

Dissertation

Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung von biogenen, ascheintensiven Brenn- und Reststoffen

-

Einfluss der Asche auf den Prozess

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Hermann Hofbauer

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Christoph Pfeifer

am

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften der Technischen Universität Wien

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technischen Chemie

von

DI Hannes Kitzler

Waldstraße 21/6

4860 Lenzing

Wien, September 2013

Hannes Kitzler



VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY
Institute of Chemical Engineering

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen Quellen und Hilfsmittel als angegeben verwendet wurden und, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht wurden.

Hannes Kitzler

Kurzfassung

Die Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung ist eine Technologie, die die effektive Nutzung von Biomasse zu einem hochwertigen Produktgas ermöglicht. Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene biogene Reststoffe und insbesondere der Einfluss deren Asche auf den Vergasungsprozess untersucht. Die Vergasungsversuche wurden mithilfe von einem $100 \text{ kW}_{\text{th}}$ Dampfvergaser bei einer Vergasungstemperatur von 850 °C durchgeführt, wobei gesintertes Olivin als Bettmaterial zum Einsatz kam.

Als Brennstoffe wurden Weichholz (Referenzbrennstoff), leere Palmenfrüchte, Palmenblätter, Zuckerrohrbagasse, Zuckerrohrreste, Schilf und Weizenkleie verwendet. Die Versuchsergebnisse zeigen, trotz relativ einheitlicher Brennstoffzusammensetzungen der organischen Substanz, eine sehr unterschiedliche Produktgasausbeute und -qualität. Der Teergehalt im Produktgas ist mit Ausnahme von Schilf und Zuckerrohrbagasse bei allen Brennstoffen niedriger als bei Weichholz. Dadurch ist der Einfluss der Asche auf die Vergasung erkenntlich. Zusätzlich zeigt sich bei einem niedrigen Teergehalt im Produktgas eine hohe Wasserumsatzrate im Vergasungsreaktor, was zu einer höheren Produktgasausbeute führt.

Um diese Einflüsse genauer zu untersuchen, wurde die katalytische Aktivität der Brennstoffaschen und der verwendeten Bettmaterialien anhand der Wassergas-Shift Reaktion und anhand der Dampfreformierung von Methan getestet. Dazu wurden die Reingase ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) in einem Quarzglasreaktor bei unterschiedlichen Temperaturen ($600, 700, 800$ und 850 °C) über die Brennstoffasche bzw. über das verwendete Bettmaterial von den Vergasungsversuchen geleitet.

Es ist ersichtlich, dass die Brennstoffaschen und die Bettmaterialien eine vernachlässigbare Aktivität auf die Methanreformierung ausüben. Im Gegensatz dazu zeigt sich, vor allem bei der Asche, eine sehr gute katalytische Aktivität auf die Wassergas-Shift Reaktion. Der Kaliumgehalt in der Asche ist dafür hauptverantwortlich, sodass sich ein linearer Zusammenhang vom Kaliumgehalt in der Asche zur relativen CO-Umsatzrate bei der Wassergas-Shift Reaktion herstellen lässt. Durch RF-Analysen und REM-Bilder kann gezeigt werden, dass das Kalium der Asche über die Gasphase in das Bettmaterial (Olivin) eindringt und dort gebunden wird. Zusätzlich zum Kalium kommt es auch zu einer geringen Anreicherung von Kalzium im Olivinpartikel. Das Kalzium ist ebenfalls bei der Wassergas-Shift Reaktion katalytisch aktiv, was der Versuch mit Kalzit zeigt.

Des Weiteren konnte durch die Vergasungsversuche ein linearer Zusammenhang zwischen Ammoniak- bzw. Schwefelwasserstoff-Gehalt im Produktgas und N bzw. S im Brennstoff gefunden werden. Zudem zeigt sich eine Korrelation von der Methan- bzw. Ethenkonzentration mit dem GC/MS-Teerwert im Produktgas.

Abstract

Dual fluidized bed steam gasification is a technology which offers an effective utilization of biomass to a high grade product gas. In this thesis investigations were carried out with various biogenous residues and especially to study the influence of the inorganic matter in the ashes. The experiments were done with a 100 kW_{th} steam gasifier at a gasification temperature of 850 °C and as bed material sintered olivine was used.

The used fuels were softwood (reference fuel), empty palm fruit bunches, palm fronds, sugar cane bagasse, sugar cane residues, reeds and wheat bran. The test results show, that the product gas quality and the gas yield is very different in spite of relatively homogeneous fuel compositions concerning the organic matter. Except of reeds and sugar cane bagasse, the tar content of all product gases is lower than the tar content of the product gas of softwood. This shows the influence of the ash on the process. Furthermore, a low tar level of the product gas indicates a high water conversion rate in the gasification reactor, which leads to a higher yield of product gas.

To investigate these effects more in detail, the catalytic activity of the fuel ashes and the used bed materials was tested on the water gas shift reaction and on steam reforming of methane. In a quartz glass reactor, pure gas mixtures (CO + H₂O bzw. CH₄ + H₂O) were passed through a fixed bed of fuel ash or through the used bed material from the gasification experiments at different temperatures (600, 700, 800 und 850 °C).

The experiments show, that the fuel ash and the bed material have a negligible activity on steam reforming of methane. In contrary to that, especially the ashes show a quite good activity on the water gas shift reaction. Mainly responsible is the potassium content in the ash, so that a linear relationship of potassium content in the ash can be established to the relative CO-conversion of the water gas shift reaction.

By XRF and by SEM images, it can be shown that the potassium of the ash enters the bed material (olivine) via the gas phase and is bound to the structure. In addition to the potassium enrichment also the calcium is enriched in some extent in the olivine particle. An experiment with calcite shows that the calcium is also catalytic active on the water gas shift reaction.

Furthermore, a linear relationship of ammonia and hydrogen sulfide content in the product gas to N respectively S in the fuel was found. Beside this, a correlation between methane or ethene concentration and GC/MS-tar content in the product gas could be established.

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei meinem Professor und Betreuer Hermann Hofbauer bedanken. Er machte es mir möglich diese wissenschaftliche Arbeit durchzuführen und gab mir mit seiner Expertise immer wieder hilfreiche Ratschläge.

Auch bedanke ich mich bei Professor Christoph Pfeifer. Er stand mir zur Seite wenn ich Fragen hatte, egal ob wissenschaftlich oder privat und half mir eine vernünftige Lösung zu finden.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei Kerstin Schustereder, Stefan Kern und Christoph Varga. Sie haben einen großen Anteil an meiner Arbeit und haben mir durch Ihren selbstlosen Einsatz in schwierigen Zeiten geholfen.

Während der Zeit auf der Universität sind meine Kollegen zu Freunden geworden und dafür bedanke ich mich. Durch gemeinsame Ausflüge und Unternehmungen haben sie mir Abwechslung zum Universitätsalltag geboten.

Bei meiner Freundin Bettina möchte ich besonders bedanken. Sie gab mir einen starken Rückhalt und hat mich stets fürsorglich und mit dem nötigen Feingefühl behandelt, wenn ich vor Prüfungen und Vorträgen nervös und unruhig war.

Zuletzt gilt mein Dank meiner Familie. Sie ist immer für mich da und hat mich während meiner Ausbildung immer unterstützt, Danke.

*„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,
die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten
vor unseren Augen erstreckt.“*

(Isaac Newton, 1643-1727),
Physiker, Mathematiker u. Astronom.

