

Jörg Ho

Zur Vergasung feuchter Biomasse unter indirekter Wärmezufuhr



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



ZUR VERGASUNG FEUCHTER BIOMASSE
UNTER INDIREKTER WÄRMEZUFUHR





ZUR VERGASUNG FEUCHTER BIOMASSE UNTER INDIREKTER WÄRMEZUFUHR

Vom Fachbereich 15 - Maschinenbau -
der Universität Kassel
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Jörg Ho
aus Gehrden

Kassel 2012
D 34



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012

Zugl.: Kassel, Univ., Diss., 2012

978-3-95404-265-4

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Klose

Prof. Dr.-Ing. R. Heinisch

Tag der mündlichen Prüfung: 31. August 2012

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

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, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-265-4

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand über einen Zeitraum, in dem ich zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter und anschließend als administrativ technischer Mitarbeiter am Institut für Thermische Energietechnik der Universität Kassel beschäftigt war und letzteres fortdauernd bin. Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit über die drei Jahre als wissenschaftlicher Mitarbeiter danke ich der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Klose danke ich für die Heranführung an die Thematik der thermo-chemischen Nutzung von Biomasse über Pyrolyse und Vergasung. Ich danke ihm für seine Förderung und die Möglichkeiten, die er mir geboten hat, meinen eigenen Weg zu finden und mich in der Wissenschaft fachlich und methodisch weiterzuentwickeln. Ich bedanke mich für das mir jederzeit entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Rudolf Heinisch danke ich für die Übernahme des Koreferats und die anregende fachliche Diskussion.

Weiter bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen des Fachgebiets Thermodynamik und hier insbesondere Herrn Dr. Wolfgang Wiest, Frau Dr. Sandra Jensen, Herrn Dr. Alexander Gómez Mejía, Herrn Jörg Riesen und Herrn Dr. Arndt-Peter Schinkel für die gute Zusammenarbeit, den wissenschaftlichen Austausch und den Ansporn. Weiter danke ich Herrn Dr. Christian Hofmann und Frau Adriana Gómez Mejía für die vielen gemeinsam im Experiment an der Anlage verbrachten Stunden. Herrn Reiner Mohr danke ich für die Unterstützung in technischen Fragen, Frau Silke Henschel für die Unterstützung im Labor, Frau Dr. Sonia Lucía Rincon Pratt, Herrn Dr. Dieter Schillingmann und Herrn Hartmut Schillingmann danke ich für den allgemeinen Austausch zum Thema und für den Ansporn.

Meiner Familie danke ich für das Verständnis, die Geduld und die allgemeine Unterstützung, insbesondere auch dadurch, dass Sie mich bei anderen Aufgaben entlastet hat.

Kassel, im Oktober 2012

Jörg Ho

Kurzfassung

Die energetische Nutzung fester Biomasse stellt eine Möglichkeit dar, heimische Ressourcen einzusetzen. Aufgrund der geringen Energiedichte biogener Festbrennstoffen ist es vorteilhaft, diese über thermochemische Wandlung in dezentralen Anlagen in ein Brenngas zu wandeln. Zur Vergasung teil- oder ungetrockneter Biomasse werden indirekt beheizte und vergleichbare Verfahren eingesetzt. Diese weisen Mängel im Umsatz durch Vergasung und durch Sekundärdegradation der höheren Kohlenwasserstoffe auf, sodass das erzeugte Produktgas wesentlich durch die Pyrolyse bestimmt wird.

In dieser Arbeit wird ein indirekt beheizter Rohrreaktor zur Vergasung feuchter biogener Festbrennstoffe entworfen, aufgebaut und experimentell untersucht. Die Untersuchung feuchter Buchenholzhackschnitzel mit einem Wassergehalt im Bereich von 27 % bis 55 % bei Temperaturen von 835 °C bis 940 °C liefert ein Produktgas, bei dem der Heizwert des trockenen Gases in dem gesamten untersuchten Bereich bei $11,1 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3} \leq \pm 6\%$ liegt. Auch der Volumenanteil des im trockenen Produktgas am meisten vertretenen Wasserstoffs ist mit 52,4 % nahezu konstant. Dieses gilt mit größerer Schwankungsbreite auch beim Einsatz verschiedener Biomassen, sofern diese geeignet sind, einen hinreichenden Umsatz durch Vergasung zu erreichen.

Der radiale Temperaturgradient in der Vergasungszone in einer Größenordnung $1 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$ liegt deutlich niedriger als dieses bei ausschließlicher Betrachtung der endothermen Vergasungsreaktionen zu erwarten wäre. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die exothermen Reaktionen der Sekundärdegradation einen wesentlichen Beitrag zur Energiebilanz des Prozesses liefern.

Die Modellierung des stationären Prozesses erfolgt auf Basis der Energiebilanz. Trocknung und Pyrolyse werden für feste Temperaturen berechnet und bilanziert. Die Produktzusammensetzung der Pyrolyse wird anhand von experimentellen Ergebnissen aus dem Schwelversuch nach ISO 647 angenommen. Für die Berechnung der Temperatur der Sekundärdegradation erfolgt eine kinetische Abschätzung des Reaktionsumsatzes durch Vergasung.

Die Berechnung der Vergasungszone erfolgt iterativ. Für die Gasphase wird das chemische Gleichgewicht als eingestellt angenommen, während der Umsatz des Bodenkörpers Kohlenstoff kinetisch bestimmt wird. Auf Basis der Gleichgewichtszusammensetzung wird die Vergasungszone bilanziert und die Vergasungstemperatur neu anhand Wärmeübertragungsrechnung bestimmt.

Mit dem Modell lässt sich der stationäre Zustand der indirekt beheizten Vergasung bei kurzen Rechenzeiten berechnen. Neben der Abbildung der Gaszusammensetzung stimmt das Ergebnis der Modellierung in der Größenordnung mit den experimentellen Ergebnissen für die radialen Temperaturgradienten und dem Durchsatz überein.

Abstract

The energetic utilization of solid biomass provides a way to use local resources. It is an advantage to convert biomass thermo chemically into a combustible gas. Decentralized systems are preferred due to the low energy density of the biogenic solid fuels. Indirectly heated and similar processes are used for the gasification of partially dried or non dried biomass. These processes exhibit problems during the conversion via gasification and secondary degradation of higher hydrocarbons, so that the producer gas is determined significantly the by pyrolysis.

An indirectly heated tubular reactor for the gasification of wet biogenic solid fuels is designed, built and experimentally investigated. The experimental reactor is electrically heated. The study of moist beech wood chips with a water content in a range of 27 % to 55 % at temperatures of 835 °C to 940 °C provides a producer gas, in which the lower calorific value of the dry gas in the entire range of investigation, is of about $11,1 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3} \leq \pm 6 \%$. The percentage (by volume) of hydrogen, which is the main product, is ca. 52,4 % and nearly constant in all investigations. This applies with greater variation in the use of different biomass where it is appropriate, to achieve a sufficient conversion through gasification.

The radial temperature gradient in the gasification zone has an order of magnitude of $1 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$, significantly less than this would be expected due to the endothermic gasification reactions. It can be assumed that the exothermic reactions of secondary degradation provide a significant contribution to the energy balance of the process.

The modeling of stationary process is based on the energy balance. Drying and pyrolysis are calculated for fixed temperatures. The composition of the products of pyrolysis is assumed on the basis of experimental results from the low temperature distillation after ISO 647. The temperature for the secondary degradation is calculated via a kinetic approach of conversion for the gasification.

The gasification zone is calculated iteratively. For the gas phase is assumed a chemical equilibrium, while the conversion of fixed carbon is determined kinetically. The equilibrium composition of the gas is assumed for the energy balance and to determine the heat transfer.

The model is suitable to calculate the stationary state of the indirectly heated gasification by short computing times. Next to the representation of the gas composition, the result of modeling compared with the experimental results is of the same order of magnitude.





Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Motivation	3
1.3	Zielsetzung und Methodik der Arbeit	3
2	Definition der verwendeten Begriffe	5
2.1	Definition allgemeiner Begriffe	5
2.2	Normierte Begriffe und Verfahren	10
3	Literaturübersicht	13
3.1	Zur Geschichte der Vergasung fester Brennstoffe	14
3.2	Zum Stand der Anlagentechnik der allothermen Vergasung	17
3.2.1	Zur indirekt beheizten Vergasung mit Wasserdampf	17
3.2.2	Zur direkt beheizten Vergasung mittels Wasserdampf	26
3.3	Experimente zur indirekt beheizten Vergasung von Biomasse im Festbett	32
3.4	Modellierung von Vergasungsprozessen mittels des Gleichgewichts	38
4	Theoretischer Ansatz und Modellierung	43
4.1	Diskussion des Reaktormodells	45
4.2	Grundlegendes zur Modellierung	48
4.2.1	Massen- und Partialmassebilanz	48
4.2.2	Stoffbilanz	49
4.2.3	Thermische Energiebilanz	49
4.2.4	Annahmen und Voraussetzungen	49
4.3	Beschreibung des Modells	51
4.3.1	Trocknung und Aufheizung	51
4.3.2	Pyrolyse und Sekundärdegradation	52
4.3.3	Vergasung	54
4.3.4	Wärmeübertrager	56
4.4	Modellierung des Rohrvergasers	57
4.4.1	Modelldaten aus dem Schwelversuch	57
4.4.2	Ansatz zur Vergasungsgeschwindigkeit	58



4.5	Integrale Energiebilanzen für die Zonen des Reaktors	63
4.5.1	Trocknung	63
4.5.2	Pyrolyse und Sekundärdegration	64
4.5.3	Vergasung	64
4.6	Programmstruktur und Lösungsalgorithmus	65
5	Experimentelle Untersuchungen	71
5.1	Aufbau und Durchführung der Versuche	72
5.1.1	Aufbau des Versuchsstandes	73
5.1.2	Durchführung und Auswertung der Versuche	78
5.2	Übersicht über die Versuche	80
5.2.1	Charakterisierung der Einsatzstoffe	82
5.3	Bilanzierung des Prozesses	83
5.4	Die Versuchsreihen im Einzelnen	86
5.4.1	Versuchsreihe 1: Vergasung von Buchenholzkohle und Buchenholz	86
5.4.2	Versuchsreihe 3 und 5: Vergasung von feuchtem Buchenholz	90
5.4.3	Versuchsreihe 2 und 4: Vergasung verschiedener feuchter Biomasse und trockener Biomasse mit Wasserdampf	112
5.5	Vergleich der Versuche	112
5.5.1	Das Temperaturfeld im indirekt beheizten Festbettreaktor	113
6	Modellvalidierung und Anwendung	121
7	Zusammenfassung	131
	Literaturverzeichnis	135
A	Anhang	A 1
A.1	Berechnung der Stoffwerte	A 1
A.2	Berechnung des Wärmeübergangs	A 6
A.3	Berechnung des Gleichgewichts	A 10
A.4	Entwurfszeichnungen	A 11
A.5	Daten der Modellierung	A 18



Abbildungsverzeichnis

3.1	Skizze des indirekt beheizten Rohrvergasers von RICHE nach [169]	19
3.2	Skizze des Vergasers von ROWE & BICKERTON mit indirekt beheizter Sekundärreaktionszone nach [146]	19
3.3	Verfahrensskizze des Verfahrens der Didier-Werke und der BUBIAG aus [104] .	20
3.4	Verfahrensskizze des Verfahrens von TRAUT nach [155]	20
3.5	Verfahrensskizze des GERE-Prozesses aus [106]	21
3.6	Skizze des zweistufigen Vergasers der Universität Pisa nach [98]	22
3.7	Verfahrensfließbild des indirekt beheizten Rohrvergasers des Instituts für Thermische Energietechnik, Universität Kassel	22
3.8	Skizze des Schneckenreaktors von REW nach dem Patent von FINGER und GÖRTZ [132]	23
3.9	Skizze des Schneckenreaktors von REW	23
3.10	Skizze des Viking-Vergasers der DTU [49]	24
3.11	Skizze des Pintsch-Hillebrand-Vergasers nach [38]	26
3.12	Skizze des Verfahrens der Werschen-Weißfelder-Braunkohlen AG aus [166] . .	27
3.13	Skizze des Verfahrens von PATTENHAUSEN aus [104]	28
3.14	Prinzipskizze des Verfahrens der Universität Twente nach [73]	29
3.15	Prinzipskizze der <i>gestuften Reformierung</i> nach [37]	30
3.16	Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases aus der Pyrolyse und Vergasung in Abhängigkeit des Dampfstromes und der Temperatur für Biomassepyrolysat nach CHAUDHARI et al. [31]	34
3.17	Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases aus der Pyrolyse in Abhängigkeit der Temperatur für Bio-Kohle nach SPEICHER, BAKHASHI und CHAUDHARI [150, 79, 31] sowie für Biomasse nach LUCCHESI, MIKESSELL und KAUFMANN [98, 31, 80]	35
3.18	Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases aus der Vergasung in Abhängigkeit der Temperatur nach LUCCHESI, CHAUDHARI und KAUFMANN [98, 31, 80]	36
3.19	Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases aus der Vergasung landwirtschaftlicher Biomasse, Trockengut mit Dampf und Feuchtgut, in Abhängigkeit der Temperatur und dem Wassergehalt nach HOFMANN [70] . . .	37
3.20	Fließbild des autothermen Prozesses wie von ALTAFINI et al. modelliert [4] . . .	40
4.1	Gegenüberstellung der autothermen Festbettvergaser-Typen nach [89]	45
4.2	Schema des betrachteten Prozesses eines indirekt beheizten Rohrvergasers mit zwei Beheizungs-zonen und anschließender Gasbehandlung entsprechend der experimentellen Untersuchung [s. Abs. 5.1.1]	47



4.3	Schema des Prozesses eines indirekt beheizten Rohrvergasers mit Trocknung, Pyrolyse und Vergasung	50
4.4	Temperaturverlauf bei der im Gegenstrom beheizten Trocknung nach [81]	51
4.5	Arrhenius-Diagramm für eine Reaktion erster Ordnung nach [108]	55
4.6	Versuchsaufbau der Thermowaage [167]	61
4.7	Vergleich der kinetischen Parameter hinsichtlich der Temperatur	62
4.8	Vergleich der kinetischen Parameter hinsichtlich des Stoffmengeanteils	62
4.9	Differentielle Energie- und Massebilanz am Volumenelement im Bilanzgebiet „Vergasung“	63
4.10	Differentielle Energie- und Massebilanz am Volumenelement im Bilanzgebiet „Trocknung“	63
4.11	Differentielle Energie- und Massebilanz am Volumenelement im Bilanzgebiet „Pyrolyse“	64
4.12	Schema des Programmablaufs der Reaktormodellierung	68
4.13	Fortsetzung: Schema des Programmablaufs der Reaktormodellierung	69
5.1	Verfahrensfließbild indirekt beheizter Rohrreaktor	73
5.2	Linearität der Gasanalysatoren und Querempfindlichkeit auf den Wasserstoffanalysator	77
5.3	Einordnung der untersuchten Biomasse im Van-Krevelen-Diagramm nach [167], Daten von Biomasse z.T. aus [70]	82
5.4	Vorrichtung zur Messung der radialen Temperaturverteilung in 3 Höhen von FARRAG	83
5.5	Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit Holzkohle und Wasserdampf	87
5.6	Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases der Vergasung von Buchenholzkohle in Abhängigkeit des Feststoffumsatzes und der Gasverweilzeit	88
5.7	Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit Buchenholz und Wasserdampf	89
5.8	Graph der mittleren Temperaturen und der minimalen und maximalen Grenzen über einen Versuch mit Buchenholz und Wasserdampf	90
5.9	Vergleich der Gaszusammensetzung der Vergasung von Buchenholzkohle und Buchenholz und Wasserdampf	91
5.10	Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,276$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen	92



5.11	Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,276$)	93
5.12	Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,329$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen	94
5.13	Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,329$)	95
5.14	Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,384$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen	96
5.15	Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,384$)	97
5.16	Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,428$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen	98
5.17	Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,428$)	99
5.18	Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,485$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen	100
5.19	Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,485$)	101
5.20	Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,558$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen	103
5.21	Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,558$)	104
5.22	Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases der Versuchsreihen 3 und 5 nach der gaschromatographischen Analyse in Abhängigkeit der Temperatur	105
5.23	Vergleich der mittleren Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Parameter <i>Beheizungstemperatur, Wassergehalt, treibender Temperaturdifferenz, Kohlenstoffumsatzgrad, Gasvolumenstrom</i> und <i>erzeugter Gasvolumenstrom</i>	106
5.24	Vergleich der mittleren Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Parameter <i>mittlere Schüttungstemperatur</i> und <i>radiale Temperaturdifferenz</i> in der Schüttung in den 3 Ebenen	107
5.25	Darstellung des Stoffmengenanteils an Methan im Produktgas in Abhängigkeit der Parameter <i>mittlere Temperatur in der Vergasungszone, Temperaturdifferenz in der Vergasungszone, Wassergehalt, Kohlenstoffumsatzgrad</i> und <i>erzeugter Gasvolumenstrom</i>	109



5.26	Vergleich der mittleren Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Parameter <i>Schüttdichte, Gasverweilzeit, mittlere Vergasungstemperatur, effektiver Wassergehalt, Stoffmengestrom</i> und <i>treibende Temperaturdifferenz</i> , siehe auch [52, 70]	113
5.27	Einordnung des Verlaufs der Pyrolyse und Vergasung von Biomasse im Van-Krevelen-Diagramm	114
5.28	Schematische Darstellung der Lage der Temperaturmessstellen im Reaktor und beispielhafte Temperaturprofile	114
5.29	Axiales Temperaturprofil bei der Vergasung von Ölpalmschalen und Kaffeeschalen und die Stabilität der Messperiode anhand der Gasentwicklung	115
5.30	Axiales Temperaturprofil bei der Vergasung von Buchenholz und die Stabilität der Messperiode anhand des Wassergehaltes, des Volumenstromes und der mittleren Vergasungstemperatur bei 900 °C Beheizungstemperatur	116
5.31	Differenz der mittleren Schüttungstemperatur 300 mm und 100 mm über dem Rost bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit der Beheizungstemperatur und des Gasvolumenstroms.	117
5.32	Radiale Temperaturdifferenzen zwischen dem Rand und der Mitte 300 mm und 100 mm über dem Rost bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit von dem <i>Wassergehalt</i> , dem <i>Stoffmengestrom</i> und <i>treibender Temperaturdifferenz</i>	118
5.33	Radiale Temperaturdifferenzen zwischen der Temperatur in der Mitte und den 3 weiteren Messstellen bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit von dem <i>Wassergehalt</i> 700 mm über dem Rost	119
5.34	Radiale Temperaturdifferenzen zwischen der Temperatur in der Mitte und den 3 weiteren Messstellen bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit von dem <i>Wassergehalt</i> 300 mm über dem Rost	119
5.35	Radiale Temperaturdifferenzen zwischen der Temperatur in der Mitte und den 3 weiteren Messstellen bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit von dem <i>Wassergehalt</i> 100 mm über dem Rost	120
6.1	Konvergenz der Modellierung hinsichtlich der Temperaturdifferenz über einen Iterationsschritt und absoluter Temperatur für ausgewählte Modellrechnungen	122
6.2	Dimensionslose Partialmasseverteilung über den Versuchsverlauf für ausgewählte Modellrechnungen sowie Feststoffmassenstrom am Austritt aus der Vergasungszone bei der Vergasung von feuchtem Buchenholz.	122
6.3	Stoffmengeanteil an durch Vergasung umgesetztem Kohlenstoff-Stoffstrom bezogen auf den Stoffstrom Produktgas und Stoffmengeanteil Wasser im Produktgas.	123
6.4	Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des zugeführten Massenstroms bei den von JENSEN modellierten Betriebsbedingungen [76]	124
6.5	Modellierung des Stoffmengeanteils an Wasserstoff bei der Vergasung von Buchenholz in Abhängigkeit von Wassergehalt, Beheizungstemperatur und zugeführtem Massenstrom an Biomasse	126



6.6	Modellierung des Stoffmengeanteils an Kohlenmonoxid bei der Vergasung von Buchenholz in Abhängigkeit von Wassergehalt, Beheizungstemperatur und zugeführtem Massestrom an Biomasse	127
6.7	Modellierung des Stoffmengeanteils an Kohlendioxid bei der Vergasung von Buchenholz in Abhängigkeit von Wassergehalt, Beheizungstemperatur und zugeführtem Massestrom an Biomasse	128
6.8	Modellierung des Stoffmengeanteils an Methan bei der Vergasung von Buchenholz in Abhängigkeit von Wassergehalt, Beheizungstemperatur und zugeführtem Massestrom an Biomasse	129
A-4.1	Aufbau des Versuchsstandes	A 11
A-4.2	Ansicht des Versuchsreaktors	A 11
A-4.3	Vorlagetrichter	A 12
A-4.4	Schleusenrohr	A 13
A-4.5	Heizgasableitung	A 14
A-4.6	Ascherost	A 15
A-4.7	Reaktorrohr	A 16
A-4.8	Reaktor mit Aufhängung	A 17



Tabellenverzeichnis

I	Symbolverzeichnis der verwendeten lateinischen Symbole	xvi
II	Symbolverzeichnis der verwendeten griechischen Symbole	xviii
III	Symbolverzeichnis der hochgestellten Indizes und Modifizierer	xviii
IV	Symbolverzeichnis der tiefgestellten Indizes	xix
3.1	Experimentelle Daten von Anlagen zur indirekt beheizten Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf	24
3.2	Chronologisch geordnete Übersicht über Anlagen zur indirekt beheizten Vergasung von Festbrennstoffen mit Wasserdampf	25
3.3	Experimentelle Daten von Anlagen zur direkt beheizten Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf	29
3.4	Chronologisch geordnete Übersicht über Anlagen zur direkt beheizten Vergasung von Festbrennstoffen mit Wasserdampf	31
3.5	Experimentelle Untersuchungen zur Vergasung von fester Biomasse mit Wasserdampf im Festbett	32
4.1	kinetische Daten für die Vergasung von Holzpyrolysaten	60
4.2	kinetische Daten für die Vergasung von Buche, Kaffe- und Ölpalmschalen [52]	60
5.1	Genauigkeit und Drift der Gasanalytoren bei täglichem Nullabgleich	77
5.2	Gegenstand der Versuchsreihen	81
5.3	Versuche der ersten Versuchsreihe: Vergasung von Buchenholzkohle und Buchenholz mit Wasserdampf	86
5.4	Versuche zur Vergasung feuchten Buchenholzes, Versuchsreihen 3 und 5	90
5.5	Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-1 mit $w = 0,276$	93
5.6	Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-2 mit $w = 0,329$	95
5.7	Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-3 mit $w = 0,384$	97
5.8	Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-5 mit $w = 0,428$	98
5.9	Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-4a mit $w = 0,485$ und V5-4b mit $w = 0,558$	101
5.10	Massebilanz der Versuchsreihe 5 zur Vergasung feuchten Buchenholzes	103
5.11	Elementebilanz über die Versuche der fünften Versuchsreihe: Vergasung von feuchtem Buchenholz	111



5.12	Vergasung verschiedener feuchter Biomasse und trockener Biomasse mit Wasserdampf: Versuchsreihen 2 und 4	112
5.13	Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung verschiedener Biomasse der Versuchsreihe 2	115
6.1	Vergleich der Ergebnisse der Modellierung mit experimentellen Ergebnissen der Vergasung von feuchtem Buchenholz [52]	125
6.2	Vergleich der Ergebnisse der Modellierung mit experimentellen Ergebnissen, vollständigem Gleichgewicht und Ergebnissen der Modellierung von JENSEN [76] bei Referenzbedingungen von $T_{\text{heiz}} = 1200 \text{ K}$ und $w_{\text{bio}} = 0,3$	125
6.3	Vergleich der Ergebnisse der Modellierung mit experimentellen Ergebnissen, vollständigem Gleichgewicht und Ergebnissen der Modellierung von JENSEN [76]	125
A-5.1	Elementaranalyse der Biomasse	A 18
A-5.2	Kurzanalyse und Schüttungseigenschaften der untersuchten Biomasse	A 18
A-5.3	Ergebnisse des Schwelversuchs	A 18
A-5.4	Gaszusammensetzung des Gases des Schwelversuchs	A 18
A-5.5	Kinetische Daten für die Vergasung von biomassestämmiger Kohle	A 18

Symbolverzeichnis

Tabelle I: Symbolverzeichnis der verwendeten lateinischen Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	$\frac{\lambda}{\rho c_p}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
a	Aschegehalt	DIN 51 719	1
A	Fläche	$\int \int r dr d\psi$	m^2
c	Konzentration	$\frac{n}{V}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
c	Kohlenstoffgehalt	$\frac{m_C}{\sum_{(i)} m_i}$	1
c	spezifische Wärmekapazität des Feststoffs	$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_m$	$\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$
c_p	spezifische Wärmekapazität bei $p = \text{konst.}$ des Gases	$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,m}$	$\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$
C_m	molare Wärmekapazität des Feststoffs	$\left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_m$	$\frac{\text{J}}{\text{molK}}$
C_{pm}	molare Wärmekapazität bei $p = \text{konst.}$ des Gases	$\left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$	$\frac{\text{J}}{\text{molK}}$
C_f	Formfaktor	[156]	1
d	Durchmesser		m
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient	$-\frac{J_i}{c} \cdot \left(\frac{dx}{dz} \right)^{-1}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
E_A	Aktivierungsenergie		$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
f	Anteil Flüchtige Bestandteile	DIN 51 720	1
F_{ij}	Mischungskorrekturfaktor	Gl. A9	1
G	freie Enthalpie		J
h	Wasserstoffgehalt	$\frac{m_H}{\sum_{(i)} m_i}$	1
h	spezifische Enthalpie		$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
H	Enthalpie		J
H_m	molare Enthalpie		$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
H_o	spezifischer Brennwert	DIN 51 900	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
H_{om}	molarer Brennwert	DIN 51 900	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\Delta_{vap}h$	spezifische Verdampfungsenthalpie		$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
$\Delta_R H_m$	molare Reaktionsenthalpie		$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
J_i	diffusiver Stoffstrom	$\frac{dq_n}{dz}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s}}$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$\frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_i} + \sum_j \frac{\delta_j}{\lambda_j} + \frac{1}{\alpha_a} \right)}$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$
l	Länge		m

Fortsetzung: Symbolverzeichnis der verwendeten lateinischen Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
m	Masse		kg
m_i	Partialmasse		kg
q_m	Massenstrom	$\frac{dm}{dt}$	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
M	molare Masse, Molmasse	$\frac{m_i}{n_i}$	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
n	Stoffmenge	1	mol
q_n	Stoffmengenstrom	$\frac{dn}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
n	Stickstoffgehalt	$\frac{m_N}{\sum_{(i)} m_i}$	1
n_j	Reaktionsordnung		1
N_i	Übertragungsfähigkeit	$\frac{kA}{q_{m,i} \bar{c}_{p,i}}$	1
o	Sauerstoffgehalt	$\frac{m_O}{\sum_{(i)} m_i}$	1
p	Druck		Pa
p_i	Partialdruck	$\frac{c_i}{c} p$	Pa
Q	Wärme		J
q	spezifische Wärme	$\frac{Q}{m}$	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
Q	Quellterm		
Q_m	molare Wärme		$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
r	Radius		m
s	Wandstärke		m
S	Speicherterm		
T	Temperatur (absolute)		K
t	Zeit		s
u	Geschwindigkeit		$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
U	Umfang	$\int r d\phi$	m
v	Spezifisches Volumen	$\frac{dV}{dm}$	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$
V	Volumen	$\int \int \int r dr d\psi dz$	m^3
V_m	molares Volumen		$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
w	Wassergehalt	$\frac{m_w}{m}$	1
W	Gesamtwassergehalt	DIN 51 718	1
w_i	Massenanteil	$\frac{m_i}{m}$	1
X	allgemeine Größe		—
x_i	Molarer Anteil, Stoffmengenanteil	$\frac{n_i}{n}$	1
z	Längskoordinate		m

Bei dem behandelten Thema ist es notwendig, Größen mit Indizes zu versehen. Erfolgt eine Charakterisierung einer Größe durch eine weitere, z.B. bei der isobaren Wärmekapazität entspricht, der Satz des Zeichens dem der Größe. Tiefgestellte Indizes treten in der Reihenfolge der Beschreibung von Eigenschaften der Größe, Zuordnungen der Größe und Eigenschaften des Zustandes auf.

Tabelle II: Symbolverzeichnis der verwendeten griechischen Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta T}$	$\frac{W}{m^2 K}$
γ	Akkomodationskoeffizient	[157]	
γ	Verhältnis laminar-turbulenter Übergang	[47]	1
ε	Emissionszahl		1
ε_i	dimensionslose Temperaturänderung	$\frac{\vartheta'_i - \vartheta''_i}{\vartheta'_1 - \vartheta'_2}$	1
φ	Abflachungskoeffizient	[156]	1
φ_X	Strom der Größe X	$\frac{dX}{dt}$	$\frac{[X]}{s}$
Φ	Transportterm		
Φ_{ij}	thermischer Strahlungsstrom		$\frac{W}{m^2}$
Ψ	Lückengrad	$1 - \frac{\varrho_{app} m}{V}$	1
Λ	effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung	[158]	$\frac{W}{mK}$
λ	Wärmeleitfähigkeit		$\frac{W}{mK}$
η	dynamische Viskosität		Pa · s
ν	kinematische Viskosität	$\frac{\eta}{\varrho}$	$\frac{m^2}{s}$
ν_i	stöchiometrische Zahl		1
ϱ	Dichte	$\frac{m}{V}$	$\frac{kg}{m^3}$
ϱ_i	Partialdichte	$\frac{m_i}{V}$	$\frac{kg}{m^3}$
τ	Verweilzeit	$\frac{u q_V}{V \Psi}$	s
ϑ	Temperatur	$T + \Delta T_{H_2O, Tri}$	°C

Tabelle III: Symbolverzeichnis der hochgestellten Indizes und Modifizierer

Symbol	Bezeichnung	Definition
\ominus	Standardzustand	$p = 101325 Pa ; T = 298,15 K$
\aleph	Normzustand	$p = 101325 Pa ; T = 273,15 K$
(g)	gasförmig	
(l)	flüssig	
(s)	fest	
\dot{X}	Ableitung der Größe X nach der Zeit	$\frac{dX}{dt}$
\bar{X}	gemittelter Wert der Größe X	

Tabelle IV: Symbolverzeichnis der tiefgestellten Indizes

Symbol	Bezeichnung	DIN	Symbol	Bezeichnung	DIN
0	Anfangszustand		N	elementarer Stickstoff	
A	Asche		net	N ₂ - und Wasserfrei	
a	außen		O	elementarer Sauerstoff	
abs	absolut		P	Partikel	
an	analysenfeucht	51 700	pyr	Pyrolysat	
app	scheinbare Größe		pgas	Produktgas	
aus	Austrittszustand		PY	Pyrolyse	
bulk	Schüttung		Q	quellbedingte Größe	
bio	Biomasse		rad	Strahlung	
(bio)	Ursprung Biomasse		real	Realzustand	
C	elementarer Kohlenstoff		rel	relativ	
ein	Eintrittszustand		rgas	Rauchgas	
el	elektrisch		roh	<i>Roh</i> -Zustand	
f	Fluid		R	Reaktor	
fl	Flüchtige		SD	Degradation	
FWL	Feuerungswärmeleistung		S	akkumulationsbedingte Größe	
H	elementarer Wasserstoff		soll	Sollwert	
h	hydraulisch		th	thermisch	
ho	homogen		TR	Trocknung	
ht	heterogen		tr	technisch trocken	
heiz	Beheizung		U	Umgebung	
i	innen		V	Verlust	
<i>i</i>	allgemeiner Index		vap	Verdampfung	
id	Idealzustand		VG	Vergasung	
ist	Istwert		w	wasserhaltig	
<i>j</i>	allgemeiner Index		W	Wand	
kond	Kondensat		waf	wasser-, aschefrei	51 700
<i>k</i>	Index einer Komponente		wf	wasserfrei	51 700
ltr	lufttrocken	51 700	WT	Wärmeträger	
<i>m</i>	molare Größe		Φ	transportbedingte Größe	
max	Maximalwert				
min	Minimalwert				



1 Einleitung und Zielsetzung

„Man nehme zum Beispiel, als die erste größere Veränderung in dem überkommenen Bild, die kritische Verletzlichkeit der Natur durch die technische Intervention des Menschen — eine Verletzlichkeit, die nicht vermutet war, bevor sie sich in schon angerichtetem Schaden zu erkennen gab. [...] Sie bringt durch die Wirkungen an den Tag, daß die Natur menschlichen Handelns sich de facto geändert hat, und daß ein Gegenstand von gänzlich neuer Ordnung, nicht weniger als die gesamte Biosphäre des Planeten, dem hinzugefügt worden ist, wofür wir verantwortlich sein müssen, weil wir Macht darüber haben.“¹

1.1 Hintergrund

Die Erkenntnis Jonas' zur „Verletzlichkeit der Natur“ erfolgt vor dem Hintergrund des Erkenntnisfortschritts der Wissenschaft hinsichtlich des Ökosystems Erde und des wachsenden Umweltbewusstseins der Bevölkerung. Damit einher geht eine internationale Diskussion von Wissenschaft und Politik zur Problematik der Umweltveränderung, welche zunächst insbesondere vor dem Hintergrund des Schutzes natürlicher Ressourcen stattfindet.

Seit den späten sechziger Jahren haben ökologische Fragen zunehmend die nationale und internationale politische und wissenschaftliche Diskussion beeinflusst. Im September 1968 fand in Paris die sogenannte „Biosphären-Konferenz“ internationaler Experten statt. Sie markierte den Beginn verstärkter internationaler Anerkennung des Zusammenhanges zwischen Ökonomie und Ökologie [95]. Im Jahr 1972 folgte die „Conference on the Human Environment“² der Vereinten Nationen in Stockholm [95, 29]. Als Ergebnis der ersten Weltklimakonferenz in Genf 1979 warnten Experten vor einer Beeinflussung des Klimas durch den Kohlendioxidausstoß der menschlichen Gesellschaft [95].

Vor dem Hintergrund eines möglichen Klimawandels und der Abhängigkeit von dem Import von Energieträgern werden in Europa die Möglichkeiten des Einsatzes heimischer und regenerativer Energieträger für die Deckung des Bedarfs an Primärenergie diskutiert. Trotz der unterschiedlichen Rahmenbedingungen in den Staaten der Europäischen Gemeinschaft kommt der „Biomasse“ für die mittelfristige Zukunft eine zentrale Bedeutung zu [113, 114, 118, 119].

In dieser Diskussion wird die Einsatzmöglichkeit sowohl von biogenen industriellen Reststoffen, biogenen Abfällen und Biomasse aus der Landschaftspflege als auch der gezielte Anbau von Energiepflanzen zur energetischen Nutzung in der Kraft- und Brennstoffversorgung sowie zur Stromerzeugung erwogen. Die ökologische und ethische Diskussion um

¹ Hans JONAS: „Das Prinzip Verantwortung“, erstes Kapitel Abschnitt III-1. Die Verletzlichkeit der Natur S. 26 f [77]

² Der Mensch und seine natürliche Umwelt

den Anbau von Energiepflanzen³ im Verhältnis zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion sowie die Möglichkeit der Verwendung von Nahrungs- oder Futtermitteln zur Energieerzeugung ist eng mit den technischen Möglichkeiten zur energetischen Umwandlung von Biomasse verbunden, muss aber an anderer Stelle geführt werden.

Innerhalb von 10 Jahren bis zum Jahr 2010 verzehnfachte sich der Anteil an elektrischer Energie, der aus Biomasse erzeugt wird [3]. WEIDELE et al. berichten, z.T. anhand genehmigter Planungen, über eine Verdreifachung der installierten Leistung an Kraft- und Heizkraftwerken auf Basis fester Biobrennstoffe von 1999 bis 2004 [164]. Während im Jahr 2000 noch mehr als 50 % der aus Biomasse erzeugten elektrischen Energie aus Klär- und insbesondere Deponiegas stammte [66], machten diese 2010 nur noch weniger als 20 % aus [112]. Biogas und feste Biobrennstoffe stellen heute mit über 75 % den größten Anteil der Elektrizitätserzeugung aus Biomasse [112]. WEIDELE et al. sehen dabei für die Zukunft bei der festen Biomasse die größeren technisch nutzbaren Reserven [164].

Grundsätzlich kommen für die energetische Nutzung von Biomasse die direkte thermische Nutzung nach mechanischer Aufbereitung und die biochemische oder thermochemische Veredlung in Frage. Zum einen ist die direkte thermische Nutzung für viele als Abfallstoffe anfallende Biomasse nicht sinnvoll, zum anderen stellt sie die exergetisch mit den meisten Verlusten behaftete Variante dar. Dennoch ist diese Anwendung bei hohem Heizenergiebedarf und geeignetem Festbrennstoff ein sinnvolles und verbreitetes Verfahren und zudem technisch ausgereift.

Die biochemische Umwandlung stellt für viele landwirtschaftliche Reststoffe mit hohem Wassergehalt eine einfache, ökologische und wirtschaftliche Nutzung dar, führt – aufgrund des nach dem Stand der Technik nicht umsetzbaren Lignins – allerdings zu einem Nebenprodukt mit erheblichem Masseanteil bezogen auf den Feststoffgehalt des Ausgangsstoffes. Die Nutzung des so gewonnenen „Biogases“ ist Stand der Technik.

Flüssige, durch Pressen gewonnene oder als Abfallprodukt anfallende Biomasse wird durch chemische Veredlung in flüssige Energieträger umgewandelt, welche in der Regel als Kraftstoff genutzt werden.

Insbesondere für die energetische Nutzung der aus den vorstehenden Verfahren als Rückstand verbleibenden sowie in diesen Verfahren nicht nutzbaren Biomasse bieten sich die thermochemischen Verfahren, insbesondere die thermochemische Vergasung an. Nachdem diese zur Zeit des zweiten Weltkrieges in Form des Gasgenerators eine erste Renaissance erlebte, und zwar insbesondere zur mobilen Gaserzeugung für den Antrieb von Fahrzeugen, erlebt sie heutzutage eine zweite Renaissance vor dem Hintergrund CO₂-neutraler Erzeugung elektrischer Energie.

³ Der ökologische Nutzen des Anbaus von Ölsaaten zur Substitution von Mineralöl wird kontrovers diskutiert, hierzu siehe z.B. [135, 116].

1.2 Motivation

Holz, andere pflanzliche Biomasse und biogene Reststoffe stellen einen dezentral anfallenden Brennstoff dar, der aufgrund des verteilten Vorkommens und der im Vergleich zu fossilen festen und flüssigen Energieträgern geringen Energiedichte ohne allzu große Transportwege genutzt werden sollte. Auch könnte die energetische Nutzung dieser Stoffe zur Diversifizierung in der Land- und Forstwirtschaft oder zur Verminderung von Abfall in der Holz- oder lebensmittelverarbeitenden Industrie beitragen und somit die wirtschaftliche Basis dieser Betriebe stärken. Allerdings zeigt sich bei der zunehmenden Verbreitung der biogenen Vergärung, dass dies weitgehend nicht der Fall ist, sondern Brennstoff für Biogasanlagen großflächig und in bevorzugten Lagen angebaut wird und eine Verdrängung der landwirtschaftlichen Flächen für die Produktion von Lebensmitteln erfolgt. Dieser Effekt ist allerdings nicht systemimmanent, sondern ein Ergebnis der Förderkulisse durch die Politik.

In Bezug auf die Verbrennung und Vergärung hat sich in den letzten Jahren eine dynamische Entwicklung eingestellt, die allerdings bei der Vergasung fester Brennstoffe ausgeblieben ist. Grund dafür ist eine fehlende technische Entwicklungsreife der Vergasungsanlagen für biogene Festbrennstoffe.

Der Arbeit liegt die Motivation zugrunde, einen Beitrag zum Verständnis der Vorgänge in indirekt beheizten Kleinvergäsern und zur Entwicklung von einfachen Kleinvergäsern zu liefern.

1.3 Zielsetzung und Methodik der Arbeit

Das Augenmerk dieser Arbeit ist auf die feste Biomasse gerichtet. Feste Bioenergieträger werden fast ausschließlich thermisch genutzt, jedoch wird in zunehmendem Umfang auch Strom erzeugt [117]. Dabei stellen die wirtschaftlich notwendige Mindestgröße und die damit verbundenen logistischen Probleme sowie neuerdings die Verknappung zur Verbrennung gut geeigneten Holzes das hauptsächliche Hindernis dar [71]. Eine breitere Anwendbarkeit verspricht die thermochemische Veredlung durch Pyrolyse oder Vergasung. Die Pyrolyse liefert dabei immer ein im Wesentlichen aus Kohlenstoff bestehendes festes Produkt sowie ein chemisch komplexes Gemisch flüssiger und gasförmiger Stoffe. Für diese Gemische bestehen aufgrund ihrer toxischen und karzinogenen Wirkung in Vorschriften festgelegte Regeln für ihre Handhabung. Zielsetzung der Vergasung ist es, die Biomasse möglichst vollständig in ein Gas umzuwandeln. Allerdings wird die unvollständige Vergasung auch eingesetzt, um im Gegensatz zur Pyrolyse nur noch einen Feststoff und ein Gasmisch als Produkte zu erhalten [86].

In diesem Zusammenhang verfolgt die vorliegende Arbeit das Ziel, ein Verfahren zur Vergasung von Biomasse zu entwickeln und experimentell zu untersuchen, welches die Nutzungsmöglichkeiten fester Biomasse zur Stromerzeugung erweitert. Insbesondere soll

die Anwendbarkeit der Vergasung auf feuchte Biomasse ausgedehnt werden, für die in der Form keine technische Lösung bekannt ist. Dazu wird ein Festbettreaktor mit äußerer Wärmezufuhr eines Durchsatzes in der Größenordnung ein Kilogramm zur Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf aufgebaut und experimentell untersucht. Arbeiten zur indirekt beheizten Vergasung im Festbett sind nur sehr wenige vorhanden, und eine Beurteilung des Prozesses anhand der verfügbaren Datenbasis ist nicht möglich.

Zur Aufstellung von Bilanzen an Masse und Energie sollen mittels geeigneter Auswerteverfahren die experimentell gewonnenen Daten und die brennstofftechnischen Analysen des jeweiligen Ausgangsstoffes und der Produkte zur Beurteilung des Verfahrens und der wesentlichen Einflussgrößen herangezogen werden. Die experimentellen Daten sollen zur Validierung eines Modells zur Auslegung indirekt beheizter Festbettreaktoren zur Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf dienen. Diese Zielsetzung bedingt einen experimentellen Schwerpunkt der Arbeit. Ergänzend zu dem experimentellen Teil der Arbeit und zur Anbindung an die zugrundeliegende Theorie soll ein weitestgehend analytisches Modell für den stationären Betriebszustand entwickelt werden, so dass eine Beurteilung des Prozesses und eine Übertragung der experimentellen Ergebnisse auf nicht untersuchte Betriebszustände möglich wird.

Im Rahmen des von der „Deutschen Bundesstiftung Umwelt“ geförderten Projektes „Indirekt beheizter Biomassevergaser zur Kraft-Wärme-Kopplung“ wird eine dem untersuchten Verfahren entsprechende Technikumsanlage zur Vergasung von feuchtem Holz mit eingebrachtem Wasser als Vergasungsmittel entworfen. Dieser Entwurf verfolgt den Ansatz, bisher energetisch nicht nutzbares Holz über den Pfad der Vergasung zur Stromerzeugung bereitzustellen [86].

2 Definition der verwendeten Begriffe

„*Biomasse: Gesamtheit aller lebenden, toten und zersetzten Organismen eines Lebensraums (auch der gesamten Erde), einschließlich der von ihnen produzierten organischen Substanzen.* [...]“ [165]

In dem Bereich des bearbeiteten Themengebietes werden Stoffe behandelt, die sich nicht durch chemisch exakte Zusammensetzung definieren lassen und für die häufig keine eindeutige Nomenklatur existiert. Einerseits werden eine Vielzahl von Begriffen mit teils synonymen, teils geringfügig unterschiedlicher oder missverständlicher Bedeutung verwendet; andererseits wird mit denselben Begriffen unter Umständen eine unterschiedliche Bedeutung verstanden.

Die Gründe hierfür sind vielfältig. Sie können durch historisch gewachsene Begriffe und missverständliche Übersetzungen genauso verursacht worden sein wie durch Abgrenzungsprobleme aufgrund verschiedener möglicher Klassifizierungsmerkmale. Des Weiteren treten auch anwendungsbezogene Definitionsunterschiede auf.

Der Begriff *Biomasse* im Rahmen der energetischen Nutzung trägt evidenterweise eine andere Bedeutung als die oben genannte aus dem *Brockhaus*. Gerade hier zeigt sich, dass die Begriffsbedeutung stark mit der Nutzung der durch den Begriff beschriebenen Sache zusammenhängt. Während die enzyklopädische Definition eine möglichst allgemeine Beschreibung zum Ziel hat, verfolgt die politische Definition vornehmlich das Ziel einer rechtlich eindeutigen Abgrenzung.

2.1 Definition allgemeiner Begriffe

Zur energetischen Nutzung wird der Begriff *Biomasse* synonym für *biogene Brennstoffe* verwendet. Gegenüber der eingangs angeführten allgemeinen Definition von *Biomasse* aus dem Brockhaus erfolgt die Definition *biogener Brennstoffe* durch Abgrenzung von der lebenden Zoomasse und zum anderen von dem fossilen Sekundärprodukt Torf. Problematisch stellt sich die Abgrenzung von Mischstoffen, wie z.B. Hausmüll oder Klärschlamm, sowie von denaturierten Produkten wie Industrieabfällen oder chemisch behandelten Hölzern dar.

Im Rahmen der Biomasseverordnung wird der Begriff *anerkannte Biomasse* verwendet. „Biomasse im Sinne dieser Verordnung sind Energieträger aus Phyto- und Zoomasse. Hierzu gehören auch aus Phyto- und Zoomasse resultierende Folge- und Nebenprodukte, Rückstände und Abfälle, deren Energiegehalt aus Phyto- und Zoomasse stammt.“⁴

Des Weiteren werden biogene Brennstoffe häufig getrennt nach dem Aggregatzustand definiert, z.B. „Biogene Festbrennstoffe sind rezente Brennstoffe organischer Herkunft, die zum Zeitpunkt ihrer energetischen Nutzung in fester Form vorliegen“ [43]. Da in

⁴ Vgl. BiomasseV (idF v. 21.6.2001) §2 Abs. I

der vorliegenden Arbeit ausschließlich solche *biogenen Festbrennstoffe* zur Anwendung kommen, wird der allgemeine Begriff *Biomasse* synonym für diese verwendet.

Die energetisch genutzte Biomasse wird von den nachwachsenden Rohstoffen durch ihre Nutzung abgegrenzt. Nachwachsende Rohstoffe sind land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die einer Verwendung im Nichtnahrungsbereich zugeführt werden.

Für die betrachtete Problematik der Vergasung von Biomasse sind verschiedene reaktionstechnische Abläufe, welche teilweise parallel zueinander ablaufen, von Bedeutung. Diese werden durch die Begriffe der Pyrolyse, Sekundärreaktionen, Vergasung und Crackreaktionen bezeichnet.

Als *Pyrolyse* wird die thermochemische Degradation eines organischen Stoffes in inerter Atmosphäre bezeichnet, wobei ein fester Rückstand und ein bei Prozesstemperatur gasförmiger Teil flüchtiger Verbindungen entsteht, weshalb die Pyrolyse auch, insbesondere in der technischen Anwendung, als *Entgasung* bezeichnet wird⁵. Real betrachtet lässt sich technisch die Pyrolyse allerdings nicht vollständig inert durchführen, da durch die Pyrolyse selbst eine reaktive Atmosphäre insbesondere durch Pyrolysewasser gebildet wird. Somit wird in der vorliegenden Arbeit auch dann von Pyrolyse gesprochen, wenn Reaktionen des Feststoffs mit der Atmosphäre vernachlässigbar sind. Dieses ist unter Luftabschluss in der Regel gegeben. Die Produkte der Pyrolyse sind fest, flüssig und gasförmig. Je nach gewünschtem Produkt sind synonyme Begriffe für die Pyrolyse gebräuchlich. Die Pyrolyse wird als Entgasung beim Zielprodukt Gas, als Schwelung beim Zielprodukt Flüssigkeit und als Verkohlung beim Zielprodukt Feststoff bezeichnet. Mit dieser Zielsetzung stellt die Pyrolyse die thermochemische Aufwertung eines kohlenstoffhaltigen Ausgangsstoffes dar. Höherwertig soll hierbei als „besser im Sinne der Nutzbarkeit für eine gewünschte technische Anwendung“ verstanden werden⁶. Historisch gesehen handelt es sich dabei um die Herstellung von Holzkohle in Meilern und später die Herstellung von Koks in Retorten.

Bei der Pyrolyse entstehen Primärprodukte, welche mit dem Ausgangsstoff, miteinander und mit der wasserdampfhaltigen Gasphase reagieren. Diese Reaktionen werden als Sekundärreaktionen bezeichnet. Sie umfassen die homogenen und heterogenen Reaktionen der Pyrolyseprodukte untereinander. Reine unimolekulare Spaltungsreaktionen in der Gasphase werden auch als Crack-Reaktionen bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit werden diese auch unter den Überbegriff der Sekundärreaktionen gefasst.

Die gasförmigen Produkte der Pyrolyse werden historisch als „Schwelgas“, „Holzgas“, „Kohlegas“ und „Leuchtgas“⁷ bezeichnet. Für die festen Produkte wird hinsichtlich des

⁵ Vgl. MEUNIER: Die Brennstoffe. **In:** [104]

⁶ Vgl. MEUNIER: Die oxydative Umwandlung der Brennstoffe. **In:** [104]

⁷ Historisch aus dem Englischen durch die Nutzung des *coal gas* zum Zweck der Beleuchtung durch MURDOCK und die zur Aufwertung damit verbundene Beimischung von Wasserdampf zu dem heißen Gas zur Nutzung als *illuminating gas*

Rohstoffs in Holzkohle, Schwelkoks, Halbkoks und Koks unterschieden⁸. Die bei Standardbedingungen flüssigen Produkte weisen stark unterschiedliche Zusammensetzungen und Eigenschaften auf, sodass von Teer, Öl, Kondensat, Wasser und weiteren Begriffen, z.T. mit zusätzlicher Unterscheidung nach dem Ausgangsstoff, gesprochen wird. Hier werden ausschließlich die Begriffe Pyrolysat für das feste Produkt, Pyrolysegas für das gasförmige und Kondensat für die Summe der flüssigen Produkte, welche sich bei detaillierter Betrachtung zu Teer, Pyrolyseöl und wässriger Phase unterscheiden lassen, verwendet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind die Produkte der Pyrolyse Zwischenprodukte. Das Augenmerk liegt auf den Produkten der Vergasung. Die *Vergasung* bezeichnet die unterstöchiometrische thermochemische Umsetzung in heterogenen Reaktionen eines oder mehrerer gasförmiger Vergasungsmittel mit dem Kohlenstoff des Pyrolyсата und der kondensierenden Phasen. Der feste Rückstand der Vergasung, der aus einem nicht vergastem Rest des Pyrolyсата und dem nicht vergasbaren Teil der Asche besteht, wird als Vergasungsrückstand bezeichnet. Flüssige Produkte bei Standardtemperatur treten bei der Vergasung nicht auf. Sie stellen Rückstände der Pyrolyse dar, die in den parallel ablaufenden Sekundär- und Crackreaktionen nicht umgesetzt bzw. zersetzt werden und werden daher wie bei der Pyrolyse als Kondensat bezeichnet. Die gasförmigen Produkte werden als Produktgas bezeichnet. Aufgrund der Entwicklungsgeschichte der Vergaser, welche auch als Gasgeneratoren oder Gaserzeuger bezeichnet werden, existiert eine Fülle von Begriffen für das erzeugte Gas, welche durch die Herstellungsmethode gekennzeichnet sind und sich nur sehr unscharf über die Qualität des Gases abgrenzen lassen.

Für das in autothermen Vergasern erzeugte Gas findet im Deutschen allgemein der Begriff „Vergasungsgas“, im Englischen „producer gas“ Anwendung. Es existieren unterschiedliche begriffliche Unterscheidungen, die sich anhand der eingesetzten Vergasungsmittel, aufgrund der Gaseigenschaften und aus der Bauart oder Betriebsweise des Gaserzeugers ableiten.

Der Begriff „Generatorgas“⁹ wird für das Gas verwendet, das durch die autotherme Vergasung mit Luft, evtl. unter Zugabe von Wasserdampf als zusätzlichem Vergasungsmittel, erzeugt wird. Entfällt die Beimischung von Wasserdampf, wird auch von „Luftgas“ gesprochen. Wird im Wesentlichen Wasserdampf als Vergasungsmittel eingesetzt, wird das Gas als „Wassergas“ bezeichnet. In diesem Zusammenhang wird anstelle des Gasgenerators bzw. -erzeugers auch vom Wassergasgenerator bzw. -erzeuger gesprochen. Ein technischer Vergaser mag dabei so betrieben werden, dass dieser periodisch exotherm und anschließend endotherm betrieben wird, siehe LOWE [38]. Der exotherme Betrieb erfolgt i.d.R. durch eine Vergasung mit Luft, das sogenannte Heißblasen, und der endotherme Betrieb mit Wasserdampf, das sogenannte Gasen.

Abhängig von dem Ausgangsstoff wird im Fall des aus Holz oder Holzkohle erzeugten Gases der Begriff „Holzgas“ verwendet. Im Zusammenhang mit der gasmotorischen Nutzung

⁸ Vgl. MEUNIER: Die Brennstoffe. **In:** [104]

⁹ Vgl. Bezeichnung des Vergasers als Gasgenerator bzw. aus dem Englischen *generator gas*

wird von „Sauggas“ gesprochen, falls das Gas durch einen im Unterdruck eines nachgeschaltet saugenden Gasmotors betriebenen Vergasers erzeugt wird. Des Weiteren wird das Vergasungsgas auch nach dem Namen des Gaserzeugers bezeichnet, was heutzutage eher vor dem Hintergrund eines Markennames zu verstehen ist.

Aufgrund des geringen Brennwertes des Gases wird das in autothermen Vergasern erzeugte Gas auch als „Schwachgas“ bezeichnet, da dieses die Definition der Brenngasgruppe I, welche den geringsten Brennwert kleiner 10 MJ/m^3 aufweist, nach DIN 1340 erfüllt. Dieses trifft in der Regel nicht auf das sogenannte Wassergas zu. Entsprechend der Anwendung wird das Gas auch als „Kraftgas“¹⁰, „Heizgas“ oder als „Leuchtgas“¹¹, sofern durch Karburierung dem Gas ein Anteil höherer Kohlenwasserstoffe zur Verbesserung der Leuchtkraft beigemischt wird, bezeichnet. Bei allotherm hergestellten Gasen handelt es sich in aller Regel um das sogenannte Wassergas. Der Begriff „Synthesegas“ wird angewandt, wenn das Gas durch Mischen von „Luftgas“ und „Wassergas“ auf ein Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 2 zu 1 eingestellt wird. Kohlendioxid wird dabei durch Waschen entfernt. Das „Synthesegas“ dient der Methanolsynthese¹².

Ungeachtet der Vielzahl der verwendeten Begriffe und Unterschiede des Gases in qualitativer Hinsicht findet für das im Rahmen der Untersuchung erzeugte Gas der Oberbegriff *Produktgas* Anwendung, welcher gegebenenfalls durch weitere Merkmale charakterisiert wird.

Zwei Begriffspaare zur Prozessbeschreibung, die nicht einheitlich verwendet werden, sind autotherm/allotherm und indirekt/direkt beheizt.

Als *autotherm*¹³ wird ein Prozess bezeichnet, der die zum Betrieb notwendige thermische Energie ohne eine zusätzliche Energiezufuhr aufbringt. Als *allotherm*¹⁴ wird dementsprechend ein Prozess, der eine zusätzliche Energiezufuhr benötigt, bezeichnet (vgl. SCHMIDT [144]). Bei komplexeren Prozessen können Teilprozesse auto- oder allotherm sein, ohne dass dieses für den gesamten Prozess gelten muss. Die Klassifizierung hinsichtlich dieses Merkmals ist von der Wahl der Systemgrenze abhängig¹⁵.

Als *indirekt* beheizt wird ein Prozess bezeichnet, bei dem die Wärmezufuhr durch die Wand des Prozessraumes bzw. eines Wärmeübertragers erfolgt. Die Stoffströme eines Energieträgermediums und des Einsatzstoffes sind räumlich getrennt. Im Gegensatz dazu wird ein Prozess als *direkt* beheizt bezeichnet, wenn die thermische Energie im Prozessraum erzeugt oder mit einem Energieträger in den Prozessraum eingebracht wird. Diesen letzten Aspekt unter die direkte Beheizung zu fassen, mag strittig sein, erscheint aber aus verfahrenstechnischer Sicht sinnvoll. In thermischer Hinsicht ist der indirekt beheizte Prozess durch den Wärmedurchgang limitiert, während der direkt beheizte Prozess

¹⁰ Im Falle der gasmotorischen Nutzung

¹¹ Siehe auch Pyrolysegase

¹² Vgl. RAMBUSH [127], SCHLÄPFER [142], DOLCH [38] und MEUNIER: Verfahren. **In:** [104]

¹³ auto = selbst, aus dem Griechischen

¹⁴ allo = anders, aus dem Griechischen

¹⁵ Unberücksichtigt bleibt die Zuführung elektrischer oder mechanischer Energie, z.B. für Antriebe.

durch den Wärmeübergang limitiert ist. Dementsprechend ist die gewählte Zuordnung konsistent.

Insbesondere im Englischen wird der Begriff der *aufsteigenden Vergasung*¹⁶ synonym mit der *Gegenstromvergasung* und dementsprechend der *absteigenden Vergasung*¹⁷ synonym mit der Gleichstromvergasung verwendet. Diese Synonyme sind irreführend, da die absolute räumliche Orientierung mit einer relativen räumlichen Orientierung gleichgesetzt wird, was die Grundannahme, die Bewegung des Feststoffs erfolge in Richtung des Gravitationsfeldes der Erde, voraussetzt. Dieses ist nicht zwingend notwendig, was die Entwicklung von aufsteigenden Gleichstromvergasern¹⁸ nach MICHEL-KIM [105] und die Entwicklung am Solar Energy Research Institute (SERI) zeigt [129]. Es wird daher ausschließlich die relative Orientierung von Gas- und Feststoffstrom zur Charakterisierung des Vergasungsprozesses verwendet. Dieses ist sinnvoll, da die Eigenschaften des Prozesses davon abhängen. Eine Abhängigkeit von der absoluten Orientierung wurde bisher weder gezeigt noch erscheint sie plausibel.

Ein weiteres Missverständnis kann im Zusammenhang mit den Begriffen Festbett¹⁹ und Wanderbett/Fließbett²⁰ auftreten. Naheliegenderweise wird mit dem Begriff des Festbettes ein Batchprozess verbunden, während mit dem Wander- oder Fließbett ein kontinuierlicher Prozess verbunden wird. Der in dieser Arbeit zu diskutierende Prozess ist in diese Charakteristik nur schwer einzuordnen. Der Begriff des Wanderbettes ist durch die automatische (Wanderbett-)Rostfeuerung belegt. Nach Auffassung des Autors bedingt der Begriff des Fließbettes eine wahrnehmbare Bettgeschwindigkeit, welche zu der Ausbildung einer kontinuierlichen Bettbewegung führt (vgl. SCHMIDT [144]). Mit der Bettbewegung sind sowohl Mischungsvorgänge als auch Einflüsse auf die Wärme- und Stoffübertragung verbunden, die charakteristische Eigenschaften eines Fließbettes darstellen. Diese Charakterisierung, die mit dem Begriffspaar Festbett/Fließbett die Bettbewegung verbindet, wird als bedeutungsgebender Unterschied zugrundegelegt, insbesondere da eine begriffliche Unterscheidung für kontinuierliche und diskontinuierliche Prozesse existiert. Die Problematik der Abgrenzung wird diesen Merkmalen untergeordnet. Aus den dargelegten Gründen wird auch für einen kontinuierlichen Prozess der Begriff des Festbettes verwendet, wenn dieser keine wahrnehmbare bzw. stetige Bettbewegung aufweist.

Im Rahmen der Arbeit werden insbesondere die Produkte von Pyrolyse und Vergasung hinsichtlich ihres Aggregatzustandes unterschieden. Sofern kein anderer Bezug genannt wird, wird bei den Bezeichnungen für Aggregatzustände vorausgesetzt, dass dieser Aggregatzustand bei Standardbedingungen vorliegt. Der Begriff *Flüchtige* wird für alle bei Standardbedingungen nicht festen Stoffe und der Begriff *Kondensierbare* für alle bei Stan-

¹⁶ Vgl. engl. *up draft* gasification.

¹⁷ Vgl. engl. *down draft* gasification.

¹⁸ Im Englischen *inverted downdraft gasifier*.

¹⁹ Vgl. engl. *fixed bed*

²⁰ Vgl. engl. *moving bed*

dardbedingungen flüssigen, bei Vergasungs- oder Pyrolysebedingungen jedoch gasförmigen Stoffe, verwendet.

Stoffe, welche die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion aufgrund der Bildung eines temporären Oberflächenkomplexes mit einem oder mehreren der Reaktanden heraufsetzen, werden als Katalysatoren bezeichnet. Dabei nimmt der Katalysator an der Bruttoreaktion nicht teil²¹. Der Fall liegt bei porösen Kohlenstoffen, insbesondere aktivierter Kohle oder Biokohle anders. Diese nehmen als Reaktionspartner an einer Reaktion teil, auch wenn sie möglicherweise bei einer Reaktion in Summe nicht verbraucht oder gebildet werden. Zur Unterscheidung von dem Katalysator wird der Begriff *Promotor* verwendet.

2.2 Normierte Begriffe und Verfahren

Im Zusammenhang mit der rohstofflichen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen wird diese zur Charakterisierung üblicherweise in Masseanteilen an Zellulose, Hemizellulose und Lignin beschrieben. Während diese Unterscheidung für die energetische Nutzung mittels der anaeroben Gärung von Bedeutung ist, ist für die thermochemische Nutzung die Charakterisierung nach Methoden für feste Brennstoffe zu bevorzugen. Allgemeine Fragen zur Prüfung fester Brennstoffe werden in der DIN 51 700 festgelegt. Der dieser DIN zugeordnete Satz Normen dient primär der Anwendung auf Kohle, jedoch ist sie gemäß der Anmerkungen auch für andere Stoffe anzuwenden, sofern diese als Brennstoffe eingesetzt werden.²²

Abweichend von DIN 51 701 werden die Analysenproben aufgrund der Beschaffenheit der Probe auf $\leq 0,5$ mm zerkleinert²³, da eine weitere Zerkleinerung zur Fraktionierung der Probe in einen faserigen ($\geq 0,2$ mm) und einen nicht faserigen ($\leq 0,2$ mm) Teil führt.

Der Gesamtwassergehalt wird aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Mengen abweichend zu DIN 51 718 nicht mit 2000 g, sondern mit dreimal 50 g bestimmt.

Die Gesamtgehalte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden simultan mit Hilfe eines Elementaranalysators der Firma CARLO ERBA, Modell 1106, durch Verbrennung in Sauerstoff bei 1023 °C und anschließender gaschromatographischer Analyse der Ver-

²¹ Der Katalysator kann in seiner Aktivität, z.B. durch die sogenannte Vergiftung, gemindert oder im Fall der Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen durch Deposition in seiner Funktion beeinträchtigt werden [84]. Dies ist aber keine Reaktion im Sinne der relevanten Bruttoreaktion.

²² In den Jahren 2004 bis 2006 wurden Vornormen der DIN CEN/TS für Biomasse – in den Jahren 2009 und 2010 durch DIN EN Normen ersetzt – zur Verwendung anstelle der entsprechenden DIN 51 7xx für Kohle und andere Festbrennstoffe erarbeitet. Der größte Teil der Analysen wurde jedoch vor dieser Zeit durchgeführt. Daher wurde sich auch für nachfolgende Analysen aufgrund der Vergleichbarkeit auf die DIN 51 7xx bezogen, zumal die Abweichungen meist unwesentlich oder im Verfahren bereits umgesetzt sind.

²³ Vgl. DIN EN 14 774-3 und DIN EN 14 775

brennungsprodukte ermittelt²⁴. Der Sauerstoffgehalt wird als Differenz zur wasser- und aschefreien Brennstoffsubstanz errechnet.

Zur Berechnung des Brennwertes wird die Elementarzusammensetzung herangezogen. Es wird, nach Umrechnung auf SI-Einheiten anhand des Abschnitts Bb des VDI Wärmeatlasses [100], die von BOIE angegebene Korrelation für feste Brennstoffe verwendet [18]:

$$\frac{H_{o,wf}}{\text{MJ/kg}} = 34,834 c_{wf} + 115,912 h_{wf} + 10,467 s_{wf} + 6,28 n_{wf} - 10,802 o_{wf} \quad (2.1)$$

und für flüssige Brennstoffe, insbesondere Teer

$$\frac{H_{o,wf}}{\text{MJ/kg}} = 35,169 c_{wf} + 116,247 h_{wf} + 10,467 s_{wf} - 10,467 o_{wf} \quad (2.2)$$

²⁴ Vgl. Entwurf der DIN EN 15 104



3 Übersicht der Literatur und Verfahren zur indirekt beheizten Vergasung

„Um diese Theorie [die Zersetzung von Wasser durch Reduzierung des Wasserstoffs aus dem Wasser mittels eines Stoffes mit einer höheren Affinität zum Sauerstoff als sie der Wasserstoff hat, nämlich Kohlenstoff; Anm. d. Verf.] auf die *Verfertigung der brennbaren Luft im Großen anzuwenden, kommt es nur auf eine Auswahl der Mittel an; ein sehr einfacher Ofen, in dem sich eine oder mehrere kupferne Röhren befinden, und ein Behälter, aus dem das Wasser beständig in einem zarten Strome läuft, können überhaupt den schicklichen Apparat zu dieser Operation ausmachen. Schließt man nacher in diesen Apparat die gehörigen Substanzen ein, oder läßt noch einen zarten Strom flüssiger brennbarer Materien hineinlaufen, die zu demselben Zwecke dienen können, so wird man die brennbare Luft aus dem Wasser bekommen. [...] Vegetabilische Kohlen werden dieses noch geschwinder und in größerer Menge tun, nur ist diese alsdann mit ein Viertel fixer Luft gemischt, die man durch kaustische alkalische Laugen absorbieren muß.*²⁵“

LAVOISIER beschreibt damit einen denkbar einfachen, vielleicht sogar den einfachsten, Apparat zur thermochemischen Vergasung von biomassestämmiger Kohle, auch wenn die technische Ausführung nicht hinreichend ist. Diese einfache Form des indirekt beheizten Rohres als thermochemischer Reaktor mit der entsprechenden Ausstattung zur Ein- und Ausschleusung von Stoff bietet die Möglichkeit, Biomasse durch Pyrolyse und Vergasung in ein Brenngas mit vergleichsweise hohem Brennwert zu erzeugen. Entsprechende Apparate lassen sich in der Entwicklungsgeschichte der Verkokung und der Gaserzeugung finden.

Für die Diskussion der indirekt beheizten Vergasung ist es daher vorteilhaft, eine Einführung in die geschichtliche Entwicklung der Feststoffvergasung zu geben. Des Weiteren sind neben der indirekt beheizten Vergasung solche Vergasungsverfahren zu diskutieren, die bei direkter Beheizung durch die Anwendung von Wasser als Vergasungsmittel ein in der Qualität ähnliches Gas wie die indirekt beheizten Verfahren liefern. Die geschichtliche Entwicklung wird mit dem besonderen Augenmerk auf die indirekt beheizte Vergasung betrachtet. In der Darstellung von Verfahren zur indirekt beheizten Vergasung als Problem des Wärmetransports sowie der direkt beheizten Vergasung mit Wasser als Problem der Speicherung thermischer Energie wird zu den modernen Verfahren übergeleitet.

Die Entwicklung der Gaserzeugertechnik des 19. und Anfang des 20. Jh. wird von SEXTON [146], WYER [169] und RAMBUSH [127] dargestellt. Verfahren zur Erzeugung von *Wassergas* werden von GWOSDZ [63] und DOLCH [38] beschrieben. MEUNIER behandelt umfassend die Grundlagen der Vergasung, klassifiziert die Verfahrenstypen und beschreibt aus-

²⁵ LAVOISIER: „Herrn Lavoisier pyhsikalisch-chemische Schriften“, aus dem Französischen gesammelt und übersetzt, fortgesetzt von H.F. LINK in Rostock, Bd. 4: 1792, Bd. 5: 1974 - Greifswald, zitiert in: [38] S. 7

gewählte Verfahren anhand der dargelegten Klassifizierung [104]. Einen Überblick neuerer Entwicklungen, insbesondere Mitte des 20. Jh., gibt ALTSCHULER [5]. Über die Anfang der 80-er Jahre erforschten Verfahren zur Vergasung von Biomasse, insbesondere Holz, geben LAUER und ZEILINGER [173] Auskunft. Für den Stand der Anlagenentwicklung Anfang der 90-er Jahre geben BRIDGWATER und EVANS [26] anhand einer Firmenbefragung sowie VAN SWAAIJ et al. [160] einen Überblick. Entwicklungen zum Stand der Synthesegasproduktion durch Vergasung von Biomasse und die weitere Nutzung des Synthesegases zur Methanolsynthese beschreiben BEENACKERS et al. [15].

Nach der historischen Betrachtung und dem Stand der Technik anhand der Klassifizierungsmerkmale des Wärmedurchgangs und der Speicherung thermischer Energie werden die experimentellen Ergebnisse systematischer Untersuchungen zur indirekt beheizten Vergasung im Festbett sowie einiger vergleichbarer Prozesse anderer Autoren dargelegt.

Des Weiteren wird hinsichtlich der Modellierung der Vergasungsprozesse anhand von Gleichgewichtsmodellen der Stand der Forschung dargelegt. Eine Übersicht über die Modellierung von Vergasungsreaktoren mittels kinetischer Modelle geben JENSEN [76] und PUIG-ARNAVAT et al. [125], wobei letztere auch einen Überblick über Gleichgewichtsmodelle geben. Eine Übersicht über die Pyrolysekinetik von Holz gibt SCHINKEL [141] und eine Übersicht über die Vergasungskinetik von holzstämmigen Kohlen geben JENSEN [76] und WÖLKI [168].

Neben der in Fachzeitschriften veröffentlichten Literatur hat es seit Mitte der 80-er Jahre zahlreiche internationale Konferenzen zur energetischen und auch stofflichen Nutzung von Biomasse mittels thermochemischer Umwandlung gegeben [120, 121, 27, 22, 25, 91, 23, 92, 24].

3.1 Zur Geschichte der Vergasung fester Brennstoffe

Die Entwicklung der Vergaser erfolgt in technischer Hinsicht aus der „trockenen Destillation“ (Pyrolyse) von Kohle zur Produktion von Koks. Im Jahre 1699 erzeugt Dean CLATON Gas aus der Pyrolyse von Kohle [160], auch Stephen HALES beobachtet 1726 bei der Pyrolyse von Kohle, dass ein brennbares Gas entweicht. Ende des 18. Jh. werden brennbare Gase allgemein als „brennbare Luft“ bezeichnet; man ist noch nicht in der Lage, die einzelnen Gase zu unterscheiden. Die Nutzung solcher Gase zum Antrieb von Kraftmaschinen lässt sich John BARBER 1791 in England patentieren [169]. Wie HALES für die Gasentwicklung bei der Pyrolyse von Kohle, weist LAMPADIUS 1801 Gleiches für die Pyrolyse von Holz nach.

Die geschichtliche Entwicklung der Vergasungsforschung steht in engem Zusammenhang mit der Entdeckung des Sauerstoffs im Jahre 1774 durch PRIESTLEY und auch SCHEELE, sowie der Entdeckung des Wasserstoff im gleichen Jahr von PRIESTLEY und unabhängig davon 1777 von CAVENDISH. Diesen Entdeckungen folgt der Nachweis, dass sich Wasser

aus diesen beiden Elementen synthetisieren lässt²⁶ und dass sich Wasser wieder „spalten“ lässt²⁷. Die ersten Versuche zur Vergasung entgaster Kohle führt LAVOISIER zusammen mit MEUSNIER durch, um sogenannte „brennbare Luft“, d.h. ein Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch, zu erhalten²⁸. In Folge dieser Versuche beschreibt LAVOISIER bereits zu Ende des 18. Jh. – wie einleitend angeführt – die Grundzüge eines indirekt beheizten Vergasers. Als einer der möglichen Reaktionspartner mit Wasser wird Koks gewählt, der durch Entgasung aus Kohle hergestellt wird [38]. Ähnliche Versuche führt 1804 FOURCROY durch, aufgrund derer er die „Spaltung von Wasser“ durch den Kontakt mit weißglühender Kohle beschreibt [169].

1801 berichten DÉSORMES und CLEMENT in der Abhandlung *Über das gasförmige Kohlenoxyd* von den Kohlenoxiden, ohne dabei zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu unterscheiden [38]. BUNSEN berichtet 1837 in seiner Untersuchung *Über die gasförmigen Produkte des Hochofens* über Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Gichtgas [61, 38]. Auch untersucht er die Zersetzung von Wasserdampf an Kohle unterschiedlicher Qualitäten [38]. Vergasungsversuche mit Kohle führen EBELMEN, THOMAS und LAURENS 1838 in Frankreich durch [169].

In dem englischen Patent Nr. 4 808 von 1823 beschreiben VERE und CRANE die Anwendung von Wasser bzw. Wasserdampf bei der Pyrolyse von Kohle in Gasretorten, um ein qualitativ besseres Gas zu erhalten. Damit führten sie – wenn auch evtl. unbewusst – die indirekt beheizte teilweise Vergasung ein. Den Nutzen des aus der Vergasung mit Wasser entstehenden Wasserstoffs erwähnte erstmalig ausdrücklich IBBETSON im englischen Patent Nr. 4 954 aus dem Jahr 1824 in dem Zusammenhang, dass er durch die Formgebung der Retorte eine längere Kontaktzeit zwischen Dampf und Kohle einrichtet, um mehr Wasserstoff zu erhalten [38].

1831 schlägt LOWE erstmalig das Heißblasen der Kohle durch Luft vor, um diese anschließend mit Dampf teilweise zu vergasen. Das Verfahren des periodisch wechselnden Betriebs mit Luft zum Aufheizen des Brennstoffbettes (Blasen) bei geringem Brennwert des Gases und mit Wasserdampf unter Abkühlung des Brennstoffbettes (Gasen) zur Erzeugung von „Wassergas“ führte zu einem diskontinuierlichen Betrieb mit stark schwankender Gasqualität. Angewandt wird dieses Verfahren allerdings erst nach einem englischen Patent Nr. 14 238 von KIRKHAM und KIRKHAM aus dem Jahr 1852. Damit wird die Abkehr von den indirekt beheizten Verfahren zur Erzeugung von Wassergas eingeleitet [38].

Die Erfindung des Gaserzeugers geht hingegen auf BISCHOF zurück, der im Jahr 1839 einen zylindrischen Schachtofen mit konischen Abschlüssen als Gegenstromvergaser entwickelt. Der Brennstoff ruht auf einem Rost, durch den die Vergasungsluft eintritt [169, 146].

