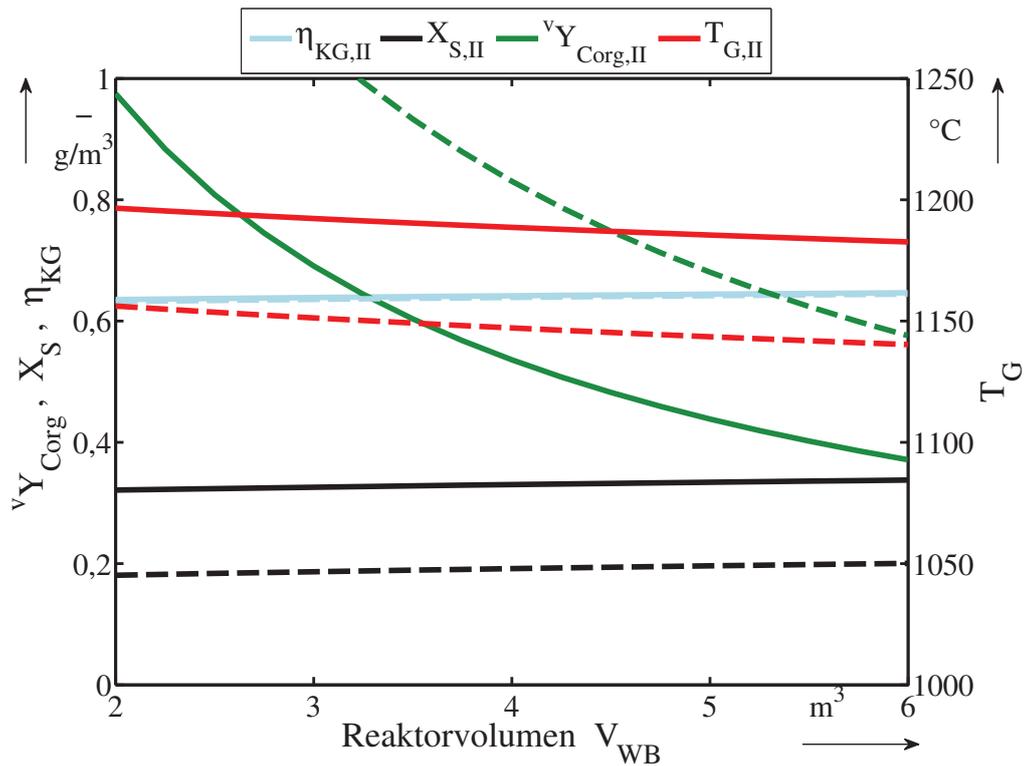


Abbildung 7.9.: Einfluss des Reaktorvolumens des Wirbelbettes auf prozessrelevante Größen; Linien: (—) WC und (---) SKZ

Variation des Einströmreaktorvolumens (PFR)

In Abbildung 7.10 ist der Einfluss der Größe des Einströmteils ohne Rückvermischung zu sehen. Im Standardfall hat dieser ein Volumen von $V_{ET} = 1 \text{ m}^3$. In der Abbildung ist deutlich zu sehen, dass sich die Größe des Einströmteils wesentlich auf die Pyrolyse auswirkt. Durch die hohe Temperatur laufen die Pyrolyse und die Degradation der organischen Pyrolyseprodukte schneller ab als im gut rückvermischten Wirbelbett. Folglich ist mit zunehmender Größe ein höherer Pyrolyseumsatz sowie eine niedrigere Organikbeladung am Auslass zu verzeichnen.

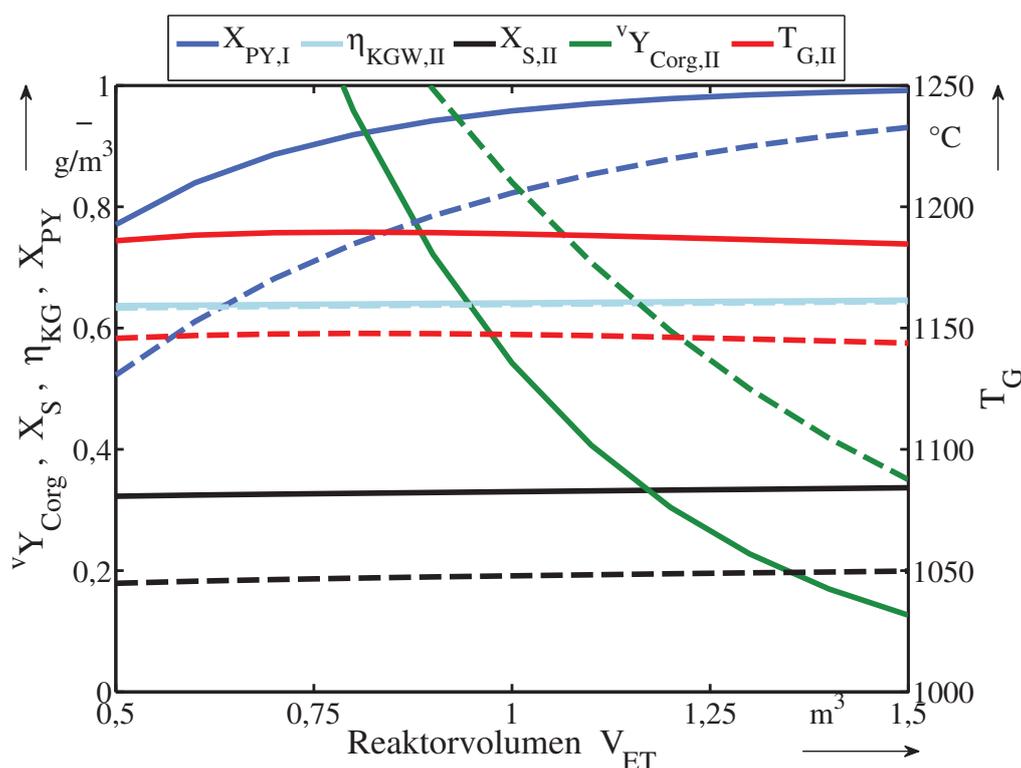


Abbildung 7.10.: Einfluss des Einströmreaktorvolumens auf prozessrelevante Größen am WB-Austritt; Linien: (—) WC und (---) SKZ

7.3. Fazit zum Verfahrenskonzept einer zweistufigen Vergasung aus Flugstromreaktor und nachgeschaltetem chemischen Quench

Aus den Simulationsergebnissen lässt sich schliessen, dass die Pyrolyse die beherrschende Reaktion in dem betrachteten System ist und die im Synthesegas enthaltene und nutzbare thermische Energie ($T > 800 \text{ °C}$) größtenteils zur Erwärmung des Kokses auf Gas-, bzw. Reaktionstemperatur verbraucht wird. Ausnahmen sind die Bereiche hoher Rohgastemperatur $T_{RG} > 1300 \text{ °C}$ und erhöhten Drucks $p_{Sys} > 1,3 \text{ bar}$. Sollte von Seiten der Primärvergasung eine hohe Temperatur angestrebt werden, um z.B. das Schlackeffließen zu begünstigen, wäre eine zweite Vergasungsstufe mit entsprechendem Quenchreaktor auch bei kleineren Reaktorabmessungen als im Standardfall effektiv. Ein erhöhter Reaktordruck sorgt für eine schnellere Vergasung, was den Kaltgaswirkungsgrad deutlich erhöht und die Gastemperatur senkt. Auch auf den Abbau der organischen Pyrolyseprodukte wirkt sich die Druckerhöhung positiv aus und führt zu einer vollständigen Zersetzung. Diese Aussage ist mit der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung behaftet, jedoch würde auch bei einer geringeren Reaktionsordnung der verstärkende Einfluss bestehen bleiben, nicht zuletzt weil die Verweilzeit des Gases im Reaktor durch den höheren Druck verlängert wird.

Aufbauend auf den vorliegenden Simulationsergebnissen wurde ein optimiertes industrielles Szenario einer Biomassevergasung mit nachgeschalteter endothermer Quen-

7.3. Fazit zum Verfahrenskonzept einer zweistufigen Vergasung aus Flugstromreaktor und nachgeschaltetem chemischen Quench

Tabelle 7.3.: Gegenüberstellung des Standardfalls und des optimierten industriellen Falls sowie dessen Berechnungsergebnisse

Parameter	Standardfall	Industrieller Fall	Ergebnis SKZ	Ergebnis WC400
p_{Sys}	1,3 bar	10 bar		
${}^m\Phi_{K,waf,spez}$	0,195 $\frac{kg}{m^3}$	0,075 $\frac{kg}{m^3}$		
d_P	300 μm	500 μm		
T_{RG}	1300 °C	1400 °C	1145 °C	1228 °C
η_{KG} ,	0,6	0,6	0,761	0,737
${}^vY_{Corg}$	–	–	3,65 $10^{-4} \frac{mg}{m^3}$	1,35 $10^{-9} \frac{mg}{m^3}$
X_S	–	–	0,795	0,771

chstufe und einer Gesamtfeuerungswärmeleistung von ca. 17,5 MW entwickelt. In Tabelle 7.3 sind die Bedingungen des Standardfalls und die des optimierten industriellen Falls sowie die Berechnungsergebnissen für die Kokse SKZ und WC400 dargestellt. Die Berechnungen zeigen, dass auch im optimierten Fall eine Rohgaskühlung weiterhin notwendig ist. Der gestufte Vergasungsprozess kann bei Koksumsatzraten von über 75 % deutlich erhöhte Kaltgaswirkungsgrade von mehr als 70 % erreichen. Die Beladung des erzeugten Gases an organischen Produkten erfüllt die Anforderungen zur Verwendung in technischen Prozessen nach Tabelle 1.1.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Biomasse wird als Energieträger in den kommenden Jahrzehnten an Bedeutung gewinnen, wenn es darum geht, energieeffizient und emissionsarm alternative Brenn- und Kraftstoffe oder Grundstoffe für die chemische Industrie zu erzeugen. In der vorliegenden Arbeit wurden Fragestellungen bearbeitet, die beim Einsatz eines chemischen Quenchverfahrens nach einem Flugstromvergaser, befeuert mit erneuerbarer Biomasse, auftreten.

Die Flugstromvergasung hat gegenüber anderen Verfahren den Vorteil, dass bei den hohen Temperaturen durch Pyrolyse entstehende organische Produkte degradieren und entsprechend ein teerfreies Rohgas erzeugt wird. Ein Teil der freigesetzten thermischen Energie lässt sich durch den Einsatz einer zweistufigen Vergasung rückgewinnen und in heizwerthaltiges Gas umwandeln. Kriterien für die Prozessgüte sind dabei die Effektivität hinsichtlich der erreichten Temperaturabsenkung und des erhöhten Kaltgaswirkungsgrades, sowie die Gasqualität hinsichtlich der Beladung mit organischem Komponenten, welche unter Umständen wieder aufwendig entfernt werden müssen.

Für die zweite Vergasungsstufe, die Quenchstufe, kommen als Brennstoff gasförmige und reaktive, leicht zu handhabende und wohlkonditionierte feste Brennstoffe in Frage. An der REGA-Anlage des ITC-vgt am Campus Nord des KIT wurden daher Versuche mit Propan als Brennstoff in zwei Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurde in verschiedenen Verhältnissen Quenchbrennstoff in die heiße Rohgasströmung bei Temperaturen zwischen $T = 1391$ und $T = 1450$ °C eingedüst und die Auswirkungen auf Temperatur und Gasausbeute und -qualität untersucht. Es konnte bis zu einem Brennstoffverhältnis von $\Psi = 0,33$ eine deutliche Erhöhung der Synthesegasausbeute verzeichnet werden. Jedoch ging mit der Temperaturabsenkung auch eine Verschlechterung der Gasqualität durch die Beladung mit organischen Spezies und Ruß einher. Die gemessenen Gastemperaturen stimmen unter der Berücksichtigung des Umsatzes mit über eine um das vermessene Reaktorsegment berechneten Energiebilanz gut überein. Die Gaszusammensetzung inklusive der Kohlenwasser-

stoffkomponenten lässt sich mittels eines detaillierten Reaktionsmechanismus, über die Software ChemKin[®] berechnen.

Als feste, wohl konditionierte Brennstoffe kommen für die Quenchstufe reaktive und hoch kohlenstoffhaltige Pyrolysekokse in Frage. Deren Herkunft und Erzeugungsbedingungen sind maßgeblich für die relevanten Eigenschaften. Im Rahmen eines Screenings zur Reaktivität von Pyrolysekoksen mit CO_2 in einer TGA konnte gezeigt werden, dass Kokse aus Stroh bezüglich ihrer Reaktivität wesentlich weniger sensitiv gegenüber den Pyrolysebedingungen sind als Kokse aus Holz. Vielmehr sind bei Stroh die katalytischen Effekte der Asche dominierend, und dessen Kokse sind deshalb reaktiver als die untersuchten Holzkokse. Die katalytischen Bestandteile der Asche, vor allem Kalium, werden jedoch auch verflüchtigt, wenn auch langsamer als organische Komponenten. Jedoch handelt es sich dabei nur um das auf der Oberfläche gebundene Kalium und nicht um die verbleibenden $\approx 30\%$ welche in der Feststoffmatrix eingebunden sind. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Entfernung von oberflächengebundenem K durch eine thermische Behandlung oder durch Auslaugung die Reaktivität deutlich sinkt und die katalytische Aktivität nicht mehr vorhanden ist. Damit wirkt folglich der oberflächengebundene Anteil an K katalytisch auf die Reaktivität.

Von den untersuchten Koksen wurden ein Strohkoks (SKZ) und ein Holzkoks (WC-400) für Untersuchungen zur Sekundärpyrolyse verwendet. Diese unterscheiden sich neben ihrer Herkunft vor allem in ihrem Inkohlungsgrad und dem Aschegehalt. Es wurden die Zusammensetzung der Produkte sowie die Kinetik der Flüchtigensfreisetzung und der Degradation der organischen Spezies bestimmt. Die Produkte der Holzkokspyrolyse enthalten, wie der Holzkoks selbst, mehr Anteile an sauerstoffhaltigen aromatischen Komponenten. Wohingegen sich die Strohkoksflüchtigen eher aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, typischen PAKs, zusammensetzen. Dies wird wiederum auf den geringeren Sauerstoffanteil im Strohkoks zurückgeführt.

Die Sekundärpyrolyse beider Kokse verläuft etwas langsamer als es die spärlichen Daten in der Literatur für Primärpyrolysen von Biomassen in dem untersuchtem Temperaturbereich vorhersagen. Dabei reagiert der Strohkoks wiederum etwas langsamer als der Holzkoks. Beides kann auf den höheren Inkohlungsgrad zurückgeführt werden. Deutlich unterschiedliche Charakteristika sind bei der Degradationsreaktion zu verzeichnen. Die radikalische Abbaureaktion der organischen Komponenten der Strohkokspyrolyse wird durch die bereits erwähnten flüchtigen Aschebestandteile gehemmt, so dass diese mit zunehmender Temperatur leicht abnimmt. Dieser Effekt wurde in separaten Experimenten mit ausgelaugtem Koks mit gemindertem Ascheanteil nachgewiesen. Die flüchtigen Aschekomponenten wirken als Radikalfänger oder -absorber in der Gasphase, ein auch in der Literatur beschriebenes Phänomen [55]. Die Abbaureaktion der organischen Holzkokspyrolyseprodukte entspricht gut Vergleichswerten. Das an die durchgeführten Experimente angepasste Modell gibt den Aufheizvorgang und den Reaktionsverlauf gut wieder und ist auf andere Partikelgrößen übertragbar. Damit ist es möglich, das Modell für Fallstudien im technischen und im industriellen Maßstab anzuwenden.

Für eine technische Anwendung wurde ein Konzept entwickelt, bestehend aus einem primären Flugstromreaktor, welcher autotherm, bei hoher Temperatur betrieben wird. Die zweite Stufe besteht aus einem nicht rückvermischtem Einströmteil, und einem konischen, rückvermischtem Wirbelbettreaktor und ist angelehnt an das Carbo-V[®] von Choren[®]. Die Fallstudie wurde mit einem adiabaten Modell für die zweite Vergasungsstufe nach der primären Flugstromvergasung durchgeführt und zeigt die Signifikanz der Sekundärpyrolysereaktionen und die Problematik der Beladung eines teerfreien Rohgases mit organischen Komponenten aus der Sekundärpyrolyse. Die Freisetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch die Sekundärpyrolyse ist maßgeblich für die Erhöhung des Kaltgaswirkungsgrades unter den gewählten Standardbedingungen, da die Verweilzeit bei einer Temperatur von unter $T < 1200^{\circ}\text{C}$ zu kurz ist, um für genügend Vergasungsumsatz zu sorgen. Eine stärkere Temperaturabsenkung und Steigerung des Vergasungsumsatzes kann über eine Anhebung der Rohgastemperatur und des Reaktordrucks erreicht werden. Dadurch lassen sich höhere Kaltgaswirkungsgrade und Gastemperaturabsenkungen erzielen. Auch durch größere Partikeldurchmesser lassen sich etwas bessere Ergebnisse erzielen, kritischer Parameter hierbei ist, neben der Aufheizung im Einströmteil, die Fluidodynamik im Wirbelbettreaktor. Ein höherer spezifischer Koksstrom liefert ähnliche Resultate, jedoch auf Kosten der Gasqualität bzw. eines erhöhten Teergehalts.

Es wurde ein optimiertes industrielles Szenario einer Biomassevergasung bei 10 bar Druck mit nachgeschalteter endothermer Quenchstufe und einer Gesamtfeuerungswärmeleistung von ca. 17,5 MW entwickelt. Der gestufte Vergasungsprozess steigert nach den Berechnungsergebnissen den Kaltgaswirkungsgrad um über 10 % auf mehr als 70 % und erzeugt ein technisch sauberes Gas das zur Verwendung in technischen Prozessen wie einer Synthese oder einem Verbrennungsmotor geeignet ist.

Noch nicht ausreichend quantitativ beschreibbar sind die Freisetzung der flüchtigen Aschebestandteile des Stohkokses und die Bedingungen im Vergasungsprozess, bei denen diese sich wieder niederschlagen, bzw. sich wieder abtrennen lassen. Möglicherweise kann letzteres über einen anschließenden Wasserquench erfolgen, was jedoch eine direkte Rückgewinnung der Restwärme des Rohgases ausschliesst.

Die modellhafte Beschreibung der Gesamtprozesseskette ist ein weiterer Punkt welcher interessante Ergebnisse liefern würde, um genauere Aussagen zur Gesamteffizienz des Prozesses machen zu können. Dazu gehört am Ende auch, den notwendigen Brennstoff und die Gasaufbereitungsschritte zu betrachten.

9. Englische Zusammenfassung - Abstract

Chemical Gas Quench Study

Entrained flow gasification at temperatures above 1200 °C produces a clean raw gas without organic contaminants while reducing the cold gas efficiency. The efficiency could be increased by applying direct quenching through endothermic reactions of an injected carbon based secondary fuel with H_2O and CO_2 of the raw gas. Aim of this study is to determine a suitable secondary fuel, the governing chemical reactions and a reactor configuration for a technical application. The main process performance indicators considered are the cold gas efficiency of the gasification and the organic impurities of the produced raw gas.

Initial experiments at technical scale at the REGA facility revealed that propane can be applied as a quench fuel and it increases the cold gas efficiency very effectively. However, it is limited by its nature to form tarous compounds at temperatures below 1300 °C.