Inhaltsverzeichnis

1	Ziele der Arbeit	1
2	Einleitung	2
2.1	Motivation	2
2.2	Vergasung	4
2.3	Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung	5
2.4	Stand der Wissenschaft	7
2.4.1	Zweibettwirbelschichten für die Biomassevergasung	7
2.4.2	Bettmaterialien für die Wirbelschichten	9
3	Grundlagen	10
3.1	Biomasse	10
3.1.1	Aufbau von Biomasse	10
3.1.2	Thermochemische Umwandlung von Biomasse	15
3.1.3	Chemische Reaktionsgleichungen und Kinetik bei der Vergasung von Biomasse	16
3.2	Wirbelschichten	22
3.3	Arten von Vergasern	29
3.3.1	Festbettvergaser	30
3.3.2	Wirbelschichtvergaser	31
3.3.3	Flugstromvergaser	32
3.4	Produktgas	33
3.4.1	Zusammensetzung des Produktgases	33
3.4.2	Reinigung des Produktgases	36
3.4.3	Nutzungsmöglichkeiten für das Produktgas	36
3.5	Katalytisch aktive Bettmaterialien in der Zweibettwirbelschicht-Vergasung	38
4	Verwendete Versuchsanlagen	40
4.1	Aufbau des Zweibettwirbelschicht-Vergasers	40
4.1.1	Verwendetes Bettmaterial und fluiddynamische Charakterisierung	42

4.1.2	Messgeräte und Messmethoden	44
4.1.3	Auswertung der Messdaten	47
4.2	Apparatur für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Asche und Bettmaterial	49
4.2.1	Geräte und Messmethoden	51
5	Experimente und Ergebnisse	52
5.1	Versuchsdurchführung	52
5.1.1	Vergasungsversuche	52
5.1.2	Versuche über die katalytische Aktivität von Bettmaterial und Asche	54
5.2	Verwendete Brennstoffe	56
5.3	Ergebnisse der Vergasungsversuche	61
5.3.1	Hauptkomponenten im Produktgas	61
5.3.2	Nebenkomponenten im Produktgas	65
5.3.3	Problemstoffe im Produktgas	66
5.3.4	Vergasung der leeren Palmenfrüchte	68
5.4	Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Bettmaterial und Asche	72
5.4.1	Katalytische Aktivität der Brennstoffasche	72
5.4.2	Katalytische Aktivität der Bettmaterialien nach den Ver- gasungsversuchen	76
5.4.3	Katalytische Aktivität von unterschiedlichen alternativen Bettmaterialien	78
5.5	Zusammensetzung der Brennstoffaschen und der bei den Versuchs- läufen gebrauchten Bettmaterialien	81
5.5.1	Zusammenhang und Diskussion der Aschen und der benutz- ten Bettmaterialien	81
5.5.2	Detaillierte Betrachtung der Ergebnisse der Palmenfrüchte	84
5.6	Allgemeine Erkenntnisse und Zusammenhänge bei der Dampfver- gasung von biogenen Brennstoffen	91
5.6.1	Zusammenhang zwischen N bzw. S im Brennstoff und NH ₃ - bzw. H ₂ S-Gehalt im Produktgas	91
5.6.2	Zusammenhang von GC/MS-Teergehalt und Methankon- zentration im Produktgas	93
5.6.3	Zusammenhang von GC/MS-Teergehalt und Ethenkonzen- tration im Produktgas	94
6	Zusammenfassung und Ausblick	96

7	Nomenklatur	101
7.1	Abkürzungen	101
7.2	Symbole	102
7.3	Indizes	104
8	Anhang	105
	Abbildungsverzeichnis	106
	Tabellenverzeichnis	110
	Literaturverzeichnis	112
	Publikationsliste	126
	Versuchsdaten	127
	Lebenslauf	142

1 Ziele der Arbeit

Durch die Definition der Ziele soll diese Arbeit klar abgegrenzt werden. Es werden die Forschungsfragen formuliert, welche zu Beginn dieser Arbeit stehen.

- Welche allgemeinen Zusammenhänge gibt es in der Dampfvergasung von biogenen Brennstoffen?

Im Zuge dieser, und anderer Dissertationen wurden ca. 100 Versuche an der Zweibettwirbelschicht-Versuchsanlage durchgeführt. Durch diese Vielzahl an Experimenten wird versucht in dieser Arbeit allgemein gültige Zusammenhänge der Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung herzustellen und zu definieren.

- Wie ist der Einfluss von ascheintensiven Brennstoffen auf das Bettmaterial und auf den Vergasungsprozess?

Durch den Einsatz von ascheintensiven Brennstoffen wird der Prozess und auch das Produktgas beeinflusst. Es werden die bisher bekannten Einflüsse von Asche und Bettmaterial diskutiert, und es soll geklärt werden, welche Mechanismen und welche Reaktionen durch die Asche, durch das Bettmaterial oder durch eine Kombination beider forciert oder gehemmt werden.

- Wie kann die Dampfvergasung in einer Zweibettwirbelschicht mit ascheintensiven Brennstoffen durchgeführt werden?

Diese Frage ist sehr wichtig in Hinblick auf die Brennstoffflexibilität. Im Zuge dieser Arbeit sind verschiedene biogene Brennstoffe für die Dampfvergasung getestet worden. Die Dampfvergasung in einer Zweibettwirbelschicht eignet sich aufgrund der robusten Bauweise ideal für diese Anwendung. Durch den Prozess kommt es zu einer Aufwertung der ascheintensiven Brennstoffe zu einem hochwertigen Produktgas. Derzeit wird meist Holz für diese Technologie verwendet und deshalb sollte der Frage nachgegangen werden, ob nicht andere, billigere biogene Brennstoffe für die Dampfvergasung in der Zweibettwirbelschicht eingesetzt werden können.

2 Einleitung

2.1 Motivation

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Thema der Dampfvergasung von Biomasse. Als Dampfvergasung wird die thermo-chemische Umwandlung von festen, biogenen Brennstoffen mit Hilfe von Dampf, in hochwertige Produktgase bezeichnet. Aus diesen gasförmigen Produkten können über weitere Prozessschritte elektrischer Strom, Wärme, Bio-SNG, Kraftstoffe, Wachse oder reiner Wasserstoff erzeugt werden. Die Anzahl der Produkte ist groß und, da diese aus nachwachsenden Rohstoffen produziert werden, fällt die CO₂-Bilanz neutral aus. Derzeit sind in Österreich drei großtechnische Biomasse-Dampfvergaser mit Brennstoffwärmeleistungen von 8-15 MW_{th} in Betrieb. Diese erzeugen hauptsächlich Strom und Wärme.

In Zukunft wird die Stromerzeugung, sowie die Erzeugung von Biokraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen, eine wichtige Rolle spielen. Hui-Ming Wee *et. al* [1] schreiben, dass die Barrieren der erneuerbaren Energie die hohen Umwandlungskosten, die geographische Lage und die komplexen Verteilungsnetze sind. Um diesen Anforderungen gewachsen zu sein, müssen die Regierungen Gesetze schaffen, die die erneuerbaren Energien fördern und unterstützen [1–4].

Das Aufhalten des Klimawandels, verursacht durch die Ausbeutung von fossilen Energieträgern, ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts [4]. Laut des World Energy Outlooks 2012 [3] steht unser Energiesystem in Zukunft vor dem Problem, dass der Energiebedarf nicht mehr gedeckt werden kann. Zusätzlich haben sich nach der Nuklearkatastrophe von Fukushima viele Länder dazu entschlossen, aus der Atomenergie auszusteigen. So wollen beispielsweise Deutschland bis Ende 2022 [5] und die Schweiz bis 2034 [6] vollständig auf die Kernkraft verzichten.

Um die Entwicklung des Energiebedarfs, sowie auch des CO₂-Ausstoßes in Zukunft vorhersehen zu können, wird von unterschiedlichen Szenarien ausgegangen. Eines der renommiertesten Szenarien ist das 2 °C Szenario, welches davon ausgeht, dass der langfristige Temperaturanstieg der Erde auf 2 °C begrenzt werden kann [7]. Dieses Szenario stammt aus dem Jahr 2007 und nach aktuellen Daten müssen

Tabelle 2.1: Anteile an erneuerbaren Energien am Bruttoenergieverbrauch in der EU und in Österreich [8].