²⁶ Zwischen 1783 und 1785 durch CAVENDISH, MONGE, LAPLACE, LAVOISIER

²⁷ 1774 durch LAVOISIER und MEUSNIER

²⁸ Versuche zum Ablöschen glühender entgaster Kohle unter einer Glasglocke und die damit verbundene Vergasung führte FONTANA durch, es ist jedoch zweifelhaft, ob er die Bedeutung der Vergasung des Kohlenstoffs erkannte. Diese Versuche werden dem Jahre 1780 zugeschrieben (s. [38, 144]).

Im folgenden Jahr baut EBELMEN in Audincourt nach dem gleichen Prinzip einen Vergaser mit angeschlossener Brennkammer, wobei er bereits die Zugabe von Dampf als zusätzliches Vergasungsmittel vorsieht. In der Folge entwickelt EBELMEN zwei weitere Typen, von denen der eine als rostloser Typ mit flüssigem Abzug der Asche und der andere als zweistufiger Vergaser arbeitet, wobei die erste Stufe als Gleichstromvergaser mit frischem Brennstoff und die zweite Stufe als Gegenstromvergaser mit glühender Kohle betrieben wird. EBELMEN erkennt bereits in den ersten Pionierjahren der Vergaserentwicklung die Bedeutung der heißen Koksschicht für das Cracken der Teere [169].

Das von LOWE 1831 vorgeschlagene und KIRKHAM und KIRKHAM 1852 in einem Reaktor und 1854 modifiziert in zwei wechselweise betriebenen Reaktoren umgesetzte Verfahren [38] wurde 1890 von LOOMIS derart weiterentwickelt, dass zwei Vergaser abwechselnd zum *Blasen* im Gegenstrom und *Gasen* im Gleichstrom betrieben werden. Dadurch wird eine kontinuierliche Gasproduktion erreicht [169, 146].

Einer der erfolgreichsten Vergasertypen des 19. Jh. ist der 1861 von Friedrich SIEMENS entwickelte „Regenerativ-Gasofen“, welcher vornehmlich in der Glas- und Montanindustrie eingesetzt wird [148]. Es handelte sich um einen Vergaser des Typs von BISCHOF, den SIEMENS durch einen Gaszug nach dem Prinzip des Thermosyphons ergänzt. Er gelangt so zu einem selbstregelnden Vergaser. Der Vergaser wird ausschließlich in der Industrie für die Bereitstellung von Heizenergie verwendet.

Das Anfang der 40-er Jahre des 19. Jh. von EBELMEN entwickelte Verfahren der zweistufigen Vergasung findet bei GROSSLEY und RIGBY in dem englischen Patent Nr. 24194 aus dem Jahr 1902 in einer Anwendung mit getrennter, indirekt beheizter Pyrolyse und anschließender Gegenstromvergasung des Kokses Anwendung. Bituminöse Kohle wird in Behältern im Gasraum des Vergasers pyrolysiert und die Gase werden durch den Rost des Vergasers in das Brennstoffbett eingeleitet. Die Vergasung erfolgt mit vorgewärmter Luft, die an anderer Stelle durch den Rost zugeführt wird. Die verkokte Kohle wird mittels Schrauben aufgebrochen und fällt auf das Brennstoffbett [146].

3.2 Zum Stand der Anlagentechnik der allothermen Vergasung

Die allotherme Vergasung von fester Biomasse mit Wasserdampf wird im Wesentlichen durch zwei unterschiedliche Ansätze betrieben. Das ist zum einen der Ansatz der indirekten Beheizung, welche von dem Wärmetransport durch eine den Prozessraum der Vergasung und den der beheizenden Verbrennung trennende Wand bestimmt ist und zum anderen der Ansatz der direkten Beheizung, wobei die thermische Energie mittels einer transportierten Masse vom beheizenden Verbrennungsprozess in den Vergasungsprozess gelangt.

Ein in diese Systematik nicht einzuordnendes Verfahren ist der in den 20-er Jahren des 20. Jh. entwickelte Elektro-Wassergaserzeuger von STASSANO. Die zur Vergasung notwendige thermische Energie wurde in einem normalen zylindrischen Schachtvergaser mit Treppenrost durch elektrische Energie zugeführt. Die Elektroden reichten in drei Höhen horizontal in das Brennstoffbett, welches als Widerstand fungierte und somit direkt beheizt wurde.²⁹

Des Weiteren lassen sich die Verfahren zur Vergasung von Kohle in Eisen- oder Salzschmelzen, welche auch ab den 20-er Jahren entwickelt werden, nicht in das Schema einordnen.

3.2.1 Zur indirekt beheizten Vergasung mit Wasserdampf

Für die indirekt beheizten Verfahren ist der Wärmetransport durch die den Vergasungsprozessraum umgebende Wand bedeutsam. Diese Verfahren lassen sich verfahrenstechnisch in vier Gruppen unterteilen, und zwar die der ruhenden Schüttung, z.B. dem Festbett, der bewegten Schüttung, z.B. dem Drehrohr- oder Schneckenreaktor, dem Wirbelbett und dem Flugstrom. Die Verfahren im Wirbelbett oder Flugstrom unterscheiden sich durch die andere Strömungsform von dem untersuchten Festbettverfahren erheblich. Bezüglich der Aufheizgeschwindigkeit, Verweilzeit und Leistungsdichte unterscheiden sie sich in mehreren Größenordnungen, so dass diese Verfahren nicht betrachtet werden. Die Verfahren mit ruhender und bewegter Schüttung werden chronologisch dargestellt.

Wie eingangs dargestellt, beschreibt LAVOISIER bereits 1784 die indirekt beheizte Vergasung, auch wenn der von ihm beschriebene Aufbau in der Form kaum technisch realisierbar wäre. Technische Anwendung findet die indirekt beheizte Vergasung zunächst durch das *Dämpfen* bei der Kohlepyrolyse, welches das Ziel verfolgt, die Qualität und Gasausbeute zur Nutzung als Leuchtgas zu erhöhen. Im sogenannten „Nassbetrieb“ wird gegen Ende des Entgasungsvorganges Wasserdampf in die heisse Koksschüttung eingeblasen, wodurch z.B. 1920 die Gasausbeute im Gaswerk Hedderheim, Frankfurt am Main, um 15,1 % bei einer Verminderung der Koksausbeute um 2,3 % der Kohlemasse gesteigert werden konnte [62, 38].

²⁹ Ein solches Verfahren erscheint allerdings nur vor dem Hintergrund einer stofflichen Nutzung der Produkte sinnvoll, da es dem betrachteten Ziel der elektrischen Energieversorgung widersprechen würde.

Den ersten indirekt beheizten Vergaser entwickelt RICHE um das Jahr 1900. Es handelte sich um einen indirekt beheizten Holzvergaser, dem *Riche distillation gas-producer* [s. Abb. 3.1], bei welchem symmetrisch um einen Feuerraum (A) stehend Retorten (B) angeordnet sind. Diese werden durch die Rauchgase der Brennkammer aufsteigend beheizt. Als Brennstoff wird Holz eingesetzt, welches unter Luftabschluss absteigend pyrolysiert und vergast wird. Die stehenden Retorten setzen auf waagrecht liegenden Rohren (C) auf, welche mit einer Wartungsklappe (D) versehen sind und durch die das Holzgas über einen Druckverschluss (E) abgezogen wird [s. Abb. 3.1]. Als Vergasungsmittel dient das Wasser des Holzes. Die Retorten der Anlage haben eine Standzeit von ca. 8 Monaten [169]. Von diesem Verfahren wendete sich RICHE allerdings wieder ab und verfolgt die Entwicklung von zweistufigen Vergasern, entsprechend des dritten Typs von EBELMEN [146, 169].

Das von EBELMEN entwickelte Prinzip der absteigenden Vergasung mit anschließender aufsteigender Vergasung (s.o.) einer entgasten Kohleschüttung wird von ROWE & BICKERTON umgekehrt und durch die indirekte Beheizung der Nachvergasungszone erweitert. Diese Variante eines zweistufigen Vergasers lassen sich ROWE & BICKERTON 1903 patentieren. Der Vergaser [s. Abb. 3.2] besteht aus einem zylindrischen Gegenstromvergaser (A) mit Rost (B), durch den das Vergasungsmittel Luft eintritt. Der Vergaser wird von oben über Schleusen (D) befüllt. Er enthält ein zentrales Rohr (C), welches mit entgaster Kohle von oben über eine Klappe mit Stutzen (E) zu befüllen ist und durch die Schüttung des mit Luft betriebenen Gegenstromvergasers beheizt wird. Das teerhaltige Gas des Gegenstromvergasers tritt über einen Ringspalt in das zentrale Rohr ein, in welchem das Rohgas der ersten Stufe absteigend mit dem Kohlenstoff reagiert. Das gereinigte Gas wird am Boden (F) abgezogen [s. Abb. 3.2]. Des Weiteren ist unterhalb des Rostes eine mit Wasser zu befüllende Manschette angebracht, sodass die thermische Energie des Produktgases zur Verdampfung genutzt werden kann, um so der Vergasungsluft Wasserdampf zuzufügen [146].

Ein Verfahren, das auf den Kohleverschwelungsretorten basiert, lässt sich die IG Farben im März 1929 in einer Erfindung von TRAUT zur kontinuierlichen indirekt beheizten Erzeugung von Wassergas patentieren. Ziel der Erfindung ist es, das „Heißblasen“ mit Luft zu vermeiden, da dieses Verfahren für feinkörnige Brennstoffe als ungeeignet angesehen wird. Das Patent enthält zwei Ausführungsformen. Der Vergaser [s. Abb. 3.4] besteht aus mehreren langgestreckten Kammern (A) und dazugehörigen Heizzügen (B). Das Brennstoffbett wird durch Einbauten in mehrere übereinanderliegende Zellen (C) geteilt. In der ersten Variante erfolgt die Unterteilung durch Brennstoff-Verdränger (D), die das Bett teilen und den Brennstoff an die beheizte Wand leiten; zugleich dienen sie dem Abziehen des Wassergases. Durch äußere Einschnürungen (E) zwischen den Verdrängern wird der erhitzte Wasserdampf in das Brennstoffbett eingeleitet. Die zweite Variante sieht die Fertigung aus hitzebeständigem Stahl vor. Durch einen ringförmigen Reaktionsraum verläuft zentrisch ein Rohr (F) zum Abziehen des Produktgases, an welchem konische Einbauten (G,H) angebracht sind, die das Brennstoffbett in einzelne Zellen teilen. Durch diese Ein-

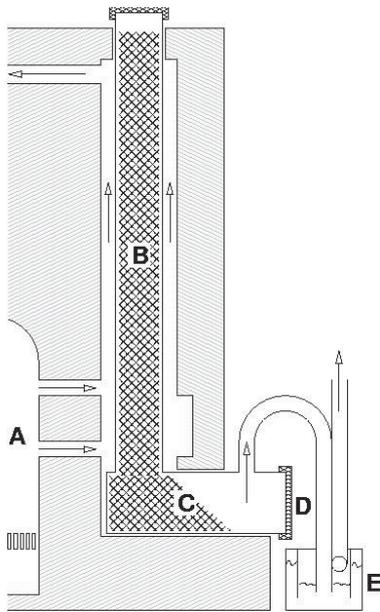


Abbildung 3.1: Skizze des indirekt beheizten Rohrvergaseres von RICHE nach [169]

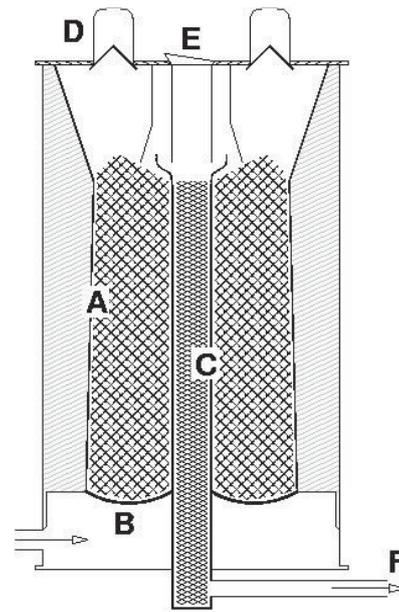


Abbildung 3.2: Skizze des Vergasers von ROWE & BICKERTON mit indirekt beheizter Sekundärreaktionszone nach [146]

bauten wird in abwechselnder Folge Wasserdampf zu- (G) bzw. das Produktgas abgeführt (H) [s. Abb. 3.4] [155].

Ein vergleichbares Verfahren stellt das „Didier-Verfahren“ der Didier-Werke und der BUBIAG dar [s. Abb. 3.3]. Der Brennstoff wird in Vertikalkammern unter Zugabe von Wasserdampf verschwelt und teilweise vergast. Der feste Rückstand wird in dem Umfang, wie es zur Beheizung der Retorten notwendig ist, mit Luft vergast und das Gas verbrannt. Dadurch werden die Ofenkammern auf 1350 °C aufgeheizt, um die Kohlenwasserstoffe der Pyrolyse weitgehend zu zerstören. Das so erzeugte Gas besteht zu ca. 80 % aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid und lediglich aus 2 bis 2,5 % Methan [103].

In [38] werden Daten von ALLNER für die Gaserzeugung bei der kontinuierlichen Verkokung von Braunkohle unter Zugabe von Wasserdampf in der Kokerei der BUBIAG, Kassel, angegeben. Die Konzentration von Kohlendioxid im Produktgas wird durch Waschen auf ca. 6 % herabgesetzt. Des Weiteren werden Daten von SZIGETH für die Gaserzeugung bei der Koksherstellung aus Lignit im indirekt beheizten Schachtofen angegeben.

COFFMAN und HOOVERMAN von der Wright-Malta-Corporation, Ballston, NY, USA, entwickeln in den 70-er Jahren einen Vergasungsprozess, der auf Basis der Energierückgewinnung aus der exothermen Pyrolyse abläuft. Als Reaktortyp wird ein Drehrohr, welches auf der Außenseite im Gegenstrom durch das Produktgas beheizt wird, ausgewählt. Im Versuchsbetrieb treten erhebliche Probleme durch Teerkondensation auf, die zur Zerstörung der Dosierung führen. Die Funktionsweise der Energierückgewinnung aus der Pyrolyse kann nicht nachgewiesen werden [152].

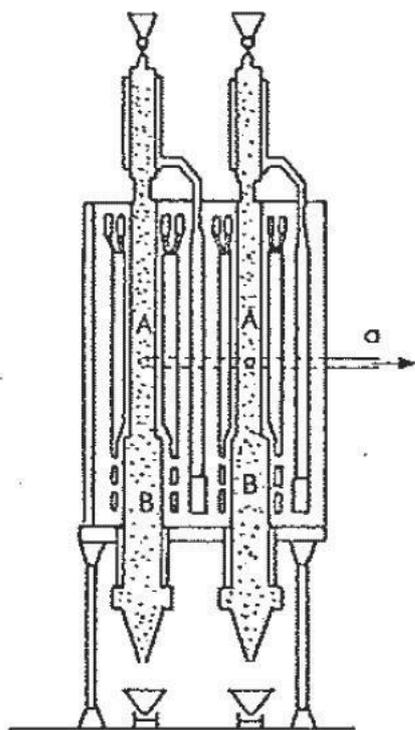


Abbildung 3.3: Verfahrensskizze des Verfahrens der Didier-Werke und der BUBIAG aus [104]

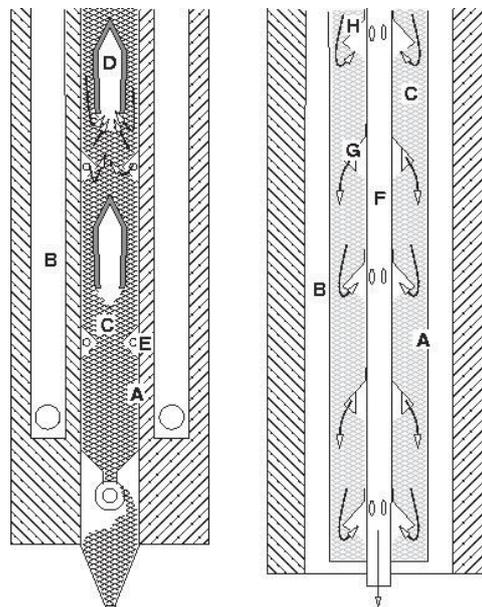


Abbildung 3.4: Verfahrensskizze des Verfahrens von TRAUT nach [155]

MIKESELL et al. berichten über die Pyrolyse und Vergasung von Dung und Sägespänen mit Wasserdampf in einem indirekt beheizten Rührkesselreaktor im Technikumsmaßstab. Der „GERE-Prozess,“ ist ein mehrstufiger Prozess, bestehend aus einer indirekt beheizten Prozessschnecke und einem anschließenden indirekt beheizten rotationssymmetrischen Reaktor mit Rührvorrichtung [s. Abb. 3.5], einer Bauart, wie sie üblicherweise als Horden-trockner eingesetzt wird. Dieser Hordenreaktor kann mehrstufig ausgestaltet sein. Der Prozess wird mittels Gasbrenner beheizt, wobei das durch Sekundärluft abgekühlte Rauchgas einer Brennkammer auf die dem eigentlichen Hordenreaktor vorgelagerte Prozessschnecke und das Gehäuse des Hordenreaktors aufgeteilt wird. Der Hordenboden wird durch einen Ringbrenner indirekt beheizt. Wasserdampf wird als Vergasungsmittel durch die Achse der Rührvorrichtung und die Rührarme, die durch das Schüttbett kämmen, in die Schüttung geleitet. Der Entwurf ist als Vergaser vorgesehen. Es ist aber zu bezweifeln, dass aufgrund des auf die Einleitungsstelle begrenzten Gas-Feststoff-Kontaktes ein erheblicher Vergasungsumsatz erzielt werden kann. Pyrolyse und Vergasung werden getrennt untersucht. Die Betriebstemperatur wird über die Temperatur der Gasphase und der des Feststoffes, gemessen an dem Rühr-Rechen, bestimmt. Es ist anzunehmen, dass die gemessenen Feststoff-Temperaturen im Bereich von 560 °C und 660 °C nicht repräsentativ für den Prozess sind. Für verschiedene Versuche werden alle Daten für eine vollständige Massebilanz angegeben [106].

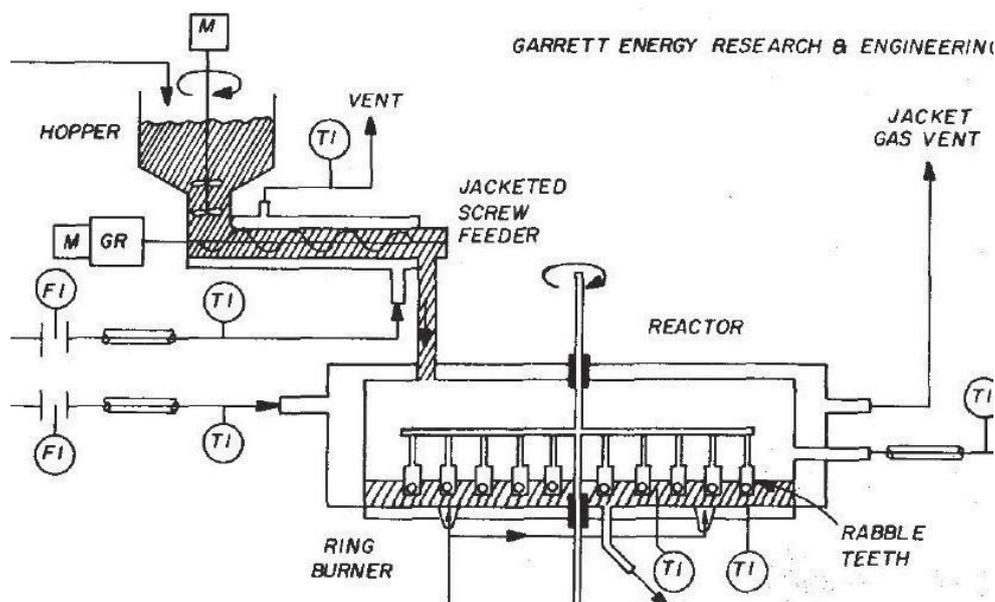


Abbildung 3.5: Verfahrensskizze des GERE-Prozesses aus [106]

MASEK berichtet 1981 über die indirekt beheizte Pyrolyse und Vergasung von Braunkohle in einem umlaufenden geneigten Rohr (Drehrohr). Der Drehrohrvergaser ist als Doppelrohr-Wärmeübertrager ausgeführt und wird durch außerhalb der Anlage erhitzten Stickstoff beheizt; das Anlagenkonzept sieht eine Beheizung durch Helium aus dem HTR vor [101].

SPEICHER untersucht 1983 die indirekt beheizte Vergasung von Rohbraunkohle in einem Drehtrommel-Röhrenvergaser. Die eingesetzte Rohbraunkohle hat einen Wassergehalt von 0,585. Die Vergasung erfolgt bei Temperaturen zwischen 650 °C und 900 °C. In der Anlage, die in ähnlicher Bauart großindustriell zur Trocknung eingesetzt wird, wird gemahlene Rohbraunkohle im Innern der Röhren des von außen beheizten Rohrbündels mit dem der Braunkohle eigenen Wasser vergast [150].

Ein zweistufiges Verfahren mit unterschiedlichen Reaktortypen untersuchen LUCCHESI et al. in den 80-er Jahren zur indirekt beheizten Pyrolyse und Vergasung zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Synthesegases aus Biomasse. Laboruntersuchungen zur Vergasung werden in einem Gleichstrom-Fließbettreaktor bei einer Maximaltemperatur von 850 °C in der Vergasungszone durchgeführt. Des Weiteren wird im Labormaßstab die Vergasung im indirekt beheizten Flugstromreaktor bei 800 °C und 850 °C untersucht. Basierend auf diesen Untersuchungen wird eine Pilotanlage mit einem Biomassestrom von 20 kg/h entworfen und aufgebaut. In einem indirekt beheizten geneigten Rohrreaktor mit Zwangsförderung erfolgt die Pyrolyse bei ca. 500 °C, in einem nachgeschalteten indirekt beheizten Wendelrohr-Flugstromreaktor erfolgt die Vergasung des Pyrolysats bei Temperaturen bis zu 1000 °C [s. Abb. 3.6] [98].

KLOSE et al. entwickeln einen indirekt beheizten Rohrvergaser für feuchte Biomasse, bei dem der Brennstoff in mehreren stehenden Röhren getrocknet, pyrolysiert und teilvergast wird. Die Beheizung erfolgt durch eine innen liegende Brennkammer, bei der ein Teil der

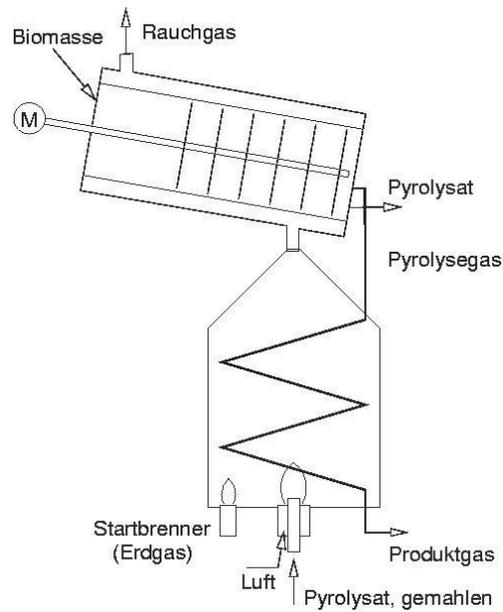


Abbildung 3.6: Skizze des zweistufigen Vergasers der Universität Pisa nach [98]

Rauchgase nach Beheizung der Vergasungszone durch eine Venturidüse als Rezirkulationsgas in die Brennkammer gesaugt wird [s. Abb. 3.7]. Die Temperaturverteilung in den Vergasungsrohren weist aufgrund der Strahlungsbeheizung von der innenliegenden Brennkammer und der thermischen Verluste aussen ein Temperaturgefälle in der Größenordnung von 100 K auf [86].

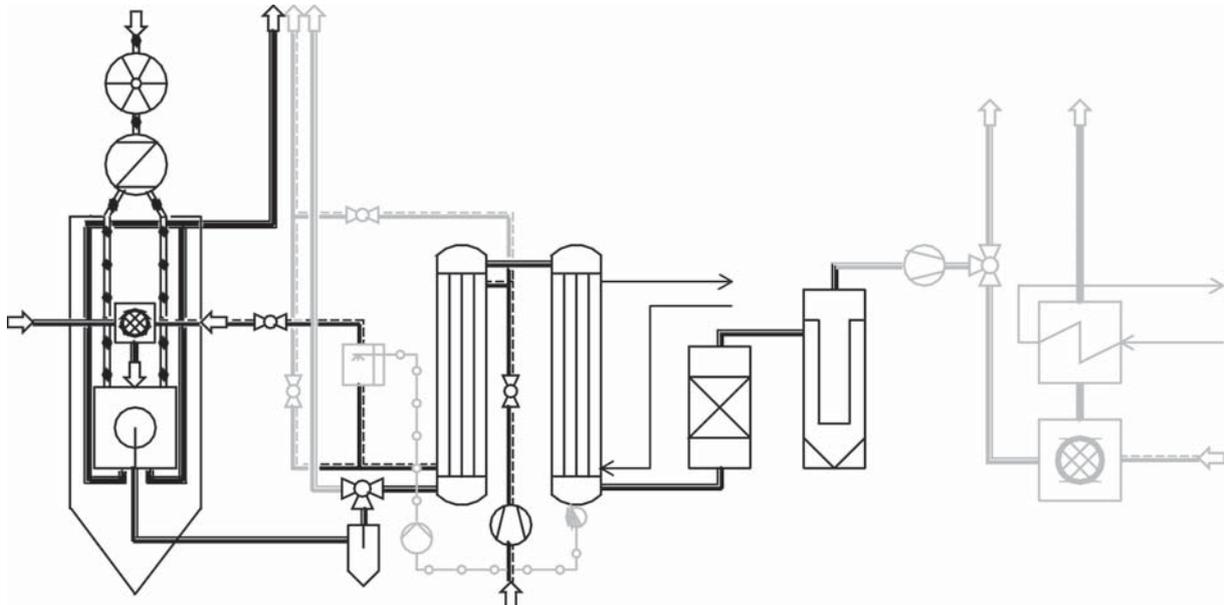


Abbildung 3.7: Verfahrensfießbild des indirekt beheizten Rohrvergasers des Instituts für Thermische Energietechnik, Universität Kassel

Zurückgehend auf eine Entwicklung von FINGER und GÖRTZ baut die Regenerative Energie Wirtschaftssysteme GmbH (REW) einen mehrzügigen Schneckenreaktor mit einer

durch Rauchgase beheizten Eintragsschnecke (1) zur Trocknung und teilweisen Pyrolyse von Holz, einer weiteren unbeheizten Eintragsschnecke (2) für Koks bzw. Pyrolysat und einer durch Brenner und Rauchgase im Gleichstrom beheizten Prozessschnecke (3), welche der weiteren Pyrolyse und teilweisen Vergasung dient [53]. Die Entwicklung an dem Reaktor wird im Jahr 2005 aufgrund unbefriedigender Ergebnisse eingestellt [138].

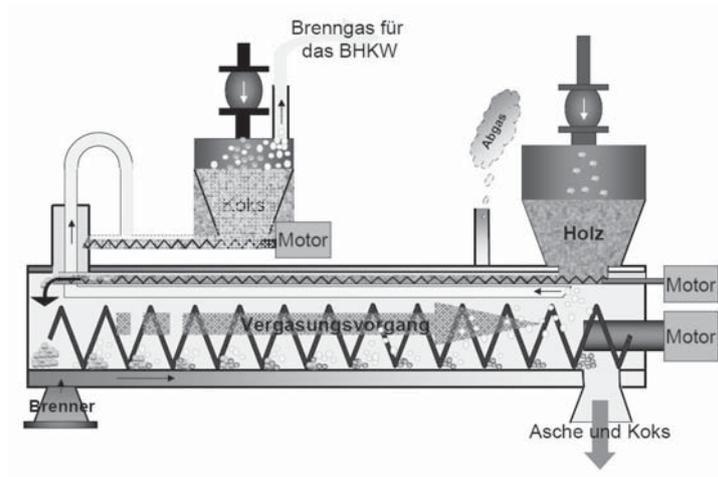


Abbildung 3.8: Skizze des Schneckenreaktors von REW nach dem Patent von FINGER und GÖRTZ [132]

Nach der Einstellung der Arbeiten an dem Schneckenreaktor von FINGER und GÖRTZ entwickelt REW einen zweizügigen Schneckenreaktor mit einer obenliegenden Doppelschnecke zur Trocknung und Pyrolyse der Biomasse und einer darunterliegenden Prozessschnecke mit beheizter Seele zur weiteren Pyrolyse und Vergasung mit Wasserdampf aus der Trocknung und Wasserdampf und Kohlendioxid aus der Pyrolyse. Der Reaktor wird zusätzlich zu der beheizten Seele durch weitere Brenner von außen beheizt [139].

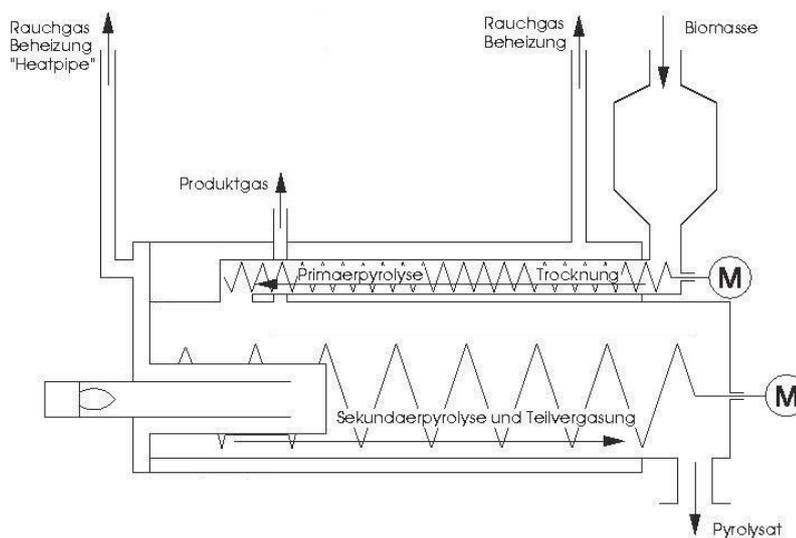


Abbildung 3.9: Skizze des Schneckenreaktors von REW

HO und WIEST entwerfen einen zweistufigen indirekt beheizten Drehrohrreaktor, bei dem die Trocknung und Pyrolyse der Biomasse im einseitig geschlossenen Drehrohr und die Teilvergasung in einer innen liegenden Prozessschnecke mit hohem Füllgrad erfolgt [69]. Es wird 2007 eine technische Anlage konzipiert, jedoch nicht ausgeführt. Versuche mit Klärschlamm werden in einem auf den zweistufigen Prozess umgerüsteten indirekt beheizten Drehrohrreaktor durchgeführt.

Ein Verfahren, das nur teilweise indirekt beheizt ist, stellt das Verfahren des *Viking*-Vergasers der *Biomass Gasification Group* der Technischen Universität Dänemarks (DTU) dar. Die Pyrolyse wird in einem indirekt beheizten Schneckenreaktor durchgeführt, im Anschluss fällt das Pyrolysat im Gleichstrom mit den Flüchtigen der Pyrolyse in einen Schachtreaktor, wo das Pyrolysat ein Schüttbett bildet und als heterogener Reaktionspartner für die Flüchtigen dient, welche dieses von oben nach unten durchströmen. Im freien Bereich des Fallschachtes wird eine Teiloxidation mit Luft durchgeführt [49].

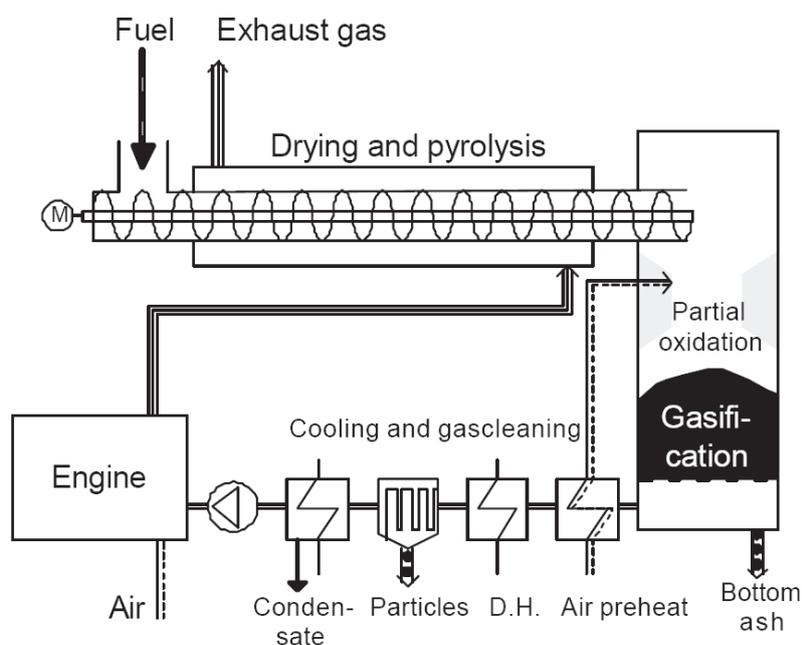


Abbildung 3.10: Skizze des Viking-Vergasers der DTU [49]

Tabelle 3.1: Experimentelle Daten von Anlagen zur indirekt beheizten Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf

Anlage	Brennstoff	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	w	$x_{\text{H}_2,\text{wf}}$	$x_{\text{CO},\text{wf}}$	$x_{\text{CH}_4,\text{wf}}$	$x_{\text{CO}_2,\text{wf}}$	$x_{\text{C}_n\text{H}_m,\text{wf}}$	Quelle
Pisa	Mix aus Haselnuss-	820	0,667	0,521	0,151	0,064	0,197	0,065	[98]
Pisa	schalen, Aprikosen-	850	0,5	0,332	0,296	0,127	0,149	0,094	[98]
Pisa	und Pfirsichkernen	900	0,5	0,462	0,215	0,082	0,181	0,059	[98]

Tabelle 3.2: Chronologisch geordnete Übersicht über Anlagen zur indirekt beheizten Vergasung von Festbrennstoffen mit Wasserdampf

Firma	Erfinder	Jahr	Standort	Funktionsprinzip	Besonderheiten	Quelle
k.A.	Riche	1900	k.A.	Festbett, Gleichstrom	durch Rauchgas indirekt beheizte Retorte	[169]
k.A.	Rowe, Bickerton	1903	Patent	Festbett, Gegenstrom	Luft-Wasserdampf als Vergasungsmittel, mit integriertem, indirekt durch das Festbett beheiztem Sekundärreaktor	[146]
IG Farben	Traut	1929	Patent	Festbett, Gleichstrom	indirekte beheizte Retorte mit gestufter Zugabe von Dampf und Abzug von Gas	[155]
BUDIAG	Didier-Werke	1930	Kassel	Festbett, Gleichstrom	indirekte beheizte Retorte	[103]
Garrett	Mikesell et al.	1978	Versuchsanlage	Rührkessel	indirekte Beheizung der Böden eines mehrbödigen Rührkesselreaktors	[106]
RWTH Aachen	Masek	1981	Dissertation	Drehrohr	indirekte Beheizung des Drehrohrreaktors durch Umströmung mit Helium; Nutzung thermischer Energie des Hochtemperatur-Kernreaktors	[101]
RWTH Aachen	Speicher	1983	Dissertation	Rohrbündel-Drehrohr	indirekte Beheizung des rotierenden Rohrbündels durch Anströmung mit Helium; Nutzung thermischer Energie des Hochtemperatur-Kernreaktors	[150]
Universität Pisa	Lucchesi et al.	1988	Pisa, Italien	Drehrohr, Flugstrom	zweistufiger Prozess mit der Pyrolyse im durch Rauchgas indirekt beheizten Drehrohr und Vergasung im Flugstrom in einer Rohrschlinge, die durch eine Brennkammer verläuft	[98]
Wright-Malta-Corporation	Coffman, Hooverman	1994	k.A.	Drehrohr	indirekte Beheizung durch die Pyrolysegase mittels einer auf das Drehrohr gewickelten Wärmeübertrager-Rohrschlinge	[152]
DTU	Bentzen, Henriksen et al.	1999	Prototyp	Schneckenreaktor und Festbett	indirekt beheizter Schneckenreaktor mit nachgeschaltetem autothermen Festbett zur Teerzerersetzung und für den Feststoffumsatz	[17]
Universität Kassel	Klose, Büttner	2002	Kassel	Festbett	indirekte Beheizung durch Strahlung und Rauchgas	[86]
REW	Finger, Görtz	2005	Menslage	Schneckenreaktor	indirekte Beheizung mittels Brenner	[132]
Universität Kassel	Ho, Wiest	2006	Entwurf	Drehrohr	indirekte Beheizung durch Rauchgas	[69]
REW	Schillingmann, Schillingmann	2007	Menslage	Schneckenreaktor	indirekte Beheizung mittels Brenner und Rohrbrenner	[80]
ASW	Finger & Görtz	2010	Kassel	Schneckenreaktor	indirekte Beheizung mittels Bio-Kohle-Brennkammer	[54]

3.2.2 Zur direkt beheizten Vergasung mittels Wasserdampf

Die allothermen direkt beheizten Verfahren stellen sich als Problem des massegebundenen Transports thermischer Energie dar. Sie arbeiten entweder nach dem Prinzip des Erhitzens des Pyrolysats in einem getrennten Prozessraum, der Verwendung eines heißen oder überhitzten Vergasungs- oder Wälz- bzw. Fluidisierungsgases oder mit einem heißen umlaufenden festen Wärmeträgermaterial.

Die erste Anwendung der Speicherung thermischer Energie im Brennstoffbett stellt das von LOWE vorgeschlagene Heißblasen der Kohle durch Luft und die anschließende Vergasung mit Wasserdampf unter Abkühlung des Brennstoffbetts dar.

Zur kontinuierlichen Wassergaserzeugung schlägt MANNESMANN vor, den Transport der für den Prozess benötigten thermischen Energie über einen Teilstrom des erzeugten Gases zu realisieren. Dieser Teilstrom wird mit Wasserdampf versetzt, in einem Regenerator aufgeheizt³⁰ und dem Prozess wieder zugeführt. Der Regenerator wird wiederum durch die Verbrennung eines Teilstromes des erzeugten Gases beheizt [99].

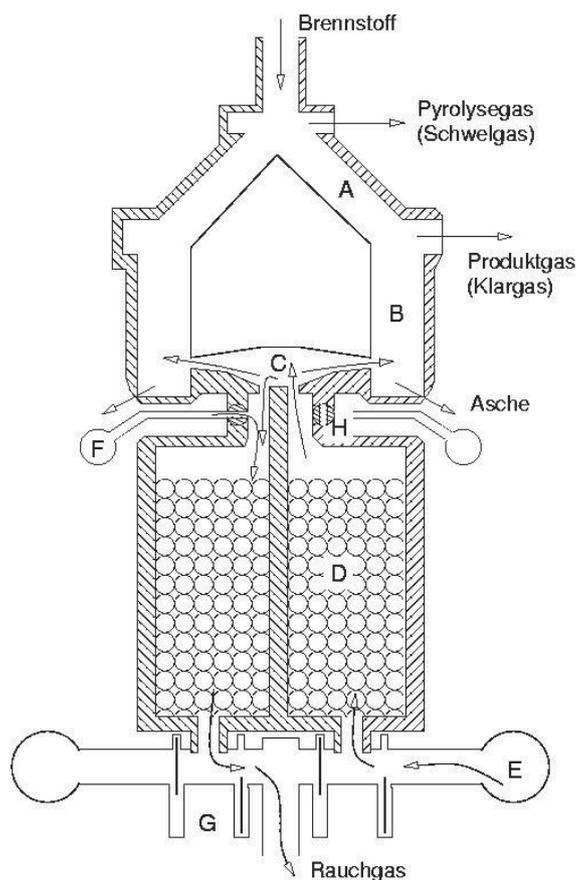


Abbildung 3.11: Skizze des Pintsch-Hillebrand-Vergasers nach [38]

Die Julius Pintsch AG entwickelt 1922 nach HILLEBRAND einen kontinuierlich betriebenen Wassergas-Generator, bei dem die Wärmezufuhr in den Reaktor durch einen Wälz-

³⁰ Das Prinzip des Regenerators wird 1817 von Robert STIRLING im Zusammenhang mit dem *Stirlingmotor* entwickelt.

gasstrom erfolgt [68]. Im Gegensatz zu dem Verfahren von MANNESMANN wird nicht das heiße Gas verwendet, sondern ein Gemisch aus dem abgekühlten Schwel- und Produktgas, welches durch den Regenerator (D) erhitzt wird. Der Vergaser ist als Ringgenerator mit einer aufsteigenden Vergasungszone (B) ausgeführt, oberhalb welcher das Produktgas („Klargas“) abgezogen wird. Es wird gereinigt und mit Wasser gesättigt. Ein Teil des Produktgases durchströmt als Spülgas den Schwelschacht (A) und wird mit dem Pyrolysegas abgezogen, sodass eine Verunreinigung des Produktgases unterbunden wird. Aus dem Pyrolysegas wird der Teer abgeschieden. Das Pyrolysegas und ein Teil des mit Wasser gesättigten Produktgases wird über ein Rohrleitungssystem (E) der einen Regeneratorkammer zugeführt. In einer Vorkammer (C) teilen sich die Gasströme entsprechend der Druckverhältnisse, sodass ein Teilstrom die thermische Energie und das Vergasungsmittel für die Vergasungskammer (B) bereitstellt und der andere Teil in die zweite Regeneratorkammer strömt und diese durch die Verbrennung mit Luft aus der „Windleitung“ (F) beheizt. Die Anlage wird durch Schieber (G,H) gesteuert [38].

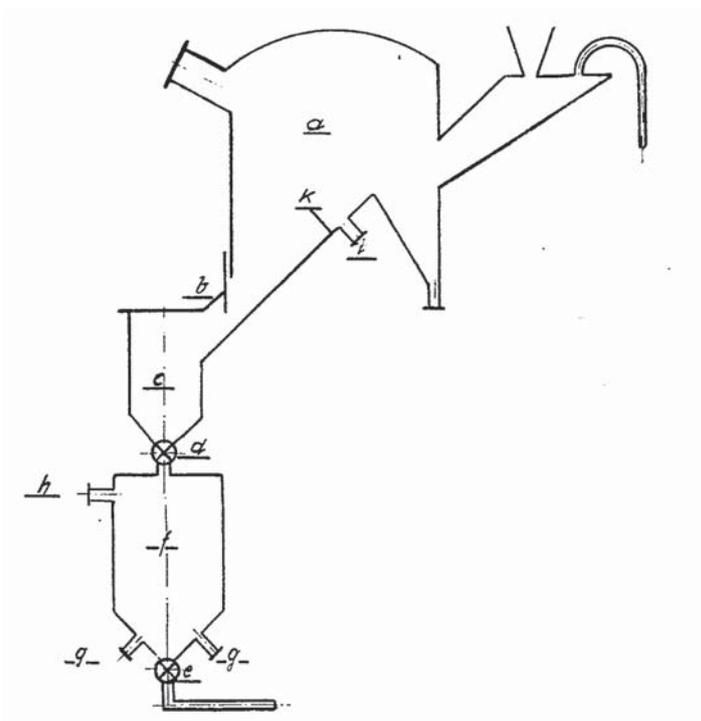


Abbildung 3.12: Skizze des Verfahrens der Werschen-Weißenfels-Braunkohlen AG aus [166]

Einen anderen Weg wählt die Werschen-Weißenfels-Braunkohlen AG (WWB-AG), bei deren Verfahren von 1932 in dem einen Prozessraum der staubförmige Brennstoff heigeblasen und der heiße Brennstoff in einem weiteren mit Wasserdampf teilvergast wird. Der nichtvergaste Brennstoff wird mit frischem Brennstoff erneut aufgegeben [s. Abb 3.12] [166, 38].

Nach PATTENHAUSEN wird in den 30-er Jahren die Pyrolyse und Teilvergasung von Braunkohle im zweistufigen Verfahren durchgeführt, welches direkt mit im externen Dampferzeuger und -Überhitzer erzeugtem Dampf als Vergasungsmittel betrieben wird.

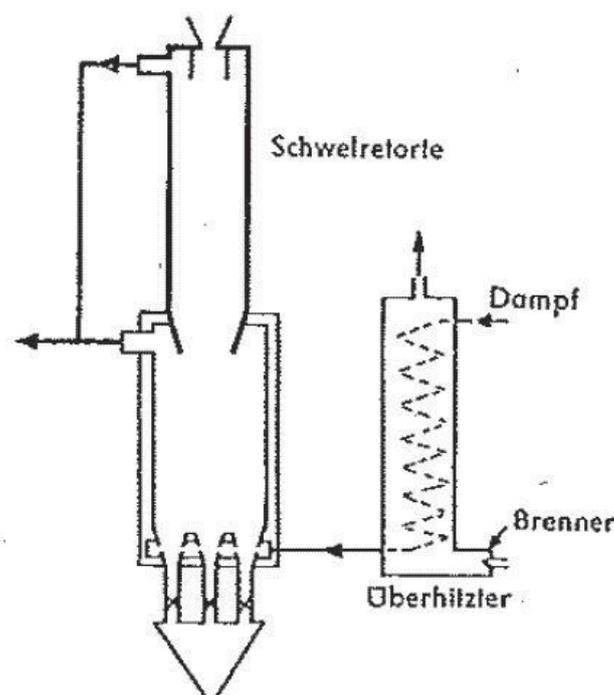


Abbildung 3.13: Skizze des Verfahrens von PATTENHAUSEN aus [104]

Bei dem Verfahren gibt es hinsichtlich der Effektivität des Verfahrens die gleichen Unzulänglichkeiten wie bei den indirekt beheizten Verfahren seinerzeit, sodass eine Verwendung für den nicht umgesetzten festen Reststoff gefunden werden muss. Der mit 1000 bis 1300 °C heiße Dampf wird im Gegenstrom in die untere Reaktorkammer eingeleitet. Die entstandenen Gase und der Überschussdampf werden sowohl oben aus der Vergasungsreaktorkammer als auch oben aus der darüberliegenden Pyrolysereaktorkammer abgezogen [103]. Durch diese Betriebsweise werden die stark mit Kohlenwasserstoffen belasteten Pyrolysegase mit den Vergasungsgasen vermischt, was zu einem Gas mit hohem Anteil kondensierbarer Kohlenwasserstoffe führen dürfte.

Ein Verfahren, welches einen Pyrolysekoks zur weiteren Verbrennung und die Flüchtigen der Pyrolyse als Produkt erzeugt, wird an der Universität von Twente, Niederlande, entwickelt. Das Verfahren ist vom Prinzip der Realisierung interessant, obwohl es als reiner Pyrolysator entworfen ist. Die Zugabe eines Vergasungsmittels wäre allerdings denkbar. JANSE et al. untersuchen die Pyrolyse von Biomasse in einem mittleren rotierenden Kegel (B), wobei das Pyrolysat durch Fliehkräfte über ein Labyrinth in dem Wandungsaufbau aus den Kegeln (A,B,C) in eine äußere Verbrennungswirbelschicht (D) befördert wird. Heißes Bettmaterial wird über einen Syphon mit Steigleitung (E) und einen Zyklon (F) zur Beheizung der Pyrolysezone in den feststehenden inneren Kegel (A) befördert [73].

Von MÜHLEN wird das Verfahren der *gestuften Reformierung* entwickelt, welches von der D.M.2 Verwertungstechnologien (D.M.2), Herten, vermarktet wird. In dem Konzept wird die Biomasse lediglich pyrolysiert, und auf die Vergasung des Feststoffs wird verzichtet.

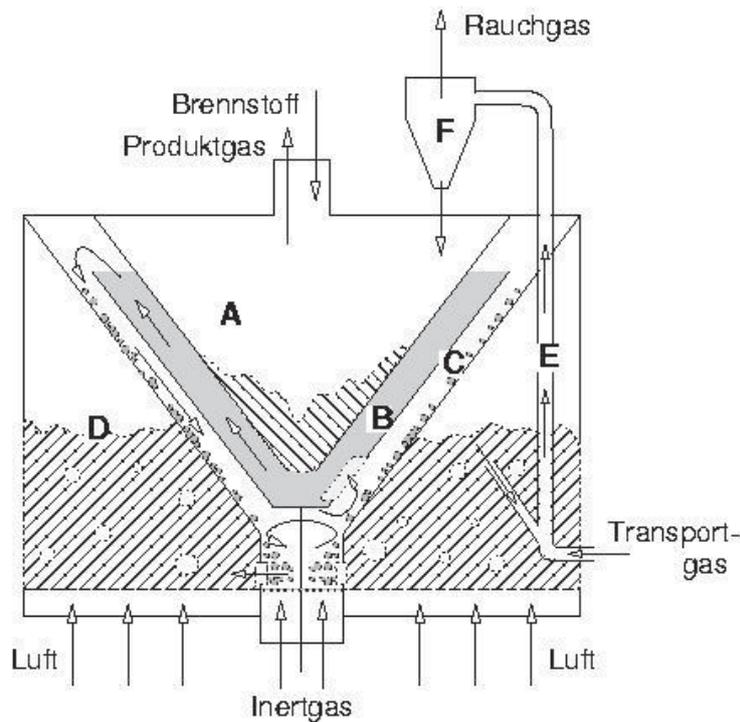


Abbildung 3.14: Prinzipskizze des Verfahrens der Universität Twente nach [73]

Tabelle 3.3: Experimentelle Daten von Anlagen zur direkt beheizten Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf

Anlage	Brennstoff	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	w	$x_{\text{H}_2,\text{wf}}$	$x_{\text{CO},\text{wf}}$	$x_{\text{CH}_4,\text{wf}}$	$x_{\text{CO}_2,\text{wf}}$	$x_{\text{C}_n\text{H}_m,\text{wf}}$	Quelle
Pintsch	Braunkohlen-Briketts	k.A.	k.A.	0,542	0,336	0,004	0,101	–	[38]
Pintsch	Braunkohlen-Briketts	k.A.	k.A.	0,523	0,408	0,01	0,044	–	[38]
D.M.2	Grünschnitt	k.A.	0,2–0,5	0,334	0,243	0,159	0,274	–	[149]
D.M.2	Grünschnitt	k.A.	0,2–0,5	0,411	0,174	0,098	0,276	0,040	[149]

Es finden in einem Dampfreformer Gasphasenreaktionen, bzw. die Vergasung des aus der Gasphase entstehenden Kohlenstoffs, statt. Die *gestufte Reformierung* wird in vier Prozessräumen realisiert, von denen zwei zur Durchführung des Prozesses zur Umsetzung der Biomasse dienen und zwei zur Beheizung eines festen Inertstoffs, der dem Transport thermischer Energie dient. Von oben nach unten besteht eine Anlage der gestuften Reformierung aus einem Vorwärmer (A) für den Inertstoff, einem Reformer (B) und einem Pyrolyse (C). In dem Vorwärmer wird der inerte Feststoff durch Rauchgase erhitzt und fällt durch eine Schleuse in den Reformer, wo er eine Schüttung bildet. In diesem Prozessraum werden die flüchtigen Produkte der Pyrolyse mit Dampf reformiert. Durch eine weitere Schleuse fällt der Inertstoff in den Pyrolyse, in dem die Biomasse pyrolysiert wird. Die Flüchtigen der Pyrolyse steigen durch die Schleuse in den Reformer

auf, während der Feststoff mit dem Inertstoff abgezogen, von diesem getrennt und in einer Brennkammer (D) verbrannt wird. Mit dem Rauchgas der Verbrennung wird der Inertstoff im Vorwärmer beheizt [37]. Eine Pilotanlage ist in Herten errichtet worden.

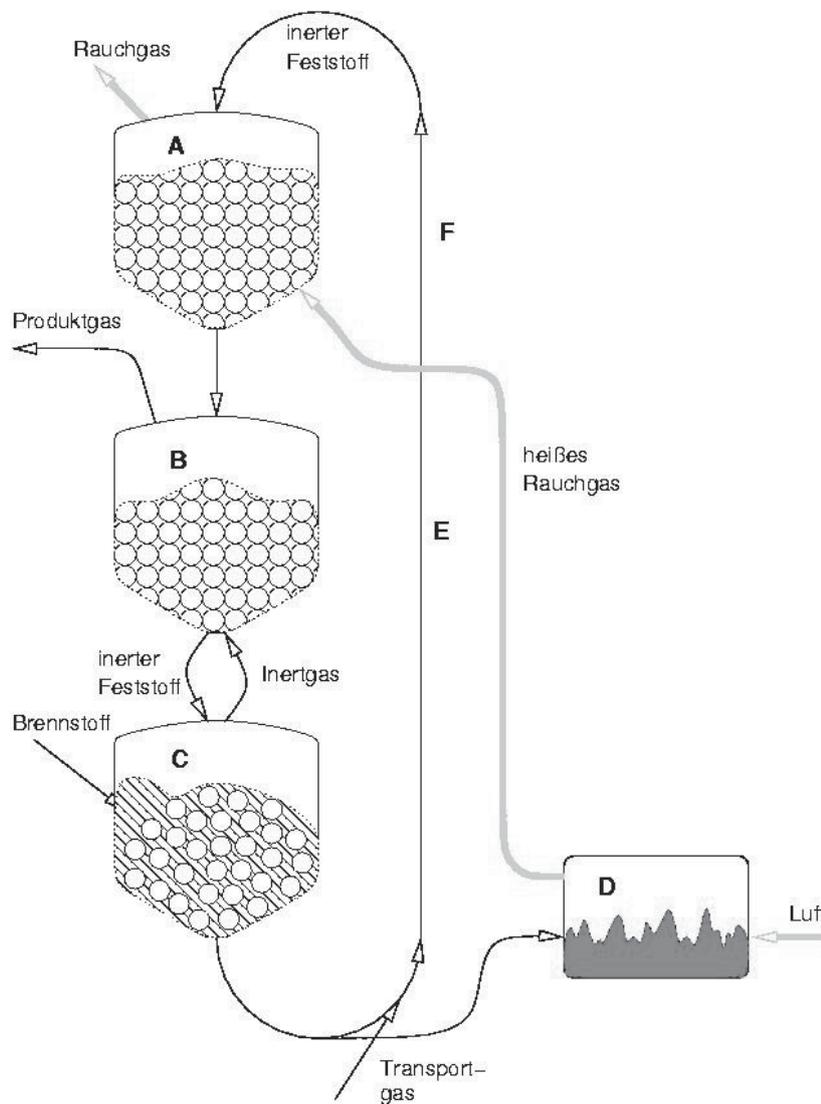


Abbildung 3.15: Prinzipskizze der *gestuften Reformierung* nach [37]

Tabelle 3.4: Chronologisch geordnete Übersicht über Anlagen zur direkt beheizten Vergasung von Festbrennstoffen mit Wasserdampf

Firma	Erfinder	Jahr	Standort	Funktionsprinzip	Besonderheiten	Quelle
Julius Pintsch AG	Hillebrand	1922	Hamburger Gaswerke GmbH	Festbettvergaser	Gegenstromreaktor mit Gasaustritt oberhalb der Vergasungszone (Klar- gas) und oberhalb des Bettes (Schwelgas), Beheizung durch thermische Energie eines mit Wasserdampf versetzten Teilstromes des Pyrolysegases	[38, 153]
WWB-AG	k.A.	Halle	1932	Fallstrom	In erstem Prozessraum erfolgt das Heißblasen des feinkörnigen Brennstoffs, welcher in einer durch eine Schleuse abgetrennten Gasungskammer mit Wasserdampf vergast wird.	[166]
k.A.	Pattenhausen	[1935]	k.A.			[104]
Universität Twente	Janse et al.	1999	k.A.	Fließbett	Durch Strahlung beheizter rotierender Korus zur Pyrolyse über einem autothermen stationären Wirbelbett des Pyrolyseats.	[73]
D.M.2	Mühlen	2000	Herten	Fließbett	Der Prozess wird in vier Prozessräumen realisiert. Die thermische Energie zur Pyrolyse wird mittels eines festen Inertstoffs eingebracht, dieser wird durch die Rauchgase aus der Verbrennung des Pyrolyseats erwärmt.	[37]

3.3 Experimentelle Untersuchungen zur indirekt beheizten Vergasung von Biomasse im Festbett

Die indirekt beheizte Vergasung von Biomasse im Festbett wird nur von wenigen Autoren untersucht. Das mag daran liegen, dass der Wärmetransport im Schüttbett als zu gering angesehen wird; so vertritt MEUNIER die Auffassung, dass „*die Außenheizung [...] für feste Brennstoffe ungünstig [ist]; einmal weil diese schlechte Wärmeleiter sind, dann, weil die als Wandmaterial geeigneten Stoffe selten gleichzeitig gute Wärmeleiter und genügend feuerbeständig sind*³¹“. Obgleich die technische Entwicklung bei den metallischen und nicht-metallischen Werkstoffen weit fortgeschritten ist, zeigt sich, dass es sich bei den indirekt beheizten Verfahren (s. Abs. 3.2.1) meist um Hochtemperaturpyrolyse mit lediglich geringem Vergasungsumsatz handelt.

Tabelle 3.5: Experimentelle Untersuchungen zur Vergasung von fester Biomasse mit Wasserdampf im Festbett

Forscher	Institut	Verfahren	Maße	Quelle
Coffman	Wright-Malta Corp.	Elektrisch beheizter liegender Gleichstrom-Rohrreaktor mit kontinuierlicher Förderung	L = 3048 mm D _i = 50,8 mm	[33]
Lucchesi, Maschio et al.	Dipartimento di chimica e chimica industriale, Università di Pisa, Dipartimento di chimica e chimica industriale, Italien	Gleichstrom-Fließbettreaktor	k.A.	[98]
Bakhshi, Kattikaneni et al.	Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Canada	Elektrisch beheizter Festbett-Mikroreaktor (1 g)	L = 400 mm D _i = 11,5 mm	[79]
Chaudhari et al.	Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Canada	Elektrisch beheizter Festbett-Mikroreaktor (1 g)	L = 450 mm D _i = 11 mm	[31]
Ferdous et al.	Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Canada	Elektrisch beheizter Festbett-Mikroreaktor (1 g)	L = 550 mm D _i = 11 mm	[35]
Hofmann	am Institut für Thermische Energietechnik, Universität Kassel	Elektrisch beheizter Festbettreaktor (1 kg)	L = 2000 mm D _i = 82,5 mm	[70]

COFFMAN berichtet im Rahmen der Entwicklung eines indirekt beheizten Drehrohrvergasers (s.o.) über Versuche in einem kontinuierlich betriebenen indirekt beheizten Rohrreaktor. Als Biomasse kommt weiße Pinie mit einem Wassergehalt von ca. 0,45 zum Einsatz. Die Prozessbedingungen werden mit 593 °C (1100 °F) und 14–20 bar (200–300 psi) ange-

³¹ Jaques Meunier in: Vergasung fester Brennstoffe und oxydative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen – Theoretische Grundlagen und industrielle Anwendung der oxidativen Brennstoffumwandlung, zweites Kapitel, Abschnitt 2.1 Thermische Gesichtspunkte S. 15 4. Absatz [104].

geben. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form einer generalisierten Reaktionsgleichung „ $4\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 + 29\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C} + 10\text{CH}_4 + 6\text{H}_2 + 2\text{CO} + 11\text{CO}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$ “. Durch diese Auswertemethode ergeben sich Fehler, die sich beim Wassergehalt der Biomasse auf einen Absolutwert von 0,025 quantifizieren lassen [33].

BAKHSI et al. berichten über die Vergasung von kohlenstoffhaltigen Rückständen aus der Veredlung von Bio-Öl. Der Rückstand aus zwei unterschiedlichen Veredlungsverfahren wird bei Temperaturen zwischen 600–800 °C mit Dampf vergast. Der Focus der Untersuchung von BAKHSI et al. liegt auf dem Nachweis des Einflusses eines Katalysators auf die Reaktivität eines Kohlenstoffrückstandes. Dazu wird die Vergasung des Kohlenstoffs aus der Vakuumpyrolyse von Öl mit der der katalytischen Pyrolyse von Öl mit Wasserdampf untersucht. Allerdings weisen die Daten für die Vergasung des Kohlenstoffs aus der Vakuumpyrolyse ein Verhältnis der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit $\frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{C}}} = 0,39$ und $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{C}}} = 1,45$ auf, was Verhältnisse sind, die keinem bekannten Brennstoff entsprechen, sodass von einer Vergasung unter Einfluss von Sauerstoff ausgegangen werden muss. Die Ergebnisse der Untersuchung werden daher nicht berücksichtigt [79].

LUCCHESI et al. berichten über die Pyrolyse und Vergasung von verschiedener Biomasse mit Wasser in einem indirekt beheizten Fließbettreaktor. Untersucht werden Olivenschalen, Weizenstroh, Eichenholz und Haselnuss-Schalen im Temperaturbereich von 750–850 °C. Die Gaszusammensetzung des Produktgases zeigt keine wesentliche Abhängigkeit von der untersuchten Biomasse. Für Verhältnisse von Wasser zu Biomasse von 0,1 bis 4,5 bei Temperaturen von 820 °C und 850 °C wird die erzielte Gaszusammensetzung der Vergasung von Haselnuss-Schalen mitgeteilt. [98]

CHAUDHARI et al. berichten über die Pyrolyse und Vergasung von Biomasse-Pyrolysat mit Wasserdampf im Festbett eines indirekt beheizten Rohrreaktors im Labormaßstab. Als Pyrolysat (pyr) wird ein Produkt von ENSYN Technologies Inc., Ottawa, eingesetzt. Der Kohlenstoffgehalt beträgt 0,7638 und der Aschegehalt 0,031. In Batchbetrieb wird die Abhängigkeit von der Vergasungstemperatur und dem spezifischen Dampfstrom ($\phi_D/(m_{\text{pyr}}t)$) sowie von der Reaktionszeit ermittelt. Für eine Vergasungstemperatur von 700 °C werden der Umsatz, Gasausbeute und die Gaszusammensetzung für einen spezifischen Dampfstrom in Bezug auf die Ausgangsmasse an Pyrolysat von 0–15 $\frac{\text{g}(\text{H}_2\text{O})}{\text{g}(\text{pyr})\text{h}}$ untersucht [s. Abb. 3.16]. Die gleichen Daten werden für die Pyrolyse des Ausgangsmaterials im Temperaturbereich von 700–800 °C sowie für die Vergasung mit spezifischen Dampfströmen zwischen 2,5 und 10 $\frac{\text{g}(\text{H}_2\text{O})}{\text{g}(\text{pyr})\text{h}}$ im Temperaturbereich von 650–800 °C ermittelt. Dargestellt sind die Ergebnisse für einen spezifischen Dampfstrom von 2,5 $\frac{\text{g}(\text{H}_2\text{O})}{\text{g}(\text{pyr})\text{h}}$ [s. Abb. 3.16].

Es zeigt sich, dass der spezifische Dampfmassestrom, sofern eine hinreichende Vergasungstemperatur erreicht wird, bis zu spezifischen Dampfströmen von 5 $\frac{\text{g}(\text{H}_2\text{O})}{\text{g}(\text{pyr})\text{h}}$ den dominanten Einfluss auf die Gaszusammensetzung hat. Bei einer weiteren Zunahme des spezifischen Dampfstroms tritt nur noch ein geringer Einfluss auf die Gaszusammensetzung auf. Die

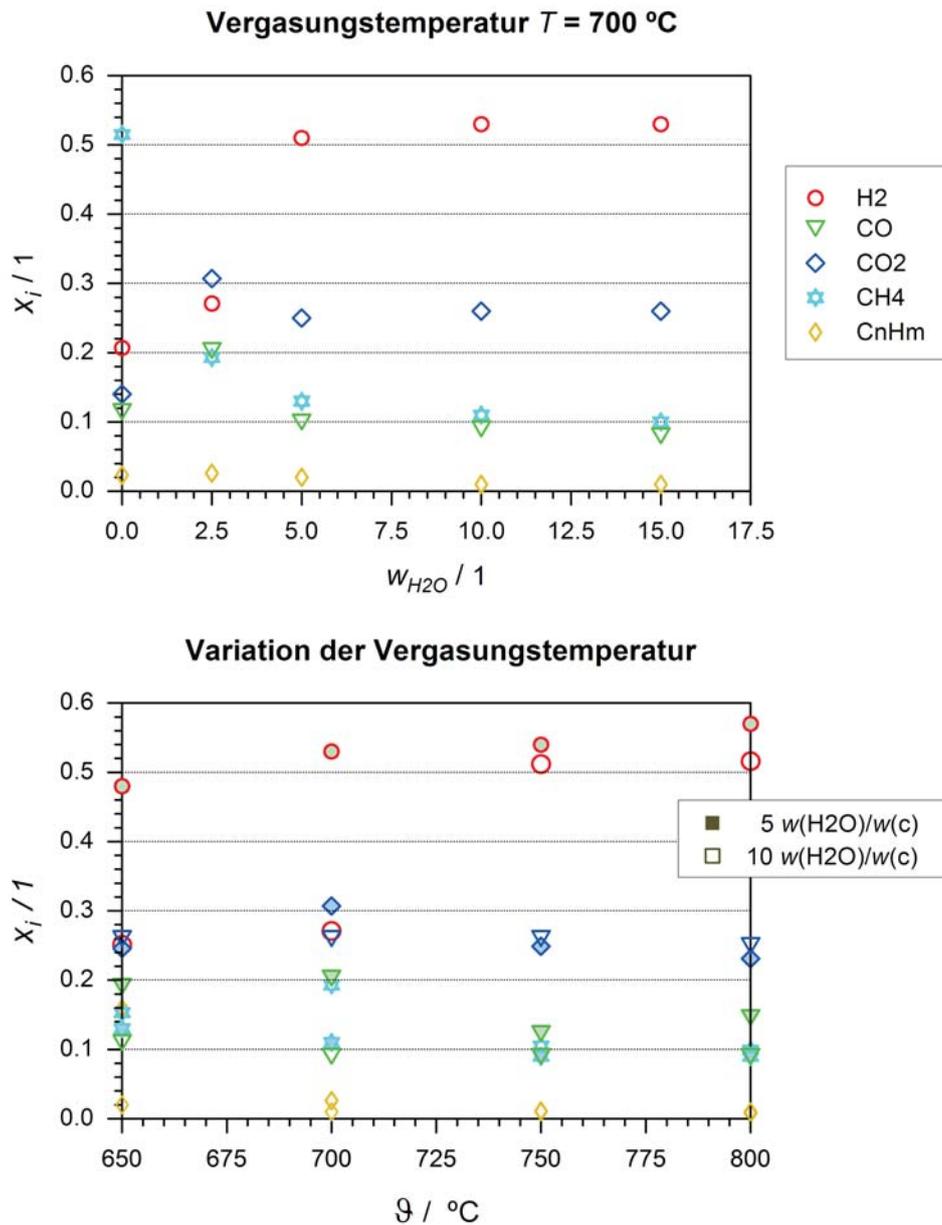


Abbildung 3.16: Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases aus der Pyrolyse und Vergasung in Abhängigkeit des Dampfstromes und der Temperatur für Biomassepyrolysat nach CHAUDHARI et al. [31]

Umsatzgeschwindigkeit und das erzeugte Gasvolumen steigen gleichermaßen mit der Temperatur und dem spezifischen Dampfstrom, jedoch nimmt der Einfluss des Dampfstroms oberhalb von $5 \frac{g(H_2O)}{g(pyr)h}$ deutlich ab [31].

HOFMANN hat in dem indirekt beheizten Rohrreaktor des Instituts für Thermische Energietechnik, Universität Kassel, die Vergasung verschiedener landwirtschaftlicher Biomasse mit Wasserdampf untersucht. Dabei werden die Trockengutlinien unter Zugabe von Wasserdampf und die Feuchtgutlinien mit ihren gebundenen Wasser bei Temperaturen zwischen 810 °C und 935 °C vergast. Es zeigt sich, dass der untere Heizwert des trockenen

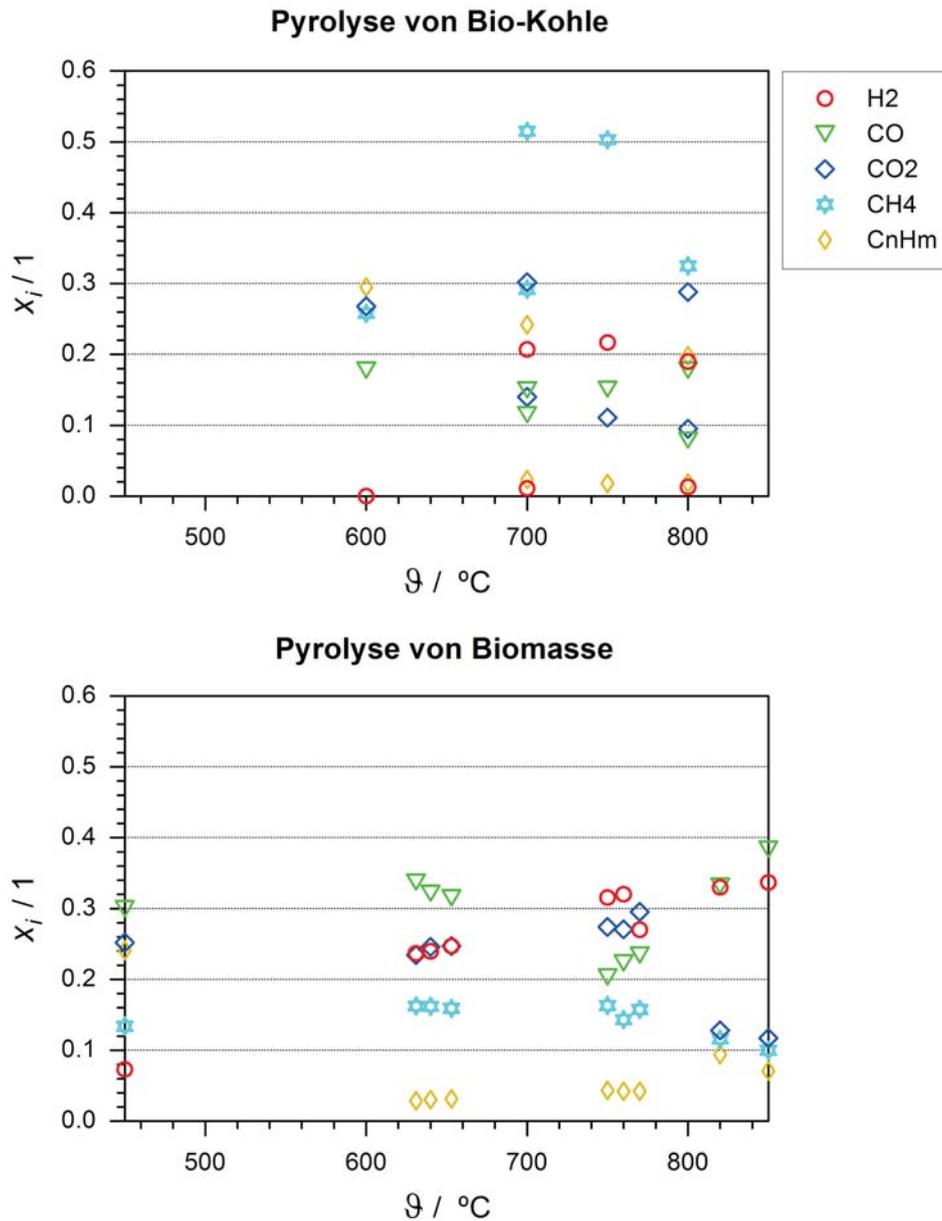


Abbildung 3.17: Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases aus der Pyrolyse in Abhängigkeit der Temperatur für Bio-Kohle nach SPEICHER, BAKHASHI und CHAUDHARI [150, 79, 31] sowie für Biomasse nach LUCCHESI, MIKESSELL und KAUFMANN [98, 31, 80]

Produktgases, welcher für die energetische Nutzung relevant ist, in dem gesamten untersuchten Bereich nahezu konstant ist. Er schwankt um einen Mittelwert von $10,7 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$ mit $\pm 9\%$. Auch der Stoffmengenanteil an Wasserstoff im trockenen Produktgas ist mit $x_{\text{H}_2, \text{net}, \text{wf}} = 0,535^{+0.023}_{-0.036}$ nahezu konstant [70].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Wasserstoffanteil des wasserfreien Produktgases mit dem Wassergehalt des Einsatzstoffes bzw. dem Wasserdampf-Partialdruck steigt. LUCCHESI stellt eine Zunahme des Wasserstoffanteils um 20–30 % Volumenanteil bei Zugabe von Wasser als Vergasungsmittel fest. Dieser Einfluss nimmt mit zunehmen-

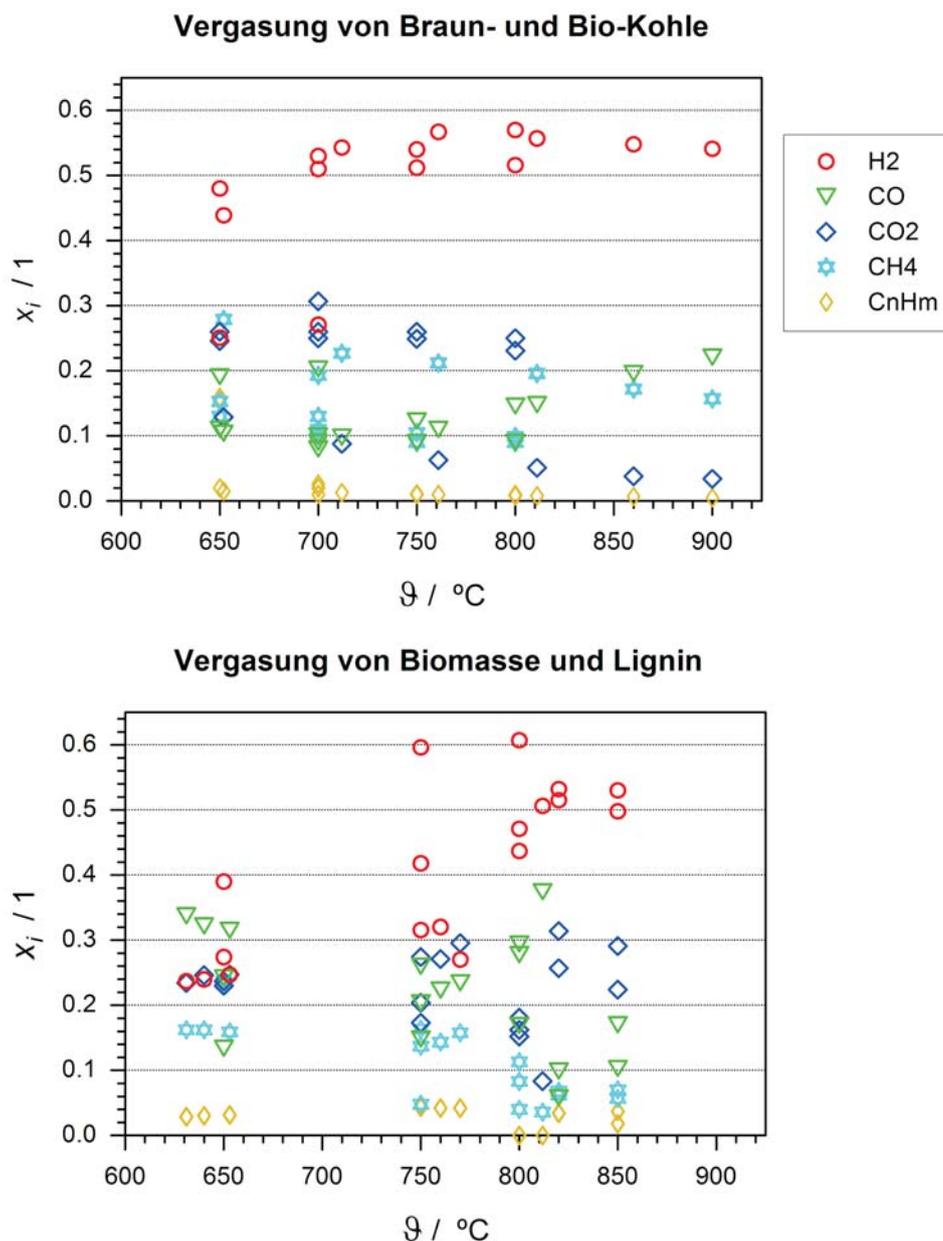


Abbildung 3.18: Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases aus der Vergasung in Abhängigkeit der Temperatur nach LUCCHESI, CHAUDHARI und KAUFMANN [98, 31, 80]

dem Wassergehalt bzw. Wasserdampf-Partialdruck stark ab. Bei Erreichen einer Initialemperatur steigt der Wasserstoffanteil in ähnlichem Maße an, wie dies bei Zugabe von Wasser als Vergasungsmittel zu beobachten ist; bei weiterer Temperatursteigerung wirkt sich diese nur noch gering steigernd auf den Wasserstoffanteil aus. Bei Temperaturen zwischen 750–850 °C werden, abhängig von dem Einsatzstoff, bei hinreichend hohem Wasserdampf-Partialdruck Wasserstoffanteile von 50–60 % (Vol.) im Produktgas erzielt.

