

Thilo Klingel

---

**Detaillierte experimentelle Untersuchung der  
Schadstoffbildung bei der Holzverbrennung**

---

# **Detaillierte experimentelle Untersuchung der Schadstoffbildung bei der Holzverbrennung**

von der Fakultät Maschinenbau der Universität Karlsruhe  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Thilo Klingel**

aus Pforzheim

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2007

Institut für Technische Thermodynamik  
Universität Karlsruhe  
2008

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-672-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-672-6



# Abstract

Wood is an almost CO<sub>2</sub>-neutral fuel. Using available fallow land in Germany to grow wood could yield the equivalent of 14 to 24 million tons of oil per year. This makes wood a promising source of renewable energy. On the other hand a higher amount of combustible gas is emitted during pyrolysis of wood than during that of coal. How fast pyrolysis gas is formed largely depends on the usual variations in parameters such as temperature and aerodynamic factors, which make wood pyrolysis a very complicated combustion process. Burning wood without the necessary technical expertise often results in the emission of major pollutants and causes conflicts of interest, especially in densely populated areas. Small spherical beech wood samples were burnt over a laminar flat flame burner in order to investigate the processes involved in wood combustion. Under varying degrees of temperature and residual oxygen content of the burner's waste gas the developmental time scale of the following three parameters was measured:

**Mass loss** which acts as an indicator of the rate of combustion.

**Composition of the gas emitted during pyrolysis** measured by gas chromatography.

**Particle distribution** measured by a differential mobility analyzer.

About 200 different substances were found by gas chromatography. However, the major part of the pyrolysis gas consists of just a few of these: Carbon monoxide, propanone, butene, methane, furfural and some oxygenated aromates like vanillin. In the early stages of measurement or at low temperatures pyrolysis gas consists mainly of low-molecular substances, whereas at late stages of decomposition or at higher temperatures increased amounts of more complex substances were found. The emitted particles consist largely of tar and to a lesser extent of soot. Measurements using a DMA show a bimodal distribution: Large amounts of particles with a size of 15nm and 100nm and a smaller amount of medium sized particles (35 nm). Furthermore particle number and overall volume of the particles correlate closely.

# Zusammenfassung

Holz ist ein nahezu CO<sub>2</sub>-neutraler Brennstoff. Allein in Deutschland schätzt man sein Energiepotenzial auf 10 bis 17 Millionen Tonnen Steinkohleäquivalent pro Jahr, je nachdem, wie viel Brachfläche für den Anbau genutzt wird. Man hat es also mit einer ausbaufähigen erneuerbaren Energiequelle zu tun. Andererseits wird bei der Erhitzung von Holz in noch stärkerem Maß als bei Kohle brennbares Gas gebildet. Die Entgasungsgeschwindigkeit hängt stark von zumeist schwankenden Parametern wie Temperatur und Strömungsverhältnissen ab, was die Holzverbrennung zu einem komplizierten Verfahren macht. Weil die Holzverbrennung oft nicht mit dem notwendigen verfahrenstechnischen Aufwand betrieben wird, entstehen hohe Konzentrationen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Teerpartikeln. Dies führt in dicht besiedelten Gebieten zu Interessenskonflikten. Um den Prozess der Schadstoffbildung genauer zu untersuchen, wurden kleine kugelförmige Buchenholzproben über eine laminare vorgemischte Flachflamme gebracht. Temperatur und Restsauerstoffgehalt des Brennerabgases wurden variiert und die zeitliche Entwicklung von drei Größen wurde gemessen:

**Massenverlust** als Indikator für den Verbrennungsfortschritt.

**Zusammensetzung des Pyrolysegases** mittels Gaschromatographie.

**Partikelgrößenverteilung** mittels eines differentiellen Mobilitätsanalysators.

Mit dem Messaufbau konnten circa 200 Einzelstoffe nachgewiesen werden. Allerdings wird der größte Teil des Pyrolysegases von wenigen Substanzen gebildet, wie Kohlenmonoxid, Propanon, Buten, Methan, Furfural und oxygenierten Aromaten wie z.B. Vanillin. Zu frühen Versuchszeitpunkten oder bei Temperaturen unterhalb von 900K besteht das Pyrolysegas hauptsächlich aus niedermolekularen Stoffen. Bei späteren Zeitpunkten oder erhöhten Temperaturen werden in zunehmender Menge komplexere Substanzen nachgewiesen. Die emittierten Partikel bestehen hauptsächlich aus Teer und zu einem kleinen Teil aus Ruß. In den Messungen zeigt sich eine bimodale Verteilung: Eine Häufung von Partikeln im

Größenbereich um 15nm und eine weitere Häufung bei  $\approx 100\text{nm}$ . Mittelgroße Partikel von ca. 35nm treten kaum auf. Des Weiteren besteht ein ausgeprägter Zusammenhang zwischen der Anzahl der Partikel und ihrem Volumen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1 Motivation . . . . .	7
1.2 Zusammensetzung von Holz . . . . .	10
1.3 Vorgänge beim Verbrennen von Holz . . . . .	13
1.4 Pyrolyse- und Verbrennungsprodukte . . . . .	18
<b>2 Versuchsaufbau</b>	<b>20</b>
2.1 Forderungen an den Versuchsofen . . . . .	20
2.2 Konzept vom Versuchsofen . . . . .	21
2.3 Komponenten . . . . .	23
2.4 Versuchsbedingungen . . . . .	27
<b>3 Messung der zeitlichen Massenabnahme</b>	<b>35</b>
3.1 Vorgehen . . . . .	35
3.2 Ergebnisse . . . . .	37
3.3 Vergleich mit anderen Experimenten . . . . .	41
<b>4 Messung der Pyrolysegaskomponenten</b>	<b>45</b>
4.1 Messaufbau . . . . .	55



4.2	Ergebnisse der Pyrolysegas-Messungen . . . . .	57
4.2.1	Mischung von Pyrolysegas und Versorgungsgas . . . . .	57
4.2.2	Sauerstoffumsatz . . . . .	60
4.2.3	Zeitlicher Verlauf der Hauptspeziesmengen . . . . .	61
4.2.4	Korrelation der Spezies mit Kohlenmonoxid . . . . .	74
4.2.5	Faktorenanalyse . . . . .	78
4.2.6	Zusammenfassung der Pyrolysegasmessungen . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Messung der Partikelgrößenverteilung</b>	<b>101</b>
5.1	Beschreibung des SMPS-Messaufbaus . . . . .	101
5.2	Ergebnisse der Partikelmessung . . . . .	104
5.2.1	Messposition . . . . .	104
5.2.2	Auftragungsart . . . . .	104
5.2.3	Zeitliche Auflösung der Messung . . . . .	106
5.2.4	Totzeit . . . . .	107
5.2.5	Gesamtmasse der Partikel . . . . .	108
5.2.6	Partikelverteilungen bei Pyrolyse ohne Sauerstoff . . . . .	109
5.2.7	Ergebnisse bei Pyrolyse mit $0.125 \text{ mmol s}^{-1}$ Sauerstoff . . . . .	115
5.2.8	Ergebnisse bei Pyrolyse mit $0.25 \text{ mmol s}^{-1}$ Restsauerstoff . . . . .	120
5.2.9	Zusammenfassung der Partikelmessungen . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>125</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

Holz ist ein nahezu CO<sub>2</sub>-neutraler Brennstoff. Die Menge an Kohlenstoff, die man beim Verbrennen eines Baums in Form von CO<sub>2</sub> frei setzt, hat dieser Baum im Lauf seines Lebens bereits aus der Atmosphäre entnommen. Die Autoren Baumbach, Zuberbühler, Siegle und Hein [1] stellen die CO<sub>2</sub>-Bilanz für das schnell wachsende Chinaschilf (*Miscanthus x giganteus*) der Bilanz von Steinkohle gegenüber. Während bei Steinkohle mit 96 Kilogramm CO<sub>2</sub> pro Gigajoule nutzbarer Energie gerechnet wird, kommt *Miscanthus* auf nur sechs Kilogramm pro Gigajoule. Diese Restemission resultiert aus Düngung, Pflege, Ernte, Transport und Aufbereitung des Brennstoffs. Zurzeit fällt in Deutschland jährlich Brennholz mit dem Energiepotenzial von  $2.26 \cdot 10^{11}$  MJ an. Das entspricht 7.7 Millionen Tonnen Steinkohle (SKE-Wert). Bei konsequentem Anbau auf Wald-Brachflächen sehen Baumbach et. al.[1] in Deutschland ein Potenzial von über  $5.0 \cdot 10^{11}$  MJ/a ( $\approx 17$  Mio. t Steinkohle). Ebert [2], ein Forstexperte, schätzt die in Deutschland nutzbare Holzenergie auf  $5.53 \cdot 10^{11}$  MJ/a bei derzeit genutzten  $4.6 \cdot 10^{10}$  MJ/a. Der gesamte deutsche Primärenergieverbrauch lag im Jahr 2006 bei  $1.45 \cdot 10^{13}$  MJ, also 496 Mio t Steinkohle [3]. Knapp vier Prozent des Energiebedarfs können also über Holz gedeckt werden.

Holzverbrennung ist die älteste Form menschlicher Wärmegewinnung aber im Vergleich mit anderen Energieträgern bleiben der technische Aufwand und das Wissen um die richtige Handhabung zumeist auf geringem Niveau. Dabei stellt die Holzverbrennung durchaus hohe Anforderungen an Verfahrensführung und Apparatechnik:

- Die Durchmischung von Brennstoff und Luft wird durch die stückige Form der Holzschüttung erschwert. Geschickte Zuführung und Verteilung der Luftströme sowie gezielte Erzeugung von Turbulenz können die Durchmischung stark verbessern.
- Unvollständige Verbrennung, besonders von feuchtem Holz, lässt saure kondensierbare Komponenten entstehen, hauptsächlich Essigsäure. Daraus resultieren Korrosionsprobleme. Beim Entwurf eines Ofens oder Kraftwerks muss man mit dem Auftreten von sauren Spezies rechnen.
- Die Pyrolyse, also die Freisetzung brennbarer Gase aus dem Feststoff Holz (Kapitel 1.3), hängt stark von der Temperatur ab. Direkter Abbrand dieser Gase am Holz beschleunigt die weitere Freisetzung brennbarer Gase. Aus dem unkontrollierte Aufschaukeln dieser Effekte resultieren sehr fette Bedingungen. In der Folge verlassen bis zu 85 Prozent der Brennstoffmasse einen handelsüblichen Holzofen ungenutzt als Schadstoffe, darunter viele lungengängige Partikel (Wirkungsgrade verschiedener Holzfeuerungen in [2]).
- Schwankende Qualität des Holzes kann sich auf den Verbrennungsprozess auswirken. Zum Beispiel vermindert der Wassergehalt den bei der Verbrennung erreichten Temperaturhub. Daraus kann eine veränderte Freisetzungsgeschwindigkeit brennbarer Gase aus dem Holz zu einer Veränderung des Luft/Brennstoffverhältnisses führen. Eventuell verbrennen Schadstoffe aus dem Pyrolysegas nicht mehr vollständig und werden emittiert.
- Einerseits sollte das Holz langsam pyrolysiert werden, andererseits muss die Verbrennung so viel Wärme frei setzen, dass die Pyrolysegeschwindigkeit erhalten bleibt. Sonst würde der Ofen schlicht ausgehen. Aus diesem Grund ist ein *normaler* Ofen nicht teillastfähig, da die Verbrennung immer zu schnell und deshalb zu fett betrieben wird. Öfen mit Luftvorwärmung sind hier ein erster Schritt in die richtige Richtung. Nennenswerte Besserung wird aber erst mit einer Abkehr vom *Naturzugofen* und einer Hinwendung zu elektronisch geregelten Anlagen mit kontinuierlicher Brennstoffdosierung (z.B. Hackschnitzel oder Pellets) und gestufter Verbrennung erreicht.

Diese Liste zeigt, dass man es bei der Holzverbrennung mit einem komplexen Zusammenspiel verschiedener Phänomene zu tun hat, das eine ausgeklügelte Verfahrensführung erfordert. Dies wird aber zumeist nicht erkannt. Aus unsachgemäßen Holzfeuerungen entsteht eine beträchtliche Schadstoffbelastung (siehe Bild 1.1

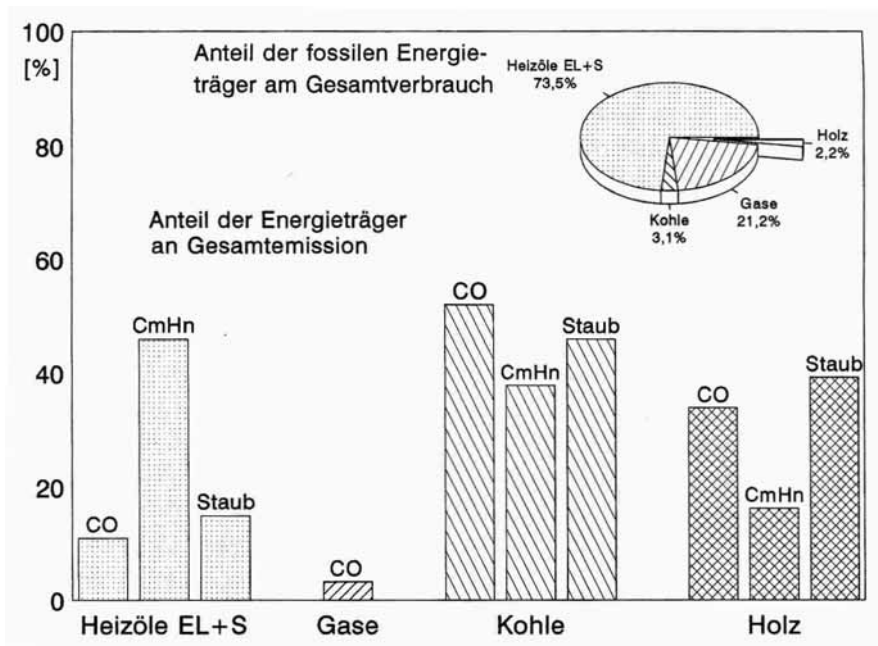


Abbildung 1.1: Obwohl Haushalte selten mit Holz heizen, entsteht ein beträchtlicher Teil der Schadstoffbelastungen durch Holzverbrennung ([4]).

oder den Artikel von Rogge und anderen [5]), die zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führt [6]. Emissionen aus solchen Holzfeuerungen haben in dicht besiedelten Gebieten schon zu Verboten geführt, zum Beispiel das Holzverbrennungsverbot in München. Immer wieder kommt es zu Bürgerprotesten gegen geplante Holzkraftwerke, obwohl gerade diese Anlagen der Holzverbrennung den gebührenden verfahrenstechnischen Aufwand zukommen lassen, der für andere Energieträger selbstverständlich ist. Würde sich die Holzverbrennung als *ordentliches Verfahren* nicht nur technisch sondern auch gedanklich etablieren, dann könnte ein beträchtlicher Beitrag zu einer nachhaltigen Energiewirtschaft geleistet werden. Ein Schritt in Richtung technischer Etablierung und tieferem Verständnis der Holzverbrennung wurde mit der vorliegenden Arbeit besritten.

### Inhalt dieser Arbeit

Im Rahmen der *Zukunftsinitiative Junge Generation* wurden vom Land Baden-Württemberg Mittel zum Erforschen der Aerosolbildung und -vermeidung in gewerblichen Feuerungen bereit gestellt. Dies geschah in einem Aerosolvermeidungs-Verbundprojekt zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe (ITC-TAB), der Universität Karlsruhe (IMVM, ITT) und der Universität Stuttgart (IVD, ITV). In der

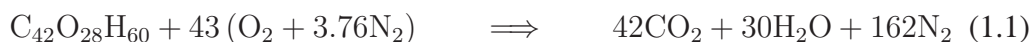
vorliegenden Arbeit soll ein Detailexperiment Aufschluß über die Prozesse bei der Holzverbrennung und die dabei gebildeten Schadstoffe geben: Eine kleine kugelförmige Holzprobe wird über einer wohldefinierten Flamme verbrannt (teilweise auch nur pyrolysiert). Die Messungen sollen folgende Fragestellungen klären:

- Welche Umsetzungsgeschwindigkeit ist zeitlich aufgelöst und unter verschiedenen Randbedingungen zu erwarten? Als Maß für den Umsetzungsfortschritt dient hierbei der Verlust von Feststoffmasse.
- Welche gasförmigen, brennbaren Spezies werden zeitlich aufgelöst und unter verschiedenen Randbedingungen emittiert? Diese Messungen wurden mittels Gaschromatographen und verschiedenen Detektoren durchgeführt. Von den hunderten verschiedenen gasförmigen chemischen Spezies, die das pyrolysierende Holz emittiert, wurden die 33 Majoritätenspezies quantitativ ausgewertet.
- Welche Partikel entstehen bei der Verbrennung oder Pyrolyse von Holz zeitlich aufgelöst und unter verschiedenen Randbedingungen? Für diese Messungen wurde ein differentieller Mobilitätsanalysator benutzt, also ein Gerät, das die Größenverteilung der Partikel aufgrund ihres hydraulischen Durchmessers bestimmt.

Diese Arbeit enthält keine Beschreibung oder Bewertung aktueller Öfen oder Verfahren. Dafür sei auf [1] und [2] verwiesen.

## 1.2 Zusammensetzung von Holz

Wäre Holz ein homogener Brennstoff, für den man eine Summenformel angeben kann, dann lautete diese [7]  $C_{42}O_{28}H_{60}$ . Bei vollständigem stöchiometrischen Ausbrand ergäbe sich folgende Brutto-Reaktionsgleichung:



Bei genauerer Betrachtung ist Holz allerdings ein heterogenes System mit vielen verschiedenen biologischen Zellen, die unterschiedliche Aufgaben übernehmen: Mechanische Festigkeit, Wassertransport usw. [8]. In dieser Arbeit wird ausschließlich Buchenholz verwendet. Es besteht zu 21 Mass.-% aus Lignin, zu 47 Mass.-% aus Zellulose und zu 26 Mass.-% aus Polyosen (Hemizellulosen). Den Rest bilden Fette, Harze, ätherische Öle (Terpene) und Mineralien. Die elementare Zusammensetzung anderer Holzarten unterscheidet sich nur wenig von der der Buche [4].

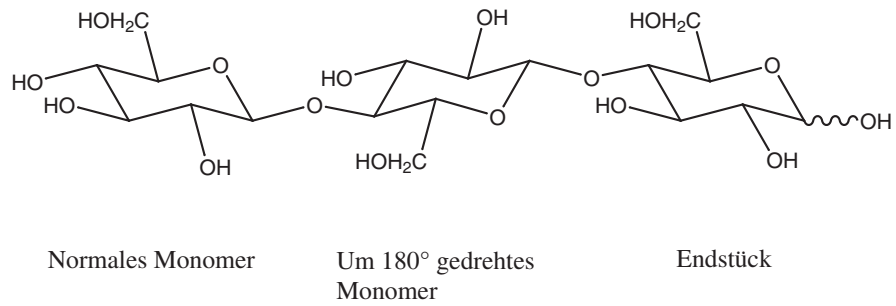


Abbildung 1.2: Ausschnitt aus einem Zellulosemolekül

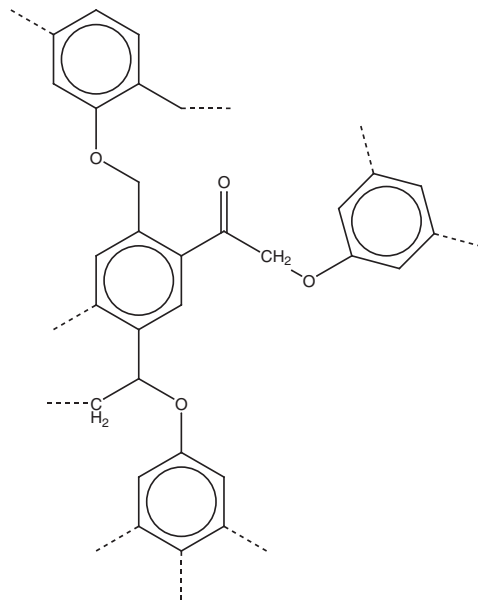


Abbildung 1.3: Ausschnitt aus einem Ligninmolekül

## Zellulose

Zellulose bildet das Gerüst der Zellwände. Grundbaustein der Zellulose ist die  $\beta$ -D-Glucopyranose, die in Stellung 1-4 linear verbunden wird [9],[10]. Die Bindungen der Monomere zueinander am vierten und am ersten Kohlenstoffatom zeigen in unterschiedliche Richtungen, relativ zu der Ringebene. Es werden langkettige Makromoleküle vom Vernetzungsgrad 3000 bis 10000 gebildet. Jeder zweite Zuckerring ist in diesem Strang  $180^\circ$  um die Kettenachse gedreht, so dass mit den nebenan liegenden Ketten zahlreiche Wasserstoffbrücken gebildet werden können (Bild 1.2). Die Makromoleküle bilden auf diese Weise ein monoklines Kristallgitter und dieses wiederum die so genannten Mikrofibrillen, zylindrische Fasern von ca. 30 Nanometern Durchmesser [11]. Zellulose hat großen Einfluss auf die mechanische Festigkeit der Pflanze. Würde man Holz mit Spannbeton vergleichen, so wäre die Zellulose die Stahlfaser, also diejenige Komponente, die Zugspannungen aufnehmen kann. Bild 1.2 zeigt einen Ausschnitt aus einem Zellulose-Makromolekül.

## Polyosen

Polyosen — auch Hemizellulose genannt — sind vielfältig verknüpfte Polysaccharide. Der Vernetzungsgrad beträgt nur einige hundert, wobei auch Verzweigungen vorkommen. Polyosen blockieren die freien Hydrolysegruppen der Zellulosen und sorgen zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken zwischen den Zellulose-Strängen für einen Schutz vor Zersetzung durch Wasser.

## Lignin

Die Grundbausteine von Lignin sind Methoxyphenole und -Toluole sowie Phenylpropane ([9],[10],[11]). Durch Kondensation bildet sich ein dicht vernetztes amorphes Makromolekül mit Vernetzungsgrad 5000 bis 10000. Beispiele für Vernetzungen im Lignin zeigt Bild 1.3. Lignin verbindet die einzelnen Zellulosefibrillen und geht auch atomare Bindungen mit Zellulose und Polyosen ein. In der Spannbeton-Homologie wäre Lignin der Beton, also die Komponente, die Druckspannungen aufnimmt.

## Mineralien und Schwefel

Pflanzen benötigen Metalle zum Transport von Sauerstoff, zum Binden der Lichtenergie, zum Aufrechterhalten der osmotischen Gleichgewichte u.v.m. Etwa 1%

der Masse entfällt auf mineralische Bestandteile. Der größte Teil davon befindet sich in der Rinde. Beim Verbrennen werden die Mineralien größtenteils in der Asche gebunden.

### 1.3 Vorgänge beim Verbrennen von Holz

Die Verbrennung von Holz ist gekennzeichnet durch ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Phänomene des Wärme- und Stofftransports sowie chemischer Reaktionen, Phasenänderung und Sorption/Desorption. Zur Veranschaulichung der Verbrennungsprozesse sollte man sich Holz auf mikroskopischer Ebene als ein System von Poren in einem Feststoff vorstellen. Bei der Pyrolyse/Verbrennung entweichen ca. 80% der Holzmasse als flüchtige brennbare Stoffe. Diese Stoffe verlassen das Holz durch die allmählich größer werdenden Poren. Die für die Pyrolyse notwendige Wärme muss in das Holzinere gelangen, also in genau entgegengesetzter Richtung zu den flüchtigen Stoffen.

#### **Aufheizung**

Damit die Pyrolyse beginnen kann, muss dem Holz von außen Wärme zugeführt werden. Zuerst steigt die Temperatur aber es finden noch keine stofflichen Veränderungen statt. Die Aufheizung kann durch Strahlung geschehen oder auch durch heiße Gase, die am Holz entlang strömen. Mit steigender Temperatur wird es zunehmend aufwändiger, die Aufwärmung des Holzes zu bilanzieren, denn es muss mit Verdampfungsenthalpie von Wasser, Veränderung der Feststoffdichte und Porengröße, sowie mit einer Konvektion aus dem Porensystem Holz hinaus gerechnet werden.

#### **Trocknung**

Wasser ist in Holz nicht chemisch sondern nur kapillar gebunden [12]. Vorreiter [11] beschreibt bei mikroskopischen Studien eine Porengrößenverteilung mit drei Abstufungen. Dennoch sind die meisten gemessenen Sorptionsisothermen kontinuierlich: Mit abnehmendem Feuchtegrad wird der benötigte Kapillardruck stetig größer, ohne dass Rastpunkte erkennbar sind. Rummer [13] gibt einen Überblick über verbreitete Trocknungsmodelle mit vertretbarem numerischem Aufwand. Alle Modelle berücksichtigen Phasenwechsel, Konvektion und Transport der Dampfphase aus dem Holz hinaus. Einige Modelle behandeln darüber hinaus auch den Transport von flüssigem Wasser. Der Wassergehalt kann den Start der



Verbrennung — also den Zeitpunkt, bei dem sich das Pyrolysegas entzündet — verzögern ([14],[15],[16]). In dieser Arbeit wurden mehrfach im Exsikkator getrocknete Buchenproben verwendet. Man kann also von einer äußerst geringen Restfeuchte ausgehen, die von Probe zu Probe konstant ist.

## Pyrolyse

Weil es immer wieder zu Missverständnissen zwischen den Begriffen *Pyrolyse*, *Holzvergasung* und *Holzentsgasung* kommt, werden hier die einzelnen Definitionen zunächst erläutert:

Manche Autoren verstehen unter Vergasung die Pyrolyse und partielle Verbrennung von Holz in sauerstoffhaltiger Umgebung. Im Gegenzug verwenden diese Autoren die Begriffe Pyrolyse oder Entgasung nur für die Zersetzung des Holzes unter Abwesenheit von Sauerstoff. Manche beschränken den Begriff Pyrolyse sogar auf die Pyrolyse in inerte Atmosphäre, wie zum Beispiel in reinem Stickstoff. Nur die Pyrolyse in Verbrennungsabgas, in dem sich kein Sauerstoff mehr befindet wäre nach dieser Definition keine Entgasung. Andere Autoren meinen mit Pyrolyse die thermische Zersetzung von Holz ungeachtet davon welche Zusammensetzung das Umgebungsgas hat. Unter dem Begriff Vergasung verstehen diese Autoren die Erzeugung von Synthesegas aus Holz und einem Vergasungsmittel, normalerweise Wasserdampf.

Im vorliegenden Experiment werden die Holzproben einem Gas ausgesetzt, das hauptsächlich aus Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser besteht. Je nach Versuch befindet sich auch Sauerstoff im Versorgungsgas. Vergasungsreaktionen nach der Definition *Synthesegas* werden auch dann in gewissem Maß ablaufen, wenn sich kein molekularer Sauerstoff im Versorgungsgas befindet. Da die Definition *Anoder Abwesenheit von Sauerstoff* aber gebräuchlicher ist, wird sie im Weiteren verwendet (wohl wissend um den Umstand, dass Reformierungs- oder Shiftreaktionen im vorliegenden Experiment ablaufen können). Wenn man sich weiterhin überlegt, dass sich während der Zersetzung eine Konvektion aus dem Holz hinaus einstellt und dass deswegen Sauerstoff nur in sehr begrenzter Konzentration an den Ort der Zersetzung gelangen kann, so kann man die Zersetzungs Vorgänge im Inneren des Holzes mit Pyrolyse bezeichnen, auch wenn Sauerstoff im Umgebungsgas anwesend ist.

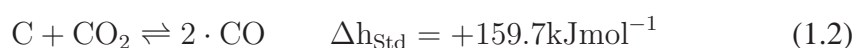
Die Pyrolyse, die thermische Zersetzung des Holzes, beginnt ab ungefähr 680K. Der Feststoff wird dabei in flüchtige Bestandteile umgewandelt. Die genauen Vorgänge bei der Pyrolyse sind nicht bekannt. Seit dem Erscheinen von *Coal* [17], dem Standardwerk von van Krevelen, geht man von einem Metaplastzustand als Zwischenstufe aus. Die Polymere werden an ihren schwächsten Brücken

gecrackt und verbleiben zunächst als kleine lose Fragmente im Holz, aus denen viele höhermolekulare Stoffe verdampfen. Werden diese Stoffe durch Konvektion zügig weg transportiert, so bilden sie die Teerfraktion. Auf ihrem Weg aus dem Holz und durch die heiße Randzone können sie sich noch einmal aufspalten und kleinere Spezies bilden. Tatsächlich ist die Teerausbeute umso größer, je kleiner die Holzproben und also auch die Transportlimitierungen im jeweiligen Versuch sind [18] [19]. Besteht eine Transportlimitierung (oder steigt die Temperatur sehr schnell), dann bleibt dem Metaplast genügend Zeit (oder hohe Reaktionsgeschwindigkeit), um neue Verbindungen mit sich selbst und dem umliegenden verbliebenen Feststoff auf zu bauen und niedermolekulare Nebengruppen ab zu spalten, die das Holz als Gas ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , ...) verlassen [20]. Je nach vorherrschender Temperatur werden zwischen 60 und 90% des Holzes pyrolysiert. Zurück bleibt Koks, der nach Abklingen der Pyrolyse durch heterogene Reaktionen abgebaut werden kann. Die Pyrolyse verläuft temperaturkontrolliert. Tinney [21] verbrennt Rundhölzer von 7mm Durchmesser und misst im Innern während der Hauptpyrolysephase einen Überdruck von 0.3 bar. Es entsteht die schon weiter oben erwähnte Konvektion aus dem Porensystem Holz hinaus. Während der Pyrolysephase ist die Diffusion und Wärmeleitung in das Holz hinein erschwert. Die Pyrolysezone — bei Temperaturen über 1200K eine dünne Zone ähnlich einer vollständigen Phasenänderung [14] — hält sich auf ihrer Bewegung ins Innere bis zu einem gewissen Grad selbst die Temperatur, weil mit der abtransportierten Masse auch sehr viel Wärmekapazität das Holz verlässt. Es ist schwierig, eine einmal gestartete Pyrolyse von außen zu steuern.

Pyrolysemodelle reichen von Einschrittreaktionen [22], über die Formulierung einiger Konkurrenzreaktionen zu Methan, Kohlenmonoxid, Teer usw. [23], über die Identifizierung verschiedener Randbedingungs-Bereiche, bei denen die Zersetzung eines einzelnen Holzbestandteils (Zellulose, Polyosen) dominiert [18], bis hin zu aufwändigen Netz- und Perkolationsansätzen [24].

### Abbrand des restlichen Kokes

Nach der Pyrolyse bleibt Koks (Holzkohle) zurück. Dieser Koks kann heterogen, d.h. direkt aus dem Feststoff heraus verbrannt werden. Der Übergang von Kohlenstoff aus dem Feststoffgitter in den gasförmigen Zustand wird dabei über OH-Radikale erreicht, die mit dem Koks zu CHO-Radikalen reagieren. Oft wird aber folgende Brutto-Reaktion angegeben [7]:



Geschwindigkeitsbestimmend für den Abbrand ist allerdings nicht der Verbren-

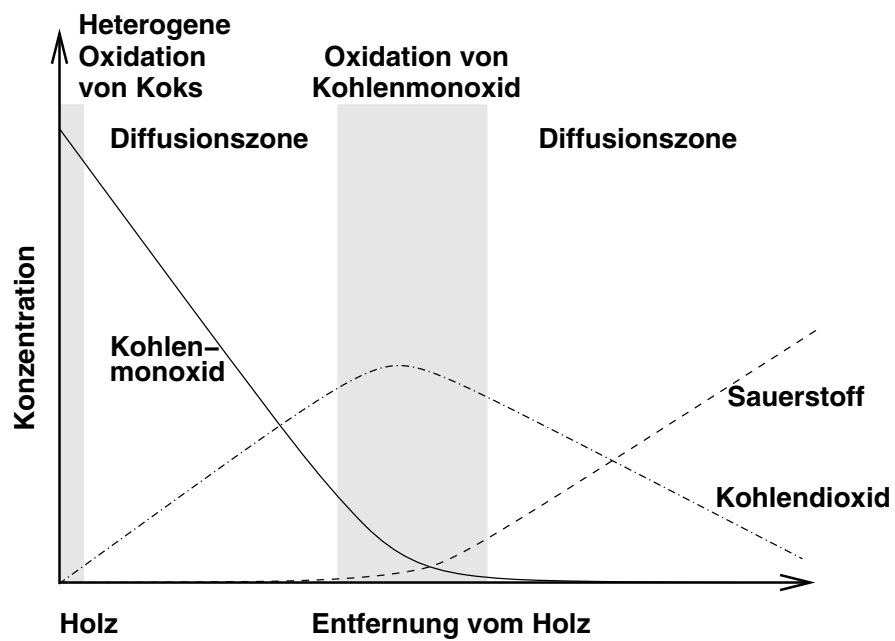


Abbildung 1.4: Qualitative Verläufe von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff in der direkten Umgebung eines Holzkohlestücks während des heterogenen Holzkohleabbrands. Der Sauerstoff gelangt i.d.R. nicht bis zum Feststoff, sondern reagiert schon kurz vorher mit Kohlenmonoxid.

nungsmechanismus selbst, sondern der langsamere diffusive Transport von Edukten, Produkten und Wärme im Porensystem der Holzkohle [25]. Der grobe örtliche Konzentrationsverlauf der Reaktanden ist in Abbildung 1.4 skizziert. Daraus folgt zum einen, dass der heterogene Holzkohleabbrand erst dann einsetzen kann, nachdem Konvektion aufgrund Pyrolyse so weit abgeklungen ist, dass Diffusion in die Holzkohle möglich ist. Zum anderen ist der Holzkohleabbrand im Gegensatz zur Pyrolyse nicht nur temperaturkontrolliert, sondern auch eine Funktion der Sauerstoffkonzentration, des Thiele-Moduls (Verhältniskennzahl zwischen Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit), der Porentortuosität und vielen anderen Parametern. Der heterogene Ausbrand ist also besser beherrschbar als die Pyrolysephase. Erstmals ist hier in einem konventionellen Ofen ein Teillastbetrieb möglich, denn weder verlöscht das Glutbett mangels Temperatur noch *geht* die Verbrennung *durch*.

### **Vergasung**

Unter Zugabe von Wasser, Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid soll aus dem Holz möglichst reines Synthesegas ( $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ) oder Methan erzeugt werden. Koks fungiert dabei als Kohlenstofflieferant. Die *Vergasung*, also die Erzeugung von Synthesegas, kann durch heterogene Reaktion am Feststoff Holz oder auch durch katalytische Umwandlung an Aerosolen geschehen. Die beteiligten Reaktionen nennen sich Wassergas-Shift-Reaktion, Dampfreformierung, Boudouardgleichgewicht und Methanisierung von Wasserstoff. Sie sind größtenteils Gleichgewichts- und diffusionskontrolliert. Nach dem zweiten Weltkrieg wurden vorübergehend Verbrennungsmotoren mit Holzgas betrieben. Als Vergasungsmittel diente dabei Wasserdampf. Vergasung und Pyrolyse als Wärmelieferant fanden zumeist in einem gemeinsamen Kessel statt, weshalb neben dem Synthesegas auch viele Pyrolyseprodukte den Motor erreichten. Teer und Essigsäure wurden mit Hilfe von Spanfiltern oder Waschflaschen abgeschieden [26]. In dieser Arbeit werden die Holzproben einem Gas ausgesetzt, das hauptsächlich aus Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser besteht. Je nach Versuch befindet sich auch Sauerstoff im Versorgungsgas. Vergasungsreaktionen können demnach im vorliegenden Experiment ablaufen, so, wie sie auch immer in einem Holzofen ablaufen können.

### **Ausbrand des Pyrolysegases**

Pyrolysegas ist ein Gemisch aus vielen Zersetzungsprodukten, hauptsächlich Kohlenmonoxid, Methan und Propanon. Nach seinem Austritt aus der Holzoberfläche kann es sich mit Sauerstoff mischen und sich entzünden. Verbrennt das Pyrolysegas in der Nähe des Holzes, dann koppelt die freigesetzte Reaktionsenthalpie

zurück auf die Temperatur im Holz und die Pyrolyse im Inneren des Holzes beschleunigt sich. So kann man durch Erhöhen der Luftzufuhr sogar fettere Bedingungen erzeugen. Bei Holzöfen ohne gestufte Feuerung (räumliche Trennung von Pyrolyse und Ausbrand der Pyrolyseprodukte) und ohne Luftvorwärmung gilt die Faustregel *80% Primärluft, 20% Sekundärluft* [2]. Diese Faustregel verhindert das Verlöschen der Feuerung, nicht aber das schlechte Äquivalenzverhältnis.

### **Gleichzeitigkeit der Phänomene**

Die Gleichzeitigkeit der oben beschriebenen Vorgänge stellt sowohl für Modellierung der Holzverbrennung als auch die Verfahrensführung eine Herausforderung dar. Die Brennstoffschichtung in einem Ofen ist zumeist inhomogen, die Holzstücke sind groß und stellen Transportlimitierungen für flüchtige Stoffe dar. Das Haufwerk bietet inhomogene Strömungspfade für die Verbrennungsluft und Abgase. Dies ist ein Grund für das hier vorgestellte abstrahierte Detailexperiment.

## **1.4 Pyrolyse- und Verbrennungsprodukte**

Wie schon in Abschnitt 1.3 erwähnt, hängt die Zusammensetzung des emittierten Gases stark von der Verweilzeit im Metaplast-Zustand ab. Kürzere Verweilzeit fördert die Freisetzung von höhermolekularen Stoffen wie Teer (Aromaten mit wenigen Ringen und langkettigen oxygenierten Spezies) [18],[20],[19]. Längere Verweilzeit begünstigt dagegen die weitere Zersetzung der Fragmente:

- Die Zellulose wird hauptsächlich transglycosal gespalten: Die einzelnen Pyranoseringe des Zellulosestrangs sind jeweils über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden. Diese Verbindungen werden aufgetrennt. Das dadurch endständig gewordene Verbindungs-Sauerstoffatom erzeugt verschiedene Anhydride durch Bildung eines zweiten Rings außerhalb der Pyranose-Ebene. Diese Anhydride zerfallen weiter zu Furfuralderivaten und aliphatischen Säuren und Ketonen [27]. Der weitere Zerfall von Furfural und Furan zu kleineren Spezies bis hinunter zum CO wurde von Thorton u.a. [28] untersucht.
- Lignin zerfällt zuerst in seine Monomere, die dann nach und nach ihre Nicht-Ring-Gruppen abspalten und als Phenol, Kresole o.ä. das Holz verlassen [29].

So emittiert pyrolysierendes Holz also Aromaten, Furfuralderivate, kleine größtenteils ungesättigte und teiloxygenierte Spezies und Teer. Hauptsächlich aber Kohlenmonoxid und Methan.

# Kapitel 2

## Versuchsaufbau

### 2.1 Forderungen an den Versuchsofen

Wie schon weiter oben (1.3) beschrieben, ist die Holzverbrennung gekennzeichnet durch ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Phänomene. Der Versuchsaufbau muss viele Einflussmöglichkeiten und Nebeneffekte ausschließen, damit die Messergebnisse aussagekräftig werden. Die Forderungen an den Versuchsofen lauten: Möglichst viele Parameter in der Umgebung der Holzprobe (z.B. Temperatur, Gaszusammensetzung und Umströmungsverhältnisse) sollen

- zeitlich und örtlich konstant bleiben,
- definiert sein,
- und die (innerhalb eines Versuchs konstanten) Parameter sollen im interessanten Bereich frei einstellbar sein.

Ein üblicher, einfacher Holzofen erfüllt keine dieser drei Forderungen. Das Glutbett in einem Ofen ist nicht homogen, seine Durchströmung daher unbekannt und von Versuch zu Versuch verschieden. Messungen können deshalb höchstens global erfolgen. Die Pyrolysevorgänge sind von Ort zu Ort mehr oder weniger weit fortgeschritten. Außerdem ist das Brennholz der einzige Energielieferant im Ofen. Wenn man Versuche mit langsamer Pyrolyse fährt, dann kann die Temperatur zum Erhalten der Zersetzungs Vorgänge unterschritten werden und der Ofen verlischt. Ein *Teillastbetrieb* ist demnach schlecht realisierbar. Diese Forderungen führen zu einem Versuchskonzept mit externer Wärmequelle. Diese Wärmequelle soll unabhängig von den Vorgängen am Holz sein. Sie soll frei einstellbar und konstant in ihrer Wirkung sein und zudem keinerlei Stoffe erzeugen, die auch das Holz

bei seiner Zersetzung emittiert. Es gibt viele solcher extern beheizter Pyrolyseversuche: Meist wird eine Probe von Sägespänen von einem Inertgas umströmt, dessen Temperatur man innerhalb von einigen Stunden erhöht. Diese Experimente sind sinnvoll im Zusammenhang mit ihren jeweiligen Fragestellungen. Besonders die Ausbeute an höher siedenden Stoffen, allen voran die Ligninmonomere, ist sehr hoch. Außerdem können genaue quantitative Angaben zu verschiedenen Produkten gemacht werden. Zum Beispiel zur Teerfraktion oder den Ausbeuten an Kohlenmonoxid [18]. Die Steuerbarkeit der Bedingungen ist sehr gut bei diesen voll abstrahierten Versuchen. Außerdem kann man mehrere Proben unter identischen Bedingungen zersetzen, die Produkte aufkonzentrieren und dann quantitativ bestimmen, zum Beispiel mit dem Purge&Trap-Verfahren. Im vorliegenden Versuch sollen die Versuchsbedingungen zwar konstanter gehalten werden als dies in einem Ofen möglich ist, die grundlegenden Randbedingungen aber sollen denen eines realen Ofens so weit wie möglich entsprechen. Die Holzprobe soll schnell aufgeheizt und in einer reaktiven Umgebung pyrolysiert werden. Das die Probe umströmende Gas soll nicht nur Luft sondern bereits Verbrennungsprodukte wie Wasserdampf und Kohlendioxid enthalten. Außerdem liegt das Augenmerk dieser Versuche auf einer zeitaufgelösten Messung, auch wenn dies zu Lasten der genauen quantitativen Bestimmung geht. Die Forderungen an das Vorliegende Experiment lauten also: Einerseits konstante und kontrollierbare Parameter andererseits aber quasi reale Bedingungen.

## 2.2 Konzept vom Versuchsofen

Die Forderungen aus Abschnitt 2.1 werden dadurch erfüllt, dass nicht eine komplette Holzschüttung betrachtet wird sondern eine einzelne kleine Holzkugel. Die übrige Holzschüttung bzw. das Glutbett des Ofens werden durch eine Versorgungsflamme ersetzt. Das Abgas der Versorgungsflamme soll die Holzprobe mit der gewünschten Temperatur, Gaszusammensetzung und Umströmungsgeschwindigkeit versorgen. Diese Flamme soll stetig und laminar brennen. Sie soll auf einer hinreichend breiten Fläche einheitlich brennen, damit sich Randzoneneffekte nicht auf die Holzprobe auswirken. Und sie soll selbst keinerlei Partikel oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe emittieren, die mit den Stoffen aus der Holzkugel verwechselt werden könnten. Dieses Konzept führt zu einem Versuchsaufbau, wie er in Abbildung 2.1 skizziert ist.



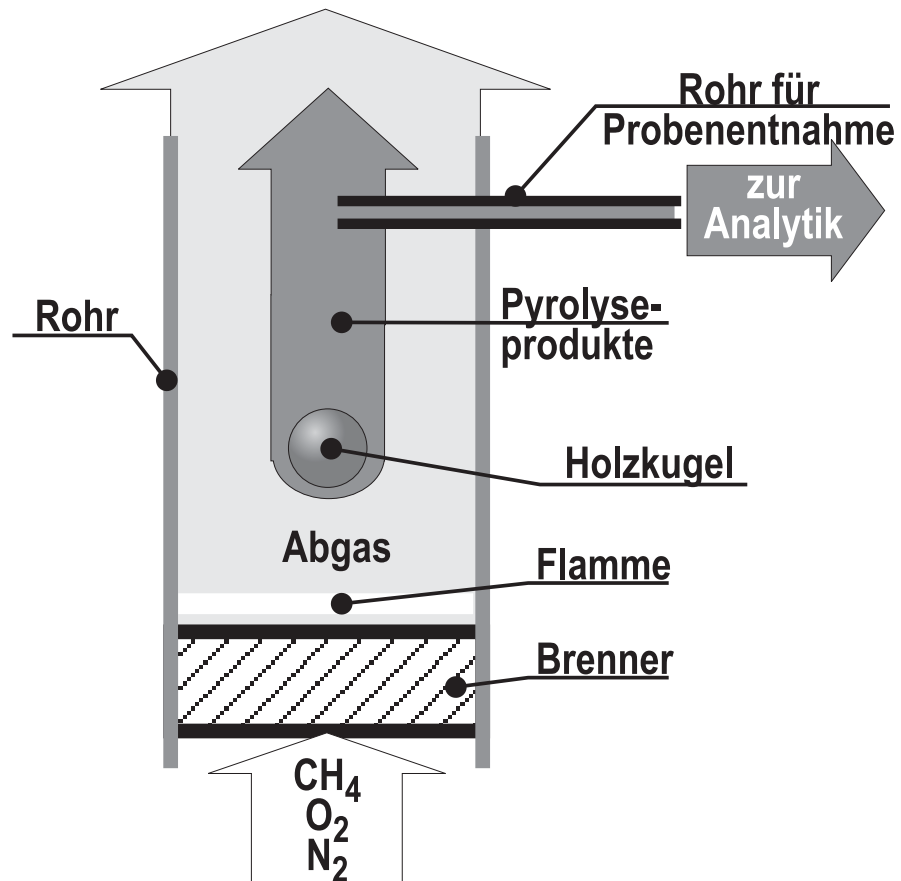


Abbildung 2.1: Prinzip des Versuchsaufbaus

## 2.3 Komponenten des experimentellen Aufbaus

### Das Gehäuse

Um das Experiment von Falschluf abzusichern, wird es in einem vertikalen Rohr durchgeführt. Das Rohr hat einen Innendurchmesser von 150mm, eine Wandstärke von 10mm und eine Länge von 1500mm. Es besitzt ein Sichtfenster zum Überwachen des Versuchsablaufs und einen Stutzen zum schnellen Einbringen und exakten Positionieren der Holzprobe. Ferner sind einige Blindflansche angebracht. Statt der Blindflansche können hinterspülte Sichtfenster und eine Strahlfalle montiert werden. So kann bei Bedarf ein Laserlichtschnitt in den Brennraum eingekoppelt und rechtwinklig dazu LIF- oder Mie-Streuung detektiert werden. Dem Stutzen für den Kugelhalter 180° gegenüber befinden sich mehrere Gewindedurchbrüche mit Durchschraubfittings. Durch sie können Kapillarrohre zum Ziehen von Gasproben über oder an die Holzkugel gebracht werden. Das Rohr besteht aus Aluminium. Wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit von Aluminium nimmt das Rohr im Versuch eine homogene Temperaturverteilung an. Es wird elektrisch auf 285°C thermostatisiert, um Rückströmungen aufgrund radialer Temperaturunterschiede im Inneren zu vermeiden. Zur Umgebung hin ist das Rohr mit aluminiumkaschierter Stahlwolle isoliert.

Das Rohr ist nach oben hin offen und das Abgas kann frei austreten. In ca. 20cm über dem Rohrende befindet sich eine Abzugshaube.

### Die Holzproben

Die Holzproben sind kugelförmig, weil die Umströmung einer Kugel gut definiert ist. Der Durchmesser der Holzkugeln beträgt 25mm. Das ist klein gegenüber der Stützflamme aber groß genug, um von einer wirklichkeitsgetreuen Holzform sprechen zu können. Die Holzart Buche wurde gewählt, weil sie besonders homogen ist und Probe-zu-Probe-Schwankungen in den Messungen klein ausfallen. Zudem ist die Buche in Baden-Württemberg ein häufig anzutreffender Baum. Es hätte aber auch eine beliebige andere Holzart gewählt werden können, weil sich die Hölzer in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht stark unterscheiden [4]. Vor den Versuchen werden die Holzproben mehrmals im Exsikkator getrocknet und haben dann eine Masse zwischen fünf und sechs Gramm. Die Kugeln sind mittig durchbohrt und werden während des Versuchs von einer M3-Gewindestange gehalten. Zur Fixierung dienen zwei Muttern links und rechts von der Kugel. Die Gewindestange endet in einem Handknopf mit Anschlag, der genau in den Probenaufgabestutzen passt.