Jahr	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	Ziel in 2020
EU (27 Länder)	8,1	8,5	9,0	9,9	10,5	11,7	12,5	20,0
Österreich	22,9	25,0	26,6	28,9	29,2	31,0	30,1	34,0

bis spätestens 2017 hinreichende Maßnahmen zur Senkung der CO₂-Emissionen getroffen werden, sonst wird das Ziel von 2 °C nicht erreicht [3].

Die International Energy Agency (IEA) [3] schreibt in ihrem zentralen Szenario (New Policies Scenario) vor allem den erneuerbaren Energien und der effizienten Nutzung unserer Ressourcen eine wichtige Bedeutung zu. In diesem Szenario wird davon ausgegangen, dass der globale Energiebedarf von 2010 bis 2035 um 35 % steigt. Dabei wird der Anteil an erneuerbaren Energien am Primärenergieverbrauch von 13 auf 18 % steigen [3].

Der Anteil an erneuerbaren Energien in Europa ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Die EU möchte bis zum Jahr 2020 ihren Anteil an erneuerbarer Energie auf 20 % steigern. Österreich liegt, in Bezug auf die Anteile an erneuerbarer Energie, gemeinsam mit den skandinavischen Staaten an der EU - Spitze. Der Anteil am Bruttoenergieverbrauch hat sich von 2004 bis 2010 von 22.9 auf ca. 30 % gesteigert. Als Ziel für das Jahr 2020 hat sich Österreich 34 % gesetzt.

Des Weiteren stieg der Anteil an erneuerbarem Strom am Bruttostromverbrauch von 2004 bis 2010 in der EU von 13,6 auf 20 %. In Österreich blieb der Anteil bei ca. 60 % konstant [9].

Diese 60 % werden in Österreich zu einem großen Teil aus Wasserkraft gewonnen. Zusätzlich ist die Windkraft und Photovoltaik im Vormarsch. Die Stromerzeugung aus Biomasse hingegen stagnierte in den letzten Jahren [10].

Durch die Vergasungstechnologie wäre es möglich, effizient und nachhaltig aus Biomasse Strom zu erzeugen. Die Biomasse hat den Vorteil, dass sie nicht wie die anderen erneuerbaren Energien, standort- und wetterabhängig ist, sondern immer dann eingesetzt werden kann, wenn der Bedarf besteht. Ein weiterer und nicht vernachlässigbarer Vorteil von Biomasse als erneuerbare Ressource ist, dass sie die einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle ist. Über die Vergasungstechnologie mit Biomasse könnten dadurch in Zukunft auch flüssige Treibstoffe (Fischer-Tropsch Diesel, Methanol), gasförmige Energieträger (Wasserstoff, Bio-SNG) und andere Kohlenwasserstoffe (Wachse, Alkohole) nachhaltig und umweltschonend erzeugt werden.

2.2 Vergasung

Durch die Vergasungstechnologie erschließt sich eine Technologie, bei der Biomasse sehr effizient nutzbar ist. Derzeitig wird die Biomasse hauptsächlich verbrannt und die daraus entstehende Wärme genutzt (Hausbrand, Fernwärme, Heizwerk). Wärme hat einen niedrigen Anteil an Exergie (nutzbarer Teil der Wärme, der Anteil in Wärme ist ca. 5% im Vergleich zu elektr. Strom [11]) und sollte daher als Nebenprodukt, und nicht als Hauptprodukt, in einem Prozess fungieren. Durch die Vergasung von Biomasse mit Dampf entstehen neben Wärme noch hochwertige Gase wie Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Methan (CH_4). Diese können nach dementsprechender Reinigung entweder direkt verwendet werden, (H_2 in Brennstoffzelle, Produktgas in Gasmotor) oder in weiteren Prozessschritten zu Treibstoffen oder Chemikalien umgewandelt werden [12]. Diese Möglichkeiten der vielseitigen Nutzung sind in Abbildung 2.1 dargestellt und werden auch unter dem Begriff „Polygeneration“ zusammengefasst.

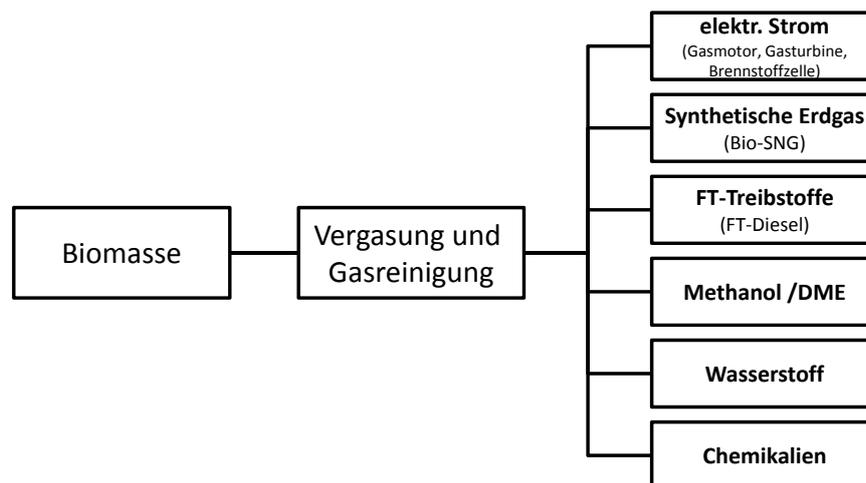


Abbildung 2.1: Polygeneration: Möglichkeiten zur Produkterzeugung aus Biomassevergasung.

Das Ausgangsprodukt beschränkt sich dabei nicht nur auf Holz als Biomasse, sondern es können in der Vergasungstechnologie jegliche heizwertreichen, festen Brennstoffe eingesetzt werden (Restholz, Altholz, Schilf, Zuckerrohrreste, Palmenreste, Klärschlamm, biogener Abfall...).

Zusätzlich können als feste Ausgangsprodukte auch Kohlen, Kunststoffe und Reststofffraktionen verwendet werden. Dies sei aber an dieser Stelle nur aus Vollständigkeitsgründen erwähnt und ist nicht Teil dieser Arbeit.

2.3 Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung

Die Vergasung von Biomasse ist ein endothermer Prozess. Die notwendige Energie für den Ablauf der chemischen Reaktionen kann auf zwei unterschiedliche Arten bereitgestellt werden [13].

- Autotherme Vergasung: hier wird die nötige Energie durch eine Teiloxidation des Brennstoffes direkt im Vergasungsreaktor erzeugt, z.Bsp. Luftvergasung.
- Allotherme Vergasung: hier wird die nötige Energie für die Vergasung von einer externen Energiequelle bereitgestellt, z.Bsp. über Wärmetauscher oder Wärmeträger.

An der TU - Wien befindet sich ein allothermer Zweibettwirbelschicht-Dampfvergaser, d.h. die Energieeinbringung erfolgt extern. Die Zweibettwirbelschicht der TU - Wien besteht aus zwei getrennten Wirbelschichtreaktoren, welche über Verbindungen (Siphons) miteinander kommunizieren.

Ein Wirbelschichtreaktor ist der Vergasungsreaktor und der andere dient als Verbrennungsreaktor. Durch gezielte Prozessführung wird nun ein feinkörniges Material, das sogenannte Bettmaterial, dazu gebracht, zwischen diesen Reaktoren zu zirkulieren. Der Brennstoff wird in den Vergasungsreaktor gefördert und vergast dort. Der nicht vollständig reagierte Koks wird mit dem Bettmaterial zum Verbrennungsreaktor transportiert.