Der Anteil der Kohlenwasserstoffe am Produktgas sinkt mit steigender Temperatur. Durch Zugabe von Wasser zum Prozess sinkt der Anteil an Kohlenwasserstoffen, hierbei gilt das Gleiche wie für Wasserstoff, und zwar dass der Einfluss mit zunehmendem Wassergehalt

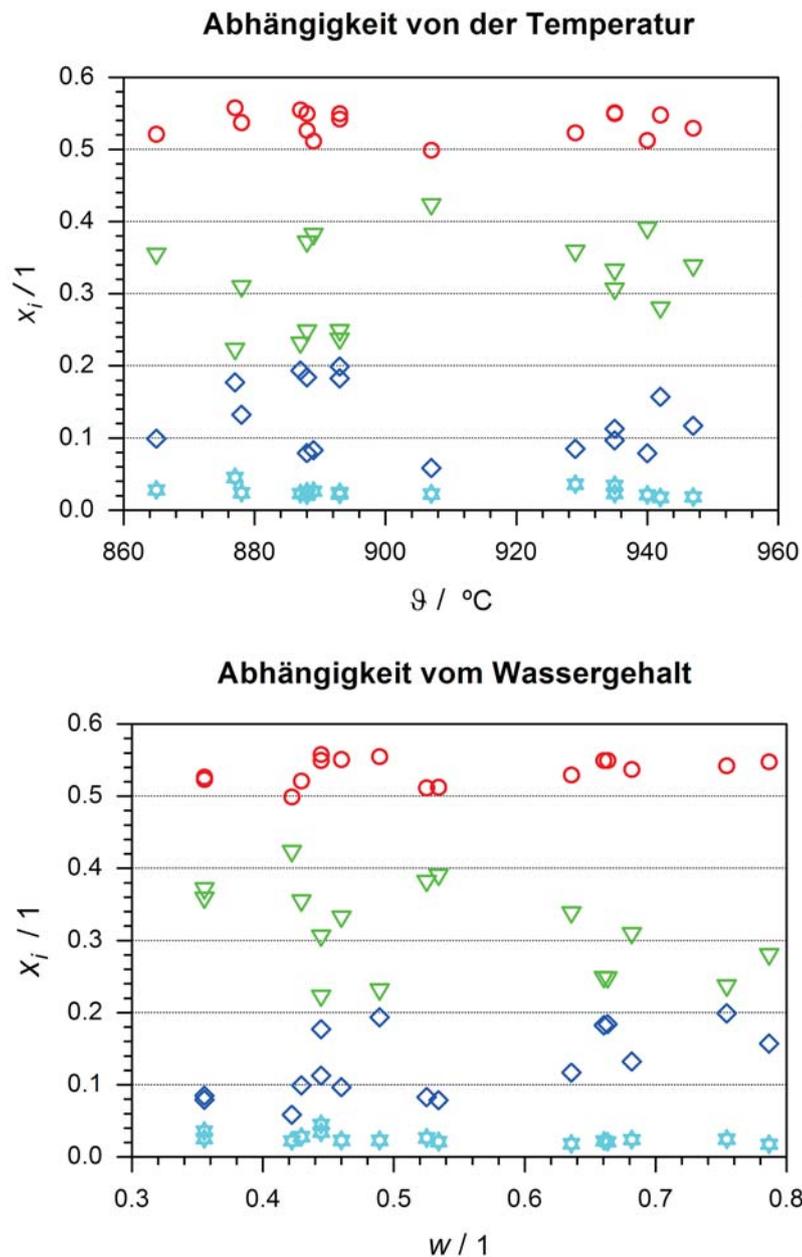


Abbildung 3.19: Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases aus der Vergasung landwirtschaftlicher Biomasse, Trockengut mit Dampf und Feuchtgut, in Abhängigkeit der Temperatur und dem Wassergehalt nach HOFMANN [70]

bzw. Wasserdampf-Partialdruck stark abnimmt. Während FERDOUS et al. bei der Pyrolyse von Pyrolysat Methananteile des Produktgases von über 50 % (Vol.) ermittelt, betragen die Methananteile bei der Vergasung mit dem minimalen Dampfstrom zwischen 10 und 20 % (Vol.). Bei der Vergasung von Haselnuss-Schalen mit einem Wassergehalt von 0,1 ermittelt LUCCHESI Methananteile zwischen 10 und 15 % (Vol.).

Bezüglich der Anteile an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid lässt sich anhand der Vergasungsversuche mit Lignin durch FERDOUS et al. und mit Haselnuss-Schalen durch LUCCHESI die Zunahme von Kohlenmonoxid, dementsprechend die Abnahme von Kohlen-

dioxid, mit steigender Temperatur und die Zunahme von Kohlendioxid, dementsprechend die Abnahme von Kohlenmonoxid, mit dem Wassergehalt bzw. Wasserdampf-Partialdruck zeigen.

3.4 Zur thermodynamischen Modellierung von Vergasungsprozessen mittels des thermodynamischen Gleichgewichts

Bei der Modellierung von thermochemischen Prozessen unter Berücksichtigung des thermodynamischen Gleichgewichts werden zum einen hinsichtlich der Bilanzgrenzen der Gleichgewichtsbetrachtung und zum anderen hinsichtlich der mathematischen Methode der Berechnung des Gleichgewichts unterschiedliche Ansätze verfolgt³².

Obwohl Modelle auf Basis der Reaktionskinetik in der Lage sind, detailliertere Informationen über den modellierten Prozess zu liefern [125], werden Gleichgewichtsmodelle vielfältig, insbesondere für Parameterstudien und Vergleiche von Reaktortypen, und für verschiedenste Reaktortypen eingesetzt. Für die Verwendung von Gleichgewichtsmodellen spricht, dass sie ohne kinetische Daten auskommen, welche häufig nur unzulänglich bekannt sind und nur mit erheblicher Unsicherheit bestimmt werden können. Kinetische Ansätze nach einem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus, wie sie für die Feststoffvergasung, z.B. von BARRIO und HUSTAD [13], MERMOUD [102] und von KLOSE und WÖLKI [88], vertreten werden, bedürfen der Kenntnis über die reaktive Oberfläche des zu vergasenden Feststoffs. Selbiges gilt für die heterogen katalysierte Degradation der Kohlenwasserstoffe am Promotor Aktivkohle oder vergleichbarer kohlenstoffhaltiger Feststoffe am Beispiel von Methan, z.B. von MURADOV et al. [111], von Ethan und Propan, von PINILLA et al. [122], von Propen durch JAKAB et al. [72], von Butan durch YOON et al. [170] und von Pyrolysegas durch BOROSON [21] untersucht. Im Gegensatz zur Vergasung wird bei der Degradation der Kohlenwasserstoffe Kohlenstoff an dem Promotor abgeschieden. Diese Problematik zu modellieren, entfällt bei der Gleichgewichtsmodellierung.

GUMZ schlägt zur Analyse autothermer Gleichstrom-Festbettvergaser mittels einer Gleichgewichtsbetrachtung vor, anstelle der in der Vergasungszone messbaren Temperatur die durch die Energiebilanz zu berechnende Temperatur als Bezug zu wählen, da die gemessene Temperatur nicht die für die Vergasung relevante Feststofftemperatur, sondern die den endothermen Reaktionsprozess beheizende Gastemperatur sei [59]. Mit Referenz auf GUMZ wird die Modellierung von autothermen Gleichstrom-Festbettvergasern vielfältig angewandt.

Zur Berechnung des Gleichgewichts werden zwei verschiedene Rechenwege verfolgt. Zum einen wird die notwendige Anzahl unabhängiger Bruttoreaktionsgleichungen aufgestellt und der Umsatzgrad dieser mittels Reaktionslaufzahlen beschrieben. Durch iterative oder numerische Lösungsverfahren wird die Kombination der Reaktionslaufzahlen ermittelt, bei

³² Vgl. GASSNER [46] und BRUNO

der die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist. Auf diese Methode wird mit Verweis auf die *Reaktionslaufzahlen* Bezug genommen³³. Zum anderen werden die Elementbilanzen für die beteiligten Stoffe aufgestellt und die Zusammensetzung, die die Gleichgewichtsbedingung erfüllt, numerisch unter Erfüllung der Elementbilanz bestimmt. Auf diese Methode wird mit Verweis auf den *Bilanzansatz* Bezug genommen³⁴.

CHEN und GUNKEL verwenden einen Gleichgewichtsansatz zur Auslegung des Betriebspunktes hinsichtlich der Vergasungsluftmenge in Bezug zum Einsatzstoff eines Gleichstrom-Festbettvergasers. Die Modellierung erfolgt kinetisch [32].

ZAINAL et al. wenden ein Gleichgewichtsmodell mittels Reaktionslaufzahlen zur Beschreibung eines autothermen Gleichstrom-Festbettvergasers an. Als Gleichgewichtsreaktionen werden die heterogene Methanbildung und das homogene Wassergas-Gleichgewicht angesetzt. Es wird die vollständige Vergasung des Feststoffs nach dem Ansatz $\text{CH}_n\text{O}_m + w\text{H}_2\text{O} + m\text{O}_2 + 3,76m\text{N}_2 = x_1\text{H}_2 + x_2\text{CO} + x_3\text{CO}_2 + x_4\text{H}_2\text{O} + x_5\text{CH}_4 + 3,76m\text{N}_2$ mit der Einstellung des Gleichgewichts in der Gasphase berechnet. Als Gleichgewichtstemperatur wird 800 °C angesetzt [172].

ALTAFINI modelliert mittels eines Gleichgewichtsansatzes für den Festbettvergaser einen Vergasungsprozess, der als *Cyclo-Tempo*-Prozess bezeichnet wird. Es wird der einstufige Prozess und verschiedene Schaltungsvarianten mehrstufiger Prozesse zur Beurteilung des Einflusses der Brennstofffeuchte untersucht. Als Vergasungstemperatur wird im einstufigen Prozess 800 °C festgelegt, im zweistufigen Prozess in der ersten Stufe 400 °C und in der zweiten wie zuvor 800 °C. Für beide Temperaturen wird ein Gleichgewicht angesetzt [4], was zumindest für die erste Stufe als hypothetisch angenommen werden muss. Die Wahl einer willkürlichen festen Vergasungstemperatur mag realitätsnahe Werte für die Gaszusammensetzung liefern, entbehrt aber einer physikalischen Begründung, wie sie bei GUMZ gegeben ist, auch wenn die Temperatur in der gleichen Größenordnung sein mag.

JARUNGTAMMACHOTE und DUTTA modellieren die Vergasung von Hausmüll mit einem Ansatz wie zuvor ZAINAL, berücksichtigen jedoch Brennstoffstickstoff, von dem sie ausgehen, dass er zu N_2 reagiert. Zur Berücksichtigung, dass hinsichtlich der Gasphase insbesondere die Methanreaktion nicht im Gleichgewicht ist, wird der Ansatz dahingehend modifiziert, dass die Gleichgewichtskonstante für die Methanreaktion mit einem empirischen Faktor multipliziert wird [74].

GØBEL et al. wenden für die Modellierung des Festbettes der zweiten Stufe des *Viking*-Vergasers [s. Abb. 3.10] ein kombiniertes Modell an, bei dem die heterogenen Reaktionen zwischen dem Kohlenstoff und Wasserdampf sowie Kohlenstoff und Kohlendioxid kinetisch modelliert werden und in der Gasphase das homogene Wassergasgleichgewicht angenommen wird. Der Eingangsstrom an Feststoff in den betrachteten Reaktorteil sind die

³³ Die englische Bezeichnung *stoichiometric equilibrium model* ist irreführend, da bei dem weiteren als *non-stoichiometric equilibrium model* bezeichneten Ansatz selbstverständlich auch die Elementbilanz und somit die Stöchiometrie erfüllt wird

³⁴ Die englische Bezeichnung *non-stoichiometric equilibrium model* ist irreführend, s.o..

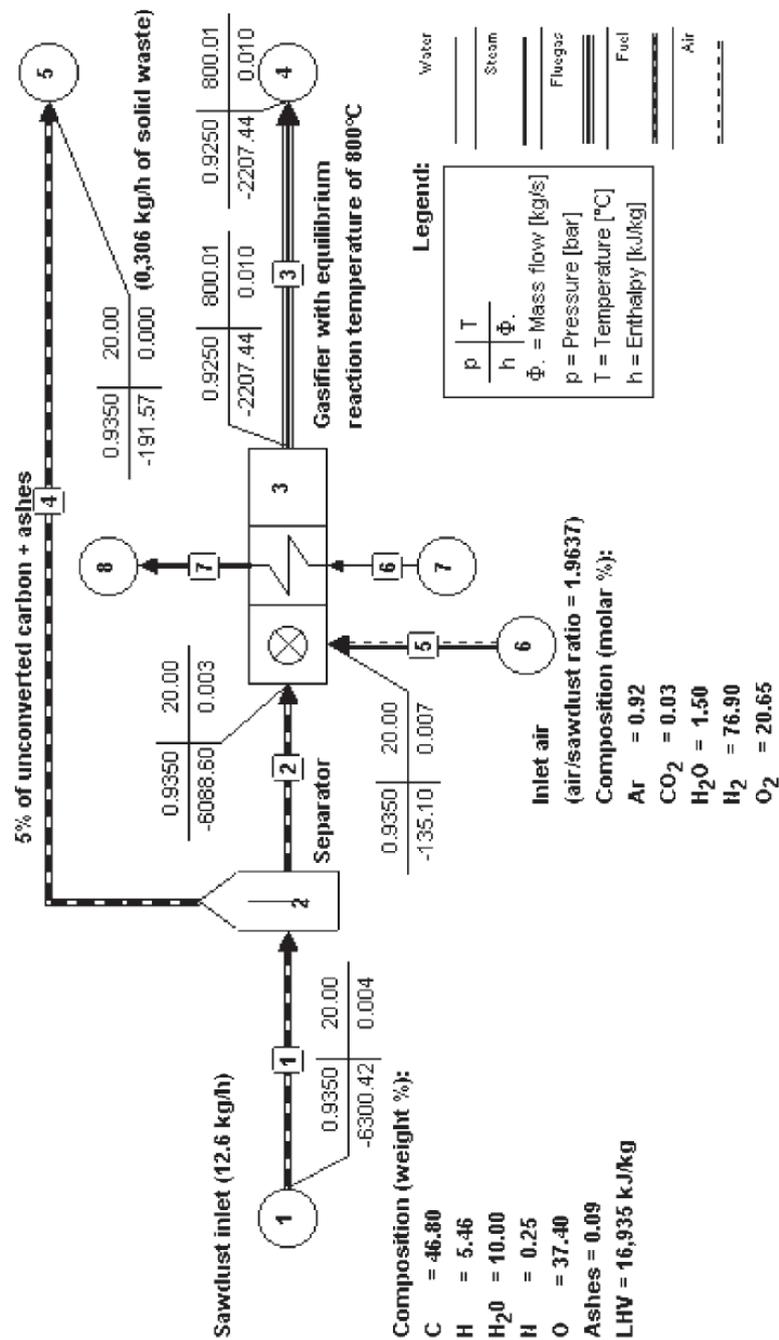


Abbildung 3.20: Fließbild des autothermen Prozesses wie von ALTAFINI et al. modelliert [4]

durch Luftzugabe im Fallschacht teiloxydierten Produkte der indirekt beheizten Pyrolyse. Reaktionen von Methan werden ausgeschlossen [50].

PTASINSKI und PRINS et al. untersuchen mittels eines Gleichgewichtsmodells vergleichend die Eignung verschiedener Brennstoffe für die Vergasung. Als erster Modellansatz wird ein einstufiges Modell unter der Annahme eines ideal durchmischten Reaktors gewählt. Als Schlussfolgerung der Untersuchung legen sie nahe, im Falle feuchter Biomasse diese zuvor unter Nutzung der thermischen Energie des erzeugten Gases zu trocknen [124, 123].

RATNADHARIYA und CHANNIWALA wenden ein Gleichgewichtsmodell mittels Reaktionslaufzahlen für die Modellierung eines Gleichstrom-Festbettvergasers in drei Zonen an, wobei die erste Zone die Trocknung und Pyrolyse, die zweite Zone die Oxidation und die dritte Zone die Vergasung umfasst. Zur Validierung des Modells werden die modellierten Ergebnisse passend zu einer Reihe experimenteller Daten aus der Literatur berechnet und die Stoffmengenanteile aus der Modellierung über den Stoffmengenanteilen der experimentellen Daten aus der Literatur aufgetragen. In Bezug auf Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wird eine gute Übereinstimmung erzielt, während für Wasserstoff und Methan die experimentellen Werte zum Teil erheblich abweichen [128].

BAGGIO et al. untersuchen experimentell die Pyrolyse und Vergasung von Biomasse im indirekt beheizten Batch-Festbettreaktor und modellieren die Vergasung mit einem Gleichgewichtsansatz auf Basis der Reaktionslaufzahlen. Die Endtemperaturen sind mit 600 °C und 800 °C vergleichsweise niedrig [9].

Ein Fließbettreaktor, in seiner technischen Ausführung als zweistufiger Wanderrostreaktor, wird von DEYDIER et al. modelliert. Dabei wird die Trocknung in einer ersten Prozessstufe und die Vergasung im Gleichgewicht in einer zweiten Prozessstufe modelliert. Der Gleichgewichtsansatz erfolgt als Bilanzansatz über ein System nichtlinearer Gleichungen für die modellierten 11 Komponenten [36].

HARYANTO et al. untersuchen die katalytische Reformierung eines Vergasungsgases mittels eines Gleichgewichtsmodells nach einem Bilanzansatz. Da ausschließlich die Gasphase im Reformier im Gleichgewicht betrachtet wird, stellt sich die Problematik des Umsatzes an Kohlenstoff nicht in der Form, wie es in den vorstehenden Untersuchungen der Fall ist, sondern reduziert sich auf die Überprüfung eines hinreichenden Kohlenstoffumsatzes, des Kohlenstoffs, der durch die Degradation von Kohlenwasserstoffen entsteht. Hinsichtlich des Vergleichs mit experimentellen Daten kommen HARYANTO et al. zu unterschiedlichen Ergebnissen³⁵ [64].

ABUADALA et al. untersuchen mittels eines Gleichgewichtsmodells auf Basis der Reaktionslaufzahlen die Optimierung von Betriebsbedingungen zur Produktion von Wasserstoff aus Biomasse [1].

³⁵ Während die Simulation mit den von WANG et al. angegebenen Werten gut übereinstimmt [163], ist dies bei den von CORELLA et al. angegebenen Werten nicht der Fall, obwohl die von CORELLA et al. angegebenen Werte für eine Simulation in Aspen Plus gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefern [34]. Dies mag zum einen daran liegen, dass HARYANTO et al. die Werte des autothermen Vergasers stickstofffrei umrechnen und ihrerseits stickstofffrei rechnen. Allerdings bleibt aufgrund der Modellierungsergebnisse mit Aspen Plus ein starker Zweifel daran, dass es sich um eine rein thermodynamisch begründete Simulation handelt und nicht empirische Korrekturfaktoren für nicht umgesetzte Gasbestandteile aus der Pyrolyse berücksichtigt werden. Ein Methananteil, wie er bei CORELLA et al. laut der Simulation in Aspen Plus mit 1,9% angegeben wird, kann bei einer Gleichgewichtstemperatur von 790 °C nicht nachvollzogen werden.



4 Theoretischer Ansatz und Modellierung der indirekt beheizten Vergasung im Rohrreaktor

„... « *What a useful thing a pocket-map is!*» *I remarked.*« *That's another thing we've learned from your Nation,*» *said Mein Herr,* « *map-making. But we've carried it much further than you. What do you consider the largest map that would be really useful?*» [...] «[...] *And then came the grandest idea of all! We actually made a map of the country, on the scale of a mile to the mile!*» «*Have you used it much?*» *I enquired.* «*It has never been spread out, yet,*» *said Mein Herr ...*³⁶“

Die philosophische Frage, wie detailliert ein Modell der Wirklichkeit sein kann, wurde von CARROL bereits Ende des 19. Jahrhunderts humoristisch anhand des Beispiels der Kartographie ausgeführt. Dieser Gedanke wurde später von BORGES [20, 19] und ECO [39] aufgegriffen, wobei letzterer sich auf BORGES bezieht. Während CARROL und BORGES die Nutzlosigkeit eines solchen Unterfangens hervorheben, befasst sich ECO mit der Unmöglichkeit einer Karte im Maßstab 1:1 – in der Diskussion als exaktes Abbild verstanden – an sich. Auf das vorliegende Problem der Modellierung eines Prozesses übertragen, lässt sich gemäß CARROL fragen, wie präzise bzw. umfassend sinnvollerweise ein Modell sein kann, ohne dass es unbenutzbar wird. Und nach ECO ließe sich fragen, ob ein vollständiges Modell, das die Wirklichkeit exakt abbildet, überhaupt möglich sein kann.

Die Detaillierung eines Modells kann auf verschiedenen Ebenen erfolgen, zum einen stationär oder instationär, zum anderen wird in Zellen- und Kontinuumsmodelle unterschieden. Eine weitere Detaillierung erfolgt hinsichtlich quasihomogener Phasen, verteilter Phasen oder Partikel, ggf. homogen oder inhomogen in heterogenen Reaktionen reagierende Partikel, und Gasphasen, des Weiteren in der Anzahl der räumlichen Dimensionen und schließlich hinsichtlich der Annahme eines Gleichgewichts oder eines kinetischen Ansatzes, welcher wiederum auf die Masse oder den Reaktionsort bezogen sein kann. Eine schematische Übersicht für die Unterscheidung von Modellen von Festbettreaktoren geben z.B. SCHLÜNDER und TSOTSAS [143]. Die verschiedenen Modelltypen werden insbesondere auf die am meisten untersuchten Typen des autothermen Gleichstromvergasers [147] und der Wirbelschichtvergasers [28, 125] angewandt. Indirekt beheizte Gleichstrom-Vergaser wurden nur vereinzelt modelliert [76, 9].

Die Problematik solcher Modelle besteht in der Modellierung der Pyrolyse sowie Identifizierung der reaktionskinetischen Parameter der Vergasungs- und Gasphasenreaktionen, welche unter anderem auch von der eingesetzten Biomasse und der Ausbildung der inneren Oberfläche durch die Reaktionen selbst abhängen.

Wie gezeigt wurde [s. Abs. 3.4], werden, trotz der Fortschritte in der kinetischen Modellierung, auch in der aktuellen Forschung Gleichgewichtsmodelle zur Beschreibung der

³⁶ Lewis CARROL: „Sylvie and Bruno concluded“, in: *The complete – illustrated – Lewis Carrol.* [30] S. 556 f.

gängigen Reaktoren und Verfahren entwickelt und eingesetzt, obwohl die Autoren die Abweichung vom Gleichgewicht, bzw. eine unzureichende Einstellung desselben betonen (z.B. [136, 4, 10]).

GUMZ weist anhand von Versuchen von PLENZ nach, dass mit Einschränkungen hinsichtlich des Methangehaltes, entgegen der Annahme anderer Autoren, das Gleichgewicht in Gleichstromvergasern sehr wohl hinreichend erreicht werde und führt dem widersprechende Untersuchungen auf nicht angepasste Messung und Definition der Bezugstemperatur zurück. Zum einen kritisiert er den Ort der Temperaturmessung, da inmitten der Reaktionszone und nicht am Ende dieser gemessen würde, zum anderen bezweifelt er, dass die relevante Temperatur gemessen würde, da die Gastemperatur durch Abzug des Gases gemessen würde und nicht die für die Einstellung des Gleichgewichts relevante Feststofftemperatur. GUMZ definiert die Bezugstemperatur über die Energiebilanz³⁷ [59].

Ein typischer direkt beheizter autothermer Vergasungsreaktor vom Typ, wie ihn GUMZ zugrunde legt, besteht aus 4 Zonen, die weitgehend räumlich getrennt voneinander im Reaktor vorliegen, nämlich der Trocknungszone, der Pyrolysezone, der Oxidationszone und der Reduktionszone. Diese sind in den Bauformen der ersten Hälfte des 20. Jh. in der Regel als Gleich-, Gegen- oder Querstromreaktoren ausgeführt (Abb. 4.1). Allerdings ist die Aussage GUMZ' nur auf den Typus des Gleichstromreaktors anzuwenden, da nur bei diesem Typus der gesamte Stoffstrom die Reduktionszone (Vergasungszone) durchquert. Zur Diskussion der weiteren verfahrenstechnischen Unterschiede wird auf die Literatur verwiesen (z.B. [151]).

PRINS verweist darauf, dass es für die Modellierung von Vergasungsprozessen notwendig ist, dass eine hinreichend große Verweilzeit des Einsatzstoffs bei Bedingungen hinreichend hoher Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet ist [123].

Der in der vorliegenden Arbeit verfolgte Ansatz der Untersuchung und Entwicklung eines vom Aufbau her einfachen indirekt beheizten Reaktortypus, der aber in der Gasqualität den größeren Anlagen nicht nachsteht, wurde bisher nur unzureichend untersucht [s. Abs. 3.3]. Anders als bei den direkt beheizten autothermen Reaktoren existiert im indirekt beheizten Reaktor keine Oxidationszone im Prozessraum der Vergasung, sondern diese befindet sich ggf. außerhalb von diesem in einem räumlich getrennten Prozessraum. Der indirekt beheizte Vergasungsreaktor besteht somit nur aus drei räumlich weitgehend voneinander getrennten Zonen, nämlich der Trocknungszone, der Pyrolysezone und der Vergasungszone. Ein wesentlicher Unterschied des indirekt beheizten Vergasers zu den autothermen Festbettvergasern und den Wirbelschichtvergasern besteht in der Limitierung des auf das Reaktorvolumen bezogenen Vergasungsumsatzes durch den Wärmedurchgang durch die Reaktorwand. Dadurch ergibt sich, systemimmanent, wie von PRINS gefordert, eine hohe Verweilzeit sowohl der Gasphase von der Größenordnung ‚Sekunde‘ als auch der Feststoffphase von der Größenordnung ‚Stunde‘. Auch stellt sich die von GUMZ diskutierte

³⁷ Anm.: Im Original wird von *Wärmebilanz* gesprochen.

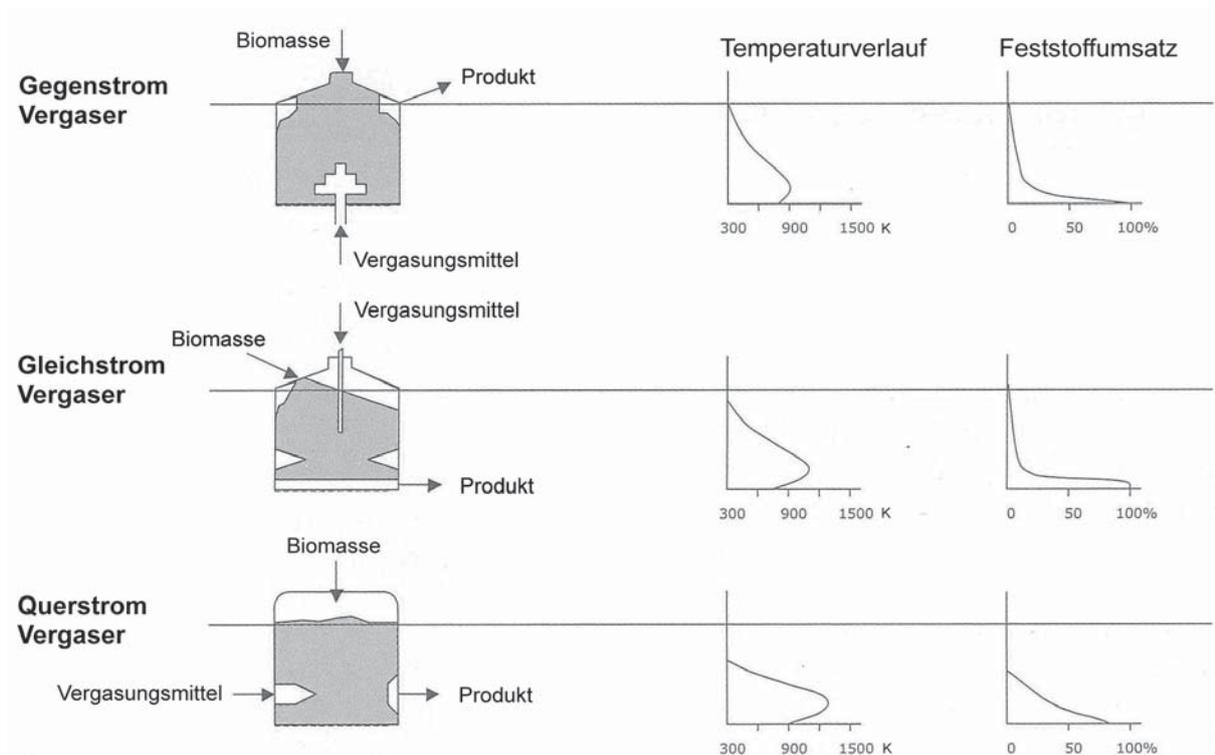


Abbildung 4.1: Gegenüberstellung der autothermen Festbettvergaser-Typen nach [89]

Problematik der korrekten Bezugstemperatur nicht in der Form, wie dies bei autothermen Vergasern der Fall ist, da die Temperaturgradienten nur gering ausgeprägt sind [85].

4.1 Diskussion des Reaktormodells

Die theoretische Beschreibung der einzelnen Vorgänge im indirekt beheizten Rohrreaktor hängt stark von der Modellierung der Schüttung ab, welche aufgrund variierender Partikelgröße und -form nur in abstrahierter Form möglich ist. Auch verändern sich die Partikeln im Verlauf der Pyrolyse und Vergasung sowohl in ihrer Größe³⁸ als auch in ihrer inneren Struktur, insbesondere der inneren³⁹. Die Beschreibung des Stoff- und Wärmetransports hängt dabei von den Vereinfachungen der Beschreibung der Schüttung ab, die bei der thermochemischen Behandlung von Biomasse aus regellosen statistisch verteilten Partikeln besteht. Auch die Reaktionsvorgänge sind bis dato noch nicht vollständig verstanden oder beschrieben. Dies betrifft insbesondere die Reaktionsvorgänge der Pyrolyse und die Vielzahl der sekundären Reaktionen. Die reaktionskinetischen Modellvorstellungen basie-

³⁸ Die Änderung der Abmessungen eines pyrolysierenden Biomassepartikels wurde von BAREÑO MALDONADO in einem Erhitzungsmikroskop im Rahmen einer Diplomarbeit an der UNAL in Kooperation mit dem Fachgebiet untersucht [11].

³⁹ Die Entwicklung der Porosität und der inneren Oberfläche, charakterisiert durch Stickstoffadsorption bei 77 K und Auswertung nach Becket, Emmet und Teller, bei der Pyrolyse und Vergasung feiner Biomassepartikeln wurde 2003 von ROJAS ROJAS am Beispiel von Ölpalmschalen im Rahmen einer Diplomarbeit an der UNAL in Kooperation mit dem Fachgebiet untersucht [134].

ren auf dem Verhalten bekannter funktioneller Gruppen. Die Vergasungsreaktionen von Kohlenstoff mit Wasserdampf und Kohlendioxid sowie die Oxidationsreaktionen sind wie auch die homogenen Reaktionen der Hauptkomponenten gut bekannt und werden in Vergasungsmodellen gut wiedergegeben.

Bei der Vergasung von Biomasse stellen allerdings die Flüchtigen einen von den Betriebsbedingungen abhängigen Anteil von etwa drei Viertel der Ausgangsmasse dar. Diese in der Pyrolyse freigesetzten Flüchtigen reagieren in homogenen Gasphasenreaktionen, in heterogen katalysierten Reaktionen und sie unterliegen Sekundärdegradationen, Crackreaktionen und Rekombinationen. Diese Reaktionen laufen im Inneren der pyrolysierenden Biomassepartikeln, in ihren Zwischenräumen, in der Gasphase und parallel zur Vergasung ab. SCHINKEL beschreibt detailliert, welche dieser Reaktionen abhängig von der Temperatur und der Reaktionsumgebung bevorzugt ablaufen [141].

Reaktionsansätze für unimolekulare Reaktionen, z.B. Pyrolysereaktionen, basieren auf einem Reaktionsansatz des Typus

$$r_{\text{eff}} = k_0 e^{E_A/(RT)} \prod_i c_i^{n_i}, \quad (4.1)$$

bei dem der temperaturabhängige Term nach ARRHENIUS und der konzentrationsabhängige Term als Produkt der Eduktkonzentrationen angesetzt wird. Verschiedene Autoren haben diesen Typus auch auf Vergasungsreaktionen angewendet [57, 65, 159, 90, 154, 13, 12, 133, 51, 145]. Ein solcher Ansatz ist nur fern vom Gleichgewicht gültig, da nur in diesem Fall der betrachtete Reaktionsstrom sehr viel größer ist als der der entsprechenden Rückreaktion. In Reaktionsansätzen nach diesem Typus wird nicht berücksichtigt, dass der Reaktionsort der Feststoffvergasung die Oberfläche des Feststoffs ist. Auch wird außer Acht gelassen, dass als Zwischenschritt der Reaktion Sorptionsprozesse auftreten.

Ansätze für die Vergasung gehen vorteilhafter von einem sorptionsbestimmten Prozess aus und legen einen Ansatz nach LANGMUIR und HINSHELWOOD [2] zugrunde, wie z.B. für die Boudouard-Reaktion [96]:

$$r_{\text{eff}} = k_0 e^{E_A/(RT)} \frac{k_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{k_1}{k_3} p_{\text{CO}_2} + \frac{k_2}{k_3} p_{\text{CO}}} \quad (4.2)$$

Für ein Reaktormodell – basierend auf einem solchen Ansatz – ist ein Partikelmodell unter Berücksichtigung der Beschreibung der Entwicklung der reaktiven Oberfläche und Porenstruktur notwendig, da die effektive Reaktionsgeschwindigkeit von der Ausbildung der inneren Oberfläche abhängt [168].

Ein gänzlich anderer Ansatz ist die Reaktormodellierung über ein nulldimensionales Globalmodell unter Annahme der Einstellung des Gleichgewichts. Ein solcher Ansatz ist in seiner Gültigkeit auf Reaktionsbedingungen begrenzt, unter denen die effektive Reaktionsgeschwindigkeit und Verweilzeit hoch, bzw. lang genug sind, um einen hinreichenden

Reaktionsumsatz zu erreichen. Trotz der geringeren Modelltiefe und Detaillierung werden Gleichgewichtsmodelle vielfach eingesetzt. Insbesondere mag ein Gleichgewichtsansatz wichtige Informationen über den Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die tendentielle Entwicklung der Gaszusammensetzung liefern [s. Abs 3.4].

Ein reines Gleichgewichtsmodell liefert allerdings keine Information über den Reaktionsumsatz und die Dimensionierung eines Reaktors. Auch liefert ein reines Gleichgewichtsmodell keine Information über die Bezugstemperatur, bei der, wie von Gumz kritisiert, das Gleichgewicht anzusetzen ist. Für die Energiebilanz zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur ist für einen gewählten Reaktor der Massestrom zu bestimmen. Dies kann über die Festlegung eines Eingangsmassestromes, z.B. anhand der Energiebilanz für Trocknung und Pyrolyse, erfolgen oder über die kinetische Bestimmung des Reaktionsumsatzes, falls das Problem kinetisch bestimmt ist, oder über die Bestimmung des Transports, wenn das Problem transportbestimmt ist. Der jeweils andere Teil ist über die Energiebilanz hinsichtlich Plausibilität zu prüfen.

Weiter ist ein Ansatz zur Beschreibung der Pyrolyse vonnöten, um die Masseanteile von fester und flüchtiger Phase und die Konzentration der Vergasungsmittel zu bestimmen. Auch bedarf es einer Methode zur Abschätzung der Gültigkeit des Modells für das modellierte Problem.

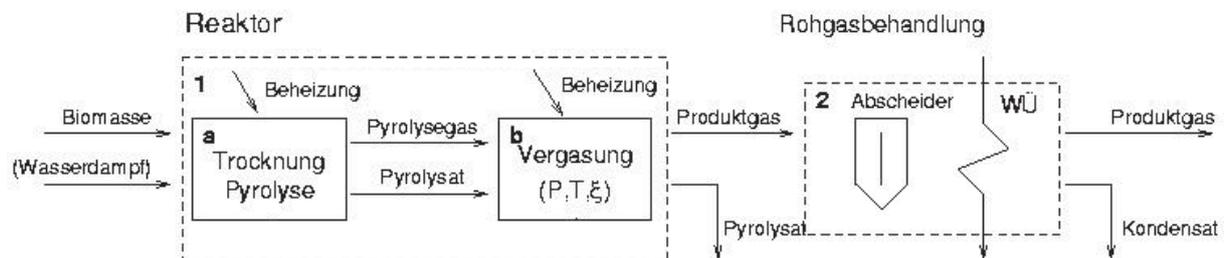


Abbildung 4.2: Schema des betrachteten Prozesses eines indirekt beheizten Rohrvergasers mit zwei Beheizungs-zonen und anschließender Gasbehandlung entsprechend der experimentellen Untersuchung [s. Abs. 5.1.1]

Ziel der Modellierung ist es, einen indirekt beheizten Rohrreaktor mit zwei beheizten Zonen zu modellieren. In der einen Zone, welche der Vergasung der Biomasse dient, ist die Wärmeübertragung durch Strahlung dominant, während in der zweiten Zone, welche der Aufheizung, Trocknung und Pyrolyse dient, die Wärmeübertragung durch Konvektion dominant ist. Die Pyrolysezone wird in zwei Abschnitten betrachtet, wobei der erste Abschnitt die Primärpyrolyse und die zweite Stufe die Sekundärdegradation, welche den Übergang zur Vergasungszone bildet, umfasst. Zunächst werden die Anforderungen an das Modell formuliert und die daraus folgenden Konsequenzen für die Aufstellung der Bilanzen und die Umsetzung des Modells diskutiert:

- Die Bilanzierung des Prozessraumes erfolgt hinsichtlich der Partialmasse und Energie.

- Die Wände des modellierten Reaktors sind für Stoffströme undurchlässig. Stofftransport erfolgt nur durch die definierten Ein- und Austrittsquerschnitte.
- Es werden das Bilanzgebiet des Prozesses und das Bilanzgebiet des beheizenden Mittels berücksichtigt.
- Das Modell muss den Einfluss der Betriebsparameter Temperatur, Massestrom und Zusammensetzung der Biomasse im experimentell untersuchten Bereich richtig wiedergeben. Eine Übertragbarkeit auf andere Betriebszustände im Rahmen des Gültigkeitsbereichs muss möglich sein.
Dazu gehen in das Modell außer den Bilanzgleichungen nur Ähnlichkeitstheoretisch oder physikalisch-chemisch begründete Ansätze ein.
- Bei dem zu modellierenden Prozess handelt es sich um einen Vergasungsprozess, d.h. Vergasung findet in signifikantem Umfang statt.
Diese Grundvoraussetzung begrenzt den Gültigkeitsbereich des Modells. Die Erfüllung dieser Bedingung wird postuliert.
- Das Modell muss Prozessergebnisse so detailliert wiedergeben, dass eine Bewertung des Verfahrens sowie die Dimensionierung einer technischen Anlage möglich ist. Im Umkehrschluss muss die Validierung des Modells mit Hilfe der Experimente möglich sein.
Sie erfolgt summarisch für den Austrittszustand.

4.2 Grundlegendes zur Modellierung

Die Bilanzierung erfolgt für das Problem in Masse bzw. Stoff und Energie, ausgehend von dem allgemeinen Axiom

$$S = \Phi + Q \quad (4.3)$$

mit S als Speicherterm unter stationären Bedingungen zu *Null*, Φ als Transportterm und Q als Quellterm.

4.2.1 Massen- und Partialmassebilanz

Für die Massebilanz gilt die Quellenfreiheit und es treten keine diffusiven Masseströme auf. Somit gilt mit $\vec{u} dm$ als konvektivem Massefluss:

$$0 = -\nabla(\vec{u} dm) \quad (4.4)$$

In der vorliegenden Arbeit lassen sich insbesondere die Feststoffe, aber auch die Teere und Öle durch ihre Elementarzusammensetzung charakterisieren, aber ihre Molekülstruktur ist nur unzureichend bekannt, um für die Trocknung und Pyrolyse eine Stoffbilanz

anzusetzen. Daher ist es notwendig und sinnvoll, diese Vorgänge durch Partialmassebilanzen zu beschreiben. Für die Partialmassebilanz treten im Gegensatz zur Massebilanz Umwandlungsterme als Quellterme auf, die lediglich in ihrer Summe die Quellenfreiheit für Masse erfüllen:

$$0 = - \sum_i \left(\nabla (\vec{u} \varrho_i) + \nabla (D_i \varrho_i) + \dot{\Gamma}_i \right) \quad (4.5)$$

4.2.2 Stoffbilanz

Während für die Trocknung und die Pyrolyse die Anwendung von Stoffbilanzen nicht unbedingt sinnvoll, aber über die Elementarzusammensetzung möglich ist, sind diese für die Gasphase der homogenen Gasphasenreaktionen und der heterogenen Gas-Feststoffreaktionen vorzuziehen. Zu diesen Reaktionen zählen zum einen die Vergasungsreaktionen und zum anderen die Gasphasenreaktionen, die sowohl homogen als auch im Kontakt mit dem Kohlenstoff des Pyrolyrats heterogen ablaufen. Mit der Konzentration der Komponente i in der Gasphase c_i , ihrer Diffusionskoeffizienten D_i und ihrer Bildungsgeschwindigkeit aus der jeweiligen Reaktion j $r_{i,j}$ gilt für das stationäre offene System:

$$0 = - \sum_i \left(\nabla (D_i \nabla c_i) - \nabla (c_i \vec{u}) + \sum_j r_{i,j} \right) + \dot{\gamma}_{H_2O} \quad (4.6)$$

4.2.3 Thermische Energiebilanz

Die thermische Energiebilanz ergibt sich unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmekapazität analog zu der Partialmassebilanz mit der Reaktionsenthalpie der Bruttoreaktionsgleichungen j bzw. Stoffbilanz mit den Bildungsenthalpien:

$$0 = -\nabla (\lambda \nabla T) - \sum_i \nabla (\vec{u} \varrho_i c_{p,i} T) + \sum_j \Gamma_j \Delta_r h_j + \Gamma_{H_2O} \Delta_{\text{vap}} H \quad (4.7)$$

bzw.

$$0 = -\nabla (\lambda \nabla T) - \sum_i \left(\nabla (c_i \vec{u} C_{pm,i} T) + \sum_j r_{i,j} \Delta_f H_{m,j} \right) + \dot{\gamma}_{H_2O} \Delta_{\text{vap}} H_{m,H_2O} \quad (4.8)$$

mit $\Delta_f H_m = \Delta_f H_m^\circ + \int_{T^\circ}^T C_{pm} dT$.

4.2.4 Annahmen und Voraussetzungen

Der experimentell untersuchte Prozess nach dem Schema Abb. 4.2 wird für den Reaktionsprozess modelliert und für die peripheren Anlagenteile bilanziert. Das Modell für den Reaktionsprozess umfasst drei Abschnitte, die Trocknung und die Pyrolyse, welche der

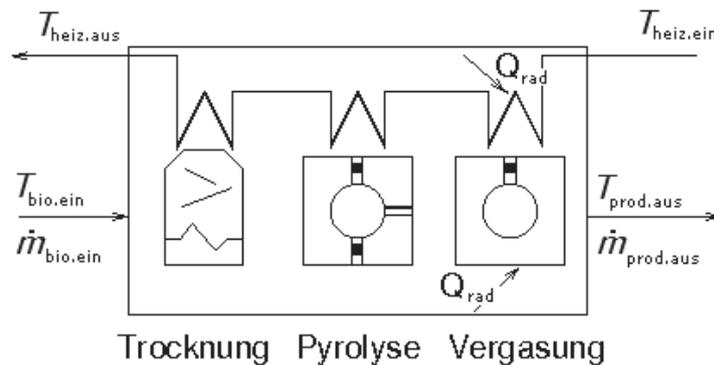


Abbildung 4.3: Schema des Prozesses eines indirekt beheizten Rohrvergasers mit Trocknung, Pyrolyse und Vergasung

konvektiv beheizten Zone zugeordnet sind, und die Vergasung, die der durch thermische Strahlung beheizten Zone zugeordnet ist [s. Abb. 4.3].

Die für alle Teilmodelle gültigen Modellannahmen lauten:

- Das System sei offen.
- Es wird ein stationärer Zustand vorausgesetzt.
- Der Bilanzraum sei rotationssymmetrisch.
- Die Modellierung erfolgt in zwei Phasen für Feststoff und Gas.
- Die Änderungen kinetischer und potentieller Energie werden vernachlässigt.
- Es werden keine radialen Gradienten berücksichtigt. Prozessgrößen werden geometrisch gemittelt.
- Axiale Wärmeleitung und Dispersion werden vernachlässigt.
- Im Rahmen des interessierenden Temperatur- und Druckbereiches ist die Betrachtung der einzelnen Gaskomponenten als ideale Gase hinreichend genau. Alle gasförmigen Komponenten werden als ideale Gase betrachtet.
- Der Druck im Reaktor wird als konstant angenommen. Diese Annahme ist bei den im Verhältnis zu dem Volumenstrom großen Querschnitten mit hinreichender Genauigkeit erfüllt.
- Thermische Verluste werden vernachlässigt.
- Gasstrahlung wird nicht berücksichtigt.
- Es werden konstante Stoffwerte vorausgesetzt.

- Es wird angenommen, dass von den aufgeführten Vorgängen der Trocknung, Pyrolyse und Vergasung einer immer dominant ist und der Einfluss eines zweiten bei räumlicher Überschneidung so gering ist, bzw. sich diese nicht gegenseitig beeinflussen, so dass die Vorgänge getrennt voneinander modelliert werden können.
- Die Prozessmodellierung erfolgt nulldimensional für die jeweiligen Verfahrensschritte Trocknung, Pyrolyse und Vergasung.
- Die Wärmeübertragerberechnung erfolgt eindimensional abschnittsweise für die genannten Verfahrensschritte unter Verwendung der prozessseitig gemittelten Werte.
- Als Wärmedurchgangskoeffizienten werden jeweils konstante gemittelte Wärmedurchgangskoeffizienten angesetzt.

4.3 Beschreibung des Modells

4.3.1 Trocknung und Aufheizung

Die Trocknung wird eindimensional als Wärmeübertrager gedanklich in drei Abschnitten betrachtet. Im ersten Abschnitt erfolgt die Aufheizung der feuchten Biomasse und ggf. eines zusätzlichen Inertgases von der Eintrittstemperatur bis zur Verdampfungstemperatur, im zweiten Abschnitt die isotherme Verdampfung und im dritten Abschnitt die weitere Aufheizung von trockener Biomasse und Wasserdampf, ggf. mit einem zusätzlichen Inertgas.

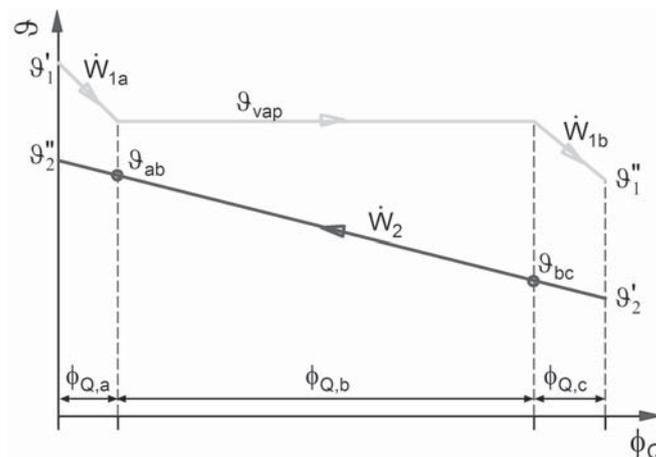


Abbildung 4.4: Temperaturverlauf bei der im Gegenstrom beheizten Trocknung nach [81]

Es werden folgende ergänzende Modellannahmen formuliert:

- Die Beheizung erfolgt durch Konvektion und die Trocknungszone ist auf die ausschließlich durch Konvektion beheizte Zone beschränkt.

- Austrittszustand der Biomasse ist trocken bei 150 °C.
- Für die Austrittstemperatur des beheizenden (Rauch-)Gases wird eine Mindesttemperatur oberhalb der Trocknungstemperatur gefordert.
- Die Eintrittstemperatur des beheizenden (Rauch-)Gases ist durch die Austrittstemperatur aus der Beheizung der Pyrolysezone gegeben.

Für die Trocknungszone sind die Partialmasse der Biomasse (Feststoff) und des Wasserdampfes (Gas), welcher bei der Trocknung entsteht, zu betrachten. Die Trocknung ist mit einem Wärmetransport von dem beheizenden Mittel an die zu trocknende Biomasse verbunden. Der dafür notwendige Enthalpiestrom stellt das Kopplungsglied zwischen den beiden Bilanzräumen dar.

Für den als eindimensionalen Wärmeübertrager betrachteten Trocknungsprozess lauten die Partialmasse- und Energiebilanz mit v als axiale Geschwindigkeitskomponente und α als Wärmeübergangskoeffizient an der Wand für die Trocknungszone:

$$0 = - \sum_i v \varrho_i + \sum_{\text{H}_2\text{O}} \dot{\Gamma}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$0 = \alpha (T_{\text{RiW}} - \bar{T}_{\text{sch}}) - \sum_i (v \varrho_i c_{p,i} T) + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \Delta_{\text{vap}} H$$

mit $\dot{\Gamma}_{\text{H}_2\text{O}}$ positiv für die Gasphase und negativ für die Feststoffphase. Für die Beheizung der Trocknungszone lautet die Energiebilanz:

$$0 = \bar{\alpha} (T_{\text{heiz}} - T_{\text{RaW}}) - v_{\text{heiz}} \varrho_{\text{heiz}} c_{p,\text{heiz}} T \quad (4.9)$$

Die Berechnung des Wärmeübertragers erfolgt nach VDI-Wärmeatlas [81].

4.3.2 Pyrolyse und Sekundärdegradation

Mit der weiteren Aufheizung der Biomasse ist die Pyrolyse dieser verbunden, welche abhängig von der Partikelgröße der Biomasse und der Aufheizgeschwindigkeit mit unterschiedlicher Reaktionsenthalpie und einer unterschiedlichen Produktverteilung einhergeht. Im Rahmen einer nulldimensionalen Modellierung ist im Wesentlichen der Masseanteil der festen Phase als Eingangsgröße für die Vergasung notwendig. Des Weiteren ist eine Beschreibung der Gasphase hilfreich, um nicht auf die Annahme des thermochemischen Gleichgewichts in der Gasphase angewiesen zu sein.

Die Pyrolyse wird anhand experimenteller Daten eines vergleichbaren Problems abgeschätzt. Für die vorliegende Problemstellung der indirekt beheizten Vergasung im Festbett ist der Schwelversuch nach ISO 647 geeignet, da sowohl die einsetzbaren Partikelgrößen als auch die Aufheizgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung liegen, wie dies beim zu modellierenden Problem der Fall ist.

Es werden folgende ergänzende Modellannahmen formuliert:

- Die Pyrolyse wird bis zur Endtemperatur des Schwelversuchs nach ISO 647 anhand experimenteller Daten beschrieben.
- Die weitere Aufheizung bis zur Vergasungstemperatur erfolgt unter Degradation der Teere bis zum für die Teere isolierten Gleichgewicht⁴⁰.
- Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Enthalpie wird als linear angenommen.
- Die Pyrolyse und Sekundärdegradation ist nach Austritt aus der Pyrolyse- und Aufheizzone abgeschlossen.
- Die Eintrittstemperatur des beheizenden (Rauch-)Gases ist durch die Austrittstemperatur aus der durch thermische Strahlung beheizten Zone gegeben.

Mit der Pyrolyse und Sekundärdegradation ist eine Stoffumwandlung verbunden, welche sich am vorteilhaftesten durch die Partialmassebilanz beschreiben lässt; die Degradation der Teere wird jedoch durch ein Gleichgewichtsmodell auf Basis eines Bilanzansatzes beschrieben und bedarf somit der Stoffbilanz.

Entsprechend der zuvor getroffenen Annahme des Verlaufs der Pyrolyse nach ISO 647 wird diese als inert betrachtet, und der Wasserdampf wird durch die Pyrolyse- und Degradationszone transportiert, ohne an Reaktionen teilzunehmen. Die der Modellierung zugrunde gelegte Zusammensetzung nach der Pyrolyse bei 520 °C entstammt experimentellen Daten und beinhaltet somit einen Bilanzfehler. Der Bilanzfehler wird durch Korrektur der flüssigen Phase ausgeglichen.

$$m_{\text{kond}} = m_{\text{bio}} - (m_{\text{pyr}} + m_{\text{gas}}) \quad (4.10)$$

Die Partialmassebilanz folgt für die Pyrolysezone mit wasserfreier Biomasse und Wasserdampf als Eingangsströme und Pyrolysat und Flüchtigen inklusive des Eingangsstromes an Wasserdampf als Ausgangsgrößen nach Gl. 4.5 zu:

$$0 = - \sum_i \nabla (\vec{u} \varrho_i) \quad (4.11)$$

Die Energiebilanz lässt sich prinzipiell auch nach Gl. 4.7 oder 4.8 angeben, jedoch ist die Reaktionsenthalpie der Pyrolyse nur unzureichend bekannt. Die Energiebilanz wird integral über die Pyrolyse aufgestellt.

$$0 = \int_{(l)} \alpha \pi d_{RiW} (T_{RiW} - \bar{T}_{sch}) dl - \int_{(l)} \left(v \sum_i \varrho_i c_{p,i} + \Gamma_i \Delta_r h_i \right) T dl \quad (4.12)$$

⁴⁰ Die Annahme einer Degradation der Teere bis zum Gleichgewicht ist dem Umstand geschuldet, dass es an Stoffdaten für den Temperaturbereich bis zur Vergasungstemperatur mangelt. Eine Extrapolation der Daten, die bis zur Temperatur von 500 °C gültig sind, bis zu einer Temperatur von über 900 °C ist nicht vertretbar. Die Annahme einer Degradation der Teere ist, wenn auch nicht im Umfang bis zum Gleichgewicht, schlüssig und wurde von verschiedenen Autoren gezeigt [21, 41, 107].

Mit einem Ansatz für die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz nach [81] und der Differenzen der Enthalpien der Stoffströme im Ein- und Austrittsquerschnitt folgt

$$0 = \bar{\alpha} \Delta T_{\log} \pi dl - \left[\sum_j v_A \varrho_j \left(\int_{(\vartheta)} c_{p,j} d\vartheta + H_{o,j} \right) - \sum_i v_E \varrho_i \left(\int_{(\vartheta)} c_{p,i} d\vartheta + H_{o,i} \right) \right] \quad (4.13)$$

mit i für die in die Pyrolysezone eintretenden Massen und j für die austretenden Massen. Die Bilanz der Beheizung der Pyrolysezone entspricht der der Trocknungszone [Gl. 4.9].

Verbunden mit der weiteren Aufheizung bis zur Vergasungstemperatur ist die Sekundärdegradation. Entsprechend dem Schließen der Massebilanz über das Kondensat wird der Bilanzfehler in der Stoffbilanz auch über das Kondensat ausgeglichen, welches den größten Masseanteil der Pyrolyseprodukte bildet und deren Zusammensetzung auch am ungenauesten bestimmbar ist. Es gilt:

$$n_{i,\text{kond}} = n_{i,\text{bio}} - (n_{i,\text{pyr}} + n_{i,\text{gas}}) \quad (4.14)$$

Als Gleichgewichtstemperatur für die Degradation der Teere wird die Temperatur angesetzt, die sich aufgrund der Energiebilanz am Beginn der Vergasungszone einstellt. Hierzu wird der Umsatz durch Vergasung und der damit verbundene Energiebedarf der Vergasungsreaktionen anhand der Stoffmengenkonzentration an Vergasungsmittel bei Austritt aus der Pyrolysezone abgeschätzt. Das Gleichgewicht wird mittels des Programms *Gasseq* von MORLEY [109] berechnet. Für den Teer mit der statistischen Zusammensetzung $C_x H_y O_z$ wird die Gleichgewichtszusammensetzung für die Stoffe CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 und $C^{(s)}$ berechnet. Diese Komponenten entsprechen den experimentell ermittelten.

Die Ausgangsgrößen der Berechnung liegen als Stoffmengen vor. Für die Enthalpie im Austrittsquerschnitt gilt:

$$\phi_{H_{\text{sek,teer}}} = \sum_i q_{n,i} \left(\int_{(\vartheta)} C_{pm,i} d\vartheta + H_{om,i} \right) \quad (4.15)$$

Somit folgt für Gl. 4.13:

$$0 = \bar{\alpha} \Delta T_{\log} \pi dl + \sum_i v_E \varrho_i \left(\int_{T_0}^{T_A} c_{p,i} dT + H_{o,i} \right) - \phi_{H_{\text{sek,teer}}} \quad (4.16)$$

4.3.3 Vergasung

Es werden folgende ergänzende Modellannahmen formuliert:

- Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Enthalpie wird als linear angenommen.

- Die Beheizung erfolgt für die Vergasung durch thermische Strahlung, und die Vergasungszone ist auf die durch Strahlung beheizte Zone beschränkt.
- Nach Durchgang durch die Vergasungszone hat sich das thermodynamische Gleichgewicht in der Gasphase eingestellt.
- Der Vergasungsumsatz ergibt sich aus der Energiebilanz für eine kinetisch begründete mittlere Vergasungstemperatur.
- Die Zusammensetzung des Pyrolysats ändert sich hinsichtlich des h/c - und des o/c -Verhältnisses durch die Vergasung nicht.

Die Bedingungen der Vergasung verändern sich entlang der Vergasungszone hinsichtlich der Konzentration der Vergasungsmittel stark. Bei Eintritt in die Vergasungszone ist Wasserdampf mit über 50 % Stoffmengeanteil der dominante Reaktionspartner des Kohlenstoffs, gegen Ende der Vergasungszone nähert sich die Gaszusammensetzung dem Gleichgewicht an und das eine Reaktion treibende Konzentrationsgefälle verschwindet, und somit nähert sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit null. Real stellt sich dieses Gleichgewicht im stationär durchströmten Reaktor nicht ein.

Es ist bekannt, dass die Überschätzung des Vergasungsumsatzes eines der größten Schwächen eines Gleichgewichtsansatzes ist [97, 50, 75, 171]. Außerdem liefert, wie eingangs ausgeführt, das Gleichgewichtsmodell keine Information über den Durchsatz eines Reaktors. Da der indirekt beheizte Prozess durch den Wärmetransport bestimmt ist, kann die Energiebilanz für die Leistung des Reaktors herangezogen werden.

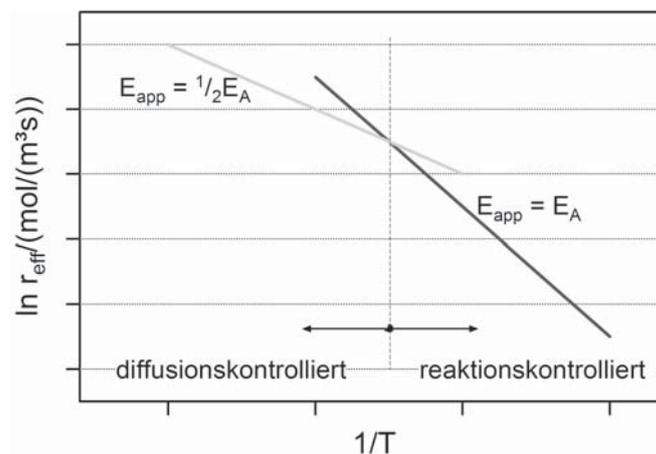


Abbildung 4.5: Arrhenius-Diagramm für eine Reaktion erster Ordnung nach [108]

Unter Annahme einer Beheizungsgastemperatur lässt sich die Trocknung und Pyrolyse berechnen und gemäß der postulierten Annahme, dass das System stationär sei, ist damit der Massestrom durch den Reaktor festgelegt.

Die Energiebilanz für die Vergasungszone auf der Grundlage, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt, liefert bei einem technischen Reaktor eine weit geringere

bilanzierte Vergasungstemperatur als dies real der Fall ist. An der Stelle bedarf es einer kinetischen Abschätzung, wie der Reaktionsumsatz bei der bilanzierten Temperatur wäre. Obwohl verschiedene Mechanismen die effektive Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, ist, mit Ausnahme der Übergangsbereiche, immer ein Mechanismus dominant, wie sich anhand des Arrhenius-Diagramms (s. Abb. 4.5) zeigen lässt. Somit ist es zulässig, die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich in Abhängigkeit des dominanten Reaktionsmechanismus zu betrachten.

Mit dem Enthalpiestrom, der sich auf Basis der kinetischen Rechnung ergibt, wird iterativ die relevante Vergasungstemperatur berechnet. Die Energiebilanz liefert schließlich den vergasteten Stoffstrom an Kohlenstoff, welcher für die abschließende Gleichgewichtsrechnung als konstant angenommen wird. Damit entspricht der Ansatz dem von GUMZ vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur [59] und den von GØBEL et al. und YOSHIDA et al. vorgeschlagenen Ansätzen zur Modellierung autothermer Reaktoren, wobei der Feststoffumsatz kinetisch und die Gasphase im Gleichgewicht modelliert wird [50, 171].

Für die Stoffbilanz ist die Feststoffphase in Bezug auf die Stoffmengen der Elemente $j \in [c, h, o, n]$ anzugeben. Für den Stoffmengenstrom der Feststoffphase folgt:

$$q_{n,j} = \varrho^{(s)} \vec{u}^{(s)} \frac{w_j}{M_j} \quad (4.17)$$

Mit der Stoffmengenkonzentration $c_j^{(s)} = \varrho^{(s)} \frac{w_j}{M_j}$ folgt unter Berücksichtigung der Reaktionen k für die Elementebilanz für alle j mit der Phase (p) $p \in [s, g]$ und $\nu_{j,\dots}$ als Atomzahl des Elements j im Molekül i basierend auf Gl. 4.6:

$$0 = - \sum_i \left(-\nabla \left(\nu_{j,i}^{(p)} c_i^{(p)} \vec{u}^{(p)} \right) + \nabla \left(\nu_{j,i}^{(p)} c_i^{(p)} D^{(g)} \right) + \sum_k \nu_{j,i,k} \nu_{i,k} r_{i,k} \right) \quad (4.18)$$

Entsprechend folgt die Energiebilanz der isothermen Vergasung:

$$0 = -\nabla (\lambda \nabla T) - \sum_i \left(\left(\nabla \left(c_i^{(p)} \vec{u}^{(p)} \right) + \nabla \left(c_i^{(p)} D^{(g)} \right) \right) C_{pm,i} T + \sum_k \nu_{i,k} r_{i,k} \Delta_f H_{m,j} \right) \quad (4.19)$$

4.3.4 Wärmeübertrager

Der Reaktor mit seiner Beheizung kann als im Gegenstrom betriebener Doppelrohrwärmeübertrager aufgefasst werden. Somit gilt nach [14] für die dimensionslose Temperatur der Stoffströme ε_i in dimensionsloser Form

$$\varepsilon_i = \frac{1 - e^{[(C_i-1)N_i]}}{1 - C_i e^{[(C_i-1)N_i]}} \quad (4.20),$$

mit C als Verhältnis der Wärmekapazitätsströme W_i und N als auf den Wärmekapazitätsstrom bezogene Wärmeübertragungsfähigkeit kA . Mit den eingesetzten dimensionsbehafteten Größen folgt für $i = 1$ für das dimensionslose Temperaturdifferenzverhältnis

$$\frac{\vartheta'_1 - \vartheta''_1}{\vartheta'_1 - \vartheta'_2} = \frac{1 - e^{[(\frac{W_1}{W_2} - 1) \frac{kA}{W_1}]}}{1 - \frac{W_1}{W_2} e^{[(\frac{W_1}{W_2} - 1) \frac{kA}{W_1}]}} \quad (4.21),$$

mit $W = q_m c_p$. Nun treten bei dem betrachteten Problem zwei Bereiche auf, in denen jeweils ein Wärmekapazitätsstrom unendlich wird. Dies ist zum einen der Wärmekapazitätsstrom des Prozessmediums bei der isothermen Trocknung und zum anderen die isotherme Beheizung der Vergasungszone mittels elektrischer Energie. Für $W_1 = \infty$ gilt

$$\vartheta'_1 = \vartheta''_1 \quad (4.22)$$

$$-\frac{\vartheta'_2 - \vartheta''_2}{\vartheta'_1 - \vartheta'_2} = 1 - e^{(-\frac{kA}{W_2})} \quad (4.23)$$

bzw in dimensionsloser Schreibweise:

$$\varepsilon_1 = 0 \quad (4.24)$$

$$\varepsilon_2 = 1 - e^{(-N_2)} \quad (4.25)$$

4.4 Modellierung des indirekt beheizten Rohrvergasers

4.4.1 Modelldaten aus dem Schwelversuch

Für die experimentellen Daten tritt ein Bilanzfehler sowohl in der Masse- als auch in der Stoffbilanz auf.

$$F_m = m_{\text{bio}} - \sum_k m_k \quad , \quad \text{mit } k \in [\text{pyr}, \text{kond}, \text{gas}] \quad (4.26)$$

$$F_{n,j} = n - \sum_j n_j \quad , \quad \text{mit } j \in [\text{C}, \text{H}, \text{N}, \text{O}] \quad (4.27)$$

Für die Modellierung ist ein Schließen der Bilanzen notwendig, welches über die flüssige Phase erfolgt. Die Gasphase wird volumetrisch bestimmt, somit gilt für die Masse

$$m_{\text{gas}} = \sum_i \varrho_i^\ominus V^\ominus \quad (4.28)$$

mit $\varrho_i^\ominus = \frac{M_i}{V_m^\ominus}$. Es gilt

$$w_{H_2O, \text{kond}} = \frac{m_{wf, \text{bio}} - (m_{\text{pyr}} + \varrho_{\text{gas}}^\ominus V_{\text{gas}}^\ominus)}{m_{\text{kond}}} - w_{\text{teer}} \quad (4.29)$$

und mit $n_{j,k} = m_{j,k} \frac{w_{j,k}}{M_j}$

$$n_{j, \text{teer}} = n_{j, \text{bio}} - (n_{j, \text{pyr}} + w_{H_2O, \text{kond}} m_{\text{kond}} \frac{w_{j, H_2O}}{M_j} + \sum_i c_i^\ominus V^\ominus a_{i,j}) \quad (4.30)$$

mit i für alle analysierten Gaskomponenten.

Damit ist in der Pyrolyse die Kopplung zwischen Masse- und Stoffbilanz hergestellt, so dass für die Sekundärdegradation ein Gleichgewichtsansatz und der kinetische Ansatz für die Vergasung mit molaren Größen erfolgen kann.

4.4.2 Ansatz zur Vergasungsgeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Vergasungsgeschwindigkeit ist der Vorgang der Vergasung detaillierter zu betrachten als es in der vorgestellten Modellierung erfolgt. Die getroffenen Modellannahmen werden zunächst fallen gelassen und es wird ein einzelnes Pyrolysatteilchen betrachtet. Der Verlauf der Vergasungsreaktionen wird in 7 Schritten, wie von KLOSE dargestellt, anhand eines Moleküls ‚A‘ des Vergasungsmittels angenommen [84].

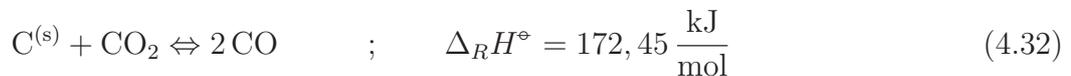
1. Grenzschichtdiffusion von ‚A‘ durch die Grenzschicht um das Teilchen an die Teilchenoberfläche
2. Porendiffusion von ‚A‘ von der äußeren Teilchengrenze durch das Porensystem an den Reaktionsort auf der inneren Oberfläche
3. Sorption von ‚A‘ an einem reaktiven Zentrum der inneren Oberfläche
4. Reaktion von ‚A‘ mit dem Kohlenstoff zu dem Produkt ‚B‘
5. Desorption des Produktes ‚B‘
6. Porendiffusion von ‚B‘ durch das Porensystem an die äußere Teilchengrenze
7. Grenzschichtdiffusion von ‚B‘ durch die Grenzschicht in den freien Gasraum

Dementsprechend kann der geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt für die Vergasungsgeschwindigkeit durch den Stofftransport durch Diffusion oder die Reaktion durch Sorption/Desorption und Kinetik bestimmt sein. Wie bereits diskutiert, wird der Sorptionschritt nicht betrachtet. Bei niedrigen Temperaturen ist der Prozess kinetisch bestimmt, wobei er mit zunehmend höheren Temperaturen durch Diffusion transportbestimmt ist. WÖLKI hat für die Abschätzung des Transporteinflusses bei der Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter in der TGA nachgewiesen, dass bei einer Temperatur von 800 °C und Partikelgrößen über 0,5 mm von einem Einfluss durch Porendiffusion auszugehen ist. Für eine Mindest-Strömungsgeschwindigkeit von $0,06 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ stellt WÖLKI keinen Einfluss der äußeren Strömungsgrenzschicht fest. Die technischen Abmessungen von Holzhackschnitzeln liegen weit oberhalb dieser Abmessungen und die im Festbett-Rohrreaktor auftretende Strömungsgeschwindigkeit liegt auch oberhalb der Strömungsgeschwindigkeit von $0,06 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Da die untersuchten Bedingungen außerhalb dieses Bereiches liegen, ist eine Abschätzung, wie die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt ist, vorzunehmen. Zunächst

kann davon ausgegangen werden, dass kein Einfluss der Grenzschichtdiffusion vorliegt. Aufgrund der minimalen Kantenlänge der Buchenholzhackschnitzel von mehr als 1 mm ist die Annahme zu prüfen, ob der Prozess durch Porendiffusion bestimmt sein könnte.

Zur Beurteilung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wird das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit, die Damköhler-Zahl herangezogen.

Für die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt ein Ansatz der Form $r = k(T) \prod_i c_i$ mit dem temperaturabhängigen Koeffizienten nach ARRHENIUS $k(T) = k_0 e^{E_A/RT}$. Als relevante Vergasungsreaktionen werden die Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid berücksichtigt.



Für die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie ergibt sich mit der spezifischen Wärmekapazität des Kohlenstoffs nach Gl. A3 für Pyrolysat:

$$\Delta_R H = \Delta_R H^\circ + \sum_{(i)} \int_{(\vartheta)} C_i d\vartheta \quad (4.33)$$

Die Vergasung von Pyrolysat aus Holz mit Wasserdampf oder Kohlendioxid unter Verwendung des vorstehenden Ansatzes wurden von verschiedenen Autoren untersucht (s. Tab. 4.1). Im Rahmen einer Diplomarbeit an der UNAL⁴¹ in Kooperation mit dem Fachgebiet untersucht GOMÉZ MEJÍA die Vergasung von Pyrolysat aus Buchenholz, Ölpalmschalen und Kaffeeschalen in der Thermowaage unter Verwendung eines Ansatzes vom Typ $r = k(T) \prod_i c_i$. Die Biomasseprobe wird nach Trocknung bei 115 °C für 90 min mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$ bis 1000 °C pyrolysiert und bei dieser Temperatur für 25 min gehalten und dann abgekühlt. Zur Vergasung des Pyrolysat wird dieses mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$ bis zur Vergasungstemperatur aufgeheizt und bei Erreichen nach 10 min mit der Zugabe des Vergasungsmittels begonnen. Die Vergasung erfolgt jeweils mit Kohlendioxid bzw. Wasserdampf nachfolgender Konzentration und Temperatur.

Temperatur	Konzentration / $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$		
750 °C		8,34	
850 °C	3,26	7,60	10,85
900 °C		7,27	

Die kinetischen Daten gibt GOMÉZ MEJÍA für Buchenholz, Ölpalmschalen und Kaffeeschalen (s. Tab. 4.2) an.