In principle, pyrolysed biomass, such as straw or wood derived char, is considered a suitable secondary fuel as it is reactive and rich in carbon. However, the nature of the original biomass and its pyrolysis conditions determine the char's gasification properties. CO_2 reactivity screening experiments of 6 chars showed that straw derived char is much less sensitive to the pyrolysis conditions than the tested wood chars, and, in general, straw char also reveals a higher reactivity. Both these findings are linked to the catalytic activity of the ash, especially to the surface bound potassium, which is a well known catalyst for carbon gasification. However, this becomes volatile when exposed to high temperature. To determine the gas composition and especially the production of organic compounds the kinetics of the secondary high temperature pyrolysis of a wood and a straw derived char were measured by drop tube reactor experiments. The pyrolysis reaction mechanism proposed by Shafizadeh

was applied to evaluate the experimental results. The kinetic parameters of the pyrolysis reactions are in good agreement with literature values scarcely reported for the given conditions. However, it was found that the degradation reactions of the organic pyrolysis products of straw char are inhibited by volatile ash components, which resulted in an apparent negative activation energy near zero. The parameters found for the wood char degradation reaction are comparable to literature data.

The obtained kinetic parameters for the Shafizadeh reaction mechanism and literature values for the H_2O and CO_2 gasification reactions were applied to model and simulate an endothermic second stage (quench) gasifier. The gasifier model consists of an entrained flow injection part modeled as PFR and a subsequent conical, low density fluidized bed reactor treated as CSTR. The model accounts for mass and heat transfer between the two phases solid and gas as well as for heat exchange with the reactor wall, in addition to the chemical reactions. For the simulations the gasification conditions and the design parameters of the reactor configuration were varied. As a result of this parameter variation it can be concluded that the performance of the secondary quench gasification is mainly governed by the pyrolysis reactions releasing organic compounds as well as H_2 and CO from the biomass derived char. To keep the organic impurities at acceptable levels the ratio of secondary fuel feed to raw gas flow must be kept at a minimum and the secondary fuel needs to be kept at a defined particle size. The parameter significantly increasing the gasification rate and the cold gas efficiency is elevated pressure. Critical for the performance of the secondary gasification is an initially high raw gas temperature above $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Literaturverzeichnis

- [1] *Norm DIN 32642: Symbolische Beschreibung chemischer Reaktionen.* Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1992
- [2] EUROPEAN COMMISSION (Hrsg.): *EU Energy in Figures – Pocketbook 2012.* Publications Office of the European Union, Brüssel, 2012
- [3] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H.: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren.* 2. Aufl. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009
- [4] JAKOBS, T.; DJORDJEVIC, N.; FLECK, S.; MANCINI, M.; WEBER, R.; KOLB, T.: Gasification of high viscous slurry R&D on atomization and numerical simulation. In: *Applied Energy* 93 (2012), S. 449 – 456
- [5] REIMERT, R.; SCHAUB, G.; HILLER, H. ET AL.: *Gas Production from Coal, Wood and Other Solid Feedstock, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* 5. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2000
- [6] KNOEF, H.A.M.; AHRENFELDT, J.: *Handbook Biomass Gasification.* Enschede : BTG Biomass Technology Group, 2005
- [7] MILNE, T.A.; EVANS, R.J.; ABATZOGLOU, N.: *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion.* National Renewable Energy Laboratory, 1998
- [8] HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M.: *Gasification.* 2. Aufl. Elsevier/Gulf Professional Publishing, Amsterdam, New York, 2008
- [9] SHAFIZADEH, F.: Introduction to pyrolysis of biomass. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 3 (1982), Nr. 4, S. 283 – 305
- [10] NUNN, T.R.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A.: Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24 (1985), Nr. 3, S. 844–852
- [11] BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D.: An overview of fast pyrolysis of biomass. In: *Organic Geochemistry* 30 (1999), Nr. 12, S. 1479 – 1493
- [12] BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C : Fast pyrolysis processes for biomass. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000), Nr. 1, S. 1 – 73

- [13] FAHMI, R.; BRIDGWATER, A.V.; DONNISON, I. ET AL.: The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. In: *Fuel* 87 (2008), Nr. 7, S. 1230 – 1240
- [14] KORNMAYER, C.: *Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Schnellpyrolyse von Lignocellulose im Doppelschnecken-Mischreaktor*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2009
- [15] SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; BERGOUGNOU, M.A.; GRAHAM, R.; OVEREND, R.P.: The Role of Temperature in the Fast Pyrolysis of Cellulose and Wood. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27 (1988), Nr. 1, S. 8–15
- [16] DI BLASI, C.: Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2009), Nr. 2, S. 121 – 140. – ISSN 0360–1285
- [17] KOUFOPANOS, C.; PAPAYANNAKOS, N.; MASCHIO, G.; LUCCHESI, A.: Modeling Of The Pyrolysis Of Biomass Particles - Studies On Kinetics, Thermal And Heat-Transfer Effects. In: *Canadian Journal Of Chemical Engineering* 69 (1991), aug, Nr. 4, S. 907–915
- [18] DI BLASI, C.: Analysis Of Convection And Secondary Reaction Effects Within Porous Solid Fuels Undergoing Pyrolysis. In: *Combustion Science And Technology* 90 (1993), Nr. 5-6, S. 315–340
- [19] MOHAN, D.; PITTMAN, JR., C.U.; STEELE, P.H.: Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. In: *Energy & Fuels* 20 (2006), MAY, Nr. 3, S. 848–889
- [20] PARK, W.C.; ATREYA, A.; BAUM, H.R.: Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. In: *Combustion and Flame* 157 (2010), Nr. 3, S. 481 – 494
- [21] LEVENSPIEL, O.: *Chemical reaction engineering*. 3. Aufl. Wiley, New York, 1999
- [22] FOGLER, H.S.: *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3. korr. Aufl. Prentice Hall PTR, New York, 2002
- [23] BAERNS, M.; HOFMANN, H.; RENKEN, A.: *Lehrbuch der technischen Chemie*. Bd. 1: Chemische Reaktionstechnik : 41 Tabellen. Thieme, Stuttgart, 1987
- [24] BARRIO, M.; GÖBEL, B.; RIMES, H. ET AL. ; BRIDGEWATER, A.V. (Hrsg.): *Steam Gasification of Wood Char and the Effect of Hydrogen Inhibition on the Chemical Kinetics*, In: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackwell Science Ltd., 2008. – S. 32–46
- [25] BARRIO, M.; HUSTAD, J.E. ; BRIDGEWATER, A.V. (Hrsg.): *CO₂ Gasification of Birch Char and the Effect of CO Inhibition on the Calculation of Chemical Kinetics*, In: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackwell Science Ltd, 2008. – S. 47–60

- [26] ROBERTS, D.G.; HARRIS, D.J.; WALL, T.F.: On the effects of high pressure and heating rate during coal pyrolysis on char gasification reactivity. In: *Energy & Fuels* 17 (2003), JUL-AUG, Nr. 4, S. 887–895
- [27] CHANNIWALA, S.A.; PARIKH, P.P.: A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. In: *Fuel* 81 (2002), Nr. 8, S. 1051 – 1063
- [28] FASSINOU, W.F.; v.D. STEENE, L.; TOURE, S.; MARTIN, E.: What correlation is appropriate to evaluate biodiesels and vegetable oils higher heating value (HHV)? In: *Fuel* 90 (2011), Nr. 11, S. 3398 – 3403
- [29] BOIE, W.: *Energietechnik*. 3 (1953), S. 309
- [30] GAS TECHNOLOGY, Institute of: *Coal conversion systems technical data book*. Springfield, Va. : NTIS, 1978
- [31] LEIBLE, L.; KÄLBER, S.; KAPPLER, G. ET AL.: Kraftstoff, Strom und Wärme aus Stroh und Waldrestholz : eine systematische Untersuchung, FZKA 7170. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2007. – Forschungsbericht
- [32] FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R.: Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. In: *Applied Energy* 69 (2001), Nr. 4, S. 293 – 306
- [33] BÜRKLE, S.: *Reaktionskinetische Charakterisierung abfalltypischer Stoffe und deren Verbrennung in einem Drehrohrofen unter Sauerstoffanreicherung*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 1998
- [34] CETIN, E.; MOGHTADERI, B.; GUPTA, R.; WALL, T.F.: Biomass Gasification Kinetics: Influences Of Pressure And Char Structure. In: *Combustion Science And Technology* 177 (2005), Nr. 4, S. 765–791
- [35] RATHMANN, O.; ILLERUP, J.B.: *Pressurized thermogravimetric reactivity study of wheat straw combustion and CO₂-gasification*, In: *American Chemical Society preprints of papers*. Blackwell Science Ltd., Washington D.C., 1995. – 704–708 S.
- [36] HANSEN, L.K.; RATHMANN, O.; OLSEN, A.; POULSEN, K.: Steam Gasification of Wheat Straw, Barley Straw, Willow and Giganteus Risö-R-944(EN). Roskilde : Risö National Laboratory, Information Service Department Risö, 1997. – Forschungsbericht
- [37] BAUMLIN, S.; BROUST, F.; FERRER, M. ET AL.: The continuous self stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), Nr. 1, S. 41 – 55
- [38] MORF, P.; HASLER, P.; NUSSBAUMER, T.: Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. In: *Fuel* 81 (2002), Nr. 7, S. 843 – 853
- [39] DI BLASI, C.: Modeling Chemical And Physical Processes Of Wood And Biomass Pyrolysis. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), feb, Nr. 1, S. 47–90

- [40] ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; RODRIGUEZ, J.J.; RAMIRO, M.J.: Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char: influence of variables and kinetic study. In: *Fuel* 80 (2001), Nov, Nr. 14, S. 2025–2036
- [41] MEZA-RENKEN, Z.I.: Katalytische Effekte bei heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen von Kohlenstoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung, FZKA 6077. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 1998. – Forschungsbericht
- [42] SAMS, D.A.; SHADMAN, F.: Mechanism of Potassium-Catalyzed Carbon CO_2 Reaction. In: *Aiche Journal* 32 (1986), jul, Nr. 7, S. 1132–1137
- [43] BAKER, E.G.; MUDGE, L.K.: Mechanisms of catalytic biomass gasification. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 6 (1984), Nr. 3, S. 285 – 297
- [44] THY, P.; JENKINS, B.M.; LESHER, C.E.; GRUNDTVIG, S.: Compositional Constraints On Slag Formation And Potassium Volatilization From Rice Straw Blended Wood Fuel. In: *Fuel Processing Technology* 87 (2006), May, Nr. 5, S. 383–408
- [45] ARVELAKIS, S.; JENSEN, P.A.; DAM-JOHANSEN, M.: Simultaneous thermal analysis (STA) on ash from high-alkali biomass. In: *Energy & Fuels* 18 (2004), Jul-Aug, Nr. 4, S. 1066–1076
- [46] THY, P.; JENKINS, B.M.; GRUNDTVIG, S. ET AL.: High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. In: *Fuel* 85 (2006), MAR-APR, Nr. 5-6, S. 783–795
- [47] WU, Y.; WU, S.; LI, Y.; GAO, J.: Physico-Chemical Characteristics and Mineral Transformation Behavior of Ashes from Crop Straw. In: *Energy & Fuels* 23 (2009), OCT, S. 5144–5150
- [48] CODA, B.; CIEPLIK, M.K.; DE WILD, P.J.; KIEL, J.H.A.: Slagging Behavior of wood ash under entrained-flow gasification conditions. In: *Energy & Fuels* 21 (2007), Nov-Dec, Nr. 6, S. 3644–3652
- [49] ARVELAKIS, S.; FOLKEDAHL, B.; DAM-JOHANSEN, K.; HURLEY, J.: Studying the melting behavior of coal, biomass, and coal/biomass ash using viscosity and heated stage XRD data. In: *Energy & Fuels* 20 (2006), MAY, Nr. 3, S. 1329–1340
- [50] BERJONNEAU, J.; COLOMBEL, L.; POIRIER, J. ET AL.: Determination of the Liquidus Temperatures of Ashes from the Biomass Gazification for Fuel Production by Thermodynamical and Experimental Approaches. In: *Energy & Fuels* 23 (2009), DEC, S. 6231–6241
- [51] OLSSON, J.G.; JAGLID, U.; PETTERSSON, J.B.C.; HALD, P.: Alkali metal emission during pyrolysis of biomass. In: *Energy & Fuels* 11 (1997), Nr. 4, S. 779–784
- [52] OLANDERS, B.; STEENARI, B.M.: Characterization of Ashes from Wood and Straw. In: *Biomass & Bioenergy* 8 (1995), Nr. 2, S. 105–115

- [53] MCKINNON, J.T.; HOWARD, J.B.: Application of soot formation model - effects of chlorine. In: *Combustion Science And Technology* 74 (1990), Nr. 1-6, S. 175–197
- [54] MARR, J.A.; ALLISON, D.M.; GIOVANE, L.M. ET AL.: The effect of chlorine on PAH, soot, and tar yields from a jet-stirred plug-flow reactor system. In: *Combustion Science and Technology* 85 (1992), Nr. 1-6, S. 65–76
- [55] GLARBORG, P.: Hidden interactions - trace species governing combustion and emissions. In: *Proceedings of The Combustion Institute* 31 (2007), Nr. part 1, S. 77–98
- [56] LONDON METROPOLITAN ARCHIVES: *Chartered Gas Light and Coke Company LMA/4438*. The National Archives, London, 2013 <http://www.nationalarchives.gov.uk/a2a/>
- [57] RÜGER, D.: *Patentschrift EP 1 749 872: Verfahren zur endothermen Vergasung von Kohlenstoff*. 06 2006
- [58] HENRICH, E.; DAHMEN, N.; DINJUS, E.: Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3 (2009), Nr. 1
- [59] BOERRIGTER, H.: Economy of Biomass-to-Liquids (BTL) plants - An engineering assessment. Energy research Centre of the Netherlands (ECN), Petten/NL, 2006. – Forschungsbericht
- [60] HENRICH, E.; WEIRICH, F.: Pressurized entrained flow gasifiers for biomass. In: *Environmental Engineering Science* 21 (2004), Nr. 1, S. 53–64
- [61] RAFFELT, K.; HENRICH, E.; KOEGEL, A. ET AL.: The BTL2 process of biomass utilization entrained-flow gasification of pyrolyzed biomass slurries. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 129 (2006), Nr. 1-3, S. 153–164
- [62] WOLF, B.: *Patentschrift DE 198 07 988: Verfahren zur Abtrennung von flüchtigen Bestandteilen aus festen Brennstoffen*. 02 1998
- [63] WOLF, B.: *Patentschrift DE 197 47 324: Vorrichtung zur Erzeugung von Brenn-, Synthese- und Reduktionsgas aus nachwachsenden und fossilen Brennstoffen, Biomassen, Müll oder Schlämmen*. 11 1997
- [64] WOLF, B.: *Patentschrift DE 199 56 560: Verfahren zur Erzeugung von erneuerbaren Brenn- und Kraftstoffen*. 11 1999
- [65] ALTHAPP, A.: Kraftstoffe aus Biomasse mit dem Carbo-V[®]-Verfahren. In: *Berg- und Hüttenmännischer Tag, Freiberg* (2004), Juni
- [66] WALTHER, G.; SCHATKA, A.; SPENGLER, T.S.: Gestaltung von Netzwerken zur Produktion von synthetischen Biokraftstoffen der zweiten Generation. In: *uwf - UmweltWirtschaftsForum* 18 (2010), S. 61–69
- [67] FÜRNSINN, S.; HOFBAUER, H.: Synthetic fuels from biomasses: Technology, developments, perspectives. In: *Chemie Ingenieur Technik* 79 (2007), MAY, Nr. 5, S. 579–590

- [68] HOFBAUER, H.; RAUCH, R.; BOSCH, K. ET AL: Biomass CHP-Plant Güssing: A Success Story. In: *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste Expert Meeting, Strasbourg, 2002*
- [69] STÅHL, K.; WALDHEIM, L.; MORRIS, M. AT AL.: Biomass IGCC at Värnamo, Sweden - Past and Future. In: *GCEP Energy Workshop, Stanford University, 2004*
- [70] ISING, M.; UNGER, C.; HEUNEMANN, F.; DINKELBACH, L.: Technische und wirtschaftliche Optimierung der Vergasung von Holz in der zirkulierenden Wirbelschicht / Fraunhofer-Institut UMSICHT. BMVEL, 2002. (Abschlussbericht 00 NR 178). – Forschungsbericht
- [71] NAQVI M.; YAN, J.; DAHLQUIST, E.: Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), Nr. 21, S. 8001 – 8015
- [72] ANTAL, M.J.; GRONLI, M.: The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. In: *Industrial Engineering Chemistry Research* 42 (2003), Nr. 8, S. 1619–1640
- [73] FOLKE, C.; GÖTTLICHER, G.; PRUSCHEK, R.: *Gestufte Vergasung und chemischer Quench als Maßnahmen zur Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades von Kohle-Kombikraftwerken (IGCC)*. Essen, 2006
- [74] WERNER, DIETRICH: *Persönliche Mitteilung an R. Reimert*. 2006
- [75] CRYNES, B.L.; ALBRIGHT, L.F.: Pyrolysis of Propane in Tubular Flow Reactors - Kinetics and Surface Effects. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 8 (1969), Nr. 1, S. 25
- [76] VOLKAN, A.G.; APRIL, G.C.: Survey of Propane Pyrolysis Literature. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 16 (1977), Nr. 4
- [77] WESTBROOK, C.K.; PITZ, W.J.: A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction-Mechanism for Oxidation and Pyrolysis of Propane and Propene. In: *Combustion Science and Technology* 37 (1984), Nr. 3-4, S. 117–152
- [78] HÄUSSINGER, P; LOHMÜLLER, R.; WATSON, A.M.: *Hydrogen, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Online Auflage. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2000
- [79] ONKEN, U.; BEHR, A.: *Lehrbuch der technischen Chemie*. Bd. 3: Chemische Prozeßkunde : 185 Tabellen. Stuttgart : Thieme, 1996. – ISBN 3–13–687601–6
- [80] MULLEN, J.; RICHMOND, J.: *Thermal Transformation of Hydrocarbons*. 10 1956
- [81] BEHR, A; OBERREUTHER, T; WOLFF, C: Industrial scale concept for production of synthesis gas by dry plasma reforming. In: *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004), JUL, Nr. 7, S. 946–950

- [82] BEHR, A.; AGAR, D.W.; JÖRISSEN, J.: *Einführung in die Technische Chemie*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2010
- [83] APPEL, J.; BOCKHORN, H.; FRENKLACH, M.: Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C-2 hydrocarbons. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), APR, Nr. 1-2, S. 122–136
- [84] RICHTER, H.; HOWARD, J.B.: Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), Nr. 11, S. 2038–2055
- [85] ERGUT, A.; GRANATA, S.; JORDAN, J.; CARLSON, J.; HOWARD, J.B.; RICHTER, H.; LEVENDIS, Y.A.: PAH formation in one-dimensional premixed fuel-rich atmospheric pressure ethylbenzene and ethyl alcohol flames. In: *Combustion and Flame* 144 (2006), Nr. 4, S. 757 – 772
- [86] SANTO, U.; SEIFERT, H.; KOLB, T. ET AL.: Conversion of biomass based slurry in an entrained flow gasifier. In: *Chemical Engineering & Technology* 30 (2007), JUL, Nr. 7, S. 967–969
- [87] FLECK, S.; FERTL, P.; KOLB, T.: Conversion of Model Fuel in an Entrained Flow Gasifier - Influence of Gasification Conditions on the Syngas Quality. In: IWWG (Hrsg.): *Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, CISA Publisher, November 2010
- [88] ABB AUTOMATION PRODUCTS GMBH, HARTMANN & BRAUN ANALYTICAL: *Advance Optima Modulares Geräteprogramm für die Prozessgasanalyse*. Frankfurt am Main, 2012
- [89] CALLAGHAN, E.; RUGGERI, R.: Investigation of the Penetration of an air jet directed perpendicular to an air stream, Technical Note No. 1615 / NASA. National advisory committee for aeronautics, 1948. – Forschungsbericht
- [90] LEFEBVRE, Arthur H.: *Gas turbine combustion*. 2. Aufl. Philadelphia : Taylor Francis, 1999
- [91] MARGASON, R.J.: The path of a jet directed at large angles to a subsonic free stream, NASA technical note, D-4919 / Langley Research Center. National Aeronautics and Space Administration, Springfield, VA, 1968. – Forschungsbericht
- [92] PRETTE, B.D.; BAINES, D.W.: Profiles of the round turbulent jet in a cross flow. In: *Journal of the Hydraulics Division* 93 (1967), Nr. HY6, S. 53–64
- [93] PATRICK, M.A.: Experimental investigation of the mixing and penetration of a round turbulent jet injected perpendicularly into a transverse stream. In: *Chemical Engineering Research and Design* 45a (1967), Nr. 16, S. 16–31
- [94] LIENEWEG, F.: *Handbuch Technische Temperaturmessung*. Vieweg, Wiesbaden, 1976