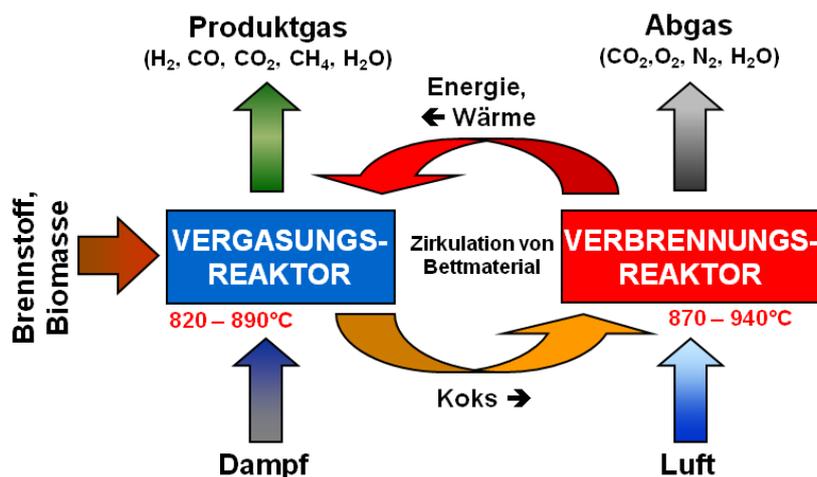


Abbildung 2.2: Prinzip eines Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasers.

Im Verbrennungsreaktor wird durch die Verbrennung des Koks mit Luft Energie in Form von Wärme frei, welche im Vergasungsreaktor benötigt wird, vgl. Abbildung

2.2. Das Bettmaterial fungiert nun als Wärmeträger, um diese Energie in Form von Wärme zu transportieren.

Durch dieses System entstehen zwei völlig voneinander getrennte Gasströme.

- Einerseits das Produktgas, welches vielseitig verwendet werden kann,
- und andererseits das Abgas, welches zusätzlich als Wärmequelle z.B. für Fernwärme verwendet werden kann.

Die Vorteile der Zweibettwirbelschicht sind, dass keinerlei bewegte mechanische Teile verwendet werden müssen und dadurch das System sehr robust und flexibel ist. Zusätzlich ergibt sich der Vorteil, dass das Bettmaterial direkt mit den Vergasungsprodukten in Kontakt ist, was die Chance eröffnet, katalytisch aktive Bettmaterialien zu verwenden.

2.4 Stand der Wissenschaft

Die verschiedenen Arten von Wirbelschichten werden im Kapitel 3.2 erläutert. Da diese Arbeit hauptsächlich die Zweibettwirbelschicht-Vergasung behandelt wird hier ein Überblick über die vorhandenen Zweibettwirbelschicht in der Wissenschaft gegeben.

2.4.1 Zweibettwirbelschichten für die Biomassevergasung

Tabelle 2.2 zeigt eine Auflistung der wissenschaftlichen Institute, welche derzeit im Bereich der Zweibettwirbelschicht-Vergasung mit Biomasse tätig sind. Die Forschungsanlagen haben zum Teil industrielle Größen in Leistungen von bis zu 4 MW_{th} . Die großtechnische Brennstoffwärmeleistungen für derzeitig geplante Biomassevergaser mit Zweibettwirbelschicht-Technik liegen im Bereich von ca. 100 MW_{th} .

Tabelle 2.2: Wissenschaftliche Institute mit Forschungsanlagen für die Zweibettwirbelschicht-Vergasung von Biomasse.

Institut	Anlagengröße	Ref.
State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Department of Chemical Engineering, China	Laborgröße	[14]
Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan	Laborgröße	[15]
State Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China	Laborgröße	[16]
Korea Institut of Industrial Technology (KITECH), Cheonan, Republic of Korea	Laborgröße	[17]
University of Canterbury, Neuseeland	Pilotanlage, 100 kW	[18]
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Biowissenschaften, Technische Universität Wien, Österreich	Pilotanlage, 100 kW	
Department of Natural Sciences, Engineering and Mathematics, Mid Sweden University, Härnösand, Schweden	Pilotanlage, 150 kW	[19]
Energy research Centre of the Netherlands (ECN)	Pilotanlage, 800 kW (Milena Vergaser)	[20]
Department of Energy conversion, Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden	Demonstrationsanlage, 4 MW	[21]

2.4.2 Bettmaterialien für die Wirbelschichten

Generell ist in den letzten Jahren ein klarer Trend in Richtung katalytisch aktive Bettmaterialien zu beobachten. Es ist für viele Anwendungen günstiger, bereits ein reines Produktgas aus dem Vergasungsreaktor zu erhalten, anstatt einer zusätzlichen aufwendigen Gasaufbereitung. Falls eine weitere Aufbereitung dennoch benötigt wird, kann diese viel kleiner gebaut werden und hat keine so hohen Rohgasbelastungen zu bewältigen. In Tabelle 2.3 ist eine Übersicht der getesteten Bettmaterialien und ihre wichtigsten Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 2.3: Katalytisch aktive Bettmaterialien in der Wirbelschichttechnik.

Bettmaterial	getestet in	Eigenschaften	Ref.
Kalziumoxid	stationäre WS	steigert den Wirkungsgrad, reduziert Agglomerationen	[22]
Kalzium bas. Katalysatoren	zirkulierender WS	hohe Teerreduktion, beste H ₂ -Ausbeute bei 860 °C	[23]
Dolomit (Ca/MgCO ₃)	zirkulierender WS	Dolomit reduziert Teer um 60% mehr, als nicht gesinterter Olivin	[24]
Kalkstein, Olivin, Fe-Olivin	zirkulierende WS	die Bettmaterialien wurden verglichen, Reihung der katalytischen Aktivität ist: Kalkstein > Olivin > Fe-Olivin	[25]
Eisen/Kalziumoxid	stationäre WS	Kalziumoxid steigert Koksvergasung, wird durch Teere deaktiviert, erhöht H ₂ -Ausbeute um bis zu 28 %	[26]
Eisenpulver, Fe	stationäre WS	Teergehalt bei 900 °C fast null	[27]
Nickel/Olivin	Festbett	hohe Aktivität, hohe Selektivität zu H ₂ und CO	[28, 29]
Nickel/Lanthan/-Eisen auf Aluminiumoxid	Festbett	99% Teerreduktion bei 800 °C, erhöht H ₂ -Gehalt um bis zu 40 %	[30]
Rhodium auf mod. ZrO ₂	Festbett	Produktgas geeignet für die Erzeugung von fl. Biotreibstoffen, schwefelresistent bis 100 ppm	[31]

3 Grundlagen

Dieser Abschnitt der Arbeit erläutert die chemischen und physikalischen Grundlagen der Biomassevergasung. Es wird dabei genauer auf den Aufbau der Biomasse, auf die thermochemische Umwandlung, auf Reaktionsgleichungen und auf die verschiedenen Arten von Wirbelschichten eingegangen.

3.1 Biomasse

Der Begriff „Biomasse“ wird laut Richtlinie 2009/28/EG folgendermaßen definiert. Biomasse bezeichnet:

den biologisch abbaubaren Teil von Erzeugnissen, Abfällen und Reststoffen der Landwirtschaft mit biologischem Ursprung (einschließlich pflanzlicher und tierischer Stoffe), der Forstwirtschaft und damit verbundener Wirtschaftszweige einschließlich der Fischerei und der Aquakultur sowie den biologischen abbaubaren Teil von Abfällen aus Industrie und Haushalten. [32]

Wie diese Definition zeigt, ist der Begriff Biomasse sehr breit gefächert, weshalb in dieser Arbeit der Begriff „Biomasse“ auf Erzeugnisse und Abfälle aus Land- und Forstwirtschaft reduziert wird. Als Biomasse werden in dieser Arbeit vor allem Holz, Schilf, Zuckerrohrreste, Palmenreste und Weizenkleie gezählt.

