

Technische Universität München
Lehrstuhl für Energiesysteme

Flugstromvergasung hydrothermal karbonisierter Biomasse mit Luft

Dipl.-Ing. Univ. Ludwig Thomas Briesemeister

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen
der Technischen Universität München zur Erlangung des
akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. phil. Klaus Bengler
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff
2. Prof. Dr.-Ing. Matthias Gaderer

Die Dissertation wurde am 28.09.2017 bei der Technischen
Universität München eingereicht und durch die Fakultät für
Maschinenwesen am 01.02.2018 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energiesysteme der Technischen Universität München. Die Forschungstätigkeiten erfolgten weitgehend im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Projektes FLUHKE (FKZ 03KB074B) in Zusammenarbeit mit der SunCoal Industries GmbH.

Zur Durchführung und zum Gelingen dieser Arbeit haben verschiedene Personen beigetragen, bei denen ich mich bedanken möchte.

Mein erster Dank gilt Prof. Hartmut Spliethoff für die Möglichkeit am Lehrstuhl zu arbeiten und die Betreuung meiner Promotion. Er ermöglichte eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und förderte durch sein Vertrauen die Umsetzung eigener Ideen. Meinem Zweitprüfer Prof. Matthias Gaderer und Sebastian Fendt möchte ich dafür danken, dass sie als FLUHKE-Projektleiter immer als Ansprechpartner für mich da waren. Auch bezüglich außerfachlicher Belange erinnere ich mich gern an die Zusammenarbeit. Weiterhin gilt mein Dank Prof. Bengler für den Vorsitz in der Prüfungskommission.

Für die Aufrechterhaltung der täglichen Motivation sind die Mitarbeiter der entscheidende Faktor. Ich möchte allen Mitarbeitern des Lehrstuhls danken. Besonders hervorheben möchte ich meinen ehemaligen Diplomarbeitsbetreuer Stefan Herrmann dafür, dass er mich am Lehrstuhl erst ermöglicht hat. Ein großes Dankeschön gebührt meinem ehemaligen Bürokollegen Stefan Halama. Sowohl was das fachliche Grundgerüst dieser Arbeit anbelangt, als auch diverse Themen rund um Musik und Familie, habe ich sehr viel von ihm lernen können. Den handwerklichen (und damit überwiegenden) Teil dieser Promotion habe ich vor allem mit Michael Kremling durchgeführt. Durch seine Erfahrung und Organisation hat er etwas Ordnung in meine Arbeitsweise gebracht und so die erfolgreiche Umsetzung des BOOSTER überhaupt erst ermöglicht. Kristina Speth danke ich für zahlreiche schöne Momente und ihre Freundschaft. Für ihre uneingeschränkte Hilfsbereitschaft und die Unterstützung beim Umgang mit diversen Versuchsanlagen möchte ich Felix Fischer und Florian Kerscher danken. In besonderem Maße um das humoristische Klima am Lehrstuhl hat sich Gerrit Schatte verdient gemacht, danke dafür.

Für die Korrektur dieser Arbeit danke ich Michael Kremling, Kristina Speth und Philipp Johne. Letzterem wünsche ich zudem viel Erfolg bei den weiterführenden Arbeiten mit dem BOOSTER.

Eine großartige Bereicherung war die LES-Band unter Leitung von Kapellmeister Stefan Halama. Ich möchte allen Mitgliedern, inklusive Prof. Spliethoff, für ihren Beitrag dazu danken und hoffe, dass es die Band noch lange geben wird.

Ohne die engagierte Mitarbeit von zahlreichen Studenten wäre diese Arbeit nicht in dem Umfang möglich gewesen. Stellvertretend möchte ich mich bei Roland Balint, Simon Bäßler, Felix Hiesinger, Florian Rieger, Pascal Schwab und Martijn van Stiphout bedanken.

Dem Werkstattpersonal des Lehrstuhls, besonders Albert Daschner, Jürgen Knösch und Robert Riss, möchte ich für ihren Einsatz beim Aufbau der Versuchsanlage und bei kurzfristigen Rettungsaktionen danken. Durch sie konnte ich neben der wissenschaftlichen auch noch eine handwerkliche Ausbildung genießen. Für die Bearbeitung von zahlreichen Laborproben, die gute Laune und die stete Hilfsbereitschaft möchte ich dem Laborteam um Andrea Hartung danken.

Jede noch so komplizierte bürokratische Angelegenheit konnte durch die geduldige und engagierte Arbeit des Sekretariats bewältigt werden. Dafür möchte ich Brigitte Demmel, Xiaolu Pei, Martina Rath und Heike Winter danken.

Einen besonderen Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen, die mir das Studium in München ermöglicht haben und auch davor die richtigen Weichen gestellt haben, dass es überhaupt so weit kommen konnte.

Während des Studiums und der Promotion konnte ich mich immer auf meine Freunde verlassen, die auch den richtigen Ausgleich neben dem universitären Leben schufen, wofür ich mich bedanken möchte.

Der letzte und größte Dank geht an meine Freundin Louise, die mich hat machen lassen und mir dabei die beste Unterstützung war. Ich freue mich auf unsere gemeinsame Zukunft mit Lilly.

München, im September 2017

Kurzfassung

Die thermochemische Vergasung ermöglicht die Umwandlung fester Biomasse in ein vielseitig nutzbares Produktgas. Für Biomasse werden dafür bisher hauptsächlich Festbett- und Wirbelschichtvergaser verwendet. Dabei ist das größte technologische Problem die Entstehung von Teeren, die aus der Biomassestruktur entstehen, im Produktgas vorliegen und kondensieren können. Bei der Vergasung im Flugstrom werden hingegen prozessbedingt deutlich höhere Temperaturen erreicht, die zu einer thermischen Zersetzung der Teere führen. Die Flugstromvergasung wird industriell bisher hauptsächlich zur Vergasung fossiler Kohlen in Verbindung mit Syntheseprozessen angewandt, wofür reiner Sauerstoff benötigt wird. Für die dezentrale Biomassevergasung ist hingegen Luft als Vergasungsmedium zu bevorzugen, was zu einer Verringerung der Prozesstemperaturen führt. Dies kann zu einem unvollständigen Umsatz von Brennstoff und Teeren führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird sowohl das Umsatzverhalten des Brennstoffs als auch die Teerentstehung im Flugstromvergaser, unter besonderer Berücksichtigung der Vergasungsbedingungen bei Verwendung von Luft, untersucht. Hierzu werden Pyrolyse- und Vergasungsversuche mit verschiedenen hydrothermal karbonisierten Biomassen (HTC Biokohlen) in einem labormaßstäblichen Flugstromreaktor durchgeführt. Es werden Einflüsse von Temperatur, Stöchiometrie und Verweilzeit auf die Partikelmorphologie, den Umsatz und die Gaszusammensetzung analysiert. Die Teerbeladung wird mittels solid-phaseadsorption (SPA-Methode) untersucht. Um die Reaktionskinetik der Brennstoffe zu untersuchen, werden Pyrolysekokse mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht und Modellparameter zur Beschreibung der Koksreaktion mit CO_2 , H_2O und O_2 abgeleitet. Es zeigt sich, dass die Biokohle im Vergleich zu fossiler Braunkohle, abhängig vom Einsatzmaterial der HTC, eine ähnliche oder geringere Reaktivität aufweist, was auf einen verminderten katalytischen Effekt der Asche zurückzuführen ist.

Neben den grundlegenden Untersuchungen werden Vergasungsversuche mit einem autotherm betriebenen Flugstromvergaser unter mit großtechnischen Anlagen vergleichbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt. Das Betriebsverhalten des Vergasers wird bei Variation von Luft- und Dampfzugabe untersucht. Dabei werden brennstoffspezifisch optimale Betriebsparameter hinsichtlich

des Umsatzes, des Kaltgaswirkungsgrades und der Teerbelastung bestimmt. Es werden maximale Kaltgaswirkungsgrade von ca. 60 % und Kohlenstoffumsätze von über 90 % erreicht. Im Vergleich zu reiner Luftvergasung bewirkt eine begrenzte Zugabe von Dampf eine Verbesserung des Prozesses. Die Teerbelastung kann durch Optimierung des Betriebes soweit reduziert werden, dass die direkte Anbindung eines Gasmotors ohne zusätzliche Teerentfernung möglich wäre. Insgesamt zeigen die experimentellen Untersuchungen, dass HTC Biokohle bezüglich der physikalischen (Förderbarkeit, Dichte etc.) und verfahrenstechnischen Eigenschaften (Heizwert, Reaktivität etc.) sehr gut für die Flugstromvergasung geeignet ist.

Mit den durch die experimentellen Arbeiten gewonnenen Koksanalysedaten werden einfache Modelle zur Oberflächen- und Dichteentwicklung des Kokes während der Vergasung validiert. Darauf aufbauend erfolgt ein Vergleich der Messdaten der autothermen Vergasung mit einem 1D-Einzelpartikelmodell. Als wesentliche Limitierungen stellen sich dabei die Nichtberücksichtigung einer Partikelverteilung, die ungenaue Berücksichtigung von thermischen Verlusten sowie die Vernachlässigung von entstehendem Methan dar. Trotz dieser Einschränkungen wird mit dem Modell insgesamt eine gute Übereinstimmung von Messdaten und Simulation hinsichtlich Gaszusammensetzung und Umsatz erreicht. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen damit, dass die Anwendbarkeit von ursprünglich für fossile Brennstoffe entwickelten Vergasungsmodellen auf Biokohlen aus der HTC grundsätzlich gegeben ist.

Schlagwörter: Flugstromvergasung, Biomasse, hydrothermale Karbonisierung, Teere, Reaktionskinetik, Umsatz, Modellierung

Abstract

Thermochemical gasification of solid biomass allows for the generation of syngas that has a wide range of applications. For biomass, mainly fixed or fluidized bed gasifiers are used. In this context, the generation of tars is the main technological problem. Tars are formed through the decomposition of the biomass structure, remain in the syngas and can condense due to their high dew point temperatures. In contrast, entrained flow gasifiers operate at considerably higher temperatures that cause a thermal cracking of tar compounds. So far, entrained flow gasification on an industrial scale is mainly applied for the gasification of fossil coals in the context of synthesis processes, which requires gasification with pure oxygen. However, for decentralized biomass gasification applications, preferably air is used as the gasifying agent, which causes a reduction of the gasifier temperatures. This, in turn, can result in an incomplete conversion of the fuel and tars.

Therefore, this work focuses on the conversion behavior of fuel and tars in entrained flow gasifiers with particular consideration of the reaction conditions relevant for the use of air as gasifying agent. Pyrolysis and gasification experiments are performed in a lab-scale entrained flow reactor using different biomasses that are pretreated by hydrothermal carbonization (HTC biocoals). Influences of temperature, stoichiometry and residence time are investigated on their effect on particle morphology, conversion and gas composition. Tar loading in the syngas is measured using solid-phase-adsorption (SPA method). In order to investigate the reaction kinetics of the fuels, char samples from pyrolysis experiments are applied to a thermogravimetric analyzer (TGA). Thereby, model parameters describing the intrinsic char reaction in CO₂, H₂O and O₂-atmosphere are derived. Results show that the reactivity of biocoal depends on the HTC feedstock and is similar to or lower than that of fossil lignite. Lower reactivity mainly results from a reduced catalytic effect of the fuel ash.

Besides the fundamental investigations, gasification experiments are performed under reaction conditions representative for industrial gasification by using an autothermal gasifier. By varying the air-to-fuel equivalence ratio and the water steam addition as the main operating parameters, the gasifier performance is evaluated. Thereby, optimum fuel specific operating parameters are derived in regard to conversion, cold gas efficiency and tar loading. Achieved maximum

cold gas efficiencies are around 60 %, carbon conversion is above 90 %. Compared to gasification with air, a limited amount of additional steam improves the process. By optimization of the operating parameters, the tar loading is reduced to such an extent that a direct application of the syngas in a gas engine would be possible without the need for an additional tar separation. Overall, the experimental investigations show that biocoals from HTC are well-suited for the entrained flow gasification in terms of physical (conveying properties, density, etc.) and gasification (heating values, reactivity, etc.) properties.

Char analysis data derived from the experimental trials are used for the validation of simple models describing the char surface area and density evolution during gasification. On this basis, experimental gasification results are compared to a 1D-single-particle model of the autothermal gasification. The main model restrictions are the simplification of a particle size distribution as a single particle diameter, a simplified consideration of thermal losses and the neglect of the possible methane formation. However, despite these limitations, the model results are in good accordance to the experimental results regarding to gas composition and conversion. The results of this work therefore show that simulation models developed for gasification of fossil fuels are also suitable to describe the gasification behavior of biocoals from HTC.

Keywords: entrained flow gasification, biomass, hydrothermal carbonization, tars, reaction kinetics, conversion, modeling

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis.....	XVII
Abkürzungen und Nomenklatur	XIX
1 Einleitung und Motivation.....	1
1.1 Aktueller Status der Energieerzeugung	1
1.2 Herausforderungen bei der Biomassevergasung	3
1.3 Gliederung der Dissertation	4
2 Biomasseaufbereitung und -vergasung.....	7
2.1 Der Feststoff Biomasse als Energieträger	8
2.2 Vorbehandlungsmöglichkeiten von Biomasse.....	10
2.2.1 Hydrothermale Karbonisierung (HTC)	10
2.2.2 Torrefizierung und Pyrolyse.....	13
2.3 Vergasung von Biomasse	14
2.3.1 Vergaserkonzepte.....	16
2.3.2 Teerproblematik	22
3 Thermochemische Vergasung fester Brennstoffe	31
3.1 Grundlagen.....	31
3.1.1 Heterogene Vergasungsreaktionen	32
3.1.2 Homogene Vergasungsreaktionen	33
3.2 Pyrolyse.....	36
3.2.1 Pyrolyseprodukte	36
3.2.2 Auswirkungen auf Kokseigenschaften	39
3.3 Koksumsatz.....	44
3.3.1 Reaktionsregime	45

3.3.2	Reaktionskinetik des Kokeses	47
3.3.3	Partikelentwicklung mit dem Umsatz	54
4	Forschungsbedarf, Ziele und Methodik	59
5	Versuchsprogramm und Auswertemethoden	63
5.1	Verwendete Versuchsanlagen und Messtechnik.....	63
5.1.1	Laboranalytik.....	63
5.1.2	Atmosphärische Thermowaage.....	65
5.1.3	Elektrisch beheizter Flugstromreaktor BabiTER	66
5.1.4	Autothermer Flugstromvergaser BOOSTER.....	68
5.1.5	Messtechnik.....	75
5.2	Charakterisierung der verwendeten Brennstoffe	79
5.3	Bestimmung von Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad.....	83
5.4	Versuchsprogramm.....	87
5.4.1	BabiTER.....	87
5.4.2	BOOSTER	89
6	Experimentelle Untersuchung zur Flugstromvergasung.....	95
6.1	Grundlagenuntersuchungen zur Flugstromvergasung fester Brennstoffe.....	95
6.1.1	Ergebnisse BabiTER.....	95
6.1.2	Ergebnisse atmosphärische Thermowaage	111
6.2	Untersuchung der autothermen Flugstromvergasung.....	118
6.2.1	Einfluss der Variation der Luftzahl.....	118
6.2.2	Einfluss der Variation der Dampfzugabe	131
6.2.3	Partikelentwicklung	136
7	Modellierung der autothermen Flugstromvergasung	141
7.1	Modellierung des Partikelverhaltens.....	141
7.1.1	Validierung der Partikel-Oberflächenentwicklung.....	141
7.1.2	Validierung der Entwicklung von Partikeldichte und - durchmesser	145
7.2	1D-Modellierung der autothermen Vergasung.....	149

7.2.1	Validierung des empirischen Vergasermodells.....	153
7.2.2	Validierung des detaillierten Vergasermodells.....	157
7.2.3	Optimierung ausgewählter Betriebsparameter.....	164
8	Zusammenfassung und weiterer Forschungsbedarf.....	169
8.1	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	169
8.1.1	Experimentelle Untersuchung des Vergasungsverhaltens .	169
8.1.2	Teerentwicklung.....	171
8.1.3	Modellierung und Simulation.....	172
8.2	Weiterer Forschungsbedarf.....	174
8.2.1	Experimentelle Arbeiten.....	174
8.2.2	Modellierung der autothermen Vergasung.....	176
	Literaturverzeichnis.....	177
	Anhang A Teermessungen BabiTER.....	193
	Anhang B Fehlerbetrachtung.....	197
	Anhang C Betriebspunkte BOOSTER.....	201
	Anhang D Teerentwicklung BOOSTER.....	207
	Anhang E Dosierverhalten Brennstoffe.....	209
	Anhang F Validierung 1D-Modell.....	211

Abbildungsverzeichnis

2.1:	Schematischer Aufbau einer Zellwand aus den einzelnen Bestandteilen der Lignocellulose nach [18].....	9
2.2:	Van-Krevelen-Diagramm mit Darstellung der Geraden für die Dehydratisierung und Decarboxylierung sowie die Entwicklungslinien der hydrothermalen Karbonisierung von Glucose	11
2.3:	Schematische Darstellung der technischen Umsetzung der Prozesskette zur Aufbereitung von Biomasse mittels HTC	13
2.4:	Schematische Darstellung der technischen Umsetzung der Prozesskette zur Aufbereitung von Biomasse mittels Torrefizierung [46]	14
2.5:	Grundprinzip der Biomassevergasung	15
2.6:	Funktionsprinzip der verschiedenen Vergaserbauarten mit schematisch angedeuteten Temperaturverläufen des Gases.....	17
2.7:	Spezifische Flugstromvergaserbauarten für die Vergasung mit Luft	20
3.1:	Schematische Darstellung des autothermen Vergasungsprozesses staubförmiger Brennstoffe im Flugstrom.....	32
3.2:	Temperaturabhängigkeit der Gaszusammensetzung (Symbole) nach 2 s Verweilzeit im Vergleich mit chemischem Gleichgewicht (Linien) nach Dufour et al. [95]; Gaszusammensetzung am Einlass [Vol.-%]: $\text{CH}_4 = 14$, $\text{H}_2\text{O} = 25$, $\text{CO} = 19$, $\text{H}_2 = 16$, $\text{CO}_2 = 14$, Rest Ar/N ₂	34
3.3:	Einfluss von λ auf die simulierte Produktausbeute und Austrittstemperatur bei thermodynamischem Gleichgewicht und adiabaten Bedingungen für die autotherme O ₂ -Vergasung von Holz bei 6 bar _g ; Daten aus Weiland et al. [96]	35
3.4:	Temperaturabhängige Verteilung gasförmiger Pyrolyseprodukte für verschiedene Biomassen nach Zanzi et al. [101]	37
3.5:	Veröffentlichte Daten zum Q-Faktor für verschiedene Braunkohlen ○ [99], □ [104] und Steinkohle △ [99].....	38
3.6:	REM Bilder von Oliventrestern vor (links) und nach der Pyrolyse bei 500 °C (Mitte) und bei 800 °C (rechts) [111].....	40
3.7:	Modell der Gas-Feststoff-Interaktion.....	44

3.8:	Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate und die jeweilige Gaskonzentration innerhalb des Partikels nach [1,52]	46
3.9:	Modell der Porenentwicklung im porösen Partikel nach Bhatia und Perlmutter [146]	55
3.10:	Vergleich der Umsatzentwicklung des RPM für verschiedene Strukturparameter mit dem shrinking core model ($k = 1/3$)	56
4.1:	Vereinfachtes Versuchsprogramm zur reaktionskinetischen Charakterisierung von Brennstoffen für die Flugstromvergasung mit Luft	62
5.1:	Prinzipskizze Thermowaage	65
5.2:	Vereinfachtes Fließbild des elektrisch beheizten Flugstromreaktors BabiTER.....	67
5.3:	Vereinfachtes Fließbild des autothermen Flugstromvergasers BOOSTER.....	69
5.4:	Schnittbild durch den Reaktor mit seitlicher Ansicht (oben) und Draufsicht in Höhe der gestrichelten Linie (unten)	71
5.5:	Brennerspitze mit Abmessungen [mm] (links) und beispielhafte Aufteilung der Luftströme bei λ -Variation mit 70 kW Brennstoffleistung (rechts)	72
5.6:	WinCC-Benutzeroberfläche (Hauptansicht) der Anlagensteuerung des BOOSTER.....	74
5.7:	Schematische Darstellung der SPA-Probenahme (links) und des Vorgehens zur Teeranalyse (rechts).....	77
5.8:	Van-Krevelen-Diagramm der verwendeten Brennstoffe vor (offene Symbole) und nach der HTC; Darstellung nach [154]	81
5.9:	Aschebestandteile der verwendeten Brennstoffe aus der RFA-Analyse	81
5.10:	Partikelgrößenverteilung (links) und Ascheschmelzverhalten der Brennstoffe (rechts)	82
5.11:	Vergleich des Stickstoffanteils im Produktgas gemessen mit beiden Messverfahren.....	87
5.12:	Zeitlicher Verlauf einer Flammeninstabilität (von links nach rechts) bei RBK und $\lambda=0,5$ mit der Brennermündung jeweils oben	91
5.13:	Zeitlicher Temperaturverlauf entlang der Reaktorhöhe bei konstantem Betriebspunkt ohne elektrische Heizung mit RBK und $\lambda = 0,4$	92
6.1:	Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Flüchtigengfreisetzung (Q -Faktor).....	96

6.2:	Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Zusammensetzung des Pyrolysegases aus BUC.....	97
6.3:	Vergleich der Pyrolysegaszusammensetzung bei 1.100 °C und 1 s Verweilzeit.....	98
6.4:	Einfluss von Verweilzeit, Temperatur und λ auf den Umsatz bei der Vergasung von RBK.....	99
6.5:	Einfluss von Verweilzeit, Temperatur und λ auf den Umsatz bei der Vergasung von BUC.....	100
6.6:	Einfluss von Verweilzeit, Temperatur und λ auf den Umsatz bei der Vergasung von GSM.....	100
6.7:	Einfluss von Temperatur und λ auf die Zusammensetzung des Produktgases aus der Vergasung von RBK nach 1 s Verweilzeit; der N ₂ -Anteil als Summe zu 100 ist nicht dargestellt.....	101
6.8:	Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Umsatz auf die Oberflächenentwicklung von RBK bei Vergasung (links) und Pyrolyse (rechts).....	103
6.9:	Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Umsatz auf die Oberflächenentwicklung von BUC bei Vergasung (links) und Pyrolyse (rechts).....	104
6.10:	Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Umsatz auf die Oberflächenentwicklung von GSM bei Vergasung (links) und Pyrolyse (rechts).....	104
6.11:	Entwicklung der Kohlenstoffdichte des RBK-Kokses mit steigendem C-Umsatz.....	106
6.12:	Einfluss von Temperatur und λ auf Gesamtteerbeladung, aufgeteilt nach identifizierten (id.) und nichtidentifizierten (n. id.) Komponenten.....	107
6.13:	Einfluss von Temperatur und λ auf die Teerzusammensetzung bei der Vergasung von RBK.....	109
6.14:	Einfluss von Temperatur und λ auf die Teerzusammensetzung bei der Vergasung von GSM.....	109
6.15:	Einfluss von Temperatur und λ auf die Teerzusammensetzung bei der Vergasung von BUC.....	110
6.16:	Heizratenversuch (links) und isotherme Versuche (rechts) mit BUC-Restkoks in 10 Vol.-% CO ₂ -Atmosphäre mit 20 mg Probemenge.	112
6.17:	Verlauf der Reaktionsrate von BUC-Restkoks in 10 Vol.-% CO ₂ -Atmosphäre mit 20 mg Probemenge.....	113
6.18:	Auswirkung der Probemasse auf die Reaktionsrate von BUC-Restkoks in 20 Vol.-% H ₂ O bei verschiedenen Temperaturen.....	114

6.19:	Darstellung der gemessenen Reaktionsraten von BUC-Restkoks zur Bestimmung von Aktivierungsenergie in 10 Vol.-% CO ₂ (links) und Reaktionsordnung bei 850 °C (rechts).....	115
6.20:	Vergleich der O ₂ -, CO ₂ - und H ₂ O-Reaktionsraten der untersuchten Brennstoffe normalisiert auf $p_i = 0,1$ bar und 800 °C.....	117
6.21:	Einfluss von λ auf das Temperaturprofil des Reaktors für GSM (links) und OSA (rechts).....	119
6.22:	Einfluss von λ auf die erreichten Temperaturen bei T3 für alle Brennstoffe.....	120
6.23:	Einfluss von λ auf die Gaszusammensetzung bei GSM (links) und OSA (rechts).....	121
6.24:	Einfluss von λ auf die Gaszusammensetzung bei BUC (links) und MAS (rechts).....	122
6.25:	Vergleich der H ₂ /CO- und CO/CO ₂ -Verhältnisse im Produktgas für alle Brennstoffe.....	122
6.26:	Einfluss von λ auf den Heizwert des Produktgases aus GSM (links) und Vergleich der Heizwerte bei $\lambda = 0,4$ für alle Brennstoffe (rechts).....	123
6.27:	Zusammenhang Gasausbeute, Heizwert und Kaltgaswirkungsgrad am Beispiel GSM.....	124
6.28:	Einfluss von λ auf C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für OSA (links) und GSM (rechts) ausgewertet nach GTM und ATM.....	125
6.29:	Einfluss von λ auf C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für BUC (links) und MAS (rechts) ausgewertet nach GTM und ATM.....	126
6.30:	Einfluss von λ auf C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für KOM (links) und RBK (rechts) ausgewertet nach GTM und ATM.....	126
6.31:	Einfluss von λ auf C-Umsatz (links) und Kaltgaswirkungsgrad (rechts) für alle Brennstoffe ausgewertet nach der GTM außer RBK (ATM).....	127
6.32:	Einfluss von λ auf Gesamtumsatz (links) und Koksumsatz (rechts) für alle Brennstoffe ausgewertet nach der ATM.....	128
6.33:	Einfluss von λ auf Gesamtteerbeladung und Teertaupunkte (Kreise) für alle Brennstoffe nach identifizierten (id.) und nichtidentifizierten (n. id.) Komponenten.....	129
6.34:	Einfluss von λ auf den Gehalt der einzelnen gemessenen Teerbestandteile im Produktgas für OSA.....	130
6.35:	Einfluss von Π auf das Temperaturprofil des Reaktors für GSM (links) und die Temperatur T3 in der Reaktormitte für RBK, GSM und BUC (rechts) jeweils für $\lambda = 0,4$	131

6.36:	Einfluss von Π auf die Gaszusammensetzung (links) sowie die H_2/CO - und CO/CO_2 -Verhältnisse (rechts) bei GSM und $\lambda = 0,4$	132
6.37:	Einfluss von Π auf den Heizwert des Produktgases aus GSM bei $\lambda = 0,4$	133
6.38:	Einfluss von Π auf C-Umsatz (links) und Kaltgaswirkungsgrad (rechts) für RBK, GSM und BUC bei $\lambda = 0,4$ ausgewertet nach der GTM außer RBK (ATM)	134
6.39:	Einfluss von Π auf Gesamtteerbeladung und Teertaupunkte (Kreise) für RBK, GSM und BUC nach identifizierten (id.) und nichtidentifizierten (n. id.) Komponenten bei $\lambda = 0,4$; nicht verfügbare Werte sind mit (nv) gekennzeichnet.....	135
6.40:	Entwicklung der gemessenen Koksflächen aller Brennstoffe in Abhängigkeit des C-Umsatzes	137
6.41:	Entwicklung der gemessenen Kohlenstoffdichte des Kokes aller Brennstoffe in Abhängigkeit des C-Umsatzes	138
6.42:	Partikelgrößenverteilungen von Brennstoff (GSM), Pyrolysekoks (Pyr) und Koksproben mit verschiedenen Koksumsätzen (links) und die entsprechenden mittleren Durchmesser (Median) (rechts)	139
6.43:	Partikelgrößenverteilungen von Brennstoff (RBK), Pyrolysekoks (Pyr) und Koksproben mit verschiedenen Koksumsätzen (links) und die entsprechenden mittleren Durchmesser (Median) (rechts)	139
7.1:	Modellierung der Koksflächenentwicklung mit dem Umsatz nach RPM für RBK-Kokse aus BabiTER und BOOSTER.....	142
7.2:	Modellierung der Koksflächenentwicklung mit dem Umsatz nach RPM für GSM-Kokse aus BabiTER und BOOSTER	143
7.3:	Modellierung der Koksflächenentwicklung mit dem Umsatz nach RPM für BUC-Kokse aus BabiTER und BOOSTER.....	144
7.4:	Modellierung der Dichteentwicklung mit dem Umsatz für RBK-Kokse aus BabiTER und BOOSTER.....	146
7.5:	Modellierung der Dichteentwicklung mit dem Umsatz für Kokse aus dem BOOSTER.....	147
7.6:	Aufbau des 1D-Simulationsmodells nach Tremel [52]	149
7.7:	Vergleich der simulierten Verläufe des Koksumsatzes mit den gemessenen Koksumsätzen (Exp) nach Optimierung der Modellparameter für RBK.....	153
7.8:	Validierungsergebnisse des empirischen 1D-Vergasungsmodells ausgewertet nach C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für die Brennstoffe GSM (oben), RBK (Mitte) und BUC (unten)	155

7.9: Validierungsergebnis des detaillierten Vergasungsmodells für GSM hinsichtlich Gaszusammensetzung, C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad bei λ -Variation 158

7.10: Validierungsergebnis des detaillierten Vergasungsmodells für BUC (oben) und RBK (unten) hinsichtlich Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad bei λ -Variation 159

7.11: Validierungsergebnis des detaillierten Vergasungsmodells für GSM hinsichtlich Gaszusammensetzung, C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad bei Π -Variation und $\lambda = 0,4$ 161

7.12: Simulierter Verlauf von Temperatur (durchgezogene Linie) und Koksumsatz (gestrichelt) entlang der Reaktorlänge für GSM bei Π -Variation und $\lambda = 0,4$ 162

7.13: Sensitivitätsanalyse der Modellparameter des detaillierten Vergasungsmodells für GSM bei $\lambda = 0,45$ in Bezug auf den C-Umsatz 163

7.14: Einfluss der kombinierten Variation von λ und Π auf den simulierten C-Umsatz (links) und Kaltgaswirkungsgrad (rechts) für GSM bei 100 °C Einlasstemperatur 165

7.15: Einfluss der kombinierten Variation von λ und der Gemisch-Einlasstemperatur auf den simulierten C-Umsatz (links) und Kaltgaswirkungsgrad (rechts) für GSM ohne Dampfzugabe 166

B.1: Darstellung der Zusammensetzung der Gesamtfehler von λ , Kaltgaswirkungsgrad und C-Umsatz aus den Einzelfehlern Δ der Messgrößen für den Betriebspunkt GSM $\lambda = 0,45$ am BOOSTER ... 198

D.1: Zusammenhang von Gesamtteergehalt und Methangehalt im Produktgas für alle Brennstoffe und Betriebspunkte 207

D.2: Zusammenhang von Gesamtteergehalt und Wandtemperatur in Reaktormitte (T3) für alle Brennstoffe und Betriebspunkte 208

E.1: Darstellung der Brennstoffe im Geldart-Diagramm (links) sowie der mittleren Beladung μ für alle Brennstoffe am BOOSTER (rechts). 210

F.1: Validierungsergebnisse des empirischen 1D-Vergasungsmodells ausgewertet nach C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für die Brennstoffe KOM (oben), MAS (Mitte) und OSA (unten) 211

Tabellenverzeichnis

2.1:	Übersicht Potenzial und Nutzungsgrad relevanter heimischer Biomassen in Deutschland; Daten aus [15–17] mit Zeitbezug zwischen 2010-2012.....	8
2.2:	Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin an der Biomassestruktur ausgewählter Biomassen; Daten nach [15,18].....	9
2.3:	Einfluss der HTC auf wichtige Brennstoffeigenschaften in Bezug auf Biomasse.....	12
2.4:	Prozessbedingungen und Produktausbeuten [Ma.-%] verschiedener Pyrolyseprozesse aus der Holzpyrolyse nach [44].....	13
2.5:	Minimale Anforderungen an Produktgase für unterschiedliche Anwendungen [15]	15
2.6:	Typische Gaszusammensetzungen und Prozesswerte bei Vergasung mit unterschiedlichen Vergasungsmedien [1,9,10,50,53–55].....	18
2.7:	Teerklassen nach Evans und Milne [12,74]	23
2.8:	Einteilung der Teere nach dem Klassensystem des ECN [76]	24
2.9:	Teergehalte in Produktgasen verschiedener Vergasungskonzepte in [g/Nm ³]; Daten aus [1,12,15,74,86]	27
2.10:	Tendenzielle Einflüsse der einzelnen Prozessparameter auf den Teergehalt und die relative Teerzusammensetzung nach [85–88,91]	29
3.1:	Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Kokseigenschaften nach Di Blasi [97]	43
3.2:	Relative intrinsische Koksreaktionsraten verschiedener Koksbezo-gen auf die Rate der Boudouard-Reaktion	48
3.3:	Veröffentlichte Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen für die relevanten Koksreaktionen mit H ₂ O, CO ₂ und O ₂	50
5.1:	Übersicht der hauptsächlich verwendeten Gasanalytik.....	76
5.2:	Übersicht der kalibrierten Teerkomponenten mit Zuordnung nach ECN-Klassensystem und Angabe des minimalen Konzentrationslimits.....	78
5.3:	Übersicht relevanter vergasungstechnischer Eigenschaften der verwendeten Brennstoffe (an)	80

5.4:	Qualitativer Vergleich der Brennstoffeignung für die Anwendung der Ash-Tracer-Methode.....	85
5.5:	Übersicht der BabiTER-Versuche.....	88
5.6:	Übersicht der BOOSTER-Versuche.....	90
6.1:	Zusammenfassung der Pyrolyseergebnisse bei 1.100 °C und 1 s Verweilzeit.....	107
6.2:	Intrinsische Kinetikdaten der untersuchten Pyrolysekokse.....	116
7.1:	Modellparameter des RPM zur Oberflächenentwicklung bei Auswertung der BabiTER-Versuche; BOOSTER-Werte in Klammern.....	144
7.2:	Parameter des Modells zur Beschreibung der Dichteentwicklung mit dem Koksumsatz.....	148
7.3:	Übersicht über die verwendeten Daten zur Simulation mit dem detaillierten und dem empirischen Vergasungsmodell.....	152
7.4:	Kinetikparameter des vereinfachten Koksumsatzmodells.....	156
A.1:	Ergebnisse zum Einfluss von Temperatur und λ auf die Zusammensetzung der Teere für RBK.....	193
A.2:	Ergebnisse zum Einfluss von Temperatur und λ auf die Zusammensetzung der Teere für BUC.....	194
A.3:	Ergebnisse zum Einfluss von Temperatur und λ auf die Zusammensetzung der Teere für GSM.....	195
B.1:	Einzelfehler der Medienzufuhr am BOOSTER.....	197
B.2:	Einzelfehler der Messgrößen aus der Brennstoffanalytik.....	198
C.1:	Betriebsdaten der Versuche zur λ -Variation für die Brennstoffe BUC, GSM und KOM.....	201
C.2:	Betriebsdaten der Versuche zur λ -Variation für die Brennstoffe MAS, OSA und RBK.....	202
C.3:	Gemessene Gaszusammensetzung bei den Versuchen zur λ -Variation für die Brennstoffe BUC, GSM, KOM und MAS.....	203
C.4:	Gemessene Gaszusammensetzung bei den Versuchen zur λ -Variation für die Brennstoffe OSA und RBK.....	204
C.5:	Betriebsdaten der Versuche mit Dampfzugabe für die Brennstoffe BUC, GSM und RBK.....	204
C.6:	Gemessene Gaszusammensetzung bei den Versuchen mit Dampfzugabe für die Brennstoffe BUC, GSM und RBK.....	205

Abkürzungen und Nomenklatur

Abkürzungen

AI	Alkalienindex
ASM	Ascheschmelzmikroskop
ATM	Ash-Tracer-Methode
BabiTER	Baby High-Temperature Entrained Flow Reactor
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BHKW	Blockheizkraftwerk
bit.	bituminös
BOOSTER	Biomass Pilot-Scale Entrained Flow Gasifier
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CFD	Computational Fluid Dynamics
DCM	Dichlormethan
DFT	density functional theory
DR	Dubinin-Radushkevich
ECN	Energy Research Center of the Netherlands
EU	Europäische Union
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GGW	Gleichgewicht
GMS	Gasmessschrank
GTM	Gas-Tracer-Methode
HTC	hydrothermale Karbonisierung
id.	identifiziert
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
KGW	Kaltgaswirkungsgrad
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung

LFC	Liquid Flow Controller
MFC	Mass Flow Controller
MFM	Mass Flow Meter
MS	Massenspektrometrie
n. id.	nichtidentifiziert
NDIR	Nichtdispersive Infrarot-Absorption
nv	nicht verfügbar
OPC	Open Platform Communications
ORC	Organic Rankine Cycle
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
r.F.	relative Feuchte
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RPM	random pore model
SPA	Solid Phase Adsorption
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
subbit.	subbituminöse
TGA	thermogravimetrische Analyse
TTP	Teertaupunkt
v.E.	vom Endwert
v.M.	vom Mittelwert
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Lateinische Formelzeichen

A	[1/s]	präexponentieller Faktor
c	[g/m ³], [mol/m ³]	Konzentration
d	[μ m], [mm]	Durchmesser
\bar{d}	[μ m]	mittlerer Durchmesser
d_{50}	[μ m]	50 % der Partikel sind kleiner als d

D_K	[cm ² /s]	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_M	[cm ² /s]	molekularer Gasdiffusionskoeffizient
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
E_A	[J/mol]	Aktivierungsenergie
F	[-]	Prozessgröße
FC	[Ma.-%]	im Brennstoff gebundener Kohlenstoff
H_u	[MJ/kg], [MJ/Nm ³]	Unterer Heizwert
ΔH	[MJ/kmol]	Reaktionsenthalpie
k	[1/s]	Kinetikkonstante
K_{eq}	[-]	Gleichgewichtskonstante
l	[m]	Länge
m	[g]	Masse
\dot{m}	[kg/h]	Massenstrom
M	[kg/kmol]	Molmasse
n	[-]	Exponent
n_i	[-]	Reaktionsordnung
\dot{n}_i	[mol/h]	Molenstrom
N_i	[-]	gravimetrischer Stöchiometrie-Koeffizient
p	[bar]	Gesamtdruck
p_i	[mbar]	Partialdruck
pd	[-]	Packungsdichte
Q	[-]	relative Flüchtigenausbeute
r	[-]	Verhältnis von Decarboxylierung zu Dehydratisierung
r	[1/s], [g/(m ² s)]	Reaktionsrate
r	[m]	Radius
rf	[-]	Rauhigkeitsfaktor
R	[J/(mol K)]	allgemeine Gaskonstante
S	[m ² /g], [m ² /m ³]	spezifische innere Oberfläche
S_w	[-]	swelling index
t	[s]	Zeit
T	[K], [°C]	Temperatur

v	[m/s]	Geschwindigkeit
V	[-]	freigesetzte Flüchtigmasse
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[Nm ³ /h]	Normvolumenstrom
V_{∞}	[-]	maximal freigesetzter Flüchtigmasse
V_m	[l/mol]	molares Normvolumen
x	[kg/kg]	Massenanteil
X	[-]	Umsatz
y	[mol/mol]	Stoffmengenanteil

Griechische Formelzeichen

α	[-]	Dichteexponent
β	[-]	Durchmesserexponent
γ	[-]	Tragluftanteil
Δ	[-]	gewichtete Einzelfehler
ϵ	[-]	Porosität
η	[-]	Porennutzungsgrad
λ	[-]	Luftzahl
$\bar{\lambda}$	[nm]	mittlere freie Weglänge
μ	[kg/kg]	Beladung
Π	[-]	Dampfzugabe
ρ	[kg/m ³]	Dichte
σ	[-]	Fehler
σ_{12}	[-]	Kraftkonstante
τ	[-]	Tortuositätsfaktor
Φ	[-]	Thiele-Modul
Ψ	[-]	Strukturparameter des random pore model
Ω	[-]	Kollisionsintegral

Indizes

<i>0</i>	initial
<i>abs</i>	absolut
<i>an</i>	analysenfeucht
<i>app</i>	scheinbar
<i>BS</i>	Brennstoff
<i>bulk</i>	bezogen auf Gasströmung
<i>c</i>	Kohlenstoff
<i>eff</i>	effektiv
<i>FC</i>	bezogen auf gebundenen Kohlenstoff
<i>g</i>	gasförmig
<i>g</i>	massengewichtet
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	Laufvariable
<i>in</i>	eintretend
<i>intr</i>	intrinsisch
<i>K</i>	kugelförmig
<i>L</i>	Luft
<i>min</i>	minimal
<i>obs</i>	beobachtet
<i>p</i>	Partikel
<i>PG</i>	Produktgas
<i>s</i>	solid (Feststoff)
<i>s</i>	oberflächenbezogen
<i>St</i>	stöchiometrisch
<i>tar</i>	Teer
<i>tr</i>	trocken
<i>V</i>	volumenbezogen
<i>waf</i>	wasser- und aschefreier Zustand
<i>wf</i>	wasserfrei

1 Einleitung und Motivation

Das Funktionieren einer modernen Gesellschaft hängt unmittelbar von der ständigen Verfügbarkeit von Energie in Form von Treibstoffen, Strom und Wärme ab. Seit der Industrialisierung wurde hierfür ein komplexes Energiesystem, bestehend aus einer Vielzahl von zentralen und dezentralen Energielieferanten, entwickelt. Ein wesentlicher Teil der bereitgestellten Energie stammt seither aus der Umwandlung der fossilen Energieträger Kohle, Öl und Erdgas, z. B. in Verbrennungsprozessen [1]. Die damit einhergehende Freisetzung großer Mengen Kohlendioxid und anderer Treibhausgase ist nach Erkenntnissen des Intergovernmental Panel on Climate Change maßgeblich für den Anstieg der gemittelten globalen Temperatur um 0,85 °C in den vergangenen 130 Jahren verantwortlich [2]. Im 21. Jahrhundert wird die Temperatur verglichen mit dem Jahr 1900 um 1,5-2 °C steigen, was zu einem Anstieg des Meeresspiegels, fortschreitender Gletscherschmelze und weiteren negativen Folgen führen wird [2].

Um die Folgen des Klimawandels zu begrenzen, wurden von der Politik Höchstgrenzen für die Freisetzung von Treibhausgasen festgesetzt. Europaweit soll, verglichen mit dem Stand von 1990, bis 2020 eine Reduzierung der Treibhausgasemissionen um 20-30 % und bis 2050 um 80-95 % erfolgen [3]. Hierzu muss zukünftig der Anteil der erneuerbaren Energien an der Energiebereitstellung gesteigert werden, da diese prinzipiell keine Netto-Emissionen verursachen. Einen weiteren Beitrag zur Treibhausgasreduzierung kann die Effizienzsteigerung bestehender Anlagen liefern.

1.1 Aktueller Status der Energieerzeugung

Zwischen 1990 und 2013 stieg der globale Primärenergieverbrauch um 55 % auf 13.560 Millionen Tonnen Öläquivalent (Mtoe) an, wovon fossile Energieträger mit 81 % den größten Anteil ausmachen [4]. Die Stromerzeugung verursacht dabei weltweit 41 % der energiebezogenen CO₂-Emissionen [5]. Auch in Deutschland ist die Energiewirtschaft für 39 % der Treibhausgasemissionen (entspricht 912 Mio.-Tonnen CO₂-Äquivalent) verantwortlich, davon stammten 2012 fast 80 % aus der Verbrennung fossiler Kohle [6].

Aus diesen Daten ergibt sich der Bedarf an Ersatztechnologien, mit denen der Einsatz von Kohle insbesondere bei der Stromerzeugung reduziert werden kann, was in den verschiedensten Zukunftsprognosen angenommen wird [4]. Aktuelle Entwicklungen fokussieren sich insbesondere auf den Ausbau von Photovoltaik- und Windkraftanlagen, deren Beitrag zur Stromerzeugung innerhalb der Europäischen Union (EU) 2014 bereits bei 12 % lag [7]. Dabei ist die Erzeugungsleistung lokal sehr unterschiedlich und unterliegt witterungsbedingt zum Teil starken Schwankungen. Um diese auszugleichen und das Stromnetz zu stabilisieren, werden Energiespeicher und flexible Kraftwerke benötigt. Letztere müssen hierzu verlässlich Regelernergie zur Verfügung stellen können.

Eine Grundvoraussetzung zur Bereitstellung von Regelernergie, ist die Speicherbarkeit der Energie, z. B. in Form von Brennstoff. Von den erneuerbaren Energien trifft dies aktuell ausschließlich auf Biomasse und Reststoffe zu, weshalb diesen eine hohe Bedeutung für die Wandlung des Energiesystems zukommt. 2015 lag der Anteil der Erneuerbaren an der Stromerzeugung in Deutschland mit 594 TWh bereits bei 31,6 %, wovon wiederum fast 26 % biogenen Ursprungs waren [8]. Die Verstromung von biogenen Einsatzstoffen erfolgt dabei größtenteils über die Fermentation mit anschließender Biogasnutzung im Gasmotor-Blockheizkraftwerk (BHKW).

Der Endenergieverbrauch an Wärme in Deutschland (1.197 TWh) wurde 2015 zu 13,2 % von Erneuerbaren gedeckt, wobei fast ausschließlich biogene Einsatzstoffe verwendet wurden [8]. Der hohe Bedarf an Wärme und der niedrige Anteil der Erneuerbaren zeigt ein großes Potenzial auf. Die Wärme sollte dabei dezentral erzeugt werden, da ihre großflächige Verteilung verlustbehaftet ist und die anfallenden Wärmemengen von Großkraftwerken nur in Ausnahmefällen vollständig genutzt werden können. Daher bietet sich die Verwendung von Kraft-Wärme-Kopplungs-Technologien (KWK) im kleinen Leistungsbereich an, die dezentral eingesetzt werden und einen hohen Brennstoffausnutzungsgrad haben.

Im Leistungsbereich unterhalb von $10 \text{ MW}_{\text{el}}$ stehen als Arbeitsmaschinen verschiedene Technologien zur Verstromung zur Verfügung. Dabei erreichen Stromerzeugungsprozesse, die mit festen Brennstoffen arbeiten, nur vergleichsweise geringe elektrische Wirkungsgrade. Die Effizienz von Dampfturbinenprozessen nimmt bei sinkender Leistungsgröße stark ab, z. B. von maximal 28 % bei $10 \text{ MW}_{\text{el}}$ auf unter 20 % bei 1 MW_{el} [9]. Alternativen, wie der Organic Rankine Cycle (ORC), der Stirlingmotor oder der Dampfmotor weisen noch geringere Wirkungsgrade auf. Wesentlich bessere Wirkungsgrade können im kleinen

Leistungsbereich mit Arbeitsmaschinen für flüssige oder gasförmige Brennstoffe erreicht werden. Gasmotoren erreichen einen elektrischen Wirkungsgrad von bis zu 40 % bei einem breiten Einsatzbereich zwischen ca. 50 kW_{el} bis 10 MW_{el} [1,9]. Um in diesem Bereich effizient feste Brennstoffe einsetzen zu können, wird ein vorgeschalteter Vergasungsprozess benötigt.

1.2 Herausforderungen bei der Biomassevergasung

Die thermische Vergasung fester Brennstoffe hat zum Ziel ein Gas zu erzeugen, das in weiteren Prozessschritten zur Synthese von Chemikalien, zur Gewinnung flüssiger Treibstoffe (z. B. mittels Fischer-Tropsch-Synthese) oder zur Verstromung eingesetzt werden kann. Seit Ende der 1970er Jahre ist die weltweit installierte Vergasungskapazität auf mittlerweile über 70 GW_{th} stark angestiegen [10]. Größtenteils wird hierfür aktuell fossile Kohle verwendet, wobei prinzipiell alle kohlenstoffreichen Energieträger in Frage kommen. Zur Stromerzeugung im großen Leistungsbereich werden insbesondere IGCC-Konzepte (Integrated Gasification Combined Cycle) verfolgt, die hohe Wirkungsgrade von annähernd 50 % erzielen können [1].

Die energetische Nutzung von Biomasse macht hingegen nur bei kleinen und mittleren Leistungsgrößen Sinn, da diese dezentral anfällt und geringe Energiedichten im Vergleich zu fossilen Energieträgern aufweist. Die anfallenden Transportkosten begrenzen daher die Skalierbarkeit nach oben. Bei einer Leistungsgröße unterhalb von 10 MW_{el} übersteigt die Effizienz eines kombinierten Vergasungs-Gasmotor-Kraftwerks sowohl die eines einfachen Dampfkraftprozesses als auch die eines IGCC-Konzepts [11].

Für die Vergasung von Biomasse werden aufgrund der spezifischen Eigenschaften der Biomasse aktuell zumeist Festbett- oder Wirbelschichtvergaser verwendet. Die technische Hauptproblematik hierbei ist die Entstehung von kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (Teeren), die durch die niedrigen Temperaturen nicht vollständig umgesetzt werden und im Produktgas vorliegen [12]. Dort können sie zu Schädigungen an nachfolgenden Anlagenteilen führen. Die Kohlevergasung erfolgt hingegen in der Regel im Flugstromvergaser, mit dem wesentlich höhere Prozesstemperaturen erreicht werden können. Diese führen zu einem thermischen Cracken der Teere, so dass das Produktgas von Flugstromvergasern oft als teerfrei angesehen wird [10,12].

Haupthinderungsgründe für die Anwendung der Flugstromvergasung für Biomasse sind Eigenschaften wie hoher Feuchtegehalt, schlechte Mahlbarkeit und Inhomogenität. Um diese Eigenschaften gezielt zu beeinflussen, werden aktuell Vorbehandlungsmöglichkeiten untersucht, z. B. die hydrothermale Karbonisierung (HTC). Dadurch kann aus roher Biomasse ein homogener, gut mahl- und trockenbarer Brennstoff gewonnen werden, der für die Flugstromvergasung geeignet ist [13]. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass die Flugstromvergasung auch in dezentraler Anwendung konkurrenzfähig zu bestehenden Vergasungstechnologien für Biomasse sein kann [14]. Bisher wurden jedoch nur wenige experimentelle Untersuchungen zu dem Thema durchgeführt.

Es sind daher verschiedene Fragestellungen zu spezifischen Vergasungseigenschaften vorbehandelter Biomasse unbeantwortet. Für eine dezentrale Flugstromvergasung zur gasmotorischen Nutzung kommt zudem als Vergasungsmedium bevorzugt Luft in Frage, während Flugstromvergaser bisher meist mit reinem Sauerstoff betrieben werden. Durch die bei Luftvergasung niedrigen Temperaturen sind wiederum erhöhte Teerkonzentrationen möglich.

Im Rahmen dieser Dissertation wird einerseits das Reaktionsverhalten von vorbehandelten Brennstoffen untersucht. Dadurch werden Kinetikdaten für Simulationsmodelle gewonnen, mit denen die Auslegung von Vergasern ermöglicht und die Betriebsbedingungen optimiert werden können. Ein weiterer Fokus liegt auf der Untersuchung der Anwendbarkeit des Produktgases für die gasmotorische Nutzung. Hierzu wird die Gasqualität in Hinsicht auf die Teerbelastung und -zusammensetzung untersucht.

1.3 Gliederung der Dissertation

Nach der Einleitung wird in Kapitel 2 der aktuelle Stand des Wissens von Biomassenutzung und Vergasungstechnologie erarbeitet. Es werden die Eigenschaften von Biomasse sowie die Vorbehandlungsmöglichkeiten dargestellt. Anschließend werden verschiedene Vergaserkonzepte diskutiert, wobei speziell auf die Teerproblematik eingegangen wird. In Kapitel 3 werden zunächst die Grundlagen der thermischen Vergasung zusammengefasst. Daraufhin werden Ansätze zur Beschreibung von Pyrolyse und Koksumsatz gegeben sowie die jeweiligen Haupteinflussparameter diskutiert.

In Kapitel 4 wird die Aufgabenstellung dieser Dissertation beschrieben und die Zielsetzung abgeleitet, die sich aus den erarbeiteten Grundlagen ergibt. An dieser Stelle wird auch die zur Erreichung der Ziele verfolgte Methodik näher er-

läutert. Kapitel 5 beinhaltet die Beschreibung des zur Umsetzung der zuvor erarbeiteten Ziele durchgeführten experimentellen Versuchsprogramms und der verwendeten Auswertemethodik. Hierzu werden außerdem die verschiedenen Versuchsanlagen und die Laboranalytik beschrieben sowie eine Charakterisierung der Brennstoffe durchgeführt.

Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten werden in Kapitel 6 vorgestellt und diskutiert. Diese teilen sich auf in grundlegende Untersuchungen des Vergasungsverhaltens und Versuche unter autothermen Vergasungsbedingungen an einer industrienahen Versuchsanlage.

Aus den gewonnenen Messdaten werden in Kapitel 7 Modellparameter zur Beschreibung der Vergasungskinetik abgeleitet. Mit diesen werden Simulationen zur autothermen Vergasung durchgeführt. Die Modelle werden gegen experimentelle Daten validiert und zur Optimierung von Vergasungsprozessen genutzt. Abschließend erfolgt in Kapitel 8 eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und eine Empfehlung für zukünftige Forschungsarbeiten.

2 Biomasseaufbereitung und -vergasung

Unter Biomasse werden prinzipiell Stoffe organischer Herkunft verstanden. Dies beinhaltet unter anderem die lebende und abgestorbene Phyto- und Zoo­masse sowie die aus diesen resultierenden Rückstände [15]. Hinzu kommen Stoffe, die durch Umwandlung oder Nutzung der genannten Materie entstehen, z. B. Papier, die organische Hausmüllfraktion oder Pflanzenöl. Die Biomasse stellt damit einen kohlenstoffhaltigen Energieträger dar, der eine Vorstufe der fossilen Energieträger ist. Da bei der Entstehung der Biomasse im gleichen Maß Kohlenstoff aus der Atmosphäre gebunden wird, wie bei der energetischen Nutzung in Form von CO_2 freigesetzt wird, zählt die Biomasse zu den regenerativen Energieträgern.

Durch die sehr unterschiedlichen Formen, in denen Biomasse vorliegen kann, haben sich unterschiedliche Nutzungspfade zur stofflichen und energetischen Verwertung etabliert. In dieser Arbeit wird ausschließlich die energetische Nutzung thematisiert, für die Biomasse nach entsprechender Aufbereitung in Form fester, gasförmiger oder flüssiger Brennstoffe vorliegen kann. Die erzeugte Endenergie ist dabei Strom, Wärme oder Kraftstoff. Holzartige Biomasse wird zu­meist direkt verbrannt zur Wärmebereitstellung ohne weiteren Umwandlungsschritt. Für Biomasse auf Cellulose- und Hemicellulose-Basis stellt die biochemische Umwandlung („Fermentation“), mit der aus Biomasse bakteriell Methan gewonnen wird, einen der Hauptnutzungspfade dar. Das gasförmige Methan kann im Gasmotor zur KWK genutzt werden. Problematisch hierbei ist die geringe Ausnutzung des Brennstoffs. So kann Lignin praktisch nicht, Cellulose nur zu 50 % umgesetzt werden [9].

Eine Alternative für die Gewinnung eines gasförmigen Brennstoffs stellt die thermochemische Vergasung dar, bei der unabhängig vom molekularen Aufbau der Pflanzenstruktur, diese vollständig umgewandelt werden kann. Auf die Konzepte zur thermochemischen Vergasung wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen.

Um den weltweit steigenden Energieverbrauch zu decken und weiterhin eine wachsende Bedeutung der Biomasse [4] zu ermöglichen, werden neue Technologien benötigt, um diese effizienter zu nutzen und neue Biomasseressourcen zu erschließen. Die bestehenden energetischen Potenziale der Biomasse werden in der Literatur unterschiedlich bewertet. Weltweit werden die höchsten Potenziale im Bereich der holzartigen Biomassen und Energiepflanzen identifiziert [15]. Bislang ungenutzte Potenziale fallen insbesondere im Bereich der Reststoffe an. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten energetischen Biomassepotenziale für Deutschland zusammengefasst und der jeweilige Nutzungsgrad angegeben. In Deutschland entspricht das energetische Biomassepotenzial demnach 9-13 % des Primärenergiebedarfs von 13.293 PJ [8] (Stand 2015). Die größten ungenutzten Potenziale liegen im Bereich der forstwirtschaftlichen Biomassen, von Stroh und tierischer Exkremte vor. Für deren effiziente Nutzung existieren aktuell keine Technologien, die wirtschaftlich darstellbar sind.

Tabelle 2.1: Übersicht Potenzial und Nutzungsgrad relevanter heimischer Biomassen in Deutschland; Daten aus [15-17] mit Zeitbezug zwischen 2010-2012

Biomassekategorie	Potenzial [PJ/a]	Bisheriger Nutzungsgrad [%]
Forstwirtschaftliche Biomasse	170-511	> 45
Bio- und Grünabfälle	23-33	5-10
Stroh	54-141	< 1
Klärschlamm	38	50
Tierische Exkremte	~ 88	10-20
Gesamt	1.200-1.800	

2.1 Der Feststoff Biomasse als Energieträger

Der strukturelle innere Aufbau von Biomassen unterscheidet sich stark zwischen den verschiedenen Kategorien und hat maßgebliche Auswirkungen auf deren Nutzungsoptionen. Dies betrifft zum einen die Aufbereitung (z. B. Trocknung oder Mahlung), zum anderen beeinflusst es die thermochemische Nutzung selbst, weil manche Teilstrukturen der Biomasse stabiler, z. B. gegenüber der thermischen Zersetzung, sind als andere.

Übergeordnet kann man Biomassen in Stoffe aus Lignocellulose und lignocellulosefreie Stoffe einteilen, zu denen hauptsächlich Stärke, Zucker, Fette und Proteine gehören [18]. Letztere spielen für die thermochemische Umwandlung

keine Rolle. Die Lignocellulose stellt den faserigen Teil der Biomasse dar, der solche Pflanzen schwer abbaubar und mechanisch widerstandsfähig macht [19]. Die Hauptbestandteile der Lignocellulose sind Cellulose, Hemicellulose und Lignin, die gemeinsam das Pflanzengerüst darstellen. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau einer Zellwand aus den einzelnen Bestandteilen der Lignocellulose.

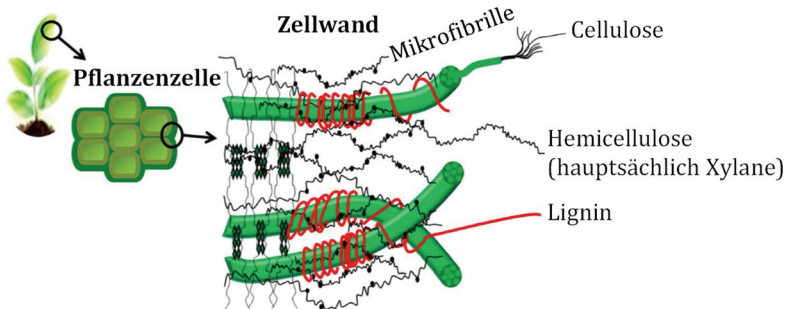


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Zellwand aus den einzelnen Bestandteilen der Lignocellulose nach [18]

Cellulose besitzt hygroskopische Eigenschaften, die sich auf die Entwässerbarkeit von Biomassen negativ auswirken [18]. Lignin hat hingegen hydrophobe Eigenschaften und ist im Vergleich zu Cellulose und Hemicellulose mechanisch wesentlich stabiler und schwerer abbaubar [20]. Abhängig von der Art der Biomasse unterscheiden sich die Anteile der enthaltenen Grundbausteine stark voneinander. Während holzartige Biomassen einen hohen Anteil an Lignin besitzen, macht bei Gräsern die Hemicellulose den größten Anteil aus. Einige Beispiele hierzu sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2: Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin an der Biomassestruktur ausgewählter Biomassen; Daten nach [15,18]

Biomasse	Cellulose [Ma.-%]	Hemicellulose [Ma.-%]	Lignin [Ma.-%]
Holzbrennstoffe	40,9-48,4	18,2-27,1	21,6-30
Gras	25-40	35-50	10-30
Weizenstroh	38	29	15
Maiskolben	45	35	15

Vergleicht man Biomasse als Brennstoff mit fossiler Kohle, ergeben sich einige grundsätzliche Unterschiede, die für die thermochemische Vergasung von Bedeutung sind. Die wesentlichen physikalischen Unterschiede sind eine größere Feuchte, eine inhomogenere, zum Teil faserige Struktur sowie eine niedrigere Schüttdichte [1,20]. Diese Eigenschaften beeinflussen die Brennstofflogistik und die notwendige Verfahrenstechnik. Für die Anwendung in Staubfeuerungen ist in jedem Fall eine Vorbehandlung notwendig. Hinsichtlich der organischen Bestandteile haben Biomassen einen höheren O- und H-Gehalt, während Kohlen mehr C und S beinhalten. Die Aschegehalte der meisten Biomassen sind niedriger als die der Kohlen. In der Asche finden sich außerdem höhere Alkaliengehalte (z. B. Na und K), während Kohleaschen vor allem aus nicht flüchtigen Verbindungen (z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) bestehen [20].

Für verbrennungs- bzw. vergasungstechnische Anwendungen spielen das Ascheschmelzverhalten und die Reaktivität der Brennstoffe eine wichtige Rolle. Biomassen haben einen höheren Anteil flüchtiger Bestandteile [21], wodurch für einen vollständigen Brennstoffumsatz weniger Verweilzeit erforderlich ist. Kohlen haben einen ähnlichen Bereich der Ascheerweichungstemperaturen wie die meisten Hölzer im Bereich oberhalb von $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ [10,15]. Aschen von halmgutartigen Biomassen beginnen hingegen bereits bei Temperaturen unterhalb von $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ zu erweichen [15].

2.2 Vorbehandlungsmöglichkeiten von Biomasse

Die Vorbehandlung hat zum Ziel die physikalischen Eigenschaften von Biomasse so zu beeinflussen, dass diese für den Einsatz in einer staubgeblasenen thermochemischen Anwendung zum Einsatz kommen kann. Es haben sich verschiedene Vorbehandlungsmethoden etabliert, deren Funktionsprinzip und relevante Einflüsse auf die Brennstoffcharakteristika im Folgenden erläutert werden. Auf Anwendungsmöglichkeiten außerhalb der Brennstoffherstellung (z. B. stoffliche Nutzung) wird hingegen nicht näher eingegangen.

2.2.1 Hydrothermale Karbonisierung (HTC)

Die HTC ist ein von Bergius bereits Anfang des 20. Jahrhunderts beschriebener Prozess zur Umwandlung von organischer Materie in wässriger Lösung unter hohen Drücken und Temperaturen [22]. Durch die HTC wird der natürliche Inkohlungsvorgang nachgebildet, bei dem aus Biomasse über einen langen Zeitraum zunächst Torf, später Braunkohle und schließlich Stein- bzw. Anthrazit-

kohle entsteht [23]. Die Prozessbedingungen während der HTC liegen im Temperaturbereich zwischen 180-220 °C bei Sättigungsdruck bzw. oberhalb von diesem [24]. Die notwendigen Prozessbedingungen hängen dabei von der Struktur der Einsatzstoffe ab, so reagiert Hemicellulose bereits bei 180 °C, während für Lignin mindestens 200 °C benötigt werden. Eine vollständige Umwandlung der Grundbausteine wird bei der HTC meist nicht erreicht. Gunarathne et al. finden etwa bei der Pyrolyseuntersuchung von Biertreber aus HTC (210-215 °C, 4 h) noch das Zersetzungsverhalten von Cellulose, Hemicellulose und Lignin [25]. Mit zunehmender Intensität der HTC-Bedingungen (Temperatur, Verweilzeit) nehmen die Cellulose- und Hemicelluloseanteile jedoch ab, während der relative Ligningehalt ansteigt [26].

Im Zeitraum weniger Stunden wird hauptsächlich durch Dehydratisierung und Decarboxylierung die chemische Zusammensetzung des Brennstoffs in Richtung verminderter O/C- und H/C-Verhältnisse verändert, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Darin ist der natürliche Entwicklungsbereich von Vitritinen, als einem wichtigen Bestandteil fossiler Kohlen, demjenigen von Glucose gegenübergestellt. Für die Entwicklung der Glucose werden verschiedene Verhältnisse r aus Decarboxylierung und Dehydratisierung dargestellt, wodurch sich der Reaktionsverlauf der hydrothermalen Karbonisierung abbilden lässt.

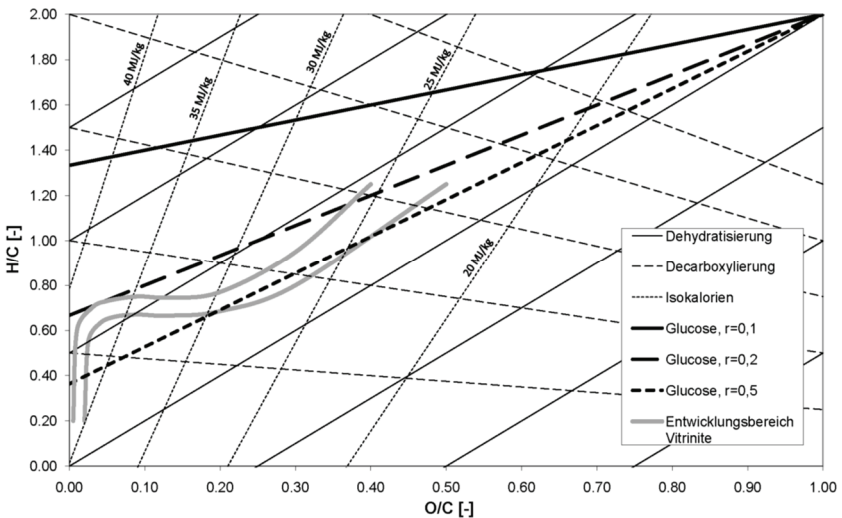


Abbildung 2.2: Van-Krevelen-Diagramm mit Darstellung der Geraden für die Dehydratisierung und Decarboxylierung sowie die Entwicklungslinien der hydrothermalen Karbonisierung von Glucose bei konstantem Verhältnis r aus Decarboxylierung und Dehydratisierung [23]

Durch die Reduzierung des gebundenen Sauerstoffs, wird der Heizwert im Vergleich zur Rohbiomasse deutlich gesteigert. Die Gewichtung der einzelnen stattfindenden Reaktionen ist dabei abhängig vom Prozess und den Einsatzstoffen. Während der HTC wird hauptsächlich gasförmiges CO₂ freigesetzt sowie Spuren von CO, CH₄ und H₂ [24]. Zudem wird Wasser aus der Biomasse abgespalten und mit dem Prozesswasser ausgetragen. Der HTC-Prozess selbst ist leicht exotherm, veröffentlichte Reaktionsenthalpien liegen im Bereich zwischen 0 bis -5,8 MJ/kg [22,27-34].

Durch die HTC werden die Brennstoffeigenschaften der Einsatzstoffe stark verändert. Die faserige Struktur der Biomasse wird aufgebrochen und nähert sich mit zunehmendem Karbonisierungsgrad der von Braunkohle an [23,35]. Zudem werden Aschegehalt und -zusammensetzung verändert. Eine Übersicht über die in Bezug auf die Brennstoffeigenschaften wichtigsten in der Literatur veröffentlichten Einflüsse wird in Tabelle 2.3 gegeben.

Tabelle 2.3: Einfluss der HTC auf wichtige Brennstoffeigenschaften in Bezug auf Biomasse

Allgemein	Einfluss auf	Tendenz	Quelle
Ascheverhalten	Ascheschmelztemperatur	↑	[36]
	Anteil (Erd-)Alkalien, Ca, Mg, S, P	↓	[36-38]
Phys. Eigenschaften	Entwässerbarkeit	↑	[13,38,39]
	Mahlbarkeit	↑	[14,40,41]
	Lagerbarkeit	↑	[38]
Chem. Eigenschaften	Heizwert	↑	[38,42]
Prozessführung	Einfluss auf	Tendenz	Quelle
Erhöhung Temperatur	Karbonisierung	↑	[24,43]
Erhöhung Verweilzeit	Karbonisierung	↑	[23,35]
Rezirkulation des Prozesswassers	u. a. Energie-/Kohlenstoffausbeute	↑	[42]

Der technische Prozess der HTC zur Herstellung von Biokohle ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Biomasse wird mit Wasser gemischt, auf Druck gebracht und für längere Zeit auf Temperatur gehalten. Nach Abkühlung kann durch die hydrophoben Eigenschaften eine mechanische Entwässerung erfolgen, wobei Trockenmassegehalte von bis zu 70 % erreicht werden können [13,39]. Die abschließende Endfeuchtigkeit wird mittels thermischer Trocknung erreicht. Eine

Rezirkulation des Prozesswassers ermöglicht Kohlenstoffausbeuten von 84 % und Energieausbeuten von 82 % bei gleichzeitiger Verbesserung der physikalischen Eigenschaften [42].

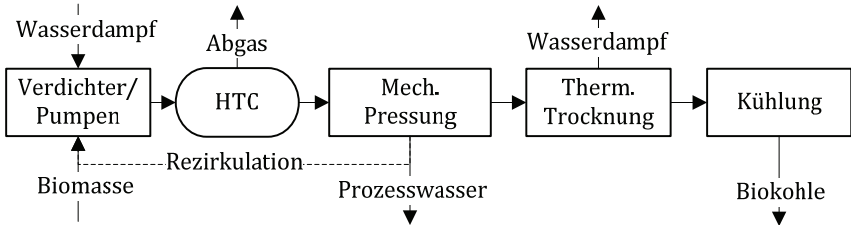


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der technischen Umsetzung der Prozesskette zur Aufbereitung von Biomasse mittels HTC

2.2.2 Torrefizierung und Pyrolyse

Im Vergleich zur HTC findet die Vorbehandlung durch Pyrolyse und Torrefizierung in gasförmiger, inerte Atmosphäre statt. Die Prozesse unterscheiden sich im Wesentlichen durch Prozesstemperaturen und Verweilzeiten. Die Torrefizierung ist dabei eine Art milde Pyrolyse. In Tabelle 2.4 sind verschiedene Pyrolyseprozesse, deren jeweilige Prozessbedingungen und die Zusammensetzung der Produkte zusammengefasst. Für die Aufbereitung von Holz zu einem Festbrennstoff ist demnach die Torrefizierung der geeignetste Prozess.

Tabelle 2.4: Prozessbedingungen und Produktausbeuten [Ma.-%] verschiedener Pyrolyseprozesse aus der Holzpyrolyse nach [44]

Prozess	Prozesstemperatur/-dauer	Flüssig	Fest	Gasförmig
Fast / Flash Pyrolyse	~500 °C, 1 s	75 %	12 %	13 %
Intermediate Pyrolyse	~500 °C, 10-30 s	50 %	25 %	25 %
Karbonisierung	~400 °C, Tage	30 %	35 %	35 %
Torrefizierung	~290 °C, 10-60 min	0 %	80 %	20 %

Die chemische Veränderung der Biomasse erfolgt wie bei der HTC hauptsächlich durch Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen [45]. Während der Torrefizierung verhält sich die Cellulose thermostabiler als Hemicellulose und Lignin und zersetzt sich erst ab 300 °C [46]. Da in diesem Temperaturbereich die Teerbildung beginnt, wird die Prozesstemperatur unterhalb davon gehalten. Lignin und Cellulose werden daher bei der Torrefizierung nicht vollständig zersetzt.