Der Vergleich der mittels der von GOMÉZ MEJÍA ermittelten kinetischen Parameter berechneten Reaktionsgeschwindigkeit mit Daten aus der Literatur eines entsprechenden

⁴¹ Universidad Nacional de Colombia

Tabelle 4.1: kinetische Daten für die Vergasung von Holzpyrolysaten

Pyrolysat	Ansatz	k_o	$[k_0]$	$E_A / \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	n	Autor
Birke	$k c_{\text{CO}_2}^n$	$3,1 \cdot 10^6$	$\frac{1}{\text{s bar}^n}$	215000	0,38	Barrio, Hustad [13]
Birke	$k p_{\text{H}_2\text{O}}^n$	$2,6 \cdot 10^8$	$\frac{1}{\text{s bar}^n}$	237000	0,57	Barrio et al. [12]
Buche	$k c_{\text{CO}_2}^n$	23400	$\frac{\text{mol}^{(1-n)}}{\text{m}^3(1-n)\text{s}}$	166157	0,83	van den Aarsen et al. [159]
Buche	$k p_{\text{H}_2\text{O}}^n$	$1,7 \cdot 10^7$	$\frac{1}{\text{s bar}^n}$	211000	0,51	Barrio et al. [12]
Fichte	$k p_{\text{CO}_2}^n$	0,35	$\frac{1}{\text{s}}$	200000	0,36	Rines et al. [133]
Gerstenstroh	$k \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P}\right)^n$	15000	$\frac{1}{\text{s}}$	105000	0,5	Stoltze et al. [154]
Holz	$k c_c c_{\text{CO}_2}^n \frac{1}{\epsilon_P}$	$6,43 \cdot 10^6$	$\frac{\text{m}^{3n}}{\text{mol}^n \text{s}}$	217100	0,7	Groeneveld, van Swaaij [57]
Holz	$k c_c c_{\text{H}_2\text{O}}^n \frac{1}{\epsilon_P}$	$6,43 \cdot 10^6$	$\frac{\text{m}^{3n}}{\text{mol}^n \text{s}}$	217100	0,7	Groeneveld, van Swaaij [57]
Holzhackschnitzel	$k p_{\text{CO}_2}^n$	$1,1 \cdot 10^9$	$\frac{1}{\text{s}}$	259580	0,64	Senneca [145]
Oliven- Pressrückstände	$k p_{\text{CO}_2}^n$	1993	$\frac{1}{\text{s bar}^n}$	118563	0,4	Gómez-Barea [51]
Pappel	$k c_{\text{CO}_2}^n$	$2 \cdot 10^6$	$\frac{1}{\text{s}}$	182000	1,0	Rensveld et al.
Pappel	$k p_{\text{H}_2\text{O}}^n$	548	$\frac{\text{mol}}{\text{s g kPa}}$	156000	1,0	Hawley et al. [65]
Pinienkernschalen	$k p_{\text{CO}_2}^n$	$2,1 \cdot 10^6$	$\frac{1}{\text{s}}$	213530	0,59	Senneca [145]
Sägespäne	$k p_{\text{H}_2\text{O}}^n$	1773	$\frac{1}{\text{s bar}^n}$	179000	0,41	Kojima et al. [90]

Tabelle 4.2: kinetische Daten für die Vergasung von Buche, Kaffe- und Ölpalmschalen [52]

Pyrolysat	Ansatz	k_o	$[k_0]$	$E_A / \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	n
Buche	$k c_{\text{H}_2\text{O}}^n$	$2,66 \cdot 10^4$	$\frac{\text{mol}^{(1-n)}}{\text{m}^3(1-n)\text{s}}$	166760	0,67
Buche	$k c_{\text{CO}_2}^n$	$1,28 \cdot 10^5$	$\frac{\text{mol}^{(1-n)}}{\text{m}^3(1-n)\text{s}}$	186510	0,52
Ölpalmschalen	$k c_{\text{CO}_2}^n$	$4,66 \cdot 10^6$	$\frac{\text{mol}^{(1-n)}}{\text{m}^3(1-n)\text{s}}$	233260	0,45
Kaffeeschalen	$k c_{\text{H}_2\text{O}}^n$	$2,02 \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol}^{(1-n)}}{\text{m}^3(1-n)\text{s}}$	140160	0,61
Kaffeeschalen	$k c_{\text{CO}_2}^n$	$6,71 \cdot 10^4$	$\frac{\text{mol}^{(1-n)}}{\text{m}^3(1-n)\text{s}}$	177540	0,29

kinetischen Ansatztes n -ter Ordnung zeigt, dass diese in der gleichen Größenordnung liegen.

Für die Berechnung des diffusiven Transports wird angenommen, dass die reagierenden Komponenten in einem homogenen Gemisch diffundieren, welches in seiner Konzentration und Zusammensetzung konstant ist und als eine einzelne repräsentative Komponente aufgefasst werden kann.

Das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit an der Partikeloberfläche wird durch die Damköhler-II-Zahl beschrieben. Für eine Reaktionsordnung n lautet die Damköhler-II-Zahl mit dem Partikeldurchmesser als der charakteristischen Länge L :

$$Da_{\text{II}} = \frac{k L^2 c^{n-1}}{D_{12}} = \frac{k c^{n-1}}{\beta \alpha} \quad (4.34)$$

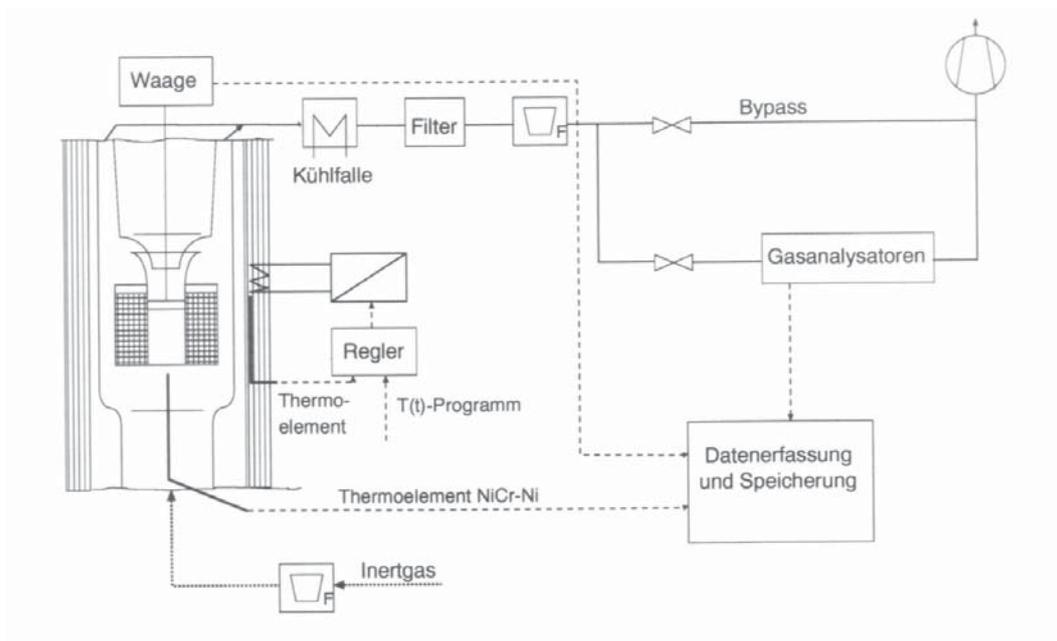


Abbildung 4.6: Versuchsaufbau der Thermowaage [167]

Entsprechend lautet die Damköhler-I-Zahl als Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und Stoffübergangsgeschwindigkeit durch die die Partikel umgebende Grenzschicht mit L als dem Partikeldurchmesser:

$$Da_I = \frac{k L c^{n-1}}{u} \quad (4.35)$$

Die Abschätzung, ob die Vergasung durch die Grenzschichtdiffusion, ‚Bereich I‘, die Porendiffusion, ‚Bereich II‘ oder die Reaktionskinetik, ‚Bereich III‘ bestimmt ist, wird beispielhaft anhand des Versuchs V2-2 (s. Tab. 5.12) mit Buchenholz, mittlerer Vergasungstemperatur von 900 °C und einem Wassergehalt von 36 % abgeschätzt. Wobei für den Bereich ‚I‘ bei Bedingungen, bei denen der Reaktionsumsatz am ehesten nicht kinetisch bestimmt ist, nämlich hoher Temperatur und hoher Konzentration des Vergasungsmittels, die Damköhler-I-Zahl abgeschätzt wird. Für k wird die Vergasung mit Wasserdampf bei der maximalen Temperatur von 940 °C und hoher Wasserdampf-Konzentration für feuchtes Buchenholz mit einem Wassergehalt von 55 % angesetzt. Im stationären Zustand ergibt sich der Eingangsmassestrom aus dem Vergasungsumsatz und dem Austrag an unvergastem Pyrolysat. Wird Vollumsatz vorausgesetzt, ergibt sich für den Eingangsmassestrom an wasserhaltiger Biomasse:

$$q_{m,\text{pyr,wf}} = M_C \frac{q_{n,C}}{w_{C,\text{pyr}}} \quad (4.36)$$

$$q_{m,\text{bio,w}} = \frac{q_{m,\text{pyr,wf}}}{(1 - w_{\text{pyr,wf}})(1 - w_{\text{bio}})} \quad (4.37)$$

und somit die minimale Gasgeschwindigkeit bei Eintritt in die Vergasungszone im Leerrohr zu:

$$u_0 = \frac{q_{m,\text{bio,w}} - q_{m,\text{pyr,wf}}}{\rho^{(\text{fl})} \pi r^2} \quad (4.38)$$

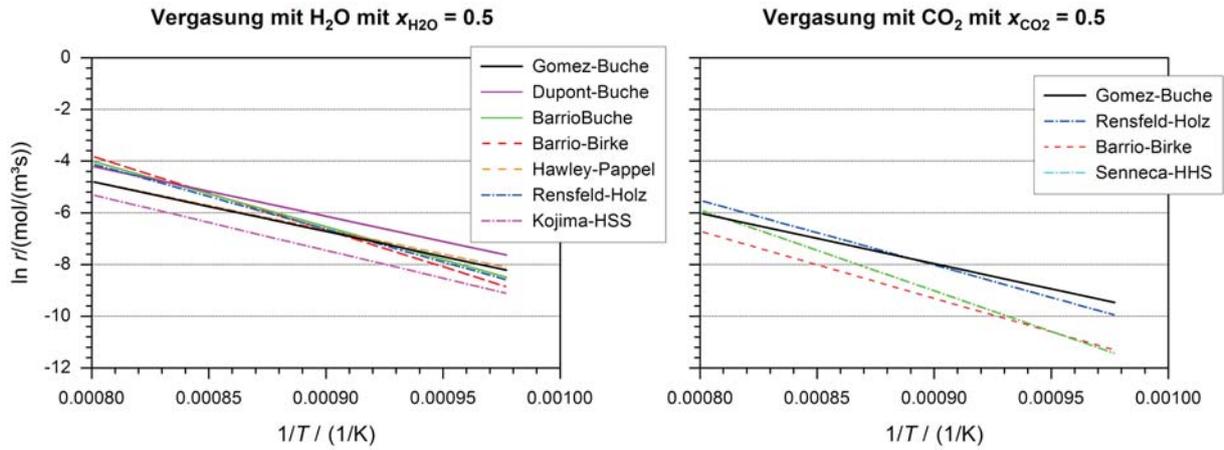


Abbildung 4.7: Vergleich der kinetischen Parameter hinsichtlich der Temperatur

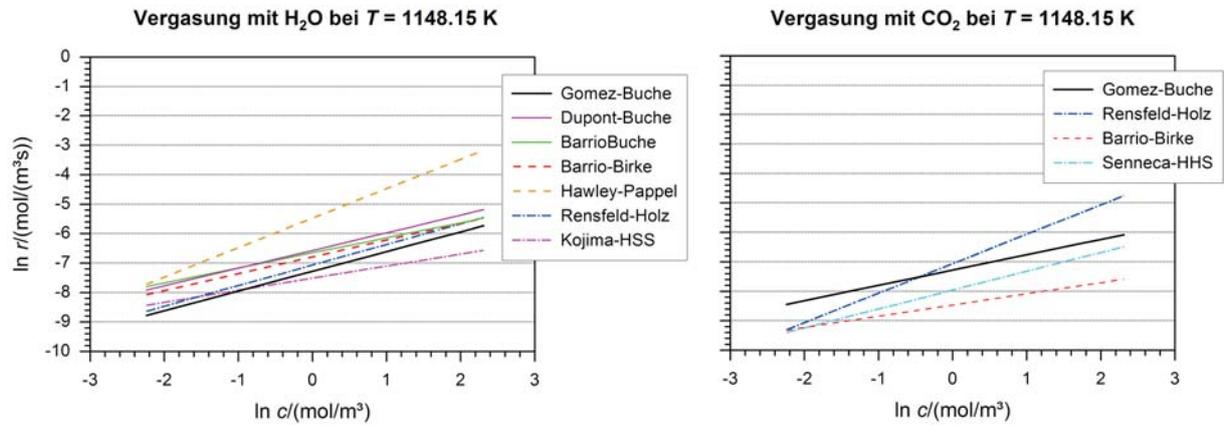


Abbildung 4.8: Vergleich der kinetischen Parameter hinsichtlich des Stoffmengenanteils

Für die Vergasung mit Wasserdampf im Rohrreaktor gilt eindimensional nach Gl. 4.18 mit $i = [\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}]$

$$0 = -\frac{d}{dx} c_c^{(s)} \vec{u}^{(s)} - \frac{d}{dx} \sum_{i^{(g)}} (c_i \vec{u}^{(g)}) + \sum_{c^{(s)}, i^{(g)}} \nu_i r_{C+\text{H}_2\text{O}} \quad (4.39)$$

bzw. in Differenzen für die hier interessierende Feststoffphase:

$$0 = -\frac{d}{dx} c_c^{(s)} \vec{u}^{(s)} - \frac{d}{dx} \sum_{i^{(g)}} (c_i \vec{u}^{(g)}) + \sum_{c^{(s)}, i^{(g)}} \nu_i r_{C+\text{H}_2\text{O}} \quad (4.40)$$

Es ergeben sich für den modellierten Reaktor mit einer Länge der Vergasungszone von 550 mm und einem Innendurchmesser von 82,5 mm für die Anfangsbedingungen beim Eintritt in die Vergasungszone mit einer maximalen Wasserdampf-Konzentration von $11 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ entsprechend einem Wasserdampf-Partialdruck von 0,71 bar Damköhler-I-Zahlen kleiner $7 \cdot 10^{-4}$ und Damköhler-II-Zahlen kleiner $1 \cdot 10^{-3}$. Somit kann von einem kinetisch bestimmten Prozess ausgegangen werden.

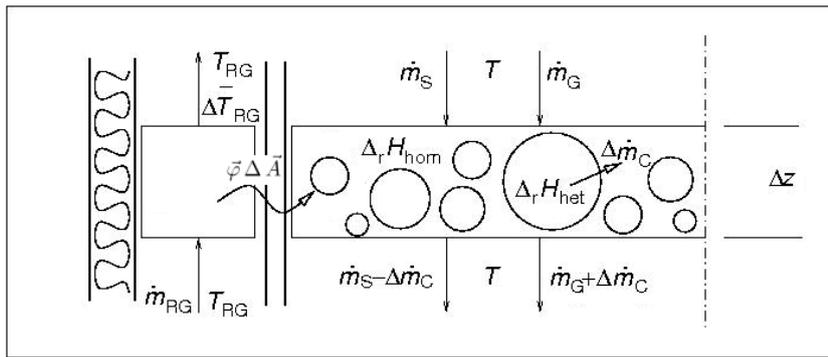


Abbildung 4.9: Differentielle Energie- und Massebilanz am Volumenelement im Bilanzgebiet „Vergasung“

4.5 Integrale Energiebilanzen für die Zonen des Reaktors

4.5.1 Trocknung

Die Trocknung wird in drei Abschnitten betrachtet, und zwar a) mit dem Wassergehalt der Biomasse für $T = [T_u \dots 100 \text{ °C}]$, b) bei der Temperatur von 100 °C mit dem Wassergehalt der Biomasse $W = [w_{\text{bio},0} \dots 0]$ und c) mit wasserfreier Biomasse für $T = (100 \text{ °C} \dots 150 \text{ °C}]$. Für die integrale Energiebilanz gilt mit den unbekanntem Längen z für a) und c)

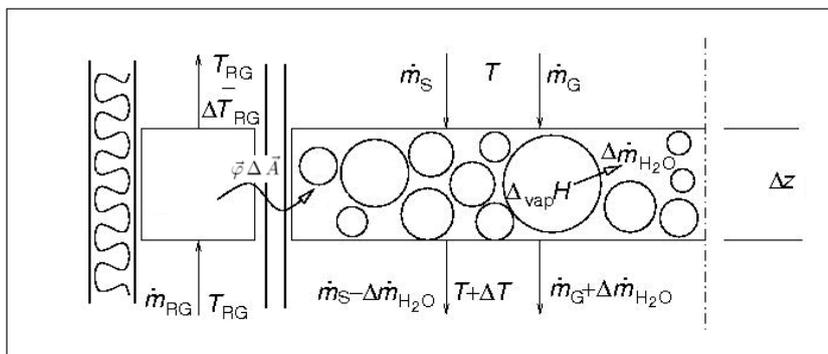


Abbildung 4.10: Differentielle Energie- und Massebilanz am Volumenelement im Bilanzgebiet „Trocknung“

$$(q_{m,\text{bio}} \bar{c}_{\text{bio}} + q_{m,\text{gas}} \bar{c}_{p,\text{gas}}) \Delta T = \vec{\varphi} \pi d_{\text{ref}} z \quad (4.41)$$

$$\vec{\varphi} \pi d_{\text{ref}} z = q_{m,\text{heiz}} \bar{c}_{p,\text{heiz}} \Delta T_{\text{heiz}} \quad (4.42)$$

und für b)

$$w q_{m,\text{bio}} \Delta_{\text{vap}} H = \vec{\varphi} \pi d_{\text{ref}} z \quad (4.43)$$

$$\vec{\varphi} \pi d_{\text{ref}} z = q_{m,\text{heiz}} \bar{c}_{p,\text{heiz}} \Delta T_{\text{heiz}} \quad (4.44)$$

4.5.2 Pyrolyse und Sekundärdegradation

Die Pyrolyse wird in zwei Abschnitten betrachtet, und zwar a) die Primärpyrolyse für $T = (150\text{ °C} \dots 520\text{ °C}]$ und b) die Sekundärdegradation der Flüchtigen ohne weitere pyrolytische Reaktionen der Feststoffphase für $T = (520\text{ °C} \dots T_{\text{verg}})$. Die integrale Energiebilanz über

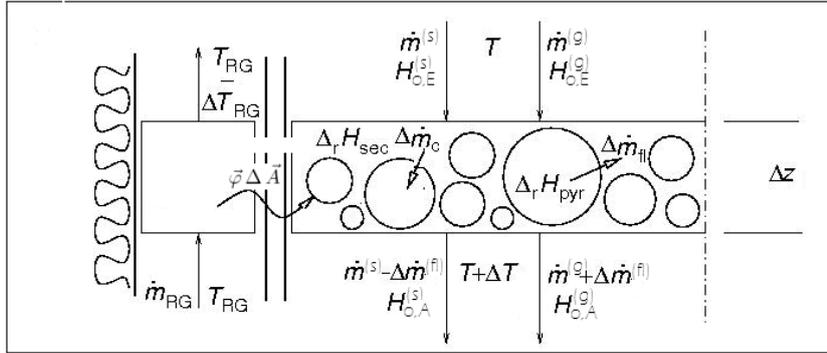


Abbildung 4.11: Differentielle Energie- und Massebilanz am Volumenelement im Bilanzgebiet „Pyrolyse“

beide Abschnitte der Pyrolyse und Sekundärdegradation lautet mit den Partialmassen $k \in [\text{bio}, \text{pyr}, \text{gas}]$:

$$\sum_{(k)} \Delta (q_{m,k} \bar{c}_k(\vartheta) \vartheta + q_{m,k} H_{o,k}) = \vec{\varphi} \pi d_{\text{ref}} z \quad (4.45)$$

$$\vec{\varphi} \pi d_{\text{ref}} z = q_{m,\text{heiz}} \bar{c}_{P,\text{heiz}} \Delta T_{\text{heiz}} \quad (4.46)$$

Für $k = \text{gas}$ gilt $q_{m,\text{gas}} = \sum_i \varrho_i^{\hat{e}} \hat{q}_V^{\hat{e}}$, bzw. $q_{m,\text{gas}} = \sum_i q_{n,i} M_i$

4.5.3 Vergasung

Die Vergasung erfolgt isotherm. Die Beheizung erfolgt durch Strahlung. In dem Ringspalt wird gleichzeitig das Heizgas für die Beheizung der Pyrolyse und Trocknung aufgeheizt (s. Abb. 4.9).

$$\Delta (q_m^{(s)} \bar{c}^{(s)}(\vartheta) \vartheta + H_o^{(s)}) + \sum_{(i)} \Delta (c_i^{(g)} w_{z,i}^{(g)} \epsilon A_q (\bar{C}_{P,i}^{(g)} \vartheta + \Delta_f H_i^{(s)\ominus})) = \vec{\varphi} \pi d_{\text{ref}} z \quad (4.47)$$

$$\vec{\varphi} \pi d_{\text{ref}} z + \frac{D_R}{D_R + D_O} q_{m,\text{heiz}} \bar{c}_{P,\text{heiz}} \Delta T_{\text{heiz}} = \Phi_{\text{OR,net}} \quad (4.48)$$

Für den Ansatz für $\Phi_{\text{OR,net}}$ siehe Abs. A.2. Für die Gasströmung des Beheizungsgases wird davon ausgegangen, dass der Wärmeübergang an Innen- und Aussenwandung gleich ist.

4.6 Programmstruktur und Lösungsalgorithmus

Für die Modellierung werden technische Größen als Parameter vorgegeben. Diese sind:

- Die Biomasse.
- Der Wassergehalt der Biomasse.
- Die Beheizungstemperatur der Vergasungszone.
- Der Gasstrom zur konvektiven Beheizung.
- Der zugeführte Massestrom an feuchter Biomasse.
- Ggf. wird ein Volumenstrom an Spülgas (Stickstoff) festgelegt.

Die zur Berechnung notwendigen Stoffdaten sind physikalische Kenngrößen der Biomasse und des Pyrolysats. Diese sind:

- Die Elementaranalyse der Biomasse und des Pyrolysats.
- Die Schüttdichte, bzw. der Lückengrad der Schüttung, für Biomasse und Pyrolysat.
- Die scheinbare Dichte, bzw. die wahre Dichte und die Porosität für Biomasse und Pyrolysat.
- Die Produktverteilung aus der Verschwelung der Biomasse in dem Schwelversuch nach ISO 647, bzw. vergleichbare Daten für die Pyrolyse.
- Die kinetischen Daten für Arrheniusansatz für die Temperaturabhängigkeit und Potenzansatz für die Konzentrationsabhängigkeit der Vergasung des Pyrolysats mit Kohlendioxid und Wasserdampf.

Der modellierte stationäre Prozess wird in der Fließrichtung des Einsatzstoffes berechnet. Trocknung und Pyrolyse werden in einem Schritt berechnet, die Vergasung wird iterativ mit den Teilschritten Feststoffvergasungskinetik, thermodynamisches Gleichgewicht, Energiebilanz und Wärmeübertragung berechnet. Schematisch ist der Programmablauf in Abb. 4.12 dargestellt.

Als Startbedingung wird Standard-Druck und Standard-Temperatur angenommen. Für die festgelegten Eingangsparameter Biomasse (bio), Wassergehalt (w), Masse- ($q_{m,bio}$) und ggf. Volumenstrom (q_{V,N_2}) werden bei den Startbedingungen die Eingangsgrößen für die Masse-, Stoff- und Energiebilanz berechnet. Die Trocknung wird in 3 Schritten, nämlich der Aufheizung bis zur Verdampfungstemperatur, der isothermen Trocknung bei Verdampfungstemperatur und der weiteren Aufheizung bis 150 °C berechnet. Nach Berechnung der Trocknungszone wird die Zwischenbilanz für Masse, Stoff und Energie erstellt.

Nach Abschluss der Berechnung der Trocknungszone werden die für den Wärmetransport relevanten Parameter der Schüttung berechnet.

Die Pyrolyse wird in zwei Schritten berechnet. In einem ersten Schritt erfolgt die Berechnung der Partialmasseverteilung und der Stoffmengenanteile der Gasphase anhand der experimentellen Ergebnisse aus dem Schwelversuch nach ISO 647. Durch die Verwendung experimenteller Daten für die Bestimmung der Partialmasse- und Stoffverteilung ergibt sich ein Fehler in der Größenordnung 0,01. Dieser Fehler wird in Bezug auf Sauerstoff über den Stoffmengestrom an Wasser ausgeglichen. Der Fehler für Kohlenstoff und Wasserstoff wird, unter Berücksichtigung des Wasserstoffs im zuvor korrigierten Stoffmengestrom an Wasser, über die Feststoffphase ausgeglichen.

Zur Berechnung der Stoffdaten wird der Teer als eine repräsentative Komponente angenommen. Unter der Annahme, dass die mittlere Molekülmasse des Teeres, der sich in der Schüttung ausbildet, etwa $160 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ beträgt (vgl. [141]) und unter Zugrundelegung der Elementaranalyse des Teeres aus dem Schwelversuch wird Salicylsäuremethylester als Repräsentant verwendet. Dabei gilt $m_{\text{Teer}} = n_{\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3} M_{\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3}$.

Zur Abschätzung, bei welcher Temperatur die Vergasung stattfindet, wird der Kohlenstoffumsatz und die zugehörige Reaktionsenthalpie durch Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid abgeschätzt. Zum einen erfolgt eine erste Abschätzung bei der Beheizungstemperatur, für die, mittels der zuvor berechneten Wärmeübertragungseigenschaften der Schüttung, die radiale Temperaturverteilung und die mittlere Temperatur bei Annahme räumlich konstanter Queldichte berechnet wird. Zum anderen erfolgt eine weitere Abschätzung für die Wärmeübertragung bei dem zu der zuvor berechneten mittleren Temperatur gehörigen Reaktionsstrom. Als Schätzwert für den Reaktionsumsatz wird dieser bei dem geometrischen Mittelwert der beiden Extremwerte der mittleren Schüttungstemperatur berechnet, die sich bei den zuvor berechneten Reaktionsumsätzen einstellen würden.

In einem zweiten Schritt wird die Teerdegradation berechnet. Dabei wird das Gleichgewicht bei der abgeschätzten Vergasungstemperatur für alle Komponenten der Gasphase, die C4- und längerkettige Kohlenwasserstoffe sind, angesetzt und zwar derart, dass diese vollständig umgesetzt werden und kürzerkettige Alkane und Alkene sowie Kohlenoxide, Wasser und Wasserstoff bilden. Die Gleichgewichtsberechnung erfolgt mittels des Programms *Gaseq* [109]. Der Bilanzfehler in der Stoffbilanz, der durch die Gleichgewichtsrechnung entsteht, wird über die Feststoffphase ausgeglichen. Er ist in der Größenordnung 10^{-5} .

Abschließend wird die Zwischenbilanz für Masse, Stoff und Energie erstellt, und es werden die für den Wärmetransport relevanten Parameter der Schüttung berechnet.

Die Berechnung der Vergasung erfolgt iterativ mit der Temperaturdifferenz zwischen drei Iterationsschritten als Abbruchkriterium, und zwar derart, dass gilt:

$$\Delta T = \sqrt{\frac{(\bar{T}_i - \bar{T}_{i-1})^2 + (\bar{T}_i - \bar{T}_{i-2})^2}{2}} \leq \epsilon$$

Der Bezug auf die Temperaturen der beiden vorangegangenen Zeitschritte ist sinnvoll, da die berechnete Temperatur ggf. nicht-symmetrisch gedämpft oszilliert.

Als erster Schritt wird für die berechnete mittlere Vergasungstemperatur des vorangegangenen Iterationsschrittes (\bar{T}_{i-1}) der Reaktionsstrom durch Vergasung, der Energiebedarf der Vergasungsreaktionen, der Wärmetransport durch die Schüttung und die sich für diesen Fall in der Schüttung einstellende mittlere Vergasungstemperatur ($\bar{T}_{verg,i}$) berechnet. Die Gleichgewichtsberechnung wird bei der Mitteltemperatur $\bar{T}_{i-1} = \frac{1}{2}(\bar{T}_{i-1} + \bar{T}_{verg,i})$ für die Gasphase aus dem Pyrolysegas nach der Sekundärdegradation und dem Vergasungsgas der vorangegangenen kinetischen Rechnung berechnet.

Für das so erhaltene Ergebnis wird die Bilanz für Masse, Stoff und Energie erstellt, und es werden die für den Wärmetransport relevanten Parameter der Schüttung berechnet. Als Reaktionsenthalpie aller Reaktionen in der Vergasungszone wird die Enthalpiedifferenz zwischen Eintritt in die Vergasungszone entsprechend dem Austritt aus der Sekundärdegradationszone und Austritt aus der Vergasungszone berechnet. Für diese Reaktionsenthalpie wird die Temperaturverteilung in der Schüttung und die mittlere Schüttungstemperatur (\bar{T}_i) berechnet. Ist das Abbruchkriterium für $\epsilon = 0,01 \text{ K}$ erfüllt, wird das Ergebnis ausgegeben, ansonsten die Iteration fortgesetzt.

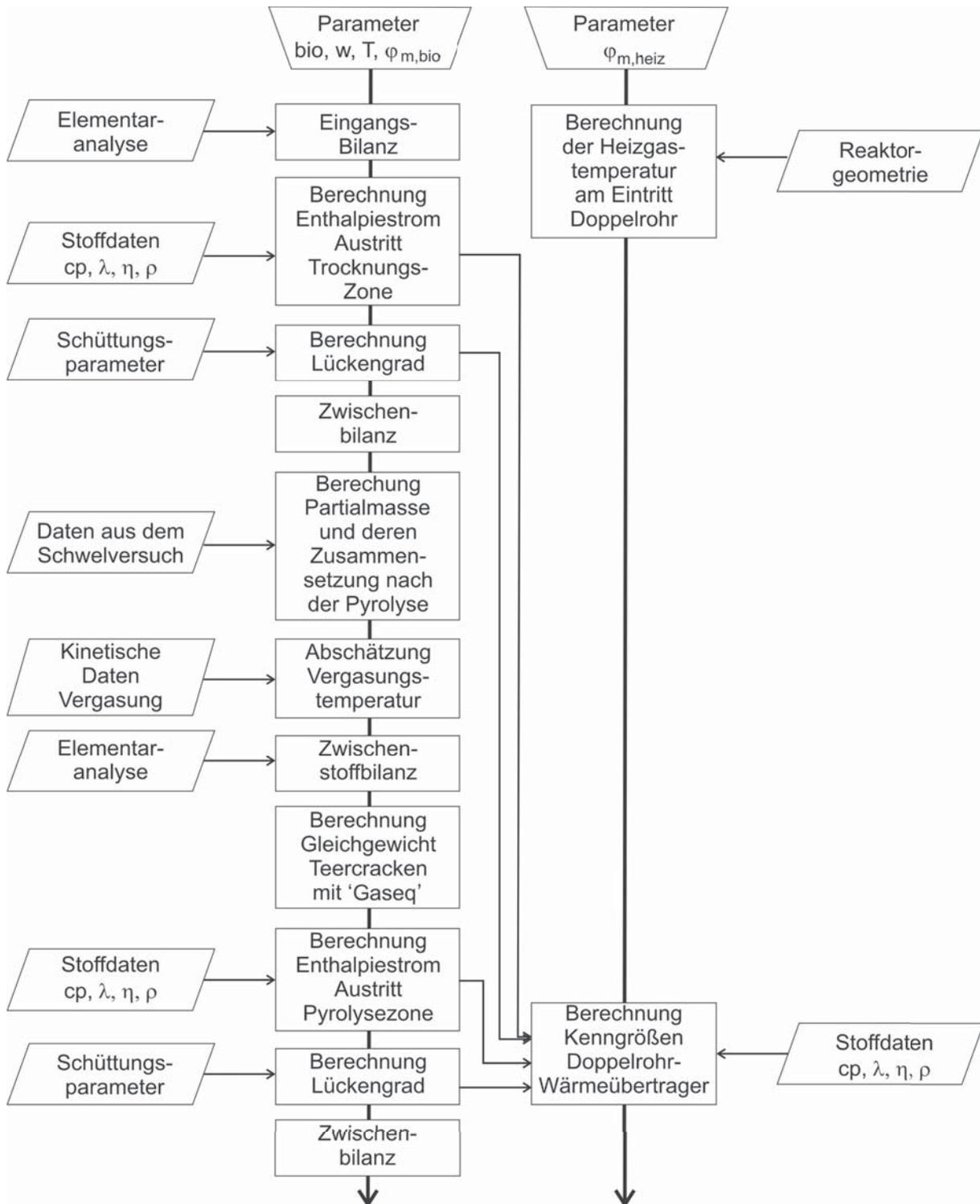


Abbildung 4.12: Schema des Programmablaufs der Reaktormodellierung

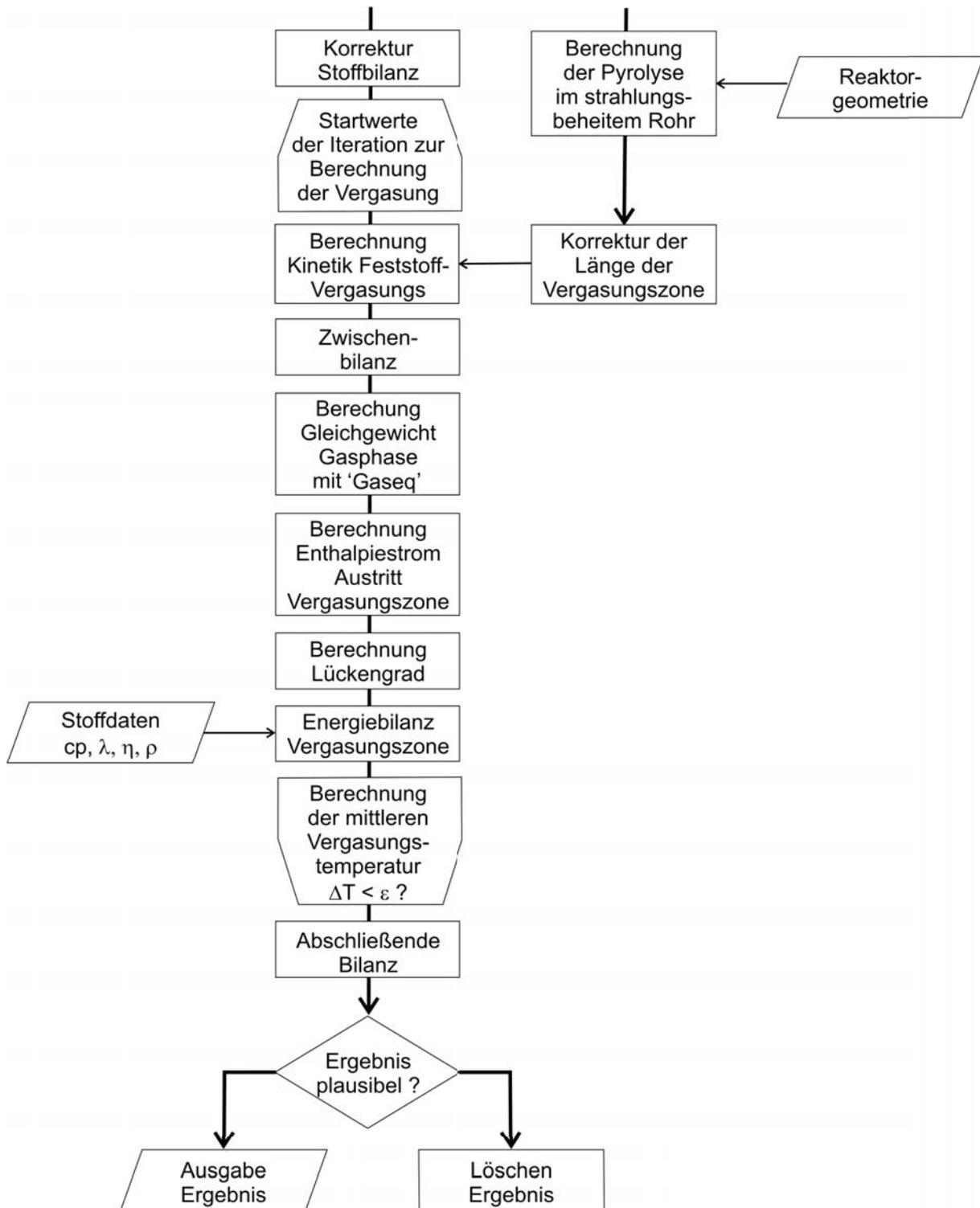


Abbildung 4.13: Fortsetzung: Schema des Programmablaufs der Reaktormodellierung



5 Experimentelle Untersuchungen

„... Denn leitet man Wasserdämpfe über glühende Kohlen, so wird nur freies Wasserstoffgas, Kohlensäure und Kohlenoxyd gebildet. [...] Sehr auffallend ist es, daß Kohlensäure und Kohlenoxyd genau in dem Atomzahlverhältnis 2:1 stehen⁴² — ein Umstand, der indessen auch zufällig sein kann.⁴³“

Diese Feststellung, die BUNSEN 1839 im Zusammenhang mit Untersuchungen über Gichtgas trifft, deckt sich mit Beobachtungen von LAVOISIER im Jahre 1783, dass bei der Vergasung weiß-glühender entgaster Kohlen mit Wasser ein brennbares Gas⁴⁴ mit einem Anteil von einem Viertel an Kohlendioxid⁴⁵ entstehe. Diese theoretischen Überlegungen zeigen, dass bereits seit den Anfängen der systematischen Untersuchung der Vergasung das Ziel, die aus der Vergasung erhaltenen Gase theoretisch zu beschreiben, verfolgt wird.

Dass diese beobachtete Zusammensetzung ein zufälliges Ergebnis der Versuchsbedingungen darstellt, wird durch die Untersuchungen von LANGLOIS zur Auswirkung der durch Vergasung erzeugten Gase auf den tierischen Organismus gezeigt.⁴⁶ Auf Basis der Versuche von BUNTE und HARRIES, bei denen HARRIES 1894 bei der Vergasung von Holzkohle mit Wasserdampf den erzeugten Gasvolumenstrom und die Anteile des Gases an Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur in einem Temperaturbereich von 674°C bis 1125°C untersucht, entwickelt HORSTMANN eine dem Massenwirkungsgesetz analoge Beziehung des Gleichgewichts der Wassergasreaktion.

Als denkbar einfachster kontinuierlich betreibbarer Reaktor wird der eines indirekt beheizten Rohres gewählt, wie er in den Grundzügen schon von LAVOISIER beschrieben und von RICHE konstruiert wurde. Gleichwohl ergeben sich im Detail der Konstruktion erhebliche Abweichungen, um eine dem Ziel der Gaserzeugung entsprechende Prozessführung zu erreichen. So wird der Reaktor nicht für den Einsatz von Kohle und Wasser, wie von LAVOISIER und BUNSEN beschrieben, entworfen, sondern für den Einsatz von feuchtem Holz, welches in erntefrischem oder nur leicht getrocknetem Zustand ausreichend Wasser enthält, um die beabsichtigte Vergasung durchzuführen. Aus logistischer und verfahrenstechnischer Sicht ergibt sich dadurch der Vorteil, dass keine weiteren thermischen und thermochemischen Prozesse zur Umwandlung der festen Biomasse Holz in ein Brenngas notwendig sind. Aus wissenschaftlicher Sicht ergibt sich dadurch jedoch der Nachteil, dass die einzelnen Prozessschritte der Trocknung, Pyrolyse, Sekundärdegradation und Verga-

⁴² Anm.: Das angegebene Verhältnis ist mißverständlich formuliert, da gemäß der von BUNSEN präsentierten Analyse Kohlenmonoxid (Kohlenoxyd) zu Kohlendioxid (Kohlensäure) im Verhältnis 2 zu 1 stehen und nicht umgekehrt, wie man aus der gewählten Formulierung schließen könnte.

⁴³ BUNSEN: „Über die gasförmigen Produkte des Hochofens“, zitiert in: [38] S. 10

⁴⁴ Anm.: Im damaligen Sprachgebrauch *brennbare Luft*.

⁴⁵ Anm.: Das Kohlendioxid war zur Zeit Lavoisiers Entdeckung noch nicht bekannt, im damaligen Sprachgebrauch *fixe Luft* für nichtbrennbare Gase.

⁴⁶ *Über die Zusammensetzung des aus Wasser mittels glühender Kohle erzeugten Gases und über die Wirkung desselben auf den tierischen Organismus* von LANGLOIS, in: [38] S. 11 ff.

sung nicht voneinander getrennt beobachtbar sind. Die im so dargestellten Prozess eines stationär durchströmten Rohrreaktors ablaufenden Vorgänge der Trocknung, Pyrolyse und Vergasung laufen zwar bevorzugt sequenziell ab, die Übergänge sind jedoch fließend.

Trotz der erheblichen Fortschritte der letzten Jahre bei der experimentellen Untersuchung und Modellierung der einzelnen Verfahrensschritte sind die Ergebnisse der Modellierung des Gesamtprozesses der thermochemischen Vergasung feuchter Biomasse, insbesondere feuchten Holzes, noch unzureichend. Das mag zum einen an der Komplexität des Einsatzstoffes *Holz* und der Veränderung, die dieser Einsatzstoff durch Trocknung, Pyrolyse und Sekundärreaktionen erfährt, liegen; zum anderen liegt es aber sicher auch an der Vielzahl der im Prozess auftretenden Zwischenprodukte und der in Konkurrenz ablaufenden Reaktionen. Da unter anderem aus den diskutierten Gründen bisher keine hinreichend genaue allgemeingültige theoretische Beschreibung der Biomassevergasung existiert, ist es notwendig, die indirekt beheizte Vergasung feuchter Biomasse experimentell zu untersuchen. Diese Untersuchungsergebnisse mögen zur Validierung von Modellen für den indirekt beheizten Rohrreaktor für Biomasse dienen, wie vorstehend oder von JENSEN [76] ausgeführt.

5.1 Aufbau und Durchführung der Versuche

Der Maßstab einer Versuchsanlage wird so gewählt, dass einerseits der finanzielle und betriebstechnische Aufwand vertretbar ist und andererseits die Ähnlichkeit zu technischen Anlagen gewahrt ist. Diese Balance ist mit einer Anlage im sogenannten Kilogramm-Maßstab, bei dem die Gesamtmasse im System in der Größenordnung 1 kg liegt, weitgehend erfüllt. Für die großtechnische Entgasung von Kohlen in Anlagen mit indirekter Beheizung gibt [38] eine Kammerweite von 0,38 m an. Eine dem Untersuchungsgegenstand ähnliche Anlage zur Herstellung von Holzkohle ist mit Reaktionsrohren eines Durchmessers von 0,5 m ausgestattet [115]. Unter Berücksichtigung eines Größenverhältnisses von ca. 5 für ein späteres Scale-Up wird der Versuchsstand auf die Beheizung durch einen elektrischen Rohrofen mit einem Innendurchmesser von 100 mm ausgelegt.

Die für die vorliegende Untersuchung aufgebaute Anlage wurde auch von HOFMANN verwendet und ist in [70] im Detail beschrieben. Allerdings sind die Untersuchungen von HOFMANN zeitlich in der Mitte der hier dargestellten Untersuchungen einzuordnen. Von den ersten Versuchsreihen bis zur Untersuchung von HOFMANN und den darauffolgenden sind Veränderungen an der Anlage vorgenommen worden, sodass eine erneute Beschreibung der Anlage in ihren Grundzügen geboten ist. Die Versuchsanlage wird im folgenden in ihren über alle Versuchsreihen gleichen Grundelementen entlang des Wegs des Stoffstromes des Einsatzstoffes Biomasse in ihren einzelnen Bauteilen beschrieben. Die jeweiligen Unterschiede im Versuchsaufbau werden im Zusammenhang mit den jeweiligen Versuchsreihen dargelegt. Ergänzend dazu werden die Instrumentierung und Apparate zur Analyse

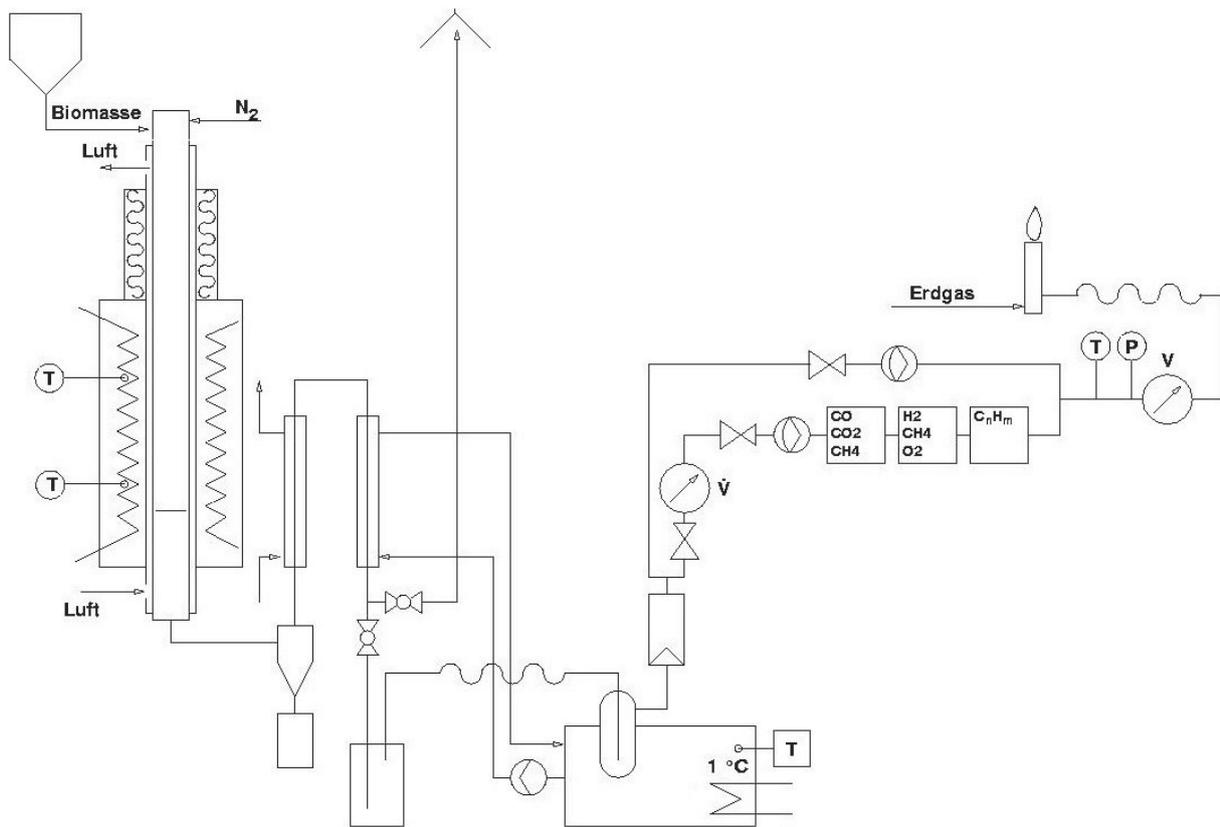


Abbildung 5.1: Verfahrensfliessbild indirekt beheizter Rohrreaktor

beschrieben. Nach Erläuterung des Versuchsablaufs werden das Versuchsprogramm und ausgewählte Ergebnisse dargestellt.

5.1.1 Aufbau des Versuchsstandes

Die Versuche zur Vergasung von Biomasse sollen im stationären bzw. quasistationären Betrieb erfolgen, eine Begrenzung der Versuchsdauer auf einen Tag ist aus organisatorischen Gründen jedoch notwendig. Die für den Betrieb notwendigen Vorratsbehälter werden daher dementsprechend ausgelegt, dass sie die für einen Versuch anfallenden Volumina aufnehmen. Eine Befüllung und Entnahme während des Betriebs ist nicht vorgesehen.

Einen Überblick über die Anordnung des Versuchsaufbaus gibt das Verfahrensfliessbild Abb. 5.1.

Komponenten des Versuchsstandes

Vorratsbehälter: Während in der ersten Versuchsreihe mit einer Doppelklappenschleuse gearbeitet wurde, wird im Verlauf der Versuche jedoch eine geschlossene Dosierung mit einem gasdicht verschließbaren Vorratsbehälter aufgebaut und ist in den darauffolgenden Versuchsreihen zur Vermeidung von Leckagen für den Einsatzstoff Holz vorgesehen. Bei $0,5 \text{ kg/h}$ als mittlerem Massenstrom während

einer Versuchsdauer von 8 h ergibt sich bei einer Schüttdichte von 250 kg/m^3 für Holz mit einem Wassergehalt von 40 % das notwendige Vorratsvolumen zu 16 l. Eine Reduzierung der Bauhöhe wird durch die Trichterform erzielt, wobei die konischen Abschlüsse einen Öffnungswinkel von ca. 32° aufweisen. Der Behälter wird mittels eines Deckels und Dichtungsmaterials luftdicht verschlossen. Der Deckel besitzt eine Aufnahme für ein Rührwerk und eine Wartungsluke. Zur Inertisierung des Behälters ist ein Spülgasanschluss vorgesehen. Die Doppelklappenschleuse kommt bei Stoffen zum Einsatz, die in der Dosierung zur Brückenbildung neigen, z.B. Kaffeeschalen.

Dosiereinrichtung: Die Förderung der Biomasse erfolgt mit einer Dosierschnecke, welche als Stopfschnecke betrieben wird. Die kernlose Förderschnecke mit einem Außendurchmesser von 22 mm und einer Seele von 14 mm wird durch einen Getriebemotor angetrieben. Der Antrieb erfolgt intermittierend; Betriebskriterium ist ein konstanter Füllstand des Reaktors, sodass ein quasistationärer Betrieb erreicht wird.

Festbettreaktor: Der Reaktor ist im Anhang A-4.2 dargestellt. Ein nahtlos gezogenes einbautenloses Rohr mit Boden aus hitzebeständigem, austenitischem Stahl (Werkstoff 1.4571) einer Länge von 2000 mm ist vertikal in einem elektrisch beheizten Rohrofen montiert. Durch den Aufbau ergibt sich eine Beheizung in 2 Stufen derart, dass sich eine durch konvektive Wärmeübertragung beheizte Trocknungs- und Primärpyrolysezone und eine zusätzlich durch thermische Strahlung beheizte Sekundärpyrolyse- und Vergasungszone einstellt.

Am Boden des Reaktors ist ein Rost, durch welchen die Gase abgezogen werden. Der Rost lagert in einer Höhe von 400 mm zentrisch auf einem Rohr in dem Reaktor, was einer beheizten Höhe von 150 mm entspricht. In das Rohr treten die Gase unterhalb des Rostes ein und werden so aus dem Reaktor geleitet. Für die ersten drei Versuchsreihen war der Boden fest verschweißt, danach wurde der Reaktor dahingehend umgebaut, dass der Reaktorboden mittels einer Flanschverschraubung montiert wurde.

Rohrofen: Die Beheizung des Rohrreaktors erfolgt durch einen elektrisch beheizten Rohrofen der Firma Heraeus. Dieser enthält ein keramisches Rohr mit einem Innendurchmesser von 100 mm, einer Wandstärke von 10 mm und einer gesamten Länge von 1150 mm. Das Rohr ist auf einer Länge von 800 mm mit einer maximalen Leistung von 4,5 kW beheizt. Die Temperatur wird über zwei Thermoelemente vom Typ K gemessen. Ein Thermoelement dient der Regelung des Ofens durch einen programmierbaren Temperaturregler vom Typ 815 P von Eurotherm, das zweite dient zur Ermittlung der Temperatur des Ofens im Rahmen der kontinuierlichen Versuchsdatenerfassung.

Gasaufbereitung: Nach Austritt aus dem Reaktor werden die Partikel in einem beheizten Zyklon aus dem Gasstrom abgeschieden. Das Produktgas wird in einem auf dem Steigrohr des Zyklons aufsetzenden Doppelrohrwärmeübertrager mit Luft im Gleichstrom gekühlt und anschließend nach Umlenkung absteigend in einem weiteren baugleichen Wärmeübertrager mit Wasser im Gegenstrom unter den Taupunkt des Wassers abgekühlt. Das Kondensat fließt mit dem Gas durch einen Dreiweghahn in einen Kondensatbehälter. Im weiteren Gasweg wird das Produktgas durch eine Kühlfalle mit Kugelschüttung bei 1°C geleitet und anschließend über Fingerfilter von dem verbleibenden Feinstaub getrennt.

Brennkammer: Die Gase werden nach Bestimmung des Volumenstroms und der Zusammensetzung in einer Brennkammer verbrannt. Die Brennkammer besteht aus einem umgerüsteten Bunsenbrenner in einer dreiseitig umschlossenen Brennkammer mit einer darüberliegenden Abzugshaube. Der Bunsenbrenner ermöglicht die Verbrennung in einer Stützflamme, damit das Gemisch aus Produktgas und Spülnstickstoff auch nach kurzzeitigen Störungen der Zündfähigkeit oder Ausfall des Volumenstroms sicher verbrannt wird.

Bypass: Für den Fall von Störungen, Leckagen oder Glasbruch im beschriebenen Gasweg ist ein Bypass im Anschluss an die Edelstahlkühler installiert, durch den eine sichere Abführung des Produktgases bei rascher Vermischung mit Luft bis unterhalb der Zündgrenze sichergestellt ist.

Instrumentierung und Analytik

Die Regelung des Rohrofens erfolgt über programmierbaren Temperaturregler (Typ 815P, Eurotherm) bei einer maximalen Leistung von ca. 3,2 kW. Zur Betriebsmessung der Temperatur des Rohrofens dienen 2 NiCr/Ni-Thermoelemente in der elektrischen Beheizung. Das Signal des einen Thermoelements dient der Regelung, das des zweiten dient der Versuchsdatenerfassung. Weitere Thermoelemente zur Erfassung der Beheizung des Reaktors sind in dem Ringraum des Wärmeübertragers zur Beheizung der Trocknungszone oberhalb des Rohrofens und am Austritt der Beheizungsluft angebracht.

Die Temperatur des Produktgases wird am Austritt aus dem Reaktor und aus dem zweiten Kühler gemessen. Für die Bestimmung der Temperatur in dem Schüttbett kommen zwei Methoden zum Einsatz. Zum einen wird mit einem axial verschieblichen Thermoelement mit der Messstelle in der Mitte diskontinuierlich die Temperatur an verschiedenen Stellen in der Reaktorachse gemessen, zum anderen kommt eine Temperaturmesslanze zur Messung der Schüttungstemperatur an 4 Stellen auf dem Radius auf 3 Höhen zum Einsatz (Abb. 5.4). Alle Thermoelemente entstammen einer Charge.

Die Thermoelemente Typ K Klasse 1 weisen nach DIN EN 60 584-2 im interessierenden Temperaturbereich eine Genauigkeit von $< \pm 3,76 \text{ K}$ auf. Deren Anschluss erfolgt über

eine thermisch isolierte Box. Der Fehler der Temperaturkompensation wird durch die Verwendung einer thermisch isolierten Anschlussbox für die Thermoelemente minimiert. Zur Messung der Vergleichsstellentemperatur kommt ein NTC Typ WM502C von Hy-Line mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ K im Temperaturbereich von $T_u = [0 - 70 \text{ }^\circ\text{C}]$ zum Einsatz, so dass der gesamte Messfehler der Vergleichsstelle mit $\pm 0,5$ K abgeschätzt wird. Der Digitalisierungsfehler ist vernachlässigbar klein. Der gesamte Fehler der Temperaturmessung beträgt $< \pm 3,8$ K. Der Messfehler für die Temperatur im Umgebungstemperaturbereich beträgt $\pm 1,5$ K.

Das Produktgas wird über die Gasanalyse und die Bestimmung von Druck, Temperatur und Volumen über der Zeit erfasst. Alle elektrischen Messwerte werden mittels eines Datenloggers (Hewlett-Packard) digitalisiert und auf einem PC aufgezeichnet.

Der Prozessdruck wird durch einen Absolutdruckaufnehmer (DMS, Fa. Transamerica, bzw. Fa. Halstrup-Walcher) am Gasaustritt des Reaktors gemessen. Des Weiteren wird der Differenzdruck über den Prozessraum mittels eines U-Rohrmanometers bzw. eines Differenzdruckaufnehmers (DMS, Fa. Halstrup-Walcher) aufgenommen. Beide Drücke dienen der Prozessüberwachung. Der Messfehler für den Absolutdruckaufnehmer zur Bestimmung des Gaszustandes bei der Gasanalyse und Gasvolumenmessung beträgt 1 %.

Zur Bestimmung des Gasvolumens kommt ein volumetrischer Gaszähler, trockene Bauart (Fa. Elster (Versuchsrteihe 1 und 2), bzw. Fa. Schwendler(übrige Versuchsreihen)) zum Einsatz. Der Antrieb des Zeigers bzw. Zählwerks wird mittels einer Lichtschranke und Loch- bzw. Schlitzscheibe in 40 Inkrementen pro 1,5 l bzw. 100 Inkrementen pro 3 l abgegriffen. Am Eingangsstutzen des Gaszählers werden die Temperatur (NiCr-Ni Thermoelement) und der Druck (DMS-Druckaufnehmer, Fa. HBM) gemessen. Die Gaszähler werden gegen einen Experimentiergaszähler, nasse Bauart, von Fa. Elster mit einem Messfehler von $\pm 0,4$ % im Messbereich bis 200 l/h abgeglichen. Es ergibt sich zusätzlich zum Fehler in der Grundgenauigkeit von 0,5 % ein Linearitätsfehler von $< \pm 0,1$ % im Messebereich von $q_V = [3 - 20 \frac{1}{\text{min}}]$ und von $\pm 0,2$ % im gesamten Messebereich. Der Druckverlust im Gaszähler führt zu einem Fehler von +0,5 %. Der relevante Messbereich ist $q_V = [4 - 16 \frac{1}{\text{min}}]$, somit kann der gesamte Fehler zu max. -1 % und +1,2 % abgeschätzt werden.

Kontinuierlich wird die Konzentration von O₂ (paramagnetischer Effekt, Fa. Leybold bzw. Fa. Hartmann & Braun), CO, CO₂, CH₄ (NDIR, Fa. Hartmann & Braun) und H₂ (Wärmeleitfähigkeit, Fa. Leybold bzw. Fa. Hartmann & Braun) gemessen. Die Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration wird zusätzlich mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) (Fa. Bernath Atomic) bestimmt.

Zur Linearitätskontrolle werden die Messgeräte zur Gasanalyse mit Reingasen der jeweiligen Komponente und Stickstoff im gesamten Messbereich untersucht. Zur Mischung der Gase werden Gasmischpumpen (Fa. Westhoff) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ % eingesetzt. Die Kennlinien für Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff verlaufen linear, der FID zeigt keine lineare, sondern eine parabolische Kennlinie. Bei

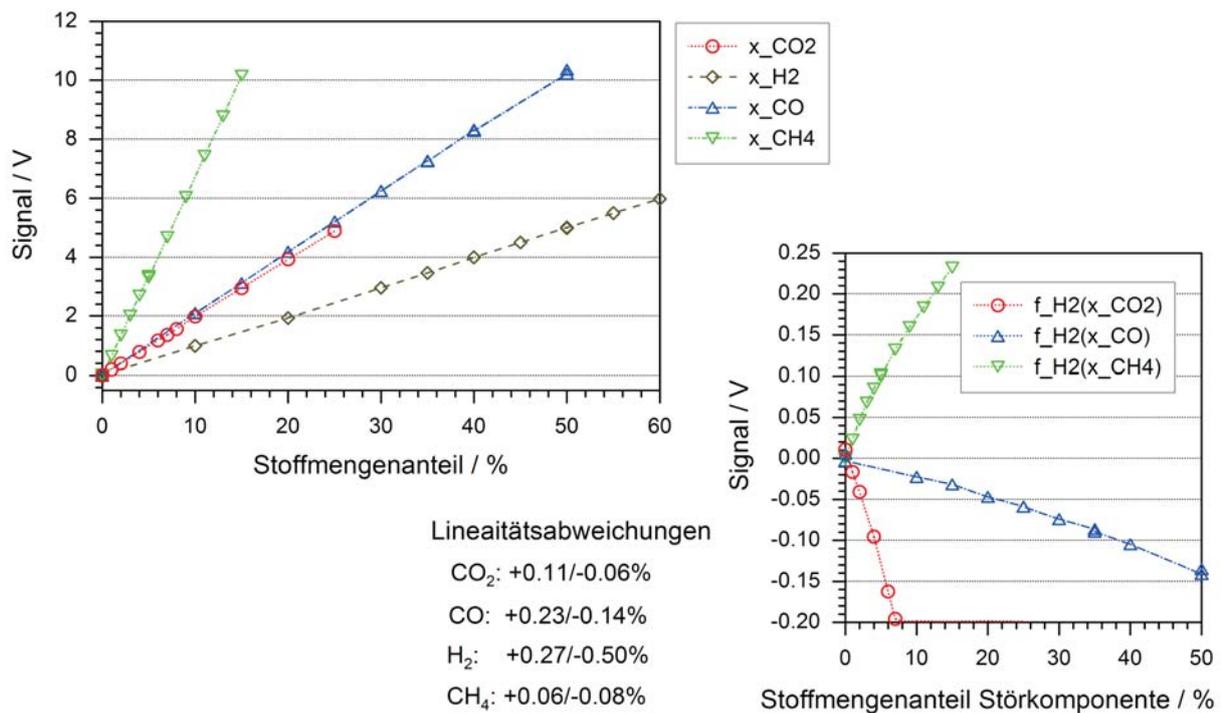


Abbildung 5.2: Linearität der Gasanalysatoren und Querempfindlichkeit auf den Wasserstoffanalysator

Messung von Wasserstoff mittels des Wärmeleitfähigkeitssensors hat eine Querempfindlichkeitsverrechnung mit den Hauptkomponenten CO, CO₂ und CH₄ zu erfolgen. Die Querverrechnung erfolgt durch Korrektur des Messsignals für Wasserstoff mit den Spannungsanteilen, die auf den Einfluss des jeweiligen Gases zurückzuführen sind. Der Fehler durch die Querverrechnung beträgt pro Komponente $\pm 0,03\%_{\text{abs}}$.

Tabelle 5.1: Genauigkeit und Drift der Gasanalysatoren bei täglichem Nullabgleich

Analysator	Gas	Null- punkts- drift	Mess- bereichs- fehler	Linea- ritäts- abw.	Druck- einfluss	Volumen- strom- einfluss	Kalibrier- gas- einfluss	Mess- unsicher- heit
URAS 10 E	CO	0,05 %	0,15 %	1 %	proportional	< 0,02 %	0,4 %	1,09 %
URAS 10 E	CO ₂	0,05 %	0,15 %	1 %	proportional	< 0,02 %	0,15 %	1,03 %
URAS 10 E	CH ₄	0,03 %	0,08 %	0,3 %	proportional	< 0,01 %	0,1 %	0,33 %
HYDROS	H ₂	0,12 %	0,33 %	0,6 %	k.A.	0,6 %	0,4 %	1,00 %
OXYNOS	O ₂	0,03 %	0,08 %	k.A.	proportional	0,05 %	0,1 %	0,14 %

Parallel zu der kontinuierlichen Gasanalyse werden mehrere Gasproben jedes Betriebszustandes mittels Gaschromatographie analysiert. Der Gaschromatograph (Fa. Shimadzu) wird mit einem motorisch betätigten Multiportventil betrieben und ist mit zwei gepackten Säulen (Porapak Q, Molekularsieb 13X) ausgerüstet. Als Trägergas wird ein Gasgemisch aus ca. 8 % Wasserstoff und Helium als Rest verwendet. In der Anfangsphase der Analyse werden beide Säulen in Reihe betrieben, sodass in der Porapaksäule schlecht sorbierende

Gase von dem Rest getrennt werden. Nach ca. 1 min werden die Säulen parallel betrieben. Der Durchfluss an Trägergas und das Temperaturprogramm werden so abgestimmt, dass die einzelnen Gaskomponenten nacheinander aus den jeweiligen Säulen ausgetragen werden. Dadurch ist die Bestimmung der Konzentrationen von H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, CO und weiterer Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kettenlänge von vier Kohlenstoffatomen möglich. Da bereits bei diesen Kettenlängen mehrere Isomere auftreten, deren Unterschiede bei der vorgesehenen energetischen Nutzung des Produktgases unbedeutend sind und die nur mit unverhältnismäßigem Aufwand individuell indentifiziert und kalibriert werden können, werden Kohlenwasserstoffe ab einer Kettenlänge von drei Kohlenstoffatomen zu Gruppen zusammengefasst. Die Analysedauer beträgt ca. 20 min. Es ist eine Probenahme in Anschluss an die Gasuhr vorgesehen, um Gasproben in Sammelbehältern zur späteren Analyse zu sichern.

5.1.2 Durchführung und Auswertung der Versuche

Die Durchführung der Versuche gliedert sich in die Abschnitte der Vorbereitung einer Versuchsreihe, Vorbereitung des Versuches, Durchführung und Nachbereitung des Versuches.

Vorbereitung einer Versuchsreihe

Vor Beginn einer Versuchsreihe werden alle Messgeräte mit den jeweiligen Gaskomponenten kalibriert. Zur Einstellung der Kalibriergaskonzentration wird die jeweilige Komponente mit Stickstoff mittels einer Gasmischpumpe (Fa. Wösthoff) hergestellt. Für die Kalibrierung des Wasserstoffmessgerätes wird dabei unter Berücksichtigung der Gase Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan eine Querempfindlichkeitskompensation bzw. ein -abgleich durchgeführt. Für jedes Messgerät wird einmalig eine Liniaritätskurve aufgenommen. Bezüglich des Gaschromatographen wird der Zustand der Molsieb-Säule überprüft, diese ausgeheizt und gegebenenfalls neu gepackt.

Der gesamte Versuchsaufbau wird einer Sicht- und Dichtheitsprüfung unterzogen, evtl. Änderungen werden dokumentiert. Das Messprogramm zur Datenaufnahme wird getestet.

Vorbereitung eines Versuches

Mindestens 3 Tage vor dem Versuch wird mittels eines Festbettpyrolysators die trockene Biomasse unter Stickstoffatmosphäre im satzweisen Betrieb bei ca. 700°C pyrolysiert. Sofern notwendig wird am Vortag eines Versuches eine ausreichende Menge an getrockneter, lagerfähiger Biomasse derart mit Wasser vermischt, dass sich der gewünschte Wassergehalt einstellt. Der Reaktor wird an der Dosierung geöffnet und mit einem Grundbesatz von ca. 1 kg an zuvor hergestelltem Pyrolysat mit einer Einwaagegenauigkeit von 0,1 g beschickt. Vor Beginn jedes Versuches werden drei Proben zu 50 g genommen, auf 0,01 g genau gewogen und bei 106°C zur Bestimmung des Wassergehaltes bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im Anschluss an die Probennahme wird die Biomasse auf 0,1 g genau in den Vorratsbehälter eingewogen.

Die Masse von Kondensatbehälter, Filter und Kühlfallen werden ebenfalls bestimmt. Alle Gasanalysatoren werden unter Verwendung von Stickstoff (Qualität 4.6) im Nullpunkt und unter Verwendung von Prüfgas (Fa. Messer Griesheim, Analysenzertifikat mit Messunsicherheit $\pm 2\%$ (rel.) abgeglichen.

Durchführung eines Versuches

Die gesamte Anlage wird mit Stickstoff inertisiert (Flüssigstickstoff, Fa. Linde), auf Dichtigkeit geprüft und mit definierter Aufheizgeschwindigkeit auf die Solltemperatur vorgeheizt. Nach Erreichen der Solltemperatur wird der Reaktor während ca. 1 h intermittierend bis zum Erreichen der Sichtmarke befüllt. Im weiteren Verlauf wird in regelmäßigen Abständen (ca. 5 – 10 min) nachgefüllt.

Während eines Versuchstages werden bis zu drei Temperaturniveaus der Beheizung angefahren. Nach Einstellung des quasistationären Betriebs wird dieser mindestens 1 Stunde aufrechterhalten. Während der quasistationären Phasen werden mehrere Gasproben genommen und mittels Gaschromatograph analysiert. Des Weiteren werden ggf. zusätzliche Messungen, wie die des Druckverlustes der Schüttung, des axialen Temperaturprofils etc., durchgeführt.

Nachbereitung eines Versuches

Nach Abschluss der letzten Messphase wird die Förderung eingestellt, die Beheizung abgestellt und der Reaktor mit Stickstoff (Flüssigstickstoff, Fa. Linde) gequench und inertisiert. Der Reaktor wird durch Anblasen mit Druckluft in Richtung des Stoffstromes gekühlt. Innerhalb von ca. 30 min kommt die Gasentwicklung nahezu zum Erliegen. Damit ist das Ende des Versuches definiert. Nach Abkühlen der Anlage über Nacht unter einem geringen Inertgasstrom (ca. $1 \frac{1}{\text{min}}$) wird der Reaktor geleert und die Rückstände sowie die im Vorratsbehälter verbliebene Biomasse werden zurückgewogen. Des Weiteren werden die im Aschebehälter angefallene Asche, das Kondensat im Kondensatbehälter und in den Kühlfallen sowie die Filter gewogen.

Auswertung der Versuchsdaten

Mit der Fortentwicklung des Versuchsstandes werden zusätzliche Daten bzw. Proben erhalten. Für alle Versuchsreihen gemeinsam erfolgt die Auswertung einerseits in Form der Massebilanz summarisch sowie elementweise (C, H und O) für die organische Substanz und der integralen Enthalpiebilanz über den gesamten Versuch. Andererseits ist die Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen von Interesse.

Gegenstand der Betrachtung ist die organische Ausgangssubstanz, das erzeugte Produktgas und die festen Rückstände der Vergasung. Bei den bei Standardbedingungen flüssigen Reaktionsprodukten handelt es sich um Wasser, das abhängig von der eingesetzten Biomasse und von den Versuchsbedingungen mehr oder weniger mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt ist. Bis auf Ausnahmen liegt ausschließlich eine wässrige Phase vor. Die

eingesetzte Biomasse und deren Reaktionsprodukte werden vor dem Hintergrund der Nutzung als Brennstoff analysiert. Als Bezugsgröße für die Normierung dient die wasser- und aschefreie organische Substanz.

Zur Bilanzierung eines Versuchs werden über die Elementaranalyse die Ausgangsbiomasse, die Masse des festen Rückstandes und an Kondensat sowie die Daten der kontinuierlichen Gasanalyse zusammen mit den über der Zeit aufgezeichneten Daten von Volumen, Druck und Temperatur herangezogen. Das erzeugte Produktgas wird als ideales Gas betrachtet. Die Dichte und der Massestrom lassen sich somit errechnen. Die auf diese Weise nicht erfassten Anteile sind von vernachlässigbarer Größenordnung.

Die Brennwertbilanz für das reagierende System ergibt als Differenz der Brennwerte des Eduktes und der Produkte den Reaktionsenthalpiestrom. Für die Brennwertbilanz wird der Brennwert des Eduktes ‚Biomasse‘ und des festen Produktes ‚Pyrolysat‘ mittels der Korrelation Gl. 2.1 berechnet und die Brennwerte der analysierten Gase werden anhand tabellierter Brennwerte aus der Literatur berechnet [130].

Zur Betrachtung der Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen werden die gaschromatographischen Analysen herangezogen, da diese genauer sind und auch Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kettenlänge von 4 Kohlenstoffatomen erfasst werden können.

5.2 Übersicht über die Versuche

Die experimentelle Untersuchung verfolgt zum einen das technische Ziel, den indirekt beheizten Vergasungsprozess auf seine Eignung für eine großtechnische Umsetzung zu untersuchen, zum anderen das wissenschaftliche Ziel, Informationen über die Zusammenhänge von Einsatzstoff, Betriebsbedingungen, Reaktionsgeschwindigkeit und Produktzusammensetzung bzw. Produktqualität zu erhalten.

Die Versuchsgegenstände der 5 Versuchsreihen sowie deren Besonderheiten sind in Tabelle 5.2 dargestellt. In den verschiedenen Versuchsreihen wird unterschiedliche Biomasse untersucht. Die vierte Versuchsreihe wird zusammen mit und unter inhaltlicher Leitung von Christian Hofmann von der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig (BFA) durchgeführt. Es wird verschiedene Biomasse aus der Landwirtschaft – 6 Trockengüter und 3 Silagen – untersucht [70]. Zum Vergleich mit den Untersuchungen der Versuchsreihen V2, V3 und V5 werden die Untersuchung von Miscanthus, Dinkelspelzen und Maissilage herangezogen. Einen Überblick über die betrachteten Einsatzstoffe ermöglicht die Einordnung dieser anhand der Elementarzusammensetzung im Van-Krevelen-Diagramm [s. Abb. 5.3].

Die erste Versuchsreihe steht im Zusammenhang mit der Inbetriebnahme der Versuchsanlage. Die Dosierung erfolgt diskontinuierlich mittels Portionen von ca. 50g. In dem zweiten Teil der Versuchsreihe wird das axiale Temperaturprofil in der Mitte der Schüttung und

Tabelle 5.2: Gegenstand der Versuchsreihen

Nr	Brennstoff	Zeitraum	T / °C	Zustand	Anz.	Besonderheiten
V1	Buchenholzkohle & Buchenholz	Jun/Jul & Okt 2000	800 – 900	trocken + H ₂ O	8	Okt 2000: radiale Temperaturprofile
V2	Buchenholz, Ölpalmschalen, Kaffeeschalen	Dez 2000/ Jan 2001	875 & 950	feucht (+ H ₂ O)	6	axiales und radiales Temperaturprofil
V3	Buchenholz	Feb – Apr 2001	850 – 950	w = 30% – 45%	6	axiales und radiales Temperaturprofil
V4	Landwirtschaftliche Biomassen	Jan – Jun 2002	880 & 945	trocken + H ₂ O und feucht	12	Portionsweise Entnahme des festen Rückstandes
V5	Buchenholz	Jul/Aug 2002	850 – 930	w = 25% – 55%	7	radiale Temperaturprofile, portionsweise Entnahme des festen Rückstandes

das radiale Temperaturprofil mit jeweils 4 Thermoelementen auf 3 axialen Positionen mittels einer Temperaturmesslanze (Abb. 5.4 aufgenommen. Das axiale Temperaturprofil wird mittels eines axial verschieblichen Thermoelementes derart aufgenommen, dass bei Vorbereitung des Versuches die Spitze eines langen NiCr/Ni-Mantelthermoelementes von 1,5 mm Durchmesser in der Mittelbohrung des Rostes plaziert wird. An der Spitze des Thermoelements ist ein Zugdraht angeschweißt, mit dem das Thermoelement in Position gehalten wird. Während der quasistationären Versuchsphase wird dieses in Abständen von jeweils 5 cm durch die Schüttung gezogen. Die Temperatur wird zusammen mit der Höhe der Thermoelementspitze aufgezeichnet. Da die portionsweise Dosierung zu Problemen führt, wird die Dosierung umgebaut und eine geschlossenen, mittels einer Sacke aus einem Vorrat fördernde Dosierung eingesetzt.

Von FARRAG wird zur Messung der Temperaturverteilung in der Holzkohle-Schüttung im indirekt beheizten Rohr eine Temperaturmesslanze entworfen [s. Abb. 5.4] [42]. Diese wird ab der dritten Versuchsreihe zur Messung der Temperatur in der Schüttung in drei Höhen an jeweils vier Stellen über dem Radius gemessen. Gemessen wird in der Reaktorachse, in direkter Wandnähe und an zwei weiteren Positionen zwischen diesen äquidistant verteilt. Aufgrund der mechanischen Struktur der Biomasse der fünften Versuchsreihe kann diese Messvorrichtung in dieser Versuchsreihe nicht eingesetzt werden.