3.1.1 Aufbau von Biomasse

Biomasse ist trotz ihrer Vielfalt in der makro-chemischen Zusammensetzung relativ konstant. Biomasse besteht hauptsächlich aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Wasser- und aschefrei betrachtet besteht holzartige Biomasse aus 38-50 Gew.-% Cellulose, 23-32 Gew.-% Hemicellulose und 18-30 Gew.-% Lignin [33, 34]. Die Cellulose ist der Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden und ist das am häufigsten vorkommende Kohlenhydrat in der Natur [35]. Mehr oder weniger reine Cellulose findet sich in Jute, Flachs, Hanf und Baumwolle [36]. Die Cellulose ist ein lineares Polysaccharid und ist aus β -1,4 verknüpften D-Glucoseeinheiten

zusammenggebaut, vgl. Abbildung 3.1. Sie ist eine farblose, in Wasser unlösliche Substanz.

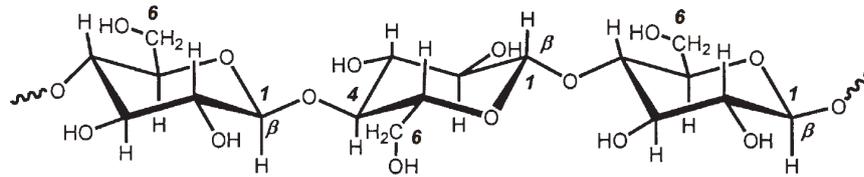


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus einer Cellulosekette [35].

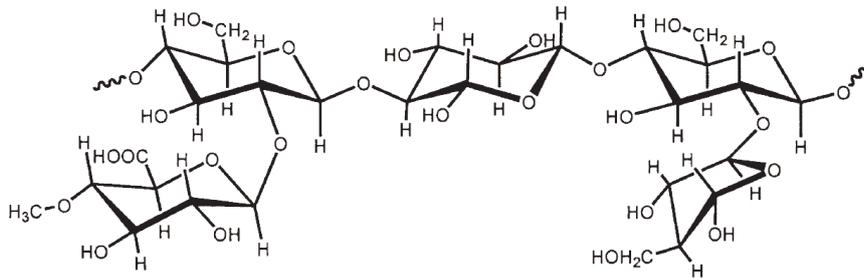


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus einer Hemicellulosekette [35].

Im Gegensatz zur Cellulose sind die Hemicellulosen kürzer und haben viele Verzweigungen. Es gibt wasserlösliche und wasserunlösliche Hemicellulosen. Sie kommen vor allem gemeinsam mit der Cellulose in den Zellwänden vor und ihre Hauptbestandteile sind verschiedene Gemische aus Polysacchariden (Pentosen und Hexosen), siehe Abbildung 3.2.

Der dritte Hauptbestandteil von Biomasse ist Lignin. Es ist im Pflanzengewebe inkrustiert und fungiert als Füllstoff in der Biomasse und ist z.Bsp. für die hohe Druckfestigkeit von Holz verantwortlich [33, 34]. Lignin ist keine chemisch einheitliche Verbindung, sondern ein komplexes Konstrukt aus Phenylpropan-Abkömmlingen [34], vgl. Abbildung 3.3.

Neben den drei Hauptelementen (C, H, O) sind auch noch folgende Elemente, gereiht nach ihrer Häufigkeit, in Biomasse vorhanden: N > Ca > K > Si > Mg > Al > S > Fe > P > Cl > Na > Mn > Ti > Spurenelemente [37].

Wird Biomasse verbrannt, so bleiben die anorganischen Stoffe in oxidierter Form als mineralische Asche zurück.

Die Charakterisierung von biogenen Brennstoffen wird vorwiegend mittels Immediatanalyse (Kurzanalyse) und Elementaranalyse durchgeführt. Bei der Immediatanalyse wird Wassergehalt (w), Aschegehalt (a), Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (fB) und der Energieinhalt (Heizwert) bestimmt. Der Anteil an Asche in einer Brennstoffprobe ist laut DIN 51719 [38] definiert.

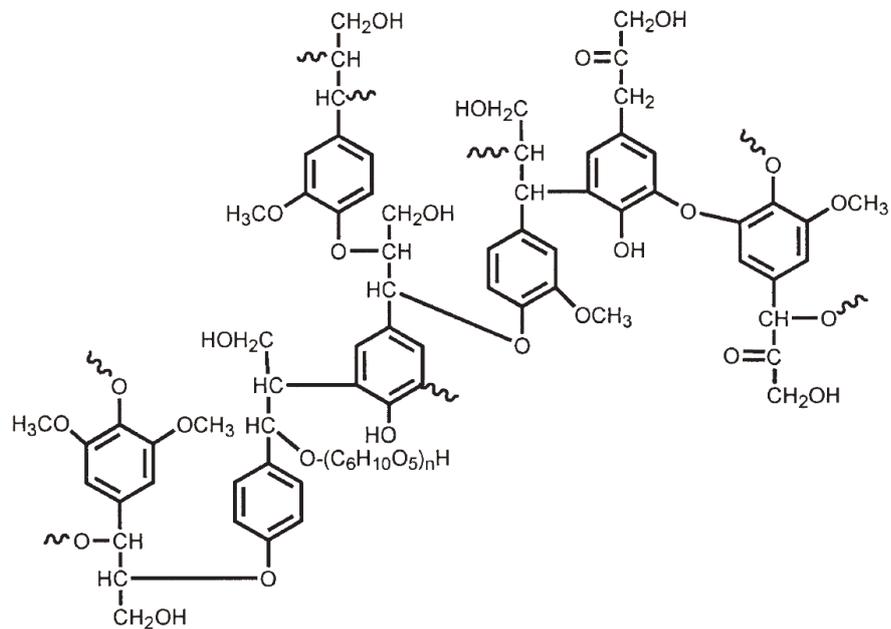


Abbildung 3.3: Ausschnitt aus einem Ligninmolekül [35].

Tabelle 3.1: Immediatanalyse verschiedener biogener Brennstoffe [33, 37], alle Werte in Gew.-%.

biogener Brennstoff	Immediatanalyse, auf Trockenmasse bezogen		
	n	fB	a
Holz	4	80,3 - 84	0,5 - 2
Energiepflanzen	7	77,6 - 85,2	2 - 4,4
Gräser	10	73 - 82	0,9 - 10
Stroh	9	64 - 80,5	4,7 - 20

In Tabelle 3.1 sind verschiedene biogene Brennstoffe, die Anzahl (n) der unterschiedlichen Arten und ihre typischen Immediatanalysen dargestellt. Wie die Tabelle 3.1 zeigt, variiert der Aschegehalt von den biogenen Brennstoffen sehr stark. Dadurch variiert auch der Heizwert und die Energiedichte der verschiedenen Brennstoffe.

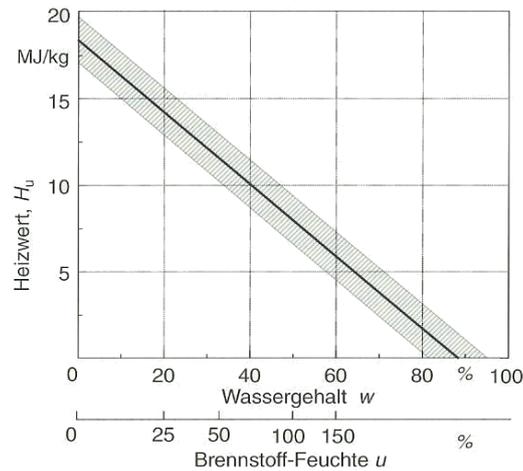


Abbildung 3.4: Heizwert von Holz in Abhängigkeit vom Wassergehalt, modifiziert aus [33].