### Die Stützflamme

Die Holzproben werden mit einer heißen oxidativen Atmosphäre versorgt, ähnlich den Bedingungen eines Ofens, allerdings konstanter als in einem Ofen. Diese Aufgabe übernimmt ein spezieller Flachflammenbrenner, der nach Angaben von Jander [30] gebaut wurde. Eine Prinzipskizze zeigt Abbildung 2.2.

Das vorgemischte Gas strömt in das Innere des Brenners mittels zweier Kupferrohre. Die Rohrenden sind um  $90^\circ$  gebogen und lassen das Gas parallel zum Brennerboden ausströmen. Auf diese Weise wird der Längsimpuls vernichtet, den das Gas bei hohen Volumenströmen aus der Rohrleitung mitbringt. Zudem ist der gesamte Innenraum mit inerten Glaskugeln gefüllt, was die Strömungsgeschwindigkeit zusätzlich vereinheitlicht. Aus dem Brennerinnenraum gelangt das Gas durch den Flammhalter nach außen. Als Flammhalter dient eine poröse Messingplatte, in die eine Kühlschlange eingesintert ist. Der Strömungswiderstand der Sinterplatte sorgt für einheitliche Strömungsverhältnisse: Das Gas tritt überall mit der gleichen Geschwindigkeit senkrecht zur Plattenoberfläche aus. Ca. 0.5 mm über der Sinterplatte befindet sich die stationäre Vormischflamme. Eine vorgemischte Methan/Luft-Flamme erreicht maximal (bei leicht fetter Mischung  $\lambda \approx 0.95$ ) eine Geschwindigkeit von ungefähr  $45\text{cm s}^{-1}$  [31]. Das Gas strömt bei den vorliegenden Experimenten aber mit deutlich weniger als  $10\text{cm s}^{-1}$  aus der Sinterplatte. Die Flamme schlägt also in die Leitung zurück, wenn man sie nicht in geeigneter Weise daran hindert. Diese *Flammhaltung* übernimmt die Sinterplatte. Je näher die Flamme der gekühlten Sinterplatte kommt, umso kleiner wird die Flammtemperatur und dadurch auch die Flammengeschwindigkeit. Auf der Sinterplatte bildet sich also eine flache, laminare und vorgemischte Flamme von 12cm Durchmesser, die keine Partikel erzeugt und unverbrannte Kohlenwasserstoffe nur in vernachlässigbarer Menge ausstößt. Beides wurde durch mehrmalige Messungen bestätigt. Zudem ist die laminare Vormischflamme aus vielen Veröffentlichungen (z.B. [32],[33],[34]) genau bekannt und wird oft zum Kalibrieren von neuen Messverfahren benutzt. Bei mageren Mischungsverhältnissen ( $\lambda \geq 1$ ) liegt die Konzentration von Restmethan unter der Nachweisgrenze des hier benutzten Messaufbaus. Der Brenner wird mit einem Gemisch aus den Gasen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  betrieben. Die Volumenströme aller drei Gase können unabhängig voneinander eingestellt werden. Abbildung 2.3 zeigt den Brenner mit pyrolysierender Holzkugel. Für das Foto wurde auf das umhüllende Rohr verzichtet. Deshalb ist der gezeigte Versuch in Hinblick auf Falschluf, Turbulenzverhältnisse, Position der Probe u.v.m. nicht identisch mit den eigentlichen Experimenten und soll nur einen bildlichen Eindruck vermitteln.

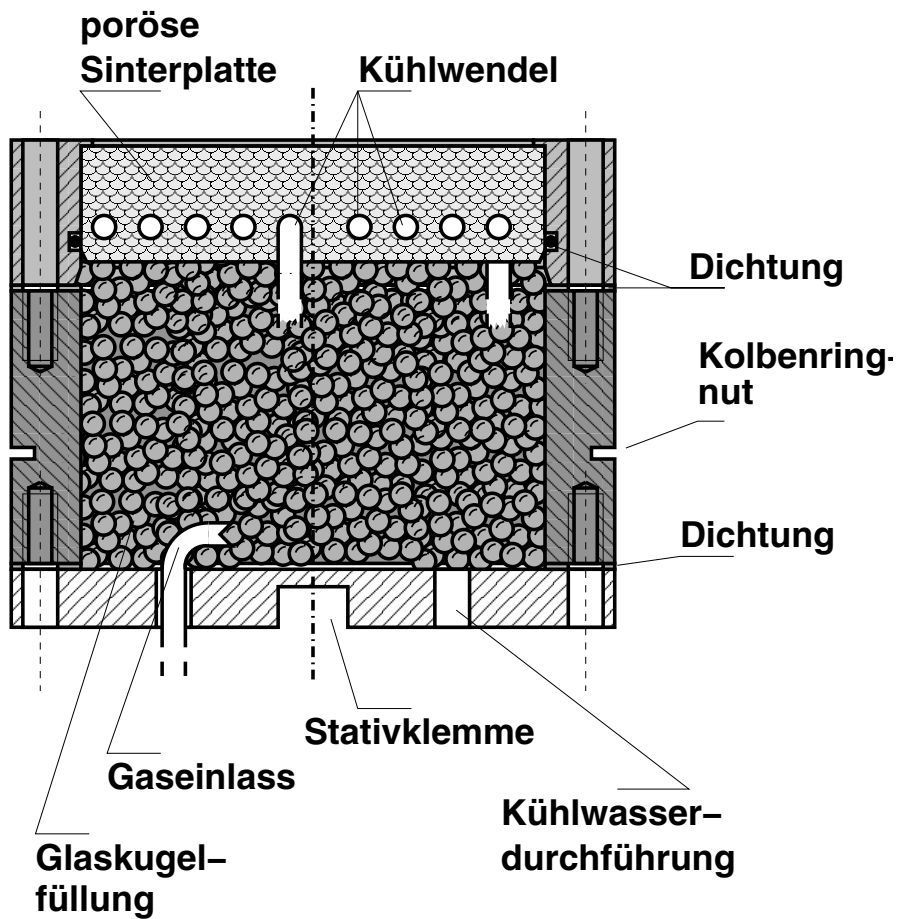


Abbildung 2.2: Prinzipskizze des Stützbrenners



Abbildung 2.3: Holzprobe über der blauen Versorgungsflamme. Für die Fotografie wurde der experimentelle Aufwand auf das Wesentliche beschränkt (Keine Abschirmung von Falschluf, keine Strömungsvereinheitlichung, keine definierte Einspannung und Flammenabstand, zu mageres Versorgungsgas, zu starke Gewindestange u.v.m.) und das Holz von Hand über den Brenner gehalten. Das eigentliche Experiment ist weniger spektakulär, dafür aber definierter.

## 2.4 Versuchsbedingungen

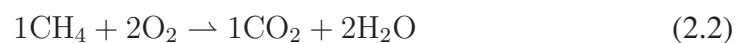
### Eigenschaften des Stützgases

Ab zirka 720K wird läuft die Pyrolyse so schnell ab, dass eine Flamme aufrechterhalten werden kann (Shafizadeh [35] und Serio [23]). Deshalb stellt diese Temperatur die untere Grenze für technische Anwendungen dar. Ab 1300K verzeichnen beide Autoren keine weitere Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit mit der Temperatur mehr. Die vorliegenden Versuche finden bei Temperaturen statt, die den interessanten Bereich abdecken, bei 773K, 923K und 1073K. Um die Temperatur zu verändern, wird der Brenner axial im Rohr bewegt und so in einen geeigneten Abstand zur Holzprobe gebracht. Der Brenner ist gegen das Rohr mit einem Kolbenringlabyrinth abgedichtet. Beim Start eines Experiments soll sich der gesamte Apparat bereits im thermischen Gleichgewicht befinden. Darum wird der Ofen vor den Experimenten 60min lang elektrisch vorgeheizt und dann bei 560K thermostatisiert. Zusätzlich wird die Stützflamme 5min vor jedem einzelnen Experiment gezündet.

Der Volumenstrom wird so gewählt, dass auf Höhe der Holzprobe stets der gleiche Stützgasvolumenstrom von  $1.2 \cdot 10^{-3} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$  herrscht. Das entspricht einer mittleren Geschwindigkeit von  $6.6 \text{m s}^{-1}$ . Je nach eingestellter Temperatur werden also  $\dot{N}_{gesamt}^{ab} = 1.83, 1.53$  und  $1.32 \text{mmol s}^{-1}$  verbrannten Stützgases benötigt. Die Gase  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CH}_4$  für den Versorgungsbrenner werden unabhängig voneinander dosiert und können in beliebigem Verhältnis gemischt werden. Insbesondere kann überschüssiger Sauerstoff in das Gas gegeben werden, der hinter der Versorgungsflamme noch zur Verfügung steht. Die gesamte Gasmenge vor der Flamme ist die Summe der drei Edukte:

$$\dot{N}_{gesamt}^{zu} = \dot{N}_{\text{CH}_4}^{zu} + \dot{N}_{\text{O}_2}^{zu} + \dot{N}_{\text{N}_2}^{zu} \quad (2.1)$$

Weil die Methanverbrennung eine molzahlkonstante Reaktion ist,



ist die Gesamtmenge vor der Flamme gleich der Gesamtmenge hinter der Flamme.

$$\dot{N}_{gesamt}^{zu} = \dot{N}_{gesamt}^{ab} \quad (2.3)$$

Der Sauerstoffstrom setzt sich zusammen aus dem stöchiometrisch benötigten Strom (zweimal Methanstrom) und der überschüssigen Sauerstoffmenge,  $\dot{N}_{\text{O}_2}^{\text{Überschuss}}$ , die hinter der Flamme noch anwesend sein soll.

$$\dot{N}_{\text{O}_2}^{zu} = 2 \cdot \dot{N}_{\text{CH}_4}^{zu} + \dot{N}_{\text{O}_2}^{\text{Überschuss}} \quad (2.4)$$

Ausgangspunkt für den Stickstoffstrom ist das  $N_2/O_2$ -Verhältnis von Luft. In gleichem Maß wie der Sauerstoffüberschuss ansteigt wird Stickstoff zurück geregelt, so dass der gesamte Volumenstrom an der Holzprobe konstant bleibt.

$$\dot{N}_{N_2}^{\text{zu}} = \frac{2 \cdot 0.79}{0.21} \dot{N}_{CH_4}^{\text{zu}} - \dot{N}_{O_2}^{\text{Überschuss}} \quad (2.5)$$

Mit einem vorgegebenen Gesamtstrom berechnet man den Methanstrom:

$$\dot{N}_{CH_4}^{\text{zu}} = \dot{N}_{\text{gesamt}} \cdot \left( 3 + \frac{2 \cdot 0.79}{0.21} \right)^{-1} \quad (2.6)$$

Gemessen wird bei Sauerstoffüberschüssen von 0, 0.125 und 0.25. mmol/s. Die Zusammensetzung der Ströme vor der Stützflamme zeigt Tabelle 2.1. Daraus resultieren Molenbrüche hinter der Stützflamme gemäß Tabelle 2.2.

### Konstanz der Bedingungen

Bei ersten Versuchen traten zeitliche Temperaturschwankungen an der Messstelle auf. Die Temperatur variierte innerhalb von mehreren Sekunden um über 100K. Im oberen Diagramm von Abbildung 2.4 ist ein typischer Temperaturverlauf zu sehen. Mehrere Maßnahmen zum Unterbinden dieser Schwankungen schlugen fehl. Vermutlich werden die Temperaturschwankungen von radialen Temperaturunterschieden im Rohr hervorgerufen. Wegen Wärmeübergang vom Gas ins kühle Rohr kommt es zu einem radialen Temperaturabfall und in der Folge zu unterschiedlichen Auftriebskräften je nach radialer Position. Wenn die Auftriebskräfte in die Größenordnung der viskosen Kräfte reichen, dann kann es zu Rückströmungen im Bereich der Rohrwand kommen. In der Praxis werden sich Wirbel ausbilden. Ein einfaches Modell soll Aufschluss über dieses Rückströmverhalten geben. Gemäß Abbildung 2.5 wird das Gas in viele konzentrische Bilanzelemente vom

O <sub>2</sub> -übersch. mmol s <sup>-1</sup>	773 K			923 K			1073 K		
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
0	19.16	5.09	2.55	16.04	4.26	2.13	13.8	3.67	1.83
1/8	17.33	6.92	2.55	14.22	6.09	2.13	11.98	5.50	1.83
1/4	15.5	8.75	2.55	12.39	7.92	2.13	10.15	7.32	1.83
3/8	13.67	10.57	2.55	10.56	9.75	2.13	8.32	9.15	1.83
1/2	11.85	12.4	2.55	8.74	11.57	2.13	6.48	10.98	1.83

Tabelle 2.1: Volumenströme der Stützgaskomponenten norm-l s<sup>-1</sup> bei verschiedenen Temperaturen und gewünschten Sauerstoffströmen vor der Stützflamme.

Temp	O <sub>2</sub> -überschuss mmol s <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Neon	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe
773K	0	0.6971	0	0	0.0249	0.0927	0.1853	1
		17.7216	0	0	0.6332	2.3554	4.7108	25.421
	1/8	0.6306	0.0665	0	0.0249	0.0927	0.1853	1
		16.0312	1.6904	0	0.6332	2.3554	4.7108	25.421
	1/4	0.5641	0.133	0	0.0249	0.0927	0.1853	1
		14.3408	3.3807	0	0.0332	2.3554	4.7108	25.421
923K	0	0.6938	0	0	0.0296	0.0922	0.1844	1
		17.6363	0	0	0.7524	2.3441	4.6881	25.421
	1/8	0.6148	0.079	0	0.0296	0.0922	0.1844	1
		15.6277	2.0087	0	0.7524	2.3441	4.6881	25.421
	1/4	0.5357	0.158	0	0.0296	0.0922	0.1844	1
		13.619	4.0174	0	0.7524	2.3441	4.6881	25.421
1073K	0	0.6904	0	0	0.0342	0.0918	0.1835	1
		17.5519	0	0	0.8705	2.3328	4.6657	25.421
	1/8	0.599	0.0914	0	0.0342	0.0918	0.1835	1
		15.228	2.3239	0	0.8705	2.3328	3.6657	25.421
	1/4	0.5076	0.1828	0	0.0342	0.0918	0.1835	1
		12.9045	4.6479	0	0.8705	2.3328	4.6657	25.421

Tabelle 2.2: Molenbrüche des Versorgungsgases an der Holzkugel — vollständige Umsetzung von Methan vorausgesetzt. Bei jeder Messung gelangen ca. 25.421 Milimol in den Gaschromatographen. Deshalb sind alle Zeilen sowohl mit dem Faktor eins als auch mit dem Faktor 25.421 multipliziert angegeben.



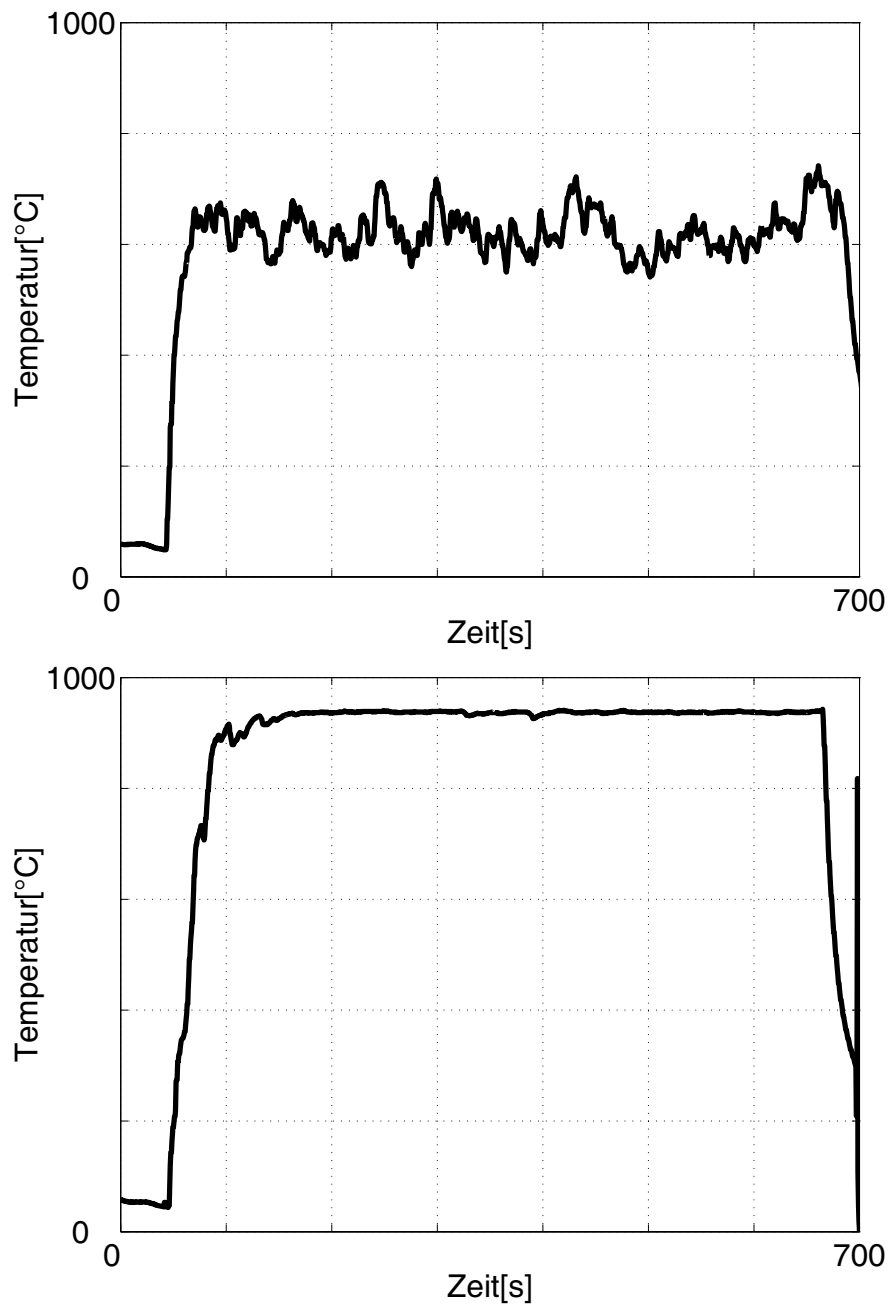
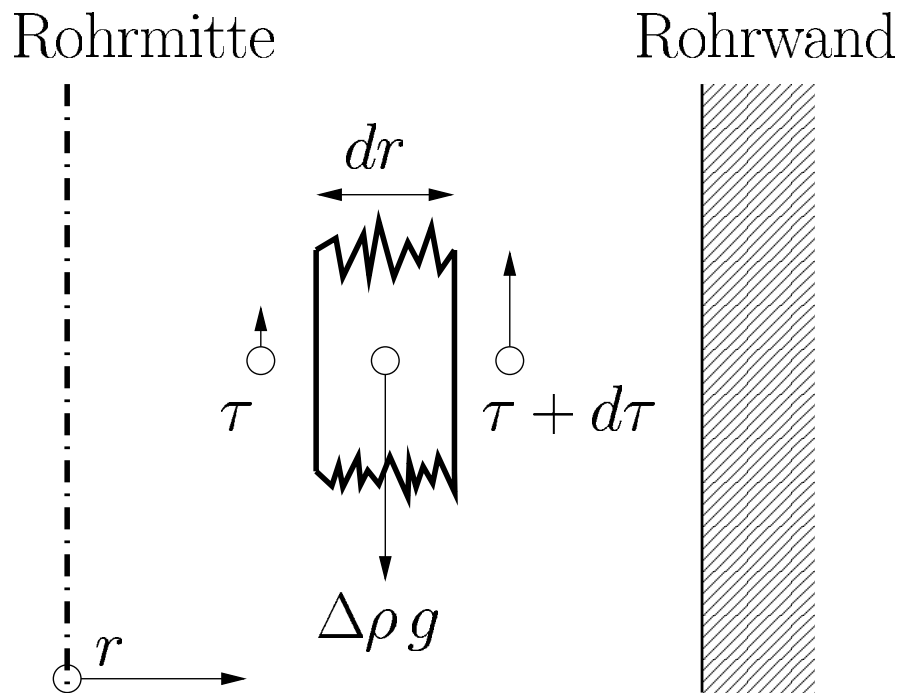


Abbildung 2.4: Zeitlicher Temperaturverlauf am Ort der Holzprobe vor (oberes Bild) und nach (unteres Bild) der Optimierung. Die Volumenströme der Stützgas­komponenten sind jeweils gleich. Die abfallende Temperatur an den rechten Rändern rührt vom Abschalten des Brenners her.

Abbildung 2.5: Ein Fluidbilanzelement mit der radialen Ausdehnung  $dr$ .

Radius  $r$ , der Breite  $dr$  und einer gewissen Höhe aufgeteilt. Voraussetzung für die Rechnung ist eine laminare Strömung entlang des Rohrs ohne Querbewegungen. Bei einem kompressiblen Gas stellt dies eine grobe Vereinfachung der Realität dar. Allerdings sollen hier nur Tendenzen und die Empfindlichkeit des Systems auf verschiedene Maßnahmen ausgelotet werden. Das Augenmerk liegt auf dem Verhältnis von Schwerkraft zu viskosen Kräften. In den Elementen greift die Erdbeschleunigung an und resultiert in einer mehr oder minder großen Gewichtskraft, je nachdem, wie hoch die Dichte des Fluids an der Stelle  $r$  ist. An den Grenzflächen der Elemente herrscht viskose Reibung mit den Nachbarelementen. Das Kräftegleichgewicht an einem Bilanzelement lautet:

$$\frac{d^2v}{dr^2} + \underbrace{\frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial r} \frac{\partial v}{\partial r}}_{\eta=f(T(r))} + \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} - \frac{\rho g}{\eta} - \frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (2.7)$$

Mit der axialen Geschwindigkeit  $v(r)$ , der radialen Koordinate  $r$ , der Viskosität  $\eta(T)$ , der Erdbeschleunigung  $g$  und einer Dichte  $\rho(T)$ . Der axiale Druckabfall,  $\frac{\partial p}{\partial z}$ , wurde so gewählt, dass der gesamte Massenstrom durch das Rohr  $\dot{M} = \int_0^R \rho v 2\pi r dr$  dem bei den Messungen in Bild 2.4 eingestellten Wert von  $1.615 \text{ kg h}^{-1}$  entspricht. Dichte und Viskosität sind Funktionen der Temperatur und wurden für das Abgas

( $\lambda = 1$ ) dem VDI-Wärmeatlas [36] entnommen. Der radiale Temperaturverlauf wurde für diese Rechnung willkürlich aufgeprägt, allerdings in Anlehnung an den tatsächlichen gemessenen radialen Temperaturverlauf (Abbildung 2.6): Von der Rohrmitte bis zu 0.7 des Rohrrinnenradius herrscht eine konstante Temperatur von  $900^\circ\text{C}$ . Weiter außen fällt die Temperatur linear auf den Wert  $T_{Wand}$  an der Rohrwand ab. Die beiden Randbedingungen sind Wandhaftung  $v(R) = 0$  und Symmetrie in der Rohrachse  $\left. \frac{dv}{dr} \right|_0 = 0$ .

Die Gleichung wurde mit einem Schießverfahren gelöst (Druckgradient als Parameter, gesamter Volumenstrom als Zielfunktion). Das Ergebnis der Berechnung ist eine ausgeprägte Rückströmung in der Nähe der Rohrwand. Es sind zwei Maßnahmen denkbar, um die Reibungskräfte des Gases gegenüber der Schwerkraft zu stärken. Die erste Maßnahme besteht in einem Vergrößern des Gesamtmassestromes. Im oberen Diagramm von Abbildung 2.7 sind drei Ergebnisse mit unterschiedlichem Massenstrom dargestellt (Rohrtemperatur  $100^\circ$ ). Man erkennt, dass ein zigfacher Durchfluss benötigt wird, um die negative Geschwindigkeit im Außenbereich merklich zu verkleinern. Das entspräche nicht mehr den Umströmungsverhältnissen in einer technischen Feuerung.

Als zweite Möglichkeit kann die Temperatur des Rohres erhöht werden, um die radialen Dichteunterschiede zu verringern. Das untere Diagramm in Abbildung 2.7 zeigt Ergebnisse bei verschiedenen Wandtemperaturen. Um einen Rückstrom nahezu vollständig zu unterbinden, müsste das Rohr auf  $700^\circ\text{C}$  geheizt werden. Das ist schon vom Schmelzpunkt des Aluminiums her nicht möglich. Allerdings erkennt man, dass schon eine kleine Temperaturerhöhung der kalten Rohrwand eine verhältnismäßig große Wirkung zeigt.

Als sinnvolle Maßnahme gegen die Temperaturschwankungen wurde daher eine Begleitheizung am Apparat installiert. Sie thermostatisiert das Rohr auf  $285^\circ\text{C}$ . Des Weiteren wurden stromabwärts hinter der Holzprobe zwei Lochbleche eingebaut. Der an ihnen entstehende Stau wirkt ebenfalls gegen die unerwünschte Wärmewalze. Mit beiden Maßnahmen gelingt es, die Temperatur im Apparat auf einen zeitlich konstanten Wert zu bringen. Beide Maßnahmen für sich alleine reichen nicht aus. Das Ergebnis der Verbesserungen zeigt Abbildung 2.4 unten. Die Temperaturfluktuationen haben im Vergleich zu Bild 2.4 oben deutlich abgenommen. Darüber hinaus erhöht sich die Erwartungswert der Temperatur. Das ist eine Folge der geringeren radialen Verluste aufgrund der Isolierung, vielleicht aber auch aufgrund geringeren radialen Gasaustauschs.

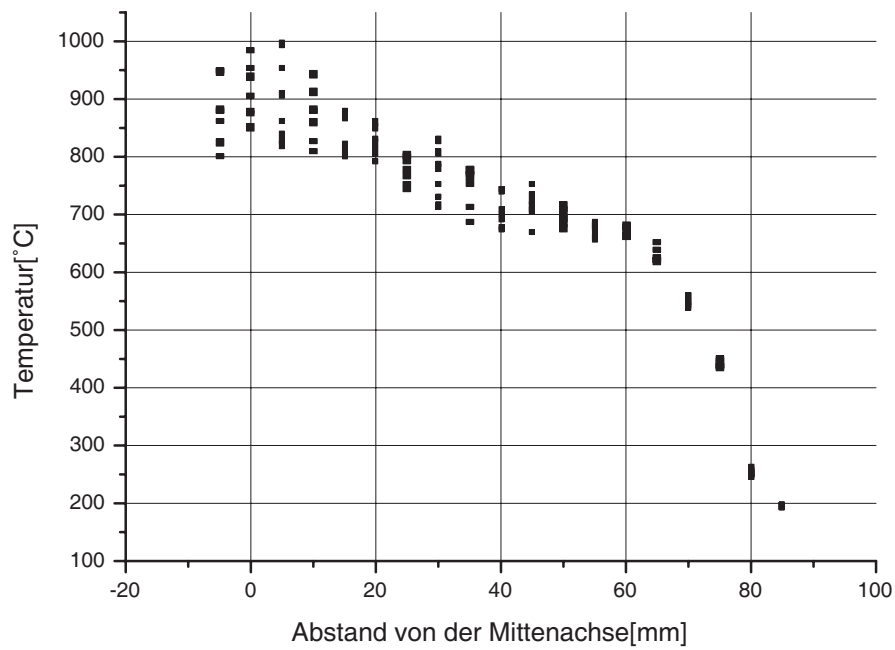


Abbildung 2.6: Radialer Temperaturverlauf auf Höhe der Holzprobe. Zum Zeitpunkt der Messung war der Ofen noch nicht gegen die Temperaturschwankungen optimiert.

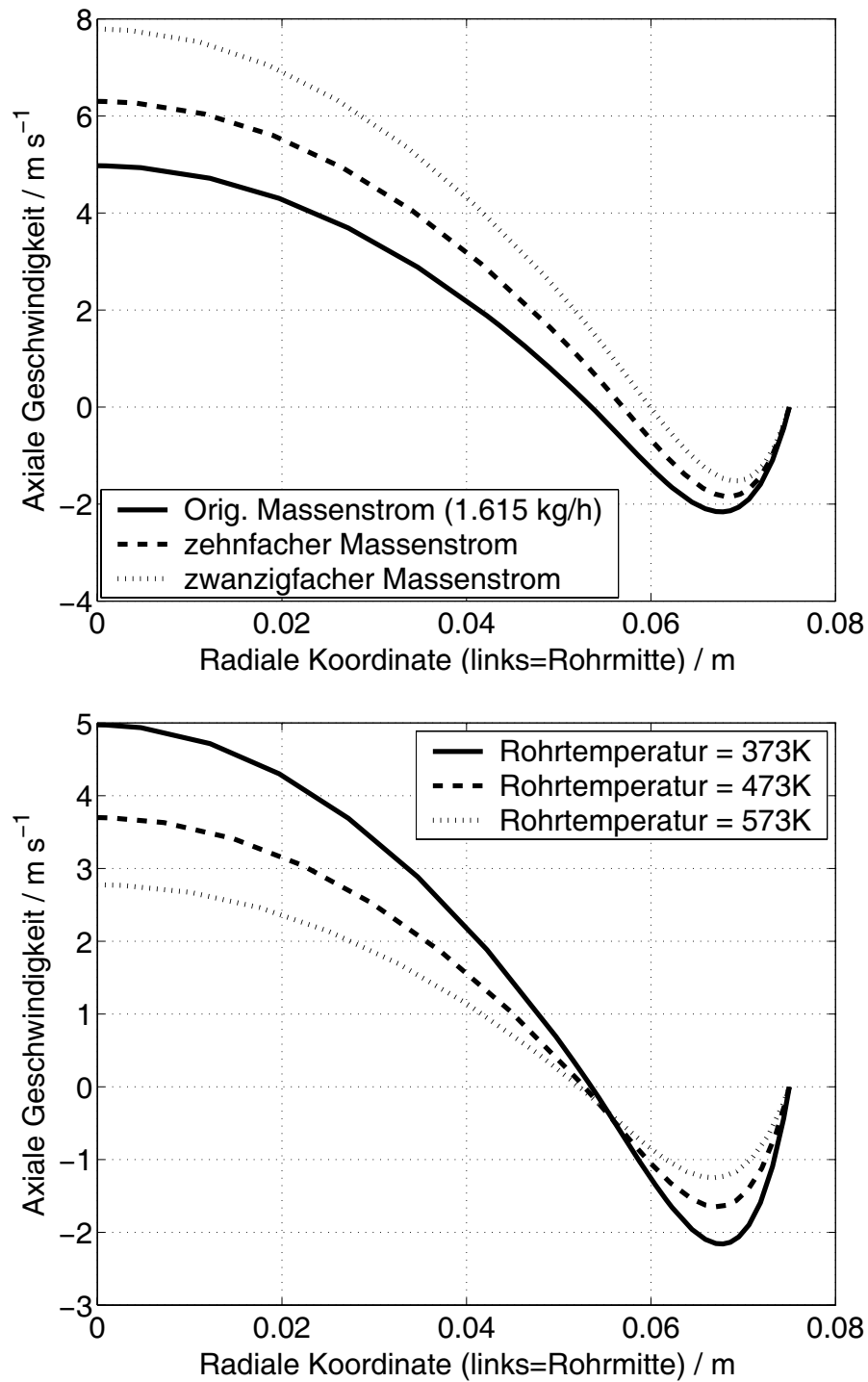


Abbildung 2.7: Geschwindigkeitsprofil, Oben: bei verschiedenen Durchsätzen. Die Temperatur an der Wand beträgt  $100^\circ\text{C}$ . Unten: bei unterschiedlichen Wandtemperaturen. Der Durchsatz beträgt jeweils  $1.615 \text{ kg/h}$ .

# Kapitel 3

## Messung der zeitlichen Massenabnahme

Sowohl Partikelgrößenverteilung als auch Pyrolysegaszusammensetzung verändern sich stark während des Versuchsverlaufs (Abschnitte 4.2 und 5.2). Vom zeitlichen Verlauf des Pyrolysefortschritts kann man auf die Konzentration kondensierbarer Materie im Abgasstrom schließen und diese hat wiederum Einfluss auf die Partikelbildung. Außerdem ist es für die quantitative Modellierung der Holzverbrennung wichtig, den zeitlichen Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit zu kennen.

### 3.1 Vorgehen

Als Maß für die Umsetzungsgeschwindigkeit der Holzproben bietet sich ihre zeitliche Massenabnahme an, die wie folgt gemessen wird: Zuerst wird die Holzkugel zusammen mit einem Becher Wasser gewogen. Dann wird sie über die Stützflamme gebracht. Nach einer gewissen Zeit stoppt man das Experiment und kühlt die Kugel im Wasser ab, um weiteren Massenverlust durch Entgasung zu unterbinden. Das Wasser selbst wärmt sich dabei nur um ca. 10°C auf, so dass Massenverlust durch verdampfendes Wasser vernachlässigt werden kann. Die Differenzwägung zum Anfangszustand ergibt die Masse, welche die Probe bis zum Quenchzeitpunkt schon verloren hat. Mehrere Messungen bei verschiedenen Zeiten führen zu einer Massenabnahmekurve wie in Bild 3.1(Punkte) gezeigt. Bei allen Umsatzverläufen lassen sich drei zeitlich aufeinander folgende Phasen erkennen:

**Aufheizung:** Anfangs verliert die Probe noch keine Masse. In dieser Zeit muss sie zuerst von Umgebungsgas aufgeheizt werden. Diese Phase ist je nach

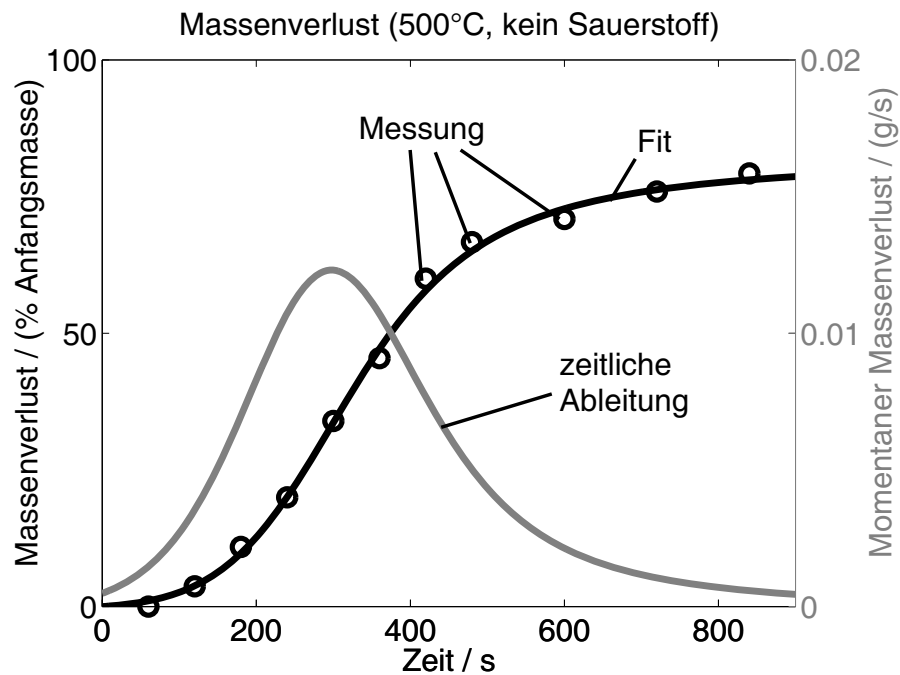


Abbildung 3.1: Schwarz: Gemessene und gefittete Massenabnahme bei 773K und keinem Sauerstoffüberschuss an der Holzprobe. Grau: Ableitung der Massenabnahme (Umsatzgeschwindigkeit)

Gastemperatur und Wärmeübergang an die Probe zwischen wenigen Sekunden bis mehrere Minuten lang. Beim Erreichen von  $\approx 300^\circ\text{C}$  beginnen die Hemizellulosen sich zu zersetzen.

**Pyrolyse:** Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf etwa  $400^\circ\text{C}$  zersetzt sich erstmals die Zellulose. Lignin wird ab  $500^\circ\text{C}$  in beachtenswertem Umfang umgesetzt [35]. Zirka 70 bis 90% der Masse verlassen das Holz als brennbares Gas. Die Pyrolyse ist im Gegensatz zum späteren Feststoffausbrand ein sehr schneller Vorgang und dauert bei vorliegenden Randbedingungen ( $500^\circ\text{C}$  oder mehr) wenige Minuten. In den Umsatzkurven zeigt sich die Pyrolyse im Bereich des steilsten Abschnitts.

**Feststoffabbbrand:** Der verbleibende Koks wird in einer langsamen Oberflächenreaktion abgebaut. Der Umsatz geht auf einen kleinen Wert zurück und verharrt dort einige Minuten. Im Gegensatz zur schnellen Pyrolyse, deren Geschwindigkeit hauptsächlich durch die Temperatur beeinflusst wird, ist der Feststoffausbrand hauptsächlich eine Funktion des Sauerstoffgehalts im Umgebungsgas und daher sehr gut kontrollierbar.

Weil die Massenabnahme nicht kontinuierlich gemessen wurde sondern Probe für Probe, muss man mit einigen Schwankungen von Messwert zu Messwert rechnen. Bei den Versuchen ohne überschüssigen Sauerstoff konnten die Messwerte gut durch einen Hyperbeltangens bzw. eine Lognormalverteilung angenähert werden, wie zum Beispiel in Abbildung 3.1 geschehen. Bei Versuchen mit viel Sauerstoff oder hoher Temperatur führt dies zu verwirrenden Ergebnissen. Daher sind die Daten im Folgenden teilweise ohne Fitkurve dargestellt. Linien zwischen den Messungen dienen nur der Identifikation zusammenhängender Datensätze. Die zeitliche Ableitung der Fitkurven (bzw. Differenzierung zweier zeitlich nebeneinander liegender Datenpunkte) multipliziert mit der Anfangsmasse von ungefähr fünf Gramm ergibt die Umsatzgeschwindigkeit in Gramm pro Sekunde.

## 3.2 Ergebnisse

Je nach Randbedingungen kann man zwei Arten von Versuchen unterscheiden: Versuche mit oder ohne Abbrand des Pyrolysegases. Diese beiden Kategorien weisen unterschiedliche charakteristische Umsatzkurven auf.

### Versuche ohne Abbrand des Pyrolysegases

Natürlich entzündete sich das Pyrolysegas nicht bei den Versuchen mit stöchiometrischer Versorgungsflamme. Aber auch bei allen Versuchen mit moderatem Sauerstoffüberschuss (0.125 mmol/s überschüssiger Sauerstoff und 773K) sowie bei einigen Versuchen mit starkem Sauerstoffüberschuss (0.125 mmol/s und sogar 923K) entzündeten sich die Pyrolyseprodukte nicht. Die zeitlichen Verläufe der Umsatzgeschwindigkeit bei den Versuchen mit stöchiometrischer Versorgungsflamme zeigt Bild 3.2. Alle drei Umsatzkurven zeigen ein weiches Zu- und Abnehmen mit einem einzigen Maximum, das sich zeitlich ungefähr bei ca. 40% der gesamten Umsatzzeit einstellt. Bei Erhöhen der Umgebungstemperatur beschleunigt sich der gesamte Umsatzverlauf: War die Umsetzung bei 773K nach ungefähr elf Minuten beendet, so ist sie im Fall von 1073K schon nach zirka 6 Minuten abgeschlossen. Gleichzeitig wird eine höhere maximale Umsetzungsgeschwindigkeit erreicht. Das Integral der Umsatzkurven ergibt die Masse, die bei der Pyrolyse in flüchtige Stoffe umgesetzt wird. Bei diesen drei Versuchsbedingungen betrug der Festmassenverlust nach vollständigem Abklingen der Pyrolyse zwischen 70 und 80 Prozent der Anfangsmasse, also knapp vier Gramm.



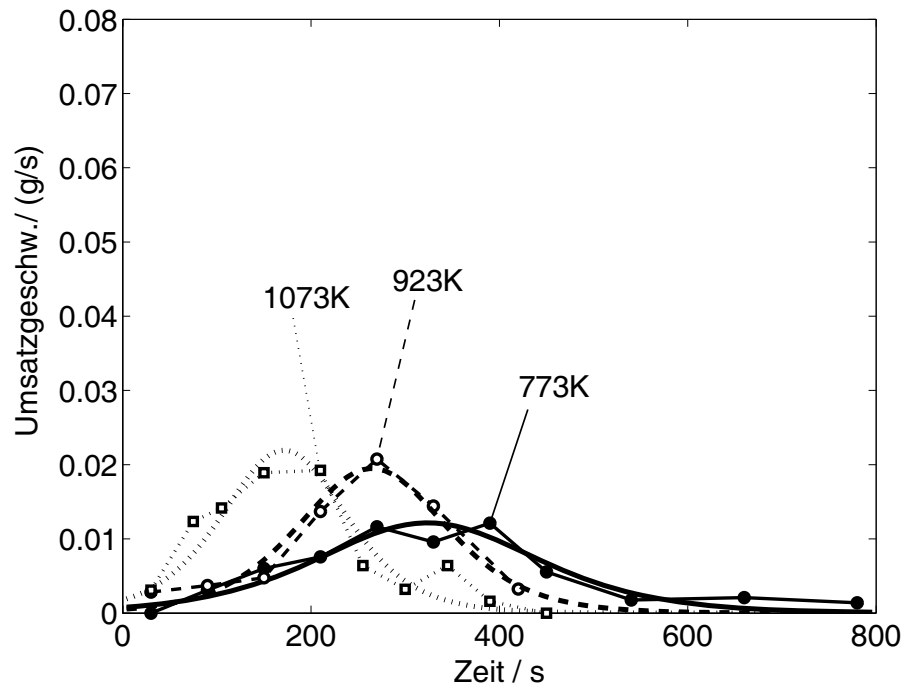


Abbildung 3.2: Umsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen und keinem überschüssigen Sauerstoff im Versorgungsgas.

### Versuche mit Abbrand des Pyrolysegases

Bild 3.3 zeigt die Umsatzgeschwindigkeit von Versuchen mit einer Temperatur von 773K und drei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen um die pyrolysierende Holzprobe. Die Ergebnisse derjenigen Versuche ohne überschüssigen Sauerstoff sind auch in Bild 3.2 abgebildet. Bei Erhöhen des Sauerstoffstroms hinter der Versorgungsflamme auf 0,125 mmol/s, was 6,65 Volumenprozent Sauerstoff entspricht, verläuft die Umsatzkurve nahezu gleich. Erst bei weiterem Erhöhen des Sauerstoffstroms auf 0,25 mmol/s, also 13,3 Volumenprozent, zeigt sich ein grundlegender Unterschied: Während der ersten 200 Sekunden verläuft der Umsatz gleich wie bei den Versuchen mit weniger bzw. keinem Sauerstoff. Danach steigt die Umsatzgeschwindigkeit auf das Vierfache der anderen Kurven an. Durch diese Beschleunigung ist die Umsetzung bereits nach 7 Minuten beendet. Tatsächlich entzündet sich bei diesen Randbedingungen das Pyrolysegas und brennt unmittelbar nach seinem Austritt aus der Holzoberfläche ab. Das Gas entzündete sich bei diesen Randbedingungen zwischen 115 und 200 Sekunden nach Start des Versuchs, wobei die Flamme anfänglich durchaus noch einmal verlöschen konnte und sich das Pyrolysegas wenige Sekunden später noch einmal entzündete. Sowohl bei den Versuchen ohne Sauerstoff als auch bei den Versuchen mit 0,125

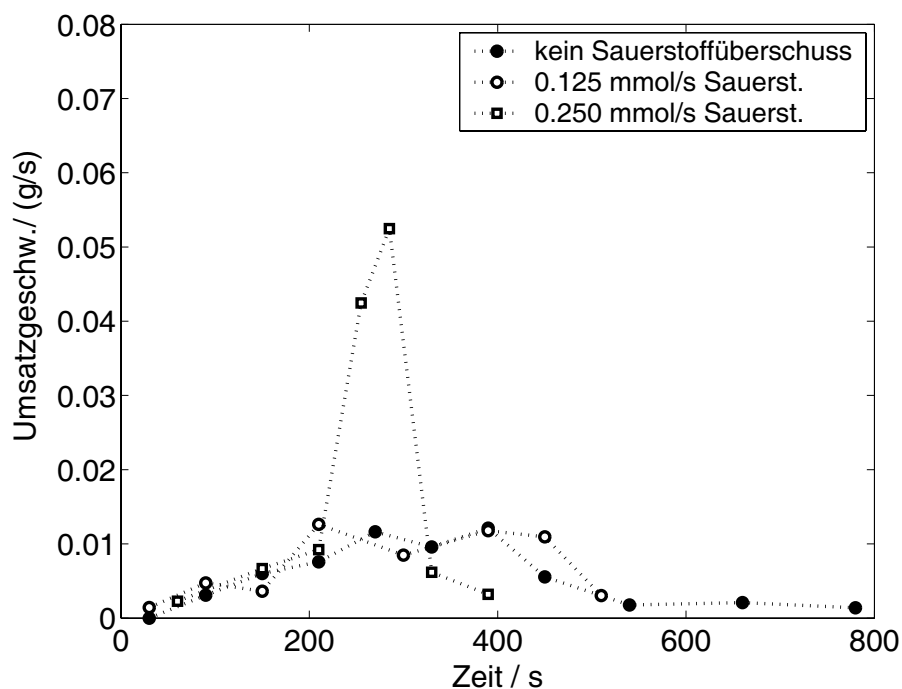


Abbildung 3.3: Umsatzgeschwindigkeit bei 773K und verschiedenen Sauerstoffströmen hinter der Versorgungsflamme.

mmol/s  $O_2$  betrug der Umsatz wiederum knapp 80 Prozent. Auch beim Versuch mit 0.125 mmol/s  $O_2$ -Überschuss kam die Pyrolyse zum Stillstand. Im Fall von 0.25 mmol/s setzte sich der Holzkohleabbrand bis zu dem Zeitpunkt fort, bei dem der Rest der Holzprobe zerbrach, auf die Sinterplatte des Versorgungsbrenners fiel und sich somit einer Auswertung entzog. Allerdings verlangsamte sich die Umsetzung, nachdem zirka 92 Prozent der Masse schon verflüchtigt sind. Man kann davon ausgehen, dass zu diesem Zeitpunkt die Pyrolyse abgeschlossen ist, und nur noch der Koks heterogen abbrennt.

Im Fall von reiner Pyrolyse ohne Abbrand des Pyrolysegases zeigte sich ein starker Einfluss der Temperatur auf die Umsatzgeschwindigkeit. Wie verhält sich dies im gezündeten Zustand? Im Fall von 0.25 mmol/s Restsauerstoff (Abbildung 3.4) erkennt man eine für alle Temperaturen ungefähr gleich schnelle Umsetzung: Etwas weniger als 200 Sekunden. Bei den beiden heißen Versuchen (1073 und 923K) entzündet sich das Pyrolysegas nach knapp 20 Sekunden. Bei den kältesten Versuchen mit 773K verzögert sich der Zündzeitpunkt zu ungefähr 180 Sekunden. Zuvor beschreibt die Umsatzgeschwindigkeit einen normalen langsamen Verlauf, wie bei den Versuchen ohne Sauerstoff. Nach der Zündung vollzieht sich der restliche Umsatz innerhalb 150 Sekunden. Also etwas kürzer als bei den bei-

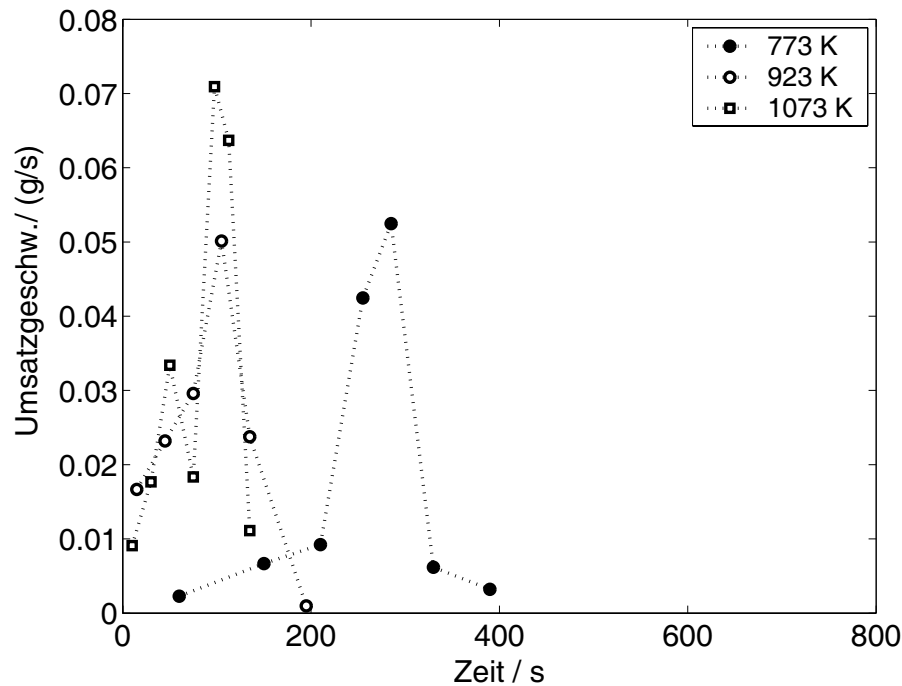


Abbildung 3.4: Umsatzgeschwindigkeit bei einer Restsauerstoffkonzentration von 0.25 mmol/s und verschiedenen Temperaturen um die Holzprobe.

den heißeren Versuchen. Eventuell rührt dieser Effekt daher, dass die zuvor in der *nicht gezündeten* Pyrolyse umgesetzte Masse für die schnelle Umsatzphase nicht mehr zur Verfügung steht.