- [95] BARIN, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1989
- [96] KEE, R. J.; RUPLEY, F. M.; MILLER, J. A.; ET AL. ; REACTION DESIGN (Hrsg.): *ChemKin Release 4.1 - Theory Manual*. San Diego, 2006
- [97] TSANG, W.: Chemical Kinetic Data-Base for Combustion Chemistry 3. Propane. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988), Nr. 2, S. 887–952. – ISSN 0047–2689
- [98] ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBOM, E.: Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. In: *Fuel* 75 (1996), APR, Nr. 5, S. 545–550
- [99] WEI, L.; XU, S.; ZHANG, L.: Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. In: *Fuel Processing Technology* 87 (2006), Oct, Nr. 10, S. 863–871
- [100] ZHANG, Y.; AND KAJITANI, S.; ASHIZAWA, M.; OKI, Y.: Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. In: *Fuel* 89 (2010), FEB, Nr. 2, S. 302–309
- [101] BRONKHORST HIGH-TECH B.V.: *El-Flow Thermische Massedurchflussmesser und -Regler für Gase*. NL-Ruurlo, 2007
- [102] W. HALDENWANGER GMBH CO. KG: *Technisches Datenblatt Alsint 99,7*. Waldkraiburg, 2010
- [103] HEILOS, A.: *Spektrale Analyse der thermischen Strahlungswechselwirkung in Kohlenwasserstoffflammen*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2002
- [104] LU, H.; ROBERT, W.; PEIRCE, G. ET AL.: Comprehensive Study of Biomass Particle Combustion. In: *Energy & Fuels* 22 (2008), Nr. 4, S. 2826–2839
- [105] STIESS, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. 3. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009. – ISBN 978–3–540–32552–9
- [106] KUNII, D.; LEVENSPIEL, O.: *Fluidization Engineering*. Wiley, New York, 1969
- [107] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE E.V.: *VDI-Wärmeatlas, Abschnitt F*. 10. Aufl. Springer, Berlin, 2006
- [108] GRAVEN, W.M.; LONG, F.J.: Kinetics And Mechanisms Of The 2 Opposing Reactions Of The Equilibrium $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. In: *Journal Of The American Chemical Society* 76 (1954), Nr. 10, S. 2602–2607
- [109] NETZSCH GMBH: *TG 209 F1 Iris*. http://www.netzsch-thermal-analysis.com/download/TG209F1_Iris_de_555.pdf. Version: August 2008
- [110] NETZSCH GMBH: *STA 409 CD*. http://www.netzsch-thermal-analysis.com/download/STA409CD_e.0306_18.pdf. Version: Juni 2012

-
- [111] AGILENT TECHNOLOGIES DEUTSCHLAND GMBH: *CP-4900 Micro-GC*. http://www.asap.nl/pdf/agilent/4900_cp.pdf. Version: Juni 2012
- [112] *Norm DIN EN 14774-1: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Wassergehalts - Ofentrocknung*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2010
- [113] *Norm DIN EN 14775: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Aschegehalts*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2010
- [114] *Norm DIN 51732: Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2007
- [115] *Norm ASTM D5373: Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal and coke*. Information Handling Services Inc., West Conshohocken, PA, 2008
- [116] *Norm DIN 51724: Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Schwefelgehaltes*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2008
- [117] *Norm DIN 51729: Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Brennstoffaschen*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998
- [118] *Norm DIN EN 196-2: Prüfverfahren für Zement Teil 2: Chemische Analyse von Zement*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2005
- [119] *Norm DIN 22022: Feste Brennstoffe - Bestimmung der Gehalte an Spurenelementen*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2001
- [120] *Norm DIN 17294-2: Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2005
- [121] *Vornorm DIN CEN/TS 15370-1: Feste Biobrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2006
- [122] ELEMENTAR GMBH: *Vario Macro Cube*. <http://www.elementar.de/en/products/elementar-products/vario-macro-cube/>. Version: Juni 2012
- [123] EUROFINS UMWELT OST GMBH: Niederlassung Freiberg, 2012
- [124] CETIN, E.; MOGHTADERI, B.; GUPTA, R.; WALL, T.F.: Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. In: *Fuel* 83 (2004), NOV, Nr. 16, S. 2139–2150
- [125] MERMOUD, F.; SALVADOR, S.; DE STEENE, L.V.; GOLFIER, F.: Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. In: *Fuel* 85 (2006), JUL-AUG, Nr. 10-11, S. 1473–1482
- [126] ENCINAR, J.M.; BELTRAN, F.J.; RAMIRO, A.: Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. In: *Fuel Processing Technology* 55 (1998), JUN, Nr. 3, S. 219–233

- [127] YIP, K.; TIAN, F.; HAYASHI, J.; WU, H.: Effect of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biochar Reactivity and Syngas Compositions during Steam Gasification. In: *Energy & Fuels* 24 (2010), JAN, S. 173–181
- [128] JENSEN, P.A.; SANDER, B.; DAM-JOHANSEN, K.: Removal of K and Cl by leaching of straw char. In: *Biomass & Bioenergy* 20 (2001), Nr. 6, S. 447–457
- [129] ECN-BIOMASS - ENERGY RESEARCH CENTRE OF THE NETHERLANDS (ECN): "*Thersites*": website for tar dew point calculations. Petten/NL, 2012 <http://www.thersites.nl>
- [130] DUPONT, C.; CHEN, L.; CANCES, J. ET AL.: Biomass pyrolysis: Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009), Nr. 1-2, S. 260 – 267
- [131] DI BLASI, C.: Kinetic and heat transfer control in the slow and flash pyrolysis of solids. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996), JAN, Nr. 1, S. 37–46
- [132] MÖLLER, B.; RÜGER, D.; WOLF, B. ET AL.: *Patentschrift DE 43 42 165: Verfahren zur energetischen Nutzung von Biomasse*. 12 1993
- [133] OLAZAR, M.; SAN JOSE, M.J.; PENAS, F.J. ET AL.: Gas Flow Dispersion in Jet-Spouted Beds. Effect of Geometric Factors and Operating Conditions. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994), Nr. 12, S. 3267–3273
- [134] OLAZAR, M.; SAN JOSE, M.J.; AGUADO, R.; BILBAO, J.: Solid Flow in Jet Spouted Beds. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996), Nr. 8, S. 2716–2724
- [135] BURGESS, D. ; LINSTROM, P.; MALLARD, W. (Hrsg.): *Thermochemical Data*. Gaithersburg MD : National Institute of Standards and Technology, 2011 <http://webbook.nist.gov>
- [136] GUPTA, M.; YANG, J.; ROY, C.: Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. In: *Fuel* 82 (2003), Nr. 8, S. 919–927
- [137] PERRY, R.H.; GREEN, D.W. (Hrsg.): *Perrys Chemical Engineers Handbook*. 8. Aufl. McGraw-Hill, New York, 2008
- [138] POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; OCONNELL, J.P.: *The properties of gases and liquids*. 5. Aufl. McGraw-Hill, Boston, 2007
- [139] DÈSILETS, M.; PROULX, P.; SOUCY, G.: Modeling of multicomponent diffusion in high temperature flows. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 40 (1997), Nr. 18, S. 4273 – 4278

A. Anhang Allgemein - Verwendete Stoffdaten und Mischungsregeln

A.1. Stoffdaten

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Stoffdaten für Reinstoffe wurden, soweit nicht anders angegeben, der online verfügbaren NIST-Datenbank entnommen [135]. Sind diese temperaturabhängig wurden diese mit Polynomfunktionen angepasst.

A.1.1. Wärmekapazitäten

$$c_{P,i} = a_5 T^5 + a_4 T^4 + a_3 T^3 + a_2 T^2 + a_1 T + a_0 \quad (\text{A.1})$$

Tabelle A.1.: Polynomparameter zur Berechnung von Wärmekapazitäten in $\frac{J}{molK}$

i	a_5	a_4	a_3	a_2	a_1	a_0
H_2	$2,5849e - 15$	$-1,5995e - 11$	$3,6157e - 8$	$-3,5177e - 5$	$1,6343e - 2$	26,274
H_2O			$-2,7687e - 9$	$8,4550e - 6$	$3,8581e - 3$	31,654
CO		$2,8737e - 12$	$-1,4315e - 8$	$2,2766e - 5$	$8,0087e - 3$	29,815
CO_2			$6,4131e - 9$	$3,1907e - 5$	$5,6941e - 2$	23,035
N_2		$4,0956e - 12$	$-1,9556e - 8$	$3,1209e - 5$	$1,4136e - 2$	31,080
CH_4			$3,6949e - 10$	$-1,8380e - 5$	$7,5157e - 2$	14,187
C_3H_8		$-6,0334e - 13$	$3,4393e - 08$	$-1,6147e - 4$	$3,0757e - 1$	-4,468
C_6H_6		$-2,9544e - 11$	$1,8425e - 7$	$-4,5316e - 4$	$5,5825e - 1$	21,394
C_6H_6O			$8,9193e - 8$	$-3,5233e - 4$	$5,1769e - 1$	21,394

Die Wärmekapazität für Koks wurde aus der Veröffentlichung von Gupta et al. [136] übernommen und extrapoliert.

$$c_{P,Koks} = 10^3 (-1,542234 \cdot 10^{-15} T_S^6 + 7,199771 \cdot 10^{-12} T_S^5 - 1,124581 \cdot 10^{-8} T_S^4 + 5,597556 \cdot 10^{-6} T_S^2 + 1,615415 \cdot 10^{-03} T_S) \frac{kJ}{kg} \quad (A.2)$$

A.1.2. Viskositäten

$$\nu_i = a_3 T^3 + a_2 T^2 + a_1 T + a_0 \quad (A.3)$$

Tabelle A.2.: Polynomparameter zur Berechnung der kinematischen Viskositäten in $\frac{m}{s^2}$

<i>i</i>	a_3	a_2	a_1	a_0
H_2	$5,1147e - 15$	$-1,8368e - 11$	$3,4165e - 8$	$1,7611e - 7$
H_2O	$-1,4334e - 14$	$3,2465e - 11$	$1,7387e - 8$	$22,8211e - 7$
CO	$1,0287e - 14$	$-3,5748e - 11$	$6,3753e - 8$	$18,0493e - 7$
CO_2		$-1,0851e - 11$	$4,9838e - 8$	$11,8109e - 7$
N_2	$4,1286e - 15$	$-1,9185e - 11$	$5,2966e - 8$	$3,7642e - 6$
CH_4	$7,0981e - 15$	$2,4322e - 11$	$4,3804e - 8$	$1,2603e - 7$
C_6H_6	$-3,407e - 15$	$3,7782e - 12$	$2,3666e - 8$	$2,6585e - 7$
C_6H_6O	$-1,9864e - 15$	$1,0716e - 12$	$2,8645e - 8$	$-1,8223e - 7$

A.1.3. Wärmeleitfähigkeiten

Für Gase gilt:

$$\lambda_i = a_3 T^3 + a_2 T^2 + a_1 T + a_0 \quad (A.4)$$

Tabelle A.3.: Polynomparameter zur Berechnung von Wärmeleitfähigkeiten in $\frac{W}{mK}$

<i>i</i>	a_3	a_2	a_1	a_0
H_2	$9,7283e - 11$	$-3,4378e - 7$	$6,6411e - 4$	$1,0979e - 2$
H_2O	$-2,4282e - 11$	$1,0106e - 7$	$1,5699e - 5$	$5,6199e - 3$
CO	$1,3751e - 11$	$-4,0761e - 8$	$9,4020e - 5$	$9,9186e - 4$
CO_2		$-2,2403e - 8$	$1,0208e - 4$	$-1,2000e - 2$
N_2			$5,1996e - 5$	$1,2637e - 2$
CH_4	$-5,7168e - 11$	$1,6655e - 7$	$5,1555e - 5$	$5,3767e - 3$
C_6H_6	$-2,2768e - 11$	$5,8698e - 8$	$5,7816e - 5$	$-9,7669e - 3$
C_6H_6O	$-3,4414e - 11$	$9,4254e - 8$	$3,7284e - 5$	$-7,1128e - 3$

Für den Koks wurde folgendes Polynom aus [136] herangezogen:

$$\lambda_{Koks} = 7,536 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,002261 \cdot T + 2,7017 \frac{W}{mK} \quad (A.5)$$

A.1.4. Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (A.9) werden die folgenden Molvolumina in Tabelle A.4 aus [137] herangezogen.

Tabelle A.4.: Molvolumina aus [137] zur Berechnung von binären Diffusionskoeffizienten $\frac{m^2}{s}$

i	a_3
H_2	7,07
H_2O	12,7
CO	18,9
CO_2	26,9
N_2	17,9
CH_4	24,4
C_6H_6	90,7
C_6H_6O	96,2

A.2. Mischungsregeln für Mehrkomponentengemische

Um Stoffdaten für Gemische zu berechnen, werden die Werte der beteiligten Reinstoffen unter Anwendung von Mischungsregeln kombiniert. Die einfachste Mischungsregel ist, die Werte anhand ihres Stoffmengen-, Massen- oder Volumenanteils zu gewichten. Die Gewichtung nach Stoffmengenanteil ist z.B. auf die Wärmekapazität von Gemischen anzuwenden, siehe Gl.(A.6) für ein Gasgemisch.

$$c_p = \sum_{i=1} y_i \cdot c_{p,i} \quad (A.6)$$

Jedoch stellt dies für Größen, die auf Wechselwirkung auf molekularer Ebene beruhen, wie Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Diffusionskoeffizienten eine unzulängliche Vereinfachung dar, und die Wechselwirkungen müssen in den Mischungsregeln berücksichtigt werden [107, 138, 137]. Mit der durch Mason und Saxena modifizierten Mischungsregel von Wassilijewa (A.7) können sowohl die dynamische Viskosität η_{Gas} , sowie in analoger Form die Wärmeleitfähigkeit λ_{Gas} ermittelt werden, wenn η durch λ ersetzt wird:

$$\eta_{Gas} = \sum_j \frac{y_j \cdot \eta_j}{\sum_i y_i \cdot F_{ij}} \quad (A.7)$$

$$F_{ij} = \frac{[1 + (\frac{\eta_i}{\eta_j})^{\frac{1}{2}} \cdot (\frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_j})^{\frac{1}{4}}]^2}{\sqrt{8 \cdot (1 + \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_j})}} \quad (A.8)$$

Die Genauigkeit der berechneten Stoffwerte aus Gl. (A.7) wird von Poling, Prausnitz und O'Connell für Mischungen polarer Gase auf 5-8% angegeben [138].

Die binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} lassen sich unter Verwendung der Fuller-Schettler-Giddings-Korrelation (A.9) abschätzen:

$$D_{ij} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_i}\right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{P}{1,0132} \cdot (\tilde{v}_j^{\frac{1}{3}} + \tilde{v}_i^{\frac{1}{3}})^2} \cdot 10^{-4}. \quad (\text{A.9})$$

Die Genauigkeit soll für unpolare, binäre Gasgemische bei ca. 6% liegen [137].

Die Diffusionskoeffizienten für Mehrkomponentengemische sind jedoch schwer anhand von Korrelationen zu bestimmen und weisen meist eine höhere Ungenauigkeit auf. Ein einfacher Ansatz aus der CFD-Modellierung ist, die Diffusionskoeffizienten in einem Mehrkomponentenstoffgemisch aus binären Diffusionskoeffizient zu berechnen:

$$D_{j_{eff}} = \frac{1 - y_j}{\sum_{i \neq j} \frac{y_i}{D_{ij}}} \quad (\text{A.10})$$

Zur Berechnung eines Diffusionsterms in einer Stoffmengenbilanz und zum Schließen derselben, können die Diffusionskoeffizienten über den Ansatz (A.10) für $K - 1$ Komponenten berechnet und der Diffusionskoeffizient der $K - ten$ Komponente, die im Überfluss vorhanden sein sollte, so berechnet werden, dass die Schließbedingung $\sum_{j=1}^K \Phi_{N,j} = 0$ erfüllt ist [139]. In der vorliegenden Arbeit wurde H_2 als Ausgleichskomponente verwendet.

B. Anhang zu Kapitel 4

B.1. Freistrahlsrechnungen und Düsenauslegung

Freistrahls-Korrelationen

Querangeströmte, turbulente Freistrahlen wurden vielfach untersucht, meist um Turbinen für die Luft- und Raumfahrt auszulegen. Die Autoren arbeiteten dabei meist mit Luft als Strömungsmedium, wobei der injizierte Strahl und das resultierende Strömungsfeld über Temperatur- und Drucksensoren aufgenommen wurden [89, 90, 91, 92, 93].

Die ersten Untersuchungen zu diesem Thema wurden 1948 im Auftrag der NASA von Callaghan und Ruggeri durchgeführt [89]. Die Autoren stellen eine empirische Korrelation für den Verlauf der Mittellinie des Freistrahls in der Form nach (B.1) auf.

$$\left(\frac{x_{rad}}{d_{II}}\right)^{1,65} = 2,91 \left(\frac{\rho_{II}u_{II}}{\rho_I u_I}\right) \sqrt{\frac{x_{ax}}{d_{II}}} \quad (\text{B.1})$$

In den 60er Jahren stellte Norster eine neue empirische Formel (B.2) für den Verlauf von quer angeströmten Freistrahlen auf, die sich von der von Callaghan und Ruggeri unterscheidet [90].

$$\left(\frac{x_{rad}}{d_{II}}\right) = 0,82 \left(\frac{\rho_{II}u_{II}^2}{\rho_I u_I^2}\right)^{0,5} \left(\frac{x_{ax}}{d_{II}}\right)^{0,33} \quad (\text{B.2})$$

Es wurden noch weitere Korrelationen veröffentlicht die eine gemeinsame Form besitzen und sich in Bezug auf die darin verwendeten Größen gleichen. Allerdings unterscheiden sich diese anhand von Parametern in der gegenseitigen Abhängigkeit und lassen sich daher zu einer allgemeinen Form zusammenfassen nach Gleichung (B.3).

$$\left(\frac{x_{rad}}{d_{II}}\right)^{a_1} = a_2 \left(\frac{\rho_{II}u_{II}^{a_3}}{\rho_I u_I^{a_3}}\right)^{a_4} \left(\frac{x_{ax}}{d_{II}}\right)^{a_5} \quad (\text{B.3})$$

Für die Koeffizienten a_{1-5} gibt er zum Teil gerundete Durchschnittswerte von $a_1 = 1$,

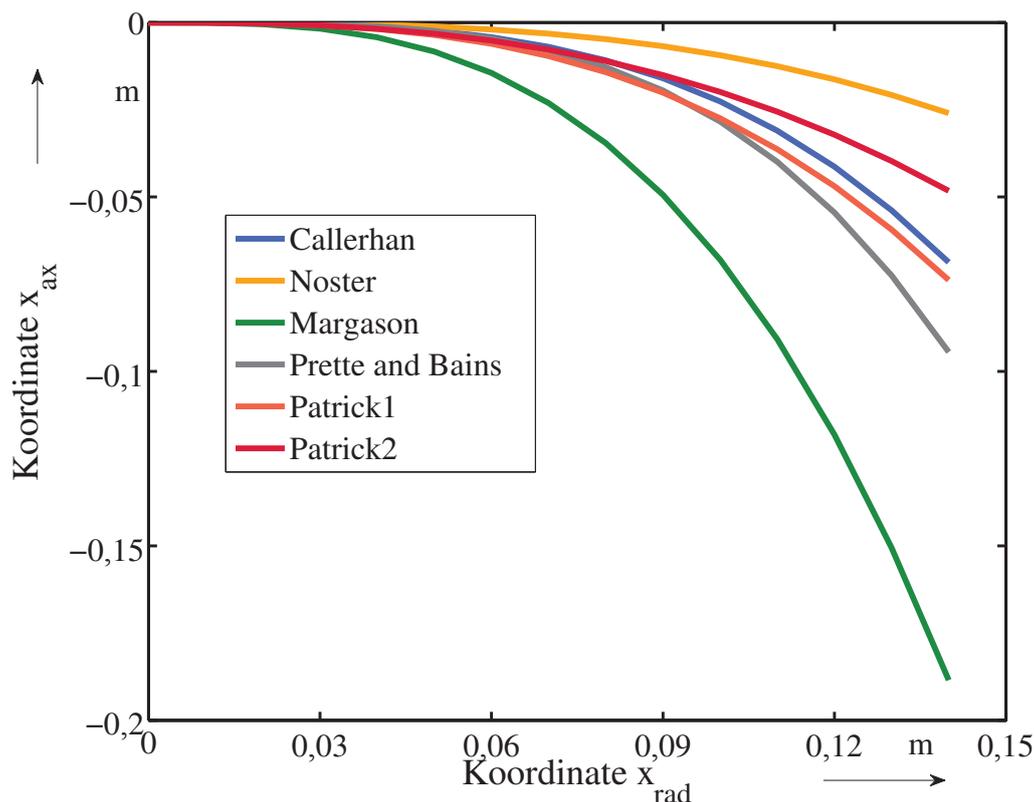


Abbildung B.1.: Berechnungsergebnisse für die Freistrahlskorrelationen

$a_2 \approx 1,6$, $a_3 = 1$, $a_4 \approx 0,66$ und $a_5 \approx 0,33$ an [91]. Weitere Korrelationen bzw. Parameter wurden von verschiedenen Autoren veröffentlicht. Diese sind in Tabelle B.1 zu entnehmen.