Die Abbildung 3.4 zeigt den Zusammenhang von Heizwert (H_u) und Wassergehalt (w) bzw. Feuchte (u). Der Heizwert von festen biogenen Brennstoffen liegt normalerweise zwischen 16,5 und 19 MJ/kg auf die Trockenmasse bezogen [33]. Der Wassergehalt von Biomasse kann jedoch zwischen 5 und 60 Gew.-% variieren, d.h. der Heizwert sinkt mit steigendem Wassergehalt. Aus Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass Biomasse ab einem Wassergehalt von ca. 88 % keinen Heizwert mehr besitzt.

Der Zusammenhang von Heizwert (H_u) und Brennwert (H_o) ist in Formel 3.1 dargestellt.

$$H_o = H_u + r * (9h + w) \quad (3.1)$$

Die Buchstaben w und h sind die Anteile an Wasser (w) bzw. Wasserstoff (h) auf den feuchten Brennstoff bezogen, und r ist die Verdampfungsenthalpie von Wasser (bei 25 °C, $r = 2440$ kJ/kg).

Bei der Elementaranalyse werden die Gew.-% der einzelnen Elemente im Brennstoff bestimmt. Wenn für den Brennstoff nur eine Elementaranalyse vorliegt, kann der Brennwert des Brennstoffes durch eine empirische Formel berechnet werden. Einige etablierte Formeln werden von Friedl *et al.* [39] vorgestellt. Eine sehr bekannte Formel ist die Formel nach Boie (1957) [40], welche für feste und flüssige

Brennstoffe Gültigkeit besitzt:

$$H_u = 34,83 * c + 93,87 * h + 6,28 * n + 10,47 * s - 10,80 * o - 2,45 * w \quad (3.2)$$

In der Formel von Boie sind jeweils die Anteile der entsprechenden Elemente vom feuchten Brennstoff einzusetzen. Das Ergebnis für den Heizwert (H_u) des feuchten Brennstoffes erhält man in MJ/kg.

Eine neuere Formel speziell für biogene, pflanzliche Brennstoffe, stellt Formel 3.3 dar. Sie weist einen durchschnittlichen Fehler von ca. 2% auf und wurde 2005 an der TU - Wien entwickelt [39].

$$H_{o(wf)} = 3,55 * C^2 - 232 * C - 2230 * H + 51,2 * C * H + 131 * N + 20600 \quad (3.3)$$

C, H, N, sind jeweils die Elementargehalte in Gew.-% auf die Trockenmasse bezogen. Diese Formel beruht auf der Basis von 122 Datensätzen von Biomasseproben. Das Ergebnis wird in kJ/kg für den Brennwert, bezogen auf Trockenmasse, erhalten.

Der zweite entscheidende Einfluss auf den Heizwert ist der Aschegehalt des Brennstoffes. Abbildung 3.5 zeigt, dass der auf die Trockenmasse bezogene Heizwert, z.Bsp. für Stroh (vgl. Tabelle 3.1) nur aufgrund der Asche auf unter 15 MJ/kg fallen kann.

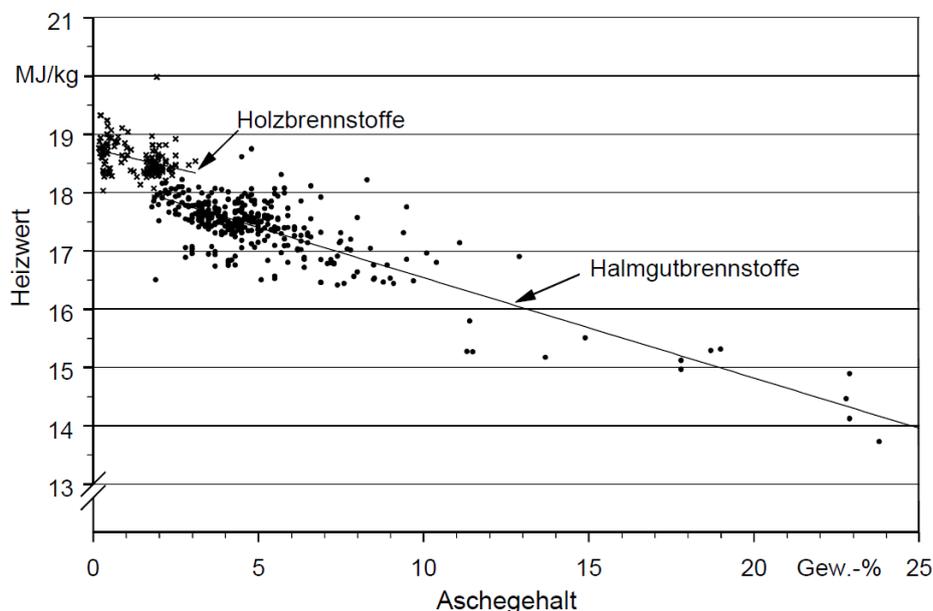


Abbildung 3.5: Heizwert in Abhängigkeit vom Aschegehalt der Biomasse [33].

3.1.2 Thermochemische Umwandlung von Biomasse

Es gibt prinzipiell drei verschiedene Arten um Biomasse abzubauen: thermochemisch, biochemisch und physikalisch chemisch [33]. In dieser Arbeit wird aber nur die thermochemische Umwandlung behandelt.

Die Prozesse, welche bei der thermochemischen Umwandlung von Biomasse stattfinden, können in vier Phasen unterteilt werden und sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Sie umfassen Trocknung, Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung.

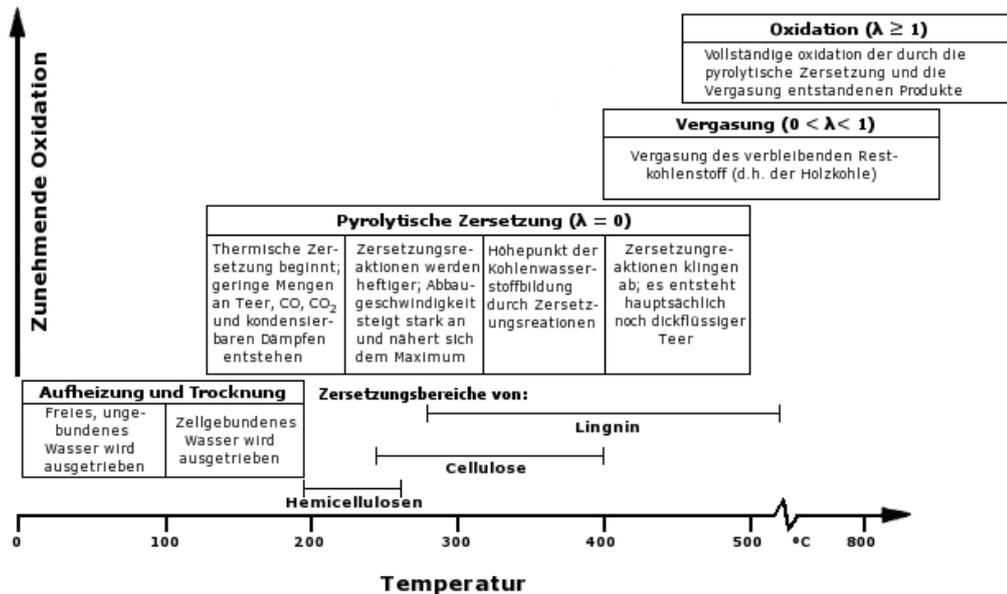


Abbildung 3.6: Phasen der thermodynamischen Umwandlung von Biomasse [41] (modifiziert).