Vermutlich hat also die Temperatur des Umgebungsgases keinen Einfluss mehr auf den Pyrolyseverlauf, sobald sich das Pyrolysegas in Holznähe entzündet hat. Die Wärmefreisetzung des brennenden Pyrolysegas könnte allerdings über die Sauerstoffkonzentration steuerbar sein, die man der Holzprobe zur Verfügung stellt. In Bild 3.5 sind Umsatzverläufe bei verschiedenen Sauerstoffströmen und einer konstanten hohen Umgebungstemperatur von 1073K dargestellt. Brennbeginn war im Fall von 0.25 mmol/s  $O_2$  bei zirka 17 Sekunden, im Fall von 0.125 mmol/s zwischen 17 und 40 Sekunden. Zwar kann man erkennen dass der Umsatz bei 0.25 mmol/s etwas schneller abläuft als bei 0.125 mmol/s, jedoch ist nicht ersichtlich, ob es sich um den Effekt des zeitlich schwankenden Brennbeginns handelt, oder ob die Umsetzung tatsächlich langsamer vonstatten geht. Jedenfalls beträgt der Unterschied in der Umsetzungsgeschwindigkeit bei weitem nicht Faktor zwei, wie man das entsprechend der verdoppelten Sauerstoffkonzentration erwarten könnte. Aus diesem Grund ist ebenfalls die Sauerstoffkonzentration nicht geeignet, die Pyrolyse im brennenden Fall wirksam zu beeinflussen.

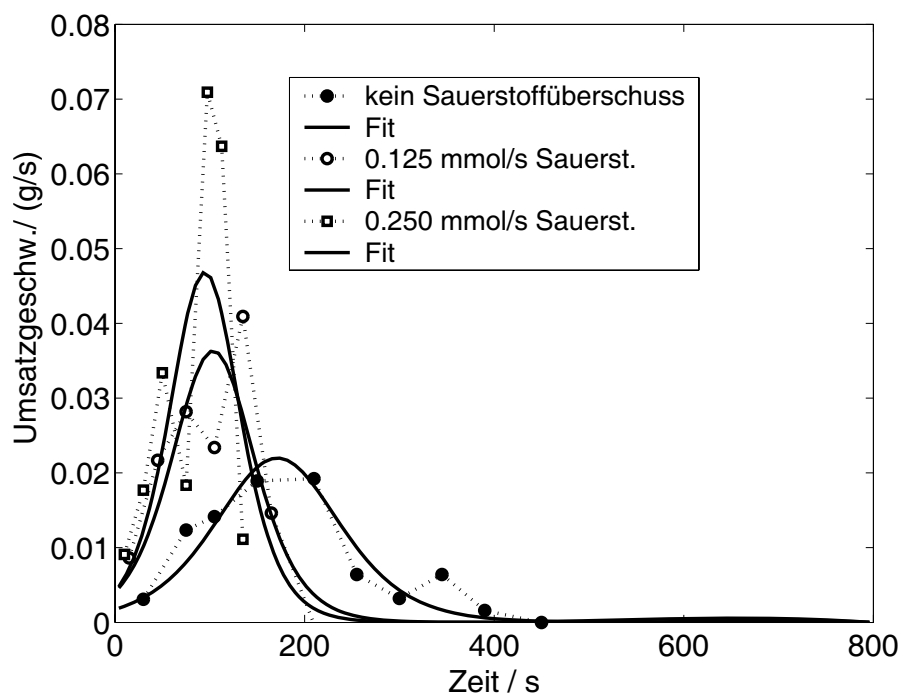


Abbildung 3.5: Umsatzgeschwindigkeit bei 1073K und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen um die Holzprobe.

### 3.3 Vergleich mit anderen Experimenten

#### Petek[12] und Rummer[13]

Petek pyrolysiert im gleichen Temperaturbereich (773K und 1223K) und mit vergleichbarer Gasgeschwindigkeit um das Holz. Die Proben sind Buchenwürfel von 10, 15 und 20mm Kantenlänge, haben also weniger Masse als die hier verwendeten Kugeln mit 25mm Durchmesser. Bei 773K dauert Peteks Pyrolyse 300 Sekunden. Bei dem hier vorliegenden Experiment betrug die Pyrolysezeit 600 Sekunden. Petek beobachtet beim Vergrößern der Proben 10mm → 15mm → 20mm eine starke Zunahme der Pyrolysedauer, vermutet Wärmeübergangslimitierung im Holz und verweist dazu auf Rummer, der ein ausführliches Dusty-Gas-Model für die Holzpyrolyse aufstellt, in Anlehnung an die Vorgänge in einem porösen Katalysatorkorn. Vergleicht man die Experimente ohne Sauerstoff im Gas um die Holzproben und sieht von der doppelt so schnellen Umsetzung ab, dann ergeben sich bei Erhöhen der Temperatur die gleichen Tendenzen wie bei den vorliegenden Messungen. Sowohl beim Umsatzbeginn als auch bei der Umsatzgeschwindigkeit.

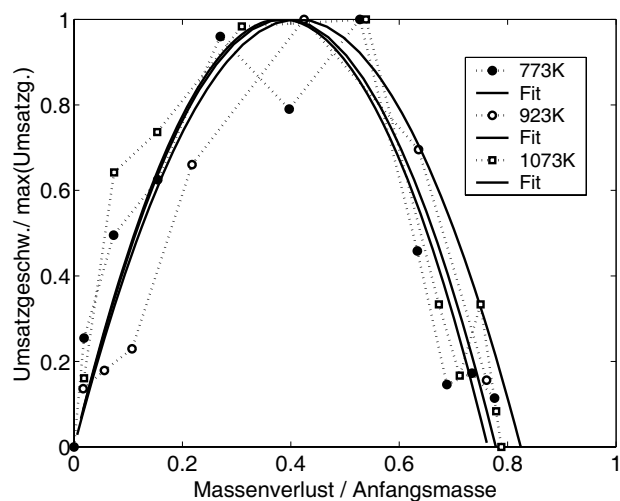
**Simmons und Ragland [14]**

Simmons und Ragland verbrennen Pinienholzwürfel mit der Kantenlänge 10mm in 900K heißer Luft. Der Umsatz vollzieht sich innerhalb einer Minute, also noch schneller als bei Petek. Die Autoren sehen bei Erhöhen der Temperatur bis 1200K eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit. Auch hier scheint dies mit der wesentlich kleineren Probe zusammen zu hängen. Das Erhöhen der Temperatur hat allerdings auch bei Simmons und Ragland einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Beginn der Umsetzung.

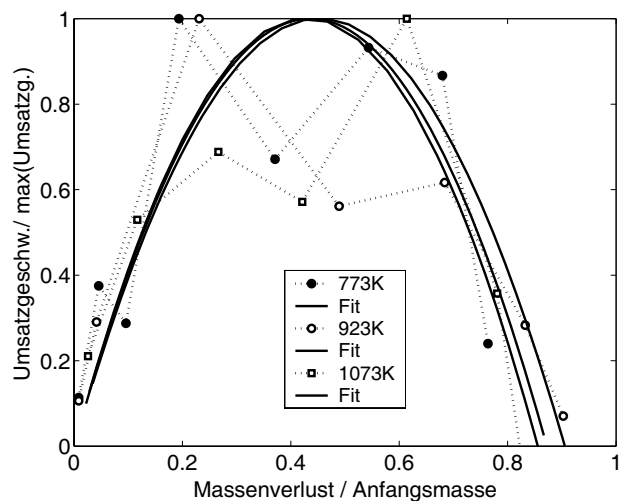
**Hellwig[7]**

Hellwig verbrennt 30g-Stücke (Kugel-äquivalent-Durchmesser 43mm). Wie zu erwarten ist, dauert seine Pyrolyse bei 0% Sauerstoff länger als die vorliegende. Allerdings nimmt die Umsatzzeit nicht in dem Maß zu, das man erwartet, wenn man Peteks Messungen und die Messungen in dieser Arbeit extrapoliert. Bei 20% Sauerstoff (entspricht der in dieser Arbeit vorgenommenen Einstellung 0.25 mmol/s) ergibt sich eine deutlich langsamere Umsetzung als bei den hier vorliegenden Experimenten. Auch dies spricht für eine Wärmeübergangslimitierung in den Poren des Holzes.

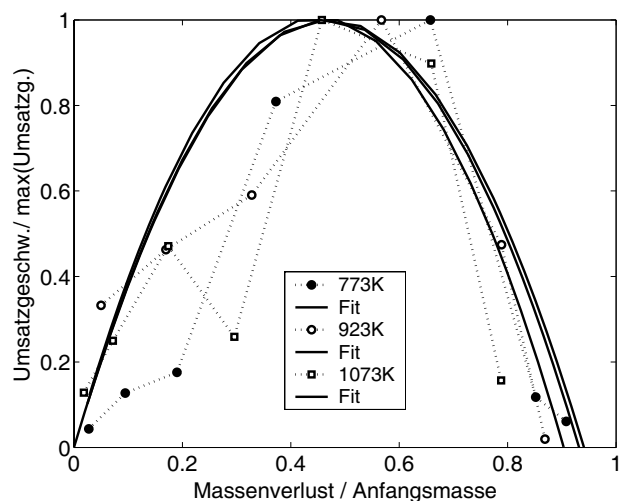
Für Proben verschiedener Masse trägt Hellwig außerdem die relative Umsatzgeschwindigkeit über dem relativen Massenverlust auf. Die relative Umsatzgeschwindigkeit bezieht sich immer auf das Geschwindigkeitsmaximum bei den aktuellen Versuchsbedingungen. Der relative Massenverlust berechnet sich als Quotient zwischen bereits umgesetzter Holzmasse und Masse zum Beginn des Versuchs. Auf diese Weise ist ersichtlich bei welchem Massenverlust die maximale Umsatzgeschwindigkeit erreicht wird. Bei den Messungen mit seinen kleinsten Proben wird das Umsatzmaximum bei ca. 65% bereits pyrolysierten Masse erreicht. Bei Steigerung der Probengröße tritt das Geschwindigkeitsmaximum nach und nach schon bei weniger Gesamtumsatz auf, nämlich bis hinunter zu 30%. Bei den vorliegenden Messungen wurde die Probengröße nicht verändert, dafür die Parameter Temperatur und Sauerstoffgehalt. Gemäß Abbildung 3.6 oben wird das Geschwindigkeitsmaximum im Fall stöchiometrischer Versorgungsflamme bei ungefähr 40% umgesetzter Masse erreicht. Dieser Wert deckt sich gut mit denjenigen Hellwig-Experimenten, bei denen ebenfalls die Proben 5g schwer waren. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wandert der Moment der maximalen Geschwindigkeit zu größeren Gesamtumsätzen. Dies ist wahrscheinlich allein durch den Unterschied brennend / nicht brennend zu erklären. Einen Einfluss der Stützgas-temperatur auf den relativen Moment der maximalen Geschwindigkeit lässt sich bei den vorliegenden Messungen nicht erkennen.



Kein  
Sauerstoffüberschuss



0.125 mmol s<sup>-1</sup>  
Sauerstoffüberschuss



0.25 mmol s<sup>-1</sup>  
Sauerstoffüberschuss

Abbildung 3.6: Relative Umsatzgeschwindigkeit über normiertem Gesamtumsatz bei verschiedenen Sauerstoffüberschüssen im Gas um die Holzprobe (oben 0; mitte 0.125; unten 0.25 mmol/s) und verschiedenen Temperaturen.

**Fazit aus dem Vergleich mit anderen Autoren**

Im Vergleich zu anderen Autoren weisen die hier durchgeführten Experimente eine langsamere Umsetzung auf. Die Umsatzgeschwindigkeit verändert sich bei allen Autoren stark mit der Probengröße. Je kleiner die Holzproben sind, umso stärker lässt sich die Umsatzgeschwindigkeit durch Erhöhen von Temperatur oder Sauerstoffkonzentration vergrößern. Im Phasenplot Umsatzgeschwindigkeit über relativem Umsatz stimmen die Ergebnisse dieser Arbeit gut mit denen von Hellwig überein. Alles deutet also auf eine Wärmetransportlimitierung in der Probe hin, weshalb für die Simulation der Holzpyrolyse und -verbrennung hier auf die Porenmodelle von Rummer [13] und Kanse [37] verwiesen wird.

# Kapitel 4

## Messung der Pyrolysegaskomponenten

Pyrolysegas ist ein Gemisch aus vielen brennbaren Substanzen. Die hauptsächlich auftretenden Einzelkomponenten dieses Stoffgemischs wurden mittels gaschromatographischer Messungen identifiziert und quantifiziert. Möglicherweise begünstigen unterschiedliche Randbedingungen oder Versuchsphasen auch die Bildung unterschiedlicher gasförmiger Spezies. Ziel ist die Modellierung eines Ersatzbrennstoffs für Holz-Pyrolysegas. Eventuell kann auch ein Zusammenhang zwischen der Konzentration bestimmter gasförmiger Stoffe und der Partikelgrößenverteilung hergestellt werden.

Zur Analyse des Pyrolysegases wurden zwei Gaschromatographen eingesetzt: Chrompack CP9300 und Varian CP3800/Saturn-2000-MS. Ein Gaschromatograph trennt ein Gasgemisch in seine reinen Stoffe oder in einzelne Stoffgruppen ([38],[39],[40]). Das Trennkriterium kann je nach Messaufgabe variiert werden, z.B. Dampfdruck, Polarität der Stoffe oder Vorhandensein gewisser funktioneller Atomgruppen. Ein Gaschromatograph arbeitet diskontinuierlich: Zum Beginn der Messung gelangt eine definierte Menge des zu analysierenden Gasgemischs in den Chromatographen. Die einzelnen Reinstoffe oder Reinstoff-Fractionen verlassen das Gerät dann zeitlich versetzt. Im vorliegenden Fall dauerte ein Trennvorgang ungefähr zwei Stunden. Daher konnte pro Versuch, also pro pyrolysiertes Holzprobe, nur eine Messung durchgeführt werden. Nach Verlassen der Trennsäule gelangen die Reinstoffe in den Detektor. Je nach Messaufgabe kommen verschiedene Detektoren zum Einsatz.

**Probenaufgabe/Injektion** Die Probenaufgabe muss zwei Aufgaben erfüllen: Einerseits muss die Probe verdünnt (oder aufkonzentriert) werden, damit die



Apparate der Trenn- und Detektionsstufe nicht über- oder unterladen werden. Andererseits sollte die Probe als zeitlich sehr kurzer Mengenimpuls (ideal: Dirac-Peak) in die Trennstufe fließen. Das ist eine notwendige Voraussetzung für ein scharfes Trennergebnis. Weil man das Gas mit endlicher Fließgeschwindigkeit in die Trennstufe geben muss, kann ein kurzer Anfangsimpuls nur durch Verwerfen eines Teiles der Probe erreicht werden. Die Verdünnung wird also stärker. Im Normalfall wird ein Kompromiss zwischen angestrebter Verdünnung und scharfem Anfangspeak eingestellt.

**Trennstufe** Die Trennstufe besteht hier aus einer 0.25mm dünnen und 50m langen Kapillarsäule, die aufgewickelt in einer beheizbaren Kammer, dem Säulenofen, hängt. Die Säule wird von Trägergas, meist Helium, durchströmt. Das Gas stellt die *mobile Phase* dar. Das Helium nimmt nicht den gesamten Querschnitt der Säule ein: An der Säulenwand befindet sich die *stationäre Phase*. Das ist entweder ein poröser Feststoff oder ein zähflüssiger Film. Wird ein zu untersuchender Stoff zusammen mit dem Trägergas durch die Säule transportiert, so stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen fester und mobiler Phase ein. Ein Teil des Stoffes wird sich in der stationären Phase, der Rest in der mobilen Phase aufhalten. Dadurch verzögert sich die Aufenthaltsdauer des Stoffes in der Trennsäule. Wenn die Reinstoffe der zu untersuchenden Probe unterschiedliche Affinitäten zu der festen Phase haben, dann verlassen sie die Säule zeitlich getrennt. Man spricht von der *Retentionszeit* einer Spezies. Die Komponenten, die sich hauptsächlich im Helium aufhalten, verlassen die Säule kurz nach der Totzeit (freies Volumen geteilt durch Trägergas-Volumenstrom). Die Komponenten, die sich fast nur in der festen Phase aufhalten, verlassen die Säule eventuell erst nach Stunden. Durch Aufheizen der Säule kann das Gleichgewicht in Richtung mobile Phase verschoben und somit die Messgeschwindigkeit erhöht werden. Für unterschiedliche Trennaufgaben gibt es Säulen mit unterschiedlicher Festphase. Beim vorliegenden Versuch wurden eine Molsieb-Säule (Trennung von CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) und eine Sil5 und Sil8-Säule (Trennung von Kohlenwasserstoffen mit besonderer Affinität zu sauren, oxygenierten Spezies) verwendet.

**Detektion** Die Detektion umfasst zwei Aufgaben: Identifizierung und Mengenbestimmung der Reinstoffe. Handelt es sich um wenige, gut trennbare Komponenten, dann können sie über ihre zuvor kalibrierten Retentionszeiten identifiziert werden. In diesem Fall reichen Detektoren aus, die nur die Menge eines Stoffs bestimmen, nicht aber diesen Stoff identifizieren. Im vorliegenden Fall sind dies ein *Thermal Conductivity Detector (TCD)*, der die Stoffmenge aufgrund der Wärmekapazitätsänderung des Gasstroms er-

kennt, und ein *Flammenionisationsdetektor (FID)*, der auf die Menge der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen in den Stoffen anspricht, die ihn durchströmen. Handelt es sich wie hier um viele oder schlecht trennbare Reinstoffkomponenten, dann empfiehlt sich zusätzlich ein Detektor, der die Stoffe identifizieren kann. Hier kommt ein Massenspektrometer zum Einsatz. Es ionisiert die Moleküle und ordnet die Ionen gemäß ihrer trägen Masse ein. Große Moleküle zerfallen beim Ionisieren in charakteristische Fragmente, so dass selbst gleichschwere Stoffe anhand ihrer „Massen-Fingerabdrücke“ unterschieden werden können. Verglichen mit einem FID ist die Mengenbestimmung mit dem Massenspektrometer dagegen nur ungenau möglich.

## Massenspektrometer

Mit einem Massenspektrometer ([41], [42]) lassen sich gasförmige Stoffe identifizieren: Die zu identifizierenden Moleküle werden zunächst ionisiert. Durch die Ionisierung gelangen sie in einen thermodynamisch instabilen Zustand, von dem aus sie teilweise in kleinere Molekül-Fragmente zerfallen. Sowohl die ionisierten Moleküle als auch diejenigen Fragmente, die die ursprüngliche Ionen-Ladung tragen, werden vom Massenspektrometer nach ihrer trägen Masse sortiert und gezählt. Weil unterschiedliche Stoffe zumeist auch unterschiedliche Fragmente hervorbringen, und weil Stoffe mit gleichen Fragmenten zumindest unterschiedliche Verhältnisse zwischen ihren Fragmenten hervor bringen, kann man auf den originalen Stoff zurück schließen. Ein Massenspektrometer besteht aus drei Stufen: Ionisierung, Sortierung und Zählung.

**Ionisierung** Die zu analysierenden Gasmoleküle durchfließen ein Gehäuse, in dem ein Metallfilament steckt. Durch eine elektrische Spannung von Gehäuse zu Filament werden Elektronen aus dem Filament gelöst. Entweder werden diese Elektronen von den zu analysierenden Molekülen als zusätzliche Ladung aufgenommen oder sie schlagen weitere Elektronen aus den Molekülen heraus. Es entstehen also sowohl Anionen als auch Kationen. Allerdings arbeitet die sich anschließende Sortierung nur mit einer Art Ladung, so dass nur ein Teil der Fragmente zur Zählung gelangt.

**Sortierung** Die ionisierten Moleküle und die ladungstragenden Fragmente werden sortiert, indem die elektrostatische Kraft gegen die Trägheitskraft der Moleküle gesetzt wird. Durch geschickt angeordnete elektrische Wechselfelder werden jeweils nur Ionen einer einzigen atomaren Masse zur Zählung weiter geleitet. Alle anderen werden zu diesem Zeitpunkt verworfen. Durch Verändern der Spannung kann man Ionen mit unterschiedlichen Massen

zur Zählung weiter leiten. Es gibt zwei grundsätzliche Bauarten von Sortierern: Quadrupole und Ionenfallen. Im Gegensatz zu den konventionellen Quadrupol-Geräten arbeitet das hier eingesetzte Ionenfallen-Massenspektrometer [43] diskontinuierlich. Die Analyten werden wie üblich durch ein Filament ionisiert. Während der „Sammelphase“ gelangen die Ionen in die Ionenfalle. Die Ionenfalle besteht aus drei Elektroden, die einen zylindrischen Raum umschließen. Eine Elektrode bildet den Zylinderkörper, die anderen die beiden Stirnen (Siehe Abbildung 4.1). Nun wird eine starke Wechselspannung zwischen dem Körper und den beiden Stirnen angelegt. Diese Spannung wird überlagert von einer schwächeren Wechselspannung zwischen oberer und unterer Stirn. Durch die Wechselspannung zwischen Körper und den beiden Stirnen werden die Ionen auf Lissajousche Kurven gezwungen und verbleiben auf diese Weise lange in der Falle. Dabei beschreiben leichte Ionen eine enge, schwere Ionen eine weite Kurve. Nach der Sammelphase gelangen keine weiteren Ionen mehr in die Falle. Nun beginnt die Trennphase: Die Amplitude der Wechselspannung zwischen Körper und Stirnen wird erhöht und die Ionen damit auf immer engere Bahnen gezwungen. Je enger eine Lissajousche Bahn ist, umso eher wird sie instabil: Das elektrische Potenzialfeld ist in seiner Mittelachse *offen*. Durch die schwache Wechselspannung zwischen oberer und unterer Stirn werden instabile Ionen durch eine Öffnung geleitet und gelangen zur Zählung in einen Sekundärelektronenvervielfältiger. Weil zuerst die leichtesten Ionen instabil werden, erreicht man durch sukzessives Erhöhen der Spannungsamplitude eine Trennung der Ionen nach ihrer trägen Masse. Als Messergebnis erhält man ein „Massenspektrum“, also ein Diagramm *Ionenzahl über atomaren Masseneinheiten*. Um die Ionen stabil auf ihrem Orbital zu halten, benötigt die Ionenfalle Heliumatome als Stoßpartner. Deshalb arbeitet die Ionenfalle bei höherem Druck ( $\approx 10^{-3}$  torr) als die Quadrupole ( $\approx 10^{-4}$  torr) und die Vakuumpumpe kann kleiner dimensioniert werden. Allerdings ist man an Helium als Trägergas gebunden.

**Zählung** Die instabilen Ionen gelangen in einen Sekundärelektronenvervielfacher. Das ist ein gekrümmter, sich verjüngender Kanal aus einem Material mit kleiner Elektronenaustrittsarbeit (normalerweise Thallium-dotiertes Natriumjodid) mit einem nach hinten größer werdendem positiven elektrischen Potenzial, auf den die Ionen auftreffen müssen. Beim Auftreffen schlägt ein Ion weitere Elektronen aus dem Material heraus. Durch weitere Kollisionen auf dem Vervielfacher entsteht eine Lawine von Elektronen, die nun eine so große Ladung transportiert, dass ein messbarer Strom fließt. Dieser kurze Strom wird als Einzelimpuls gezählt.

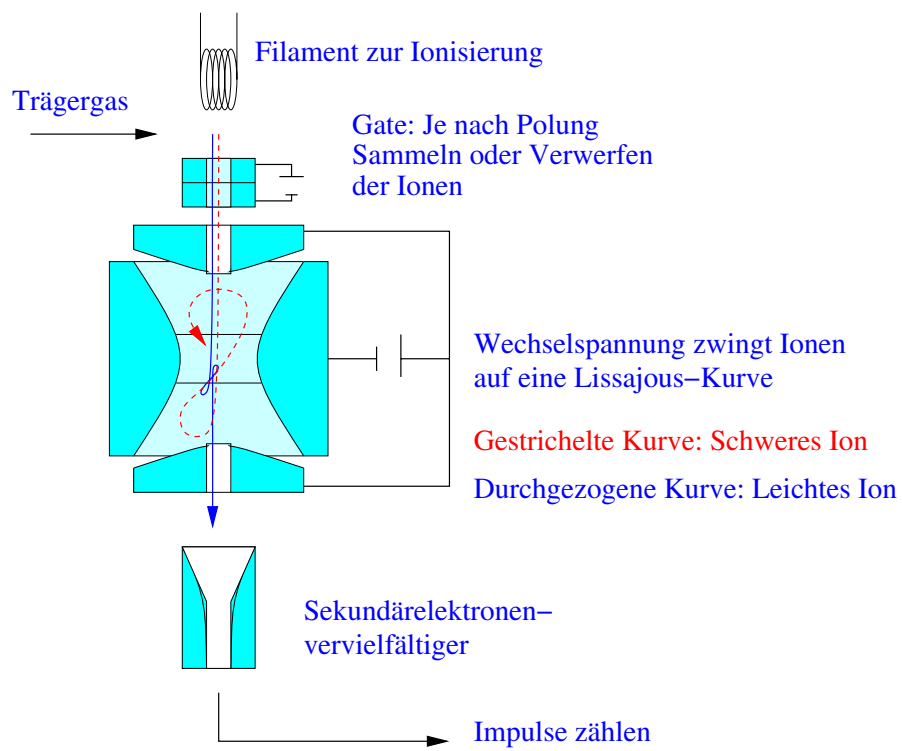


Abbildung 4.1: Schema des Ionenfallen-Massenspektrometers

Zum Beginn dieses Kapitels war bereits von einem Fragmentierungsbild die Rede, mit dem die einzelnen Spezies identifiziert werden können. Das Vorgehen bei der Identifikation wird am Beispiel Essigmethylester erläutert. Essigmethylester hat eine Masse von 74amu. Entsprechend wird im Massenspektrum ein Ausschlag bei 74amu erwartet. Weil die sich die Moleküle wegen der Ionisierung in einem angeregten, thermodynamisch instabilen Zustand befinden, werden einige von ihnen fragmentieren. Doch wie sehen diese Fragmente aus? Dazu muss man die schwächste Bindung des Moleküls erkennen, die beim fragmentieren wahrscheinlich gebrochen wird, und dasjenige Fragment bestimmen, das weiterhin die Ladung tragen wird. Im Fall von Essigmethylester (Abbildung 4.2) ist Bindung A am schwächsten, weil das an der Bindung teilnehmende Kohlenstoffatom Bindungen mit zwei elektronegativen Sauerstoffatomen eingeht. Durch Bruch der Bindung A entstehen zwei Fragmente. Das linke hat die Masse 43, das rechte 31. Die Ladung wird wegen der ausgleichenden Wirkung des linken Kohlenstoffatoms und wegen der größeren Anzahl von Atomen, die als Ladungsträger in Frage kommen, am linken Fragment bleiben. Das ungeladene rechte Fragment verlässt die Ionenfalle, ohne gezählt zu werden. Das linke Fragment ist ein Ion und verbleibt in der Falle. Man erwartet also einen weiteren Massenspektrums-Peak bei 43 Masseneinheiten. Eine weitere potentielle Bruchstelle ist Bindung B. Das linke Fragment, wahrscheinlich Träger der Ladung hat eine Masse von 59. Das typische Massenspektrum von Essigmethylester wird also durch Peaks bei den Massen 31, 59 und 74 beschrieben, was sich in der Messung (4.3) bestätigt. Bei komplizierteren Molekülen oder bei Verwechslungsgefahr werden noch weitere Merkmale zur Identifizierung herangezogen, wie zum Beispiel Kohlenstoffisotopenpeaks u.a. Dafür wird auf [44] verwiesen.

### **Verweildauer**

Die Software der Ionenfalle nutzt zur Identifizierung der Spezies eine Fragmentbilder-Bibliothek, die hauptsächlich an Quadrupol-Geräten erstellt wurde. Bei Quadrupolgeräten werden kontinuierlich neue Ionen erzeugt und alle bis auf diejenigen verworfen, deren Masse gerade gezählt wird. Man hat es also ständig mit neuen Ionen zu tun. Bei der Ionenfalle werden eine bestimmte Zeit lang Ionen erzeugt und dann gespeichert. Erst nach und nach verlassen die gespeicherten Ionen die Falle und gelangen zur Zählung. Aufgrund dieser längeren Verweildauer und des höheren Drucks fragmentieren die Analyten in einer Ionenfalle stärker als in einem Quadrupolgerät. Um vergleichbare Massenspektren zu erhalten, muss die Verweilzeit in der Falle klein gehalten werden. Deshalb wird das gesamte Massenspektrum nicht mit einem einzigen Ionenfallen-Inhalt ermittelt, sondern die Falle wird mehrmals gefüllt: Zuerst wird kurz gesammelt und sämtliche Ionen

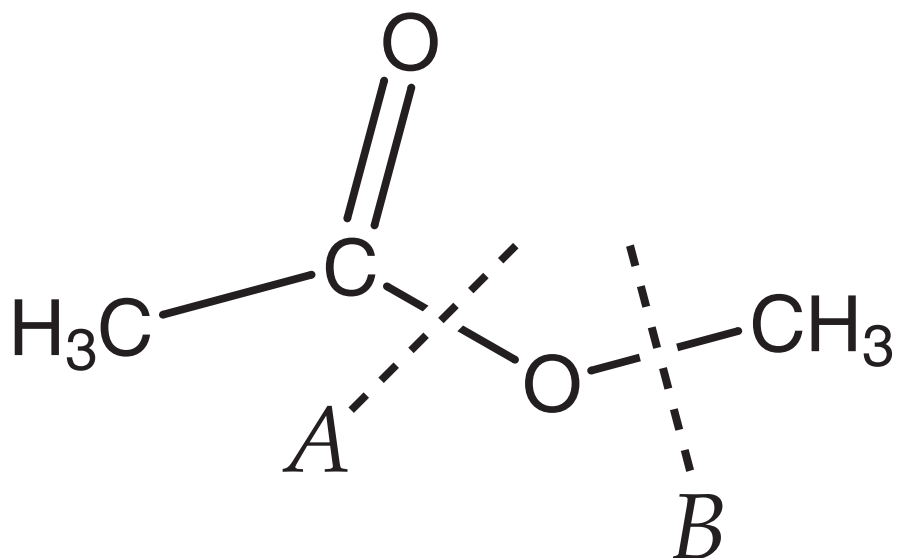


Abbildung 4.2: Struktur von Essigmethylester. Gestrichelte Linien bezeichnen die potentiellen Bruchstellen A und B. Das linke Fragment besitzt mit größerer Wahrscheinlichkeit die negative Ladung.

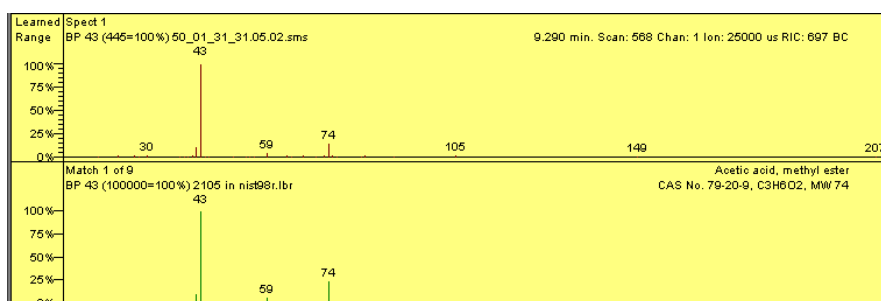


Abbildung 4.3: Oben: gemessenes Massenspektrum von Essigmethylester, unten: Vergleichs-Spektrum(NIST-Bibliothek)

gezählt, ohne sie nach Trägheit zu trennen. Das Ergebnis dieses „Prescans“ legt die Sammelzeit der anschließenden Messung fest. Nun folgen mehrere Zyklen von Sammeln und Trennen. Dabei wird jeweils ein bestimmtes Massenintervall gescannt. In der Regel 50 amu. Ist man also an einem Spektrum zwischen 1 und 100 amu interessiert, wird man den Gesamtscan auf drei Teil-Scans aufteilen: Prescan, Scan von 10 bis 50 und Scan von 51 bis 100. Mit dieser Methode erhält man ca. 7 Gesamtscans pro Sekunde. Man kann sich also entscheiden, ob man die Ionenfalle entweder zur genauen Strukturaufklärung oder zur genauen Quantifizierung der Analyten benutzen möchte. Im vorliegenden Fall wurde auf zeitliche Auflösung verzichtet zugunsten vergleichbarer Spektren.

### Flammenionendetektor(FID)

Der FID dient zur Mengenbestimmung von organischen Molekülen. Der Trägergasstrom, und mit ihm die zu messenden Stoffe, gelangen in eine Reinst-Knallgas-Diffusionsflamme, die selbst nur äußerst wenige Ionen erzeugt. Dort werden die Stoffe pyrolysiert und die entstehenden CH-Radikale werden mit den in der Knallgasflamme vorhandenen O-Radikalen ionisiert. Die Ionen scheiden sich ungeachtet ihrer Masse oder Ladungszahl an einer Ringelektrode ab. Es findet also keine Sichtung statt wie beim MS. Durch die sich abscheidenden Ionen entsteht ein elektrischer Strom, der proportional zur Ionenmenge ist. Bei reinem Trägergas entstehen keine Ionen und es fließt kein Strom. Passiert ein Reinstoff den Detektor, dann entsteht im zeitlichen Stromsignal ein „Peak“. Die Fläche unter diesem Peak ist proportional zur Ladung und kann über Kalibriermessungen in eine Stoffmenge umgerechnet werden. Das Signal des FID ist nicht störungsanfällig und über mehrere Größenordnungen hinweg zeigt sich keine Sättigung.

Die Pyrolyse von Holz erzeugt eine Fülle verschiedener Stoffe. Selbst wenn es alle Stoffe in reiner Form zu kaufen gäbe, würde die Kalibrierung zu viel Zeit beanspruchen. Daher wurden nur einige Stoffe kalibriert. In der Regel diejenigen, die bei der Pyrolyse auch am meisten erzeugt werden. Die FID-Antwort auf die nicht kalibrierten Stoffe wird geschätzt. Viele Autoren heben das stoffselektive Verhalten des FID gegenüber anderen Detektoren, vor allem dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, hervor ([45],[40],[46]). Einige machen auch Vorhersagen zur FID-Response aufgrund der funktionellen Gruppen einer Substanz ([47],[48],[49],[50]). Allerdings schränken alle Autoren ein, dass diese Modelle nur für ein einziges FID-Modell gelten, ja sogar nur für eine einzige Abstimmung eines FID. Dressler [41] erreicht durch Verstimmen des H<sub>2</sub>-Mengenstroms gegenüber dem Luftstrom einen Unterschied im Responseverhältnis seiner Substanzen zueinander, der sich weit über eine Größenordnung erstreckt. Deshalb wurden zur Kalibrierung keine Responsefaktoren aus der Literatur benutzt, sondern eine eigene Regression:



Zwischen den Merkmalen  $X_1, X_2, \dots, X_n$  und dem Merkmal  $Y$  bestehe ein funktionaler Zusammenhang, der durch die Regressionsfunktion wieder gegeben wird:

$$y = \sum_{j=0}^s b_j \cdot g_j(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4.1)$$

Für die eigentlich beliebige Funktion  $G$  wird hier ein linearer Ansatz gewählt. Die konstanten Koeffizienten  $B$  erhält man durch Minimierung der Fehlerquadrate. Der Vertrauensbereich eines Regressionsmerkmals (Merkmale sind Achsenabschnitt und die beiden Steigungen) berechnet sich folgendermaßen:

$$|\tilde{b} - b| < t_{\alpha;f} \cdot \frac{s_y \sqrt{1 - r_{xy}^2}}{s_x \sqrt{n - 2}} \quad (4.2)$$

Darin ist  $t$  das Quantil der Student-t-Verteilung (Entspricht bei großem Messwertumfang der Gaussverteilung; Je weniger Messwerte vorhanden sind, umso stärker wird die Verteilungskurve verbreitert.),  $\alpha$  die Irrtumswahrscheinlichkeit (entspricht  $1 - \text{Konfidenzintervall}$ ),  $s$  die Standardabweichung,  $r_{xy}^2$  der Korrelationskoeffizient,  $n$  die Anzahl der Messungen und  $f$  der Freiheitsgrad ( $f = \text{Anzahl der Messungen} - \text{Anzahl der Regressoren} - 1$ ). Die Nullhypothese, die es zu widerlegen gilt, lautet: Der betreffende Regressor hat keinerlei Wirkung auf die Antwort des FID und die Ergebnisse lassen sich durch zufällige Streuungen erklären. Für jeden Regressor lässt sich ein Vertrauensintervall gemäß Gleichung 4.2 angeben. Wenn obere und untere Grenze des Vertrauensintervalls unterschiedliche Vorzeichen haben, dann lässt sich die Nullhypothese nicht verwerfen und man spricht von einem *nicht signifikanten Regressor*.

Im vorliegenden Fall wurden zunächst noch weitere Moleküleigenschaften in die Regression aufgenommen: Die Anzahl der  $sp^3$  und der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome, die Anzahl der Sauerstoffatome und der Wasserstoffatome. Obwohl auch auf viele sauerstoffhaltige Komponenten kalibriert wurde, war die Anzahl der Sauerstoffatome kein signifikanter Regressor (Signifikant unterhalb Vertrauensniveau 30% beidseitig). Ebenso konnte die Nullhypothese bei der Anzahl der Wasserstoffatome nicht verworfen werden (Signifikant unterhalb Vertrauensniveau 75% beidseitig). Die beiden Hybridisierungen des Kohlenstoffatoms sind dagegen zwei signifikante Regressoren: Der  $sp^3$ -Trend ist bis 99.9% signifikant, der ungesättigte  $sp^2$ -Trend sogar bis 99.986%. Der Achsenabschnitt kann mit 75%-Nullhypothese als leicht signifikant angesehen werden. Damit lautet die Regression:

$$\begin{aligned} \text{Antwort Counts} \cdot \text{nmol}^{-1} = & - 3.84 \cdot 10^3 \\ & + 3.11 \cdot 10^3 \cdot \text{sp}^3\text{-Zahl} \end{aligned} \quad (4.3)$$



$$+ 3.90 \cdot 10^3 \cdot \text{sp}^2\text{-Zahl}$$

Die Bestimmtheit ist definiert als das Verhältnis von Standardabweichung der Antwort bezüglich ihres Mittelwerts zur Standardabweichung bezüglich des Schätzers. Also: Wie gut können die Schwankungen mit der Regression beschrieben werden? Obige Regression (Gleichung 4.3) ist zu 85% bestimmt. Warum erzeugen ungesättigte Stoffe knapp vier Drittel mehr Ionen als gesättigte, denn eigentlich spricht der FID hauptsächlich auf CH-Gruppen an? Bisher wurden keine systematischen Messfehler gefunden, die dieses Verhalten erklären können. Zum Beispiel wurden gesättigte und ungesättigte Kalibrierstandards abwechselnd gemessen. Teilweise waren Stoffe mit unterschiedlichem Sättigungsgrad in einem Kalibrierstandard vereint und der Effekt zeigte sich innerhalb derselben Messung. Ein Nickelkatalysator war dem FID vorangeschaltet. Mit Hilfe von Wasserstoff hat dieser Katalysator oxidierte Substanzen in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, die besser mit dem FID detektiert werden konnten. Am Katalysator könnte sich auch die chemische Struktur der ungesättigten Substanzen verändert haben.

Der negative Achsenabschnitt legt nahe, dass die Regression im Bereich kleiner Kohlenwasserstoffe nicht linear verläuft. Spezies wie Methan, C<sub>2</sub>, oder auch C<sub>3</sub> werden daher nicht nach der allgemeinen Regression, sondern mit ihren jeweils gemessenen Response-Geraden kalibriert.

### **Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)**

Der TCD wird zur Mengenbestimmung kleiner und Nichtkohlenwasserstoffspezies eingesetzt. Quer durch den Trägergasstrom wird ein dünner Draht gespannt, dessen elektrischer Widerstand temperaturabhängig ist. Man hält mit einem Regler den Widerstand des Drahts konstant und erhält als Messsignal, wie viel Strom der Regler dazu benötigt. Der Draht erhitzt sich durch die elektrische Leistung und gibt Wärme an das Gas ab, das ihn umströmt. Der Wärmeübergang vom Draht in das Gas ist eine Funktion von der Wärmekapazität des Gases, der Wärmeleitfähigkeit des Gases, der Drahtstärke, der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, seinem Turbulenzgrad, des resultierenden Temperaturunterschieds usw. In der Regel hat das Trägergas Helium die höchste Temperaturleitfähigkeit. Wenn also ein Analyt den WLD durchströmt, dann sinkt die Temperaturleitfähigkeit, und es wird weniger Leistung benötigt, um den Draht auf gleicher Temperatur (also auch gleichem Widerstand) zu halten.

Wegen der vielen Einflussparameter antwortet der TCD auf jede Spezies unterschiedlich, so dass jede kalibriert werden muss. Der TCD misst bei diesem Experiment die Spezies H<sub>2</sub>, Ne, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO und CH<sub>4</sub>. Größere Moleküle ergeben keinen messbaren Ausschlag mehr.

## 4.1 Messaufbau

Von der pyrolysierenden Holzkugel wird mittels einer Doppelmembranpumpe ein konstanter Volumenstrom von  $5\text{ ml min}^{-1}$  an Probenvolumen abgezogen. Die Rohrleitung (Durchmesser  $0.25\text{ mm}$ ) zwischen Holzprobe und Pumpe wird auf  $200^\circ\text{C}$  thermostatisiert, um das Kondensieren von höhersiedenden Spezies zu verhindern. In der Rohrleitung befinden sich zwei Gasprobenschleifen von jeweils  $1\text{ ml}$  Volumen. Die Gasprobenschleifen bilden die Schnittstellen zu zwei Gaschromatographen (Siehe Bild 4.4). Während des Experiments strömt Probengas durch die Schleifen. Zum Zeitpunkt der Messung wird die Kolbenpumpe ausgeschaltet und noch einige Sekunden gewartet, bis sich der Druck in der gesamten Leitung normalisiert hat. Weil die Pumpe in einem Bypass auch Luft zieht, dauert der Druckausgleich weniger als eine Sekunde. Nach dieser kurzen Ausgleichszeit schalten die beiden pneumatischen Sechs-Wege-Ventile: Die Gasprobenschleifen befinden sich nun schlagartig nicht mehr in der Leitung Probe-Pumpe, sondern im Trägergasstrom der beiden Gaschromatographen. Bei  $200^\circ\text{C}$  und  $1\text{ bar}$  befinden sich, ideale Gase vorausgesetzt,  $25.4\text{ Milimol}$  Gasgemisch in jeder der beiden Gasprobenschleifen. Die beiden Gasproben durchlaufen nun zusammen mit dem Trägergas den Injektor, in dem das Verdünnungsverhältnis geregelt wird, und in den man zur Kalibrierung auch flüssige Standards spritzen kann. Danach gelangen sie auf die Trennsäulen. Von der Holzprobe bis zu der letzten der beiden Probenschleifen benötigt der zu analysierende Gasstrom ungefähr sechzehn Sekunden. In der  $200^\circ\text{C}$  heißen Edelstahlleitung kann es zu Nachreaktionen kommen. Außerdem wird der Dampfdruck einiger höhersiedender Komponenten, wie zum Beispiel Naphthalin unterschritten, was zur teilweisen Kondensation führt. Die Auswertung beschränkt sich daher auf Stoffe mit höchstens einem aromatischen Ring. Andere Verfahren, wie zum Beispiel *Purge & Trap*, arbeiten mit langen Proben-sammelzeiten, die länger dauern als die vollständige Umsetzung einer Holzprobe. Weil auf die zeitaufgelöste Messung der Pyrolysegaskomponenten nicht verzichtet werden soll, werden eventuelle Nachreaktionen bei diesem Versuchsaufbau in Kauf genommen. Gemäß Bild 4.5 gibt es zwei Gaschromatographen mit unterschiedlichen Säulenschaltungen.

### Gaschromatograph A

Gerät A (Chrompack CP9300) dient zur Trennung kleiner Spezies und zur Auftrennung von Luft. Zuerst wird die Probe auf einer Poraplot-Q-Säule nach Dampf-

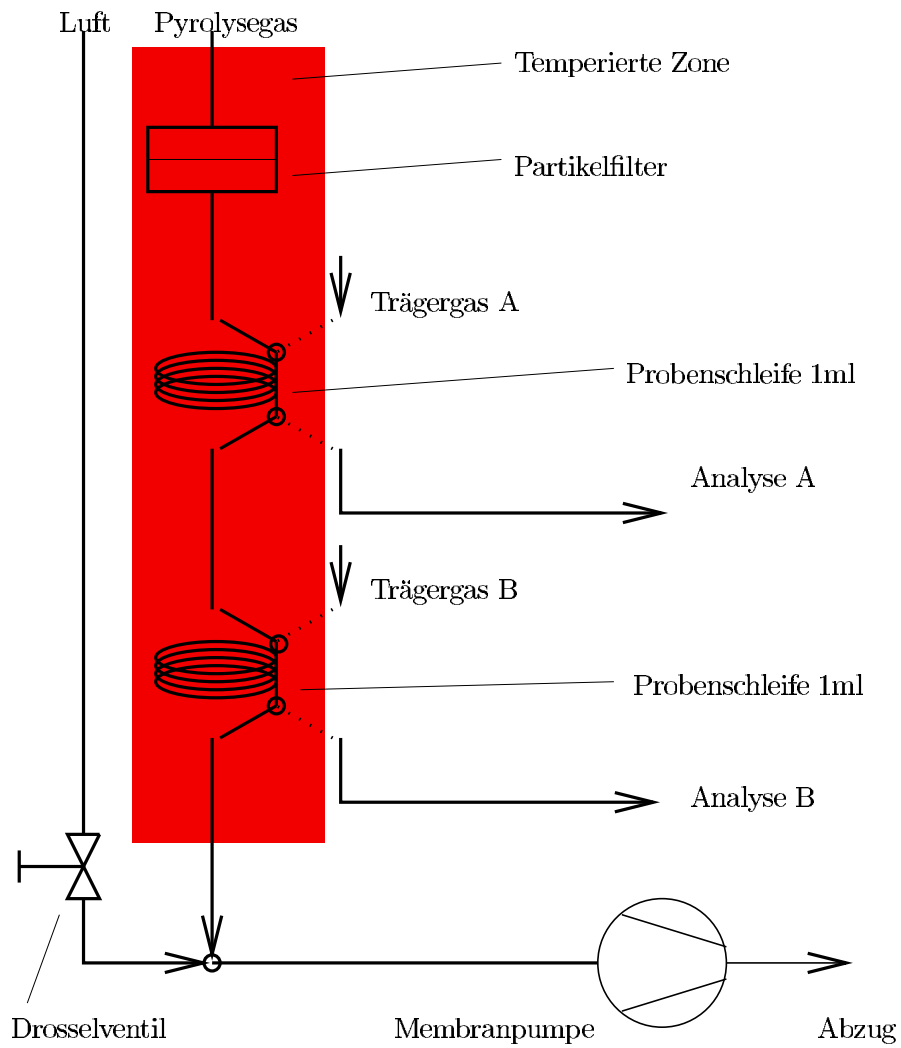


Abbildung 4.4: So wurde die Gasprobe vom Versuchsstand in die Gaschromatographen transportiert. Der Partikelfilter wurde lediglich während der Vorversuche eingesetzt.

druck getrennt und auf einem FID (mit vorgeschaltetem Methanizer) detektiert. Zur Totzeit eluieren die Komponenten Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Neon, Kohlenmonoxid, Wasser und Methan. Sie werden auf eine Molsieb-Säule umgeleitet und mit einem WLD detektiert. Alle späteren Komponenten gelangen ohne zweite Trennstufe auf den FID. Das Umschalten zwischen FID und Molsieb-WLD wird mit einem weiteren Sechs-Wege-Ventil und einem weiteren Trägergasstrom bewerkstelligt. Der Trägergasstrom in die Säule beträgt konstant  $3.2 \text{ ml min}^{-1}$ , der Verdünnungsstrom  $7.14 \text{ ml min}^{-1}$ , die Temperatur wird zunächst für 15 Minuten bei  $35^\circ\text{C}$  belassen und dann mit 2 Grad pro Minute auf  $200^\circ\text{C}$  erhöht und gehalten. Nach zwei Stunden ist die Messung beendet. Nach einer weiteren halben Stunde ist der GC wieder messbereit.