Tabelle B.1.: Zusammenstellung der Freistrahlsparameter für Gleichung (B.3)

Autoren	Quelle	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Callaghan und Ruggeri	[89]	1,65	2,91	1,00	1,00	0,50
Norster	in [90]	1,00	0,82	2,00	0,5	0,33
Margason	[91]	1,00	1,60	1,00	0,33	0,33
Prette und Baines	[92]	1,00	2,05	2,00	0,36	0,28
Patrick	[93]	1,00	1,00	2,00	0,43	0,34 – 0,38

In Abbildung B.1 sind die Verläufe der Strahlachsen der berechneten quer angeströmten Freistrahlen gezeigt. Die Ergebnisse der Korrelationen deuten an, dass die Strahlen gut eingemischt werden und die gesamte Hauptströmung durchdringen. Dies sollte einhergehen mit geringen radialen Konzentrationsgradienten.

B.2. REGA-Messtechnik und techn. Zeichnungen

Die Propansonde

Propan wird in den Reaktor über eine mit Wärmeträgeröl temperierte Sonde eingedüst, die den Propangasstrom mit einer Temperatur von etwa 120 °C in die Mitte des Reaktionsrohres einbringt. Durch die Sonde wird der Propangasstrom über eine Düse mit zwanzig Öffnungen senkrecht zur Reaktorachse in den Grundströmung des Rohrgases eingemischt.

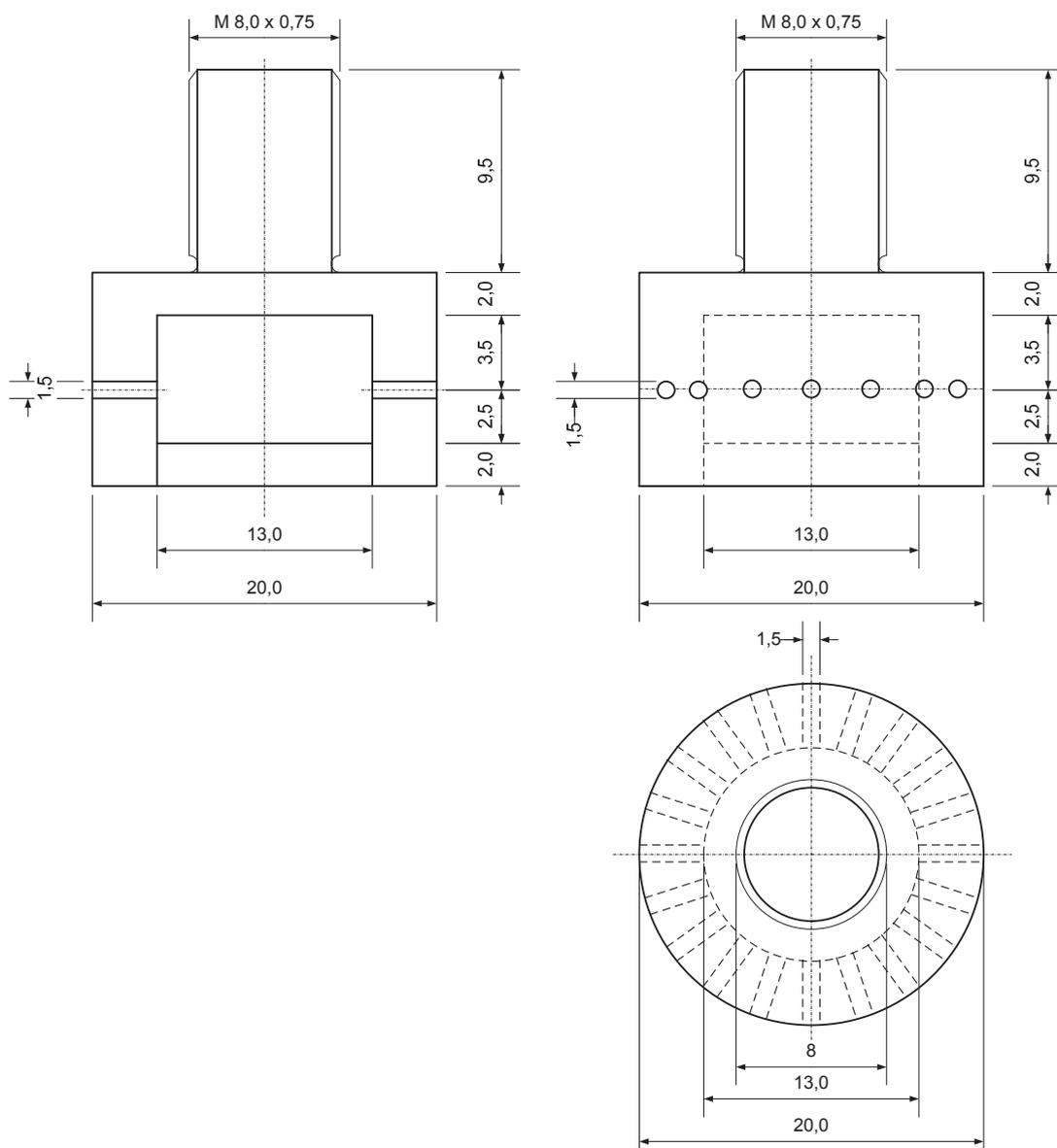


Abbildung B.2.: Propandüse zum Einmischen von Sekundärbrennstoff in die REGA



Abbildung B.3.: Foto der gekröpften Propansonde mit Düse zum Einmischen von Sekundärbrennstoff in die REGA

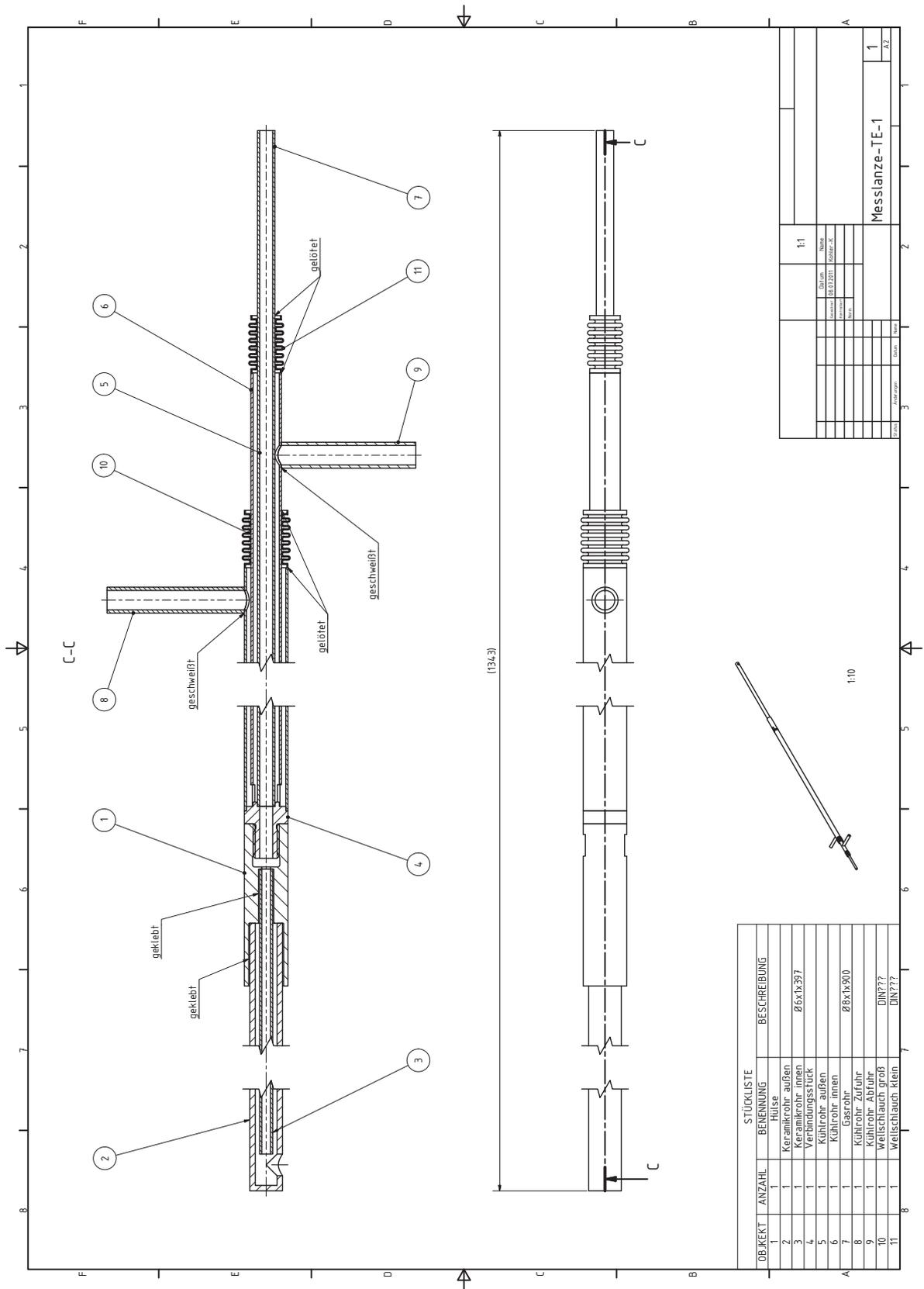


Abbildung B.4.: Typ B-Absaugthermoelement

B.3. FRR - Ergänzung zu Bilanzierung und Temperaturmessung

B.3.1. Bilanzierung

Zur Bilanzierung der Gesamtprobenmasse wurden ergänzende Versuche durchgeführt, um die Belastbarkeit der Ergebnisse und der berechneten Koksausbeute zu verifizieren. Bei den Pyrolyseversuchen bildete sich feiner Restkoks und Ruß welche nicht von einander zu trennen sind und deshalb als *Koks2* bezeichnet wurden, wie in der Pyrolyseliteratur üblich [9, 17, 18, 19, 16, 14, 20]. Die feinen Partikeln setzten sich insbesondere bei den Einstellungen $\Theta = 1,0$ und $\Theta = 0,6$ in den Rohrleitungen ab und wurden stichprobenartig durch Nachspülen der Leitungen nach Abkühlen auf ein separates Glasfaserfilter abgezogen. Dadurch konnte überprüft werden, dass der Bilanzfehler der Versuche grundsätzlich $\leq 8\%$ war. Die Ausbeute an Koks wurde für die Auswertung der Kinetik als Differenz zu 100% berechnet.

Tabelle B.2.: Zusammensetzung der Produktfraktionen in der FRR-Versuche Ma.-% zur Bestimmung der Pyrolysekinetik für WC400 (waf)

WC400	Θ	1,0	0,6	0,4
T=900 °C	Corg	0,04	0,05	0,06
	Gas	0,25	0,24	0,22
	Koks	0,49	0,54	0,61
	Summe	0,78	0,83	0,88
WC400	Θ	1,0	0,6	0,4
T=1000 °C	Corg	0,03	0,04	0,05
	Gas	0,28	0,26	0,25
	Koks	0,47	0,47	0,62
	Summe	0,79	0,78	0,92
WC400	Θ	1,0	0,6	0,4
T=1100 °C	Corg	0,02	0,04	0,05
	Gas	0,31	0,30	0,28
	Koks	0,46	0,51	0,55
	Summe	0,79	0,85	0,88
WC400	Θ	1,0	0,6	0,4
T=1200 °C	Corg	0,01	0,03	0,03
	Gas	0,31	0,30	0,30
	Koks	0,45	0,45	0,63
	Summe	0,77	0,78	0,96

Tabelle B.3.: Zusammensetzung der Produktfraktionen der FRR-Versuche Ma.-% zur Bestimmung der Pyrolysekinetik für SKZ (waf)

SKZ	Θ	1,0	0,6	0,4
T=900 °C	Corg	0,004	0,01	0,02
	Gas	0,15	0,13	0,11
	Koks	0,60	0,72	0,81
	Summe	0,75	0,86	0,94
SKZ	Θ	1,0	0,6	0,4
T=1000 °C	Corg	0,01	0,02	0,04
	Gas	0,17	0,15	0,13
	Koks	0,59	0,65	0,77
	Summe	0,77	0,82	0,94
SKZ	Θ	1,0	0,6	0,4
T=1100 °C	Corg	0,02	0,04	0,05
	Gas	0,31	0,30	0,28
	Koks	0,46	0,51	0,55
	Summe	0,79	0,85	0,88
SKZ	Θ	1,0	0,6	0,4
T=1200 °C	Corg	0,03	0,04	0,05
	Gas	0,26	0,22	0,19
	Koks	0,54	0,57	0,65
	Summe	0,84	0,84	0,90

B.3.2. Temperaturprofile - DPTE-Messungen

Herleitung der Gleichungen (4.19) und (4.20):

Die Bilanz (B.4) um die Thermoelementmessspitzen wird durch die Vernachlässigung von ${}^t h\Phi_{Kond}$, ermöglicht durch die verhältnismäßig dünnen Anschlußdrähte, und unter stationärer Bedingung zu (B.5). Damit sind der Strahlungswärmestrom ${}^t h\Phi_{Rad}$ und der Konvektionswärmestrom ${}^t h\Phi_{Konv}$ im Gleichgewicht.

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} = {}^t h\Phi_{Kond,i} + {}^t h\Phi_{Konv,i} + {}^t h\Phi_{Rad,i} \quad (B.4)$$

$$0 = {}^t h\Phi_{Konv,i} + {}^t h\Phi_{Rad,i} \quad (B.5)$$

Damit gilt für eine Perle,

$$\alpha_i A_i (T_G - T_i) = \varepsilon_i \sigma_{SB} A_i (T_W^4 - T_i^4) \quad (\text{B.6})$$

Wenn Gl. (B.6) für Perle 1 (klein) und Perle 2 (groß) formuliert wird und (1) durch (2) geteilt wird lassen sich den Ansätzen die Konstanten und Flächen kürzen sowie die resultierende Gl. (B.7) nach T_G auflösen.

$$\frac{\alpha_1 (T_G - T_1)}{\alpha_2 (T_G - T_2)} = \frac{(T_W^4 - T_1^4)}{(T_W^4 - T_2^4)} \quad (\text{B.7})$$

Mit der Vereinfachung $\alpha_i \propto Nu_i$, $Nu_i \propto \sqrt{Re_i}$ sowie $Re_i \propto d_i$ ergibt sich (B.8).

$$T_G = \frac{T_2 \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \left(\frac{T_1^4 - T_W^4}{T_2^4 - T_W^4} \right) - T_1}{\sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \left(\frac{T_1^4 - T_W^4}{T_2^4 - T_W^4} \right) - 1} \quad (\text{B.8})$$

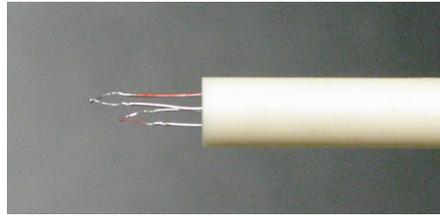


Abbildung B.5.: Typ S-Doppelperlenthermoelement mit keramischem Hüllrohr

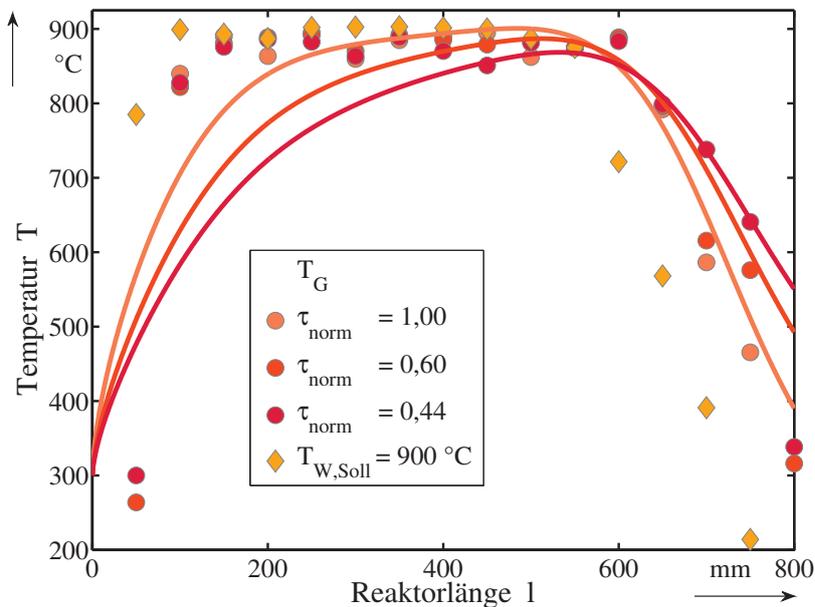


Abbildung B.6.: Temperaturprofile der Wand T_W und die des durchströmenden Gases T_G bei $T_{G,Soll} = 900\text{ °C}$, durchgezogene Linien sind berechnete T_G -Profile