Beim Erhitzen eines Biomassenteilchens wird bis 200 °C das freie und zellgebundene Wasser ausgetrieben. Die chemische Struktur wird dabei kaum verändert. Wird unter Sauerstoffausschluss weiter erhitzt, setzt die sogenannte pyrolytische Zersetzung (150 - 500 °C) ein. Während dieser Phase werden die Bestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin zersetzt und die entstandenen flüchtigen Bestandteile entweichen als CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O und als weitere Kohlenwasserstoffe. Der kondensierbare Anteil dieser Kohlenwasserstoffe wird auch Teer, bzw. Pyrolyseöl genannt. Der zurückbleibende, weitgehend feste Rückstand wird Pyrolysekoks (hoher Anteil an Kohlenstoff) genannt. Wird die Luftüberschusszahl λ^1 erhöht ($0 < \lambda < 1$), so beginnt der Schritt der Vergasung. Wird der Luftüberschuss weiter erhöht ($\lambda \geq 1$) kommt es zur Verbrennung (Oxidation) der vorher

¹Die Luftüberschusszahl (λ) ist das Verhältnis von zugeführter Luftmenge zur theoretisch erforderlichen Luftmenge bei vollständiger Oxidation.

entstandenen Gase und des Pyrolysekokes.

Die pyrolytische Zersetzung stellt gemeinsam mit der Vergasung den Schritt dar, indem die feste Biomasse in ein Gas umgewandelt wird. Die Abbildung 3.7 zeigt den Zusammenhang von Temperatur und Zersetzungsgrad.

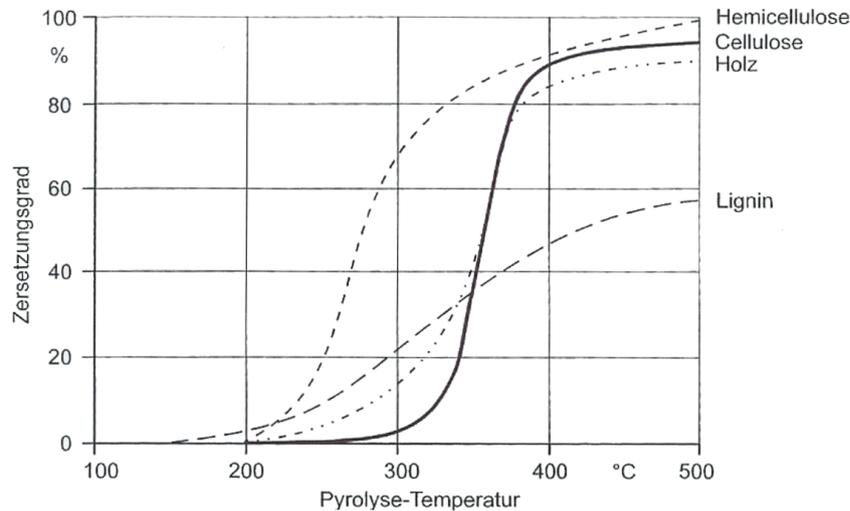


Abbildung 3.7: Pyrolytische Zersetzung von Holz [33].

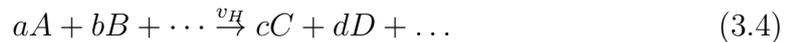
Es ist ersichtlich, dass sich Cellulose und Hemicellulose bei 400 °C zu 90 % zersetzt haben. Cellulose und Hemicellulose zersetzen sich rasch (bei 250 °C bzw. 350 °C). Lignin hingegen zersetzt sich langsam über einen breiten Temperaturbereich. Bei 500 °C ist noch ca. 40 % des Lignins vorhanden. Aus diesem Grund ist der Ligningehalt in einem biogenen Brennstoff vorwiegend für die Menge an festem Pyrolysekoks (Tiegelkoks) verantwortlich [42–47].

3.1.3 Chemische Reaktionsgleichungen und Kinetik bei der Vergasung von Biomasse

Bei der Vergasung von Biomasse laufen während den Umwandlungsschritten (Pyrolyse, Vergasung, Oxidation) viele chemische Reaktionen gleichzeitig ab. Neben den chemischen Reaktionen laufen auch noch Transportprozesse ab. Diese Transportprozesse (z.Bsp. Diffusion, Wärmeleitung und -strömung) sorgen dafür, dass die Reaktionspartner zu- und abtransportiert werden, bzw. die Reaktionswärme zu- oder abgeführt wird. Die Transportprozesse und die chemischen Reaktionen laufen häufig in Zeitskalen gleicher Größenordnungen ab [48]. Laufen die Transportprozesse sehr rasch ab, so kann sich meist das chemische Gleichgewicht einstellen. Laufen hingegen die Transportprozesse langsam ab, so kommt es häufig nicht zum Einstellen des Gleichgewichtes.

Wie bei jeder chemischen Reaktion spielen Temperatur, Konzentration und Druck eine große Rolle. Da in dieser Arbeit eine atmosphärische Vergasung betrachtet wird, ist der Druckeinfluss in dieser Arbeit nicht von Bedeutung und wird hier nicht behandelt.

Eine chemische Reaktion, welche mit der Reaktionsgeschwindigkeit v_H abläuft, wird folgendermaßen angeschrieben, wobei die Reaktionsteilnehmer mit A, B, ... bezeichnet sind [49]:



a, b, ... sind die stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsteilnehmer und v_H ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion. Sie kann durch die zeitliche Konzentrationsänderung, z.Bsp. für die Konzentrationsabnahme der Komponente A, bestimmt werden [48].

$$v_H = -\frac{d[A]}{dt} = k_H \cdot [A]^a \cdot [B]^b \dots \quad (3.5)$$

Die eckigen Klammern bedeuten, dass für die eingeklammerte Komponente eine Zusammensetzungsgröße eingesetzt werden kann. Als Zusammensetzungsgrößen können, die Stoffmengenkonzentration c_i , der Stoffmengenanteil x_i , oder der Partialdruck p_i verwendet werden.

Die Exponenten a, b, ... werden als Reaktionsordnungen bezeichnet, und die Summe dieser wird als Gesamt-Reaktionsordnung der Reaktion bezeichnet [50].

k_H ist die Reaktionskonstante der Hinreaktion. Für die Reaktionsgeschwindigkeit (v) gilt: je höherer die Temperatur, desto größer ist die Geschwindigkeitskonstante und desto schneller läuft die Reaktion ab. Diese Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ist in der Formel nach Arrhenius 3.6 definiert.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.6)$$

In der Formel ist k_0 der präexponentielle Faktor, R ist die allgemeine Gaskonstante und E_a ist die Aktivierungsenergie der Reaktion. T stellt die Temperatur dar, bei der die Reaktion abläuft [51].

Wird T größer, so wird die negative Hochzahl kleiner und dadurch k , d.h. die Geschwindigkeitskonstante, größer. Da aber bei reversiblen Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion (k_H), sowie auch die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion (k_R) größer wird, kann dadurch noch keine Aussage über das chemische Gleichgewicht getroffen werden.

Die Lage des chemischen Gleichgewichtes ergibt sich nun aus dem Massenwirkungsgesetz einer chemischen Reaktion.



Im Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion v_H gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion v_R und es ergibt sich aus Gleichung 3.5 die allgemeine Gleichgewichtskonstante K [52]:

$$K = \frac{k_H}{k_R} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3.8)$$

Da diese Arbeit nur Gasreaktionen, bzw. Gas-Feststoff Reaktionen behandelt, wird die Gleichgewichtskonstante mit Hilfe der Partialdrücke (p_i) der Reaktionskomponenten definiert. Es ergibt sich für K_p :

$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} \quad (3.9)$$

Die Gleichgewichtskonstante macht nun aber noch keine Aussage darüber, ob eine Reaktion überhaupt ablaufen kann. Sie beschreibt lediglich, ob das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte ($K_p > 1$) oder auf der Seite der Edukte ($K_p < 1$) liegt. Diese Aussage, ob eine Reaktion ablaufen kann, wird mithilfe der freien Reaktionsenthalpie (ΔG) getroffen. Ist $\Delta G < 0$, kann die Reaktion freiwillig in Richtung der Produkte ablaufen. Bei $\Delta G = 0$ ist die Reaktion im Gleichgewicht.