Um den Versuchsreaktor abschnittsweise entleeren zu können, wird für die fünfte Versuchsreihe der bis dahin feste Boden des Reaktors durch einen mittels einer Flanschverbindung befestigten Boden ersetzt. Diese Änderung ermöglicht die portionsweise Entnahme des Rückstandes nach Versuchsende. Die Analyse der einzelnen Proben liefert die Datenbasis

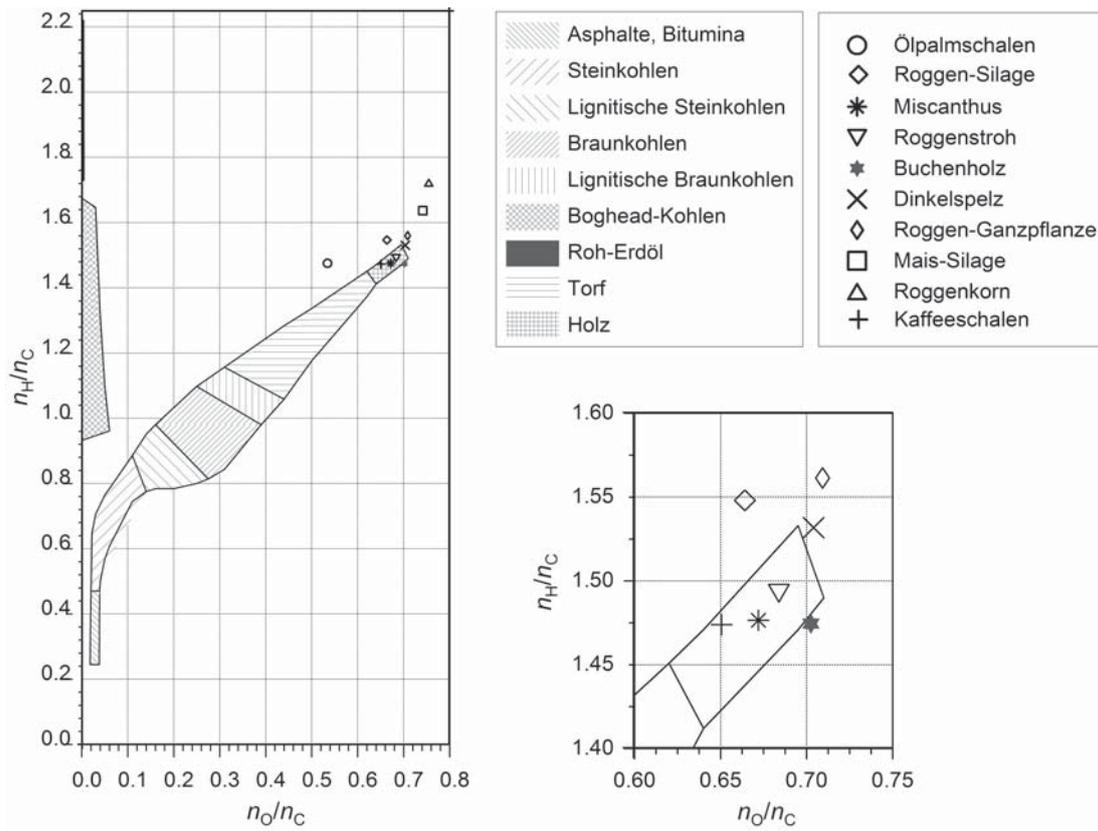


Abbildung 5.3: Einordnung der untersuchten Biomasse im Van-Krevelen-Diagramm nach [167], Daten von Biomasse z.T. aus [70]

für die Beschreibung des räumlichen Verlaufs der Pyrolyse und Vergasung in dem indirekt beheizten Rohrreaktor.

5.2.1 Charakterisierung der Einsatzstoffe

Die eingesetzte Biomasse und die aus ihr hergestellten Pyrolysate werden auf ihren Wassergehalt und ihre Zusammensetzung an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff analysiert. Die Differenz zur aschefreien Probe wird als Sauerstoff identifiziert [s. Anh. Tab. A.5]. Die Elementaranalyse bildet mit dem Wassergehalt zum einen die Basis für die Massebilanz und die Gleichgewichtsrechnung, zum anderen wird der Brennwert des Einsatzstoffes für die Modellierung des Prozesses berechnet.

Für die Stoffe Buchenholz, Ölpalmschalen und Kaffeeschalen werden der Brennwert experimentell mittels einer kalorimetrischen Bombe ermittelt. Die berechneten Brennwerte weichen um weniger als $\pm 4\%$ von den gemessenen ab, wobei insbesondere die Werte für Buchenholz gut abgebildet werden [s. Anh. Tab. A.5].

Zur brennstofftechnischen Charakterisierung wird außerdem eine Kurzanalyse mit Bestimmung der Analysenfeuchte, dem Aschegehalt und dem Anteil flüchtiger Bestandteile nach DIN 51218 ff. durchgeführt [s. Anh. Tab. A.5]. Der Aschegehalt ist zur Berechnung des Anteils an Sauerstoff aus der Elementaranalyse notwendig.

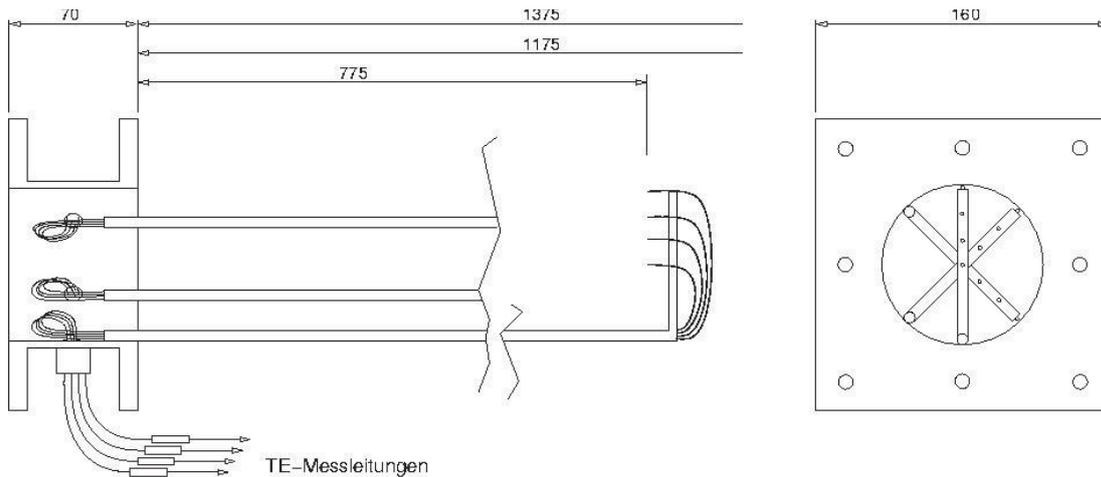


Abbildung 5.4: Vorrichtung zur Messung der radialen Temperaturverteilung in 3 Höhen von FARRAG

Fehler bei der Bestimmung des Wassergehaltes wirken sich insbesondere auf den Stoffmengenanteil von Kohlenstoff mit $\pm 0,2\%$ aus. Der sich daraus ergebende Fehler für Wasserstoff und Sauerstoff trägt das umgekehrte Vorzeichen und beträgt die Hälfte bzw. weniger des Wertes von Kohlenstoff.

Messfehler bei der Bestimmung des Aschegehaltes wirken sich auf die Berechnung des Stoffmengenanteils an Sauerstoff aus der Elementaranalyse aus, und zwar umso stärker je geringer der Anteil an Sauerstoff ist. Die Elementaranalysen der teilweise vergasteten Pyrolysate können Fehler bis zu $\pm 2,5\%$ aufweisen und sind ggf. auf ihre Schlüssigkeit zu überprüfen, da das $\frac{x_O}{x_C}$ -Verhältnis dieser Proben nicht mehr stark variiert.

5.3 Bilanzierung des Prozesses

Die experimentell ermittelten Ergebnisse liegen in Form der Gaszusammensetzung, Druck, Temperatur und Volumenstrom des Produktgasmassestromes vor. Die Biomassezufuhr erfolgt manuell mit der Betthöhe als Befüllungskriterium, was zu einer ungleichmäßigen Dosierung führt. Die experimentellen Daten ermöglichen die Berechnung der Bildungsgrade der einzelnen Gaskomponenten und unter Berücksichtigung der Stoffbilanz die Berechnung des Umsatzes. Die experimentellen Daten werden über die Stoffbilanz verifiziert.

Die Bilanzierung der Stoffe erfolgt integral über einen Versuch. Der zur Inertisierung zugegebene Stickstoff wird nicht betrachtet. Die in die Bilanz eingehende Masse sind die des Grundbesatzes an Pyrolysat, die Differenz an Ein- und Rückwaage von Biomasse im Vorratsbehälter, der Rückstand im Reaktor, das Kondensat und die über den Versuchszeitraum summierte Stoffmenge der Komponenten des Produktgases. Die Stoffbilanz wird elementweise für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff durchgeführt.

$$\sum_{(s)} m_{(s)} x_j^{(s)} + \sum_{(l)} m_{(l)} x_j^{(l)} + \sum_{(g)} b_j^{(g)} \int_t \frac{P q_V}{\mathcal{R}_j T} c_{(g)} dt = 0 \quad , \text{ mit } j = \text{C, H, O}$$

Die Feststoffe (*s*) der Biomasse, des Pyrolysats und der verschiedenen Chargen der Rückwaage werden über den Wassergehalt und die Elementarzusammensetzung bestimmt. Die bilanzierte Flüssigkeit (*l*) in Form von als Dampf zugeführtem Wasser und Kondensat werden als reines Wasser berücksichtigt. Das Produktgas mit seinen Komponenten (*g*) wird als ideales Gasgemisch betrachtet. Die Erfassung von Druck, Temperatur, Volumen und Konzentration der Komponenten erfolgt in Mittelwerten über eine Minute.

Die ein- und rückgewogenen Feststoff- und Flüssigkeitsmasse wird mittels Laborwaagen auf $\pm 0,1$ g genau bestimmt. Bilanzfehler hinsichtlich der trockenen Brennstoffsubstanz können sich durch Fehler beim Leeren des Reaktors sowie durch den nicht erfassten Flugascheanteil ergeben. Diese werden für die Rückwaage mit kleiner $-0,2\%$ abgeschätzt. Bilanzfehler hinsichtlich der zugeführten feuchten Biomasse können sich durch Fehler beim Füllen des Reaktors ergeben, die mit $< +0,05\%$ abgeschätzt werden. Sie sind damit klein gegen die Fehler, die bei der Bestimmung der Partialmasse der Gaskomponenten auftreten. Die Fehler, die sich durch die Analyse ergeben, wurden bereits diskutiert (vergl. 5.2.1).

Die festen Rückstände werden nach Erkalten des Reaktors in mehreren Chargen entnommen, gewogen und mittels Kurzanalyse und Elementaranalyse charakterisiert. Für die Versuche V4-7, V4-9, V5-3 und V5-6 wird der nach Versuchsende im Reaktor verbliebene Feststoff in ca. 10 Chargen entnommen und analysiert.

Die Massebilanz weist für die Versuche der Versuchsreihe 4 einen Fehler von $\leq \pm 5\%$ und für die Versuchsreihe 5, mit Ausnahme von V5-5, einen Fehler von $< \pm 2,5\%$ auf. Im quasistationären Versuchsbetrieb stellten sich Umsatzraten ein, die zu einer Bildung oder zum Verbrauch von Pyrolysat im Besitz führen. Somit kann im Versuchsbetrieb für die quasistationären Versuchsphasen nicht von verschwindenden Speichertermen ausgegangen werden. Die Massebilanz

$$\sum_{(j)} dm_{\Phi,j} = dm_S$$

wird elementweise durchgeführt. Die Änderung des Anteils an Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis zum Kohlenstoff der teilvergasteten Pyrolysate variieren nur unwesentlich (s. Abb. 5.27) und die Verhältnisse können somit als konstant angesehen werden. Die Pyrolysate können somit als ein mineralstofffreier Anteil konstanter Zusammensetzung und Asche angesehen werden. Es folgt für die Elementbilanz:

$$\begin{aligned}
 q_{n,C,BM} - \sum_i \nu_{i,C} q_{n,i} &= q_{n,S,C} \quad , \text{ mit } i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4 \\
 q_{n,H,BM} + 2q_{n,H_2O} - \sum_i \nu_{i,H} q_{n,i} &= 0 \quad , \text{ mit } i = \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O} \\
 q_{n,O,BM} + q_{n,H_2O} - \sum_i \nu_{i,O} q_{n,i} &= 0 \quad , \text{ mit } i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

Die Stoffmengenströme für die Gaskomponenten CO, CO₂, CH₄ und H₂ sind durch die kontinuierliche Gasanalyse im Zusammenhang mit Druck, Temperatur und Volumenstrom des Produktgases gegeben. Des Weiteren ist die Zusammensetzung der zugeführten Biomasse gegeben. Für die zugeführten Stoffmengenströme gilt:

$$\begin{aligned}
 q_{n,C,BM} = q_{n,\Phi,C} &= (1-w) \frac{q_{m,C}}{M_C} \\
 q_{n,H,BM} + 2q_{n,H_2O} = q_{n,\Phi,H} &= (1-w) \frac{q_{m,H}}{M_H} + w \frac{2M_H}{M_{H_2O}} \\
 q_{n,O,BM} + q_{n,H_2O} = q_{n,\Phi,O} &= (1-w) \frac{q_{m,O}}{M_O} + w \frac{M_O}{M_{H_2O}}
 \end{aligned}$$

Mit $N_H = q_{n,\Phi,H}/q_{n,\Phi,C}$ und $N_O = q_{n,\Phi,O}/q_{n,\Phi,C}$ gilt für die zugeführte Stoffmenge an Kohlenstoff und die Stoffmenge an Kondensat:

$$\begin{aligned}
 q_{n,\Phi,C} &= \frac{\sum_i 2\nu_{i,H} q_{n,i} - \nu_{i,O} q_{n,i}}{2N_H - N_O} \quad , \text{ mit } i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2 \\
 q_{n,H_2O} &= q_{n,\Phi,C} N_O - \sum_i \nu_{i,O} q_{n,i} \quad , \text{ mit } i = \text{CO}, \text{CO}_2, (\text{CH}_4, \text{H}_2)
 \end{aligned}$$

Die Temperaturverteilung im Reaktionsrohr stellt sich im Gleichgewicht des Wärmetransports und der Reaktionsenthalpien ein. Zur Beurteilung des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionen wird die anhand der 4 über den Radius verteilten Temperaturmessstellen geometrisch gemittelte Temperatur herangezogen. Die Temperatur wird für die Radien $r_i = [0; 13,6; 27,2; 40,3]$ mm gemessen. Die geometrische Mitteltemperatur berechnet sich mit $i = [1 \dots 4]$ und für $i = 1 : r_{i-1} = 0$ zu

$$T_m = \frac{1}{\pi r^2} \sum_{(i)} T_{r,i} \left(\frac{r_{i+1}^2}{2} + r_i(r_{i+1} - r_{i-1}) - \frac{r_{i-1}^2}{2} \right) \quad (5.1)$$

Das radiale Temperaturprofil der reagierenden Schüttung ist auf die Reaktionen der sekundären Pyrolyse und der Vergasung zurückzuführen und damit ein Maß für den Reaktionsumsatz (s. Abb. 5.23).

5.4 Die Versuchsreihen im Einzelnen

Die durchgeführten Versuche lassen sich in die Vorversuche mit Wasserdampf der Versuchsreihe 1, der Vergasung von feuchtem Buchenholz in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wassergehalt und die Vergasungsversuche mit verschiedener Biomasse gruppieren. Hauptsächliches Ziel ist die Untersuchung der Vergasung holzartiger Biomasse am Beispiel von Buchenholz im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projektes *Indirekt beheizter Biomassevergaser zur Kraft-Wärme-Kopplung* [86].

5.4.1 Versuchsreihe 1: Vergasung von Buchenholzkohle und Buchenholz

Tabelle 5.3: Versuche der ersten Versuchsreihe: Vergasung von Buchenholzkohle und Buchenholz mit Wasserdampf

Versuch	Brennstoff	T / °C	$q_{m,H_2O} / \frac{g}{min}$	Besonderheiten
V1-3	Buchenholzkohle	900	FP-1/16-12-G-5(SA 16) 0,13 – 0,4 ml/min	zu wenig Wasser, vollständiger Umsatz des Wassers
V1-4	Buchenholzkohle	900	FP-1/8-8-G-5(SS 18) 2,6 – 17,8 ml/min	nach 5 h Versuchsbetrieb Abbruch wegen defekter Dampfleitung
V1-7	Buchenholz	800 & 900	FP-1/8-8-G-5(SS 18)	radiale Temperaturprofile
V1-8	Buchenholz	800 & 850	FP-1/8-8-G-5(SS 18)	radiale Temperaturprofile

Die erste Versuchsreihe mit Buchenholzkohle und Buchenholz mit Wasserdampf als kontinuierlich zudosiertem Vergasungsmittel dient zunächst der Inbetriebnahme des Versuchstandes und weiter der vergleichenden Betrachtung der Vergasung mit und ohne Pyrolysegasatmosphäre.

Diese Versuchsreihe ist durch erhebliche Probleme mit dem kontinuierlichen Betrieb gekennzeichnet. Große Probleme bereitet die Dosierung von Wasserdampf über die flüssige Dosierung aus einem Vorratsgefäß mittels Gasdruckpolster, Dosierventil und Schwebekörperdurchflussmesser sowie anschließender beheizter Leitung zum Verdampfen des Wassers. Insbesondere bilden sich durch die Entspannung des Wassers nach dem Dosierventil Gasblasen, welche den Betrieb des Schwebekörperdurchflussmessers stören.

Auch bereitet die Dosierung mittels Doppelklappenschleuse große Probleme, zum einen wegen der Dichtigkeit aufgrund von Partikeln, die sich in den Dichtflächen verklemmen, zum anderen durch die aus der portionsweisen Beschickung resultierenden Schwankungen der Temperaturverteilung in der Pyrolysezone (s. Abb. 5.7) und der Gasentwicklung. Insbesondere die schwankende Gasentwicklung führt zu schnellen Druckanstiegen im Reaktor,

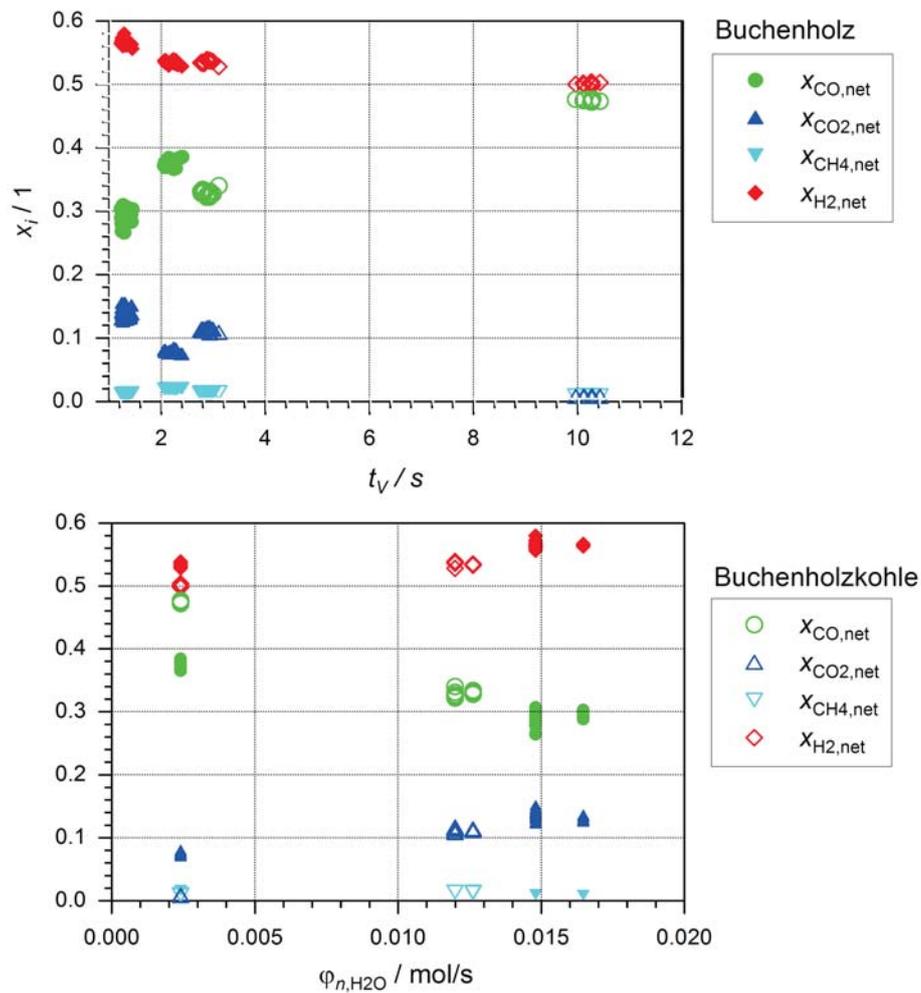


Abbildung 5.5: Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengenstroms über einen Versuch mit Holzkohle und Wasserdampf

welche zu Überläufen des U-Rohr-Manometers, welches neben der Drucküberwachung die Funktion der Drucksicherung darstellt, führen.

Als Holzkohle wird handelsübliche Holzkohle aus Buchenholz der Firma Chemviron, Marke Eberswalder Holzkohle, eingesetzt. Die Holzkohle wird mechanisch zerkleinert und mit Sieben der Maschenweiten 10 mm und 1 mm gesiebt. Verwendet wird die Mittelfraktion, sodass sich eine Teilchengröße von ca. $\frac{1}{10}$ des Reaktordurchmessers ergibt.

Bei Versuch V1-3 findet in der ersten Versuchshälfte noch Pyrolyse in erheblichem Umfang statt. Nachdem die Pyrolyse weitgehend abgeschlossen ist, wird mit einem sehr geringen Wassermassestrom vergast, sodass bezüglich des Wassers nahezu Vollumsatz erreicht wird. Die Stoffbilanz zeigt, dass ca. $\frac{1}{3}$ des umgesetzten Wassers aus der Pyrolyse stammen. Bei Versuch V1-4 treten erhebliche Probleme mit der Dosierung und Verdampfung des Wassers auf, sodass nur einzelne kurze quasistationäre Phasen erreicht werden. Trotz der Probleme

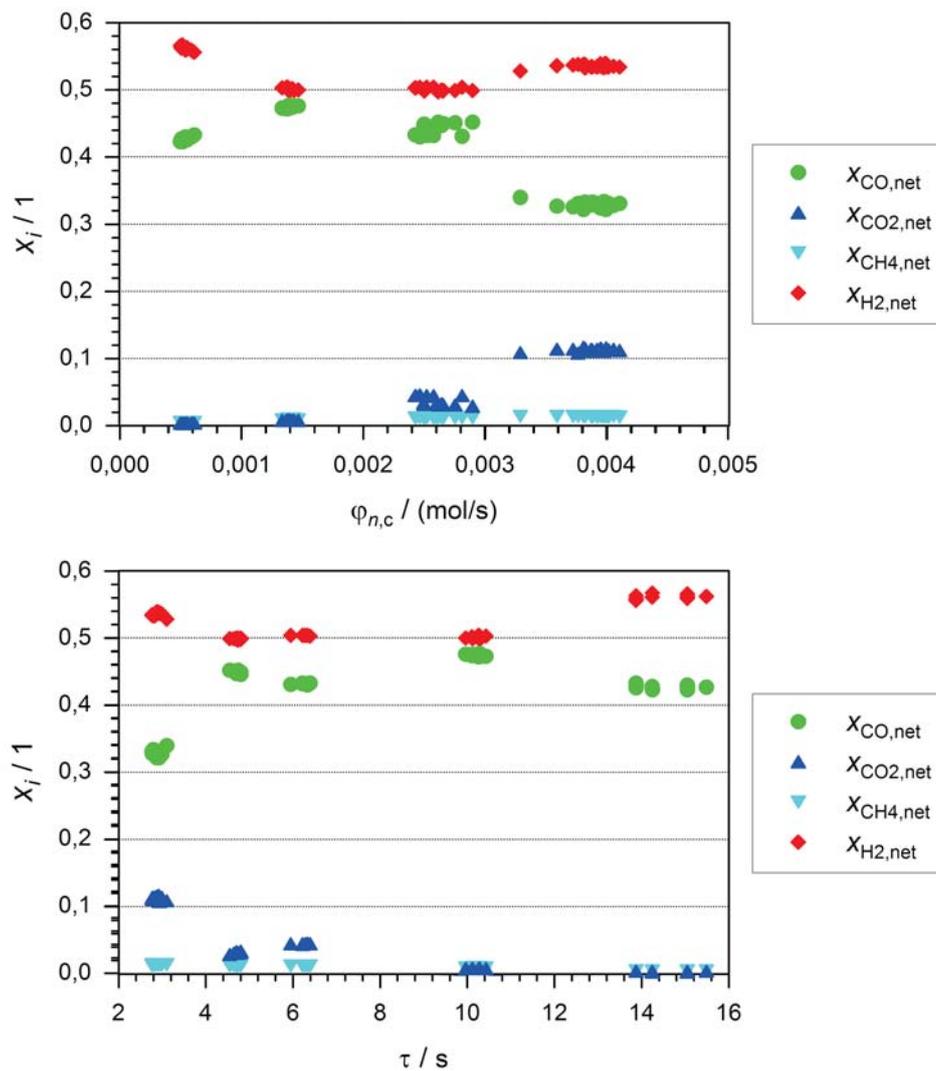


Abbildung 5.6: Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases der Vergasung von Buchenholzkohle in Abhängigkeit des Feststoffumsatzes und der Gasverweilzeit

bei der Versuchsdurchführung liefern die Versuche mit Holzkohle wesentliche Erkenntnisse für den Prozess.

Es lässt sich feststellen, dass Korrelationen hinsichtlich der Zusammensetzung des Produktgases ihre Einschränkung in den Grenzbereichen der Verweilzeit und des Wasserdampfmassenstromes finden. So lässt sich bei sehr kurzen Verweilzeiten und hohen Umsätzen, wie auch Wassergehalten, eine starke Abweichung von der in den übrigen Betriebspunkten erkennbaren Tendenz feststellen. Entsprechendes gilt für sehr geringe Wassergehalte und dadurch begrenzte Umsätze trotz hoher Verweilzeiten.

Bei den Versuchen V1-7 und V1-8 lässt sich deutlich die Störung des kontinuierlichen Betriebes durch die portionsweise Dosierung von Biomasse durch die Doppelklappenschleuse belegen. In der Pyrolysezone treten sowohl zeitlich als auch räumlich Temperaturunterschiede von ca. 400 K bei zeitlich gemittelt gleichen Betriebsbedingungen des Prozesses auf. In der Schüttungsmittle treten zeitliche Gradienten von $30 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf. Über den Radius

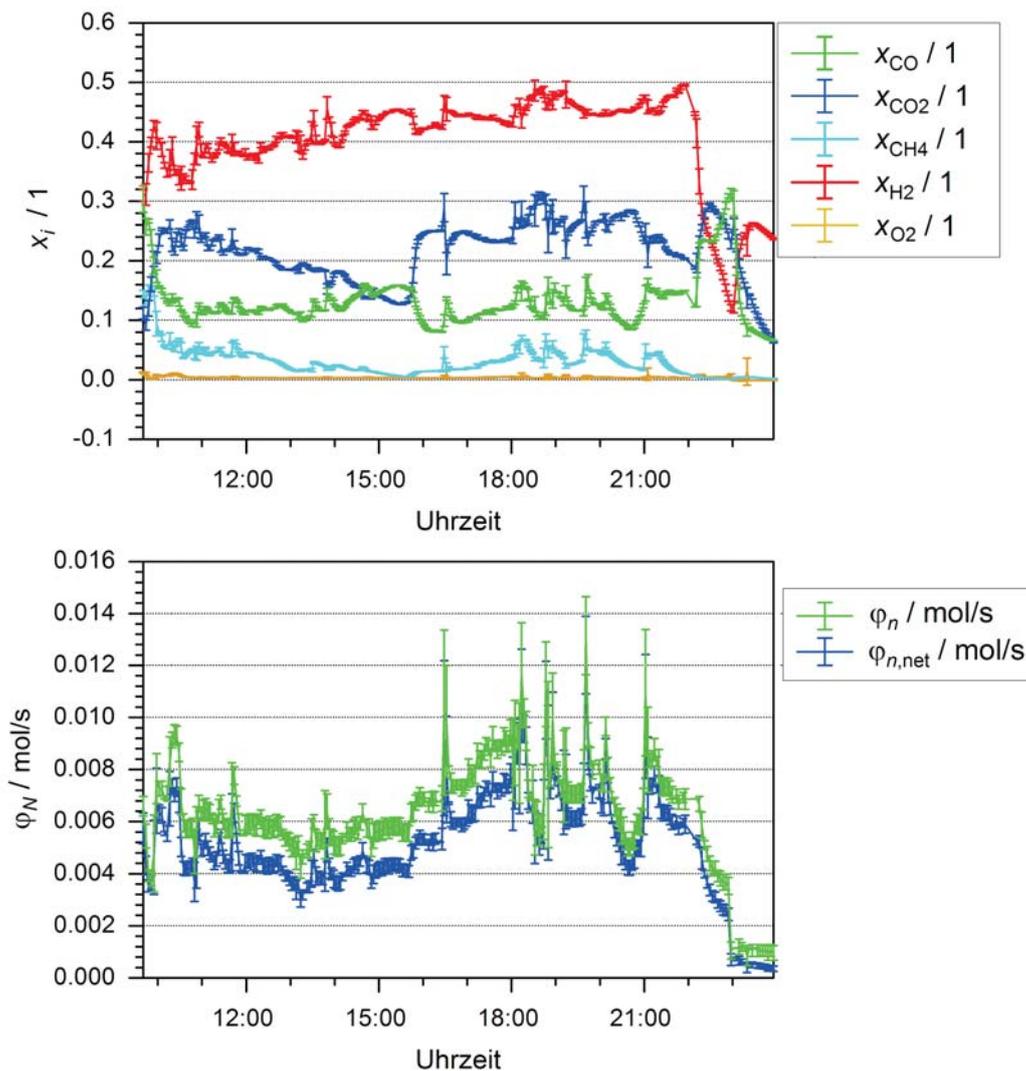


Abbildung 5.7: Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit Buchenholz und Wasserdampf

treten räumliche Gradienten von $9 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$ auf, welche in den Phasen zwischen zwei Dosierungen auf ca. $1,1 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$ abfallen.

Dementsprechend sind die Versuche für den Vergleich zwischen Vergasung von Holzkohle ohne Pyrolysegasatmosphäre und mit Pyrolysegasatmosphäre interessant. Für eine absolute Betrachtung der Ergebnisse ist aufgrund des nicht-stationären Betriebes Vorsicht geboten.

Der Vergleich der Gaszusammensetzung aus Buchenholzkohle- und Buchenholzvergasung zeigt keine Unterschiede hinsichtlich des Methangehalts. Des Weiteren zeigt sich bei der Vergasung der Holzkohle, dass eine größere Spreizung zwischen Gehalt an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid vorliegt als bei der Vergasung von Buchenholz.

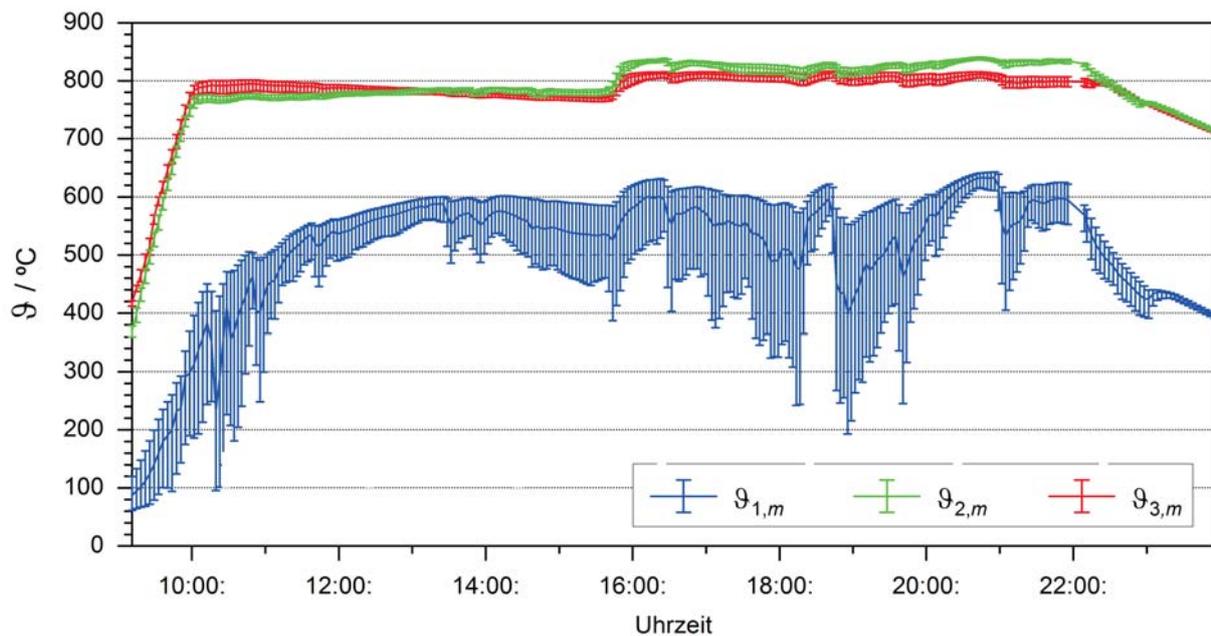


Abbildung 5.8: Graph der mittleren Temperaturen und der minimalen und maximalen Grenzen über einen Versuch mit Buchenholz und Wasserdampf

Tabelle 5.4: Versuche zur Vergasung feuchten Buchenholzes, Versuchsreihen 3 und 5

Versuch	Brennstoff	$T_{\text{ofen}} / ^\circ\text{C}$	w_{soll}	w_{ist}
V3-3	Buchenholz RG	850 & 900 & 950	0,35	0,3394
V3-4	Buchenholz RG	850 & 900 & 950	0,40	0,3972
V3-5	Buchenholz RG	850 & 900 & 950	0,45	0,4272
V3-6	Buchenholz RG	850 & 900 & 950	0,30	0,3075
V5-1	Buchenholz RG	850 & 900 & 940	0,25	0,2762
V5-2	Buchenholz RG	850 & 900 & 940	0,30	0,3294
V5-3	Buchenholz RG	850 & 900 & 940	0,35	0,3836
V5-4a	Buchenholz RG	850 & 900 & 940	0,50	0,4845
V5-4b	Buchenholz RG	900	0,50	0,5577
V5-5	Buchenholz RG	900 & 940	0,40	0,4277

5.4.2 Versuchsreihe 3 und 5: Vergasung von feuchtem Buchenholz

Die Versuche werden in zwei Versuchsreihen durchgeführt, wobei die zweite Versuchsreihe einen größeren Bereich des Wassergehaltes des eingesetzten Buchenholzes abdeckt. Des Weiteren werden die zuvor im Betrieb aufgetretenen technischen Mängel behoben, sodass eine vollständige Masse- und Stoffbilanz für alle Versuche durchgeführt werden kann.

Als Biomasse werden industriell hergestellte Buchenholzhackschnitzel Typ *Räuchergold* der Firma *Rettenbacher Mühle* eingesetzt. Die Hackschnitzel haben eine Dimension von ca. 20 mm × 10 mm × 5 mm.

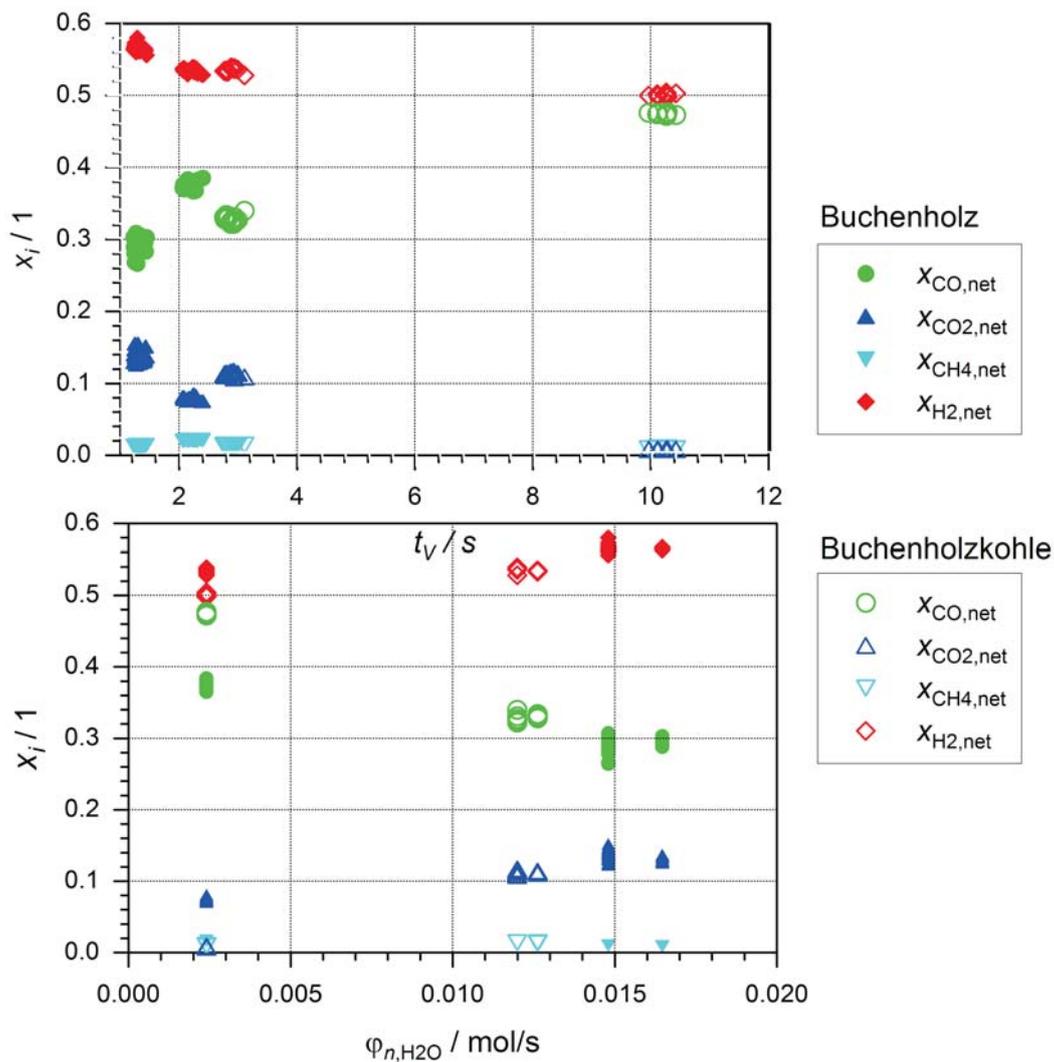


Abbildung 5.9: Vergleich der Gaszusammensetzung der Vergasung von Buchenholzkohle und Buchenholz und Wasserdampf

Bei der ersten Versuchsreihe sind die ersten beiden Versuche mit 25 und 30 % Wassergehalt aufgrund eines Datenverlusts des Datenträgers nicht auswertbar. In den Versuchen der Versuchsreihe 3 wird das axiale Temperaturprofil bei $T = 900\text{ °C}$ durch ein koaxial verschiebliches Thermoelement über eine Dauer von ca. 30 Minuten aufgezeichnet.

Nach der Versuchsreihe 3 wird der Reaktor umgebaut, so dass der Reaktorboden durch eine Flanschverschraubung demontierbar ist. Zur portionsweisen Entnahme wird ein Satz zylindrischer Behälter mit losem Boden zur Entnahme der Feststoffe aus dem Reaktor gefertigt. Diese Behälter haben den gleichen Innendurchmesser wie der Reaktor und eine Füllhöhe von 100 mm. Die portionsweise Entnahme des Feststoffes dient nicht nur der besseren Bilanzierung des Prozesses, sondern ermöglicht auch die Untersuchung der Entwicklung der Schüttung durch die Vergasungsreaktionen. Für die Versuchsreihe 5 wird die vollständige Masse- und Stoffbilanz aufgestellt (s. Tab. 5.10 und 5.11). Die quasistationären Messphasen werden anhand der Schwankung in der Gaszusammensetzung und der Konstanz der Gasentwicklung bestimmt.

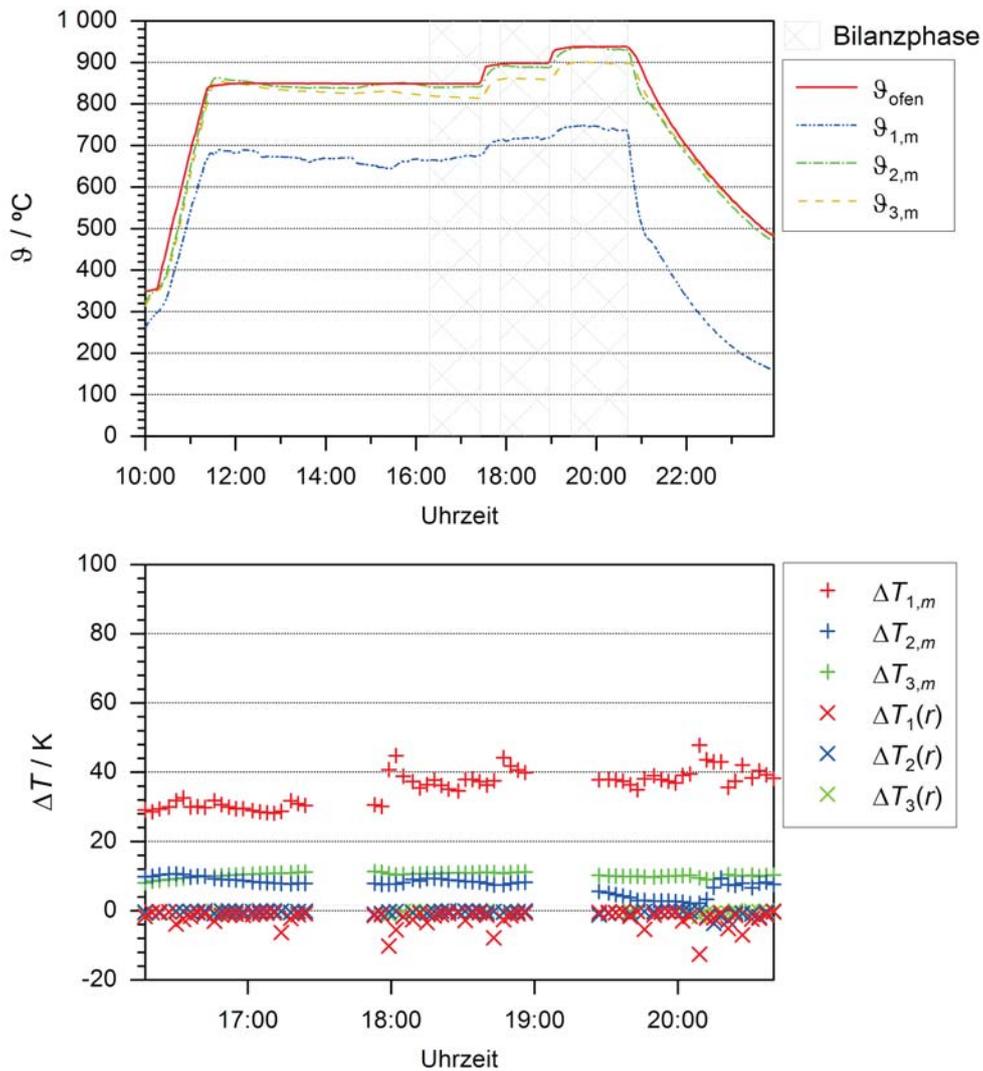


Abbildung 5.10: Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,276$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen

Der Versuch V5-1 mit einem Wassergehalt von ca. 0,25 wird mit einer Einwaage von 1,54 kg an Buchenholzpyrolysat im Reaktor und einer Einwaage von 5,05 kg an feuchtem Buchenholz im Vorratsbehälter begonnen. Es werden auf den 3 Temperaturniveaus quasistationäre Messphasen von 1 h 7 min bis 1 h 16 min erreicht. Gegen 14:00 Uhr treten Probleme mit Undichtheit des Reaktors und mit der Dosierung auf. In der Folge ist zunächst eine starke Schwankung der Gasentwicklung und Zusammensetzung zu beobachten (s. Abb. 5.11), und dann nimmt aufgrund verminderter Dosierleistung die Gasentwicklung ab, da die Entwicklung von Pyrolysegas, durch Abnahme der zugeführten Biomasse, und Vergasungsgas, durch das fehlende Vergasungsmittel Wasserdampf, abnimmt. Neben der deutlichen Änderung der Gasentwicklung und Zusammensetzung ist ein schwacher Anstieg der Temperatur in der Vergasungszone zu beobachten (s. Abb. 5.10). Gegen 15:45 Uhr wird das Problem entdeckt und behoben, woraufhin sich innerhalb von einer Vier-

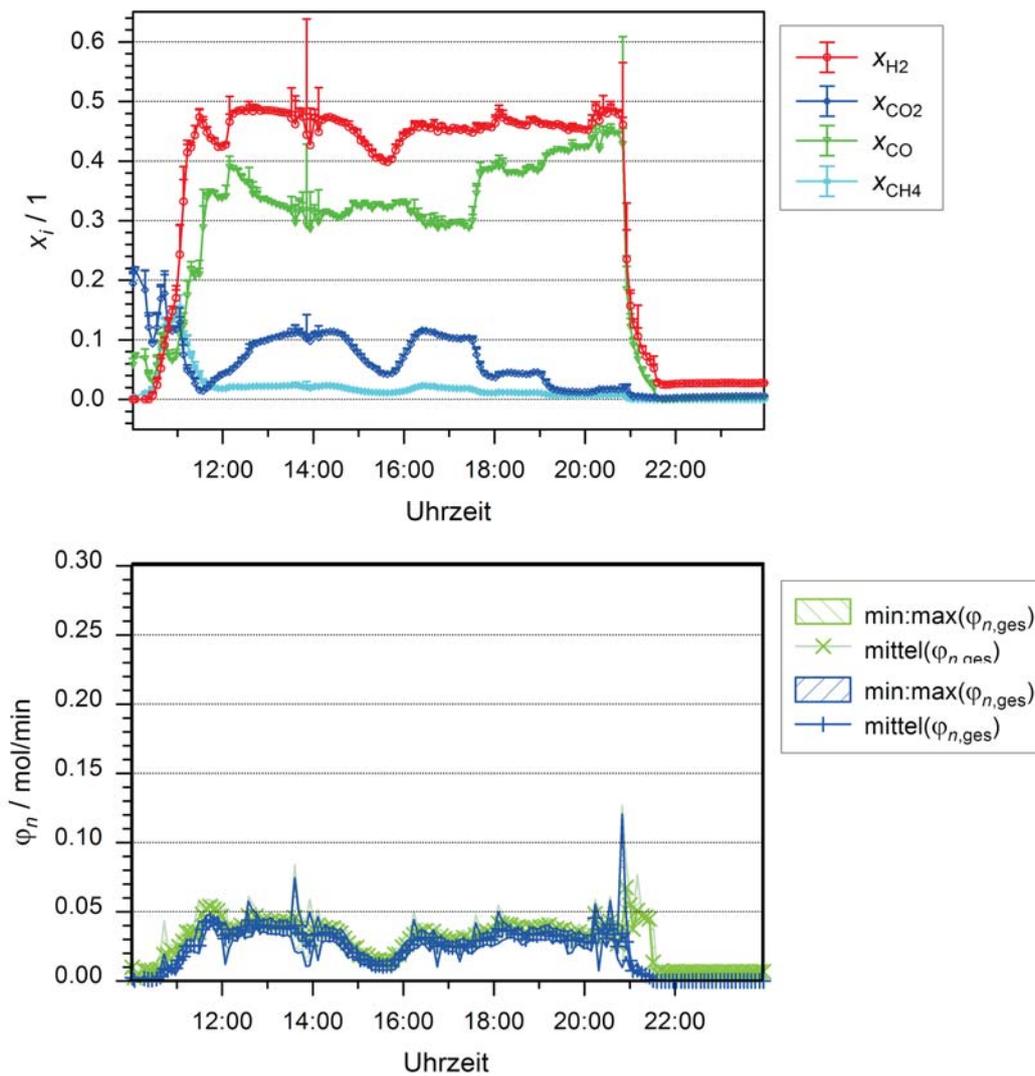


Abbildung 5.11: Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,276$)

telstunde wieder der kontinuierliche Betriebszustand einstellt. Gegen 17:30 Uhr wird die Betriebstemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ und gegen 19:00 Uhr die Betriebstemperatur von $940\text{ }^\circ\text{C}$ angefahren.

Tabelle 5.5: Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-1 mit $w = 0,276$

T_{ofen} $^\circ\text{C}$	$T_{\text{bulk,max}}$ $^\circ\text{C}$	x_{CO} 1	x_{CO_2} 1	x_{CH_4} 1	x_{H_2} 1	x_{H_2O} 1	$\phi_{n,\text{gas}}$ $\frac{\text{mol}}{\text{min}}$	$H_{o,\text{wf}}^{\text{N}}$ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$
850	841	0,283	0,110	0,020	0,472	0,115	0,147	11,75
900	889	0,406	0,048	0,013	0,508	0,025	0,122	12,43
940	934	0,455	0,017	0,009	0,503	0,018	0,173	12,71

Bemerkenswert bei Versuch V5-1 ist, dass die Gasentwicklung bei Erhöhung der Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ auf $940\text{ }^\circ\text{C}$ nicht weiter steigt. Während bei der Vergasungstemperatur

von $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ $0,34\frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser aus dem Produktgas kondensieren, was einem Wasserdampfpartialdruck von 12 kPa entspricht, wird bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch eine Kondensation von $< 0,1\frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser entsprechend einem Partialdruck von $2,5\text{ kPa}$ beobachtet. Bei $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ gilt Gleiches für die Kondensation, und der Partialdruck nimmt auf $1,5\text{ kPa}$ ab.

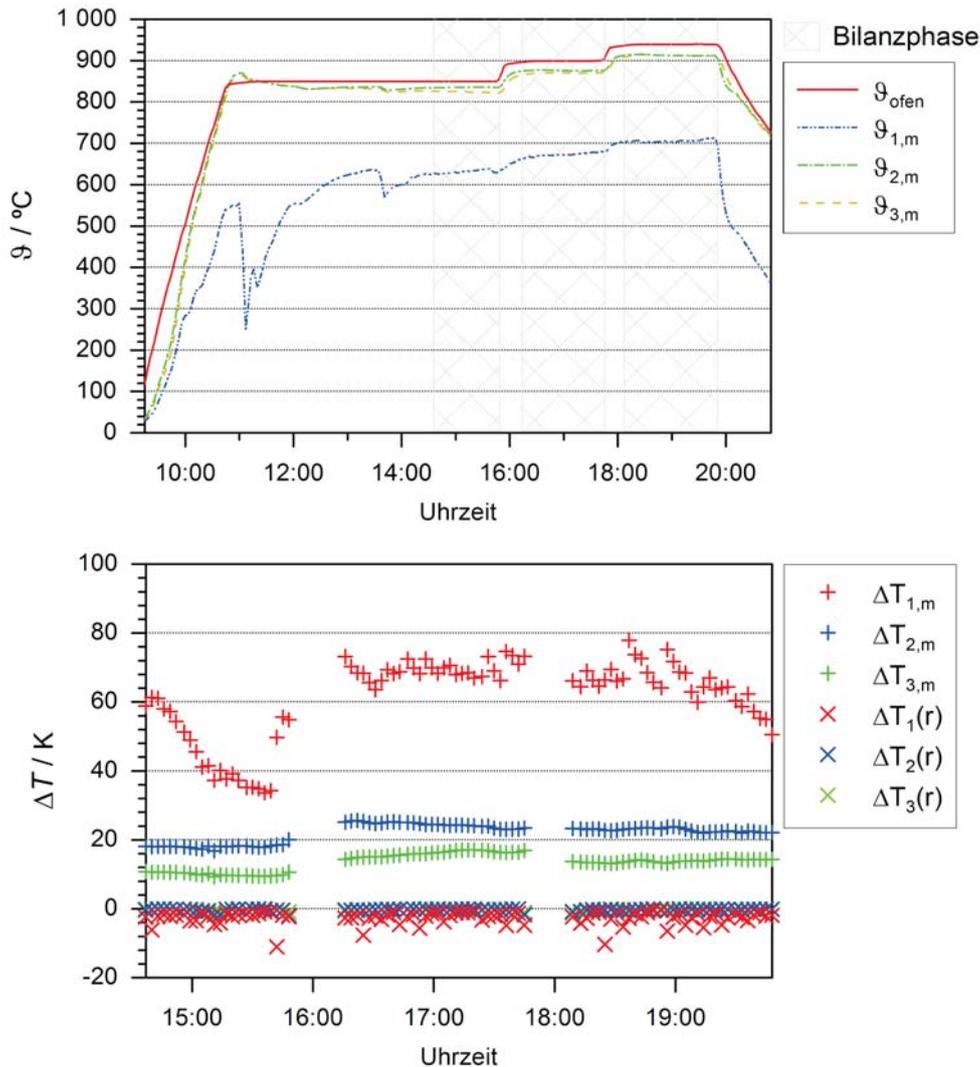


Abbildung 5.12: Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,329$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen

Der Versuch V5-2 mit einem Wassergehalt von ca. 0,3 wird mit einer Einwaage von $1,2\text{ kg}$ an Buchenholzpyrolysat im Reaktor und einer Einwaage von $5,18\text{ kg}$ an feuchtem Buchenholz im Vorratsbehälter begonnen. Auf dem Temperaturniveau von $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine quasistationäre Messphase von $1\text{ h } 13\text{ min}$ und auf den weiteren 2 Temperaturniveaus werden quasistationäre Messphasen von $1\text{ h } 31\text{ min}$ und $1\text{ h } 43\text{ min}$ erreicht.

Bei Versuch V5-2 ist bei der Temperatur von $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kondensation von $0,5\frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser entsprechend einem Partialdruck von 10 kPa erreicht und dieser nimmt bei Erhöhung auf $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $0,02\frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser entsprechend einem Partialdruck von $0,5\text{ kPa}$ ab.

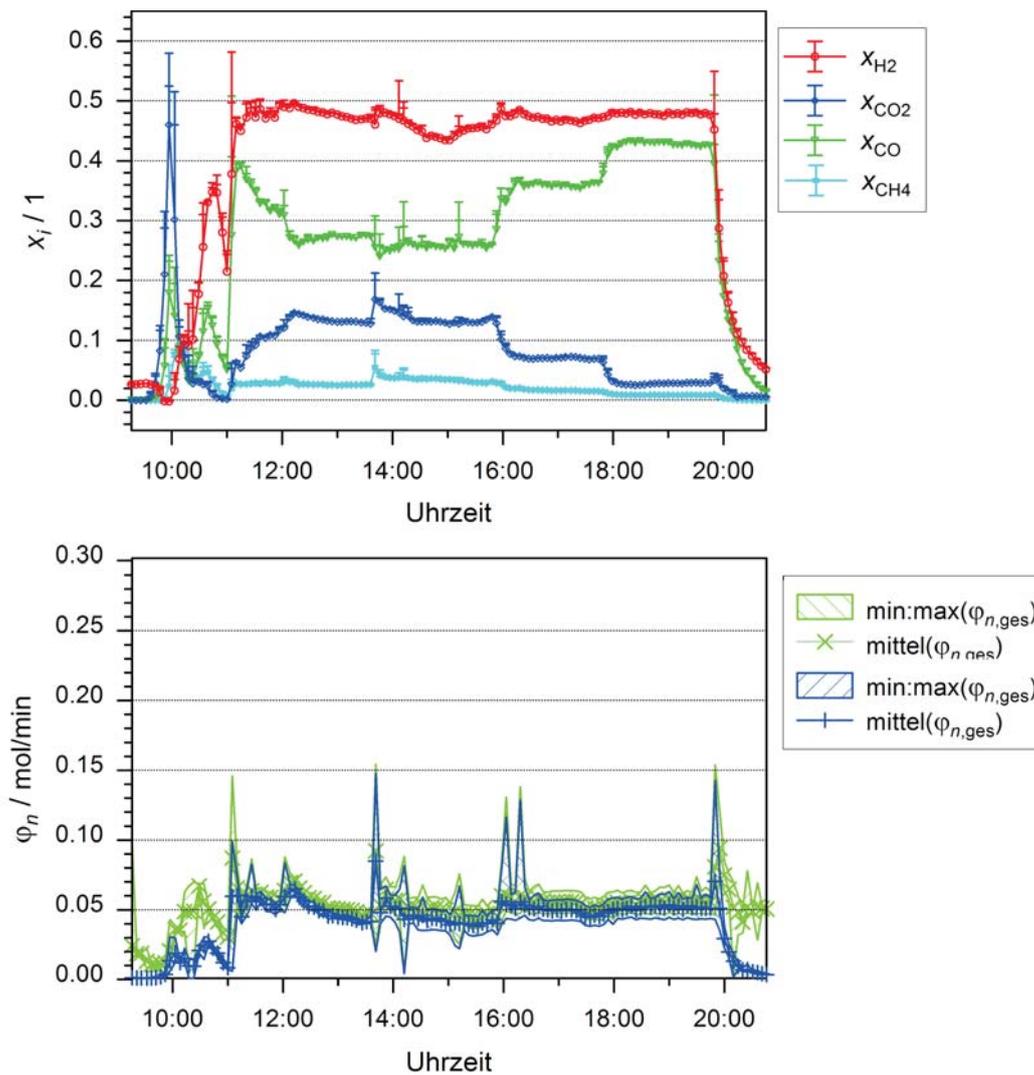


Abbildung 5.13: Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengenstroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,329$)

Der Versuch V5-3 mit einem Wassergehalt von ca. 0,35 wird mit einer Einwaage von 1,2 kg an Buchenholzpyrolysat im Reaktor und einer Einwaage von 5,6 kg an feuchtem Buchenholz im Vorratsbehälter begonnen. Es werden quasistationäre Messphasen von 1 h 22 min, 1 h 48 min und 1 h 19 min erreicht.

Tabelle 5.6: Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-2 mit $w = 0,329$

T_{ofen} °C	$T_{\text{bulk,max}}$ °C	x_{CO} 1	x_{CO_2} 1	x_{CH_4} 1	x_{H_2} 1	x_{H_2O} 1	$\phi_{n,gas}$ $\frac{\text{mol}}{\text{min}}$	$H_{o,wf}^N$ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$
850	835	0,102	0,025	0,360	0,323	0,280	0,190	11,80
900	876	1,468	0,072	0,017	0,473	0,094	0,344	12,20
940	913	0,445	0,031	0,010	0,510	0,004	0,264	12,57

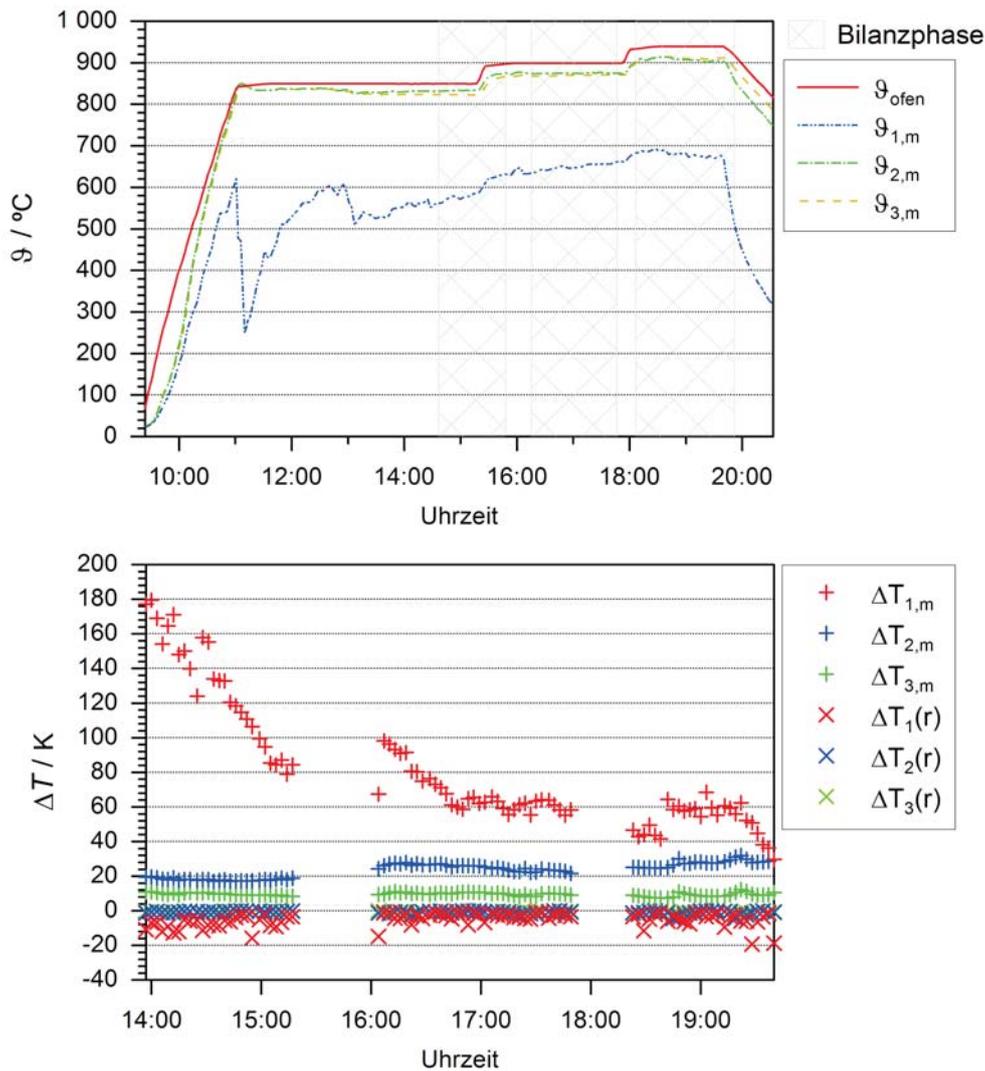


Abbildung 5.14: Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,384$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen

Bei Versuch V5-3 ist bei der Temperatur von $850\text{ }^\circ\text{C}$ vor Erreichen der quasistationären Messphase Kondensation von im Mittel $3,2 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser am Reaktoraustritt zu beobachten. Es zeigt sich allerdings eine kontinuierliche Abnahme von $4,2 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ bis $2,3 \frac{\text{g}}{\text{min}}$. Bei Erhöhung der Temperatur auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die kondensierende Menge auf $1,1 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser entsprechend einem Partialdruck von 17 kPa ab.

Der Versuch V5-5 mit einem Wassergehalt von ca. 0,4 wird mit einer Einwaage von 1,2 kg an Buchenholzpyrolysat im Reaktor und einer Einwaage von 5,6 kg an feuchtem Buchenholz im Vorratsbehälter begonnen. Es werden quasistationäre Messphasen bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ von 1 h 18 min und bei $940\text{ }^\circ\text{C}$ von 1 h 51 min erreicht.

Bei Versuch V5-5 wird auf eine Beheizung mit $850\text{ }^\circ\text{C}$ verzichtet. Nach dem Versuchsbetrieb bei der Beheizungs-Temperatur von $940\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Beheizung wieder auf eine Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt, es stellt sich jedoch nicht wieder der Zustand ein, der

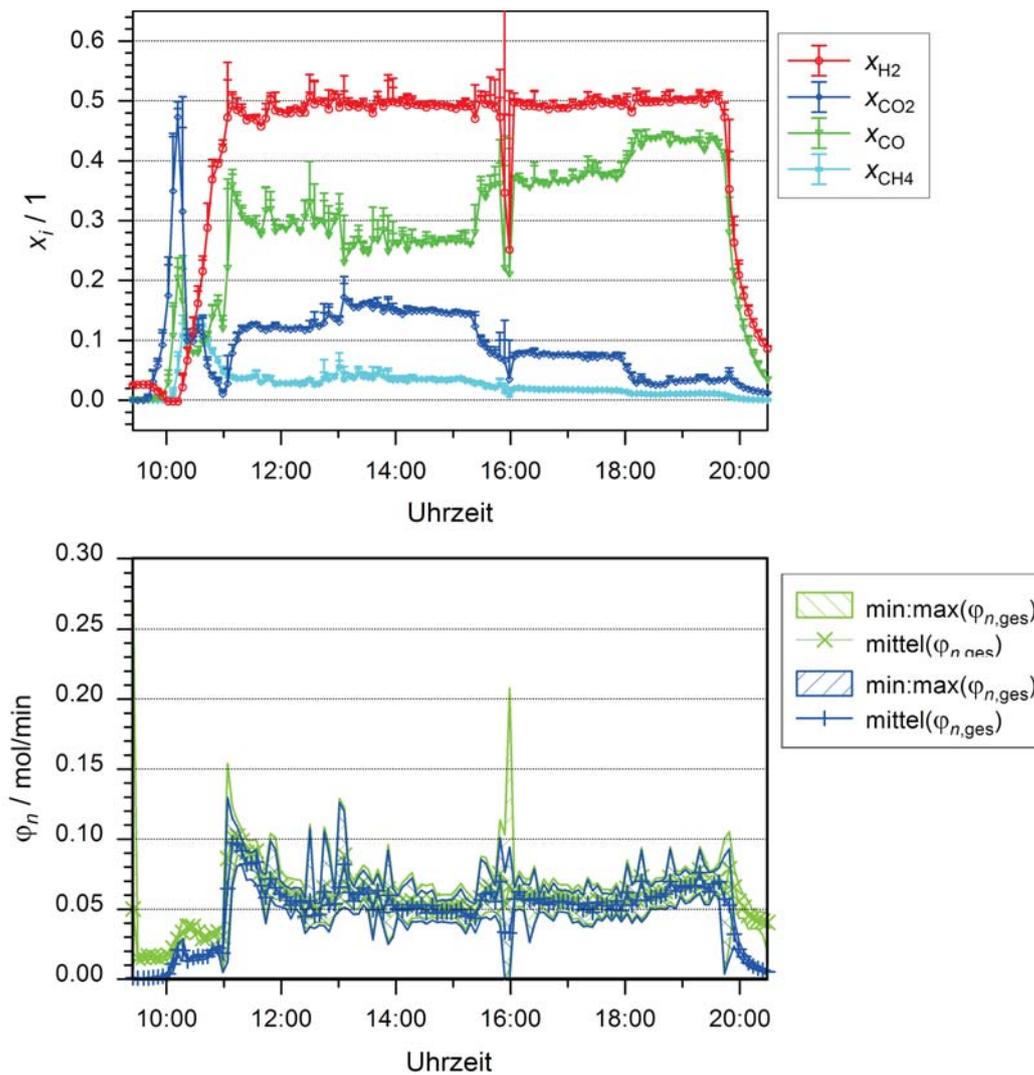


Abbildung 5.15: Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengenstroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,384$)

bei der ersten Versuchsphase bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ bestand. Ein quasistationärer Betrieb ist nicht möglich, da sich keine stabile Temperaturverteilung im Reaktor ausbildet. Zum Vergleich mit der ersten Versuchsphase wird eine Bilanzphase von 45 min und eine weitere von 30 min angesetzt.

Tabelle 5.7: Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-3 mit $w = 0,384$

T_{ofen} $^\circ\text{C}$	$T_{\text{bulk,max}}$ $^\circ\text{C}$	x_{CO} 1	x_{CO_2} 1	x_{CH_4} 1	x_{H_2} 1	x_{H_2O} 1	$\phi_{n,gas}$ $\frac{\text{mol}}{\text{min}}$	$H_{o,wf}^N$ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$
850	832	0,157	0,093	0,021	0,325	0,404	0,276	11,70
900	875	0,308	0,066	0,016	0,434	0,176	0,287	12,20
940	911	0,427	0,033	0,011	0,509	0,019	0,333	12,57

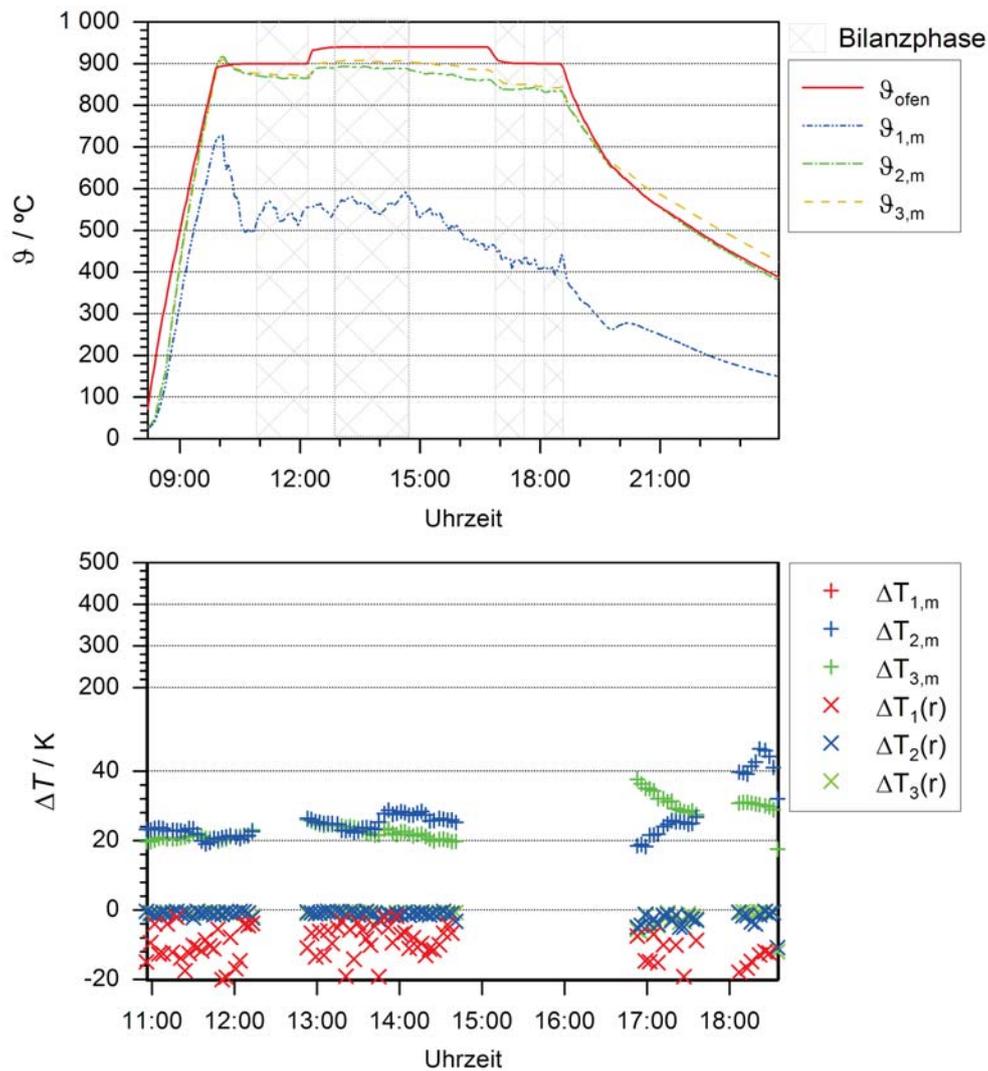


Abbildung 5.16: Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,428$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen

Tabelle 5.8: Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-5 mit $w = 0,428$

T_{ofen} °C	$T_{\text{bulk,max}}$ °C	x_{CO} 1	x_{CO_2} 1	x_{CH_4} 1	x_{H_2} 1	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ 1	$\phi_{n,\text{gas}}$ $\frac{\text{mol}}{\text{min}}$	$H_{o,\text{wf}}^{\text{N}}$ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$
900	873	0,327	0,091	0,019	0,501	0,062	0,413	12,01
940	906	0,393	0,048	0,013	0,501	0,044	0,453	12,42
900	854	0,314	0,108	0,032	0,504	0,043	0,585	12,16
900	842	0,271	0,107	0,033	0,466	0,124	0,574	12,16

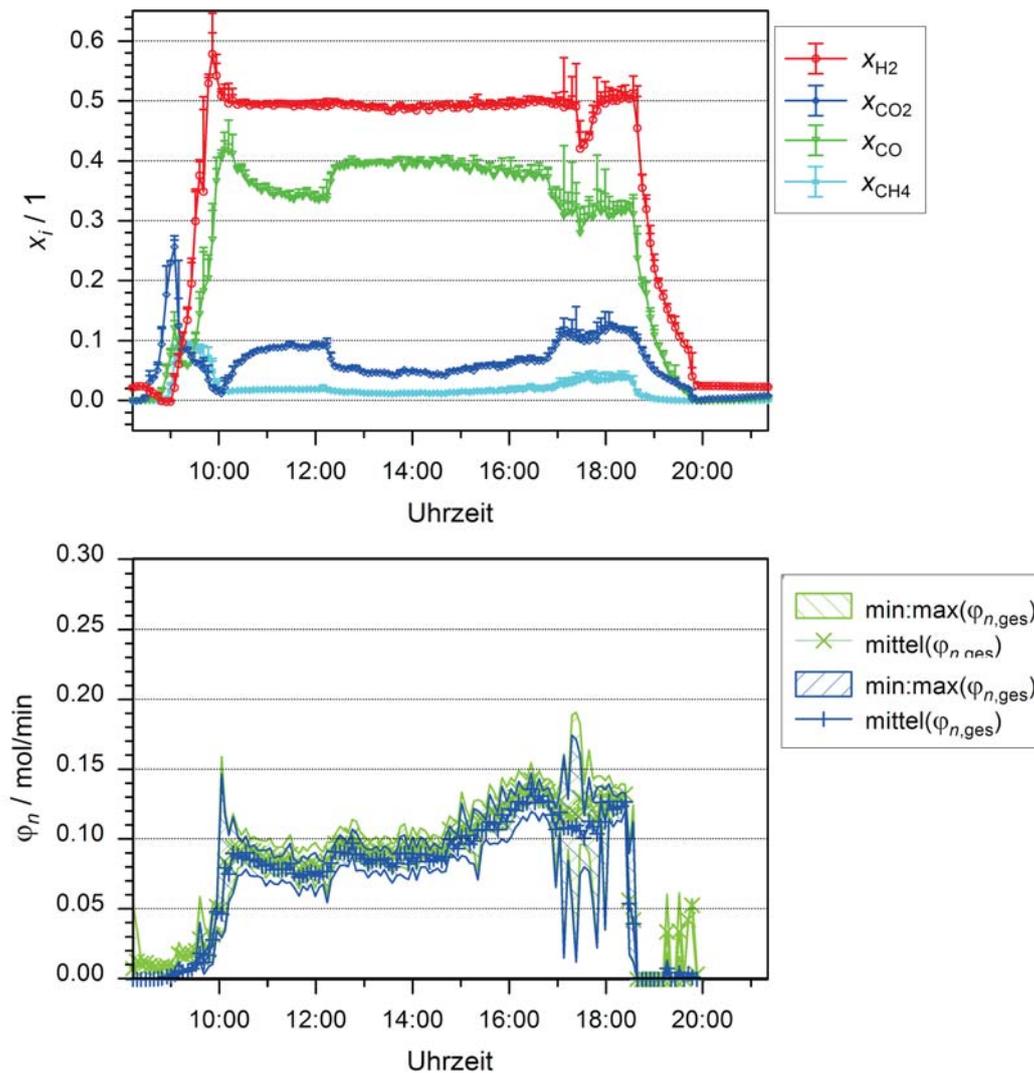


Abbildung 5.17: Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengestroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,428$)

Bei Versuch V5-5 ist bei der Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ Kondensation von $0,5 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser bei einem Partialdruck von $6,3\text{ kPa}$ am Reaktoraustritt zu beobachten. Bei Erhöhung der Temperatur auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die kondensierende Menge auf $0,4 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser entsprechend einem Partialdruck von $4,4\text{ kPa}$ ab. Nach Absenken der Temperatur auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ steigt die kondensierende Wassermenge von zunächst $0,5 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ auf $1,4 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ an.