### Gaschromatograph B

Gerät B (Varian 3800) beinhaltet nur eine einzige Säule, eine CP-Sil-8. Sie ist für höhersiedende und oxygenierte Stoffe geeignet. Hinter der Säule wird der Gasstrom aufgespaltet. Ein Teil gelangt in einen FID, der bei atmosphärischen Bedingungen arbeitet. Ein anderer Teil passiert eine Druckrestriktion und gelangt in den Massenspektrometer (Saturn-2000). So können die Stoffe gleichzeitig identifiziert und quantifiziert werden. Der Trägergasstrom zum Zeitpunkt der Probenaufgabe beträgt  $5 \text{ ml/min}$ , der Verdünnungsstrom  $7.3 \text{ ml/min}$ . Nach der Probenaufgabe wird der Druck reduziert und der Strom durch die Säule beträgt  $2.67 \text{ ml/min}$ . Die Temperatur wird zunächst 30 Minuten lang bei  $30^\circ\text{C}$  belassen, dann um 2.5 Grad pro Minute auf  $250^\circ\text{C}$  gesteigert. Nach zwei Stunden und fünfzehn Minuten ist die Messung beendet und nach einer weiteren Viertelstunde ist der GC wieder messbereit.

## 4.2 Ergebnisse der Pyrolysegas-Messungen

### 4.2.1 Mischung von Pyrolysegas und Versorgungsgas

Durch ein Kapillarrohr wird Gas von der Holzprobe zur Analyse abgezweigt. Eine saugseitige Zwangspumpe sorgt dafür, dass ein konstanter Molenstrom durch das Röhrchen abgezogen wird: Der *Probengas-Strom*. Das Röhrchen ruht am Anfang des Versuchs direkt auf der Holzoberfläche. Durch leichtes Verspannen bleibt es auch im Verlauf des Versuchs, wenn die Probe schrumpft, auf dem Holz. Von der Position her sollte es also viel Pyrolysegas aufnehmen können. Trotzdem besteht die zu untersuchende Gasprobe nicht ausschließlich aus Pyrolysegas. Immer wird

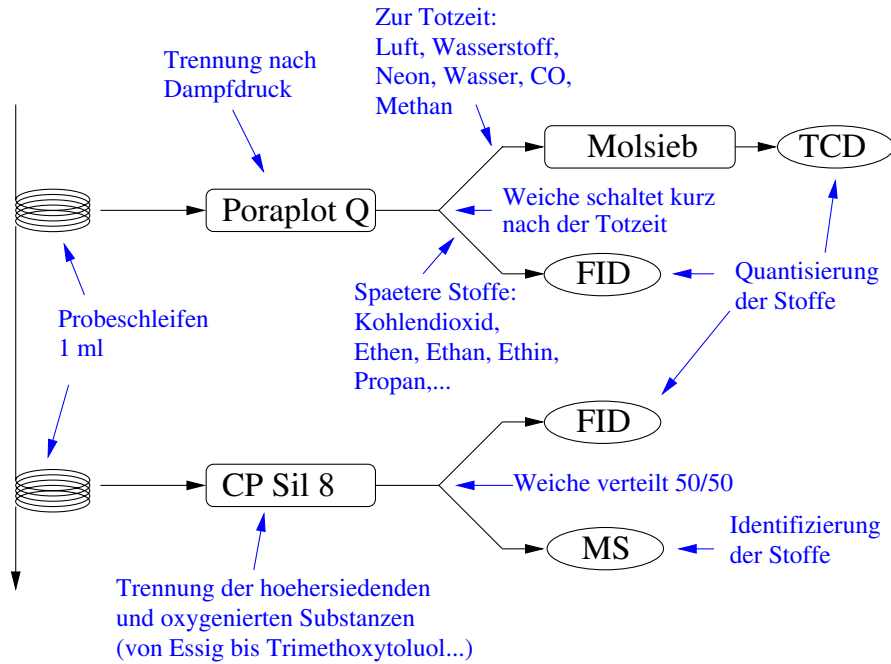


Abbildung 4.5: Säulenschaltung

sich auch ein gewisser Anteil von Stützflammen-Abgas im Probenvolumen befinden. Besonders zu solchen Zeitpunkten oder bei Versuchsbedingungen, bei denen die Pyrolysetätigkeit der Holzkugel langsam verläuft und sie nicht genügend Pyrolysegas für den Messgasstrom zur Verfügung stellen kann, wird sich hauptsächlich Stützflammen-Abgas in der zu analysierenden Gasprobe befinden. Ein beträchtlicher Teil der Versuch/Versuch-Schwankungen der Spezieskonzentrationen wird von den Schwankungen des Mischungsverhältnisses hervorgerufen. Deshalb wird es bei jeder Messung erfasst.

Das Stoffmengenbezogene Mischungsverhältnis von Pyrolyse- und Stützflammenabgas kann über eine Gasspezies bestimmt werden, die von der Stützflamme in hohem Maß, von der Holzprobe aber überhaupt nicht emittiert wird. Stickstoff bietet sich hier an: Misst man genau so viel Stickstoff, wie man bei reinem Stützgas im Probenvolumen erwartet oder per Blindmessung bestimmt hat, dann besteht das Probenvolumen aus 100% Stützflammenabgas. Ist die Stickstoffkonzentration entsprechend kleiner, so beinhaltet das Probenvolumen auch Pyrolysegas. Das Mischungsverhältnis  $\Psi$  ist also über die Abnahme vom Stickstoffpeak definiert:

$$\Psi_{N_2} = 1 - \frac{y_{N_2}^{\text{mess}}}{y_{N_2}^{\text{stütz}}} \quad (4.4)$$

Mit dem Volumenbruch (Molenbruch)  $y_{N_2}^{\text{mess}}$  aus der Messung und dem Volu-

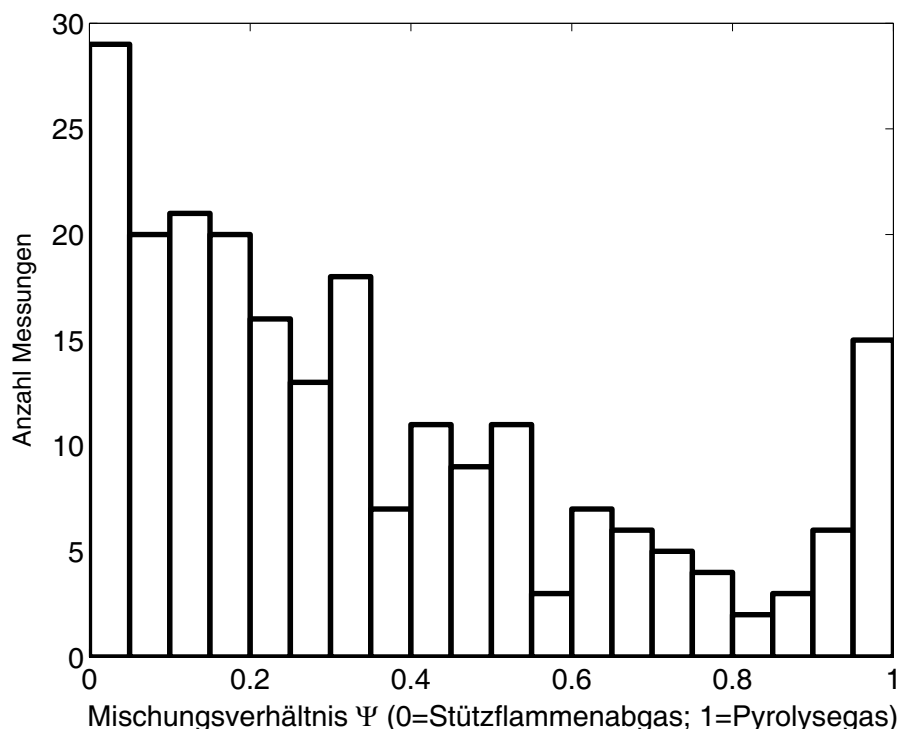


Abbildung 4.6: Histogramm vom Mischungsverhältnis  $\Psi$  zwischen Pyrolysegas und Stützflammenabgas für alle durchgeführten Versuche.

menbruch (Molenbruch)  $y_{N_2}^{\text{stütz}}$  des Stützflammen-Abgases, der aus Nullmessungen und aus der berechneten Zusammensetzung hinter der Flamme bekannt ist. Um sicher zu sein, dass nicht etwa molekularer Stickstoff aus der Holzprobe emittiert wird, wurde die Bestimmung des Mischungsverhältnisses  $\Psi$  zur Probe auch mit Neon durchgeführt, das dem Stützflammengas beigemischt wurde. Die Stickstoffergebnisse wurden damit bestätigt. Weil Stickstoff allerdings in erheblich höherer Konzentration anwesend ist als Neon zudosiert werden kann, ist auch das Signal/Rausch-Verhältnis von Neon kleiner als das von Stickstoff. Stickstoff eignet sich also besser als Neon zur Bestimmung von  $\Psi$ , selbst wenn ein kleiner Teil vom  $N_2$  aus der pyrolysierenden Holzprobe stammen sollte. Wie im Histogramm 4.6 ersichtlich, ergab sich bei den Experimenten eine Streubreite von 0% bis 100% Pyrolysegasanteil. Der Medianwert liegt bei 0.278, was bedeutet, dass die Mehrzahl der Messungen einen Pyrolysegasanteil von weniger als 30% aufweist. Selbst wenn eine Messung bei den gleichen Randbedingungen und der gleichen Zeit seit Einbringen der Holzprobe in den Ofen mehrmals wiederholt wurde, hat das Mischungsverhältnis (zumindest in der Hauptumsatzphase) Werte zwischen null und eins angenommen. Die Schwankungen zwischen den Einzelmessungen können verschiedene Ursachen haben: Das Pyrolysegas tritt

hauptsächlich in Porenrichtung aus. Die Porenrichtung konnte aber bei der Probenaufgabe nicht berücksichtigt werden, schon allein weil die Holzprobe während der Umsetzung ungleichmäßig schrumpft. Es kann auch sein, dass die Bildungsgeschwindigkeit von Pyrolysegas während der Umsetzung starken zeitlichen oder örtlichen Schwankungen unterworfen ist.

## 4.2.2 Sauerstoffumsatz

Wie schon im vorherigen Abschnitt 4.2.1, der die Bestimmung des Mischungsbruchs zum Inhalt hatte, wird hier ebenfalls davon ausgegangen, dass die Holzprobe weder molekularen Stickstoff noch molekularen Sauerstoff emittiert. Im kleinen Gasvolumen, das zur Analyse gelangt, steht ein Sauerstoff-Volumenbruch  $y_{\text{O}_2}^{\text{stütz}} (1 - \Psi)$  zur Verfügung, mit dem das Pyrolysegas reagieren kann. Der Pyrolysegasanteil  $\Psi$  wurde in Abschnitt 4.2.1 eingeführt. Er berücksichtigt die Tatsache, dass die analysierte Gasprobe teils aus Pyrolysegas und teils aus Abgas der Versorgungsflamme besteht. Wird im Gaschromatographen weniger Sauerstoff nachgewiesen, als nach  $\Psi$  zu erwarten, dann muss ein Teil des Sauerstoffs reagiert sein, denn der Effekt der Verdrängung des Versorgungsgases durch das Pyrolysegas ist in  $\Psi$  schon enthalten. Der Sauerstoffumsatz wird auf den zur Verfügung stehenden Sauerstoff-Volumenbruch bezogen:

$$X_{\text{O}_2} = 1 - \frac{y_{\text{O}_2}^{\text{mess}}}{y_{\text{O}_2}^{\text{stütz}} (1 - \Psi)}, \quad (4.5)$$

Der in Bild 4.7 gezeigte zeitliche Verlauf vom relativen Sauerstoffumsatz ist typisch für alle Bedingungen, bei denen Sauerstoff hinter der Stützflamme anwesend war: Zu Beginn der Versuche wird noch kein Sauerstoff umgesetzt. Dann steigt der Umsatz schnell an und verbleibt für den gesamten weiteren Verlauf bei nahezu 100%. Auch dann noch, wenn die Konzentration der Pyrolysegaspezies schon wieder auf null abgefallen ist (zum Beispiel Kohlenmonoxid in Bild 4.8). Kontrollmessungen ohne Holzprobe bestätigen, dass hinter der Versorgungsflamme auch tatsächlich der erwartete Sauerstoffanteil vorhanden ist. Anscheinend wird Sauerstoff nicht nur verbraucht, indem er mit dem Pyrolysegas reagiert. Eventuell gibt es Niedertemperaturoxidationen und heterogene Reaktionen am Holz selbst. Ein weiterer Anhaltspunkt dafür sind die Versuche bei 773K: Bei 773K und  $0.125 \text{ mmol s}^{-1}$  Sauerstoff entflammt das Pyrolysegas noch nicht. Trotzdem wird Sauerstoff zu 100% verbraucht, und zwar zeitlich weit über das Ende der Pyrolyse hinaus (Bild 4.9).

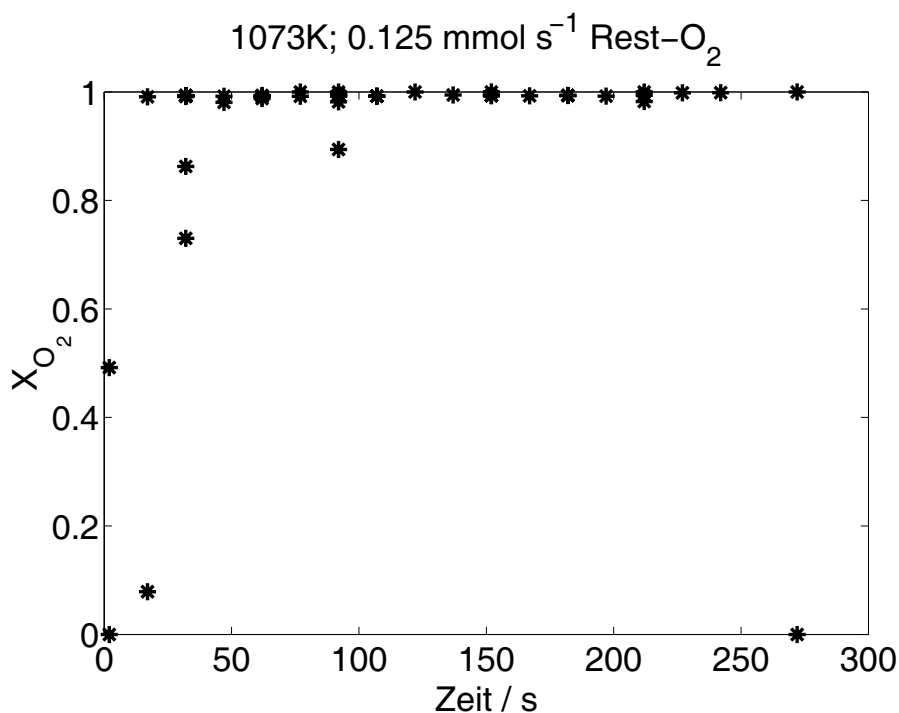


Abbildung 4.7: Relativer Sauerstoffumsatz bei 1073K und 0.125 mmol s<sup>-1</sup> Rest-sauerstoff um die Holzprobe: Schon kurze Zeit nach Versuchsbeginn steigt der Sauerstoffumsatz auf nahezu 100% an und bleibt auf diesem Niveau.

### 4.2.3 Zeitlicher Verlauf der Hauptspeziesmengen

#### Verhältnisse bei 773K, kein restlicher Sauerstoff hinter der Versorgungsflamme.

Mit dem in Abschnitt 4 beschriebenen Aufbau können etwa 200 verschiedene Pyrolysegaskomponenten detektiert werden: Von CO bis hin zu Zweiring-Aromaten, wie zum Beispiel Naphthalin. Die Mengen der einzelnen Stoffe unterschieden sich stark voneinander: Die meisten Spezies kommen, verglichen mit den Hauptspezies, in äußerst geringer Menge vor. Das Augenmerk der Auswertung soll hier auf den ca. 30 Spezies liegen, die am meisten gebildet werden. Tabelle 4.1 listet die Gesamtmengen einiger Stoffe auf, die über den Verlauf des Versuchs gebildet werden. Einen quantitativen Überblick über die Zusammensetzung des Pyrolysegases bei verschiedenen Versuchsbedingungen geben die Tabellen 4.2 bis 4.10 (Seiten 92 bis 100). Der zeitliche Verlauf ist in diesen Tabellen zu wenigen Abschnitten zusammengefasst worden. Grenzen dieser Abschnitte sind der Zeitpunkt des Umsatzmaximums und Zeitpunkte, bei denen sich die Zusammensetzung stark ändert,



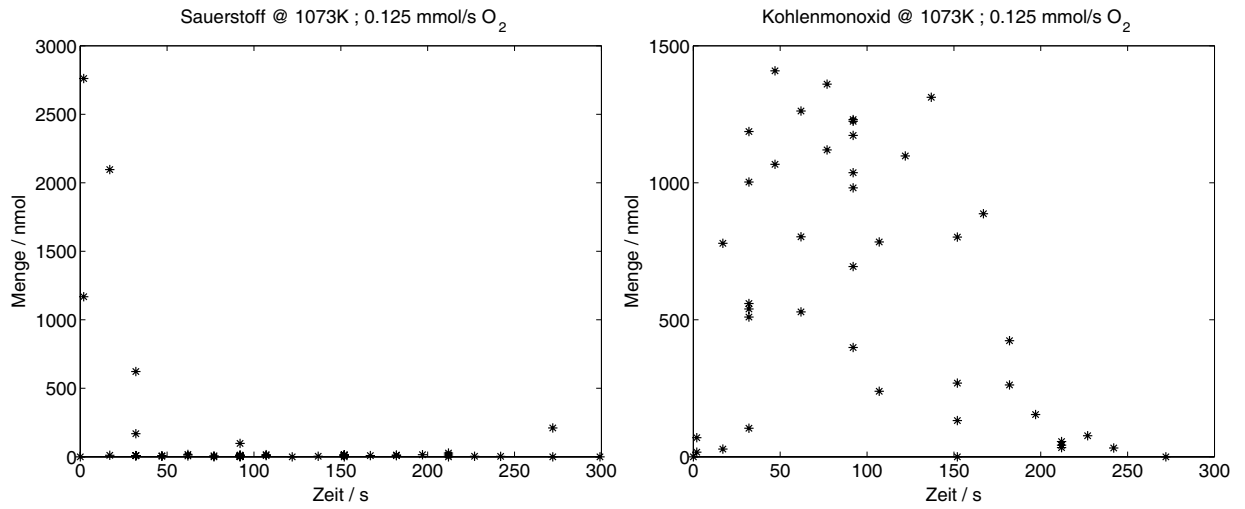


Abbildung 4.8: Zeitlicher Verlauf der Stoffmengen von Sauerstoff (links) und Kohlenmonoxid (rechts) bei 1073K,  $0.125 \text{ mmol s}^{-1}$ .

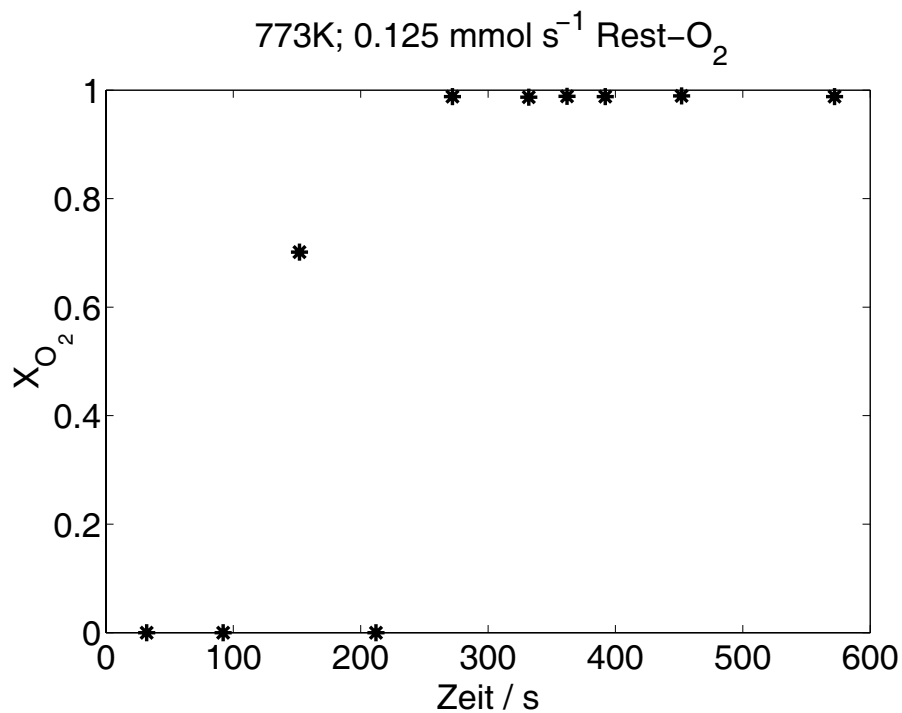


Abbildung 4.9: Relativer Sauerstoffumsatz bei 773K und  $0.125 \text{ mmol s}^{-1}$  Restsauerstoff um die Holzprobe.

Name	Menge(molar) bezgl. Kohlenmonoxid
Kohlenmonoxid	1.0
Propanon	0.74
Buten (beide Isomere)	0.28
Methan	0.19
Ethan	0.15
Furfural	0.11
Ethin	0.09
Butin	0.09
2-Methyl-Furan	0.07
Ethen	0.06
MethylVinylKeton	0.05
2,6-Dimethoxyphenol	0.04
2,3-DimethylFuran	0.04
Essigsäuremethylester	0.04
Propan	0.04
Furan	0.04
3,4,5-Trimethoxytoluol	0.03
Propargylalkohol	0.03
Methyloxiran	0.02
Trimethoxybenzol	0.02
Vanillin	0.01
1-Buten	0.01
Eugenol	<0.01
Acetovanillon	<0.01

Tabelle 4.1: Relative Gesamtmenge einiger Hauptspezies bei 773K, kein Restsauerstoff.

so dass man von einer gewissen Konstanz innerhalb eines Abschnitts ausgehen kann. Diese Tabellen können zur Modellierung eines gasförmigen Ersatzbrennstoffs für Holzpyrolysegas dienen. Einige wenige Stoffe dominieren die Zusammensetzung des Pyrolysegases. Ihre Konzentrationen liegen mehrere Größenordnungen über denen der restlichen Spezies.

Kohlenmonoxid (Bild 4.10) ist mit Abstand die häufigste Spezies im Pyrolysegas von Holz. Bei 773K und keinem überschüssigen Sauerstoff um die Holzprobe durchläuft die gebildete Kohlenmonoxidmenge während des zeitlichen Versuchsablauf ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 400 Sekunden (Gesamtumsatzzeit ca. 900s). Allerdings streuen die Ergebnisse stark von Messung zu Messung, was bei allen Spezies und allen Randbedingungen beobachtet werden konnte. Als Gründe für die Streuungen kommen zeitliche und örtliche Schwankungen der Pyrolyse und Positionierungsfehler der Messkapillare (schrumpfende Kugel und Porierichtung) in Frage.

Eine weitere Hauptspezies bei 773K, kein Rest-O<sub>2</sub>, ist Buten (Bild 4.11). Während CO bei diesen Randbedingungen ein ausgeprägtes Maximum aufweist ist Buten während der Umsetzung in etwas gleichmäßigerer Menge anzutreffen.

Weil die Pyrolyse mit kleiner Geschwindigkeit beginnt, ein Maximum durchläuft, und dieser Verlauf für alle emittierten Spezies zutrifft, ist es schwierig, anhand der in den Bildern 4.10 und 4.11 benutzten Darstellung (absolute Menge) auf eine Gaszusammensetzung zu schließen. Berechnet man die molare Zusammensetzung unter der Annahme, man hat mit seiner Messung alle mengenrelevanten Spezies quantitativ erfasst, dann zeigt sich ein etwas anderer Verlauf (Bilder 4.12, 4.13 und 4.14). Allerdings sind die Werte direkt am Anfang und direkt am Ende mit Vorsicht zu interpretieren, weil hier die gesamte emittierte Menge sehr klein ist und die schwankende Menge der Einzelspezies die Zusammensetzung stark beeinflussen kann. In dieser Auftragsung zeigt sich, dass zu Beginn hauptsächlich Kohlenmonoxid gebildet wird, dessen Konzentration im Verlauf der Umsetzung von zirka 80mol% auf 20mol% abnimmt. Die zweithäufigste Spezies ist Propanon: Anfänglich überhaupt nicht vorhanden pegelt sie sich in der zweiten Hälfte der Umsetzung bei zirka zehn Prozent ein. Zum Zeitpunkt 400s liegen drei Versuche vor. Bei einem davon wurden außergewöhnlich starke Kohlenmonoxid- und Propanonmengen gemessen. Dies erklärt den Ausrutscher bei 400 Sekunden mit einem starken CO- und einem noch stärkeren Propanonanteil. Abgesehen davon wird der höchste Propanonanteil eher gegen Ende des Versuchs gemessen. Die nächsthäufigen Spezies sind Buten, Methan und andere nichtoxygenierte Aliphate. Anfänglich sind sie wie auch Propanon nicht vorhanden. Sie erreichen ihr Maximum bei ca. 650 Sekunden und klingen danach wieder ab. Teilt man alle gemessenen Substanzen in vier Klassen ein, Kohlenmonoxid als eigenständige Klas-

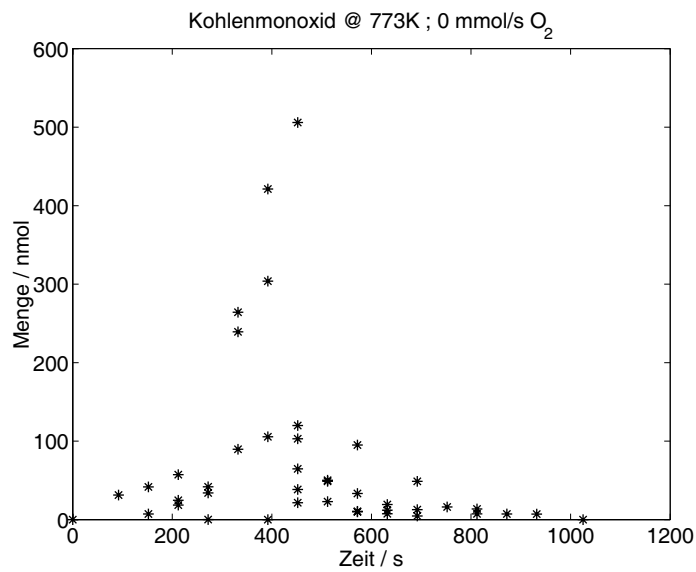


Abbildung 4.10: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxidmenge bei 773K, kein Restsauerstoff. (Gesamtmenge einer Probe: 25000 nmol).

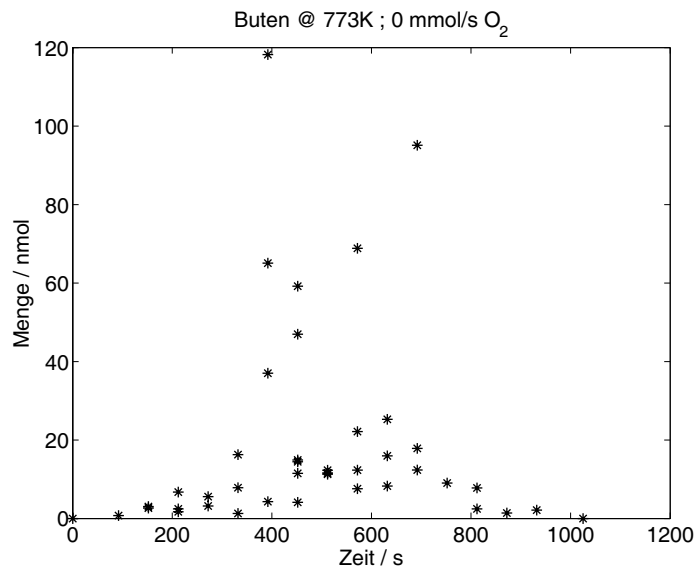


Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der Butenmenge bei 773K, kein Restsauerstoff. (Gesamtmenge einer Probe: 25000nmol).

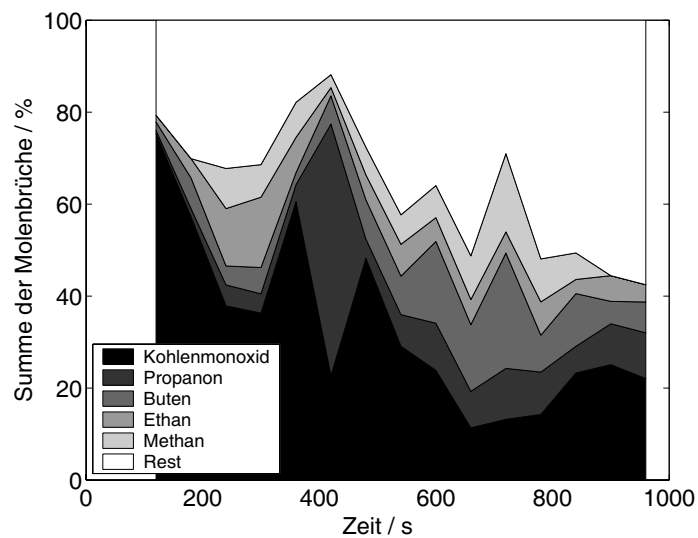


Abbildung 4.12: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 773K, kein Restsauerstoff. Die fünf Hauptspezies sind heraus gehoben.

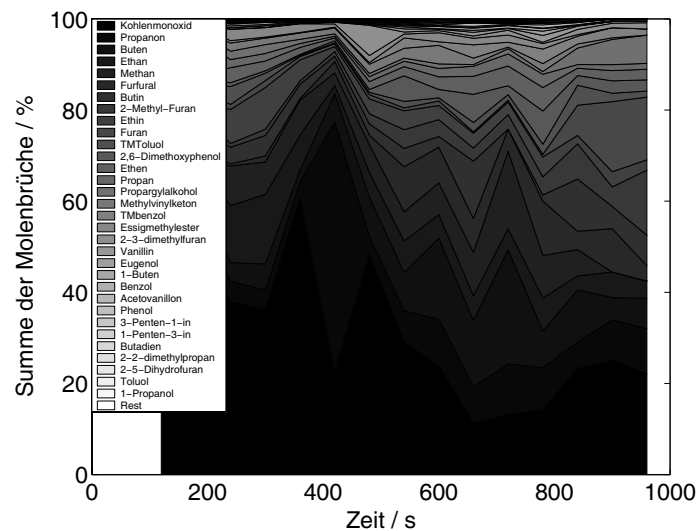


Abbildung 4.13: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 773K, kein Restsauerstoff. Für einen Überblick wurden die Konzentrationen fast aller ausgewerteter Spezies geplottet.

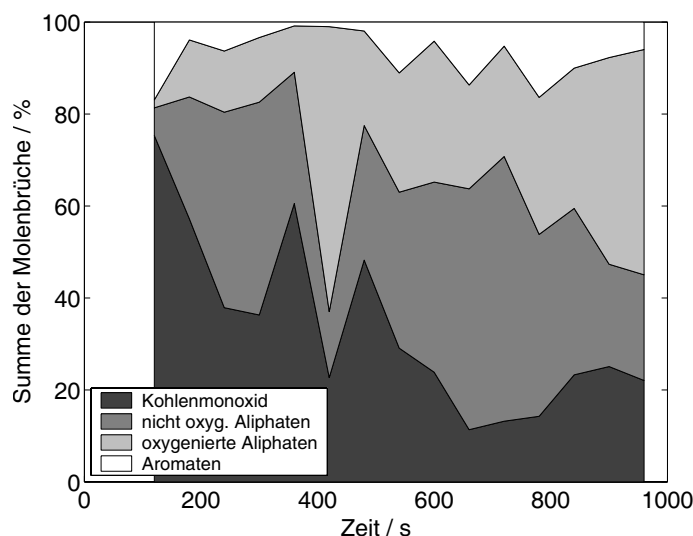


Abbildung 4.14: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 773K, kein Restsauerstoff. Die Stoffe wurden in vier Gruppen eingeteilt.

se, nichtoxygenierte Aliphaten, oxygenierte Aliphaten und Aromaten, dann erhält man eine Zusammensetzung gemäß Bild 4.14. Wie schon in Bild 4.12 zeigt sich hier zum Beginn hauptsächlich Kohlenmonoxid, dann aliphatische Verbindungen und zum Schluss der Umsetzung auch Oxygenierte. Aromaten scheinen während der gesamten Umsetzungszeit in recht geringer aber konstanter Menge emittiert zu werden. Dementsprechend geht ihr Anteil zum Zeitpunkt der maximalen Pyrolysetätigkeit zurück, um dann wieder gegen Ende, wenn die Hauptspezieskonzentrationen schon wieder abgeklungen sind, erneut in Erscheinung zu treten. Zur Interpretation der Daten kann die Metaplast-Theorie [17] (siehe Abschnitt 1.3) heran gezogen werden: Je größer die Verweilzeit, umso kleiner die emittierten Stoffe. Anfänglich muss die Holzprobe aufgeheizt werden. Temperaturgradienten und Pyrolyseggeschwindigkeit halten sich in Grenzen. So ergibt sich eine hohe Verweilzeit. Im Verlauf der Umsetzung werden aufgrund des Feststoffschwunds die Poren des Holzes breiter, was einen verbesserten konvektiven Transport zur Folge hat. Gleichzeitig steigt die Temperatur im Holz an. Beides führt zu kürzeren Verweilzeiten, weshalb auch zunehmend komplexere Stoffe emittiert werden.

### **Erhöhen der Temperatur bei weiterhin keinem Restsauerstoff im Versorgungsgas**

Erhöht man die Temperatur von 773 auf 923K, dann zeigt sich (Bild 4.15) von Anfang an ein recht kleiner Kohlenmonoxidanteil von zirka 20 bis 30mol%. Das ist

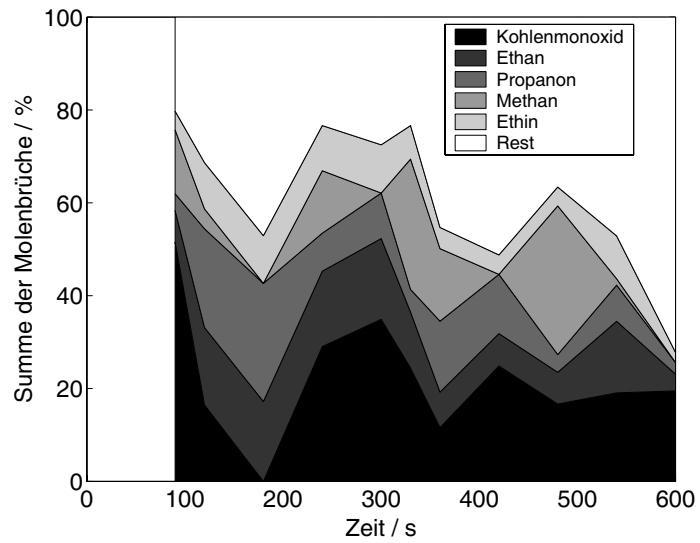


Abbildung 4.15: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 923K, kein Restsauerstoff. Die fünf Hauptspezies sind heraus gehoben.

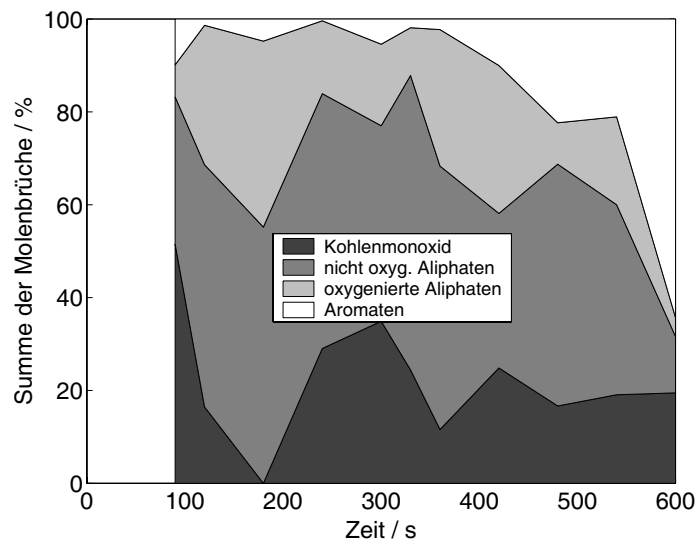


Abbildung 4.16: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 923K, kein Restsauerstoff. Die Stoffe wurden in vier Gruppen eingeteilt.

der Wert, auf den diese Spezies bei 773K gegen Ende der Umsetzung abgeklungen ist. Stattdessen werden mehr nichtoxygenierte Aliphaten emittiert: Ethan, Methan, Ethin und andere. Waren bei 773K die oxygenierten Aliphaten noch bis zum Ende der Umsetzung vorhanden, so klingen sie bei 923K ebenfalls ab, wie auch die nichtoxygenierten Aliphaten. Stattdessen haben gegen Ende der Umsetzung die Aromaten einen zunehmenden Anteil am Pyrolysegas (Bild 4.16). Allen voran 1,2,4-Trimethoxybenzol und 2,6-Dimethoxyphenol, die in ihrer jeweiligen Menge (gemittelt über die gesamte Versuchsdauer) noch vor Butin rangieren. Der Effekt Verweilzeit / Weiterreaktion, der sich im zeitlichen Verlauf bei 773K bereits gezeigt hat, kann auch bei 923K die stärkere Selektivität weg von Kohlenmonoxid und hin zu komplexeren Kohlenwasserstoffen erklären. Denkt man sich diesen Effekt homolog mit steigender Temperatur fortgesetzt, so erwartet man bei 1073K einen noch geringeren Kohlenmonoxid-Molenbruch. Die Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen die Gaszusammensetzung bei 1073K, kein Restsauerstoff. Bei dieser Temperatur dominieren Kohlenmonoxid und Methan die Zusammensetzung vom Pyrolysegas. Kohlenmonoxid beschreibt entgegen der Metaplast-Erwartung einen ähnlichen zeitlich abklingenden Verlauf wie schon bei 773K, sogar auf noch leicht höherem Niveau. Allerdings schwankt der CO-Molenbruch sehr im zeitlichen Bereich zwischen 100 und 200 Sekunden. Die zweithäufigste Spezies bei 1073K ist Methan. Anfänglich nicht vorhanden durchläuft sie bei ca. 180 Sekunden ein Maximum von etwa 50 Molenprozent. Genau zu bestimmen ist dies nicht, denn die Methankonzentration korrespondiert mit den Schwankungen der Kohlenmonoxidkonzentration: Entweder viel CO oder viel Methan. Methan und auch in geringem Maß Ethan gleichen die Schwankungen des Kohlenmonoxids vollständig aus. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass bei 1073K erstmals heterogene Reaktionen in messbaren Umsätzen ablaufen, wie zum Beispiel die Dampfreformierung von Methan. Dafür würden die Schwankungen von Kohlenmonoxid sprechen: Bei den Messungen mit hoher CO- und niedriger Methankonzentration konnte viel Methan zu Kohlenmonoxid reformiert werden. Bei den Messungen mit niedriger Kohlenmonoxid- und hoher Methankonzentration lief die Methanreformierung demzufolge in kleinerem Umfang ab. Angenommen, die Methanreformierung hat überhaupt keinen Umsatz, dann darf die Kohlenmonoxidkonzentration die hier sichtbaren Mindestwerte von zirka 15% nicht übersteigen. In dieser Hinsicht wäre die Metaplasttheorie also intakt. Gewissheit würden in diesem Fall weitere Experimente bringen, bei denen man das messtechnische Augenmerk auf Wasser, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid legt.



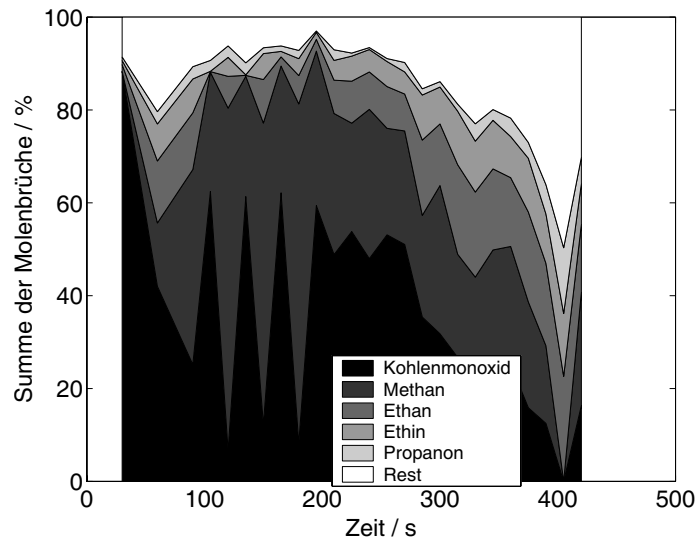


Abbildung 4.17: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 1073K, kein Restsauerstoff. Die fünf Hauptspezies sind herausgehoben.

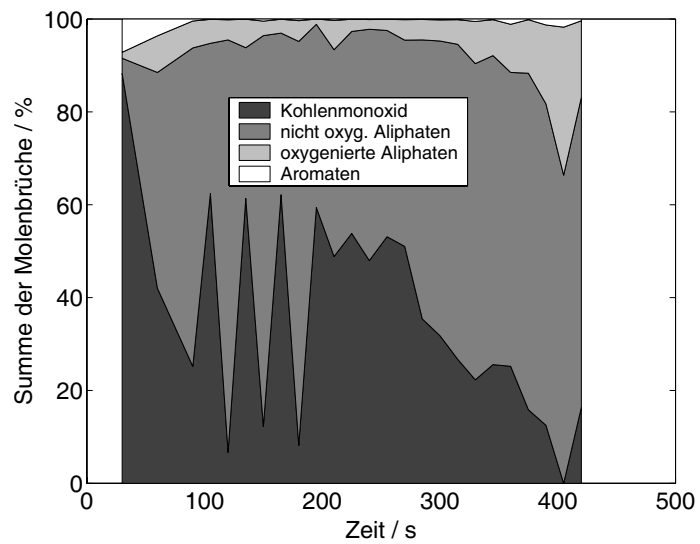


Abbildung 4.18: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 1073K, kein Restsauerstoff. Die Stoffe wurden in vier Gruppen eingeteilt.

### **Erhöhen des Restsauerstoffgehalts im Versorgungsgas**

Bei allen Messungen mit Restsauerstoff stellt sich die Frage, ob das gemessene Pyrolysegas schon teilweise oxidiert wurde. Und wenn ja, welche Einzelstoffe sind davon wie stark betroffen? Vergegenwärtigt man sich den nahezu vollständigen Verbrauch von Sauerstoff aus Abschnitt 4.2.2 noch einmal, dann kann man davon ausgehen, dass zumindest der gesamte lokal zur Verfügung stehende Sauerstoff zum Zeitpunkt der Messung bereits abreagiert ist. Wegen der extrem fetten Verhältnisse misst man allerdings nach wie vor brennbare Substanzen, so als hätte noch keine Oxidation stattgefunden. Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen die Zusammensetzung bei 773K, 0.25 mmol/s Restsauerstoff. Bei diesen Versuchsbedingungen steht einerseits viel Sauerstoff zur Verfügung, um einen schnellen Ausbrand zu gewährleisten. Andererseits ist die Temperatur niedrig gewählt, was zu starken Unterschieden des Zündzeitpunkts führt. Die einzelnen Proben entzündeten sich zwischen 100 und 240 Sekunden nach Versuchsbeginn. Entsprechend stark fallen auch die Schwankungen der Pyrolysegaszusammensetzung während dieser Zeit aus. Viele frühe Messpunkte erinnern an die Verhältnisse bei Versuchen ohne Restsauerstoff: Über zwei Drittel Kohlenmonoxid und wenig aliphatische Verbindungen. Späte Zeiten (Pyrolysegas garantiert entzündet) zeigen wiederum eine Dominanz von Kohlenmonoxid (zirka 50mol%) und Methan (zirka 35mol%). Die weiteren Hauptspezies sind zumeist nichoxygenierte Aliphate. Oxygenierte, inklusive Propanon, kommen während des gesamten Versuchsablaufs in äußerst geringer Menge vor. Verbrennungsversuche mit erhöhter Temperatur zeigen einheitlichere Zusammensetzungsverläufe. Beispielsweise die Abbildungen 4.21 und 4.22 mit 1073 K und 0.125 mmol/s. Etwas weniger Sauerstoff als im vorherigen Beispiel, jedoch eine gesteigerte Temperatur. Bei diesen Versuchen entzündete sich das Pyrolysegas bereits zwischen 20 und 35 Sekunden nach Versuchsbeginn. Der Kohlenmonoxidanteil liegt hier durchgehend zwischen 20 und 40mol%. Ebenfalls beständig vorhanden ist Methan mit etwa 25%. Es folgen Ethan und Ethin mit jeweils 10mol%. Über die gesamte Versuchsdauer dominieren die nichtoxygenierten kleinen Kohlenwasserstoffe, allerdings nicht nur Methan, wie das bei 773K, 0.25 mmol/s der Fall war. Ebenfalls sind die oxygenierten Stoffe und die Aromaten wiederum mit sehr kleinem Anteil vertreten. Direkter Abbrand am Holz bewirkt eine zeitlich konstante Pyrolysegaszusammensetzung. Andere Versuche mit früherer Zündung (mindestens 923K) zeigen ähnliche Ergebnisse.

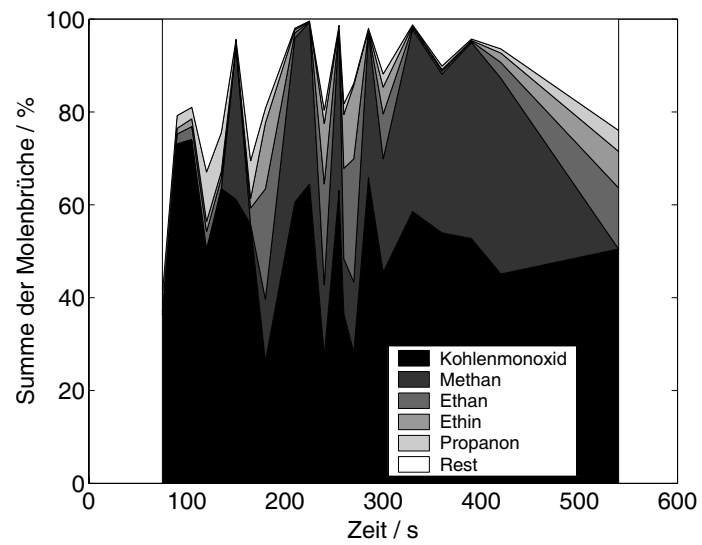


Abbildung 4.19: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 773K, 0.25 mmol/s Restsauerstoff. Die fünf Hauptspezies sind herausgehoben.