Während der Torrefizierung wird eine Energieverdichtung erzielt. Bergmann et al. geben an, dass bei einer Reduzierung der Trockenmasse um 30 % durch die Heizwertsteigerung noch 90 % des Energieinhalts der Biomasse im Produkt vorliegen. Durch den Prozess wird neben der Energieverdichtung insbesondere die Mahlbarkeit des Brennstoffs verbessert. Tremel et al. vergleichen den spezifischen Mahlenergiebedarf von unbehandelten und torrefizierten Biomassen und stellen eine mögliche Reduzierung bei gleicher Partikelgröße (ca. 200 μm) von ca. 290 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ auf ca. 90 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ fest [14]. Die benötigte Mahlenergie für Kohle liegt mit 7-36 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$, trotz niedrigerer erreichter Partikelgrößen, wesentlich darunter [47]. Eine schematische Darstellung der Prozessschritte zur Aufbereitung von Biomasse mittels Torrefizierung ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

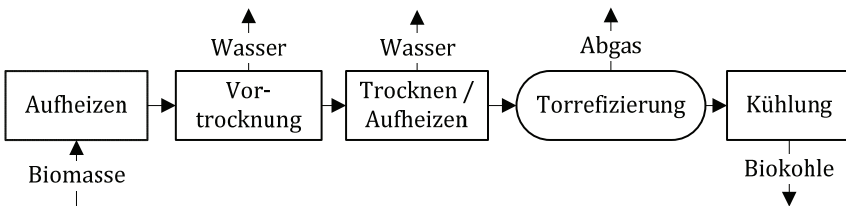


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der technischen Umsetzung der Prozesskette zur Aufbereitung von Biomasse mittels Torrefizierung [46]

2.3 Vergasung von Biomasse

Das Ziel der Vergasung fester Brennstoffe (z. B. Biomasse) ist die Bereitstellung eines gasförmigen Sekundärenergieträgers für die direkte Nutzung oder eine weitere Umwandlungsstufe. Gasförmige Brennstoffe bieten im Vergleich zu festen Brennstoffen Vorteile in der Handhabung und bezüglich der Umwandlungsmöglichkeiten. Hinsichtlich der weiteren Aufbereitung sind mögliche Anwendungen u. a. die Erzeugung von flüssigen Kraftstoffen (z. B. mittels Fischer-Tropsch-Synthese), die Weiterverarbeitung zu synthetischem Erdgas oder die Ammoniaksynthese [10]. Für diese Nutzungspfade wird aktuell fast ausschließlich fossile Kohle verwendet [48]. Die direkte Nutzung des Produktgases erfolgt mittels Verbrennung zur Wärmeerzeugung bzw. in Gasturbinen oder Gasmotoren zur (kombinierten) Strom- und Wärmebereitstellung. Vergasungsanwendungen mit Biomasse werden hauptsächlich für diesen Bereich genutzt [49].

Das Prinzip der Biomassevergasung ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Biomasse wird mit einem Vergasungsmedium unter Wärmezufuhr zu einem heizwertreichen Produktgas umgewandelt. Als (unerwünschte) Nebenprodukte liegen im Produktgas Wasser, Stickstoff, Teere sowie weitere Spurenstoffe vor. Da der

Prozess verlustbehaftet ist, wird außerdem sensible Wärme durch Wärmeverluste des Reaktors oder bei der Abkühlung des Produktgases frei.

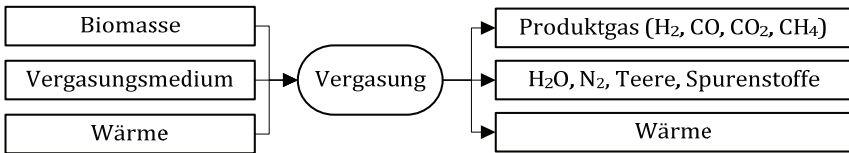


Abbildung 2.5: Grundprinzip der Biomassevergasung

Die möglichen Nutzungsoptionen hängen dabei von der Produktgasbeschaffenheit ab, die wiederum von der verwendeten Vergasungstechnologie und der Gasreinigung abhängt. In Tabelle 2.5 sind verwendungsspezifische Anforderungen an Produktgase zusammengefasst. Für die im Rahmen dieser Dissertation untersuchte Vergasung mit Luft als Vergasungsmedium ist insbesondere die gasmotorische Anwendung von Interesse.

Tabelle 2.5: Minimale Anforderungen an Produktgase für unterschiedliche Anwendungen [15]; Werte bezogen auf trockenes Gas im Normzustand

	Gasmotor	Gasturbine	Brennstoffzelle	Synthese
Partikelgehalt	< 50 mg/m ³	< 30 mg/m ³	-	< 0,1 mg/m ³
Partikelgröße	< 3µm	< 5µm	-	-
Teergehalt	< 100 mg/m ³	-	< 100 mg/m ³	< 0,1 mg/m ³
Alkalien	< 50 mg/m ³	< 0,25 mg/m ³	-	< 10 ppb
NH ₃ -Gehalt	< 55 mg/m ³	-	< 0,1 mg/m ³	< 1 ppm
Schwefel	< 1.150 mg/m ³	-	< 200 ppm	< 0,1 ppm
Chlor	< 500 mg/m ³	-	< 1 ppm	< 0,01 ppm

Steigende Anforderungen hinsichtlich der (NO_x)-Emissionsgrenzen erfordern hierbei zukünftig die Anwendung von Katalysatoren, deren Toleranz gegenüber Schwefel deutlich unterhalb der Werte in Tabelle 2.5 liegt. Diese bestimmen somit zunehmend die Anforderungen an die Gasreinigung.

Um eine hohe Prozesseffizienz zu erreichen, sollte nach der Vergasung ein möglichst hoher Teil der chemisch im Brennstoff gebundenen Energie im Produktgas vorliegen. Um dies zu bewerten wird der Kaltgaswirkungsgrad (KGW) nach Gleichung (2.1) verwendet.

$$\text{Kaltgaswirkungsgrad} = \frac{\dot{m}_{PG} \cdot H_{u,PG}}{\dot{m}_{BS} \cdot H_{u,BS}} \quad (2.1)$$

Darin sind \dot{m}_{PG} und \dot{m}_{BS} die Massenströme des Produktgases respektive des Brennstoffes sowie $H_{u,PG}$ und $H_{u,BS}$ die jeweiligen unteren Heizwerte.

2.3.1 Vergaserkonzepte

Für die thermochemische Vergasung fester Brennstoffe werden verschiedene Konzepte verfolgt, die sich in Bauart und Prozessführung unterscheiden. Damit werden zum einen die spezifischen Eigenschaften der Einsatzstoffe berücksichtigt und zum anderen das Gas entsprechend den Anforderungen der nachfolgenden Anwendung beeinflusst. Die drei grundsätzlichen Bauarten sind der Festbettvergaser, der Wirbelschichtvergaser und der Flugstromvergaser. Festbettvergaser werden als Gleich- oder Gegenstromvergaser ausgeführt. Der Brennstoff hat dabei große Partikel, die aufeinandergeschichtet sind. Eine besondere Brennstoffaufbereitung ist meist nicht notwendig. Als Vergasungsmittel wird bevorzugt Luft verwendet.

Bei der Wirbelschichtvergasung werden Brennstoffpartikelgrößen im mm-Bereich benötigt, die in einem fluidisierten Wirbelbett, meist Quarzsand, vergast werden. Dabei wird unterschieden, ob das Wirbelbett stationär ist oder sich eine zirkulierende Wirbelschicht ausbildet, bei der das Bettmaterial mit dem Produktgas ausgetragen, von diesem separiert und wieder zurückgeführt wird. Als Vergasungsmittel kommen Luft, Dampf oder Sauerstoff-Dampf-Mischungen zum Einsatz [15]. Die Prozesstemperaturen bei der Wirbelschichtvergasung sind vergleichsweise niedrig ($< 900 \text{ }^\circ\text{C}$), da das Wirbelbett bei hohen Temperaturen mit dem Brennstoff agglomerieren kann.

Die Flugstromvergasung kommt bisher hauptsächlich bei der Kohlenutzung zum Einsatz. Dabei wird staubförmiger Brennstoff innerhalb weniger Sekunden umgewandelt, wofür hohe Prozesstemperaturen, je nach Anwendung zwischen $1.200\text{-}2.000 \text{ }^\circ\text{C}$, notwendig sind [15]. Um diese zu erreichen wird als Vergasungsmedium meist reiner Sauerstoff unter Zugabe von Wasserdampf verwendet. Die meisten Flugstromvergaser werden schlackend betrieben, die Brennstoffasche also bewusst aufgeschmolzen und flüssig abgezogen. Hierfür werden Membranwände verwendet, in denen Wasser unter Druck erhitzt bzw. Wasserdampf erzeugt wird und die durch die Schlackeschicht vor Korrosion und zu hohen Temperaturen geschützt werden. Für den nichtschlackenden Betrieb kann

ein ausgemauerter Reaktionsraum verwendet werden, der als thermische Isolierung dient. Die Flugstromvergasung erfordert eine vergleichsweise aufwendige Aufbereitung des Brennstoffes, da Partikelgrößen im Bereich $< 200 \mu\text{m}$ benötigt werden [50]. Für faserige Rohbiomassen ist dies unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten bisher nicht möglich [10].

Ein schematischer Vergleich der verschiedenen Vergasertechnologien ist in Abbildung 2.6 gezeigt, wobei jeweils nur eine Bauart dargestellt wird. Die Temperaturverläufe sind qualitativ über der Reaktorhöhe eingezeichnet. Bei der Festbettvergasung ist die Aufheizrate des Brennstoffes sehr langsam (ca. $25\text{--}65 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ [51]), während bei der Flugstromvergasung sehr hohe Werte von $10^4\text{--}10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ erreicht werden [52]. Bei der Wirbelschicht wird durch die gute Durchmischung ein sehr homogener Temperaturverlauf erreicht.

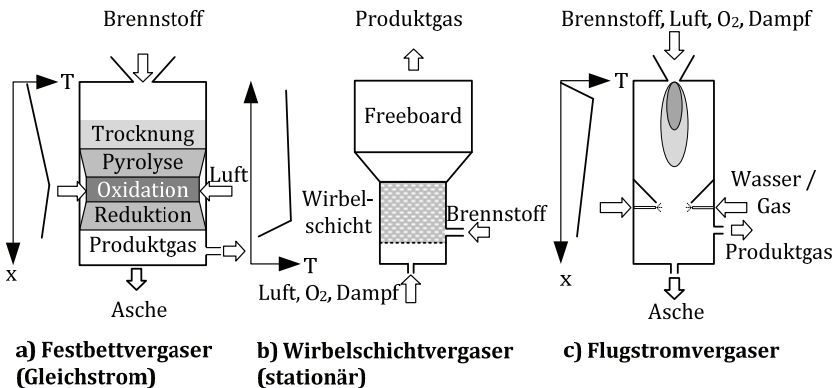


Abbildung 2.6: Funktionsprinzip der verschiedenen Vergaserbauarten mit schematisch angedeuteten Temperaturverläufen des Gases

Typische Gaszusammensetzungen, Produktgasheizwerte und erreichte Kaltgaswirkungsgrade für Prozesse mit unterschiedlichen Vergasungsmedien sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst. Die Vergasung mit Wasserdampf unterscheidet sich von der Luft- und Sauerstoffvergasung insbesondere dadurch, dass die Wärme von außen in den Prozess eingebracht wird (allotherme Vergasung). Bei der Vergasung mit Luft- und Sauerstoff findet hingegen eine partielle Oxidation des Brennstoffs statt und die benötigte Prozesswärme wird innerhalb des Vergasers bereitgestellt (autotherme Vergasung). Die allotherme Vergasung ist aufgrund von Limitierungen bei der Wärmeübertragung nur für Wirbelschichten realisierbar. Im Vergleich zur Sauerstoffvergasung sind die erreichbaren Kaltgaswirkungsgrade bei Vergasung mit Luft niedriger, da der inerte Stickstoff als

thermischer Ballast wirkt. Dadurch steigt der thermische Verlust beim Abkühlen des Produktgases trotz niedrigerer Prozesstemperaturen an. Die Wasserdampfvergasung hat durch den geringen Anteil von Inertgasen im Produktgas sowie die niedrige Austrittstemperatur des Gases prinzipiell ein hohes Wirkungsgradpotenzial. Dies wird jedoch durch die anfallenden Verluste beim indirekten Wärmeeintrag verringert.

Tabelle 2.6: Typische Gaszusammensetzungen und Prozesswerte bei Vergasung mit unterschiedlichen Vergasungsmedien [1,9,10,50,53–55]

	Luftvergasung	Sauerstoffvergasung	Wasserdampfvergasung
Gaszusammensetzung (trocken)			
H ₂ [Vol.-%]	6-19	29-32	30-45
CO [Vol.-%]	9-21	56-61	20-30
CO ₂ [Vol.-%]	11-19	3-7	15-25
CH ₄ [Vol.-%]	1-7	0-0,5	8-12
N ₂ [Vol.-%]	42-60	4-7	3-5
Prozesswerte			
Heizwert [MJ/Nm ³]	2-7,5	6-11	12-14
Kaltgaswirkungsgrad [%]	66-74	71-78	65-76

Spezifische Konzepte für die Flugstromvergasung mit Luft

Flugstromvergaser werden bisher vorrangig für Syntheseprozesse oder in Kombination mit IGCC-Kraftwerken verwendet. Beide Prozesse werden bei hohen Drücken zwischen 20-80 bar und mit reinem Sauerstoff als Vergasungsmedium betrieben, wobei letzterer durch eine Luftzerlegungsanlage bereitgestellt wird [50]. Ausgeführte Anlagen haben meist Vergasungskapazitäten von mehreren hundert MW Brennstoffleistung. Nach Bridgwater existiert, aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften (z. B. niedrige Energiedichte) für Biomasseanwendungen eine obere Machbarkeitsgrenze zwischen 10 und 100 MW_{el} [11]. Besonders im niedrigen Leistungsbereich ist die Luftzerlegung nicht wirtschaftlich darstellbar, weswegen die Vergasung mit Luft als die ökonomischste Option angesehen wird [56].

Im Vergleich zur Verwendung von reinem Sauerstoff liegen die Temperaturen bei der Luftvergasung deutlich niedriger. Dadurch werden die Vergasungsreaktionen verlangsamt und es wird kein vollständiger Umsatz des Brennstoffs innerhalb der kurzen Verweilzeit erreicht. Um dennoch einen hohen Umsatz zu erreichen, kommen für die Luftvergasung verschiedene Maßnahmen in Frage, die auf eine Erhöhung der Verweilzeit oder eine Anhebung der Prozesstemperatur abzielen. Letzteres kann erreicht werden indem die Luftzahl λ des Vergasers erhöht wird. Diese beschreibt das Verhältnis aus tatsächlich zugeführter Luft \dot{m}_L und dem Luftmassenstrom $\dot{m}_{L,St}$, der für eine stöchiometrische Verbrennung benötigt würde (2.2).

$$\text{Luftzahl } \lambda = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_{L,St}} \quad (2.2)$$

Brennstoff- und anlagenspezifisch gibt es einen optimalen λ -Wert, bei dem ein maximaler KGW erreicht wird. Eine weitere Erhöhung führt dann trotz Temperaturerhöhung zu einer KGW-Verringerung, da anstelle heizwertreicher Gasbestandteile (CO , H_2) zunehmend Verbrennungsprodukte (CO_2 , H_2O) entstehen.

Um dennoch eine weitere Temperatursteigerung zu erreichen, kann die Luft vorgeheizt werden. Dadurch steigt die Prozesstemperatur, ohne λ erhöhen zu müssen. Der positive Einfluss der Luftvorwärmung ist vielfach untersucht und nachgewiesen worden [56–58]. Abhängig vom Ascheschmelzverhalten ist es möglich durch Luftvorwärmung sogar einen schlackenden Betrieb zu erreichen. Pian und Yoshikawa untersuchen ein Konzept mit Luftvorwärmung auf 1.000 °C unter Verwendung eines speziellen regenerativen Wärmetauschers [58]. Zur Schlackeseparierung nutzen sie ein Keramik-Kugelbett, das gleichzeitig die Verweilzeit der nicht vergasteten Partikel erhöht, so dass ein vollständiger Umsatz erreicht wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Verweilzeitverlängerung ist die Aufprägung eines Dralls, durch den die Partikel länger im Flammenbereich verweilen. Eine Sonderform der Flugstromvergasung, die nach diesem Prinzip funktioniert ist der Zyklonvergaser. Vorteilhaft an dem Konzept ist die integrierte Partikelabscheidung und die einfache Konstruktion. Die Technologie ist nicht im industriellen Maßstab verfügbar, in Versuchsanlagen werden nur niedrige Temperaturen zwischen 610–1.017 °C erreicht [59–62]. Die von Guo et al. mit einem Biomasse-mix erreichten Kohlenstoffumsätze liegen bei 60 % mit einem maximalen KGW von 40 % [59]. Sun et al. untersuchen die Luftstufung mit Zyklonvergaser bei Verwendung von Holzpulver und erreichen dadurch einen Anstieg des Kohlenstoffumsatzes von 65,5 % auf 81,2 % bei Steigerung des maximalen KGW von

43 % auf 57 % [61]. Das Konzept ist ausschließlich für nichtschlackenden Betrieb geeignet.

Die Stufung der Luftzufuhr kann auch für einen schlackenden Betrieb genutzt werden. Kaneko et al. beschreiben einen 2-stufigen Flugstromvergaser für die Anwendung im IGCC-Kraftwerk [53]. In der Verbrennungsstufe werden Kohle und rezirkulierter Koks verbrannt und die Schlacke flüssig abgezogen. Durch einen stromauf folgenden chemischen Quench wird in der zweiten Stufe die Temperatur stark reduziert, indem Kohlestaub eingeblasen wird. Der Kohlenstoff wird vollständig umgesetzt und es wird ein KGW von bis zu 74 % erreicht. Die verschiedenen Konzepte für die Luft-Flugstromvergasung sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt.

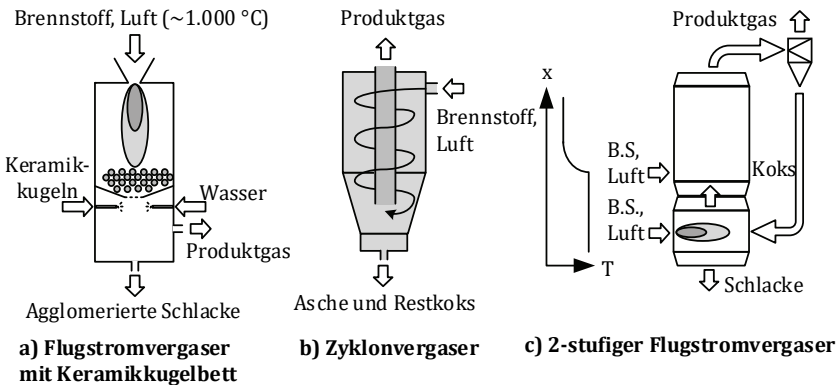


Abbildung 2.7: Spezifische Flugstromvergaserbauarten für die Vergasung mit Luft

Brennstoff-Zuführungssysteme

Die Brennstoffzuführung hat die Aufgabe den Brennstoff gleichmäßig und mit hoher Genauigkeit der Förderrate dem Vergaser zuzuführen. Überdies ist bei vielen Anwendungen eine Förderung gegen Druck erforderlich sowie die Überwindung von teilweise großen Förderdistanzen. In der Praxis werden hierzu verschiedene Technologien angewandt und zum Teil kombiniert. Viele Förder-systeme, die im Labormaßstab funktionieren, sind für Anwendungen im Pilot- oder Industriemaßstab jedoch aufgrund ihrer schlechten Effizienz oder mangelnden Zuverlässigkeit nicht geeignet [63]. Dosiersysteme für Biomasseanwendungen basieren fast ausschließlich auf dem Prinzip der Schneckenförderung, die zum Teil mit anderen Systemen kombiniert wird. Diese sind zum Beispiel (Druck-)Schleusen, Zellradschleusen, Kolbenförderer, Wiegeförderbänder

oder Pumpen (bei Slurry-Vergasern) [63]. Für Laboranwendungen kommen oft Vibrationsrinnen mit Wägezellen zum Einsatz. In großtechnischen Kohle-Flugstromvergasern wird die pneumatische Förderung im Dichtstromverfahren eingesetzt [10].

Schneckenförderer sind robust und mit Einschränkungen auch für stückige, inhomogene Partikel geeignet, jedoch weniger für staubförmige Brennstoffe. Nachteilig wirken sich überdies ihre Verstopfungsneigung sowie konstruktionsbedingte Schwankungen in der Förderrate aus [63]. Pneumatische Fördersysteme werden für Partikelgrößen zwischen 0,2-50 mm eingesetzt [63]. Dabei transportiert ein Trägergasstrom den Feststoff, wobei in Abhängigkeit der vorliegenden Geschwindigkeit und Beladung unterschiedliche Förderzustände auftreten können. Die Beladung μ ist dabei definiert als die Masse transportierten Feststoffs zur dazu benötigten Traggasmasse:

$$\text{Beladung } \mu = \frac{\text{transportierter Feststoff}}{\text{Traggas}} = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_g} \quad (2.3)$$

Nach Weber kann dabei zwischen Flugförderung ($\mu \leq 10$), Strähnenförderung ($\mu \leq 30$), Propfenförderung ($\mu > 30$) und Fließförderung ($\mu \gg 30$) unterschieden werden [64].

Die Dichtstromförderung im Bereich der Kohleanwendungen ist gut untersucht. Veröffentlichte Beladungen liegen im Bereich 300-600 kg/m³ [65-67] bzw. 60-560 kg/kg [68]. Auch zur Anwendung für Biomassen werden Versuche durchgeführt. He et al. untersuchen die Förderung von Reisschalen, Kohle und Mischungen aus beiden bei Differenzdrücken zwischen 5-9,5 bar [69]. Sie finden bei Reisschalen im Vergleich zu Kohle oder Mischungen mit Kohle eine verschlechterte Förderstabilität und verringerte Beladungen. Allgemein steigt durch Erhöhung des Differenzdrucks die Beladung an. Der Einfluss des Traggases wird ebenfalls untersucht. Cong et al. vergleichen CO₂ und Luft miteinander [67]. CO₂ führt im Vergleich zu Luft zu einer niedrigeren Beladung, höherer Instabilität sowie einem steigenden Energiebedarf.

Die am häufigsten auftretenden Probleme bei der pneumatischen Förderung sind die Bildung von Brücken, Schächten oder Kanälen im Auslaufbereich des Silos bzw. in der Schüttung [63,70]. Dadurch wird die Fluidisierung verhindert oder es läuft kein Brennstoff nach. Für schlecht fließfähige Schüttgüter kommen daher pneumatische (z. B. Einblasen von Luft) oder mechanische (z. B. Rüttler, Rührwerke) Austraghilfen zum Einsatz [70]. Weitere Probleme können durch

Verstopfung der Förderleitung oder durch darin stattfindende Reaktionen auftreten [63].

2.3.2 Teerproblematik

Die Teerentstehung ist direkt mit der Pyrolyse des Brennstoffs und den dabei herrschenden Prozessbedingungen verknüpft. Der Pyrolyseprozess ist sehr komplex und spielt auch für die Vergasungskinetik und weitere Zwischenprodukte eine wichtige Rolle. Der Übersichtlichkeit halber werden in diesem Kapitel teerbezogene Aspekte vorweggenommen. Die für die Vergasungskinetik relevante Pyrolysekinetik und Ausbeute fester und gasförmiger Pyrolyseprodukte werden in Kapitel 3.2 separat betrachtet.

Als Teere werden komplexe Kohlenwasserstoffe verstanden, die bei der Pyrolyse entstehen. Sie werden insbesondere bei der Biomassevergasung als eines der technischen Hauptprobleme angesehen, da Teere definitionsgemäß oberhalb der Raumtemperatur auskondensieren. Dadurch kann es bei Abkühlung des Synthesegases zu Ablagerungen in Rohren und Einbauten kommen. In der Folge führt dies zu Verstopfungen und Schädigungen von Arbeitsmaschinen, z. B. im Gemischkühler eines Gasmotors. Eine Übersicht über zulässige Teermengen im Produktgas für verschiedene Anwendungen wurde bereits in Tabelle 2.5 gegeben.

Die Teerentstehung und das Vorliegen von Teeren im Produktgas ist abhängig von den verwendeten Brennstoffen sowie der Prozessführung. Die Teerproblematik bei der Vergasung ist spezifisch für Biomasseanwendungen, da zum einen die Zersetzung der Biomassebestandteile (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) zur Teerbildung führt. Zum anderen sind die Temperaturen bei der Biomassevergasung vergleichsweise niedrig, so dass thermisches Cracken nur bedingt stattfinden kann. Die Flugstromvergasung wird in der Literatur oft als teerfrei angesehen, was allerdings meist auf Kohleanwendungen mit Sauerstoff bezogen ist [1,10]. Über den Einfluss der niedrigen Temperaturen bei Luftvergasung und der Vorbehandlung der Biomasse ist hingegen bisher wenig bekannt.

Teerklassifikation

Der Begriff Teer ist nicht eindeutig definiert. In der Vornorm DIN CEN/TES 15439 werden hierunter alle organischen Verbindungen im Produktgas der Vergasung mit Ausnahme von gasförmigen C1-C6 Kohlenwasserstoffen verstan-

den [71]. Demnach wird Benzol nicht zu den Teeren gezählt. Mit der obigen Definition können neben Biomasse- auch Kohleteere erfasst werden, die von ihrer Art den Teeren aus der Biomassevergasung ähneln.

Um Teere klassifizieren zu können, werden diese in der Literatur meist nach ihrer Entstehungsgeschichte oder charakteristischen Eigenschaften zusammengefasst. Evans und Milne unterteilen nach Primär-, Sekundär- und Tertiär-Teeren [72,73]. Während der Pyrolyse werden die Grundbausteine der Biomasse als Primärteere freigesetzt und anschließend, vor allem durch Temperaturerhöhung, zu Sekundär- und Tertiärteeren weiter umgewandelt. Die Einteilung mit jeweils typischen Repräsentanten ist in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

Tabelle 2.7: Teerklassen nach Evans und Milne [12,74]

Teer	Eigenschaften	Repräsentant
Primär	Auf Cellulose, Hemicellulose und Lignin basierende Produkte	Levoglucosan, Glycolaldehyd, Furfurale, Methoxyphenole
Sekundär	Dehydratisierte, decarboxylierte und decarboxylierte Primärteere	Phenole und Alkene
Tertiär	Aromaten, Rekombinationsteer, Polyaromaten (PAK)	Toluol, Methylnaphthalin, Benzol, Naphthalin, Acenaphthylen, Anthracen/Phenanthren, Pyren

Eine weitere verbreitete Einteilung ist am Energy Research Center of the Netherlands (ECN) entwickelt worden. Die Teere werden dabei in fünf Klassen unterteilt, die sich nach ihrer Größe und Anzahl der aromatischen Ringe unterscheiden [75,76]. Die Einteilung spiegelt dabei auch die Nachweisbarkeit der Teere mittels Gaschromatographie (GC) wieder. In Tabelle 2.8 ist die Klassifizierung aufgeführt. In Klasse 1 werden sehr schwere Teere zusammengefasst, die im GC nicht detektiert und nur gravimetrisch bestimmt werden können. Klasse 2 umfasst polare, heterozyklische Komponenten, die anderen Klassen (Poly-)Aromaten mit ansteigender Ringzahl.

Die verschiedenen Teerspezies und -klassen weisen abhängig von ihrer jeweiligen Konzentration unterschiedliche Teertaupunkte (TTP) auf. Dadurch sind für die technische Anwendung einige problematischer als andere. Teertaupunkte in Abhängigkeit der Klassen im ECN-System finden sich bei Zwart [77]. Teere der Klasse 3 erreichen Taupunkte oberhalb von 1 °C erst bei hohen Konzentrationen (> 10 g/Nm³), während Teere der Klasse 5 bereits bei 0,1 mg/Nm³ Teertaupunkte oberhalb von 100 °C aufweisen. Die Klassen 2 und 4 liegen dazwischen. Taupunkte einzelner Spezies finden sich ebenfalls in der Literatur [1].

Tabelle 2.8: Einteilung der Teere nach dem Klassensystem des ECN [76]

Klasse	Beschreibung	Eigenschaften
1	GC-undetektierbar	Nicht mit GC detektierbar, kondensieren bei hohen Temperaturen und sehr geringen Konzentrationen aus
2	Heterozyklisch	Aufgrund ihrer Polarität sehr wasserlöslich, z. B. Phenole, Kresole
3	Leichte Aromaten (1 Ring)	Leichte Kohlenwasserstoffe, niedrige Kondensationstemperatur, wasserlöslich, z. B. Xylol, Styrol und Toluol
4	Leichte Polyaromaten (2 - 3 Ringe)	Kondensieren bei relativ hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen, z. B. Naphthalin, Inden, Phenanthren, Fluoren und Biphenyl
5	Schwere Polyaromaten (> 3 Ringe)	Kondensieren bei relativ hohen Temperaturen und geringen Konzentrationen, z. B. Pyren, Perylen, Chrysen, Coronen

Teerentstehung während der Vergasung

Teere werden grundsätzlich unter Temperatureinwirkung während der Pyrolyse aus den Makromolekülen des Brennstoffs gebildet. Die Struktur des Brennstoffs unterscheidet sich zwischen fossiler Kohle und Biomasse, aber auch zwischen einzelnen Biomassen, siehe Kapitel 2.1.

Die Mechanismen der Teerentstehung bei Biomasse werden von Mayerhofer detailliert beschrieben [12]. Bei der Pyrolyse entstehen aus Cellulose und Hemicellulose zunächst sauerstoffreiche, reaktive Teere, z. B. Essigsäure, Propionsäure und Furfurale. Aus Lignin entstehen Monoaromaten, z. B. Phenol und Kresol. Aus den Primärteeren entstehen durch Dehydratisierungs-, Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen Sekundärteere, z. B. Phenole und Alkene. Ab 800 °C liegen nur noch tertiäre Teere vor. Diese sind (Poly-)Aromaten, die aus der Rekombination von Bruchstücken der Biomasse entstehen und daher auch Rekombinationsteere genannt werden. Die Entstehung der Teere mit den jeweiligen Zwischenstufen wird von Evans und Milne in Abhängigkeit der Pyrolysebedingungen dargestellt [72]. Die wichtigsten Parameter, die die Pyrolyseprodukte beeinflussen sind demnach die Temperatur, die Aufheizrate und der Druck.

Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen können Temperaturbereiche und Reaktionsgeschwindigkeiten der Biomassezersetzung ermittelt werden.

Yang et al. untersuchen die Zersetzung von Hemicellulose, Cellulose und Lignin unter Pyrolysebedingungen [78]. Die Zersetzung von Hemicellulose erfolgt in einem Temperaturfenster zwischen 220-315 °C, Cellulose zersetzt sich zwischen 315-400 °C. Die Verflüchtigung von Lignin beginnt bereits bei 150 °C, eine vollständige Zersetzung erfolgt im untersuchten Temperaturbereich bis 900 °C jedoch nicht. Lignin ist demnach wesentlich unreaktiver als die beiden Polysaccharide. Verhoeff et al. kommen zu vergleichbaren Ergebnissen [79]. Die Zersetzung fossiler Kohlestrukturen beginnt bei Temperaturen oberhalb von 300 °C. Zwischen 500 bis 600 °C werden dabei Teere freigesetzt [1].

Unterschiede zwischen Biomasse- und fossilen Kohleteeren werden von Blümer et al. beschrieben [80]. Braunkohleteere bestehen bei niedrigen Temperaturen (< 700 °C) ebenfalls aus Phenolen und Alkenen. Hochtemperaturteere (900-1.300 °C) sind thermisch stabile Aromaten, die aus gecrackten Paraffinen entstehen, die wiederum dehydriert werden. Die daraus entstehenden Alkene werden zu hydrierten Aromaten und schließlich zu Aromaten umgewandelt. Mit steigendem geologischen Alter des Rohmaterials nehmen die Anteile an Phenolen und festem Paraffin ab, während die Aromatizität, also der Anteil Kohlenstoffs in Form aromatischer Ringstrukturen, ansteigt [80].

Probenahme & Teeranalyse

Zur Messung von Teeren im Produktgas existieren verschiedene Verfahren, die sich von der Probenahme, dem Messprinzip und der zeitlichen Auflösung unterscheiden. Abhängig von der Fragestellung, kann dabei die Messung der Gesamtteermenge ausreichend sein oder das Ziel ist die genaue Zusammensetzung der einzelnen Teerspezies zu bestimmen. Für die gasmotorische Nutzung ist hingegen der Teertaupunkt des Produktgases entscheidend. Bei der Teermessung ist zwischen der Probenahme und der eigentlichen Teeranalyse zu unterscheiden.

Die beiden Messverfahren mit der größten Verbreitung sind das Teerprotokoll nach DIN CEN/TES 15439 [71] sowie die „Solid Phase Adsorption“ (SPA) Methode [81]. Beide Verfahren sind extraktive Verfahren, mit einer zeitlichen Entkopplung zwischen Probenahme und Analyse. Beim Teerprotokoll wird heißes Produktgas von Partikeln befreit und anschließend durch Waschflaschen mit Isopropanol geleitet. Bei verschiedenen Temperaturniveaus zwischen -20 bis 40 °C lösen sich die Teerbestandteile im Lösungsmittel bzw. kondensieren darin. Die Analyse erfolgt durch gravimetrische Bestimmung der Teermenge. Die Teerzusammensetzung kann durch Ausdampfen des Lösungsmittels und Analyse im Gaschromatograph (GC) erfolgen [12]. Der Vorteil des Verfahrens ist,

dass sowohl im GC nachweisbare Teere als auch gravimetrische Teere nachgewiesen werden können. Das Verfahren ist allerdings vergleichsweise aufwendig, da eine Messung bis zu einer Stunde benötigt und anschließend eine aufwendige Laboranalyse erfordert.

Die SPA-Methode wurde von Brage an der KTH Stockholm entwickelt, mit dem Ziel, ein Verfahren zur schnellen Probenahme mit hohem Informationsgehalt zu entwickeln [81]. Dabei wird über einen festgelegten Zeitraum eine definierte Menge heißen Produktgases über eine Aminophase (SPA-Säule) geleitet, an der die Teerkomponenten adsorbieren. Anschließend werden die aromatischen und phenolischen Teerkomponenten mit einem Lösungsmittel ausgewaschen. Die Analyse der Teere erfolgt wiederum durch Analyse im GC. Mit der SPA-Methode kann durch die kurze Probenahmezeit von ca. einer Minute eine hohe zeitliche Auflösung erreicht werden. So können zum Beispiel auch Auswirkungen von instationärem Vergasungsbetrieb analysiert werden. Nachteilig wirkt sich aus, dass gravimetrische Teere nicht detektiert werden können. Außerdem können bei der Probenahme hochflüchtige Komponenten, z. B. Benzol und Toluol, teilweise verdampfen und daher nicht korrekt erfasst werden.

Die Analyse der Teerzusammensetzung erfolgt meist zeitlich entkoppelt (off-line) von der Probenahme mittels Gaschromatographie in Verbindung mit einem Flammenionisationsdetektor (GC-FID). Es existieren aber auch andere Ansätze, z. B. basierend auf Laserinduzierter Fluoreszenz [82], Photoionisation [83], oder (Laser-)Massenspektrometrie (MS) [84]. Dabei wird das Produktgas zum Teil direkt zum Analysator geleitet, so dass Messdaten quasi online verfügbar sind. Eine Übersicht über angewendete Verfahren zur Online- und Offlinemessung findet sich bei Mayerhofer [12] und Neubauer [84].

Als Anhaltspunkt für die Teerbeladung kann auch der Gehalt an einfach zu messenden Kohlenwasserstoffen im Produktgas verwendet werden. Kaltschmitt et al. finden etwa für Methan (CH_4) und Ethen (C_2H_4) einen Zusammenhang zwischen ihrem jeweiligen Gasvolumenanteil und dem Gesamtteergehalt [15]. Für industrielle Vergasungsprozesse, bei denen keine zeit- und personalintensive Teeranalytik verwendet werden kann, stellt dies eine Möglichkeit der Online-Überwachung des Prozesses hinsichtlich Teeren dar.

Einfluss der Prozessbedingungen

Die Haupteinflussparameter auf die Teerbeladung und -zusammensetzung sind nach Devi et al. die Temperatur, der Druck, das Vergasungsmedium, die Stöchi-

ometrie, die Verweilzeit sowie eventuelle katalytische Einflüsse [85]. Diese Parameter unterscheiden sich auch abhängig von den unterschiedlichen Vergasungskonzepten. Bei der Festbettvergasung unterscheidet sich die Teerbelastung beispielsweise stark zwischen dem Gegen- und Gleichstromprinzip. Der Grund ist, dass die Pyrolyseprodukte beim Gleichstromvergaser durch die Flammenzone strömen und dabei hohen Temperaturen ausgesetzt werden, siehe Abbildung 2.6. Beim Gegenstromvergaser ist dies nicht der Fall, wodurch die Teerbelastung des Produktgases wesentlich höher ausfällt. Bei der Wirbelschicht sind die erreichten Temperaturen vergleichsweise niedrig, siehe 2.3.1. Dadurch können Teere nicht vollständig thermisch gecrackt werden. Beim Flugstromvergaser herrschen hingegen in der Flamme lokal sehr hohe Temperaturen vor, weswegen die Teergehalte im Produktgas prinzipiell niedrig sind. In Tabelle 2.9 sind typische Werte der Teerbelastung für die unterschiedlichen Vergasungskonzepte angegeben.

Tabelle 2.9: Teergehalte in Produktgasen verschiedener Vergasungskonzepte in $[\text{g}/\text{Nm}^3]$; Daten aus [1,12,15,74,86]

	Gleichstrom- Festbett	Gegenstrom- Festbett	Wirbelschicht	Flugstrom
Bereich	0,1-6	10-160	0,5-50	0-2,6
Typischer Wert	0,5	50	10	< 0,1

Der Einfluss der einzelnen Prozessbedingungen auf die Teerbelastung und -zusammensetzung ist in der Literatur gut untersucht. Die meisten Untersuchungen werden mit Biomassen bei Festbett- oder Wirbelschichtvergasung durchgeführt, da hierbei hinsichtlich der hohen Teergehalte Forschungsbedarf besteht. Eine Übersicht über die verschiedenen Einflussparameter findet sich bei Devi et al. [85]. Zu Teeren bei der Flugstromvergasung von Biomasse finden sich nur wenige Veröffentlichungen, da dieses Gebiet bisher kaum erforscht ist. Daher werden im Folgenden Veröffentlichungen zur Festbett- und Wirbelschichtvergasung ebenfalls berücksichtigt. Daraus sollen generelle Aussagen zu Einflüssen auf die Teerentwicklung abgeleitet und auf die Flugstromvergasung angewendet werden.

Insgesamt hat die Erhöhung der Temperatur den größten Einfluss auf die Zusammensetzung der Teere. Wie bereits beschrieben, entwickeln sich aus den primären Pyrolyseprodukten zunächst Phenole, Alkene und heterozyklische Teere [74]. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C werden Polyaromaten gebildet.

Kinoshita et al. stellen bei der Wirbelschichtvergasung von Sägemehl fest, dass die Gesamtteermenge bei steigender Temperatur abnimmt [87]. Sauerstoffhaltige Komponenten wie Phenol, Kresol oder Benzofuran können nur bei Temperaturen unterhalb von 800 °C nachgewiesen werden. Höhere Temperaturen führen zu aromatischen Komponenten, wie Benzol, Naphthalin und Phenanthren, deren Zersetzung erst oberhalb von 850 °C beginnt. Bei Erhöhung der Luftzahl nehmen Xylol und Styrol sowie sauerstoffhaltige Komponenten stark ab, während Benzol, Naphthalin und höhere PAK ansteigen. Die Erhöhung der Verweilzeit wirkt sich auf den Gesamtteergehalt weniger aus, primäre und sekundäre Teere werden aber zu tertiären Teeren umgewandelt.

Yu et al. untersuchen die Teerentstehung bei Vergasung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin mit Sauerstoff zwischen 800-1.100 °C und Verweilzeiten zwischen 1,5-2,2 s im Flugstromvergaser [88]. Sowohl eine Erhöhung der Temperatur als auch der Luftzahl reduzieren den Teergehalt. Die Hauptteerbestandteile sind Naphthalin und Acenaphthylen. Das Lignin verhält sich temperaturstabiler als die beiden anderen Brennstoffe und weist auch bei 1.100 °C noch signifikante Teermengen im Produktgas auf. Ab 1.000 °C liegen im Produktgas fast ausschließlich PAK und BTX (Benzol, Toluol, Xylol) vor, sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe und Phenolderivate sind vollständig abgebaut.

Hernández et al. untersuchen die Teerentstehung bei Vergasung von Traubentrester im Flugstrom mit Luft und Dampf als Vergasungsmedien [86]. Bei 1.200 °C und Luftvergasung führt eine λ -Erhöhung von 0,19 auf 0,67 zu einer Reduktion des Gesamtteers von 15,3 auf 1 g/Nm³. Dabei machen BTX den größten Anteil (60-70 %) aus, PAK werden von Naphthalin und Acenaphthylen dominiert. Die Teertaupunkte liegen zwischen 175-200 °C. Die Erhöhung der Temperatur im Bereich 750-1.200°C bei konstanter Stöchiometrie führt bei Vergasung mit Luft und reinem Dampf zu einer deutlichen Teerreduktion, wobei die Gesamtteermenge bei Dampf insgesamt wesentlich höher liegt. Die Temperaturerhöhung begünstigt BTX und PAK, während Phenol sinkt. Gleichzeitig führt die Dampfzugabe besonders im niedrigen Temperaturbereich zu einer Verschiebung der Teerzusammensetzung von BTX zu Phenol. Bei hohen Temperaturen ist die Zusammensetzung weniger vom Vergasungsmedium abhängig.

Der Einfluss der Sauerstoffzahl in einem autothermen Flugstromvergaser wird von Kremling et al. für verschiedene, teilweise vorbehandelte Biomassen untersucht [89]. Trotz der hohen Temperaturen bei Sauerstoffvergasung werden bei

unbehandelten holzartigen Brennstoffen Teergehalte von bis zu 3,5 g/Nm³ erreicht. Naphthalin macht dabei für alle Brennstoffe den größten Anteil des Teergehalts aus.

Der Einfluss des Drucks wird von verschiedenen Autoren in Wirbelschichten untersucht. Mayerhofer et al. [90] finden einen Anstieg des Gesamtteergehalts bei Druckerhöhung hauptsächlich durch die Erhöhung der Naphthalinbildung. Bei Temperaturerhöhung von 750 °C auf 790 °C fällt der Einfluss des Drucks jedoch geringer aus [12]. Knight beobachtet bei Druckerhöhung eine Abnahme des Gesamtteergehalts durch die Verringerung der Phenole und leichten PAK bei gleichzeitiger Erhöhung der schweren Aromaten [91].

Eine Übersicht über die tendenziellen Auswirkungen der einzelnen Prozessparameter auf die Gesamtteerbelastung und die relative Teerzusammensetzung nach dem Klassensystem ist in Tabelle 2.10 zusammengefasst.

Tabelle 2.10: Tendenzuelle Einflüsse der einzelnen Prozessparameter auf den Teergehalt und die relative Teerzusammensetzung nach [85–88,91]

Maßnahme	Teergehalt	Klasse 2	Klasse 3	Klasse 4	Klasse 5
Temperatur ↑	↓	↓	↓↑	↓↑	↑
Druck ↑	↓	↓	↓	↑	↑
Verweilzeit ↑	→	↓	↓	↓↑	↑
λ ↑	↓	↓	↓	↑	↑
Dampfzugabe ↑	↑	→	→	→	→

Fazit

Durch die im Vergleich zur Wirbelschicht höheren Temperaturen beim Flugstromvergaser finden sich keine primären Teere im Produktgas. Im Bereich sinnvoller Betriebsparameter sind im wesentlichen tertiäre Teere bzw. Aromaten und Polyaromaten zu erwarten. Die Literaturangaben zu Teergehalten und Teertaupunkten liegen teilweise deutlich oberhalb der zulässigen Grenzwerte für die genannten Gasnutzungsoptionen. Als die wesentlichen Prozessparameter für die Teerentstehung werden die Luftzahl und die Temperatur identifiziert.

Weiterhin hängt bei Biomassen die Teerentstehung wesentlich von deren Zusammensetzung ab. So sind bei der Vergasung von Lignin, das während der HTC nicht vollständig umgewandelt wird, auch bei hohen Temperaturen noch Teere

im Produktgas vorhanden. Zur Teerentwicklung bei Luftvergasung vorbehandelter Biomassen im Flugstrom findet sich bisher keine Literatur.

3 Thermochemische Vergasung fester Brennstoffe

Die thermochemische Umwandlung eines festen Brennstoffs in ein Produktgas ist ein komplexer Prozess verschiedener Teilreaktionen mit diversen Zwischen- und Endprodukten. Für ein Verständnis des Prozesses und verfahrenstechnische Auslegungen (z. B. mittels Simulationen) sind Kenntnisse über diese Teilreaktionen erforderlich. Es werden in diesem Kapitel zunächst die grundlegenden Abläufe während der thermochemischen Vergasung dargestellt. Anschließend werden der Teilprozess der Pyrolyse und das Reaktionsverhalten des daraus hervorgehenden Restkokes getrennt betrachtet.

3.1 Grundlagen

Die wesentlichen Schritte der Vergasung sind die Trocknung, die Pyrolyse, die Verbrennung der gasförmigen Pyrolyseprodukte und die anschließende Vergasung des Restkokes. In Abbildung 3.1 sind die stattfindenden Vorgänge mit zeitlicher Dimension schematisch dargestellt. Der staubförmige Brennstoff wird mit einem Vergasungsmedium in die heiße Vergasungszone eingebracht. Dabei heizt er sich sehr schnell auf, wodurch zunächst das enthaltene Wasser freigesetzt wird. Bei weiterer Aufheizung werden während der Pyrolyse ab ca. 300 °C flüchtige Bestandteile des Brennstoffs freigesetzt. Der im Vergasungsmedium enthaltene Sauerstoff reagiert anschließend mit den brennbaren flüchtigen Bestandteilen und gegebenenfalls einem Teil des festen Kohlenstoffgerüsts unter Wärmefreisetzung.

Nach der Teilverbrennung ist der Sauerstoff vollständig reagiert und die maximale Temperatur erreicht. Als Verbrennungsprodukte liegen insbesondere CO₂ und H₂O sowie ein poröses Kohlenstoffgerüst (Restkoks) vor. Bedingt durch die hohen Temperaturen reagiert in der Folge der Restkoks mit CO₂ und H₂O weiter, wobei durch die endothermen Reaktionen die Temperatur absinkt. Die zeitliche Dimension der einzelnen Teilschritte ist stark unterschiedlich. Trocknung, Pyrolyse und Verbrennungsreaktionen sind bei der Flugstromvergasung bereits nach ca. 200 ms abgeschlossen. Die Vergasung stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und benötigt mehrere Sekunden. Die Reaktionen laufen

durch die fallenden Temperaturen immer langsamer ab. Das Erreichen eines vollständigen Umsatzes des Restkokes hängt daher von den Betriebsbedingungen ab.

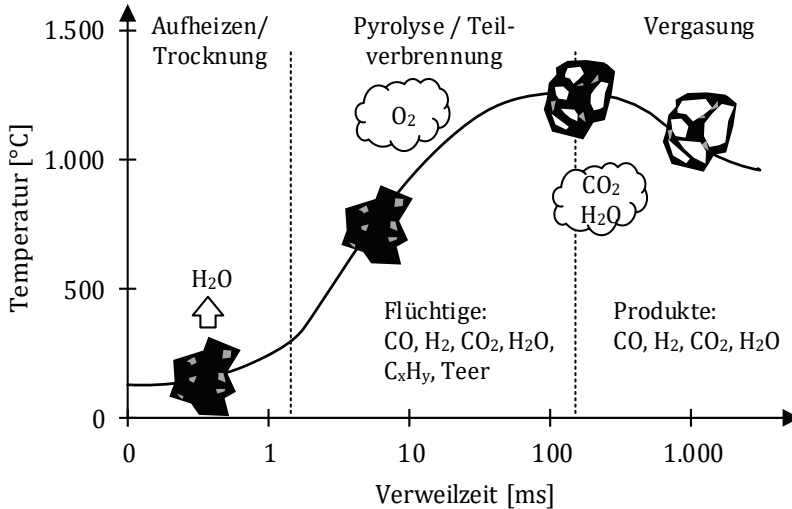
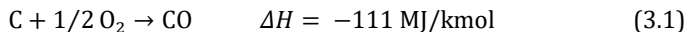


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des autothermen Vergasungsprozesses staubförmiger Brennstoffe im Flugstrom

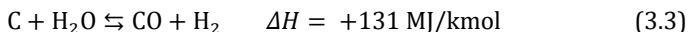
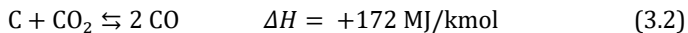
In der Realität laufen die Reaktionen teilweise parallel und nicht vollständig ab. Daher liegen im Produktgas zum Beispiel Teere und Kohlenwasserstoffe vor, siehe 2.3.2.

3.1.1 Heterogene Vergasungsreaktionen

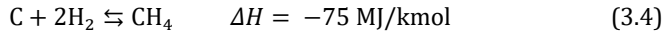
In autothermen Vergasern wird die benötigte Prozesswärme über partielle Verbrennung bereitgestellt. Bei ausreichender Sauerstoffmenge findet, neben dem Flüchtigabbrand, der heterogene Koksabbrand statt:



Die beiden wichtigsten heterogenen Vergasungsreaktionen sind die Boudouard-Reaktion (3.2) und die Wassergas-Reaktion (3.3).



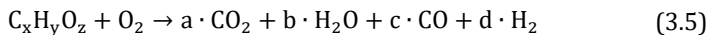
Neben den beiden letztgenannten kann überdies die Methanisierung von Kohlenstoff stattfinden:



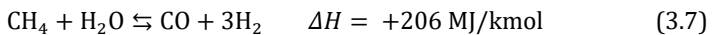
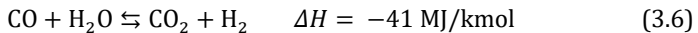
Wie bereits erwähnt, finden die Reaktionen mit Sauerstoff um Größenordnungen schneller statt als die Vergasungsreaktionen [92,93]. Um die Reaktionsgeschwindigkeit während der Vergasung zu beschreiben, sind daher die Reaktionen (3.2) bis (3.4) entscheidend.

3.1.2 Homogene Vergasungsreaktionen

Insbesondere bei der Verwendung von Biomassen oder anderer Brennstoffe mit hohem Flüchtigengehalt resultiert die Prozesswärme weniger aus den heterogenen Reaktionen, als aus der Flüchtigenverbrennung. Die Flüchtigen bestehen aus einer Vielzahl von Komponenten (auch Teere und Kohlenwasserstoffe), die jedoch während der Verbrennung größtenteils umgesetzt werden. Daher kann die Flüchtigenverbrennung vereinfachend als Umsetzung in die Hauptprodukte der Vergasung beschrieben werden [52]:



Die Gasphase nach der Pyrolyse lässt sich über die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) (3.6) und die Dampf-Methan-Reformierungsreaktion (3.7) beschreiben [10].



Chemisches Gleichgewicht

Während die beschriebenen Verbrennungsreaktionen nur in eine Richtung ablaufen, sind die anderen Reaktionen reversibel und laufen gleichzeitig in beide Richtungen ab. Die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten sind dabei abhängig von der Menge der Reaktanden und der vorherrschenden Temperatur. Die Hin- und Rückreaktionen befinden sich nach einer gewissen Zeit im Gleichgewicht (GGW), so dass die Verhältnisse aus Edukten und Produkten über eine temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante K_{eq} beschrieben werden können. Die Boudouard- und die Wassergas-Reaktion sind heterogene Reaktionen, die im Vergleich zu den homogenen Reaktionen wesentlich langsamer ablaufen und während der Flugstromvergasung den Gleichgewichtszustand nicht erreichen. Das Gleichgewicht der endothermen Reformierungsreaktion (3.7) liegt bei den

hohen Temperaturen vollständig auf der Produktseite. Dadurch kann die Gaszusammensetzung bei der Flugstromvergasung mit guter Genauigkeit allein durch die WGS beschrieben werden [52]. Für diese gilt damit der folgende Zusammenhang mit den Partialdrücken p_i bzw. den Stoffströmen \dot{n}_i [10]:

$$K_{eq}(T) = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{\dot{n}_{CO_2} \cdot \dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CO} \cdot \dot{n}_{H_2O}} \quad (3.8)$$

Werte für die Gleichgewichtskonstanten sind in der Literatur tabelliert [94].

Die Annahme des GGW der WGS und die darüber vollständige Beschreibung der Gaszusammensetzung gilt nur für vergleichsweise hohe Temperaturen. Für Produktgas aus Vergasungsprozessen mit hoher CH_4 -Freisetzung während der Pyrolyse führt bei niedrigen Temperaturen insbesondere die Limitierung der Kinetik der CH_4 -Umwandlung zu abweichenden Ergebnissen. Dufour et al. untersuchen hierzu den Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Veränderung einer typischen Pyrolysegaszusammensetzung aus Biomasse [95]. In Abbildung 3.2 sind die nach 2 s Verweilzeit gemessenen Gaszusammensetzungen dargestellt und mit der theoretischen Zusammensetzung im GGW verglichen.

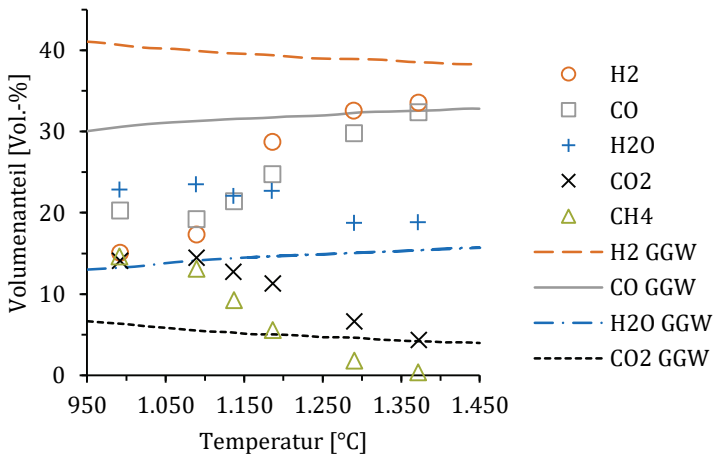


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit der Gaszusammensetzung (Symbole) nach 2 s Verweilzeit im Vergleich mit chemischem Gleichgewicht (Linien) nach Dufour et al. [95]; Gaszusammensetzung am Einlass [Vol.-%]: $CH_4 = 14$, $H_2O = 25$, $CO = 19$, $H_2 = 16$, $CO_2 = 14$, Rest Ar/N_2

Bei Temperaturen kleiner 1.200 °C wird innerhalb von 2 s der CH_4 -Anteil nicht vollständig umgewandelt, obwohl nach GGW theoretisch schon bei 950 °C kein

CH₄ mehr vorliegt. Im Vergleich mit dem GGW ist dadurch vor allem der gemessene H₂-Gehalt deutlich niedriger. Die Entwicklung der Gaszusammensetzung mit steigender Temperatur widerspricht bei den Messungen daher teilweise der tendenziellen Veränderung nach GGW. Oberhalb von 1.350 °C kann von einer guten Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der realen Gaszusammensetzung mit dem GGW ausgegangen werden.

Die Prozesstemperatur autothermer Vergasungsprozesse wird über die Sauerstoffzufuhr kontrolliert. Zur Abbildung der Gaszusammensetzung mittels WGS ist daher eine Energie- und Stoffbilanzierung erforderlich. Weiland et al. berechnen für die Sauerstoffvergasung von Holz die nach GGW unter adiabaten Bedingungen mögliche Produktausbeute als Funktion von λ [96]. In Abbildung 3.3 sind die Verläufe der Gaskomponenten und der erreichten Temperatur dargestellt. Im Bereich $\lambda < 0,3$ sind die Temperaturen so niedrig, dass im GGW noch Methan entsteht. Bei weiterer λ -Reduzierung liegt außerdem fester Kohlenstoff C(s) vor, wodurch der erreichbare Kaltgaswirkungsgrad stark reduziert wird. Da reale Prozesse verlustbehaftet sind, liegen die erreichbaren Temperaturen niedriger als die simulierten bei adiabater GGW-Betrachtung. Aus letzterer lässt sich daher nur die minimale, theoretisch benötigte Sauerstoffmenge zum Erreichen eines vollständigen Umsatzes ermitteln.

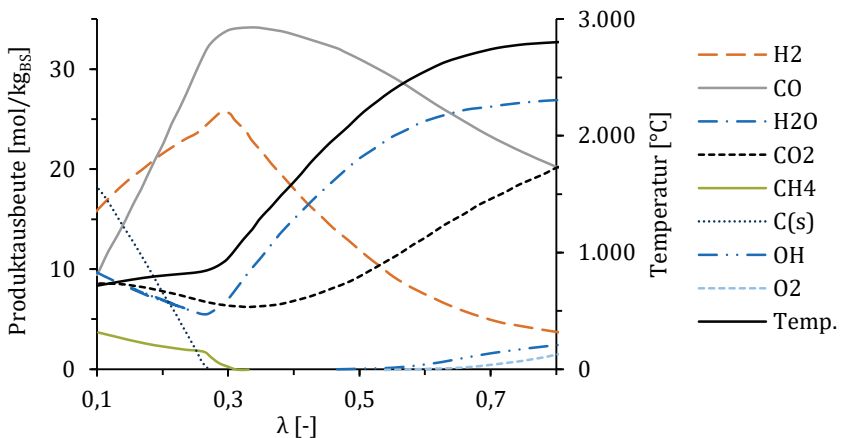


Abbildung 3.3: Einfluss von λ auf die simulierte Produktausbeute und Austrittstemperatur bei thermodynamischem Gleichgewicht und adiabaten Bedingungen für die autotherme O₂-Vergasung von Holz bei 6 bar_g; Daten aus Weiland et al. [96]

3.2 Pyrolyse

Die Pyrolyse stellt sowohl in Verbrennungs- als auch in Vergasungsanwendungen den entscheidenden Umwandschritt des Brennstoffs zu den Reaktanden der weiteren Umwandlung dar. Störkomponenten (z. B. Teere, Schwefelverbindungen etc.), die später im Produktgas vorliegen, werden während der Pyrolyse freigesetzt. Außerdem bestimmen die Pyrolysebedingungen maßgeblich die Struktur des Restkokes und damit seine Reaktivität. Obwohl die Pyrolyse im Vergleich zu den Vergasungsreaktionen sehr schnell abläuft, ist daher auch für eine reaktionskinetische Modellierung der Vergasung das Pyrolyseverhalten der Brennstoffe wichtig.

3.2.1 Pyrolyseprodukte

Die aus der Pyrolyse hervorgehenden Produkte können allgemein eingeteilt werden in (nach Abkühlung) flüssige, feste und gasförmige Bestandteile. Deren Verteilung hängt vom Brennstoff und insbesondere von der Pyrolysetemperatur, der erreichten Heizrate und der Pyrolysedauer ab. Die Gewinnung von flüssigen Pyrolyseprodukten wird bei hohen Heizraten und Temperaturen von ca. 500 °C erreicht [15]. Durch Erhöhung von Temperatur und Heizrate verringert sich der Anteil fester Pyrolyseprodukte zugunsten der gasförmigen. Bei Flugstromvergasungsbedingungen werden sehr hohe Heizraten erreicht, so dass fast ausschließlich feste und gasförmige Produkte vorliegen [97].

Zusammensetzung der Flüchtigen

Die Pyrolyseprodukte von Kohlen und Biomassen im Vergasungsprozess lassen sich laut Reimert et al. aufteilen in solche, die in der Gasphase weiterreagieren und den Koks, der als Feststoff mit dem Gas reagiert [98]. Erstere unterteilen sich weiter in die Pyrolysegase (CO, H₂, CH₄ etc.), Teer, Öl und Naphtha sowie sauerstoffhaltige Komponenten (Phenole und Säuren). Die im Brennstoff enthaltenen organischen Komponenten verflüchtigen sich dabei bei unterschiedlichen Temperaturen. Sauerstoff und Wasserstoff sind bereits bei 1.000 °C fast vollständig freigesetzt, während z. B. Schwefel noch bei hohen Temperaturen im Feststoff verbleibt [99].

Dupont et al. untersuchen die Verteilung der organischen Bestandteile eines Kiefer-Fichte-Mix auf die Gase aus der Pyrolyse im Flugstrom bei 1.073-1.223 K [100]. Das trockene Pyrolysegas bei 1.223 K besteht aus 26 Vol.-% H₂, 53 Vol.-% CO, 4 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% CH₄, 3,5 Vol.-% C₂H₄ und 3,3 Vol.-% C₂H₂.

Zanzi et al. untersuchen die Pyrolyse von Birke, Olivenabfällen und Stroh zwischen 800-1.000 °C [101]. Die Temperaturerhöhung führt zum Cracken der Kohlenwasserstoffe und einem Anstieg des Wasserstoffanteils. Außerdem sinkt der CO₂-Anteil zugunsten des CO. Bei hohen Temperaturen sinkt die Teermenge trotz des Entstehens von Benzol, gleichzeitig steigt der Anteil gasförmiger Produkte. Die Zusammensetzung der gasförmigen Pyrolyseprodukte ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

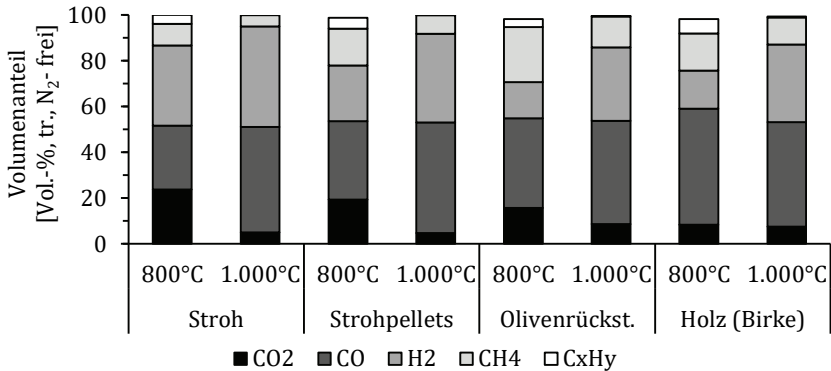


Abbildung 3.4: Temperaturabhängige Verteilung gasförmiger Pyrolyseprodukte für verschiedene Biomassen nach Zanzi et al. [101]

Bei der Pyrolyse fossiler Kohlen sind die Ausbeuten an kohlenstoffhaltigen Spezies durch das geringere H/C-Verhältnis höher als bei Biomasse. Bei Braunkohlen wird bezogen auf die Kohlemenge viel Wasser sowie CO₂ und CO freigesetzt [102]. Pyrolysegase von Steinkohlen weisen bei 1.000 °C im Vergleich dazu einen sehr hohen Teer- und Methangehalt sowie einen geringeren H₂O-Gehalt auf [51,102].

Flüchtigenfreisetzung

Die Gesamtmenge der flüchtigen Bestandteile von Brennstoffen wird meist nach standardisierten Verfahren (z. B. DIN 51720) im Labor ermittelt, um eine Vergleichbarkeit zwischen diesen zu ermöglichen. Die Flüchtigengehalte unter realen Vergasungsbedingungen können damit aber nur angenähert werden. Bei fossilen Kohlen erhöht sich der tatsächlich erreichte Flüchtigengehalt im Vergleich zu den Laborwerten (Kurzanalyse) um bis zu 80 % [1].

Badzioch und Hawksley untersuchen die Pyrolyse verschiedener fossiler Kohlen bei Temperaturen bis 1.000 °C und kurzen Verweilzeiten (30-110 ms) im

Flugstrom [103]. Sie geben den Q -Faktor als Verhältnis zwischen realer Flüchtigenfreisetzung und dem Wert aus der Kurzanalyse an:

$$Q\text{-Faktor} = \frac{\text{tatsächliche Flüchtigenfreisetzung}}{\text{Flüchtigengehalt aus Kurzanalyse}} \quad (3.9)$$

Sie finden einen linear ansteigenden Zusammenhang zwischen dem Q -Faktor und dem wasser- und aschefreien (waf) Brennstoffkohlenstoffgehalt im Bereich zwischen 79-92 %. Bei Kohlenstoffgehalten unterhalb von 82 % ist der Q -Faktor kleiner als 1,3.

Kobayashi untersucht die Pyrolyse von Braunkohle und Steinkohle [99]. Bei niedrigen Heizraten (1-10 K/s) nähert sich der Flüchtigengehalt den Werten aus der Kurzanalyse bei 1.200 K an und übersteigt diesen bei Temperaturerhöhung auf 2.100 K nur leicht. Eine gleichzeitige Erhöhung der Heizrate (10^4 - $2 \cdot 10^5$ K/s) führt hingegen zu einem Anstieg des Flüchtigengehalts von 30 auf 65 %. Der Anstieg des Flüchtigengehalts mit steigender Temperatur fällt für Braunkohlen weniger stark aus als für Steinkohlen. Die Pyrolyse oberhalb von 1.000 °C ist nach 180 ms vollständig abgeschlossen. Li et al. bestätigen diese Ergebnisse und finden bei Temperaturen oberhalb von 1.200 °C Q -Faktoren größer als 1 [104]. In Abbildung 3.5 werden die Ergebnisse der beiden Arbeiten verglichen. Zwischen 1.000 °C und 1.200 °C werden annähernd die Flüchtigengehalte aus der Laborcharakterisierung erreicht.

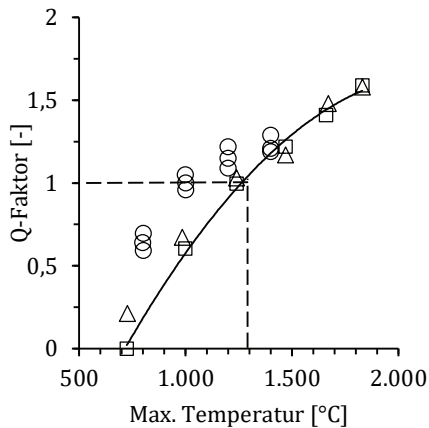


Abbildung 3.5: Veröffentlichte Daten zum Q -Faktor für verschiedene Braunkohlen \circ [99], \square [104] und Steinkohle \triangle [99]

Um die Freisetzung der Flüchtigen zu modellieren, untersuchen Simone et al. die Freisetzungskinetik der Pyrolyse von Kakaoschalen im Flugstrom zwischen 400-800 °C [105]. Das Modell berücksichtigt die Flüchtigenfreisetzung in Abhängigkeit der Temperatur und Verweilzeit:

$$\frac{dV}{dt} = k \cdot (V - V_{\infty}) \quad (3.10)$$

Die zu bestimmenden Modellparameter sind die maximale Flüchtigausbeute V_{∞} und der präexponentielle Faktor $k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$. Dieser ist über eine Arrheniusgleichung modelliert und kann mit der allgemeinen Gaskonstante R über die Konstante A sowie die Aktivierungsenergie E_A an experimentelle Daten angepasst werden.

Neben Verweilzeit, Temperatur und Heizrate hat der Druck einen wesentlichen Einfluss auf die Flüchtigenfreisetzung. Der Druckeinfluss ist gut untersucht, grundsätzlich sinkt die Flüchtigausbeute bei steigendem Druck ab [51,106–108]. Da in dieser Arbeit die atmosphärische Vergasung untersucht wird, wird hierauf allerdings nicht näher eingegangen.

3.2.2 Auswirkungen auf Kokseigenschaften

Der Brennstoff und die Pyrolysebedingungen haben einen großen Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften des entstehenden Restkokes. Bei der Vergasung des Restkokes sind Diffusionsvorgänge innerhalb und außerhalb des Partikels von entscheidender Bedeutung. Diese werden z. B. durch die Porosität, den Partikeldurchmesser und die Partikelform beeinflusst.

Strukturelle Auswirkungen

Durch die Freisetzung der Flüchtigen während der Pyrolyse steigt im Partikel der Druck. Bei Braunkohlen bzw. Kohlen niedrigen Rangs können die Gase leicht entweichen, da die Kohlen sich nichtplastisch verhalten. Dabei werden keine Makroporen gebildet und es entsteht eine mikroporöse Struktur [109]. Bei sich plastisch verhaltenden Brennstoffen (z. B. subbituminöse oder bituminöse Kohlen) werden die Gase durch eine Schmelzphase am Entweichen gehindert. Es entstehen durch hohe Aufheizraten hohe Drücke und es kommt zu Blasenbildung und Swelling, also der Vergrößerung des Partikeldurchmessers [109]. Dabei bilden sich vorwiegend Makroporen mit Durchmessern zwischen 1-2 μm .

Für das Verhalten fossiler Kohlen während der Pyrolyse kann deren Zusammensetzung aus den Grundbestandteilen (Mazerale) Aufschluss über das Verhalten geben [51,102]. Benfell et al. entwickeln darauf basierend ein System zur Klassifizierung verschiedener Koksgruppen [110]. Für das Anschwellen der Partikel wird der swelling index S_w verwendet, der den mittleren Partikeldurchmesser

des Kokes nach der Pyrolyse $\bar{d}_{p,c}$ bezogen auf den des Brennstoffs $\bar{d}_{p,BS}$ darstellt:

$$S_w = \bar{d}_{p,c} / \bar{d}_{p,BS} \quad (3.11)$$

Für fossile Kohlen kann eine Durchmesserabnahme ($S_w < 1$) vorkommen, besonders bei bituminösen Kohlen werden aber auch hohe Werte größer 1,3 erreicht [110]. Das Verhalten kann mit dem festen Kohlenstoffgehalt und dem Druck während der Pyrolyse korreliert werden, wobei geringe Drücke und niedrige Kohlenstoffgehalte zu einem geringen Anschwellen führen [52]. Der strukturelle Aufbau von Biomasse unterscheidet sich jedoch stark zu dem von fossilen Kohlen. Eine Vorhersage des Verhaltens aufgrund der Biomassestruktur ist nicht systematisch erforscht.

Eine Analyse der Koksstruktur kann brennstoffspezifisch mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) durchgeführt werden. Biagini et al. untersuchen die Pyrolyse von Kakaoschalen und Oliventrester im Fallrohrreaktor bei verschiedenen Temperaturen [111]. Sie beobachten bereits bei 500 °C die Entstehung von Bläschen, die bei weiterer Temperaturerhöhung auf 800 °C aufplatzen (siehe Abbildung 3.6). Als Mechanismus beschreiben sie ähnlich wie bei plastischen Kohlen die Erweichung des Materials und die Bildung von Makroporen durch den Druckanstieg bei der Flüchtigensfreisetzung.

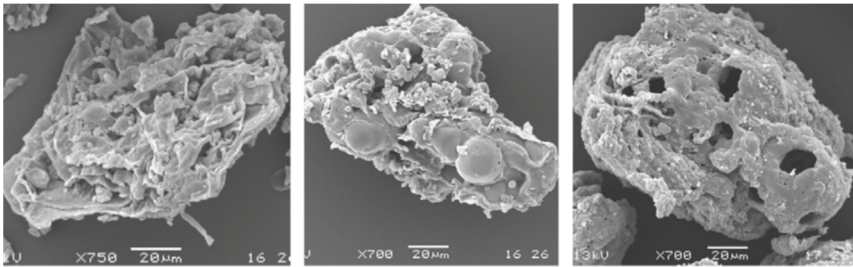


Abbildung 3.6: REM Bilder von Oliventrester vor (links) und nach der Pyrolyse bei 500 °C (Mitte) und bei 800 °C (rechts) [111]

Dupont et al. beobachten bei der Pyrolyse von Holz im Bereich 1.073-1.273 K ebenfalls eine starke Veränderung und Auflösung der faserigen Strukturen durch die Pyrolyseeinwirkung [100]. Die Partikel bilden kugelförmige, poröse Schalen aus. Die Beobachtung einer zunehmenden Partikelrundheit durch den Pyrolyseeinfluss bestätigen Biagini et al. [111]. Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen messen sie außerdem einen Wert für S_w zwischen 1,1 (Kakao) und 1,2 (Oliventrester). Durch Schmelzen und Aufbrechen der Oberflächen sinkt bei

800 °C die Partikelgröße wieder ab, so dass S_w zwischen 0,9 (Kakao) und 1,0 (Olive) liegt [111].

Die methodische Vorhersage des Pyrolyseverhaltens von Koksen aus Biomasse ist bisher wenig untersucht. Um Aussagen über einzelne Brennstoffe zu gewinnen, werden verschiedene Messtechniken angewandt. Brennstoffe und Pyrolysekokse werden hierzu hinsichtlich ihrer Partikeldichten, Porosität und spezifischen Oberflächen untersucht. Diese Eigenschaften beeinflussen die während der Verbrennung oder Vergasung ablaufenden Diffusionsvorgänge, siehe Kapitel 3.3.