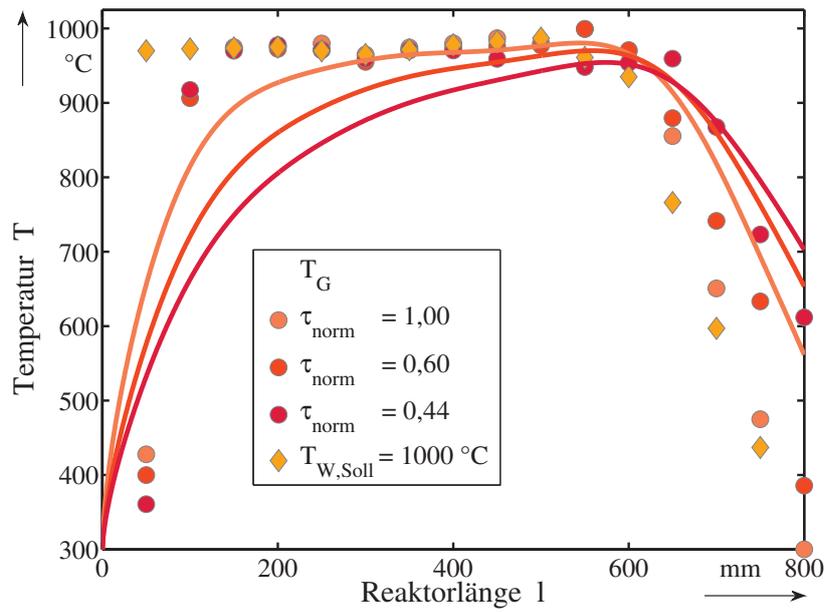


Abbildung B.7.: Temperaturprofile der Wand T_W und des durchströmenden Gases T_G bei $T_{G,\text{Soll}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, durchgezogene Linien sind berechnete T_G -Profile

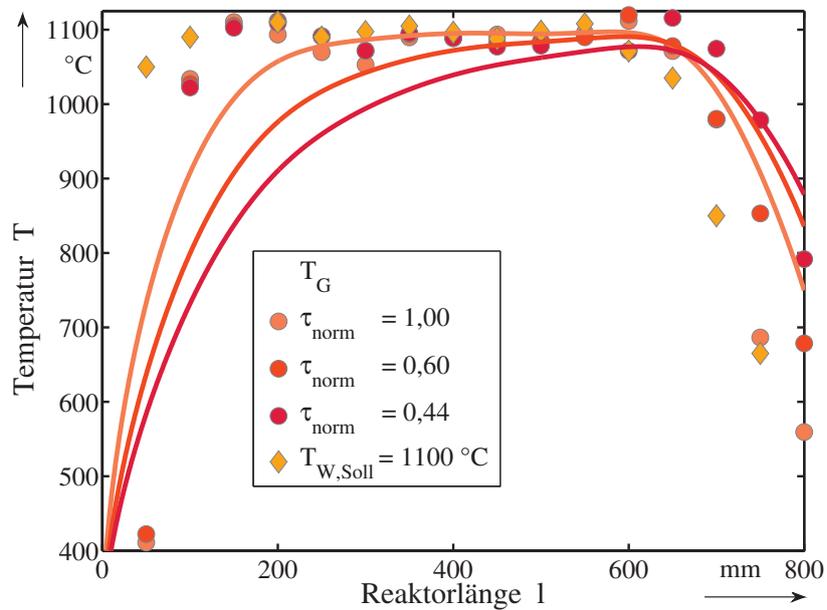


Abbildung B.8.: Temperaturprofile der Wand T_W und des durchströmenden Gases T_G bei $T_{G,\text{Soll}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, durchgezogene Linien sind berechnete T_G -Profile

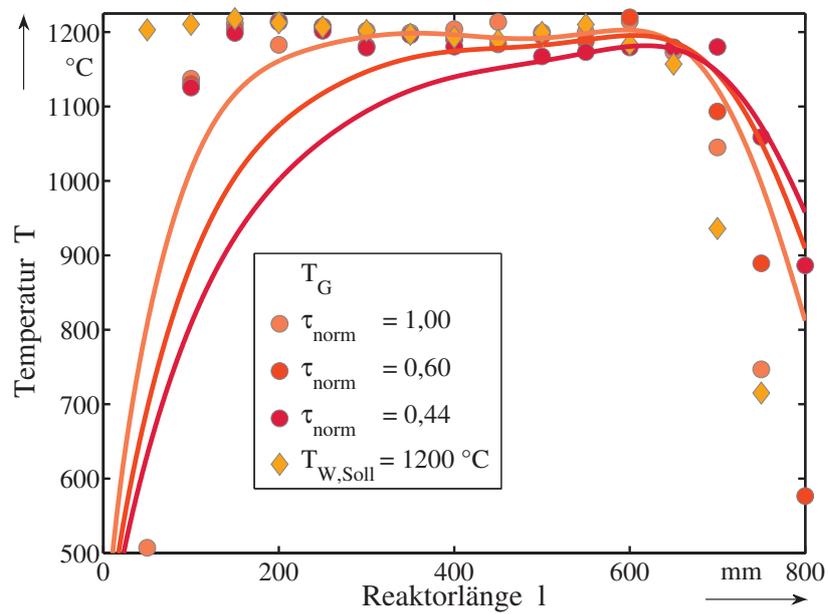


Abbildung B.9.: Temperaturprofile der Wand T_W und des durchströmenden Gases T_G bei $T_{G,Soll} = 1200$ °C, durchgezogene Linien sind berechnete T_G -Profile

B.4. Thermogravimetrische Analysen - Programme

Im Folgenden sind die TGA-Programme für die Vergasungsversuche graphisch dargestellt. Für die Versuche wurde eine Aufheizrate $\kappa = 30 \frac{K}{min}$ und ein CO_2 -Partialdruck $p_{CO_2} \approx 0,25 \text{ bar}$ eingestellt.

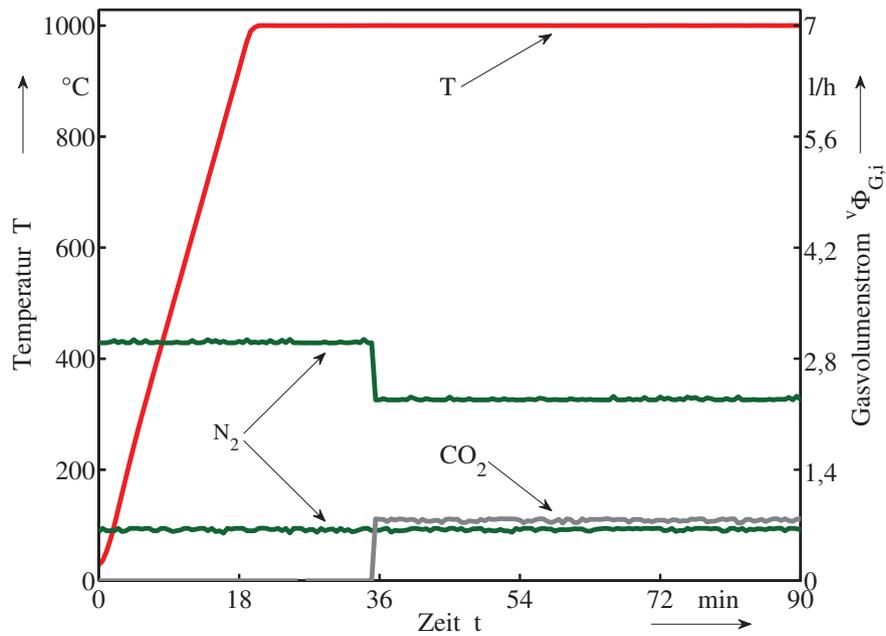


Abbildung B.10.: TGA-Programme für die CO_2 -Reaktivitätsmessungen mit TG 209 F1 Iris $T_{SW} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

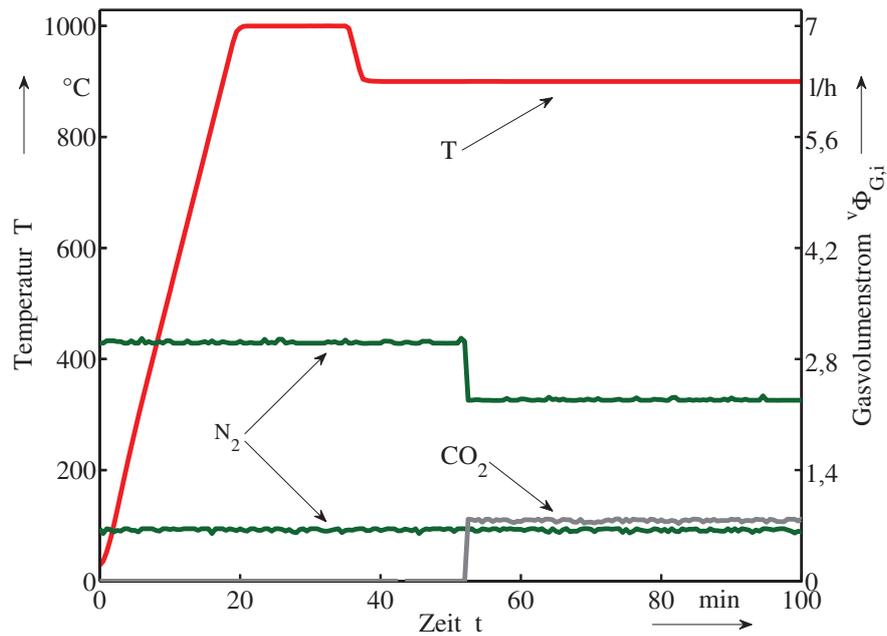


Abbildung B.11.: TGA-Programme für die CO_2 -Reaktivitätsmessungen mit TG 209 F1 Iris $T_{SW} = 900\text{ °C}$

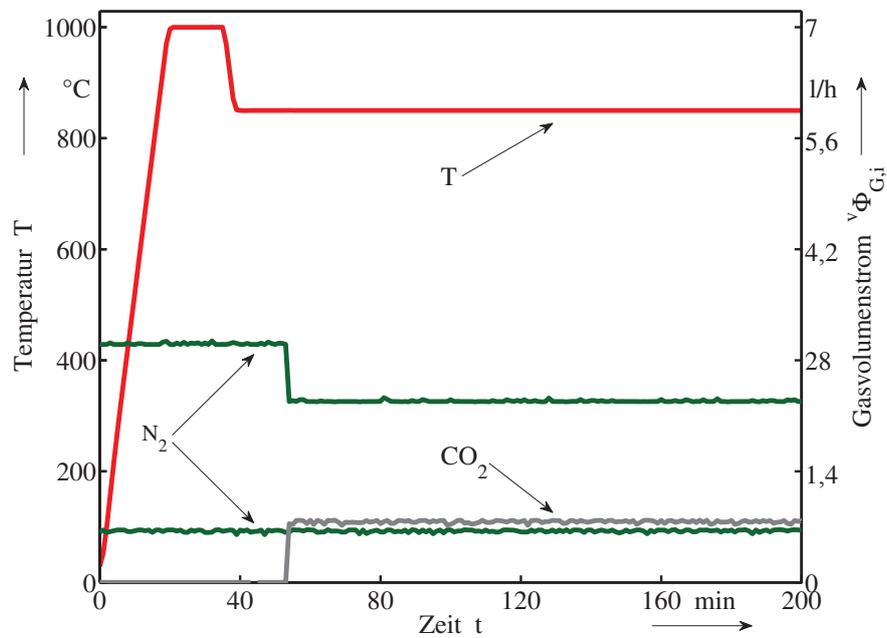


Abbildung B.12.: TGA-Programme für die CO_2 -Reaktivitätsmessungen mit TG 209 F1 Iris $T_{SW} = 850\text{ °C}$

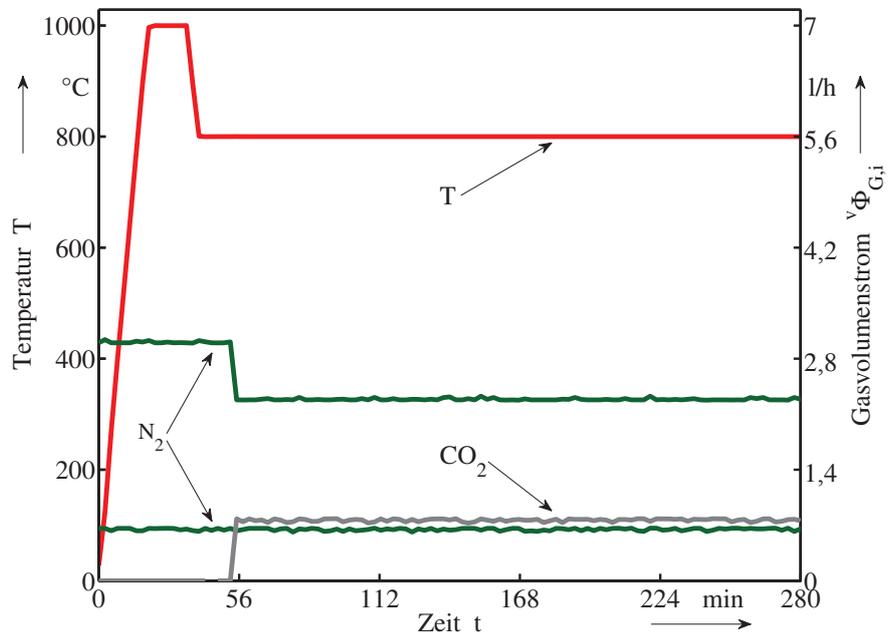


Abbildung B.13.: TGA-Programme für die CO₂-Reaktivitätsmessungen mit TG 209 F1 Iris $T_{SW} = 800\text{ °C}$

C. Anhang zu Kapitel 5

C.1. REGA Rußanalyse

Der Ruß wurde am Ende des Reaktors auf einen beheizten Filter $T = 300\text{ °C}$ gezogen und auf die Elemente C , H , N , und S analysiert.

Tabelle C.1.: Rußanalyse für GE 1 x in $Ma.\%$

Ψ	x_C	x_H	x_N	x_S
0,1	0,79	0,21	–	–
0,3	0,81	0,19	–	–

C.2. Abschätzung zur Verlustwärme des REGA-Reaktors

Um eine Anlage zum chemischen Quench auswerten zu können, ist es nötig, die Verlustströme der thermischen Energie zu kennen. Die Verlustströme werden über eine "Blackbox"- oder Input-Output-Bilanz ermittelt. Ergänzend wurden als Plausibilitätsprüfung der Wärmeübergang und die Wärmeströme an einem vertikal ausgerichteten Zylinder, als Modell für den REGA-Reaktor, berechnet.

C.2.1. REGA-Bilanzierung der thermischen Energie

Um die thermische und die thermisch nutzbare chemisch gebundene Energie zu bilanzieren, wurde die Gleichung (C.1) aufgestellt und für die in Tabelle 4.2 aufgelisteten Betriebseinstellungen Wärmeströme berechnet. Dabei stehen ${}^e\Phi_I$ und ${}^e\Phi_{II}$ für die Heizwertströme des Primär- und Sekundärbrennstoffs in die Anlage, ${}^e\Phi_{Heiz}$ für die zugeführte elektrische Heizleistung, ${}^e\Phi_{chem,RG}$ für den Heizwertstrom des produzierten Rohgases und ${}^e\Phi_{th,RG}$ für die thermischen Energiestrom des Rohgases des

Gesamtreaktors, sowie ${}^e\Phi_{KI}$ für die Kühlleistung der Primärbrennerlanze. Die Bezugstemperatur wurde auf $T = 25\text{ °C}$ gelegt, so dass die thermischen Energieströme der Reaktionsedukte vernachlässigt werden können. Die Größe ${}^e\Phi_W$ stellt somit die nicht messbare Verlustwärme dar, welche über die Wand abfließt und wird mittels der Schließbedingung $\sum_{i=1}^7 {}^e\Phi_i = 0$ berechnet.

$${}^e\Phi_I + {}^e\Phi_{II} + {}^e\Phi_{Heiz} - {}^e\Phi_{chem, RG} - {}^e\Phi_{th, RG} - {}^e\Phi_{KI} = {}^e\Phi_W \quad (C.1)$$

In den Abbildungen C.1 und C.2 sind die Sankey-Diagramme aller Einstellungen zusammengefasst.

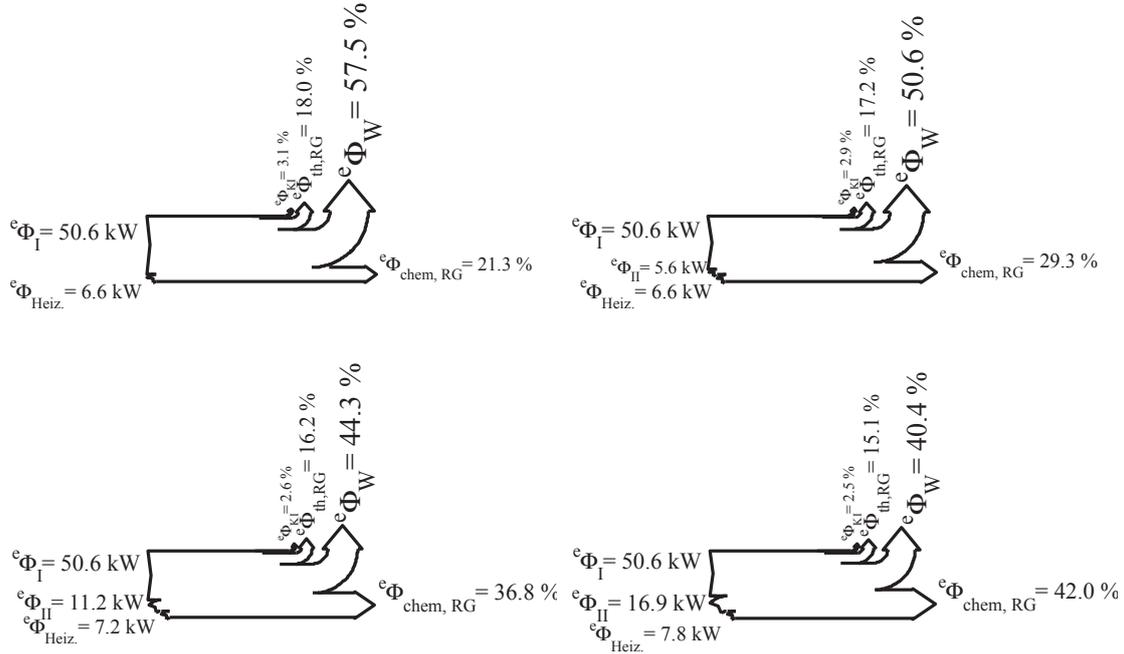


Abbildung C.1.: Sankey-Energieflussdiagramm der REGA-Anlage für die Grundeinstellung GE1 $\Psi = 0.0$ (linksoben) und mit Propaneindüsung $\Psi = 0.1$ (rechtsoben), $\Psi = 0.2$ (rechtsoben) und $\Psi = 0.3$ (rechtsunten)

C.2.2. Abschätzung zum Wärmeverlust über die REGA-Außenwand

Die Energiebilanz (C.1) mit der o.g. Schließbedingung bedarf der Prüfung, da der Verlustenergiestrom in der Größenordnung zwischen 30 und 50% des eingesetzten und des zugegebenen Brenn- und Heizenergiestroms liegt. Die Abschätzung dient dazu, die Messergebnisse zu bestätigen und die Energiebilanz auf Plausibilität zu prüfen. Die Abschätzung beinhaltet die in Tabelle C.2 aufgelisteten Parameter und Annahmen. Die wichtigste ist jedoch, dass sich der Verlustenergiestrom zusammensetzt aus einem konvektivem ${}^e\Phi_{Verl, Konv} = \alpha A (T_W - T_U)$ und einem Strahlungsanteil ${}^e\Phi_{Verl, Rad} = \varepsilon_W \sigma A (T_W^4 - T_U^4)$.