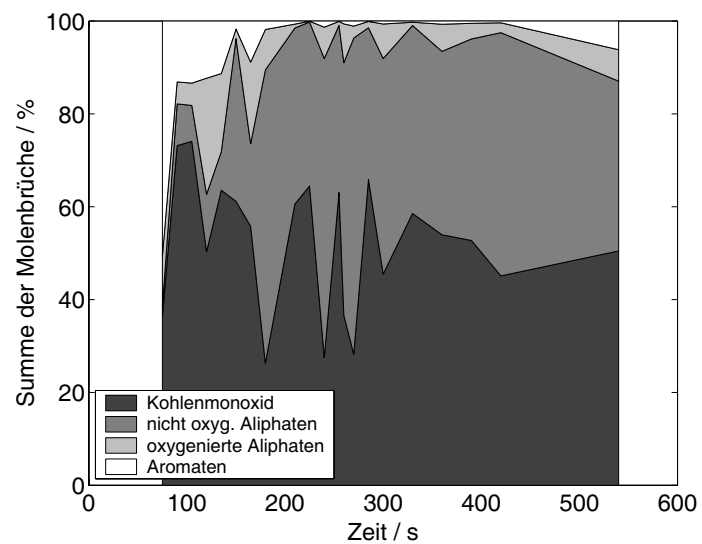


Abbildung 4.20: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 773K, 0.25 mmol/s Restsauerstoff. Die Stoffe wurden in vier Gruppen eingeteilt.

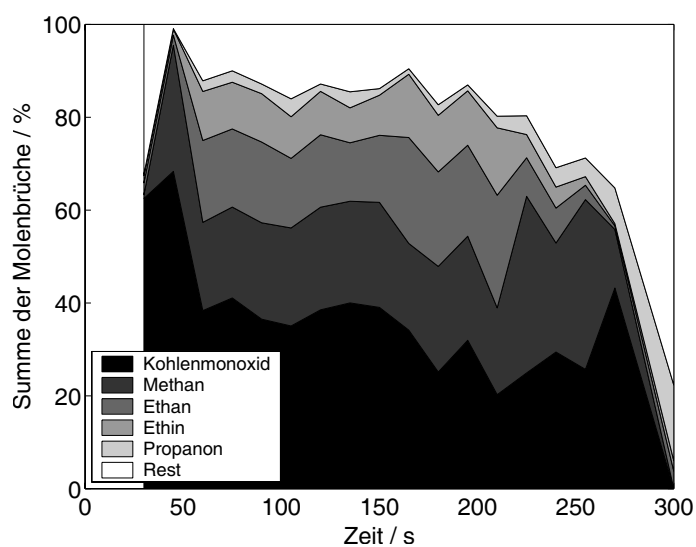


Abbildung 4.21: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 1073K, 0.125 mmol/s Restsauerstoff. Die fünf Hauptspezies sind herausgehoben.

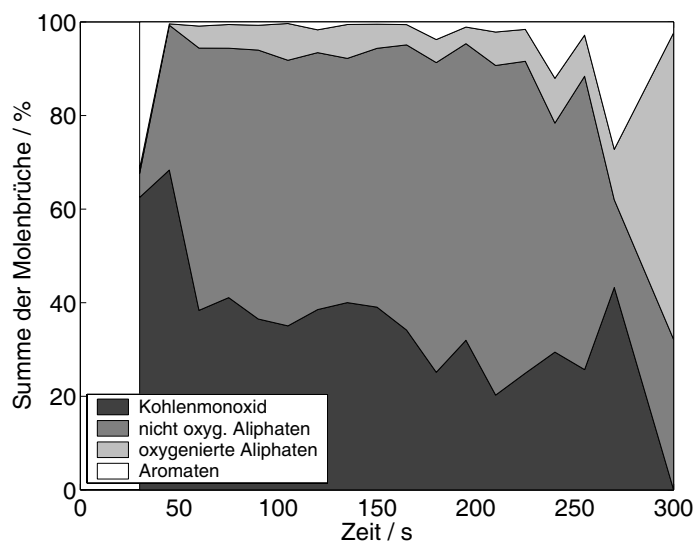


Abbildung 4.22: Zeitlicher Verlauf der Pyrolysegaszusammensetzung bei 1073K, 0.125 mmol/s Restsauerstoff. Die Stoffe wurden in vier Gruppen eingeteilt.

#### 4.2.4 Korrelation der Spezies mit Kohlenmonoxid

Im voran gegangenen Abschnitt zeigten sich große Schwankungen in den gemessenen Einzelspezieskonzentrationen. Die gesamte Pyrolysegeschwindigkeit ist zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterworfen. Außerdem variiert die Zusammensetzung des emittierten Gases. Bei Versuchen mit Restsauerstoff kommt ein zeitlich veränderlicher Verbrennungsfortschritt hinzu. Das Berechnen der molaren Zusammensetzung im letzten Abschnitt war bereits eine Betrachtung von Größen, die diesen Schwankungen schwächer und simultan ausgesetzt sind, so dass sich die Einflüsse aufheben. Eine weitere Methode der Auswertung ist die Auftragung zweier Spezies gegeneinander. Wenn die einzelnen Spezies den gleichen zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterliegen, dann sollten sie trotz der Messwert/Messwert-Fluktuationen gut miteinander korrelieren. Als Referenzsubstanz dient hier Kohlenmonoxid, die Mengenstärkste und eine der reaktionsträgsten Komponenten. Bei 773K, kein überschüssiger Sauerstoff um die Holzprobe, korrelieren fast alle untersuchten Spezies gut mit CO: Essigmethylester (Bild 4.23), alle Alkane und Alkene mit bis zu vier Kohlenstoffatomen (im Bild 4.24 1-Penten,-3-in), kurze oxygenierte Substanzen wie zum Beispiel Propargylalkohol und Furan als direktes Zersetzungsprodukt von Zellulose, sowie viele andere korrelieren gut mit CO. (Korrelationskoeffizienten der genannten Stoffe von  $\rho = 1.0 \dots 0.65$ .) Die meisten anderen untersuchten Stoffe korrelieren nicht oder sogar leicht negativ mit Kohlenmonoxid. Das sind u.a. Benzol, Toluol, Furfural (Bild 4.25), Ligninmonomere wie zum Beispiel 3,4,5-Trimethoxytoluol und Vanillin. Ihre Korrelationskoeffizienten reichen von  $\rho = 0.2$  bis zu  $-0.2$ . Einige Substanzen, die mit Kohlenmonoxid schlecht korrelieren, werden auch in äußerst geringer Menge gebildet. Eventuell kann also der zurück gehende Korrelationskoeffizient mit dem schlechter werdenden Signal/Rausch-Verhältnis zusammen hängen. Allerdings trifft dies nicht zu, wenn man z.B. Die CO-Korrelationen von Furfural (Bild 4.25) und 1-Penten,3-in (Bild 4.24) vergleicht. Obwohl die Furfuralkonzentration eine Größenordnung über der von 1-Penten,3-in liegt, korreliert Furfural nicht mit Kohlenmonoxid. Bei Erhöhen der Temperatur aber weiterhin unter Abwesenheit von Sauerstoff zeigt sich eine generelle Verschlechterung der Korrelation für alle Spezies. Beispielhaft ist hier im Bild 4.26 für 1073K Ethan gegen CO aufgetragen. Die Einhüllende der Zustandsraum-Punkte beschreibt eine Art *hufeisenförmigen Verlauf*. Im zeitlichen Verlauf zeigt sich, dass die Kohlenmonoxidkonzentration in der Mitte der Umsetzung ihr Maximum erreicht während die anderen Spezieskonzentrationen langsam ansteigen (zum Beispiel Kohlenmonoxid im Vergleich mit Ethan in Bild 4.27), um im letzten Drittel der Umsetzung ihr Maximum zu erreichen. Bezieht man die Stoffe nicht auf Kohlenmonoxid sondern z.B. auf Ethan, so ergeben sich wieder gute Korrelationen (z.B. Bild 4.28). Interessant ist, dass die Konzentration von Methan während

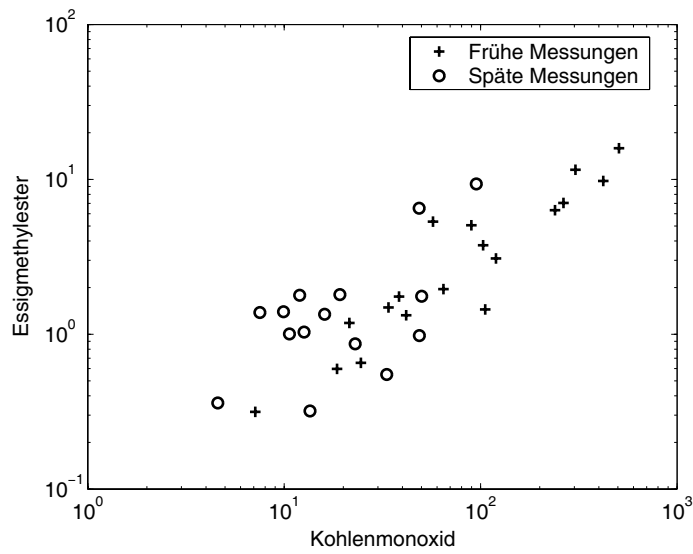


Abbildung 4.23: Korrelation von Essigmethylester mit Kohlenmonoxid bei 773K, kein Rest-O<sub>2</sub>. Unterscheidung früh/spät bei 50% der gesamten Umsatzzeit: 496s.

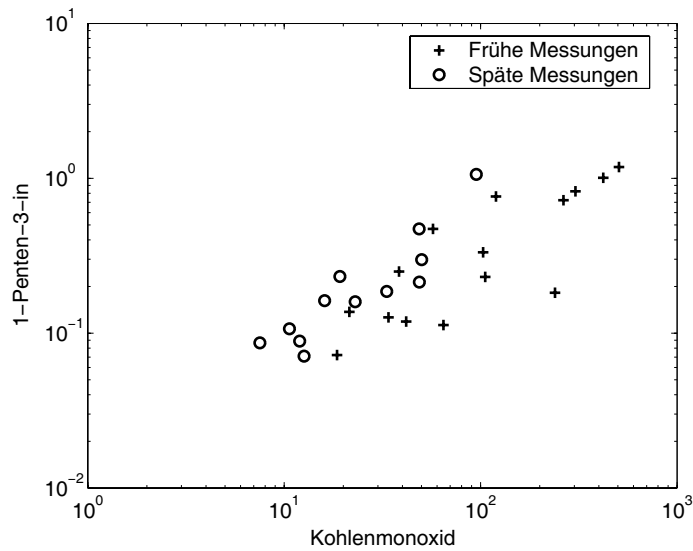


Abbildung 4.24: Korrelation von 1-Penten,3-in mit Kohlenmonoxid bei 773K, kein Rest-O<sub>2</sub>. Unterscheidung früh/spät bei 50% der gesamten Umsatzzeit: 496s.

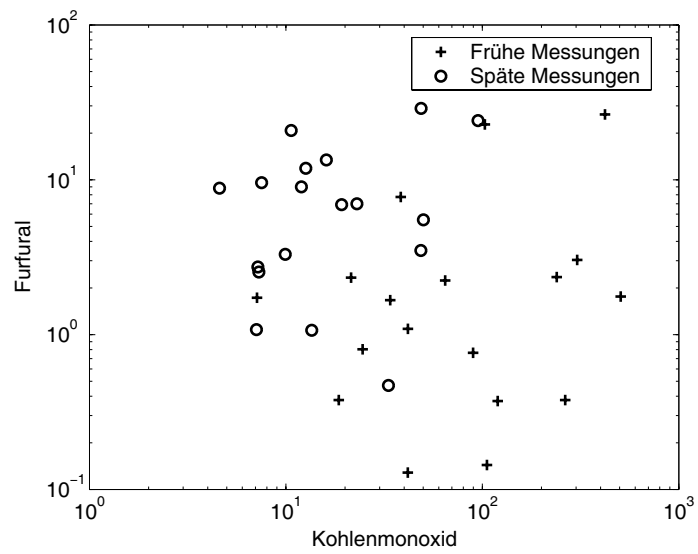


Abbildung 4.25: Korrelation von Furfural mit Kohlenmonoxid bei 773K, kein Rest- $O_2$ . Unterscheidung früh/spät bei 50% der gesamten Umsatzzeit: 496s.

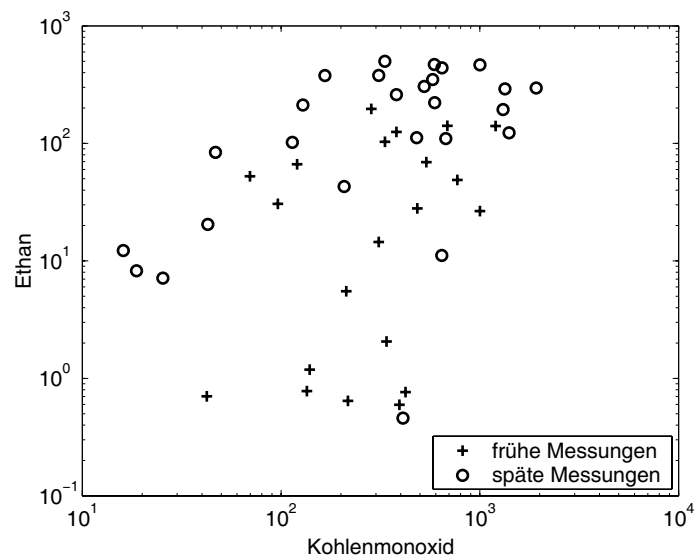


Abbildung 4.26: Korrelation von Ethan mit Kohlenmonoxid bei 1073K, kein Rest- $O_2$ . Unterscheidung früh/spät bei 50% der gesamten Umsatzzeit: 234s.

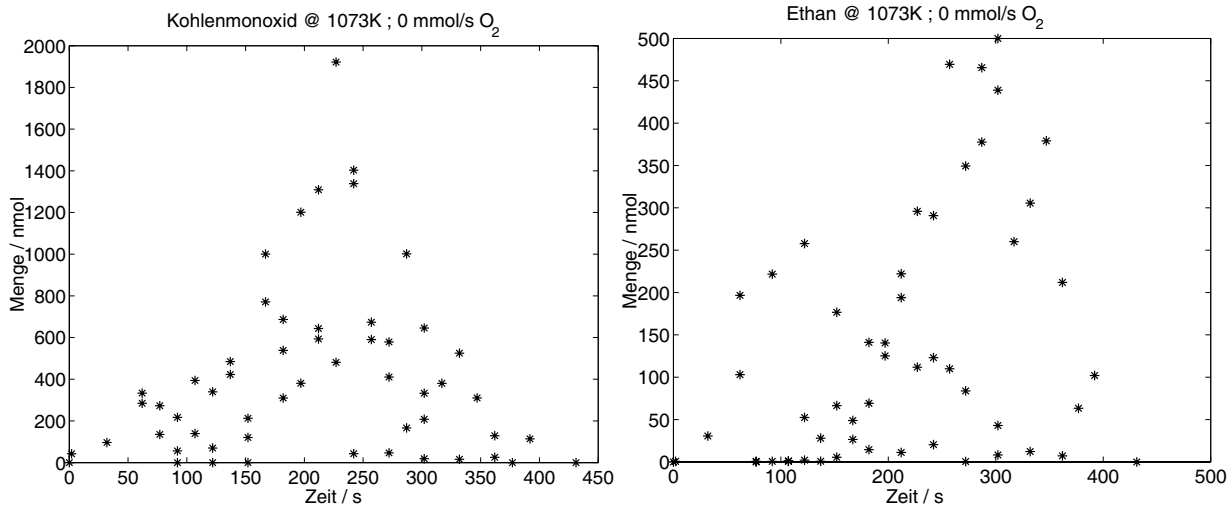


Abbildung 4.27: Zeitliche Verläufe der Kohlenmonoxidkonzentration (links) und der Ethankonzentration (rechts) bei 1073K, kein Rest-O<sub>2</sub>.

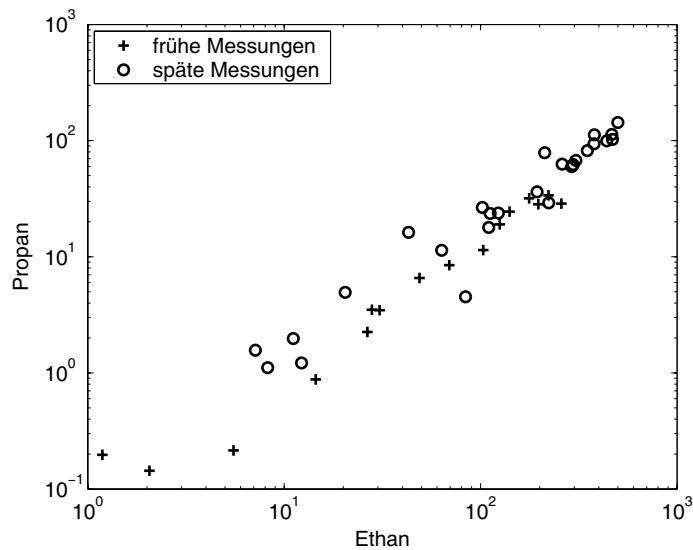


Abbildung 4.28: Korrelation von Propan mit Ethan bei 1073K, kein Rest-O<sub>2</sub>. Unterscheidung früh/spät bei 50% der gesamten Umsatzzeit: 234s.



der gesamten Umsetzung bei 1073K, kein Rest-O<sub>2</sub>, sehr hoch ist. Eventuell kann es dank der hohen Temperatur und der Anwesenheit von Wasserdampf im Brennerabgas zu Reformier-Reaktionen kommen, welche die Bildung von Kohlenmonoxid begünstigen.

Bei Erhöhen der Sauerstoffkonzentration (bei zunächst niedrig gehaltener Temperatur) zeigt sich ein anderes Phänomen, das vor allem die komplexeren Stoffe, mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen im Molekül betrifft: Bei den meisten Messpunkten zeigt sich eine gute Korrelation, nur eine Gruppe von Punkten bildet eine Ausnahme: Bei denjenigen Messungen, bei denen die Kohlenmonoxidkonzentration am höchsten ist, zeigt sich ein starker Konzentrationsabfall der anderen Spezies. Im zeitlichen Verlauf (Diagramme in Bild 4.30) betrifft die vor allem Messpunkte aus der letzten Hälfte der Umsetzung, also entflammte Punkte, bei denen das Pyrolysegas also kurz nach Austritt aus der Holzoberfläche verbrennt. Eventuell ist hier also das *hierarchische Konzept der Verbrennung* zu beobachten, das besagt, dass sich höhere Kohlenwasserstoffe in einer Flamme sehr schnell zersetzen, wohingegen Oxidationsprozesse der niedrigmolekularen Bruchstücke langsamer ablaufen, mit Kohlenmonoxid als letzte zu oxidierende Komponente [51], [32].

#### 4.2.5 Faktorenanalyse

An Stelle von Einzelkorrelationen kann man auch eine Hauptachsenanalyse durchführen. Sie ist ein statistisches Verfahren zur Reduktion von Daten ([52], [53]). Gegeben sind  $n$ -Stück Messungen. Bei jeder Messung wurden simultan  $m$ -Stück verschiedene beobachtbare Variablen gemessen. In dieser Arbeit sind die beobachtbaren Variablen die Konzentrationen einzelner Reinstoffe. Bei jeder GC-Analyse erhält man einen Messwert für jeden dieser Reinstoffe. Wenn es gelingt, alle  $n$ -Stück Messungen hinreichend genau aus Linearkombinationen einiger weniger Vektoren der Länge  $m$  zu beschreiben, dann ist die Datenreduktion gelungen. Man nennt diese beschreibenden Vektoren die *verborgenen Faktoren* im Gegensatz zu den gemessenen Werten, die man *manifeste Größen* nennt. Geht man von linearer Korrelation zwischen den einzelnen beobachtbaren Größen aus (hier also lineare Korrelation zwischen den Mengen der verschiedenen Spezies), dann können diese Faktoren mit einer Hauptachsenanalyse bestimmt werden.

Zuerst wird die  $(n \times m)$ -Beobachtungsmatrix  $X$  aufgestellt. Sie enthält alle Messwerte. Da die Faktoren numerisch empfindlich auf stark unterschiedliche Werteskalen zwischen den manifesten Variablen reagieren, wird  $X$  zunächst standardi-

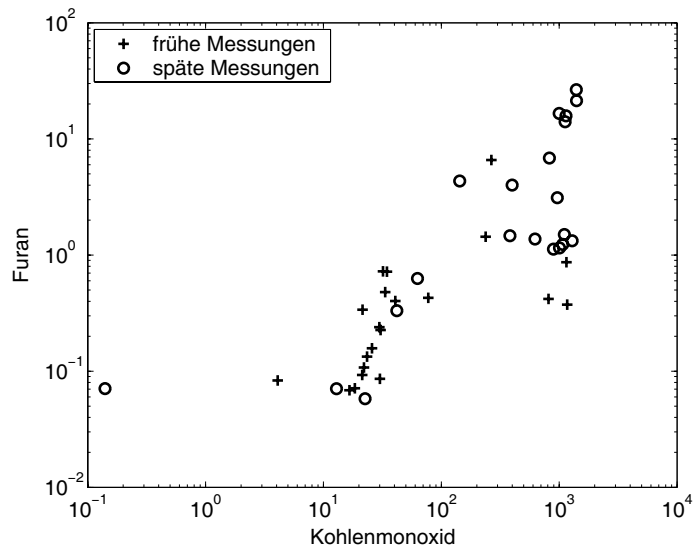


Abbildung 4.29: Korrelation von Furan mit Kohlenmonoxid bei 773K, 0.25 mmol/s Rest- $O_2$ . Unterscheidung früh/spät bei 50% der gesamten Umsatzzeit: 264s.

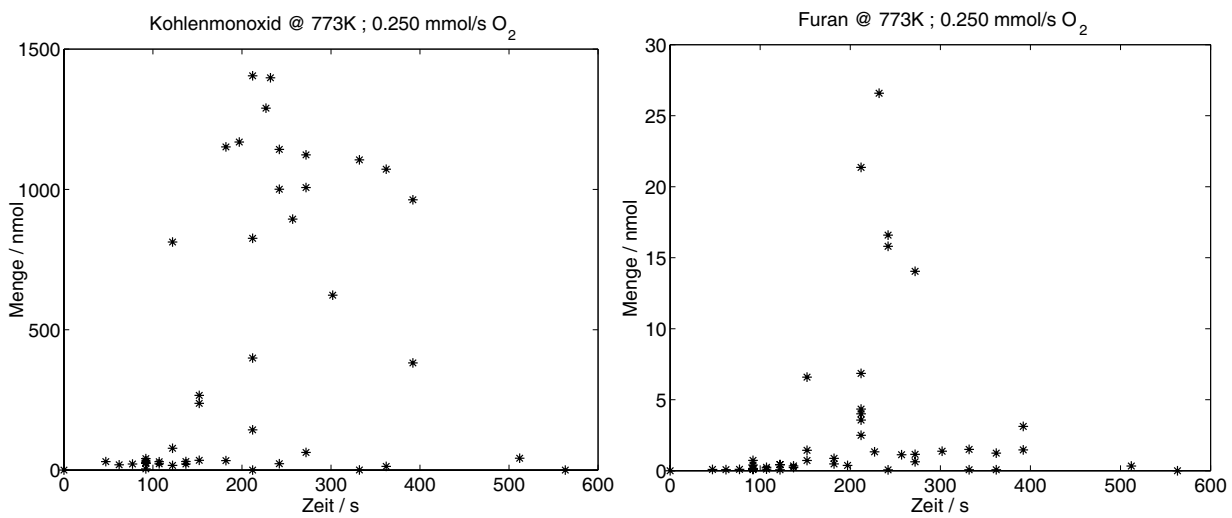


Abbildung 4.30: Zeitliche Verläufe der Kohlenmonoxidkonzentration (links) und der Furankonzentration (rechts) bei 773K, 0.25 mmol/s Rest- $O_2$ .

siert:

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} ; \quad i = 1, 2, \dots, n ; \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (4.6)$$

Aus der standardisierten Beobachtungsmatrix  $Z$  bildet man dann die  $(m \times m)$ -Korrelationsmatrix  $R$ .

$$R = \frac{1}{n-1} \cdot Z^T \cdot Z \quad (4.7)$$

Auf der Hauptdiagonalen von  $R$  befinden sich die Varianzen der manifesten Variablen. Wegen der Standardisierung sind sie alle gleich eins. Auf den Nebendiagonalelementen befinden sich die Kovarianzen der manifesten Variablen zueinander. erinnert man sich daran, dass die Korrelation zweier Merkmale aus deren Kovarianz geteilt durch deren beider Einzelvarianzen berechnet wird, so bemerkt man, dass die Matrix  $R$  eine Übersicht über alle möglichen linearen Korrelationen darstellt. Wegen der Symmetrie von  $R$  stehen alle Eigenvektoren senkrecht aufeinander. Sie stellen die gesuchten Faktoren dar. Jede Messung kann durch eine Linearkombination aller dieser Faktoren exakt beschrieben werden. Ordnet man die Faktoren nach dem Betrag der Eigenwerte, dann erkennt man, dass einige wenige Faktoren die Messwerte hinreichend genau erklären können und die anderen nur noch kleinere Änderungen bewirken. Lässt man also diejenigen Faktoren weg, die lediglich das Messrauschen beschreiben, so hat man die Anzahl der Freiheitsgrade stark eingeschränkt. Man stelle sich einen  $m$ -dimensionalen Raum vor, den die  $m$ -Stück manifesten Variablen aufspannen, mit dem Mittelwert aller manifesten Variablen als Ursprung. Sollte nur ein Faktor benötigt werden, so würden alle Messungen auf einer Ursprungsgeraden in diesem Raum liegen (inklusive einer gewissen Streuung). Werden mehrere Faktoren zur Beschreibung der Messergebnisse heran gezogen, dann liegen die Ergebnisse auf mehrdimensionalen Ebenen in diesem Raum. Mit Hilfe dieser Methode konnten beispielsweise Maas und Thévenin [54] zeigen, dass sich der Reaktionsfortschritt einer turbulenten Wasserstoff-Luft-Flamme in allen möglichen Konzentrationszuständen der Reaktanden durch wenige unabhängige Fortschrittsvariablen beschreiben lässt und dass diese langsamsten entkoppelbaren Zeitskalen noch schneller sind als die Turbulenz. Es gab in diesem Fall also wenige *starke* Faktoren.

Im vorliegenden Fall wurden für die Faktorenanalyse zum einen die Spezies mit den höchsten Konzentrationen verwendet, zum anderen aber auch einige komplexere Spezies wie Ligninmonomere oder Zellulose-Zerfallsprodukte. Messungen bei einer Temperatur und einem Restsauerstoffgehalt bilden jeweils einen Datensatz. Verschiedene Zeiten nach Einbringen der Probe über die Stützflamme werden innerhalb eines Datensatzes nicht unterschieden.

### **Faktorenanalyse für die Pyrolyse bei 773K, kein Restsauerstoff**

Bei langsamer Umsetzung ohne Restsauerstoff um die Holzprobe enthält der erste Faktor bereits 41% der gesamten Information. Zusammen mit Faktor zwei und drei können die Messwerte zu ungefähr 70% korreliert werden (Bild 4.31 links oben). Kohlenmonoxid, Alkane, aliphatische Komponenten sowie Furan werden vom ersten Faktor angesprochen (Bild 4.31 unten). Alle untersuchten aromatischen Spezies, Propanon und die höhermolekularen oxygenierten Spezies erscheinen auf dem ersten Faktor dagegen nicht, was einer weitgehenden Entkopplung dieser Substanzen von CO, Alkanen usw. entspricht. Beim zweiten Faktor (Bild 4.32 oben) verhält es sich umgekehrt: Die aromatischen Spezies tauchen auf diesem Faktor auf, während die meisten anderen Substanzen wiederum sehr schwach angesprochen werden. Der dritte Faktor (Bild 4.32 unten) zeigt wie schon der zweite Faktor in Richtung der Ligninmonomere wie Vanillin oder 3,4,5-Trimethoxytoluol. Allerdings werden nun Propanon und die aromatischen nichtlignin-Spezies wie Toluol und Benzol, sowie Furfural und einige oxygenierte Spezies, wie 3-Penten-2-on, negativ angesprochen. Der dritte Faktor führt einen weiteren Freiheitsgrad ein, indem er Propanon Zwei Interpretationen liegen nahe: Die Einteilung nach Stoffgruppen oder die Einteilung nach Molekülgröße. Nach Stoffgruppen könnte man vom ersten Faktor als dem Faktor für Zellulose-Zersetzungsprodukte sprechen, vom zweiten Faktor als dem Faktor für Lignin-Monomere plus Furfural und Propanon. Nach Molekülgröße kann man den ersten Faktor als denjenigen interpretieren, der in Richtung der kleineren Moleküle und abgespaltenen funktionellen Gruppen zeigt, wie sie bei längeren Verweilzeiten im Metaplast entstehen. Im Gegensatz dazu steht der zweite Faktor für diejenigen Stoffe, die bei kurzen Verweilzeiten das Holz ohne Weiterreaktion verlassen, also primäre Zersetzungsprodukte. Der dritte Faktor fügt einen weiteren Freiheitsgrad für Propanon und andere oxygenierte Spezies ein, und koppelt sie von den Ligninmonomeren ab.

### **Faktorenanalyse bei Erhöhen der Temperatur**

Grundsätzlich zeigen sich bei Erhöhen der Temperatur ähnliche Verhältnisse. Allerdings bekommt der erste Faktor mehr Gewicht: Bei 1073K, kein Rest- $O_2$ , kann er die Messungen bereits zu 53% erklären (Bild 4.33 unten). Die beiden nachfolgenden Faktoren fügen nur noch 12 und 11% hinzu (Bild 4.33 und 4.34). Darüber hinaus koppeln mehr Spezies auf den ersten Faktor. Insbesondere Propanon korreliert nun sehr stark mit den Alkanen, Aliphaten usw. Entsprechend beinhaltet der zweitwichtigste Faktor nur noch die Ligninmonomere sowie Phenol und Furfural. Der dritte Vektor zeigt auch hier in Richtung der Ligninmono-

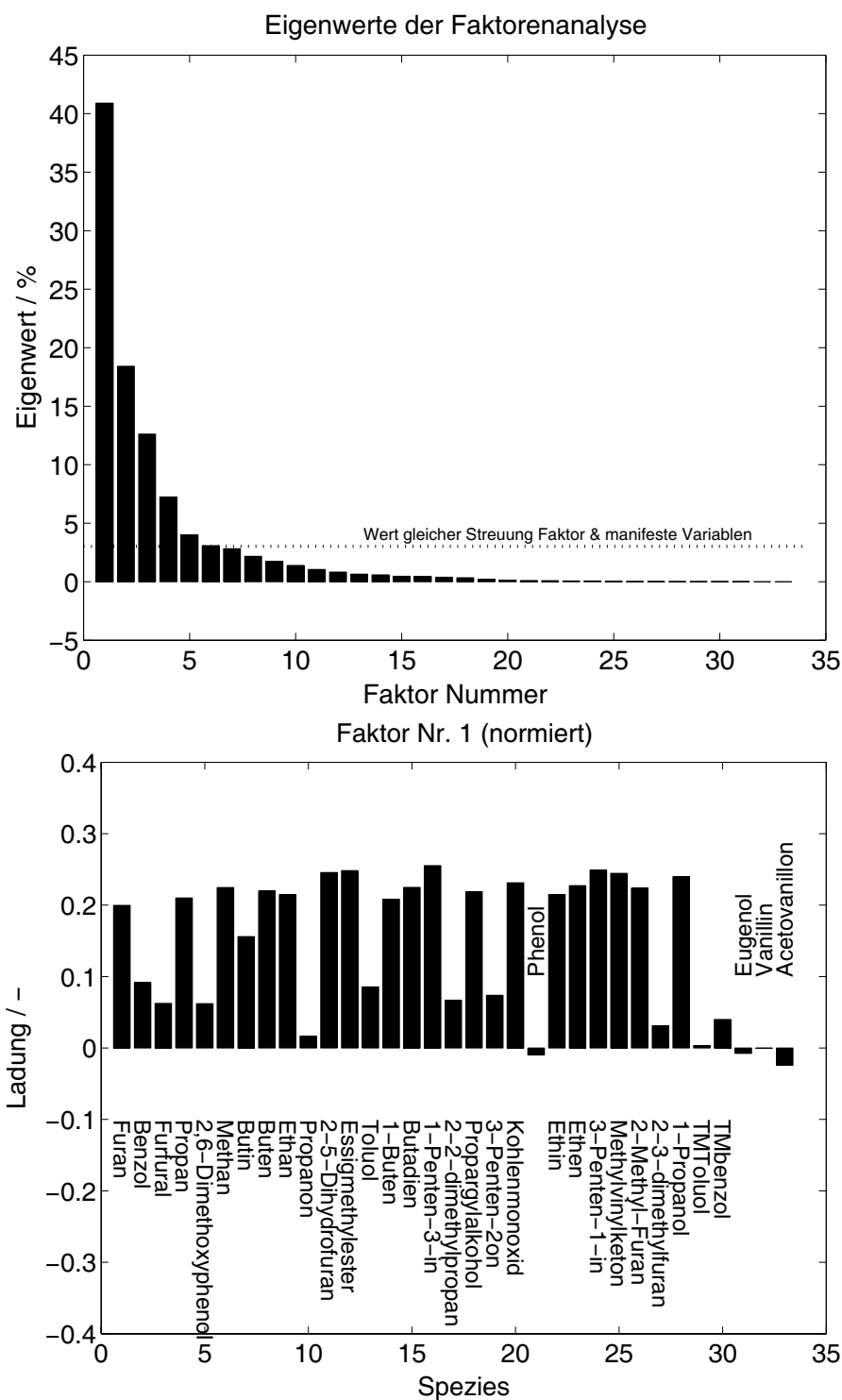


Abbildung 4.31: Ergebnisse der Faktorenanalyse bei 773K, kein Restsauerstoff.  
Oben: Eigenwerte; Unten: Wichtigster Faktor.

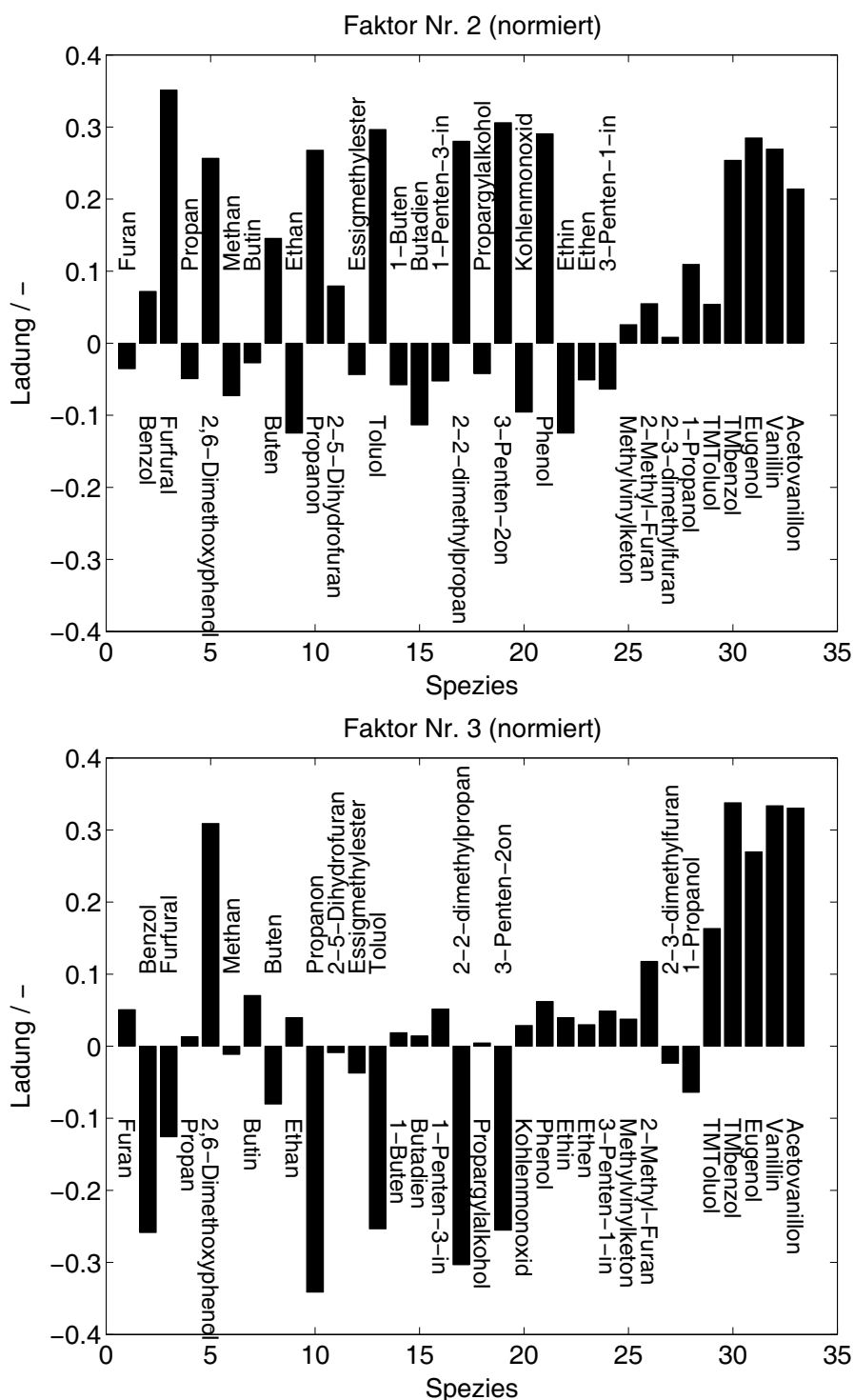


Abbildung 4.32: Ergebnisse der Faktorenanalyse bei 773K, kein Restsauerstoff. Oben: Der zweitwichtigste Faktor; Unten: Der drittwichtigste Faktor.

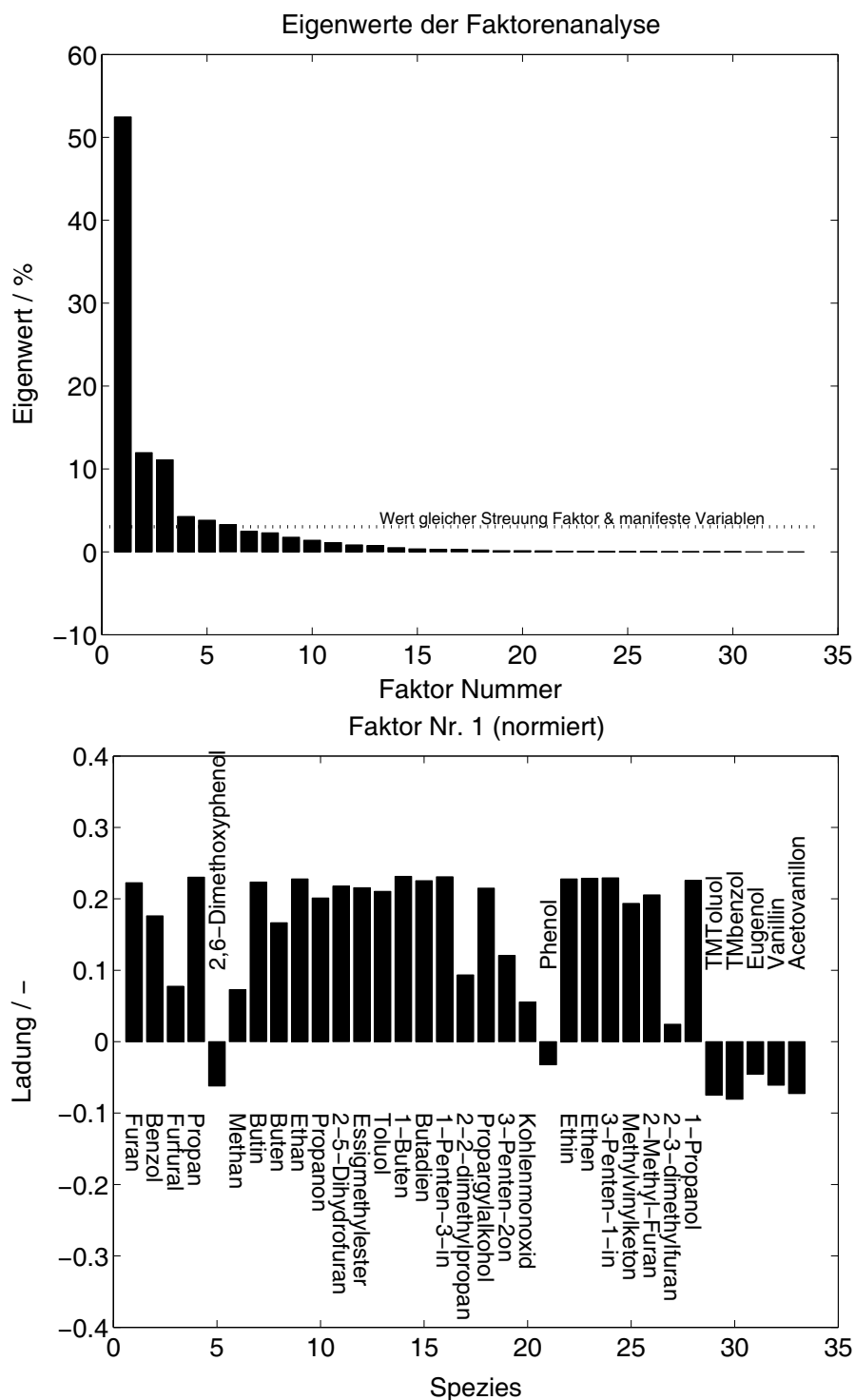


Abbildung 4.33: Ergebnisse der Faktorenanalyse bei 1073K, kein Restsauerstoff.  
Oben: Eigenwerte; Unten: Wichtigster Faktor.

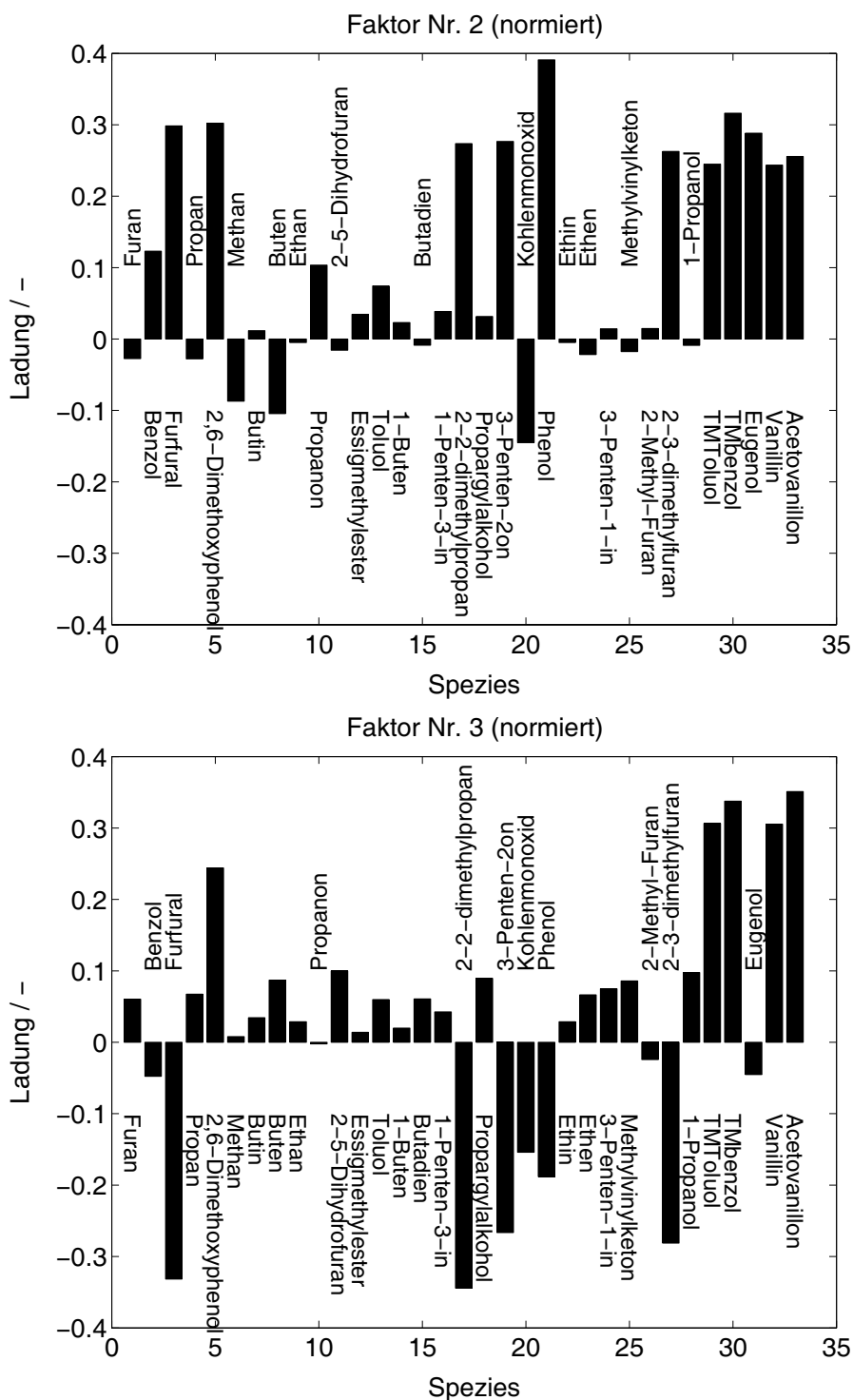


Abbildung 4.34: Ergebnisse der Faktorenanalyse bei 1073K, kein Restsauerstoff. Oben: Der zweitwichtigste Faktor; Unten: Der drittwichtigste Faktor.



mere, führt aber einen neuen Freiheitsgrad für einige Oxygenierte wie Furfural und 2,3-Dimethylfuran (ohne Propanon) ein. Interpretiert man den ersten Faktor nach wie vor als Faktor für hohe Verweilzeiten oder schnelle Weiterreaktionen bzw. Abstraktionen von Nebengruppen, dann erkennt man an der starken Betonung dieses ersten Faktors, dass sich bei Erhöhen der Temperatur das Verhältnis stark zu den Nachreaktionen verschiebt.

### **Faktorenanalyse bei Erhöhen des Sauerstoffgehalts**

Mit der Anwesenheit von Restsauerstoff im Brennerabgas erhält man neben anderen auch entflammte Zustände. In der Faktorenanalyse (Bild 4.35 und 4.36) zeigt sich das in einer noch stärkeren Betonung des ersten Faktors und einem nahezu bedeutungslos gewordenen dritten Faktor. Die Aufteilung, wonach der zweite Faktor in Richtung der Ligninmonomere zeigt, der erste in Richtung kleiner Moleküle und Zellulose-Abbauprodukte, bleibt auch bei den Versuchen mit Restsauerstoff erhalten. Allerdings versammelt der erste Faktor noch mehr Substanzen auf sich. Im Fall von 773K, 0.25 mmol/s Restsauerstoff zeigen sich sogar die Ligninmonomere leicht korreliert mit den übrigen Substanzen. Trotzdem bleibt ihnen der Freiheitsgrad des zweiten Faktors erhalten. Im Gegensatz zu den Messungen ohne Restsauerstoff korreliert Propanon nun komplett mit dem ersten Faktor und ist völlig entkoppelt vom zweiten, dem Ligninfaktor. Die beiden ersten Faktoren erklären die Messungen zu beinahe 70%.

### **Faktorenanalyse bei hoher Temperatur und hohem Restsauerstoffgehalt**

Ähnlich wie bei den Ergebnissen bei 773K, 0.25mmol/s Restsauerstoff, tragen die beiden ersten Faktoren etwa 70% der Information. Interessant ist, dass bei erhöhter Temperatur in Kombination mit Restsauerstoff der zweite Faktor wieder mehr Gewicht erhält. Er allein kann die Messungen zu 20% erklären. Sämtliche Ligninmonomere, sowie Phenol und Furfural korrelieren wieder nahezu vollständig auf dem zweiten Faktor. Vermutlich ist sind die Verhältnisse in den Bildern 4.37 und 4.38 mit 1073K und 0.125 mmol/s Restsauerstoff wieder eher mit einer reinen Pyrolyse zu vergleichen, was konform geht mit der bereits beschriebenen Anfettung wegen schnellerer Pyrolyse, wenn das Holz mit mehr Sauerstoff und dadurch durch mehr Verbrennungswärme versorgt wird.