Die spezifische Oberfläche wird meist bezogen auf das Partikelvolumen oder die Partikelmasse angegeben. Sie beschreibt die innere und äußere Oberfläche eines Partikels, die mit der verfügbaren Methode erfasst werden kann. Dabei ist zwischen verschiedenen Porengrößen zu unterscheiden. Die Porenstruktur von Koksen kann klassifiziert werden in Mikroporen ($d_{pore} < 2$ nm), Mesoporen (2-50 nm) und Makroporen (> 50 nm) [92]. Die Oberfläche wird meist mittels N_2 - oder CO_2 -Adsorption und Auswertung über verschiedene mathematische Modelle (z. B. BET, DR und DFT) ermittelt [112]. Die N_2 -Methode erfolgt bei 77 K, wobei N_2 in kleinen Poren nur sehr langsam diffundiert, weswegen hiermit hauptsächlich größere Poren erfasst werden. Die CO_2 -Adsorption wird bei 273 K durchgeführt. CO_2 kann dabei auch in sehr kleine Poren diffundieren. Nachteilig ist, dass das Volumen großer Mikroporen hierdurch nicht erfasst wird [112,113].

Bei Kohle- und Biomassekoksen nimmt mit steigender Heizrate die spezifische Oberfläche stark zu [101,109,114]. Gemessene Koksoberflächen der CO_2 -Adsorption übersteigen abhängig vom Verhältnis der Mikro- zur Makroporosität bei Kohlen die der N_2 -Adsorption um den Faktor 4-20 [114]. Cetin et al. geben für Biomassekoks aus dem Drahtnetzreaktor geringe Unterschiede mit Oberflächen von 296 m²/g für N_2 und 476 m²/g bei CO_2 an [115]. Durch die große Porosität von Pyrolysekoksen wird über die Oberflächenmessung fast ausschließlich die innere Oberfläche in den Poren beschrieben. Bouraoui et al. geben für verschiedene Biomassekokse Verhältnisse von 1:21 bis 1:140 aus äußerer zu innerer Oberfläche an [116].

Die Entwicklung der Partikeldichte während der Pyrolyse ist für Biomassen und Kohlen teilweise gegensätzlich beschrieben. Während die Dichte von wenig flüchtigen Kohlen mit fortschreitender Flüchtigensfreisetzung stark abnimmt, kann bei Biomasse (Olivenrückstand) auch ein Anstieg der Dichte beobachtet

werden [117]. Die Ascheschmelze führt hierbei zu einer Abnahme der Mikroporosität bei gleichzeitiger Strukturveränderung der Biomasse. Zanzi et al. beobachten hingegen für verschiedene Biomassen (Olivenrückstand, Stroh, Birkenholz) eine deutliche Dichteabnahme, allerdings bezogen auf die Schüttdichte [101].

Auswirkungen auf Reaktivität

Verschiedene Autoren untersuchen den Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Reaktivität von Restkoks unter Verbrennungs- und Vergasungsatmosphären [101,111,114,118,119]. Als Reaktivität wird dabei allgemein die Geschwindigkeit beschrieben, mit der der Koks in einer bestimmten Gasatmosphäre abreagiert. Unter festgelegten äußeren Bedingungen können damit qualitativ Brennstoffe miteinander verglichen werden und die Einflüsse der in 3.1.1 genannten Reaktionsgleichungen abgeschätzt werden.

Feng et al. erzeugen Pyrolysekoks aus bituminösen Kohlen im Flugstromreaktor nach verschiedenen Verweilzeiten zwischen 1-3 s bei Temperaturen zwischen 700-1.475 °C [120]. Diese untersuchen sie mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) hinsichtlich ihrer Reaktivität in O₂-Atmosphäre. Sie beobachten eine starke Abnahme der Reaktivität bei steigenden Verweilzeiten und Temperaturen. Tremel und Spliethoff bestätigen diese thermische Deaktivierung der Koks und weisen den selben Einfluss auf die Reaktion in CO₂-Atmosphäre nach [108]. Russel et al. führen diesen Effekt auf die Veränderung der Kohlenstoffmatrix zurück [118]. Sie vergleichen die Reaktivität und kristalline Kohlenstoffstruktur von zwei Pyrolysekoks, erzeugt bei 1.000 °C und 2.000 °C, und reinem Graphit. Dabei beobachten sie eine zunehmende Annäherung der Struktur der Koks bei Temperaturerhöhung an die von Graphit. Dieser Mechanismus ist bereits 1959 von Walker et al. beschrieben worden [121].

Für Koks aus der Biomassepyrolyse werden ähnliche Erkenntnisse gewonnen. Cetin et al. untersuchen den Einfluss des Drucks und der Heizrate auf die Reaktivität von Koks aus Biomassen (verschiedene Hölzer und Bagasse) in CO₂-Atmosphäre [115,122]. Hohe Heizraten steigern die Reaktivität, während hoher Druck zu einer Verringerung führt. Den negativen Druckeinfluss führen sie zurück auf eine verringerte spezifische Oberfläche sowie eine einsetzende Graphitisierung. Biagini et al. beobachten eine Steigerung der Reaktivität bei Temperaturerhöhung während der Pyrolyse im Flugstrom von 400 °C auf 800 °C [111]. In der TGA erzeugte Koks sind hingegen wesentlich unreaktiver. Zanzi et al.

bestätigen diese Aussagen im Temperaturbereich 800-1.000 °C, führen die höhere Reaktivität allerdings auf die mit der Temperaturerhöhung gleichzeitig ansteigende Heizrate zurück [101].

Eine Übersicht der veröffentlichten Einflüsse der Pyrolysebedingungen auf die Kokeigenschaften lignocellulosehaltiger Biomassen findet sich bei Di Blasi [97]. Demnach ist im Vergleich zu fossilen Brennstoffen die Koksentstehung und Reaktionskinetik bei Biomassen deutlich weniger untersucht und verstanden. Die Beobachtungen bekannter Untersuchungen lassen dennoch viele Parallelen zur Koksentstehung aus Kohle zu. Die wesentlichen beobachteten Einflüsse auf die Reaktivität und die Entwicklung der spezifischen Oberfläche sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Kokeigenschaften nach Di Blasi [97]

Maßnahme	Reaktivität	Spez. Oberfläche
Heizrate ↑	↑	↑
Temperatur ↑ ^{a)}	↓	↓
Verweilzeit ↑	↓	↓
Druck ↑	↓	↓
Partikeldurchmesser ↑	↓	-

^{a)} oberhalb von 1.073 K

Fazit

Die Reaktivität von Koks aus Biomassen und fossilen Kohlen ist stark von den Pyrolysebedingungen abhängig. Die Veränderungen wirken sich in ähnlichem Maß auf die Verbrennungs- wie auf die Vergasungsreaktionen aus. Als Haupteinflussparameter werden die Temperatur und die Heizrate während der Pyrolyse beschrieben. Besonders die Heizrate hat einen starken Einfluss auf die Struktur des Kokes und die Bildung von Mikro- und Makroporen. Die beobachtete Reaktivität von Koksen korreliert sehr stark mit der zur Verfügung stehenden inneren Oberfläche. Hinzu kommt die thermische Deaktivierung von aktiven Zentren durch Graphitisierung bei hohen Temperaturen. Die Bestimmung der Reaktivität von Koks für Flugstromvergasungsbedingungen ist daher nur mit unter vergleichbaren Bedingungen erzeugtem Pyrolysekoks aussagekräftig.

3.3 Koksumsatz

Der Umsatz des Kokes mit dem gasförmigen Vergasungsmedium ist der zeitbestimmende Schritt der Vergasung. Bei dem Prozess spielen sowohl chemische Reaktionen als auch Gasdiffusion eine entscheidende Rolle. Die ablaufenden Vorgänge am Einzelpartikel können für die heterogenen Vergasungsreaktionen über folgende Schritte, siehe Abbildung 3.7, beschrieben werden [123]:

1. Diffusion der Edukte (E) durch Grenzschicht (Filmdiffusion)
2. Diffusion der Edukte in die Pore (Porendiffusion)
3. Adsorption an innerer Porenoberfläche
4. Chemische Reaktion des Reaktanden mit dem Feststoff
5. Desorption der Produkte (P)
6. Diffusion der Produkte aus der Pore
7. Diffusion der Produkte durch Grenzschicht

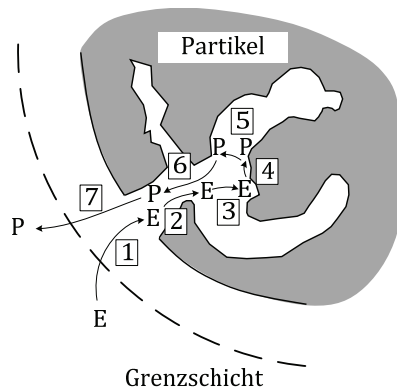


Abbildung 3.7: Modell der Gas-Feststoff-Interaktion

Der beschriebene Mechanismus läuft dabei für Vergasungs- und Verbrennungsprozesse nach dem gleichen Prinzip ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Teilschritte hängt von unterschiedlichen Einflussparametern ab und kann jeweils begrenzend für die Gesamtreaktion sein. Während die Grenzschichtdiffusion nicht brennstoffspezifisch ist, da sie nur durch Gasdiffusion gekennzeichnet ist, ist die Porendiffusion stark abhängig von der Porenstruktur. Die Schritte 3-5 stellen die eigentliche Gas-Feststoffreaktion dar. Diese wird insbesondere durch die chemische Struktur der Kokesoberfläche (und deren Dichte an aktiven Zentren [92]) sowie den katalytischen Einfluss von anorganischen Brennstoffbestandteilen bestimmt. Insbesondere die chemische Reaktion ist daher stark brennstoffabhängig.

Um die Kinetik des Koksumsatzes zu beschreiben, wird oft die Reaktionsrate r_{obs} verwendet, die den aktuell reagierenden Kohlenstoff bezogen auf den zur Verfügung stehenden Kohlenstoff beschreibt:

$$r_{obs} = \frac{\text{aktuell reagierender Kohlenstoff}}{\text{Zeit} \cdot \text{vorhandener Kohlenstoff}} = \frac{dm}{dt \cdot m} \left[\frac{\text{g}}{\text{g} \cdot \text{s}} \right] \quad (3.12)$$

Diese beobachtete Reaktionsrate kann direkt aus Messungen, zum Beispiel mittels TGA, gewonnen werden. Hierauf basierend können Modelle für die Reaktionsrate abgeleitet werden. Ein sehr einfacher, empirischer Modellansatz ist es, die Reaktionsrate nur über eine Temperaturabhängigkeit abzubilden [52]:

$$r_{obs} = k_{0,obs} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,obs}}{R \cdot T}\right) \quad (3.13)$$

Darin sind R die allgemeine Gaskonstante und T [K] die Temperatur. Der präexponentielle Faktor $k_{0,obs}$ [g/(g · s)] und die Aktivierungsenergie $E_{A,obs}$ sind empirische Konstanten. Mit diesem Ansatz (Arrhenius-Gleichung) wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeit des in Abbildung 3.7 dargestellten Vergasungsvorgangs wird jedoch in der Realität neben der chemischen Reaktion durch weitere Einflüsse begrenzt.

3.3.1 Reaktionsregime

Walker et al. beschreiben bereits 1959 drei charakteristische Reaktionsregime, in denen jeweils ein Reaktionsschritt begrenzend wirkt [121]. Diese lassen sich im Arrhenius-Diagramm (Abbildung 3.8) darstellen, bei dem die logarithmierte Reaktionsrate über der inversen Temperatur aufgetragen ist.

- Regime I: Bei niedriger Temperatur ist die chemische Reaktion der bestimmende Geschwindigkeitsschritt.
- Regime II: Bereich mittlerer Temperatur, in dem die Gasdiffusion durch die Brennstoffporen limitierend wirkt. Die scheinbare Aktivierungsenergie ist nur ca. 50 % so hoch wie die der chemischen Reaktion [10].
- Regime III: Durch die hohen Temperaturen ist der Stofftransport durch die Grenzschicht um die äußere Partikeloberfläche limitierend.

In Abbildung 3.8 ist außerdem für jeden Reaktionsbereich die idealisiert vorliegende Gaskonzentration des Reaktanden entlang des Partikelradius und der Grenzschicht skizziert. Diese Verläufe entsprechen der Vorstellung eines kugelförmigen Partikels mit gleichmäßiger Porenverteilung. In Regime I entspricht die Gaskonzentration innerhalb des Partikels an jeder Stelle der umgebenden Gasatmosphäre, da der Konzentrationsausgleich durch Gasdiffusion viel schneller abläuft als die chemischen Reaktionen. In Regime III sind die chemischen Reaktionen hingegen so schnell, dass alle Reaktanden sofort umgesetzt werden und der Gesamtumsatz nur durch die Diffusion in der Grenzschicht limitiert ist.

Regime II stellt den Übergang zwischen Regime I und III dar, wobei hier die Diffusion in den Poren begrenzend wirkt.

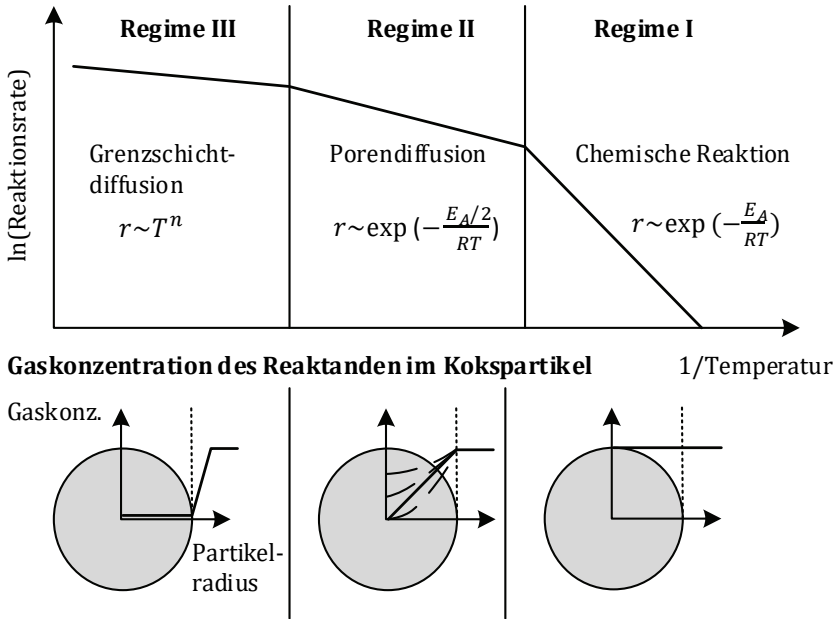


Abbildung 3.8: Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate und die jeweilige Gaskonzentration innerhalb des Partikels nach [1,52]

Diffusionseffekte in porösen Partikeln

Für die Beschreibung des porösen Partikels als Reaktionssystem wird dieser meist als System zylindrischer Poren angesehen. Für die Gasdiffusion innerhalb der Poren spielt neben der molekularen Diffusion auch die Knudsen-Diffusion eine Rolle. Erstere beschreibt die freie Interaktion von Gasmolekülen untereinander, während bei der Knudsen-Diffusion auch die Interaktion mit den Porenwänden eine Rolle spielt. Letztere tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ eines Moleküls größer als der Porendurchmesser d_{pore} ist [123]. Die mittlere freie Weglänge ist abhängig vom Molekülquerschnitt und dem vorherrschenden Druck. Nach Laurendeau ist die molekulare Diffusion der dominierende Effekt, wenn $d_{pore}/\bar{\lambda} > 10$ gilt, während bei $d_{pore}/\bar{\lambda} < 0,1$ die Knudsen-Diffusion dominiert [92]. Für Porendurchmesser kleiner 1 μm tritt die Knudsen-Diffusion bei Koksen unter Vergasungsbedingungen auf [124].

Der molekulare Gasdiffusionskoeffizient für ein binäres Gemisch idealer Gase lässt sich mittels Gleichung (3.14) berechnen.

$$D_M = \frac{18,583 \cdot T^{3/2} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.14)$$

Darin sind M_1, M_2 [kg/kmol] die Molmassen der beiden Gase, p der Gesamtdruck [10^5 Pa], σ_{12} [pm] die Kraftkonstante der gemittelten einzelnen Kraftkonstanten und Ω das Kollisionsintegral. Tabellierte Werte für die einzelnen Parameter finden sich in der Literatur [123].

Zur Berücksichtigung der Knudsen-Diffusion in einer zylindrischen Pore gilt der folgende Zusammenhang zur Berechnung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten:

$$D_K = \frac{d_{\text{pore}}}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.15)$$

In Koksen aus der Vergasung liegen verschiedene Porendurchmesser vor. Daher wird das System sowohl durch molekulare als auch durch Knudsen-Diffusion beeinflusst. Um dies zu berücksichtigen, wird ein effektiver Diffusionskoeffizient benötigt. Da die Zusammenhänge (3.14) und (3.15) zudem nur für ideal glatte Wände einzelner zylindrischer Poren gelten, werden diese um Geometriefaktoren ergänzt. Für den effektiven Diffusionskoeffizient gilt:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} \left(\frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (3.16)$$

Darin ist ϵ die Porosität, als Verhältnis des Porenhohlraumvolumens zum Gesamtvolumen des Partikels, und τ der Tortuositätsfaktor. Letzterer stellt die verlängerte Weglänge der Poren durch deren geometrische Abweichung von der Zylinderform und Porenüberschneidung dar und hat typischerweise Werte zwischen 3 und 4 [123].

3.3.2 Reaktionskinetik des Koks

Um den Umsatz des Koks nach der Pyrolyse zu beschreiben, müssen bei der Flugstromvergasung die Reaktionsbedingungen in allen drei Regimen berücksichtigt werden. Die theoretisch mögliche Reaktionsgeschwindigkeit bei rein chemisch limitierter Reaktion bildet die Grundlage zur Modellierung. Für die

Abbildung der Diffusionslimitierung wird davon ausgegangen, dass nicht die gesamte reaktive Oberfläche des Koks für die Reaktion zur Verfügung steht [92]. Zusätzlich muss die Grenzschichtdiffusion berücksichtigt werden.

Scheinbare und intrinsische Reaktionsrate

In der Literatur wird zwischen der beobachteten Reaktionsrate und der intrinsischen Reaktionsrate unterschieden. Letztere beschreibt die wahre Reaktivität eines Brennstoffs, die durch den Ablauf der chemischen Reaktion gekennzeichnet ist [92]. Die intrinsische Reaktionsrate wird daher bezogen auf die zur Verfügung stehende reaktive Oberfläche S_g [m^2/g] angegeben:

$$r_{intr} = \frac{\text{aktuell reagierender Kohlenst.}}{\text{Oberfläche} \cdot \text{Zeit} \cdot \text{vorh. Kohlenst.}} = \frac{dm}{S_g \cdot dt \cdot m} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (3.17)$$

Zwischen beobachteter und intrinsischer Reaktivität ergibt sich unter Regime I-Bedingungen daher der folgende Zusammenhang:

$$r_{obs}^I = S_g \cdot r_{intr} \quad (3.18)$$

Wie erwähnt, laufen die heterogenen Reaktionen unterschiedlich schnell ab. Um die Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichen zu können, bieten sich die intrinsischen Reaktionsraten an. In Tabelle 3.2 sind intrinsische Koksreaktionsraten aus verschiedenen Arbeiten bezogen jeweils auf die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion zusammengefasst. Die Sauerstoffreaktion läuft unabhängig vom Koks um Größenordnungen schneller ab als die Vergasungsreaktionen. Die Geschwindigkeiten von Boudouard- und Wassergas-Reaktion liegen in einem ähnlichen Bereich, während die Methanisierung sehr langsam abläuft. Daher kann erwartet werden, dass letztere für den Koksumsatz keine Rolle spielt, weswegen sie bei der Modellierung oft vernachlässigt wird. Bei ausreichend vorhandenem Reaktanden ist die vorherrschende Vergasungsreaktion die mit gasförmigem Wasser.

Tabelle 3.2: Relative intrinsische Koksreaktionsraten verschiedener Kokse bezogen auf die Rate der Boudouard-Reaktion

Reaktion	Walker [121] 800 °C	Kajitani [125] 1.300 °C	Roberts [114] 800 °C
$\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	10^5	-	$3 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5$
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$	1	1	1
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	3	5	3 - 15
$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	$3 \cdot 10^{-3}$	-	-

Um im Vergleich zu rein empirischen Ansätzen auch den Partialdruckeinfluss der Reaktanden zu berücksichtigen, wird oft ein Ansatz n -ter Ordnung für die intrinsische Reaktionsrate der einzelnen Reaktionen verwendet [52,92,126]:

$$r_{intr,i} = k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \cdot p_i^{n_i} \quad (3.19)$$

Darin sind p_i der Partialdruck der Reaktanden (CO_2 , H_2O etc.) und n_i die jeweilige Reaktionsordnung. Mit steigendem Partialdruck nimmt bei atmosphärischer Vergasung die Reaktionsrate zu, da mehr aktive Zentren belegt werden [127]. Die Abhängigkeit kann mit einer konstanten Reaktionsordnung beschrieben werden. Mit diesem Ansatz werden die chemischen Vorgänge stark vereinfacht abgebildet. Weitere Einflüsse auf die Koksreaktion, z. B. die Graphitisierung oder katalytische Effekte, müssen über den konstanten präexponentiellen Faktor $k_{0,i}$ berücksichtigt werden.

Um eine mechanistischere Abbildung zu erreichen, werden kompliziertere Modelle (z. B. Langmuir-Hinshelwood) benötigt. Mit diesen kann die gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen bei der Adsorption an aktiven Zentren berücksichtigt werden. Diese kann zu einer abnehmenden beobachteten Reaktionsordnung (Produktinhibierung) führen. Bei niedrigen Vergasungsdrücken (unterhalb von 15 bar) werden die Vergasungsreaktionen jedoch mit dem Ansatz n -ter Ordnung gut abgebildet, da keine Inhibierung auftritt [127]. Detailliertere Beschreibungen hierzu finden sich bei verschiedenen Autoren [52,92,128].

Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen für die relevanten Reaktionen zur Beschreibung der Reaktionsrate in der Form (3.19) sind für viele Brennstoffe veröffentlicht. In Tabelle 3.3 ist eine Auswahl für die Koksreaktion mit O_2 , CO_2 und H_2O sowohl für Koks aus Biomasse als auch für verschiedene Kohlekokse zusammengefasst. Zusätzlich sind jeweils die Pyrolysebedingungen während der Kokserzeugung mit angegeben. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, haben diese einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität des Kokes. Aus den Daten lässt sich ableiten, dass die Aktivierungsenergien der CO_2 - und H_2O -Reaktionen brennstoffunabhängig in einem ähnlichen Bereich zwischen 200-240 kJ/mol liegen. Verschiedene Veröffentlichungen nennen auch deutlich niedrigere Werte (vgl. z. B. Di Blasi [97]), wobei fraglich ist, ob diese Werte unter Regime I-Bedingungen bestimmt wurden. Die Aktivierungsenergie der O_2 -Reaktion liegt mit Werten zwischen 120-160 kJ/mol deutlich niedriger. Gleichzeitig ist die Partialdruckabhängigkeit bzw. Reaktionsordnung bei Sauerstoff tendenziell höher als bei den Vergasungsreaktionen.

Tabelle 3.3: Veröffentlichte Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen für die relevanten Koksreaktionen mit H₂O, CO₂ und O₂

Brennstoff	Kokserzeugung	E_A [kJ/mol]	n [-]	Quelle
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$				
Birke	TGA 600 °C	237	0,57	[129]
Buche		211	0,51	
Grapefruit	TGA	146-201	0,5-0,6	[130]
Braunkohle	Wirbelschicht	199	-	[131]
Bit. Kohle	Fallrohrreaktor	214	0,86	[125]
Bit. Kohle	Flugstrom; 1.100 °C	227-231	0,4-0,5	[93]
Semi-Anthrazit		221-235	0,4-0,5	
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$				
Pinie	TGA	238	0,48	[132]
Eukalyptus		233	0,39	
Bagasse		198	1	
Olivenrückstände	900 °C, 30 °C/min	133	0,38-0,43	[133]
Hartholz	Fallrohrreaktor	184-246	0,33-0,35	[134]
Braunkohle	1.600 °C; Flugstrom	200	0,41	[119]
Braunkohle	Wirbelschicht	223	-	[131]
Subbit. Kohle	Wirbelschicht	212	0,74	[135]
Bit. Kohle	1.100 °C; Flugstrom	209-220	0-0,7	[93]
Semi-Anthrazit		230-250	0-0,7	
$C + 1/2 O_2 = CO$				
Maisspindel	Flash Carbonizer	142-151	0,53-0,59	[136]
Cellulose	TGA 0,5-5 °C/min	160	0,78	[137]
Pinie	Drahtnetz 300 K/s	125	0,53	[126]
Bitum.	Fallrohrreaktor	130	0,68	[125]
Subbit. Kohle	Wirbelschicht	120	0,89	[135]
Bit. Kohle	1.100 °C; Flugstrom	136-153	0,8-0,9	[93]
Semi-Anthrazit		140-153		

Zum Einfluss der hydrothermalen Karbonisierung von Biomassen auf die Vergasungseigenschaften findet sich nur eine Veröffentlichung von Lin et al. [26]. Darin wird die Reaktion einer HTC-Kohle aus Siedlungsabfällen in O₂- und CO₂-Atmosphäre in der TGA untersucht. Im Vergleich zum Ursprungsmaterial wird eine höhere Reaktivität nach der HTC festgestellt. Die niedrigen gemessenen Aktivierungsenergien der CO₂-Reaktion zwischen 106-131 kJ/mol deuten in Verbindung mit der hohen Temperatur (1.000 °C) jedoch auf einen Einfluss von Diffusionseffekten hin.

Reaktionskinetik in Regime II

Zur Abbildung der Bedingungen in Regime II muss der Einfluss der Porendiffusion berücksichtigt werden, der die theoretisch mögliche (intrinsische) Reaktionsrate begrenzt. Hierzu wird, angelehnt an die Methoden der heterogenen Katalyse in porösen Medien, ein Porennutzungsgrad η (engl. effectiveness factor) definiert. Dieser kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und als Anteil der zur Verfügung stehenden reaktiven Oberfläche interpretiert werden kann [138]:

$$\eta = \frac{\text{durch Porendiffusion limitierte Reaktionsrate}}{\text{rein chemisch limitierte Reaktionsrate}} \quad (3.20)$$

Die Herleitung des Porennutzungsgrads für ein poröses, kugelförmiges Medium (idealisiertes Kokspartikel) wird zum Beispiel von Baerns et al. [123] beschrieben und führt zu:

$$\eta = \frac{3}{\Phi_K} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \Phi_K} - \frac{1}{\Phi_K} \right) \quad (3.21)$$

Der Thiele-Modul für ein kugelförmiges Partikel Φ_K berechnet sich in diesem Fall wie folgt:

$$\Phi_K = r \cdot \sqrt{\frac{k_s \cdot S_V \cdot c_s^{n-1}}{D_{eff}}} \quad (3.22)$$

Darin ist r der Kugelradius, k_s die intrinsische Reaktionsrate, S_V [m²/m³] die spezifische volumetrische innere Oberfläche, c_s die Konzentration und D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient. Der Zusammenhang in Gleichung (3.21) ist dabei gültig für eine Reaktion erster Ordnung [92]. Laurendeau fasst die erweiterte Anwendbarkeit für abweichende Geometrien und Reaktionen n -ter Ordnung zusammen [92].

Um die Anwendbarkeit für Reaktionen n -ter Ordnung und eine Kompatibilität mit der oberflächenbezogenen intrinsischen Reaktionsrate $[g/(m^2 \cdot s)]$ zu erreichen, leitet Tremel daraus die folgende Beziehung ab [52]:

$$\Phi = \frac{d}{6} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{app} \cdot S_g \cdot r_{intr,i} \cdot (n_i + 1) \cdot (R \cdot T / M_i)}{2 \cdot D_{eff,i} \cdot p_{s,i}}} \quad (3.23)$$

Darin ist ρ_{app} die scheinbare Partikeldichte (waf) und $p_{s,i}$ der Partialdruck des Reaktanden i an der Partikeloberfläche. Der Porennutzungsgrad berechnet sich demnach wie folgt:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(3 \cdot \Phi)} - \frac{1}{3 \cdot \Phi} \right) \quad (3.24)$$

Da der beschriebene Ansatz des Porennutzungsgrades für eine volumetrisch bezogene Rate $[g/(m^3 \cdot s)]$ abgeleitet ist, muss für eine Modellierung mit Bezug auf die Partikeloberfläche die Partikeldichte mitberücksichtigt werden. In Verbindung mit der intrinsischen Reaktionsrate lässt sich die Reaktionsrate damit wie folgt darstellen:

$$r_i^{II} = \eta_K \cdot \rho_{app} \cdot S_g \cdot k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{R \cdot T}{M_i} c_{s,i}\right)^{n_i} \left[\frac{g}{g \cdot s}\right] \quad (3.25)$$

Reaktionsrate in Regime III

Für die Berechnung der Reaktionsrate unter Porendiffusionslimitierung nach (3.25) wird angenommen, dass die Konzentration des Reaktanden $c_{s,i}$ an der Partikeloberfläche bekannt ist, vgl. auch Abbildung 3.8. In Realität bildet sich jedoch ein Konzentrationsgefälle zwischen der Partikeloberfläche und der Umgebung aus. Unter idealen Regime III-Bedingungen ist die Konzentration des Reaktanden an der Oberfläche null und die Reaktion daher nur noch von der Diffusion durch die Grenzschicht des Partikels abhängig. Im Übergangsbereich zwischen Regime II und III sind die Grenzschichtdiffusion und die Porendiffusion über die Oberflächenkonzentration miteinander gekoppelt.

Die Herleitung der Reaktionsrate in Regime III erfolgt über die Filmdiffusion in der Grenzschicht des Partikels mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes [92]. Für die Strömungsbedingungen bei der Flugstromvergasung (Partikel bewegen sich mit dem Gas) lässt sich diese laut Tremel wie folgt berechnen [52]:

$$r_i^{III} = \frac{12 \cdot N_i \cdot D_{M,i} \cdot M_i}{d_p^2 \cdot \rho_{app}} \cdot (c_{bulk,i} - c_{s,i}) \left[\frac{g}{g \cdot s}\right] \quad (3.26)$$

Darin ist N_i der gravimetrische Stöchiometrie-Koeffizient, eingeführt von Laurendeau, dessen Wert für die H_2O -Koks-Reaktion $2/3$ und für die CO_2 -Koks-Reaktion $6/11$ beträgt [92]. $c_{bulk,i}$ [mol/m^3] ist die Konzentration des Reaktanden in der Hauptströmung, die über das ideale Gasgesetz mit dem Partialdruck in Verbindung steht. Unter Annahme idealer Regime III-Bedingungen ($c_{s,i} = 0$) lässt sich die Reaktionsrate demnach über die umgebende Gaskonzentration berechnen.

Regime III-Bedingungen treten bei sehr hohen Temperaturen auf und werden im Flugstromvergaser erst oberhalb von 2.000 K erwartet [52,92]. Die Partikel sind vergleichsweise klein und die relevanten chemischen Reaktionen, verglichen zum Beispiel mit der Verbrennung, wesentlich langsamer, so dass die chemische Limitierung von entscheidenderer Bedeutung ist. Dennoch kann ein Modell zur erreichbaren Reaktionsrate unter Grenzschnittlimitierung dazu dienen dessen Einfluss quantitativ abzuschätzen.

Katalytischer Einfluss der Aschebestandteile

Sowohl bei fossilen als auch bei biogenen Brennstoffen haben die Aschebestandteile eine große Auswirkung auf deren Reaktivität. Bei Koksen aus lignocellulosehaltigen Brennstoffen beeinflussen katalytische Effekte der Asche die Reaktivität stärker als deren ursprüngliche Struktur [97]. Aschemenge und -zusammensetzung sind dabei nicht nur von der Biomassespezies, sondern auch von deren geographischer Herkunft, dem Pflanzenalter, Witterungseinflüssen etc. abhängig. Verschiedene Untersuchungen mit fossilen Kohlen [139–141] und Biomassen [116,139,142] zeigen, dass insbesondere Alkalien (Na, K) und Erdalkalien (Ca, Mg) katalytisch für die ablaufenden Reaktionen wirken. Werden die löslichen Aschebestandteile ausgewaschen (leaching), kann das die Reaktivität um den Faktor 30-40 herabsetzen [139]. Nach Ye et al. steigt der katalytische Einfluss der aktiven Spezies auf die Reaktivität in der Reihenfolge $Na > K > Ca$ an [143].

Um den Einfluss der Asche auf die Reaktivität zu beschreiben, werden in der Literatur verschiedene Korrelationen angegeben. Diese setzen die katalytisch wirkenden Bestandteile ins Verhältnis mit nicht aktiv oder inhibierend wirkenden. Dupont et al. finden bei holzartigen Biomassen einen linearen Zusammenhang der H_2O -Koks-Reaktivität mit dem K/Si-Verhältnis [144]. Hattingh et al. untersuchen die CO_2 -Koks-Reaktion von drei fossilen Kohlen [141]. Sie finden einen Zusammenhang zwischen dem Al_2O_3/SiO_2 -Verhältnis und der Reaktivi-

tät. Einen breit akzeptierten Zusammenhang für fossile und biogene Brennstoffe, der sowohl den Einfluss der Aschezusammensetzung als auch der Aschemenge berücksichtigt, stellt der Alkalienindex AI dar [116,128,141–143]:

$$AI = x_{Asche (an)} \cdot \frac{CaO + K_2O + MgO + Na_2O + Fe_2O_3}{Al_2O_3 + SiO_2} \quad (3.27)$$

Darin sind x_{Asche} [Ma.-%] der analysenfeuchte (an) Aschegehalt und CaO, K_2O etc. die einzelnen massenbezogenen Bestandteile der Asche. Mit dem Alkalienindex lässt sich qualitativ der Einfluss der Asche auf die Reaktivität verschiedener Brennstoffe vergleichen. Obwohl einige Autoren eine lineare Korrelation zwischen AI und der Reaktionsrate finden, kann basierend auf dem AI keine allgemeingültige quantitative Aussage getroffen werden [128].

3.3.3 Partikelentwicklung mit dem Umsatz

Die in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Ansätze zur Kinetikmodellierung des Koksumsatzes sind abhängig von der spezifischen Koksoberfläche, der Partikeldichte und dem Partikeldurchmesser. Die Veränderung dieser Kokseigenschaften mit dem Umsatz ist abhängig von dem jeweils vorherrschenden Reaktionsregime. Um den Umsatz vollständig beschreiben zu können, werden Zusammenhänge zwischen diesen Größen benötigt. Unabhängig von der Entwicklung der Koksstruktur ist die Reaktionsrate dabei mit dem fortschreitenden Koksumsatz über die folgende Beziehung verknüpft:

$$r_{obs} = \frac{dm}{dt \cdot m} = - \frac{1}{(1 - X)} \frac{dX}{dt} \quad (3.28)$$

Dabei wird der Koksumsatz X definiert über die Differenz aus der aktuell vorliegenden Menge Kohlenstoff m_c und der ursprünglich vorhandenen $m_{c,0}$ bezogen auf $m_{c,0}$:

$$X = \frac{m_c - m_{c,0}}{m_{c,0}} \quad (3.29)$$

Zur Beschreibung der Entwicklung des Partikels mit dem Umsatz existieren in der Literatur verschiedene Modellvorstellungen unterschiedlicher Komplexität. Die komplexeren berücksichtigen den Einfluss der Strukturveränderung innerhalb des Partikels, während einfache Ansätze eher empirischer Art sind. Eine Übersicht verwendeter Modellansätze findet sich bei Molina und Mondragón [145]. Zwei der oft angewandten Modelle sind das non-reacted core model (auch shrinking core model) und das random pore model (RPM).

Die Modellannahme beim shrinking core model ist, dass die Reaktion nur an der äußeren Partikeloberfläche stattfindet, der Partikel daher von außen nach innen abreagiert. Die zeitliche Umsatzentwicklung für ein kugelförmiges Partikel ist dann:

$$\frac{dX}{dt} = 3 \cdot k \cdot (1 - X)^{2/3} \quad (3.30)$$

Darin ist k die Reaktionsrate. Die Formulierung entspricht einer abnehmenden Kugeloberfläche, die für die Reaktion zur Verfügung steht. Damit können vereinfachend die Reaktionsbedingungen eines porösen Partikels unter Regime III-Bedingungen dargestellt werden.

Das RPM wurde von Bhatia und Perlmutter entwickelt [146]. Es stellt den Umsatz als Funktion der inneren Oberflächenentwicklung durch Porenvergrößerung und -überschneidung dar, siehe Abbildung 3.9. Die zylindrischen Poren unterliegen dabei einer zufälligen Durchmesserverteilung. Der zeitliche Umsatzverlauf des RPM stellt sich wie folgt dar:

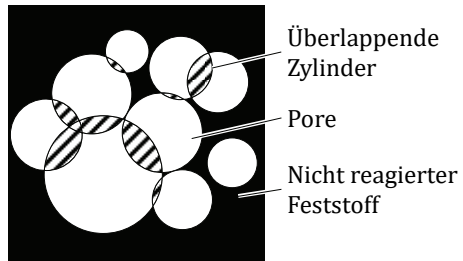


Abbildung 3.9: Modell der Porenentwicklung im porösen Partikel nach Bhatia und Perlmutter [146]

$$\frac{dX}{dt} = (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - X)} \quad (3.31)$$

Der Strukturparameter Ψ charakterisiert dabei das Porensystem zu Reaktionsbeginn:

$$\Psi = \frac{4 \cdot \pi \cdot l_0 \cdot (1 - \epsilon_0)}{S_0^2} \quad (3.32)$$

Darin sind l_0 die Porenlänge, ϵ_0 die Porosität und S_0 die spezifische Oberfläche jeweils zu Beginn der Reaktion. Physikalisch interpretiert entsprechen große Werte von Ψ einer starken Porenentwicklung während der Reaktion, wohingegen bei $\Psi = 0$ bereits zu Reaktionsbeginn ein sehr poröses Partikel vorliegt.

Beide Modelle werden in Abbildung 3.10 miteinander verglichen. Der Umsatzverlauf beim shrinking core model ist bei gegebener Reaktionsrate nur vom Umsatz abhängig und stetig fallend. Dahingegen kann es beim RPM abhängig von

der Porenstruktur ein Maximum der Umsatzrate bei $X > 0$ geben. Dies ist der Fall, wenn die innere Oberfläche zunächst durch Porenvergrößerung ansteigt, bevor sie durch Porenüberlappung wieder abnimmt.

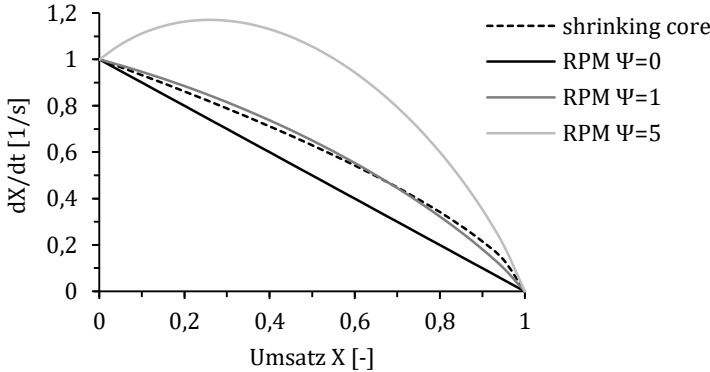


Abbildung 3.10: Vergleich der Umsatzentwicklung des RPM für verschiedene Strukturparameter mit dem shrinking core model ($k = 1/3$)

Das RPM in der beschriebenen Form berücksichtigt keine Veränderung des Partikeldurchmessers, die Reaktionen finden in der gesamten porösen Struktur statt. Damit beschreibt das Modell die in Regime I stattfindenden Reaktionen eines ideal porösen Partikels.

Oberflächenentwicklung

Um die Entwicklung der spezifischen Oberfläche mit dem Umsatz zu beschreiben, lässt sich das RPM, ausgehend von der volumetrisch [m^2/m^3] bezogenen Form (3.31), nach Feng und Bhatia wie folgt umformulieren [112]:

$$S_g = S_{g0} \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - X)} \quad (3.33)$$

Darin sind S_g, S_{g0} [m^2/g_c] die spezifischen Oberflächen während bzw. zu Beginn der Reaktion.

Obwohl sich der Strukturparameter Ψ theoretisch nach (3.32) berechnen lässt, wird dieser aufgrund fehlender Informationen oft als Fitparameter verwendet. Das RPM wird von verschiedenen Autoren zur Beschreibung der Oberflächenentwicklung während der Vergasung angewandt. Kajitani et al. untersuchen die Oberflächenentwicklung verschiedener Kohlen im Fallrohrreaktor in CO_2 - und H_2O -Atmosphäre [125]. Das Modell deckt die Entwicklung der Mikroporen gut ab. Dabei liegen die Werte von Ψ zwischen 3 und 14. Ebenfalls für fossile Kohlen

aus dem Flugstromstromreaktor finden Tremel und Spliethoff eine gute Übereinstimmung des Modells für Ψ zwischen 3 und 4,7 [119].

Die Anwendbarkeit des RPM für Biomassen wird ebenfalls verschiedentlich untersucht. Janse et al. finden bei der Umwandlung von Holzkoks in O_2 -Atmosphäre keine Vorteile gegenüber einfachen, homogenen Modellen [126]. Struis et al. untersuchen die CO_2 -Vergasung verschieden vorbehandelter Tannenhölzer und finden eine gute Übereinstimmung der Daten mit dem RPM besonders im unteren Umsatzbereich [147]. Beide Arbeiten werden mittels TGA durchgeführt. Von Matsumoto et al. wird die gemessene Oberflächenentwicklung mit dem Umsatz von Koks verschiedener Biomassen im Flugstrom über das RPM modelliert [148]. Es wird eine gute Übereinstimmung der Messungen festgestellt. Die Oberflächenentwicklung ist dabei in H_2O - und CO_2 -Atmosphäre vergleichbar. Für Ψ wird ein Wert von 10 angegeben.

Partikeldurchmesser- und Dichteentwicklung

Um die Veränderung von Partikeldurchmesser und -dichte während der Koks-umwandlung zu beschreiben, werden oft empirische Korrelationen verwendet, mit denen das Reaktionsverhalten in verschiedenen Regimen berücksichtigt wird. Um die beiden Größen mit der Veränderung des Koksumsatzes zu korrelieren, lässt sich die folgende Form ableiten [149]:

$$\frac{d_p}{d_{p,0}} = \left(\frac{m_c}{m_{c,0}} \right)^\beta = (1 - X_{Koks})^\beta \quad (3.34)$$

$$\frac{\rho_c}{\rho_{c,0}} = \left(\frac{m_c}{m_{c,0}} \right)^\alpha = (1 - X_{Koks})^\alpha \quad (3.35)$$

Darin sind $d_{p,0}$ der Partikeldurchmesser und $\rho_{c,0}$ die aschefreie Dichte des Kokes nach der Pyrolyse. Für die empirischen Konstanten α und β gilt im Falle kugelförmiger Partikel der Zusammenhang $\alpha + 3 \cdot \beta = 1$. Während der Reaktion in Regime I nimmt der Durchmesser des Partikels idealisiert nicht ab, der Koksumsatz resultiert ausschließlich aus einer Dichteabnahme, weshalb $\beta = 0$ gilt und demzufolge $\alpha = 1$. Bei Regime III-Bedingungen verändert sich die Dichte nicht, da der Partikel von außen abregiert. In diesem Fall nimmt α den Wert 0 an, der theoretische Maximalwert von β ist damit $1/3$. Durch die Messung von Partikelgröße und -dichte, lässt sich demnach ein Rückschluss über das vorherrschende Reaktionsregime ziehen. Für Regime II liegen die zu erwartenden Werte von α und β zwischen den genannten Grenzfällen. Liu und Niksa nennen für α einen Wert von 0,95 unter Flugstromvergasungsbedingungen [150]. Diese

geringe Durchmesserabnahme deckt sich mit den Ergebnissen von Matsumoto et al. im Flugstrom zwischen 900-1.000 °C [148]. Unter Verbrennungsbedingungen finden Monson et al. für vergleichbare Partikeldurchmesser α -Werte zwischen 0,5-0,65 [151]. Die genannten Beziehungen lassen sich für alle drei Regime in Verbindung mit dem Ansatz des Porennutzungsgrads anwenden [52].

4 Forschungsbedarf, Ziele und Methodik

Die übergeordnete Fragestellung dieser Dissertation ist die Anwendbarkeit der Flugstromvergasung von Biomasse zur dezentralen Energieerzeugung. Hierzu bisher angewendete und zur Verfügung stehende Technologien sowie deren spezifische Problemstellungen sind in den vorangehenden Kapiteln im Rahmen einer Literaturrecherche dargestellt. Der identifizierte Forschungsbedarf ergibt sich dabei hauptsächlich im Zusammenhang mit der Verwendung von Luft als Vergasungsmedium und den Vergasungseigenschaften biogener Reststoffe:

- Biomasse wird bisher fast ausschließlich im Festbett oder in der Wirbelschicht vergast. Dabei entstehen bedingt durch die niedrigen Temperaturen und die Zersetzung der makromolekularen Strukturen hohe Teerbelastungen im Produktgas. Bei der Flugstromvergasung mit Sauerstoff werden diese fast vollständig thermisch gecrackt. Bei der Luftvergasung sind die Temperaturen jedoch wesentlich niedriger, so dass Teere im Produktgas vorliegen können. Zur Teerentstehung im Flugstrom finden sich jedoch nur wenige Veröffentlichungen.
- Physikalische Eigenschaften, z. B. hohe Wassergehalte, schlechte Mahlbarkeit und Inhomogenität, verschlechtern die Anwendbarkeit unbehandelter Biomassen für die Flugstromvergasung. Diese Eigenschaften können durch die HTC verbessert werden, es fehlen jedoch Aussagen über die Auswirkung der Vorbehandlung auf die Vergasung im Sinne der Teerentstehung und Feststoff-Vergasungskinetik. So ist zum Beispiel die Zersetzung der Biomassestruktur abhängig von den HTC-Bedingungen, stabile Strukturen wie Lignin werden zum Teil nicht vollständig umgesetzt.
- Die bei Flugstromvergasung mit Luft erreichbaren Temperaturen limitieren den Umsatz des Brennstoffes, der für einen hohen Vergasungswirkungsgrad entscheidend ist. Um den Vergaser effizient zu betreiben, werden brennstoffspezifisch optimale Betriebsparameter benötigt, bei denen ein hoher Produktgasheizwert, bei gleichzeitig niedriger Teerbelastung und hohem Brennstoffumsatz erreicht wird. Zur Vergaserauslegung und für einen

effizienten Betrieb werden Simulationsmodelle benötigt, die die Vergasungskinetik der Brennstoffe berücksichtigen. Die Kinetik wird dabei maßgeblich beeinflusst durch die innere und äußere Koksstruktur, den katalytischen Einfluss anorganischer Brennstoffbestandteile und die Vergasungsatmosphäre. Zur Vergasungskinetik hydrothermal karbonisierter Biomasse in CO_2 - und H_2O -Atmosphäre existieren keine verlässlichen Literaturangaben.

Aus den genannten Punkten lassen sich die Ziele dieser Dissertation ableiten:

- Die Teerentwicklung bei der Vergasung vorbehandelter Biomassen im Flugstrom unter für die Luftvergasung relevanten Betriebsbedingungen soll untersucht werden. Hierzu ist eine Charakterisierung der entstehenden Teere sowie eine Bewertung ihrer Eigenschaften erforderlich. Das Ziel ist die Gewinnung von Erkenntnissen über die Beeinflussbarkeit der Teerentwicklung durch die Betriebsparameter des Vergasers (Temperatur, Luftzahl, Dampfzugabe).
- Um die Eignung der HTC-Vorbehandlung für die Flugstromvergasung zu bewerten, sollen HTC-Kohlen basierend auf verschiedenen Einsatzstoffen unter möglichst realistischen und skalierbaren Bedingungen vergast werden. Hierzu ist ein autothermer Vergasungsbetrieb anzustreben. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Literaturwerten zu ermöglichen, sollen zusätzlich unbehandelte biogene und gut untersuchte fossile Brennstoffe als Referenz verwendet werden.
- Hinsichtlich der Reaktionskinetik der Brennstoffe sollen intrinsische Reaktionsraten untersucht werden. Dabei sollen die wichtigsten Koksreaktionen mit CO_2 , H_2O sowie mit O_2 berücksichtigt werden. Die Pyrolysebedingungen haben einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur und Reaktivität des Kokes. Daher sollen Koksproben durch Pyrolyse unter für Flugstromvergaser repräsentativen Bedingungen (hohe Heizraten und Temperaturen, geringe Verweilzeiten) gewonnen werden. Das Ziel der grundlegenden Untersuchungen ist die Ableitung von Modellparametern, die sowohl die Temperatur- als auch die Partialdruckabhängigkeit der Reaktionen berücksichtigen. Um den limitierenden Einfluss durch Poren- und Grenzschichtdiffusion zu untersuchen, ist die Analyse von Koksproben erforderlich, die unter realistischen Vergasungsbedingungen gewonnen werden. Diese sollen hinsichtlich des Koksumsatzes und der strukturellen Partikeleigenschaften (Dichte, spezifische Oberfläche, Partikeldurchmesser etc.) analysiert werden.

-
- Vorhandene Simulationsmodelle sollen basierend auf den gewonnenen Daten validiert bzw. erweitert werden. Um einen industriellen Biomasse-Flugstromvergasungsprozess mit Luft auslegen zu können, soll anschließend der Einfluss der wichtigsten Parameter näher untersucht werden.

Zur Umsetzung der genannten Punkte muss der Zielkonflikt zwischen der Untersuchung eines breiten Brennstoffspektrums und einer möglichst detaillierten Betrachtung gelöst werden. Das durchzuführende Versuchsprogramm stellt daher einen Kompromiss dar, bei dem einige repräsentative Brennstoffe detailliert untersucht werden, während für weitere nur die wichtigsten Einflussparameter näher betrachtet werden:

- Für die Teerentwicklung sind die wesentlichen Einflussgrößen die Temperatur, die Stöchiometrie und die Brennstoffeigenschaften. Um den Einfluss von Temperatur und Stöchiometrie getrennt betrachten zu können, werden zunächst Versuche mit einem elektrisch beheizten Flugstromreaktor durchgeführt. Hiermit können die Parameter über einen breiten Parameterbereich unabhängig voneinander variiert werden. Darüber hinaus wird die Teerentwicklung in einem autothermen Vergaser untersucht, um eine Übertragbarkeit der vorherigen Ergebnisse zu verifizieren. In einem autothermen Vergaser sind Temperatur und Stöchiometrie miteinander verknüpft. Dabei werden durch die Ausbildung einer Flamme lokal hohe Temperaturen erreicht, die sich positiv auf die Teerminderung auswirken. Für die Teermessung wird die SPA-Methode verwendet, da diese Informationen über Teermenge und -zusammensetzung bietet.
- Eine detaillierte Analyse des reaktionskinetischen Vergasungsverhaltens wird für drei repräsentative Brennstoffe durchgeführt. Hierzu werden zunächst Pyrolysekokse im Flugstrom gewonnen. Die Pyrolysebedingungen entsprechen dabei annähernd denen eines realen Vergasungsprozesses (bezüglich der erreichten Heizraten, thermischen Deaktivierung und Temperaturen). Die Kokse werden hinsichtlich der Flüchtigfreisetzung untersucht. Anschließend wird die intrinsische Reaktivität der Pyrolysekokse in der TGA gemessen und die Aktivierungsenergien, Reaktionsordnungen und präexponentielle Faktoren der Koksreaktion mit CO_2 , H_2O und O_2 werden bestimmt. Außerdem werden für alle Brennstoffe Vergasungsversuche, sowohl im autothermen Flugstromvergasers als auch im elektrisch beheizten Flugstromreaktor durchgeführt. Pyrolysekokse und Restkokse aus der Vergasung werden hinsichtlich der Entwicklung von Oberfläche, Dichte und Partikeldurchmesser untersucht. Außerdem werden die erreichten Kohlen-

stoffumsätze und Kaltgaswirkungsgrade bestimmt. Die erzielten Ergebnisse stellen eine Datenbasis für die Validierung von Simulationsmodellen dar, so dass die Annahmen bezüglich der zu erwartenden Diffusionslimitierungen überprüft werden können. Das durchgeführte Versuchsprogramm zur Brennstoffcharakterisierung basiert auf einem von Tremel entwickelten Vorgehen [52]. Es stellt eine vereinfachte, an die Bedingungen der atmosphärischen Flugstromvergasung in Luft angepasste Variante dar (siehe Abbildung 4.1).

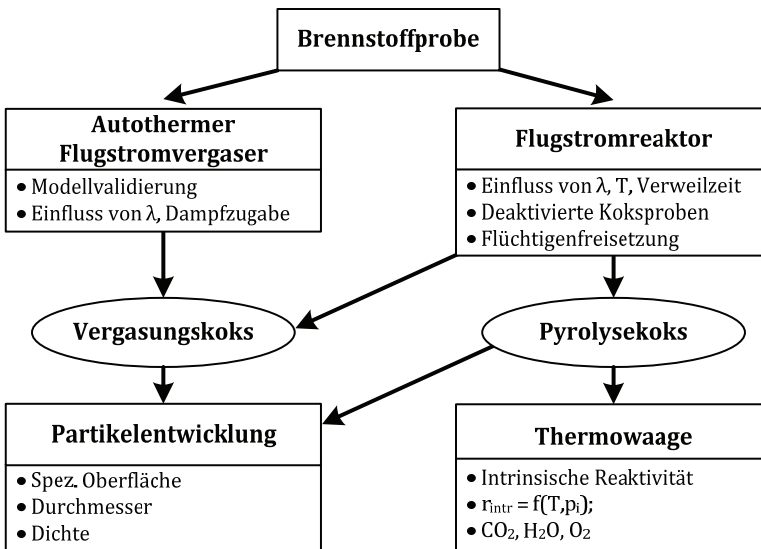


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Versuchsprogramm zur reaktionskinetischen Charakterisierung von Brennstoffen für die Flugstromvergasung mit Luft

- Für die Simulationen werden auf Basis der detaillierten Brennstoffcharakterisierung und der Koksanalysen zunächst Teilmodelle zum Partikelverhalten während der Vergasung validiert. Anschließend werden die Ergebnisse der autothermen Vergasung mit einem Gesamtvergasungsmodell verglichen. Die Übereinstimmung von Gaszusammensetzung und Umsatz wird für verschiedene Betriebspunkte evaluiert. Zudem wird ein vereinfachtes Modell mit empirischer Modellierung der Reaktionskinetik für alle Brennstoffe validiert. Die Ergebnisse werden mit dem detaillierten Ansatz verglichen.

5 Versuchsprogramm und Auswertemethoden

Zur Bearbeitung der im vorangehenden Kapitel beschriebenen experimentellen Versuchsmethodik werden umfassende Analysen durchgeführt und verschiedene Versuchsanlagen genutzt. In diesem Kapitel werden diese zunächst detailliert beschrieben und anschließend die verwendeten Brennstoffe hinsichtlich ihrer für die Vergasung relevanten Eigenschaften charakterisiert. Für die wichtigsten Prozessgrößen der Vergasung wird die Auswertemethodik dargelegt und diskutiert. Abschließend wird das durchgeführte Versuchsprogramm detailliert beschrieben.

5.1 Verwendete Versuchsanlagen und Messtechnik

Grundlegende Vergasungs- und Pyrolyseuntersuchungen werden am elektrisch beheizten Flugstromreaktor BabiTER (Baby High-Temperature Entrained Flow Reactor) durchgeführt. Hiermit gewonnene Pyrolysekokse werden in einer atmosphärischen Thermowaage (TGA) untersucht. Für die Vergasung unter industrienahen Bedingungen wird der autotherme Flugstromvergaser BOOSTER (Biomass Pilot-Scale Entrained Flow Gasifier) verwendet. Für die Analyse von Koks- und Brennstoffproben steht eine umfassende Laboranalytik zur Verfügung, die zunächst dargestellt wird.

5.1.1 Laboranalytik

Brennstoff- und Koksproben werden im lehrstuhleigenen Labor und wenn möglich nach Standardverfahren charakterisiert:

Kurzanalyse: Für die Kurzanalyse wird nach DIN 51718 zunächst der Feuchtegehalt bestimmt. Die Messung erfolgt bei 106 °C mit dem Feuchteanalysator IR 60 der Firma Denver. Für den Aschegehalt kommen unterschiedliche Normen für Biomasse (CEN/TS 14775:2004) und fossile Kohlen (DIN 51719) zur Anwendung, wobei die Veraschungstemperatur bei Biomasse 550 °C und bei

Kohle 815 °C beträgt. In dieser Arbeit werden die Biomassen nach der Biomassenorm untersucht, HTC Biokohlen hingegen nach der Kohlenorm. Der Flüchtigengehalt wird nach DIN 51720 bestimmt, die Proben werden dabei unter inerten Bedingungen im Muffelofen bei 900 °C sieben Minuten lang pyrolysiert.

Elementaranalyse: Die C-, H-, N-, S-Gehalte werden mit dem vario Macro des Herstellers Elementar nach DIN 51732:2007-08 bestimmt. Der O-Gehalt im Brennstoff kann mit diesem Verfahren nicht direkt gemessen werden, er wird als Differenz zu 100 Prozent berechnet.

Heizwert: Nach DIN 51900-1 wird zunächst der Brennwert (oberer Heizwert) des Brennstoffs bestimmt. Dafür wird das Bombenkalorimeter (Modell 1351, Hersteller Parr oder Modell C200, Hersteller IKA) verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird durchgehend der untere Heizwert verwendet, der sich aus dem Brennwert berechnen lässt.

Ascheschmelzverhalten: Zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens wird nach Norm, z. B. DIN 51730, das Verformungsverhalten von Ascheprobekörpern bei Temperatureinwirkung ausgewertet. Das Schattenbild der Prüflinge wird dabei im Ascheschmelzmikroskop (ASM) mittels einer Kamera erfasst. Davon ausgehend werden die Erweichungs-, Sphärisch-, Halbkugel- und Fließtemperaturen abgeleitet.

Aschezusammensetzung: Die Zusammensetzung der Aschebestandteile wird mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Das Gerät der Firma Shimadzu (EDX 800-HS) analysiert die Röntgenstrahlung von gepressten Asche-tabletten und liefert die Ascheanteile als oxidische Zusammensetzung.

Oberflächenmessung: Die spezifische Partikeloberfläche von Koksproben wird durch CO₂-Adsorption bei 273 K mit dem Model Nova 4200e der Firma Quantachrome bestimmt. Die Auswertung erfolgt über die DFT-Methode. Die CO₂-Adsorptionsmethode wird verwendet, da hiermit, im Vergleich zur N₂-Adsorption, auch die Oberfläche der Mikroporen berücksichtigt wird (siehe Kapitel 3.2.2). Für die niedrigen Temperaturen bei Luftvergasung wird davon ausgegangen, dass diese wesentlich an der Reaktion beteiligt sind und somit die verfügbare innere Oberfläche besser repräsentieren als die Makroporen.

Partikeldichte: Für die Angabe und Messung der Partikeldichte ist zu unterscheiden zwischen der Schüttdichte, der Rohdichte und der Reindichte, vgl. S. 105. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Schüttdichten bzw. Klopfdichten gemessen. Dabei wird eine geringe Probemenge in einer Vorrich-

tung bis zu 100-mal aus einer geringen Höhe fallen gelassen bis sich keine Volumenänderung mehr einstellt und daraufhin das Probengewicht und Volumen bestimmt.

Partikelgrößenverteilung: Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgt optisch mittels Laserbeugung, das verwendete Gerät ist das SALD 2201 von Shimadzu. Aus der Partikelgrößenverteilung können weitere Kenngrößen (mittlere Durchmesser, $d_{10/50/90}$ etc.) abgeleitet werden.

5.1.2 Atmosphärische Thermowaage

Die Reaktivitätsbestimmung der Pyrolysekokse wird mit einer TGA der Firma Linseis (Modell PT 1600) durchgeführt. Abbildung 5.1 zeigt eine Prinzipskizze des verwendeten Versuchsaufbaus. Eine Koksprobenmenge von 10-50 mg wird auf einem Keramiktiegel in den Ofenraum eingebracht. Der Probenraum wird von einem gasdichten Schutzrohr umgeben und die Probe von oben mit den Reaktionsgasen angeströmt, wobei für eine gleichmäßige Gasverteilung eine Dispersionsplatte verwendet wird. Stromabwärts werden die Gase aus dem Probenraum abgezogen. Die Position des Probentiegels wird über elektromagnetische Kompensation in Waage gehalten, der hierfür notwendige Strom ist proportional zum Gewicht und wird zeitlich aufgelöst aufgezeichnet.

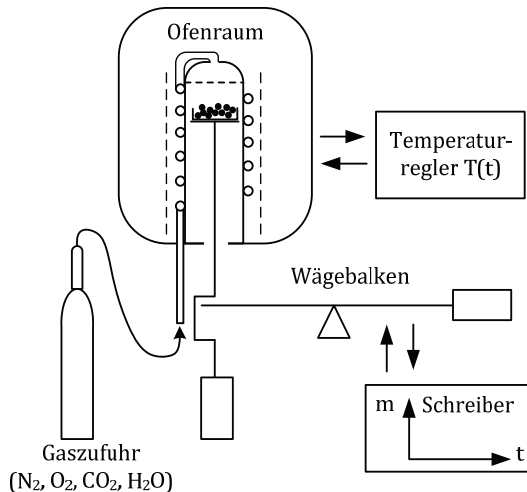


Abbildung 5.1: Prinzipskizze Thermowaage

Um das Schutzrohr herum sind die elektrischen Heizer angebracht, die einen vorgegebenen Temperaturverlauf (z. B. isotherm oder konstante Heizrate) ermöglichen. Es werden sowohl die Heizertemperaturen als auch die Temperatur direkt unterhalb des Probenriegels gemessen, letztere wird für die Auswertung verwendet. Die Gasmischung wird durch um das Schutzrohr gewickelte Kapillaren geleitet. Dabei verdampft das zuvor flüssig mittels LFC (Liquid Flow Controller) dosierte Wasser vollständig. Für die Einstellung der Gasströme werden MFC (Mass Flow Controller) verwendet. Für Versuche zur O₂-Kinetik wird Luft verwendet und der Partialdruck, genauso wie bei den CO₂-/H₂O-Versuchen, über die Stickstoffmenge angepasst.

5.1.3 Elektrisch beheizter Flugstromreaktor BabiTER

Der Flugstromreaktor BabiTER ist am Lehrstuhl für Energiesysteme im Rahmen einer vorangegangenen Dissertation für den atmosphärischen Betrieb konzipiert und anschließend kontinuierlich verbessert worden, siehe [52,128]. Ziel der Versuchsanlage ist es die Pyrolyse bzw. Vergasung im Flugstrom unter möglichst kontrollierten Bedingungen zu ermöglichen. Dafür sollen die Verweilzeit der Partikel und die Gasatmosphäre variiert werden können. Ein vereinfachtes Fließbild des in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbaus ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Der Reaktor besteht aus einem durchgehenden Keramikrohr aus Al₂O₃ (99,7 %), das von außen über drei Heizzonen mit jeweils vier U-förmigen MoSi₂-Heizelementen auf eine konstante Temperatur von bis zu 1.700 °C beheizt wird. Das Reaktionsrohr hat insgesamt eine Länge von 1,48 m und einen Innendurchmesser von 40 mm. Über eine elektrische Vorheizung wird das Gasgemisch auf dieselbe Temperatur gebracht wie das Reaktionsrohr. Zur Temperaturregelung kommen Thermoelemente vom Typ B zum Einsatz, die jeweils die äußere Wandtemperatur des Keramikrohres in der Mitte der Heizzone erfassen.

Die Brennstoffzufuhr erfolgt über eine gravimetrische Kleinstmengendosierung nach dem Schwingrinnenprinzip. Der Brennstoff wird aus einem Silo mit einer ersten Rinne in eine zyklisch befüllte bzw. entleerte Messzelle gefördert. Anschließend vergleichmäßigen zwei jeweils schmaler werdende Rinnen den Brennstoff, der mit einer Dosierate zwischen 50-600 g/h in ein senkrechtes Dosierrohr ($d_i = 8$ mm) gefördert wird. Zur Verhinderung vorzeitiger Pyrolysevorgänge ist das Dosierrohr über einen Doppelmantel auf eine Maximaltemperatur von ca. 300 °C luftgekühlt.

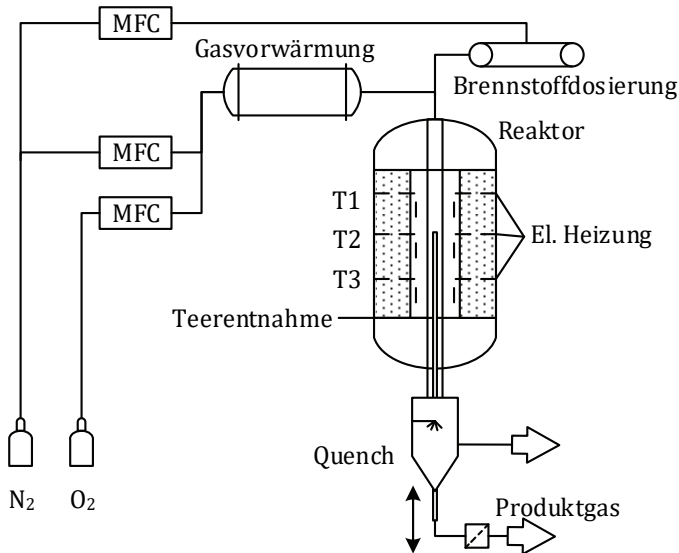


Abbildung 5.2: Vereinfachtes Fließbild des elektrisch beheizten Fließstromreaktors BabiTER

Stickstoff und Sauerstoff werden über MFC entsprechend der gewünschten Gasatmosphäre und Gasverweilzeit dosiert. Ein Teil des benötigten Stickstoffs wird über den abgedichteten Behälter der Dosierung geleitet, um in diesem eine inerte Atmosphäre sicherzustellen, durch die ein Falschlufteintrag und der mögliche Rückbrand in den Dosierbehälter verhindert werden. Dadurch verringert sich die reale Vorheiztemperatur des Gasmisches geringfügig.

Zur Entnahme von Koks- und Gasproben wird eine wassergekühlte, konzentrisch zum Reaktionsrohr geführte, axial verschiebbare Lanze ($d_i = 8 \text{ mm}$) mit einer Gesamtlänge von 1,88 m verwendet. Mittels einer Venturi-Düse mit vorgeschaltetem Durchflussregler wird ein definierter Volumenstrom über die Lanze abgezogen und durch eine Partikelfalle geleitet. Die annähernd isokinetiche Absaugung ermöglicht die Entnahme repräsentativer Koksproben. Durch die starke Abkühlung von Gasen und Partikeln bei Eintritt in die Lanze kann von einem sofortigen Stopp der Reaktionen ausgegangen werden.

Neben der Partikelentnahme werden am BabiTER Teer- und Gasmessungen durchgeführt. Für die Gasanalyse steht ein Onlinemessgerät der Firma EHEIM (Typ Visit 03 H) zur Verfügung. Aufgrund der geringen Messgenauigkeit wird dieses jedoch nur für die Überwachung des Prozesses hinsichtlich Falschlufteintrag und stationärem Betrieb verwendet. Für die Auswertung werden Gas Bags

(Tedlar SCV) der Firma Sigma-Aldrich befüllt und mit dem Gasanalysator des autothermen Flugstromvergaser untersucht, siehe Kapitel 5.1.5. Die Gasproben werden über die Probenahmelanze genommen.

Die Entnahme von Teerproben kann nicht über diese erfolgen, da die Lanzen-temperatur, bedingt durch die Wasserkühlung, mit ca. 100 °C zu niedrig ist und Teerkondensation nicht ausgeschlossen werden kann. Es wird daher eine zusätzliche beheizte Probenahmestrecke (vergleiche Kapitel 5.1.5) mit seitlichem Abgang aus dem Reaktionsrohr ca. 400 mm oberhalb von dessen Ende genutzt. Teermessungen sind deshalb nur an einer axialen Position möglich. Die nutzbare Länge des Keramikrohrs verkürzt sich dadurch auf 940 mm, da Gas- und Teerproben an der gleichen Position genommen werden.

5.1.4 Autothermer Flugstromvergaser BOOSTER

Der BOOSTER ist die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Versuchsanlage. Für diese Dissertation sind wesentliche konstruktive und sicherheitstechnische Teile der Anlage konzipiert und eine umfassende Anlagensteuerung implementiert worden. Ziel der Versuchsanlage ist es, Versuche unter mit industriellen Flugstromvergasern vergleichbaren Bedingungen durchführen zu können. Dabei werden über eine umfassende messtechnische Ausstattung Informationen gewonnen, die an großtechnischen Flugstromvergasern meist nicht erfasst werden.

Aufbau der Versuchsanlage

Die Auslegungskriterien der Anlage sind ein autothermer Druckbetrieb bis zu 5 bar_g bei Vergasung mit Sauerstoff oder Luft und einer nominellen thermischen Brennstoffleistung von 100 kW. Damit deckt die Anlage einen breiten Betriebsbereich ab, der im Rahmen dieser Arbeit (atmosphärische Luftvergasung) nur teilweise ausgenutzt wird. In Abbildung 5.3 ist ein vereinfachtes Fließbild des Versuchsaufbaus mit den wesentlichen Anlagenkomponenten dargestellt. Die Hauptbestandteile der Anlage sind die Feststoffdosierung und der Flugstromvergaser selbst. Um eine für die Vergasung im industriellen Bereich repräsentative Technologie zu verwenden, wird zur Dosierung eine pneumatische Dichtstromförderung verwendet. Hiermit kann die Produktgasverdünnung mit Traggas geringgehalten werden.

Die für einen Versuchstag benötigte Brennstoffmenge wird zunächst pneumatisch in den Druckbehälter der Dosierung (2) eingebracht. Ein Druckregelsys-

tem (1) regelt über pneumatische Regelventile durch Zu- bzw. Abgabe von Stickstoff den Druck im Behälter, wobei die gesamte Menge des ein- und ausströmenden Stickstoffs über thermische MFM (Mass Flow Meter) erfasst wird. Das Gewicht des gesamten Druckbehälters wird über vier Wägezellen (3) kontinuierlich erfasst. Im Auslaufbereich des Silos befindet sich ein poröser Sintermetallboden, der von Fluidisiergas (4) durchströmt wird und zu einem lokal fluidisierten Bereich in der Schüttung führt. Dadurch fließt Brennstoff in der Mitte des Sintermetallbodens nach unten in die Förderleitung (6). Unter Zugabe von Zusatzgas (5) und bedingt durch den vorherrschenden Überdruck wird der Brennstoff zum Vergaser gefördert. Zur Vermeidung von Kanal- bzw. Brückenbildung im Brennstoffsilos, die zum Unterbrechen der Förderung führen würde, ist oberhalb des Auslaufbereichs ein mechanisches Rührwerk installiert.