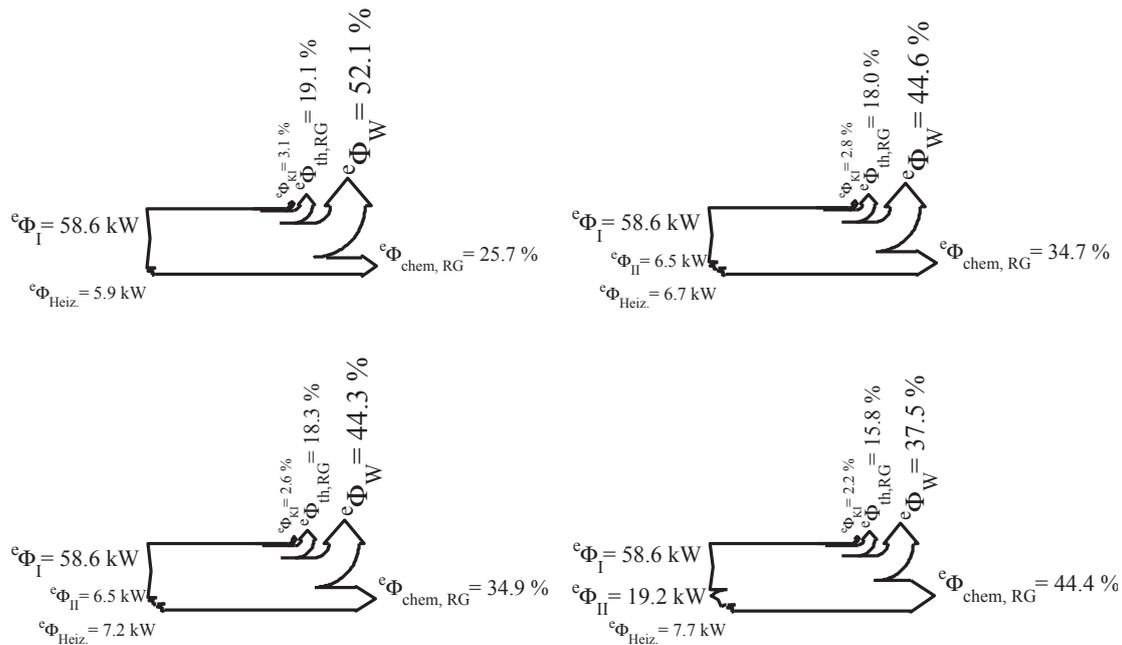


Abbildung C.2.: Sankey-Energieflussdiagramm der REGA-Anlage für die Grundeinstellung GE2 $\Psi = 0.0$ (linksoben) und mit Propaneindüsung $\Psi = 0.1$ (rechtsoben), $\Psi = 0.2$ (rechtsoben) und $\Psi = 0.3$ (rechtsunten)

Tabelle C.2.: Parameter und Ergebnisse der REGA-Wärmeverlust-Berechnung

i	l m	Pr —	Gr —	Ra —	$A_{i,W}$ m^2	$\alpha_{i,W}$ $\frac{W}{m^2 K}$	$T_{i,W}$ $^{\circ}C$	$e\Phi_{W,Konv}$ kW	$e\Phi_{W,Rad}$ kW
1	1	0,73	$5,97 \cdot 10^9$	$4,37 \cdot 10^9$	3,14	6,13	150	2,41	3,74
2	1	0,76	$5,89 \cdot 10^9$	$4,48 \cdot 10^9$	3,14	6,49	200	3,55	6,53
3	1	0,73	$5,97 \cdot 10^9$	$4,37 \cdot 10^9$	3,14	6,13	150	2,41	3,74
4	0,3	0,73	$1,61 \cdot 10^8$	$1,18 \cdot 10^8$	1,13	5,71	150	0,81	1,35

Die abgeschätzten Wärmeströme für 3 REGA-Mantelflächen ($i = 1 \dots 3$) und die Oberseite ($i = 4$) sind in Tabelle C.2 für die Grundeinstellung GE1 zusammengefasst. Die komplizierte Geometrie der Außenhülle, mit Flanschen und Schaugläsern, ist dabei vereinfacht als glatte Oberfläche betrachtet. Das Ergebnis zeigt, dass sich die berechneten Wärmeverluste in der richtigen Größenordnung befinden, sie entsprechen in etwa der Abschätzung in Tabelle C.2. Als konstant wurden die folgenden Parameter angesetzt: der Wandemissionsfaktor $\varepsilon_W = 0,87$, die Umgebungstemperatur $T_U = 25 \text{ }^{\circ}C$ sowie die Leistung der beiden Kühlgeräte für die Sondenkühlung $P_{th,S1} = 2,75 \text{ kW}$ und $P_{th,S2} = 1,75 \text{ kW}$. Die Wandtemperaturen in Tabelle C.2 sind gemittelte Messwerte. Die aufsummierten Energieströme ergeben einen Gesamtverluststrom von $e\Phi_W = 29,03 \text{ kW}$. Der mit Gleichung (C.1) berechnete Verluststrom liegt mit $e\Phi_W = 32,89 \text{ kW}$ in guter Übereinstimmung.

Für die folgende Berechnung wird das Kapitel F des VDI-Wärmeatlas als Vorlage

benutzt. Für freie Konvektion entlang einer vertikalen Fläche gilt,

$$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda} \quad (C.2)$$

$$Gr = \frac{g l^3}{\nu^2} \frac{\rho_\infty - \rho_0}{\rho_\infty} \quad (C.3)$$

$$Ra = Pr \cdot Gr \quad (C.4)$$

die Stoffwerte λ , ν und Pr sind mit der arithmetischen mittleren Temperatur zu berechnen.

Die Flächen des REGA-Außenmantels können als vertikale ausgedehnte Ebenen betrachtet werden und zur Berechnung der Nu -Zahl gilt für den laminaren und turbulenten Strömungsbereich folgende Korrelation,

$$Nu = \left(0,825 + 0,387 \left(Ra \left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{-\frac{16}{9}} \right)^{\frac{1}{6}} \right)^2 \quad (C.5)$$

Für die Oberseite der REGA-Anlage gelten die Berechnungsvorschriften für horizontale Flächen mit Wärmeabgabe auf der Oberseite, bei turbulenter Strömung nach dem Kriterium $Ra \left(1 + \left(\frac{0,322}{Pr} \right)^{\frac{11}{20}} \right)^{-\frac{20}{11}} \geq 7 \cdot 10^{-4}$ gilt ,

$$Nu = 0,15 \left(Ra \left(1 + \left(\frac{0,322}{Pr} \right)^{\frac{11}{20}} \right)^{-\frac{20}{11}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (C.6)$$

$${}^e\Phi_W = \sum_{i=1}^4 \alpha_{i,W} A_{i,W} (T_{i,W} - T_U) + \sigma \varepsilon_W A_{i,W} (T_{i,W}^4 - T_U^4) \quad (C.7)$$

C.3. REGA Messergebnisse

Im Folgenden sind Messergebnisse der REGA-Versuchsreihen aufgeführt. Die Messergebnisse am Reaktorauslass sind ergänzend zu betrachten. Die Daten der Profilmessungen liegen als arithmetische Mittelwerte der Berechnung von angeführten Konzentrationen y_i , und somit auch den Vergasungskennzahlen η_{KG} , η_{SG} und X_C , zu Grunde.

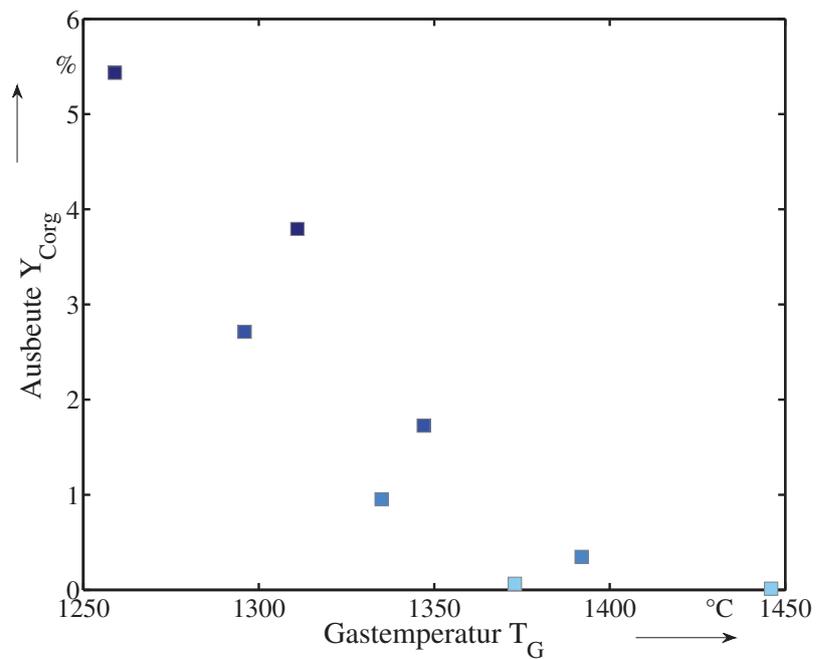


Abbildung C.3.: Ausbeuten an organischem Kohlenstoff im Synthesegas am Reaktorauslass als Funktion der Gastemperatur (E1.1)

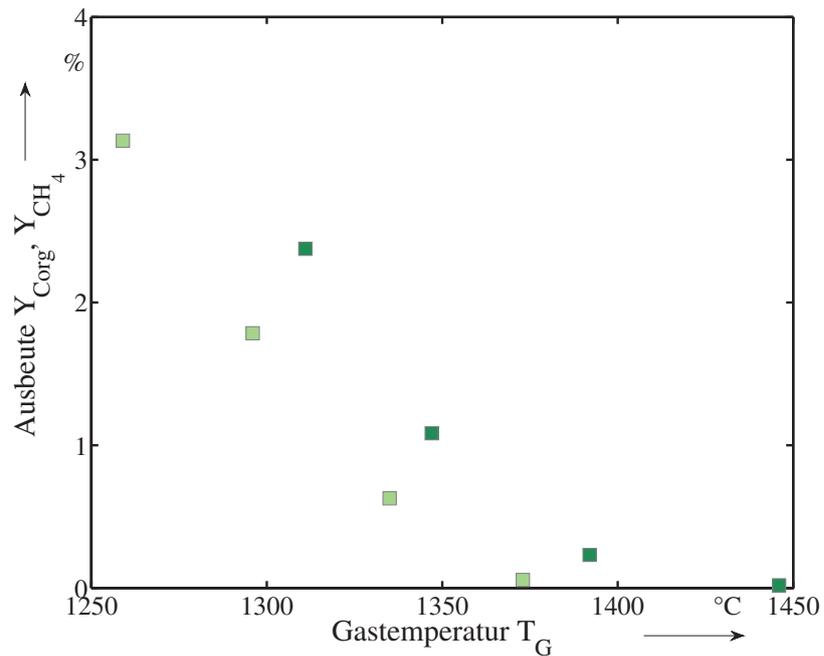


Abbildung C.4.: Methanausbeuten im Synthesegas am Reaktorauslass als Funktion der Gastemperatur (E1.1)

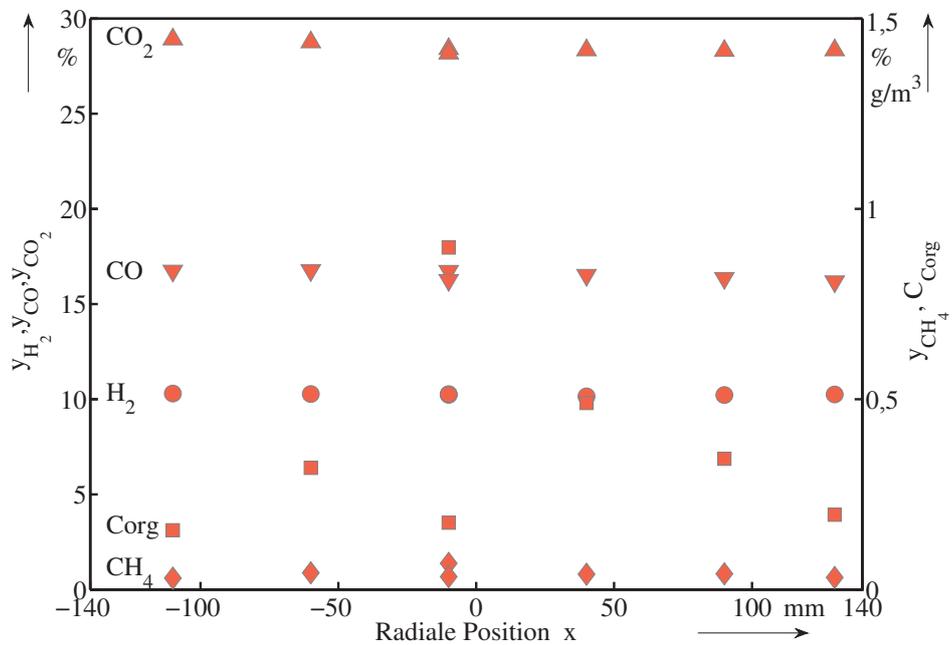


Abbildung C.5.: Profilmessungen von Gasphasenanteilen y_i (trocken) und der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff C_{Corg} (feucht) auf der E1.1 bei GE1 und $\Psi = 0,0$

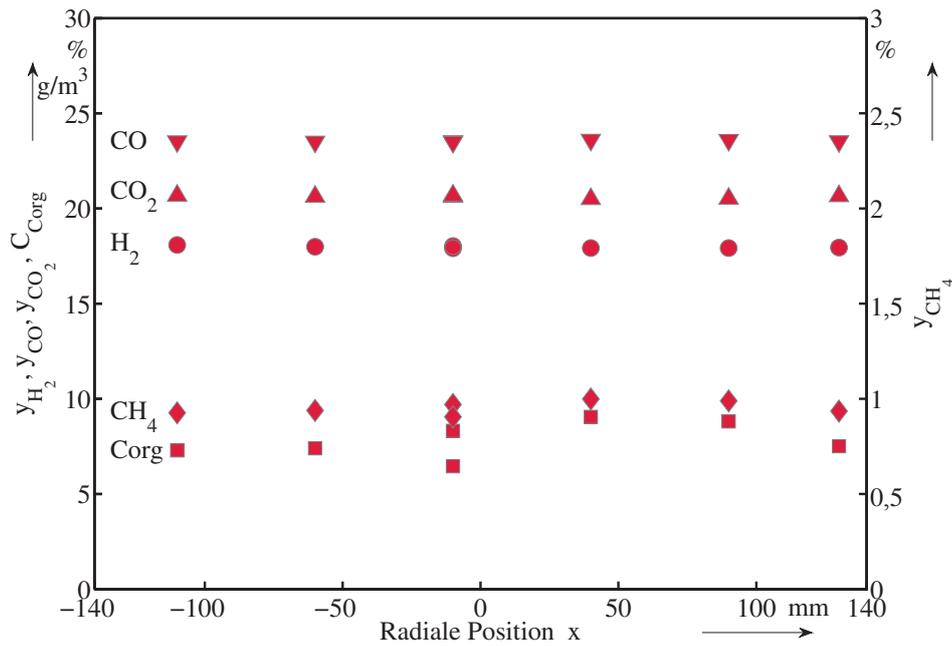


Abbildung C.6.: Profilmessungen von Gasphasenanteilen y_i (trocken) und der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff C_{Corg} (feucht) auf der E1.1 bei GE1 und $\Psi = 0,2$

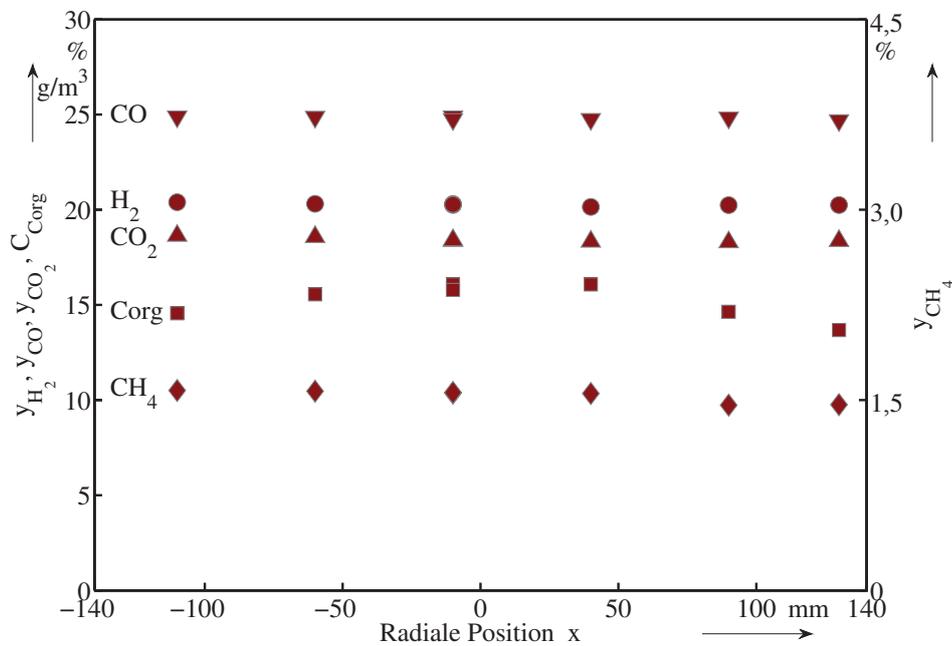


Abbildung C.7.: Profilmessungen von Gasphasenanteilen y_i (trocken) und der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff C_{Corg} (feucht) auf der E1.1 bei GE1 und $\Psi = 0,3$

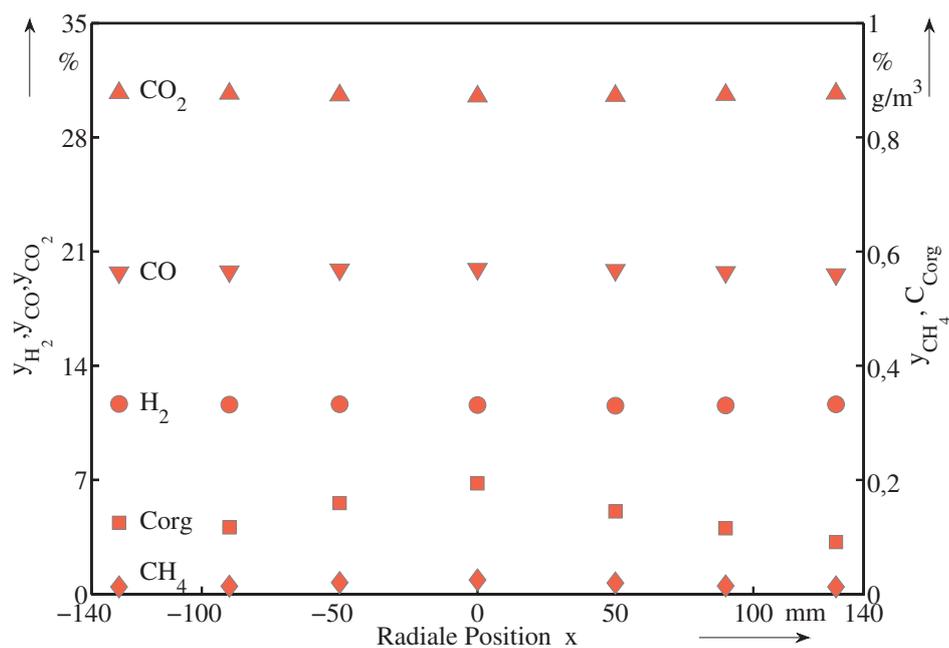


Abbildung C.8.: Profilmessungen von Gasphasenanteilen y_i (trocken) und der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff C_{Corg} (feucht) auf der E1.1 bei GE2 und $\Psi = 0,0$