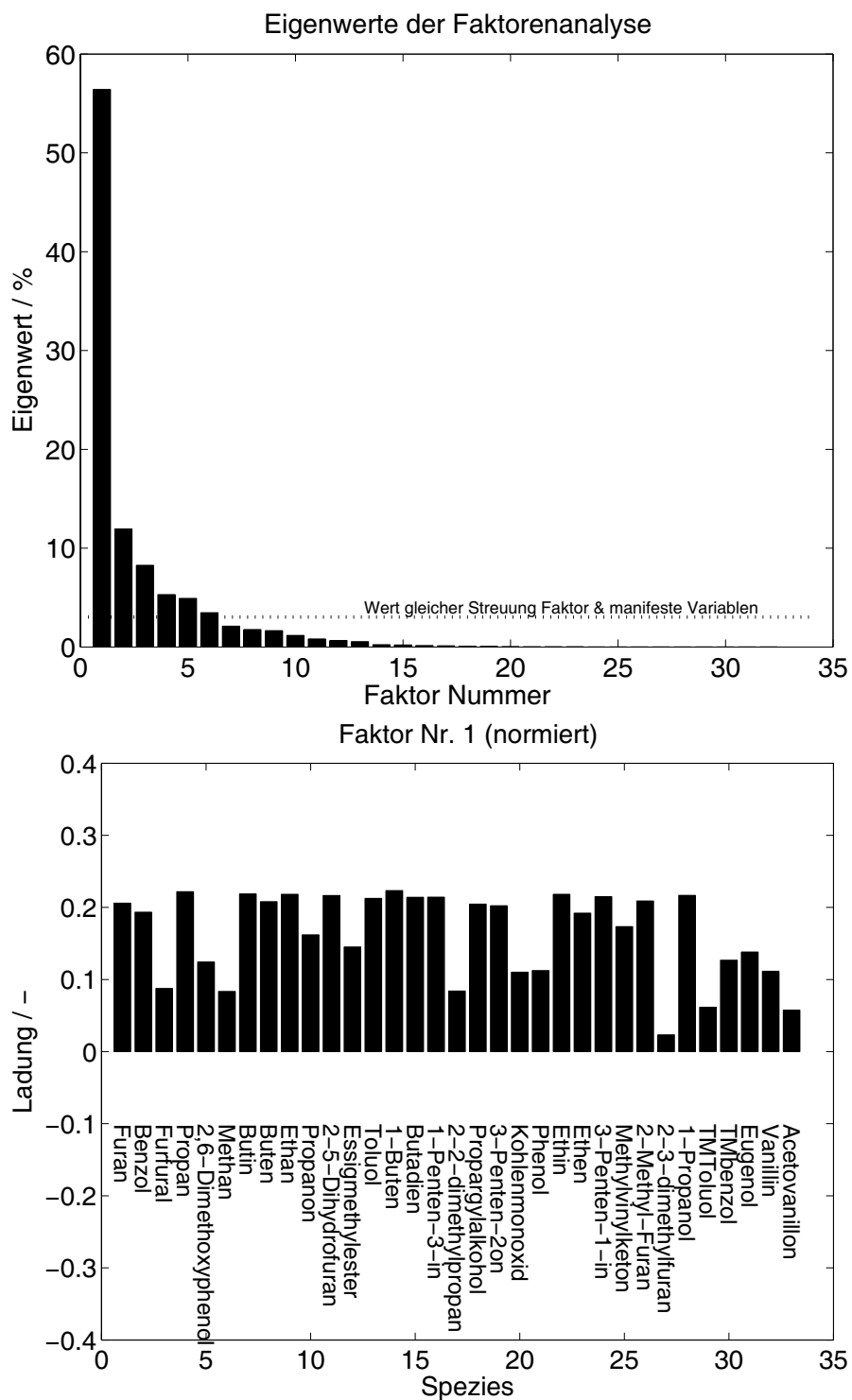


Abbildung 4.35: Ergebnisse der Faktorenanalyse bei 773K, 0.25 mmol/s Restsauerstoff. Oben: Eigenwerte; Unten: Wichtigster Faktor.

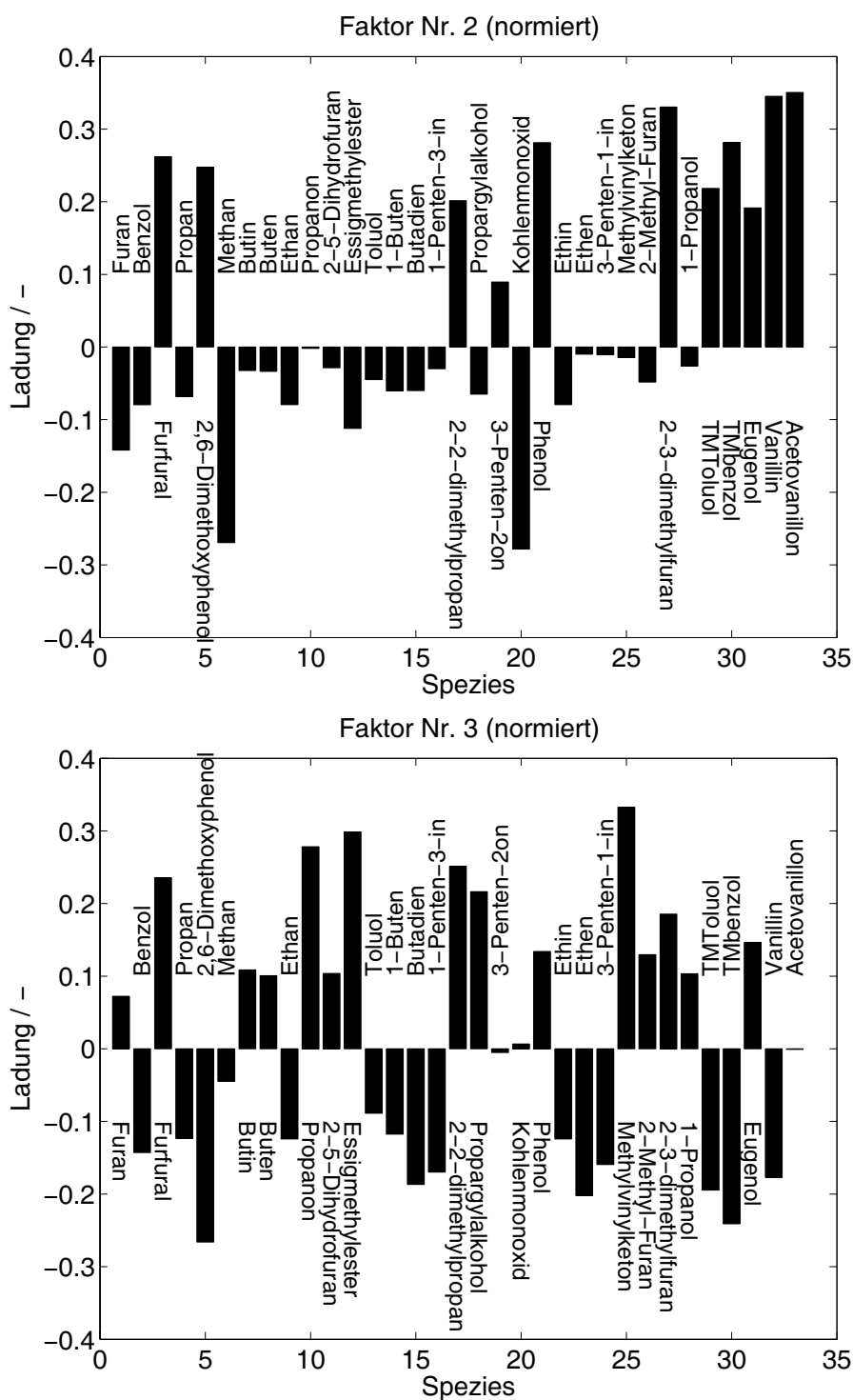


Abbildung 4.36: Ergebnisse der Faktorenanalyse bei 773K, 0.25 mmol/s Restsauerstoff. Oben: Der zweitwichtigste Faktor; Unten: Der drittwichtigste Faktor.

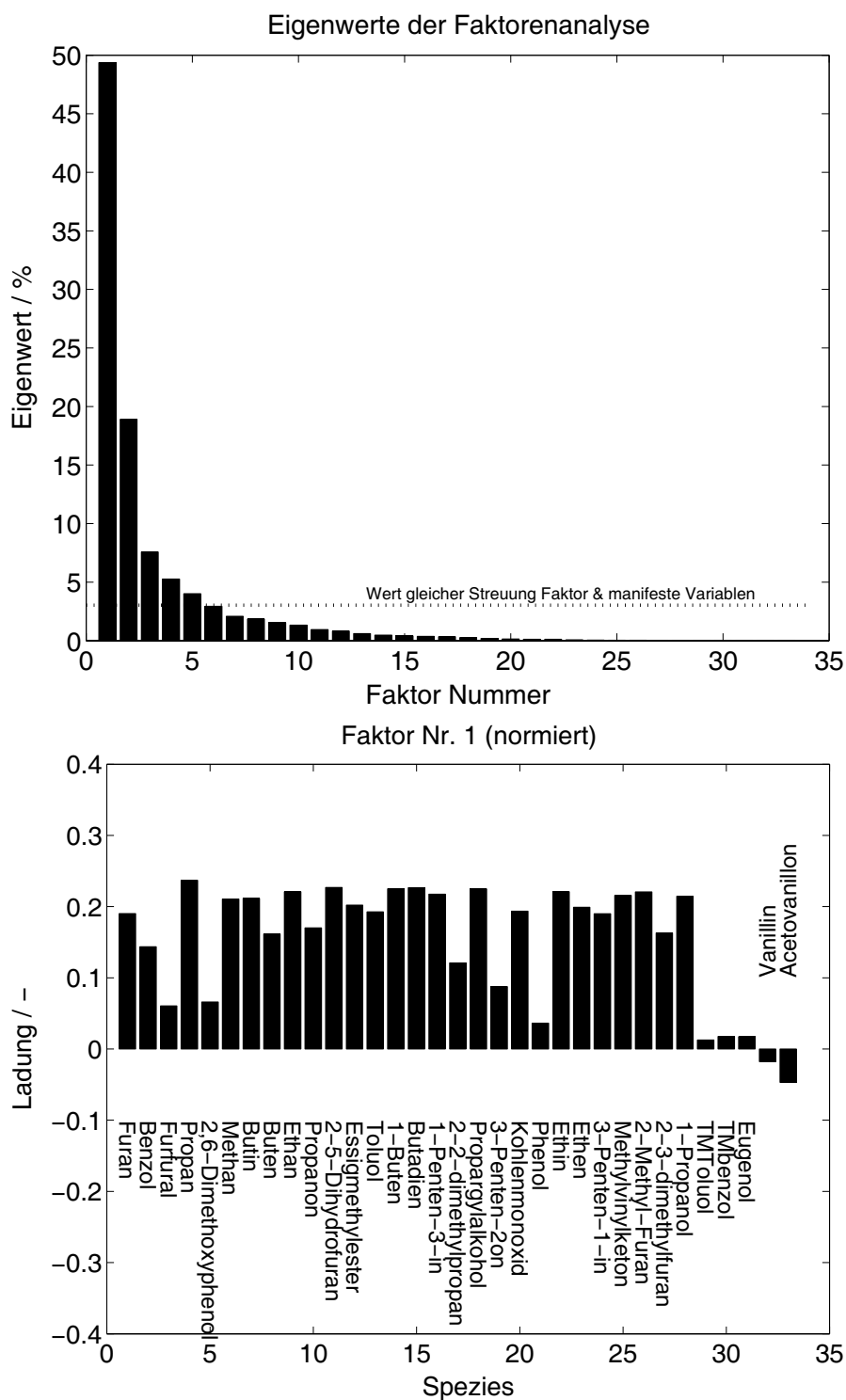


Abbildung 4.37: Ergebnisse der Faktorenanalyse bei 1073K, 0.125 mmol/s Restsauerstoff. Oben: Eigenwerte; Unten: Wichtigster Faktor.

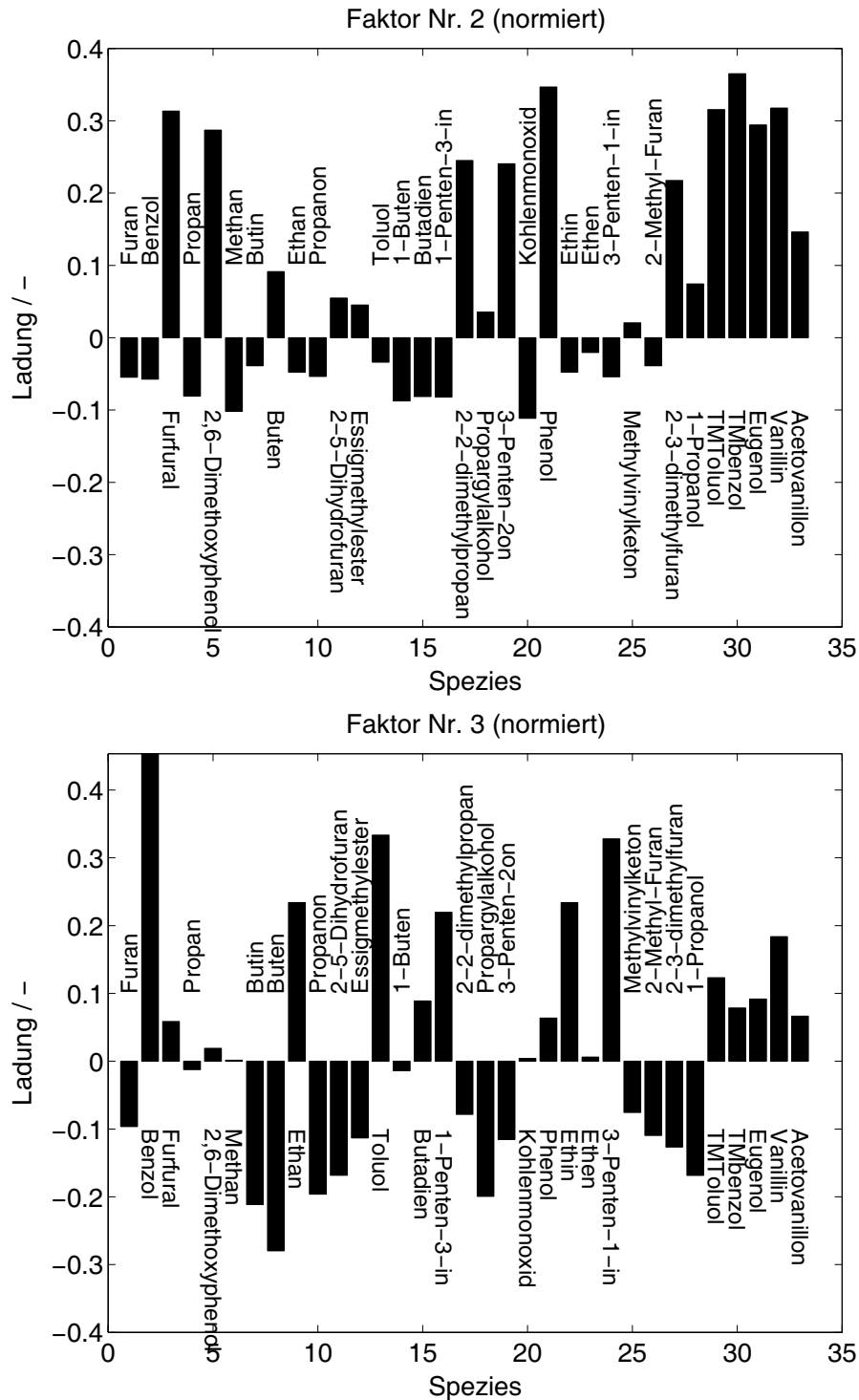


Abbildung 4.38: Ergebnisse der Faktorenanalyse bei 1073K, 0.125 mmol/s Restsauerstoff. Oben: Der zweitwichtigste Faktor; Unten: Der dritt wichtigste Faktor.

### 4.2.6 Zusammenfassung der Pyrolysegasmessungen

Mit dem in dieser Arbeit benutzten Messaufbau konnten das Pyrolysegas in ca. 200 Substanzen getrennt werden. Einige wenige Substanzen dominieren die Zusammensetzung, allen voran Kohlenmonoxid. Außerdem Buten, Propanon, Methan, Furfural und einige niedrige Alkane und Alkene. Ferner die Ligninmonomere wie Vanillin oder 3,4,5-Trimethoxytoluol. Die Tabellen 4.2 bis 4.10 geben einen Überblick über die Massenanteile der ca. 30 Hauptstoffe. Die zeitliche Entwicklung des Massenverlusts aus Kapitel 3, ist jeweils in der zweiten Zeile zu finden. Aus den Tabellen lässt sich ein gasförmiger Vergleichskraftstoff für Holzpyrolysegas formulieren. Betrachtet man die Zusammensetzung als Funktion der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration in der Umgebung der Holzprobe, dann zeigt sich, dass am Anfang der Pyrolyse sowie bei niedriger Temperatur verstärkt niedrigmolekulare Stoffe gebildet werden. Gegen Ende der Umsetzung sowie bei hohen Temperaturen bzw. gezündeten Zuständen werden eher höhermolekulare Stoffe emittiert. Die Geschwindigkeit, mit der Pyrolysegas erzeugt wird, ist starken zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterworfen. Unwägbarkeiten in der Messung sind die stochastisch schwankende Verdünnung vom Pyrolysegas mit dem Brennerabgas, die zeitlichen Unterschiede der Pyrolysegeschwindigkeit und der uneinheitliche Ausbrand des Pyrolysegases. Deshalb wurden die Daten unter anderem ohne den Parameter Zeit dargestellt, nämlich mittels Hauptkomponentenanalyse und der Korrelation einzelner Spezies zu Kohlenmonoxid. Damit wird es möglich, die Pyrolyse als Funktion zweier Faktoren zu beschreiben: Ein Faktor für kleine Substanzen, also für lange Verweilzeiten und das Abspalten von funktionellen Gruppen. Ein weiterer Faktor für schnelle Pyrolyse und kurze Verweilzeiten, weshalb höhermolekulare und aromatische Moleküle von ihm angesprochen werden. Propanon reiht sich nicht bei allen untersuchten Randbedingungen in diese Faktoren ein. Eventuell kann deshalb ein dritter Freiheitsgrad für Propanon eingeführt werden. Die Zusammensetzung des Pyrolysegases verändert sich im Lauf des Abbrands und mit den Randbedingungen: Kohlenmonoxid dominiert zum Beginn der Umsetzung und bei niederen Temperaturen. Aliphaten und Aromaten werden bei höheren Temperaturen und gegen Ende der Umsetzung verstärkt gebildet. Mit höherer Temperatur steigt die Methankonzentration, was wiederum über gleichgewichtskontrollierte Reaktionen Kohlenmonoxid zu begünstigen scheint.

	000 – 150s	150 – 320s	320 – 580s	580 – 960s
Umsatzgeschw./(mg/s)	0.0 ⇒ 5.8	5.8 ⇒ 12.7	12.7 ⇒ 2.0	2.0 ⇒ 0.0
Kohlenmonoxid	38.2	31.6	25.6	10.5
Buten	2.2	6.5	9.8	12.1
TMToluol	43.3	14.7	4.5	6.5
Propanon	0.8	4.6	10.1	8.9
Furfural	0.3	3.1	6.4	10.5
2,6-Dimethoxyphenol	4.4	3.3	4.8	8.1
Butin	1.9	4.0	4.7	6.2
2-Methyl-Furan	0.5	4.1	3.8	6.8
Ethan	1.0	5.9	5.3	2.6
Furan	0.8	2.0	1.5	5.4
TMbenzol	0.1	1.5	2.5	4.8
Ethin	0.5	3.1	2.7	1.3
Methan	0.0	1.8	2.7	2.0
Propargylalkohol	0.5	1.8	1.4	2.8
Methylvinylketon	0.1	1.6	2.7	1.5
Essigmethylester	0.1	2.2	2.6	1.1
Propan	0.3	2.5	1.4	1.3
2-3-dimethylfuran	0.0	0.3	1.9	1.5
Ethen	0.1	1.4	1.3	1.4
Vanillin	0.1	1.0	1.1	1.7
Eugenol	4.3	1.0	0.4	0.7
Acetovanillon	0.0	0.6	0.5	0.9
Benzol	0.4	0.8	0.3	0.2
1-Buten	0.0	0.2	0.4	0.3
Phenol	0.0	0.1	0.3	0.4
3-Penten-1-in	0.0	0.1	0.2	0.1
2-2-dimethylpropan	0.0	0.0	0.1	0.2
1-Penten-3-in	0.0	0.1	0.2	0.1
Toluol	0.0	0.0	0.1	0.1
Butadien	0.0	0.1	0.2	0.1
3-Penten-2-on	0.0	0.0	0.1	0.1
1-Propanol	0.0	0.1	0.1	0.1
2-5-Dihydrofuran	0.0	0.0	0.1	0.1

Tabelle 4.2: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 773K; 0 mmol/s Restsauerstoff.

	000 – 210s	210 – 330s	330 – 440s	440 – 600s
Umsatzgeschw./(mg/s)	0.0 ⇒ 8.9	8.9 ⇒ 13.1	13.1 ⇒ 9.7	9.7 ⇒ 2.8
Kohlenmonoxid	11.4	29.7	23.2	13.8
TMToluol	24.4	12.2	6.8	7.0
2,6-Dimethoxyphenol	6.9	4.9	9.8	18.5
TMbenzol	10.5	6.3	9.4	12.2
Ethan	17.6	6.7	6.1	1.6
Propanon	4.6	4.9	7.4	8.7
Buten	2.6	4.9	5.8	7.6
Acetovanillon	6.7	4.4	1.3	1.4
Methan	0.4	3.7	5.6	4.4
Furfural	0.2	1.1	2.9	6.9
Vanillin	4.4	1.7	1.7	1.4
Butin	2.6	3.3	1.5	0.2
Ethin	0.5	3.1	3.1	0.8
Propargylalkohol	2.8	2.6	1.3	0.5
Eugenol	0.7	0.7	1.6	3.7
Ethen	0.2	1.6	2.5	2.1
Propan	0.5	1.4	1.8	1.0
2-Methyl-Furan	0.2	1.2	1.8	1.1
Phenol	0.4	0.7	0.7	1.5
Methylvinylketon	0.1	0.8	1.3	1.2
2-3-dimethylfuran	0.0	0.2	0.7	2.1
1-Buten	1.6	0.4	0.4	0.2
Furan	0.3	1.0	0.7	0.2
Essigmethylester	0.3	0.9	0.4	0.2
Benzol	0.1	0.4	0.6	0.5
Toluol	0.0	0.2	0.3	0.5
Butadien	0.2	0.2	0.2	0.1
1-Propanol	0.0	0.2	0.3	0.2
2-2-dimethylpropan	0.0	0.1	0.2	0.3
2-5-Dihydrofuran	0.0	0.1	0.2	0.1
3-Penten-2-on	0.0	0.1	0.2	0.2
3-Penten-1-in	0.0	0.1	0.2	0.1
1-Penten-3-in	0.0	0.1	0.1	0.0

Tabelle 4.3: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 773K; 0.125 mmol/s Restsauerstoff.



	000 – 150s	150 – 300s	300 – 480s	480 – 540s
Umsatzgeschw./(mg/s)	0.0 ⇒ 3.5	3.5 ⇒ 28.6	28.6 ⇒ 2.7	2.7 ⇒ 2.5
Kohlenmonoxid	15.5	45.3	44.3	38.7
Methan	0.9	12.6	15.9	5.9
2,6-Dimethoxyphenol	31.4	3.8	1.8	3.9
Ethan	0.6	7.4	4.3	8.6
Propanon	4.5	4.2	2.9	5.6
Furfural	4.6	3.3	2.5	1.3
TMBenzol	16.3	1.6	1.1	2.4
Ethin	0.3	3.9	2.2	4.5
Buten	1.6	2.8	2.9	4.0
2-3-dimethylfuran	0.8	0.7	8.1	1.1
Butin	0.7	2.6	2.6	3.7
TMToluol	10.6	1.1	1.2	2.7
Propargylalkohol	1.2	1.6	1.2	0.5
Propan	0.1	1.6	1.2	2.5
Methylvinylketon	0.5	0.9	0.8	1.1
Ethen	0.1	0.7	1.4	3.8
Benzol	0.4	0.7	0.8	3.1
Vanillin	3.2	0.5	0.6	1.2
Eugenol	1.9	0.4	0.4	0.9
Phenol	1.2	0.5	0.5	0.4
2-Methyl-Furan	1.8	0.5	0.6	0.4
Furan	0.2	0.5	0.4	0.6
Essigmethylester	0.1	0.4	0.2	0.3
Acetovanillon	1.1	0.1	0.5	0.6
1-Buten	0.0	0.4	0.2	0.4
Butadien	0.0	0.3	0.2	0.3
Toluol	0.0	0.2	0.3	1.0
2-2-dimethylpropan	0.3	0.2	0.1	0.0
1-Propanol	0.0	0.2	0.2	0.1
2-5-Dihydrofuran	0.0	0.2	0.2	0.0
3-Penten-1-in	0.0	0.2	0.1	0.0
1-Penten-3-in	0.0	0.2	0.1	0.0
3-Penten-2-on	0.1	0.1	0.1	0.0

Tabelle 4.4: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 773K; 0.25 mmol/s Restsauerstoff.

	000 – 150s	150 – 270s	270 – 460s	460 – 600s
Umsatzgeschw./(mg/s)	0.0 ⇒ 2.9	2.9 ⇒ 25.1	25.1 ⇒ 0.5	0.5 ⇒ 0.0
Kohlenmonoxid	28.9	15.9	13.6	7.5
Propanon	8.3	17.3	12.3	5.4
TMbenzol	9.6	2.0	6.4	18.7
Buten	5.9	9.3	9.0	2.7
Ethan	5.7	10.2	7.5	3.9
2,6-Dimethoxyphenol	8.6	4.2	5.3	14.1
TMToluol	5.8	1.7	2.7	12.4
Furfural	0.7	2.0	6.0	4.4
Methan	4.4	3.3	5.1	2.2
Ethin	3.0	5.3	3.9	2.0
Butin	3.0	5.5	3.3	1.4
Propargylalkohol	1.8	3.2	1.8	2.1
Phenol	0.7	0.4	1.8	6.2
Ethen	1.0	2.2	2.9	2.0
Methylvinylketon	1.6	2.9	2.3	0.6
Acetovanillon	2.2	1.0	1.5	3.7
Propan	1.1	2.6	2.2	0.9
2-Methyl-Furan	0.7	1.9	2.7	1.0
Vanillin	2.4	0.7	1.5	2.3
Essigmethylester	1.2	1.7	1.2	0.3
Eugenol	0.5	0.2	0.8	3.0
2-3-dimethylfuran	0.3	1.0	1.1	0.3
Furan	0.9	1.4	0.7	0.2
Toluol	0.0	0.3	0.7	0.8
1-Buten	0.3	0.7	0.6	0.2
Benzol	0.3	0.4	0.6	0.5
1-Propanol	0.1	0.5	0.5	0.2
Butadien	0.1	0.4	0.3	0.4
2-2-dimethylpropan	0.1	0.3	0.4	0.4
2-5-Dihydrofuran	0.1	0.4	0.4	0.1
3-Penten-1-in	0.2	0.4	0.3	0.1
1-Penten-3-in	0.2	0.4	0.3	0.1
3-Penten-2-on	0.0	0.2	0.3	0.1

Tabelle 4.5: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 923K; 0 mmol/s Restsauerstoff.

	000 – 130s	130 – 240s	240 – 380s	380 – 420s
Umsatzgeschw./(mg/s)	0.0 ⇒ 25.9	25.9 ⇒ 11.5	11.5 ⇒ 1.4	1.4 ⇒ 0.7
Kohlenmonoxid	34.7	29.6	16.3	4.8
Propanon	2.5	9.1	13.3	5.7
Ethan	3.8	10.9	3.7	0.3
TMBenzol	13.3	2.8	7.5	16.3
2,6-Dimethoxyphenol	6.1	2.6	8.2	23.6
Furfural	0.3	3.1	10.1	7.8
Acetovanillon	16.9	1.7	3.8	12.5
Methan	1.5	6.4	5.5	1.1
TMToluol	0.4	2.6	7.3	16.3
Ethin	2.0	5.6	1.9	0.2
Buten	2.1	4.0	3.9	1.2
Butin	1.2	3.3	3.3	0.9
Propargylalkohol	1.6	2.8	0.8	0.2
Eugenol	7.2	0.6	0.6	1.9
Phenol	0.1	0.8	2.6	2.8
Ethen	0.4	1.9	1.3	0.2
Propan	0.6	2.0	0.8	0.0
Vanillin	2.5	1.0	1.3	0.9
2-Methyl-Furan	0.3	1.3	1.6	0.3
Methylvinylketon	0.4	1.5	1.2	0.5
Furan	0.8	1.1	0.5	1.4
2-3-dimethylfuran	0.1	0.7	1.6	0.4
Benzol	0.2	0.9	0.9	0.3
Essigmethylester	0.2	0.7	0.2	0.0
2-2-dimethylpropan	0.1	0.3	0.5	0.1
1-Buten	0.1	0.5	0.2	0.0
Toluol	0.0	0.3	0.4	0.1
1-Propanol	0.2	0.4	0.1	0.0
Butadien	0.1	0.4	0.1	0.0
2-5-Dihydrofuran	0.1	0.3	0.1	0.0
3-Penten-2-on	0.0	0.2	0.3	0.1
3-Penten-1-in	0.1	0.3	0.1	0.0
1-Penten-3-in	0.1	0.3	0.1	0.0

Tabelle 4.6: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 923K; 0.125 mmol/s Restsauerstoff.

Umsatzgeschw./(mg/s)	000 – 100s	100 – 150s	150 – 300s
	0.0 ⇒ 50.2	50.2 ⇒ 15.1	15.1 ⇒ 0.0
Kohlenmonoxid	39.0	44.0	30.9
Ethan	1.4	10.9	16.0
Methan	1.5	8.2	10.9
Ethin	0.7	5.6	8.3
Acetovanillon	22.7	7.7	1.4
TMToluol	13.5	4.9	1.9
TMbenzol	8.2	3.1	2.9
Phenol	0.3	0.4	5.1
Propanon	1.7	2.2	3.8
Ethen	0.2	1.6	3.2
Benzol	0.4	1.9	2.8
Propan	0.3	2.0	2.5
2,6-Dimethoxyphenol	5.1	1.9	0.7
Propargylalkohol	0.9	0.6	1.0
Toluol	0.1	0.5	1.0
Buten	0.6	0.4	0.9
Vanillin	0.0	0.1	1.1
Eugenol	2.8	1.0	0.2
Butin	0.2	0.5	0.9
Butadien	0.1	0.5	0.7
Methylvinylketon	0.0	0.2	0.8
Furfural	0.0	0.1	0.7
1-Buten	0.1	0.4	0.5
3-Penten-1-in	0.0	0.3	0.4
1-Penten-3-in	0.0	0.3	0.4
Furan	0.0	0.3	0.3
2-Methyl-Furan	0.0	0.2	0.2
1-Propanol	0.0	0.1	0.2
2-5-Dihydrofuran	0.0	0.1	0.1
3-Penten-2-on	0.0	0.0	0.2
Essigmethylester	0.0	0.1	0.1
2-2-dimethylpropan	0.0	0.0	0.1
2-3-dimethylfuran	0.0	0.0	0.1

Tabelle 4.7: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 923K; 0.25 mmol/s Restsauerstoff.

	000 – 080s	080 – 160s	160 – 300s	300 – 400s	400 – 420s
Umsatzgeschw./(mg/s)	0.0 ⇒ 10.6	10.6 ⇒ 22.2	22.2 ⇒ 5.0	5.0 ⇒ 1.0	1.0 ⇒ 0.8
Kohlenmonoxid	54.3	44.0	45.7	19.4	9.1
Methan	4.4	20.2	17.5	10.1	7.6
Ethan	4.1	6.0	9.1	14.0	12.8
Ethin	2.1	3.1	4.7	7.2	6.6
Propanon	2.4	4.5	3.0	6.7	11.5
Buten	2.5	4.2	2.8	4.1	7.5
Butin	2.0	3.8	2.8	4.7	5.5
Propan	0.6	0.9	2.2	4.9	4.6
Ethen	0.2	0.6	1.6	3.8	4.4
Furfural	0.2	2.1	1.8	2.3	4.8
Propargylalkohol	1.5	1.3	1.5	2.8	4.3
2-Methyl-Furan	0.3	1.3	1.5	2.5	3.8
Methylvinylketon	0.4	1.2	0.6	1.9	3.6
TMToluol	5.3	1.2	0.2	1.3	0.5
2,6-Dimethoxyphenol	6.8	0.9	0.3	1.3	0.3
TMbenzol	7.0	0.6	0.1	1.2	0.6
Essigmethylester	0.1	0.5	0.5	1.5	2.5
Furan	0.5	0.4	0.6	1.3	1.1
1-Buten	0.1	0.3	0.7	1.4	1.3
Acetovanillon	2.4	0.2	0.2	1.6	0.6
Vanillin	1.2	0.2	0.1	1.7	0.7
2-3-dimethylfuran	0.1	0.5	0.5	0.5	1.1
Butadien	0.2	0.3	0.4	0.7	0.7
1-Penten-3-in	0.1	0.2	0.3	0.5	0.5
Benzol	0.2	0.2	0.2	0.4	0.7
3-Penten-1-in	0.0	0.1	0.2	0.5	0.5
1-Propanol	0.1	0.1	0.2	0.4	0.8
Phenol	0.0	0.4	0.3	0.3	0.2
2-5-Dihydrofuran	0.1	0.1	0.1	0.3	0.6
Toluol	0.0	0.1	0.1	0.3	0.7
3-Penten-2-on	0.0	0.2	0.1	0.2	0.4
2-2-dimethylpropan	0.0	0.1	0.1	0.2	0.4
Eugenol	0.6	0.1	0.0	0.1	0.1

Tabelle 4.8: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 1073K; 0 mmol/s Restsauerstoff.

	000 – 050s	050 – 100s	100 – 240s	240 – 280s	280 – 300s
Umsatzgeschw./(mg/s)	0.0 ⇒ 20.5	20.5 ⇒ 41.0	41.0 ⇒ 1.5	1.5 ⇒ 0.4	0.4 ⇒ 0.2
Kohlenmonoxid	43.6	44.5	28.8	15.9	5.4
Ethan	2.7	12.4	14.7	3.6	1.5
Methan	1.9	9.7	11.7	8.4	1.7
Ethin	1.4	6.4	7.6	1.8	0.8
Propanon	0.8	4.0	4.7	7.7	11.8
Buten	0.4	2.1	4.0	6.4	4.9
2,6-Dimethoxyphenol	8.8	1.8	2.1	8.9	6.0
TMBenzol	10.7	1.3	2.0	8.5	5.3
Butin	0.3	2.1	2.6	6.3	11.2
TMToluol	9.6	1.2	1.6	4.8	4.6
Propan	0.2	2.6	3.1	1.0	0.7
2-Methyl-Furan	0.0	0.4	0.7	6.4	24.1
Ethen	0.1	1.5	2.8	2.0	0.3
Propargylalkohol	0.4	2.0	2.6	1.5	1.1
Acetovanillon	16.2	1.6	0.6	2.1	0.9
Essigmethylester	0.0	0.2	0.5	3.5	13.0
Vanillin	0.9	0.4	1.0	3.4	2.1
Methylvinylketon	0.1	0.8	1.3	1.8	0.8
Benzol	0.1	0.7	1.0	0.6	0.4
1-Buten	0.1	0.8	0.8	0.2	0.0
Furfural	0.3	0.4	0.4	1.3	2.3
Eugenol	0.5	0.2	0.7	0.3	0.0
2-3-dimethylfuran	0.0	0.2	0.6	1.0	0.3
Furan	0.5	0.7	0.5	0.1	0.3
Butadien	0.0	0.5	0.6	0.1	0.0
1-Propanol	0.0	0.3	0.6	0.1	0.0
2-2-dimethylpropan	0.0	0.1	0.4	0.9	0.3
Toluol	0.0	0.3	0.5	0.3	0.1
2-5-Dihydrofuran	0.0	0.3	0.4	0.1	0.0
3-Penten-1-in	0.0	0.3	0.4	0.1	0.0
1-Penten-3-in	0.0	0.3	0.4	0.0	0.0
Phenol	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2
3-Penten-2-on	0.0	0.0	0.1	0.3	0.1

Tabelle 4.9: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 1073K; 0.125 mmol/s Restsauerstoff.

	000 – 090s	090 – 220s	220 – 240s
Umsatzgeschw./(mg/s)	0.0 ⇒ 51.4	51.4 ⇒ 1.0	1.0 ⇒ 0.4
Kohlenmonoxid	78.9	37.3	12.4
Ethan	0.6	15.4	32.9
Methan	15.2	13.6	6.2
Ethin	0.3	8.0	17.1
Propan	0.2	4.5	4.2
Ethen	0.1	3.6	4.9
Propanon	0.0	3.1	3.7
Benzol	0.1	2.0	6.1
Butin	0.4	1.6	1.0
Propargylalkohol	0.0	1.4	0.8
1-Buten	0.4	1.1	0.8
Butadien	0.0	1.0	1.4
Toluol	0.0	0.9	1.7
Buten	0.4	1.0	0.6
Methylvinylketon	0.0	0.9	0.7
1-Penten-3-in	0.0	0.6	1.4
2-Methyl-Furan	0.0	0.6	0.4
3-Penten-1-in	0.0	0.5	1.3
Furan	0.0	0.5	0.3
1-Propanol	0.0	0.4	0.3
2-5-Dihydrofuran	0.0	0.3	0.2
2-2-dimethylpropan	0.0	0.3	0.2
2,6-Dimethoxyphenol	1.1	0.1	0.1
Acetovanillon	0.9	0.1	0.1
TMBenzol	0.6	0.1	0.1
2-3-dimethylfuran	0.0	0.2	0.2
Essigmethylester	0.0	0.2	0.1
Phenol	0.3	0.1	0.2
Furfural	0.0	0.1	0.2
3-Penten-2-on	0.0	0.1	0.2
Vanillin	0.0	0.0	0.1
Eugenol	0.2	0.0	0.0
TMToluol	0.0	0.0	0.0

Tabelle 4.10: Zeitliche Entwicklung von Umsatzgeschw. und Zusammensetzung (Mass.-%) des Produktgases bei 1073K; 0.25 mmol/s Restsauerstoff.

# Kapitel 5

## Messung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikel, die beim Verbrennen von Holz emittiert werden, können zwei Ursprünge haben: Rußbildung und die Kondensation von Zersetzungsprodukten. Die Mineralstoffe fallen als Quelle von Partikeln weg: Sie befinden sich zum überwiegenden Teil in der Rinde, die in diesen Versuchen nicht mitverbrannt wurde. In einer Flamme bilden sich kleine ungesättigte Kohlenwasserstoff-Spezies, unter anderen auch Ethin. Ethinmoleküle addieren sich zu Polyaromaten und diese wiederum zu Ruß [55]. Beim Verbrennen von Pyrolysegas in Holznähe stellen sich fette Verhältnisse ein. Die sich daraus ergebende hohe Konzentration von C<sub>2</sub>-Radikalen und die durch die Verbrennung erreichte hohe Temperatur sind die zwei Voraussetzungen für die Rußbildung. Wie später zu erkennen sein wird, werden bei allen eingestellten Versuchsbedingungen Partikel emittiert. Auch bei denjenigen, bei denen sich das Pyrolysegas nicht entzündet hat. Die Kondensation von höhermolekularen Zersetzungsprodukten, die Bildung von Teer, spielt also die wichtigste Rolle. Das Ziel der durchgeführten Versuche war eine zeitlich aufgelöste Messung, nicht nur der Partikelmenge, sondern auch der Partikelgrößenverteilung.

### 5.1 Beschreibung des SMPS-Messaufbaus

Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurde vom *Institut für mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik* der Universität Karlsruhe ein SMPS-System der Firma TSI zur Verfügung gestellt. Die Abkürzung SMPS steht für *Scanning mobility particle sizer*, ein Gerät, das die Partikel eines Aerosols nach ihrem hydrau-



lischen Durchmesser sortiert und zählt. Die einzelnen Stufen der Messanordnung sind in Abbildung 5.1 skizziert und werden in der zeitlichen Abfolge, wie sie ein zu messendes Teilchen erlebt, beschrieben.

**Verdünnungsstufe** Die bei der Pyrolyse entstehenden Partikel werden im Abgasstrom von der Holzprobe weg transportiert. Ein Teil des Abgases wird mit einem Kapillarrohr abgezogen und gelangt direkt in eine Verdünnungsstufe. Durch das Verdünnen mit partikelfreier Luft werden Koagulations- und Kondensationsprozesse im weiteren Verlauf der Messgasleitung stark verlangsamt. Außerdem wird die für das Messgerät ideale Partikelbelastung eingestellt. Die Verdünnungsstufe arbeitet nach dem Injektorprinzip: Die Verdünnungsluft durchläuft eine Querschnittserweiterung. Dadurch entsteht ein Unterdruck, mit dem der (geringere) Messgasstrom angezogen wird. Die Verdünnungsstufe ist auf 130°C temperiert, so dass der Massenstrom, der vom Holzabgas abgezogen wird, immer konstant gehalten wird. Der größte Teil des bisherigen Messgases wird verworfen; Ein kleiner Teil gelangt weiter zur Ionisierung.

**Ionisierung** Die Partikel werden durch die  $\beta$ -Strahlen einer  $^{85}\text{Kr}$ -Quelle ionisiert. Die Stärke der Ionisierung ist robust und vor allem eine Funktion des Alters der Kryptonquelle.

**Vorimpaktor** Nach der Ionisierung passieren die Teilchen einen Vorimpaktor, der eventuell entstandene große Partikel ( $> 1\mu\text{m}$ ) abscheidet, die das Messgerät verschmutzen würden. Während der gesamten Messkampagne wurden nie Partikel im Vorimpaktor gefunden.

**Klassierung** Der Differentielle Mobilitätsanalysator (DMA) trennt die Teilchen nach ihrem hydraulischen Durchmesser (Siehe Skizze 5.2). Partikelfreie Luft strömt laminar durch den axialen Spalt zwischen zwei konzentrischen

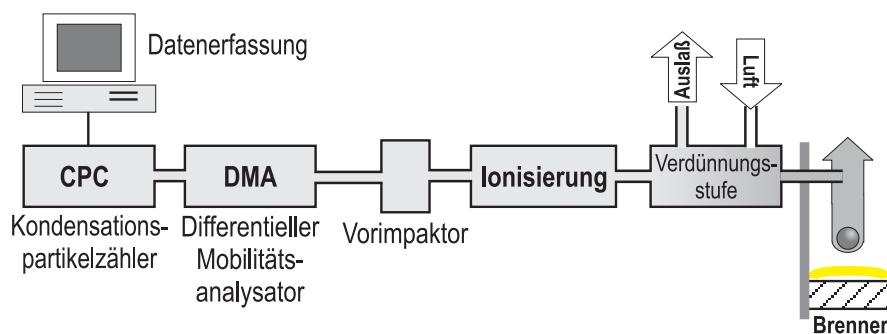


Abbildung 5.1: Schema der SMPS-Messanordnung

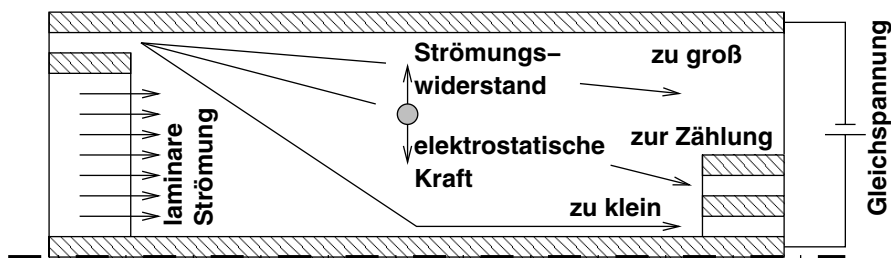


Abbildung 5.2: Trennprinzip des Differentiellen Mobilitätsanalysators.

Zylindern. Die beiden Zylinder bilden ein Elektrodenpaar, mit dem man ein homogenes elektrisches Feld quer zur Strömungsrichtung der Luft erzeugen kann. Die zuvor ionisierten Partikel erfahren eine Coulombsche Kraft quer zum Spalt. Sie werden dadurch senkrecht zur Luftströmung beschleunigt. Weil sich die Teilchen dadurch relativ zur Luft bewegen, entsteht eine Widerstandskraft, die genau entgegen der elektrostatischen Kraft wirkt. Das Kräftegleichgewicht lautet im Fall schleichender Strömung (Reynoldszahl kleiner als eins):

$$\text{Elektrostatische Kraft} = \text{Widerstandskraft} = 3\pi D_{\text{Partikel}} v \eta_{\text{Luft}} \quad (5.1)$$

Die Driftgeschwindigkeit der Teilchen quer zur Strömung ist also direkt proportional zu ihrem hydraulischen Durchmesser. Ihrer Größe entsprechend werden die Teilchen also in einem bestimmten Winkel zur Strömung durch den Ringspalt getragen. Wenn man am Ende der Zylinder nur Luft aus einem bestimmten kleinen radialen Abschnitt des Ringkanals zur Partikelzählung weiterleitet und die Luft aus anderen Radien des Ringspalts verwirft, erhält man nur Teilchen einer einzigen Größenklasse. Wenn man die Spannung zwischen den Zylindern verändert, gelangt eine andere Größenklasse zur Zählung. Durch schrittweises Vergrößern der Spannung innerhalb einer Minute wird so eine Partikelgrößenverteilung von ca. 15nm bis 620nm ermittelt. Der SMPS arbeitet also nicht, wie oft angenommen wird, mit der Trägheit der Partikel sondern benutzt eine gleichförmige Bewegung zur Größenklassierung. Die Partikel haben so kleine Massen, dass sie einer Richtungsänderung der Luftströmung quasi instantan folgen würden. Das ist auch der Grund, weshalb diese kleinen Partikel mit *konventionellen* Methoden, also Impaktieren, Filtern oder Zyklonabscheiden, nicht aus dem Abgas gereinigt werden können. Alle diese Methoden funktionieren mit Trägheitskräften. Als mögliche Abscheideverfahren kommen Verfahren in Frage, mit denen auch das SMPS-System arbeitet: Elektrostatische Abscheidung oder Kondensation von übersättigtem Dampf mit den Partikeln als Tropfenkeimen und anschließende Trägheitsabscheidung. Besser wäre

natürlich, die Partikel zu verbrennen; Dann wäre auch dieser Teil der Holzmasse genutzt.

Diese Erklärung des DMA-Prinzips ist stark vereinfacht. Zum Beispiel kommen nicht nur einfach geladene Teilchen vor. Es besteht vielmehr eine Verteilung der Elementarladungen. Auch ist die tatsächlich gemessene Partikelgrößenverteilung eine Faltung der Ungenauigkeitsfunktion, die sich durch die Apparategeometrie ergibt, über die tatsächlich vorliegende Größenverteilung. Weil die Ungenauigkeitsfunktion des Apparates vom IMVM gemessen wurde und sie zusammen mit der Ladungsverteilung von der Auswertesoftware berücksichtigt wird, soll hier nicht auf diese Probleme eingegangen werden. Für weitere Informationen zur differentiellen Mobilitätsanalyse sei auf den Aufsatz von Stratmann und Anderen [56] verwiesen.

**Kondensationskeimzählung** Die Partikel sind zu klein, um sie mit optischen Methoden zählen zu können. Deshalb wird zuerst übersättigter Isobutanol-Dampf auf ihnen nieder geschlagen. Es entstehen Isobutanol-Tropfen mit jeweils einem Partikel als Kondensationskeim. Im Gegensatz zu den Partikeln sind die Tropfen so groß, dass sie optisch detektiert werden können. Die Zählung erfolgt über die Messung von Mie-Streuung.

## 5.2 Ergebnisse der Partikelmessung

### 5.2.1 Messposition

Als Abstand zwischen Holzprobe und Messkapillare wurde bei den Messungen 2cm gewählt. Bei kürzerem Abstand setzte Teer die Messkapillare vollständig zu und es konnte kein Messgas mehr abgezweigt werden. Dies geschah schon während eines einzigen Versuchs. Putzen der Kapillare war nur vor und nach einem abgeschlossenen Versuch möglich. Bei weiterer Entfernung der Kapillare von der Holzkugel als 2cm wurden weniger Partikel gemessen. Allerdings änderte sich die Größenverteilung der Teilchen nicht. Wahrscheinlich waren zwei Zentimeter hinter der Holzprobe die maßgeblichen Partikelbildungsprozesse bereits abgeschlossen.