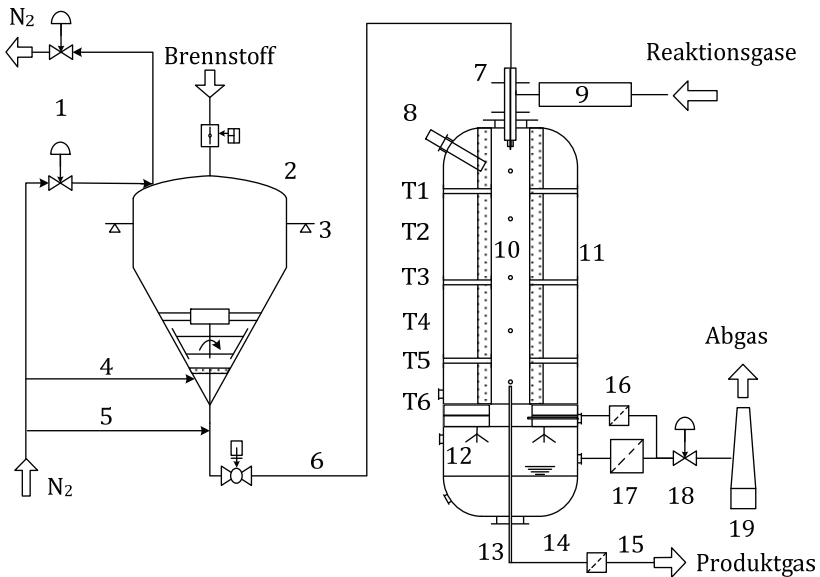


Abbildung 5.3: Vereinfachtes Fließbild des autothermen Flugstromvergasers BOOSTER: (1) Druckregelung, (2) Druckbehälter Dosierung, (3) Wägezellen, (4) Fluidisiergas, (5) Zusatzgas, (6) 6 mm-Förderleitung, (7) Brenner, (8) Kamera, (9) Gasvorheizer, (10) Reaktionszone, (11) Druckbehälter, (12) Wasserquench, (13) verfahrbare Probenahmelanze mit Thermoölkreislauf, (14) Feuchtesensor, (15) Partikelentnahmefilter und Gasanalyse, (16) Teermessstelle mit beheiztem Filter, (17) beheizter Hauptgasfilter, (18) Druckregelung Reaktor, (19) Fackel, (T1-T6) Typ R-Thermoelemente

Der Vergaser besteht aus einem Druckbehälter mit wassergekühltem Doppelmantel (11), an den oben ein austauschbarer Brenner (7) angeflanscht wird. Die Reaktionsgase können über zwei elektrische Flanschheizkörper (9) auf bis zu 500 °C vorgeheizt werden. Die zylindrische Reaktionszone (10) wird von einer Ausmauerung mit einem mehrschichtigen koaxialen Aufbau gebildet, in die elektrische Heizer integriert sind. Im Brennernahbereich befindet sich eine wassergekühlte, mit Stickstoff gespülte Kamera (8), um die Flammenform und -stabilität während des Betriebes zu überwachen. Gas- und Partikelproben können oberhalb des Wasserquench (12) über eine axial verfahrbare Probenahmelanze (13) aus der Reaktionszone entnommen werden. Die Lanze wird über einen Thermoölkreislauf auf einer konstanten Temperatur oberhalb der Wasserdampfsättigung gehalten, so dass der Wasserdampfpartialdruck des Produktgases (14) gemessen werden kann. Partikelproben werden in einem Sintermetallfilter (15) gesammelt. Der Volumenstrom durch die Lanze wird mit einem MFC geregelt, das sich nach dem Sintermetallfilter und einer Wasserfalle befindet. Aus diesem Gasstrom wird ein Teil kontinuierlich der Gasanalyse zugeführt.

Über die Reaktorlänge verteilt gibt es mehrere Zugänge (Ports), durch die Proben seitlich aus dem Reaktionsbereich abgezogen oder Messmittel in diesen eingebracht werden können. Mit Thermoelementen vom Typ R (T1-T6) wird über diese Ports der Verlauf der Innenwandtemperatur des Reaktionsraumes entlang der Strömungsrichtung gemessen. Die Thermoelemente werden in einem Keramikschutzrohr geführt und bündig mit dem inneren Abschluss der Ausmauerung positioniert. Über einen weiteren Port werden auf Höhe von T6 die Gasproben für die Teermessungen (16) entnommen.

Der Hauptgasstrom wird im Quench vollständig abgekühlt und in einem beheizten Keramikkerzenfilter mit automatischer Druckstoßabreinigung (17) von restlichen Partikeln befreit. Der Druck im Vergaser wird über ein pneumatisches Regelventil (18) nach dem Filter eingestellt, durch das der Hauptgasstrom zur Fackel (19) abströmt. In der Fackel wird das Produktgas mit einer Erdgaspilotflamme verbrannt.

Die Anforderung einer autothermen Fahrweise des Reaktors erfordert eine Minimierung der thermischen Verluste, damit auch bei den vergleichsweise niedrigen Brennstoffleistungen ein sinnvoller Betrieb möglich ist. Abbildung 5.4 zeigt den dafür konzipierten mehrschichtigen Aufbau der Ausmauerung bzw. Isolierung im Schnitt durch den Reaktor. Der Druckbehälter ist unterteilt in vier einzelne Sektoren:

- Der **Brennerbereich** bildet den oberen Abschluss des Vergasers. Er umfasst den Brenner, die Kamera und einen Flammenwächter für den Aufheizbetrieb mit Erdgas. Die thermische Isolierung wird durch Stampfmasse erreicht.
- Im **Reaktionsbereich** finden die Vergasungsreaktionen statt. Um Verluste in diesem Bereich, bedingt durch die große Oberfläche, zu verringern, ist hier die aufwendige mehrschichtige Ausmauerung ausgeführt. Zusätzlich sind auf der gesamten Länge acht elektrische Heizelemente in die Ausmauerung integriert. Die gesamte Ausmauerung hat ein Gewicht von ca. 1,8 t und ist damit thermisch träge. Die elektrische Heizung dient vor Versuchsbeginn zum Aufheizen der Anlage.

- Auf dem **tragenden Teil** ist die gesamte Ausmauerung aufgebaut. Er ist fest mit dem Anlagengerüst verbunden. Die Tragplatte darf aus statischen Gründen nicht heißer als 600 °C werden. Daher ist in diesem Bereich keine Heizung installiert.
- Im **Quench** wird über drei nach innen gerichtete Wasserdüsen das Produktgas vollständig abgekühlt. Drei nach oben ausgerichtete Düsen kühlen die Tragplatte. Außerdem befindet sich im Quenchbereich die Zentriervorrichtung für die Probenahmelanze. Im Quench wird über ein Regelventil der Füllstand des Wassers konstant gehalten.

Die gesamte für die Reaktion nutzbare Länge von der Brennermündung bis zum Ende des zylindrischen Reaktionsbereichs beträgt 2,3 m. Der Abstand zwischen Brennermündung und T1 beträgt 398 mm, zwischen den Thermoelementen T1 bis T5 ist der Abstand jeweils 255 mm und zwischen T5 und T6 liegen 509 mm. Der Reaktionsbereich

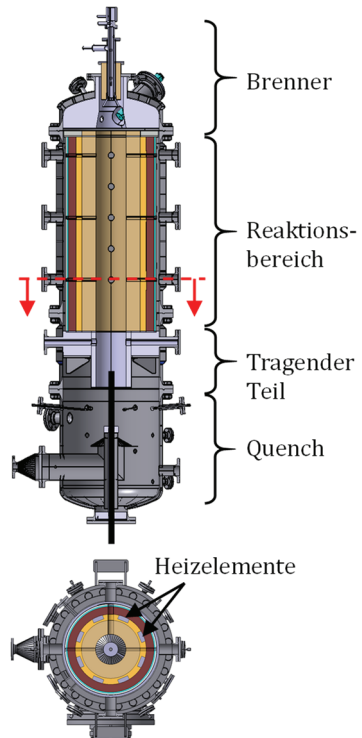


Abbildung 5.4: Schnittbild durch den Reaktor mit seitlicher Ansicht (oben) und Draufsicht in Höhe der gestrichelten Linie (unten)

hat einen Innendurchmesser von 250 mm, die Gesamtdicke der Isolierung beträgt ebenfalls 250 mm. Die erste innere Schicht aus 98,5 % Al_2O_3 hat dabei eine Anwendungstemperatur von 1.800 °C und eine Wandstärke von 115 mm. In der darauffolgenden Schicht liegen die acht elektrischen Heizelemente mit jeweils 4 kW Heizleistung und einer Maximaltemperatur von 1.100 °C.

Medienbereitstellung und Brennertechnik

In dieser Arbeit wird ein Mehrkanal-Drallbrenner verwendet, der mehrere Funktionen erfüllt. Um trotz der thermischen Trägheit der Ausmauerung im zeitlichen Rahmen eines Versuchstages einen stabilen Betriebspunkt zu erreichen, wird vor Versuchsbeginn mit einer Erdgasflamme vorgeheizt. Ausschließlich mit der elektrischen Heizung lässt sich eine Innenwandtemperatur von nur ca. 900 °C erreichen. Die Erdgasflamme hat im Vergleich zur Feststoffflamme den Vorteil einer hohen Automatisierbarkeit. Sowohl im Erdgas- als auch im Vergasungsbetrieb erfolgt durch den Brenner die Vermischung der Reaktanden. Dabei wird durch den Drall eine aerodynamische Stabilisierung der Flamme erreicht, indem sich Rezirkulationszonen ausbilden. Der verwendete Brenner hat drei konzentrische Kanäle, siehe Abbildung 5.5.

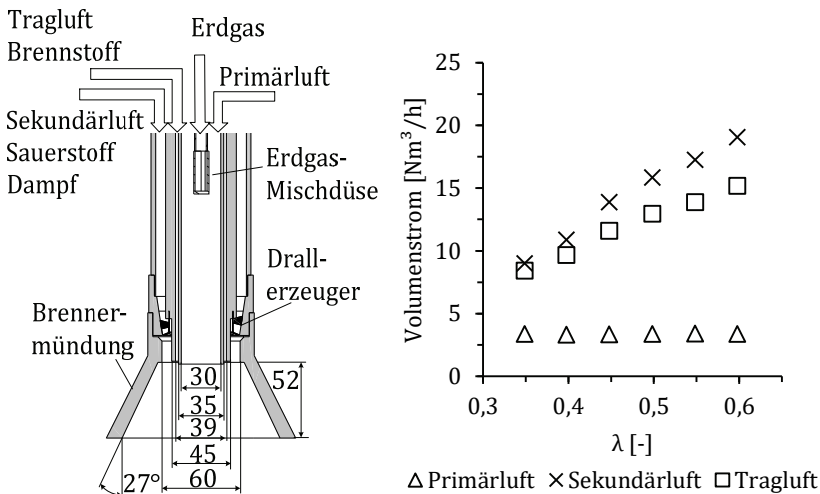


Abbildung 5.5: Brennerspitze mit Abmessungen [mm] (links) und beispielhafte Aufteilung der Luftströme bei λ -Variation mit 70 kW Brennstoffleistung (rechts)

Der mittlere Kanal dient als Erdgasbrenner, hier wird ein Teil der benötigten Luft (Primärluft) mit Erdgas gemischt und das Gemisch über einen Zündfunken gezündet. Über den Brennstoffkanal wird Brennstoff mit vorgeheizter Tragluft eingebracht. Im äußersten Kanal befindet sich der Drallerzeuger mit einem Drallwinkel von 30° gegenüber der Längsachse. Über diesen Kanal wird die Sekundärluft eingebracht. Außerdem kann hierüber Dampf und reiner Sauerstoff zugegeben werden. Sekundärluft, Sauerstoff und Dampf werden über einen Vorheizer aufgeheizt.

Für die Bereitstellung und Aufteilung der Gas- und Feststoffströme müssen verfahrenstechnische und sicherheitstechnische Fragestellungen berücksichtigt werden. Da im Brennstoffkanal eine Mischung aus vorgeheizter Luft und Brennstoff vorliegt, wird eine Mindestgeschwindigkeit vorgegeben, mit der ein Flammrückschlag vermieden werden kann ($v_{Gas} > v_{Flamme}$). Der Primärluftkanal wird kontinuierlich durchströmt, um eine Kühlung zu erreichen und Ablagerungen zu verhindern. Unter Berücksichtigung der Mindestgeschwindigkeiten kann die Vergasungsluft zwischen Tragluft- und Sekundärluftkanal variabel aufgeteilt werden, um so den Drall der Strömung verändern zu können. Hierzu wird die Tragluftmenge über die Variable $\gamma_{Tragluft}$ bestimmt:

$$\gamma_{Tragluft} = \frac{\text{Tragluft [Nm}^3/\text{h]}}{\text{Gesamtluftbedarf [Nm}^3/\text{h]} - \text{Primärluft [Nm}^3/\text{h]}} \quad (5.1)$$

Die Sekundärluftmenge ergibt sich entsprechend aus dem Gesamtluftbedarf abzüglich der Primär- und Tragluft. In Abbildung 5.5 (rechts) ist die Aufteilung der Luftströme auf die einzelnen Brennerkanäle anhand der Versuche mit hydrothermal karbonisiertem Grünschnittmaterial bei 70 kW Brennstoffleistung dargestellt. Bei den Versuchen fallen verschiedene Stickstoffströme (z. B. für die Kamerspülung) an, die zu einer Verdünnung der Vergasungsluft führen würden. Diese werden online über die zentrale Steuerung erfasst. Um dennoch am Einlass eine integrale Gasmischung entsprechend der Zusammensetzung reiner Luft zu erreichen, wird über den Sekundärluftkanal ein entsprechender Teil der benötigten Luft durch reinen Sauerstoff substituiert.

Neben den Versuchen mit Variation der Luftmenge, wird die Zugabe von Dampf untersucht. Hierbei wird mit einem Industriedampferzeuger Satttdampf bei 6 bar bereitgestellt. Dieser wird über ein Regelventil entspannt, so dass überhitzter Dampf in den Vorheizer strömt. Der Dampfmassenstrom wird im gesättigten Zustand über einen Ganzmetallschwebekörper erfasst und steht der Steuerung als Analogsignal zur Verfügung.

Prozesssteuerung und -sicherheit

Die Komplexität der Anlage und potenzielle Gefahren durch den möglichen Druckbetrieb und die Erzeugung brennbarer sowie zum Teil toxischer Gase erfordern ein integrales Sicherheitskonzept mit einem hohen Automatisierungsgrad. Die mehrstufige Sicherheitsarchitektur basiert auf einer inhärenten Anlagensicherheit durch Überdrucksicherung mittels Berstscheiben und Sicherheitsventilen sowie der sicheren Ableitung der darüber austretenden Medien. Der hardwareseitigen Absicherung sind vier definierte Kriterien (drei Temperaturen, ein Druck) vorgelagert, deren zugehörige Messungen jeweils redundant ausgeführt sind und eine elektrische Sicherheitskette auslösen. Die verwendeten Armaturen sind stromlos sicher ausgeführt. Die Kriterien für die Sicherheitskette sind so gewählt, dass sie vor den mechanischen Sicherheitseinbauten auslösen. Die letzte Hierarchiestufe stellt die Anlagensteuerung selbst dar, die den beiden vorherigen untergeordnet ist.

Die Anlagensteuerung erfolgt mittels einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) der Firma Siemens (Simatic S7). Sämtliche während des Betriebes veränderbaren Prozessparameter können hierüber zentral gesteuert werden, alle relevanten Messsignale stehen dem System dabei online zur Verfügung. Der Benutzereingriff und die Anzeige von Ist- und Sollgrößen erfolgt über die Siemens Software WinCC. Abbildung 5.6 zeigt die Hauptansicht der Benutzeroberfläche.

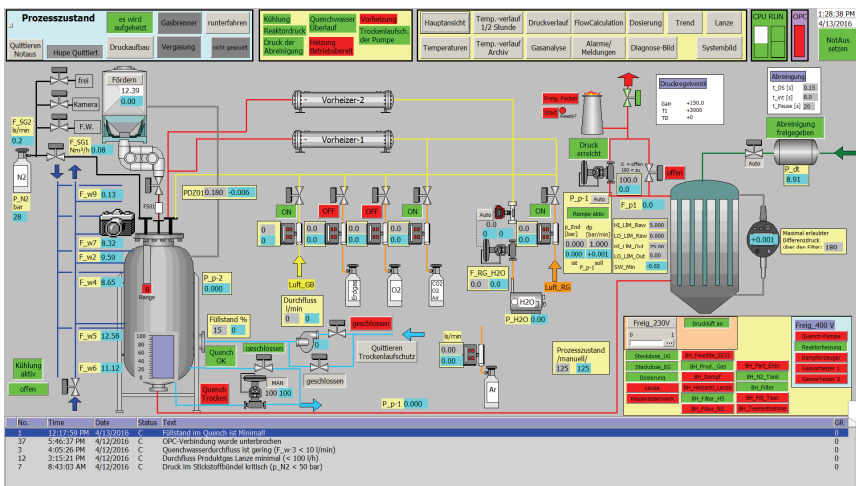


Abbildung 5.6: WinCC-Benutzeroberfläche (Hauptansicht) der Anlagensteuerung des BOOSTER

In der Steuerung sind verschiedene Prozesszustände als Schrittkette implementiert (z. B. elektrisch Aufheizen, Gasbrennerbetrieb, Notaus etc.) mit jeweils definierten automatischen Abläufen und Berechtigungen. Durch den in der Steuerung realisierten Notauszustand verbleiben, im Vergleich zu den oben genannten Sicherheitskonzepten, deutlich mehr Eingriffsmöglichkeiten durch den Benutzer.

Sowohl der Vergaser als auch die Dosierung verfügen über eine jeweils eigenständige SPS, so dass die Anlagen auch unabhängig voneinander betrieben werden können. Im Versuchsbetrieb tauschen beide miteinander definierte Variablen aus, wobei die Dosierungs-SPS in einer Master-Slave-Beziehung der Vergaser-SPS unterstellt und so in deren Sicherheitskonzept integriert ist. Komplexe Abläufe innerhalb der Prozesszustände, wie zum Beispiel Anfahr- und Zündvorgänge, laufen nach erfolgter Freigabe weitgehend automatisiert ab. Dabei werden ähnlich wie bei einem Zustandsautomaten nacheinander einzelne Schritte durchlaufen und die für den nächsten Schritt benötigten Kriterien geprüft.

Alle Messdaten und internen Variablen des Leitsystems werden kontinuierlich über einen OPC-Server (Open Platform Communications) im Netzwerk verfügbar gemacht. Dadurch können am Leitstand über ein separates MATLAB®-Tool online zeitliche Verläufe von ausgewählten Variablen dargestellt und gespeichert werden.

5.1.5 Messtechnik

Das Produktgas aus BabiTER und BOOSTER wird hinsichtlich der Hauptgaskomponenten und der Teerbelastung untersucht. Auf die hierfür verwendete Messtechnik wird im Folgenden näher eingegangen.

Gasanalyse

Die Hauptgaskomponenten werden mit einem extraktiven Gasanalysator vom Typ S700 der Firma Sick gemessen. Die Gase CO₂, CH₄ und CO werden mittels Nichtdispersiver Infrarot-Absorption (NDIR) gemessen. Für H₂ wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und für O₂ ein paramagnetischer Sensor verwendet. Der Sick-Gasmessschrank ermöglicht eine Online-Gasanalyse der trockenen Hauptgaskomponenten. Die direkte Messung des Stickstoffanteils im Gas ist mit dem Messprinzip nicht möglich, dieser wird als Differenz zu 100 angenommen.

Da der Stickstoffanteil im Produktgas für die Datenauswertung wichtig ist (siehe Kapitel 5.3), werden zusätzlich zyklische Messungen mit einem Gaschromatograph (GC) vom Typ Clarus 580 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Dieser ist mit einem WLD ausgestattet und ermöglicht ebenfalls die Messung der obengenannten Komponenten. Zusätzlich können hiermit die einfachen Kohlenwasserstoffe C_2H_2 (Acetylen), C_2H_4 (Ethylen) und C_2H_6 (Ethan) mit einer Nachweisgrenze von 0,01 Vol.-% erfasst werden. Bedingt durch das Messprinzip (WLD mit Trennsäule) lässt sich der Stickstoffgehalt direkt messen. Sauerstoff und Argon werden hingegen nur als Summenanteil erfasst, da sich ihre Retentionszeiten kaum unterscheiden.

Für den störungsfreien Betrieb beider Messgeräte wird ein partikel- und teerfreies Gas benötigt. Dies wird durch Partikelabscheidung mittels Sintermetallfilter und anschließender Abkühlung in kaltem Wasser (Waschflasche bzw. Wasserfalle) erreicht. Um die feuchte Gaszusammensetzung angeben zu können, wird beim BOOSTER vor der Partikelabtrennung der Wasserdampfdruck p_{H_2O} gemessen, siehe Abbildung 5.3. Die Messung erfolgt kontinuierlich mit einem kapazitiven Feuchtemessumformer vom Typ EE31-E der Firma E+E Elektronik. Die Messung erfolgt oberhalb von 100 °C, um im untersuchten Druckbereich immer ausreichend vom Kondensationsbeginn entfernt zu sein. Der volumetrische Wasseranteil y_{H_2O} lässt sich dann durch Messung des Absolutdrucks p_{abs} über den Zusammenhang $y_{H_2O} = p_{H_2O}/p_{abs}$ berechnen. In dieser Arbeit sind Angaben zur feuchten Produktgaszusammensetzung immer aus der trockenen Gaszusammensetzung und dem gemessenen Wasserdampfanteil berechnet. Tabelle 5.1 fasst die hauptsächlich verwendete Gasanalytik zusammen. Die Messung des Wasserdampfanteils wird am BabiTER nicht durchgeführt.

Tabelle 5.1: Übersicht der hauptsächlich verwendeten Gasanalytik

Gerät	Gas	Messbereich	Messprinzip	Messgenauigkeit
SICK	CO	0...70 Vol.-%	IR	2 % v.E. ^{a)}
SICK	CO ₂	0...40 Vol.-%	IR	2 % v.E. ^{a)}
SICK	CH ₄	0...10 Vol.-%	IR	2 % v.E. ^{a)}
SICK	H ₂	0...40 Vol.-%	WLD	1 % v.E. ^{a)}
SICK	O ₂	0...25 Vol.-%	Paramagnetisch	1 % v.E. ^{a)}
E+E	H ₂ O	0...1.100 mbar	Kapazitiv	±(1,5+1,5 % v.M.) % rF ^{b)}

^{a)} v.E. = vom Endwert ^{b)} v.M. = vom Messwert, Angabe bezogen auf relative Feuchte (rF)

Teeranalytik

Für die Teermessungen wird in dieser Arbeit die SPA-Methode verwendet. Diese bietet die Vorteile einer schnellen Probenahme mit einer weitgehend automatisierbaren Auswertung und ermöglicht Aussagen sowohl zur Teerbildung als auch zur Zusammensetzung der Teerbestandteile. Die Methodik ist im Rahmen der Dissertation von Mayerhofer am Institut etabliert worden und wird weitgehend übernommen [12].

In Abbildung 5.7 ist das prinzipielle Vorgehen zur Probenahme und -analytik dargestellt. Sowohl beim BabiTER als auch beim BOOSTER wird seitlich über eine Probenahmelanze Produktgas aus dem Reaktionsbereich abgezogen. Die Lanze besteht im Bereich des Reaktorinnenraums aus einer Keramikspitze mit einem sich anschließenden auf ca. 400 °C beheizten Edelstahlrohr. Damit kann Produktgas oberhalb des Teertaupunkts durch die Isolierung (BabiTER) bzw. den Druckmantel (BOOSTER) nach außen geführt werden. Nach der Probenahmelanze werden die Partikel in einem auf 300 °C beheizten Glasfaserkerzenfilter entfernt.

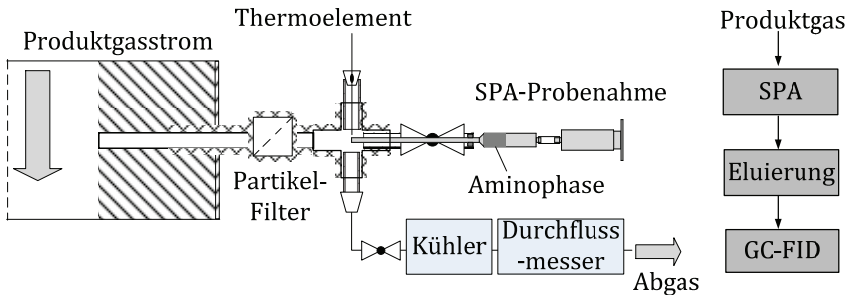


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der SPA-Probenahme (links) und des Vorgehens zur Teeranalyse (rechts)

Die eigentliche SPA-Probenahme erfolgt nach dem Filter, wobei über einen Zeitraum von 60 s mittels einer Spritze 100 ml Produktgas über die Aminophase (SPA-Säule: Supelco-Supelclean™ LC-NH₂, 3 ml/500 mg) geleitet werden. Hierzu wird eine auf die SPA-Säule aufgesteckte Kanüle durch ein Teflon-Septum in den Produktgaspfad eingestochen. Die Teerbestandteile adsorbieren an der Aminophase, die vorab mit Trockeneis gekühlt wird. Über ein Thermolement wird die Gastemperatur direkt an der Kanülenspitze gemessen und vorab der Produktgasstrom durch die Entnahmestrecke so angepasst, dass mindestens 200 °C erreicht werden. Über die definierte Probegasmenge kann die

Teerbeladung quantitativ gemessen werden. Durch die starke Abkühlung des Gases in der Spritze und den Druckverlust über Partikelfilter, Kanüle und SPA-Säule entspricht das abgezogene Volumen annähernd dem bei Normbedingungen.

Die nach der Probenahme gasdicht verschlossene SPA-Säule wird auf Trockeneis gelagert, um das Entweichen leichtflüchtiger Bestandteile zu verhindern [152]. Anschließend werden die Teerbestandteile im Labor mit Dichlormethan (DCM) aus der SPA-Säule ausgewaschen (eluiert). Auf die ursprünglich von Brage et al. [81] für die Methode vorgesehene getrennte Auswaschung von phenolischen und aromatischen Teerfraktionen wird dabei verzichtet. Laut Mayerhofer werden bereits bei der Waschung mit DCM auch die polaren Fraktionen nahezu vollständig eluiert [12]. Die im Lösungsmittel vorliegenden Teere werden in einem GC mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert, wobei die Trennung in einer unpolaren Säule (Agilent HP-5, Länge: 30 m, Durchmesser: 320 µm, Film: 0,25 µm) erfolgt. Als mobile Phase wird Wasserstoff verwendet. Der GC-FID (Agilent 7890A) ist mit einem Autosampler vom Typ G4513A ausgestattet, so dass eine automatisierte Probenanalyse mit hoher Wiederholbarkeit ermöglicht wird. Für die Auswertung der SPA-Proben werden jeweils drei Wiederholungsmessungen im GC durchgeführt und der Mittelwert der Ergebnisse verwendet.

In Tabelle 5.2 sind die kalibrierten Teerbestandteile, deren jeweiliges minimales Detektionslimit $c_{tar,min}$ und die Zuordnung zum ECN-Klassensystem aufgeführt.

Tabelle 5.2: Übersicht der kalibrierten Teerbestandteile mit Zuordnung nach ECN-Klassensystem und Angabe des minimalen Konzentrationslimits

Klasse	Komponente	$c_{tar,min}$ [mg/Nm ³]	Klasse	Komponente	$c_{tar,min}$ [mg/Nm ³]
2	Phenol	18,0	4	Naphthalin	12,7
2	Kresol (o)	16,4	4	Biphenyl	13,2
2	Kresol (m)	17,6	4	Fluoren	13,8
3	Toluol	13,2	4	Anthracen	14,4
3	Xylol (o)	12,4	4	Phenanthren	14,9
3	Styrol	13,4	5	Fluoranthren	15,7
4	Inden	12,7	5	Pyren	15,9

Als Messgenauigkeit der SPA-Analyse werden von Mayerhofer für alle genannten Komponenten Werte zwischen 6,1-7,9 % angegeben [12]. Der Fehler bezieht sich dabei nur auf die GC-Analytik. Hinzu kommt der Fehler bei der Probenahme, der allerdings schwer zu quantifizieren ist und besonders bei den leichtflüchtigen Komponenten vergleichsweise hoch sein kann.

Für die Auswertung der Teermessungen wird unterschieden nach den in Tabelle 5.2 aufgeführten Teerkomponenten, für die das GC kalibriert ist, und solchen, die im Chromatogramm als Peaks erscheinen, aber nicht eindeutig zugeordnet werden können. Erstere werden als identifizierte (id.) Komponenten bezeichnet, deren Gewicht anhand der molaren Masse bekannt ist, so dass die Teerbeladung quantitativ bestimmt werden kann. Die nicht identifizierten Komponenten (n. id.) werden mit einer gemittelten Korrelation zwischen GC-Signal und Beladung aller Teere der Klassen 3-5 abgeschätzt. Angaben hierzu sind daher als semiquantitativ anzusehen.

5.2 Charakterisierung der verwendeten Brennstoffe

Im Rahmen dieser Dissertation werden insgesamt 6 verschiedene Brennstoffe untersucht:

- KOM: HTC-Kohle basierend auf einem Biomassemix für die Kompostierung
- RBK: Rheinische Braunkohle
- BUC: HTC-Kohle basierend auf Buchenhackschnitzeln
- OSA: HTC-Kohle basierend auf organischen Siedlungsabfällen
- GSM: HTC-Kohle basierend auf Grünschnittmaterial
- MAS: Getrocknete und gemahlene Maisspindel

Die Elementar- und Kurzanalyse, der untere Heizwert sowie der d_{50} -Partikeldurchmesser aller Brennstoffe sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Außerdem sind der nach (3.27) berechnete Alkalienindex und die Brennstofflieferanten angegeben. Die Brennstoffauswahl ermöglicht es, den Einfluss verschiedener HTC-Einsatzstoffe auf die Flugstromvergasung zu untersuchen. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Literaturangaben nachzuweisen, wird mit RBK ein für die Flugstromvergasung gut untersuchter fossiler Brennstoff als Referenz hinzugenommen. MAS wird stellvertretend für eine unbehandelte Biomasse mit hohem Cellulose- und Hemicelluloseanteil (laut Herstellerangaben jeweils ca. 45 %) gewählt. Alle Brennstoffe werden von den Lieferanten getrocknet, gemahlen und gesiebt bereitgestellt und in der Form verwendet. Vergleicht man

die HTC-Kohlen mit RBK, liegen sowohl die elementare Zusammensetzung als auch die erreichten Heizwerte eng beieinander. Eine Ausnahme stellt der Brennstoff OSA dar, bei dem sich der sehr hohe Aschegehalt negativ auf den Heizwert auswirkt. Im Vergleich zu den HTC-Kohlen, hat MAS einen sehr hohen Anteil flüchtiger Bestandteile.

Tabelle 5.3: Übersicht relevanter vergasungstechnischer Eigenschaften der verwendeten Brennstoffe (an)

			KOM ^{a)}	RBK ^{b)}	BUC ^{a)}	OSA ^{c)}	GSM ^{a)}	MAS ^{d)}
Kurzanalyse	H ₂ O	Ma.-%	11,32	13,32	8,51	11,13	2,29	8,51
	Flüchtige	Ma.-%	55,11	46,19	56,03	45,10	59,71	73,53
	Asche	Ma.-%	3,66	3,92	5,40	36,46	3,99	1,25
	FC	Ma.-%	29,91	36,56	30,07	7,31	34,01	16,71
Elementaranalyse	C	Ma.-%	59,96	60,30	55,62	35,28	60,74	44,73
	H	Ma.-%	3,67	3,79	4,25	2,74	5,28	5,52
	N	Ma.-%	0,68	0,67	0,35	1,85	0,70	0,27
	S	Ma.-%	0,57	0,52	0,31	1,48	0,38	0,14
	O	Ma.-%	20,15	17,48	25,56	11,06	26,61	39,57
<i>H_u</i>	MJ/kg	22,00	22,06	20,34	13,21	22,75	16,13	
<i>d₅₀</i>	µm	53,1	56,5	87,3	52,2	56,2	220,8	
Alkalienindex	[-]	28,3	50,8	2,0	47,0	5,7	6,3	

^{a)} SunCoal Industries GmbH ^{b)} Rheinbraun Brennstoff GmbH ^{c)} Ingelia ^{b)} J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co.

In Abbildung 5.8 sind die verwendeten Brennstoffe im van-Krevelen-Diagramm dargestellt. Für BUC und OSA sind zusätzlich die O/C- und H/C-Molenverhältnisse der Einsatzstoffe vor der HTC mit eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass sich die elementare Zusammensetzung durch die HTC für alle Brennstoffe in den Bereich von Torf bzw. Braunkohle verschiebt. Die angewandten Prozessbedingungen während der HTC entsprechen laut Lieferant (SunCoal) einer Temperatur von ca. 210 °C bei einem Druck zwischen 20-21 bar und einer Verweilzeit von 3 Stunden.

Die Zusammensetzung der Aschebestandteile ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Diese hat einen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Wirkung der Asche

während der Vergasung. Zudem sind manche Aschebestandteile bei hohen Temperaturen flüchtig. Nicht oder wenig flüchtige Bestandteile sind Al_2O_3 , SiO_2 , CaO und Fe_2O_3 , die Alkalimetall- und Schwefelverbindungen (K_2O , Na_2O , SO_3) sind hingegen vergleichsweise flüchtig [52,153]. Demnach sind die Aschen von OSA, GSM und RBK als wenig flüchtig zu bewerten. KOM und RBK haben sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige Aschebestandteile, während die Asche von MAS fast ausschließlich aus leichtflüchtigen Bestandteilen besteht.

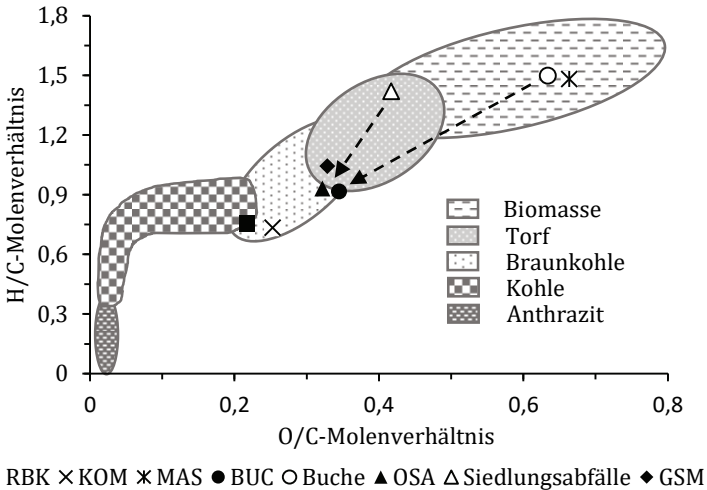


Abbildung 5.8: Van-Krevelen-Diagramm der verwendeten Brennstoffe vor (offene Symbole) und nach der HTC; Darstellung nach [154]

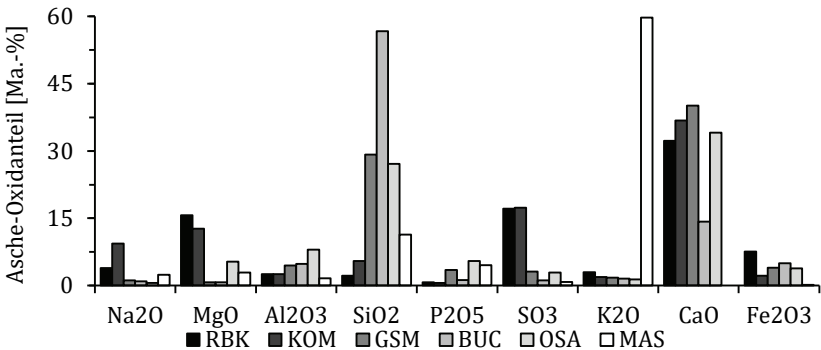


Abbildung 5.9: Aschebestandteile der verwendeten Brennstoffe aus der RFA-Analyse

Der in Tabelle 5.3 aufgeführte Alkalienindex lässt für RBK und KOM aufgrund des hohen CaO-Gehalts und bei OSA aufgrund des hohen Aschegehalts einen hohen katalytischen Einfluss erwarten. Der niedrige Aschegehalt bei MAS und der inhibierende Effekt des hohen SiO₂-Anteils bei BUC und GSM führen hingegen zu einem geringen katalytischen Effekt.

Die Partikelgrößenverteilung und das im ASM unter oxidierenden Bedingungen untersuchte Ascheschmelzverhalten der Brennstoffe sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Die Brennstoffe weisen eine ähnliche Partikelgrößenverteilung auf. Lediglich MAS hat deutlich größere Partikeldurchmesser ohne erkennbaren Feinanteil. Im Vergleich zu RBK haben KOM, GSM und OSA einen höheren Anteil sehr kleiner Partikel. Durch die HTC-Vorbehandlung werden Ascheschmelztemperaturen im Bereich bzw. oberhalb der Werte fossiler Kohlen erreicht. MAS weist im Vergleich dazu sehr niedrige Werte auf, die in dem für Luftvergasung relevanten Temperaturbereich zu Problemen führen können. Ein schlackender Vergaserbetrieb erfordert Temperaturen oberhalb der Fließtemperatur und ist mit Luftvergasung demnach nur bedingt realisierbar.

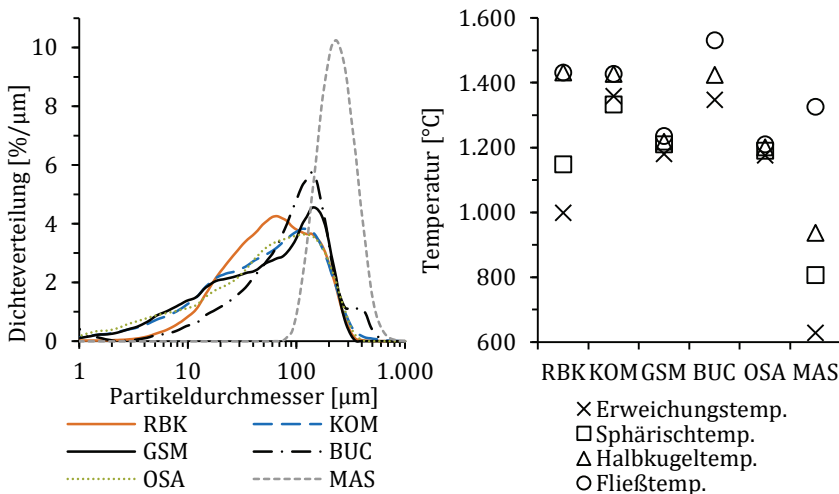


Abbildung 5.10: Partikelgrößenverteilung (links) und Ascheschmelzverhalten der Brennstoffe (rechts)

5.3 Bestimmung von Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad

Zur Bestimmung des Brennstoffumsatzes werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden verwendet. Zum einen wird die Ash-Tracer-Methode (ATM) angewendet, die Rückschlüsse über Flüchtigensfreisetzung und Umsatz der einzelnen im Brennstoff enthaltenen chemischen Elemente zulässt. Zum anderen wird der Umsatz des enthaltenen Kohlenstoffs über eine Stoffstrombilanzierung mittels Gas-Tracer-Methode (GTM) bestimmt. Beide Verfahren werden in anderen Arbeiten sowohl für Biomassen als auch fossile Brennstoffe genutzt (Beispiele für Nutzung der ATM [41,105,155] und GTM [156]).

Ash-Tracer-Methode

Bei der ATM wird davon ausgegangen, dass die im Brennstoff enthaltene Aschemenge konstant bleibt. Durch vergleichende Analyse der chemischen Zusammensetzung und des Ascheanteils von Brennstoff und Restkoks kann der Umsatz aller chemischen Komponenten (C, H, N, S) berechnet werden. Für die Berechnung des C-Umsatzes X_c lässt sich der folgende Zusammenhang ableiten:

$$X_c = 1 - \frac{m_c}{m_{c,0}} = 1 - \frac{x_c \cdot x_{Asche,0}}{x_{c,0} \cdot x_{Asche}} \quad (5.2)$$

Darin ist m_c die im Restkoks und $m_{c,0}$ die im Brennstoff enthaltene Kohlenstoffmasse. Das Verhältnis aus beiden lässt sich mit den Massenanteilen des Kohlenstoffs im Koks x_c und im Brennstoff $x_{c,0}$ gewichtet mit dem Aschegehalt im Brennstoff $x_{Asche,0}$ und im Restkoks x_{Asche} berechnen. Wenn nicht anders gekennzeichnet, sind die Angaben in diesem Abschnitt bezogen auf den wasserfreien Zustand (wf). Zur Berechnung des H-, N- und S-Umsatzes wird in (5.2) statt des C-Anteils das jeweilige Element eingesetzt.

Wird statt des Umsatzes des gesamten Kohlenstoffs nur der Umsatz des nach der Pyrolyse verbliebenen Kohlenstoffanteils angegeben, wird dieser als Koksumsatz X_{Koks} bezeichnet. Unter der Bedingung, dass alle Flüchtigen freigesetzt werden und der Q -Faktor gleich eins ist, lässt sich X_{Koks} wie folgt berechnen, wobei $x_{FC,0}$ dem Anteil festen Kohlenstoffs (FC) aus der Kurzanalyse entspricht:

$$X_{Koks} = 1 - \frac{x_c \cdot x_{Asche,0}}{x_{FC,0} \cdot x_{Asche}} \quad (5.3)$$

Um den Umsatz aller reaktionsfähigen Brennstoffbestandteile zu bestimmen, lässt sich der Gesamtumsatz X_{ges} über die ATM berechnen:

$$X_{ges} = \frac{m_{0(waf)} - m_{(waf)}}{m_{0(waf)}} = \frac{1 - x_{Asche,0}/x_{Asche}}{1 - x_{Asche,0}} \quad (5.4)$$

Darin ist $m_{0(waf)}$ die wasser- und aschefreie Brennstoffmasse und $m_{(waf)}$ die des Restkokses. Bei Brennstoffen mit hohem Flüchtigengehalt bzw. niedrigem C-Gehalt (z. B. Biomassen) ist der Gesamtumsatz im Vergleich zum C-Umsatz von größerer Bedeutung als bei fossilen Kohlen, deren Heizwert fast ausschließlich aus dem C-Gehalt resultiert. Bei Pyrolyseversuchen entspricht der Gesamtumsatz der Flüchtigenfreisetzung, da das feste Kohlenstoffgerüst nicht mitreagiert. Eine detaillierte Herleitung der Zusammenhänge findet sich bei Tremel [52].

Die Vorteile der ATM sind die geringe Anzahl an Messgrößen, die daraus theoretisch hervorgehende hohe Genauigkeit sowie die detaillierten Informationen über das Verhalten einzelner Brennstoffbestandteile. Demgegenüber steht der Nachteil des „offline“-Verfahrens, da für die Auswertung die Koksproben zunächst im Labor analysiert werden müssen. Außerdem muss eine repräsentative Entnahme der Koksprobe erfolgen, um zum Beispiel einen Einfluss der Strömung auf die abgesaugte Partikelgröße zu verhindern. Da der Ascheanteil von der Partikelgröße abhängt, müssen alle Partikelfractionen gesammelt werden [99]. Für Brennstoffe mit geringen Aschegehalten ist die Methode zudem weniger geeignet, da die benötigte Probemenge und der Messfehler der Laboranalyse mit geringerem Ascheanteil stark ansteigen.

Die größte Unsicherheit bei der ATM besteht allerdings in der Annahme einer konstanten Aschemenge. Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, verhalten sich manche Aschebestandteile bei hohen Temperaturen flüchtig. Dieser Einfluss kann bei Analysen nur schwer quantifiziert werden. Wornat et al. verwenden hierzu Silizium (Si) als Tracer und untersuchen die Verflüchtigung der Aschebestandteile während der Verbrennung [157]. Mit steigendem Umsatz finden sie bei verschiedenen Biomassen eine starke Ascheverflüchtigung von Na (> 90 %) und K (> 50 %), während Mg (~ 30 %), Al (~ 25 %) und Ca (~ 30 %) weniger stark freigesetzt werden. Aufgrund dieser Tatsachen wird die Anwendbarkeit der ATM insbesondere bei Biomassen kritisch bewertet [105]. Eine Alternative stellt die Fokussierung auf einzelne, nichtflüchtige Aschekomponenten anstelle des Gesamtascheanteils dar. Dies wird in dieser Arbeit allerdings nicht weiter untersucht.

Um die Eignung der verwendeten Brennstoffe für die ATM miteinander vergleichen zu können, wird eine qualitative Bewertung anhand der wichtigsten Einflussgrößen durchgeführt. Tabelle 5.4 fasst die Ergebnisse zusammen. BUC, OSA und GSM sind demnach für die Anwendung der ATM vergleichsweise gut geeignet, der Anteil nichtflüchtiger Ascheanteile liegt jeweils bei über 80 %. MAS ist durch den hohen K-Anteil in der Asche hingegen weniger geeignet.

Tabelle 5.4: Qualitativer Vergleich der Brennstoffeignung für die Anwendung der Ash-Tracer-Methode

	KOM	RBK	BUC	OSA	GSM	MAS
Aschemenge	→	→	↗	↕	→	↓
Anteil nichtflüchtiger Aschebestandteile ^{a)}	→	→	↑	↑	↑	↓
Eignung ATM	→	→	↑	↕	↗	↘

^{a)} Berücksichtigt werden: Al₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃

Um den Kaltgaswirkungsgrad basierend auf der ATM zu berechnen, wird in dieser Arbeit zunächst der Produktgasvolumenstrom über eine Kohlenstoffbilanz berechnet. Dabei wird angenommen, dass der über die ATM bestimmte umgesetzte Kohlenstoff vollständig in den C-haltigen Gaskomponenten enthalten ist. Demnach gilt:

$$\dot{V}_{PG} = \frac{\dot{m}_{BS} \cdot X_C \cdot x_{c,0}}{M_C} \cdot \frac{V_m}{y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2}} \quad (5.5)$$

Darin sind y_i die Molanteile der C-haltigen gemessenen Produktgaskomponenten, M_C die molare Masse von Kohlenstoff, \dot{m}_{BS} der Brennstoffmassenstrom und V_m das molare Normvolumen idealer Gase (22,4 l/mol). Die Berechnung erfolgt auf wasserfreiem Zustand bei Normbedingungen. Der Kaltgaswirkungsgrad lässt sich dann nach (2.1) berechnen, wobei der Heizwert des Produktgases aus der gemessenen Gaszusammensetzung folgt.

Gas-Tracer-Methode

Das Prinzip der GTM basiert auf der Berechnung des Produktgasvolumenstroms unter der Annahme eines sich inert verhaltenden Gases, dessen Eingangsvolumenstrom und volumetrischer Anteil im Produktgas bekannt sind. Als Inertgase können Teile des Vergasungsmediums verwendet oder Tracer-Gase (z. B. Helium, Argon etc.) hinzugegeben werden. In dieser Arbeit wird Stickstoff als Tra-

cer verwendet, da er ohnehin in der Vergasungsluft mit bekannter Menge vorhanden ist. Der trockene Produktgasvolumenstrom \dot{V}_{PG} [Nm³/h] berechnet sich damit zu:

$$\dot{V}_{PG} = \frac{\sum \dot{V}_{N_2,in}}{y_{N_2,PG}} \quad (5.6)$$

Darin sind $\dot{V}_{N_2,in}$ [Nm³/h] alle gasförmig eingehenden Stickstoffströme in den Reaktor (Luftanteil Stickstoff, Traggas von Dosierung und Spülgas) und $y_{N_2,PG}$ der Molanteil des Stickstoffs im Produktgas. Die GTM-Berechnung erfolgt auf Basis eines wasserfreien Zustands bei Normbedingungen. Die Alternative der direkten Messung des Produktgasvolumenstroms ist messtechnisch aufgrund der veränderbaren Gaszusammensetzung (Bezugsgröße) sowie der verschiedenen Produktgaswege schwierig und hat daher eine zu geringe Genauigkeit.

Der C-Umsatz lässt sich damit als Verhältnis des gasförmig im Produktgas vorliegenden Kohlenstoffs zum über den Brennstoff eingetragenen Kohlenstoff berechnen:

$$X_c = \frac{\dot{V}_{PG} \cdot (y_{CO} + y_{CH_4} + y_{CO_2})}{\dot{m}_{BS} \cdot x_{c,0}} \cdot \frac{M_c}{V_m} \quad (5.7)$$

Im Vergleich zur ATM bietet diese Methode die Möglichkeit einer kontinuierlichen Auswertung und Darstellung der Prozessgrößen während des Betriebes. Daher können auch Prozessschwankungen erfasst und analysiert werden. Zudem sind die Anforderungen an die Probenahme geringer, da die Schwankung der Gaszusammensetzung über den Querschnitt des Reaktionsraums vergleichsweise gering ist. Voraussetzung für eine hohe Genauigkeit der GTM ist, dass die C-haltigen Gaskomponenten im Produktgas vollständig gemessen werden, alle eingehenden Ströme genau bekannt sind und sich das Tracer-Gas inert verhält. Zudem muss sich dessen Gasanteil genau messen lassen.

Für die Messung des N₂-Gehalts ist zunächst der GC vorgesehen gewesen, mit dem sowohl N₂ als auch Ar getrennt voneinander gemessen werden können. Abbildung 5.11 zeigt den Vergleich der gemessenen N₂-Gehalte mittels Sick Messschrank und dem GC. Betrachtet man nur die N₂-Werte, zeigt der Sick Messschrank höhere Werte an als der GC. Vergleicht man die Summe aus N₂ und Ar stimmen beide Messverfahren gut überein.

Der N₂-Wert des Messschrank beinhaltet demnach auch den Ar-Anteil. Aufgrund der guten Übereinstimmung beider Messverfahren, wird auf GC-Messungen in der Folge verzichtet. Der Ar-Anteil der Vergasungsluft wird in (5.6) als Stickstoff berücksichtigt.

Für die in Abbildung 5.11 dargestellten Messpunkte am Flugstromvergaser werden mittels GC außerdem die C₂H₂-, C₂H₄-, und C₂H₆-Gehalte gemessen. Die Werte für Acetylen und Ethan sind dabei immer unterhalb der Nachweisgrenze, für Ethylen werden maximal 0,07 Vol.-% erreicht. Der Fehler beim C-Umsatz durch Beschränkung auf die in (5.7) angenommenen C-haltigen Gaskomponenten ist demnach als gering zu bewerten.

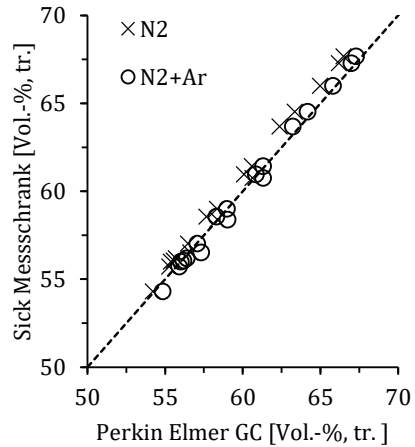


Abbildung 5.11: Vergleich des Stickstoffanteils im Produktgas gemessen mit beiden Messverfahren

5.4 Versuchsprogramm

5.4.1 BabiTER

Für die Brennstoffe RBK, GSM und BUC werden die Teerentwicklung und die Vergasungskinetik detailliert untersucht. Im BabiTER werden hierzu Pyrolyse- und Vergasungsversuche bei Variation der Haupteinflussparameter durchgeführt. Es werden Koksproben nach 0,5 und 1 s Verweilzeit entnommen. Teermessungen erfolgen bedingt durch den Versuchsaufbau nur nach 1 s Verweilzeit. Eine Versuchsübersicht ist in Tabelle 5.5 dargestellt. Der gewählte Temperaturbereich zwischen 900-1.300 °C soll einerseits realistische Bedingungen der Luftvergasung im Flugstrom abdecken. Andererseits stellt 900 °C die obere Temperaturgrenze bei der Wirbelschichtvergasung dar, so dass hinsichtlich der Teerentstehung der Übergangsbereich beider Technologien abgedeckt wird.

Mit der Versuchsmatrix lässt sich der Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und λ auf die Vergasung unabhängig voneinander untersuchen. Die Pyrolyseversuche dienen der Kokserzeugung für die weitere Analyse mittels TGA. Außerdem

lässt sich das Pyrolyseverhalten stark vereinfacht analysieren. Die detaillierte Untersuchung der Pyrolyse ist hingegen nicht Teil dieser Dissertation. Für die TGA-Versuche werden die Pyrolysekokse nach einer Sekunde Verweilzeit und 1.100 °C verwendet. Diese thermische Behandlung stellt eine für Luftvergasung repräsentative mittlere thermische Deaktivierung des Kokes bei hohen Heizraten dar.

Tabelle 5.5: Übersicht der BabiTER-Versuche: Kreuze (X) entsprechen Koksproben, Kreise (O) Teermessungen und Striche (-) nicht verfügbaren Messungen

		Pyrolyse		$\lambda = 0,3$		$\lambda = 0,4$		$\lambda = 0,5$	
Verweilzeit:		0,5 s	1 s	0,5 s	1 s	0,5 s	1 s	0,5 s	1 s
RBK	900 °C	X	X	-	X O	X	X O	X	X O
	1.100 °C	-	X	X	X O	X	X O	X	X O
	1.300 °C	-	-	X	X O	X	X O	X	X O
GSM	900 °C	X	X	X	- O	X	X O	X	X O
	1.100 °C	-	X	X	X O	X	X O	X	X O
	1.300 °C	X	X	X	X -	X	X O	X	X O
BUC	900 °C	X	X	X	X O	X	X O	X	X O
	1.100 °C	X	X	X	X O	X	X O	X	X O
	1.300 °C	X	X	X	X O	X	X O	X	X O

Um die Einflüsse der untersuchten Betriebsparameter unabhängig voneinander untersuchen zu können, werden die zugeführten Gasmengen, die Position der Probenahmelanze sowie die Dosiermenge für jeden Versuch angepasst. Die Einstellungen werden dabei unter Berücksichtigung der folgenden Parameter vorgenommen:

Luftzahl: Für die Vergasungsversuche werden die Gasmengen auf die Brennstoffmenge und -zusammensetzung so angepasst, dass die integrale Zusammensetzung des Vergasungsmittels synthetischer Luft entspricht. Die Pyrolyseversuche werden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verweilzeit: Die Verweilzeit der Partikel wird als mittlere Gasverweilzeit angenommen. Hierzu werden die Stoffmenge der eingehenden Gase mit der Gasdichte bei Reaktortemperatur und das zylindrische Volumen des Reaktionsrohrs vom Brennstoffeintritt bis zum Erreichen der Probenahmelanze berücksichtig.

sichtigt. Bei dieser vereinfachten Betrachtung werden Veränderungen der Gas-mengen durch Pyrolyse- und Vergasungsvorgänge vernachlässigt. Die wahre Partikelverweilzeit kann zusätzlich durch den Einfluss einer ausgeprägten Strömungsform im Reaktionsrohr und eine nicht zentrisch ausgerichtete Lanze abweichen. Zur Veränderung der Verweilzeit wird die Entnahmelanze auf zwei verschiedenen axialen Positionen arretiert.

Entrainment: Um die Versuche bei für Flugstromvergaser repräsentativen Bedingungen durchzuführen, wird in Anlehnung an Tremel das Entrainment als $(v_{gas} - v_p)/v_{gas}$ abgeschätzt [52]. Dieser Faktor bewertet das Mitrissspotenzial der Partikel durch das Gas und berechnet sich als Differenz aus Gas- und Partikelfreifallgeschwindigkeit bezogen auf die Gasgeschwindigkeit. Für einen angenommenen mittleren Partikeldurchmesser von 120 μm und eine Brennstoffdichte von 800 kg/m^3 wird für alle Versuche mindestens 90 % Entrainment erreicht.

Vor jedem Versuch wird der Reaktor mit Stickstoff gespült und über die Gasanalyse ein eventuell auftretender ungewollter Sauerstoffeintrag gemessen. Anschließend wird nach Einstellung aller Parameter für den Versuch der Reaktor zunächst im Pyrolysebetrieb gefahren, um den Massenstrom der Dosierung einzustellen und einen eventuellen Sauerstoffeintrag über die Partikelentnahme- und Gasmessstrecke zu quantifizieren. Über die Differenz beider Messergebnisse können Rückschlüsse über den Sauerstoffeintrag in den Reaktor selbst gezogen werden.

Vor der eigentlichen Messung werden die Partikelfalle und die Probenahmelanze gereinigt. Während des Versuchs werden über einen Zeitraum von 10-20 Minuten Partikel abgesaugt. Die Auswertung der BabiTER-Versuche erfolgt über die Ash-Tracer-Methode, da die verwendeten Brennstoffe hierfür geeignet sind. Die Gasanalyse muss zudem aufwendig über Gas Bags durchgeführt werden und ist dadurch fehleranfällig.

5.4.2 BOOSTER

Am BOOSTER werden autotherme Versuche mit allen Brennstoffen durchgeführt. Als Haupteinflussgröße wird dabei λ variiert. Zusätzlich wird die Zugabe von Dampf als Vergasungsmedium untersucht. Die Dampfzugabe Π wird angegeben als Verhältnis aus dem Dampfmassenstrom und dem analysenfeuchten Brennstoffmassenstrom:

$$\Pi = \frac{\dot{m}_{Dampf}}{\dot{m}_{BS(an)}} \quad (5.8)$$

Dampf wird dabei zusätzlich zur Luft zugegeben, die Angabe von λ bezieht sich immer nur auf die Luftmenge.

Eine Übersicht der durchgeführten Versuche findet sich in Tabelle 5.6. Der Versuchsplan stellt eine reduzierte Parametermatrix dar. Die Brennstoffe RBK, GSM und BUC werden detailliert untersucht, da diese ebenfalls am BabiTER und mittels TGA untersucht werden. Dadurch lassen sich Auswirkungen der Einflussgrößen und das Partikelverhalten vergleichen sowie Simulationsmodelle validieren. Die anderen Brennstoffe werden nur hinsichtlich der Haupteinflussgröße λ untersucht. Für alle Betriebspunkte werden Partikel-, Teer- und Gasproben entnommen und analysiert.

Im Vergleich zu den grundlegenden Untersuchungen (BabiTER, TGA), stellt der autotherme Betrieb eine größere Herausforderung hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen dar. Gründe hierfür sind hauptsächlich die thermische Trägheit der Ausmauerung sowie die Stabilität der Flamme. Letztere wird während der Versuche kontinuierlich mittels Kamera überwacht.

Tabelle 5.6: Übersicht der BOOSTER-Versuche: Kreuze (X) entsprechen stabilen Betriebspunkten, an denen Gas-, Partikel- und Teerproben genommen werden, Striche (-) nicht verfügbaren Messungen

	Π	$\lambda = 0,35$	$\lambda = 0,4$	$\lambda = 0,45$	$\lambda = 0,5$	$\lambda = 0,55$	$\lambda = 0,6$
RBK ^{a)}	0	X	X	X	X	X	X
	0,2-0,4	-	X	-	-	-	-
GSM	0	X	X	X	X	X	X
	0,2-0,8	-	X	-	-	-	-
BUC	0	X	X	X	X	X	X
	0,2-0,6	-	X	-	-	-	-
KOM	0	X	X	X	X	X	-
OSA	0	X	X	X	X	X	-
MAS	0	X	X	X	X	-	-

^{a)} λ -Werte bei den Versuchen entsprechen bei RBK nicht dem Versuchsplan. Im Folgenden werden die tatsächlichen, nachträglich berechneten λ angegeben

Eine instabile Flamme wirkt sich, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, stark auf Umsatz, Wirkungsgrad etc. aus. Abbildung 5.12 zeigt den zeitlichen Verlauf einer beobachteten Flammeninstabilität.

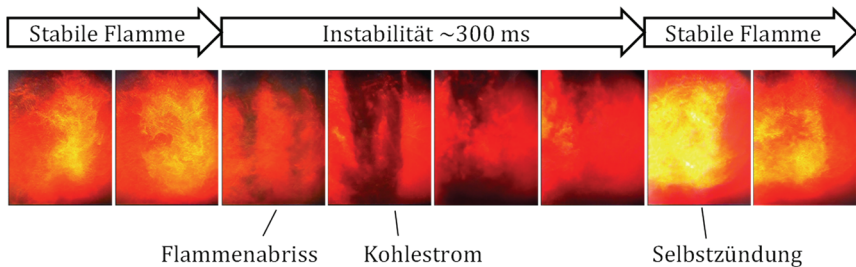


Abbildung 5.12: Zeitlicher Verlauf einer Flammeninstabilität (von links nach rechts) bei RBK und $\lambda=0,5$ mit der Brennermündung jeweils oben

Die stabile Flamme reißt dabei ca. alle 30 s für ca. 300 ms von der Brennermündung ab, bevor sie sich an der heißen Ausmauerung wieder selbst entzündet und stabilisiert. Der Grund für das Verlöschen der Flamme sind diskontinuierliche Förderzustände der Dosierung, vergleiche Kapitel 2.3.1. Diese werden durch Anpassung der Fluidisier- und Zusatzgasmenge brennstoffspezifisch optimiert, so dass während der Versuche durchgehend eine stabile Flamme erreicht wird. Die sich dadurch ergebenden unterschiedlichen Beladungen (siehe Anhang E) werden durch die Sauerstoffkompensation ausgeglichen und haben daher prozesstechnisch keine Auswirkungen.

Um möglichst schnell einen stabilen Betriebspunkt zu erreichen, wird die Ausmauerung vor Versuchsbeginn zunächst über Nacht mittels der elektrischen Heizer vorgeheizt. Am Versuchstag erfolgt mit dem Erdgasbrenner die Temperaturerhöhung auf die für den geplanten Betriebspunkt erwartete Temperatur. Anschließend wird der Vergasungsbetrieb gestartet. Um vergleichbare Versuchsbedingungen zu erreichen, werden Standardbedingungen festgelegt, die für alle Betriebspunkte eingestellt werden:

- Vorheiztemperatur von Tragluft, Sekundärluft, Sauerstoff und Dampf: 300 °C
- Brennstoffleistung: 70 kW_{th} bezogen auf den unteren Heizwert
- Partikel-/Gasentnahme durch Lanze: 2,22 m unterhalb der Brennermündung
- Solltemperatur der elektrischen Heizung vor Versuchsbeginn: 1.050 °C
- Vergaserdruck: 0,2 bar_g

- Luftaufteilung: Primärluftgeschwindigkeit 1,4 m/s, Mindestgeschwindigkeit Tragluft 4 m/s, $\gamma_{Tragluft} = 0,4$ (jeweils bezogen auf Normbedingungen)

Durch die Festlegung von Lanzenposition und Brennstoffleistung unterscheiden sich die Verweilzeiten im Reaktor für jeden Betriebspunkt. Sie werden für jeden Versuch wie beim BabiTER als Gasverweilzeit aller eingehenden Gasströme berechnet. Dabei wird der Reaktordruck und eine Temperatur berücksichtigt, die als arithmetisches Mittel der gemessenen Temperaturen T1-T5 abgeschätzt wird. Die berechneten Verweilzeiten liegen zwischen 2,1-4,5 s, siehe Anhang C.

In Vorversuchen wird die elektrische Heizung während des Versuchsbetriebs zunächst abgeschaltet, um einen vollständig autothermen Betrieb zu ermöglichen. Abbildung 5.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperaturverteilung über die Reaktorhöhe für einen Versuch mit RBK bei konstantem $\lambda = 0,4$. Nach Abschaltung der Heizung fällt die auf Höhe von T3 gemessene Heizertemperatur von 1.050 °C stark ab. Im beheizten Bereich liegen die Temperaturen T1-T5 zwischen 800-900 °C. Nach Zündung des Erdgasbrenners steigen die Temperaturen an der Innenwand des Reaktionsraums deutlich an, während die am Heizer gemessene Temperatur kontinuierlich abfällt. Im Erdgasbetrieb bildet sich ein Temperaturprofil entlang der Reaktorachse aus, wobei der axiale Temperaturgradient vergleichsweise niedrig ist. Die in Brennernähe gemessene Temperatur T1 ist geringer als T2-T4.

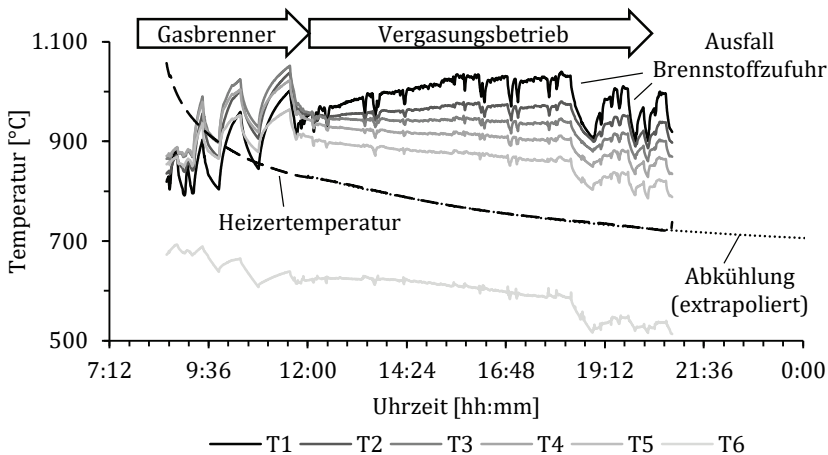


Abbildung 5.13: Zeitlicher Temperaturverlauf entlang der Reaktorhöhe bei konstantem Betriebspunkt ohne elektrische Heizung mit RBK und $\lambda = 0,4$

Nach Deaktivierung des Gasbrenners fallen die Wandtemperaturen stark ab, die Ausmauerung ist im Vergleich zur elektrischen Beheizung an der Innenwand um ca. 100 °C aufgeheizt worden. Bei Temperaturen oberhalb von 900 °C lässt sich der Vergasungsbetrieb starten, da die Wandtemperaturen eine sichere Selbstentzündung des Brennstoffs und eine Flammenstabilisierung ermöglichen. Die Temperaturen im oberen Reaktorbereich steigen bei Vergasung kontinuierlich an, wobei sich im Gegensatz zum Erdgasbetrieb ein von T1 bis T6 fallender Temperaturverlauf einstellt. Eine Stabilisierung des Temperaturverlaufs ist erst nach mehreren Stunden erkennbar, die Temperatur an der Heizposition fällt bis zum Ende des Versuchstages.

Zwischen 17-18 Uhr werden im Reaktionsbereich gemittelte thermische Verluste ans Kühlwasser von 6,7 kW gemessen, also fast 10 % bezogen auf den Heizwert des Brennstoffs. Bedingt durch die kleine Leistungsgröße sind die Verluste im Vergleich zu industriellen Vergasungsprozessen überproportional hoch. In der Literatur werden für großtechnische Vergaser mit Membranwand 0,8 %, für ausgemauerte Konzepte nur 0,3 % als Verluste angegeben [158]. Für die dezentrale Biomassevergasung im Leistungsbereich 10 MW kann von Verlusten in Höhe von maximal 3 % ausgegangen werden [14].

Um das Erreichen mehrerer stabiler Betriebspunkte im Zeitraum eines Versuchstages mit repräsentativen thermischen Verlusten zu ermöglichen, wird deshalb die elektrische Heizung auch während der Versuchsreihen genutzt. Dabei wird eine konstante Heizertemperatur von 1.050 °C eingestellt. Dadurch hat die Ausmauerung in radiale Richtung nach außen während der Versuche ein vergleichbares Temperaturprofil wie bei der rein elektrischen Vorheizung. Während des Versuchs muss lediglich die innere Schicht der Ausmauerung ins thermische Gleichgewicht gebracht werden. Die elektrische Heizung mit konstanter Heizertemperatur hat für den Versuchsbetrieb im Vergleich zum ungeheizten Fall mehrere Auswirkungen:

- Verringerung der thermischen Verluste aus dem Reaktionsbereich
- Erhöhung der gemessenen thermischen Verluste an das Kühlwasser
- Schnelleres Erreichen konstanter Betriebspunkte, daher bessere Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen
- Verringerung des Temperaturgradienten über die Reaktorhöhe
- Bei geringen Prozesstemperaturen (niedriges λ) steigt die elektrische Heizleistung, dadurch sinken die thermischen Verluste (im Reaktionsbereich). Bei hohen Prozesstemperaturen (hohes λ) ergibt sich der gegenteilige Effekt.

Die Leistung der elektrischen Heizer wird während des Betriebes begrenzt auf maximal 17,6 kW. Zur Erreichung von 1.050 °C werden zwischen 6,6-12 kW benötigt. Dadurch ergeben sich auf den unteren Heizwert bezogene Verluste im Reaktionsbereich zum Beispiel für MAS von etwa 1 % (bei $\lambda = 0,5$). Bei Dampfzugabe und niedrigem λ steigt die benötigte elektrische Leistung und es ergeben sich zum Teil negative Verluste, z. B. von -0,56 % bei GSM mit $\Pi = 0,2$ und $\lambda = 0,4$. Die Berechnungen der Verluste sowie der tatsächlichen elektrischen Leistungen sind mit einer hohen Unsicherheit versehen. Sie zeigen aber, dass die Verluste in einem realistischeren Bereich liegen als beim Betrieb ohne elektrische Heizung. Negative Verluste resultieren aus dem axialen Temperaturverlauf im Reaktor. Während im Flammenbereich der Wärmestrom von innen nach außen erfolgt, wird im unteren Reaktorbereich das Produktgas bei niedrigem λ erwärmt, da die elektrische Heizung über die gesamte Höhe des Reaktionsbereichs erfolgt. Da die Temperaturen in diesem Bereich vergleichsweise niedrig sind, sind Auswirkungen auf den erreichten Umsatz bedingt durch den lokalen Wärmeeintrag vernachlässigbar gering.

Im Versuchsbetrieb wird ein Betriebspunkt eingestellt und der Verlauf von Temperaturen, Kaltgaswirkungsgrad, Umsatz und Gaszusammensetzung online überwacht. Nachdem sich ein konstanter Betrieb einstellt, werden Partikel- und Teerproben entnommen. Die Auswertung der kontinuierlich erfassten Messgrößen (C-Umsatz, KGW, Gaszusammensetzung etc.) erfolgt durch zeitliche Mittelung über einen Zeitraum von mindestens 10 Minuten bei einem stabilen Betriebspunkt.

Die Teermessungen bei der autothermen Vergasung erfolgen nach der gleichen Methodik wie bei den BabiTER-Versuchen. Das Ziel dabei ist es weniger ein mechanistisches Verständnis der Teerentstehung zu gewinnen, als vielmehr die Teerbeladung und -zusammensetzung eines Vergasers mit industrienahen Prozessbedingungen zu messen. Diese Daten werden hinsichtlich möglicher technischer Probleme bewertet und daraus gegebenenfalls Lösungsansätze abgeleitet. Für die gasmotorische Nutzung, als realistischste Anwendungsoption des Produktgases, stellt das Kondensieren von Teeren dabei das Hauptproblem dar [77]. Gasförmige Teerbestandteile sind hingegen weniger problematisch oder können sogar als Brennstoff umgesetzt werden. Neben der Teerbeladung wird daher auch der Teertaupunkt des Produktgases bewertet. Letzterer wird aus der gemessenen Teerzusammensetzung mit dem Teertaupunktmodell des ECN berechnet, wobei nur die identifizierten Teerbestandteile berücksichtigt werden [159].

6 Experimentelle Untersuchung zur Flugstromvergasung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Dabei wird zwischen den grundlegenden Untersuchungen am BabiTER und an der TGA sowie den autothermen Versuchen am BOOSTER unterschieden. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt untergliedert nach den jeweiligen Versuchsanlagen.

6.1 Grundlagenuntersuchungen zur Flugstromvergasung fester Brennstoffe

Die Grundlagenuntersuchungen umfassen Vergasungs- und Pyrolyseversuche am BabiTER, mit denen Restkoks bei verschiedenen Verweilzeiten, Temperaturen und λ gewonnen wird. Außerdem werden Einflüsse der wichtigsten Betriebsparameter auf die Teerentstehung und -zusammensetzung untersucht. Anschließend erfolgt die reaktionskinetische Untersuchung von Pyrolysekoksen in der TGA.

6.1.1 Ergebnisse BabiTER

Grundlage der im Folgenden dargestellten Ergebnisse ist das in Kapitel 5.4.1 vorgestellte Versuchsprogramm.

Pyrolyseuntersuchung

Das Pyrolyseverhalten der Brennstoffe wird hinsichtlich der Flüchtigensfreisetzung und deren -zusammensetzung untersucht. Die Temperatur und die Verweilzeit werden als wichtigste Einflussgrößen variiert. Ein Einfluss der Aufheizrate kann im BabiTER nicht separat untersucht werden, da bei Temperaturerhöhung gleichzeitig die Aufheizrate ansteigt. Der gemessene Lufteintrag führt zu einem Fehlerbereich von $\lambda = 0_{-0}^{+0,05}$ für die Pyrolyseversuche. Dies hat näherungsweise keinen Einfluss auf die Flüchtigensfreisetzung, da es lediglich zu einer partiellen Flüchtigenverbrennung kommt.

Flüchtigenfreisetzung

Die Flüchtigenfreisetzung wird als Q -Faktor, berechnet nach Gleichung (3.9), angegeben. Der tatsächliche Flüchtigengehalt des Brennstoffs wird dabei als Gesamtumsatz berechnet. Abbildung 6.1 zeigt den Q -Faktor für alle Brennstoffe in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit. Der Q -Faktor liegt bei 1 s Verweilzeit im Bereich zwischen 0,9-1,2 wobei kein eindeutiger Einfluss der Temperatur zu erkennen ist. Nach 0,5 s ist die Flüchtigenfreisetzung bei niedrigen Temperaturen für alle Brennstoffe noch nicht abgeschlossen. Oberhalb von 1.100 °C sind die Q -Faktoren unabhängig von den untersuchten Verweilzeiten annähernd gleich. Für reale Flugstromvergasungsbedingungen ist die Pyrolyse spätestens nach 0,5 s abgeschlossen. Die erreichten Q -Faktoren liegen im Bereich veröffentlichter Daten von Braunkohlen [99,104].