Bei der Betriebstemperatur von $940\text{ }^\circ\text{C}$ ist nach ca. $1\text{ h } 20\text{ min}$ eine Veränderung des Betriebszustandes zu beobachten, wobei der erzeugte Gasvolumenstrom zunimmt und die Temperaturen im Reaktor, insbesondere in der Pyrolysezone, abnehmen. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Stoffmengenanteile an Methan und Kohlendioxid zunehmen sowie die an Wasserstoff und Kohlenmonoxid abnehmen. In Bezug auf die Kohlenoxide mag dies durch die mit der Temperatur veränderte Gleichgewichtslage begründet sein; diese Begründung ist für Methan allerdings nicht schlüssig. Vielmehr mag die Zunahme des Methananteils dadurch begründet sein, dass die Verweilzeit des Gases in der Ver-

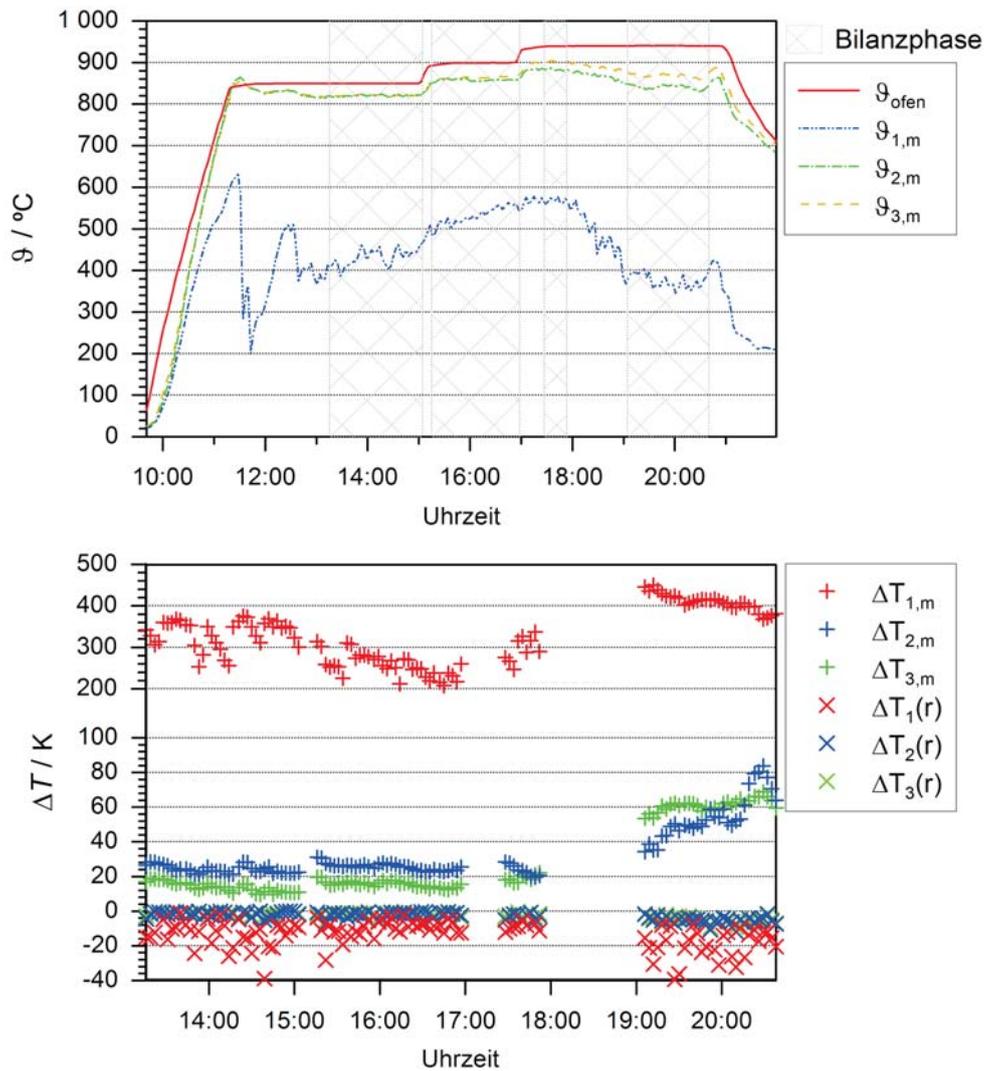


Abbildung 5.18: Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,485$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen

gasungszone durch eine Verkürzung dieser und eine Erhöhung des Gasvolumenstromes reduziert wird. Nach Reduzierung der Beheizungstemperatur auf 900 $^\circ\text{C}$ stellt sich nicht wieder der Betriebszustand der vorangegangenen Versuchsphase bei 900 $^\circ\text{C}$ ein.

Der Versuch V5-4 mit einem Wassergehalt von ca. 0,5 wird mit einer Einwaage von 1,0 kg an Buchenholzpyrolysat im Reaktor und einer Einwaage von 6,8 kg an feuchtem Buchenholz im Vorratsbehälter begonnen. Es werden quasistationäre Messphasen bei 850 $^\circ\text{C}$ von 1 h 49 min und bei 900 $^\circ\text{C}$ von 1 h 44 min erreicht. Bei der Beheizungstemperatur von 940 $^\circ\text{C}$ ändert sich ca. 30 min nach Erreichen der Beheizungstemperatur der Prozesszustand dahingehend, dass die Temperatur in der Pyrolysezone über ca. 1 h mit ca. $3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ und in der Vergasungszone mit ca. $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ abfällt, der Stoffmengestrom in dieser Zeit jedoch um ca. 50% zunimmt. Im Anschluss stellt sich wieder eine quasistationäre Phase ein, je-

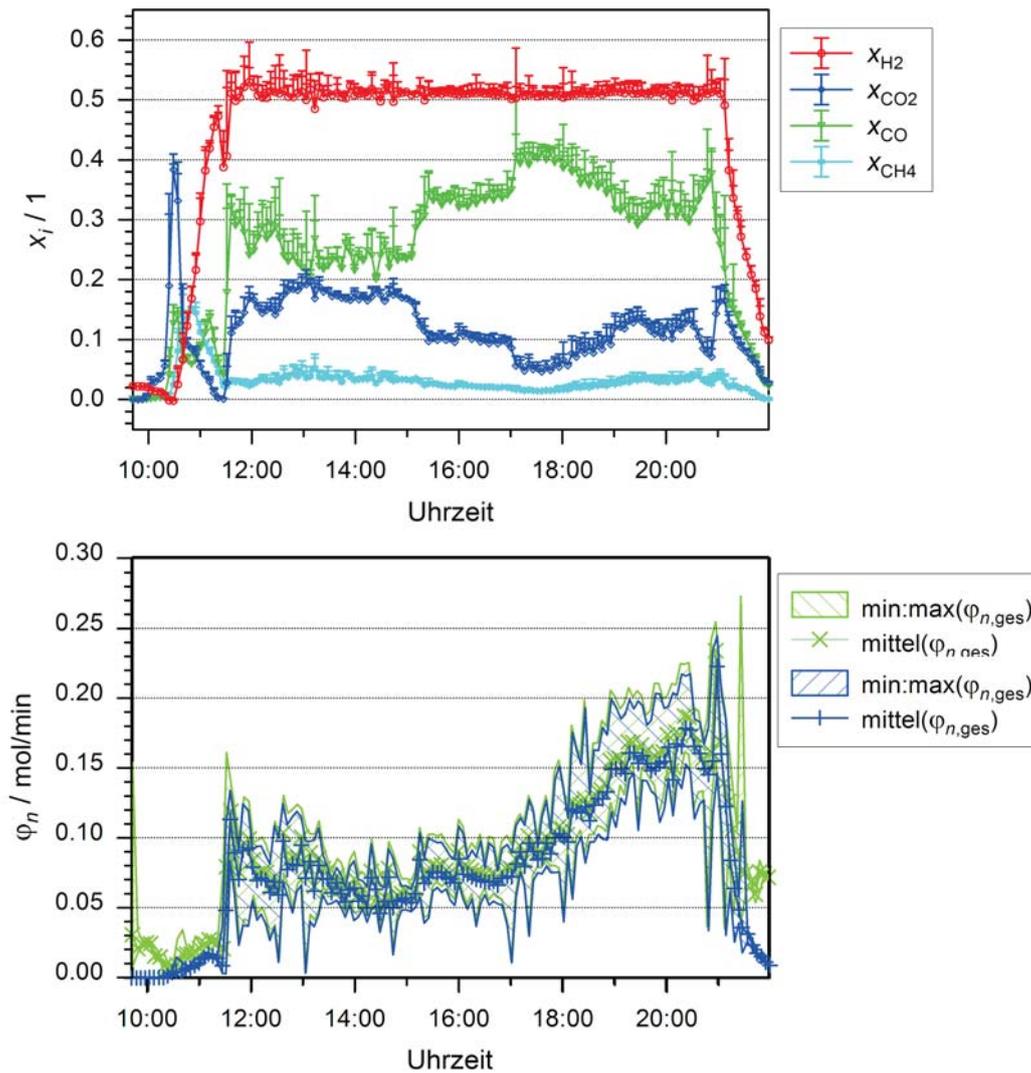


Abbildung 5.19: Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengenstroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,485$)

Tabelle 5.9: Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung von feuchtem Buchenholz von Versuch V5-4a mit $w = 0,485$ und V5-4b mit $w = 0,558$

T_{ofen} °C	$T_{\text{bulk,max}}$ °C	x_{CO} 1	x_{CO_2} 1	x_{CH_4} 1	x_{H_2} 1	x_{H_2O} 1	$\phi_{n, \text{gas}}$ $\frac{\text{mol}}{\text{min}}$	$H_{o, \text{wf}}^{\text{N}}$ $\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$
850	821	0,174	0,137	0,027	0,433	0,228	0,393	11,41
900	863	0,300	0,099	0,022	0,497	0,082	0,451	11,98
940	903	0,371	0,051	0,014	0,484	0,079	0,561	12,41
940	868	0,265	0,108	0,029	0,467	0,132	0,990	12,02
900	829	0,177	0,130	0,033	0,416	0,244	0,930	11,69

doch trotz gleicher Beheizungstemperatur und gleichen Wassergehaltes bei einem deutlich abweichenden Betriebszustand. Diese Messphase wird für 1 h 35 min aufrechterhalten.

Bei Versuch V5-4a ist bei der Temperatur von 850 °C Kondensation von im Mittel 2,1 $\frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser entsprechend einem Partialdruck von 24 kPa am Reaktoraustritt zu beobachten. Bei Erhöhung der Temperatur auf 900 °C nimmt die kondensierende Menge auf 0,7 $\frac{\text{g}}{\text{min}}$ Wasser entsprechend einem Partialdruck von 8,5 kPa ab. Dieser Wert bleibt bei der Erhöhung der Temperatur auf 940 °C nahezu gleich. Nach der Änderung des Betriebszustandes bei konstanter Temperatur ergibt sich eine Kondensation von 2,7 $\frac{\text{g}}{\text{min}}$ entsprechend einem Partialdruck von 14 kPa.

Bei der Betriebstemperatur von 940 °C ist nach ca. 1 h eine Veränderung des Betriebszustandes zu beobachten, wobei der erzeugte Gasvolumenstrom zunimmt und die Temperaturen im Reaktor, insbesondere in der Pyrolysezone, abnehmen. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Stoffmengenanteile an Methan und Kohlendioxid zunehmen sowie die an Wasserstoff und Kohlenmonoxid abnehmen (vgl. Versuch V5-5). Es folgt ein zweiter stabiler Betriebszustand ca. 1 h nach der Änderung des Betriebszustandes. Dieser ist durch eine größere Schwankungsbreite sowohl hinsichtlich der Gaszusammensetzung als auch hinsichtlich des Stoffmengestromes gekennzeichnet.

Der Versuch V5-4a wird beendet, da der Vorrat an Biomasse aufgebraucht ist. Der Versuch wird am folgenden Tag mit neu vorbereiteter Biomasse fortgeführt (V5-4b). Nachdem sich bei den Temperaturen 940 °C und 900 °C der Betriebszustand im Verlauf des Versuchs geändert hatte, wird Selbiges im Versuch V5-4b bei 900 °C untersucht.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes stellt sich heraus, dass der Wassergehalt mit 0,56 nicht dem des Vortages entspricht. Die Zusammensetzung und der Stoffmengestrom sowie die Schwankungsbreite dieser Größen weisen darauf hin, dass dieser Betriebszustand mit dem vergleichbar ist, welcher sich zuvor vor Beendigung des Versuches eingestellt hat.

Die gaschromatographische Analyse zeigt, dass Kohlenwasserstoffe ab C_2 nur in Spuren vorkommen und nicht quantitativ aus dem Messsignal identifiziert werden können. Einzig in einzelnen Versuchen mit der unteren Temperatur (Beheizung 850 °C) lässt sich ein Messsignal für C_2 - bzw. C_3 -Kohlenwasserstoffe auswerten. Die ermittelte Konzentration nimmt mit dem Versuchszeitraum ab, daher ist davon auszugehen, dass die höheren Werte durch den Anfahrvorgang bedingt sind.

Hauptkomponente des Produktgases aus der indirekt beheizten Vergasung mit Wasserdampf im Festbett ist Wasserstoff. Der volumenbezogene Anteil an Wasserstoff beträgt in den untersuchten Betriebspunkten zwischen knapp 50 % und gut 55 %, und es zeigt sich nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wassergehalt der eingesetzten Biomasse. Bei höheren Temperaturen und bei niedrigen Wassergehalten ist der Wasserstoffanteil mit ca. 50 % tendenziell niedriger als im übrigen Bereich des Kennfeldes.

Des Weiteren bilden Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit in der Summe einem Volumenanteil von 40 bis 50 % den zweiten wesentlichen Komplex. Die Konzentration beider Komponenten zeigt eine starke Abhängigkeit von der Temperatur, wobei gemäß dem

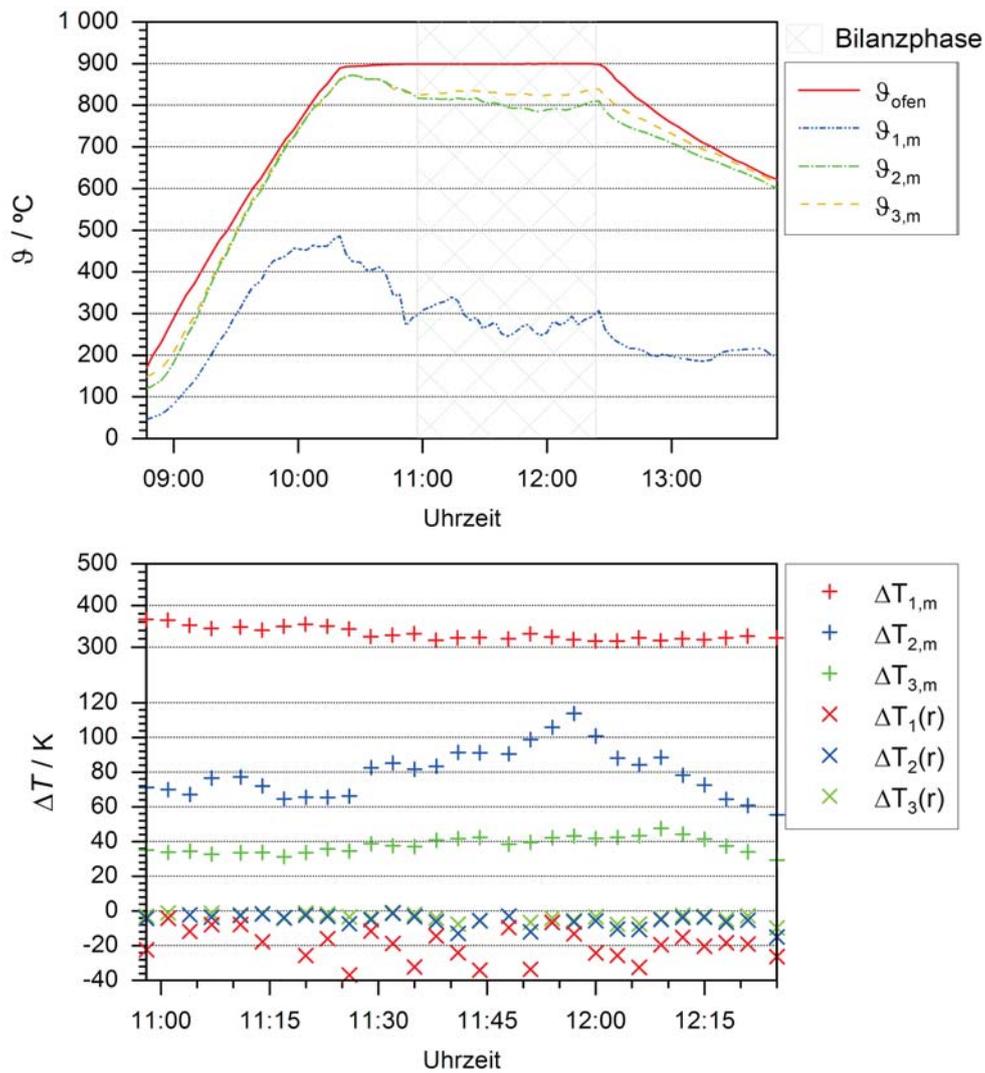


Abbildung 5.20: Graph des Temperaturverlaufs über den Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,558$) sowie der radialen Temperaturdifferenzen und der Differenz der Extrema der mittleren Temperaturen in den quasistationären Messphasen

Tabelle 5.10: Massebilanz der Versuchsreihe 5 zur Vergasung feuchten Buchenholzes

Versuch	Input		Output				Bilanzfehler	
	$m_{\text{bio}} / \text{g}$	$m_{\text{pyr}} / \text{g}$	$m_{\text{bio}} / \text{g}$	$m_{\text{pyr}} / \text{g}$	$m_{\text{kond}} / \text{g}$	$m_{\text{gas}} / \text{g}$	$F_{\text{abs}} / \text{g}$	$F_{\text{rel}} / 1$
V5-1	5048,6	1540,4	2880,8	1899,9	210,51	1533,45	64,34	0,0098
V5-2	5184,4	1203,7	1905,9	1947,47	271,1	2304,19	-40,56	-0,0063
V5-3	5604	1203,7	1591,7	1963,1	415,3	2679,54	158,06	0,0232
V5-4	10210,5	1038,7	180,6	2564,2	2041,00	6586,15	-122,75	-0,0109
V5-5	5604	1203,7	579,8	1684,5	429,16	3960,24	154	0,0226

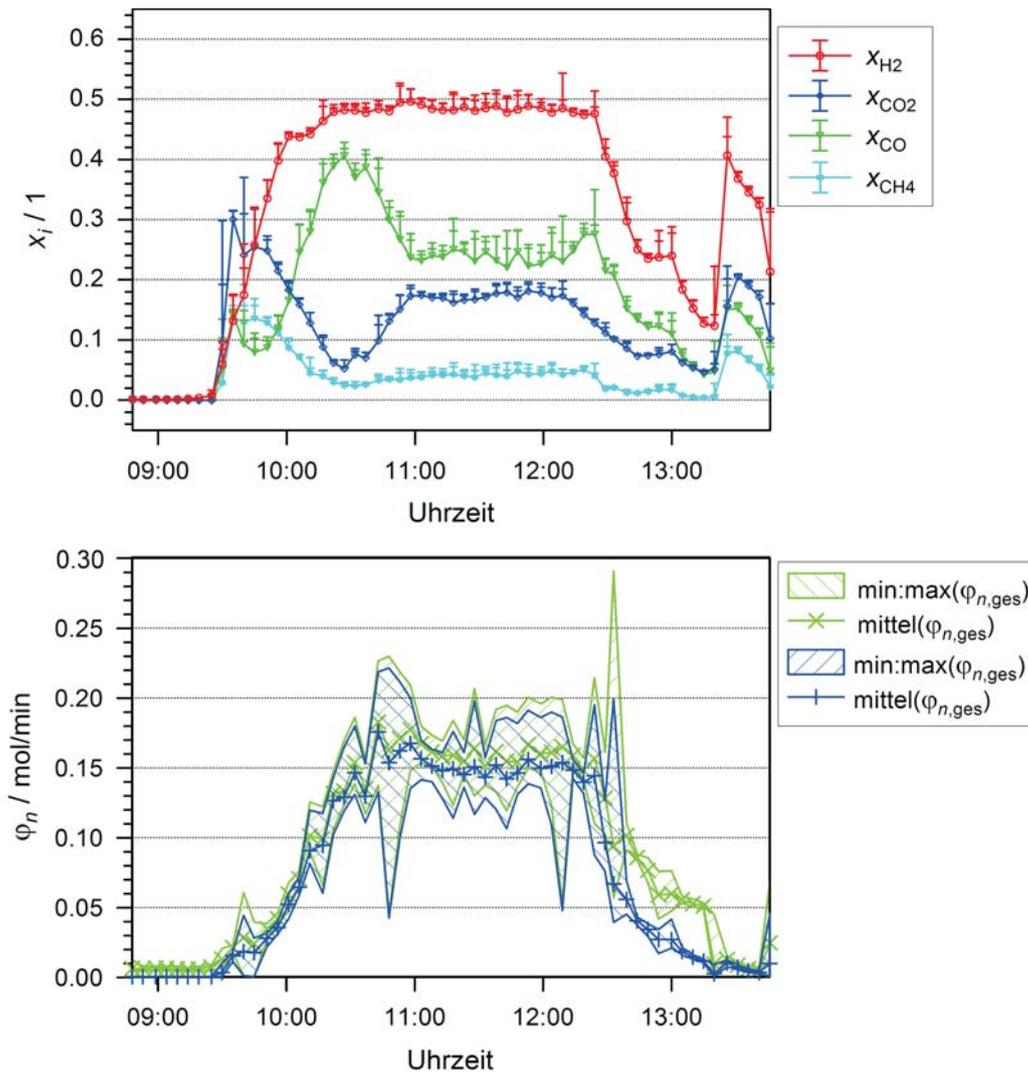


Abbildung 5.21: Graph der Gaszusammensetzung und des Stoffmengenstroms über einen Versuch mit feuchtem Buchenholz ($w = 0,558$)

Boudourd-Gleichgewicht der Anteil an Kohlenmonoxid mit der Temperatur zunimmt und der von Kohlendioxid abnimmt. Eine Abhängigkeit von dem Wassergehalt lässt sich nicht eindeutig belegen, es lässt sich aber eine tendenzielle Abnahme des Kohlenmonoxidgehaltes bzw. Zunahme des Kohlendioxidgehaltes mit dem Wassergehalt feststellen. Allerdings steigt mit dem Wassergehalt die Steilheit des Temperaturprofils in der Schüttung bzw. das treibende Temperaturgefälle (s. Abb. 5.23), sodass radial unterschiedliche Reaktionsströme einen Einfluss haben können. Auch sinkt die mittlere Vergasungstemperatur aufgrund der konstanten Temperatur des beheizenden Ofens.

Eine Abhängigkeit der Stoffmengenanteile der Kohlenoxide hinsichtlich der Parameter *Beheizungstemperatur*, *Kohlenstoffumsatzgrad*, *Wassergehalt*, *Gasvolumenstrom*, *erzeugter Gasvolumenstrom* und *treibende Temperaturdifferenz* lässt sich nur in Bezug auf den Parameter *Beheizungstemperatur* ausmachen, obwohl eine breite Streuung der Messwerte festzustellen ist (s. Abb. 5.23). Für Wasserstoff, dessen Stoffmengenanteil im gesam-

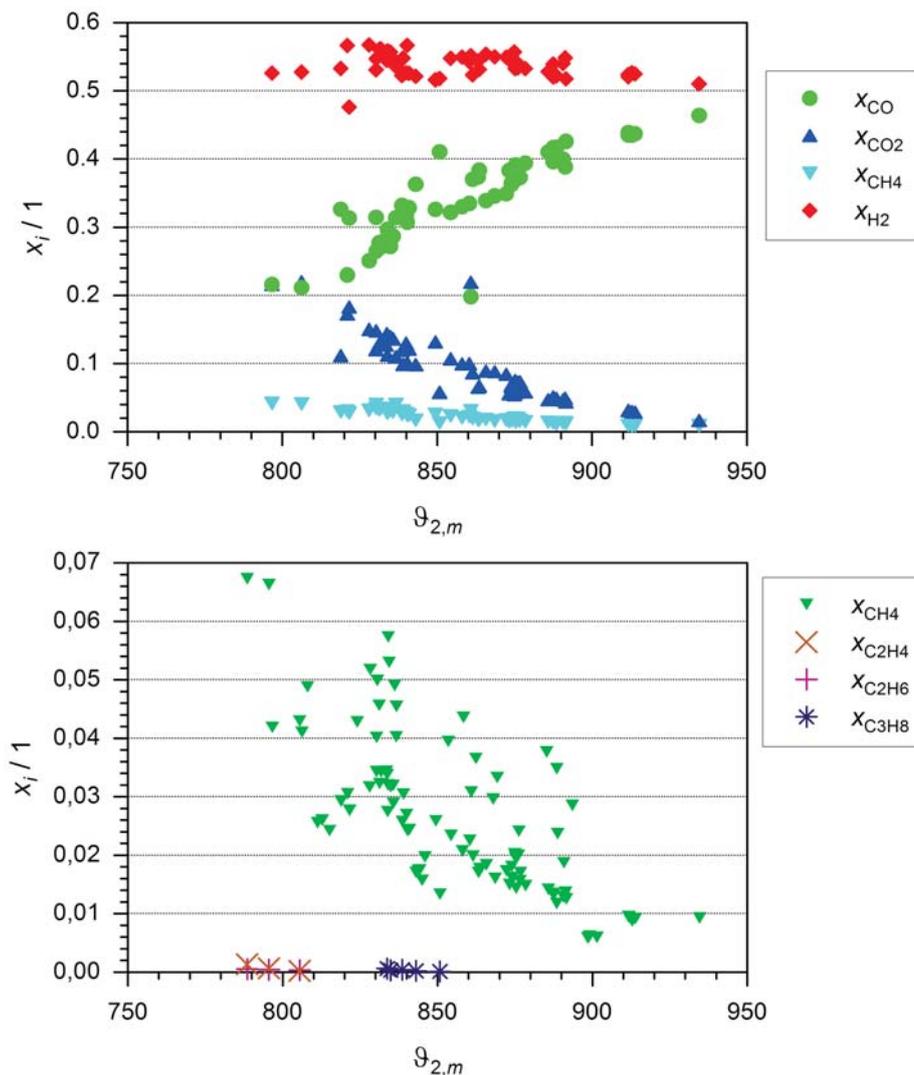


Abbildung 5.22: Zusammensetzung des trockenen stickstofffreien Produktgases der Versuchsreihen 3 und 5 nach der gaschromatographischen Analyse in Abhängigkeit der Temperatur

ten untersuchten Bereich jedoch nur geringen Schwankungen unterworfen ist, lassen sich Abhängigkeiten von anderen Parametern feststellen. In der Abhängigkeit vom *Wassergehalt* lässt sich schwach ein Maximum in der Mitte des untersuchten Bereichs feststellen. Weiter erscheint es so, dass es in Bezug auf die Parameter *Kohlenstoffumsatzgrad*, *Gasvolumenstrom*, *erzeugter Gasvolumenstrom* und *treibende Temperaturdifferenz* einen Anfangsbereich gibt, in dem sich die Veränderung des jeweiligen Parameters auf den Wasserstoff-Stoffmengenanteil des Gases auswirkt, während eine Abhängigkeit sonst nicht auszumachen ist. Zu prüfen wäre, ob bei geringen Umsätzen der Wasserstoff-Stoffmengenanteil proportional zu dem Umsatz ist, bei hohen Umsätzen jedoch keine Abhängigkeit zu erkennen ist. Um Aussagen in Bezug auf Methan zu treffen, ist eine gesonderte Darstellung notwendig, um den Messbereich der geringen Methankonzentrationen besser aufzulösen.

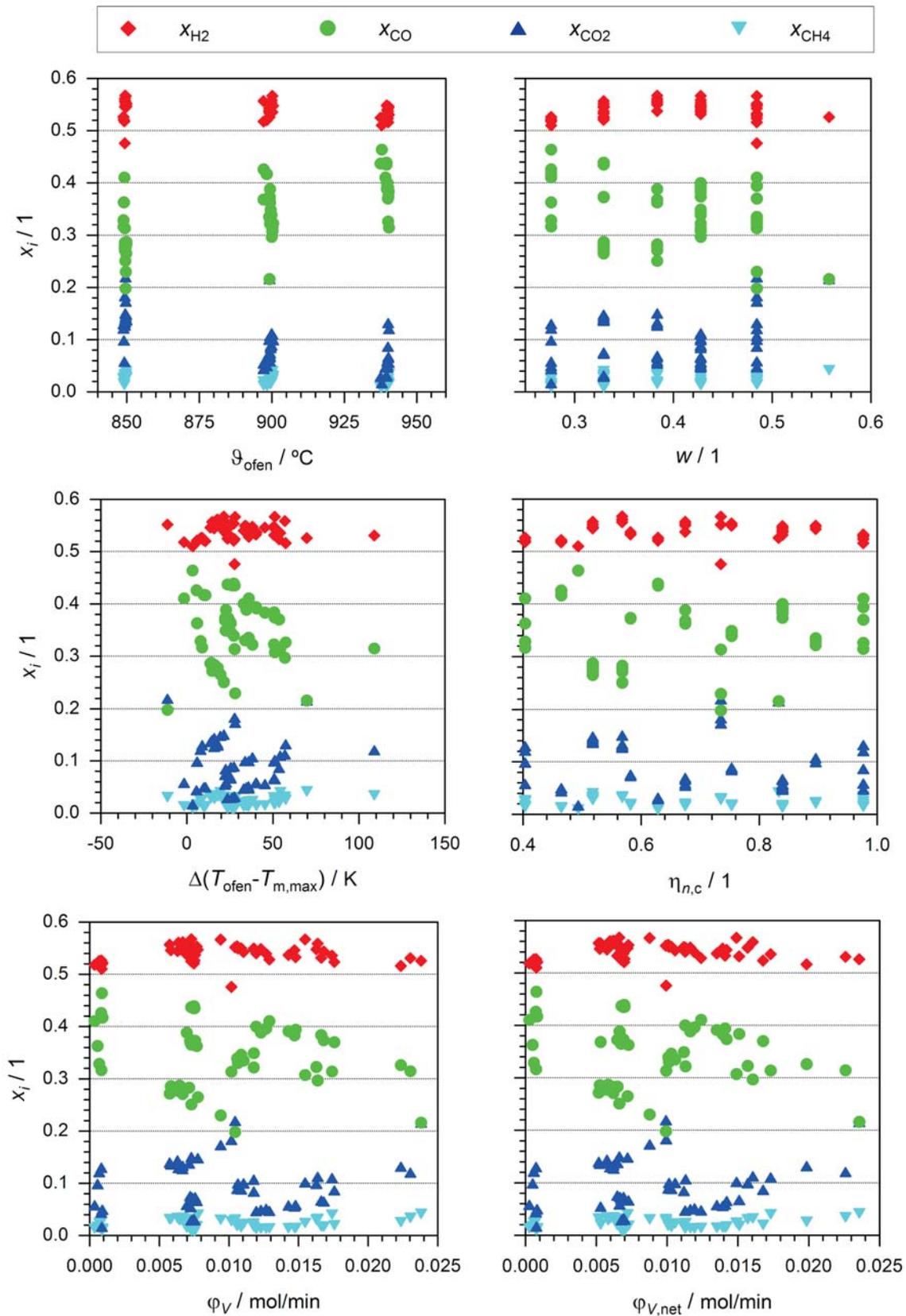


Abbildung 5.23: Vergleich der mittleren Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Parameter *Beheizungstemperatur*, *Wassergehalt*, *treibender Temperaturdifferenz*, *Kohlenstoffumsatzgrad*, *Gasvolumenstrom* und *erzeugter Gasvolumenstrom*

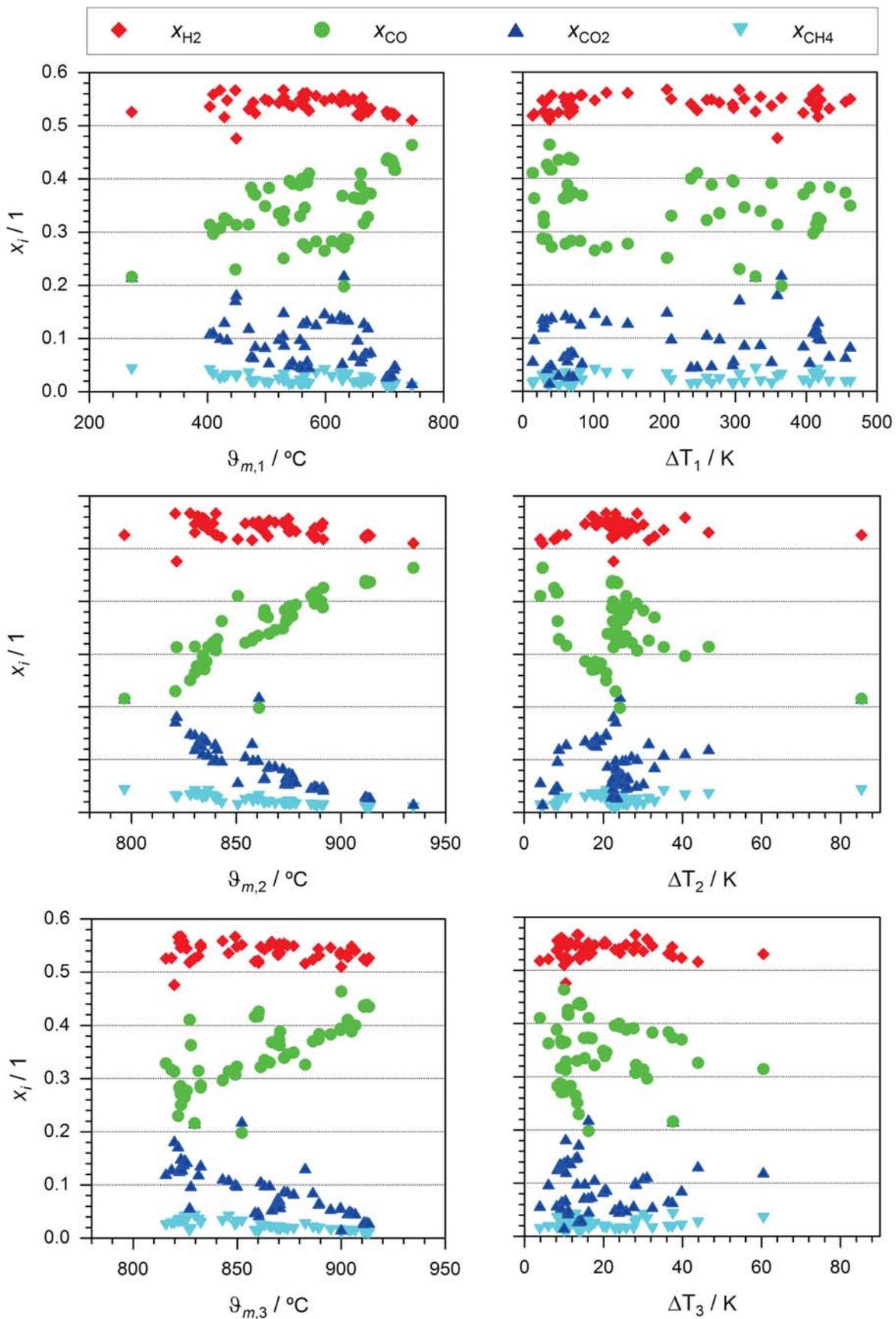


Abbildung 5.24: Vergleich der mittleren Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Parameter *mittlere Schüttungstemperatur* und *radiale Temperaturdifferenz* in der Schüttung in den 3 Ebenen

Entsprechend der Auffassung von GUMZ sollte in dem Vergaser das thermodynamische Gleichgewicht erreicht werden. Somit ist zu erwarten, dass eine bessere Korrelation für die Stoffmengenanteile der Kohlenoxide bezüglich der Schüttungstemperatur, insbesondere in der Vergasungszone, zu erwarten ist. Bezüglich des Wasserstoffs wäre nach den vorstehenden Ausführungen eine Abhängigkeit des radialen Temperaturgradienten zu erwarten, da dieser aufgrund der endothermen Vergasungsreaktionen mit zunehmendem Umsatz steigen muss. Für die Kohlenoxide ist eine Abhängigkeit der Stoffmengenanteile von der mittleren Schüttungstemperatur deutlich zu beobachten, und zwar wird die beste Korrelation für die Schüttungstemperatur in der Mitte der Vergasungszone beobachtet. Für Wasserstoff deutet sich für geringe radiale Temperaturgradienten in der Mitte der Vergasungszone eine Proportionalität zur Temperaturdifferenz an, jedoch besteht die Notwendigkeit, diese Annahme zu überprüfen. Eine Korrelation mit den Temperaturen ist sonst nicht festzustellen.

Methan stellt bezüglich des Anteils eine untergeordnete Komponente des Produktgases dar, wird jedoch im Vergaserbau als Leitkomponente für den Teergehalt des Produktgases aufgefasst [104]. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Methangehalts von der Temperatur, und zwar korreliert dieser in Bezug auf ein Polynom zweiten Grades mit einer mittleren Quadratsummenabweichung von $1,52 \cdot 10^{-5}$ in Abhängigkeit von der Temperatur in Mitten der Vergasungszone und mit $3,49 \cdot 10^{-5}$ zu der Temperatur am Ende der Vergasungszone. Des Weiteren korreliert der Methangehalt linear mit dem Umsatzgrad an Kohlenstoff mit $1,17 \cdot 10^{-5}$. Der Umsatzgrad an Kohlenstoff ist dabei das Verhältnis aus den Parametern des *Van-Krevelen-Diagramms* aus Gas zu eingesetzter feuchter Biomasse. Es gilt:

$$\eta_C = \frac{q_{n,C,out}}{q_{n,C,in}} \quad \text{mit:} \quad \frac{n_{H,in} + n_{O,in}}{q_{n,H,out} + q_{n,O,out}} := 1 \quad (5.2)$$

$$= \frac{q_{n,C,out}}{q_{n,H,out} + q_{n,O,out}} \frac{n_{H,in} + n_{O,in}}{n_{C,in}} \quad (5.3)$$

$$= \sum_{(i)} \frac{\nu_{C,i}}{\nu_{H,i} + \nu_{O,i}} x_i \left(\frac{n_{H,wf}}{n_{C,wf}} + \frac{n_{O,wf}}{n_{C,wf}} + \frac{M_C}{M_{H_2O}} \frac{3w}{c_{wf}(1-w)} \right) \quad (5.4)$$

Die übrigen dargestellten Abhängigkeiten (Abb. 5.25) korrelieren mit einer mittleren Quadratsummenabweichung von $> 8 \cdot 10^{-5}$ nicht in Bezug auf lineare Abhängigkeiten. Andere funktionelle Abhängigkeiten sind den graphischen Darstellungen allerdings nicht zu entnehmen.

In [76] wird angenommen, dass Methan ausschließlich durch die Pyrolyse entsteht und sich die Endkonzentration durch Verdünnung aufgrund der Zunahme der übrigen Komponenten ergibt; es wird bei der Berechnung der Vergasung weder die heterogene Methanbildung noch die homogene Methanbildung bzw. Zersetzung berücksichtigt. Bei flüchtiger Betrachtung findet man diese Auffassung in der linearen Abhängigkeit des Stoffmengenanteils an Methan von dem Kohlenstoffumsatzgrad bestätigt, allerdings liegt nach der

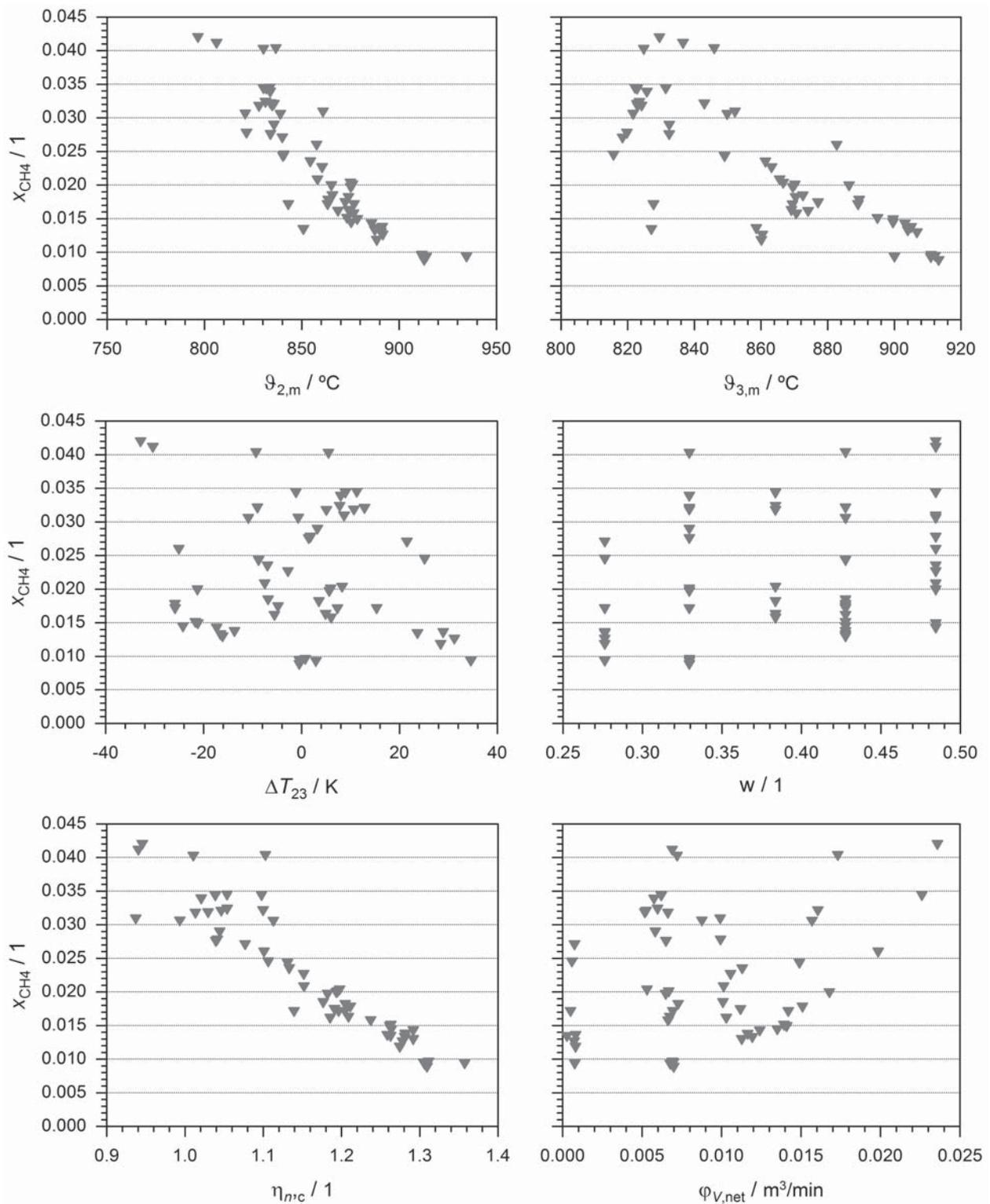


Abbildung 5.25: Darstellung des Stoffmengenanteils an Methan im Produktgas in Abhängigkeit der Parameter *mittlere Temperatur in der Vergasungszone, Temperaturdifferenz in der Vergasungszone, Wassergehalt, Kohlenstoffumsatzgrad und erzeugter Gasvolumenstrom*

Pyrolyse der wasserfreien Biomasse entsprechend dem Schwelversuch nach ISO 647 ein Masseanteil von ca. 0,3 als kohlenstoffhaltiges Pyrolysat vor. Unter Berücksichtigung der Vergasung des Kohlenstoffs mit Wasserdampf kann, näherungsweise gleiche Gaszusammensetzung vorausgesetzt, der Masseanteil an Gas aus der Vergasung bei Vollumsatz des Kohlenstoffs – also einem $\eta_C = 1$ – auf das gesamte trockene Gas zu 0,39 abgeschätzt werden. Eine Veränderung des Kohlenstoffumsatzgrades um 0,1 aufgrund von Vergasung des im Prozess befindlichen Pyrolyсата führt zu einer Veränderung des Masseanteils an Gas um 0,065. Die Abhängigkeit des Stoffmengenanteils an Methan beträgt allerdings bei Abweichungen des Kohlenstoffumsatzgrades von 0,1 ausgehend vom Vollumsatz 0,33 und ist damit 5-fach höher als die durch Änderung der Gasmenge erfolgte Veränderung. Es ist allerdings davon auszugehen, dass aufgrund der Korrelation des Methanumsatzes mit dem Kohlenstoffumsatz die gleichen reaktionstechnischen Mechanismen vorherrschen.

Der Wassergehalt der eingesetzten Biomasse hat keinen signifikanten Einfluss auf den Methangehalt, vielmehr wirkt sich das mit dem Wassergehalt und der Beheizungstemperatur steigende treibende Temperaturgefälle aus (s. Abb. 5.25).

Tabelle 5.11: Elementebilanz über die Versuche der fünften Versuchsreihe: Vergasung von feuchtem Buchenholz

	V5-1: $w = 0,276$			V5-2: $w = 0,329$			V5-3: $w = 0,384$			V5-4: $w = 0,485$			V5-5: $w = 0,428$		
	n_C	n_H	n_O	n_C	n_H	n_O	n_C	n_H	n_O	n_C	n_H	n_O	n_C	n_H	n_O
Einwaage	106,44	32,32	11,47	80,77	24,68	8,87	80,77	24,68	8,87	71,71	21,87	7,78	87,4	15,68	5,53
Pyrolysat	147,01	372,64	180,36	138,85	395,77	192,48	137,95	443,48	216,37	201,58	875,96	429,8	128,1	456,26	223,15
Buchenholz	253,44	404,97	191,83	219,62	420,44	201,35	218,72	468,16	225,24	273,29	897,84	437,58	215,5	471,94	228,67
Rückwaage und Produkte	n_C	n_H	n_O	n_C	n_H	n_O	n_C	n_H	n_O	n_C	n_H	n_O	n_C	n_H	n_O
Rückwaage	83,89	212,63	102,91	53,61	142,17	69	39,18	125,96	61,46	3,22	15,98	7,86	13,9	46,37	22,64
Dosierung	48,04	23,37	11,68	69,82	30,1	15,05	85,57	212,44	99,5	193,13	514,7	234,24	121,93	295,72	137,36
Gas	0	116,38	52,45	0	170,91	80,84	0	46,1	23,05	3,22	15,98	7,86	0	47,64	23,82
Kondensat	114,99	52,46	25,96	97,9	82,65	37,99	93,91	89,36	41,49	79,88	404,37	199,09	73,78	85,66	40,25
Rückwaage Reaktor	246,91	404,84	193	221,33	425,82	202,87	218,66	473,86	225,5	273	919,07	433,33	209,61	475,38	224,08
Summe	6,53	0,122	-1,177	-1,717	-5,378	-1,517	0,052	-5,702	-0,255	0,282	-21,237	4,25	5,897	-3,442	4,597
Fehler / mol	0,026	0	-0,006	-0,008	-0,013	-0,008	0	-0,012	-0,001	0,001	-0,024	0,01	0,027	-0,007	0,02

5.4.3 Versuchsreihe 2 und 4: Vergasung verschiedener feuchter Biomasse und trockener Biomasse mit Wasserdampf

Tabelle 5.12: Vergasung verschiedener feuchter Biomasse und trockener Biomasse mit Wasserdampf: Versuchsreihen 2 und 4

Versuch	Brennstoff	$\vartheta_{m,VG} / ^\circ\text{C}$	Wassergehalt, Dampfstrom	Besonderheiten
V2-2	Buchenholz	850 & 900		radiale Temperaturprofile
V2-5	Ölpalmschalen	850 & 900		radiale Temperaturprofile
V2-6	Kaffeeschalen	850 & 900	FP-1/8-8-G-5(SS 18)	radiale Temperaturprofile
V4-1	Roggen-Ganzpflanze	822 & 841	Wassergehalt 13,79 % Dampfstrom $2,2 \frac{\text{g}}{\text{min}}$	
V4-3	Roggenstroh	814 & 824	Wassergehalt 11,6 % Dampfstrom $3,08 \frac{\text{g}}{\text{min}}$	
V4-4	Roggenkorn	830 & 824 & 864	Wassergehalt 13,9 % Dampfstrom $2,88 \frac{\text{g}}{\text{min}}$	
V4-5	Hanf	841	Wassergehalt 11 % Dampfstrom $2,58 \frac{\text{g}}{\text{min}}$	
V4-6	Miscantus	825 & 859	Wassergehalt 21,4 % Dampfstrom $7 \frac{\text{g}}{\text{min}}$	festes Reaktionsprodukt in 8 Fraktionen entnommen
V4-7	Dinkelspelzen	843 & 838 & 866	Wassergehalt 12 % Dampfstrom $2,58 \frac{\text{g}}{\text{min}}$	festes Reaktionsprodukt in 10 Fraktionen entnommen
V4-9	Maissilage	853	Wassergehalt 46 %	
V4-10	Roggensilage	813 & 861	Wassergehalt 44,45 %	
V4-12	Hanfsilage	820 & 864	Wassergehalt 35,53 %	

Über die Versuchsreihe 2 mit GOMÉZ MEJÍA wird in [52] und über die Versuchsreihe 4 mit HOFMANN wird in [70] berichtet.

Betrachtet man die Gasanalysen der Versuche mit verschiedenen Biomasse, so lassen sich keine eindeutigen Abhängigkeiten von den Parametern *Schüttdichte*, *Gasverweilzeit*, *mittlere Vergasungstemperatur*, *effektiver Wassergehalt*, *Stoffmengestrom* und *treibende Temperaturdifferenz* feststellen, während solche Abhängigkeiten bei der untersuchten Biomasse *Buchenholz* eindeutig erkennbar sind.

5.5 Vergleich der Versuche

Es zeigt sich, dass der Verlauf der Pyrolyse im indirekt beheizten Festbett sich im Van-Krevelen-Diagramm direkt unterhalb des Gebietes der natürlichen Inkohlungsreihe einordnen lässt (s. Abb. 5.27).

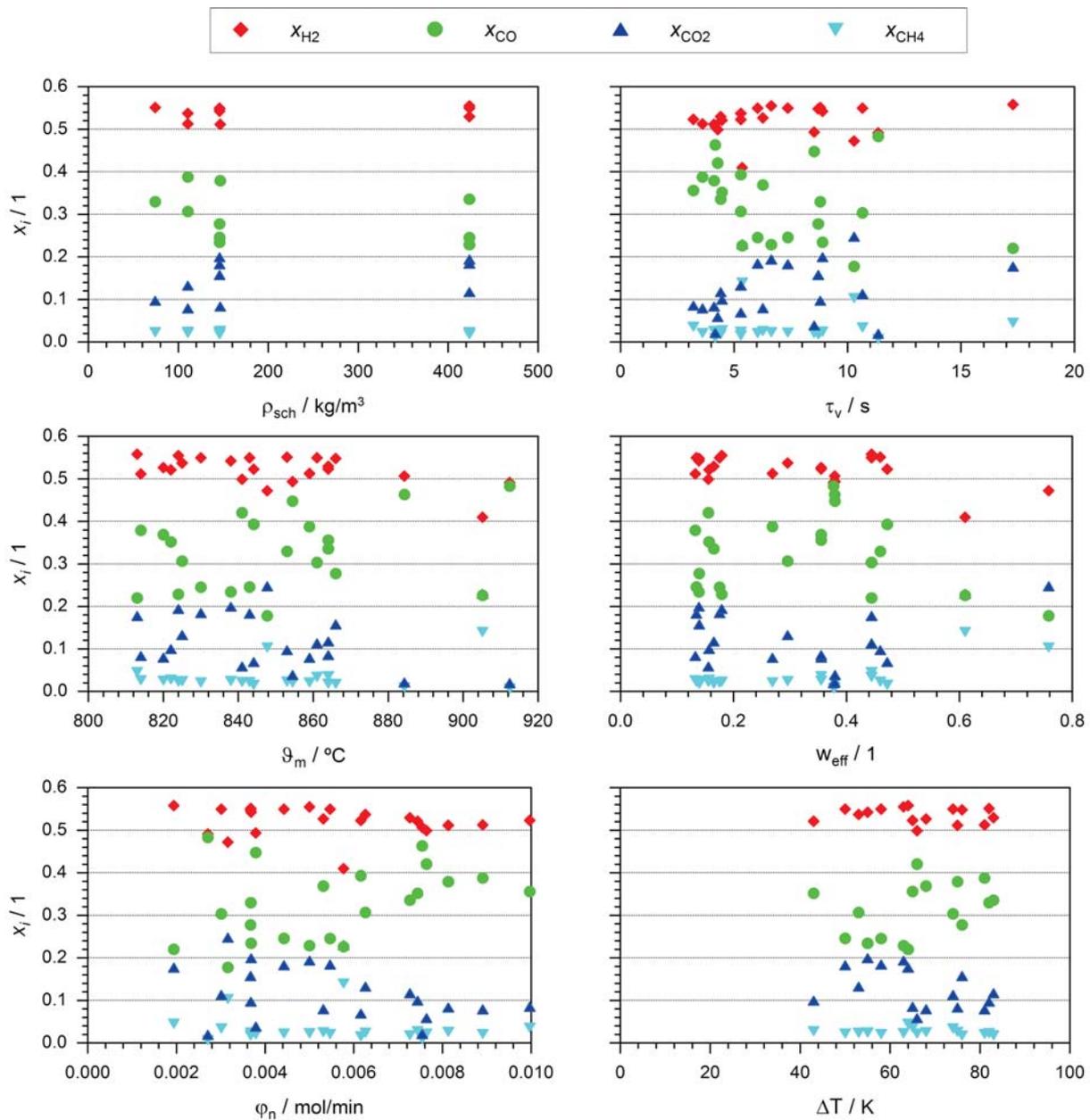


Abbildung 5.26: Vergleich der mittleren Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Parameter *Schüttdichte*, *Gasverweilzeit*, *mittlere Vergasungstemperatur*, *effektiver Wassergehalt*, *Stoffmengestrom* und *treibende Temperaturdifferenz*, siehe auch [52, 70]

5.5.1 Das Temperaturfeld im indirekt beheizten Festbettreaktor

Das Temperaturfeld im Reaktionsrohr ist durch die indirekt beheizte, schwach bewegte, durchströmte und reagierende Schüttung gekennzeichnet. Aufgrund der Rotationssymmetrie ergibt sich ein zweidimensionales Wärmeleitungsproblem, welches durch einen ein-dimensionalen konvektiven Wärmetransport sowie diffusiven Wärmetransport überlagert wird. Diese Problemstellung wurde von JENSEN in [76] bearbeitet und numerisch gelöst.

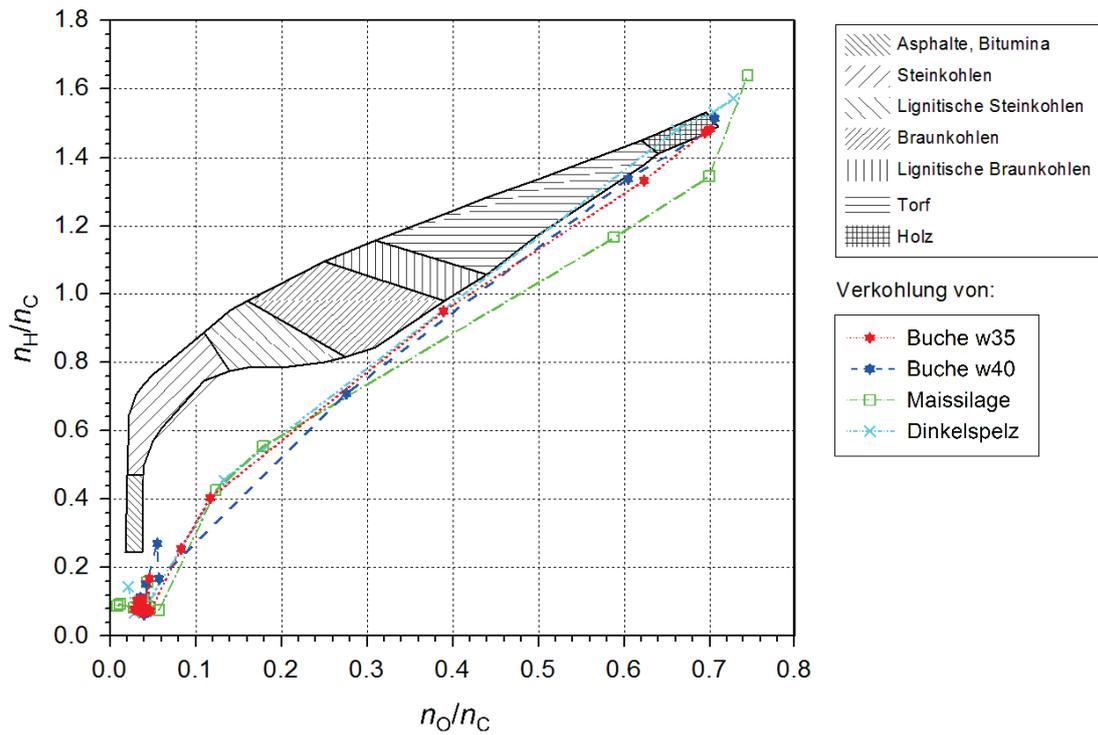


Abbildung 5.27: Einordnung des Verlaufs der Pyrolyse und Vergasung von Biomasse im Van-Krevelen-Diagramm

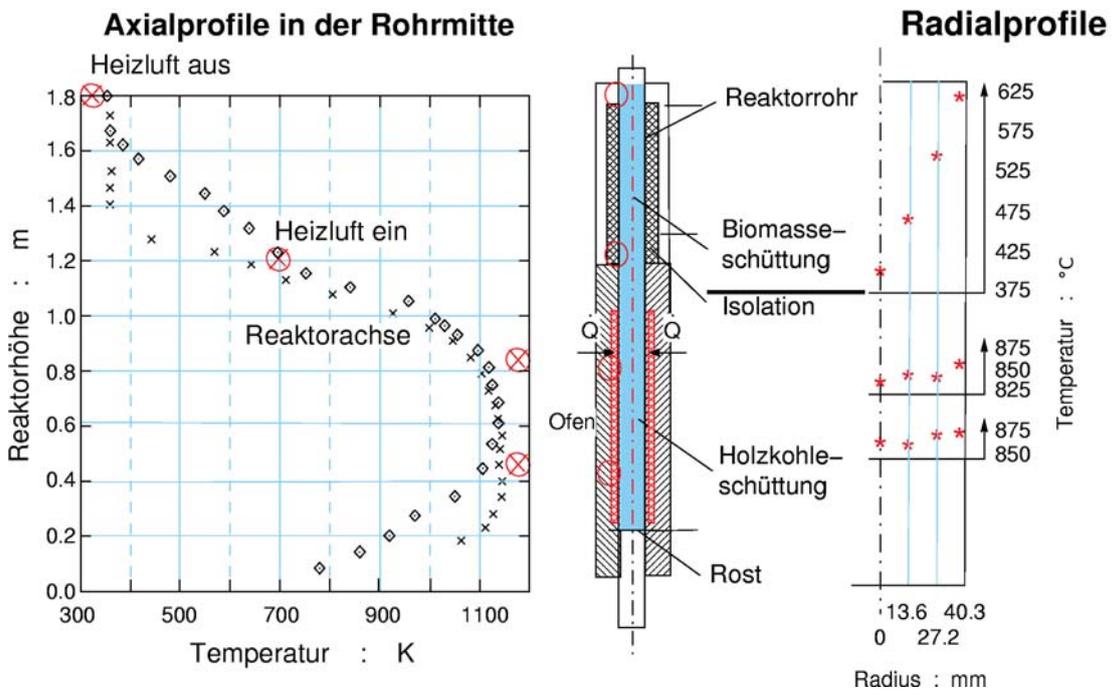


Abbildung 5.28: Schematische Darstellung der Lage der Temperaturmessstellen im Reaktor und beispielhafte Temperaturprofile

Tabelle 5.13: Zeitlich gemittelte Ergebnisse der Bilanzphasen der Vergasung verschiedener Biomasse der Versuchsreihe 2

Versuch °C	$T_{m, VG}$ °C	$x_{CO, wf}$ 1	$x_{CO_2, wf}$ 1	$x_{CH_4, wf}$ 1	$x_{H_2, wf}$ 1	$x_{H_2O, m, VG}$ 1	$\phi_{\ominus V, gas}$ $\frac{mol}{min}$	$H_{o, wf}^N$ $\frac{MJ}{m^3}$
V2-2	850	0,393	0,069	0,016	0,523	0,270	8,89	12,11
V2-2	900	0,463	0,021	0,010	0,507	0,209	10,89	12,61
V2-5	850	0,177	0,247	0,103	0,472	0,516	4,59	12,37
V2-5	900	0,226	0,224	0,140	0,410	0,349	8,33	13,64
V2-6	850	0,448	0,038	0,021	0,493	0,190	5,47	12,93
V2-6	900	0,483	0,019	0,007	0,491	0,189	3,91	12,54

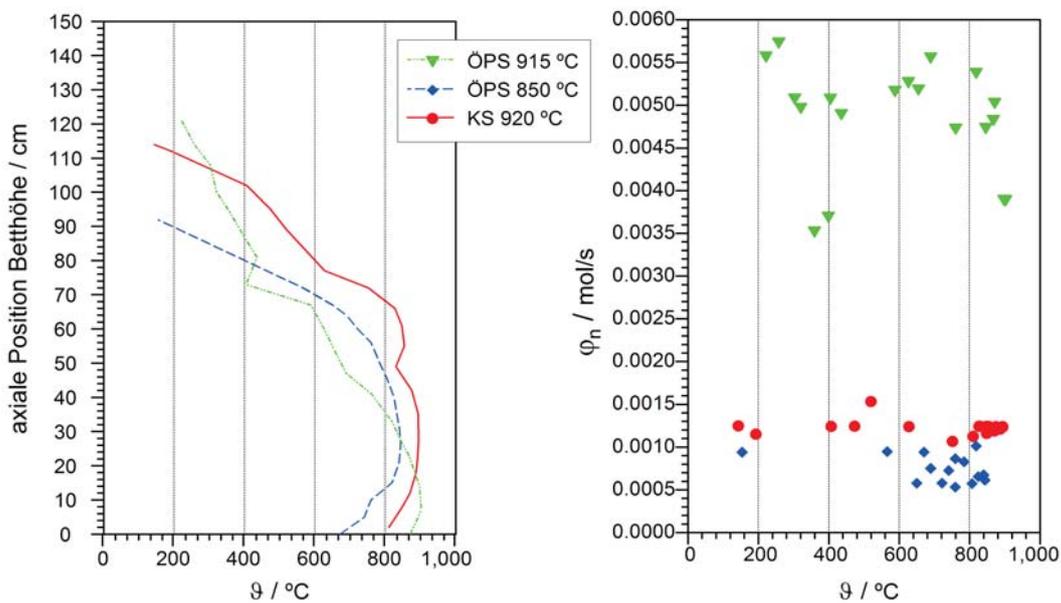


Abbildung 5.29: Axiales Temperaturprofil bei der Vergasung von Ölpalmschalen und Kaffeeschalen und die Stabilität der Messperiode anhand der Gasentwicklung

Die axiale Temperaturverteilung wird in den Versuchsreihen 2 und 3 untersucht, die radiale Temperaturverteilung wird in den Versuchsreihen 2 und 5 untersucht.

Der Wassergehalt der Biomasse wirkt sich nur gering auf das axiale Temperaturprofil aus (s. Abb. 5.30). Eine deutliche Veränderung des axialen Temperaturprofils lässt sich bei erhöhtem Vergasungsumsatz feststellen. Der axiale Temperaturgradient nimmt umgekehrt proportional zu dem Vergasungsumsatz ab, was dazu führt, dass die Maximaltemperatur in einem unteren Bereich des Vergasers erreicht wird und sich die Vergasungszone somit verkürzt (s. Abb. 5.29).

Entsprechendes lässt sich auch bei der Messung der radialen Temperaturverteilung in verschiedenen Höhen im Reaktor feststellen. Während bei geringen Vergasungsumsätzen (Volumenstrom ca. $0,005 \frac{m^3}{min}$) die mittlere Schüttungstemperatur 300 mm über dem Rost deutlich höher ist als 100 mm über dem Rost, ist diese bei höheren Vergasungsumsätzen (Volumenstrom ca. $0,01 \frac{m^3}{min}$) zunächst etwa gleich, bis bei hohen Vergasungsumsätzen

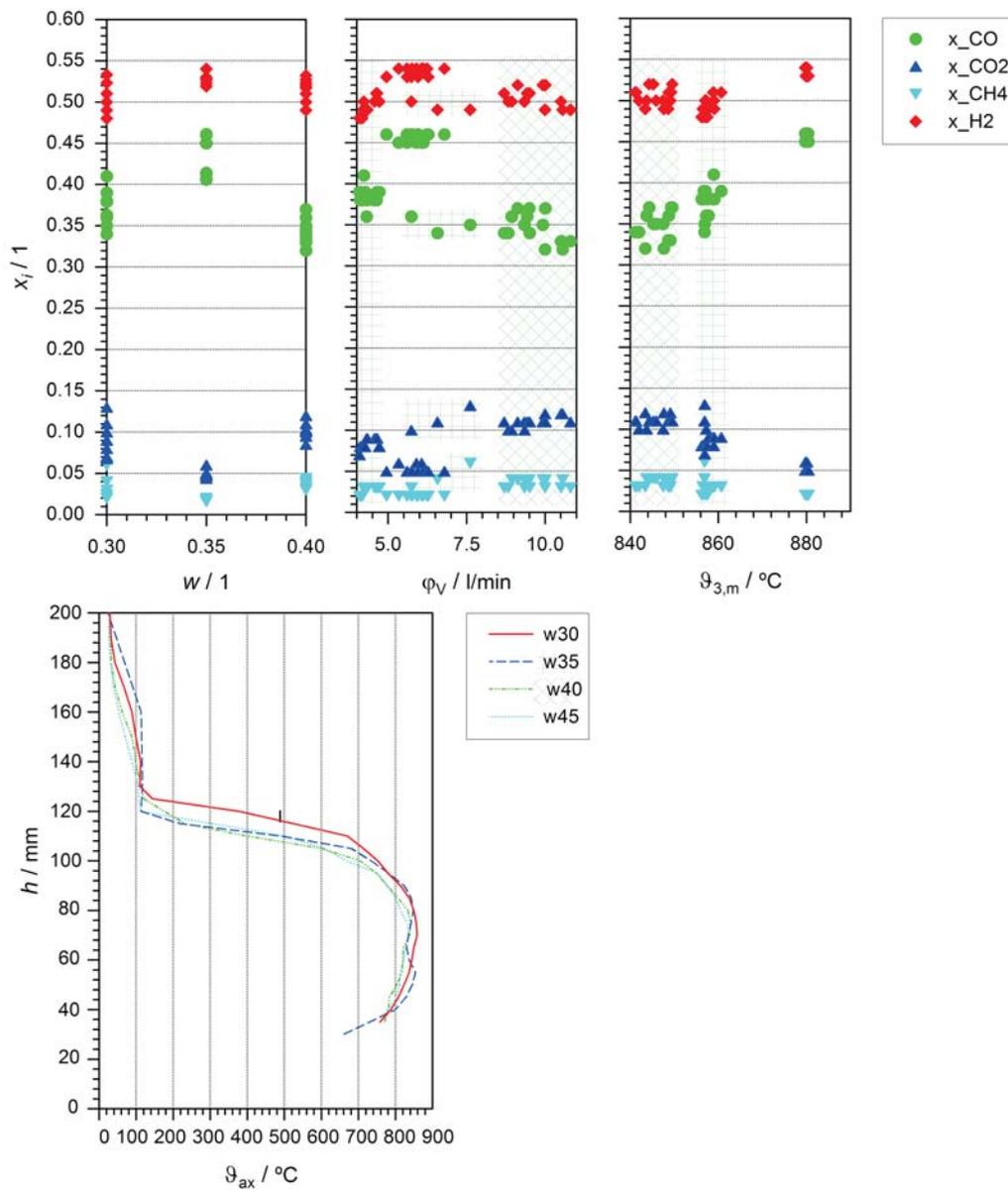


Abbildung 5.30: Axiales Temperaturprofil bei der Vergasung von Buchenholz und die Stabilität der Messperiode anhand des Wassergehaltes, des Volumenstromes und der mittleren Vergasungstemperatur bei 900 °C Beheizungstemperatur

(Volumenstrom ab ca. $0,012 \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$) die mittlere Schüttungstemperatur 300 mm über dem Rost deutlich niedriger ist als 100 mm über dem Rost (s. Abb. 5.31). Dieses ist mit einem geringeren axialen Temperaturgradienten und entsprechend einer Verschiebung der Maximaltemperatur Richtung Ende des Reaktors gleichzusetzen.

Als Schlussfolgerung lässt sich feststellen, dass der Versuchsreaktor ab einem Durchsatz von ca. $0,25 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$ keine ausreichende Länge und damit keine ausreichend ausgebildete Vergasungszone mehr besitzt.

Die Auswertung der radialen Temperaturgradienten in der Schüttung der Versuchsreihe 5 zeigt, dass die größten Temperaturgradienten in der Pyrolysezone auftreten. Bei den

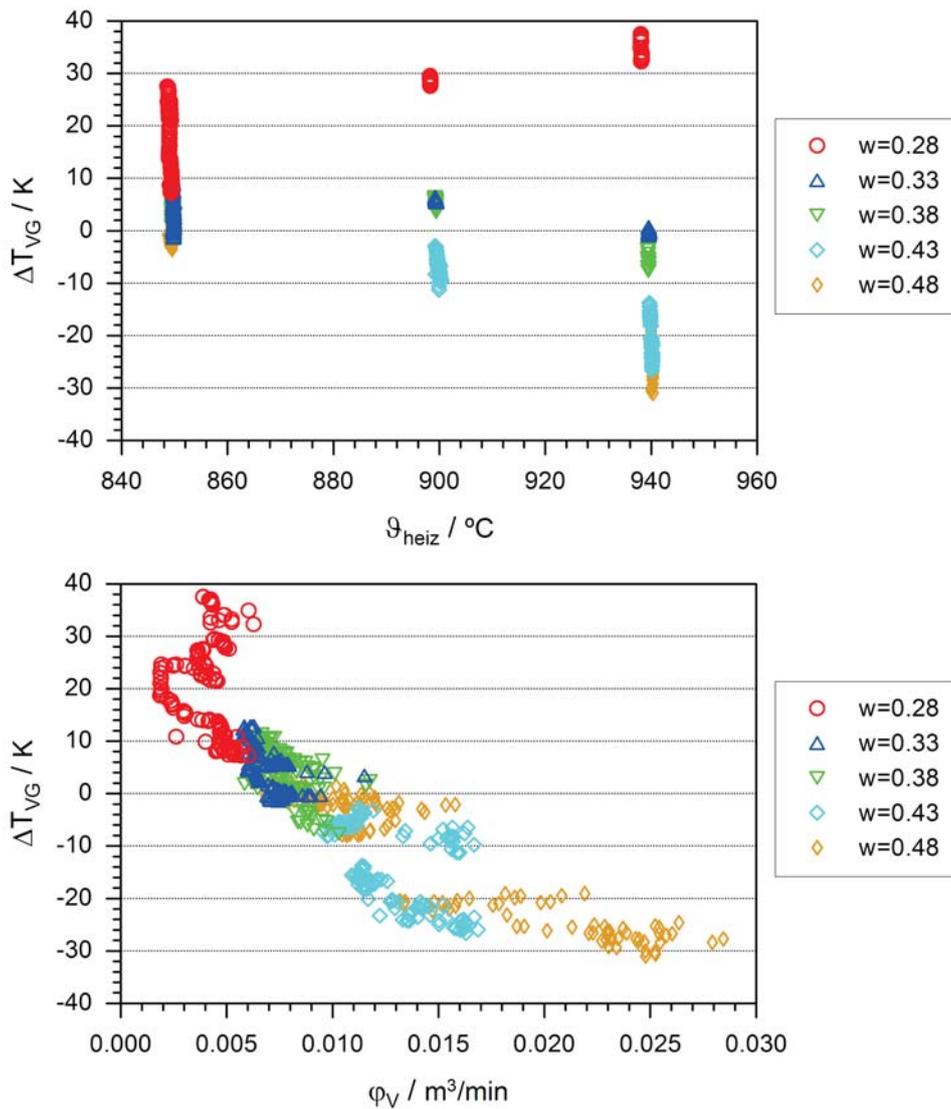


Abbildung 5.31: Differenz der mittleren Schüttungstemperatur 300 mm und 100 mm über dem Rost bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit der Beheizungs-temperatur und des Gasvolumenstroms.

Versuchen V5-4 und V5-5 mit hohem Wassergehalt liegt die Temperatur im Kern der Schüttung bei 350 °C bzw. darunter, sodass die Pyrolyse im Kern erst begonnen hat (s. Abb 5.33).