### 5.2.2 Auftragungsart

Mit dem SMPS können die hydraulischen Durchmesser bestimmt werden. Verschiedene benachbarte Korngrößen werden hierbei in Messintervallen zusammen-

gefasst. Das Gerät kann 100 verschiedene Korngrößenklassen unterscheiden. Der mittlere Durchmesser des kleinsten Intervalls beträgt 16.84 nm, der des größten Intervalls beträgt 593.52 nm. Die Intervalle schließen aneinander an und werden exponentiell breiter:

$$x = \beta \cdot \exp(\alpha \cdot n) \quad (5.2)$$

$$\alpha = \frac{1}{N} \cdot \ln\left(\frac{x_{max}}{x_{min}}\right) \quad (5.3)$$

$$\beta = \frac{x_{min}}{\exp(\alpha)} \quad (5.4)$$

Darin ist  $x$  der Wert der  $n$ -ten Intervallgrenze,  $N$  die Anzahl der Intervalle (Hier 100 Stück, also 101 Intervallgrenzen),  $x_{min}$  und  $x_{max}$  die Werte der kleinsten und größten Intervallgrenze (hier 16.54 und 604.19 nm). Der Wert für  $\alpha$  beträgt 0.036, der für  $\beta$  beträgt 15.96 nm.

Die Ergebnisse der durchmesseraufgelösten Partikelzählung können auf verschiedene Arten dargestellt werden:

**Anzahl:** Für jedes Größenintervall wird die Anzahl der Partikel in diesem Intervall über dem mittleren Durchmesser dieses Intervalls aufgetragen.

**Anzahldichte:** Die Anzahl der Partikel in einem Intervall wird durch die zugehörige Intervallbreite geteilt. Dieser Wert wird über dem mittleren Durchmesser aufgetragen. Man spricht auch von der Anzahldichteverteilung.

**Logarithmische Anzahldichte:** Die Anzahl der Teilchen in einem Intervall wird geteilt durch die Differenz der logarithmierten Intervallgrenzen. Dieser Wert wird ebenfalls über dem (jetzt geometrischen) mittleren Durchmesser aufgetragen.

Die logarithmische Anzahldichte ist eine Auftragungsart die in vielen Veröffentlichungen zu finden ist. Bei Verteilungen mit vielen kleinen und wenigen großen Partikeln bietet sich diese Auftragung an, weil diese Unterschiede etwas ausgeglichen werden (Bild 5.3). Das SMPS-System weist eine geometrische Intervallgrößen-Folge auf. Folglich ist die logarithmische Anzahldichte — bis auf einen konstanten Faktor — gleich der reinen Anzahlverteilung:

$$\frac{\text{Anzahl}}{\lg\left(\frac{x_{n+1}}{x_n}\right)} = \frac{\text{Anzahl}}{\lg\left(\frac{\beta \cdot \exp(\alpha \cdot n + \alpha)}{\beta \cdot \exp(\alpha \cdot n)}\right)} = \text{Anzahl} \cdot \frac{\ln(10)}{\alpha} \quad (5.5)$$

Im Folgenden sind die Ergebnisse als Anzahldichteverteilung abgebildet, verstehen sich also als Anzahl pro Intervallbreite und pro  $\text{cm}^3$  abgezogenes Gas (Ausnahmen sind die Abbildungen 5.4 und 5.5).

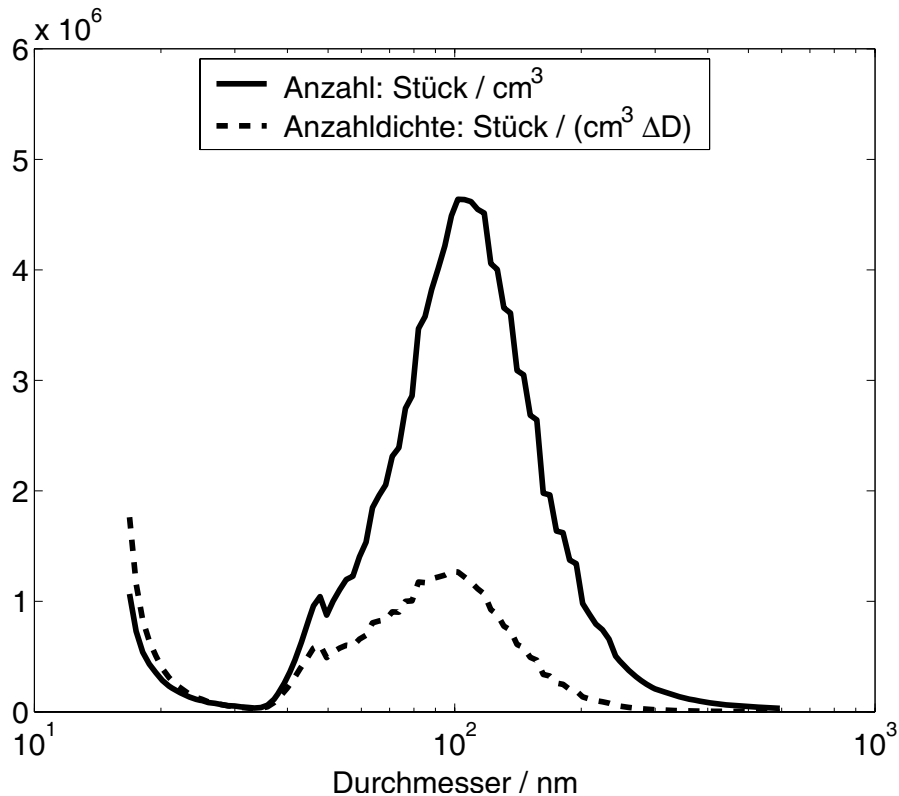


Abbildung 5.3: Zwei Auftragungsarten derselben Partikelgrößenverteilung. Durch Bezug der Anzahl auf die Intervallbreite werden die Anzahlen der kleineren Durchmesser gegenüber den Rohwerten überhöht.

### 5.2.3 Zeitliche Auflösung der Messung

Je nach Spannung, die man an das SMPS-System anlegt, gelangt immer nur eine Partikelgrößenklasse zur Zählung. Die Messungen der verschiedenen Partikelgrößen vollziehen sich daher zeitlich hintereinander. Für einen Scan über alle einhundert Klassen benötigt das vorliegende Gerät 60 Sekunden, beginnend vom kleinsten Durchmesser. Jede Partikelklasse wird also 0,6 Sekunden lang zur Zählung weiter geleitet. Nach dem Scan schließt sich eine Spülphase von 15 Sekunden an, so dass nach frühestens 75 Sekunden ein neuer Komplettskan möglich ist. Wenn im Folgenden vom Zeitpunkt der Messung die Rede ist, so bezieht sich dieser Zeitpunkt auf den Beginn des Scans. Also auf den kleinsten erfassten Durchmesser von 16,25 nm. Größere Partikel werden entsprechend später gemessen. Weil die Korngrößenintervalle mit steigendem Durchmesser gemäß Gleichung 5.2 breiter werden, berechnet sich der der aktuell zu zählende Durchmesser

als

$$d = 16.253\text{nm} \cdot \exp\left(0.0359 \cdot t \cdot \frac{100}{60\text{sec}}\right) \quad (5.6)$$

Darin ist  $t$  die Zeit in Sekunden nach Beginn der aktuellen Messung. Die Zählung der größten erfassten Partikelklasse wird also genau 60 Sekunden nach dem Beginn der Messung (und damit auch dem Nenn-Zeitpunkt) abgeschlossen. Bei den meisten Versuchen sind die Vorgänge der Holzumsetzung langsamer als eine Partikelgrößenmessung. Bild 5.4 zeigt eine dreidimensionale Darstellung (Zeit, Partikeldurchmesser und Anzahl) für einen Versuch bei 773K und keinem überschüssigen Sauerstoff um die Holzprobe. Die Umsetzung dauert hier ungefähr achtzehn Minuten. Während dieser Zeit wurden zwölf Partikelgrößenverteilungen gemessen. Obwohl die Scans *leicht schräg* durch die Zeit/Durchmesser-Ebene laufen, kann man sie doch mit kleinem Fehler als *Momentaufnahmen* eines einzigen Zeitpunkts auffassen. Bei Versuchsbedingungen mit schnellerer Holzumsetzung kann die Zahl der Messungen pro Versuch stark abnehmen. Zum Beispiel bei 1073K, 0.25 mmol/s Sauerstoff (Abbildung 5.5). Bei diesem Versuch dauerte die Umsetzung weniger als vier Minuten, so dass nur noch drei Messungen möglich waren. Die Scans können nur noch mit Vorsicht als *Momentaufnahmen* in der Zeit betrachtet werden. Die in den Abbildungen 5.4 und 5.5 vorgenommene Interpolation mittels Gaußkurven soll den zeitlichen Verlauf der Partikelzahl für jeden Durchmesser zeigen und dadurch auch tatsächliche Größenverteilungen für jeden einzelnen Zeitpunkt, während die Messungen schräg in der Durchmesser/Zeit-Ebene liegen. Diese Interpolation ist auf eine gewisse Anzahl von Information angewiesen. Bei nur noch drei zeitlichen Stützstellen wird sie beliebig und gaukelt dem Betrachter Informationen vor, die nicht vorhanden sind. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Messungen nicht interpoliert sondern immer als *zeitliche Schnappschüsse* aufgefasst.

#### 5.2.4 Totzeit

Wie schon weiter oben beschrieben, wird ein Partikelbeladener Gasstrom von der Holzprobe abgezweigt und gelangt zur Messung. Die Zeit, die ein Partikel benötigt, um von der Holzprobe bis zur Zählung zu gelangen, beträgt 48 Sekunden: Eine sprungförmig zum Zeitpunkt null aufgebrachte Partikelquelle führt zu ersten gezählten Partikeln vom Durchmesser 289nm. Nach Gleichung 5.6 entspricht das einer zeitlichen Verzögerung von 48 Sekunden. Natürlich wurde der Versuch auch mit verschiedenen Zeitversätzen wiederholt und die Partikelquelle emittierte nachweislich Partikel aller erfassten Größenklassen. In allen Fällen zeigte sich eine Totzeit von 48 Sekunden. Die nachfolgenden Ergebnisse sind um die Totzeit bereinigt: Eine Messung mit der Messzeit null bedeutet, dass die Mes-

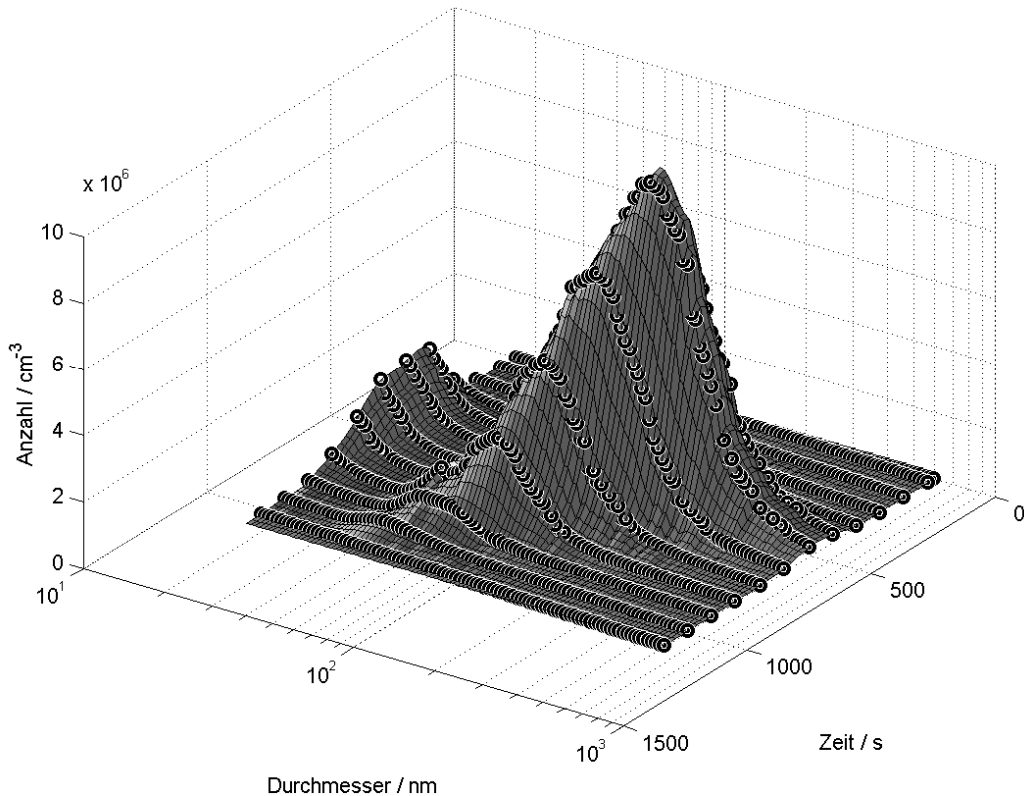


Abbildung 5.4: Messungen während eines einzigen Versuchs bei 773K, kein O<sub>2</sub>-überschuss. Die Kreise bezeichnen tatsächlich gemessene Daten (bzw. bei  $t = 0$  auch Anfangsbedingungen). Die Fläche interpoliert die Anzahl der einzelnen Größenklassen in der Zeit (jede Größenklasse unabhängig von den anderen).

sung 48 Sekunden nach Platzieren der Probe über der Stützflamme gestartet wurde. Sollte die Holzprobe schon von Anfang an Partikel emittieren, so wäre eine Messung der kleinsten erfassten Partikel von 16.25nm bei einer Messung mit Messzeit null möglich. Definitionsgemäß können also Messungen mit negativen Messzeiten durchgeführt werden, nämlich maximal -48 Sekunden. Entsprechend Gleichung 5.6 sind dann nur Werte für größere Partikel möglich.

### 5.2.5 Gesamtmasse der Partikel

Mit der vorliegenden Messmethode konnte die Gesamtheit der Partikel nicht quantitativ erfasst werden. Denkt man sich aber die gemessene Konzentration konstant in einer Pfropfenströmung hinter der Holzprobe, nimmt man die Dichte der Partikel mit einer Tonne pro Kubikmeter an und integriert das Partikelvolumen



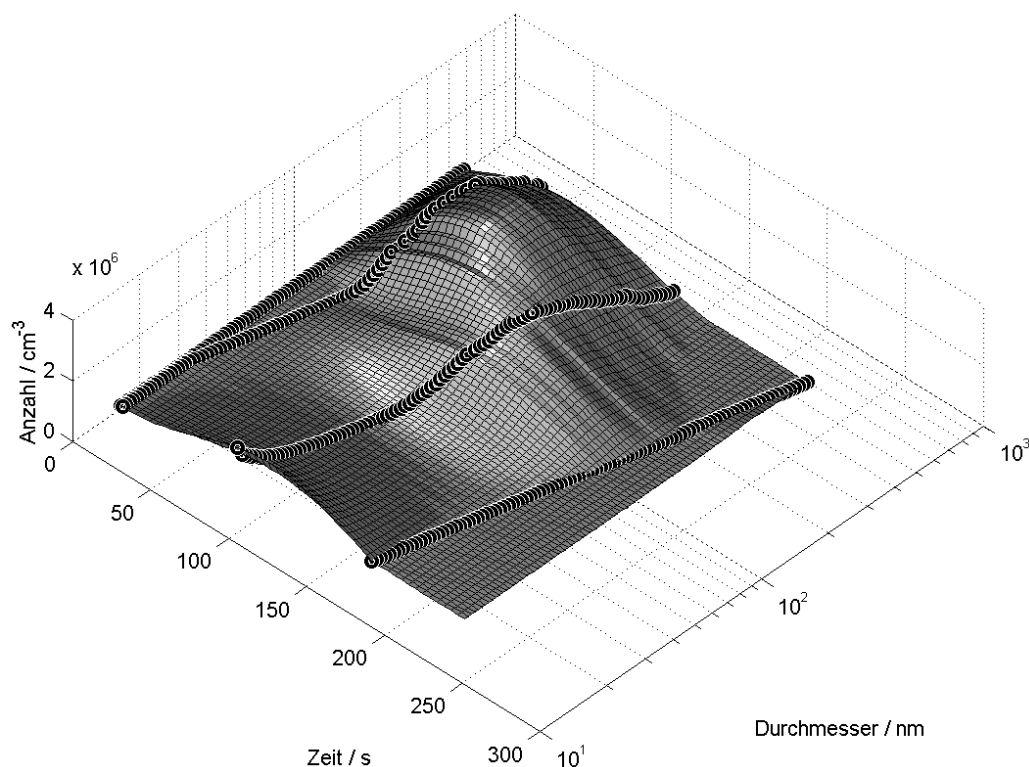


Abbildung 5.5: Messungen während eines einzigen Versuchs bei 1073K, 0.25 mmol/s O<sub>2</sub>-überschuss. Die Kreise bezeichnen tatsächlich gemessene Daten (bzw. bei  $t = 0$  auch Anfangsbedingungen). Die Fläche interpoliert die Anzahl der einzelnen Größenklassen in der Zeit (jede Größenklasse unabhängig von den anderen).

über einem gemessenen zeitlichen Verlauf, so sieht man, dass knapp fünf Prozent der Holzmasse als Partikel emittiert werden. Wahrscheinlich ist diese Zahl wegen der einfachen Annahmen zu hoch geschätzt. Man erkennt also, dass man keinen großen Fehler macht, wenn man in einem Pyrolysemodell die gesamte umgesetzte Masse als gasförmige Komponenten bilanziert.

### 5.2.6 Partikelverteilungen bei Pyrolyse ohne Sauerstoff

Die zeitliche Entwicklung der rohen Partikelgrößenverteilung wurde bereits veröffentlicht ([57], [58]). Hier wird sie im Zusammenhang mit dem zeitlichen Verlauf einiger Kenngrößen diskutiert. Bild 5.6 zeigt Partikelgrößenverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten eines einzelnen Versuchs. Die Temperatur des Stützgasen um die Holzprobe betrug 773K. Das Gasgemisch für die Stützflamme wurde



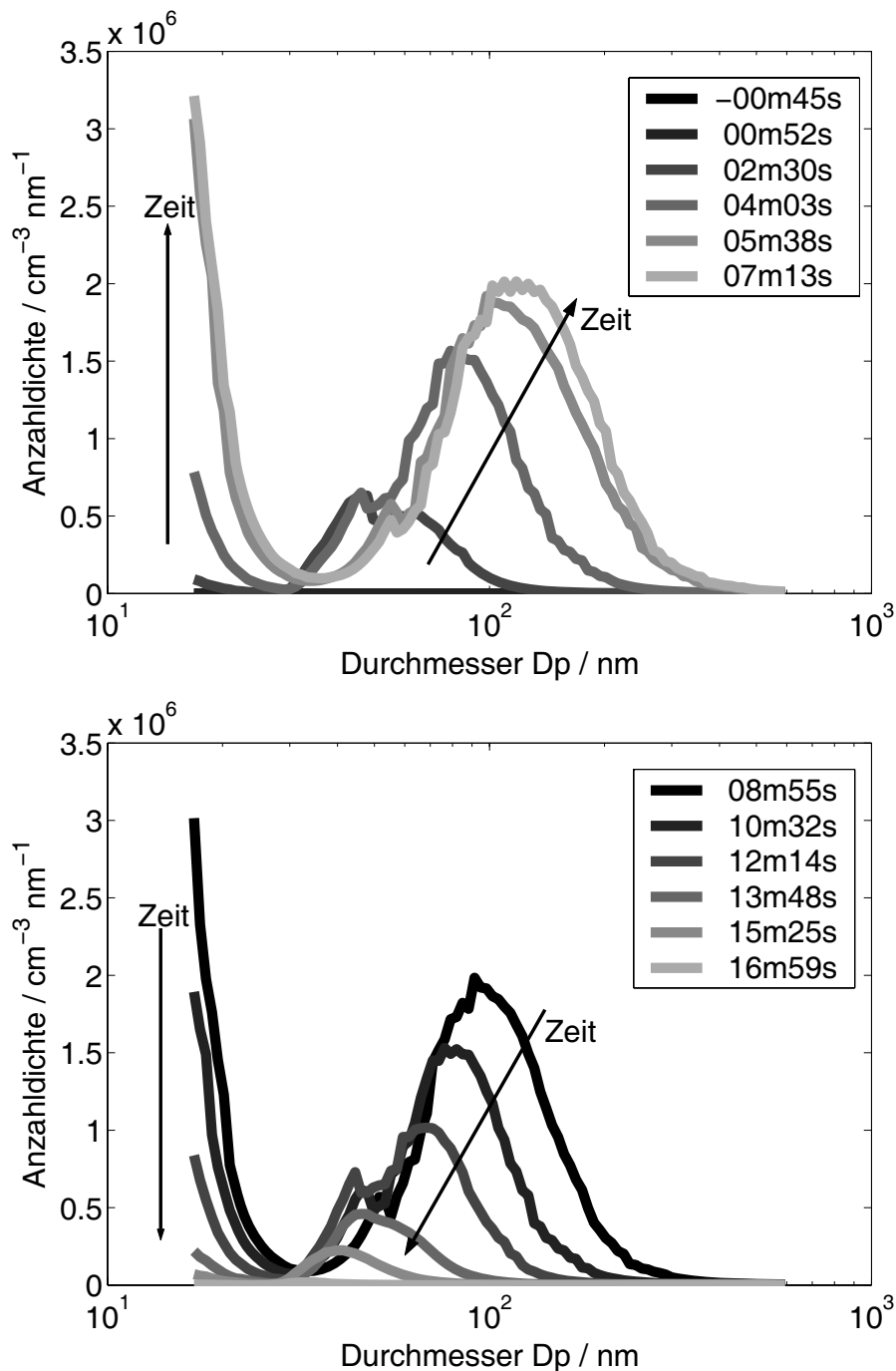


Abbildung 5.6: Typischer zeitlicher Verlauf der Partikelgrößenverteilung bei einem Experiment mit 773 K und keinem überschüssigen Sauerstoff im Stützgas. Oben: Vom Beginn des Versuchs bis zum Zeitpunkt der meisten Partikel. Unten: Vom Zeitpunkt der meisten Partikel bis zum Ende der Umsetzung. Sämtliche Kurven entstammen einem einzigen Versuch.

stöchiometrisch eingestellt, so dass Sauerstoff in der Flamme nahezu vollständig verbraucht werden konnte. Der gemessene Sauerstoffgehalt in der Umgebung der Holzprobe betrug bei diesen Messungen ungefähr 0.06 vol.-%. Sämtliche Größenverteilungen weisen zwei Moden auf. Der Modalwert der größeren Partikel liegt bei Durchmessern zwischen 40 und 100 nm. Der Modalwert der kleineren Partikel liegt leider nicht mehr im Messbereich des SMPS und ist damit kleiner als 16.25 Nanometer. Zukünftige Versuche sollten u.a. herausfinden, wie groß die primären Partikel sind, die aus der Gasphase heraus entstehen. Im Bereich zwischen beiden Moden, bei ungefähr 35nm, zeigen sich keine oder nahezu keine Partikel. Bei Kalibriermessungen konnten durchaus 35nm-Partikel gemessen werden und es handelt sich wahrscheinlich nicht um einen Messfehler. Ähnlich wie bei den Umsatzkurven aus Kapitel 3 kann man auch eine zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung während des Versuchs beobachten. Zunächst (Bild 5.6 oben) steigen die Partikelzahlen sowohl bei großen als auch kleinen Partikeln an. Zudem verschiebt sich der Modalwert der großen Partikel zu größeren Durchmessern. Nach ungefähr acht Minuten (Bild 5.6 unten) stagniert der Verlauf und kehrt sich langsam wieder um. Die Partikelkonzentration nimmt ab und auch der Modalwert kehrt vom maximalen Wert 100 nm zu kleineren Durchmessern zurück (40 nm). Vermutlich besteht ein Zusammenhang zwischen Abbrandgeschwindigkeit, also auch der Konzentration kondensierbarer Materie im Abgas, und der Höhe und Lage des Maximums der Partikelgrößenverteilung. Interessant ist hierbei der strenge Zusammenhang zwischen Modalwert der größeren Partikel (d.h. Durchmesser beim Maximum) und der Partikelzahl beim Maximalpunkt (Bild 5.7). Für Abbildung 5.7 wurden Messungen aus mehreren Versuchen verwendet. Frühere Messungen als zum Zeitpunkt der meisten Partikel sind mit Kreuzen, spätere Messungen mit Ringen gekennzeichnet. Der Zeitpunkt der meisten Partikel schwankt von Versuch zu Versuch. Es zeigt sich ein strenger Zusammenhang zwischen dem häufigsten Durchmesser (Modalwert) und der Anzahldichte der Partikel im Modalwert. Einzige Ausnahme bilden zwei Messungen zu Beginn der Versuche (Modale Durchmesser  $\approx 55$  und  $92$ ; aber verschwindend kleine Anzahl). Zu solch frühen Zeitpunkten misst man große Modalwerte bei fast verschwindenden Partikelzahlen. Dies hängt mit der oben 5.2.3 beschriebenen Abhängigkeit des Messpfads mit der Zeit zusammen: Zu Beginn des Versuchs steigt die Partikelzahl von null ausgehend nur langsam an. So kann es bei der Messung kleiner Durchmesser noch zu keinen und bei der sukzessiven Messung größerer Durchmesser zu einigen wenigen Partikeln kommen.

Noch strenger ist der Zusammenhang zwischen Anzahl aller in einem Scan gezählten Partikel zu dem Volumen aller Partikel (Bild 5.8). Auch hier zeigt sich ein An- und Absteigen von Anzahl und Volumen gemäß dem zeitlichen Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit. Interessant ist, dass sich An- und Abstieg bei jeder ge-

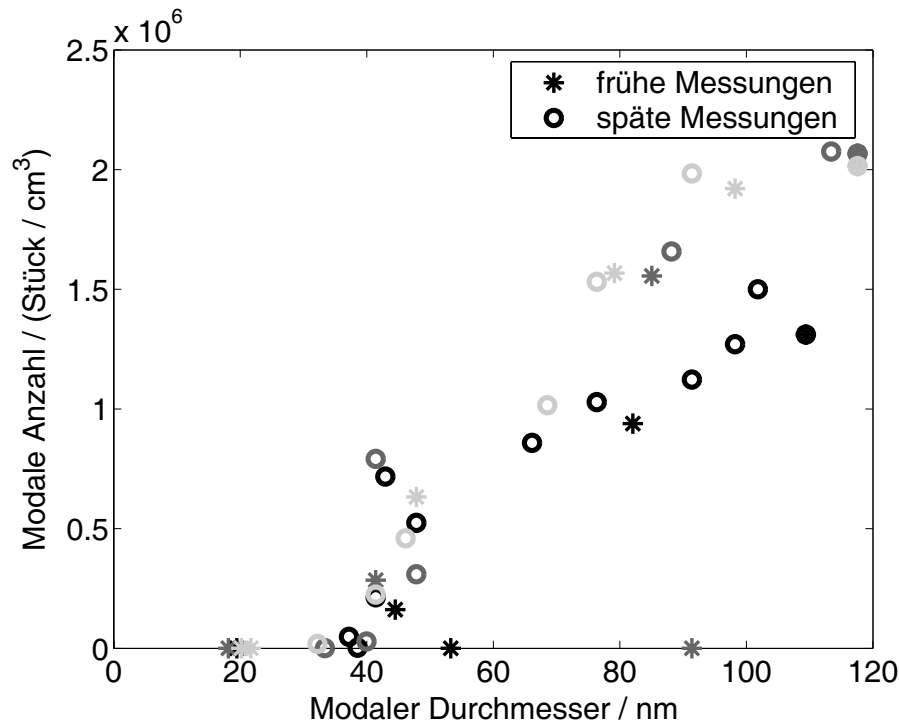


Abbildung 5.7: Zusammenhang zwischen Modalwert und Partikelzahl beim modalen Durchmesser. Temperatur: 773 K, kein Sauerstoff um die Holzprobe. Symbole mit gleichem Grauwert wurden während eines einzigen Versuchs ermittelt. Frühere Messungen als zum Zeitpunkt der meisten Partikel sind mit Sternen, spätere Messungen mit Ringen gekennzeichnet. Zeitpunkte der meisten Partikel (Scanbeginn) von dunkel nach hell: 609s, 514s, 609s.

messenen Probe auf derselben Kurve mit sehr kleiner Abweichung vollzieht. Die verschiedenen Versuche, die bei dieser einen Kombination von Randbedingungen durchgeführt wurden, unterscheiden sich zwar um bis zu Faktor zwei in ihrer maximalen Partikelzahl. Die Volumen/Anzahl-Kurve wird aber niemals verlassen. Diese Kurve kann sehr gut mit einer kubischen Parabel beschrieben werden. Das heißt, je höher die Umsatzgeschwindigkeit ist, umso eher sind große Partikel bevorzugt. Zum Vergleich: Ein monodisperses Partikelkollektiv würde sich im Volumen/Anzahl-Diagramm auf einer Geraden bewegen. Der Maximalpunkt der Messungen bei 773K, kein Sauerstoff, erreicht das Monodispersions-äquivalent von 200 Nanometern: Bei  $3 \cdot 10^8$  Partikeln mit Durchmesser 200nm beträgt die Volumensumme  $1.25 \cdot 10^{15}$  Kubiknanometer. Das maximale gemessene Wertepaar liegt ungefähr auf der Verbindung dieses Punkts mit dem Ursprung.

Bei 773 K im Gas um die Holzprobe ist der Zeitpunkt der meisten Partikel bei un-

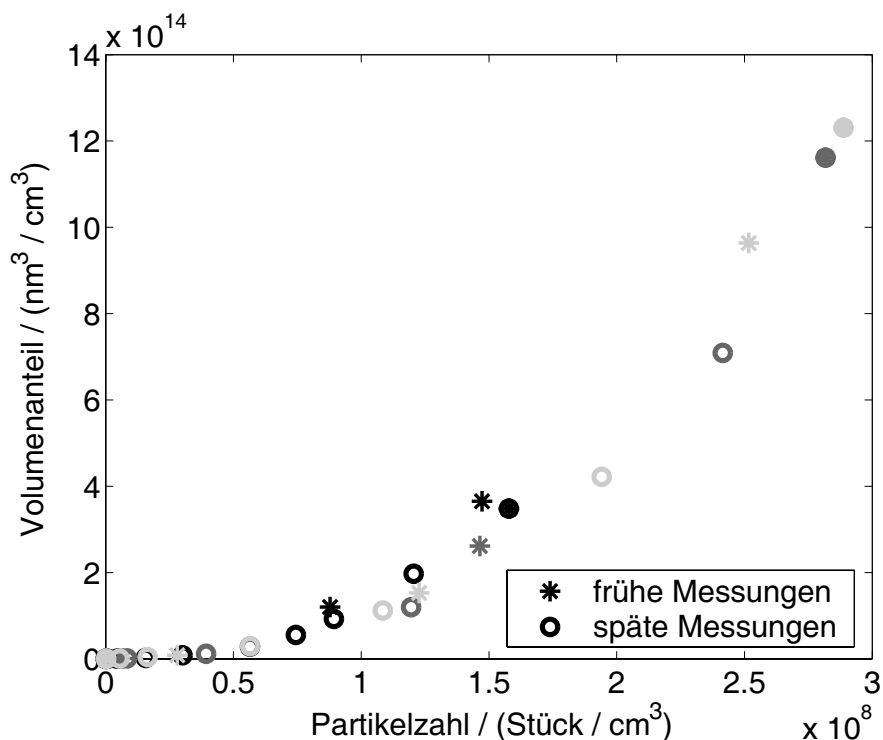


Abbildung 5.8: Zusammenhang zwischen Anzahl aller in einem Scan erfassten Partikel und deren Volumensumme. Temperatur: 773K, kein Sauerstoff um die Holzprobe. Symbole mit gleichem Grauwert wurden während eines einzigen Versuchs ermittelt. Frühere Messungen als zum Zeitpunkt der meisten Partikel sind mit Sternen, spätere Messungen mit Ringen gekennzeichnet. Zeitpunkte der meisten Partikel (Scanbeginn) von dunkel nach hell: 609s, 514s, 609s.

gefähr acht Minuten erreicht worden. Erhöht man die Temperatur auf 923 K dann ist dieses Maximum schon nach vier Minuten erreicht. Bei weiterem Erhöhen der Temperatur auf 1023 K sind es nur noch 2:30 Minuten. Auch bei der Messung der Massenabnahme (Kapitel 3.2) wurde dieses Verhalten beobachtet. Allerdings zeigen sich lange nach dem Erreichen des Maximums noch Partikel. Bei 773K, kein Restsauerstoff, sind die Partikel nach dem Ende der Umsetzung auf nahezu null abgeklungen. Bei erhöhter Temperatur durchläuft die Partikelbildung zwar ein Maximum, nimmt aber nicht mehr auf null ab. Nach dem Herunterfallen der verkokten Holzprobe von der Halterung (Was bei 773K niemals geschehen ist) wird der Versuch abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt werden noch Partikel gebildet. Man kann davon ausgehen, dass bei erhöhter Temperatur mehr Holzmasse in Partikel umgewandelt wird. Weil in kürzerer Zeit mehr Masse umgesetzt wird, steht der Partikelbildung auch mehr Materie zur Verfügung. Grundsätzlich

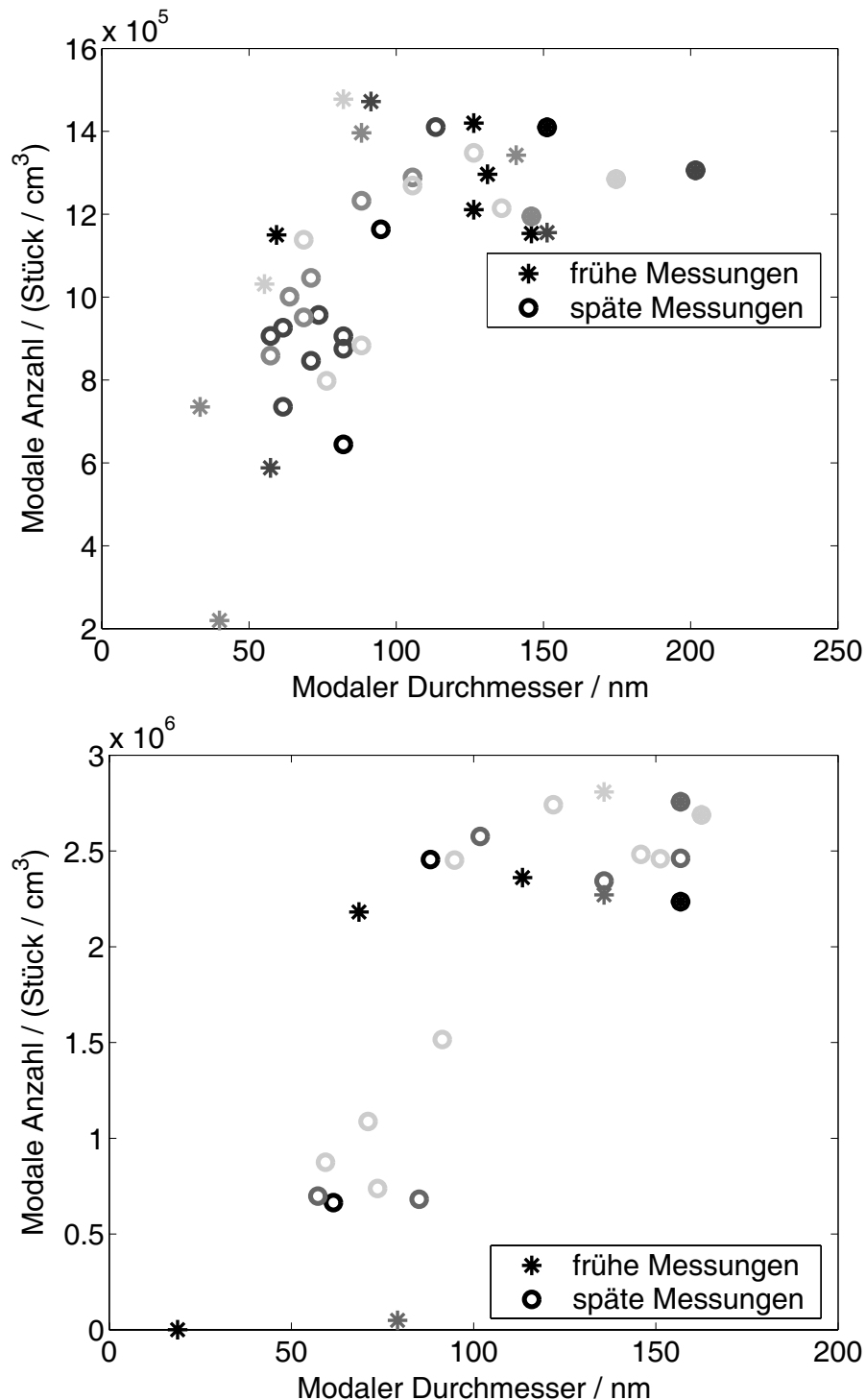


Abbildung 5.9: Zusammenhang zwischen Modalwert und Partikelzahl beim modalen Durchmesser. Temperatur oben: 923 K, Temperatur unten: 1073K, jeweils kein Restsauerstoff. Frühere Messungen als zum Zeitpunkt der meisten Partikel sind mit Sternen, spätere Messungen mit Ringen gekennzeichnet. Zeitpunkte der meisten Partikel bei 923K: 291s, 291s, 205s. Bei 1073K: 279s, 195s, 20s.

werden auch bei erhöhter Temperatur die schon beschriebenen bimodalen Verteilungen erzeugt, doch der Modalpunkt verschiebt sich im Verlauf des Versuchs zu größeren Durchmessern (Bild 5.9). Waren bei 773K die modale Anzahldichte und der modale Durchmesser jederzeit einigermaßen linear verknüpft, so zeigt sich bei höherer Temperatur eine Sättigung: Ab einem Modalwert von ca. 100 nm erhöht sich die Anzahldichte nicht weiter sondern bleibt auf einem festen Wert von ca.  $1.4 \cdot 10^5$  bei 923K bzw.  $2.5 \cdot 10^6$  bei 1073 K. Die Anzahldichte der kleinen Partikel (Anhäufung unterhalb 30 nm) nimmt ohne Sättigung zu und wieder ab. Das schon weiter oben beschriebene Anhalten der Partikelbildung in der Endphase zeigt sich in diesen Diagrammen sehr deutlich. Bei höheren Temperaturen pendelt sich der Modalwert bei ungefähr 60 nm ein, bei einer Anzahldichte, deren Wert etwa der Hälfte dessen entspricht, was im Maximum der Pyrolysephase erreicht wurde. Ein *Nachhinken* der Pyrolyse wurde in solch signifikanter Form bei der Umsatzbestimmung nach Masse (3.2) nicht beobachtet. Bild 5.10 zeigt die entsprechenden Diagramme für Volumen und Anzahl. Wie schon bei 773K zeigt sich auch hier ein sehr strenger Zusammenhang zu allen Zeiten des Versuchs. Die Anzahl-Maximalwerte bei 1073K übersteigen diejenigen von 773K um das 1.6-fache. Allerdings liegen die Verläufe direkt übereinander. Das heißt, der Trend, dass während des Umsatzmaximums die größeren Partikel bevorzugt sind, setzt sich bei höherer Temperatur fort. Bei 923K zeigt sich ein analoger Verlauf, doch sind von Anfang an etwas größere Partikel bevorzugt. Im Maximum werden bei 993K gleich viele Partikel erreicht wie bei 773K aber eine Volumensumme, die dem Maximum bei 1073K entspricht. Für eine Zusammenschau aller Volumen/Anzahl-Verläufe sei hier bereits auf das Bild 5.16 verwiesen.

### 5.2.7 Ergebnisse bei Pyrolyse mit $0.125 \text{ mmol s}^{-1}$ Sauerstoff

Bei den Versuchen mit  $0.125 \text{ mmol/s s}^{-1}$  Restsauerstoff muss man zwischen entflammten und nicht entflammten Zuständen unterscheiden. 773K reichen nicht aus, um das Pyrolysegas zu entzünden. Daher zeigen sich sowohl vom zeitlichen Umsatzverlauf als auch von Modalwerten, Partikelzahlen und Volumen gleiche Verhältnisse wie bei den Versuchen mit 773K, kein Sauerstoff (Bild 5.11 gegenüber Bild 5.7 und Bild 5.8). Bei 923K entzündet sich das Pyrolysegas. Allerdings gibt es keinen festen Zeitpunkt, bei dem die Entflammung erfolgt. Die Verläufe sind deshalb charakterisiert durch eine von Versuch zu Versuch stark schwankende *Latenzzeit*, während der der Umsatz ähnlich verläuft wie bei 923K & kein Sauerstoff. Nach dieser Latenzzeit erfolgt die Entflammung mit einem sehr schnellen Erreichen des Umsatzmaximums und einem zügigen Ausbrand. Bei 1073K erfolgt die Entflammung ohne große zeitliche Schwankung sehr früh. Im entflammten Zustand ändert sich das Aussehen der Partikelgrößenverteilungen

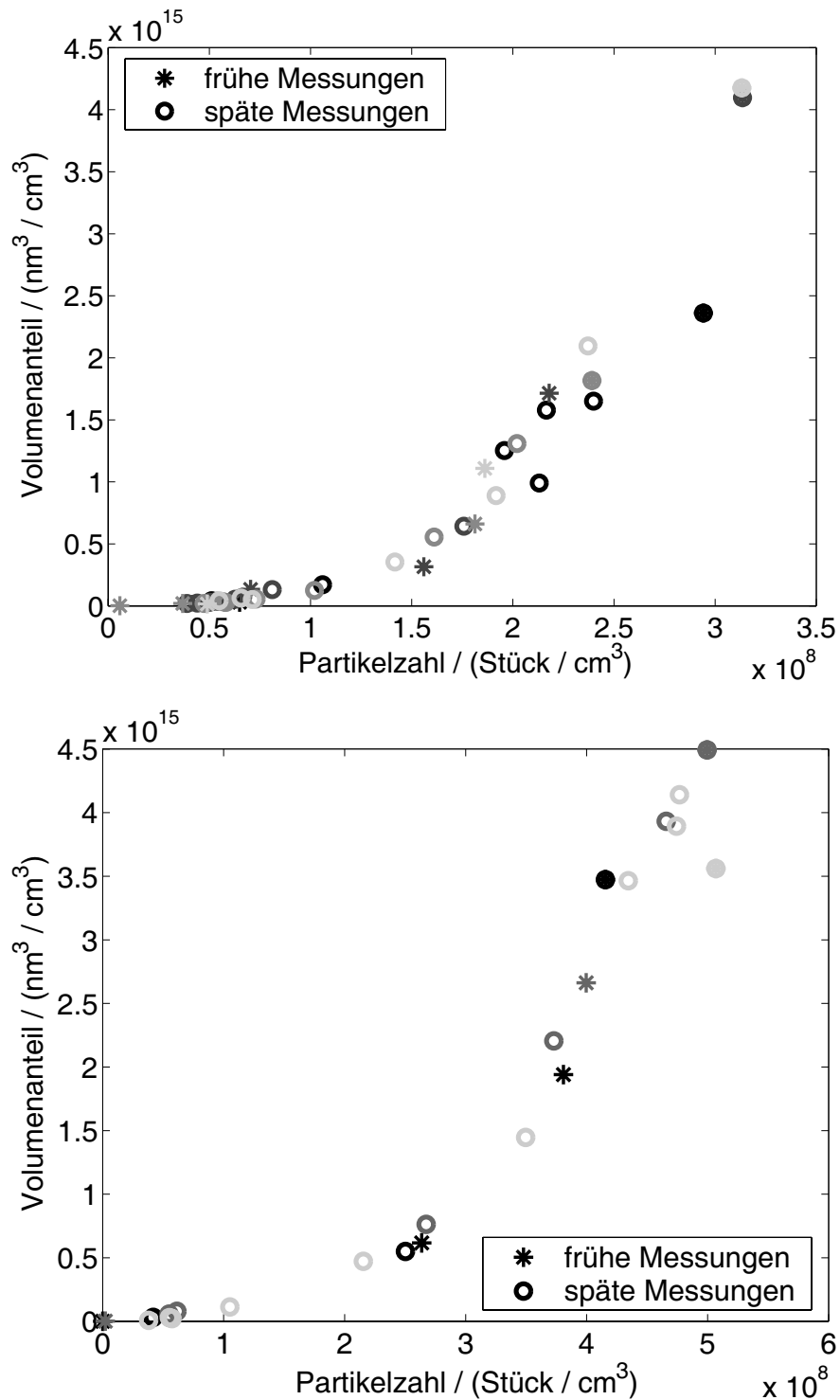


Abbildung 5.10: Zusammenhang zwischen Volumensumme und Partikelzahl. Temperatur oben: 923 K, Temperatur unten: 1073K, jeweils kein Restsauerstoff. Frühere Messungen als zum Zeitpunkt der meisten Partikel sind mit Sternen, spätere Messungen mit Ringen gekennzeichnet. Zeitpunkte der meisten Partikel bei 923K: 291s, 291s, 205s. Bei 1073K: 279s, 195s, 20s.

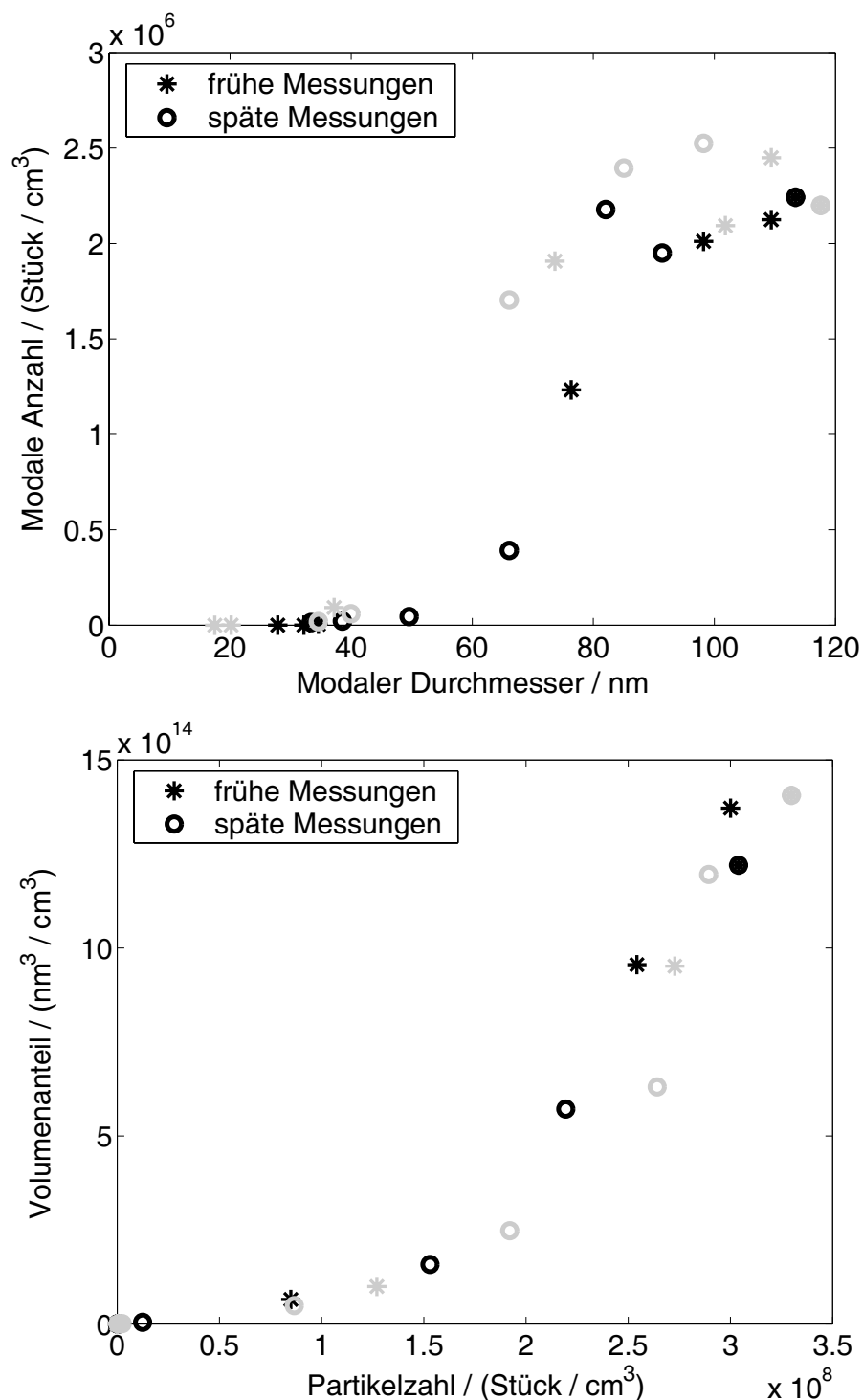


Abbildung 5.11: Modalwerte sowie Volumensumme gegen Partikelzahl bei 773K, 0.125 mmol s<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>. Frühe Zeitpunkte sind mit Sternen, späte mit Kreisen gekennzeichnet. Symbole gleicher Graustufe kennzeichnen mehrere Messungen während eines einzigen Versuchs. Zeitpunkte der meisten Partikel (Scanbeginn) von dunkel nach hell: 614s, 516s.