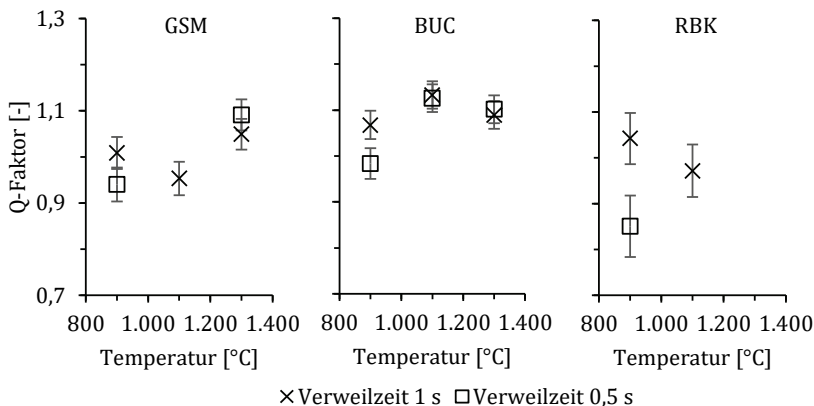


Abbildung 6.1: Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Flüchtigenfreisetzung (Q -Faktor)

Gaszusammensetzung

Die Zusammensetzung der Pyrolysegase hängt wesentlich von der Zusammensetzung und -menge der Flüchtigen sowie deren Umwandlung ab. Bei ausreichend hoher Temperatur liegen nach thermodynamischem Gleichgewicht nur noch die Permanentgase CO , CO_2 , H_2 sowie Wasserdampf vor. Teere und niedrige Kohlenwasserstoffe werden nahezu vollständig umgewandelt. Im bei der Luftvergasung erreichbaren Temperaturbereich ist diese Umwandlung durch kinetische Limitierung unvollständig. Daher können im Produktgas Bestand-

teile unerwünschter Pyrolyseprodukte vorliegen. Abbildung 6.2 zeigt den Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die wasserfreie Gaszusammensetzung beispielhaft für den Brennstoff BUC. Die Angabe ist auf das stickstofffreie Gasvolumen bezogen, um Verdünnungseffekte durch die Verweilzeitanpassung auszuschließen.

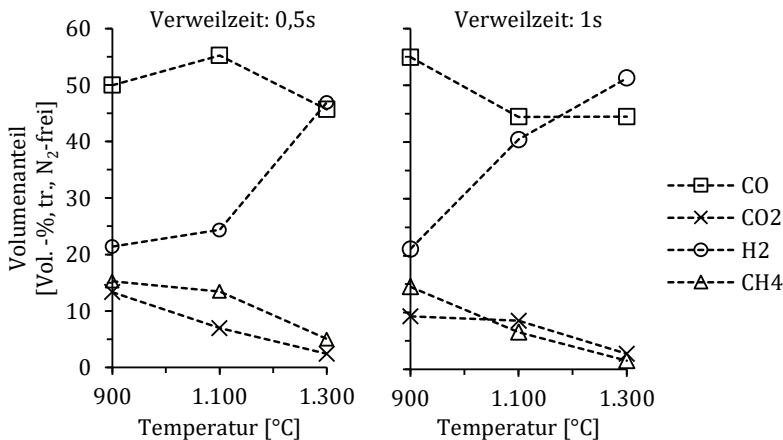


Abbildung 6.2: Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Zusammensetzung des Pyrolysegases aus BUC

Nach thermodynamischem GGW würde man mit steigender Temperatur einen leichten Anstieg des CO-Gehalts und ein Abfallen des H₂- und CO₂-Gehalts erwarten, vergleiche Abbildung 3.2. Die Messungen zeigen hingegen einen deutlichen Anstieg von H₂ und im Temperaturbereich unterhalb von 1.300 °C hohe Methangehalte von über 15 Vol.-%. Der hohe Methananteil, der bei den vorliegenden Temperaturen nach GGW nicht vorliegen würde, lässt sich über eine kinetische Limitierung der Umwandlungsreaktionen, z. B. der Dampf-Methan-Reformierungsreaktion (3.7), erklären [95]. Bei der Umwandlung von Methan findet eine Volumenvergrößerung statt, wobei insbesondere H₂ gebildet wird. Die Volumenvergrößerung wirkt dem nach GGW steigenden CO-Anteil entgegen. Der Einfluss der Kinetik der Methanumwandlung lässt sich durch den sinkenden Methangehalt bei Erhöhung der Verweilzeit erkennen. Außer Methan werden bei diesen Versuchen keine niedrigen Kohlenwasserstoffe gemessen. Nach Messungen von Dupont et al. können bei 10 Vol.-% CH₄ zusätzlich 3,3 Vol.-% C₂H₂ und 3,5 Vol.-% C₂H₄ erwartet werden [100].

Abbildung 6.3 zeigt einen exemplarischen Vergleich der Pyrolysegaszusammensetzung der verschiedenen Brennstoffe bei 1.100 °C und 1 s Verweilzeit. Das Gas weist für alle Brennstoffe eine ähnliche Zusammensetzung auf.

Im Vergasungsprozess reagiert das freiwerdende Pyrolysegas sofort mit dem Vergasungsmedium weiter. Daher kommen die hier gezeigten Zusammensetzungen an keiner Stelle im Prozess vor. Sie lassen jedoch insbesondere Rückschlüsse auf die Herkunft des vorhandenen Methans zu. Ein hoher CH₄-Gehalt wird bei Biomassen dabei insbesondere durch einen hohen Ligninanteil hervorgerufen [160].

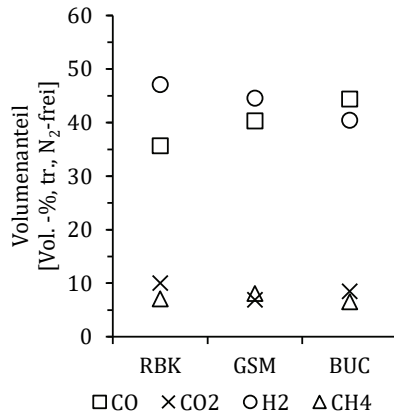


Abbildung 6.3: Vergleich der Pyrolysegaszusammensetzung bei 1.100 °C und 1 s Verweilzeit

Vergasungsuntersuchung

Die Vergasungsversuche werden durchgeführt, um die Einflüsse von Temperatur, Verweilzeit, Luftzahl und Brennstoff getrennt voneinander untersuchen zu können, was bei autothermem Vergasungsbetrieb nicht möglich ist. Für die Vergasung werden die Brennstoffe ohne thermische Vorbehandlung verwendet, so dass die Vergasung den Pyrolyseprozess einschließt. Die Koksproben werden hinsichtlich des C-Umsatzes und des Gesamtumsatzes analysiert. Der C-Umsatz wird anstelle des Koksumsatzes angegeben, um eine Vergleichbarkeit mit den Werten aus der Gas-Tracer-Methode bei autothermer Vergasung (Kapitel 6.2) zu ermöglichen. Unter Annahme eines bekannten *Q*-Faktors lassen sich C-Umsatz und Koksumsatz ineinander umrechnen. Um die Übersichtlichkeit zu bewahren, werden Fehlerbalken jeweils nur für die Versuchsreihen mit den extremsten Bedingungen (900 °C; 0,5 s und 1.300 °C; 1 s) angegeben. Der berechnete Fehler bei hohen Umsätzen ist allerdings so gering, dass er nicht immer sichtbar wird.

Umsatz

Abbildung 6.4 zeigt den Einfluss von Verweilzeit, Temperatur und λ auf den C-Umsatz und den Gesamtumsatz für RBK. Alle drei Prozessparameter haben einen deutlichen Einfluss. Die Temperaturerhöhung führt zu einer Erhöhung der Reaktionsraten der heterogenen Vergasungsreaktionen. Bei Erhöhung von λ steht mehr Sauerstoff für den Flüchtigenabbrand bereit, wodurch die Partialdrücke von CO_2 und H_2O steigen. Eine Auswirkung auf die Temperatur durch ansteigendes λ ist hingegen in Anbetracht der geringen thermischen Leistung als vernachlässigbar gering zu bewerten. Durch die geringen Verweilzeiten kann kein vollständiger Umsatz erreicht werden. Bei RBK hat die Verweilzeit in diesem Zeitbereich einen großen Einfluss, was neben der Vergasungskinetik auch mit der bei 0,5 s noch nicht vollständig abgeschlossenen Pyrolyse zu erklären ist.

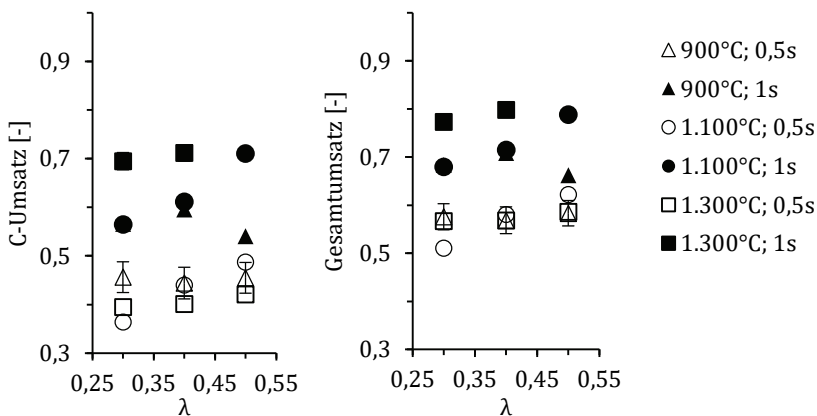


Abbildung 6.4: Einfluss von Verweilzeit, Temperatur und λ auf den Umsatz bei der Vergasung von RBK

Abbildung 6.5 zeigt die Ergebnisse der Vergasungsversuche für BUC. Die erreichten Umsätze nach 1 s Verweilzeit sind vergleichbar mit denen von RBK, der Einfluss von λ ist gering. Der Unterschied zwischen 0,5 und 1 s Verweilzeit ist im Vergleich zu RBK weniger stark ausgeprägt. Aus der Betrachtung der hohen gemessenen Flüchtigenausbeute von BUC und dem geringen Verweilzeiteinfluss bei der Freisetzung lässt sich schließen, dass der Umsatz hauptsächlich aus der Pyrolyse resultiert. Der erreichte Gesamtumsatz liegt nur wenig oberhalb des Flüchtigenanteils von BUC (65,1 Ma.-%_(waf)). Diese Beobachtungen deuten auf eine geringe Reaktivität des Restkokes nach der Pyrolyse hin.

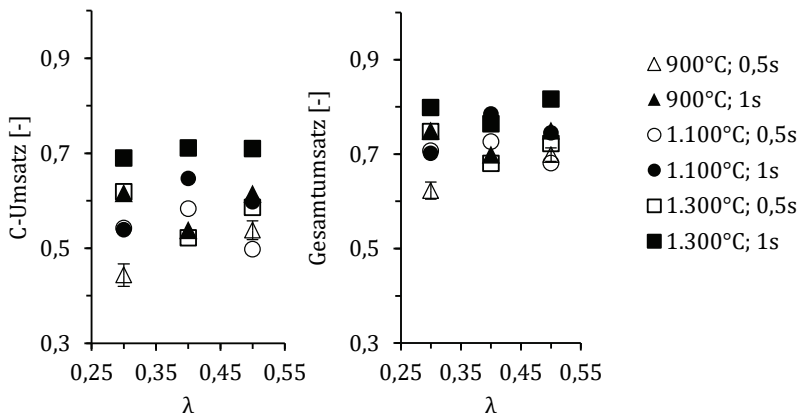


Abbildung 6.5: Einfluss von Verweilzeit, Temperatur und λ auf den Umsatz bei der Vergasung von BUC

Die Ergebnisse der Versuche mit GSM sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Die Einflüsse der einzelnen Parameter auf den Umsatz sind ähnlich wie bei RBK, es werden aber insgesamt deutlich höhere Umsätze erreicht.

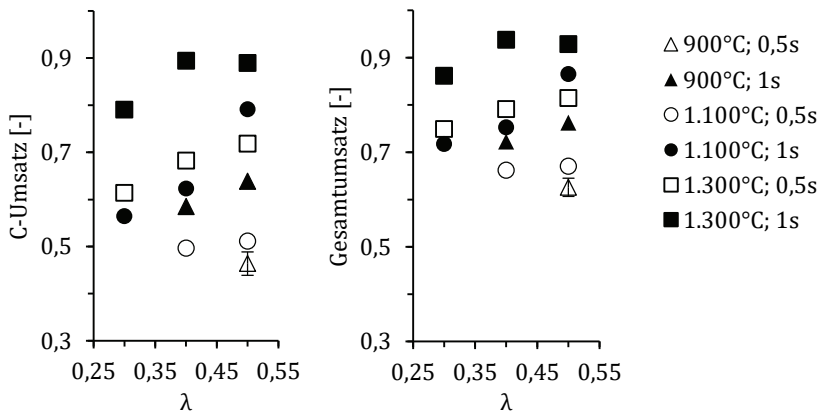


Abbildung 6.6: Einfluss von Verweilzeit, Temperatur und λ auf den Umsatz bei der Vergasung von GSM

Ein Grund ist der wesentlich höhere Fluchtigengehalt des Brennstoffs GSM im Vergleich zu RBK. Der erreichte Gesamtumsatz liegt allerdings deutlich oberhalb des Fluchtigengehalts. Der große λ - und Verweilzeiteinfluss deuten auf eine hohe Reaktivität hin.

Gaszusammensetzung

Die grundlegenden Zusammenhänge in der Gasphase sind unabhängig vom Brennstoff, weshalb an dieser Stelle exemplarisch nur die Versuchsergebnisse mit RBK gezeigt werden. Bei Veränderung des Brennstoffs ändern sich nur die absoluten Messwerte aufgrund der unterschiedlichen elementaren Zusammensetzung, der qualitative Einfluss der Prozessparameter bleibt gleich. Die gemessene Gaszusammensetzung ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Aufgrund der fehlenden Messtechnik am BabiTER wird nur die trockene Gaszusammensetzung gemessen. Der N_2 -Anteil ist in der Abbildung nicht gezeigt, er liegt zwischen 57-76 Vol.-%, wobei der Anteil für die höchsten Temperaturen und geringsten λ am niedrigsten ist. Niedrige Temperaturen und hohe λ führen zu hohen N_2 -Gehalten.

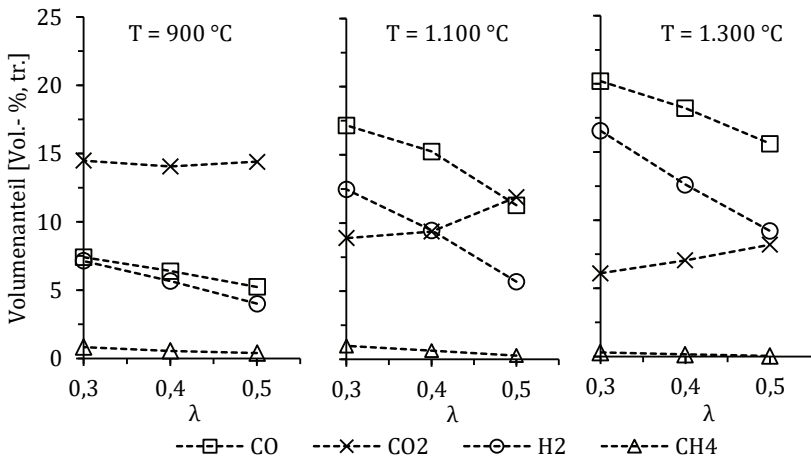


Abbildung 6.7: Einfluss von Temperatur und λ auf die Zusammensetzung des Produktgases aus der Vergasung von RBK nach 1 s Verweilzeit; der N_2 -Anteil als Summe zu 100 ist nicht dargestellt

Die Entwicklung der einzelnen Gasanteile lässt sich über die ablaufenden heterogenen und homogenen Reaktionen erklären. Die Temperaturerhöhung verschiebt das GGW der WGS auf die Eduktseite und fördert daher die Entstehung von CO bei gleichzeitiger Reduzierung von CO₂. Der CH₄-Anteil ist wesentlich geringer als im Pyrolysegas und vor allem bei niedrigen Temperaturen und λ signifikant. Bei 1.300 °C liegt fast kein CH₄ mehr vor. Der bereits bei der Pyrolyse gemessene Effekt, dass der CH₄-Abbau zur Steigerung des H₂-Anteils führt, ist unter Vergasungsbedingungen ebenfalls zu beobachten. Dieser wirkt der H₂-

Verringerung durch den Temperatureinfluss auf die WGS entgegen. Zusätzlich führen bei Temperaturerhöhung die Boudouard- und die Wassergas-Reaktionen zur Umsetzung des Restkokes unter Bildung von H_2 und CO .

Der Einfluss auf die Gaszusammensetzung durch λ -Steigerung resultiert direkt aus der Verdünnung des Gases mit Luftstickstoff und dem zusätzlich verfügbaren Sauerstoff. Letzterer führt zu einem größeren Einfluss der Verbrennungsreaktionen. Dadurch wird CO zu CO_2 und H_2 zu H_2O oxidiert. Der CH_4 -Gehalt nimmt selbst bei niedrigen Temperaturen stark ab, da die Reaktion mit O_2 sehr schnell abläuft. Die N_2 -Verdünnung führt, trotz der Volumenvergrößerung durch den mit λ ansteigenden Umsatz, insgesamt zu einer Abnahme der reaktiven Gasbestandteile.

Partikelentwicklung

Die Entwicklung der Partikelmorphologie während Pyrolyse und Vergasung ist entscheidend für die stattfindenden Diffusionsvorgänge im und am Partikel und beeinflusst damit wesentlich den Umsatz. In den relevanten Reaktionsregimen I und II wird die Reaktion, neben der intrinsischen Kinetik, vorwiegend durch die zur Verfügung stehende innere Oberfläche des Partikels bestimmt.

Oberflächenentwicklung

Die Oberflächenentwicklung erfolgt während der Pyrolyse und wird hauptsächlich über die Aufheizrate beeinflusst. Während der Vergasung entwickeln sich die Poren weiter. Es werden die Oberflächen sowohl von Pyrolyse- als auch von Vergasungskoksen ausgewertet. Die gemessenen Oberflächen werden auf das trockene und aschefreie Partikelgewicht umgerechnet, um die tatsächliche Oberflächenentwicklung des Kohlenstoffgerüsts zu beschreiben. Die Oberfläche von Brennstoffasche aus dem Flugstrom ist mit ca. $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [161] im Vergleich zu der des Kohlenstoffs sehr gering und wird daher vernachlässigt.

Abbildung 6.8 zeigt die Oberflächenentwicklung von RBK während der Vergasung und Pyrolyse. Messpunkte mit unterschiedlichen Umsätzen, aber gleichen Temperaturen und Verweilzeiten werden durch Variation von λ erreicht. Es lässt sich unabhängig vom C-Umsatz ein deutlicher Zusammenhang der Oberfläche mit der Temperatur erkennen. Die Temperaturerhöhung führt zu einer höheren Heizrate, die hauptsächlich für die Oberflächenentwicklung verantwortlich ist. Im niedrigen Verweilzeit- und Temperaturbereich sind zudem noch nicht alle Flüchtigen freigesetzt. Der fortschreitende Umsatz führt zu einer Oberflächenvergrößerung durch Porenentwicklung, wobei im erreichten Umsatzbereich mögliche Überlappungseffekte noch nicht dominierend sind. Eine

Oberflächenverringern der Partikel durch aufschmelzende Asche (Pore Closing) ist für diesen Brennstoff erst ab ca. 1.400 °C zu erwarten und wird daher nicht beobachtet [162].

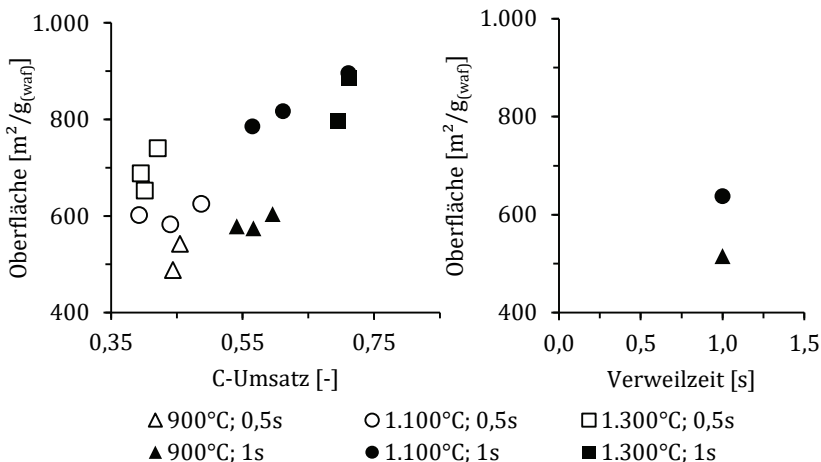


Abbildung 6.8: Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Umsatz auf die Oberflächenentwicklung von RBK bei Vergasung (links) und Pyrolyse (rechts)

Die Ergebnisse für BUC sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Im Vergleich mit RBK ist die erreichte Oberfläche von BUC deutlich geringer. Der Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Oberflächenentwicklung während der Pyrolyse ist weniger ausgeprägt. Dies stimmt mit den vorherigen Beobachtungen überein, dass die Pyrolyse bereits bei vergleichsweise milden Bedingungen weitgehend abgeschlossen ist. Eine Erhöhung von Aufheizrate und Temperatur führen nicht zu einer wesentlichen Oberflächenvergrößerung. Ein Grund könnten Reststrukturen des Ausgangsstoffs Buche im Brennstoff BUC sein, da Holz nach der Pyrolyse zum Teil noch stabile faserige Strukturen mit geringer Mikroporosität aufweist [100]. Mit fortschreitendem Umsatz steigt die Oberfläche leicht an.

Der stärkste Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Oberflächenentwicklung wird bei GSM gemessen, siehe Abbildung 6.10. Nach 1 s Verweilzeit bei 1.300 °C ist die Oberfläche im Vergleich zu 0,5 s bei 900 °C fast 8-mal so hoch. Die maximal erreichte Oberfläche ist dabei ähnlich wie die bei RBK. Die Oberfläche während der Vergasung bleibt auf einem ähnlichen Niveau wie nach der Pyrolyse.

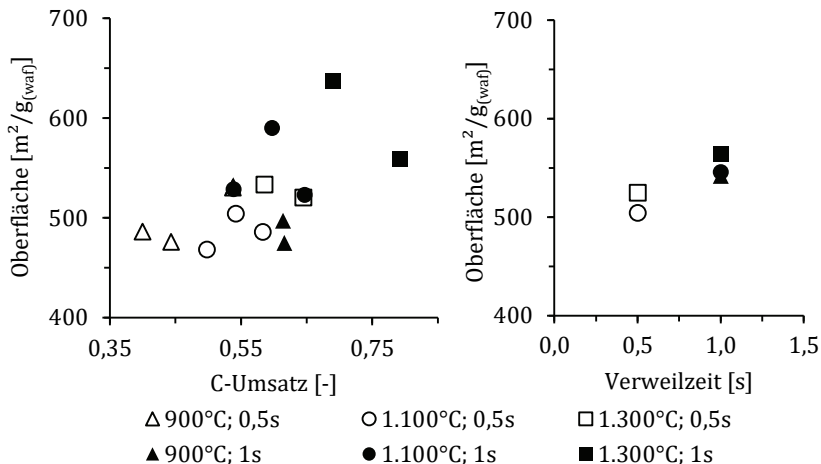


Abbildung 6.9: Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Umsatz auf die Oberflächenentwicklung von BUC bei Vergasung (links) und Pyrolyse (rechts)

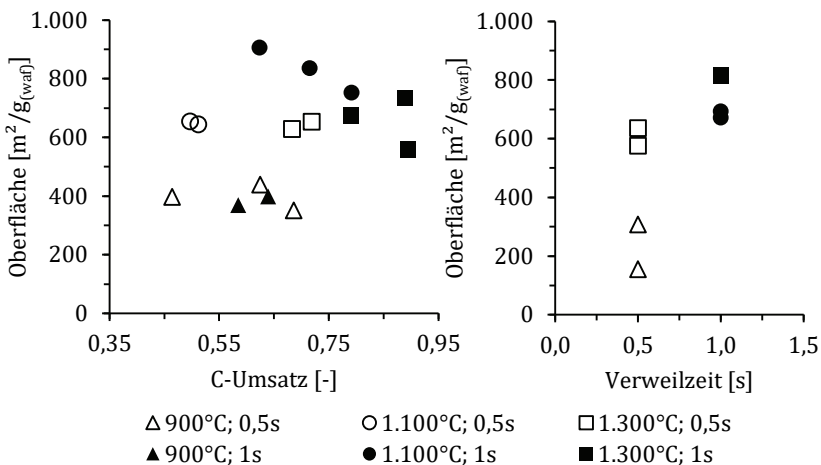


Abbildung 6.10: Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Umsatz auf die Oberflächenentwicklung von GSM bei Vergasung (links) und Pyrolyse (rechts)

Mit steigendem Umsatz bei hohen Verweilzeiten und Temperaturen verringern sich die Oberflächen leicht. Dies kann prinzipiell auf sich überschneidende Poren oder schmelzende Aschebestandteile zurückzuführen sein. Von den drei

Brennstoffen hat GSM mit ca. 1.200 °C die niedrigste Ascheschmelztemperatur, weshalb die Beobachtung auf letztgenannten Effekt hindeutet.

Fazit zur Oberflächenentwicklung

Die Parameter Aufheizrate, Verweilzeit und Umsatz zeigen Einflüsse auf die Oberflächenentwicklung, wobei die Aufheizrate bei Versuchen im Flugstrom an die Prozesstemperatur gekoppelt ist. Für eine getrennte Betrachtung müssten anderen Messungen zum Beispiel mittels Drahtnetzreaktor durchgeführt werden [163]. Der gewählte Bereich zwischen 900-1.300 °C deckt realistische Vergasungstemperaturen im Flugstromvergaser mit Luft als Vergasungsmedium ab. In einem realen Prozess werden lokal in der Flamme jedoch deutlich höhere Aufheizraten erreicht als im Fallrohrreaktor. Abhängig vom Brennstoff ist insbesondere bei 900 °C die Pyrolyse noch nicht abgeschlossen und die erreichten Oberflächen sind vergleichsweise gering. Daher spiegeln die Ergebnisse der Pyrolyseversuche bei 1.100 und 1.300 °C die zu erwartende Oberfläche besser wider.

Die Entwicklung der Oberfläche mit dem Umsatz verhält sich für die Brennstoffe unterschiedlich. Insbesondere für RBK kann die Entwicklung über die Modellvorstellung des porösen Partikels (z. B. RPM) erklärt werden. Für GSM und BUC sind die Ergebnisse weniger eindeutig. Aus bereits genannten Gründen bilden auch hier die bei hohen Temperaturen gewonnenen Werte die tatsächlichen Vorgänge bei der Vergasung besser ab.

Partikeldichte und -durchmesser

Neben der Oberfläche wird auch die Entwicklung der Partikeldichte und des Partikeldurchmessers bestimmt. Die relevante Dichte für die Vergasungsvorgänge ist dabei die scheinbare Dichte des Kohlenstoffgerüsts $\rho_{c,app}$. Diese beschreibt die Kohlenstoffmasse im Partikel bezogen auf das Volumen des Partikels ohne das Volumen der Asche. Da $\rho_{c,app}$ nicht gemessen werden kann, wird zunächst die scheinbare Partikeldichte $\rho_{p,app}$ bestimmt. Diese beschreibt die gesamte Feststoffmasse bezogen auf das Volumen von Feststoff und Poren:

$$\rho_{p,app} = \frac{m_{Feststoff}}{V_{Partikel}} = \frac{m_{Feststoff}}{V_{Feststoff} + V_{Poren}} \quad (6.1)$$

Zur Bestimmung von $\rho_{p,app}$ wird in dieser Arbeit zunächst die Klopfdichte $\rho_{p,bulk}$ gemessen, deren Bezugsvolumen die Summe aus dem Partikelvolumen $V_{Partikel}$ und dem anteiligen leeren Volumen in der Schüttung V_{frei} ist. $\rho_{p,app}$ kann über

die Annahme einer Packungsdichte (ρ_d) in guter Näherung aus der Schüttdichte berechnet werden:

$$\rho_{p,bulk} = \frac{m_{Feststoff}}{V_{Partikel} + V_{frei}} = \rho_{p,app} \cdot \rho_d \quad (6.2)$$

Für die Packungsdichte wird vereinfachend der Wert 0,42 angenommen, der von Ma für Kohlen und Kokse gemessen wird [149]. Unter Kenntnis von $\rho_{p,app}$ kann schließlich $\rho_{c,app}$ durch Berücksichtigung des Aschegehalts des Partikels x_{Asche} und der Dichte der Asche ρ_{Asche} wie folgt berechnet werden:

$$\rho_{c,app} = \frac{m_{Feststoff} - m_{Asche}}{V_{Feststoff} + V_{poren} - V_{Asche}} = \rho_{p,app} \cdot \frac{1 - x_{Asche}}{1 - x_{Asche} \cdot \frac{\rho_{p,app}}{\rho_{Asche}}} \quad (6.3)$$

Für die Berechnung wird dabei eine repräsentative Aschedichte von 2,8 g/cm³ angenommen [162].

Abbildung 6.11 zeigt die Entwicklung der Partikeldichte von RBK mit dem Umsatz für die verschiedenen Temperaturen. Es ist eine deutliche Abnahme der Dichte mit steigendem Umsatz zu erkennen.

Der gemessene Zusammenhang von Umsatz und Dichte ist bei 1.100 °C scheinbar linear, was für eine Reaktion im Bereich von Regime I sprechen würde. Für die anderen Brennstoffe sind nur von wenigen Vergasungskoksen Dichtemessungen verfügbar. Über diese kann daher keine weiterführende Aussage getroffen werden.

Eine Übersicht der Ergebnisse der Pyrolyseversuche ist in Tabelle 6.1 gegeben. Dabei werden die Vergasungsbedingungen bei 1.100 °C nach 1 s Verweilzeit als repräsentativ angesehen. Die mittlere Partikelgröße nach der Pyrolyse bei RBK ist ähnlich wie die der Ausgangsbiomasse. Für GSM wird ein deutlich größerer Durchmesser gemessen.

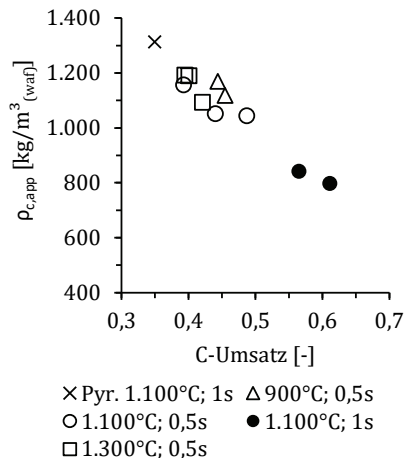


Abbildung 6.11: Entwicklung der Kohlenstoffdichte des RBK-Kokses mit steigendem C-Umsatz

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Pyrolyseergebnisse bei 1.100 °C und 1 s Verweilzeit

Wert	RBK	BUC	GSM
Dichte $\rho_{c,app}$ [kg/m ³ _(wab)]	1314	441 ^{a)}	715
Spez. Oberfläche $S_{g(waf)}$ [m ² /g]	637	545	671
Partikeldurchmesser d_{Median} [µm]	57,0	-	83,1

^{a)} abweichend 900 °C

Teerentstehung und Charakterisierung

In Abbildung 6.12 sind die Einflüsse von Temperatur und λ auf die Teerbeladung des Produktgases dargestellt. Die Teerentnahme erfolgt jeweils nach 1 s Verweilzeit.

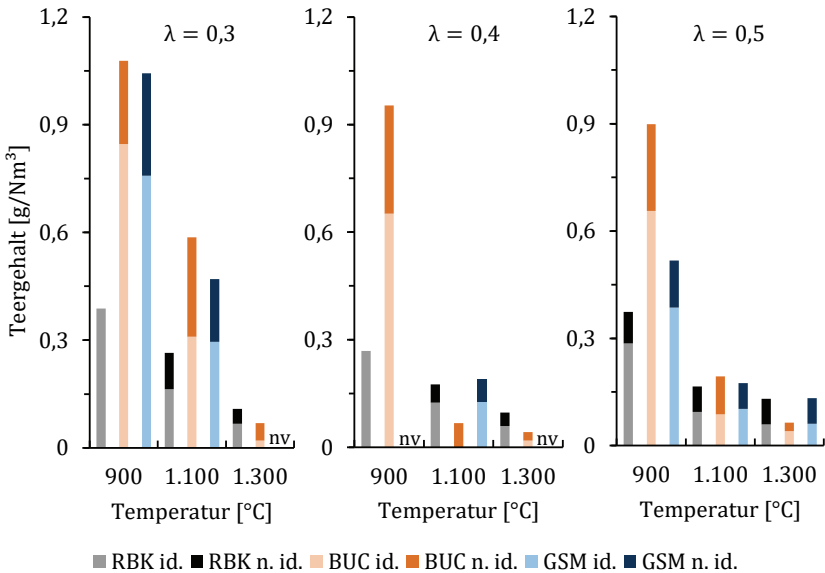


Abbildung 6.12: Einfluss von Temperatur und λ auf Gesamtteerbeladung, aufgeteilt nach identifizierten (id.) und nichtidentifizierten (n. id.) Komponenten; nicht verfügbare Werte sind mit (nv) gekennzeichnet

Sowohl die Temperatur- als auch die λ -Erhöhung führen wie zu erwarten zu einer deutlichen Abnahme der Teerbeladung bei GSM und BUC. Der positive Temperatureinfluss ist bei RBK ebenfalls zu erkennen, während die λ -Erhöhung zu

keiner wesentlichen Teerminderung führt. Insgesamt weist RBK die niedrigsten Teergehalte auf. Die Temperaturerhöhung führt dazu, dass bereits bei 1.100 °C die Werte bei BUC und GSM ähnlich denen bei RBK oder sogar niedriger sind.

Der Grund für die relativ hohen Teerbelastungen bei den HTC-Brennstoffen können Ligninstrukturen sein, die während der HTC nicht vollständig umgewandelt worden sind und deren Zersetzung bei einer Temperatur von 900 °C weiterhin noch stattfindet [78]. Bei 1.100 °C und 1.300 °C ist das Lignin vollständig zersetzt und entstehende Teere werden thermisch gecrackt. Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere der Temperaturbereich um 900 °C noch kritisch in Bezug auf die Teerentwicklung ist. Bei 1.100 °C ist die Teerbelastung bereits deutlich unterhalb von mit Wirbelschicht- oder Festbettvergasern erreichten Werten.

Um detailliertere Aussagen über die Teerentstehung und deren Beeinflussbarkeit durch die Prozessparameter treffen zu können, werden die Auswirkungen auf die Teerbestandteile nach deren strukturellem Aufbau untersucht. Hierzu werden die einzelnen Teerbestandteile zu den in Tabelle 5.2 zugeordneten Klassen zusammengefasst, um eine übersichtliche Darstellung zu ermöglichen. Die nicht identifizierten Teerspezies werden hierbei nicht berücksichtigt. Eine Übersicht aller Messergebnisse mit den Anteilen der einzelnen Teerspezies finden sich in Anhang A in tabellarischer Form. Von den 16 kalibrierten Teerbestandteilen werden Kresol (m), Phenol und Styrol in keiner Versuchsreihe nachgewiesen. Bereits bei Temperaturen um 900 °C werden diese vollständig thermisch zersetzt [72].

In Abbildung 6.13 sind die Messergebnisse für RBK als Konzentration der einzelnen Teerklassen im Produktgas dargestellt. Es kommen Teere der Klassen 2, 3 (hauptsächlich Toluol) und 4 vor, wobei die der Klasse 4 (hauptsächlich Naphthalin) den größten Anteil ausmachen. Die Temperaturerhöhung führt zu einer deutlichen Reduktion der Teeranteile aus Klasse 3 und 4, während Kresol (o), als einziger gemessener Klasse 2-Teer, weder durch Temperatur-, noch durch λ -Erhöhung merklich beeinflusst wird. Die λ -Erhöhung führt insbesondere im niedrigen Temperatur- und λ -Bereich zu einer Reduktion der Klassen 3 und 4. Die Teerreduktion der Klasse 4 resultiert hauptsächlich aus der Verringerung der Konzentration von Naphthalin. Letzteres stimmt mit den Beobachtungen von Jess überein, der bei Kinetikmessungen den Umsatzbereich von Naphthalin zwischen 1.000-1.300 °C findet [164]. Bei 1.300 °C werden nur noch Fluoren und Kresol (o) identifiziert.

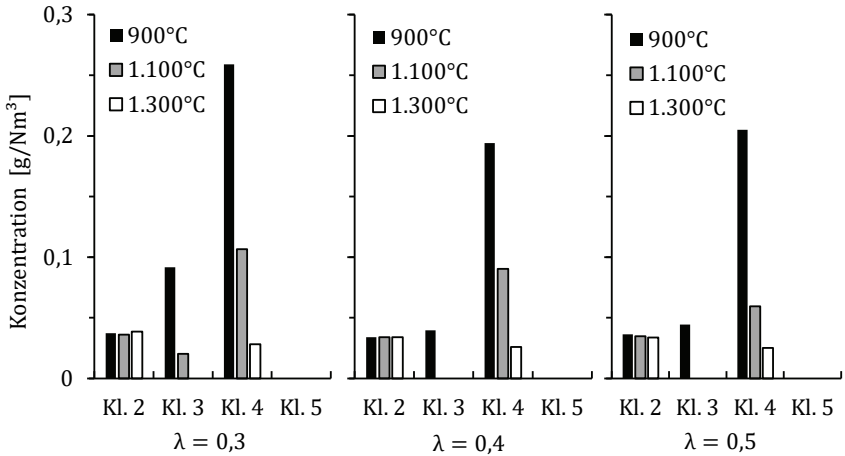


Abbildung 6.13: Einfluss von Temperatur und λ auf die Teerzusammensetzung bei der Vergasung von RBK

Für GSM sind die Ergebnisse in Abbildung 6.14 dargestellt. Trotz der unvollständigen Versuchsmatrix lässt sich bezüglich der Klasse 2 ein ähnliches Verhalten wie bei RBK feststellen.

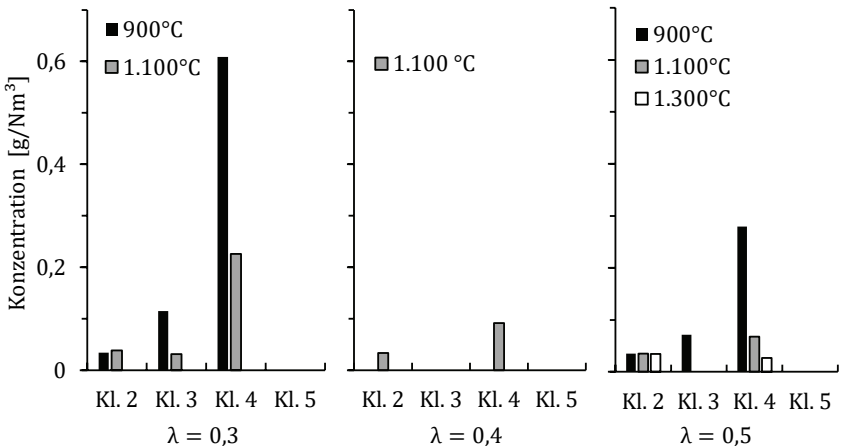


Abbildung 6.14: Einfluss von Temperatur und λ auf die Teerzusammensetzung bei der Vergasung von GSM

Im Vergleich zu RBK ist der Teergehalt der Klasse 4 wesentlich höher, wobei dieser zu 64-91 % aus Naphthalin besteht. Oberhalb von 1.100 °C sind wieder nur noch Fluoren und Kresol (o) vorhanden.

Bei BUC werden im Gegensatz zu RBK und GSM keine Teere der Klasse 2 gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Die Zusammensetzung wird ebenfalls durch Teere der Klasse 4 dominiert, die hauptsächlich aus Naphthalin bestehen. Bei niedrigen λ -Werten werden bei BUC allerdings auch Teere der Klasse 5 (Fluoranthen und Pyren mit ähnlichen Konzentrationen) gebildet. Diese schweren Polyaromaten haben hohe Taupunkte und können trotz ihrer vergleichsweise niedrigen Konzentrationen problematisch sein. Das Vorliegen dieser Teere ist auf Buche als Ausgangsbiomasse von BUC zurückzuführen. Kremling et al. finden bei der O₂-Vergasung von unbehandelter Buche ebenfalls hohe Taupunkte und das Vorliegen von Fluoranthen und Pyren unterhalb von 1.200 °C [89]. Durch weitere Temperaturerhöhung werden die Teere der Klassen 4 und 5 vollständig abgebaut, so dass bei 1.300 °C nur noch Toluol und Xylol (o) nachweisbar sind.

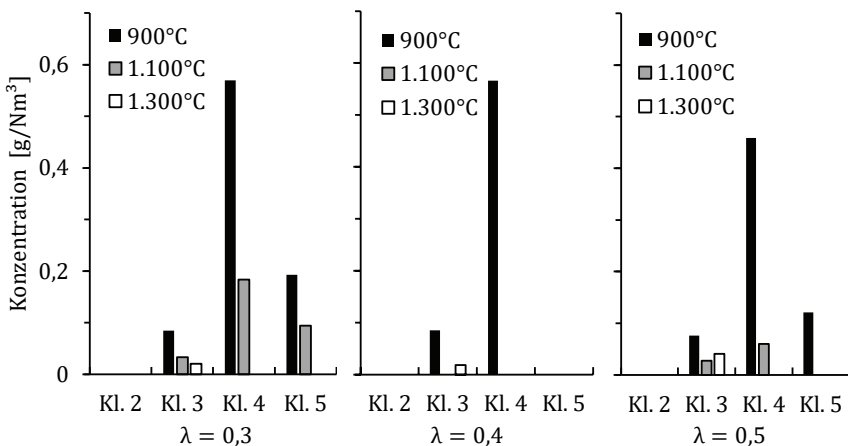


Abbildung 6.15: Einfluss von Temperatur und λ auf die Teerzusammensetzung bei der Vergasung von BUC

Fazit zur Teerentstehung

Klassifiziert man die gemessenen Teere nach deren strukturellem Aufbau, können diese überwiegend der Klasse der leichten Polyaromaten (Klasse 4, 2-3 Ringe) zugeordnet werden. Deren Anteil wird brennstoffunabhängig durch

Naphthalin dominiert. Die gemessenen Teerspezies können den tertiären Teeren (Rekombinationsteere) zugeordnet werden. Phenol, als typischer Vertreter sekundärer Teere, das bei der Wirbelschichtvergasung von Holz häufig entsteht [165], wird nicht gemessen. Von den untersuchten Prozessparametern hat die Temperatur den größten Einfluss auf die Teerentstehung. Durch Erhöhung der Temperatur auf 1.300 °C können die aromatischen Komponenten, deren Zersetzung ab 850 °C beginnt [87], fast komplett umgesetzt werden.

In dem untersuchten Temperaturbereich werden in vergleichbaren Arbeiten vorwiegend PAK und BTX gemessen [86,88]. Letztere können mit der SPA-Methode nur ungenau erfasst werden, da leichtflüchtige Spezies wie Toluol bereits bei der Probenahme teilweise verdunsten. Benzol, dessen Zersetzung bei höheren Temperaturen als Naphthalin stattfindet [164], kann mit der verwendeten Analyse nicht detektiert werden. Zudem ist für die sehr niedrigen gemessenen Teerkonzentrationen die SPA-Methode mit einer großen Unsicherheit behaftet, da die Anteile einiger Spezies im Bereich der Nachweisbarkeitsgrenze liegen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt allerdings vor allem auf der Untersuchung und Bewertung der Teerbelastung im Kontext möglicher technischer Probleme bei der Weiternutzung des Produktgases. Hierbei sind vorwiegend Teerspezies mit hohen Taupunkten relevant, BTX sind diesbezüglich unproblematisch. Von den detektierten Teerspezies werden die meisten eindeutig identifiziert. Veröffentlichungen anderer Autoren deuten darauf hin, dass unter den nicht identifizierten Spezies ein hoher Anteil Acenaphthylen erwartet werden kann [86,88].

6.1.2 Ergebnisse atmosphärische Thermowaage

Ziel der TGA-Versuche ist es, die intrinsische Reaktivität von repräsentativen Koksproben für die wichtigsten bei der Vergasung stattfindenden Reaktionen ohne Einfluss von Diffusionseffekten zu bestimmen. Es werden daher Versuche in H₂O-, CO₂- und O₂-Atmosphäre durchgeführt. Um die Partialdruck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktionen berücksichtigen zu können, wird ein Arrhenius-Ansatz *n*-ter Ordnung verwendet. Unter Regime I-Bedingungen lassen sich hierzu die Zusammenhänge (3.18) und (3.19) zusammenfassen:

$$r_{obs}^I = k_{intr,i} \cdot S_g \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \cdot p_i^{n_i} \quad (6.4)$$

Die mittels TGA zu bestimmenden Modellparameter sind die Aktivierungsenergie $E_{A,i}$, der präexponentielle Faktor $k_{intr,i}$ [g/(m² · s · barⁿ)] und die Reaktionsordnung n_i . Um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen, kann die Probe

prinzipiell bei einer konstanten Heizrate des Ofens abreagieren oder es werden isotherme Versuche auf verschiedenen Temperaturniveaus durchgeführt. In beiden Fällen wird das Massensignal der Probe erfasst, daraus die Reaktionsrate abgeleitet und bei der jeweils aktuellen Temperatur ausgewertet. Abbildung 6.16 zeigt beide Methoden anhand der Reaktion von BUC mit CO_2 . Links ist ein Heizratenversuch dargestellt. Die Koksprobe wird zunächst in N_2 -Atmosphäre auf 500 °C erhitzt und verweilt anschließend bei dieser Temperatur, um eventuell vorhandene Wasser- und Flüchtiganteile zu entfernen. Außerdem wird das Massensignal stabilisiert, das bei Temperaturveränderung von Auftriebseffekten beeinflusst wird. Anschließend erfolgt der Wechsel der Gasatmosphäre und ein kontinuierlicher Anstieg der Temperatur mit einer festgelegten Heizrate. Durch den Gaswechsel kommt es zu einer Beeinflussung des Massensignals (Überschwinger), da CO_2 eine andere Dichte als N_2 hat und die MFC nur eine begrenzte Regelgeschwindigkeit haben. Die Probe beginnt ab einer bestimmten Temperatur zu reagieren und wird in der Folge vollständig umgesetzt.

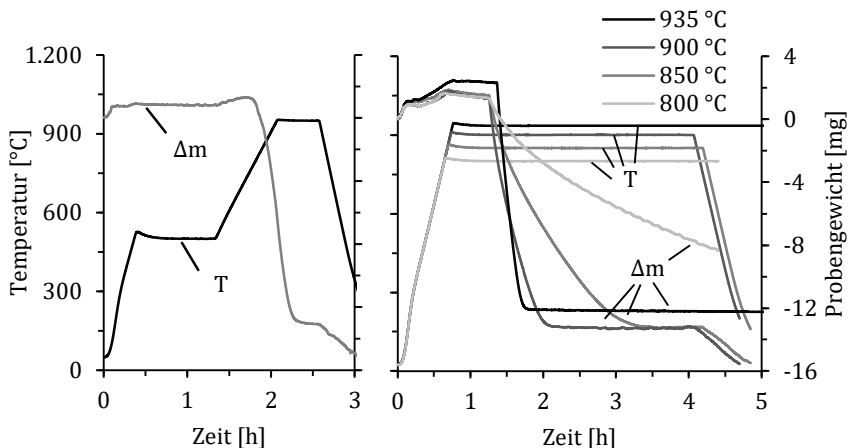


Abbildung 6.16: Heizratenversuch (links) und isotherme Versuche (rechts) mit BUC-Restkoks in 10 Vol.-% CO_2 -Atmosphäre mit 20 mg Probe-menge

In Abbildung 6.16 rechts sind isotherme Versuche für denselben Brennstoff und dieselbe Gasatmosphäre dargestellt. Die Probe wird wiederum in inerter Atmosphäre auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Anschließend wird die Vergasungsatmosphäre eingestellt und die Probe reagiert bei konstanter Temperatur ab. Auf die Einstellung einer für alle Proben gleichen Temperatur unter N_2 -Atmosphäre kann verzichtet werden, da die Pyrolyse bereits durch die thermische

Vorbehandlung abgeschlossen ist. Es ist zu erkennen, dass die Probe mit zunehmender Temperatur immer schneller abreagiert. Während die Reaktion bei 800 °C nach 3 Stunden noch nicht abgeschlossen ist, dauert die Reaktion bei 935 °C nur wenige Minuten.

Um sicherzustellen, dass die Versuche ausschließlich unter kinetisch limitierten Bedingungen stattfinden, ist es daher wichtig einen geeigneten Temperaturbereich zu wählen, der eine Versuchsdurchführung in begrenzter Zeit, aber ohne Diffusionseffekte ermöglicht. Dieser ist insbesondere von der Reaktivität der Probe, der Probemenge und der Gasatmosphäre abhängig. Die verwendeten Temperaturbereiche beginnen für die Versuche mit 20 mg Probemenge in O₂-Atmosphäre bei ca. 350-400 °C, für CO₂ bei ca. 700-800 °C und für H₂O bei ca. 650-750 °C [166].

Zur Bestimmung der intrinsischen Daten wird die spezifische Oberfläche S_g des Kokes benötigt. Diese lässt sich während der TGA-Versuche nicht messen, da während der Reaktion keine Proben entnommen werden können und die Probemengen zudem sehr gering sind. In dieser Arbeit werden daher die gemessenen Oberflächen der verwendeten Pyrolysekoke angenommen. Da sich Porenstruktur und -oberfläche mit steigendem Umsatz verändern, werden die Reaktionsraten bei möglichst niedrigem Umsatz ausgewertet [114]. Hierzu wird die gemessene Reaktionsrate zwischen 10-20 % Koksumsatz gemittelt, siehe Abbildung 6.17. Es wird davon ausgegangen, dass die Oberflächenänderung in diesem Bereich vernachlässigbar gering ist [119].

Bei Auswertung eines einzelnen Heizratenversuchs zur Bestimmung des Temperatureinflusses kann die Oberflächenänderung nicht vernachlässigt werden, da der steigende Umsatz und die Temperaturerhöhung gekoppelt sind. Daher werden für die Auswertung nur isotherme Versuche verwendet. Heizratenversuche werden durchge-

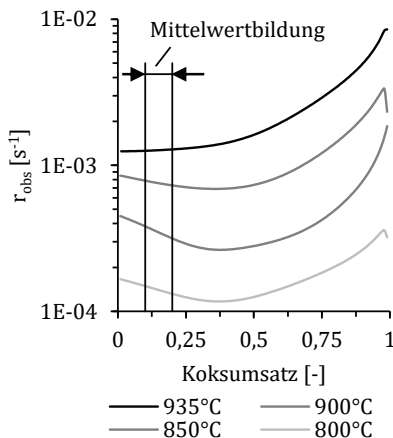


Abbildung 6.17: Verlauf der Reaktionsrate von BUC-Restkoks in 10 Vol.-% CO₂-Atmosphäre mit 20 mg Probemenge

führt, um die Temperatur bei Reaktionsbeginn brennstoff- und reaktionsabhängig zu bestimmen. Diese wird als niedrigste Temperatur für die isothermen Versuche verwendet.

Um den Einfluss der Probemenge auf die Reaktion zu untersuchen, wird eine repräsentative Versuchsreihe mit Variation von Temperatur und Probemenge durchgeführt. Hintergrund ist die mögliche Beeinflussung der Festbetthöhe auf die Reaktion durch Diffusionseffekte in der Schüttung. Schulze et al. zeigen in Simulationen, dass bei großer Schütthöhe die Kokspartikel im unteren Bereich des Keramiktiegels im Vergleich zu denen im oberen einem deutlich niedrigeren Partialdruck der Reaktanden ausgesetzt sind [167]. Dadurch kommt es zu einer Reduktion der beobachteten Reaktionsrate. Um den Effekt zu verhindern, kann die Schütthöhe durch eine Verringerung der Probemasse reduziert werden. Diese Möglichkeit wird durch die Messgenauigkeit der Waage und das mit abnehmender Probemasse zunehmende Messrauschen limitiert.

Die Versuchsreihe zum Einfluss der Probemasse wird mit BUC-Pyrolysekoks in H_2O -Atmosphäre bei dem höchsten zu untersuchenden Partialdruck (0,2 bar) durchgeführt. Diese Bedingungen stellen ein Worst-Case-Szenario in Bezug auf die Diffusionseffekte dar, weil die H_2O -Atmosphäre bei hohem Partialdruck die schnellste Vergasungsreaktion bewirkt. Gleichzeitig hat BUC die niedrigste Dichte der getesteten Brennstoffe und damit bei gleichem Gewicht die höchste Schüttung. Abbildung 6.18 zeigt die Auswirkung der Probemasse auf die beobachtete Reaktionsrate für verschiedene Temperaturen.

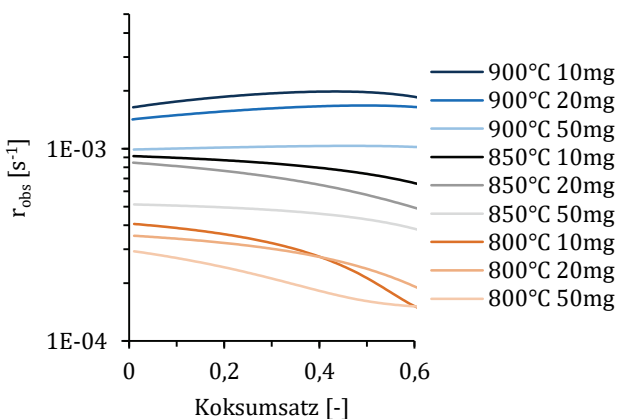


Abbildung 6.18: Auswirkung der Probemasse auf die Reaktionsrate von BUC-Restkoks in 20 Vol.-% H_2O bei verschiedenen Temperaturen

Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsrate im relevanten Umsatzbereich bei 50 mg Probemasse deutlich niedriger ist, als bei 10 bzw. 20 mg. Die Abweichung steigt mit höheren Temperaturen an, was auf eine zunehmende Diffusionslimitierung hindeutet. Für die Probemassen 10 und 20 mg liegen die gemessenen Reaktionsraten im Bereich von 10-20 % Koksumsatz nah beieinander, wobei mit 10 mg etwas höhere Raten erreicht werden. Da die Versuchsparameter einem Worst-Case-Szenario entsprechen und bei 10 mg die beschriebenen Probleme des Messrauschens stark zunehmen, werden für die Auswertung nur Versuche mit 20 mg Probemasse berücksichtigt. Um mögliche Diffusionseffekte zusätzlich zu reduzieren, werden zudem flache Probentiegel ohne Rand verwendet und somit die Anströmung der Probe verbessert.

Die Bestimmung von Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung erfolgt durch Logarithmieren der Gleichung (6.4). Dadurch lassen sich die Terme mit der Aktivierungsenergie ($-E_{A,i}/R$) und der Reaktionsordnung n_i separieren und als Geradensteigungen interpretieren:

$$\ln(r_{obs,i}^I) = -\frac{E_{A,i}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(k_{intr,i}) + \ln(S_g) + n_i \cdot \ln(p_i) \quad (6.5)$$

Durch Darstellung der Reaktionsraten bei unabhängiger Variation von Temperatur und Druck lassen sich die Werte direkt ablesen. Abbildung 6.19 zeigt anhand von BUC in CO₂-Atmosphäre dieses Vorgehen.

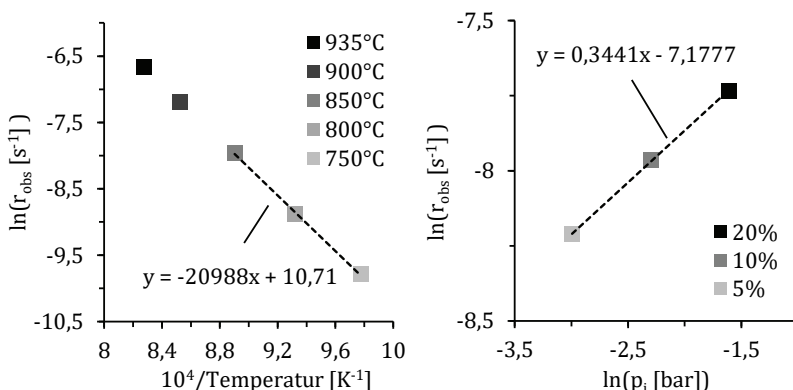


Abbildung 6.19: Darstellung der gemessenen Reaktionsraten von BUC-Restkoks zur Bestimmung von Aktivierungsenergie in 10 Vol.-% CO₂ (links) und Reaktionsordnung bei 850 °C (rechts)

Die untersuchten Temperaturen werden entsprechend den Heizratenversuchen abhängig von Brennstoff und Reaktion ausgewählt. Die Partialdrücke werden

im Bereich der bei atmosphärischer Luftvergasung zu erwartenden Gasanteile zwischen 0,05-0,2 bar variiert. Es ist zu erkennen, dass sowohl der Druck- als auch der Temperatureinfluss mit dem verwendeten Modellansatz gut abgebildet wird. Der scheinbar lineare Zusammenhang wird nur unter Regime I-Bedingungen erreicht. Die Auswertung erfolgt daher möglichst bei den Versuchen mit den niedrigsten Temperaturen.

Der präexponentielle Faktor $k_{intr,i}$ wird unter Kenntnis von Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung über Gleichung (6.4) berechnet. Als reaktive Oberfläche wird dabei einheitlich für alle Reaktionen die Oberfläche des jeweiligen Kokes verwendet. In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen zusammengefasst. Sowohl die gemessenen Aktivierungsenergien als auch die Reaktionsordnungen sind vergleichbar mit veröffentlichten Daten anderer Autoren, von denen eine Auswahl in Tabelle 3.3 aufgeführt ist. Im Vergleich sind die in dieser Arbeit gemessenen Aktivierungsenergien der CO₂-Reaktion relativ niedrig und der Druckeinfluss weniger ausgeprägt. Die deutlich niedrigeren Aktivierungsenergien bei O₂ und der hohe Wert der Reaktionsordnung decken sich mit den Literaturdaten. Die Modellparameter der H₂O-Reaktion entsprechen weitgehend den veröffentlichten Werten. Die Unterschiede zwischen den untersuchten Brennstoffen in Bezug auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik sind relativ gering. Auffällig ist die höhere CO₂-Aktivierungsenergie von GSM.

Tabelle 6.2: Intrinsische Kinetikdaten der untersuchten Pyrolysekoke

	Reaktion	E_A [kJ/mol]	n [-]	k_{intr} [g/(m ² · s · bar ⁿ)]	S_g [m ² /g _(waf)]
	C + H ₂ O	221,7	0,40	8,27E+05	
RBK	C + CO ₂	176,3	0,27	9,94E+02	637
	C + O ₂	117,8	0,97	1,83E+04	
	C + H ₂ O	215,7	0,51	1,18E+05	
GSM	C + CO ₂	195,4	0,27	5,20E+03	671
	C + O ₂	122,4	0,84	2,09E+04	
	C + H ₂ O	211,3	0,55	2,83E+04	
BUC	C + CO ₂	174,2	0,34	1,77E+02	545
	C + O ₂	129,5	0,74	1,53E+04	

Bei Betrachtung von veröffentlichten und in dieser Arbeit gewonnenen Daten, lässt sich zwischen fossilen Kohlen, Biomassen und HTC-Kohlen kein eindeutiger Unterschied hinsichtlich Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung ausmachen. Die Reaktivität der Brennstoffe unterscheidet sich jedoch mitunter stark voneinander. Um dies darstellen zu können, werden mit den Daten aus Tabelle 6.2 die beobachteten Reaktionsraten der drei Brennstoffe für alle Reaktionen bezogen auf 800 °C und 0,1 bar Partialdruck berechnet. Ein direkter Vergleich von gemessenen Reaktionsraten ist nicht sinnvoll, da diese bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen werden, um eine rein chemische Limitierung sicherzustellen.

Abbildung 6.20 zeigt den Vergleich der verschiedenen Reaktionsraten für die untersuchten Brennstoffe. Für alle Brennstoffe ist die O₂-Reaktion mehrere Größenordnungen schneller als die Vergasungsreaktionen. Die H₂O-Reaktion ist bei allen Brennstoffen schneller als die CO₂-Reaktion, wobei der Unterschied bei RBK am stärksten ist. Bezogen jeweils auf die langsame CO₂-Reaktion, ist die H₂O-Reaktion um den Faktor 1,3 (GSM) bis 3,8 (RBK) schneller. Die Reaktionsrate der O₂-Reaktion ist 2.600 (RBK) bis 5.200 (BUC) mal höher als die der CO₂-Reaktion. Beim Vergleich der Messdaten mit Literaturwerten aus Tabelle 3.2, lässt sich damit eine gute Übereinstimmung feststellen.

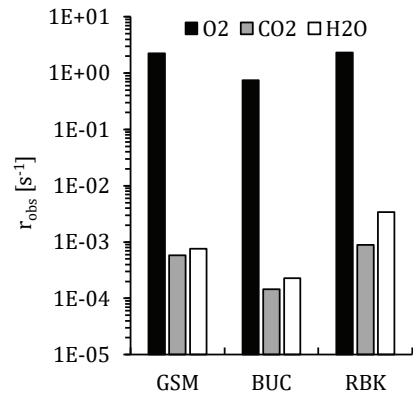


Abbildung 6.20: Vergleich der O₂-, CO₂- und H₂O-Reaktionsraten der untersuchten Brennstoffe normalisiert auf $p_i = 0,1$ bar und 800 °C

Hierzu ist anzumerken, dass diese Verhältnisse von der gewählten Temperatur und dem Druck abhängen. Unterhalb von 700 °C läuft beispielsweise die CO₂-Reaktion von BUC schneller ab, als die mit H₂O. Dahingegen würde ohne Berücksichtigung von Diffusionseffekten bei einer Vergasungstemperatur von 1.200 °C die H₂O-Reaktion 2,5 (GSM) bis 15 (RBK) mal schneller ablaufen als die mit CO₂. In der Realität ist dies, bedingt durch Diffusionslimitierung, nicht der Fall, es zeigt aber, dass die H₂O-Reaktion für einen großen Anteil der Koksreaktion verantwortlich ist.

Beim Vergleich der Brennstoffe untereinander lässt sich feststellen, dass die Reaktionsraten aller Reaktionen in der Reihenfolge RBK > GSM > BUC abnehmen. Ein Grund könnte die reaktive Oberfläche sein, die bei BUC niedriger ist als bei GSM und RBK. Bei Vergleich der intrinsischen Reaktionsraten bleibt die Reihenfolge allerdings unverändert. Da die Pyrolysebedingungen der Restkokse gleich sind, ist auch eine thermische Deaktivierung als Grund für die unterschiedlichen Reaktionsraten unwahrscheinlich. Daher ist von einer katalytischen Wirkung der Brennstoffaschen auszugehen. Die Höhe des Alkalienindex entspricht ebenfalls der Reihenfolge $AI_{RBK} > AI_{GSM} > AI_{BUC}$.

6.2 Untersuchung der autothermen Flugstromvergasung

Im autothermen Vergasungsprozess unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen erheblich von denen, die in der TGA und im elektrisch beheizten Reaktor vorherrschen. Durch die Ausbildung einer Flamme werden dabei lokal hohe Temperaturen erreicht, die Auswirkungen auf die maßgeblichen Stofftransportphänomene haben. In Verbindung mit den dabei erreichten sehr hohen Aufheizraten wird auch die Partikelentwicklung stark beeinflusst. Zudem wirken sich Stöchiometrie (Luftzahl), Verluste, Dampfzugabe und Brennstoffeigenschaften direkt auf die erreichte Prozesstemperatur aus. Daher ist die experimentelle Untersuchung der autothermen Vergasung wichtig, um reaktionskinetische Simulationsmodelle validieren zu können und Aussagen über die Teerentwicklung unter realistischen Bedingungen machen zu können. Die vorgestellten Versuchsergebnisse werden nach dem in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Versuchsprogramm erzielt.

6.2.1 Einfluss der Variation der Luftzahl

Die Luftzahl ist für technische Vergasungsprozesse die entscheidende Größe zur Prozessoptimierung. Die Vergasung kann dabei hinsichtlich der Gaszusammensetzung (Heizwert), des Kaltgaswirkungsgrads und des Umsatzes beeinflusst werden, wobei der Bestpunkt von der Zielsetzung abhängt. Gleichzeitig müssen Randbedingungen, wie zum Beispiel die Teerentstehung, berücksichtigt werden. Die Versuchsergebnisse stellen diese Zusammenhänge dar.

Prozesstemperatur

Der Einfluss von λ auf den Temperaturverlauf entlang der Reaktorhöhe ist in Abbildung 6.21 beispielhaft für GSM und OSA gezeigt. Bei GSM ist ein deutlicher

Anstieg aller Temperaturen mit steigendem λ zu erkennen. Die unterste Temperaturmessstelle T6 weist im Vergleich zu T1-T5 deutlich niedrigere Werte auf, da dieser Bereich stark durch den Wasserquench beeinflusst wird. Im niedrigen λ -Bereich liegen die Temperaturen T1-T5 nah beieinander, was zum einen auf den Einfluss der elektrischen Heizung zurückzuführen ist. Zum anderen spielen bei den niedrigen Temperaturen die endothermen Vergasungsreaktionen noch keine wesentliche Rolle, so dass der hierdurch bedingte Temperaturabfall entlang der Reaktorhöhe gering ist. Mit zunehmender λ -Erhöhung (Temperaturanstieg), steigt der Temperaturgradient an.

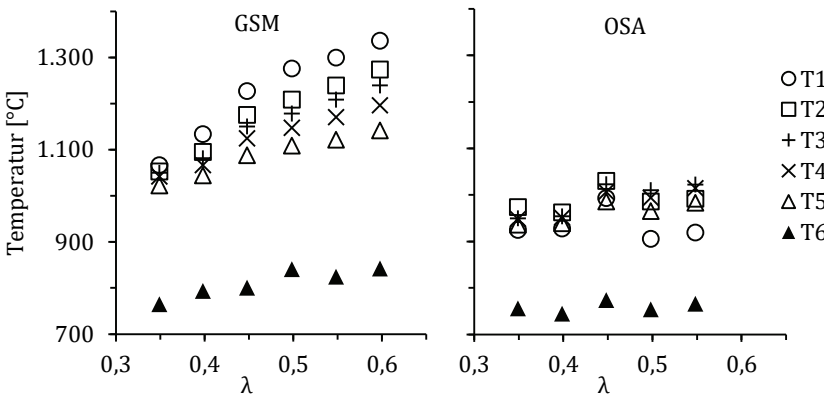


Abbildung 6.21: Einfluss von λ auf das Temperaturprofil des Reaktors für GSM (links) und OSA (rechts)

Bei OSA sind die Temperaturen verglichen mit GSM sehr niedrig, λ hat scheinbar nur einen sehr geringen Einfluss auf die Temperaturentwicklung. Das niedrige Temperaturniveau lässt sich über den sehr hohen Aschegehalt des Brennstoffs erklären. Zudem kommt es während der OSA-Versuche im Bereich von T1-T2 zu einer starken Anlagerung von Asche im Reaktionsraum, die zu einer thermischen Isolierung beider Thermoelemente führt. Dieses Verhalten wird nur für OSA beobachtet, die Asche aller anderen Brennstoffe haftet nicht im Brennraum an.

In Abbildung 6.22 ist ein Vergleich der erreichten Temperaturen bei T3 für alle Brennstoffe gezeigt. T3 wird als charakteristische Temperatur gewählt, da sie auf mittlerer Reaktorhöhe gemessen und für alle Versuche erfasst wird. Die in Flammennähe befindlichen T1 und T2 mussten mehrfach ausgetauscht werden und sind daher nicht für alle Versuche vergleichbar.

Mit GSM werden die höchsten Temperaturen erreicht, die niedrigsten Werte weist OSA bedingt durch die hohe Aschefracht auf. Ebenfalls vergleichsweise niedrige Temperaturen werden mit MAS gemessen. Insgesamt liegen mit Ausnahme von OSA die gemessenen Temperaturen aller Brennstoffe jedoch nah beieinander. Hierzu ist anzumerken, dass die gemessenen Temperaturen nicht denen der Flamme entsprechen. Diese können sich deutlicher unterscheiden.

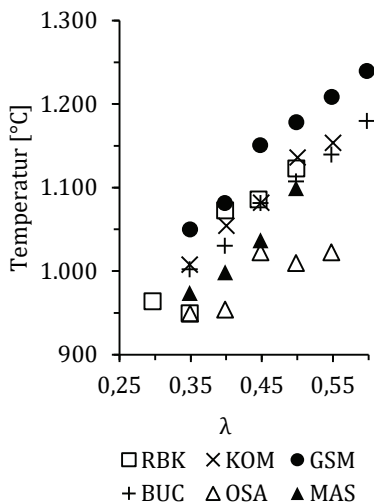


Abbildung 6.22: Einfluss von λ auf die erreichten Temperaturen bei T3 für alle Brennstoffe

Gaszusammensetzung

Die gemessene Gaszusammensetzung wird wasserfrei angegeben, der N_2 -Anteil ergibt sich dabei als Summe zu Hundert und wird nicht dargestellt. Der Wassergehalt wird als Volumenanteil separat angegeben, da er nicht bei allen Messungen erfasst wird und der Messfehler höher als bei den Permanentgasen ist. In Abbildung 6.23 sind die Ergebnisse für GSM und OSA dargestellt. Der Verlauf bei GSM ist typisch für die autotherme Vergasung [96]. Der CO-Gehalt erreicht sein Maximum bei $\lambda = 0,45$. Gleichzeitig haben H_2O und CO_2 an dieser Stelle ihren geringsten Wert. Dies ist der Fall, wenn der C-Umsatz weitgehend abgeschlossen ist und die weitere Zugabe von O_2 zu verstärkt ablaufenden Verbrennungsreaktionen führt. Im Vergleich zur Sauerstoff-Vergasung führt die λ -Erhöhung durch Luftzugabe zusätzlich zu einer N_2 -Verdünnung, was an der oberhalb von $\lambda = 0,45$ insgesamt abnehmenden Summe der dargestellten Gasanteile erkennbar ist.

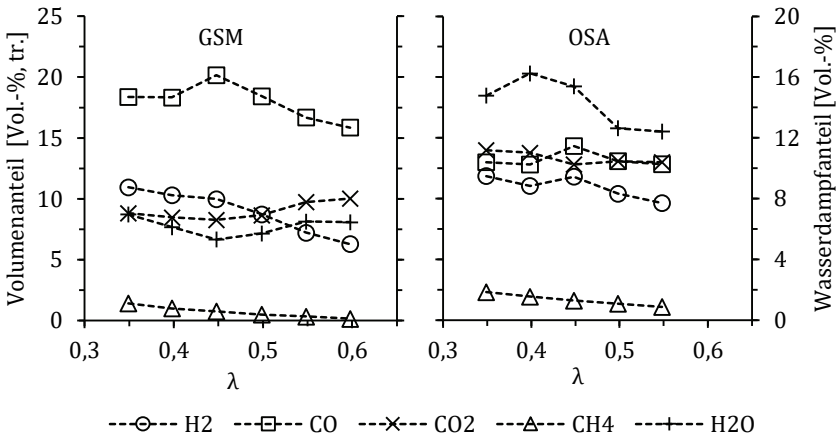


Abbildung 6.23: Einfluss von λ auf die Gaszusammensetzung bei GSM (links) und OSA (rechts)

Bei OSA werden bedingt durch den Brennstoff und die niedrigeren Temperaturen deutlich höhere CH₄-Gehalte erreicht, die durch die kinetische Limitierung nicht vollständig abgebaut werden können. Im Vergleich zu GSM sind die H₂- und H₂O-Gehalte bei OSA bedingt durch den hohen Feuchtegehalt des Brennstoffs wesentlich höher als bei GSM. GSM hat einen höheren C-Gehalt im Brennstoff, so dass höhere CO-Gehalte erreicht werden. Die Brennstoffe KOM und RBK führen zu einer sehr ähnlichen Gaszusammensetzung wie GSM und werden daher nicht separat dargestellt.