In der Vergasungszone nehmen die radialen Temperaturgradienten mit Ausnahme des Versuchs V5-1 in Strömungsrichtung ab, was aufgrund der in Strömungsrichtung abnehmenden Eduktkonzentrationen der Vergasungsmittel zu vermuten ist (s. Abb 5.34,5.35). Bei dem Versuch V5-4 ändert sich bei Betriebstemperatur 940 °C der Betriebszustand und bei dem sich nach der Änderung einstellenden Zustand (V5-4(4)) treten in beiden Ebenen der Vergasungszone deutlich höhere Temperaturgradienten auf. Dieses gilt genauso für die Änderung in Versuch V5-5 bei Einstellung des Betriebszustandes in Bilanzphase 4 (V5-5(4)). Der Temperaturgradient steigt mit zunehmendem Wassergehalt(s. Abb 5.34)

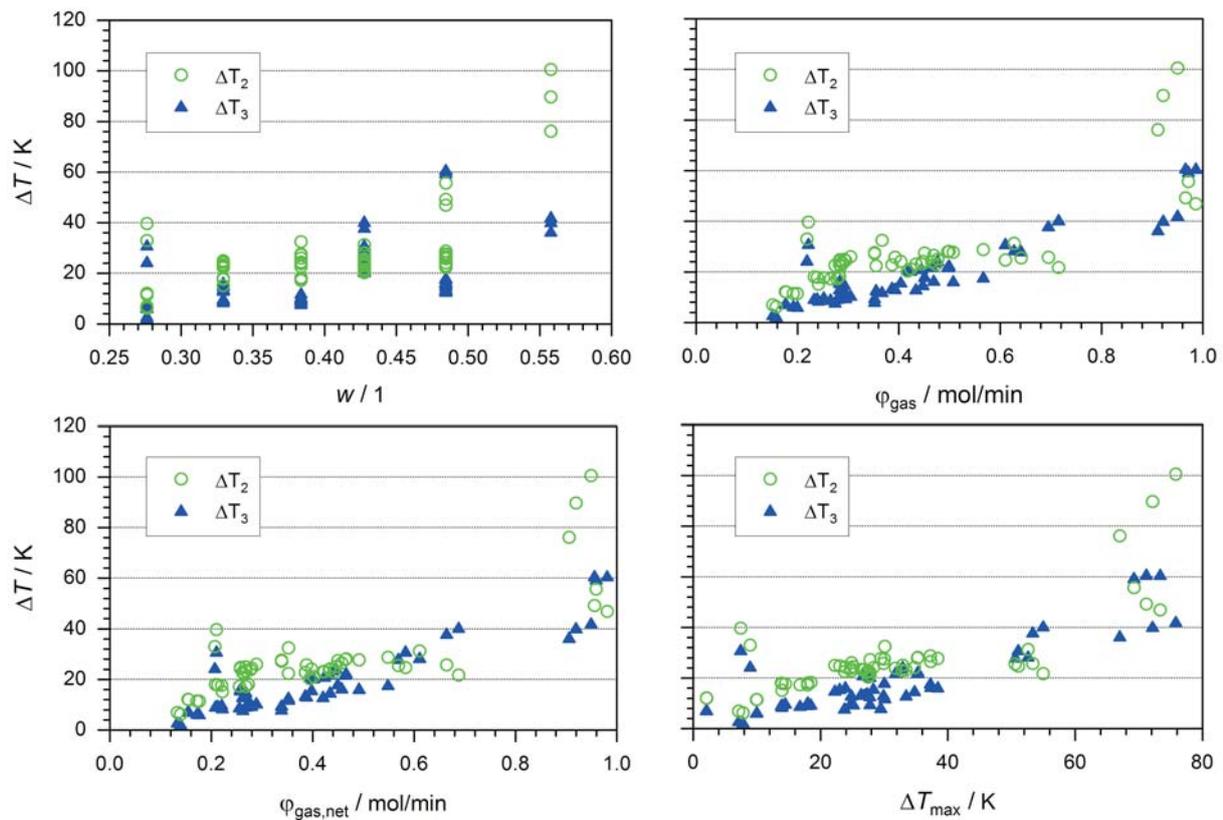


Abbildung 5.32: Radiale Temperaturdifferenzen zwischen dem Rand und der Mitte 300 mm und 100 mm über dem Rost bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit von dem *Wassergehalt*, dem *Stoffmengestrom* und *treibender Temperaturdifferenz*

und zunehmender Temperatur (s. Abb 5.35). Die Temperatur im Kern der Schüttung ist in diesen Fällen mit 100 °C bis 150 °C unterhalb der Pyrolysetemperatur und die Partikeln sind ggf. noch nicht vollständig getrocknet.

Die gemessene radiale Temperaturdifferenz in der Schüttung ist, wie zu erwarten, proportional zu dem Reaktionsumsatz in der Schüttung. Das zeigt sich in den dargestellten Abhängigkeiten von den Parametern *Wassergehalt*, *Stoffmengestrom* und *treibende Temperaturdifferenz*, als minimale Temperaturdifferenz zwischen Beheizung und Mitteltemperatur der Schüttung verstanden, deutlich (s. Abb. 5.32). Im untersuchten Bereich überschreiten die radialen Temperaturgradienten im Mittel den Wert von $1 \frac{K}{\text{mm}}$ nur bei einer Gasentwicklung von mehr als $0,75 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$, was – entsprechend einem Gasvolumenstrom von ca. $0,019 \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$ – erst, wie vorstehend diskutiert, bei einer Überlastung des Reaktors auftritt.

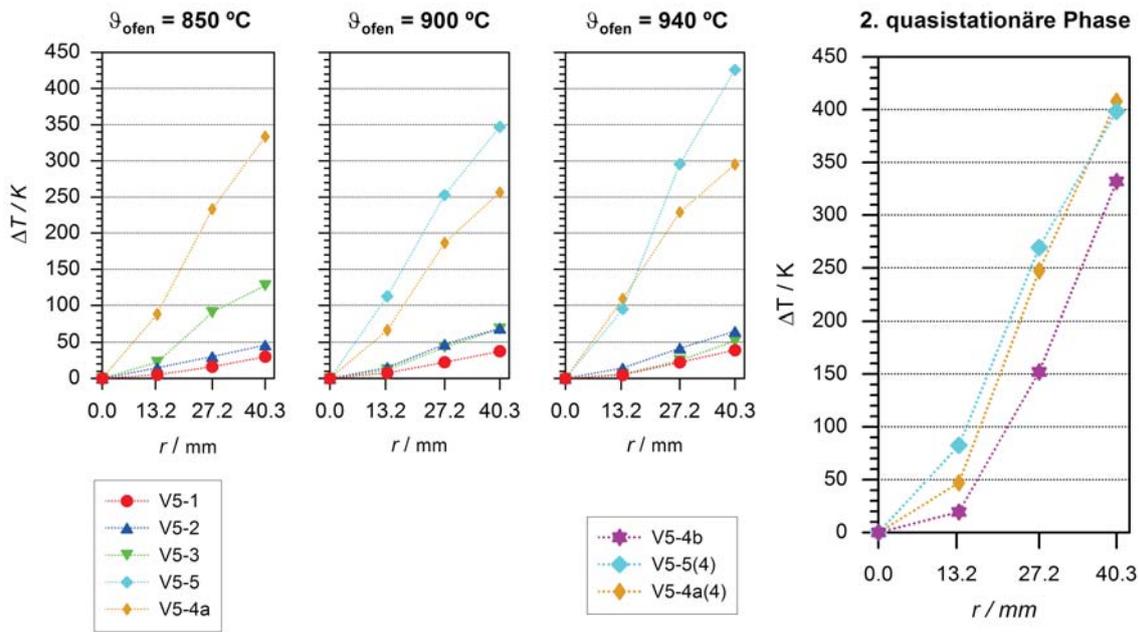


Abbildung 5.33: Radiale Temperaturdifferenzen zwischen der Temperatur in der Mitte und den 3 weiteren Messstellen bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit von dem *Wassergehalt* 700 mm über dem Rost

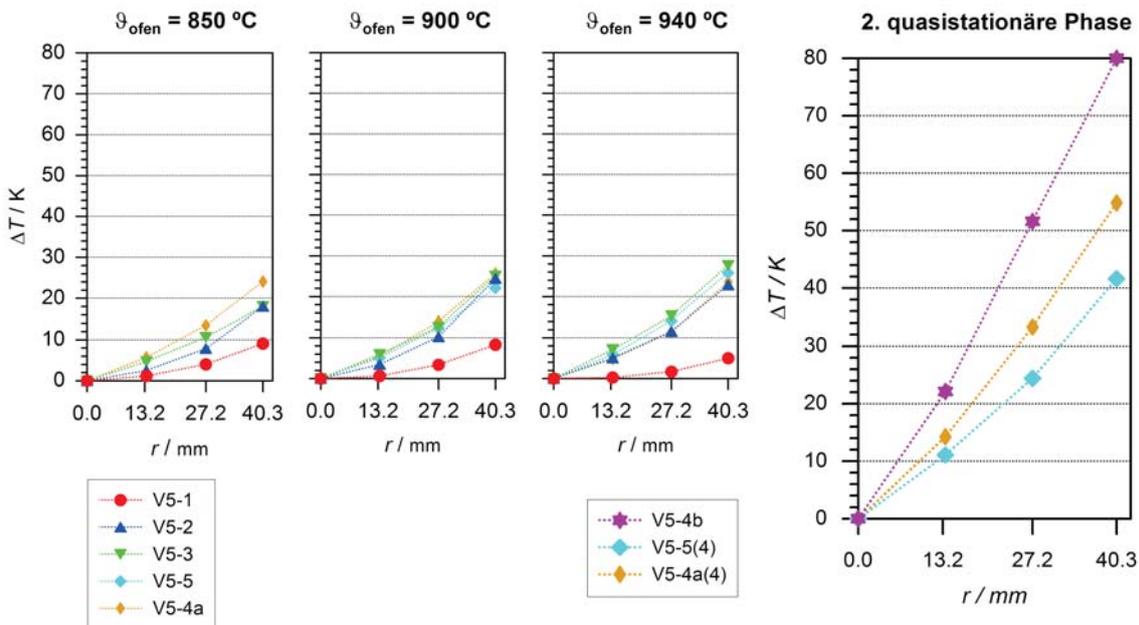


Abbildung 5.34: Radiale Temperaturdifferenzen zwischen der Temperatur in der Mitte und den 3 weiteren Messstellen bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit von dem *Wassergehalt* 300 mm über dem Rost

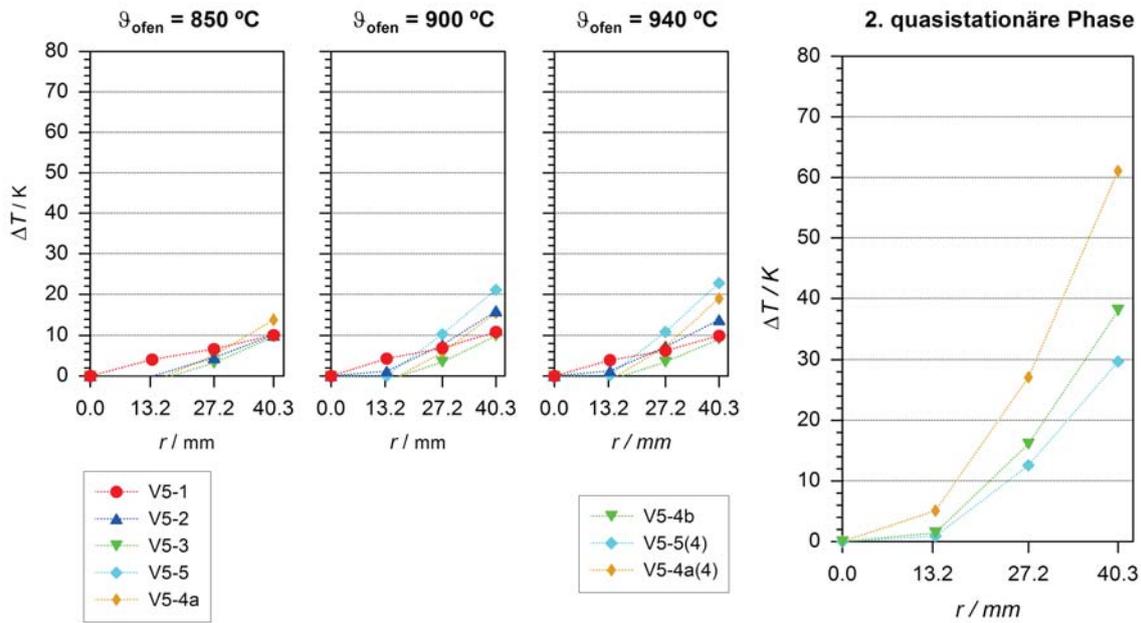


Abbildung 5.35: Radiale Temperaturdifferenzen zwischen der Temperatur in der Mitte und den 3 weiteren Messstellen bei der Vergasung von Buchenholz unterschiedlichen Wassergehalts in Abhängigkeit von dem *Wassergehalt* 100 mm über dem Rost

6 Experimentelle Ergebnisse im Vergleich mit der Modellierung

„Die oft gehörten Feststellungen, daß der Gaserzeuger kein Gleichgewicht erreiche, fußen auf zwei Arten experimenteller Untersuchungen. [...] Es läßt sich leicht zeigen, daß der in Rede stehende Gaserzeuger die vollständige Erreichung des Gleichgewichts der BOUDOUARDSCHEN und heterogenen Wassergasreaktion bei der durch die Wärmebilanz⁴⁷ ausgewiesenen Gleichgewichtstemperatur beweist.⁴⁸“

Der Prozess eines indirekt beheizten Rohrreaktors zur Vergasung von feuchter Biomasse wird, wie von GUMZ vorgeschlagen, auf Basis der Energiebilanz modelliert. Entsprechend wird die Einstellung des chemischen Gleichgewichts in der Gasphase vorausgesetzt. Der Reaktionsumsatz wird unter Annahme der Vergasung bei konstanter mittlerer Vergasungstemperatur bestimmt. Trocknung und Pyrolyse werden für fest vorgegebene Temperaturen berechnet. Für die Sekundärdegradation des Teeres und der höheren Kohlenwasserstoffe ab C_4 wird chemisches Gleichgewicht angenommen, die Gleichgewichtstemperatur anhand eines Schätzwertes für die nachfolgende Vergasung berechnet. Die Degradation läuft unter Bildung von festem Kohlenstoff ab (vgl. [141]), was durch das Modell dementsprechend wiedergegeben wird (s. Abb. 6.2).

Die Vergasung wird iterativ berechnet. Ausgehend von einem Schätzwert für die mittlere Vergasungstemperatur wird der Vergasungsumsatz berechnet. Für die Gasphase und den Anteil des durch Vergasung umgesetzten Feststoffs wird die Gleichgewichtsberechnung durchgeführt und anschließend die Enthalpiedifferenz zwischen Ein- und Austritt bestimmt. Für die aus der Enthalpiedifferenz berechnete Quelldichte wird die mittlere Schüttungstemperatur berechnet. Der neue Schätzwert für die kinetische Rechnung wird aus der mittleren Schüttungstemperatur und dem vorherigen Schätzwert gebildet.

Das Modell konvergiert in der Regel innerhalb von 9 Iterationen auf Temperaturdifferenz zwischen Startwert und Berechnungsergebnis der Vergasungstemperatur kleiner 1 K und innerhalb von 15 Iterationen auf 1/100 K (s. Abb. 6.1). Wird innerhalb von 30 Iterationen keine Konvergenz erreicht, wird kein Ergebnis erzeugt. Ein Iterationsschritt benötigt auf einem gängigen Notebook eine Rechenzeit von 0,4 bis 0,5 s.

Auch wird kein Ergebnis erzeugt, wenn die bilanzierte Enthalpie der Vergasungszone positiv ist. Dies mag der Fall sein, wenn die Reaktionsumsätze durch Vergasung im Verhältnis zu denen durch Sekundärdegradation klein sind, wie es z.B. bei sehr geringer Vergasungstemperatur oder zu kurzer effektiver Vergasungszone und dementsprechend kurzer Verweilzeit aufgrund zu hoher Umsätze der Fall ist. In diesen Fällen übersteigt der Betrag der Exothermie bei der Einstellung des Gleichgewichts der Pyrolysegase den Betrag der Endothermie der Feststoffvergasung.

⁴⁷ Anm.: Energiebilanz

⁴⁸ Wilhelm GUMZ: „Vergasung fester Brennstoffe - Stoffbilanz und Gleichgewicht“, [59] S. 19

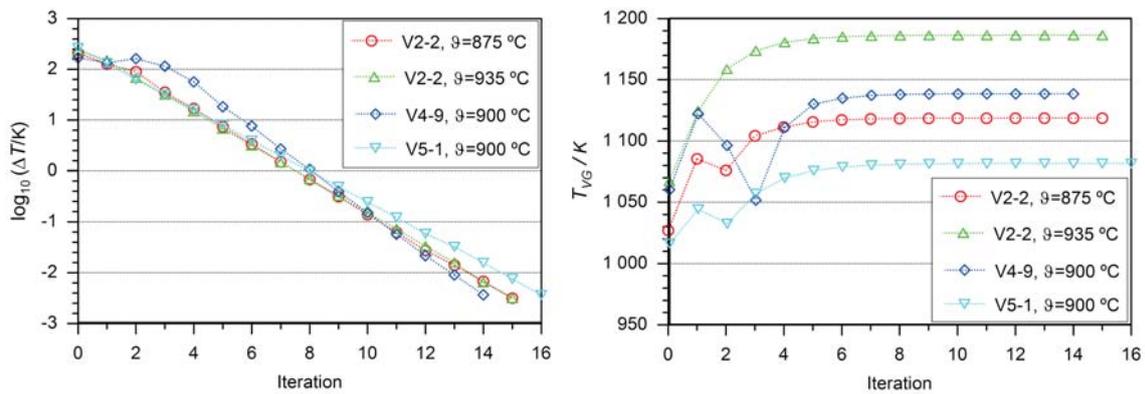


Abbildung 6.1: Konvergenz der Modellierung hinsichtlich der Temperaturdifferenz über einen Iterationsschritt und absoluter Temperatur für ausgewählte Modellrechnungen

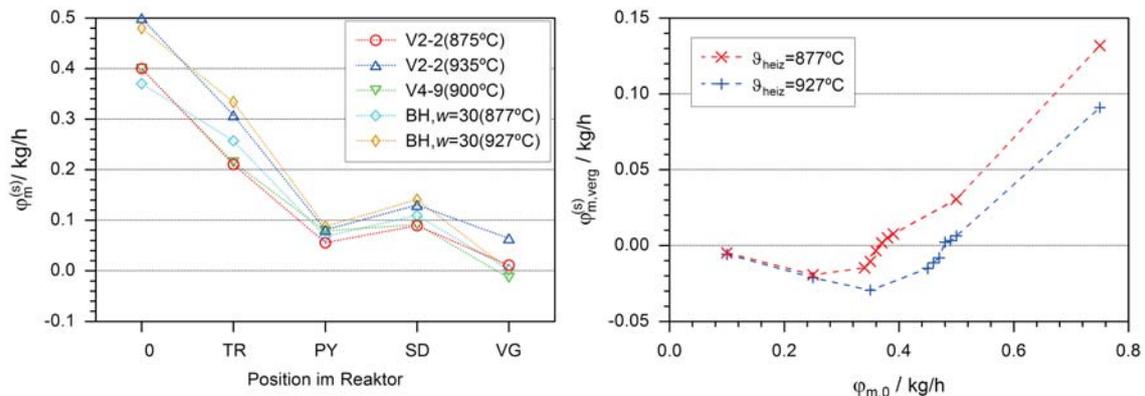


Abbildung 6.2: Dimensionslose Partialmasseverteilung über den Versuchsverlauf für ausgewählte Modellrechnungen sowie Feststoffmassenstrom am Austritt aus der Vergasungszone bei der Vergasung von feuchtem Buchenholz.

Es zeigt sich, dass abhängig von den Betriebsbedingungen, z.B. der Beheizungstemperatur, der Feststoffaustrag nicht-linear von dem zugeführten Massenstrom an Biomasse abhängig ist (s. Abb. 6.2). Der Einfluss auf die Gaszusammensetzung stellt sich hinsichtlich der Wasserstoff enthaltenden Verbindungen Wasserstoff und Methan anders dar als hinsichtlich der Sauerstoff enthaltenden Verbindungen der Kohlenoxide.

Im Bereich geringen Massenstroms an Biomasse, bei dem mehr Kohlenstoff vergast wird als mit der Biomasse zugeführt wird, ist der Stoffmengeanteil an Wasserstoff nahezu konstant, während der an Methan mit zunehmendem Massenstrom abnimmt. Bei höherem Massenstrom, wenn weniger Kohlenstoff vergast wird als mit der Biomasse zugeführt wird, ist der Stoffmengeanteil an Methan auf geringem Niveau nahezu konstant, während der an Wasserstoff zunimmt (s. Abb. 6.4).

Der Verlauf des Stoffmengeanteils an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid weist bei Bedingungen, bei denen gerade noch mehr Kohlenstoff vergast als zugeführt wird, kurz vor dem Umschlagpunkt ein deutliches Extremum auf. Dieses ist bei CO ein Maximum, während es bei CO₂ ein Minimum ist (s. Abb. 6.4). Bei geringem zugeführten Massenstrom wird

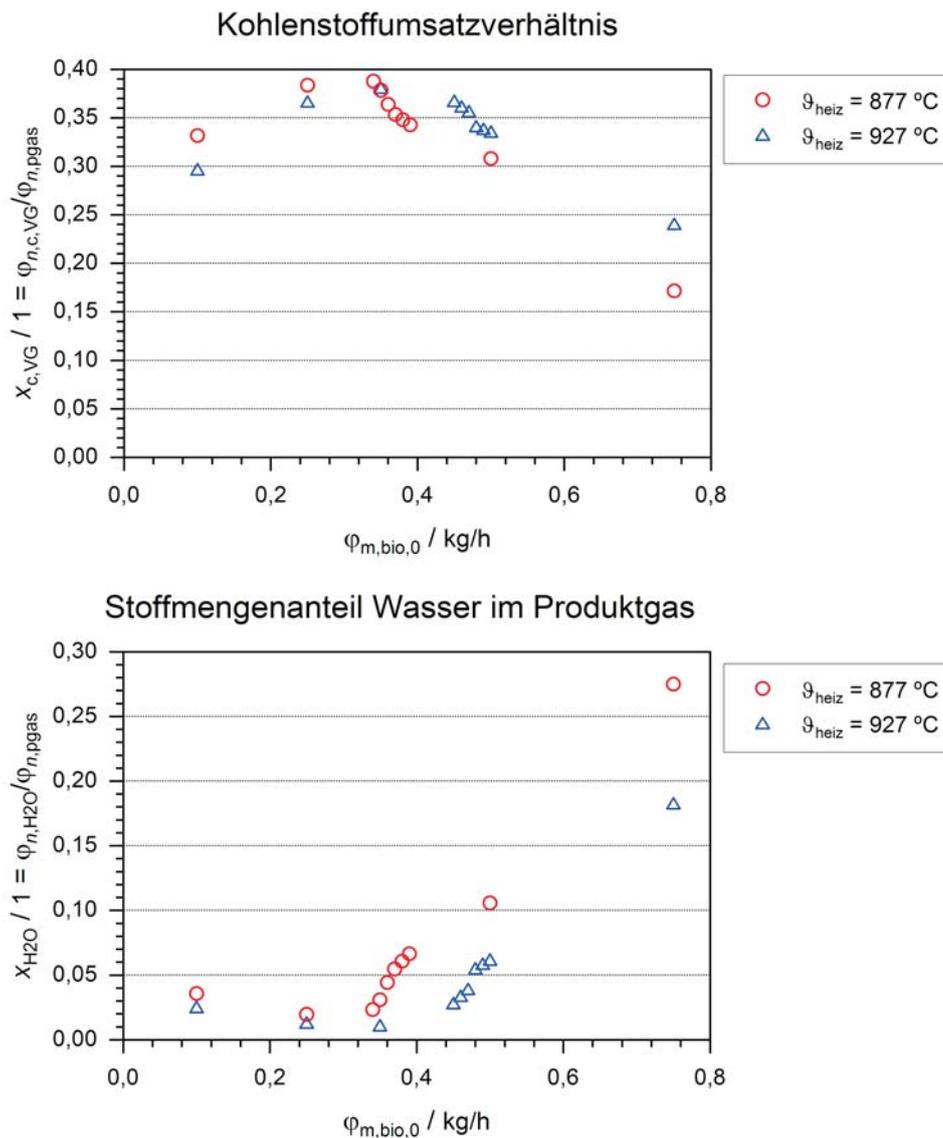


Abbildung 6.3: Stoffmengeanteil an durch Vergasung umgesetztem Kohlenstoff-Stoffstrom bezogen auf den Stoffstrom Produktgas und Stoffmengeanteil Wasser im Produktgas.

Wasser weitgehend durch Vergasung umgesetzt, während dies bei höheren zugeführten Massestrom nicht mehr der Fall ist. Auch stellt der Stoffmengeanteil des durch Vergasung erzeugten Gases einen zunehmend geringeren Anteil am Produktgas, wodurch das Verhältnis an Sauerstoff zu Kohlenstoff in der Gasphase steigt, was, entsprechend der homogenen Wassergasreaktion



zu einer Zunahme von Kohlendioxid und einer entsprechenden Abnahme an Kohlenmonoxid führt (s. Abb. 6.3).

Auf den Stoffmengeanteil an Wasserstoff wirken sich die Mechanismen nicht derart aus, da sowohl die homogene als auch die heterogene Wassergasreaktion zu der Bildung von Wasserstoff führen (s. Gl. 4.31,6.1).

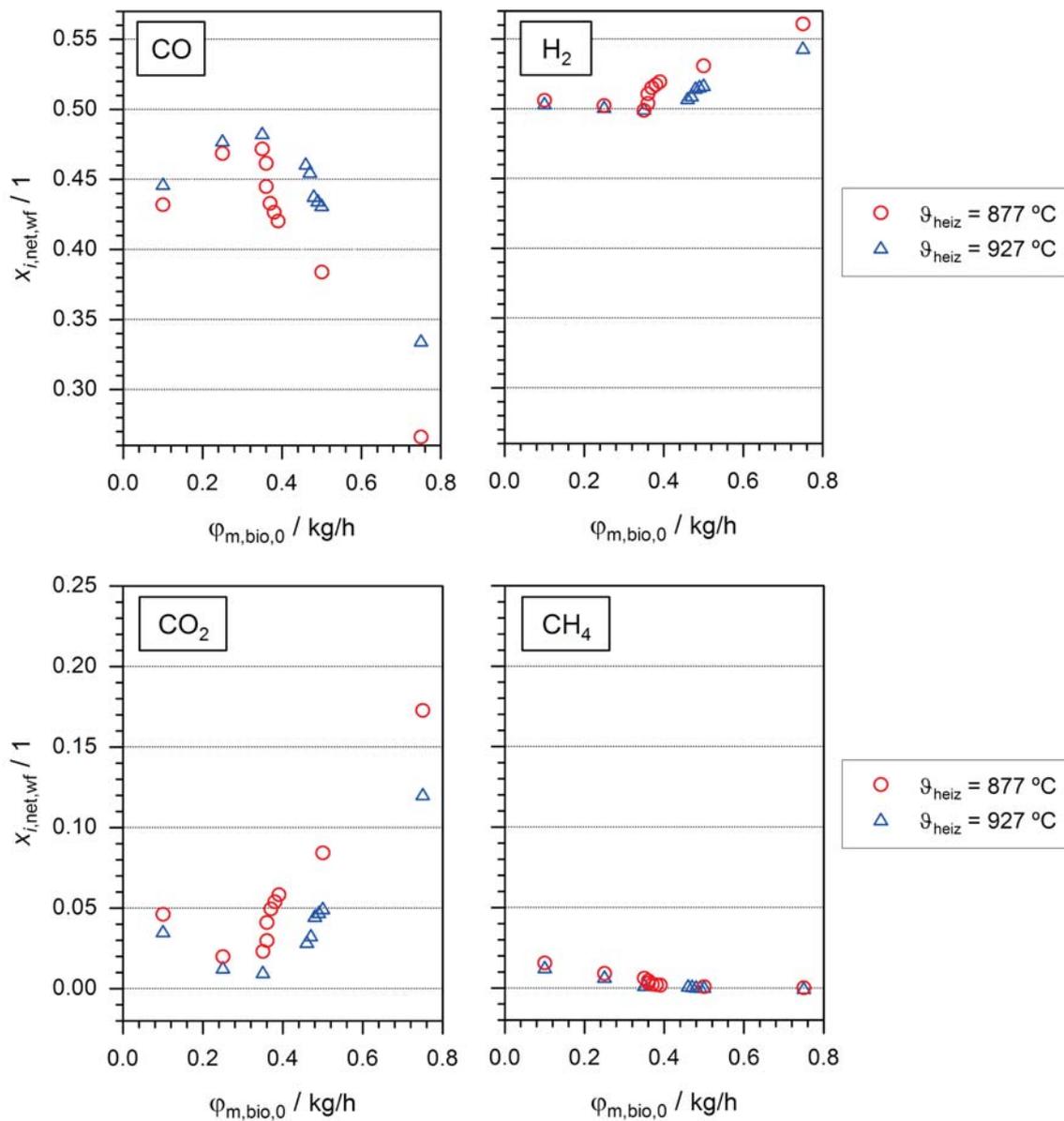


Abbildung 6.4: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des zugeführten Massestroms bei den von JENSEN modellierten Betriebsbedingungen [76]

Der Vergleich mit experimentellen Werten aus der Vergasung von Buchenholz zeigt in Bezug auf die Gaszusammensetzung eine akzeptable Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von $\pm 5\%$, welche mit umgekehrten Vorzeichen bei Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auftreten. Entsprechend der starken Abhängigkeit der Konzentration der Kohlenoxide von dem zugeführten Biomassestrom treten bei den Kohlenoxiden die größten Abweichungen zwischen Experiment und Modell auf. Dieses kann sowohl in einer Abweichung des modellierten Stoffumsatzes gegenüber dem des Experiments als auch in einer ungenauen Bestimmung des Umsatzes im Experiment begründet sein. Wasserstoff wird systembedingt in höherer Konzentration und Methan in niedrigerer Konzentration angegeben. Der Fehler liegt in der gleichen Größenordnung wie die Schwankung der Messwerte innerhalb einer quasistationären Versuchsphase (vgl. Tab. 5.11 - 5.21).

Tabelle 6.1: Vergleich der Ergebnisse der Modellierung mit experimentellen Ergebnissen der Vergasung von feuchtem Buchenholz [52]

	T_{heiz} °C	w_{bio} 1	$x_{\text{H}_2,\text{net,wf}}$ 1	$x_{\text{CO},\text{net,wf}}$ 1	$x_{\text{CO}_2,\text{net,wf}}$ 1	$x_{\text{CH}_4,\text{net,wf}}$ 1
Experiment	875 °C	0,4722	0,5227	0,3930	0,0689	0,0155
Modell	875 °C	0,47	0,5481	0,3471	0,1042	0,0006
Experiment	935 °C	0,3792	0,5065	0,4630	0,0209	0,0096
Modell	935 °C	0,38	0,5201	0,4318	0,0473	0,0008

In Bezug auf die Modellierung von JENSEN zeigt sich, dass die Annahme eines Gleichgewichtes in der Gasphase vorteilhaft gegenüber einer Beschränkung der kinetischen Modellierung in der Gasphase auf die homogene Wassergasreaktion [76] ist. Sowohl hinsichtlich der Gaszusammensetzung als auch hinsichtlich des Stoffumsatzes bei Annahme vollständiger Vergasung (vgl. [76]), zeigt das vorgestellte Modell eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (s. Abb. 6.2, 6.3).

Tabelle 6.2: Vergleich der Ergebnisse der Modellierung mit experimentellen Ergebnissen, vollständigem Gleichgewicht und Ergebnissen der Modellierung von JENSEN [76] bei Referenzbedingungen von $T_{\text{heiz}} = 1200 \text{ K}$ und $w_{\text{bio}} = 0,3$.

Größe	Einheit	Modell	Experiment	Gleichgewicht	Experiment [76]	Modell JENSEN [76]
T_{heiz}	K	1200	1198	1155	1208	1200
w_{bio}	1	0,3	0,303	0,3	0,379	0,3
$\phi_{m,\text{bio},0}$	$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	0,48	0,187	-	0,500	3,01
x_{H_2}	1	0,515	0,517	0,538	0,500	0,419
x_{CO}	1	0,438	0,426	0,410	0,460	0,378
x_{CO_2}	1	0,045	0,044	0,052	0,020	0,102
x_{CH_4}	1	0,001	0,013	0,001	0,010	0,101

Tabelle 6.3: Vergleich der Ergebnisse der Modellierung mit experimentellen Ergebnissen, vollständigem Gleichgewicht und Ergebnissen der Modellierung von JENSEN [76]

Größe	Einheit	Modell	Gleichgewicht	Experiment	JENSEN
T_{heiz}	K	1150	1110	1148	1200
w_{bio}	1	0,3	0,3	0,379	0,3
$\phi_{m,\text{bio},0}$	$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	0,37	-	0,534	1,54
x_{H_2}	1	0,515	0,537	0,520	0,444
x_{CO}	1	0,433	0,402	0,390	0,313
x_{CO_2}	1	0,050	0,059	0,065	0,148
x_{CH_4}	1	0,002	0,002	0,015	0,095

Abgesehen von dem Einsatzstoff sind die wesentlichen Einflussparameter auf den Prozess die Beheizungstemperatur, der Wassergehalt und der zugeführte Massestrom.

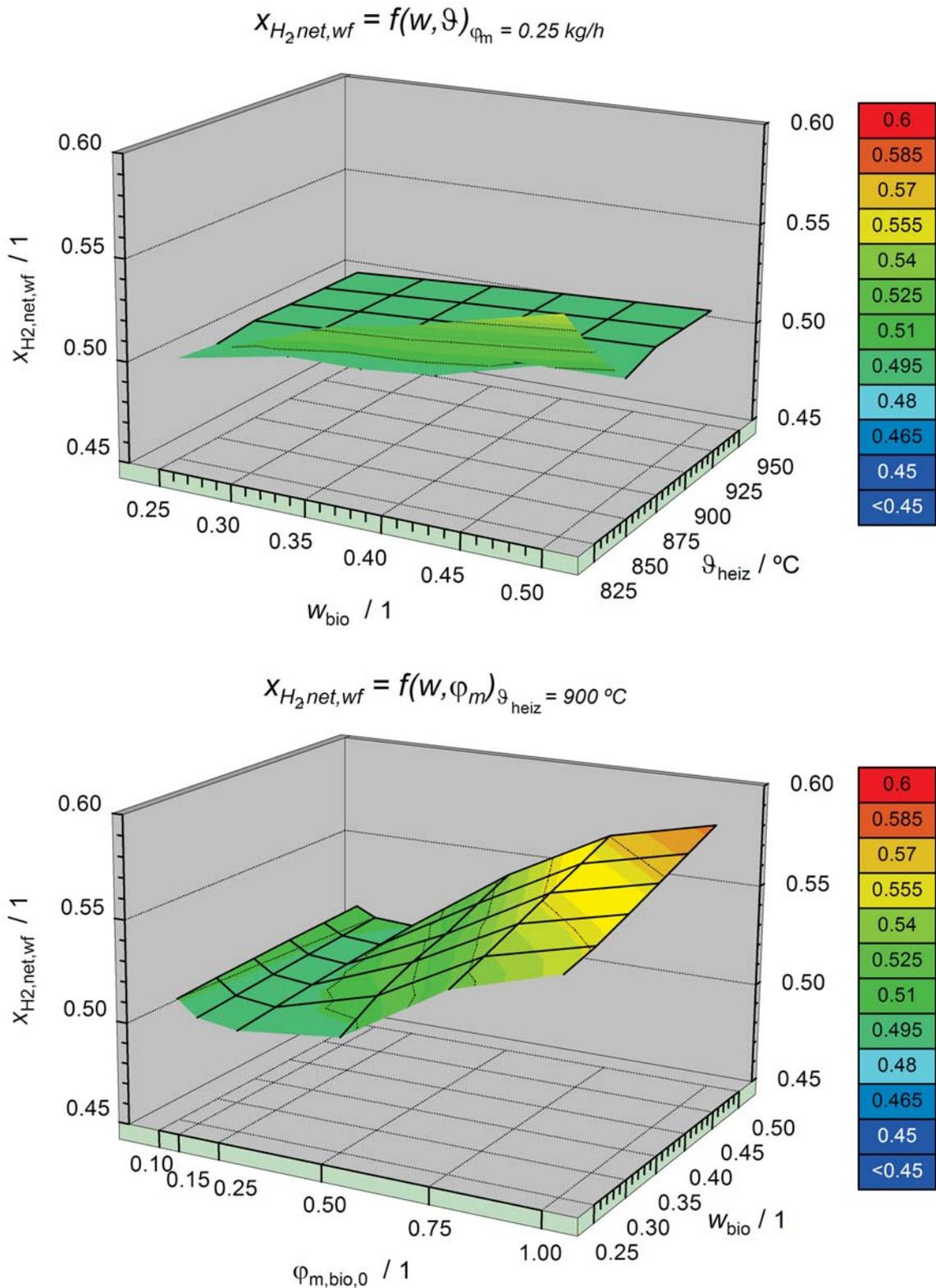


Abbildung 6.5: Modellierung des Stoffmengeanteils an Wasserstoff bei der Vergasung von Buchenholz in Abhängigkeit von Wassergehalt, Beheizungstemperatur und zugeführtem Massestrom an Biomasse

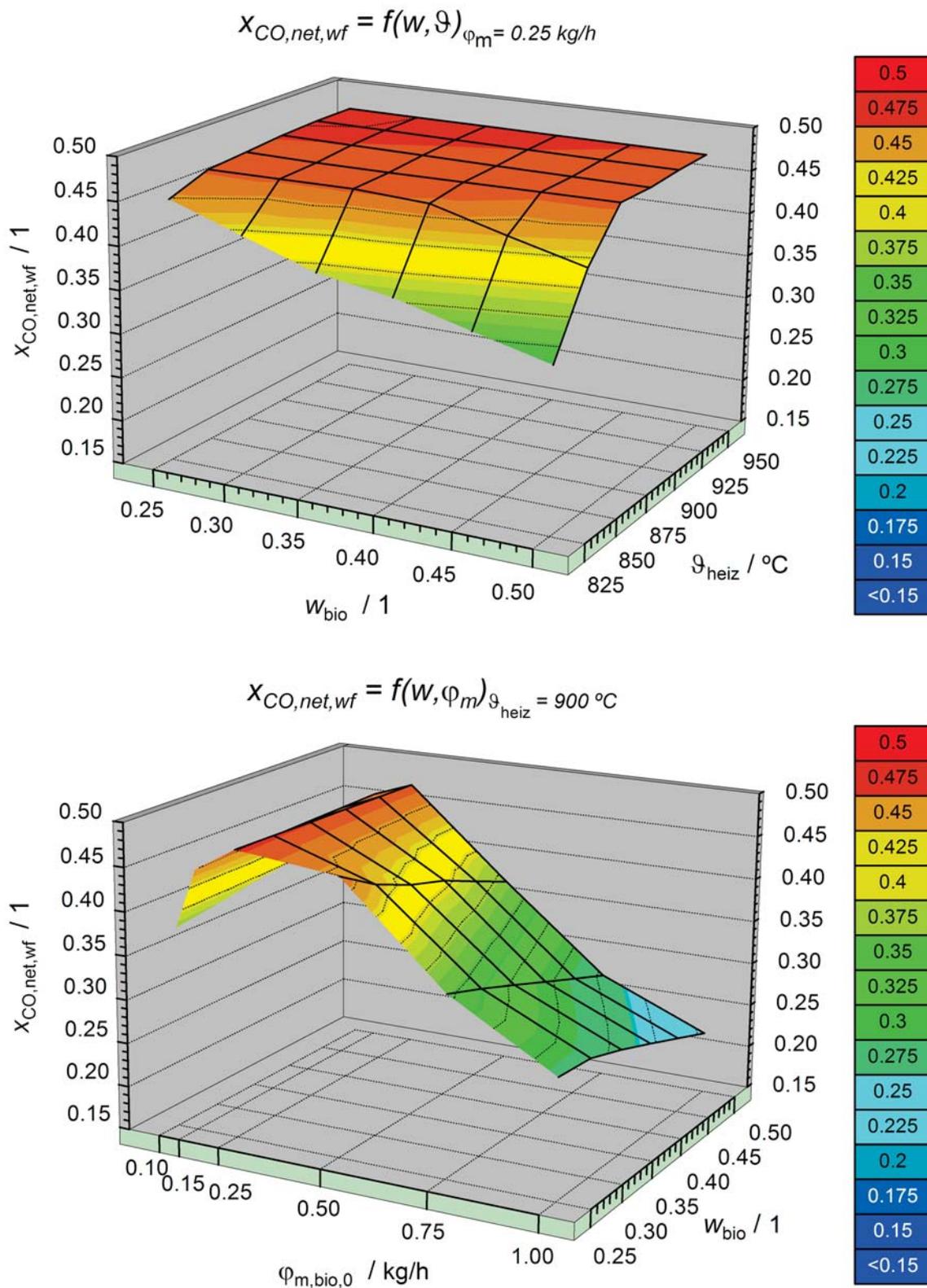


Abbildung 6.6: Modellierung des Stoffmengeanteils an Kohlenmonoxid bei der Vergasung von Buchenholz in Abhängigkeit von Wassergehalt, Beheizungstemperatur und zugeführtem Massestrom an Biomasse

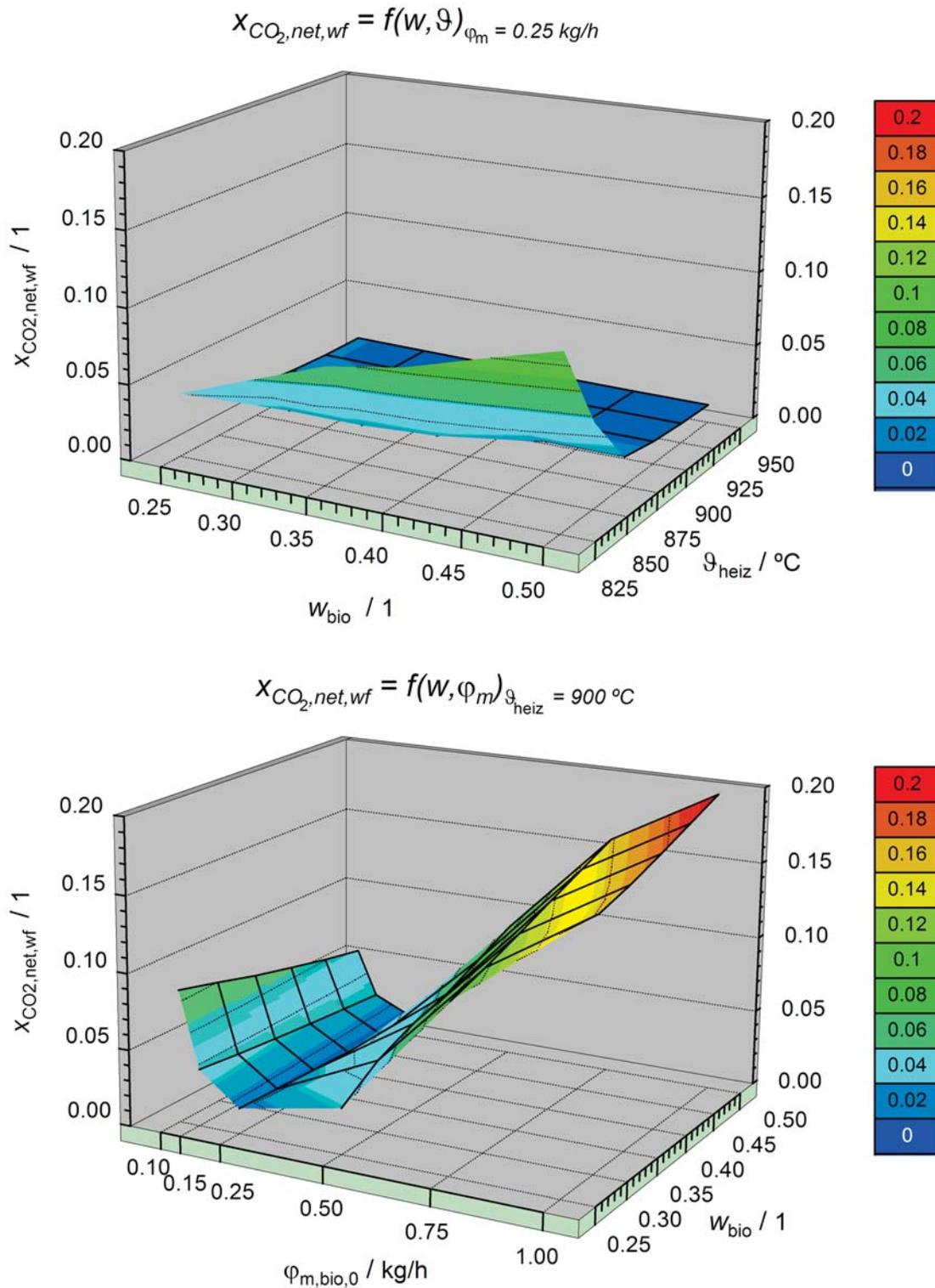


Abbildung 6.7: Modellierung des Stoffmengeanteils an Kohlendioxid bei der Vergasung von Buchenholz in Abhängigkeit von Wassergehalt, Beheizungstemperatur und zugeführtem Massestrom an Biomasse

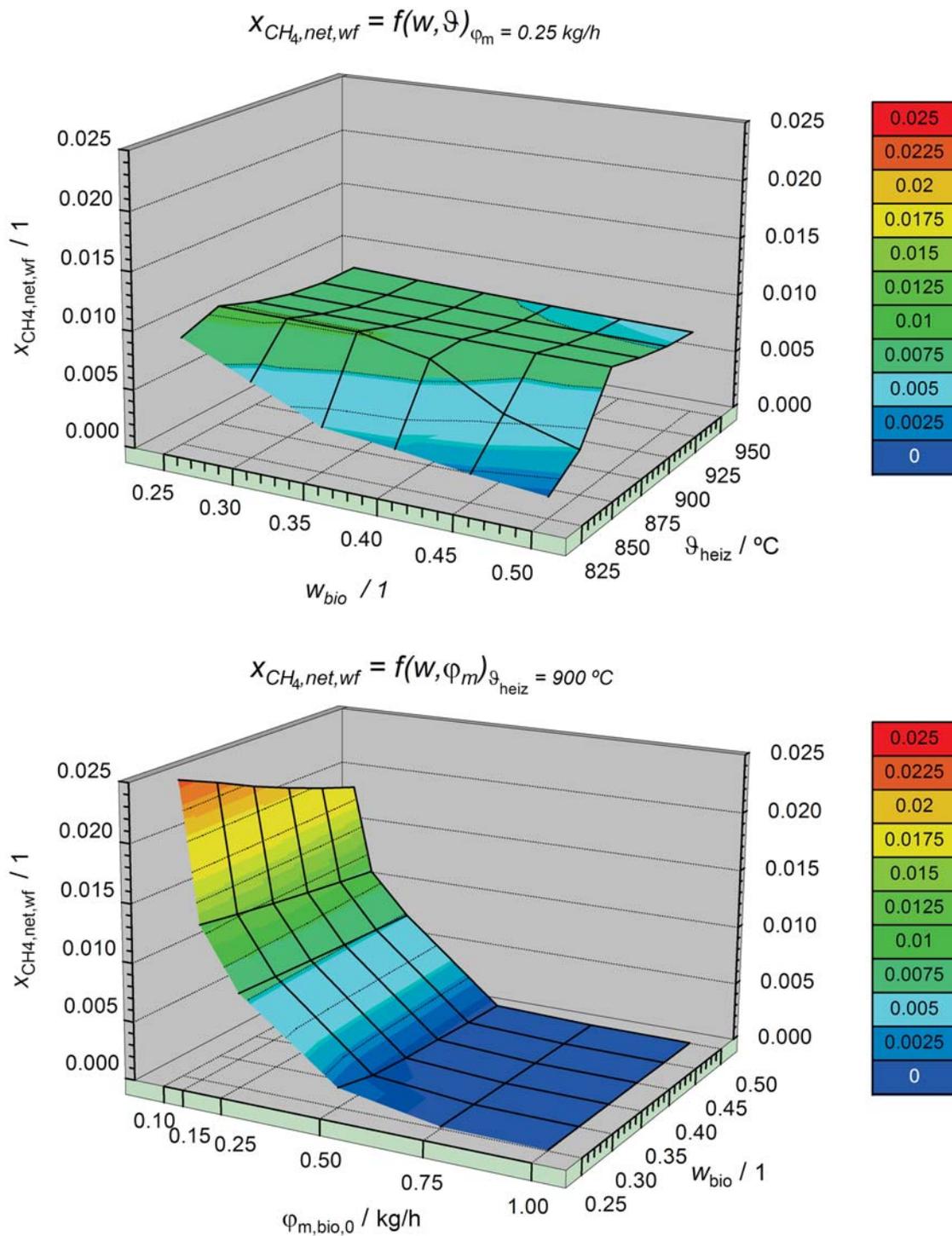


Abbildung 6.8: Modellierung des Stoffmengeanteils an Methan bei der Vergasung von Buchenholz in Abhängigkeit von Wassergehalt, Beheizungstemperatur und zugeführtem Massestrom an Biomasse



7 Zusammenfassung

„Die Positivisten würden wohl sagen, [...] daß Verstehen gleichbedeutend sei mit Vorausrechnen-Können. Wenn man nur ganz spezielle Ereignisse vorausrechnen kann, so hat man nur einen kleinen Ausschnitt verstanden; wenn man viele verschiedene Ereignisse vorausrechnen kann, hat man weitere Bereiche verstanden. Es gibt eine kontinuierliche Skala zwischen Ganz-wenig-Verstehen und Fast-alles-Verstehen, aber es gibt keinen qualitativen Unterschied zwischen Vorausrechnen-Können und Verstehen.“⁵⁰

In der vorliegenden Arbeit werden experimentelle Ergebnisse zur Beurteilung eines Prozesses zur indirekt beheizten Vergasung feuchter Biomasse gleichwohl wie die Ergebnisse der Modellierung der endothermen Vergasung eines indirekt beheizten, durch Wärmeübertragung limitierten Prozesses vorgestellt.

Hintergrund der Untersuchung ist die energetische Nutzung von Biomasse, welche keine sonstige Verwendung findet. Die Nutzung dieser stellt eine Möglichkeit dar, heimische Recourcen zur Energiegewinnung, insbesondere zur Erzeugung von elektrischem Strom, zu nutzen. Aufgrund der geringen Energiedichte von biogenen Festbrennstoffen wird ein indirekt beheizter Prozess für kleine dezentrale Anlagen vorgeschlagen, bei dem der Kohlenstoff der Biomasse mit dem eigenen Wasser der feuchten Biomasse thermochemisch vergast wird.

Indirekt beheizte Retorten wurden schon in der Zeit der Industrialisierung für die Pyrolyse von Kohle und Holz eingesetzt. Ein Apparat für einen solchen Prozess sollte für die nicht genutzten Holzfraktionen und auch, als neuere Anforderung, für die festen Reststoffe der anaeroben Vergärung einsetzbar sein.

Es kommen nur wenige indirekt beheizte und direkt mittels inertem Wärmeträger beheizte Verfahren zur Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf zum Einsatz. Diese weisen Mängel in dem Umsatz durch Vergasung und durch Sekundärdegradation der höheren Kohlenwasserstoffe auf. Die verfügbaren Daten weisen darauf hin, dass das erzeugte Produktgas wesentlich durch die Pyrolyse bestimmt ist (s. Abs. 3.3).

Es wird ein einstufiger indirekt beheizter Rohrreaktor zur Vergasung von biogenen Festbrennstoffen mit Wasser aus der Trocknung der Biomasse vorgeschlagen. Ein solcher wird als elektrisch beheizter Versuchsreaktor entworfen, aufgebaut und experimentell untersucht. Es wird gezeigt, dass der indirekt beheizte Rohrreaktor geeignet ist, verschiedenste Biomasse mit dem Wasser aus der Trocknung derselben im einstufigen Prozess zu vergasen. Dabei werden über einen weiten Betriebsbereich die höheren Kohlenwasserstoffe der Pyrolyse, im Rahmen der bei der Untersuchung eingesetzten Analysemethoden, bis auf die Nachweisgrenze abgebaut und in bei Standardbedingungen gasförmige Stoffe umgewandelt (s. Abs. 5.4).

⁵⁰ Werner HEISENBERG: „Der Teil und das Ganze“, [67], 17. Kap. S. 242

Insbesondere die Vergasung der Biomasse Buchenholz wird detailliert untersucht. Dabei wird der Wassergehalt des eingesetzten Buchenholzes in einem Bereich des Faktors 2 von $w = 0,27$ bis $w = 0,55$ und die Temperatur über einem Bereich von ca. 100 K von $\vartheta = 835\text{ °C}$ bis $\vartheta = 940\text{ °C}$ variiert. Dabei zeigt sich, dass der untere Heizwert des trockenen Produktgases in dem gesamten untersuchten Bereich nahezu konstant ist. Er schwankt um einen Mittelwert von $11,1 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$ mit $\leq \pm 6\%$. Auch die Stoffmengeanteile im trockenen Produktgas an Wasserstoff mit $x_{\text{H}_2,\text{net,wf}} = 0,524 \begin{smallmatrix} +0,021 \\ -0,018 \end{smallmatrix}$ und Methan mit $x_{\text{H}_2,\text{net,wf}} = 0,019 \begin{smallmatrix} +0,018 \\ -0,010 \end{smallmatrix}$ sind nahezu konstant (s. Abs. 5.4.2). Dieses gilt mit einer ca. 1,5-fachen Schwankungsbreite auch beim Einsatz verschiedener Biomasse, sofern diese geeignet ist, einen hinreichenden Umsatz durch Vergasung zu erreichen (s. Abs. 5.4.3).

Die Stoffmengeanteile der Kohlenoxide korrelieren nach der experimentellen Untersuchung einzig mit der mittleren Vergasungstemperatur in der Vergasungszone. Eine Abhängigkeit eines einzelnen Parameters von Beheizungstemperatur, Wassergehalt, Kohlenstoffumsatz, Gasvolumenstrom oder radialem Temperaturgradienten ist nicht zu erkennen. Im Intervall von 820 bis 920 °C ist die Abhängigkeit in erster Näherung linear und hat für Kohlenmonoxid eine Steigung von ca. $2 \cdot e^{-4} \frac{1}{\text{K}}$ und im Betrag von in etwa der Hälfte für Kohlendioxid von ca. $-1,2 \cdot e^{-4} \frac{1}{\text{K}}$.

Es zeigt sich, dass die Verkohlung der Biomasse bei der Pyrolyse bei einem Stoffmengeverhältnis an Wasserstoff zu Kohlenstoff bezogen auf das Stoffmengeverhältnis an Sauerstoff zu Kohlenstoff abläuft, welches in Bezug auf die natürliche Inkohlung verhältnismäßig gering ist. Die technische Inkohlung der Biomasse verläuft im Bereich der Inkohlungsreihe von Torf und Braunkohlen bei einem geringfügig geringeren Wasserstoff- zu Kohlenstoff- bzw. geringfügig höheren Sauerstoff- zu Kohlenstoff-Verhältnis und im Bereich der Steinkohlen und Anthrazite bei einem deutlich geringeren Wasserstoff- zu Kohlenstoff- bzw. deutlich höherem Sauerstoff- zu Kohlenstoff-Verhältnis. Die Vergasung der Biomassekohle verläuft bei nahezu konstantem Wasserstoff- zu Kohlenstoff-Verhältnis von ca. 0,1 und entsprechendem Sauerstoff- zu Kohlenstoff-Verhältnis von ca. 0,5.

Der Temperaturgradient in der Vergasungszone der indirekt beheizten Schüttung liegt in der Größenordnung von $1 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$ und damit deutlich niedriger als dieses bei Betrachtung der endothermen Vergasungsreaktionen zu erwarten wäre. Daraus wird gefolgert, dass die exothermen Reaktionen der Sekundärdegradation einen wesentlichen Beitrag zur Energiebilanz des Prozesses liefern.

Der stationäre Prozess des indirekt beheizten Rohrreaktors zur Vergasung von feuchter Biomasse wird, wie von GUMZ vorgeschlagen, auf Basis der Energiebilanz modelliert. Trocknung und Pyrolyse werden für feste vorgegebene Temperaturen berechnet und energetisch bilanziert. Die Produktzusammensetzung der Pyrolyse wird anhand von experimentellen Ergebnissen aus dem Schwelversuch nach ISO 647 angenommen. Für die Berechnung der Temperatur der Sekundärdegradation erfolgt eine kinetische Abschätzung des Reaktionsumsatzes durch Vergasung, wobei diese als Mittelwert der Mitteltemperatur in der Schüttung mit einer Iterationsstufe berechnet wird. Es wird angenommen, dass ein

vollständiger Umsatz des Teeres und der höheren Kohlenwasserstoffe ab C_4 erfolgt und die Produkte aus ausschließlich diesen Edukten im chemischen Gleichgewicht vorliegen (s. Abs. 4.4).

Für die Berechnung der Vergasungszone wird der Stoffumsatz an festem Kohlenstoff kinetisch bei konstanter mittlerer Vergasungstemperatur berechnet, für diesen Umsatz wird das chemische Gleichgewicht in der Gasphase bestimmt und anschließend die Vergasungstemperatur neu anhand der Energiebilanz und Wärmeübertragungsrechnung bestimmt. Das Ergebnis erfolgt durch iterative Berechnung.

Die Modellierung erfolgt unabhängig von den technischen experimentellen Untersuchungen, mit denen sie validiert wird. Sie basiert ausschließlich auf den der allgemein anerkannten Literatur entnommenen Korrelationen für die Wärmeübertragung, Kenngrößen der Schüttung, der experimentellen Bestimmung der Pyrolyseprodukte nach ISO 647 und Grundlagenexperimenten zur Bestimmung der Vergasungskinetik mittels Thermogravimetrie. Es werden keine Anpassungsfaktoren oder Proportionalitätskonstanten zur Anwendung für das technische Experiment benötigt. Die Modellierung ist prinzipiell zur Anwendung für andere Reaktortypen geeignet, bei denen eine Durchströmung der Feststoffschüttung in der Vergasungszone bei hinreichend langer Verweilzeit der Gase gewährleistet ist. Eine Anpassung ist ggf. hinsichtlich des Wärmeübertragungsmechanismus (vgl. [161]) und des Repräsentanten für den Teer (vgl. [141]) notwendig.

Die Modellierung ist geeignet, den stationären Zustand der indirekt beheizten Vergasung bei kurzen Rechenzeiten abzubilden. Das Modell liefert i.d.R. eine Lösung bei physikalisch sinnvollen Versuchsparametern. Insbesondere für Versuchsbedingungen mit im Verhältnis zum Pyrolyseumsatz geringen Vergasungsumsätzen liefert das Modell keine Lösung. Dieses betrifft insbesondere niedrige Vergasungstemperaturen ($\leq 850\text{ °C}$) und hohe Durchsätze ($> 0,75 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$).

Das Modell konvergiert nach 5 Iterationsschritten und erreicht eine Abweichung, welche kleiner als die Messgenauigkeit der Temperaturmessung bzw. der Analysatoren ist, nach spätestens 10 Iterationsschritten.

Das Ergebnis der Modellierung stimmt mit einem Fehler von $\leq_{-0,005}^{+0,026}$ für Wasserstoff, von $< \pm 0,046$ für Kohlenmonoxid, von $<_{-0,02}^{+0,036}$ für Kohlendioxid und von $< -0,015$ für Methan mit dem des Experiments überein. Insbesondere werden mittels der vorgestellten Modellierung auf der Basis eines kinetisch bestimmten Umsatzes der Feststoffphase durch Vergasung und einer Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht die experimentellen Beobachtungen besser abgebildet als dies bei einer kinetischen Betrachtung, welche auf die homogene Wassergasreaktion beschränkt ist, der Fall ist (vgl. [76]).

Neben der Abbildung der Gaszusammensetzung stimmt das Ergebnis der Modellierung in der Größenordnung mit den experimentellen Ergebnissen für die radialen Temperaturgradienten und dem Durchsatz überein. Die modellierten Ergebnisse sind hinsichtlich der Variation des Durchsatzes plausibel.



Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] ABUADALA, Abdussalam ; DINCER, Ibrahim ; NATERER, Greg F.: Exergy analysis of hydrogen production from biomass gasification. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 4981–4990
- [2] *Kapitel XVIII. Chemisorption and Catalysis.* In: ADAMSON, Arthur W. ; GAST, Alice P.: *Physical Chemistry of Surfaces.* John Wiley & Sons, Inc., 1997. – ISBN 0–471–14873–3
- [3] *Auswertungstabellen zu Energiebilanz für die Bundesrepublik Deutschland 1990 bis 2010.* Köln : Internet: www.ag-energiebilanzen.de, Juli 2011
- [4] ALTAFINI, Carlos R. ; WANDER, Paulo R. ; BARRETO, Ronaldo M.: Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier trough an equilibrium model. In: *Energy Conversion & Management* 44 (2003), S. 2763–2777
- [5] ALTSCHULER, V. S.: *Neue Verfahren zur Vergasung fester Brennstoffe.* Deutsche Lizenzausgabe. Hamburg : Hamburger Fremdsprachenverlag GmbH, 1976. – Aus dem Russischen von Werner Welten
- [6] ANDERSEN, Stig M. ; PEDERSEN, Søren T. ; GØBEL, Benny ; HOUBAK, Niels ; HENRIKSEN, Ulrik ; BENTZEN, Jens D.: Pyrolysis of thermally thick wood particles – Experiments and mathematical modelling. In: *Proceedings of ECOS 2005*, 2005, S. 1657–1664
- [7] BABU, B.V. ; CHAURASIA, A.S.: Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. In: *Chemical Engineering Science* 59 (2004), S. 1999–2012
- [8] BAEHR, Hans D. ; STEPHAN, Karl: *Wärme- und Stoffübertragung.* Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1994. – ISBN 3–540–55086–0
- [9] BAGGIO, P. ; BARATIERI, M. ; FIORI, L. ; GRIGIANTE, M. ; AVI, D. ; TOSI, P.: Experimental and modeling analysis of a batch gasification/pyrolysis reactor. In: *Energy Conversion and Management* 50 (2009), S. 1426–1435
- [10] BARBA, D. ; PRISCIANDARO, M. ; SALLADINI, A. ; CELSO, G. Mazziotti d.: The Gibbs Free Energy Gradient Method for RDF gasification modelling. In: *Fuel* 90 (2011), S. 1402–1407

- [11] BARENO MALDONADO, Miguel E.: *Investigación de la variación de la densidad durante la pirólisis de biomasa*. Bogotá, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica, Diplomarbeit, 2003
- [12] BARRIO, M. ; GØBEL, B. ; RISNES, H. ; HENRIKSEN, U. ; HUSTAD, J.E. ; SØRENSEN, L.H.: Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics. In: [23], S. 32–46
- [13] BARRIO, M. ; HUSTAD, J.E.: CO₂ gasification of birch char and the effect of CO inhibition on the calculation of chemical kinetics. In: [23], S. 47–60
- [14] BEAHR, Hans D. ; STEPHAN, Karl: *Wärme- und Stoffübertragung*. Weinheim : Verlag Chemie, 1977. – ISBN 3–527–25715–2
- [15] BEENACKERS, A. A. (Hrsg.) ; VAN SWAAIJ, W. P. M. (Hrsg.): *Advanced gasification - Methanol production from wood*. Dordrecht : D. Reidel Publishing Company, 1986 (Solar energy R & D in the European community : Series E, Energy from biomass). – ISBN 90–277–2212–9. – Results of the EEC pilot programme
- [16] BELLAISA, Michel ; DAVIDSSON, K.O. ; LILIEDAHL, T. ; SJÖSTRÖM, K. ; PETTERSSON, J.B.C.: Pyrolysis of large wood particles: a study of shrinkage importance in simulations. In: *Fuel* 82 (2003), S. 1541–1548
- [17] BENTZEN, Jens D. ; HENRIKSEN, Ulrik ; HANSEN, Claus H.: Investigations of a two-stage gasifier. In: *Olle Lindström symposium* KTH Stockholm, 1999, S. 117–120
- [18] BOIE, W: *Vom Brennstoff zum Rauchgas*. Teubner, 1957
- [19] *Kapitel El Hacedor*. In: BORGES, Jorge L.: *Obras Completas (1923 - 1972)*. Cumberland House, Crib Street, Ware, Hertfordshire, UK : Emece Editores, 1974. – ISBN 950–04–0217–3
- [20] *Kapitel Band 6*. In: BORGES, Jorge L.: *Gesammelte Werke*. München : Carl Hanser Verlag, 1982. – ISBN 3–446–12997–9. – Übersetzung: Karl August Horst, Bearbeitung: Gisbert Haefs
- [21] BOROSON, Michael L. ; HOWARD, B. Jack ; LONGWELL, John P. ; PETERS, A. William: Heterogeneous Cracking of Wood Pyrolysis Tars over Fresh Wood Char Surfaces. In: *Energy & Fuels* 3 (1989), S. 735–740
- [22] BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.): *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackie Academic & Professional, 1992
- [23] BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.): *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackwell Science Ltd., 2001

- [24] BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.): *Progress in thermochemical biomass conversion*. Oxford : Blackwell Science Ltd, 2008
- [25] BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.) ; BOOCOCK, D.G.B. (Hrsg.): *Devellopments in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackie Academic & Professional, 1997
- [26] BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.) ; EVANS, G.D. (Hrsg.): *An assesment of thermochemical conversion systems for processing biomass and refuse*. Harwell, 1993
- [27] BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.) ; J.L., Kuester (Hrsg.): *Reseach in Thermochemical Biomass Conversion*. Elsevier, 1988
- [28] BUEKENS, Alfons G. ; SCHOETERS, Jos G.: Modelling of Biomass Gasification. In: [120], S. 619–689
- [29] BUSCH, Ulrike: *Die Konferenz von Stockholm und ihre Bedeutung für die internationale Umweltpolitik*. Bd. 1. Nordersedt : Grin Verlag, 2005. – ISBN 978–3–640–44351–2
- [30] *Kapitel IV Sylvie and Bruno concluded*. In: CARROL, Lewis: *The Complete-Illustrated-Lewis Carrol*. Cumberland House, Crib Street, Ware, Hertfordshire, UK : Wordsworth Editiones Ltd., 1996. – ISBN 1–85326–897–6
- [31] CHAUDHARI, S.T. ; BEJ, S.K. ; BAKHSHI, N.N. ; DALAI, A.K.: Steam gasification of biomass-derived char for the production of carbon monoxide-rich synthesis gas. In: *Energy & Fuels* 15 (2001), S. 736–742
- [32] CHEN, Jin-Shi ; GUNKEL, wesley W.: Modeling and Simulation of Co-current Moving Bed Gasification Reactors – Part II. A Detailed Gasifier Model. In: *Biomass* 14 (1987), S. 75–98
- [33] COFFMAN, John A.: Methanol from biomass via steam gasification. In: *Preprints of papers presented ath the American Chemical Society National Meeting*. Washington, D.C. : American Chemical Society, 1985, S. 725–728
- [34] CORELLA, José ; ORÍO, Alberto ; AZNAR, Pilar: Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed: Reforming of the Gas Composition with Commercial Steam Reforming Catalysts. In: *Ind.Eng.Chem.Res.* 37 (1998), S. 4617–4624
- [35] DALAI, A.K. ; SASAOKA, E. ; FERDOUS, H. H.: Catalytic gasification of lignins in fixed-bed reactors. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 79 (2002), Dezember, S. 913–922
- [36] DEYDIER, A. ; MARIAS, F. ; BERNADA, P. ; COUTURE, F. ; MICHON, U.: Equilibrium model for a travelling bed gasifier. In: *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), S. 133–145

- [37] DIMOVA, T. ; SCHMID, C. ; H.-J., Mühlen: Die gestufte Reformierung. In: *Energetische und Stoffliche Nutzung von Abfällen und Biomassen* DGMK, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., April 2000, S. 39–46
- [38] DOLCH, Paul: *Wassergas - Chemie und Technik der Wassergasversorgung*. Leipzig : Johann Ambrosius Barth, 1936
- [39] *Kapitel Über die Unmöglichkeit einer Karte des Reiches im Maßstab 1 zu 1*. In: ECO, Umberto: *Platon im Striptease-Lokal*. München : Carl Hanser Verlag, 1990. – ISBN 3–446–14366–1. – Übersetzung: Burkhard Kroeber
- [40] EINSTEIN, Albert: Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten und der spezifischen Wärme bei festen Körpern mit einatomigem Molekül. In: *Analen der Physik* 34 (1910), Nr. 4, S. 170–174
- [41] EL-RUB, Abu ; BRAMER, E.A. ; BREM, G.: Tar reduction in Biomass fuelled gasification using biomass char as a catalyst. In: *Proceeding of Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, 2004, S. 1046–1049
- [42] FARRAG, Taha: *Gerät und Zeichnung zur Verfügung gestellt*. persönliche Mitteilung, 2000
- [43] FNR (Hrsg.): *Leitfaden Bioenergie - Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen*. Fachagentur NACHwachsende Rohstoffe e.V., 2000
- [44] FONSECA RODRÍGUEZ, Fabián A.: *Investigación de la capacidad de adsorción de carbones activados producidos en un horno rotatorio a partir de biomasa*. Bogotá, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica, Diplomarbeit, 2002
- [45] FREIBERG, Bergakademie: Brennstofftechnische Arbeitsmappe II – Gasförmige Brennstoffe. In: *Energietechnik* 40 (1990), Nr. 3
- [46] GASSNER, Martin ; MARÉCHAL, François: Thermodynamic comparison of the FICFB and Viking gasification concepts. In: *Energy* 34 (2009), S. 1744–1753
- [47] GNIELINSKI, V.: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel Gb
- [48] GNIELINSKI, V.: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel Ga
- [49] GØBEL, B. ; HINDSGAUL, C. ; HENRIKSEN, U. ; AHRENFELD, J. ; FOCK, F. ; HOUBAK, N. ; QVALE, B. ; BENTZEN, J.D.: High performance gasification with the two-stage gasifier. In: PALZ, W. (Hrsg.) ; SPITZER, J. (Hrsg.) ; MANIATIS, K. (Hrsg.) ; KWANT, K. (Hrsg.) ; HELM, P. (Hrsg.) ; GRASSI, A. (Hrsg.): *Proceedings of the*

- 12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection, 2002, S. 389–395*
- [50] GØBEL, Benny ; HENRIKSEN, Ulrik ; JENSEN, Torben K. ; QVALE, Bjørn ; HOUBAK, Niels: The Development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control. In: *Biorecourse Technology* 98 (2007), S. 2043–2052
- [51] GÓMEZ-BAREA, A. ; OLLERO, C. P. Fernández-Baco: Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 1. Experimental Investigation. In: *Energy & Fuels* 20 (2004), S. 2202–2210
- [52] GOMÉZ MEJÍA, Adriana: *Investigación des proceso de gasificación de biomasa en un gasificador en paralelo*. Bogotá, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica, Diplomarbeit, 2002
- [53] GRAF VON GÖRTZ, Rüdiger ; FINGER, Ulrich: *Doppelrohrvergaser*. Europäisches Patent, Juli 2003
- [54] GRAF VON GÖRTZ, Rüdiger ; FINGER, Ulrich: *Doppelrohrvergaser*. Europäisches Patent, August 2004
- [55] GREEN, Don W. ; PERRY, Robert H.: *Perrys Chemical Engineers< Handbook*. 6. New York : McGraw Hill, 1984
- [56] GREEN, Don W. ; PERRY, Robert H.: *Perrys Chemical Engineers< Handbook*. 8. New York : McGraw Hill, 2007
- [57] GROENEVELD, Michiel J. ; VAN SWAIJ, W.P.M.: Gasification of cahr particles with CO₂ and H₂O. In: *Chemical Engineering Science* 35 (1980), S. 307–313
- [58] GRØNLI, Morten G. ; MELAAEN, Morten C.: Mathematical Model for Wood Pyrolysis–Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions. In: *Energy & Fuels* 14 (2000), S. 791–800
- [59] GUMZ, Wilhelm: *Vergasung fester Brennstoffe*. Springer, 1952
- [60] GUPTA, Murlidhar ; YANG, Jin ; ROY, Christian: Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. In: *Fuel* 82 (2003), S. 919–927
- [61] GWOSDZ, Josef: *Über die Zersetzung von Wasserdampf an glühender Kohle*. Simon, 1918
- [62] GWOSDZ, Josef: *Generatorgas - Grundlagen und gegenwärtiger Stand der technischen Brennstoffvergasung mit Berücksichtigung der Nebenerzeugnisgewinnung*. Halle (Saale) : Wilhelm Knapp, 1921

- [63] GWOSDZ, Josef ; GWOSDZ, Josef (Hrsg.): *Kohlenwassergas*. Bd. 19. Halle (Saale) : Verlag von Wilhelm Knapp, 1930
- [64] HARYANTOA, Agus ; FERNANDOC, Sandun D. ; PORDESIMOA, Lester O. ; ADHIKARI, Sushil: Upgrading of syngas derived from biomass gasification: A thermodynamic analysis. In: *Biomass and bioenergy* 33 (2009), S. 882–889
- [65] HAWLEY, M.C. ; BOYD, M. ; ANDERSON, C. ; DE VERA, A.: Gasification of Wood Char and Effects of Intraparticle Transport. In: *Fuel* 62 (1983), S. 213–216
- [66] HEINRICH, B. P.; J. P.; Jahraus: *Markt- und Kostenentwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse*. Stuttgart, April 2002. – Gutachten
- [67] HEISENBERG, Werner (Hrsg.): *Der Teil und das Ganze*. München : deutscher Taschenbuch Verlag, 1987. – ISBN 3–423–00903–9
- [68] HILLEBRAND: *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Wassergaserzeugung*. Deutsches Patentamt, Januar 1925
- [69] HO, Jörg ; WIEST, Wolfgang: *Integrierter Drehrohr-Biomassevergaser*. Messeinformation: Hannover Messe Industrie 2006, April 2006
- [70] HOFMANN, Christian O.: *Untersuchung landwirtschaftlicher Biomasse zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases*, Universität Kiel, Diss., 2005
- [71] *Biomasse-Kraftwerke: Altholz fehlt für den Betrieb von Anlagen*. Internet: IWR, 09.10.2002, 14:36 Uhr, Oktober 2002
- [72] JAKAB, E. ; ÁRHEGYI, G. ; FAIX, O.: Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 56 (2000), S. 273–285
- [73] JANSE, A.M.C. ; BIESHEUVEL, P.M. ; PRINS, W. ; VAN SWAAIJ, W.P.M.: A novel interconnected fluidised bed for the combined flash pyrolysis of biomass and combustion of char. In: *Chemical Engineering Journal* 76 (2000), April, S. 77–86
- [74] JARUNGTAMMACHOTE, S. ; DUTTA, A.: Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. In: *Energy* 32 (2007), S. 1660–1669
- [75] JARUNGTAMMACHOTE, S. ; DUTTA, A.: Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. In: *Energy Conversion & Management* 49 (2008), S. 1345–1356
- [76] JENSEN, S.: *Zur Modellierung eines indirekt beheizten Festbettbiomassevergasers*, Universität Gesamthochschule Kassel, Diss., November 2001

- [77] JONAS, Hans: *Das Prinzip Verantwortung - Versuch einer Ethik für die technologische Zivilisation*. 1. Frankfurt am Main : Insel Verlag, 1979. – ISBN 3–458–04907–X
- [78] KANTOROVICH, Isaac I. ; BAR-ZIV, Ezra: The Effect of Microstructural Transformation on the Evolution of Thermal Conductivity of Highly Porous Chars During Oxidation. In: *Combustion and Flame* 109 (1997), S. 521–535
- [79] KATIKANENI, S.P.R. ; IDEM, R.O. ; BAKHSHI, N.N.: Steam gasification of biomass chars: potential of producing high BTU gas. In: [25], S. 191–196
- [80] KAUFMANN, Lars ; SCHILLINGMANN, Dieter: Synthesegas aus Spelzen. In: *Brennstoff Wärme Kraft* 60 (2008), Nr. 12, S. 36–37
- [81] KLEIBER, Michael ; JOH, Ralph: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel C
- [82] KLEIBER, Michael ; JOH, Ralph: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel Da
- [83] KLEIBER, Michael ; JOH, Ralph: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel Dca
- [84] KLOSE, Wolfgang: *Zur Desaktivierung des katalytischen Einzelkorn- und Festbettreaktors*. Berlin : Springer, 1994. – ISBN 3–540–55086–0
- [85] KLOSE, Wolfgang ; BÜTTNER, Jörg ; WIEST, Wolfgang: Entwicklung einer Technikumsanlage zur Holzvergasung mit indirekter Beheizung. In: *Erdöl Erdgas Kohle* 118 (2002)
- [86] KLOSE, Wolfgang ; BÜTTNER, Jörg ; WIEST, Wolfgang: Indirekt beheizter Biomassevergaser zur Kraft-Wärme-Kopplung. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 2002 (10386). – Forschungsbericht. – Universität Kassel
- [87] KLOSE, Wolfgang ; SCHINKEL, Arndt-Peter: Measurement and modelling of the development of pore size distribution of wood during pyrolysis. In: *Fuel Processing Technology* 77-78 (2002), S. 459–466
- [88] KLOSE, Wolfgang ; WÖLKI, Michael: On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. In: *Fuel* 84 (2005), S. 885–892
- [89] KNOEF, Harrie A. (Hrsg.): *Handbook Biomass Gasification*. Enschede, Niederlande : BTG biomass technology group, 2005. – ISBN 90–810068–1–9
- [90] KOJIMA, T. ; ASSAVADAKORN, P. ; FURUSAWA, T.: Measurement and Evaluation of Gasification Kinetics of Sawdust Char with Steam in an Experimental Fluidised Bed. In: *Fuel Processing Technology* 36 (1993), S. 201–207
- [91] KOPETZ, H. (Hrsg.) ; WEBER, T. (Hrsg.) ; PALZ, W. (Hrsg.) ; CHARTIER, P. (Hrsg.) ; FERRERO, G.L. (Hrsg.): *10th European Conference and Technology Exhibition*