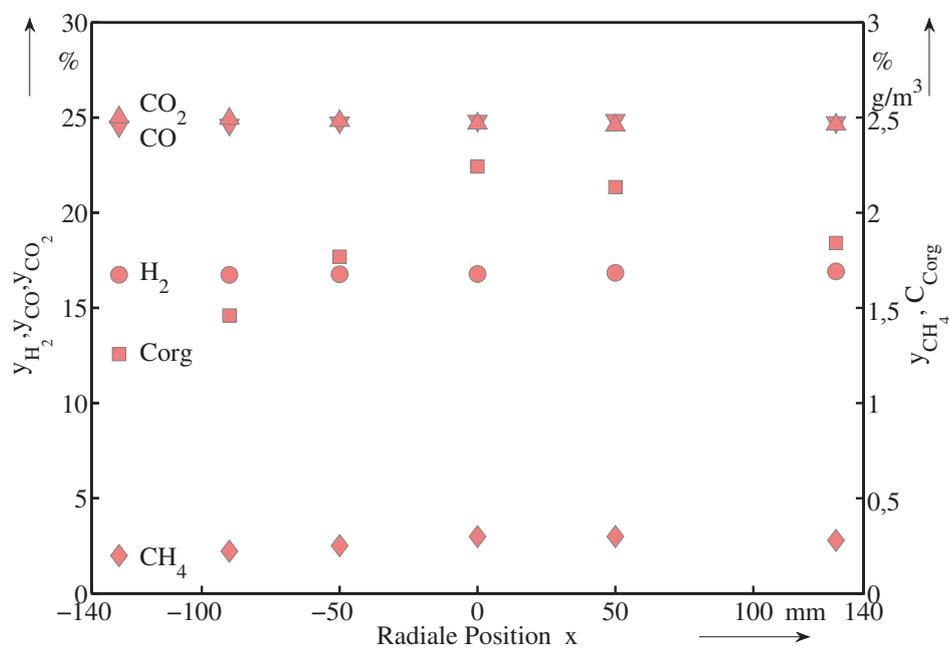


Abbildung C.9.: Profilmessungen von Gasphasenanteilen y_i (trocken) und der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff C_{Corg} (feucht) auf der E1.1 bei GE2 und $\Psi = 0,1$

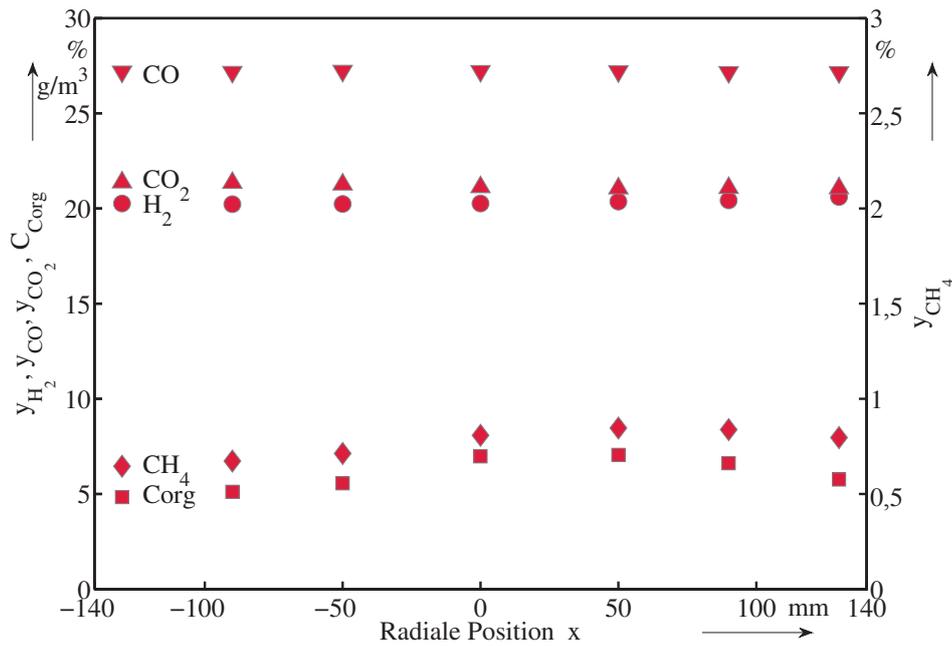


Abbildung C.10.: Profilmessungen von Gasphasenanteilen y_i (trocken) und der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff C_{Corg} (feucht) auf der E1.1 bei GE2 und $\Psi = 0,2$

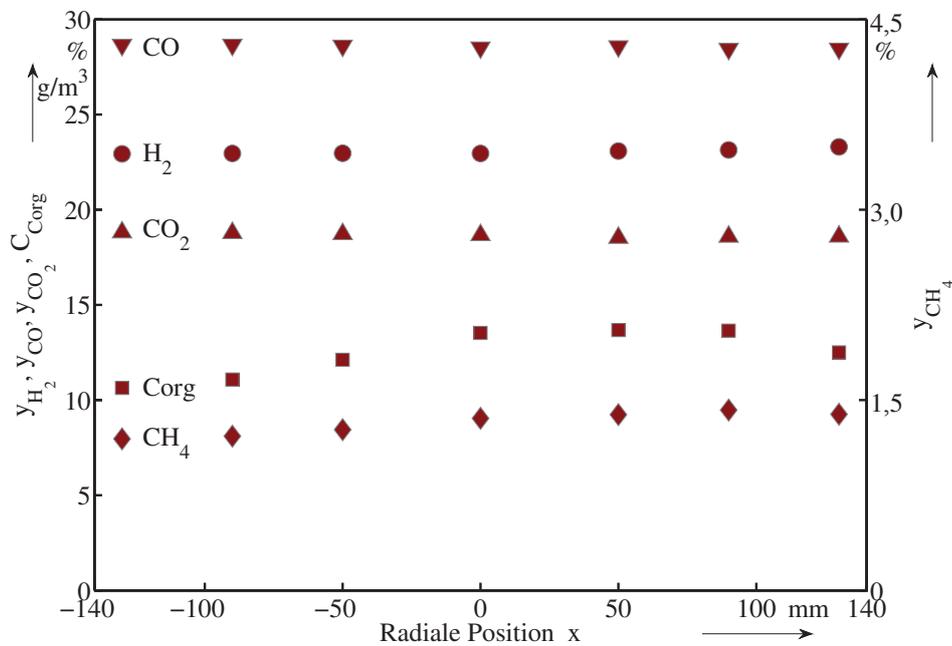


Abbildung C.11.: Profilmessungen von Gasphasenanteilen y_i (trocken) und der Konzentration von organisch gebundenem Kohlenstoff C_{Corg} (feucht) auf der E1.1 bei GE2 und $\Psi = 0,3$

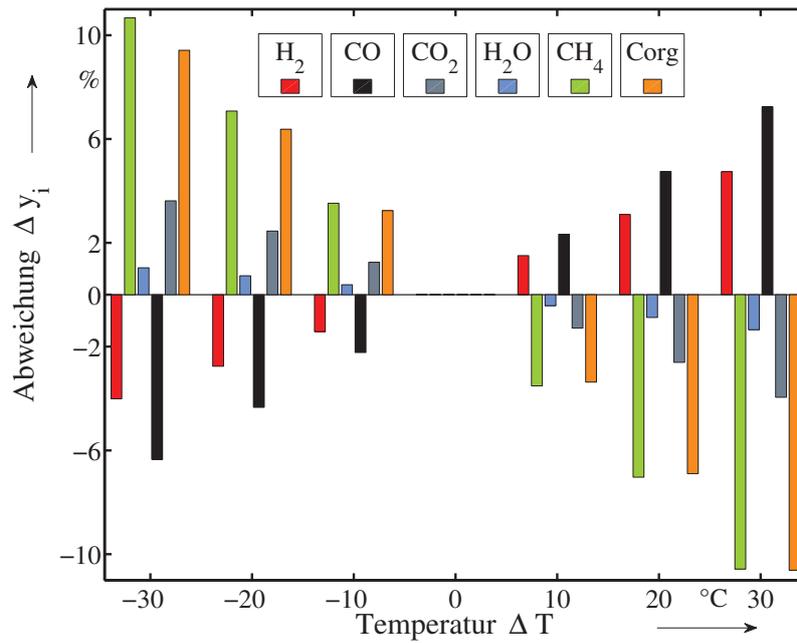


Abbildung C.12.: Sensitivität der berechneten Gasphasenzusammensetzung bezüglich der Temperatur für GE1 und $\Psi = 0,3$ auf der Ebene E1.1, mit einem CSTR Volumen von $V_{CSTR} = 20,3\text{ l}$ und einer Referenztemperatur von $T_{G,Referenz} = 1259\text{ °C}$

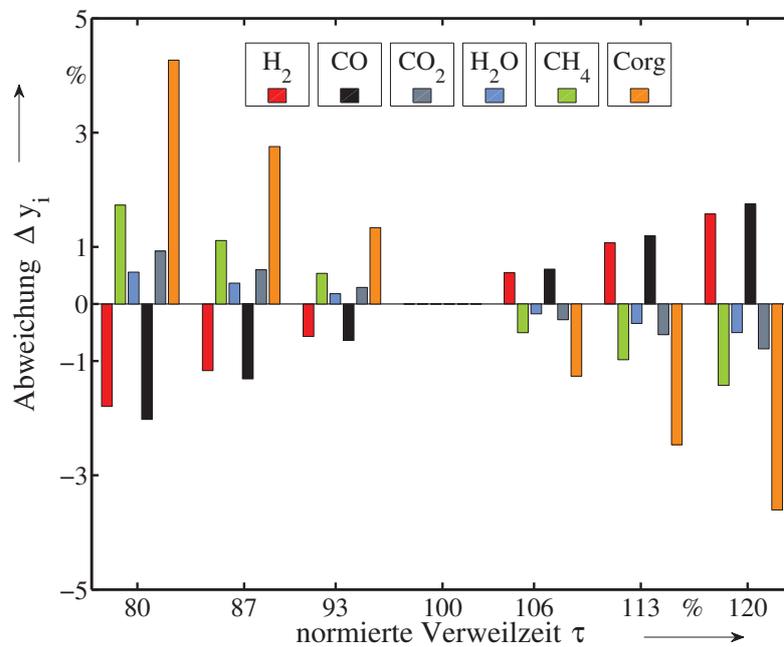


Abbildung C.13.: Sensitivität der berechneten Gasphasenzusammensetzung bezüglich der Verweilzeit für GE1 und $\Psi = 0,3$ bei $T_G = 1259\text{ °C}$ auf der Ebene E1.1, mit einem CSTR Volumen von $V_{CSTR} = 20,3\text{ l}$ und einer Referenzverweilzeit von $\tau_{CSTR} = 490\text{ ms}$

D. Anhang zu Kapitel 6

D.1. Fehlerbetrachtung FRR

Es wird zwischen statistischen und systematischen Fehlern unterschieden. Systematische Fehler treten aufgrund von regelmäßigen Fehlern im System auf, z.B. Abweichungen der Kalibriergaskonzentration oder Messgerätefehler. Diese Fehler sind in allen aufgezeichneten Daten vorhanden. Statistische Fehler haben ihren Ursprung im Beobachter selbst, durch Einstell- und Ablesefehler, oder in schwankenden Umwelteinüssen (z.B. Temperatur- oder Druckschwankungen). Alle auftretenden Fehler sind prinzipiell bedingt vermeidbar.

Der statistische Fehler kann durch wiederholte Messungen und geeignete Auswertmethoden verringert werden. Der systematische Fehler lässt sich mit Hilfe der Herstellerangaben, der benutzten Geräte und Gase, berechnen. Als systematischer Fehler tritt im FID eine Linearitätsabweichung von 2 % auf. Weiterhin besitzt das Kalibriergas, welches zur Endpunktkalibrierung des FID eingesetzt wurde, eine Varianz von 2 %. Die drei MFCs die die Gasströme durch die Anlage regeln besitzen je eine Abweichungen von MFC 1 %. Aus diesen Varianzen lässt sich ein systematischer Fehler berechnen.

$$\sigma_{sys} = \sqrt{\sum \sigma_{sys,MFC}^2 + \sigma_{sys,FID}^2 + \sigma_{sys,KalGas}^2} = 3,32\% \quad (D.1)$$

Der errechnete systematische Fehler beträgt $\sigma_{sys} = 3,32 \%$.

Für statistische Fehler wird vom Hersteller Bronkhorst eine Abweichung von $\sigma_{stat,MFC} = 0,25 \%$ für die drei MFCs angegeben.

$$\sigma_{stat} = \sqrt{\sum \sigma_{stat,MFC}^2} = 0,43 \quad (D.2)$$

Der Gesamtfehler kann dann aus den statistischen und systematischen Varianzen gebildet werden.

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_{sys}^2 + \sigma_{stat}^2} \quad (D.3)$$

Der so errechnete Fehler beträgt $\sigma_{tot} = 3,34 \%$.

D.2. Messergebnisse der Screeningversuche

Im folgenden werden die Reaktivitätsscreening Versuche zur CO_2 -Vergasung gezeigt. Die Messungen sind mit der TG 209 F1 Iris bei einer Aufheizrate $\kappa = 30 \frac{K}{min}$ und einem Partialdruck von $p_{CO_2} \approx 0,25 \text{ bar}$ durchgeführt worden. Die Daten wurden zur Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter in Kapitel 6.1 ausgewertet.

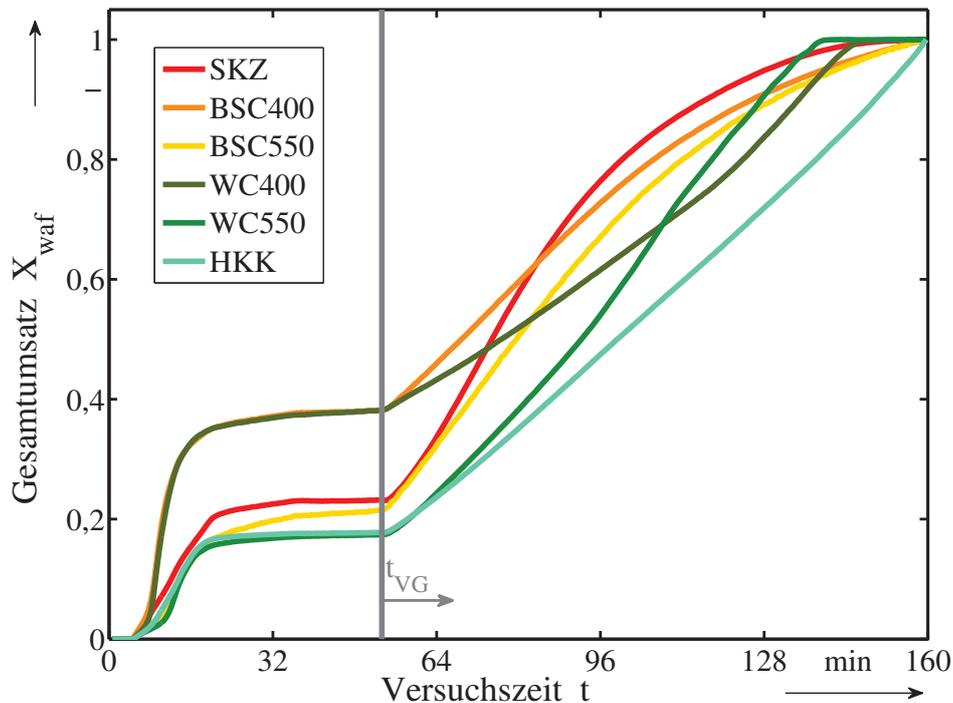


Abbildung D.1.: Umsatz der CO_2 -Vergasung bei $T = 850 \text{ °C}$ von Pyrolysekoks

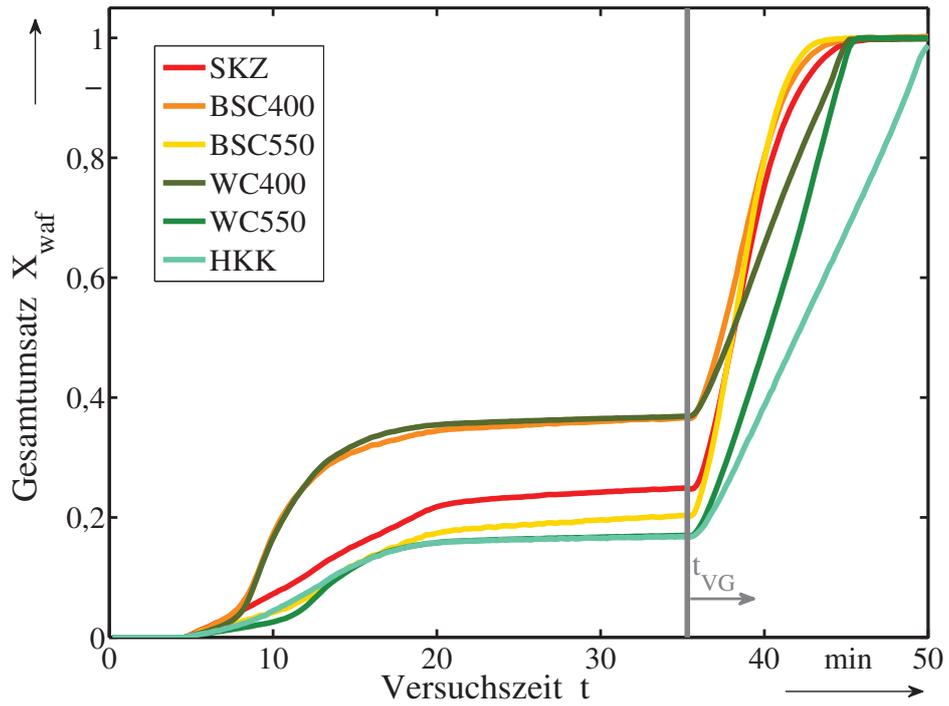


Abbildung D.2.: Umsatz der CO_2 -Vergasung bei $T = 1000$ °C von Pyrolysekoks

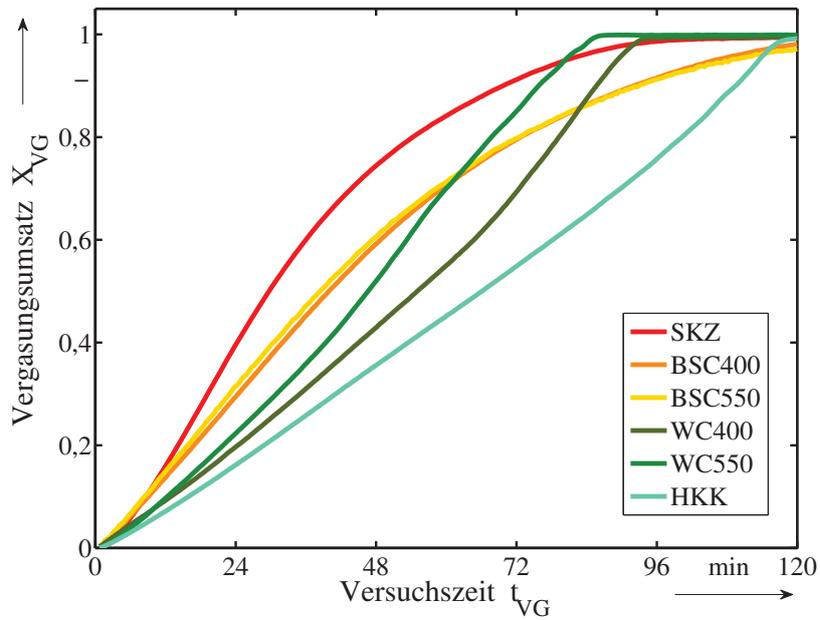


Abbildung D.3.: Vergasungsumsatz der CO_2 -Vergasung bei $T = 850$ °C von Pyrolysekoks