Für BUC und MAS sind die Ergebnisse in Abbildung 6.24 dargestellt. Bei MAS wird mit über 3 Vol.-% bei $\lambda = 0,35$ der höchste CH₄-Gehalt aller untersuchten Brennstoffe erreicht. Es wird kein ausgeprägter CO-Maximalwert erreicht, der bereits bei $\lambda < 0,35$ erwartet werden kann. Aufgrund der niedrigen Prozesstemperaturen ist der CO₂-Gehalt vergleichsweise hoch. Bei BUC verändert sich die Gaszusammensetzung mit steigendem λ nur wenig. Insgesamt ist der CO-Gehalt im Vergleich mit RBK, GSM und KOM relativ niedrig. Der H₂-Gehalt nimmt zugunsten von H₂O mit steigendem λ ab.

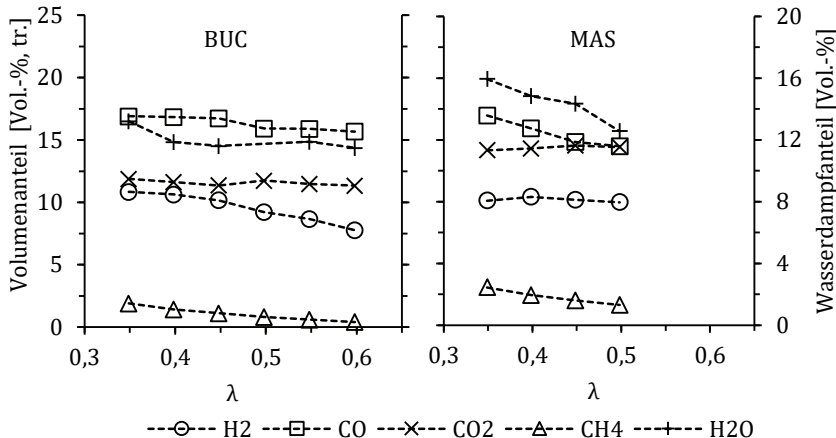


Abbildung 6.24: Einfluss von λ auf die Gaszusammensetzung bei BUC (links) und MAS (rechts)

In Abbildung 6.25 sind für alle Brennstoffe das H₂- zu CO-Verhältnis sowie das CO- zu CO₂-Verhältnis dargestellt. Letzteres korreliert bei sonst gleichen Bedingungen über die WGS direkt mit der Temperatur. Für die Brennstoffe MAS und OSA mit den niedrigsten gemessenen Temperaturen, ist das Verhältnis am niedrigsten, für GSM und KOM am höchsten.

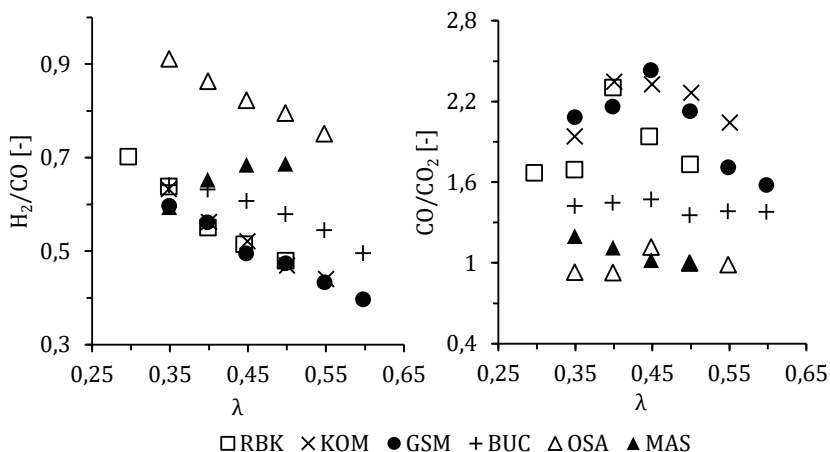


Abbildung 6.25: Vergleich der H₂/CO- und CO/CO₂-Verhältnisse im Produktgas für alle Brennstoffe

Der Maximalwert wird außer bei MAS im Bereich $0,4 < \lambda < 0,45$ erreicht. Das H_2 - zu CO -Verhältnis von OSA ist durch den hohen Feuchtegehalt in Relation zum Kohlenstoff deutlich höher als das der anderen Brennstoffe. GSM, KOM und RBK verhalten sich sehr ähnlich.

Aus der Gaszusammensetzung lässt sich der Heizwert des Produktgases berechnen. Abbildung 6.26 zeigt den Einfluss von λ anhand der Versuche mit GSM und einen Vergleich der erreichten Heizwerte bei konstantem λ für alle Brennstoffe. Die Werte sind typisch für die Vergasung mit Luft, vergleiche Tabelle 2.6. Den größten Anteil am Heizwert hat CO , abhängig vom Brennstoff ist aber auch der H_2 -Anteil vergleichbar hoch. Entscheidend hierfür sind vor allem der C-Gehalt im Brennstoff und die Brennstofffeuchte. Bei MAS hat CH_4 einen Anteil von 23 % am gesamten Heizwert. Die höchsten Heizwerte werden für alle Brennstoffe bei dem jeweils niedrigsten λ -Wert erreicht. Die Zusammensetzung des Gases spielt insbesondere bei der Gasnutzung eine wichtige Rolle. Für Verbrennungsmotoren hat diese entscheidenden Einfluss auf die Zündeigenschaften des Gases und die Flammgeschwindigkeit. H_2 hat beispielsweise eine vielfach höhere Flammgeschwindigkeit als CO und CH_4 mit entsprechender Auswirkung auf die Klopfneigung etc. [168].

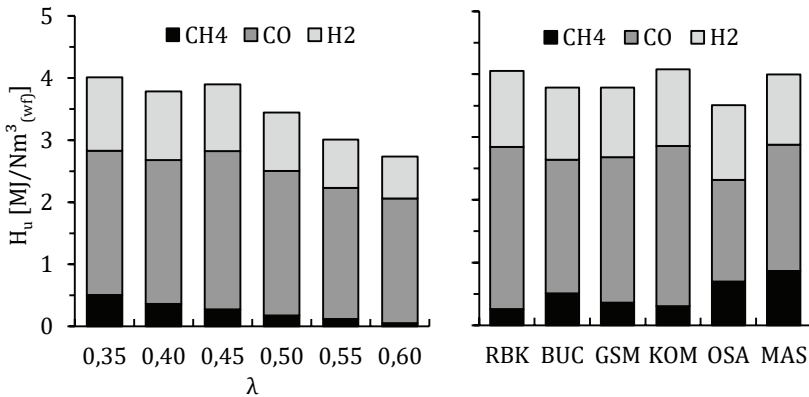


Abbildung 6.26: Einfluss von λ auf den Heizwert des Produktgases aus GSM (links) und Vergleich der Heizwerte bei $\lambda = 0,4$ für alle Brennstoffe (rechts)

Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad

Die Beeinflussung des Kaltgaswirkungsgrades durch die λ -Variation resultiert direkt aus dem Zusammenhang von erreichtem Heizwert und Gasausbeute, welche wiederum maßgeblich vom Brennstoffumsatz abhängt. Dieser Zusammenhang ist für die Versuche mit GSM in Abbildung 6.27 dargestellt. Die Gasausbeute beschreibt dabei die erzeugte Produktgasmenge bezogen auf die Brennstoffmasse. Sie ist charakterisiert durch die linear mit λ ansteigende Menge des Vergasungsmediums und die mit steigendem Brennstoffumsatz ansteigende Volumenvergrößerung.

Durch den bei λ -Erhöhung sinkenden Heizwert und die gleichzeitig steigende Gasausbeute ergibt sich ein optimaler Betriebspunkt in Hinblick auf den KGW. Der Verlauf der Gasausbeute ist mit steigendem λ degressiv, da der Brennstoffumsatz im oberen λ -Bereich weitgehend abgeschlossen ist. Der optimale λ -Bereich muss brennstoffabhängig bestimmt werden.

Durch die Messung der Gaszusammensetzung sowie die Entnahme von Koksproben kann sowohl die ATM als auch die GTM zur Bestimmung von Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad angewendet werden. Für beide wird eine Fehleranalyse durchgeführt, die in Anhang B näher beschrieben ist. Die theoretischen Fehler der ATM sind deutlich geringer als die der GTM. Allerdings wird dabei weder der Einfluss der Ascheverflüchtigung, noch der methodische Fehler der Probenahme berücksichtigt. Es werden daher zunächst die Ergebnisse beider Methoden dargestellt. Die für λ angegebenen Fehlerbalken ergeben sich aus den Fehlern der Brennstoffdosiermenge und der Sauerstoff- bzw. Luftzufuhr. Der Fehler ist bedingt durch die Ungenauigkeit der Primärluftzufuhr relativ groß.

In Abbildung 6.28 sind die Ergebnisse für OSA und GSM dargestellt. Beide Brennstoffe eignen sich prinzipiell gut für die Anwendung der ATM. Insbeson-

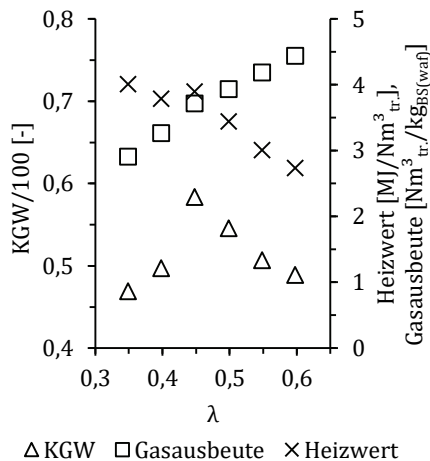


Abbildung 6.27: Zusammenhang Gasausbeute, Heizwert und Kaltgaswirkungsgrad am Beispiel GSM

dere bei GSM ist eine gute Übereinstimmung zwischen ATM und GTM zu erkennen. Sowohl bei GSM als auch bei OSA liegt der maximale KGW bei $\lambda = 0,45$, wobei mit GSM ein etwas höherer Wert von 58,4 % (GTM) erreicht wird. Trotz der relativ niedrigen Temperaturen ist bei OSA der C-Umsatz mit 96,2 % (GTM) bzw. 92,7 % (ATM) bereits bei $\lambda = 0,55$ sehr hoch, was vor allem auf den hohen Flüchtigenganteil zurückzuführen ist.

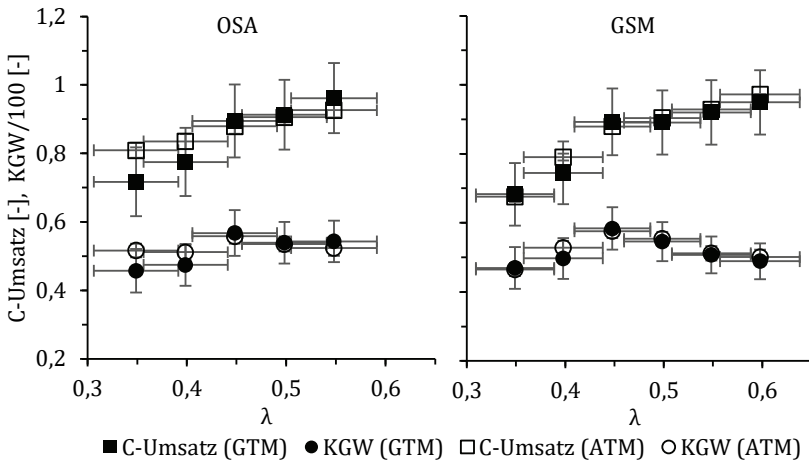


Abbildung 6.28: Einfluss von λ auf C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für OSA (links) und GSM (rechts) ausgewertet nach GTM und ATM

Abbildung 6.29 zeigt die Ergebnisse für BUC und MAS. Obwohl BUC prinzipiell eine vergleichsweise gute Eignung für die ATM aufweist, werden für einige Messpunkte große Abweichungen und unplausible Ergebnisse, wie das Absinken des Umsatzes bei λ -Erhöhung, erzielt. Dies ist vermutlich auf Unregelmäßigkeiten bei der Probenahme zurückzuführen. Die GTM-Werte liegen bei BUC deutlich höher als die mit der ATM bestimmten Werte. Der maximale KGW wird bei relativ hohen λ -Werten um 0,55 erreicht, wobei der Verlauf relativ flach ist. Bei MAS zeigt sich über die ATM keine Auswirkung von λ auf den Umsatz, es werden bereits bei sehr niedrigen λ hohe Umsätze erreicht, wodurch der KGW oberhalb von $\lambda = 0,35$ absinkt. Die Auswertung über die Gasanalyse ergibt einen kontinuierlichen Anstieg des C-Umsatzes, demnach wird bei $\lambda = 0,5$ bereits ein vollständiger C-Umsatz (99,2 %) erreicht. Die schlechte Übereinstimmung der Ergebnisse aus GTM und ATM sind auf die schlechte ATM-Eignung von MAS bedingt durch den hohen Kaliumanteil in der Asche zurückzuführen. Dieser wird mit steigendem C-Umsatz zunehmend freigesetzt [157].

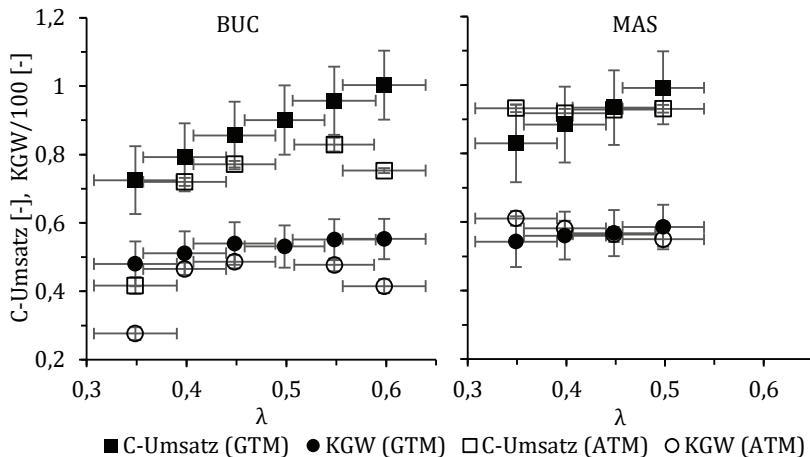


Abbildung 6.29: Einfluss von λ auf C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für BUC (links) und MAS (rechts) ausgewertet nach GTM und ATM

Für KOM und RBK sind die Ergebnisse in Abbildung 6.30 dargestellt. Für RBK kann die GTM nicht ausgewertet werden, da während der Versuche die Luftmengen falsch eingestellt worden sind. Die Auswertung von Umsatz und KGW erfolgt daher nur über die ATM, wobei die λ -Werte nachträglich über eine Stoffbilanzierung berechnet werden. Daher unterscheiden sich die tatsächlichen λ -Werte von den Versuchsreihen der anderen Brennstoffe.

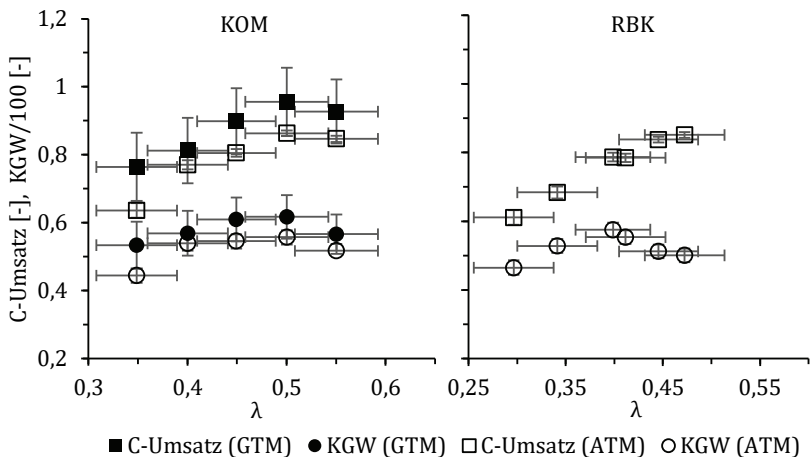


Abbildung 6.30: Einfluss von λ auf C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für KOM (links) und RBK (rechts) ausgewertet nach GTM und ATM

Mit RBK wird der höchste KGW bei $\lambda = 0,4$ erreicht, der maximale C-Umsatz ist 85,1 % bei $\lambda = 0,47$. Bei KOM zeigen die ATM und die GTM dieselben Verläufe von KGW und C-Umsatz, allerdings liegen die ATM-Werte deutlich unter denen der GTM.

Die vorgestellten Versuchsergebnisse zeigen insgesamt, dass mit dem verwendeten Vergaser allein durch λ -Variation Kaltgaswirkungsgrade von ca. 60 % erreicht werden können. Im Betriebspunkt des maximalen Kaltgaswirkungsgrads liegen die erreichten C-Umsätze brennstoffabhängig sowohl nach der GTM als auch nach der ATM zwischen 80-90 %. Die GTM liefert brennstoffunabhängig eine plausible Umsatzentwicklung, während die Anwendung der ATM nicht für alle Brennstoffe als sinnvoll erachtet wird. Bei der ATM werden zudem starke Einflüsse der Probenahme auf die Ergebnisse beobachtet. Daher werden trotz des größeren berechneten Fehlers im Folgenden für den Vergleich der Brennstoffe untereinander und die Analyse des Gesamtprozesses die Ergebnisse der GTM verwendet. Für die Analyse des Partikelverhaltens wird hingegen die ATM verwendet, da die Auswertung anhand der Einzelprobe erfolgt und eine Analyse der spezifischen Probe notwendig ist.

Abbildung 6.31 zeigt einen Vergleich von C-Umsatz und KGW für alle Brennstoffe.

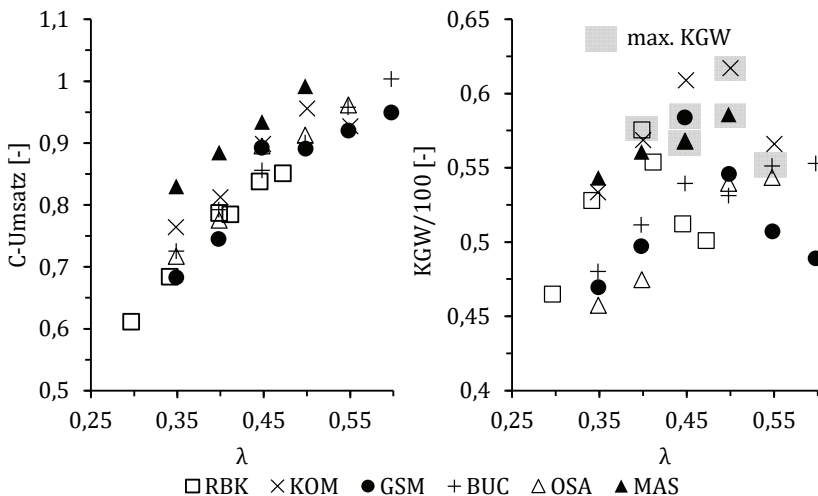


Abbildung 6.31: Einfluss von λ auf C-Umsatz (links) und Kaltgaswirkungsgrad (rechts) für alle Brennstoffe ausgewertet nach der GTM außer RBK (ATM)

MAS erreicht trotz des großen Partikeldurchmessers von allen Brennstoffen die höchsten Umsätze. Die Umsätze der anderen Brennstoffe sind geringer und die Verläufe sehr ähnlich. Hinsichtlich des KGW zeigt sich, dass die Verläufe um den Bestpunkt zum Teil sehr steil sind und die Abstufung von λ in Schritten von 0,05 nicht ausreichend ist, um den höchsten erreichbaren Wert auszumachen. Der höchste KGW von 61,7 % wird mit KOM erreicht, was auf den hohen C-Gehalt im Brennstoff bei gleichzeitig hohem C-Umsatz zurückzuführen ist. Bei BUC ist der Verlauf des KGW flach und es werden hohe λ -Werte benötigt. Der Bestpunkt von OSA wird im Diagramm bei $\lambda = 0,45$ von MAS verdeckt. Insgesamt liegen die erreichten maximalen KGW aller Brennstoffe zwischen 55-62 %.

Abbildung 6.32 zeigt den Vergleich von Gesamtumsatz und Koksumsatz aller Brennstoffe ausgewertet nach der ATM. Der Koksumsatz wird dabei nach Formel (5.3) berechnet, also unter der Annahme einer vollständigen Fluchtigenfreisetzung mit dem Fluchtigengehalt nach Laboranalyse. Vergleicht man die Koksumsätze der mittels TGA untersuchten Brennstoffe, lässt sich erkennen, dass mit GSM und RBK wesentlich höhere Werte erreicht werden als mit BUC. Diese Beobachtung deckt sich mit der niedrigeren gemessenen Reaktivität des Kokes. Die höheren Temperaturen bei GSM führen dazu, dass trotz geringerer Reaktivität im Vergleich mit RBK ähnliche Koksumsätze erreicht werden.

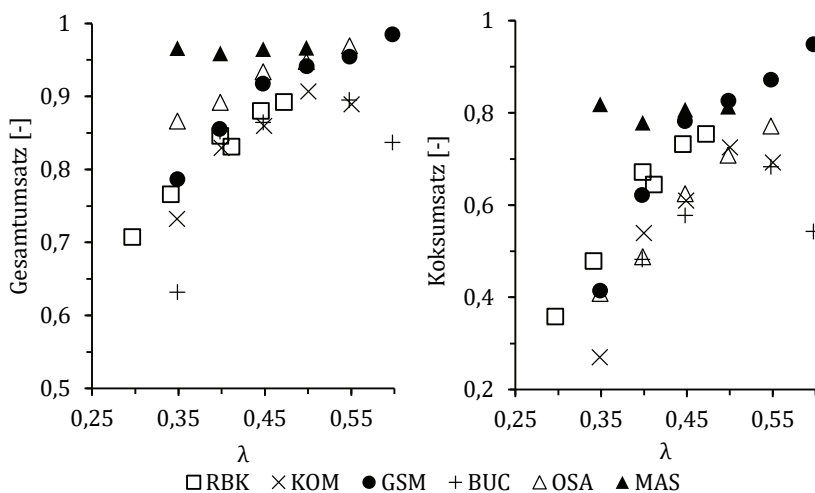


Abbildung 6.32: Einfluss von λ auf Gesamtumsatz (links) und Koksumsatz (rechts) für alle Brennstoffe ausgewertet nach der ATM

Teerentstehung und Charakterisierung

Abbildung 6.33 zeigt die Ergebnisse zu Gesamtteergehalt und entsprechendem Teertaupunkt für alle Brennstoffe. Die höchsten Teerbelastungen werden wie erwartet bei den niedrigsten λ -Werten und damit den geringsten Temperaturen erreicht. Die Beladung ist dabei stark brennstoffabhängig, wobei mit MAS und OSA die höchsten Werte erreicht werden. Durch λ -Erhöhung lässt sich für alle Brennstoffe eine Reduzierung des Teergehalts erreichen. Bereits bei $\lambda = 0,4$ ist die Beladung für alle Brennstoffe, mit Ausnahme von OSA unterhalb von $0,2 \text{ g/Nm}^3$. Die Reduzierung der Teerbelastung bei λ -Erhöhung wird erreicht durch die Verdünnung mit steigender Gasausbeute, die Teerumsetzung mit dem zusätzlichen Sauerstoff sowie die mit steigender Temperatur zunehmende thermische Zersetzung.

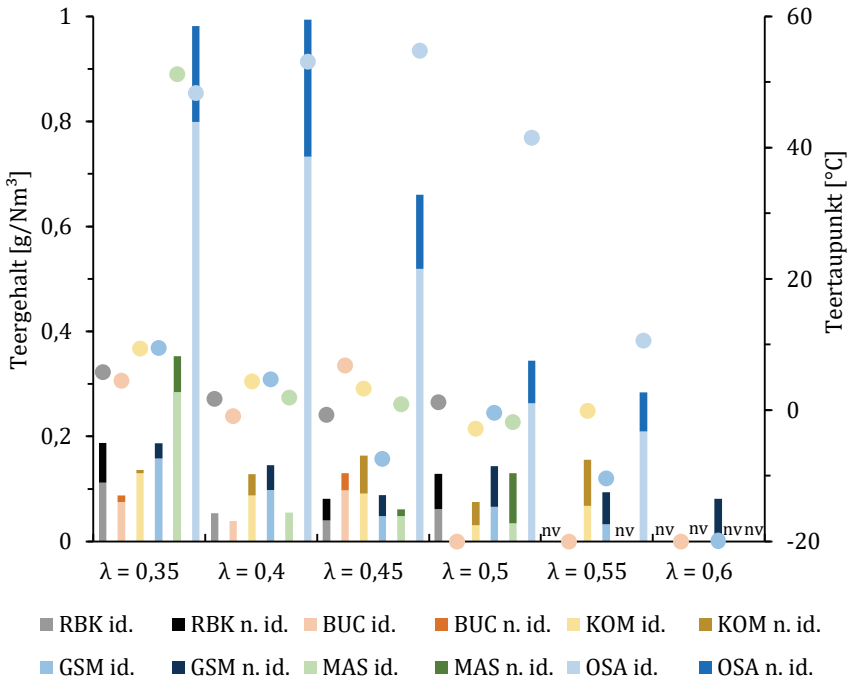


Abbildung 6.33: Einfluss von λ auf Gesamtteerbelastung und Teertaupunkte (Kreise) für alle Brennstoffe nach identifizierten (id.) und nicht-identifizierten (n. id.) Komponenten; nicht verfügbare Werte sind mit (nv) gekennzeichnet, Taupunkte $\leq -20 \text{ }^\circ\text{C}$ werden als $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen bei getrennter Variation von Temperatur und λ aus Kapitel 6.1.1, lässt sich die Temperatur als Haupteinflussparameter ausmachen. Das Niveau der Teerbeladung für die Brennstoffe BUC, GSM und RBK ist ähnlich dem der BabiTER-Versuche bei $\lambda \geq 0,4$ und $T \geq 1.100$ °C. Wie bereits von Kinoshita et al. beobachtet, scheint sich die Verweilzeit, die bei den autothermen Versuchen im Vergleich zum BabiTER wesentlich länger ist, auf den Teergehalt wenig auszuwirken [87].

Die berechneten Teertaupunkte des Produktgases liegen zwischen ≤ -20 °C und 55 °C. Für die meisten Messungen korreliert der TTP dabei mit dem gemessenen Teergehalt (id.). Für MAS ($\lambda = 0,35$) und OSA ist dies nicht der Fall. Für $\lambda = 0,35$ weist MAS trotz des wesentlich niedrigeren Teergehalts im Vergleich mit OSA einen höhere TTP auf. Bei λ -Erhöhung steigt der TTP von OSA trotz des sinkenden Teergehalts an. Der Grund für beide Beobachtungen ist die Bildung von Phenanthren (TTP 340 °C), das nur bei den Versuchen mit OSA und dem einen Versuch mit MAS gemessen wird. Für alle anderen Versuche werden nur Naphthalin (TTP 218 °C) und Toluol (TTP 111 °C) identifiziert, die beide einen wesentlich geringeren Taupunkt haben. Da auch alle bei MAS und OSA gemessenen Teere den Klassen 3 und 4 zugeordnet werden können, wird eine detaillierte Betrachtung der Auswirkung von λ auf die einzelnen Teerlassen nicht durchgeführt.

Für die Versuche mit OSA ist stattdessen in Abbildung 6.34 die Entwicklung der gemessenen Einzelspezies dargestellt.

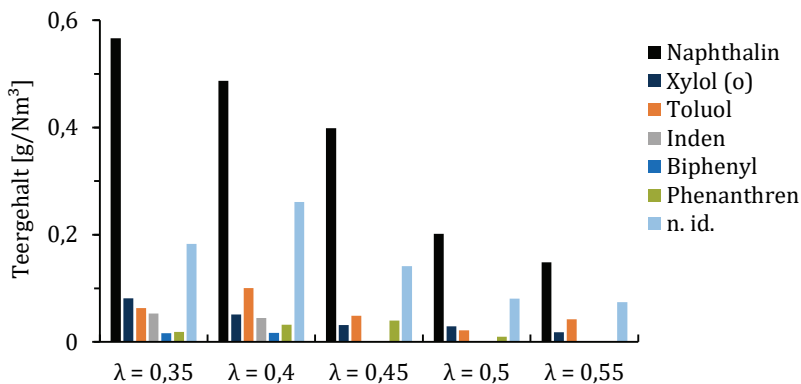


Abbildung 6.34: Einfluss von λ auf den Gehalt der einzelnen gemessenen Teerkomponenten im Produktgas für OSA

Der Großteil der Teere besteht aus Naphthalin, das mit zunehmendem λ stark verringert werden kann. Gleichzeitig steigt der Anteil des schwereren Phenanthrens zunächst an, bevor ab $\lambda > 0,45$ dieser wieder absinkt. In dem mit OSA erreichten, vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich kommt es durch Erhöhung von λ bzw. der Temperatur also zunächst zur erwarteten Bildung schwerer Aromaten, vgl. Tabelle 2.10. Bei weiterer Erhöhung werden diese allerdings zunehmend thermisch zersetzt. Die mit den anderen Brennstoffen erreichten Temperaturen liegen oberhalb des Bereiches, in dem schwere 3-Ring-Aromaten oder Teere der Klasse 5 im Produktgas vorliegen.

6.2.2 Einfluss der Variation der Dampfungabe

Die Dampfungabe wird für BUC, GSM und RBK untersucht. Wie bei den λ -Versuchen wird zunächst ein stabiler Betriebspunkt abgewartet. Dann werden Temperaturen und Gaszusammensetzung gemessen sowie Partikel- und Teerproben entnommen.

Prozesstemperatur

Der Einfluss der Dampfungabe auf den Temperaturverlauf über der Reaktorhöhe am Beispiel GSM und ein Vergleich der mittleren Reaktortemperatur (T3) für alle getesteten Brennstoffe sind in Abbildung 6.35 dargestellt. Der Temperaturverlauf entlang der Reaktorhöhe wird bei geringen Π -Werten zunächst nur wenig beeinflusst.

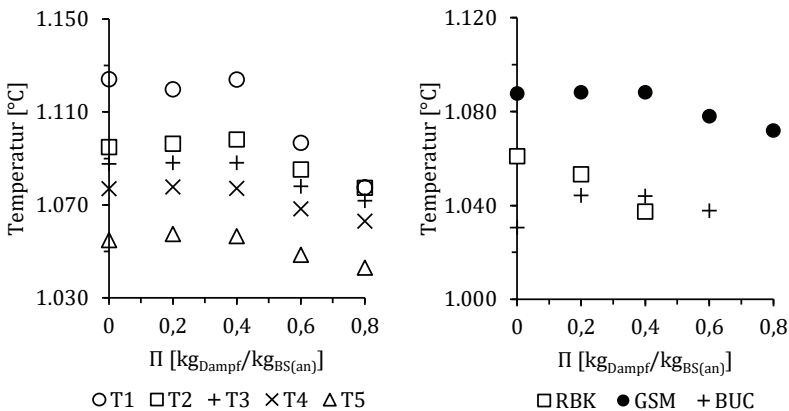


Abbildung 6.35: Einfluss von Π auf das Temperaturprofil des Reaktors für GSM (links) und die Temperatur T3 in der Reaktormitte für RBK, GSM und BUC (rechts) jeweils für $\lambda = 0,4$

Bei weiterer Π -Erhöhung kann eine Abnahme der Temperatur besonders im oberen Reaktorbereich beobachtet werden, es kommt zu einer Vergleichmäßigung der Temperaturen. Die Temperatur T3 in der Reaktormitte wird nur wenig von der Dampfzugabe beeinflusst, bei GSM sinkt die Temperatur durch Π -Erhöhung von 0 auf 0,8 nur um 17 °C. Der Grund für die zunächst geringe Abnahme bzw. sogar leichte Zunahme der gemessenen Temperatur ist wahrscheinlich messtechnisch bedingt. Da der Dampf mit der Sekundärluft eingebracht wird, erhöht sich der Drall mit zunehmendem Π , was zu einem breiteren Flammenbild und einem verbesserten Wärmeaustausch zwischen Temperaturmessstelle und dem Gas führt. Insgesamt führt die Zugabe von Wasserdampf zu einer Temperaturverringering, da die H₂O-Reaktionen endotherm sind und durch das Wasser zusätzlicher thermischer Ballast eingebracht wird.

Gaszusammensetzung

Der Einfluss der Dampfzugabe auf die Gaszusammensetzung wird anhand der Versuche mit GSM beschrieben. In Abbildung 6.36 sind die Ergebnisse bei konstantem $\lambda = 0,4$ dargestellt, Abbildung 6.37 zeigt die entsprechenden Heizwerte des trockenen Produktgases. Mit zunehmender Dampfzugabe steigt der Wasserdampfgehalt zunächst degressiv an. Im Bereich $\Pi \geq 0,4$ ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Π und dem Wasserdampfgehalt im Produktgas.

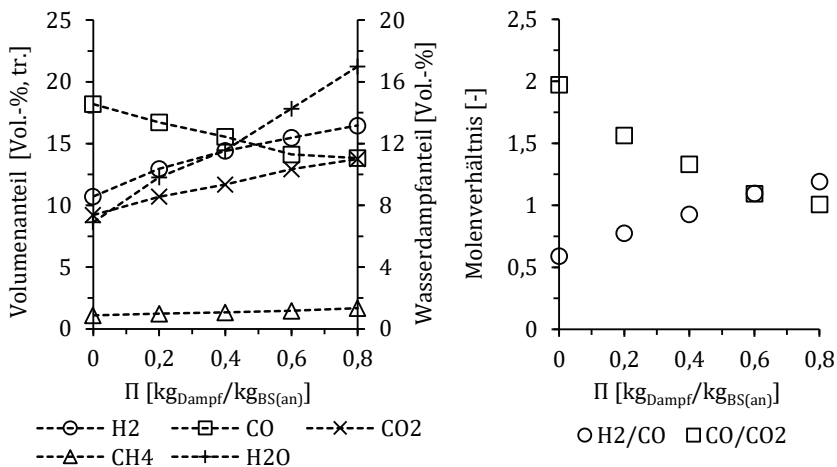


Abbildung 6.36: Einfluss von Π auf die Gaszusammensetzung (links) sowie die H₂/CO- und CO/CO₂-Verhältnisse (rechts) bei GSM und $\lambda = 0,4$

Das spricht dafür, dass im Bereich $0 \leq \Pi \leq 0,4$ der Wasserdampf zunehmend umgewandelt wird, z. B. durch die heterogenen Vergasungsreaktionen. Bei weiterer Π -Erhöhung findet sich der zusätzliche Wasserdampf hingegen direkt im Produktgas wieder. Die Dampfzugabe führt zu einem leichten Anstieg des CH_4 -Gehalts. Gründe hierfür sind die Verlangsamung der CH_4 -Gaskinetik durch Temperaturminderung und die Erhöhung des für die Reaktionen verfügbaren Wasserstoffs. Das Verhalten der anderen Permanentgase lässt sich über die WGS erklären [169]. Durch den Wasserdampfüberschuss wird der CO-Anteil zugunsten von H_2 und CO_2 reduziert. Die Verringerung der Temperatur verschiebt das GGW zusätzlich auf die Produktseite und verstärkt diese Entwicklung. Das Verhältnis von H_2 zu CO im Produktgas lässt sich durch die Dampfzugabe stark beeinflussen, so dass der H_2 -Volumenanteil ab $\Pi \geq 0,4$ größer ist als der des CO.

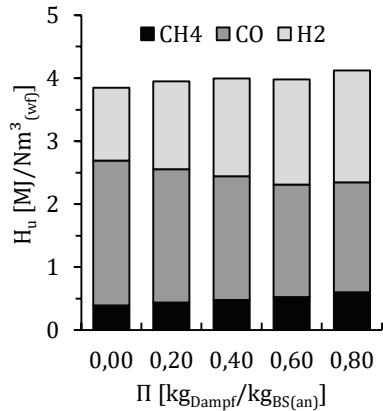


Abbildung 6.37: Einfluss von Π auf den Heizwert des Produktgases aus GSM bei $\lambda = 0,4$

Es lässt sich eine leichte Heizwertsteigerung mit steigendem Π beobachten. Diese ist bedingt durch die steigende Gasausbeute aufgrund des ansteigenden Umsatzes (siehe Abbildung 6.38) ohne gleichzeitige Erhöhung der Stickstoffmenge. Im Vergleich zu den Versuchen bei λ -Variation, machen H_2 und CH_4 bei höheren Π -Werten in Summe den größten Teil des Heizwertes aus.

Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad

Durch die Zugabe von Wasserdampf in den Prozess steht prinzipiell mehr Vergasungsmittel für den Umsatz des Brennstoffs zur Verfügung [52]. Gleichzeitig sinkt aber die Temperatur, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit negativ beeinflusst werden kann. Die Versuche sollen zeigen, ob durch die Dampfzugabe insgesamt dennoch der Umsatz gesteigert werden kann. Hinsichtlich des Kaltgaswirkungsgrads besteht bei der Luftvergasung das Potenzial vor allem in der bereits gezeigten Steigerung des Produktgasheizwertes. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.38 zusammengefasst. Dabei wird für GSM und BUC die GTM angewandt, für RBK erfolgt die Auswertung mittels ATM.

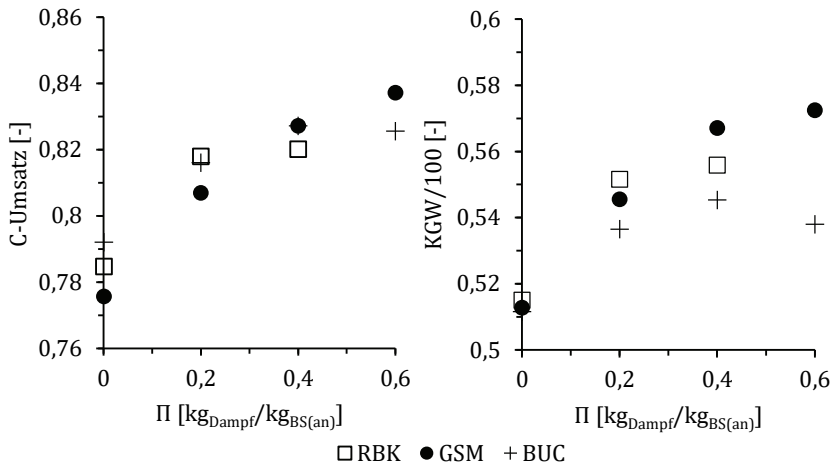


Abbildung 6.38: Einfluss von Π auf C-Umsatz (links) und Kaltgaswirkungsgrad (rechts) für RBK, GSM und BUC bei $\lambda = 0,4$ ausgewertet nach der GTM außer RBK (ATM)

Durch die Π -Erhöhung steigt der C-Umsatz bei allen Brennstoffen zunächst deutlich an. Für BUC wird bereits bei einem Π -Wert zwischen 0,2-0,6 ein Maximum erreicht, für RBK kann bei $\Pi \approx 0,4$ der maximale Umsatz erwartet werden. Für den wesentlich trockeneren Brennstoff GSM steigt der C-Umsatz bis $\Pi = 0,6$ weiter an. Der Verlauf des KGW ist ähnlich dem des C-Umsatzes, da dieser zu einer steigenden Gasausbeute mit entsprechender Auswirkung auf den KGW führt. Im Vergleich mit $\Pi = 0$ kann durch Dampfzugabe eine deutliche Steigerung des KGW erreicht werden. Bei BUC führt der stagnierende C-Umsatz bei gleichzeitig sinkendem Heizwert zu einem ausgeprägten Bestpunkt bei $\Pi = 0,4$.

Der positive gemessene Einfluss der Dampfzugabe deckt sich mit Simulationsergebnissen von Tremel [52]. Für einen großtechnischen, mit Sauerstoff betriebenen Vergaser ergibt sich dabei für Π ein optimaler Wert von 0,1 $\text{kg}/\text{kg}_{\text{BS}}$ zum Erreichen des maximalen Wirkungsgrads (bituminöse Kohle bei einem O/C-Verhältnis von 0,825). Die optimale Dampfzugabe ist dabei allerdings abhängig von λ . In dieser Arbeit werden nur Versuche mit Π -Variation bei einem λ -Wert durchgeführt. Daher kann keine abschließende Empfehlung für die günstigste Kombination aus λ und Π gegeben werden.

Teerentstehung und Charakterisierung

Wie bei den Versuchen mit λ -Variation wird die Teerentstehung hinsichtlich der Gesamttermenge und der entsprechenden Teertaupunkte des Produktgases

bewertet. Außer Naphthalin und Toluol werden keine weiteren Teerbestandteile identifiziert. Abbildung 6.39 zeigt die Ergebnisse für die Brennstoffe RBK, GSM und BUC.

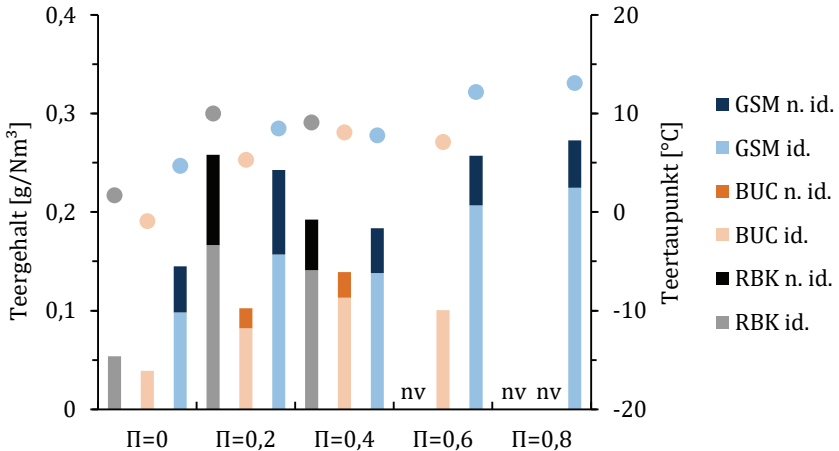


Abbildung 6.39: Einfluss von Π auf Gesamtteerbelastung und Teertaupunkte (Kreise) für RBK, GSM und BUC nach identifizierten (id.) und nichtidentifizierten (n. id.) Komponenten bei $\lambda = 0,4$; nicht verfügbare Werte sind mit (nv) gekennzeichnet

Es lässt sich für alle Brennstoffe im Vergleich zu reiner Luftvergasung ein Anstieg sowohl der Teerbelastung als auch des Teertaupunkts beobachten. Der Grund ist vor allem die Absenkung der Maximaltemperatur in der Flamme durch die Dampfzugabe, die zu einem verringerten Umsatz von Naphthalin führt. Die TTP liegen für alle Versuche deutlich unterhalb von 15 °C , aus technischer Sicht ist das Produktgas damit als unproblematisch in Bezug auf eine gasmotorische Nutzung zu bewerten.

Der Anstieg des Teergehalts durch Dampfzugabe wird von Hernández et al. ebenfalls beobachtet [86]. Die von ihnen beobachteten Taupunkte liegen allerdings sowohl für reine λ -Variation als auch bei der Zugabe von Dampf selbst bei einer Vergasungstemperatur von 1.200 °C oberhalb von 150 °C . Die große Differenz zu den Ergebnissen dieser Arbeit sind bedingt durch den verwendeten Brennstoff (Traubentrestler) und die Betriebsweise im Fallrohr bei geringen Verweilzeiten.

6.2.3 Partikelentwicklung

Im autothermen Prozess vorherrschende Reaktionsbedingungen unterscheiden sich stark von denen in labormaßstäblichen Versuchsanlagen. Die Brennstoffreaktion findet in autothermen Vergasern durch den Flammeneinfluss in allen Reaktionsregimen statt [170], wodurch die Partikelentwicklung beeinflusst wird. Entnommene Partikelproben und deren morphologische Entwicklung repräsentieren daher immer Mischeinflüsse der variierenden Pyrolyse- und Vergasungsbedingungen. Da Simulationsmodelle aber auch den tatsächlichen Verlauf der Partikelentwicklung abbilden können sollten, sind Versuchsdaten aus der autothermen Vergasung für die Validierung wichtig. Es werden daher für alle Brennstoffe Koksproben hinsichtlich der Entwicklung der Oberflächen, Dichten und Partikeldurchmesser analysiert. Durch die Kopplung von λ , Temperatur, Verweilzeit und Umsatz im autothermen Prozess, ist eine getrennte Betrachtung der Einflüsse nicht möglich. Aus diesem Grund und um eine breite Datenbasis zu erhalten, werden für die Entwicklung der Partikel mit dem Umsatz alle Versuche berücksichtigt und ansonsten nur der Einfluss des Brennstoffs separat betrachtet. Da die Partikelentwicklung von Einzelproben untersucht wird und eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen vom BabiTER gegeben sein soll, erfolgt die Auswertung des Umsatzes über die ATM.

Oberflächenentwicklung

Die gemessenen Koksflächen aller Brennstoffe in Abhängigkeit vom C-Umsatz sind in Abbildung 6.40 dargestellt. Für die auch am BabiTER und in der TGA untersuchten Brennstoffe RBK, GSM und BUC werden die meisten Proben analysiert. Mit steigendem C-Umsatz steigt die Oberfläche tendenziell für alle Brennstoffe an, wobei sowohl der Anstieg als auch die Größe der gemessenen Oberfläche stark brennstoffabhängig sind. Die größten Oberflächen werden für RBK und KOM gemessen, OSA weist die niedrigsten Oberflächen auf, wobei eine starke Oberflächenvergrößerung bei $X_c > 0,8$ zu erkennen ist. Die Werte von MAS sind bedingt durch die schlechte Anwendbarkeit der ATM stark fehlerbehaftet. BUC und GSM haben verglichen mit RBK und KOM deutlich niedrigere Oberflächen.

Die erreichten Oberflächen von RBK liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der BabiTER-Versuche bei $T \geq 1.100$ °C. Die Werte von BUC und GSM liegen im vergleichbaren Umsatzbereich trotz der hohen Heizraten hingegen deutlich unterhalb der am BabiTER gemessenen Werte. Dies deutet auf einen Verlust der verfügbaren Oberflächen aufgrund des Ascheschmelzverhaltens hin, welches

hauptsächlich durch lange Verweilzeiten bei hohen Temperaturen an Bedeutung gewinnt [162]. Für GSM ist der Effekt aufgrund der niedrigen Ascheschmelztemperatur besonders ausgeprägt, siehe Abbildung 5.10. Für RBK tritt Pore Closing hingegen erst weit oberhalb von 1.200 °C auf [162].

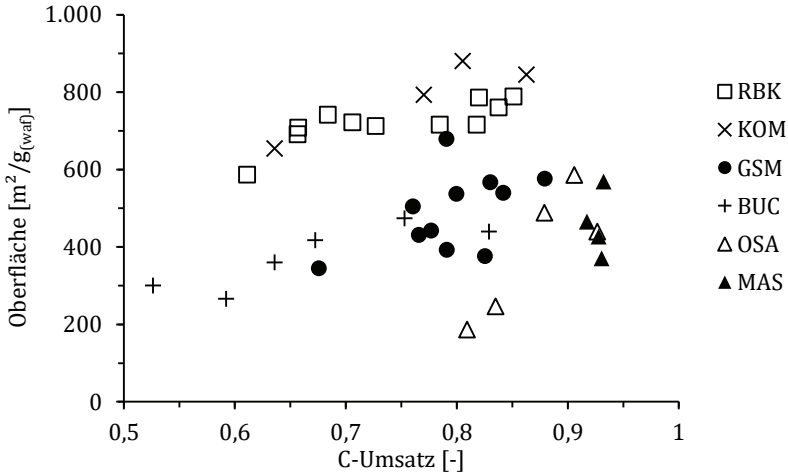


Abbildung 6.40: Entwicklung der gemessenen Koksoberflächen aller Brennstoffe in Abhängigkeit des C-Umsatzes

Partikeldichte

Die gemessene Partikeldichte der Koksproben wird nach Formel (6.3) ausgewertet um den Verlauf der Kohlenstoffdichte mit dem Umsatz darstellen zu können. In Abbildung 6.41 sind die Ergebnisse für alle Brennstoffe dargestellt. Mit zunehmendem C-Umsatz nimmt die Partikeldichte für alle Brennstoffe ab. Die Höhe der Partikeldichte unterscheidet sich dabei zwischen den Brennstoffen sehr stark. RBK und KOM weisen die höchsten Koksichten auf, während Koks aus MAS eine sehr geringe Dichte hat. Vergleicht man die Dichten der Pyrolysekoks aus Tabelle 6.1 mit den Ergebnissen der BOOSTER-Versuche, fällt auf, dass die Dichteänderung während der Vergasung bei BUC nur sehr gering ist. Die Koksichte bei GSM und RBK nimmt hingegen stark ab.

Im Bereich $X_C < 0,6$ werden keine Proben entnommen, daher lässt sich hierzu keine Aussage treffen. Es ist zu erwarten, dass bei Messungen im Bereich noch geringerer Umsätze (durch Probenahme nach kürzerer Verweilzeit) der Ver-

lauf der Partikeldichte zunehmend abflacht und damit Regime II/III-Bedingungen abbildet. Der Grund sind die wesentlich höheren lokalen Temperaturen in der Flamme, bei denen der Umsatz zunächst erfolgt.

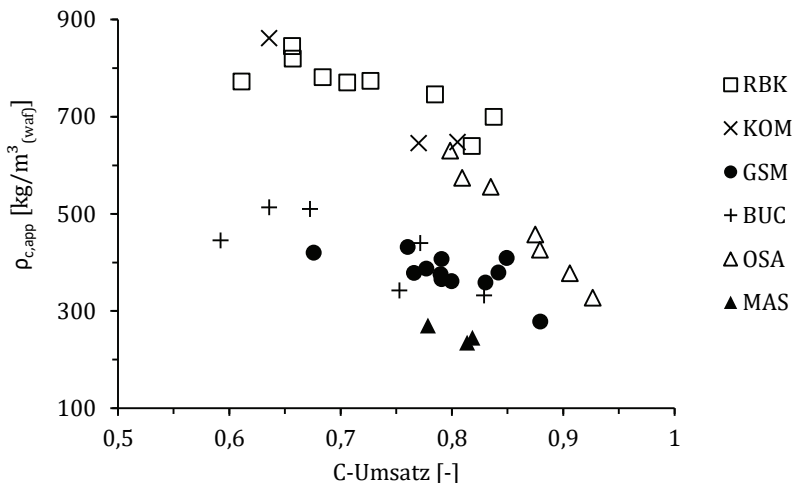


Abbildung 6.41: Entwicklung der gemessenen Kohlenstoffdichte des Kokes aller Brennstoffe in Abhängigkeit des C-Umsatzes

Partikeldurchmesser

Die Entwicklung des Partikeldurchmessers wird für GSM und RBK ausgewertet. In Abbildung 6.42 ist ein Vergleich der Partikelgrößenverteilung des Brennstoffs GSM mit der des entsprechenden Pyrolysekokes (1.100 °C; 1 s) aus dem BabiTER und Koksproben aus dem BOOSTER dargestellt. Zur Größenverteilung der Koksproben ist der jeweilige Koksumsatz angegeben. Zusätzlich ist die Entwicklung des mittleren Durchmessers dargestellt. Der Brennstoff weist einen hohen Partikelfeinanteil auf, der bereits nach der Pyrolyse vollständig umgesetzt ist, so dass sich eine gleichmäßige Verteilung ergibt. Ausgehend von der Verteilung nach der Pyrolyse ändert sich diese mit zunehmendem Koksumsatz nur geringfügig. Der mittlere Durchmesser bleibt annähernd konstant. Dieses Verhalten ist typisch für die Reaktion in Regime I und wird z. B. auch von Matsmoto et al. für die Entwicklung von Biomassekoks im Flugstrom bei moderaten Temperaturen berichtet [148]. Der Umsatz resultiert dabei vollständig aus der Dichteabnahme, da die Reaktion im gesamten Partikel erfolgt.

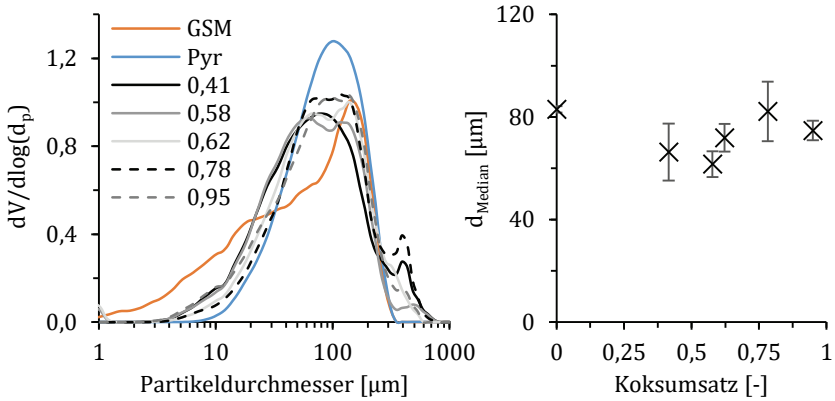


Abbildung 6.42: Partikelgrößenverteilungen von Brennstoff (GSM), Pyrolysekoks (Pyr) und Koksproben mit verschiedenen Koksumsätzen (links) und die entsprechenden mittleren Durchmesser (Median) (rechts)

Abbildung 6.43 zeigt die Ergebnisse für RBK. Das Verhalten von RBK unterscheidet sich deutlich zu dem von GSM. Die Partikelgrößenverteilung von Brennstoff und Pyrolysekoks (1.100 °C; 1 s) sind bei RBK sehr ähnlich. Mit zunehmendem Koksumsatz verschiebt sich die Partikelgröße allerdings in Richtung größerer Partikel.

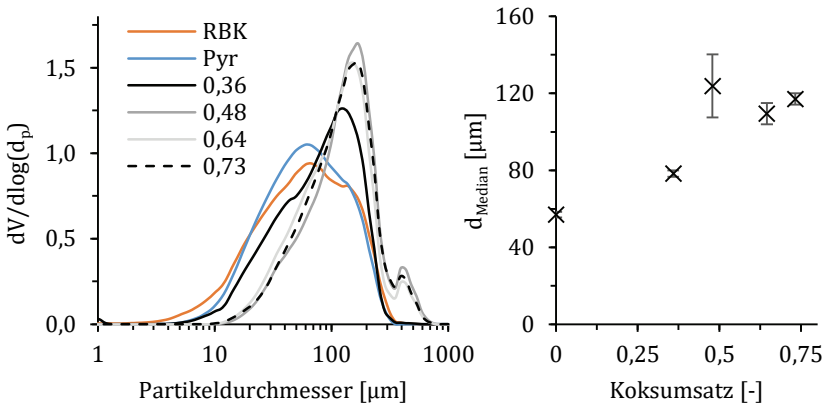


Abbildung 6.43: Partikelgrößenverteilungen von Brennstoff (RBK), Pyrolysekoks (Pyr) und Koksproben mit verschiedenen Koksumsätzen (links) und die entsprechenden mittleren Durchmesser (Median) (rechts)

Da die Darstellung die relative und massengewichtete Partikelentwicklung beschreibt, ist diese Beobachtung nicht gleichbedeutend mit einem Anschwellen

der Partikel. Die Entwicklung deutet vielmehr auf einen schnellen vollständigen Umsatz kleiner Partikel hin. Der Koksumsatz wird zunehmend durch die großen Partikel dominiert. Bei hohen Umsätzen bildet sich zum Teil ein zweiter Peak bei großen Partikeldurchmessern aus. Da weder bei der Partikelgrößenverteilung des Brennstoffs, noch des Pyrolysekokes Partikeldurchmesser dieser Größe vorliegen, resultiert der Peak wahrscheinlich aus dem Aneinanderkleben mehrerer Partikel.

Weder bei GSM, noch bei RBK kann die Ausbildung einer zweiten Mode im Bereich kleiner Durchmesser beobachtet werden, die auf eine Fragmentierung der Partikel hindeuten würde. Swelling, also das Anschwellen des Partikels während der Pyrolyse, tritt bei beiden Brennstoffe ebenfalls nicht auf.

7 Modellierung der autothermen Flugstromvergasung

Um detaillierte Simulationen des Vergasungsprozesses zu ermöglichen, sollte ein Modell sowohl die intrinsischen Gas-Feststoff-Reaktionen als auch die für Diffusionseffekte entscheidenden Einflüsse durch die Partikelmorphologie abbilden können. Für eine Nachbildung der realen Vorgänge am Partikel sind dafür komplexe Modelle (z. B. CFD) notwendig, die viel Rechenzeit beanspruchen und den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist es daher, eine Datengrundlage für die Parametrierung bzw. Validierung komplexer Modelle zu schaffen. Die Weiterentwicklung von Modellen steht hingegen nicht im Fokus. Stattdessen wird die Anwendbarkeit von in der Literatur häufig verwendeten Modellansätzen (vgl. Kapitel 3) zur Beschreibung der Partikelentwicklung für die in Kapitel 6 beschriebenen Messdaten untersucht. Die gewonnenen Daten zur autothermen Vergasung werden anschließend mit einem einfachen 1D-Modellansatz verglichen.

7.1 Modellierung des Partikelverhaltens

Bezüglich des Partikelverhaltens werden Daten zur Entwicklung der spezifischen inneren Oberfläche, dem Partikeldurchmesser und der Partikeldichte gewonnen. Die Messungen erfolgen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen sowohl an einem elektrisch beheizten als auch an einem autothermen Flugstromvergaser. Es werden die Ergebnisse beider Versuchsanlagen diskutiert mit dem Ziel, die Einflüsse der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen darzustellen und eine Aussage über die Repräsentativität zu treffen.

7.1.1 Validierung der Partikel-Oberflächenentwicklung

Für die Beschreibung der Oberflächenentwicklung mit dem Umsatz wird das RPM in der Form (7.1) angenommen:

$$S_g = S_{g0} \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - X_{Koks})} \quad [\text{m}^2/\text{g}] \quad (7.1)$$

Das RPM ermöglicht die Abbildung unterschiedlicher Porensysteme und deren Entwicklung, wodurch eine sinnvolle Anwendbarkeit für verschiedene Brennstoffe möglich ist. Mit dem Modell kann theoretisch die Porenentwicklung nur für Regime I-Bedingungen korrekt abgebildet werden. Dennoch wird das Modell von verschiedenen Autoren erfolgreich auch für die Modellierung der Sauerstoffvergasung und damit bei starkem Einfluss von Diffusionseffekten verwendet [119,147,171]. Daher kann eine gute Anwendbarkeit für die Luftvergasung angenommen werden.

Zur Beschreibung der Oberflächenentwicklung nach (7.1), wird Ψ als Fitparameter verwendet. Als Anfangsoberfläche S_{g0} wird bei Auswertung der BabiTER-Kokse die Oberfläche der Pyrolysekokse bei 1.100 °C nach 1 s Verweilzeit angenommen. Es werden nur die Kokse der Vergasungsversuche bei 1.100 °C und 1.300 °C berücksichtigt. Die Ergebnisse bei 900 °C werden nicht verwendet, da die Oberflächen durch die niedrigeren Aufheizraten und die teilweise nicht abgeschlossene Flüchtigensfreisetzung als nicht repräsentativ angesehen werden. Für die Auswertung der Versuche am BOOSTER werden alle gemessenen Oberflächen berücksichtigt, die Anfangsoberflächen werden hierbei zunächst als unbekannt angenommen. Die Modellparameter werden durch Minimierung der Fehlerquadrate (least squares method) angepasst. Abbildung 7.1 zeigt die Ergebnisse für RBK.

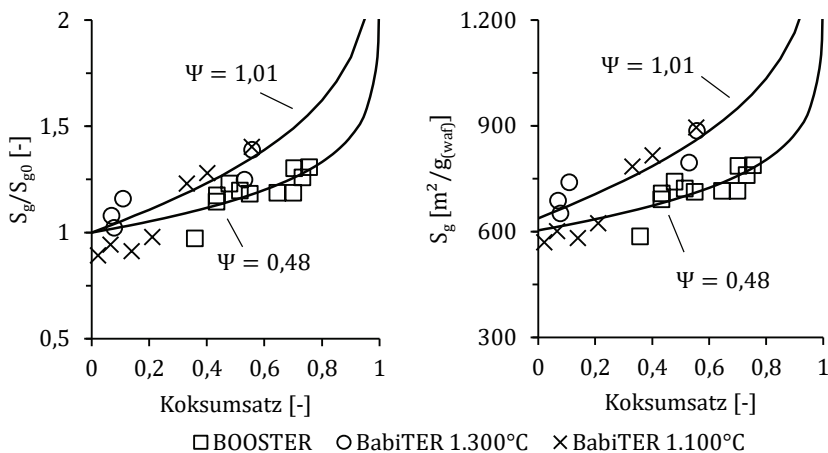


Abbildung 7.1: Modellierung der Koksoberflächenentwicklung mit dem Umsatz nach RPM für RBK-Kokse aus BabiTER und BOOSTER

Bei RBK können sowohl die Oberflächen der BabiTER- als auch die der BOOSTER-Versuche mit dem RPM gut abgebildet werden. Die über Ψ charakterisierte Porenentwicklung ist für die BabiTER-Kokse etwas stärker ausgeprägt, als bei BOOSTER-Koksen, die Verläufe sind insgesamt jedoch ähnlich. Die für die BOOSTER-Kokse berechnete Anfangsoberfläche nach der Pyrolyse stimmt sehr gut mit dem Ergebnis der Pyrolyseversuche am BabiTER überein. Aufgrund der unvollständigen Umsätze bei beiden Versuchsanlagen fehlen im hohen Koksumsatzbereich Validierungsdaten.

In Abbildung 7.2 sind die Ergebnisse für GSM dargestellt. Die BabiTER-Kokse bei 1.100 °C und 1.300 °C haben im Mittel eine über den Umsatzbereich annähernd konstante Oberfläche. Die gemessenen BOOSTER-Werte streuen stark, die Auswertung über RPM zeigt eine starke Entwicklung der Oberfläche. Es würden sich demnach sehr geringe Anfangsoberflächen nach der Pyrolyse ergeben. Da die BOOSTER-Messwerte in einem sehr engen Umsatzbereich liegen und keinen klaren Trend zeigen, ist die Ableitung der Modellparameter für diesen Fall kritisch zu bewerten. Im Vergleich der BOOSTER-Oberflächen mit denen der BabiTER-Kokse fällt das insgesamt deutlich niedrigere Niveau auf. Verantwortlich hierfür könnten die wesentlich höheren Verweilzeiten in Verbindung mit Ascheeffekten und eine dadurch bedingte Reduzierung der Oberflächen sein.

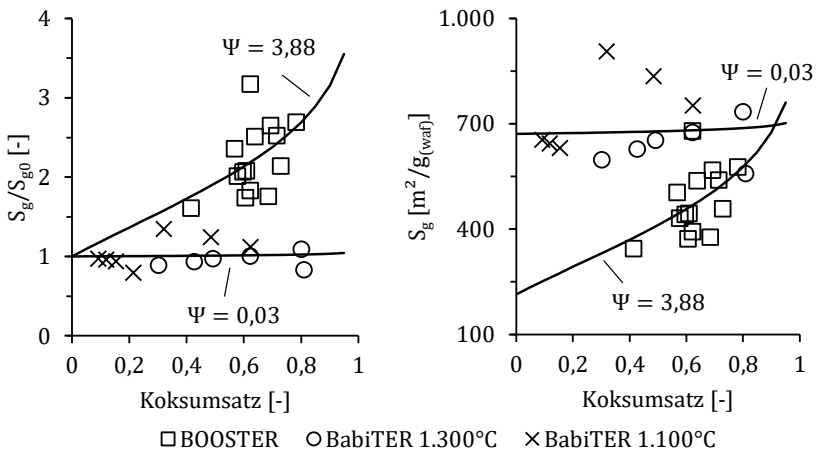


Abbildung 7.2: Modellierung der Koksoberflächenentwicklung mit dem Umsatz nach RPM für GSM-Kokse aus BabiTER und BOOSTER

Ein ähnliches Verhalten wird bei BUC festgestellt, siehe Abbildung 7.3. Die Oberflächenentwicklung der BabiTER-Kokse ist annähernd konstant. Beim autothermen Prozess lässt sich ein konstanter Anstieg der Oberfläche mit dem Umsatz erkennen. Die Oberflächen im unteren Umsatzbereich liegen allerdings deutlich unterhalb der BabiTER-Werte. In Anbetracht der hohen Ascheschmelzpunktemperatur von BUC, ist das Auftreten von Pore Closing nicht zu erwarten.

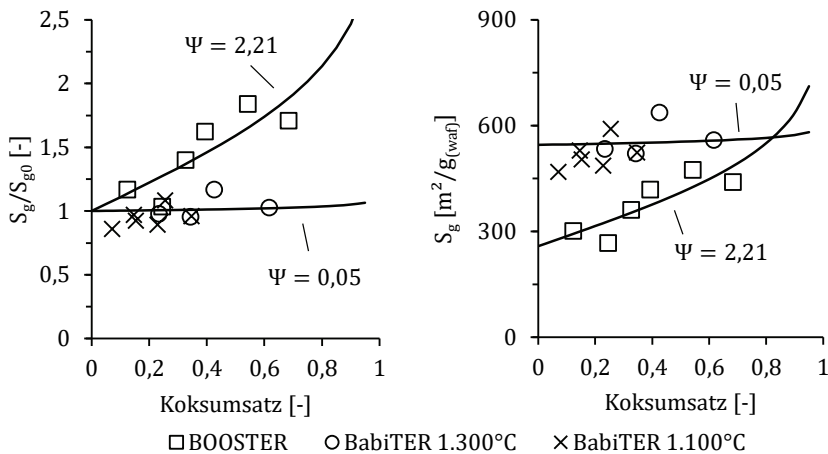


Abbildung 7.3: Modellierung der Koksoberflächenentwicklung mit dem Umsatz nach RPM für BUC-Kokse aus BabiTER und BOOSTER

In Tabelle 7.1 sind die Modellparameter für alle untersuchten Brennstoffe zusammengefasst. Neben RBK, GSM und BUC sind darin auch die Werte der BOOSTER-Versuche für KOM aufgeführt. Letztere verhalten sich ähnlich wie RBK und haben eine gute Übereinstimmung mit dem RPM. Für MAS kann aufgrund fehlender Messungen keine Auswertung erfolgen, die Entwicklung von OSA lässt sich mittels RPM nicht sinnvoll abbilden.

Tabelle 7.1: Modellparameter des RPM zur Oberflächenentwicklung bei Auswertung der BabiTER-Versuche; BOOSTER-Werte in Klammern

	RBK	BUC	GSM	KOM
S_{g0} [m ² /g(waf)]	637,7 (603,1)	545,4 (257,7)	671,7 (214,2)	[-] (658,2)
Strukturparameter Ψ	1,012 (0,481)	0,046 (2,212)	0,030 (3,881)	[-] (0,617)

Fazit

Die Oberflächenentwicklung mit dem Umsatz lässt sich über das RPM für die verschiedenen Messreihen darstellen. Dabei unterscheiden sich die Messergebnisse für den autothermen Prozess deutlich von den Versuchen am BabiTER. Entgegen der Annahme einer höheren Heizrate im autothermen Vergaser, die zu einer hohen Oberfläche nach der Pyrolyse führen müsste, sind die gemessenen Oberflächen im Vergleich zum BabiTER relativ niedrig. Verantwortlich hierfür sind vermutlich die höheren Verweilzeiten, die im BOOSTER erreicht werden. Da davon ausgegangen werden kann, dass der größte Teil des Umsatzes in der Flamme und dementsprechend im oberen Bereich des Vergasers stattfindet, werden die höheren Oberflächen nach kurzer Verweilzeit als repräsentativer angesehen. Daher werden die Modellparameter der BabiTER-Versuche für die weitere Modellierung verwendet. Im Gegensatz zu RBK bedeutet dies für die untersuchten HTC-Kohlen, dass die Berücksichtigung der Oberflächenentwicklung mit dem Umsatz wenig Einfluss auf die Simulationsgüte hat. Zu der gleichen Erkenntnis kommt Di Blasi beim Vergleich von Arbeiten zur Vergasung lignocellulosehaltiger Kokse [97].

7.1.2 Validierung der Entwicklung von Partikeldichte und -durchmesser

Für die Modellierung der Entwicklung von Partikeldichte und -durchmesser mit dem Umsatz werden die Zusammenhänge (3.34) und (3.35) verwendet. Insbesondere in Bezug auf den Partikeldurchmesser stellt dies eine stark vereinfachte Betrachtung dar, da hierdurch nur ein charakteristischer Durchmesser modelliert werden kann:

$$\frac{d_p}{d_{p,0}} = (1 - X_{Kokse})^\beta \quad (7.2)$$

Die in Kapitel 6.2.3 gezeigten Ergebnisse zeigen hingegen, dass die Brennstoffe, Pyrolyse- und Restkokse eine breite Partikelgrößenverteilung haben. Auf Grundlage der vorhandenen Messdaten lässt sich keine Durchmesseränderung eines für die Vergasungsvorgänge charakteristischen Partikels ableiten. Die verfügbaren Messungen zeigen aber, dass während der Vergasung der massengemittelte Partikeldurchmesser konstant bleibt oder sogar leicht steigt. Daher wird $\beta = 0$ angenommen.

Die Entwicklung der Partikeldichte wird wie die Oberflächenentwicklung sowohl für die BabiTER- als auch für die BOOSTER-Kokse ausgewertet. Der Koksumsatz wird dabei über die ATM berechnet, die Modellierung erfolgt auf Basis der Dichte des reinen Kohlenstoffgerüsts:

$$\frac{\rho_{c,app}}{\rho_{c,app,0}} = (1 - X_{Koks})^\alpha \quad (7.3)$$

Wie zuvor wird die Modellgleichung mittels Minimierung der Fehlerquadrate parametrisiert, wobei für die BabiTER-Versuche die Dichte des Pyrolysekokes (1.100 °C nach 1 s) als $\rho_{c,app,0}$ festgelegt wird. Für die BOOSTER-Versuche wird $\rho_{c,app,0}$ berechnet. Abbildung 7.4 zeigt den Vergleich des gemessenen und modellierten Dichteverlaufs für RBK. Sowohl für die BabiTER- als auch die BOOSTER-Versuche können die Verläufe mit dem Modell gut abgebildet werden. Während am BabiTER ein annähernd linearer Verlauf mit dem Umsatz erkennbar ist ($\alpha = 1$), nimmt die Dichte beim BOOSTER im unteren Umsatzbereich wesentlich langsamer ab. Der entsprechende Modellparameter $\alpha = 0,22$ ist repräsentativ für Regime II-Bedingungen. Die Daten zeigen, dass bei 1.100 °C die Reaktion noch annähernd in Regime I stattfindet. Bei 1.300 °C erzeugte BabiTER-Kokse, die für BUC untersucht werden, zeigen einen ähnlichen Dichteverlauf mit dem Umsatz wie die BOOSTER-Kokse.

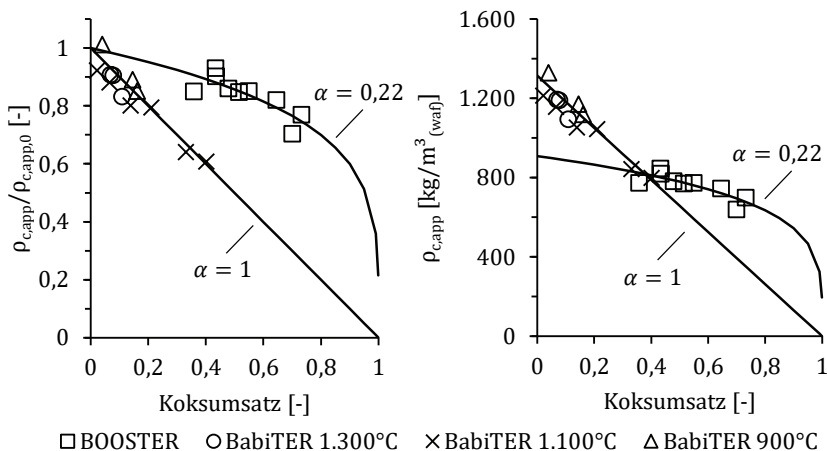


Abbildung 7.4: Modellierung der Dichteentwicklung mit dem Umsatz für RBK-Kokse aus BabiTER und BOOSTER

Aufgrund der geringen Anzahl von BabiTER-Messungen bei 1.300 °C und fehlenden Validierungsdaten bei hohen Umsätzen, erfolgt die Auswertung in der

Folge anhand der BOOSTER-Ergebnisse. Diese sind für die vorherrschenden Bedingungen im relevanten Umsatzbereich repräsentativer, da sie die flammenbedingten Limitierungen durch Diffusionseffekte berücksichtigen. Hierzu ist allerdings anzumerken, dass höhere Koksumsätze im BOOSTER durch λ - und damit Temperaturerhöhung erreicht werden. Dadurch verstärkt sich der Einfluss der Diffusionslimitierung bei höheren Umsätzen und α wird für niedrige λ unterschätzt. Um dies berücksichtigen zu können, sind Versuche bei konstantem λ mit Partikelentnahme nach verschiedenen Verweilzeiten notwendig.