- Biomass for Energy and Industry*. Rimpar : C.A.R.M.E.N., 1998 . – Proceedings of the international conference, Würzburg, 8.-11. Juni 1998
- [92] KOPETZ, H. (Hrsg.) ; WEBER, T. (Hrsg.) ; PALZ, W. (Hrsg.) ; CHARTIER, P. (Hrsg.) ; FERRERO, G.L. (Hrsg.): *1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry*. James & James Ltd., 2001 . – Proceedings of the international conference, Sevilla, 5.-9. Juni 2001
- [93] LARFELDT, Jenny ; LECKNER, Bo ; MELAAEN, Morten C.: Modelling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles. In: *Biomass & Bioenergy* 18 (2000), S. 507–514
- [94] LARFELDT, Jenny ; LECKNER, Bo ; MELAAEN, Morten C.: Modelling and measurements of the pyrolysis of large wood particles. In: *Fuel* (2000)
- [95] LEGGETT, Jeremy: *Global warming*. München : Piper, 1991. – ISBN 3–492–03471–3. – Der Greenpeace-Report
- [96] LEVENSPIEL, Octave: Chemical Reaction Engineering. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), S. 4140–4143. – Commentaries
- [97] LI, X. ; GRACE, J.R. ; WATKINSON, A.P. ; LIM, C.J. ; ERGÜDENLER, A.: Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. In: *Fuel* 80 (2001), S. 195–207
- [98] LUCCHESI, Aldo ; MASCHIO, Giuseppe ; RIZZO, Cosimo ; STOPPATO, Giusto: A pilot plant for the study of the production of hydrogen-rich syngas by gasification of biomass. In: [27], S. 642–654
- [99] MANNESMANN, Reinhard: *Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Wassergas bzw. einer Mischung von Wassergas und Leuchtgas*. Deutsches Reichspatent, Februar 1891
- [100] MARTIN, H.: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel B
- [101] MASEK, Pavel: *Experimente und Modellberechnungen zur Pyrolyse und Vergasung rheinischer Braunkohle in einem geneigten umlaufenden Rohr*. Aachen, RTWH Aachen, Diss., Februar 1981
- [102] MERMOUD, F. ; GOLFIER, F. ; SALVADOR, S. ; STEENE, L. Van d. ; DIRION, J.L.: Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle. In: *Combustion and Flame* 145 (2006), S. 59–79
- [103] *Kapitel 4*. In: Meunier[104]. – Übersetzung von: Paetzold, Hans

- [104] MEUNIER, Jaques: *Vergasung fester Brennstoffe und oxydative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen-Theoretische Grundlagen und industrielle Anwendung der oxidativen Brennstoffumwandlung*. Weinheim/Bergstraße : Verlag Chemie, 1962. – Übersetzung von: Paetzold, Hans
- [105] MICHEL-KIM, Herwig: *Verfahren und Vorrichtung zum Erzeugen von Generatorgas und aktivierter Kohle aus festen Brennstoffen*. Deutsches Patentamt, April 1989
- [106] MIKESSELL, R.D. ; HOANG, D.C. ; GARRETT, D.E.: The Garrett energy research biomass gasification process. In: *Energy from biomass and wastes*. Chicago, Illinois : Institute of gas technology, September 1978, S. 749–768
- [107] MIN, Zhenhua ; YIMSIRI, Piyachat ; ASADULLA, Mohammad ; ZHANG, Shu ; LI, Chun-Zhu: Catalytic reforming of tar during gasification. Part II. Char as a catalyst or as a catalyst support for tar reforming. In: *Fuel* 90 (2011), S. 2545–2552
- [108] MÜLLER-ERLWEIN, Erwin: *Chemische Reaktionstechnik*. 2. Wiesbaden : Teubner, 2007. – ISBN 978-3-8351-0187-6
- [109] MORLEY, Chris: *gasEQ*. Internet: www.gaseq.co.uk, 2005 Version: 0.79
- [110] MORLEY, Chris: *calc.doc*. Internet: www.gaseq.co.uk, 2011 Version: 26.10.2011
- [111] MURADOV, Nazim ; SMITH, Franklyn ; T-RAISSI, Ali: Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction. In: *Catalysis Today* 102-103 (2005), S. 225–233
- [112] NIEDER, Thomas: *Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland in den ersten Halbjahren 2010 und 2011*. Berlin, Juli 2011. – Version: 26.10.2011
- [113] N.N.: Eine Energiepolitik für die Europäische Union - Weißbuch / Kommission der Europäischen Gemeinschaften. 1995 (KOM(1995)682). – Forschungsbericht. – Mitteilung der Kommission
- [114] N.N.: Energie für die Zukunft: Erneuerbare Energieträger - Weißbuch für eine Gemeinschaftsstrategie und Aktionsplan / Kommission der Europäischen Gemeinschaften. 1997 (KOM(1997)599). – Forschungsbericht. – Mitteilung der Kommission
- [115] N.N.: Entwicklung und Bau einer Pilotanlage zur umweltfreundlichen Herstellung von Holzkohle und Aktivkohle. Osnabrück : Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 1997 (AZ 00683). – Forschungsbericht. – Eberswalder Holzkohle Kasten GmbH & Co. KG
- [116] N.N.: *Jahresbericht 2001*. 2001
- [117] N.N.: *Heiz(kraft)werke in Deutschland*. Juni 2002

- [118] N.N.: Aktionsplan für Biomasse / Kommission der Europäischen Gemeinschaften. 2005 (KOM(2005)628). – Forschungsbericht. – Mitteilung der Kommission
- [119] N.N.: Fahrplan für erneuerbare Energien - Erneuerbare Energien im 21. Jahrhundert: Größere Nachhaltigkeit in der Zukunft / Kommission der Europäischen Gemeinschaften. 2005 (KOM(2006)848). – Forschungsbericht. – Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament
- [120] OVEREND, R.P. (Hrsg.) ; MILNE, T.A. (Hrsg.) ; MUDGE, L.K. (Hrsg.): *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Elsevier, 1985
- [121] Pacific Northwest Laboratory (Veranst.): *Proceedings of the 1985 Biomass Thermochemical Conversion Contractors' Meeting*. Minneapolis, Minnesota : NTIS, Oktober 1986
- [122] PINILLA, J.L. ; SUELVE, I. ; LÁZARO, M.J. ; MOLINER, R.: Influence on hydrogen production on the minor components of natural gas during its decomposition using carbonaceous catalysts. In: *Journal of Power Sources* 192 (2009), S. 100–106
- [123] PRINS, Mark J. ; PTASINSKI, Krzysztof J. ; JANSSEN, Frans J.: From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. In: *Energy* 32 (2007), S. 1248–1259
- [124] PTASINSKI, Krzysztof ; PRINS, Mark ; PIERIK, Anke: Exergetic evaluation of biomass gasification. In: *Energy* 32 (2007), S. 568–574
- [125] PUIG-ARNAVAT, Maria ; BRUNO, Joan C. ; CORONAS, Alberto: Review and analysis of biomass gasification models. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), S. 2841–2851
- [126] RAGLAND, K.W. ; AERTS, D.J. ; BAKER, A.J.: Properties of Wood for Combustion Analysis. In: *Bioresource Technology* 37 (1991), S. 161–168
- [127] RAMBUSH, N. E.: *Modern gas producers*. London : Benn Brothers, Limited, 1923
- [128] RATNADHARIYA, J.K. ; CHANNIWALA, S.A.: Three zone equilibrium and kinetic free modeling of biomass gasifier - a novel approach. In: *Renewable Energy* 34 (2009), S. 1050–1058
- [129] REED, T. B.: Moving-bed air and oxygen biomass gasification. In: [121], S. 295–318
- [130] REID, R.C. ; PRAUSNITZ, J.M. ; POLING, B.E.: *The properties of gases and liquids*. 4. New York : McGraw-Hill, Inc., 1987. – ISBN 0–07–051799–1
- [131] RENSFELDT, E. ; BLOMKVIST, G. ; EKSTRÖM, C. ; ENGSTRÖM, S. ; ESPEN, B.-G. ; LIINANKI, L.: Basic Gasification Studies for Development of Medium-BTU

- Gasification Processes. In: *Energy from Biomass and Wastes*, IGT, 14-18 Aug. 1978, S. 466–494. – Paper No. 27
- [132] *PYRATOR - Gaserzeuger*. Quakenbrück, 2004
- [133] RINES, H. ; SØRENSEN, L.H. ; HUSTAD, J.E.: CO₂ Reactivity of Chars from Wheat, Spruce and Coal. In: [23], S. 61–72
- [134] ROJAS ROJAS, Andrés E.: *Investigación des procesamiento termoquímico de biomasa en thermobalanza*. Bogotá, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica, Diplomarbeit, 2003
- [135] RÖSCH, C.: *TAB*. Bd. 53: *Monitoring „Nachwachsende Rohstoffe“- Pflanzliche Öle und andere Kraftstoffe aus Pflanzen*. Berlin : Büro für Technikfolgen-Abschätzung, 1997. – 3. Sachstandsbericht
- [136] RUGGIERO, M. ; MANFRIEDA, G.: An equilibrium model for biomass gasification process. In: *Renewable Energy* 16 (1999), S. 1106–1109
- [137] SADHUKHAN, Anup K. ; GUPTA, Parthapratim ; SAHA, Ranajit K.: Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass particles. In: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 (2008), S. 183–192
- [138] SCHILLINGMANN, Dieter: *Telefonischer Informationsaustausch*. persönliche Mitteilung, 2005
- [139] SCHILLINGMANN, Dieter: *Erläuterung anhand des Prototypen und der Zeichnung desselben*. persönliche Mitteilung, 2007
- [140] SCHINKEL, Arndt-Peter: *Zur Modellierung der Biomassepyrolyse im Drehrohrreaktor*, Universität Kassel, Diss., 2002
- [141] SCHINKEL, Arndt-Peter: *Zur Bildung und Degradation von Teeren aus der Nachwachsender Rohstoffe*. Kassel : Universität Kassel, 2008. – Habilitationsschrift
- [142] SCHLAEPFER, P. ; TOBLER, J.: *Theoretische und praktische Untersuchungen über den Betrieb von Motorfahrzeugen mit Holzgas*. Bern : Schweizerische Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe, 1937
- [143] SCHLÜNDER, Ernst-Ulrich ; TSOTSAS, Evangelos: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*. Stuttgart : Georg Thieme, 1988. – ISBN 3-13-713001-8
- [144] SCHMIDT, J. (Hrsg.): *Technologie der Gaserzeugung-Vergasung*. Bd. 2. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für die Grundstoffindustrie, 1966

- [145] SENNECA, Osvalda: Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. In: *Fuel Processing Technology* 88 (2007), S. 87–97
- [146] SEXTON, Humbold: *Procucer-gas*. Manchester, UK : The scientific publishing company, 1903
- [147] SHARMA, Avdhesh K.: Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison. In: *Solar Energy* 82 (2008), S. 918–928
- [148] SIEMENS, Friedrich: *Siemens patentierte Regenerativ-Gasofen*. Dresden : Selbstverlag, 1869
- [149] SONNTAG, Thomas-M. ; H.-J., Mühlen ; SCHMID, C.: Energie und Wasserstoff aus Biomasse - Die gestufte Reformierung. In: *Aufbereitungs-Technik* 44 (2003), Nr. 10, S. 47–50
- [150] SPEICHER, Rudolf-Franz: *Allotherme Wassergasgewinnung aus Rohbraunkohle im Drehtrommel-Röhrenvergaser-Ein Verfahrensvorschlag zur Nutzung nuklearer Prozesswärme*. Reit im Winkl, RTWH Aachen, Diss., Dezember 1983
- [151] STASSEN, H.E.M. ; KNOEF, H.A.M.: *Small Scale Gasification Systems*. www.btgworld.com, 2001
- [152] STEVENS, J.J.: *Review and analysis of the 1980-1989 biomass thermochemical conversion program*. Golden, Colorado, USA : National Renewable Energy Laboratory, 1994
- [153] STIEF: k.A. In: *Gas und Wasserfach* 581 (1932)
- [154] STOLTZE, S. ; HENRIKSEN, U. ; CHRISTENSEN, O. ; QVALE, B.: Reactivity of Straw by Steam Gasification in a Large-Sample TGA. In: CHARTIER, Ph. (Hrsg.): *Proceedings of the 8th European Conference: Biomass for Energy, Environment, Agriculture, and Industry*, Elsevier, 1994, S. 61–72
- [155] TRAUT, Adolf: *Errichtung zur stetigen Erzeugung von Wassergas aus körnigen Brennstoffen*. Deutsches Reichspatent, März 1929. – 24e 1 I 37560 V/24e
- [156] TSOTSAS, E.: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel Dee
- [157] TSOTSAS, E.: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel Mg
- [158] TSOTSAS, E.: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel Mh
- [159] VAN DEN AARSEN, F.G. ; BEENACKERS, A.A.C.M. ; VAN SWAIJ, W.P.M.: Wood Pyrolysis and Carbon Dioxide Char Gasification Kinetics in a Fluidized Bed. In: [120], S. 691–715

- [160] VAN SWAAIJ, W.P.M. ; VAN DEN AARSEN, F.G. ; BRIDGWATER, A.V. ; HEESINK, A.B.M.: *A review of biomass gasification*. European Community, 1994. – A report to the European Community DGXII Joule Programme
- [161] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 10. Springer Verlag, Düsseldorf : VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 2006. – ISBN 3-540-25504-4
- [162] WAGNER, W.: VDI-Wärmeatlas. In: [161], Kapitel Db
- [163] WANG, Tiejun ; CHANG, Jie ; CUI, Xiaoqin ; ZHANG, Qi ; FU, Yan: Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel-magnesium solid solution catalysts. In: *Fuel Processing Technology* 87 (2006), Nr. 5, S. 421–428
- [164] WEIDELE, T. ; SCHEUERMANN, A. ; THRÄN, D. ; SCHLOWIN, F. ; DILGER, M. ; FALKENBERG, D. ; NILL, M. ; WITT, J.: Monitoring zur Wirkung der Biomasseverordnung auf Basis des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) / Institut für Energetik & Umwelt gGmbH (IE). Berlin : Umwelt Bundesamt, 2003 (201 41 132). – Forschungsbericht. – Activity 1: Combustion
- [165] WEISS, Joachim (Hrsg.): *Der Brockhaus Naturwissenschaft und Technik*. Bd. 1. Mannheim : Brockhaus, 2003. – ISBN 3-7653-1061-1
- [166] WERSCHEN-WEISSENFELSER-BRAUNKOHLN AG: *Verfahren und Einrichtung zur ununterbrochenen Erzeugung von Wassergas aus feinkörnigen, pulver- oder staubförmigen Brennstoffen*. Deutsches Reichspatent, November 1932
- [167] WIEST, Wolfgang: *Zur Pyrolyse von Biomasse im Drehrohrreaktor*. Aulendorf, Universität Kassel, Diss., 1998
- [168] WÖLKI, Michael: *Über die wahre Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von Biomassepyrolysat mit Kohlendioxid und Wasserdampf*. Bergkarmen, Universität Kassel, Diss., 2005
- [169] WYER, Samuel S.: *Producer-gas and gas-producers*. 2. London, New York : Hill Publishing Company, 1907
- [170] YOON, Suk H. ; PARK, No-Kuk ; LEE, Tae J. ; YOON, Ki J. ; HAN, Gui Y.: Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of butane over a carbon black catalyst. In: *Catalysis Today* 146 (2009), S. 202–208
- [171] YOSHIDA, Hiroki ; KIYONO, Fumio ; TAJIMA, Hideo ; YAMASAKI, Akihiro ; OGASAWARA, Keiichi ; MASUYAMA, Tadashi: Two-stage equilibrium model for a coal gasifier to predict the accurate carbon conversion in hydrogen production. In: *Fuel* 87 (2008), S. 2186–2193

- 
- [172] ZAINAL, Z.A. ; ALI, R. ; LEAN, C.H. ; SEETHARAMU, K.N.: Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. In: *Energy Conversion and Management* 42 (2001), S. 1499–1515
- [173] ZEILINGER, Max Lauer; R.: *Internationale Erfahrungen auf dem Gebiet der Biomassevergasung - Erfahrungsbericht Holzgas*. Institut für Umweltforschung, 1982

A Anhang

A.1 Berechnung der Stoffwerte

Der modellierte Prozess findet bei Umgebungsdruck statt, und konstanter Druck wird vorausgesetzt. Eine Druckabhängigkeit der Stoffwerte ist daher nicht zu berücksichtigen. Sofern eine Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte vorliegt, wird diese mittels empirischer Funktionen abgebildet.

Die Massenverteilung und Zusammensetzung der Produkte der Pyrolyse werden anhand experimenteller Daten aus dem Schwelversuch nach ISO 647 angenommen. Es steht eine ausreichende Datenbasis aus experimentellen Untersuchungen am Fachgebiet Thermodynamik der Universität Kassel zur Verfügung. Mit deutscher Buche, brasilianischem Eukalyptus, abgepresster Maissilage, Ölpalmschalen, Kaffeeschalen und Klärschlamm liegen Vergleichsdaten für die meisten einsetzbaren Biomassen vor.

Die experimentellen Ergebnisse liegen in Form von Massenanteilen der Phasen, Wassergehalt der flüssigen Phase, Elementarzusammensetzung der festen Phase und des Teeres der flüssigen Phase und der Gaszusammensetzung hinsichtlich der relevanten Nicht-Kohlenwasserstoffe und der Alkane und Alkene bis C₄ und teilweise bis C₅ vor. Der Teer liegt im Prozess immer in der Gasphase vor.

Trocknung der Biomasse

Als Biomasse kommt vornehmlich Buchenholz als Lignuzellulose zum Einsatz, daher wird für die Berechnung der Stoffwerte von einer Lignuzellulose ausgegangen.

Die spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von Holz wird nach TEN WOLDE et al., wie von RAGLAND et al. angegeben, berechnet [126]. Die spezifische Wärmekapazität wird für trockenes Holz als lineare Funktion der Temperatur angegeben. Für feuchtes Holz werden neben der spezifischen Wärmekapazität von Wasser Bindungsenthalpien berücksichtigt. Die Wärmeleitfähigkeit von feuchtem Holz wird in Bezug auf die Schüttdichte der feuchten Biomasse unabhängig von der Temperatur angegeben, obwohl RAGLAND et al. eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von 0,2 % pro K feststellen. Der in [126] verwendete Bezug auf die Brennstofffeuchte wird auf den Bezug Wassergehalt umgerechnet.

$$c_{p,bio,w} = (1 - w)(0,1031 + \frac{3,867}{1000}T) + wc_W + \frac{w}{1 - w}(\frac{23,55}{1000}T - 6,191) - 1,32 \quad (A1)$$

$$\lambda_{bio,w} = \varrho_{sch} \left(0,1941 + 0,4064 \frac{w}{1 - w} \right) + 0,01864 \quad (A2)$$

Der Brennwert von wasserfreier Biomasse wird nach BOIE entsprechend Gl. 2.1 berechnet. Der Brennwert für feuchte Biomasse errechnet sich anhand des Wassergehaltes zu $H_{o,bio,w} = H_{o,bio,wf} * (1 - w)$.

Die Verdampfungsenthalpie von Wasser wird konstant als die bei der zum Prozessdruck gehörigen Siedetemperatur angenommen. Diese Beziehung wird für alle Biomassen angewendet. Tabellenwerte werden ggf. interpoliert. Die Stoffdaten für Wasser und die Verdampfungsenthalpie werden als Tabellenwerte bei der jeweiligen mittleren Temperatur dem Abschnitt Dba aus dem VDI-Wärmeatlas entnommen [162]. Die Stoffwerte für Dampf werden entsprechend der übrigen Gaskomponenten berechnet.

Pyrolysat

Detaillierte Stoffdaten für Biomassepyrolystate sind in der Literatur rar.

GRØNLI und MELAAEN geben die Wärmekapazität von Pyrolysat als Polynom zweiter Ordnung zu $c_p = (420 + 2,09 \frac{T}{K} + 6,85 \frac{T^2}{K^2}) \text{J/kg K}$ an. Die Wärmeleitfähigkeit geben sie als konstant mit $0,1 \text{ W/m K}$ an. Für den Einfluss der thermischen Strahlung geben sie einen Transportkoeffizienten für die Strahlung k_{rad} als Funktion der dritten Potenz der Temperatur und eines Porendurchmessers an [58].

GUPTA et al. geben anhand von Untersuchungen mittels der Thermogravimetrie Differential Scanning Calorimetrie (TGDSC)⁵¹ für das Pyrolysat aus Weichholzrinde die spezifische Wärmekapazität als Polynom zweiter Ordnung mit $c_p = -(795,28 + \frac{5,98}{K}T - \frac{0,0038}{K^2}T^2) \text{J/kg K}$ an. Die Korrelation beruht auf Daten, die im Temperaturbereich von 313–686 K aufgenommen wurden. Es ist leicht einzusehen, dass eine Extrapolation nicht zulässig ist, da die spezifische Wärmekapazität für niedrige und sehr hohe Temperaturen negative Werte annimmt [60].

Die spezifische Wärmekapazität des Pyrolyсата wird, wie auch von WIEST [167] und SCHINKEL [140], nach Einstein angenommen [40]. Für die molare Wärmekapazität bei der Temperatur T gilt:

$$C = 3R \frac{e^{-\frac{a}{T}} \left(\frac{a}{T}\right)^2}{\left(e^{-\frac{a}{T}} - 1\right)^2} \quad (\text{A3})$$

mit $\frac{h\nu}{k} = a = \frac{hc}{k\lambda}$ und h als Plancksches Wirkungsquantum, λ als Vakuumwellenlänge, c als Vakuumlichtgeschwindigkeit, ν als Eigenfrequenz und k als stoffspezifische Konstante. Die mittlere spezifische Wärmekapazität ergibt sich als Integral der Gl. A3 zu:

$$\bar{c} = \frac{3R}{M_C} \left[\frac{a}{\left(e^{-\frac{a}{T}} - 1\right)} \right]_{T^\circ}^T \frac{1}{T - T^\circ} \quad (\text{A4})$$

EINSTEIN leitet die Beziehung für einatomige Festkörper ohne Polymerisation her. WIEST hat gezeigt, dass der Ansatz von EINSTEIN sich gut auf Pyrolystate von Biomassen übertragen lässt und den von EINSTEIN verwendeten Term a , in der Literatur auch als Einsteintemperatur bezeichnet [167, 140], für Maispyrolysat zu 1179,1 K [167] bestimmt. Dieser Wert wird hier für alle Biomassepyrolystate angewandt. WIEST hat die Gültigkeit des Ansatzes auch für hohe Temperaturen für Graphit und Maispyrolysat gezeigt [167].

⁵¹ Wärmestrom-Differenz-Thermogravimetrie

KANTOROVICH und BAR-ZIV haben gezeigt, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit von porösen Kohlenstoff-Partikeln im Bereich von Konversionsraten von 0,25–0,8 nur mäßigen Schwankungen unterliegt und in diesem Bereich auch ihr Minimum besitzt [78]. SANDHUKAN et al. geben die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Pyrolysat nach [55] zu $0,08 - 0,0001T/K$ an [137]. Auf entsprechende Angaben beziehen sich auch BABU und CHAURASIA anhand einer Quelle von KOUFOPANOS et al. [7]. BENKOUSSAS et al. geben die Wärmeleitfähigkeit von Buchenholzkohle mit $0,25 \text{ W/mK}$ und die von Douglasie mit $0,1 \text{ W/mK}$ an. Auch BELLAIS et al. setzen den Wert von $0,1 \text{ W/mK}$ sowohl für die radiale als auch für die longitudinale Wärmeleitfähigkeit von Holzkohle an [16]. LARFELDT et al. berichten über die Verwendung einer temperaturabhängigen Funktion für die Wärmeleitfähigkeit, geben diese jedoch nicht an [93]. In [94] verwenden sie jedoch einen konstanten Wert von $0,09 \text{ W/mK}$ für Birkenholzkohle. RAGLAND et al. berichten nach WHEAST über einen Wert von $0,052 \text{ W/mK}$ für die Holzkohle aus Ahorn, Buche und Birke. MØLLER ANDERSEN et al. geben einen Wert von $0,05 \text{ W/mK}$ für Holz an, ohne dies weiter zu spezifizieren [6].

Aufgrund der unsicheren Datenlage wird für die Wärmeleitfähigkeit von Pyrolysat ein konstanter Wert von $\lambda_{pyr} = 0,09 \text{ W/mK}$ angenommen.

Die mittlere Porosität von Partikeln und Schüttung wird anhand experimenteller Untersuchungen nach $p = 1 - \frac{m}{V_{\rho_{He}}}$ abgeschätzt. Im Rahmen einer Diplomarbeit an der Nationaluniversität von Kolumbien (UNAL) in Kooperation mit dem Fachgebiet untersucht FONSECA RODRIGUEZ die Schüttdichte sowie die Scheinbare Dichte und die Wahre Dichte von aktiviertem Pyrolysat aus Ölpalmschalen [44]. Die Schüttdichte ermittelt er zu 16 %–25 % und die Scheinbare Dichte zu 26 %–41 % der Wahren Dichte. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell für Buchenholz durch Teilvergasung mit Wasserdampf im indirekt beheizten Festbett-Rohrreaktor gefundenen Werten.

GRØNLI et al. und BELLAIS et al. schätzen den für die thermische Strahlung im Partikel relevanten Porenradius zu $100 \mu\text{m}$ ab [58, 16]. Im Rahmen einer Diplomarbeit an der UNAL in Kooperation mit dem Fachgebiet untersucht ROJAS ROJAS die Entwicklung der Porosität und der inneren Oberfläche, charakterisiert durch Stickstoffadsorption bei 77 K und Auswertung nach Brunauer, Emmet und Teller, bei der Pyrolyse und Aktivierung mit Wasserdampf von Ölpalmschalen [134]. Es zeigt sich, dass die Makroporen im Wesentlichen während der Pyrolyse gebildet werden und sich während der Aktivierung das Porenvolumen der Makroporen nicht wesentlich ändert. Dieses Verhalten wird auf holzartige Biomassen übertragen. KLOSE und SCHINKEL untersuchen die Entwicklung der Porosität und Porenradienverteilung bei der Pyrolyse von Birke. Das Maximum des Porenvolumens der Makroporen bestimmen sie bei Porenradien um $50 \mu\text{m}$ [87]. Dieser Wert wird auch für Buchenholzpyrolysat für die zum thermischen Strahlungstransport relevanten Porenradien verwendet.

Der Emissionsgrad für Holzpyrolysat wird von verschiedenen Autoren im Bereich von 0,8–0,95 angegeben [58, 16, 7, 137]. Es wird der mittlere Wert von 0,9 verwendet.

Gasphase

Für die Berechnung der Dichte wird die Idealgasgleichung unter Berücksichtigung des molaren Normvolumens herangezogen. Die Stoffdaten der Gasphase für die spezifische Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit werden anhand von Polynomansätzen vom Grad drei nach REID, PRAUSNITZ und POLING berechnet [130]. Korrelationen in Form von Polynomansätzen zur Beschreibung der Stoffeigenschaften der Gasphase sind allgemein üblich [161, 45, 56].

Gilt für die Größe X bei der Temperatur T der Polynomansatz

$$\frac{\mathcal{X}}{[\mathcal{X}]} = a + b \left(\frac{T}{K} \right) + c \left(\frac{T}{K} \right)^2 + d \left(\frac{T}{K} \right)^3 \quad (\text{A5})$$

so gilt für die gemittelte Größe $\bar{\mathcal{X}}$ zwischen T_0 und T :

$$\frac{\bar{\mathcal{X}}}{[\bar{\mathcal{X}}]} = \left(aT + \frac{b T^2}{2 K} + \frac{c T^3}{3 K^2} + \frac{d T^4}{4 K^3} \right) / (T - T_0) \quad (\text{A6})$$

Als Mischungsregel für die spezifische Wärmekapazität von Gemischen idealer Gase gilt nach [82] auf Massenbezug umgerechnet:

$$c_P^{id} = \sum_i w_i c_{P,i}^{id} \quad (\text{A7})$$

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen erfolgt nach der Mischungsregel von WASSILJEVA, MASON und SAXENA wie in [82] angegeben

$$\lambda_{gem} = \sum_i \frac{x_i \lambda_i}{\sum_j x_j F_{ij}} \quad (\text{A8})$$

mit F_{ij} als:

$$F_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right]}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)}} \quad (\text{A9})$$

Für die dynamische Viskosität der Komponenten CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O, C₂H₆ und C₃H₈ wird anhand der Daten aus [45] eine Regression mittels eines Polynoms dritten Grades berechnet. Für die Komponenten C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, C₄H₁₀ und ggf. C₅H₁₀ und C₅H₁₂ sowie Teer werden die Viskosität nach VDI-Wärmeatlas als Polynom vierten Grades angegeben [83].

Der Teer wird als eine repräsentative Komponente mit der experimentell ermittelten Elementarzusammensetzung betrachtet. SCHINKEL hat die Bildung und Degradation von Teer in dem Temperaturbereich der Pyrolyse untersucht und kommt zu dem Ergebnis, dass – ist der Teer in der Gasphase in den Zwischenräumen einer Pyrolysat-Schüttung – sich die mittlere Molmasse des Teers vermindert und ein Maximum bei ca. 240 g/mol

aufweist. Da diese Bedingungen bei dem vorliegenden Problem gegeben sind, wird dieser Wert als repräsentativer Wert der Molmasse des Teers angenommen. Dementsprechend ergeben sich nicht-ganzzahlige Atomzahlen in dem fiktiven Teermolekül, welches für die Partialmassen- und Elementbilanz berücksichtigt wird. Für die Stoffdaten des Teers in der Gasphase wird ein reales Molekül als Repräsentant gewählt, welches in der Molmasse und den Atomzahlen dem fiktiven Teermolekül möglichst nahekommt.

Die dynamische Viskosität von Gemischen idealer Gase wird nach der Mischungsregel von WILKE wie in [82] angegeben berechnet,

$$\eta_{gem} = \sum_i \frac{x_i \lambda_i}{\sum_j x_j F_{ij}} \quad (\text{A10})$$

mit F_{ij} entsprechend Gl. A9.

Für die repräsentative Teerkomponente werden auch die Stoffdaten für die Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit nach dem VDI-Wärmeatlas angegeben, und zwar für die spezifische Wärmekapazität mit einem Polynomansatz vom Typ

$$\frac{c_p}{J/(gK)} = a + b \left(\frac{T}{K} \right) + c \left(\frac{T}{K} \right)^2 + d \left(\frac{T}{K} \right)^3 + e \left(\frac{T}{K} \right)^{-2} \quad (\text{A11})$$

und für die Wärmeleitfähigkeit mit einem Polynom vierten Grades [83].

Die Stoffdaten im VDI-Wärmeatlas werden für Temperaturen im Bereich von [-50 °C .. 500 °C] angegeben. Für die Pyrolyse bis 520 °C wird die Gültigkeit aufgrund der geringen Bereichsüberschreitung als gültig angenommen. Für Temperaturen bis zur Vergasung ist eine Extrapolation der Daten für die Viskosität fraglich, jedoch treten die betroffenen Gaskomponenten C_2H_4 und C_3H_6 nur noch in Spuren auf und der prinzipielle Verlauf bis zur maximalen Vergasungstemperatur von 940 °C ist plausibel.

Für die Diffusion in Mehrkomponentengemischen wird der Zusammenhang nach STEFAN und MAXWELL angenommen, wie von REID et al. beschrieben [130].

$$\frac{dx_i}{dz} = \sum_i^n \frac{c_i c_j}{(\sum_i c_i)^2 D_{ij}} \left(\frac{J_j}{c_j K} - \frac{J_i}{c_i} \right) \quad (\text{A12})$$

Die binären Diffusionskoeffizienten werden nach der Methode von FULLER berechnet, wie sie in [82] beschrieben ist. REID et al. haben gezeigt, dass die Methode eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten liefert [130].

$$\frac{D_{ij}}{cm^2/s} = \frac{0,00143 \left(\frac{T}{K} \right)^{1,75} \left[\left(\frac{M_i}{g/mol} \right)^{-1} + \left(\frac{M_j}{g/mol} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{p}{bar} \sqrt{2} \left[(\sum \Delta \nu_i)^{\frac{1}{3}} + (\sum \Delta \nu_j)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (\text{A13})$$

A.2 Berechnung des Wärmeübergangs

Die Trocknungs-, Pyrolyse- und teilweise die Sekundärdegradationszone werden durch Konvektion beheizt. Der verbleibende Rest der Sekundärdegradationszone und die Vergasungszone werden durch thermische Strahlung beheizt.

Für die Modellierung wird angenommen, dass sich im Prozess keine radialen Gradienten ausbilden. Zur Berechnung des inneren Wärmeübergangs ist allerdings die Annahme einer Temperaturgrenzschicht notwendig. Unter Annahme einer Kolbenströmung und einer Gleichverteilung der Porosität und aller Transportkoeffizienten wird für den Wärmeübergang im Schüttungsrohr das em α_W -Modell angewandt [158]. Es gilt für den radialen Wärmetransport mit $Nu_W = \alpha_W d / \lambda_f$ für die Nußelt-Zahl an der Wand [158]:

$$Nu_W = \left(1, 3 + \frac{5}{d}\right) \frac{\lambda_{sch}}{\lambda_f} + 0, 19 Re_0^{0,75} Pr^{0,3} \quad (A14)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung λ_{sch} wird das Modell von ZEHNER, BAUER und SCHLÜNDER, wie in [156] angegeben, verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung im Verhältnis zu der des Fluides $k_{sch} = \lambda_{sch} / \lambda_f$ wird in Abhängigkeit des Lückengrades der Schüttung, der freien Weglänge, des Wärmetransports durch Strahlung und der Wärmeleitfähigkeit der Partikeln, sowie vom Schüttgut abhängiger Parameter angegeben.

Es gilt

$$k_{sch} = \left(1 - \sqrt{1 - \Psi}\right) \Psi \left[\frac{1}{\Psi - 1 + \frac{1}{k_G}} + k_{rad} \right] + \sqrt{1 - \Psi} [\varphi k_p + (1 - \varphi) k_c] \quad (A15)$$

mit

$$k_G = \left[1 + \frac{2^{2-\gamma} \sqrt{\frac{2\pi R_m \cdot T}{M}} \frac{\lambda_f}{p(2c_{p,f} - R_m/M)}}{d} \right]^{-1} \quad (A16)$$

$$\gamma = \left[10^{(0,6 - \frac{1000K}{T+1})} + 1 \right]^{-1} \quad (A17)$$

$$k_{rad} = \frac{4\sigma}{\epsilon - 1} T^3 \frac{d}{\lambda_f} \quad (A18)$$

$$k_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_f} \quad (A19)$$

$$k_c = \frac{2}{N} \left(\frac{B(k_p + k_{rad} - 1)}{N^2 k_G k_p} \ln \frac{k_p + k_{rad}}{B[k_G + (1 - k_G)(k_p + k_{rad})]} + \frac{B+1}{2B} \left[\frac{k_{rad}}{k_G} - B \left(1 + \frac{1 - k_G}{k_G} k_{rad} \right) \right] - \frac{B-1}{N k_G} \right) \quad (A20)$$

$$N = \frac{1}{k_G} \left(1 + \frac{k_{rad} - B k_G}{k_p} \right) \quad (A21)$$

$$B = C_f \left[\frac{1 - \Psi}{\Psi} \right]^{10/9} f(\xi) \quad (A22)$$

mit der Verteilungsfunktion $f(\xi) = 1$ nach [156, 157]. Für den Formfaktor C_f wird mit 1,4 der Wert für *gebrochenes Gut* verwendet und dementsprechend für den Abflachungskoeffizienten φ der Wert von 0,001. Der Parameter C ist von der Molekülmasse des Gases abhängig. Werte werden für Helium, Wasserdampf und Luft gegeben. Im vorliegenden Problem ist die mittlere Molmasse i.d.R. bei Werten im Bereich von Wasserdampf und Luft, somit wird C zwischen diesen Werten interpoliert, bzw. ggf. extrapoliert, da Werte bis zu $15,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ auftreten können.

Zur Berücksichtigung des Wärmetransports durch Quervermischung additiv zur Wärmeleitung wird die *effektive Wärmeleitfähigkeit* der Schüttung Λ_r definiert [158]:

$$\frac{\Lambda_r}{\lambda_f} = \frac{\lambda_{\text{sch}} Pe_0}{\lambda_f K_r} \quad (\text{A23})$$

Für K_r gilt mit $K_{r,\text{inf}} = 5,7$ für *gebrochenes Gut*:

$$K_r = K_{r,\text{inf}} \left[2 - \left(1 - \frac{2}{\frac{D}{d}} \right)^2 \right] \quad (\text{A24})$$

Für den äußeren Wärmeübergang wird im beheizenden Gas ausgebildete Strömung und ein ausgebildetes Temperaturprofil angenommen. Das ist gerechtfertigt, da das Gas zuvor im durch Strahlung beheiztem Ringspalt aufgeheizt wurde, sodass diese Strecke als hinreichend lange Einlaufstrecke anzusehen ist. Thermische Verluste vernachlässigend ergibt sich das Problem der Wärmeübertragung im Ringspalt mit adiabatem Außenmantel und Wärmeübertragung an der Innenfläche nach [47]. Die mittleren Nußeltzahlen für die hydraulisch und thermisch voll ausgebildete laminare Strömung bei konstanter Wandtemperatur sind

$$\overline{Nu}_{\text{lam}} = \sqrt[3]{\overline{Nu}_1^3 + \overline{Nu}_2^3} \quad (\text{A25})$$

$$\overline{Nu}_1 = 3,66 + 1,2 \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{-0,8} \quad (\text{A26})$$

$$\overline{Nu}_2 = 1,615 \left[\left(1 + 0,14 \frac{d_i}{d_a} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \left(Re Pr \frac{d_h}{l} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A27})$$

und für die turbulente Strömung sowie die Strömung im Übergangsbereich sind

$$\overline{Nu}_{\text{turb}} = 0,86 \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{-0,16} \frac{\xi Re Pr}{1 + 12,7 \sqrt{\xi/8} (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d_a - d_i}{l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (\text{A28})$$

$$\text{mit } \xi = (1,8 \log_{10} Re - 1,5)^{-2} \quad (\text{A29})$$

$$\overline{Nu}_{\text{ueb}} = (1 - \gamma) \overline{Nu}_{\text{lam}}(Re = 2300) + \gamma \overline{Nu}_{\text{turb}}(Re = 10^4) \quad (\text{A30})$$

mit der laminaren Strömung für $Re \leq 2300$ und voll ausgebildeten turbulenten Strömung für $Re \geq 10^4$ sowie mit dem Parameter $\gamma = \frac{Re-2300}{10^4-2300}$ für den Übergangsbereich $Re =$

(2300..10⁴). Die Reynoldszahl wird mit dem hydraulischen Durchmesser $d_h = d_a - d_i$ gebildet.

Der Fall der konstanten Wandtemperatur trifft jedoch nur auf den Bereich der Trocknung zu, da der Bereich der Vergasung aufgrund anderer Verhältnisse nachstehend diskutiert wird. Ansonsten ist von den beiden Fällen der konstanten Wandtemperatur und der konstanten Wärmestromdichte in der Zone der Aufheizung und Pyrolyse der Fall der konstanten Wärmestromdichte anzusetzen. In [47] wird für den Ringspalt jedoch nur der Fall der konstanten Wandtemperatur behandelt, in dem [47] zugrundeliegenden Teil [48] werden jedoch beide Fälle behandelt. In Anlehnung an [48] werden Gl. A26 und A27 zur Berechnung der mittleren Nußeltzahl bei konstanter Wärmestromdichte nach Gl. A26 modifiziert zu

$$\overline{Nu}_1 = 4,364 + 1,2 \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{-0,8} \quad (\text{A31})$$

$$\overline{Nu}_2 = 1,953 \left[\left(1 + 0,14 \frac{d_i}{d_a} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \left(Re Pr \frac{d_h}{l} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A32})$$

angewandt.

In der Vergasungszone wird der Reaktor durch thermische Strahlung beheizt. In dem Ringspalt heizt sich das Gas, welches später Pyrolyse und Trocknung beheizt, auf. Die Aufheizung erfolgt unmittelbar durch die äußere Mantelfläche und mittelbar durch die innere, welche durch thermische Strahlung von der äußeren beheizt wird. Im relevanten Temperaturbereich von [800 °C .. 940 °C] ist der Transport durch Strahlung so hoch, dass annähernd von gleicher Temperatur der beiden Heizflächen ausgegangen werden kann. Nach [47] gilt für die mittleren Nußeltzahlen für den hydraulisch und thermischen Anlauf der laminaren Strömung

$$\overline{Nu}_{\text{lam}} = \sqrt[3]{\overline{Nu}_1^3 + \overline{Nu}_2^3 + \overline{Nu}_3^3} \quad (\text{A33})$$

$$\overline{Nu}_1 = 3,66 + \left[4 - \frac{0,102}{\frac{d_i}{d_a} + 0,02} \right] \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{0,04} \quad (\text{A34})$$

$$\overline{Nu}_2 = 1,615 \left[\left(1 + 0,14 \frac{d_i}{d_a} \right)^{0,1} \right] \left(Re Pr \frac{d_h}{l} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A35})$$

$$\overline{Nu}_3 = \left[\frac{2}{1 - 22 Pr} \right]^{\frac{1}{6}} \left(Re Pr \frac{d_h}{l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A36})$$

und der turbulenten Strömung

$$\overline{Nu}_{\text{turb}} = \frac{0,86 \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{0,84} + \left[1 - 0,14 \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{0,6} \right]}{1 + \left(\frac{d_i}{d_a} \right)} \quad (\text{A37})$$

sowie ξ (Gl. A29) und der Strömung im Übergangsbereich (Gl. A30) wie zuvor.

Der Wärmeübergang durch Strahlung wird nach [8] angesetzt,

$$\Phi_{12,net} = \sigma \pi L (d_1 \varepsilon_1 T_1^4 - d_2 \varepsilon_2 T_2^4) \quad (\text{A38})$$

wobei T_1 , als Temperatur des elektrisch beheizten Rohrofens, als konstant angenommen werden kann und T_2 sich aus der Energiebilanz für die Rohrwand unter Berücksichtigung der isothermen Vergasung ergibt. Axiale Wärmeleitung vernachlässigt, ergibt sich

$$\Phi_{12} = \Phi_{21} + k A (T_2 - T_{\text{verg}}) + A_2 \alpha (T_2 - T_{\text{gas}}) \quad (\text{A39})$$

$$k A (T_2 - T_{\text{verg}}) = \sum_j R_j(T_{\text{verg}}) \Delta_R H_j(T_{\text{verg}}) \quad (\text{A40})$$

für die Reaktionen j . Mit einem Ansatz für den Austausch thermischer Strahlung in der Form eines in dritter Potenz von einer zunächst unbekanntem Mitteltemperatur abhängigen Transportkoeffizienten lässt sich Gl. A39 nach der unbekanntem Temperatur T_2 auflösen. Mit $\Phi_{12,net} = \Phi_{12} - \Phi_{21} = k_{\text{str}} A_{\text{bez}} (\varepsilon_1 T_1 - \varepsilon_2 \frac{d_2}{d_1} T_2)$ folgt:

$$T_2 = \frac{k_{\text{str}} A_{\text{bez}} \varepsilon_1 T_1 + k A T_{\text{verg}} + A_2 \alpha T_{\text{gas}}}{\varepsilon_2 \frac{d_2}{d_1} k_{\text{str}} A_{\text{bez}} + k A + \alpha A_2} \quad (\text{A41})$$

$$T_2 = \frac{\sum_j R_j(T_{\text{verg}}) \Delta_R H_j(T_{\text{verg}})}{k A} + T_{\text{verg}} \quad (\text{A42})$$

Es gilt $k_{\text{str}} = \sigma \left(\frac{T_1 + c T_2}{2} \right)^3$ mit $c = \frac{\varepsilon_2 d_2}{\varepsilon_1 d_1}$, somit folgt für den absoluten Wert des Fehlergliedes in der Dimension K^3 $F = (T_1^2 + c^2 T_2^2) - 2 c T_1 T_2$ der sich für das vorliegende Problem zu -2,25 % nach oben abschätzen lässt. Damit ist die Abschätzung in Bezug auf die Leistungsfähigkeit des Prozesses konservativ.

A.3 Berechnung des Gleichgewichts

Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt bei vorgegebenen Werten für Temperatur und Druck anhand der Stoffmenge der Moleküle i – bzw. Element für die Feststoffphase – nach einem Bilanzansatz für die Stoffbilanzen ohne Berücksichtigung von Bruttoreaktionsgleichungen [110]. Für die freie Enthalpie eines Gemisches beim Druck P gilt nach MORLEY [110]

$$\frac{G}{RT} = \sum_i \left(\frac{n_i G_i^\ominus}{RT} + n_i \ln \frac{n_i}{(\sum n_i)} + n_i \ln P \right) \quad (\text{A43})$$

mit $(\sum n_i)$ als gesamte Stoffmenge aller Spezies. Zu erfüllen ist die Elementebilanz für alle Elemente j (c, h, o):

$$\sum_i a_{i,j} n_{M,i} - n_{E,j} = 0 \quad (\text{A44})$$

Das Gleichgewicht ergibt sich für das Minimum der freien Enthalpie aller Spezies des Gemisches unter Erfüllung von Gl. A44. Mit Einführung des Lagrange Operators λ_j für alle Elemente j ⁵² gilt für die zu minimierende Funktion F :

$$F = \left(\sum n_i \right) \left(\frac{G_i^\ominus}{RT} + \ln \frac{n_i}{(\sum n_i)} + \ln P \right) - \sum_j \lambda_j \sum_i (a_{i,j} n_{M,i} - n_{E,j}) \quad (\text{A45})$$

Es folgt für das Minimum $\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0$:

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{G_i^\ominus}{RT} + \ln \frac{n_i}{(\sum n_i)} + \ln P - \sum_j \lambda_j a_{i,j} n_{M,i} = 0 \quad (\text{A46})$$

Es folgt ein nicht lineares Gleichungssystem mit i Unbekannten für die Stoffmengen n_i aus Gl. A46 und mit j Unbekannten für die Lagrange Operatoren λ_j aus Gl. A44. Das System ist iterativ zu lösen. Als Schätzwert für n_i gibt MORLEY

$$n_i = \left(\sum n_i \right) e^{\left(\sum_j \lambda_j a_{i,j} - \frac{G_i^\ominus}{RT} - \ln P \right)} \quad (\text{A47})$$

an [110].

Diese iterativen Berechnungen werden mittels des Computerprogramms *gasEQ* von MORLEY ausgeführt [109]. Stickstoff wird nicht berücksichtigt.

⁵² Für die Gasphase werden die Gaskomponenten (ausschließlich des Stickstoffs) angesetzt, für die Feststoffphase werden die Elemente Kohlenstoff (als Graphit), Wasserstoff und Sauerstoff in elementarer Form angesetzt.

A.4 Entwurfszeichnungen

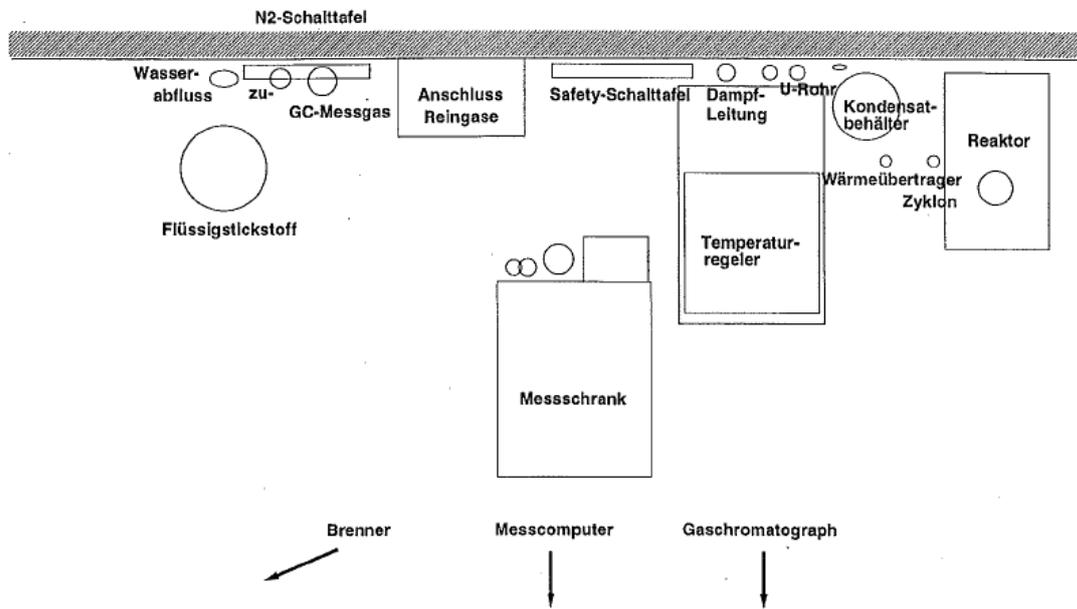


Abbildung A-4.1: Aufbau des Versuchsstandes

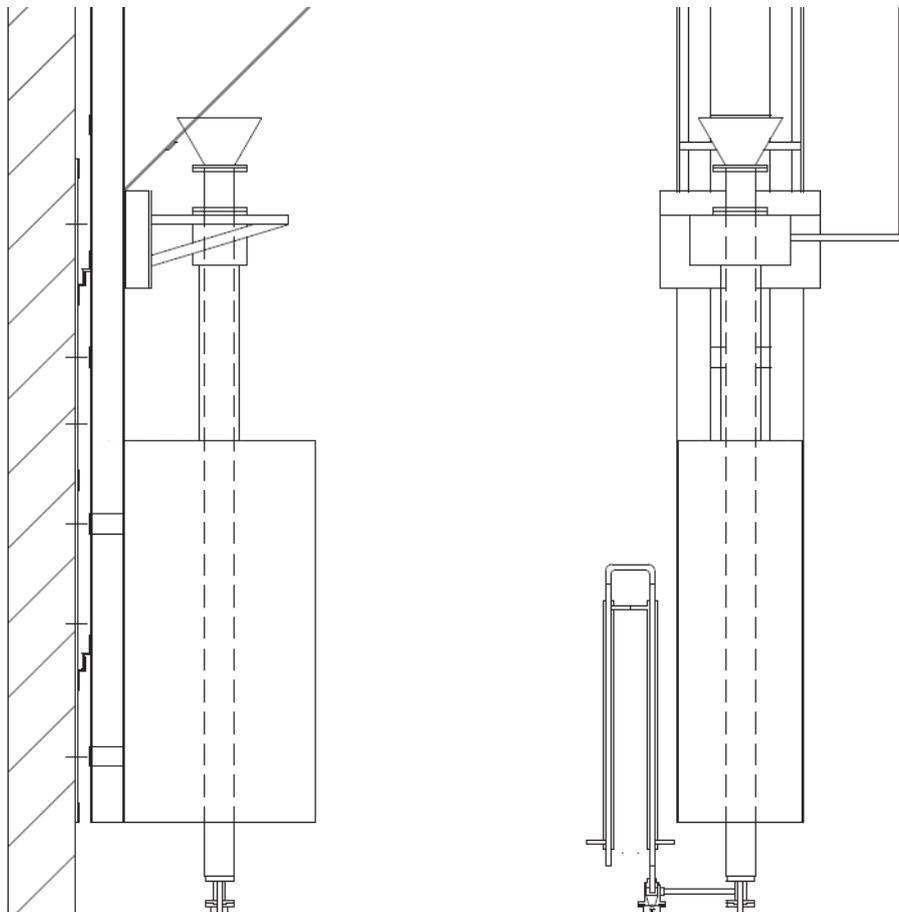


Abbildung A-4.2: Ansicht des Versuchsreaktors

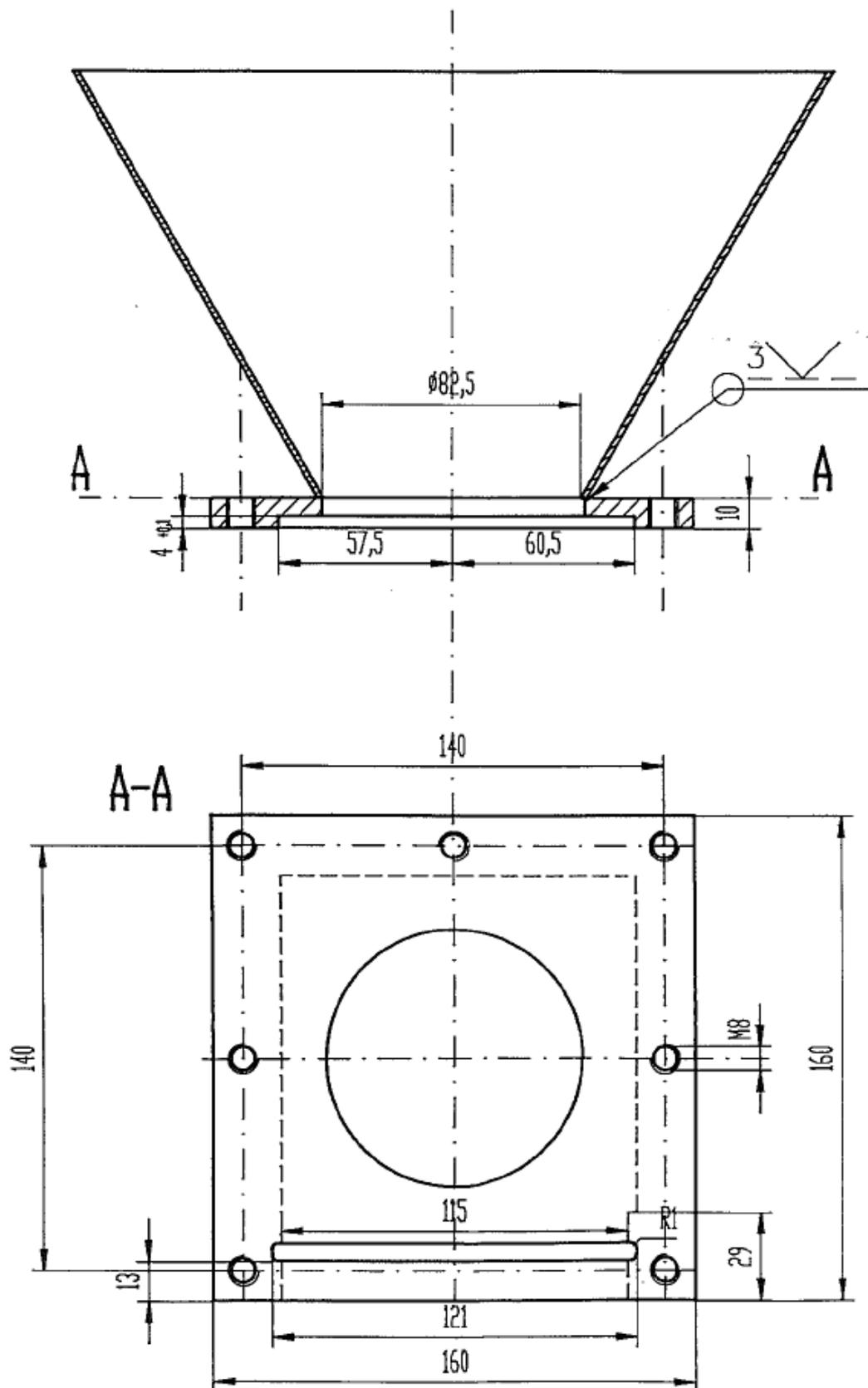


Abbildung A-4.3: Vorlagetrichter

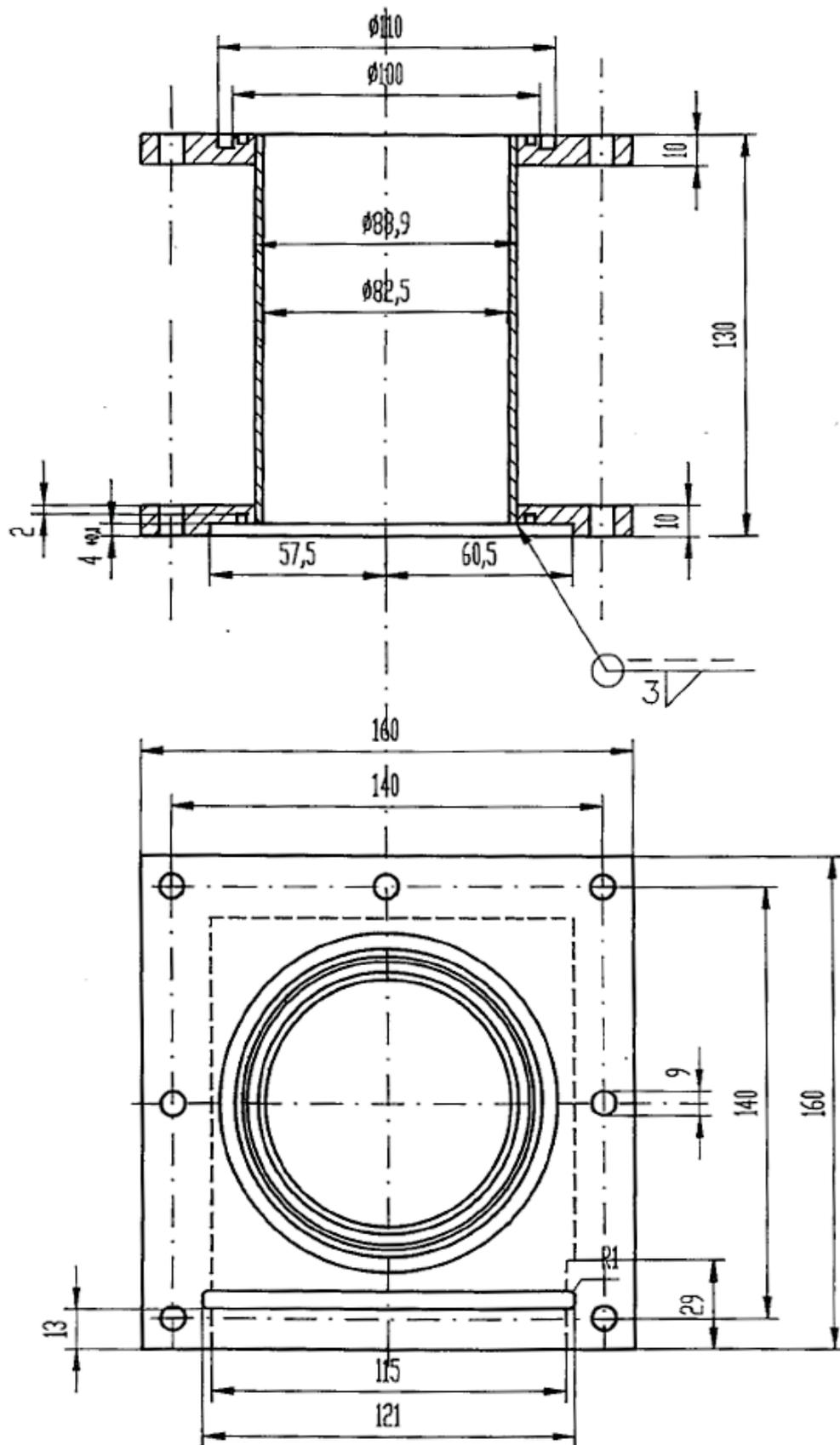


Abbildung A-4.4: Schleusenrohr

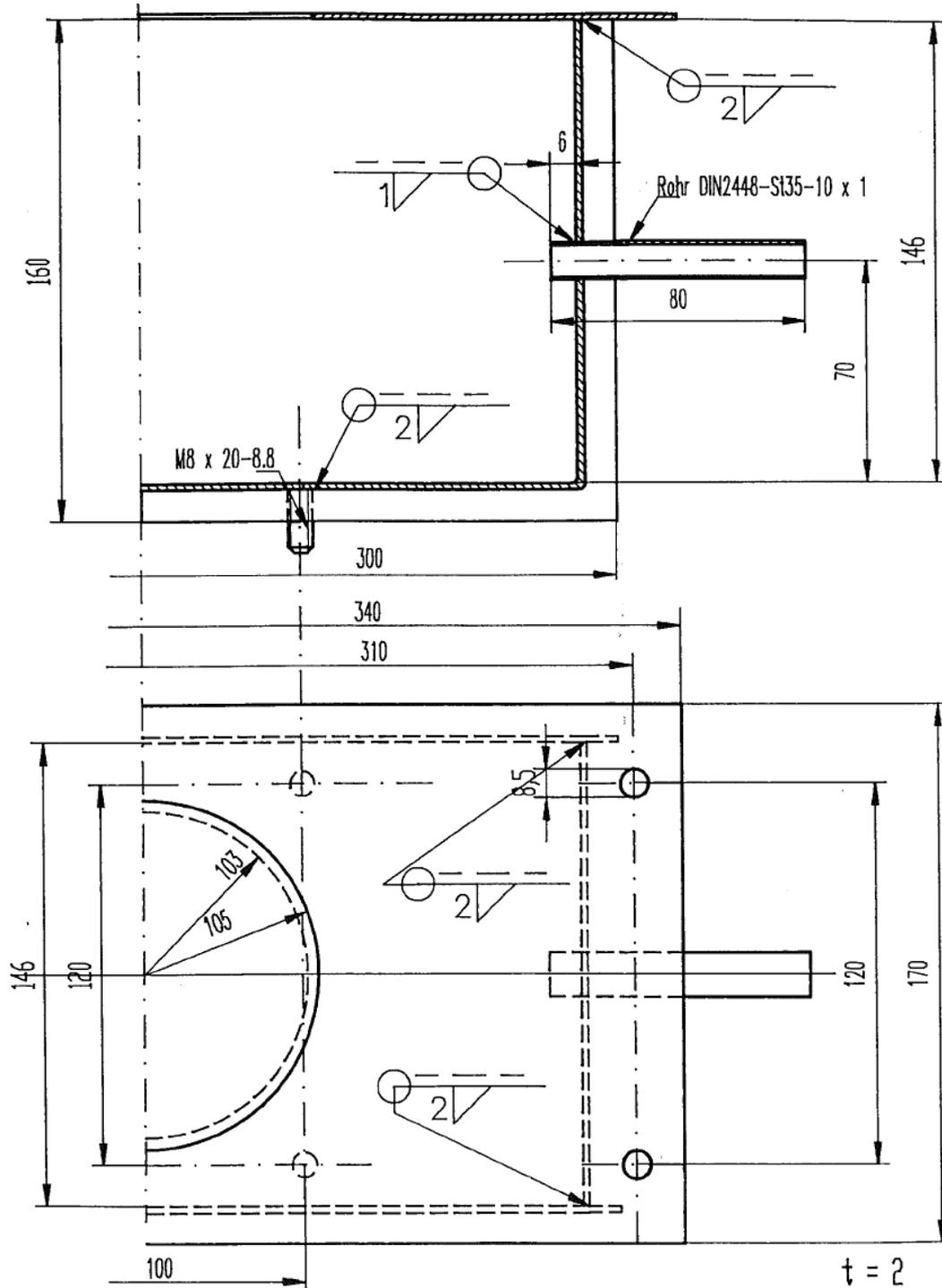


Abbildung A-4.5: Heizgasableitung

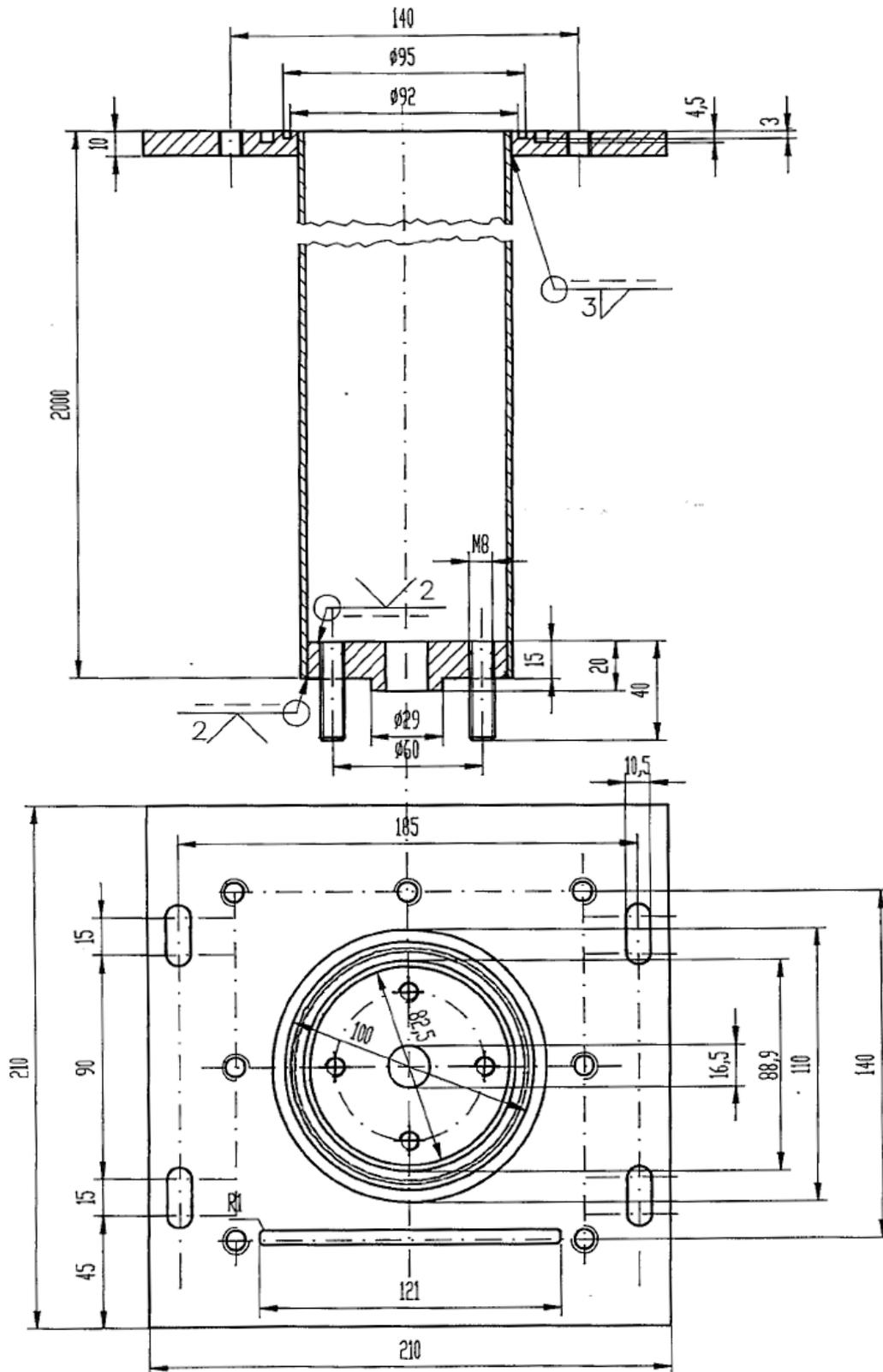


Abbildung A-4.7: Reaktorrohr

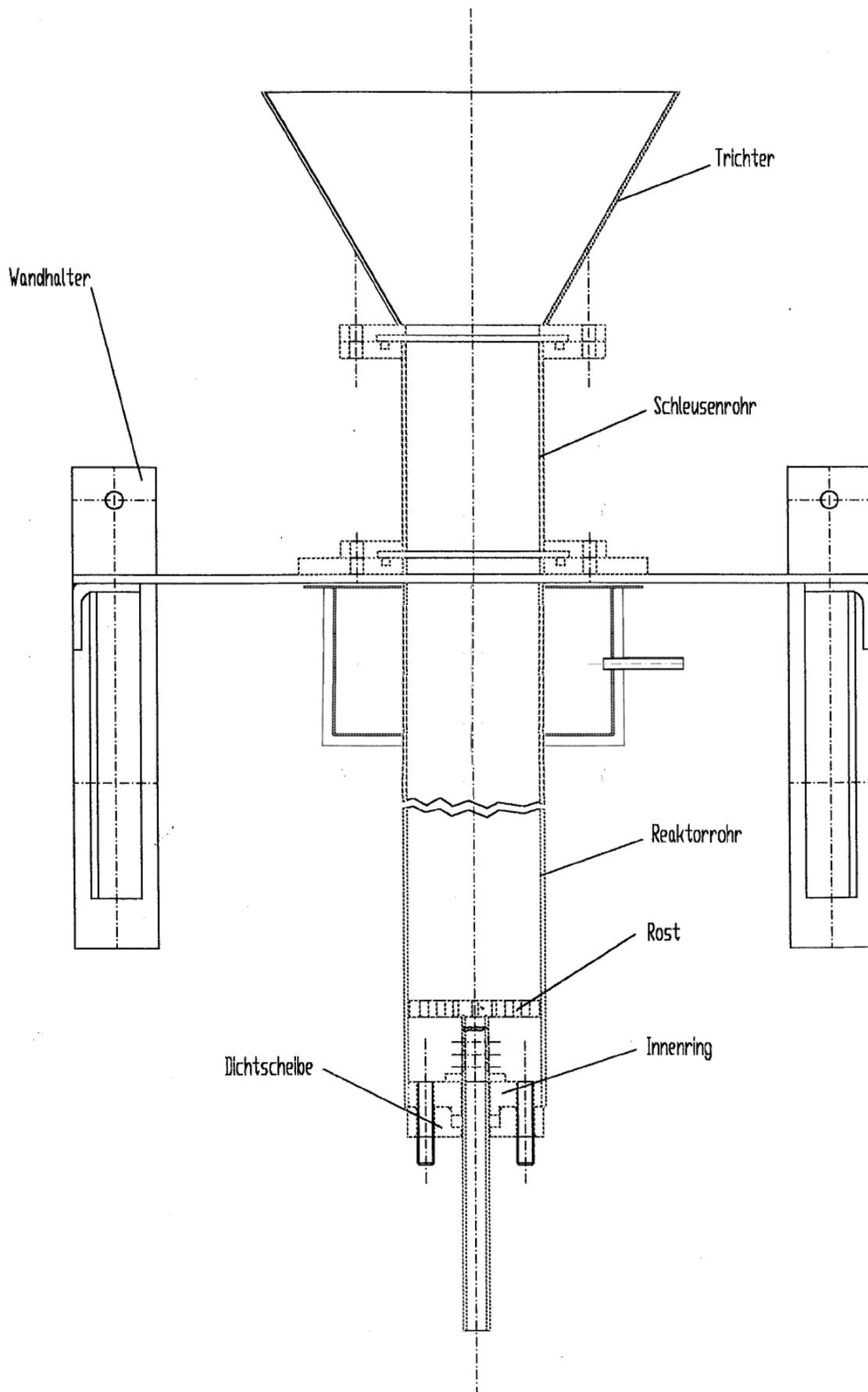


Abbildung A-4.8: Reaktor mit Aufhängung

A.5 Daten der Modellierung

Tabelle A-5.1: Elementaranalyse der Biomasse

Biomasse	$m_{C,waf} / \%$	$m_{H,waf} / \%$	$m_{N,waf} / \%$	$m_{O,waf} / \%$	Quelle
Buche	48,43	6,06	0,12	45,40	[52]
Buchenholzkohle	85,64	3,07	0,32	8,97	
Buchenholzteer	58,91	5,87	0,01	35,21	
Maissilage	46,35	6,37	1,44	45,84	[70]
Maissilagenkohle	76,22	2,78	1,4	7,32	
Maissilagenteer	52,51	7,45	0,70	39,34	

Tabelle A-5.2: Kurzanalyse und Schüttungseigenschaften der untersuchten Biomasse

Biomasse	w_{an}	a_{wf}	f_{waf}	$\rho_{bulk} / \frac{kg}{m^3}$	Ψ_{bulk}	d_p / m	Quelle
Buche	0,0584	0,0051	0,8549	260	0,42	7,5E-03	[52]
Buchenholzkohle	0,0655	0,0893	0,0889	160	0,42	3,75E-03	
Maissilage	0,0727	0,0319	0,8465	130	0,8	1,00E-03	[70]
Maissilagenkohle	0,0	0,0546		65	0,8	5,00E-04	

Tabelle A-5.3: Ergebnisse des Schwelversuchs

Biomasse	m_{bio} / g	w_{bio}	$w_{Pyrolysat}$	w_{Wasser}	$w_{Teer,Oel}$	w_{Gas}
Buche	35,02	0,0553	0.2675	0.3374	0.2853	0.1891
Maissilage	37,03	0,0724	0.2923	0.2923	0.2012	0.1706

Tabelle A-5.4: Gaszusammensetzung des Gases des Schwelversuchs

Biomasse	x_{CO}	x_{CO_2}	x_{CH_4}	x_{H_2}	x_{H_2O}	x_{N_2}	$x_{C_2H_4}$
	$x_{C_2H_6}$	$x_{C_3H_6}$	$x_{C_3H_8}$	$x_{C_4H_8}$	$x_{C_4H_{10}}$	$x_{C_5H_{10}}$	$x_{C_5H_{12}}$
Buche	0.3127	0.4631	0.0807	0.0079	0.0003	0.1180	0.0022
	0.0106	0.0016	0.0019	0.0	0.0	0.0010	0.0
Maissilage	0.2309	0.2490	0.0572	0.0111	0.0203	0.4033	0.0046
	0.0137	0.0039	0.0019	0.0	0.0017	0.0	0.0

Tabelle A-5.5: Kinetische Daten für die Vergasung von biomassestämmiger Kohle

Biomasse	k_{0,H_2O} $\frac{1}{s}$	E_{A,H_2O} $\frac{kJ}{kg}$	n_{H_2O} 1	k_{0,H_2O} $\frac{1}{s}$	E_{A,H_2O} $\frac{kJ}{kg}$	n_{H_2O} 1	Quelle
Buchenholzkohle	2,66E+04	166759	0,6685	1,28E+05	186510	0,5194	[52]
Torfkohle	8,50E+04	169000	0				[131]

Als Oberflächenrauigkeit wird $2,50^{-6} m$, als Wärmeleitfähigkeit des Stahls wird $26 \frac{W}{mK}$ angenommen. Als Emissionskoeffizienten werden für das Pyrolysat 0,95, für den Rohrofen 0,8 und den Reaktors 0,92 angenommen.