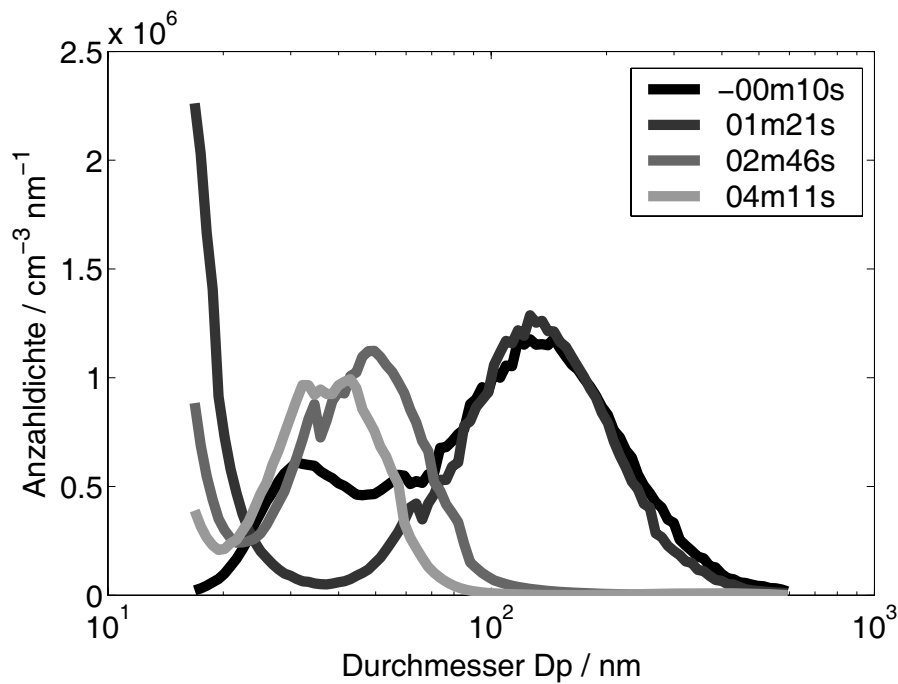


Abbildung 5.12: Typische Partikelgrößenverteilungen bei einem Versuch mit 1073 K und  $0.125 \text{ mmol s}^{-1}$  überschüssigen Sauerstoff im Stützgas.

(Bild 5.12). Zu frühen und zu späten Zeitpunkten des Umsatzes, also bei Zeitpunkten mit kleiner Umsatzgeschwindigkeit, zeigt sich eine monomodale Verteilung mit Modalwerten zwischen 30 und 50 Nanometern. Während der Hauptumsatzphase zeigt sich wiederum die bekannte bimodale Verteilung. Die bimodale Verteilung tritt während der fetten Verhältnisse auf dem Höhepunkt des Abbrands auf. Zu frühen und späten Zeitpunkten, bei denen sich die monomodale Verteilung zeigt, sind die Verhältnisse magerer und die Partikel können evtl. oxidiert werden oder durch Wärmeeinwirkung von der Oxidation teilweise verdampfen. Eventuell kann ein Zusammenhang zwischen lokaler Sauerstoffkonzentration und der Partikelgrößenverteilung nachgewiesen werden. Bei Erhöhen der Temperatur ohne Restsauerstoff hat sich bereits eine Art *Sättigung* der Teilchenanzahl bei Modaldurchmesser gezeigt. Dieser Trend verstärkt sich bei den Versuchen mit Sauerstoff (Bild 5.13 oben). Im Volumen/Anzahl-Diagramm (Bild 5.13 unten) sind die Versuche erstmals uneinheitlich. Entflammte Zustände führen zu größeren Partikeln; Nicht entflammte zu kleineren. Die Partikelverteilungen der nicht entflammten Zustände gleichen denen von reiner Pyrolyse ohne Sauerstoff im Versorgungsgas. Bei 1073K vollziehen sich die Versuche so schnell gegenüber dem Messgerät, dass keine gesicherten Aussagen über die Modalwerte mehr möglich sind. Volumen und Anzahl zeigen weniger Schwankungen als bei 923K. Die Trendkurve

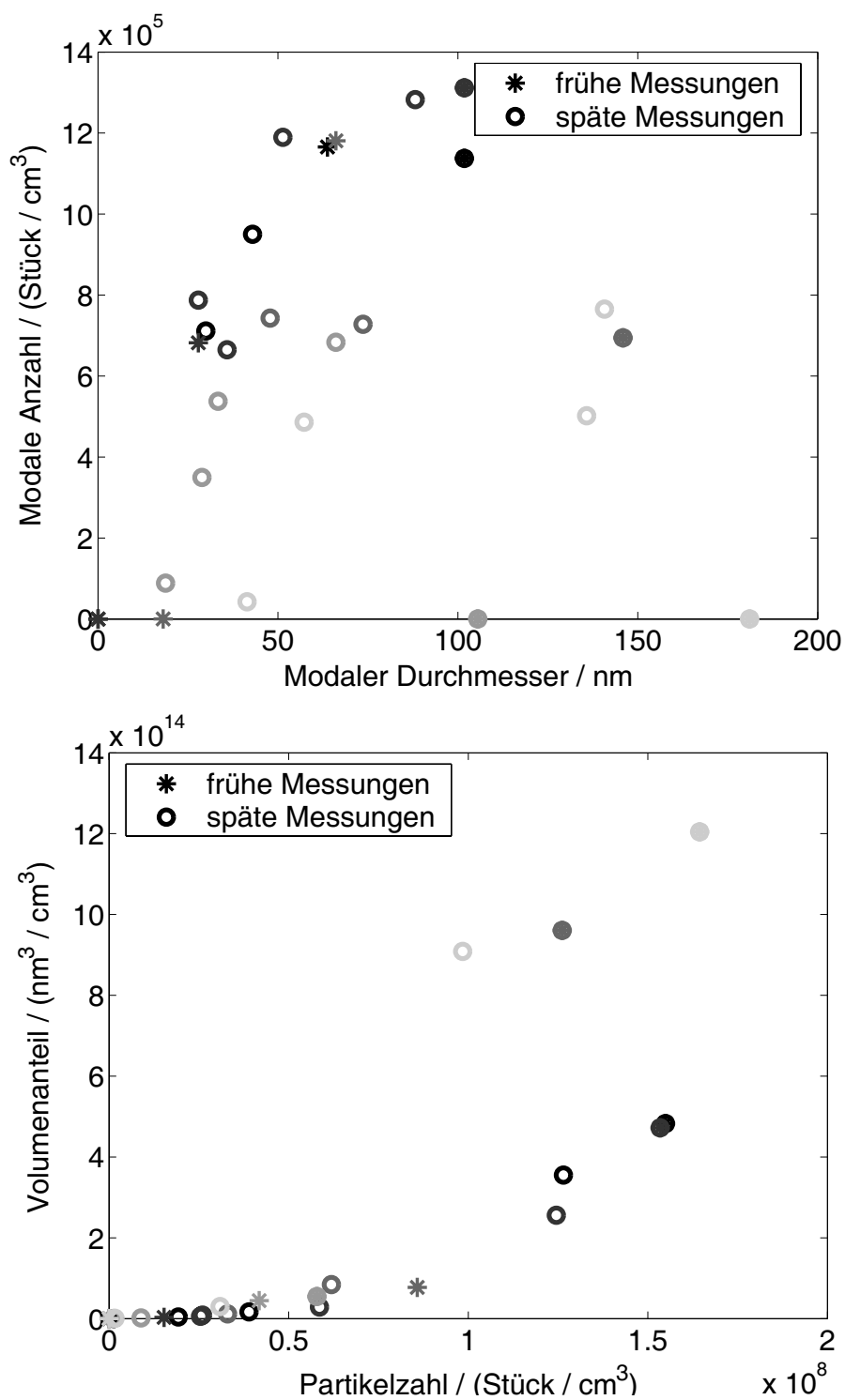


Abbildung 5.13: Modalwerte sowie Volumensumme gegen Partikelzahl bei 923K,  $0.125 \text{ mol s}^{-1} \text{ O}_2$ . Frühe Zeitpunkte sind mit Sternen, späte mit Kreisen gekennzeichnet. Symbole gleicher Graustufe kennzeichnen mehrere Messungen während eines einzigen Versuchs. Zeitpunkte der meisten Partikel (Scanbeginn) von dunkel nach hell: 144s, 233s, 233s, 233s, 144s.

zeigt einen Verlauf wie bei den entflammten Zuständen bei 923K.

### 5.2.8 Ergebnisse bei Pyrolyse mit $0.25 \text{ mmol s}^{-1}$ Restsauerstoff

Die Sauerstoffkonzentration im Stützgas um die Holzprobe bei diesen Versuchen betrug ca. 22vol%. Der Umsatz läuft im Fall von  $0.25 \text{ mmol s}^{-1}$  zu schnell für die Messgeschwindigkeit des SMPS ab. Wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, kann es zu verzerrten Partikelgrößenverteilungen bis hin zu fälschlicherweise bimodalen Verhältnissen kommen. Deshalb sind die Ergebnisse vorsichtiger zu behandeln als die vorangegangenen. Trägt man bei 773K den modalen Durchmesser gegen die Partikelzahl im Modalwert auf (Bild 5.14), so zeigt sich auch hier, wie schon bei den Messungen mit nur  $0.125 \text{ mmol/s}$  Restsauerstoff eine Sättigung: Ab ca. 80nm vergrößert sich die Zahl der Teilchen nicht, sondern nur der Durchmesser. Allerdings wird bei  $0.25 \text{ mmol/s}$  die doppelte Teilchenzahl im Modalwert erreicht. Bei zusätzlicher Erhöhung der Temperatur kommt es zu den bereits erwähnten Schmutzeffekten in der Auswertung, so dass hier keine Aussage mehr möglich ist. Die Kurve im Partikelzahl/Partikelvolumen-Diagramm bei 773K,  $0.25 \text{ mmol/s}$  (Bild 5.15 oben) folgt beinahe den Verhältnissen bei 773K, kein Sauerstoff im Gas um die Holzprobe. Bei Erhöhen der Temperatur auf 923K (Bild 5.15 unten) sinkt das Partikelgesamtvolumen auf ca. die Hälfte und die Partikelgesamtzahl auf ca. ein Siebtel der 773K-Werte. Es werden also durchschnittlich weniger aber viel größere Partikel gebildet (Bild 5.16): Der Äquivalentdurchmesser des monodispersen Systems beträgt von Anfang der Umsetzung an 300nm. Der entsprechende Wert bei 773K beginnt bei weit unter 100nm und steigert sich im Verlauf der Umsetzung auf maximal 180nm.

### 5.2.9 Zusammenfassung der Partikelmessungen

Die Größenverteilung der emittierten Partikel durchläuft parallel zur bereits beschriebenen Umsatzgeschwindigkeit ein zeitliches Maximum. Umsatzgeschwindigkeit und Partikelgrößenverteilung korrespondieren miteinander. Die Paare Modalwert und modale Menge sowie Gesamtzahl und Gesamtvolumen treten stets in einem strengen Zusammenhang auf. Bei Zuständen mit großer Pyrolysegasbildung sind sowohl Anzahl als auch Gesamtvolumen größer als bei Zuständen mit kleiner Pyrolysegeschwindigkeit. Bei entflammten Zuständen werden von Anfang an Partikelkollektive mit einem größeren Äquivalent-Durchmesser emittiert als bei nicht entflammten Zuständen. Erhöhen der Temperatur bei wenig Sauerstoff vermag diese Steigerung des Kollektivdurchmessers nicht hervor zu rufen. Nicht entflammte Zustände weisen alle eine bimodale Verteilung auf. Entflamm-

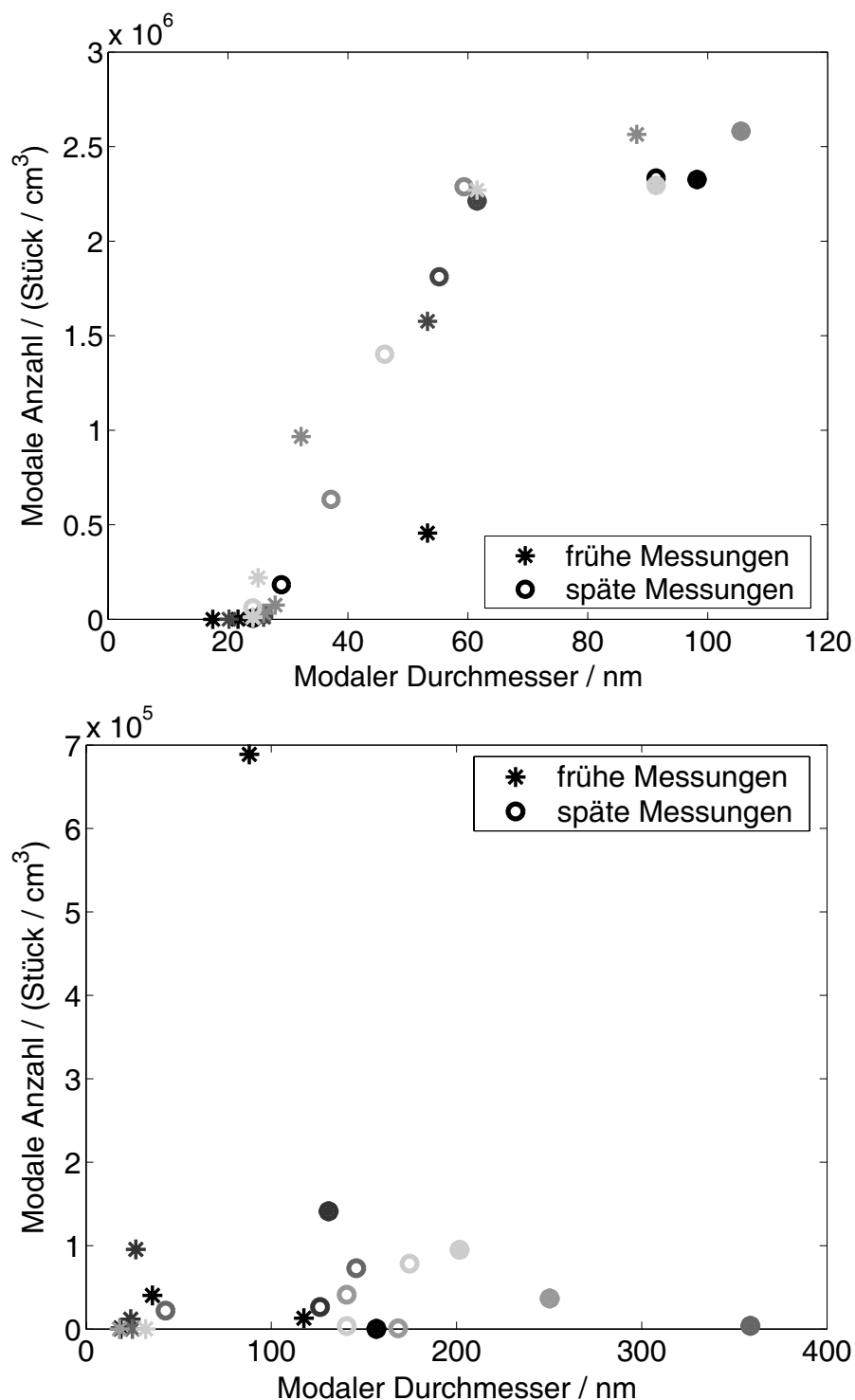


Abbildung 5.14: Modalanzahl über Modalwert für 773K (oben) und 923K (unten) und  $0.25 \text{ mmol s}^{-1}$  Sauerstoff im Gas um die Holzprobe. Frühere Messungen als zum Zeitpunkt der meisten Partikel sind mit Sternen, spätere Messungen mit Ringen gekennzeichnet. Zeitpunkte der meisten Partikel bei 773K: 313s, 313s, 407s, 407s. Bei 923K: 266s, 180s, 180s, 85s, 85s.

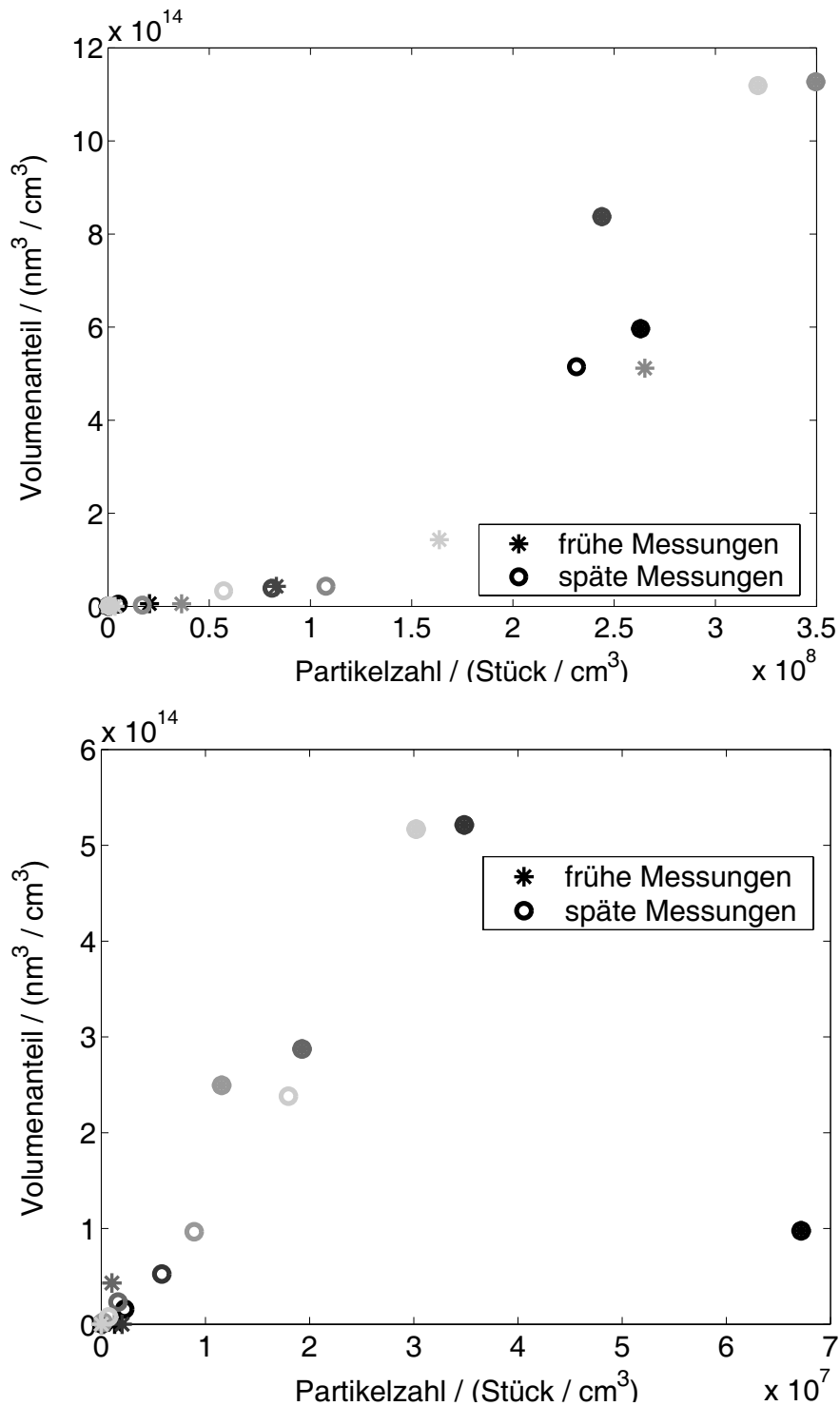


Abbildung 5.15: Zusammenhang zwischen Volumensumme und Partikelzahl. Temperatur oben: 773K K, Temperatur unten: 923K, jeweils 0.25 mmol s<sup>-1</sup> Restsauerstoff. Frühere Messungen als zum Zeitpunkt der meisten Partikel sind mit Sternen, spätere Messungen mit Ringen gekennzeichnet. Zeitpunkte der meisten Partikel bei 773K: 313s, 313s, 407s, 407s. Bei 923K: 266s, 180s, 180s, 85s, 85s.

te Zustände mit geringer Pyrolysegeschwindigkeit weisen monomodale Partikelgrößenverteilungen mit kleineren Durchmessern auf. Entflammte Zustände mit starker Pyrolysegeschwindigkeit zeigen wie nicht entflammte Zustände eine bimodale Verteilung. Die Vermutung liegt nahe, dass immer ein bimodales Partikelkollektiv emittiert wird, dass aber die kleineren Partikel verbrannt werden. Je weniger Sauerstoff zur Verfügung steht, umso unvollständiger werden diese kleinen Partikel verbrannt.

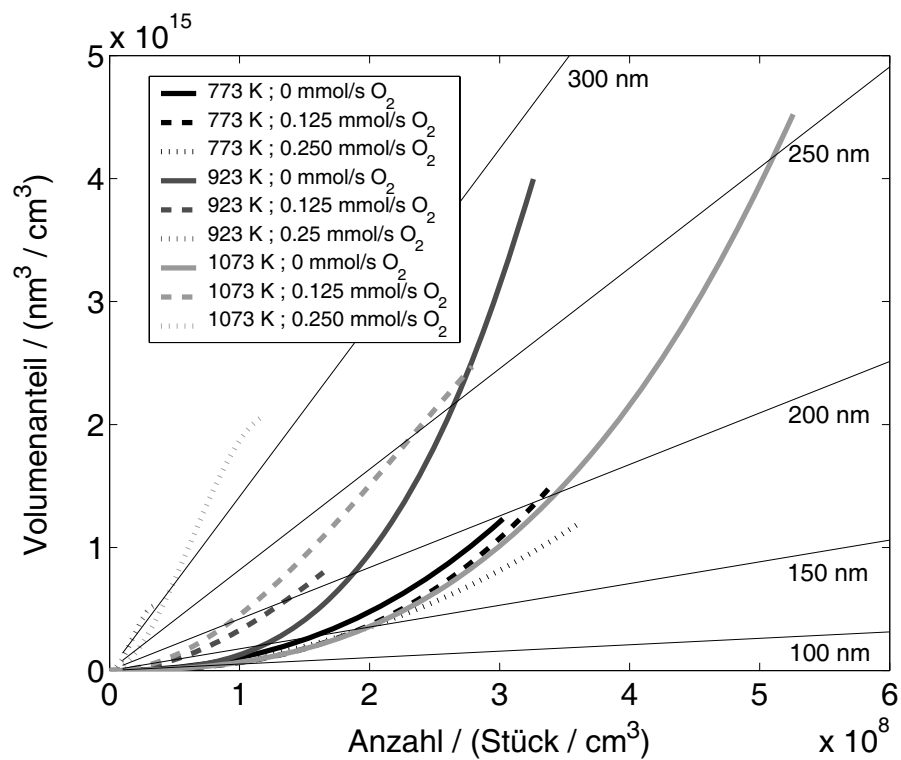


Abbildung 5.16: Trendlinien der Volumen/Anzahl-Diagramme für alle untersuchten Versuchsbedingungen. Die Geraden entsprechen dem Verhältnis von monodispersen Partikelkollektiven verschiedener Durchmesser.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Um die Prozesse bei der Verbrennung von Holz besser zu verstehen, wurde ein abstrahiertes Detailexperiment durchgeführt: Über einer zeitlich und örtlich konstant brennenden Vormischflamme, die keine Schadstoffe oder Partikel emittierte, wurde eine kugelförmige Holzprobe von fünf Gramm Masse pyrolysiert. Bei konstanten Umströmungsverhältnissen wurden Temperatur und Sauerstoffgehalt des Gases um die Holzprobe variiert. Zeitlich aufgelöst wurden Massenabnahme, Größenverteilung der entstehenden Teerpartikel und die Zusammensetzung des emittierten Pyrolysegases gemessen.

### Zeitliche Massenabnahme

Die Umsatzgeschwindigkeit steigt weich an und nach einem einzigen Maximum klingt sie weich wieder ab. Im Fall reiner Pyrolyse ohne Sauerstoff in der Umgebung der Holzprobe ist die Geschwindigkeit der Umsetzung eine Funktion der Temperatur, wobei sich eine Sättigung aufgrund der Probengröße bereits andeutet. Knapp 80 Prozent der Holzmasse werden bei der Pyrolyse umgesetzt. Zugabe von Sauerstoff ändert nichts am zeitlichen Pyrolyseverlauf, solange sich das Pyrolysegas nicht entzündet. Erhöht man die Sauerstoffkonzentration bzw. die Temperatur so, dass sich das Pyrolysegas entzündet und direkt nach seinem Austritt aus der Holzoberfläche abbrennt, dann beschleunigt sich der Umsatz. Im entflammten Zustand kann die Umsatzgeschwindigkeit nur noch schwach über den Sauerstoffgehalt in der Umgebung beeinflusst werden. Die im Versorgungsgas eingestellte Temperatur ist nach Entzünden des Pyrolysegases gänzlich ohne Bedeutung.



### Sauerstoffumsatz

Etwa 50 bis 100 Sekunden nach Versuchsbeginn zeigte sich, dass der gesamte in unmittelbarer Nähe der Holzprobe vorhandene Sauerstoff verbraucht war. Dieses Phänomen zeigte sich auch bei Experimenten ohne Entzündung des Pyrolysegas. Der Grund hierfür ist unklar. Sollte es sich um eine Niedertemperaturoxidation handeln, dann müssten unter anderem Substanzen mit Hydroxygruppe gebildet werden. Ein Anstieg solcher Substanzen im gemessenen Gas wurde allerdings nicht beobachtet.

### Zeitlicher Verlauf der Hauptspezies — Vergleichskraftstoff

Trotz starker Schwankungen zeigt sich wie schon beim Massenumsatz ein stetiges An- und Absteigen der Konzentration emittierter Einzelstoffe. Von den zirka 200 Spezies, die mit dem vorliegenden Messaufbau detektiert werden konnten, entfiel der Hauptanteil auf einige wenige Majoritätenspezies, allen voran Kohlenmonoxid. Ein Vergleichskraftstoff für Holzpyrolysegas sollte als Funktion der Temperatur oder der Temperatur bezogen auf die Verweilzeit der flüchtigen Substanzen im Holz dargestellt werden. Umgerechnet in Massenanteile sind die Verhältnisse in den Tabellen 4.2 bis 4.10 (Seiten 92 bis 100) dargestellt. Für niedere Temperaturen und lange Verweilzeiten (in den Messungen am Anfang der Versuche mit 773K) besteht das Pyrolysegas zu zwei Dritteln aus Kohlenmonoxid. Weitere Bestandteile sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, die unter diesen gemäßigten Randbedingungen zu zirka 10mol% gebildet werden. Ihre Vertreter sind in ungefähr gleichen Anteilen Buten (keine Unterscheidung zwischen den Isomeren), Ethan und Methan. Einen dritten Anteil bilden mit ca. 15mol% die aromatischen Substanzen. Die beiden hauptsächlichsten Vertreter dieser Gruppe sind 3,4,5-Trimethoxytoluol und 2,6-Dimethoxyphenol. Andere oxygenierte Kohlenwasserstoffe wie Propanon und Furan wurden bei diesen Bedingungen lediglich in kleinen Konzentrationen gemessen. Bei höherer Temperatur oder zum Maximum der Pyrolysetätigkeit sinkt der Anteil von Kohlenmonoxid kontinuierlich von 66mol% auf bis zu 15mol% ab. Der Anteil der Kohlenwasserstoffe steigt dagegen kontinuierlich von ca. 10mol% auf bis über 50mol% an. Wieder kann man diese Fraktion aus Methan, Ethan, Buten und in zunehmendem Maß auch aus Ethin bilden. Die Aromaten werden über den gesamten Temperaturbereich und den Pyrolysefortschritt mit recht konstantem Anteil von ca. 10mol% gebildet. Nur bei sehr hoher Temperatur und starker Pyrolysetätigkeit nimmt ihre Konzentration auf nahezu null ab. Hatten die oxygenierten Kohlenwasserstoffe bei langsamer Pyrolyse und niederer Temperatur noch keinen Anteil am Pyrolysegas, so nimmt ihre Konzentration mit zunehmender Pyrolysegeschwindigkeit oder Temperatur

kontinuierlich zu, bis ihr Anteil ca. 20mol% ausmacht. Ihr Hauptvertreter ist Propanon. Gegen Ende der Versuche wird auch Furfural gebildet, das mit einem Anteil von bis zu 10mass.-% ebenfalls im Ersatzbrennstoff vorkommen sollte. Bei weiterem Erhöhen der Temperatur sinkt der Anteil der oxygenierten Spezies wieder: in der Hauptpyrolysephase bei 1073K beträgt ihr Anteil nur noch ca. 5mol%. Bei entzündeten Zuständen war nur eine Messung des teilweise verbrannten Gases möglich. Dennoch zeigten sich hier ungewöhnlich kleine zeitliche Schwankungen der Zusammensetzung. Das Pyrolysegas besteht dann nur noch aus Kohlenmonoxid (ca. 50mol%), Methan (ca. 30mol%), Ethan(ca. 10mol%) und etwas Ethin. Außerdem zu Beginn und Ende der Umsetzung (also in Bedingungen mit niedriger Pyrolysegeschwindigkeit) auch etwas Propanon. Bei einigen aber nicht bei allen Versuchen mit hohen Temperaturen steigt die Konzentration von Methan und Kohlenmonoxid an. Dies scheint auf gleichgewichtskontrollierte Reaktionen (Wassergas-Shift, Dampfreformierungen u.a.) zurück zu führen sein.

### **Korrelation der Hauptspezies mit Kohlenmonoxid**

Korreliert man die Mengen einzelner Substanzen aus dem Pyrolysegas mit der Kohlenmonoxidmenge, dann erkennt man ebenso wie schon in den Messungen der Zusammensetzung einen zeitlichen Versatz zwischen Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Methan. Dieser Versatz nimmt mit der Temperatur zu. Bei gezündeten Experimenten kann man eine Abweichung von dieser Korrelation erkennen: Die Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe nimmt während der Hauptpyrolysephase schnell ab, während Kohlenmonoxid diesen Einbruch nicht zeigt.

### **Faktorenanalyse**

Bei einem Versuch wurden jeweils sämtliche Spezieskonzentrationen ermittelt. Korreliert man alle Messungs-Tupel eines Randbedingungs-Satzes miteinander, so lassen sich die wichtigsten Hauptachsen identifizieren. Hauptachsen sind hier Klassen von Substanzen, deren Konzentration meistens im gleichen Verhältnis steigt und fällt, wenn auch nicht zwangsläufig auf dem gleichen Konzentrationsniveau. Die wichtigste Hauptachse vereinigt Kohlenmonoxid und niedere Aliphaten zu einer Stoffgruppe. Mit steigender Temperatur und bei entzündeten Zuständen gewinnt diese ohnehin stark vertretene Stoffgruppe noch weiter an Bedeutung. Eine zweite Gruppe von Stoffen, die mit denen der ersten Gruppe nicht korrelieren, bilden die Ligninmonomere und andere primäre Zersetzungsprodukte. Bei niederen Temperaturen benötigt Propanon einen eigenen, dritten Freiheitsgrad. Bei erhöhter Temperatur und gezündeten Zuständen korreliert dieser Stoff aber

zunehmend den Stoffen aus der ersten Gruppe. Auch die Faktorenanalyse legt eine Einordnung des Pyrolysegases nach Temperatur beziehungsweise Verweilzeit nahe.

### **Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung**

Die Pyrolyse von Holz erzeugt bei den meisten Versuchsbedingungen bimodale Partikelgrößenverteilungen: Ein Maximum an oder unterhalb der unteren Messgrenze von 16 Nanometern. Ein weiteres Maximum zwischen 50 und 200 Nanometern. Zwischen diesen beiden Moden, bei zirka 35 Nanometern, zeigen sich ausgesprochen wenige Partikel. Wie schon beim zeitlichen Verlauf der Pyrolysegeschwindigkeit und der Pyrolysegaskonzentration kann man auch bei der Partikelemission ein weiches kontinuierliches Zu- und Abnehmen mit einem einzigen zeitlichen Maximum erkennen. Bei allen Versuchsbedingungen zeigt sich ein strenger Zusammenhang zwischen Anzahl und Volumen der Partikel. Sowohl das Zu- als auch das Abnehmen der Volumen / Anzahl-Kurve vollzieht sich auf einer einzigen Kurve. Mit steigender Temperatur werden zwar etwas mehr aber hauptsächlich größere Partikel gebildet. Beim Entzünden des Pyrolysegases und seinem Abbrand direkt über der Holzoberfläche zeigen sich direkt nach der Zündung kurzfristig monomodale Verteilungen. Mit der thermischen Rückkopplung der Flamme auf die Pyrolysegeschwindigkeit im Holz stellt sich aber wieder der bimodale Zustand ein. Wie schon bei der Erhöhung der Temperatur ohne Zugabe von Sauerstoff setzt sich der Trend zu größeren Partikeln auch im gezündeten Zustand fort. Fast alle gebildeten Partikel sind kleiner als 500 Nanometer. Solch kleine Partikel folgen einer Strömung nahezu trägheitsfrei. Sie sind also weder durch Impaktoren, konventionelle Filter oder gar menschliche Bronchien von der Atemluft zu entfernen. Drei Wege, die Partikelzahl zu minimieren, sind Elektroabscheidung, Verbrennung oder das forcierte Partikelwachstum durch Kondensation von z.B. Wasser und nachfolgendes Trägheitsabscheiden.

### **Fazit**

Wenn man keinen chaotisch brennenden Holzofen betrachtet, sondern eine einzelne Probe über einer definierten Flamme pyrolysiert, dann lässt sich das komplexe System der Holzverbrennung auf einige wichtige Ergebnisse reduzieren. Die Bilanzierung ist nicht übermäßig kompliziert, weil die Pyrolysegeschwindigkeit gut über die Gastemperatur in der direkten Umgebung steuerbar ist und nur wenige Majoritätenspezies die Zusammensetzung des Pyrolysegases dominieren. Mit den vorliegenden Ergebnissen sollte es möglich sein, die Pyrolyse und Verbrennung von Holz zu modellieren, sowohl im Hinblick auf Umsatzgeschwindigkeit

als auch im Hinblick auf die Formulierung eines Ersatz-Brenngases. Soweit schon Modelle bestehen, können diese vor allem an die zeitlich aufgelöste Bildung der Majoritätenspezies angepasst werden.

### **Offene Fragen und Anregungen zur Weiterarbeit**

Folgende Einzelsubstanzen wurden mit dem Messaufbau nicht erfasst:

**Wasser und Kohlendioxid.** Sie konnten wegen ihrer hohen Konzentration nicht mit dem vorliegenden Messaufbau quantitativ erfasst werden. Der Gaschromatograph wurde von diesen Substanzen schlichtweg *übersteuert*. Mithilfe dieser Substanzen wären die Umsätze von Vergasungs- und Reformierungsreaktionen erfassbar gewesen, die zumindest bei gesteigerter Temperatur eine wichtige Rolle zu spielen scheinen.

**Essigsäure und Wasserstoff** hätten laut Literatur als Majoritätenspezies erfasst werden müssen, zeigten sich aber in diesen Messungen nicht, obwohl sie kalibriert wurden und gemessen werden konnten. Die beiden oxygenierten Spezies mit der größten Menge sind Propanon und Essigmethylester. Eine Überprüfung dieses Ergebnisses sollte erwogen werden.

Mit zunehmender Temperatur und damit auch Pyrolysegeschwindigkeit enthält das Pyrolysegas zunehmend höhermolekulare Substanzen. Mit zunehmender Temperatur bilden sich auch größere Partikel. Folglich scheint die Pyrolyse temperatur- bzw. verweilzeitkontrolliert zu sein. Auch bei entflammten Zuständen, die die Bedingungen der Pyrolyse in noch stärkerem Maß zu *heißer* und *schneller* verschieben, bleibt dieses Muster intakt. Weiterführende Messungen sollten ihr Augenmerk also auf die Variation und Quantisierung der Verweilzeit der Pyrolyseprodukte im Holz, des Konvektionswiderstands, der Wärmeleitung im Holz, der Probengröße usw. richten. Mit anderen Worten: Eine örtliche Auflösung der Vorgänge im Holz könnte eine genauere quantitative Analyse der Pyrolyse möglich machen.

Trotz Kugelgeometrie in definierter Flamme zeigten sich starke Schwankungen der Pyrolysegeschwindigkeit und Zonen mit unterschiedlich schnellem Abbrand. Zukünftige Experimente sollten noch einfacher gestaltet werden und noch strengere Randbedingungen herstellen. Eindimensionalität des Versuchs ist anzustreben. Beispielsweise könnte nur die Stirnseite einer dünnen prismatischen Holzprobe mit heißem Gas beaufschlagt werden, während die anderen Seiten isoliert werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] BAUMBACH, ZUBERBÜHLER, SIEGLE und HEIN: *Luftverunreinigungen aus gewerblichen und industriellen Biomasse- und Holzfeuerungen*. eco-med, 1997.
- [2] EBERT, H. P.: *Heizen mit Holz*. Ökobuch Verlag, 2001.
- [3] HORN, M., I. WERNICKE und H. ZIESING: *Wochenbericht Nr.8/2007 des Deutschen Instituts für Wirtschaftsforschung*, Feb. 2007.
- [4] STRUSCHKA, M.: *Holzverbrennung in Feuerungsanlagen. Grundlagen — Emissionen — Entwicklung schadstoffarmer Kachelöfen*. VDI-Verlag, Fortschrittsberichte VDI:15; 108, 1993.
- [5] ROGGE, W., L. HILDEMANN, M. MAZUREK, G. CASS und B. SIMONEIT: *Sources of Fine Organic Aerosol 9: Pine, Oak and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces*. Environmental Science and Technology, 32:13–22, 1998.
- [6] JANUTEN, J.: *Problematic emissions of wood combustion compared to other fuels*. In: *Proceedings of the Finish-Austrian workshop on energy from wood*, Seiten 242–256. Bundesministerium fuer Wissenschaft und Forschung, Wien, 1983.
- [7] HELLWIG, M.: *Zum Abbrand von Holzbrennstoffen unter besonderer Berücksichtigung der zeitlichen Verläufe*. Doktorarbeit, TU-München-Weihenstephan, Institut für Landtechnik, 1988.
- [8] BOSSARD, H. H.: *Holzkunde Band 2*. Birkhäuser Verlag, 1974.
- [9] KÜRSCHNER, K.: *Chemie des Holzes*. Technischer Verlag Herbert Cram, 1966.
- [10] BLAZEY, R.: *Chemie des Holzes*. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1974.

- [11] VORREITER, L.: *Porenräume und innere Oberfläche der Hölzer*. Holzforschung, 20/3:73–79, 1966.
- [12] PETEK, J.: *Experimentelle Untersuchung der Pyrolyse in inerte und reaktiver Atmosphäre unter den Bedingungen der Wurfbeschickung*. Doktorarbeit, TU-Graz, 1998.
- [13] RUMMER, B.: *Simulation der Trocknung, Pyrolyse und Vergasung großer Brennstoffpartikel*. Doktorarbeit, TU-Graz, 1998.
- [14] SIMMONS, W. und K. RAGLAND: *Single Particle Combustion Analysis of Wood*. In: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Seiten 777–792. Elsevier Applied Science Publ., 1985.
- [15] BLACKSHEAR, P.L. und K.A.MURTY: *Heat and Mass Transfer to, from, and within cellulosic solids burning in air*. In: *10<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, Seiten 911–923. Williams and Wilkins, Baltimore, 1965.
- [16] JAUSCHNEGG, K.: *Transportlimitierung bei der Trocknung großer Holzpartikel*. Diplomarbeit, TU-Graz, 1996.
- [17] VANKREVELEN, D.W.: *Coal*. Elsevier, 3 Auflage, 1993.
- [18] SIMMONS, G.M. und W.H LEE: *Kinetics of gas formation from cellulose and wood pyrolysis*. In: *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*, Seiten 385–395. Elsevier, 1985.
- [19] PISKORZ, J., D. RADLEIN, D SCOTT und S. CZERNIK: *Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose*. In: BRIDGEWATER, A. (Herausgeber): *Research in thermochemical biomass conversion*, Seiten 557–571. Elsevier, 1988.
- [20] ANTAL, M.: *A review of the Vapor Phase Pyrolysis of Biomass Derived Volatile Matter*. In: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Seiten 511–536. Elsevier Applied Science Publ., 1985.
- [21] TINNEY, E.: *The combustion of wooden dowels in heated air*. In: *10<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, Seiten 925–930. 1965.
- [22] BILBAO, R., J.F. MASTRAL, M.E. ALDEA und J. CEAMANOS: *Modelling of the combustion of Pinewood samples in oxygen-depleted atmospheres*. In: *Interflam*. 1996.



- [23] AL., M. SERIO ET: *A comprehensive model of biomass pyrolysis*. Technischer Bericht, ADVANCED FUEL RESEARCH, 1997.
- [24] RADULOVIC, P.T. und L.D. SMOOT: *Coal Processes and Technologies*. In: *Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use*. Elsevier, 1993.
- [25] SMITH, I.W.: *The combustion rates of coal chars: A review*. In: *19<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, Seiten 1045–1065. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1982.
- [26] KROLL, W.: *Das Gasgenerator-Taschenbuch*. Linde Verlag, 1947.
- [27] BEALL, F. und H. EICKNER: *Thermal Degradation of Wood Components: A review of the literature*. Technischer Bericht, U.S. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Report No. 130, 1970.
- [28] THORTON, M., P. MALTE und A. CRITENDEN: *Oxidation of furan and furfural in a well-stirred reactor*. In: *21<sup>st</sup> Symposium (International) on Combustion*, Seiten 979–989. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1986.
- [29] MACKIE, J.C., K.R. DOOLAN und P.F. NELSON: *Kinetics of the thermal decomposition of methoxybenzene*. J. Phys. Chem., 1989.
- [30] JANDER, H.: *Persönliche Mitteilungen zum Bau eines laminaren Vormischbrenners*, 1998.
- [31] WARNATZ, J. und U. MAAS: *Technische Verbrennung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- [32] WARNATZ, J., U. MAAS und R. W. DIBBLE: *Combustion*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996.
- [33] WARNATZ, J.: *The Structure of Laminar Alkane-, alkene-, and acetylene flames*. In: *18<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, Seite 369. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1981.
- [34] PRUCKER, S., W. MEIER und W. STRICKER: *A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H<sub>2</sub>-Air-Flames*. Rev. Sci. Instrum., 65:2908–2911, 1994.
- [35] SHAFIZADEH, F. und G. D. MCGINNIS: *Chemical composition and thermal analysis of cotton wood*. Carbohyd.Res., 16:273 – 277, 1971.
- [36] (GVC), VDI-GESELLSCHAFT (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. VDI-Verlag, 7. erweiterte Auflage, 1994.

- [37] KANSA, E.J., H.E.PERLEE und R.F. CHAIKEN: *Mathematical model of wood pyrolysis including internal forced convection*. Combustion and Flame, 29:311–324, 1977.
- [38] BAUGH, P. J.: *Gaschromatographie, Eine anwenderorientierte Darstellung*. Vieweg, 1997.
- [39] ETTRE, HINSHAW und ROHRSCHEIDER: *Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie*. Hüthig, 1995.
- [40] GOTTWALD, W.: *GC für Anwender*. VCH, 1995.
- [41] DRESSLER, M.: *Selective gas chromatographic detectors*. Elsevier, 1986.
- [42] BUDZIKIEWICZ, H.: *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
- [43] SCHUBERT, R.: *Ion-Trapping — Eine neue Technik massenselektiver Detektion*. GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium, 29:1175–1177, 1985.
- [44] HESSE, M., H. MEIER und B. ZEE: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Band 3te überarb. Auflage. Thieme, 1985.
- [45] SCHOMBURG, G.: *Gas Chromatography — a practical course*. VCH, 1990.
- [46] KOLB, B.: *Gaschromatographie in Bildern*. Wiley-VCH, 1999.
- [47] LEIBNITZ und STRUPPE: *Handbuch der Gaschromatographie*. Akad. Verlagsges. Geest und Portek, dritte Auflage Auflage, 1984.
- [48] PERKINS, G., G. ROUAYHEB, L. LIVELY und W. HAMILTON. In: BRENNER, CALLEN und WEISS (Herausgeber): *Gas chromatography, 3<sup>rd</sup> int. Symp. 1961*, Seiten 269–285. Academic press, 1962.
- [49] ETTRE, L.: *The practice of gas chromatography*. Interscience Publ., 1967.
- [50] STERNBERG, GALLAWAY und JONES: *Gas Chromatography*. Acad.Press NY., 1962.
- [51] WESTBROOK, C. und F. DRYER: *Chemical kinetics and modelling of combustion processes*. Proc. Comb. Inst., 18:749ff, 1981.
- [52] AL., W. VOSS ET: *Taschenbuch der Statistik*. Fachbuchverlag Leipzig, 2000.
- [53] MOOSBRUGGER, H.: *Multivariate statistische Analyseverfahren*. Inst. f. sozialwissenschaftliche Forschung e.V., 1978.



- [54] MAAS, U. und D. THEVENIN: *Correlation Analysis of Direct Numerical Simulation Data of Turbulent Non-Premixed Flames*. In: 27<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998.
- [55] BOCKHORN, H.: *Soot Formation in Combustion, mechanisms and models*. Springer, 1994.
- [56] STRATMANN, F., TH. KAUFFELDT, D. HUMMES und H. FISSAN: *Differential Electrical Mobility Analysis: A Theoretical Study*. Aerosol Science and Technology, 26:368–383, 1997.
- [57] NUDING, M.: *Untersuchungen zur Aerosolbildung beim Verbrennen von Holz*. Studienarbeit, Uni-Stuttgart, Institut für Technische Verbrennung, 2001.
- [58] KLINGEL, T., R. SCHIESSL und U. MAAS: *Messung der Partikelgrößenverteilung bei genau definierter Holzverbrennung*. In: VDI (Herausgeber): *Zwanzigster deutscher Flammentag*, Seiten 11–16. VDI-Gesellschaft Energietechnik, 2001.

## **Vielen Dank an:**

**Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas**, der meine Arbeit mit großem Einsatz und Sachverstand gefördert hat, und der in vielen Diskussionen mit Vorschlägen aufwarten konnte. Sei es nun, dass er globale Zusammenhänge hergestellt hat, oder auch ganz konkrete Kniffe für die zielgerichtete Weiterarbeit kannte.

**Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann**, der freundlicherweise den Mitbericht übernommen hat.

**Meine Eltern**, Renate und Heinz Klingel, für die liebevolle Unterstützung.

**Dr. Dietmar Schmidt**, für seine Hilfsbereitschaft und die anregenden fachlichen Diskussionen.

**Paul Pixner**, für wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Unternehmungen.

**Günther Gropp**, für Metallbearbeitung und Consulting.

**Meine Zimmerkollegen**, Tilmann Blasenbrey, Jörg Nafe, Jörg Bauer, Ahmed Zoweil und Andrij Rybakow für Soul-food mit Aussicht.

**Dr. Helga Jander**, die bereitwillig ihr detailliertes Vormischbrenner-Know-How mit mir geteilt hat. Es hat mir sicherlich einige zeitintensive Entwicklungsrekursionen erspart.

**Michael Nuding**, der mir über seine Studienarbeit zum Kollegen und Freund geworden ist.

**Meine Institutskollegen**, Boris Steiner, Steffen Lindenmaier, Dirk Wagner, Oliver Maiwald, Roland Bender, Xiaofeng Yan, Yildiray Sahin, Robert Schießl, Rainer Stauch, Alexander Schubert, und Florian Zieker.

**Meine Freundin**, Sibylle Steinmaier, für Aufmunterung zum richtigen Zeitpunkt.

Vielen Dank auch an alle, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, an die ich mich aber erst einen Tag *nach* Drucklegung dieses Textes erinnern werde.