Die Ergebnisse der Modellvalidierung zur Dichteentwicklung für alle getesteten Brennstoffe sind in Abbildung 7.5 zusammengefasst. Übersichtshalber sind die modellierten Verläufe für BUC und GSM nicht dargestellt, da sie sehr ähnlich zu RBK sind. Für MAS wird die Dichteentwicklung aufgrund der geringen Datenbasis nicht ausgewertet. Das Modell bildet die gemessenen Verläufe von OSA, KOM und RBK gut ab. Bei GSM liegen die Koksumsätze wie zuvor in einem sehr engen Bereich in dem die Messdaten relativ stark streuen, wodurch die Parametrierung ungenau wird.

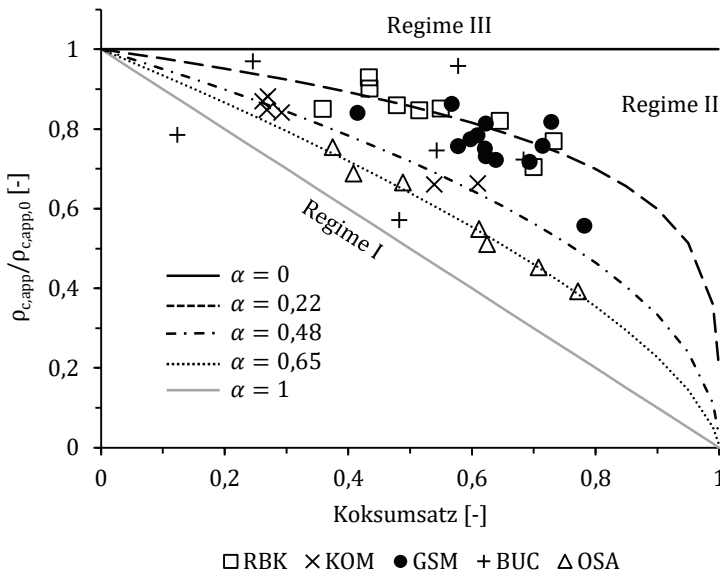


Abbildung 7.5: Modellierung der Dichteentwicklung mit dem Umsatz für Kokse aus dem BOOSTER

Bei BUC ist für die gezeigten Messdaten keine sinnvolle Korrelation mit dem Modellansatz zu erkennen. Für eine valide Aussage können am BOOSTER hierzu nicht ausreichend Dichtemessungen ausgewertet werden. Der für α ermittelte Wert von 0,232 beschreibt allerdings auch den am BabiTER gemessenen Verlauf der Dichteentwicklung bei 1.300 °C sehr gut. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Vorgang auch beim autothermen Prozess mit dem Modell gut beschrieben wird.

Eine Zusammenfassung der Modellparameter zur Beschreibung der Dichteentwicklung findet sich in Tabelle 7.2. Die darin angegebene Dichte entspricht der rechnerischen Anfangsdichte nach der Pyrolyse. Im Vergleich mit den gemessenen Dichten der Pyrolysekokse vom BabiTER sind die Werte für RBK und GSM deutlich niedriger. Mögliche Ursachen hierfür sind höhere Aufheizraten und Peak-Temperaturen, die zu einer höheren tatsächlichen Flüchtigenfreisetzung führen. Außerdem führt die angesprochene Unterschätzung von α im niedrigen λ -Bereich zu einer geringeren berechneten Anfangsdichte.

Tabelle 7.2: Parameter des Modells zur Beschreibung der Dichteentwicklung mit dem Koksumsatz

	RBK	BUC	GSM	OSA	KOM
Dichte $\rho_{c,app,0}$ [kg/m ³ _(waf)]	909,0	459,2	500,3	834,6	977,3
Exponent α	0,222	0,232	0,270	0,645	0,477

Die Messungen zeigen, dass für alle verwendeten Brennstoffe die Reaktionen hauptsächlich in Regime II stattfinden. Generell sind die Haupteinflüsse auf das vorherrschende Reaktionsregime die Kokseigenschaften (Partikeldurchmesser, Porosität, Reaktivität, Oberfläche etc. [52]) und die Temperatur. Die wichtigsten hierfür relevanten Kokseigenschaften werden im Rahmen dieser Arbeit für BUC, GSM und RBK sowie mit Einschränkungen für die restlichen Brennstoffe bestimmt. Aufgrund der teilweise gegensätzlich wirkenden Einflüsse der Parameter, ist es jedoch schwer die jeweils ausschlaggebende Eigenschaft zu benennen. Der niedrige α -Wert von OSA lässt sich jedoch gut auf die im Vergleich mit den anderen Brennstoffen niedrigere Prozesstemperatur zurückführen, siehe Abbildung 6.22.

7.2 1D-Modellierung der autothermen Vergasung

Die am autothermen Flugstromvergaser gewonnenen Messdaten zu C-Umsatz, Gaszusammensetzung und Kaltgaswirkungsgrad werden mit einem 1D-Plug Flow-Modell verglichen. Das Modell ist von Tremel für die Simulation und Optimierung großtechnischer Sauerstoffvergaser bei hohen Betriebsdrücken entwickelt worden [52,170]. Die Validierung erfolgte für mehrere Brennstoffe anhand experimenteller Daten zur Pyrolyse- und Vergasungskinetik. Diese werden mit verschiedenen Laboranlagen (Drahtnetzreaktor, TGA) und Flugstromreaktoren (atmosphärisch und druckgeladen) gewonnen. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messdaten aus der autothermen Flugstromvergasung erfolgte bisher nicht. Der prinzipielle Aufbau des Modells ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

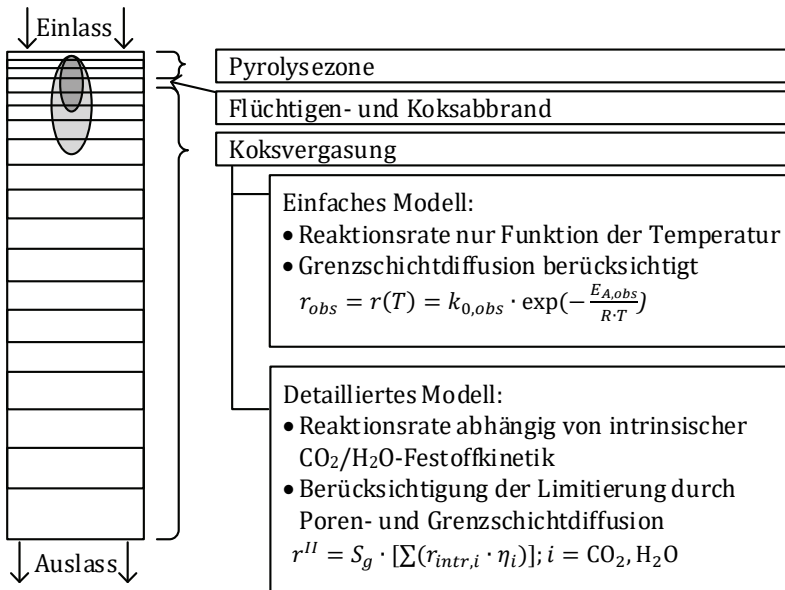


Abbildung 7.6: Aufbau des 1D-Simulationsmodells nach Tremel [52]

Das Modell ist in drei Zonen aufgeteilt, in denen nacheinander die Pyrolyse, der Flüchtigenabbrand und die Koksvergasung ablaufen. Die Pyrolysezone ist in 6 Zellen unterteilt, der Flüchtigenabbrand erfolgt aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Sauerstoffreaktionen in einem Schritt. Für den Fall, dass mehr Sauerstoff verfügbar ist, als für den vollständigen Umsatz der Flüchtigen benötigt,

wird ein Teil des Kokes ebenfalls verbrannt. In den folgenden 40 Zellen wird der Restkoks mit den Reaktionsgasen umgesetzt. In jeder Zelle des Modells werden die Stoff- und Energiebilanzen gelöst. Dabei wird die Gaszusammensetzung über die Annahme des Gleichgewichts der WGS bei der aktuellen Temperatur berechnet. Die endothermen Vergasungsreaktionen führen in der Folge ausgehend von der Maximaltemperatur nach dem Flüchtigabbrand zu einer kontinuierlich abnehmenden Temperatur. Zur Berücksichtigung von Verlusten kann ein Gesamtwärmeverlust vorgegeben werden, der als über die Reaktorlänge konstanter Wärmestrom modelliert wird. Für die Modellierung des Koksumsatzes werden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Modellansätze verwendet:

- Das **einfache Modell** beschreibt die Reaktionsrate des Kokes einzig als Funktion der jeweils vorliegenden Temperatur. Es werden weder die intrinsische Reaktionskinetik, noch Massentransportphänomene innerhalb des Partikels berücksichtigt. Massentransportlimitierung durch Grenzschichtdiffusion (siehe Zusammenhänge für Regime III in Kapitel 3.3.2) wird bei dem Modell berücksichtigt, spielt für den untersuchten Parameterbereich jedoch keine Rolle. Das Modell kann über die Parameter $k_{0,obs}$ und $E_{A,obs}$ an experimentelle Daten angepasst werden. Außer der Temperatur werden alle sonstigen Einflüsse auf die Reaktionsrate dabei über den konstanten Vorfaktor berücksichtigt. Durch den empirischen Charakter des Modells ist die Vorhersagbarkeit von Ergebnissen außerhalb des validierten Bereichs sehr gering. Der Vorteil des Modells ist sein einfacher Aufbau und die Anwendbarkeit, auch wenn keine detaillierten Messdaten zur Reaktionskinetik eines Brennstoffs vorliegen.
- Das **detaillierte Modell** berücksichtigt insbesondere die intrinsischen Reaktionsraten der Koksreaktion mit CO_2 und H_2O , mit dem entsprechenden Einfluss der Partialdrücke. Außerdem werden die in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Zusammenhänge für die Modellierung der Reaktionskinetik in Regime II berücksichtigt. Die hierfür benötigte Entwicklung von Partikeldichte, -durchmesser und -oberfläche erfolgt nach den in Kapitel 3.3.3 und 7.1 beschriebenen Zusammenhängen und Ergebnissen. Wie bei dem einfachen Modell wird außerdem die Grenzschichtdiffusion berücksichtigt. Eine detailliertere Beschreibung von Aufbau, Validierung und Limitierungen des Modells findet sich in der Dissertation von Tremel [52].

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige Modellanpassungen vorgenommen. Auf die Abweichungen zum Modell von Tremel wird daher im Folgenden eingegangen. Die Gründe zur Anpassung sind das in dieser Arbeit nur rudimentär untersuchte Pyrolyseverhalten der Brennstoffe und die Zielsetzung eine breite

Brennstoffauswahl untersuchen und vergleichen zu können. Außerdem wird die Modellierung des Partikelverhaltens weiterentwickelt. Die wesentlichen Unterschiede sind:

- Annahme einer konstanten Flüchtigenausbeute (Q -Faktor = 1) entsprechend dem Flüchtigengehalt aus der Kurzanalyse
- Nichtberücksichtigung des Modells zur thermischen Deaktivierung des Kokes. Stattdessen werden die Kinetikdaten von repräsentativ deaktivierten Koksen (vgl. Seite 87 f.) verwendet.
- Berücksichtigung der Entwicklung von Porendurchmesser und Porosität mit dem Umsatz

Der Porendurchmesser wird dabei nach Mitchell et al. als mittlerer Porendurchmesser abgeschätzt [172]:

$$\bar{d}_{pore} = \frac{4 \cdot rf \cdot \epsilon_c}{\rho_{c,app} \cdot S_{g,c}} \quad (7.4)$$

Darin wird mit dem Faktor rf [-] die Oberflächenrauheit der Poren berücksichtigt. ϵ_c [m^3/m^3] stellt die Porosität des Kohlenstoffs dar und kann über das Verhältnis aus scheinbarer und wahrer Kohlenstoffdichte ρ_c berechnet werden:

$$\epsilon_c = 1 - \frac{\rho_{c,app}}{\rho_c} \quad (7.5)$$

ρ_c wird dabei als Dichte von Graphit mit $2.270 \text{ kg}/\text{m}^3$ angenommen.

Eine Übersicht der für die Simulationen verwendeten Daten findet sich in Tabelle 7.3. Für das einfache bzw. empirische Modell werden deutlich weniger Modellparameter als für das detaillierte Modell verwendet. Ein vollständiger Satz an benötigten experimentellen Messergebnissen wird nur für die Brennstoffe GSM, BUC und RBK erreicht. Daher werden Simulationen mit dem detaillierten Modell nur für diese durchgeführt. Mit dem empirischen Modell können für alle Brennstoffe Simulationen durchgeführt werden.

Da im Modell nur ein Einzelpartikel simuliert wird, werden Annahmen bezüglich eines repräsentativen Partikeldurchmessers getroffen, basierend auf der Partikelgrößenverteilung des Brennstoffs oder wenn möglich von Pyrolysekoksen. Für den Koksumsatz sind die großen Partikel wesentlich, weshalb die Durchmesser tendenziell größer gewählt werden als die gemittelten Werte aus der Brennstoffanalyse.

Tabelle 7.3: Übersicht über die verwendeten Daten zur Simulation mit dem detaillierten und dem empirischen Vergasungsmodell

	Detailliert	Empirisch	Herkunft
Brennstoffzusammensetzung und Heizwert	Siehe Tabelle 5.3		Messung
Partikelverhalten			
Oberfläche	Siehe Tabelle 7.1 (Ergebnisse BabiTER)	[-]	Messung
Dichte	Siehe Tabelle 7.2	[-]	Messung
Durchmesser [μm]	Konstant ($\beta = 0$) mit $d_{p,0}$ ^{a)}		Annahme
Intrinsische Reaktivität			
C + CO ₂	Siehe Tabelle 6.2	[-]	Messung
C + H ₂ O			
Pyrolyse			
Q-Faktor	1	1	Messung
Pyrolysedauer [ms]	50	50	[52]
Pyrolyseheizrate [K/s]	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	Annahme
Porendiffusion			
Tortuosität τ	3	[-]	[123]
Oberflächenrauheit rf	1,4	[-]	Annahme
Molekulardiffusion	Binäre Koeffizienten CO ₂ /H ₂ O in N ₂		[123]
Wärmeverluste [%]	3	3	Annahme

^{a)} RBK (90), BUC (120), GSM (80), OSA (90), KOM (90), MAS (220)

Die ausschlaggebenden Wärmeverluste im Reaktionsbereich können für die Versuche nicht ausreichend genau bestimmt werden. Daher wird ein fester Verlustwert für alle Versuche angenommen. Dies stellt eine starke Vereinfachung dar und kann zu Abweichungen von simulierten und realen Temperaturen im Vergaser führen.

7.2.1 Validierung des empirischen Vergasermodells

Die Validierung des empirischen Vergasermodells erfolgt anhand der Ergebnisse der autothermen Versuche mit λ -Variation. Das Modell wird mittels eines nichtlinearen Optimierers (Nelder-Mead Simplex-Verfahren [173,174]) parametrisiert. Als Minimierungsziel wird die Fehlerquadratsumme aus simulierten und gemessenen C-Umsätzen verwendet. Die Erreichung verschiedener Umsätze durch λ -Variation beinhaltet bei den durchgeführten Versuchen am BOOSTER neben dem Temperatureinfluss auch Einflüsse der veränderten Verweilzeit. Da die Verweilzeit im Modell jedoch berechnet und damit bei der Optimierung berücksichtigt wird, kann davon ausgegangen werden, dass Fehler durch die Änderung der Verweilzeit vernachlässigt werden können. Dadurch ist es möglich das Modell anhand der gemessenen Umsätze am Reaktoraustritt zu validieren. Eine weitere Voraussetzung hierfür ist, dass der Koksumsatz am Reaktoraustritt noch nicht vollständig abgeschlossen ist, was für die ausgewerteten Versuche der Fall ist. Abbildung 7.7 zeigt das Ergebnis der Validierung anhand von RBK.

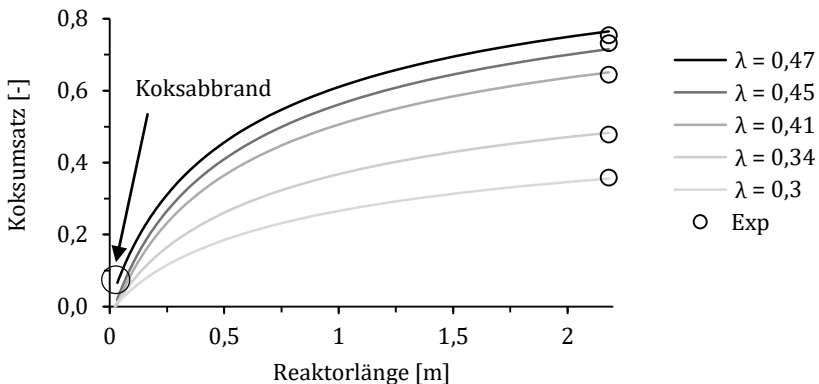


Abbildung 7.7: Vergleich der simulierten Verläufe des Koksumsatzes mit den gemessenen Koksumsätzen (Exp) nach Optimierung der Modellparameter für RBK

Dargestellt sind die simulierten Verläufe des Koksumsatzes über die Reaktorlänge. Am Reaktorauslass sind die experimentell bestimmten Koksumsätze dargestellt, der Betriebspunkt entspricht jeweils dem λ -Wert des nächstgelegenen simulierten Verlaufs. Die Darstellung des Koksumsatzes wird hier gewählt, da sie den Aufbau der Simulation gut darstellt. Durch die Annahme der konstanten

Flüchtigenausbeute können C-Umsatz und Koksumsatz über den fixen Kohlenstoffanteil im Brennstoff ineinander umgerechnet werden. Daher entsprechen sich die Optimierungsziele hinsichtlich des C- und Koksumsatzes. Dies gilt sowohl für die mittels ATM als auch für die mittels GTM berechneten Werte.

Nach dem Reaktoreinlass erkennt man eine sehr kurze Pyrolysezone, in der kein Koksumsatz stattfindet, gefolgt von einem steilen Anstieg des Koksumsatzes in der Vergasungszone. Für $\lambda \leq 0,45$ werden zunächst nur die Flüchtigen verbrannt, für den Koksumsatz steht kein Sauerstoff mehr zur Verfügung. Bei $\lambda = 0,47$ wird ein geringer Teil des Koks bereits in der Verbrennungszone umgesetzt. Der Verlauf des Koksumsatzes verhält sich mit zunehmender Reaktorlänge degressiv, da die Temperatur abnimmt. Bei $\lambda = 0,3$ fällt die simulierte Temperatur von maximal 1.213 °C nach der Verbrennung auf 794 °C am Reaktoraustritt ab. Bei $\lambda = 0,47$ werden maximal 1.687 °C erreicht, am Reaktoraustritt ist die Temperatur nur noch 1.130 °C. Die simulierten Temperaturen sind wesentlich höher als die bei den Versuchen gemessenen. Ein Grund hierfür ist, dass die simulierten Temperaturen der mittleren Gastemperatur in der Kernströmung entsprechen. Die gemessenen Temperaturen werden durch den auftretenden Wärmeverluststrom und die thermische Isolierung des Keramikschutzes der Thermolemente und möglicher Ablagerungen reduziert.

Die erreichten Umsätze bei λ -Variation werden durch die Simulation sehr gut wiedergegeben. Mit dem Modell kann dabei nur der durch die λ -Variation erreichte Temperatureinfluss auf die Reaktionsrate abgebildet werden. Die dennoch gute Übereinstimmung von Simulation und Messergebnissen deutet daher darauf hin, dass die Unterschiede zwischen den Versuchen im Wesentlichen durch die Temperatur beeinflusst werden. Im Vergleich dazu haben Veränderungen von Partialdruck und Partikelmorphologie für den betrachteten Fall (atmosphärische Luftvergasung) weniger Einfluss auf den Umsatz.

In Abbildung 7.8 sind die Validierungsergebnisse für GSM, RBK und BUC dargestellt. Es werden jeweils der C-Umsatz am Reaktoraustritt und der erreichte Kaltgaswirkungsgrad miteinander verglichen. Die Ergebnisse für KOM, MAS und OSA finden sich in Anhang F. Insgesamt kann der C-Umsatz über das vereinfachte Umsatzmodell für alle Brennstoffe sehr gut abgebildet werden. Der sich ergebende Kaltgaswirkungsgrad weicht von dem gemessenen teilweise um bis zu 6 %-Punkte ab. Dies ist hauptsächlich bedingt durch einzelne abweichende C-Umsätze sowie messtechnisch bedingte Fehler der experimentellen Daten.

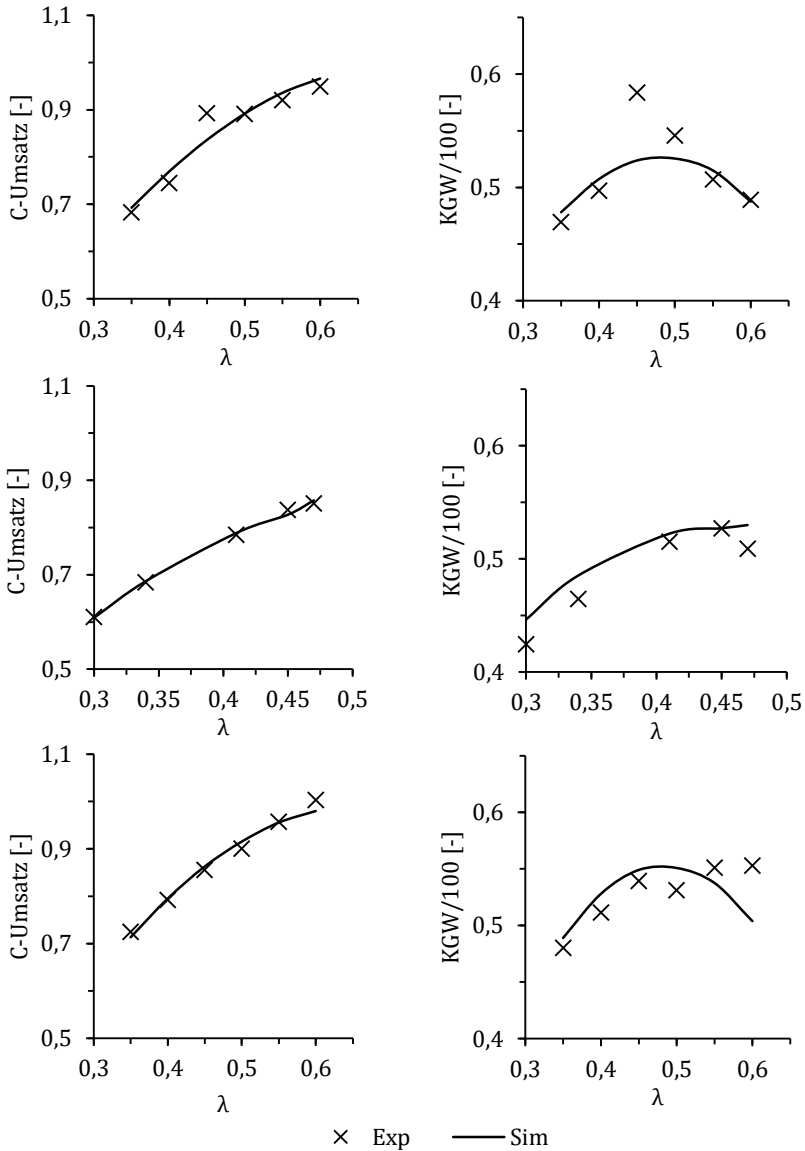


Abbildung 7.8: Validierungsergebnisse des empirischen 1D-Vergasungsmodells ausgewertet nach C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für die Brennstoffe GSM (oben), RBK (Mitte) und BUC (unten)

Hinzu kommt im unteren λ -Bereich der unvollständige CH_4 -Umsatz, der in der Simulation nicht berücksichtigt wird. Dadurch wird der Kaltgaswirkungsgrad in diesem Bereich vom Modell überschätzt. Der simulierte KGW erreicht für alle Brennstoffe im Bereich $0,45 \leq \lambda < 0,5$ seinen Maximalwert. Der höchste KGW von 63,9 % wird dabei für MAS erreicht.

In Tabelle 7.4 sind die Kinetikparameter des vereinfachten Koksumsatzmodells für alle Brennstoffe zusammengefasst. Die beobachtete Aktivierungsenergie ist bei RBK mit 75,8 kJ/mol am niedrigsten und bei OSA mit 145,7 kJ/mol am höchsten. Aufgrund des empirischen Modellcharakters lassen sich daraus nur bedingt Aussagen über die vorherrschenden Reaktionsbedingungen im Reaktor treffen. Die beobachtete Aktivierungsenergie repräsentiert einen Mischeinfluss von chemisch und durch Porendiffusion limitierter Reaktion des Kokes mit CO_2 und H_2O . Vergleicht man die beobachteten Aktivierungsenergien mit den zu erwartenden in Regime I, zeigt sich, dass die Werte auf Regime II-Bedingungen ($E_A^{II} \approx E_A^I/2$) hindeuten. Bei RBK ist demnach ein starker Einfluss der Limitierung durch Porendiffusion zu erkennen, während die Reaktion bei OSA hauptsächlich chemisch limitiert ist.

Tabelle 7.4: Kinetikparameter des vereinfachten Koksumsatzmodells

	RBK	BUC	GSM	OSA	KOM	MAS
$k_{0,obs} [\text{s}^{-1}]$	234	3.580	2.278	73.299	521	1.308
$E_{A,obs} [\text{kJ/mol}]$	75,8	109,4	108,7	145,7	84,0	79,8

Diese Beobachtung deckt sich weitgehend mit den Ergebnissen der Analyse der Dichteentwicklung mit dem Umsatz in Tabelle 7.2. Ein Grund für die starke Diffusionslimitierung bei RBK könnten die hohe intrinsische Reaktivität und die große innere Oberfläche sein [52]. Die geringe beobachtete Aktivierungsenergie bei MAS ist vermutlich bedingt durch den großen Partikeldurchmesser. Zusammen mit der bei Rohbiomasse zu erwartenden hohen intrinsischen Reaktivität führt dieser zu einer starken Diffusionslimitierung.

Neben den genannten Effekten kann es bei Brennstoffen mit vergleichsweise geringem Flüchtigengehalt zudem vorkommen, dass neben dem Abbrand der Pyrolysegase auch der feste Kohlenstoff schon teilweise mit Sauerstoff reagiert. Die Sauerstoffreaktion hat im Vergleich zu den Vergasungsreaktionen eine niedrigere Aktivierungsenergie und ist meist stark diffusionslimitiert. Dieser Effekt reduziert die beobachtete Aktivierungsenergie zusätzlich.

7.2.2 Validierung des detaillierten Vergasermodells

Durch die Berücksichtigung von Submodellen zu Partikelverhalten und diffusivem Stofftransport innerhalb und außerhalb des Partikels ermöglicht das detaillierte Vergasermodell eine realistischere Abbildung der Vorgänge innerhalb des Vergasers. Die einzelnen Modellparameter können für einen Brennstoff mittels Laboranlagen bestimmt werden, es werden dazu keine großtechnischen Versuche am autothermen Vergaser benötigt. Theoretisch hat der Modellansatz daher einen breiten Gültigkeitsbereich und ermöglicht die Vorhersagbarkeit des Vergaserhaltens bei Änderung verschiedenster Betriebsparameter. Das Modell wird mit Literaturwerten und in dieser Arbeit gewonnenen Daten zum Vergasungsverhalten der verwendeten Brennstoffe parametrisiert. Anhand eines Vergleichs mit den Ergebnissen der autothermen Vergasung bezüglich Gaszusammensetzung, Umsatz und KGW wird die Anwendbarkeit des Modells bewertet. Darauf aufbauend werden Möglichkeiten zur Modell- und Datenverbesserung abgeleitet und Potenziale zur Optimierung des Vergasungsprozesses untersucht.

Abbildung 7.9 zeigt den Vergleich der am BOOSTER gemessenen Werte bei λ -Variation mit den Simulationsergebnissen für GSM. Der simulierte C-Umsatz liegt außer bei $\lambda = 0,45$ deutlich oberhalb der gemessenen Werte, was sich direkt auf den KGW auswirkt, da dieser sehr stark vom Umsatz abhängig ist. Die Entwicklung der Gaszusammensetzung bei λ -Erhöhung wird von dem Modell gut abgebildet. Der simulierte CO-Verlauf ist durch den überschätzten C-Umsatz nach oben verschoben, der CO_2 -Gehalt liegt unterhalb der Messwerte. Die simulierten und gemessenen H_2 -Gehalte stimmen im oberen λ -Bereich sehr gut überein. Die Abweichung bei niedrigem λ resultiert vor allem aus dem ansteigenden CH_4 -Gehalt, der in der Simulation nicht berücksichtigt wird. Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der angenommene Wärmeverlust von 3 % zu niedrig ist. Bei Erhöhung des Wärmeverlustes sinkt die Temperatur, wodurch C-Umsatz und KGW absinken. Durch den Einfluss der WGS sinkt dabei der CO-Gehalt zugunsten von CO_2 . Die Modellierung des Wärmeverlustes als gleichmäßig über die Reaktorhöhe verteilter Wärmestrom bildet allerdings die tatsächlichen Verluste nur ungenügend ab. Im Vergaser treten bedingt durch die hohen Temperaturen im Flammenbereich die höchsten Verluste auf, mit abnehmender Temperatur verringern sich diese.

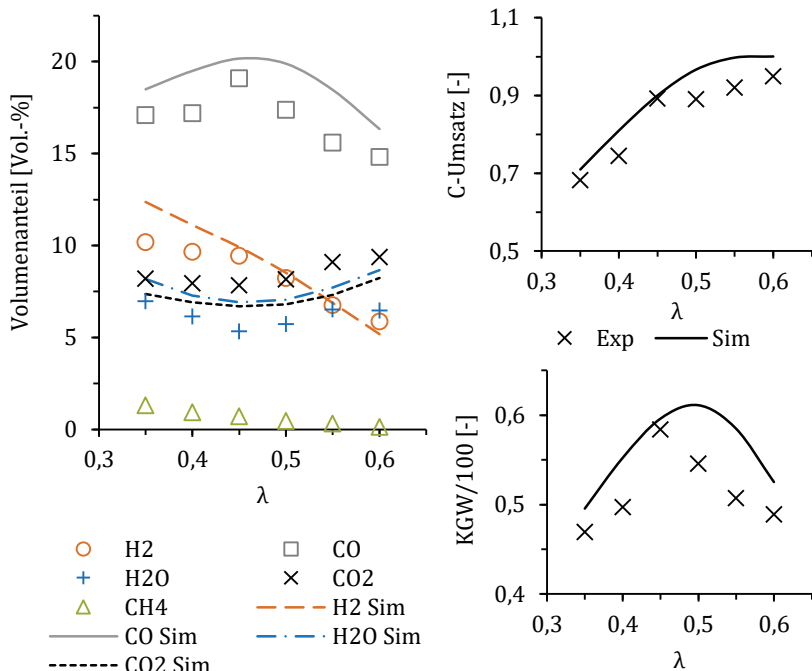


Abbildung 7.9: Validierungsergebnis des detaillierten Vergasungsmodells für GSM hinsichtlich Gaszusammensetzung, C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad bei λ -Variation

In dem Modell wird für die H_2O - und die CO_2 -Koksreaktionen jeweils ein Verlauf des Porennutzungsgrads berechnet. Daher kann zellenweise eine beobachtete Aktivierungsenergie bestimmt werden, deren Verlauf abhängig vom jeweiligen Betriebspunkt ist. Für $\lambda = 0,35$ ergibt sich im Flammenbereich ein Wert von 138 kJ/mol, während am Reaktoraustritt 210 kJ/mol erreicht werden. Bei λ -Erhöhung auf 0,45 sinken die beobachteten Aktivierungsenergien auf 121 kJ/mol, respektive 192 kJ/mol ab. Dies beschreibt eine mit λ -Erhöhung zunehmende Diffusionslimitierung im Flammenbereich, während im unteren Reaktorbereich annähernd Regime I-Bedingungen vorherrschen. Tremel und Spliethoff geben für die Sauerstoffvergasung von Braunkohle einen Wert von 62 kJ/mol für die beobachtete Aktivierungsenergie im Flammenbereich an [170]. Dies entspricht den Reaktionsbedingungen in Regime III. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Grenzschichtdiffusion bei Luftvergasung und vergleichbarer Partikelgröße hingegen keine wesentliche Rolle spielt. Während des Koksumsatzes

wächst die berechnete Porengröße von 13 auf 22 nm an ($\lambda = 0,45$), die Reaktion findet demnach hauptsächlich im Bereich der Mesoporen statt.

Für BUC und RBK sind in Abbildung 7.10 die simulierten und gemessenen C-Umsätze sowie die jeweiligen KGW dargestellt. Da bei RBK die experimentellen Daten basierend auf der ATM bestimmt sind, kann zusätzlich der Gesamtumsatz angegeben werden. Bei BUC ist der simulierte C-Umsatz deutlich geringer, als die gemessenen Werte. Dadurch bedingt sind die Unterschiede beim KGW mit bis zu 10 %-Punkten ebenfalls sehr hoch. Der optimale λ -Bereich liegt wie bei den Messungen zwischen 0,5-0,55 und damit höher als bei GSM. Trotz des geringeren Anteils an gebundenem Kohlenstoff wird ein höheres λ benötigt, um mit dem vergleichsweise unreaktiven Restkoks einen ausreichenden Umsatz zu erreichen.

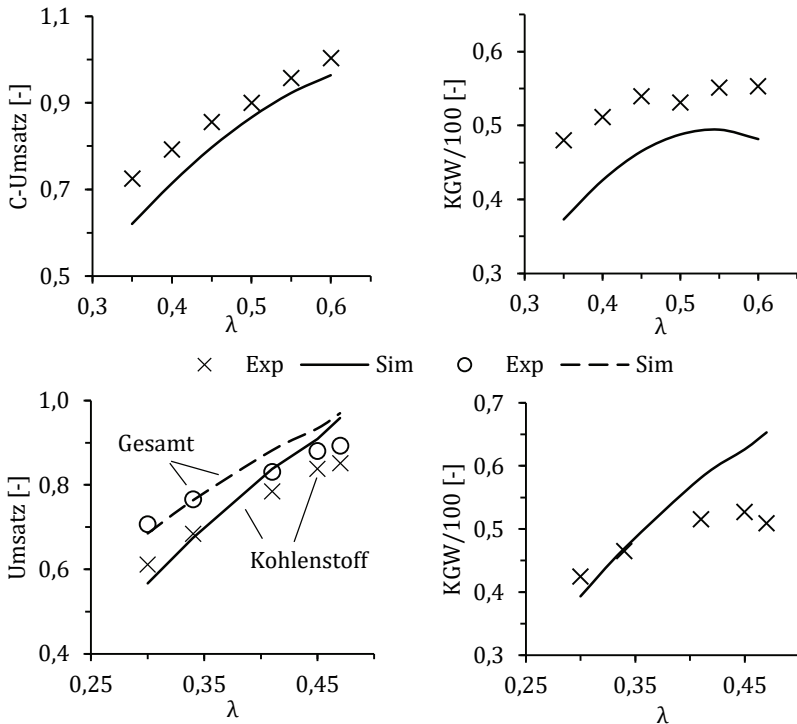


Abbildung 7.10: Validierungsergebnis des detaillierten Vergasungsmodells für BUC (oben) und RBK (unten) hinsichtlich Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad bei λ -Variation

Bei RBK werden C- und Gesamtumsatz bei niedrigen λ durch die Simulation gut abgebildet. Oberhalb von $\lambda = 0,35$ wird der Umsatz durch die Simulation überschätzt. Der maximale Wirkungsgrad bei den Versuchen wird bei $\lambda = 0,45$ erreicht. In der Simulation wird in dem Bereich kein Maximum erreicht, der KGW bei $\lambda = 0,47$ erreicht 65,3 %.

Neben der λ -Variation zur Optimierung des Vergasungsverhaltens wird bei den Versuchen ein positiver Einfluss der Dampfzugabe in Bezug auf Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad festgestellt. Die Dampfzugabe führt dabei zu einem ansteigenden H₂O-Partialdruck und einer sinkenden Temperatur besonders im oberen Reaktorbereich. Da mit dem empirischen Simulationsmodell die Reaktionsrate nur über die Temperatur modelliert wird, kann sich die Dampfzugabe prinzipiell hiermit nur negativ auf den simulierten Umsatz auswirken. Bei dem detaillierten Modell wird hingegen auch der positive Einfluss des steigenden Partialdrucks auf die Reaktionsrate berücksichtigt. Dadurch kann theoretisch mit dem detaillierten Modell ein positiver Dampfeinfluss abgebildet werden.

Abbildung 7.11 zeigt den Vergleich der Ergebnisse von Messung und Simulation bei Dampfzugabe für GSM. Im Modell sinken bei steigender Dampfzugabe sowohl Umsatz als auch Kaltgaswirkungsgrad kontinuierlich ab, die bei den Messungen beobachtete positive Entwicklung wird durch das Modell nicht wiedergegeben. Die tendenzielle Veränderung der einzelnen Gasanteile mit Π -Erhöhung wird vom Modell richtig abgebildet. Allerdings sind für CO, H₂ und H₂O bei hohen Π -Werten die Abweichungen zu den Messdaten relativ groß. Besonders der simulierte H₂O-Gehalt im Produktgas übersteigt den Messwert bedingt durch die geringe Umsatzrate mit dem Koks deutlich.

Der Hauptgrund für die großen Abweichungen ist die durch den Dampfeinfluss stark abnehmende simulierte Temperatur im Flammenbereich. In Abbildung 7.12 sind die Verläufe von Temperatur und Koksumsatz über der Reaktorlänge für verschiedene Π dargestellt. Die simulierte Maximaltemperatur sinkt von fast 1.700 °C ($\Pi = 0$) auf 1.300 °C ($\Pi = 0,8$) ab. Die Auswirkung auf die Temperatur am Reaktorauslass ist mit weniger als 50 °C Unterschied hingegen relativ gering. Die Temperaturpeaks nach der Brennermündung sind sehr schmal und die Temperaturen gleichen sich bereits nach den ersten 0,5 m einander zunehmend an. Der Koksumsatz findet fast vollständig innerhalb dieses Bereiches statt, unterhalb von 1.150 °C reagiert der Koks nur noch sehr langsam weiter.

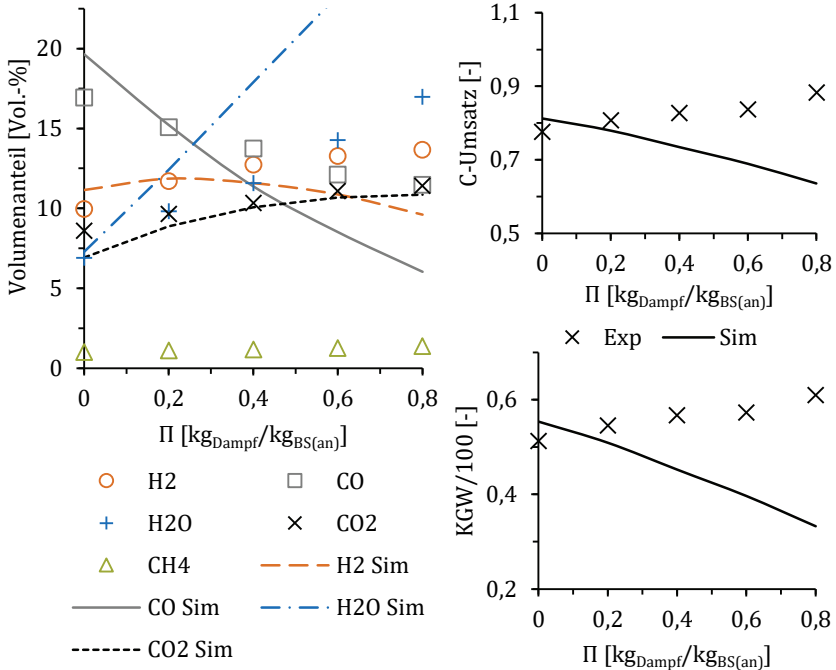


Abbildung 7.11: Validierungsergebnis des detaillierten Vergasungsmodells für GSM hinsichtlich Gaszusammensetzung, C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad bei Π -Variation und $\lambda = 0,4$

Der tatsächliche Temperaturverlauf wird auch durch Flammenlänge und -form beeinflusst. Der Bereich der maximalen Temperaturen ist dadurch in Realität breiter. Vergleicht man außerdem den simulierten Temperaturverlauf des Gases mit den gemessenen Wandtemperaturen in Abbildung 6.35, sinkt die Temperaturdifferenz mit steigendem Π deutlich ab. Dadurch ergeben sich in diesem Bereich niedrigere Wärmeverluste bei Zugabe von Dampf. Dieser Effekt wird im Modell nicht abgebildet.

Die Nichtberücksichtigung der lokal sinkenden Wärmeverluste und die in Realität besonders bei niedrigen Π -Werten reduzierten Temperaturpeaks sind eine Erklärung für die geringe Übereinstimmung von Simulations- und Messergebnissen. Für eine weitergehende Untersuchung des Π -Einflusses werden komplexere Modelle benötigt, die Einflüsse von Drall, Rezirkulationszonen, Strahlung, Verlusten etc. berücksichtigen.

In dem detaillierten Vergasermodell wird eine Vielzahl von Modellparametern verwendet, die im Rahmen dieser Arbeit als Messgrößen bestimmt oder angenommen werden. Um eine Abschätzung möglicher Fehlerquellen und eine Aussage zum Einfluss der einzelnen Parameter machen zu können, wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Hierzu werden die Parameter ausgehend von den in Tabelle 7.3 beschriebenen Werten für einen festen Betriebspunkt separat variiert und die Veränderung des C-Umsatzes bestimmt. Als repräsentativer Betriebspunkt wird GSM mit $\lambda = 0,45$ ohne Dampfzugabe gewählt.

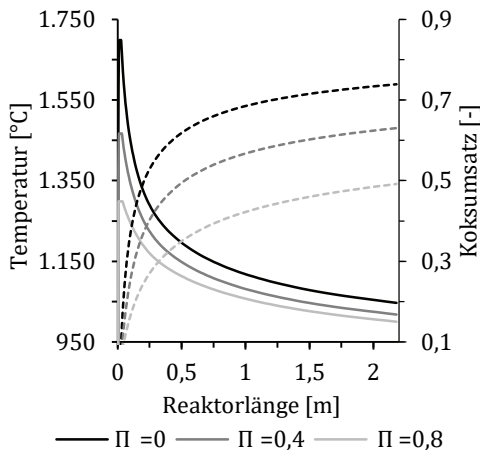


Abbildung 7.12: Simulierter Verlauf von Temperatur (durchgezogene Linie) und Koksumsatz (gestrichelt) entlang der Reaktorlänge für GSM bei Π -Variation und $\lambda = 0,4$

Abbildung 7.13 zeigt das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse. Die beiden oberen Diagramme zeigen den Einfluss der Parameter zur Modellierung der intrinsischen Reaktionsraten. Den größten Einfluss hat hierbei die Aktivierungsenergie der H_2O -Koksreaktion. Bereits ein Fehler von $\pm 10\%$ führt zu einer Abweichung des C-Umsatzes von 0,04-0,06. Eine Unterschätzung der Aktivierungsenergie der CO_2 -Koksreaktion stellt die zweitgrößte Fehlerquelle dar. Ein zu hoher gemessener Wert wirkt sich bei diesem Brennstoff hingegen weniger stark aus, da die CO_2 -Reaktion verglichen mit der H_2O -Reaktion langsam ist und der Koks hauptsächlich mit H_2O reagiert. Abweichungen der Reaktionsordnung und des präexponentiellen Faktors haben einen deutlich geringeren Einfluss auf den C-Umsatz als die Aktivierungsenergien.

In den unteren Diagrammen ist der Einfluss der Modellparameter zur Beschreibung des Partikelverhaltens dargestellt. Diese bestimmen im Wesentlichen die Limitierung durch Porendiffusion. Insgesamt ist die Auswirkung ihrer Variation, verglichen mit den intrinsischen Daten, geringer. Die größten Einflüsse haben die nach der Pyrolyse vorliegende spezifische innere Oberfläche sowie die

Dichte des Pyrolysekokes. Die Variation des Strukturparameters Ψ zur Beschreibung der Oberflächenentwicklung wirkt sich kaum aus, da der verwendete Wert bei GSM sehr gering ist. Für RBK und KOM ist von einer stärkeren Auswirkung auszugehen.

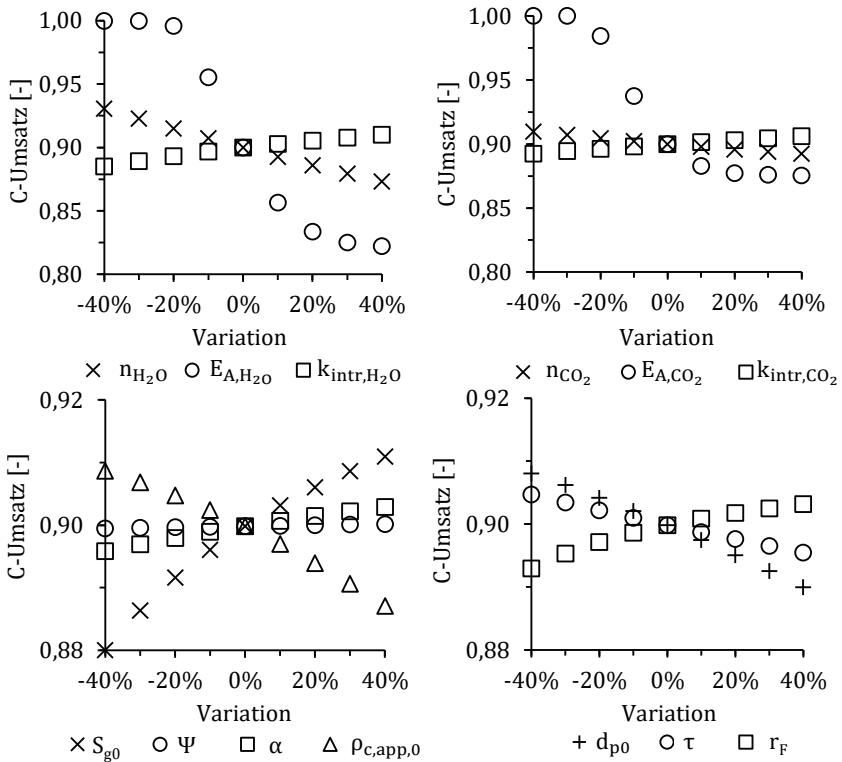


Abbildung 7.13: Sensitivitätsanalyse der Modellparameter des detaillierten Vergasungsmodells für GSM bei $\lambda = 0,45$ in Bezug auf den C-Umsatz

Fazit zum detaillierten Vergasermodell

Das Modell ist durch seinen einfachen Aufbau und die kurze Rechenzeit von wenigen Sekunden ein hilfreiches Werkzeug, um die Auswirkungen wichtiger Betriebsparameter der Vergasung zu bewerten. Das Entwicklungsziel des Modells war ursprünglich die Simulation druckgeladener Sauerstoffvergasung. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass eine sinnvolle Anwendung für die atmosphä-

rische Luftvergasung ebenfalls möglich ist. Eine Einschränkung stellt die Modellierung der Gaszusammensetzung über das GGW der WGS dar, da hiermit das bei niedrigen Temperaturen vorliegende Methan nicht berücksichtigt wird.

In der Simulation werden die Vergasungsvorgänge als Ersatzmodell am Einzelpartikel abgebildet, eine Partikelgrößenverteilung wird nicht berücksichtigt, was eine starke Vereinfachung darstellt. In dieser Arbeit wird zudem mangels detaillierter Messdaten ein sehr vereinfachtes Pyrolyseverhalten angenommen. Aufgrund dieser Einschränkungen kann das gemessene Brennstoffumsatzverhalten des autothermen Vergasungsprozesses über das Modell nicht exakt wiedergegeben werden. Problematisch für die richtige Abbildung der Messdaten ist dabei insbesondere die richtige Berücksichtigung der auftretenden Wärmeverluste. Bei einer für die industrielle Anwendung realistischen Vergaserleistung nehmen die relativen Verluste ab, wodurch die Anwendbarkeit des Modells steigt.

Die Analyse der für die Simulation verwendeten Modellparameter zeigt, dass insbesondere die genaue Bestimmung der intrinsischen Reaktionsdaten großen Einfluss auf die Modellgenauigkeit hat. Die Sensitivität der Modellparameter in Bezug auf den Umsatz hängt dabei auch vom Betriebspunkt ab. Für geringe λ -Werte bzw. Temperaturen dominiert die intrinsische Reaktionsrate, während bei hohen Temperaturen auch der Einfluss der für die Diffusionslimitierung verantwortlichen Submodelle ansteigt.

7.2.3 Optimierung ausgewählter Betriebsparameter

In dem vorhergehenden Abschnitt wird das Simulationsmodell verwendet, um die Simulationsergebnisse mit den gemessenen Daten der autothermen Vergasung zu vergleichen. Die durchgeführten Messungen decken dabei nur einen begrenzten Parameterbereich ab, für den zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse Standardbedingungen verwendet werden. Die Luftzahl als Haupteinflussparameter wird dabei variiert, um einen optimalen Betriebspunkt zu finden. Zusätzlich wird bei einem konstanten λ die Dampfzugabe variiert. Dies führt in der Simulation zu einer Verschlechterung des Prozesses. Eine kombinierte Variation aus λ und Π wird in den Versuchen nicht durchgeführt. Bei den Versuchen wird weiterhin eine konstante Vorheiztemperatur der Reaktionsgase auf 300 °C festgelegt. Durch Mischung mit dem Brennstoff und notwendigen Spülgasen entspricht dies einer mittleren Einlasstemperatur des Gemisches von ca. 80-120 °C abhängig vom Betriebspunkt. Da die Vorheiztemperatur bei der Luftvergasung einen wesentlichen Einfluss auf Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad hat, können

durch entsprechende Optimierung in einer industriellen Anlage diesbezüglich deutlich höhere Werte erreicht werden.

Mit Hilfe des Simulationsmodells wird daher einerseits das Potenzial der kombinierten Variation von Luftzahl und Dampfzugabe sowie der Vorheizung des Reaktionsgemisches analysiert. Die Bewertung erfolgt beispielhaft für den Brennstoff GSM. Abbildung 7.14 zeigt die Ergebnisse der Variation der Dampfzugabe bei einer konstanten Einlasstemperatur des Gemisches von 100 °C bei 3 % Wärmeverlusten und den Geometriedaten des BOOSTER.

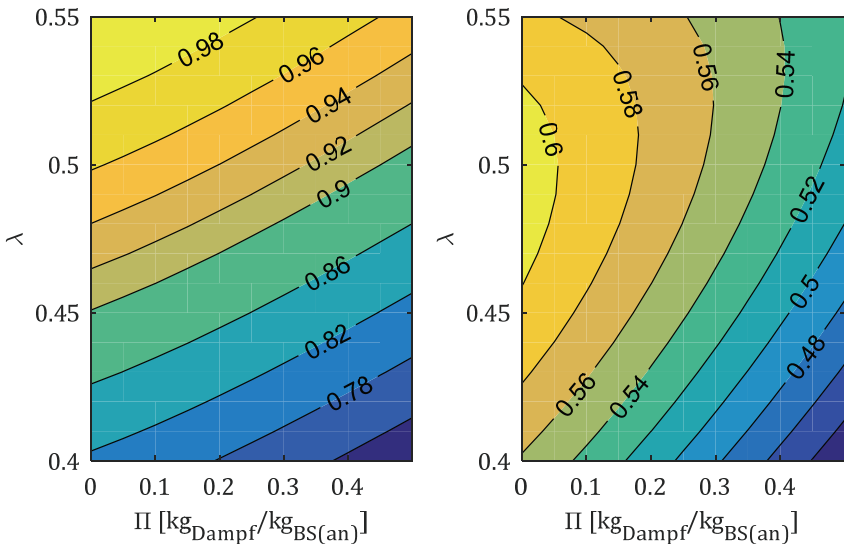


Abbildung 7.14: Einfluss der kombinierten Variation von λ und Π auf den simulierten C-Umsatz (links) und Kaltgaswirkungsgrad (rechts) für GSM bei 100 °C Einlasstemperatur

Trotz des geringen Feuchtegehalts im Brennstoff führt die Dampfzugabe in jedem Fall zu einem sinkenden Umsatz und einer Absenkung des Kaltgaswirkungsgrades. Für jeweils einen konstanten Wert der Dampfzugabe verschiebt sich der Bestpunkt in Bezug auf den KGW mit Π -Erhöhung hin zu höheren λ . Soll in einer Anwendung zum Beispiel die Gaszusammensetzung gezielt durch die Zugabe von Dampf beeinflusst werden, ist dieser Zusammenhang zu berücksichtigen. Der abnehmende KGW bei Π -Erhöhung resultiert im Wesentlichen aus der Verschlechterung des C-Umsatzes. Bei Anpassung des Modells zur Berücksich-

tigung der in Abschnitt 7.2.2 diskutierten Einflüsse der Dampfzugabe, ist zu erwarten, dass sich ein in Bezug auf den KGW optimales $\lambda > 0$ in Abhängigkeit von λ ergibt.

Der Einfluss der Einlasstemperatur ist in Abbildung 7.15 dargestellt. Für die Simulation werden 3 % Wärmeverluste und Vergasung mit Luft berücksichtigt. Ansonsten entsprechen die Randbedingungen den bisherigen Standardbedingungen. Die Erhöhung der Einlasstemperatur führt zu einem ansteigenden C-Umsatz, da die Temperatur im Flammenbereich angehoben wird. Der KGW kann dadurch deutlich verbessert werden. Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich der optimale Betriebspunkt in Richtung kleinerer λ -Werte. Bei gleichzeitig hohen Werten von λ und der Einlasstemperatur verlaufen die Kurven des KGW annähernd horizontal. In diesem Bereich lässt sich über die weitere Erhöhung der Einlasstemperatur keine Umsatzsteigerung erreichen.

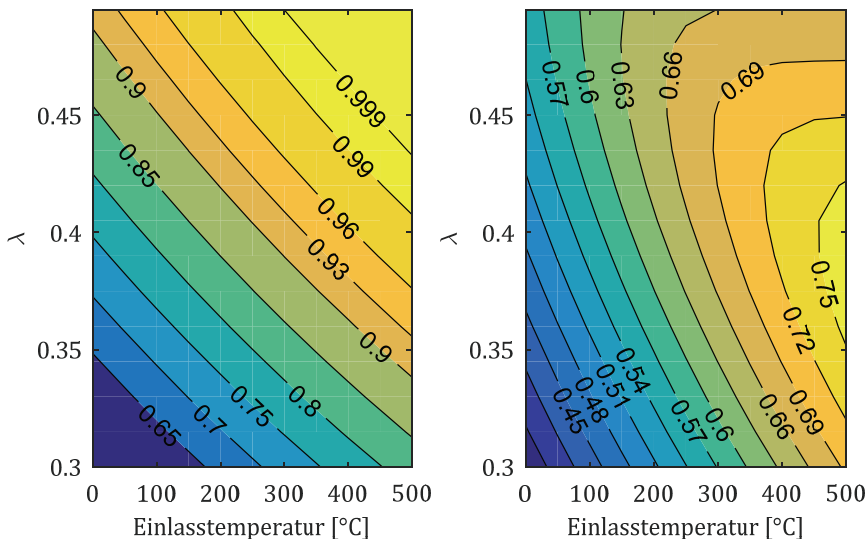


Abbildung 7.15: Einfluss der kombinierten Variation von λ und der Gemisch-Einlasstemperatur auf den simulierten C-Umsatz (links) und Kaltgaswirkungsgrad (rechts) für GSM ohne Dampfzugabe

Der maximale simulierte KGW bei 500 °C Einlasstemperatur beträgt 76,5 % und liegt damit höher als die bei Luftvergasung realistisch erreichbaren Werte, siehe Tabelle 2.6. Der Grund ist, dass eine Gemisch-Einlasstemperatur von 500 °C in der Praxis kaum erreichbar ist. Die Aufheizung erfolgt hauptsächlich über die

zugeführte Luft, während der Brennstoff nur bedingt vorgewärmt werden kann, da eine beginnende Pyrolyse verhindert werden muss. Es wird daher von einer realistisch erreichbaren Einlasstemperatur von ca. 300 °C ausgegangen. Dadurch ergibt sich für GSM ein KGW von maximal 69 %. Eine weitere Steigerung kann über die Minimierung der thermischen Verluste erreicht werden.

8 Zusammenfassung und weiterer Forschungsbedarf

Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt auf der experimentellen Untersuchung der Flugstromvergasung staubförmiger, biogener Brennstoffe mit Luft als Vergasungsmedium. Hierzu wurden verschiedene Brennstoffe hinsichtlich ihres Vergasungsverhaltens unter Laborbedingungen und im autothermen Vergasungsprozess untersucht. Als Ergebnisse wurden Daten zu Partikelverhalten, Reaktionskinetik und Gaszusammensetzung gewonnen. Die Messergebnisse wurden anschließend mit einfachen Simulationsmodellen verglichen, woraus Ansätze zur Prozessoptimierung abgeleitet wurden. Außerdem wurden die Teerentstehung und -zusammensetzung experimentell in Abhängigkeit einzelner Prozessgrößen untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse werden im Folgenden zusammengefasst, worauf aufbauend Empfehlungen für zukünftige Arbeiten gegeben werden.

8.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

8.1.1 Experimentelle Untersuchung des Vergasungsverhaltens

Zur Untersuchung des Vergasungsverhaltens im Flugstrom wurden Koksproben aus einem elektrisch beheizten Flugstromreaktor (BabiTER) und einem autothermen Flugstromvergaser (BOOSTER) entnommen und untersucht. Als Vergasungsmedium wurde Luft, für die Pyrolyseversuche wurde Stickstoff verwendet. In grundlegenden Versuchen wurde der Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Stöchiometrie getrennt voneinander untersucht. Das Partikelverhalten wurde anhand der Dichte- und Oberflächenentwicklung mit fortschreitendem Umsatz ausgewertet. Für die Flugstromvergasung repräsentative Pyrolysekokse wurden in der TGA hinsichtlich ihres intrinsischen Vergasungsverhaltens unter O₂-, CO₂- und H₂O-Atmosphäre untersucht. Die Versuche am autothermen Vergaser unterschieden sich zu den grundlegenden Versuchen am BabiTER durch die Abhängigkeit der Prozesstemperatur von den Brennstoffeigenschaften.

ten und der Stöchiometrie. Dadurch wurden Messdaten unter mit der industriellen Vergasung vergleichbaren Reaktionsbedingungen für die Validierung von Simulationsmodellen gewonnen.

BabiTER-Versuche

Die BabiTER-Versuche wurden bei 900-1.300 °C mit Verweilzeiten von 0,5 und 1 s durchgeführt, wobei als Brennstoffe zwei HTC-Kohlen (GSM und BUC) und eine Braunkohle (RBK) verwendet wurden. Für die Vergasungsversuche wurde außerdem λ im Bereich 0,3-0,5 variiert. Die Temperatur hatte den größten Einfluss auf den Umsatz und die Gaszusammensetzung, λ hatte nur einen geringen Einfluss. Aufgrund der geringen Verweilzeiten konnte kein vollständiger Umsatz erreicht werden, der maximal erreichte C-Umsatz lag zwischen 0,7-0,9. Die gemessenen DFT-Koksflächen lagen zwischen 300-900 m²/g. Eine hohe Temperatur führte zu steigenden Oberflächen, was auf die ansteigende Aufheizrate zurückgeführt werden kann. GSM erreichte vergleichbar hohe Oberflächen wie RBK. Bei 900 °C waren die entwickelten Oberflächen deutlich niedriger als bei höheren Temperaturen, die so erzeugten Kokse sind daher als nicht repräsentativ für die Flugstromvergasung anzusehen.

TGA-Versuche

Für die TGA-Versuche wurden daher Kokse aus Pyrolyseversuchen bei 1.100 °C verwendet. Die Versuche wurden bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, um einen Einfluss von Diffusionslimitierungen auszuschließen. Es wurden intrinsische Daten gewonnen und über einen Arrhenius-Ansatz n -ter Ordnung zur Berücksichtigung von Partialdruck- und Temperatureinfluss ausgewertet. Dafür wurden die O₂-, CO₂- und H₂O-Koksreaktionen getrennt bei Partialdrücken im Bereich 0,05-0,2 bar untersucht.

Die gemessenen Aktivierungsenergien lagen für H₂O zwischen 211-215 kJ/mol, für CO₂ zwischen 174-195 kJ/mol und für O₂ zwischen 118-130 kJ/mol. In CO₂-Atmosphäre waren die Reaktionsordnungen mit Werten zwischen 0,27-0,34 niedriger als die in H₂O mit Werten zwischen 0,4-0,55. Die Werte sind vergleichbar mit Literaturwerten von Koksen nach vergleichbarer thermischer Behandlung. Mit H₂O lief der Koksumsatz für die getesteten Brennstoffe wesentlich schneller ab als mit CO₂, daher ist diese Reaktion für die Vergasung entscheidend. Die gemessene Reaktivität der drei untersuchten Brennstoffe nimmt unabhängig von der Reaktion in der Reihenfolge RBK > GSM > BUC ab. Dies wurde auf den katalytischen Ascheinfluss zurückgeführt, der anhand des Alkalienindex bewertet wurde.

BOOSTER-Versuche

Neben den am BabiTER verwendeten Brennstoffen wurden am BOOSTER zwei weitere HTC-Kohlen und eine Rohbiomasse vergast. Als Hauptprozessgröße wurde λ im Bereich zwischen 0,3-0,6 variiert. Der Einfluss von λ wurde hinsichtlich der Auswirkungen auf die Temperatur, den Umsatz und die Gaszusammensetzung untersucht. Die erreichten Heizwerte des trockenen Produktgases lagen im Bereich von $4,5 \text{ MJ/Nm}^3$, wobei CO den Hauptenergieinhalt darstellte. Bei niedrigen λ -Werten wurden CH_4 -Gehalte, die aus der Pyrolyse stammen und nicht vollständig umgesetzt wurden, von bis zu 3 Vol.-% gemessen. Der höchste CH_4 -Gehalt wurde bei der Vergasung von roher Biomasse erreicht.

Die BOOSTER-Versuche wurden sowohl über die Ash-Tracer-Methode (ATM) als auch über eine N_2 -Tracer-Methode (GTM) hinsichtlich des C-Umsatzes und des Kaltgaswirkungsgrades ausgewertet. Die Fehleranalyse zeigt dabei eine theoretisch höhere Genauigkeit der ATM, hierbei wird allerdings der Einfluss einer möglichen Ascheverflüchtigung nicht berücksichtigt. Letzteres sowie Einflüsse der Probenahme führten abhängig vom Brennstoff teilweise zu unplausiblen Ergebnissen der ATM. Daher wurde die GTM für die Prozessbewertung verwendet. Die gesammelten Koksproben wurden über die ATM ausgewertet. Bei hohen λ -Werten konnten für alle Brennstoffe fast vollständige Umsätze erreicht werden. Die maximalen Kaltgaswirkungsgrade lagen zwischen 55-65 %, wobei der optimale λ -Wert zwischen 0,4-0,6 lag. Der Kaltgaswirkungsgrad war dabei stark vom erreichten C-Umsatz abhängig. Bei RBK, GSM und BUC wurde neben der λ -Variation auch der Einfluss der Zugabe von Wasserdampf in den Prozess untersucht. Diese führte zu einer abnehmenden Temperatur und einem ansteigenden H_2/CO -Verhältnis bei gleichzeitiger Abnahme des CO/CO_2 -Verhältnisses. Sowohl der Umsatz als auch der Kaltgaswirkungsgrad konnten durch die Zugabe einer begrenzten Menge Dampf gesteigert werden.

8.1.2 Teerentwicklung

Die Teerbeladung des Produktgases und die Teerzusammensetzung wurden mittels SPA-Probenahme und Analyse im GC-FID untersucht. Die Teerspezies wurden nach dem ECN-Klassensystem zusammengefasst und Einflüsse von Brennstoff, Temperatur und Stöchiometrie untersucht. Es wurden überwiegend Teere der Klasse 4 (hauptsächlich Naphthalin) gemessen. Die identifizierten Teerspezies waren tertiäre Teere, also (Poly-)Aromaten und Rekombinationsteere. Teerfraktionen als Bestandteile der Brennstoffstruktur (primäre und se-

kundäre Teere) wurden hingegen nicht gefunden. Der Haupteinfluss auf die Teerbelastung war die Vergasungstemperatur. Während bei 900 °C noch Teerbelastungen von über 1 g/Nm³ vorlagen, lag der Wert bei 1.300 °C unterhalb von 0,2 g/Nm³. Die Minderung resultierte hauptsächlich aus der thermischen Umsetzung der aromatischen Komponenten. Im autothermen Prozess wurden noch geringere Teergehalte im Bereich zwischen 0-0,2 g/Nm³ erreicht. Sehr hohe Aschegehalte im Brennstoff von bis zu 40 Ma.-% und die dadurch geringeren erreichten Temperaturen führten allerdings ebenfalls zu Teergehalten von bis zu 1 g/Nm³. Die Teertaupunkte lagen unterhalb von 60 °C, bei den meisten Versuchen sogar unterhalb von 15 °C. Damit stellt die Teerbelastung des Produktgases z. B. für die Anwendung im Gasmotor kein technisches Problem dar.

8.1.3 Modellierung und Simulation

Die Messergebnisse zum Partikelverhalten in BabiTER und BOOSTER wurden mit einfachen Modellansätzen verglichen und deren Anwendbarkeit für die vorliegenden Reaktionsbedingungen und Brennstoffe untersucht. Die so gewonnenen Modellparameter wurden in einfachen 1D-Simulationsmodellen verwendet, um den autothermen Vergasungsprozess abzubilden.

Partikelverhalten

Für die Modellierung der Oberflächenentwicklung in Abhängigkeit des Umsatzes wurde das random pore model (RPM) verwendet. Dabei zeigte sich, dass das Modell die Oberflächenentwicklung der Kokse gut abbildet. Die gemessenen Koksoberflächen der autothermen Versuche waren wesentlich geringer als die Oberflächen der BabiTER-Kokse bei 1.100-1.300 °C und zeigten einen abweichenden Umsatzverlauf. Als Grund dafür wurden die höheren erreichten Verweilzeiten im BOOSTER vermutet. Die Dichteentwicklung des Kokses mit dem Umsatz wurde über einen einfachen Potenzansatz modelliert. Die Ergebnisse unterscheiden sich ebenfalls stark zwischen BabiTER- und BOOSTER-Koksen.

Die Dichteverläufe deuten darauf hin, dass bei autothermen Bedingungen im Gegensatz zum BabiTER der Koksumsatz hauptsächlich unter Regime II-Bedingungen erfolgte. Für Brennstoffe, mit denen nur niedrige Temperaturen erreicht wurden, ändern sich die Reaktionsbedingungen zunehmend in Richtung rein chemischer Limitierung. Die gemessenen Partikelgrößen zeigen eine annähernd konstante Verteilung mit steigendem Umsatz bzw. bei überwiegender Reaktion des Feinanteils sogar einen Anstieg des mittleren Durchmessers. Ein unter Verbrennungsbedingungen häufig beobachteter abnehmender Durchmesser, der

auf einen großen Einfluss von Diffusionslimitierung in der Grenzschicht hindeutet, wurde nicht gemessen.

Simulation der autothermen Vergasung

Die gewonnenen Messdaten der autothermen Vergasung wurden mit einem empirischen und einem detaillierten kinetischen 1D-Vergasermodell verglichen. Bei letzterem wurden die gemessenen Daten zu Vergasungskinetik und Partikelverhalten aus den grundlegenden Untersuchungen vorgegeben. Die Kinetikparameter des empirischen Modells wurden auf die experimentellen Daten angepasst. Dadurch konnte mit dem empirischen Modell der erreichte Umsatz bei λ -Variation für alle Brennstoffe sehr gut abgebildet werden. Die beobachteten Aktivierungsenergien lagen zwischen 75,8-145,7 kJ/mol. Hieraus ließen sich Rückschlüsse über die Reaktionsbedingungen ziehen, die gut mit den Beobachtungen aus der Dichteentwicklung übereinstimmen.

Beim detaillierten Kinetikmodell war die Übereinstimmung mit den Messdaten geringer, was vor allem auf eine ungenaue Berücksichtigung der in Realität auftretenden Wärmeverluste zurückzuführen ist. Mit dem Modell wurde ein starker Einfluss der Porendiffusion im Flammenbereich analysiert. Bei beiden Modellen wurde die Gaszusammensetzung über das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion angenommen. Diese Annahme ist in guter Übereinstimmung mit den Messdaten, führte bei niedrigen λ jedoch durch die Nichtberücksichtigung von CH_4 zu größeren Abweichungen besonders bei H_2 .

Der sich bei den Messungen positiv auf Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad auswirkende Einfluss der Dampfzugabe konnte weder mit dem empirischen, noch mit dem detaillierten Modell wiedergegeben werden. Eine Sensitivitätsanalyse der Parameter des detaillierten Modells zeigte, dass das Untermodell zur intrinsischen Koksreaktion, insbesondere mit H_2O , den größten Einfluss auf die Modellgenauigkeit hat.

Mit dem detaillierten Modell wurden anhand von GSM für die BOOSTER-Geometrie Optimierungsrechnungen durch kombinierte Variation einzelner Betriebsparameter durchgeführt. Die dabei angenommenen Wärmeverluste über die Reaktorwand von 3 % sind repräsentativ für einen dezentralen Vergaser mit etwa 5-10 MW Brennstoffleistung. Es zeigte sich, dass durch entsprechend hohe Luftvorheizung theoretisch ein KGW von über 76 % möglich ist. Berücksichtigt man in Hinsicht auf eine großtechnische Umsetzung die Einsatzbereiche herkömmlicher Wärmetauscher zur Wärmerückgewinnung der Luftvorheizung aus dem Produktgas, reduziert sich der erreichbare KGW auf etwa 69 %. Dieser

wird für GSM bei $\lambda \approx 0,45$ erreicht. Bei hochreaktiven Brennstoffen kann davon ausgegangen werden, dass bereits bei niedrigeren λ ein vollständiger Umsatz erreicht wird, wodurch prinzipiell ein höherer KGW möglich wird. Durch eine Verringerung der spezifischen Verluste, z. B. durch Erhöhung der Brennstoffleistung, sowie längere Verweilzeiten, ist ein KGW von 75 % realistisch.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass mit den verwendeten 1D-Vergasermode-llen eine sinnvolle Simulation der Luftvergasung im Flugstrom möglich ist. Die Modelle bilden Einflüsse der Vergasergeometrie, der wesentlichen Betriebsparameter sowie der Brennstoffeigenschaften ab und ermöglichen eine grundsätzliche Dimensionierung des Vergasers. Hinsichtlich der detaillierten Gestaltung des Brennraums und der Abbildung von Einflüssen der Brenner- bzw. Flammgeometrie sind sie hingegen nur begrenzt aussagefähig.

8.2 Weiterer Forschungsbedarf

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit war die Konzeption, der Aufbau und die Inbetriebnahme eines autothermen Flugstromvergasers. Im Rahmen der Dissertation konnte hiermit nur ein begrenzter Versuchsplan durchgeführt werden. Im Folgenden werden aus den hierbei gewonnenen Erkenntnissen Empfehlungen für zukünftige Forschungsarbeiten abgeleitet.