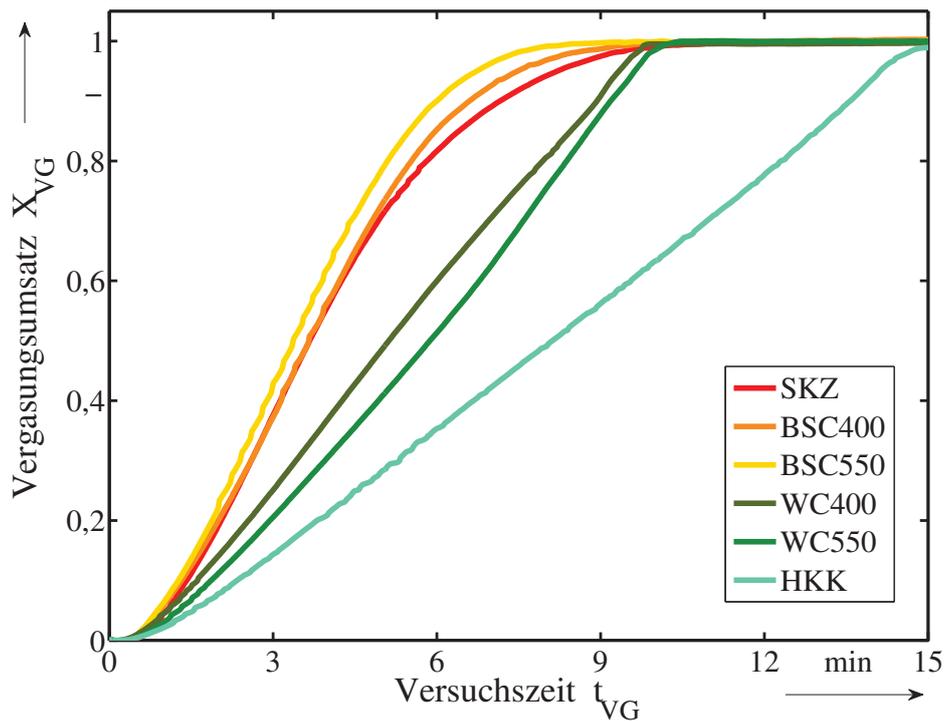


Abbildung D.4.: Vergasungsumsatz der CO_2 -Vergasung bei $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ von Pyrolysekoks

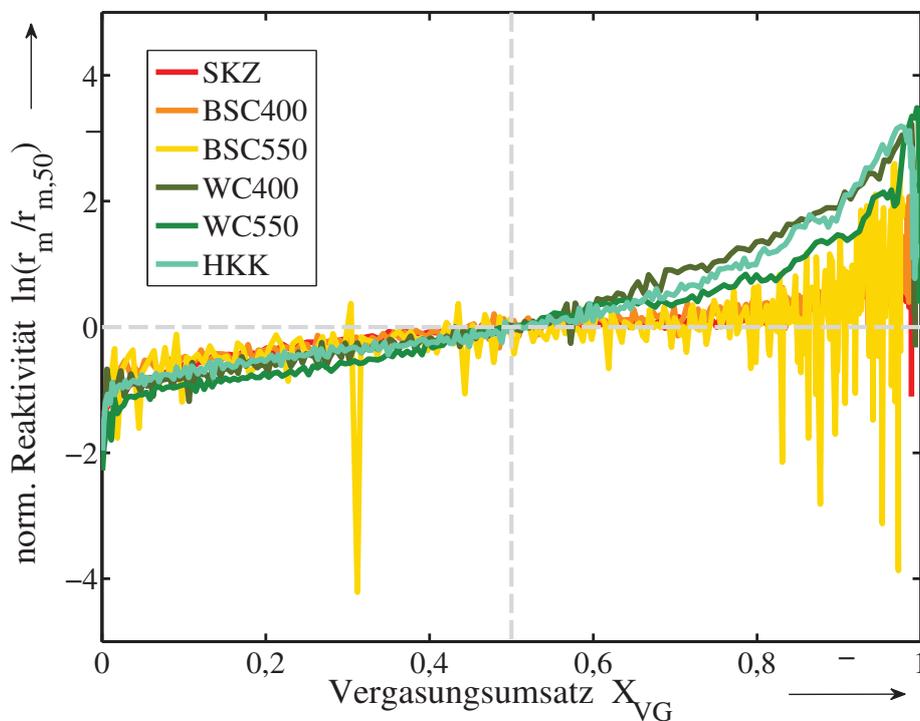


Abbildung D.5.: Abhängigkeit der normierten Reaktionsgeschwindigkeit $\ln(r_{50})$ vom Vergasungsumsatz der CO_2 -Vergasung bei $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$

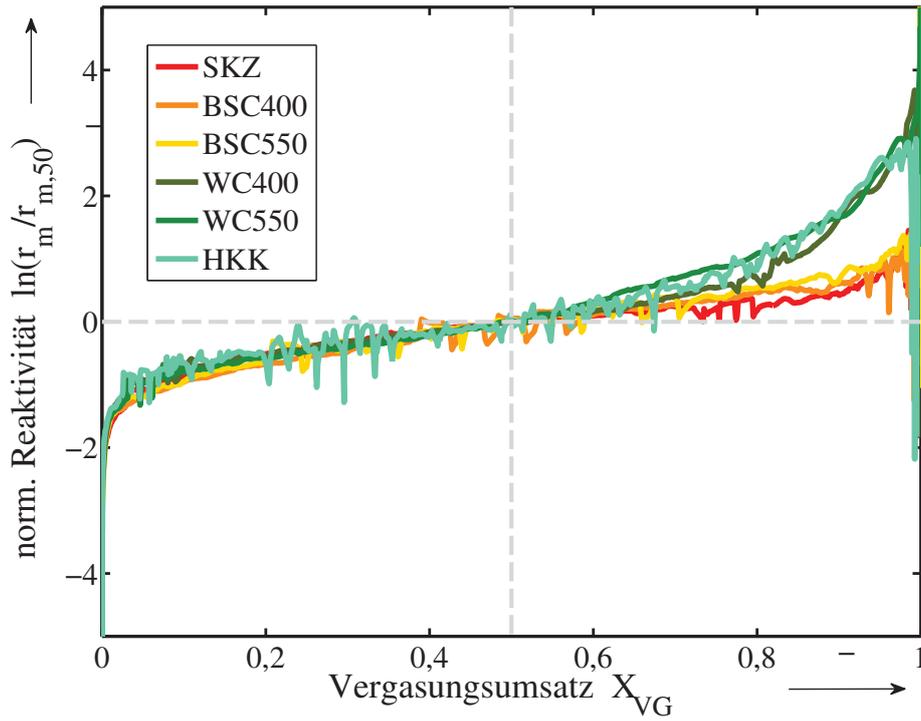


Abbildung D.6.: Abhängigkeit der normierten Reaktionsgeschwindigkeit $\ln(r_{50})$ vom Vergasungsumsatz der CO_2 -Vergasung bei $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

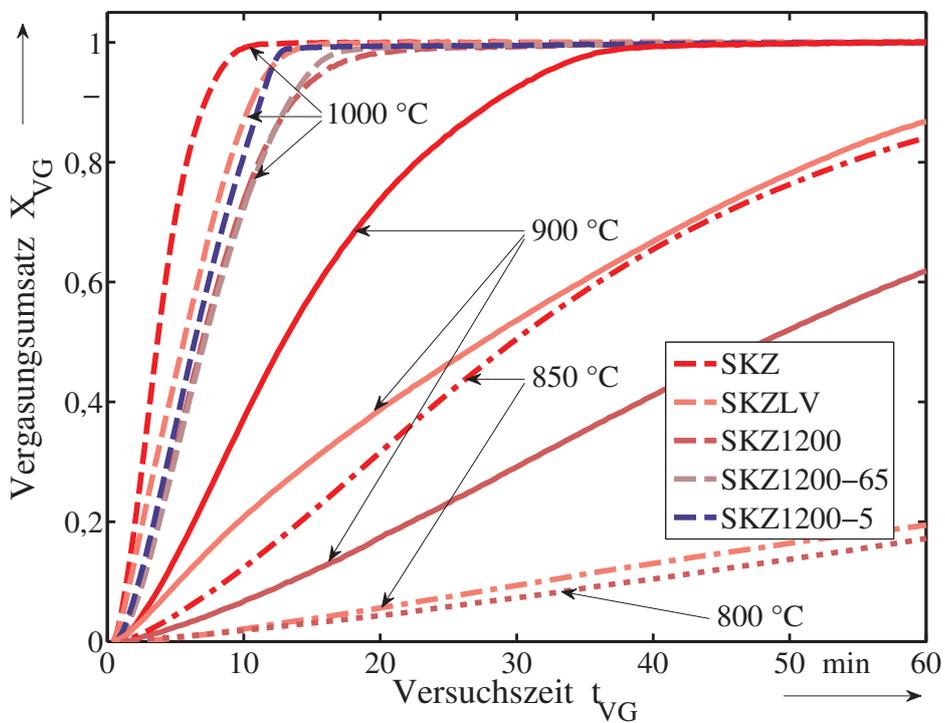


Abbildung D.7.: Vergasungsumsatz der CO_2 -Vergasung der behandelten Pyrolysekokse

D.3. TGA-HT-Pyrolyse

Im folgenden sind die Micro-GC-Analysen der Hochtemperaturpyrolyse gezeigt.

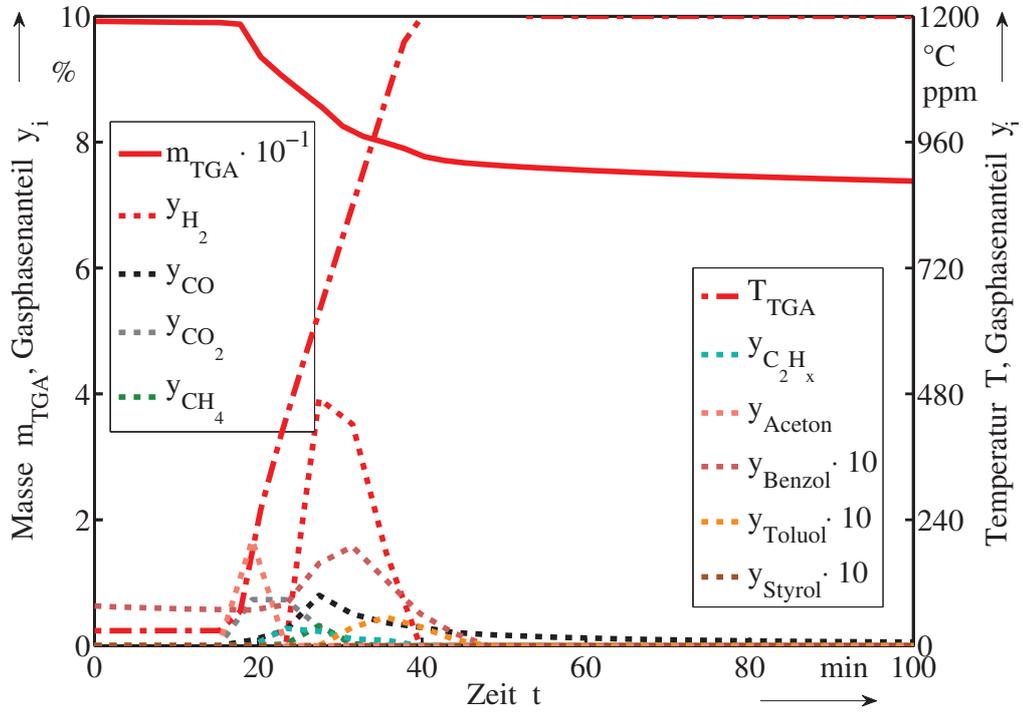


Abbildung D.8.: Gasanalyse bei der Prolyse von SKZ bei $T_{\infty} = 1200$ in N_2

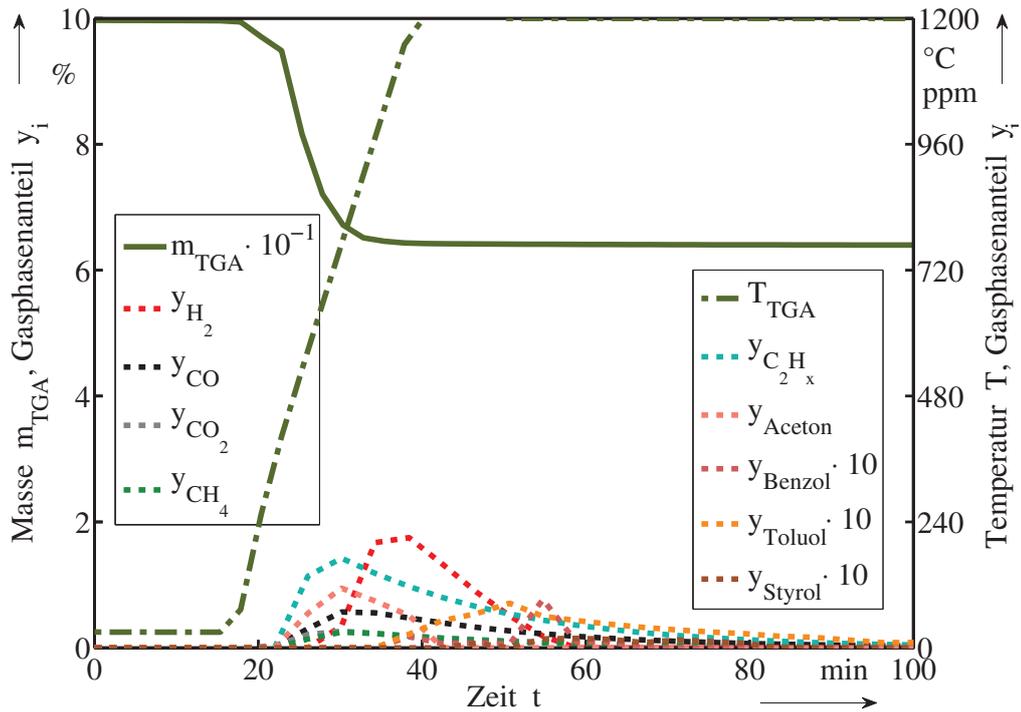


Abbildung D.9.: Gasanalyse bei der Prolyse von WC400 bei $T_{\infty} = 1200$ in N_2

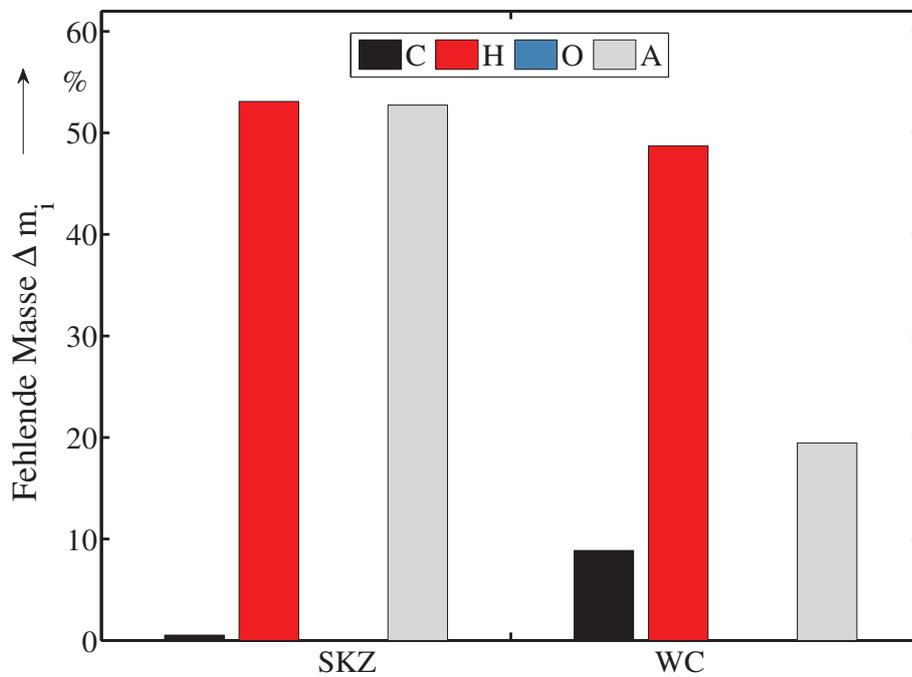


Abbildung D.10.: Nicht detektierbare Anteile an Kohlenstoff, Asche und Wasserstoff bei der Hochtemperaturpyrolyse bei $T_{\infty} = 1200$ in N_2

E. Anhang zu Kapitel 7

E.1. Ausführungen zur Reaktordimensionierung für den Standardfall

Die betrachtete industrielle Vergasungsanlage beruht auf Daten aus den Büchern Gas Production in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [5] und Fluidization Engineering von Kunii und Levenspiel [106].

In [5] ist eine kommerzielle Holzvergasung als zirkulierende Wirbelschicht mit einem Reaktordurchmesser von $d = 1,0\text{ m}$, bei einem Brennstoffmassenstrom von ${}^m\Phi_{BS,waf} = 1\text{ t/h}$ und einem Rohgasstrom von ${}^v\Phi_{RG} = 2,7 \cdot 10^3\text{ m}^3/\text{h}$ angegeben. Für Kohle sind darin Werte für die Reaktorvolumenkapazität von ca. $0,08\frac{\text{t}}{\text{m}^3\text{h}}$ für Wirbelschichtreaktoren und $0,5\frac{\text{t}}{\text{m}^3\text{h}}$ für Flugstromreaktoren (nahatmosphärische Drücke) zu entnehmen.

Kunii und Levenspiel geben einen typischen Wert von 5 für das Verhältnis von Reaktordurchmesser zu Betthöhe einer blasenbildenden Wirbelschicht an [106].

In der Literatur für konische Wirbelschichtreaktoren werden Öffnungswinkel von $\gamma < 33^\circ$ angegeben[133].

Das Volumen des Reaktors, dargestellt in Abb. E.1, berechnet sich nach der Formel für den Kegelstumpf gemäß (E.1).

$$V_{WB} = \frac{h_R \pi}{12} (d_{WB}^2 + d_{WB}d_{R,ET} + d_{R,ET}^2) \quad (\text{E.1})$$

Die Reaktorhöhe nach (E.2) lässt sich dabei auch als Funktion der Durchmesser und des Öffnungswinkels angeben.

$$h_R = \frac{d_{WB} - d_{R,ET}}{2 \tan \gamma} \quad (\text{E.2})$$

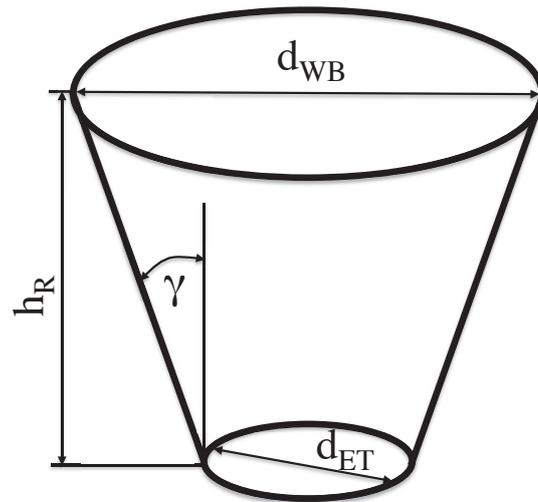


Abbildung E.1.: Darstellung der geometrischen Parameter des konischen Wirbelbettreaktors

Um eine Kapazitätserhöhung zwischen zirkulierender Wirbelschicht und Flugstrom zu berücksichtigen wurde für den Rohgasvolumenstrom des Standardfalls der N_2 -Wert mit dem H_2O -Wert gleichgesetzt und ein Faktor 2 angesetzt und auf $5000 \frac{m^3}{h}$ gerundet. Unter Hinzunahme des Sekundärkokses von $975 \frac{kg}{h}$ ergibt sich eine Kapazitätssteigerung von ungefähr dem 3-fachen.

Das Reaktorvolumen des konischen Wirbelschichtreaktors wurde aus dem Faktor $\frac{h_R}{d_R} = 5$ und dem Reaktordurchmesser von $d_R = 1,0m$ zu $V_R = 3,95 m^3$ berechnet. Zusammen mit der Festlegung auf einen Öffnungswinkel welcher größer als ein ausströmender Freistrahler von ca. 20° und kleiner als 33° sein soll auf $\gamma = 24^\circ$, ergeben sich die restlichen ungerundeten Werte für h_R und d_{WB} am oberen Konusende.

Um die Aufwärmung des zugegebenen Sekundärkokses zu gewährleisten wurde ein Verhältnis der beiden Reaktorvolumen von $1/4$ für $V_{R,ET}/V_{R,WB}$ angesetzt.