8.2.1 Experimentelle Arbeiten

Versuchsbetrieb

Der Temperaturbereich zwischen 900-1.100 °C und die entsprechenden Aufheizraten führten am BabiTER zu einem anderen Partikelverhalten als bei den autothermen Versuchen. Bei den Vergasungsversuchen wurde dabei teilweise noch ein Einfluss der unvollständigen Flüchtigenfreisetzung festgestellt. Auch für Versuche zur Luftvergasung sollten daher höhere Temperaturen gewählt werden. Um den Einfluss von Pyrolyse und Vergasung getrennt untersuchen zu können, wären Flugstromversuche mit Pyrolysekoks sinnvoll. Für zukünftige Arbeiten sollten am BabiTER außerdem die erreichbaren Verweilzeiten erhöht werden, um höhere Koksumsätze zu erreichen.

Im Rahmen der Arbeit wurde festgestellt, dass besonders bei biogenen Brennstoffen im Produktgas ein relevanter Anteil CH_4 vorliegt. Um dies zu berücksichtigen, sollten sowohl die Freisetzung von CH_4 aus dem Brennstoff als auch die

anschließende Umwandlung untersucht werden. Zur Untersuchung der Umwandlung können beispielsweise Messungen der Gas-Gas-Reaktionen nach verschiedenen Verweilzeiten erfolgen.

Zukünftige Versuche am BOOSTER sollten bei höheren Brennstoffleistungen erfolgen, um den Einfluss thermischer Verluste zu reduzieren. Dadurch könnte auf die zusätzliche Beheizung des Reaktors verzichtet werden. Die Anlage ist für einen Betrieb mit bis zu 5 bar_g ausgelegt. Durch Erhöhung des Drucks kann die Leistung ohne Verweilzeitverringerung erhöht werden. Bei Vergasung mit Luft hat die Luftvorheizung einen großen Einfluss auf den erreichbaren Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad. Die Lufttemperatur sollte zukünftig deutlich gesteigert werden. Weiterhin sollte die Entnahme von Gas- und Partikelproben auf verschiedenen Reaktorhöhen erfolgen, um die Umsatzentwicklung unabhängig von λ untersuchen zu können. Die zusätzliche Dampfzugabe sollte bei unterschiedlichen λ untersucht werden.

Alle Versuche wurden mit der Partikelgrößenverteilung der Brennstoffe wie geliefert durchgeführt. Dadurch konnten keine Aussagen über das Verhalten einzelner Partikelfractionen getroffen werden. Um diesen Einfluss messen zu können, wären Vergasungsversuche mit unterschiedlichen Partikelgrößen erforderlich.

Messtechnik

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Temperaturmessungen an der Reaktorinnenwand, wobei die Thermoelemente einem großen Einfluss der Flammenstrahlung und Ausmauerung unterliegen. Zum Vergleich mit Simulationsergebnissen sollten Temperaturmessungen im Gas auf verschiedenen Reaktorhöhen erfolgen, z. B. mittels Absaugpyrometer oder optischer Messverfahren.

Die verwendete Teermesstechnik (SPA-Methode) erfasst hochflüchtige Teere (z. B. BTX), die bei der Flugstromvergasung erwartet werden können, nur ungenügend. Um diese messen zu können, sollten ergänzend andere Messverfahren verwendet werden. Bei der verwendeten Methode häufig auftretende GC-Signale mit signifikantem Ausschlag, die bisher nicht identifiziert wurden, sollten einer Spezies zugeordnet und entsprechend kalibriert werden. Hierzu kann zum Beispiel die Methode des Kováts Retentionsindex angewandt werden [175,176]. Die Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sollten durch Mehrfachmessungen systematisch bewertet werden.

Zur Auswertung des Brennstoffumsatzes wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Die Anwendbarkeit der ATM sollte insbesondere für Biomassen

überprüft werden. Hierzu sollte das Verflüchtigungsverhalten der Asche untersucht und dessen Einfluss auf die Genauigkeit der Methode berücksichtigt werden. Für die GTM sollte die Genauigkeit durch eine verbesserte Messung der ein- und ausströmenden Gasmengen erhöht werden.

Für die technische Anwendung des erzeugten Produktgases spielen neben der Hauptgaszusammensetzung und den Teeren auch weitere Spurenstoffe eine große Rolle. Für die gasmotorische Nutzung ist insbesondere die Gasbeladung mit Ammoniak (NH_3) und Schwefelwasserstoff (H_2S) relevant, die zukünftig gemessen werden sollte.

8.2.2 Modellierung der autothermen Vergasung

Für die in dieser Arbeit verwendeten Modellierungsansätze wurden aufgrund mangelnder Messdaten starke Vereinfachungen angenommen. Für eine Verbesserung der Simulationsergebnisse sollten insbesondere die Flüchtigenausbeute und -kinetik abhängig von Brennstoff, Temperatur und Aufheizrate modelliert werden. Die Annahmen bezüglich Partikelmorphologie und Porenstruktur sollten durch Analysen überprüft und gegebenenfalls angepasst werden. Neben den Vergasungsreaktionen, sollten auch die Flüchtigen- und Koksreaktionen mit O_2 sowie der Einfluss der CH_4 -Kinetik berücksichtigt werden.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen abhängig vom Partikeldurchmesser abzubilden, sollte eine Partikelgrößenverteilung berücksichtigt werden. Auftretende Verluste sollten abhängig vom Betriebspunkt und der Reaktorposition modelliert werden, da die Annahme eines konstanten Verlustwertes die Realität nicht widerspiegelt. Unter Berücksichtigung dieser Einflüsse sollte eine Bewertung des Potenzials der Dampfzugabe hinsichtlich der erreichbaren Umsätze und Wirkungsgrade erfolgen. Zur Berücksichtigung der genannten Verbesserungsvorschläge werden 2D/3D-Modelle (CFD) benötigt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Spliethoff, *Power generation from solid fuels*, Power systems, Springer, Heidelberg **2010**.
- [2] IPCC, *Climate change 2013: The physical science basis*, Intergovernmental Panel on Climate Change, New York **2013**.
- [3] Europäische Kommission, *Energie 2020*, Brüssel **2010**.
- [4] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2015*, OECD, Paris **2015**.
- [5] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2011*, OECD, Paris **2011**.
- [6] Umweltbundesamt, *Daten zur Umwelt 2015* **2015**.
- [7] A. Buttler, F. Dinkel, S. Franz, H. Spliethoff. Variability of wind and solar power – An assessment of the current situation in the European Union based on the year 2014, *Energy* **2016** 106, 147–161. DOI: 10.1016/j.energy.2016.03.041.
- [8] BMWi, *Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland* **2016**.
- [9] J. Karl, *Dezentrale Energiesysteme: Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*, 2nd ed., Oldenbourg, München **2006**.
- [10] C. Higman, M. van der Burgt, *Gasification*, 2nd ed., Elsevier/GPP Gulf Professional Pub., Amsterdam **2008**.
- [11] A.V. Bridgwater. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *Fuel* **1995** 74 (5), 631–653. DOI: 10.1016/0016-2361(95)00001-L.
- [12] M. Mayerhofer, *Teerentstehung und Teerminderung bei allothermer Wirbelschichtvergasung*, 1st ed., Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme, Verl. Dr. Hut, München **2014**.
- [13] B. Erlach, B. Harder, G. Tsatsaronis. Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture, *Energy* **2012** 45 (1), 329–338. DOI: 10.1016/j.energy.2012.01.057.

- [14] A. Tremel, D. Becherer, S. Fendt, M. Gaderer, H. Spliethoff. Performance of entrained flow and fluidised bed biomass gasifiers on different scales, *Energy Conversion and Management* **2013** 69, 95–106. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.02.001.
- [15] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse*, Springer, Berlin **2016**.
- [16] A. Brosowski, P. Adler, G. Erdmann, D. Thrän, U. Mantau, C. Blanke, *Biomassepotenziale von Rest- und Abfallstoffen: Status quo in Deutschland*, Schriftenreihe nachwachsende Rohstoffe, Vol.36, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig **2015**.
- [17] J. Mühlenhoff, *Reststoffe für Bioenergie nutzen: Potenziale, Mobilisierung und Umweltbilanz*, Renew's Spezial, Zentral- und Landesbibliothek Berlin; ZLB. Senatsbibliothek, Berlin **2013**.
- [18] D. Nhuchhen, P. Basu, B. Acharya. A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction, *IJREB* **2014**, 1–56. DOI: 10.5171/2014.506376.
- [19] P. Basu, *Biomass Gasification: Practical Design and Theory*, Academic Press **2013**.
- [20] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel* **2012** 94, 1–33. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.
- [21] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel* **2010** 89 (5), 913–933. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [22] F. Bergius, *Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*, Knapp, Halle a. S **1913**.
- [23] A. Funke. Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse - Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme. *Dissertation*, TU Berlin, Berlin **2012**.
- [24] A. Funke, F. Ziegler. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2010** (4), 160–177.
- [25] D.S. Gunarathne, A. Mueller, S. Fleck, T. Kolb, J.K. Chmielewski, W. Yang, W. Blasiak. Gasification Characteristics of Hydrothermal Carbonized Biomass in an Updraft Pilot-Scale Gasifier, *Energy Fuels* **2014** 28 (3), 1992–2002. DOI: 10.1021/ef402342e.
- [26] Y. Lin, X. Ma, X. Peng, Z. Yu, S. Fang, Y. Lin, Y. Fan. Combustion, pyrolysis and char CO₂-gasification characteristics of hydrothermal carbonization

- solid fuel from municipal solid wastes, *Fuel* **2016** *181*, 905–915. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.05.031.
- [27] M.-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti. Back in the black, *New J. Chem.* **2007** *31* (6), 787. DOI: 10.1039/b616045j.
- [28] U. Oden. Über die Nassverkohlung des Torfes, *Brennstoff-Chemie* **1924** (5), 249–253.
- [29] Terres. Über die Entwässerung und Veredlung von Rohrtorf und Rohbraunkohle, *Brennstoff-Chemie* **1952** (33), 1–36.
- [30] S. Sunner, I. Wadsö, *Measurements on heat effects accompanying the wet carbonization of peat in the temperature range 20 to 220 degrees C*, Swedish contribution, Vol.13, Royal Swedish Acad. of Engineering Sciences, Stockholm **1961**.
- [31] E. Leibnitz, H.G. Könecke, M. Schröter. Zur Kenntnis der Druckinkohlung von Braunkohlen in Gegenwart von Wasser, *IV. Journal for Praktische Chemie* **1958** *6*, 18–24. DOI: 10.1002/prac.19580060106.
- [32] H.-G. Ramke, D. Blöshe, H.-J. Lehmann, J. Fettig, in *22. Kasseler Abfall- und Bioenergieforum: Bio- und Sekundärrohstoffverwertung* (Eds: K. Wiemer, M. Kern) **2010**.
- [33] A. Funke, F. Ziegler. Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass, *Bioresource Technology* **2011** *102* (16), 7595–7598. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.016.
- [34] M. Escala, T. Zumbühl, C. Koller, R. Junge, R. Krebs. Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale, *Energy Fuels* **2013** *27* (1), 454–460. DOI: 10.1021/ef3015266.
- [35] M.M. Titirici, A. Thomas, S.-H. Yu, J.-O. Müller, M. Antonietti. A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization, *Chem. Mater.* **2007** *19* (17), 4205–4212. DOI: 10.1021/cm0707408.
- [36] A.M. Smith, S. Singh, A.B. Ross. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass, *Fuel* **2016** *169*, 135–145. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.12.006.
- [37] M.T. Reza, J.G. Lynam, M.H. Uddin, C.J. Coronella. Hydrothermal carbonization, *Biomass and Bioenergy* **2013** *49*, 86–94. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.12.004.

- [38] H.S. Kambo, A. Dutta. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization, *Applied Energy* **2014** *135*, 182–191. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.08.094.
- [39] H.-G. Ramke, D. Blöhse, H.-J. Lehmann, M. Antonietti, J. Fettig, *Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch Hydrothermale Carbonisierung*, Höxter **2010**.
- [40] M. Pala, I.C. Kantarli, H.B. Buyukisik, J. Yanik. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: a comparative evaluation, *Biore-source technology* **2014** *161*, 255–262. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.03.052.
- [41] A. Tremel, J. Stemann, M. Herrmann, B. Erlach, H. Spliethoff. Entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization, *Fuel* **2012** *102*, 396–403. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.05.024.
- [42] J. Stemann, A. Putschew, F. Ziegler. Hydrothermal carbonization: process water characterization and effects of water recirculation, *Bioresource technology* **2013** *143*, 139–146. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.098.
- [43] R. Becker, U. Dorgerloh, E. Paulke, J. Mumme, I. Nehls. Hydrothermal Carbonization of Biomass, *Chem. Eng. Technol.* **2014** *37* (3), 511–518. DOI: 10.1002/ceat.201300401.
- [44] A.V. Bridgwater. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy* **2012** *38*, 68–94. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [45] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J. Janssen. More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy* **2006** *31* (15), 3458–3470. DOI: 10.1016/j.energy.2006.03.008.
- [46] P. Bergman, A.R. Boersma, R. Zwart, J. Kiel, *Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations "BIOCOAL"*. Report no. ECN-C-05-013 **2005**.
- [47] L.S. Esteban, J.E. Carrasco. Evaluation of different strategies for pulverization of forest biomasses, *Powder Technology* **2006** *166* (3), 139–151. DOI: 10.1016/j.powtec.2006.05.018.
- [48] C. Higman. State of the Gasification Industry: Worldwide Gasification and Syngas Databases 2016 Update, presented at Gasification & Syngas Technologies Conference, Vancouver **2016**.
- [49] A.F. Kirkels, G.P. Verbong. Biomass gasification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011** *15* (1), 471–481. DOI: 10.1016/j.rser.2010.09.046.

- [50] C. Higman, S. Tam. Advances in coal gasification, hydrogenation, and gas treating for the production of chemicals and fuels, *Chemical reviews* **2014** *114* (3), 1673–1708. DOI: 10.1021/cr400202m.
- [51] L. Briesemeister, A. Geißler, S. Halama, S. Herrmann, U. Kleinhans, M. Steibel, M. Ulbrich, A.W. Scaroni, M.R. Khan, S. Eser, L.R. Radovic. Coal Pyrolysis, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2016*.
- [52] A. Tremel, *Reaction kinetics of solid fuels during entrained flow gasification*. Dissertation, 1st ed., Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme, Technische Universität München, Verl. Dr. Hut, München **2013**.
- [53] S. Kaneko, T. Furuya, S. Uchida, A. Hashimoto, T. Kimishiro. Current Status on Development of Air Blown Two-Stage Entrained Flow Coal Gasifier, *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review* **1996** *33* (3), 110–114.
- [54] X. Guo, Z. Dai, X. Gong, X. Chen, H. Liu, F. Wang, Z. Yu. Performance of an entrained-flow gasification technology of pulverized coal in pilot-scale plant, *Fuel Processing Technology* **2007** *88* (5), 451–459. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.11.010.
- [55] R. Rauch, H. Hofbauer, in *Luftreinhaltung und Explosionsschutz bei Holzfeuerungen und Stand der Technik der Holzvergasung* (Ed: T. Nussbaurmer), Energieschweiz, [S.l.] **2002**.
- [56] N. Kobayashi, M. Tanaka, G. Piao, J. Kobayashi, S. Hatano, Y. Itaya, S. Mori. High temperature air-blown woody biomass gasification model for the estimation of an entrained down-flow gasifier, *Waste Management* **2009** *29* (1), 245–251. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.04.014.
- [57] W. Doherty, A. Reynolds, D. Kennedy. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation, *Biomass and Bioenergy* **2009** *33* (9), 1158–1167. DOI: 10.1016/j.biombioe.2009.05.004.
- [58] C. Pian, K. Yoshikawa. Development of a high-temperature air-blown gasification system, *Bioresource Technology* **2001** *2001* (79), 231–241.
- [59] X. Guo, B. Xiao, S. Liu, Z. Hu, S. Luo, M. He. An experimental study on air gasification of biomass micron fuel (BMF) in a cyclone gasifier, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009** *34* (3), 1265–1269. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.107.
- [60] P.-w. He, S.-y. Luo, G. Cheng, B. Xiao, L. Cai, J.-b. Wang. Gasification of biomass char with air-steam in a cyclone furnace, *Renewable Energy* **2012** *37* (1), 398–402. DOI: 10.1016/j.renene.2011.07.001.
- [61] S. Sun, Y. Zhao, H. Tian, F. Ling, F. Su. Experimental study on cyclone air gasification of wood powder, *Bioresource technology* **2009** *100* (17), 4047–4049. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.01.031.

- [62] S. Sun, Y. Zhao, F. Ling, F. Su. Experimental research on air staged cyclone gasification of rice husk, *Fuel Processing Technology* **2009** 90 (4), 465–471. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.02.003.
- [63] J. Dai, H. Cui, J.R. Grace. Biomass feeding for thermochemical reactors, *Progress in energy and combustion science* **2012** 38 (5), 716–736. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.04.002.
- [64] M. Weber, *Strömungsfördertechnik*, Buchreihe Fördern und Heben, Krausskopf, Mainz **1974**.
- [65] X. Cong, X. Guo, X. Gong, H. Lu, W. Dong. Experimental research of flow patterns and pressure signals in horizontal dense phase pneumatic conveying of pulverized coal, *Powder Technology* **2011** 208 (3), 600–609. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.12.027.
- [66] M. Schingnitz, M. Jänig, F. Mehlhose, T. Metz, G. Schuld. *DE102011083850 A1*.
- [67] X. Cong, X. Guo, X. Gong, H. Lu, K. Liu, H. Qi. Investigations of pulverized coal pneumatic conveying using CO₂ and air, *Powder Technology* **2012** 219, 135–142. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.12.029.
- [68] X. Cong, X. Guo, H. Lu, X. Gong, K. Liu, X. Sun, K. Xie. Flow patterns of pulverized coal pneumatic conveying and time-series analysis of pressure fluctuations, *Chemical Engineering Science* **2013** 101, 303–314. DOI: 10.1016/j.ces.2013.05.058.
- [69] C. He, X. Chen, J. Wang, H. Ni, Y. Xu, H. Zhou, Y. Xiong, X. Shen. Conveying characteristics and resistance characteristics in dense phase pneumatic conveying of rice husk and blendings of rice husk and coal at high pressure, *Powder Technology* **2012** 227, 51–60. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.02.014.
- [70] D. Schulze, *Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung*, 2nd ed., VDI-Buch, Springer, Berlin **2009**.
- [71] Deutsches Institut für Normung e.V., *Biomassevergasung – Teer und Staub in Produktgasen – Probenahme und analytische Bestimmung (DIN CEN/TS 15439)* **2006**.
- [72] R.J. Evans, T.A. Milne. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals, *Energy Fuels* **1987** 1 (2), 123–137. DOI: 10.1021/ef00002a001.
- [73] R.J. Evans, T.A. Milne. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications, *Energy Fuels* **1987** 1 (4), 311–319. DOI: 10.1021/ef00004a001.

- [74] T. Milne, R. Evans, N. Abatzoglou, *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion*, Golden, Colorado **1998**.
- [75] J. Kiel, J. v. Paasen, L. Devi, K. Ptasinski, F. Janssen, R. Meijer, R. Berends, H. Temmink, G. Brem, Padban, N., Bramer, E., *Primary Measures to Reduce Tar Formation in fluidised-bed Biomass Gasifiers: Final report SDE project P1999-012*. ECN-C--04-014 **2004**.
- [76] L. Devi, *Catalytic removal of biomass tars: Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers*, Eindhoven **2005**.
- [77] R. Zwart, *Gas cleaning: Downstream biomass gasification status Report 2009*, ECN-E--08-078, ECN, Petten **2009**.
- [78] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* **2007** 86 (12-13), 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [79] F. Verhoeff, A. Arnuelos, A.R. Boersma, J. Pels, J. Lensselink, J. Kiel, H. Schukken, *Torrefaction Technology for the production of solid bioenergy carriers from biomass and waste*. ECN-E--11-039 **2011**.
- [80] G.-P. Blümer, G. Collin, H. Höke. Tar and Pitch, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Ed: M. Bohnet), 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2003**.
- [81] C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Sjöström. Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation, *Fuel* **1997** 76 (2), 137–142.
- [82] P. Mitsakis. Online analysis of the tar content of biomass gasification producer gas. *Dissertation*, München, TU München **2011**.
- [83] M. Ahmadi, C. Brage, K. Sjöström, K. Engvall, H. Knoef, B. van de Beld. Development of an on-line tar measurement method based on photo ionization technique, *Catalysis Today* **2011** 176 (1), 250–252. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.12.020.
- [84] Y. Neubauer. Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung mit Lasermassenspektrometrie. *Dissertation*, TU Berlin, Berlin **2008**.
- [85] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J. Janssen. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy* **2003** 24 (2), 125–140. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [86] J.J. Hernández, R. Ballesteros, G. Aranda. Characterisation of tars from biomass gasification, *Energy* **2013** 50, 333–342. DOI: 10.1016/j.energy.2012.12.005.

- [87] C.M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou. Tar formation under different biomass gasification conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1994** *29* (2), 169–181. DOI: 10.1016/0165-2370(94)00796-9.
- [88] H. Yu, Z. Zhang, Z. Li, D. Chen. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification, *Fuel* **2014** *118*, 250–256. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.10.080.
- [89] M. Kremling, L. Briesemeister, M. Gaderer, S. Fendt, H. Spliethoff. Oxygen-Blown Entrained Flow Gasification of Biomass, *Energy Fuels* **2017** *31* (4), 3949–3959. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02949.
- [90] M. Mayerhofer, P. Mitsakis, X. Meng, W. de Jong, H. Spliethoff, M. Gaderer. Influence of pressure, temperature and steam on tar and gas in allothermal fluidized bed gasification, *Fuel* **2012** *99*, 204–209. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.04.022.
- [91] R.A. Knight. Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass, *Biomass and Bioenergy* **2000** *18* (1), 67–77. DOI: 10.1016/S0961-9534(99)00070-7.
- [92] N.M. Laurendeau. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, *Progress in energy and combustion science* **1978** *4* (4), 221–270.
- [93] D.G. Roberts, D.J. Harris. Char Gasification with O₂, CO₂, and H₂, *Energy Fuels* **2000** *14* (2), 483–489. DOI: 10.1021/ef9901894.
- [94] D. Wagman, J. Kilpatrick, W. Taylor, Pitzer, K. Rossini, F. Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1945** *34*, 143–161.
- [95] A. Dufour, S. Valin, P. Castelli, S. Thiery, G. Boissonnet, A. Zoulalian, P.-A. Glaude. Mechanisms and Kinetics of Methane Thermal Conversion in a Syngas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009** *48* (14), 6564–6572. DOI: 10.1021/ie900343b.
- [96] F. Weiland, H. Wiinikka, H. Hedman, J. Wennebro, E. Pettersson, R. Gebart. Influence of process parameters on the performance of an oxygen blown entrained flow biomass gasifier, *Fuel* **2015** *153*, 510–519. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.03.041.
- [97] C. Di Blasi. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars, *Progress in energy and combustion science* **2009** *35* (2), 121–140. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.08.001.
- [98] R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub. Gas Production, 2. Processes, in *Ullmann's encyclopedia of*

- industrial chemistry* (Ed: M. Bohnet), 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2003**.
- [99] H. Kobayashi. Devolatilization of pulverized coal at high temperatures. *PhD thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts **1976**.
- [100] C. Dupont, J.-M. Commandré, P. Gauthier, G. Boissonnet, S. Salvador, D. Schweich. Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073K and 1273K, *Fuel* **2008** *87* (7), 1155–1164. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.06.028.
- [101] R. Zanzi, K. Sjöström, E. Björnbo. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy* **2002** *23* (5), 357–366. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00061-2.
- [102] G.R. Gavalas, *Coal pyrolysis*, Coal science and technology, Vol.4, Elsevier, Amsterdam **1982**.
- [103] S. Badzioch, P.G.W. Hawksley. Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1970** *9* (4), 521–530. DOI: 10.1021/i260036a005.
- [104] X. Li, R.K. Rathnam, J. Yu, Q. Wang, T. Wall, C. Meesri. Pyrolysis and Combustion Characteristics of an Indonesian Low-Rank Coal under O₂/N₂ and O₂/CO₂ Conditions †, *Energy Fuels* **2010** *24* (1), 160–164. DOI: 10.1021/ef900533d.
- [105] M. Simone, E. Biagini, C. Galletti, L. Tognotti. Evaluation of global biomass devolatilization kinetics in a drop tube reactor with CFD aided experiments, *Fuel* **2009** *88* (10), 1818–1827. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.04.032.
- [106] A. Tremel, T. Haselsteiner, C. Kunze, H. Spliethoff. Experimental investigation of high temperature and high pressure coal gasification, *Applied Energy* **2012** *92*, 279–285. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.11.009.
- [107] A. Tremel, T. Haselsteiner, M. Nakonz, H. Spliethoff. Coal and char properties in high temperature entrained flow gasification, *Energy* **2012** *45* (1), 176–182. DOI: 10.1016/j.energy.2012.02.028.
- [108] A. Tremel, H. Spliethoff. Gasification kinetics during entrained flow gasification – Part I; Devolatilisation and char deactivation, *Fuel* **2013** *103*, 663–671. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.014.
- [109] K. Zygourakis. Effect of pyrolysis conditions on the macropore structure of coal-derived chars, *Energy Fuels* **1993** *7* (1), 33–41. DOI: 10.1021/ef00037a007.
- [110] K.E. Benfell, G.-S. Liu, D.G. Roberts, D.J. Harris, J.A. Lucas, J.G. Bailey, T.F. Wall. Modeling char combustion, *Proceedings of the Combustion Institute* **2000** *28* (2), 2233–2241. DOI: 10.1016/S0082-0784(00)80633-5.

- [111] E. Biagini, M. Simone, L. Tognotti. Characterization of high heating rate chars of biomass fuels, *Proceedings of the Combustion Institute* **2009** *32* (2), 2043–2050. DOI: 10.1016/j.proci.2008.06.076.
- [112] B. Feng, S.K. Bhatia. Variation of the pore structure of coal chars during gasification, *Carbon* **2003** *41* (3), 507–523. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00357-3.
- [113] J. Jagiello, M. Thommes. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions, *Carbon* **2004** *42* (7), 1227–1232. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.01.022.
- [114] D.G. Roberts, D.J. Harris, T.F. Wall. On the Effects of High Pressure and Heating Rate during Coal Pyrolysis on Char Gasification Reactivity, *Energy Fuels* **2003** *17* (4), 887–895. DOI: 10.1021/ef020199w.
- [115] E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, T. Wall. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars, *Fuel* **2004** *83* (16), 2139–2150. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.05.008.
- [116] Z. Bouraoui, M. Jeguirim, C. Guizani, L. Limousy, C. Dupont, R. Gadiou. Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO₂ gasification reactivity, *Energy* **2015** *88*, 703–710. DOI: 10.1016/j.energy.2015.05.100.
- [117] E. Biagini, S. Pintus, L. Tognotti. Characterization of high heating-rate chars from alternative fuels using an electrodynamic balance, *Proceedings of the Combustion Institute* **2005** *30* (2), 2205–2212. DOI: 10.1016/j.proci.2004.07.005.
- [118] N.V. Russell, J.R. Gibbins, J. Williamson. Structural ordering in high temperature coal chars and the effect on reactivity, *Fuel* **1999** *78* (7), 803–807. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00210-5.
- [119] A. Tremel, H. Spliethoff. Gasification kinetics during entrained flow gasification – Part II: Intrinsic char reaction rate and surface area development, *Fuel* **2013** *107*, 653–661. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.10.053.
- [120] B. Feng, A. Jensen, S.K. Bhatia, K. Dam-Johansen. Activation Energy Distribution of Thermal Annealing of a Bituminous Coal, *Energy Fuels* **2003** *17* (2), 399–404. DOI: 10.1021/ef020108v.
- [121] P.L. Walker, F. Rusinko, L.G. Austin. Gas Reactions of Carbon, in *Advances in catalysis and related subjects* (Eds: D.D. Eley, P.W. Selwood, P.B. Weisz), *Advances in catalysis and related subjects*, Vol. 11, Academic Press, New York **1959**.

- [122] E. Cetin, R. Gupta, B. Moghtaderi. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity, *Fuel* **2005** *84* (10), 1328–1334. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.07.016.
- [123] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 3rd ed., Lehrbuch der technischen Chemie, / hrsg. von M. Baerns; Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim **1999**.
- [124] I.W. Smith. The Combustion Rates Of Coal Chars: A Review, *Symposium (International) on combustion* **1982** *19* (1), 1045–1065.
- [125] S. Kajitani, S. Hara, H. Matsuda. Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace, *Fuel* **2002** *81* (5), 539–546. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00149-1.
- [126] A.M.C. Janse, H.G. de Jonge, W. Prins, W.P.M. van Swaaij. Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998** *37* (10), 3909–3918. DOI: 10.1021/ie970705i.
- [127] D.G. Roberts, D.J. Harris. A Kinetic Analysis of Coal Char Gasification Reactions at High Pressures, *Energy Fuels* **2006** *20* (6), 2314–2320. DOI: 10.1021/ef060270o.
- [128] F. Botteghi, *Experimental Investigation of High-Pressure, High-Temperature Solid Fuel Gasification*. Dissertation, Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme, Dr. Hut, München **2016**.
- [129] M. Barrio, B. Göbel, H. Rimes, U. Henriksen, J.E. Hustad, L.H. Srensen. Steam Gasification of Wood Char and the Effect of Hydrogen Inhibition on the Chemical Kinetics, in *Progress in thermochemical biomass conversion* (Ed: A.V. Bridgwater), Blackwell Science, Oxford, Malden, MA **2001**.
- [130] F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char, *Fuel* **2002** *81* (4), 423–429. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00174-0.
- [131] F. Scala. Fluidized bed gasification of lignite char with CO₂ and H₂O, *Proceedings of the Combustion Institute* **2015** *35* (3), 2839–2846. DOI: 10.1016/j.proci.2014.07.009.
- [132] E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, T.F. Wall. BIOMASS GASIFICATION KINETICS, *Combustion Science and Technology* **2005** *177* (4), 765–791. DOI: 10.1080/00102200590917266.
- [133] P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, S. Alcantarilla. The CO₂ gasification kinetics of olive residue, *Biomass and Bioenergy* **2003** *24* (2), 151–161. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00091-0.
- [134] J. Feroso, C. Stevanov, B. Moghtaderi, B. Arias, C. Pevida, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis. High-pressure gasification reactivity of biomass chars

- produced at different temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009** *85* (1-2), 287–293. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.09.017.
- [135] P. Salatino, O. Senneca, S. Masi. Gasification of a coal char by oxygen and carbon dioxide, *Carbon* **1998** *36* (4), 443–452. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00228-5.
- [136] G. Várhegyi, E. Mészáros, M.J. Antal, J. Bourke, E. Jakab. Combustion Kinetics of Corncob Charcoal and Partially Demineralized Corncob Charcoal in the Kinetic Regime, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006** *45* (14), 4962–4970. DOI: 10.1021/ie0602411.
- [137] T. Kashiwagi, H. Nambu. Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic paper, *Combustion and Flame* **1992** *88* (3-4), 345–368. DOI: 10.1016/0010-2180(92)90039-R.
- [138] K.B. Bischoff. Effectiveness factors for general reaction rate forms, *AIChE J.* **1965** *11* (2), 351–355. DOI: 10.1002/aic.690110229.
- [139] A. Zolin, A. Jensen, P.A. Jensen, F. Frandsen, K. Dam-Johansen. The Influence of Inorganic Materials on the Thermal Deactivation of Fuel Chars, *Energy Fuels* **2001** *15* (5), 1110–1122. DOI: 10.1021/ef000288d.
- [140] J.R. Pullen, *Catalytic coal gasification*, IEA Coal Research, London **1984**.
- [141] B.B. Hattingh, R.C. Everson, H.W. Neomagus, J.R. Bunt. Assessing the catalytic effect of coal ash constituents on the CO₂ gasification rate of high ash, South African coal, *Fuel Processing Technology* **2011** *92* (10), 2048–2054. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.06.003.
- [142] G. Duman, M.A. Uddin, J. Yanik. The effect of char properties on gasification reactivity, *Fuel Processing Technology* **2014** *118*, 75–81. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.08.006.
- [143] D.P. Ye, J.B. Agnew, D.K. Zhang. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam, *Fuel* **1998** *77* (11), 1209–1219. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00014-3.
- [144] C. Dupont, T. Nocquet, Da Costa, Jose Augusto Jr, C. Verne-Tournon. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: influence of inorganic elements, *Bioresource technology* **2011** *102* (20), 9743–9748. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.016.
- [145] A. Molina, F. Mondragón. Reactivity of coal gasification with steam and CO₂, *Fuel* **1998** *77* (15), 1831–1839. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00123-9.
- [146] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter. A random pore model for fluid-solid reactions, *AIChE J.* **1980** *26* (3), 379–386. DOI: 10.1002/aic.690260308.

- [147] R. Struis, C. von Scala, S. Stucki, R. Prins. Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I, *Chemical Engineering Science* **2002** 57 (17), 3581–3592. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00254-3.
- [148] K. Matsumoto, K. Takeno, T. Ichinose, T. Ogi, M. Nakanishi. Gasification reaction kinetics on biomass char obtained as a by-product of gasification in an entrained-flow gasifier with steam and oxygen at 900–1000°C, *Fuel* **2009** 88 (3), 519–527. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.09.022.
- [149] L. Ma. Combustion and gasification of chars in oxygen and carbon dioxide at elevated pressure. *PhD thesis*, Stanford University, Stanford **2006**.
- [150] G.-S. Liu, S. Niksa. Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part II. Char gasification, *Progress in energy and combustion science* **2004** 30 (6), 679–717. DOI: 10.1016/j.pecs.2004.08.001.
- [151] C.R. Monson, G.J. Germane, A.U. Blackham, L. Douglas Smoot. Char oxidation at elevated pressures, *Combustion and Flame* **1995** 100 (4), 669–683. DOI: 10.1016/0010-2180(94)00178-U.
- [152] I. Ortiz Gonzalez, R.M. Perez Pastor, J.M. Sanchez Hervas. Sampling of tar from sewage sludge gasification using solid phase adsorption, *Analytical and bioanalytical chemistry* **2012** 403 (7), 2039–2046. DOI: 10.1007/s00216-012-5996-5.
- [153] C. Wieland, *Simulation der Feinstaubentstehung bei der Kohlenstaubverbrennung*. Dissertation, 1st ed., Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme, Verlag Dr. Hut, München **2015**.
- [154] D.W. van Krevelen, J. Schuyer, *Coal science: Aspects of coal constitution*, Elsevier Pub. Co, Amsterdam, Princeton [N.J.] **1957**.
- [155] H. Yeasmin, J.F. Mathews, S. Ouyang. Rapid devolatilisation of Yallourn brown coal at high pressures and temperatures, *Fuel* **1999** 78 (1), 11–24. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00119-7.
- [156] F. Weiland, H. Hedman, M. Marklund, H. Wiinikka, O. Öhrman, R. Gebart. Pressurized Oxygen Blown Entrained-Flow Gasification of Wood Powder, *Energy Fuels* **2013** 27 (2), 932–941. DOI: 10.1021/ef301803s.
- [157] M.J. Wornat, R.H. Hurt, N.Y. Yang, T.J. Headley. Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion, *Combustion and Flame* **1995** 100 (1-2), 131–143. DOI: 10.1016/0010-2180(94)00055-W.
- [158] C. Kunze, H. Spliethoff. Modelling, comparison and operation experiences of entrained flow gasifier, *Energy Conversion and Management* **2011** 52 (5), 2135–2141. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.10.049.

- [159] Energy research Centre of the Netherlands (ECN). Tar dew point calculation: Complete model **jun-09**, <http://www.thersites.nl/complete-model.aspx>, accessed 17 May 2017.
- [160] E. Biagini, F. Barontini, L. Tognotti. Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006** 45 (13), 4486–4493. DOI: 10.1021/ie0514049.
- [161] U. Kleinhans, *Fly Ash Formation and Deposition during Pulverized Fuel Combustion: Numerical and Experimental Investigations*. Dissertation, Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme, Dr. Hut, München **2017**.
- [162] S. Halama, H. Spliethoff. Numerical simulation of entrained flow gasification, *Fuel Processing Technology* **2015** 138, 314–324. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.012.
- [163] P.R. Solomon, M.A. Serio, E.M. Suuberg. Coal pyrolysis, *Progress in energy and combustion science* **1992** 18 (2), 133–220. DOI: 10.1016/0360-1285(92)90021-R.
- [164] A. Jess. Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels, *Fuel* **1996** 75 (12), 1441–1448. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00136-6.
- [165] M. Mayerhofer, S. Fendt, H. Spliethoff, M. Gaderer. Fluidized bed gasification of biomass – In bed investigation of gas and tar formation, *Fuel* **2014** 117, 1248–1255. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.06.025.
- [166] L. Briesemeister, M. Kremling, S. Fendt, H. Spliethoff. Air-Blown Entrained Flow Gasification of Biocoal, *Energy Fuels* **2017**. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01611.
- [167] S. Schulze, P. Nikrityuk, Z. Abosteif, S. Guhl, A. Richter, B. Meyer. Heat and mass transfer within thermogravimetric analyser, *Fuel* **2017** 187, 338–348. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.09.048.
- [168] G. Sridhar, H.V. Sridhar, S. Dasappa, P.J. Paul, N.K.S. Rajan, H.S. Mukunda. Development of producer gas engines, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* **2005** 219 (3), 423–438. DOI: 10.1243/095440705X6596.
- [169] L. Briesemeister, M. Kremling, S. Fendt, H. Spliethoff. Air-Blown Entrained-Flow Gasification of Biocoal from Hydrothermal Carbonization, *Chem. Eng. Technol.* **2017** 40 (2), 270–277. DOI: 10.1002/ceat.201600192.
- [170] A. Tremel, H. Spliethoff. Gasification kinetics during entrained flow gasification – Part III: Modelling and optimisation of entrained flow gasifiers, *Fuel* **2013** 107, 170–182. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.062.

- [171] S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa, S. Hara. CO gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier, *Fuel* **2006** *85* (2), 163–169. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.07.024.
- [172] R.E. Mitchell, L. Ma, B. Kim. On the burning behavior of pulverized coal chars, *Combustion and Flame* **2007** *151* (3), 426–436. DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.07.014.
- [173] J.A. Nelder, R. Mead. A Simplex Method for Function Minimization, *The Computer Journal* **1965** *7* (4), 308–313. DOI: 10.1093/comjnl/7.4.308.
- [174] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright. Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM J. Optim.* **1998** *9* (1), 112–147. DOI: 10.1137/S1052623496303470.
- [175] D.L. Vassilaros, R.C. Kong, D.W. Later, M.L. Lee. Linear retention index system for polycyclic aromatic compounds, *Journal of Chromatography A* **1982** *252*, 1–20. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)88394-1.
- [176] V.A. Gerasimenko, A.V. Kirilenko, V.M. Nabivach. Capillary gas chromatography of aromatic compounds found in coal tar fractions, *Journal of Chromatography A* **1981** *208* (1), 9–16. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)87953-4.
- [177] O.G.W. Öhrman, R. Molinder, F. Weiland, A.-C. Johansson. Analysis of trace compounds generated by pressurized oxygen blown entrained flow biomass gasification, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2014** *33* (3), 699–705. DOI: 10.1002/ep.11975.
- [178] H. Uhlemann, L. Mörl, *Wirbelschicht-Sprühgranulation*, Springer, Berlin **2000**.
- [179] D. Geldart. Types of gas fluidization, *Powder Technology* **1973** *7* (5), 285–292. DOI: 10.1016/0032-5910(73)80037-3.

Anhang A Teermessungen BabiTER

Tabelle A.1: Ergebnisse zum Einfluss von Temperatur und λ auf die Zusammensetzung der Teere für RBK

T [°C]	900			1.100			1.300		
λ [-]	0,30	0,40	0,50	0,30	0,40	0,50	0,30	0,40	0,50
Komponente [mg/Nm ³]									
Toluol	60	40	45	20	0	0	0	0	0
Xylol (o)	31	0	0	0	0	0	0	0	0
Inden	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kresol (o)	37	34	36	36	34	35	39	34	34
Naphthalin	235	170	180	80	64	32	0	0	0
Biphenyl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluoren	24	25	25	26	26	27	28	26	25
Anthracen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluoranthren	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyren	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Phenanthren	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kl. 2	37	34	36	36	34	35	39	34	34
Kl. 3	92	40	45	20	0	0	0	0	0
Kl. 4	259	194	205	107	90	60	28	26	25
Kl. 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
id.	388	268	286	163	124	94	67	60	59
n.id.	0	0	88	102	51	71	42	37	72
Gesamt	388	268	374	265	175	165	109	97	131

Tabelle A.2: Ergebnisse zum Einfluss von Temperatur und λ auf die Zusammensetzung der Teere für BUC

T [°C]	900			1.100			1.300		
λ [-]	0,30	0,40	0,50	0,30	0,40	0,50	0,30	0,40	0,50
Komponente [mg/Nm ³]									
Toluol	52	47	43	33	0	27	20	19	19
Xylol (o)	33	38	33	0	0	0	0	0	22
Inden	33	47	39	0	0	0	0	0	0
Kresol (o)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Naphthalin	406	450	324	162	0	60	0	0	0
Biphenyl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluoren	26	26	24	0	0	0	0	0	0
Anthracen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluoranthen	91	0	60	29	0	0	0	0	0
Pyren	101	0	61	65	0	0	0	0	0
Phenanthren	105	44	72	22	0	0	0	0	0
Kl. 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kl. 3	84	85	76	33	0	27	20	19	40
Kl. 4	570	566	459	184	0	60	0	0	0
Kl. 5	192	0	121	94	0	0	0	0	0
id.	847	652	656	310	0	87	20	19	40
n.id.	231	302	243	276	67	106	48	23	24
Gesamt	1.078	953	898	586	67	194	69	42	64

Tabelle A.3: Ergebnisse zum Einfluss von Temperatur und λ auf die Zusammensetzung der Teere für GSM

T [°C]	900			1.100			1.300		
λ [-]	0,30	0,40	0,50	0,30	0,40	0,50	0,30	0,40	0,50
Komponente [mg/Nm ³]									
Toluol	75	-	42	31	0	0	-	-	0
Xylol (o)	40	-	29	0	0	0	-	-	0
Inden	51	-	0	0	0	0	-	-	0
Kresol (o)	34	-	35	39	34	35	-	-	35
Naphthalin	482	-	256	201	66	44	-	-	0
Biphenyl	0	-	0	0	0	0	-	-	0
Fluoren	26	-	24	25	26	24	-	-	27
Anthracen	0	-	0	0	0	0	-	-	0
Fluoranthen	0	-	0	0	0	0	-	-	0
Pyren	0	-	0	0	0	0	-	-	0
Phenanthren	50	-	0	0	0	0	-	-	0
Kl. 2	34	-	35	39	34	35	-	-	35
Kl. 3	115	-	71	31	0	0	-	-	0
Kl. 4	609	-	280	226	92	68	-	-	27
Kl. 5	0	-	0	0	0	0	-	-	0
id.	758	-	386	295	125	103	-	-	61
n.id.	285	-	132	175	63	72	-	-	71
Gesamt	1.043	-	518	470	189	174	-	-	133

Anhang B Fehlerbetrachtung

Für die Versuche am BOOSTER wurde eine detaillierte Fehleranalyse bezüglich der wichtigsten Prozessgrößen F (z. B. Kaltgaswirkungsgrad, λ und C-Umsatz) durchgeführt. Hierzu wurden für jeden Betriebspunkt die absoluten Gesamtfehler $\sigma_{F,abs}$ von F über die Methode der Fehlerfortpflanzung aus den Einzelfehlern $\sigma_{i,abs}$ der unabhängigen Messgrößen i nach Gleichung (B.1) berechnet.

$$\sigma_{F,abs} = \sqrt{\sum \left(\frac{\delta F}{\delta_i} * \sigma_{i,abs} \right)^2} \quad (B.1)$$

Die für die Fehlerrechnung berücksichtigten Einzelfehler der Messgrößen finden sich in Tabelle B.1 und Tabelle B.2. Darüber hinaus wurden die Fehler der Gasanalyse aus Tabelle 5.1 verwendet. Die berechneten Fehler werden in den Abbildungen als Fehlerbalken angegeben. Aufgrund der Fehlerfortpflanzung ist es nicht möglich die Auswirkung eines Einzelfehlers auf den Gesamtfehler direkt zu bestimmen. Um dennoch eine Aussage über die relativen Einflüsse der einzelnen Messgrößen zu gewinnen, sind in Abbildung B.1 für einen beispielhaften Betriebspunkt die Summen der auf den Gesamtfehler normierten Einzelfehleranteile $(\delta F / \delta_i * \sigma_{i,abs})^2 = \Delta$ dargestellt.

Tabelle B.1: Einzelfehler der Medienzufuhr am BOOSTER

Messgröße	Fehler	Messbereich
$\dot{V}_{Primärluft}$	2 % v.E. ^{a)}	2,8-140 Nm ³ /h
$\dot{V}_{Sekundärluft}$	0,8 % v.M. ^{b)} und 0,2 % v.E. ^{a)}	1-55 Nm ³ /h
$\dot{V}_{Tragluft}$	0,8 % v.M. ^{b)} und 0,2 % v.E. ^{a)}	0,24-16,58 Nm ³ /h
$\dot{V}_{N_2,Dosierung,in}$	0,5 % v.M. ^{b)} und 0,1 % v.E. ^{a)}	1,4-250 NI/min
$\dot{V}_{N_2,Dosierung,aus}$	0,5 % v.M. ^{b)} und 0,1 % v.E. ^{a)}	0,4-75 NI/min
$\dot{V}_{N_2,Spülgas}$	2 % v.E. ^{a)}	3-150 SI/min
\dot{V}_{O_2}	0,8 % v.M. ^{b)} und 0,2 % v.E. ^{a)}	0,24-12 Nm ³ /h
\dot{m}_{H_2O}	2 % v.E. ^{a)}	1-10 kg/h
\dot{m}_{BS}	0,02 % v.M. ^{b)}	10-25 kg/h

^{a)} v.E. = vom Endwert ^{b)} v.M. = vom Messwert

Tabelle B.2: Einzelfehler der Messgrößen aus der Brennstoffanalytik

Messgröße	Fehler
$x_{C,BS}$	0,5 % v.M. ^{a)}
$x_{H,BS}$	0,5 % v.M. ^{a)}
$x_{S,BS}$	0,5 % v.M. ^{a)}
$x_{N,BS}$	0,5 % v.M. ^{a)}
$x_{Asche,BS}$	0,2 % absolut bei $x_{Asche,BS} < 10 \%$; 2 % v.MiW. ^{b)} bei $x_{Asche,BS} \geq 10 \%$
$x_{H_2O,BS}$	0,2 % v.M. ^{a)}
$x_{O,BS}$	\sum Fehler: $x_{C,BS}, x_{H,BS}, x_{S,BS}, x_{N,BS}, x_{Asche,BS}, x_{H_2O,BS}$
$x_{Flüchtige,BS}$	2 % v.MiW. ^{b)} für feste Biobrennstoffe; 3 % v.MiW. für Braunkohle und Steinkohle mit $x_{Flüchtige,BS} > 10 \%$
$H_{u,BS}$	0,1 % v.MiW. ^{b)}

^{a)} v.M. = vom Messwert ^{b)} v.MiW. = vom Mittelwert

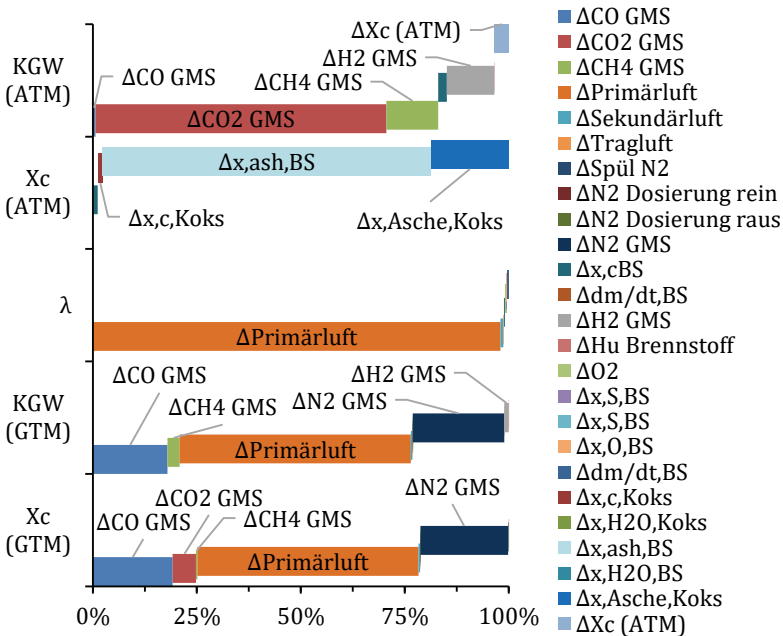


Abbildung B.1: Darstellung der Zusammensetzung der Gesamtfehler von λ , Kaltgaswirkungsgrad und C-Umsatz aus den Einzelfehlern Δ der Messgrößen für den Betriebspunkt GSM $\lambda = 0,45$ am BOOSTER

Die Abbildung zeigt die jeweiligen Einflüsse auf den Fehler von Kaltgaswirkungsgrad (KGW) und C-Umsatz jeweils ausgewertet nach ATM und GTM sowie von λ . Für λ und die Auswertung nach GTM verursacht der Fehler der Primärluftzufuhr den größten Anteil am Gesamtfehler. Bezüglich KGW und C-Umsatz sind weiterhin die Fehler der CO- und N₂-Messung des Gasmessschrancks (GMS) entscheidend. Bei der ATM ist die Bestimmung des Ascheanteils in Brennstoff und Koks die größte Fehlerquelle hinsichtlich des C-Umsatzes. Für den KGW machen die Messfehler der kohlenstoffhaltigen Gaskomponenten sowie von H₂ den größten Anteil am Gesamtfehler aus.

Anhang C Betriebspunkte BOOSTER

Tabelle C.1: Betriebsdaten der Versuche zur λ -Variation für die Brennstoffe BUC, GSM und KOM

	λ [-]	\dot{m}_{BS} kg/h	\dot{V}_{O_2} Nm ³ /h	\dot{V}_{Luft} Nm ³ /h	$\dot{V}_{N_2\ spül}$ Nm ³ /h	$\dot{V}_{N_2\ Dos}$ Nm ³ /h	t_{VW} s	$\dot{V}_{PG(tr.)}$ Nm ³ /h
BUC	0,35	12,73	0,63	20,30	1,48	1,00	4,28	31,67
BUC	0,40	12,69	0,63	23,53	1,48	0,97	3,68	35,37
BUC	0,45	12,87	0,64	27,27	1,50	1,00	3,13	39,69
BUC	0,50	13,24	0,62	31,71	1,43	1,00	2,70	44,09
BUC	0,55	12,80	0,61	33,95	1,40	1,00	2,47	46,10
BUC	0,60	12,79	0,61	37,30	1,38	1,02	2,23	49,18
GSM	0,35	11,89	0,76	20,84	2,04	0,91	3,89	32,13
GSM	0,40	11,73	0,75	23,90	2,04	1,11	3,37	35,60
GSM	0,45	12,26	0,74	28,84	1,98	0,96	2,74	42,33
GSM	0,50	12,19	0,75	32,22	2,03	0,85	2,43	44,50
GSM	0,55	11,81	0,75	34,56	2,04	0,96	2,29	45,91
GSM	0,60	11,74	0,78	37,65	2,03	0,96	2,11	48,38
KOM	0,35	11,98	0,72	20,25	2,02	0,87	4,15	33,43
KOM	0,40	12,07	0,74	23,79	1,97	1,06	3,45	37,00
KOM	0,45	12,36	0,73	27,90	1,96	0,87	2,96	41,74
KOM	0,50	11,72	0,74	29,63	1,97	0,99	2,71	42,92
KOM	0,55	11,69	0,74	32,86	1,97	1,01	2,48	44,71

Tabelle C.2: Betriebsdaten der Versuche zur λ -Variation für die Brennstoffe MAS, OSA und RBK

	λ [-]	\dot{m}_{BS} kg/h	\dot{V}_{O_2} Nm ³ /h	\dot{V}_{Luft} Nm ³ /h	$\dot{V}_{N_2\ spüt}$ Nm ³ /h	$\dot{V}_{N_2\ Dos}$ Nm ³ /h	t_{VW} s	$\dot{V}_{PG\ (tr.)}$ Nm ³ /h
MAS	0,35	16,13	0,55	20,71	1,48	0,66	4,39	33,19
MAS	0,40	16,09	0,55	23,96	1,48	0,65	3,79	36,95
MAS	0,45	15,93	0,55	27,02	1,47	0,70	3,30	40,19
MAS	0,50	16,25	0,56	30,91	1,51	0,68	2,80	44,69
OSA	0,35	19,10	0,65	19,72	1,44	1,11	4,51	30,83
OSA	0,40	19,20	0,65	23,13	1,43	1,12	3,92	34,47
OSA	0,45	19,12	0,67	26,16	1,51	1,16	3,34	39,28
OSA	0,50	19,09	0,66	29,43	1,48	1,22	3,09	41,83
OSA	0,55	18,99	0,66	32,48	1,50	1,24	2,79	44,80
RBK	0,30	11,59	0,55	17,31	1,47	0,68	5,14	27,15
RBK	0,34	11,57	0,56	20,25	1,50	0,68	4,26	30,52
RBK	0,40	11,55	0,73	25,32	2,13	0,63	3,26	38,73
RBK	0,41	11,61	0,55	25,08	1,49	0,66	3,47	35,88
RBK	0,45	11,69	0,55	27,58	1,48	0,69	3,12	38,67
RBK	0,47	11,61	0,55	29,18	1,49	0,69	2,92	39,76

Tabelle C.3: Gemessene Gaszusammensetzung bei den Versuchen zur λ -Variation für die Brennstoffe BUC, GSM, KOM und MAS

	λ [-]	CH ₄ Vol.-% (tr.)	CO Vol.-% (tr.)	CO ₂ Vol.-% (tr.)	H ₂ Vol.-% (tr.)	N ₂ Vol.-% (tr.)	H ₂ O Vol.-%	H _u MJ/Nm ³ (tr.)
BUC	0,35	1,90	16,90	11,87	10,83	58,48	13,19	3,98
BUC	0,40	1,43	16,83	11,63	10,63	59,47	11,86	3,79
BUC	0,45	1,11	16,73	11,36	10,17	60,59	11,61	3,61
BUC	0,50	0,80	15,91	11,74	9,21	62,32	21,39	3,29
BUC	0,55	0,60	15,88	11,47	8,65	63,39	11,88	3,15
BUC	0,60	0,41	15,67	11,35	7,76	64,81	11,49	2,96
GSM	0,35	1,42	18,37	8,82	10,96	60,43	6,98	4,01
GSM	0,40	1,00	18,33	8,48	10,30	61,89	6,15	3,79
GSM	0,45	0,77	20,16	8,29	9,99	60,75	5,33	3,90
GSM	0,50	0,49	18,44	8,66	8,74	63,67	5,74	3,45
GSM	0,55	0,34	16,69	9,75	7,23	65,99	6,52	3,01
GSM	0,60	0,16	15,85	10,03	6,29	67,67	6,47	2,74
KOM	0,35	1,20	19,66	10,13	12,44	56,51	-	4,26
KOM	0,40	0,85	20,17	8,60	11,34	59,01	5,18	4,08
KOM	0,45	0,72	20,33	8,73	10,59	59,60	5,11	3,97
KOM	0,50	0,52	19,88	8,78	9,33	61,43	4,85	3,70
KOM	0,55	0,38	17,94	8,79	7,90	64,74	5,25	3,25
MAS	0,35	3,05	16,96	14,14	10,08	55,77	15,93	4,33
MAS	0,40	2,42	15,90	14,29	10,39	57,00	14,82	4,00
MAS	0,45	2,00	14,82	14,53	10,14	58,51	14,33	3,68
MAS	0,50	1,63	14,48	14,41	9,95	59,54	12,55	3,49

Tabelle C.4: Gemessene Gaszusammensetzung bei den Versuchen zur λ -Variation für die Brennstoffe OSA und RBK

	λ [-]	CH ₄ Vol.-% (tr.)	CO Vol.-% (tr.)	CO ₂ Vol.-% (tr.)	H ₂ Vol.-% (tr.)	N ₂ Vol.-% (tr.)	H ₂ O Vol.-%	H _u MJ/Nm ³ (tr.)
OSA	0,35	2,32	13,01	13,99	11,85	58,83	14,78	3,75
OSA	0,40	1,94	12,81	13,78	11,06	60,41	16,26	3,51
OSA	0,45	1,62	14,34	12,83	11,80	59,39	15,39	3,67
OSA	0,50	1,36	13,09	13,09	10,41	62,03	12,64	3,27
OSA	0,55	1,09	12,84	13,01	9,65	63,40	12,42	3,06
RBK	0,30	1,25	17,58	10,52	12,33	58,32	9,38	4,00
RBK	0,34	0,71	19,13	9,33	11,26	59,57	8,16	3,89
RBK	0,40	0,73	20,40	8,85	11,23	58,78	7,79	4,05
RBK	0,41	0,61	18,66	9,31	10,22	61,21	7,12	3,68
RBK	0,45	0,39	18,54	9,55	9,54	61,96	6,97	3,51
RBK	0,47	0,25	17,93	9,79	8,57	63,46	6,54	3,28

Tabelle C.5: Betriebsdaten der Versuche mit Dampfzugabe für die Brennstoffe BUC, GSM und RBK

	Π kg/kg	\dot{m}_{BS} kg/h	\dot{m}_{H_2O} kg/h	\dot{V}_{O_2} Nm ³ /h	\dot{V}_{Luft} Nm ³ /h	$\dot{V}_{N_2\ spül}$ Nm ³ /h	$\dot{V}_{N_2\ Dos}$ Nm ³ /h	t_{VW} s	$\dot{V}_{PG\ (tr.)}$ Nm ³ /h
BUC	0	12,69	0,00	0,63	23,53	1,48	0,97	3,68	35,37
BUC	0,2	12,67	2,53	0,64	23,48	1,50	0,97	3,25	36,45
BUC	0,4	12,73	5,10	0,63	23,58	1,49	0,95	2,92	37,03
BUC	0,6	12,56	7,59	0,63	23,30	1,47	0,97	2,71	36,52
GSM	0	11,63	0,00	0,80	23,53	2,12	1,06	3,36	35,81
GSM	0,2	11,77	2,33	0,80	23,81	2,12	0,94	3,03	37,45
GSM	0,4	11,65	4,65	0,80	23,55	2,11	1,06	2,78	38,19
GSM	0,6	11,74	6,98	0,80	23,74	2,12	0,96	2,59	39,00
GSM	0,8	11,94	9,54	0,80	24,19	2,12	0,93	2,36	40,82
RBK	0	11,61	0,00	0,55	25,08	1,49	0,66	3,47	35,88
RBK	0,2	11,65	2,36	0,56	25,21	1,50	0,65	3,12	37,56
RBK	0,4	11,70	4,67	0,56	24,89	1,50	0,67	2,92	38,09

Tabelle C.6: Gemessene Gaszusammensetzung bei den Versuchen mit Dampfzugabe für die Brennstoffe BUC, GSM und RBK

	Π kg/kg	CH_4 Vol.-% (tr.)	CO Vol.-% (tr.)	CO_2 Vol.-% (tr.)	H_2 Vol.-% (tr.)	N_2 Vol.-% (tr.)	H_2O Vol.-%	H_u MJ/Nm ³ (tr.)
BUC	0	1,43	16,83	11,63	10,63	59,47	11,86	3,79
BUC	0,2	1,59	15,27	12,98	12,50	57,65	16,11	3,85
BUC	0,4	1,75	14,29	13,83	13,24	56,88	20,11	3,86
BUC	0,6	1,88	13,76	14,24	13,05	57,07	25,34	3,82
GSM	0	1,09	18,20	9,23	10,71	60,76	6,91	3,85
GSM	0,2	1,23	16,72	10,70	12,97	58,38	9,82	3,95
GSM	0,4	1,33	15,55	11,69	14,41	57,03	11,57	3,99
GSM	0,6	1,46	14,13	12,93	15,48	56,00	14,27	3,98
GSM	0,8	1,67	13,82	13,74	16,46	54,31	16,99	4,12
RBK	0	0,61	18,66	9,31	10,22	61,21	7,12	3,68
RBK	0,2	0,62	17,30	10,65	12,71	58,73	9,35	3,78
RBK	0,4	0,63	15,79	11,93	14,34	57,31	11,67	3,77

Anhang D Teerentwicklung BOOSTER

Aufgrund von nicht verfügbarer oder nicht kontinuierlich anwendbarer Messtechnik bei industriellen Vergasern wäre es von Vorteil die Entstehung von Teeren über vereinfachte Zusammenhänge überwachen bzw. abschätzen zu können. In der Literatur werden hierfür einfach messbare Indikatoren wie Acetylen oder Benzol verwendet [177]. Kaltschmitt et al. finden einen Zusammenhang des Ethen- und Methangehalts mit der Teerbeladung [15]. In Abbildung D.1 sind die gemessenen Gesamtteergehalte der BOOSTER-Versuche für alle Brennstoffe in Abhängigkeit von Methan dargestellt. Es ist ein tendenzieller Anstieg des Teergehalts mit steigendem Methangehalt zu erkennen, allerdings ist der Zusammenhang stark brennstoffabhängig. Für RBK ist z. B. kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar. Allein über den Methangehalt lässt sich demnach keine belastbare Aussage über die Teerentwicklung treffen.

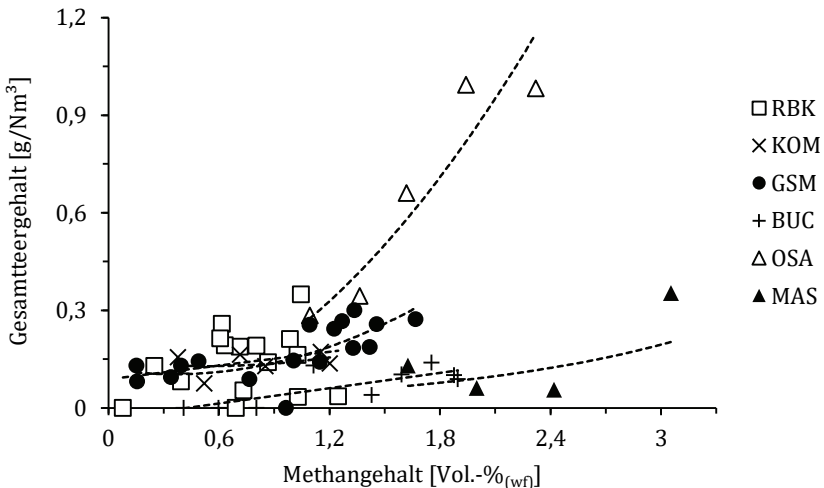


Abbildung D.1: Zusammenhang von Gesamtteergehalt und Methangehalt im Produktgas für alle Brennstoffe und Betriebspunkte

Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass die Brennstoffe einen großen Einfluss auf die Reaktortemperatur haben. Da die Temperatur als die Haupteinfluss-

größe auf die Teerentwicklung angesehen wird, ist in Abbildung D.2 der Zusammenhang zwischen Reaktortemperatur T3 und Gesamtteergehalt für alle Betriebspunkte dargestellt. Steigende Temperaturen führen tendenziell für alle Brennstoffe zu einem Absinken des Gehalts, das Niveau ist ebenfalls vom Brennstoff abhängig. Wie bei den Versuchen am BabiTER (Kapitel 6.1.1) bereits festgestellt, liegt der Temperaturbereich einer starken Teerentwicklung unterhalb von 1.000 °C. Ein Anstieg in diesem Bereich ist in der Abbildung besonders für OSA zu erkennen.

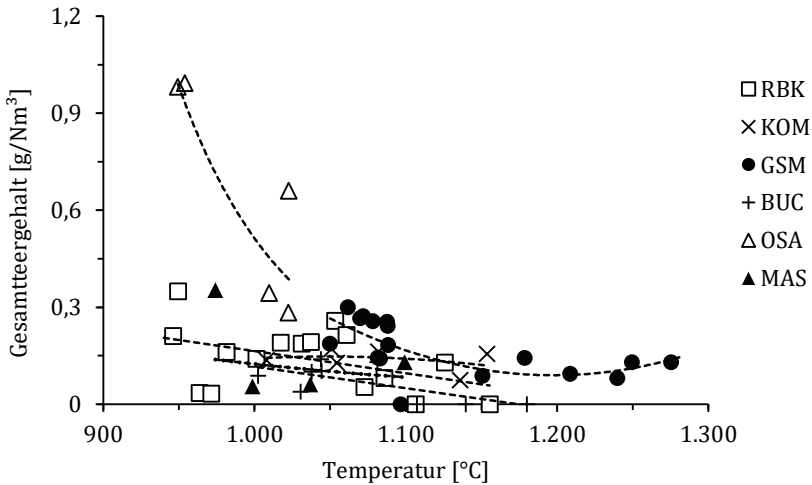


Abbildung D.2: Zusammenhang von Gesamtteergehalt und Wandtemperatur in Reaktormitte (T3) für alle Brennstoffe und Betriebspunkte

Anhang E Dosierverhalten Brennstoffe

Um eine stabile pneumatische Förderung und einen sicheren Austrag aus dem Brennstoffsilo zu erreichen, muss der Feststoff fluidisierbar sein. Die Fluidisierbarkeit ist dabei abhängig von Gewicht-, Haft- und Strömungskräften [178]. Um das Fluidisierverhalten von Schüttgütern abzuschätzen, werden von Geldart vier Gruppen von Schüttgütern in Abhängigkeit von Partikeldurchmesser und -dichte typisiert [179]. Die von Geldart eingeteilten Gruppen (A bis D) lassen sich wie folgt charakterisieren:

- Gruppe A: Kleine Korngrößen mit gutem Lufthaltevermögen und guter Fluidisierbarkeit.
- Gruppe B: Mittlere Korngrößen mit schlechtem Lufthaltevermögen. Die Fluidisierung ist möglich aber schwierig.
- Gruppe C: Sehr kleine Partikeldurchmesser mit stark kohäsiven Eigenschaften. Fluidisierung ist nur mit erheblichem Aufwand möglich.
- Gruppe D: Große Partikel ohne nennenswertes Lufthaltevermögen. Für die Fluidisierung werden sehr große Gasgeschwindigkeiten benötigt.

Demnach sind für pneumatische Förderungen Partikel der Gruppe A besonders geeignet, da diese leicht zu fluidisieren sind und dabei wenig Traggas benötigen. In Abbildung E.1 (links) ist das entsprechende Geldart-Diagramm dargestellt. Alle Brennstoffe außer MAS liegen in der Geldart-Gruppe A und lassen sich demnach gut fluidisieren. Anhand der Klassifizierung lässt sich für MAS eine schlechtere pneumatische Förderbarkeit ableiten. Durch Anpassung der Wirbel- und Zusatzgasmengen kann hiermit dennoch ein kontinuierlicher Betrieb erreicht werden. Die während der Versuche eingestellte Beladung ist in Abbildung E.1 (rechts) gezeigt. Dargestellt sind die über die einzelnen Betriebspunkte bei gleichem Brennstoff gemittelten Werte. Zwischen den Betriebspunkten sind diese annähernd konstant. Die Beladung liegt zwischen 9,7-19,1 kg/kg.

Trotz der notwendigen Erhöhung der Stickstoffströme bei MAS wird hiermit die höchste Beladung erreicht. Der Grund ist die durch den geringen Heizwert von MAS bedingte hohe Brennstofffördermenge zum Erreichen der thermischen Leistung von 70 kW. Für hohe Förderraten zeigt sich ein gleichbleibender Bedarf an Fluidisier- und Zusatzgas wodurch eine Steigerung von μ möglich wird.

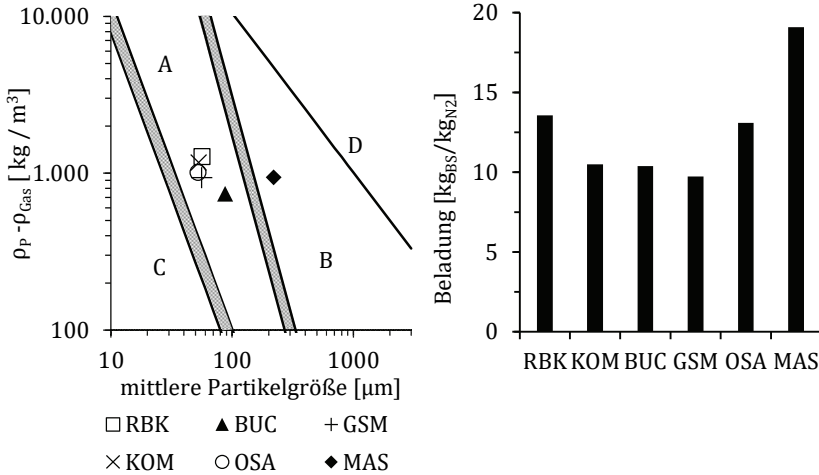


Abbildung E.1: Darstellung der Brennstoffe im Geldart-Diagramm (links) sowie der mittleren Beladung μ für alle Brennstoffe am BOOSTER (rechts)

Zu den angegebenen Werten ist anzumerken, dass diese keinen optimierten Betrieb darstellen. Aufgrund der Kompensation der eingebrachten Stickstoffmengen durch Zugabe reinen Sauerstoffs, stellt eine niedrige Beladung am BOOSTER bei Vergasung mit Luft keinen prozesstechnischen Nachteil dar. Die eingestellten Werte werden daher hinsichtlich eines möglichst stabilen Betriebes gewählt und nicht zum Erreichen der maximal möglichen Beladung.

Anhang F Validierung 1D-Modell

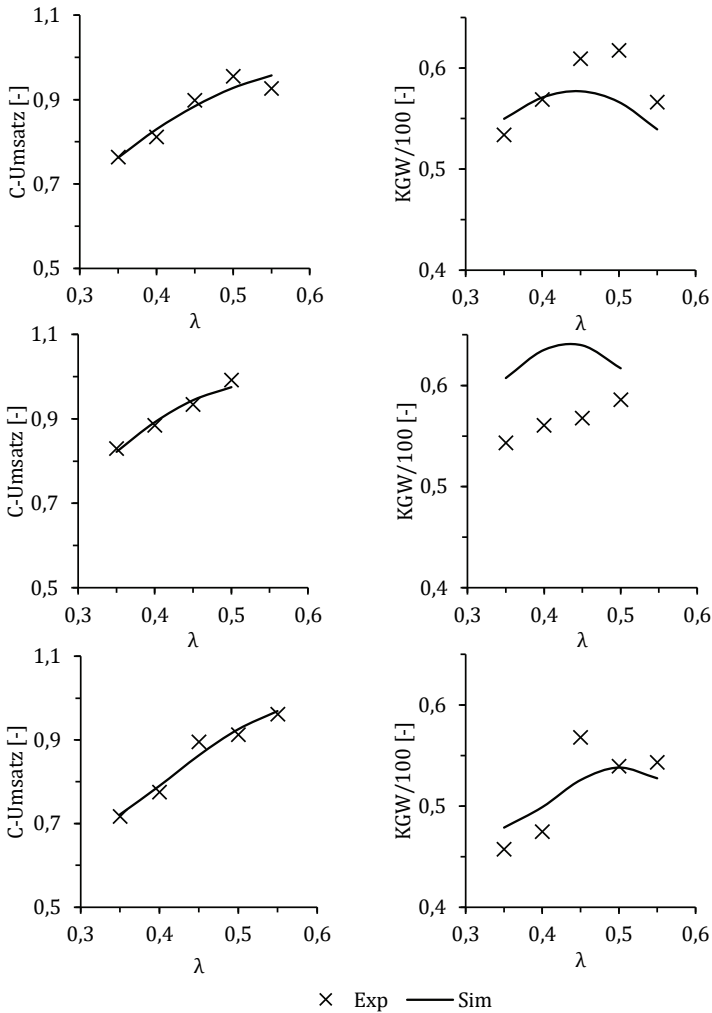


Abbildung F.1: Validierungsergebnisse des empirischen 1D-Vergasungsmodells ausgewertet nach C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für die Brennstoffe KOM (oben), MAS (Mitte) und OSA (unten)