Es gibt aber auch den Fall, dass ΔG negativ ist und die Reaktion trotzdem nicht abläuft. Solche Systeme werden als metastabile Systeme bezeichnet und können durch Zuführen von Energie (Aktivierungsenergie) zur Reaktion gebracht werden, vgl. Abbildung 5.26. Durch einen Katalysator wird diese Aktivierungsenergie erniedrigt, sodass die Reaktion schon bei geringerer Energiezufuhr, bzw. niedrigerer Temperatur ablaufen kann [50].

Oftmals wird neben der chemischen Reaktion die Reaktionsenthalpie ΔH_R angegeben. Sie entscheidet darüber, ob eine Reaktion endotherm ($\Delta H_R > 0$) oder exotherm ($\Delta H_R < 0$) ist.

Der Zusammenhang von Reaktionsenthalpie und chemischem Gleichgewicht wird durch die Gibbs-Helmholtz Gleichung (3.10) dargestellt:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (3.10)$$

In der Gleichung ist ΔS die Entropieänderung pro Formelumsatz und $-T * \Delta S$ jener Term, der die Temperaturabhängigkeit der Reaktion berücksichtigt. Im Gleichgewichtszustand ist $\Delta G = 0$. Das heißt aber nicht, dass im Gleichgewichtszustand keine chemische Reaktion stattfindet, sondern dass die Hinreaktion v_H gleich schnell wie die Rückreaktion v_R abläuft.

Bei der Vergasung laufen eine Vielzahl von Reaktionen ab. Die ablaufenden Reaktionen können aufgrund der Reaktionspartner in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- heterogene Reaktionen: Das sind Reaktionen, die zwischen einem Gasmolekül und einem Feststoff ablaufen. Hier sind die Transportprozesse meist langsam.
- homogene Reaktionen: Diese Reaktionen laufen zwischen Gasmolekülen ab. Hier sind die Transportprozesse sehr schnell. Die homogenen Reaktionen sind daher in der Regel um ein Vielfaches schneller als die heterogenen.

Bei den heterogenen Reaktionen ist der Partialdruck von den Feststoffen (Kohlenstoff) p_i gleich eins und fällt dadurch in Gleichung 3.9 weg.

Die wichtigsten heterogenen Reaktionen der thermochemischen Umwandlung von Biomasse sind in den Gleichungen 3.11 bis 3.15 dargestellt. Die Reaktionsenthalpie wurde in dem Programm HSC Chemistry berechnet [53].



In der Abbildung 3.8 ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Gleichgewichte aus den Gleichungen 3.11 bis 3.15 aufgetragen. Die Gleichgewichtskonstante K_p wurde mit dem Programm HSC Chemistry [53] berechnet. Zu beachten ist, dass der Logarithmus von K_p aufgetragen ist und dadurch beim Wert $K_p = 0$ Produkte und Edukte zu gleichen Teilen vorliegen. Es ist zu sehen, dass mit steigender Temperatur das Gleichgewicht der endothermen Reaktionen in Richtung Produkte verschoben wird und umgekehrt.

Die Reaktionen von Formel 3.11 und 3.12 sind stark exotherme Reaktionen und können dadurch die notwendige Energie für die Vergasung bereitstellen. Wie z.Bsp. bei der autothermen Vergasung mit Luft, wo der Brennstoff teilweise verbrannt wird.

Bei der Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung liegt die Vergasungstemperatur normalerweise zwischen 800 und 850 °C. Es ist ersichtlich, dass in diesem Bereich die heterogene Wassergas-Shift Reaktion (Gl. 3.13) und die Boudouard Reaktion (Gl. 3.14) leicht auf der Seite der Produkte (Gase) liegen.

Nach dem Schritt der Pyrolyse reagieren die vorwiegend kurzen Verbindungen in der Gasphase weiter. Die wichtigsten homogenen Reaktionen der thermochemischen Umwandlung von Biomasse sind in Gleichung 3.16 bis 3.19 ersichtlich. Die Reaktionsenthalpie wurde mit dem Programm HSC Chemistry [53] berechnet.

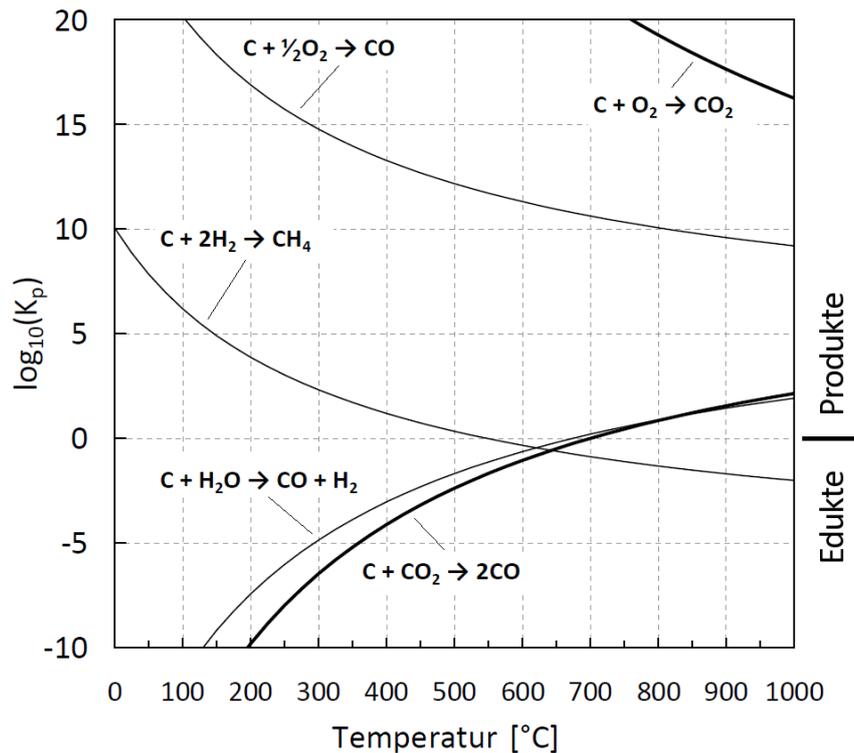


Abbildung 3.8: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der heterogenen Reaktionen, $p = 1$ bar.



Eine der wichtigsten Reaktionen in der Vergasungstechnik stellt die homogene Wassergas-Shift Reaktion dar (Gl. 3.18). Im Gleichgewicht liegt sie bei Temperaturen um 800°C zu gleichen Teilen auf Seite der Produkte und Edukte (vgl. Abbildung 3.9, $\log_{10}(K_p) = 0$). In den Versuchen zeigt sich allerdings, dass die Reaktion nicht genug Zeit hat, um das Gleichgewicht zu erreichen.

Neben den exothermen Reaktionen sind zwei stark endotherme Reaktionen von Methan mit Wasserdampf, bzw. mit Kohlenstoffdioxid angegeben. Diese Reaktionen laufen in der Realität sehr langsam oder gar nicht ab, da diese Reaktionen eine sehr hohe Aktivierungsenergie haben. Wird ein geeigneter Katalysator verwendet (z.Bsp. Ni) oder wird die Vergasungstemperatur erhöht, dann wird das Methan in einem höheren Ausmaß umgesetzt.

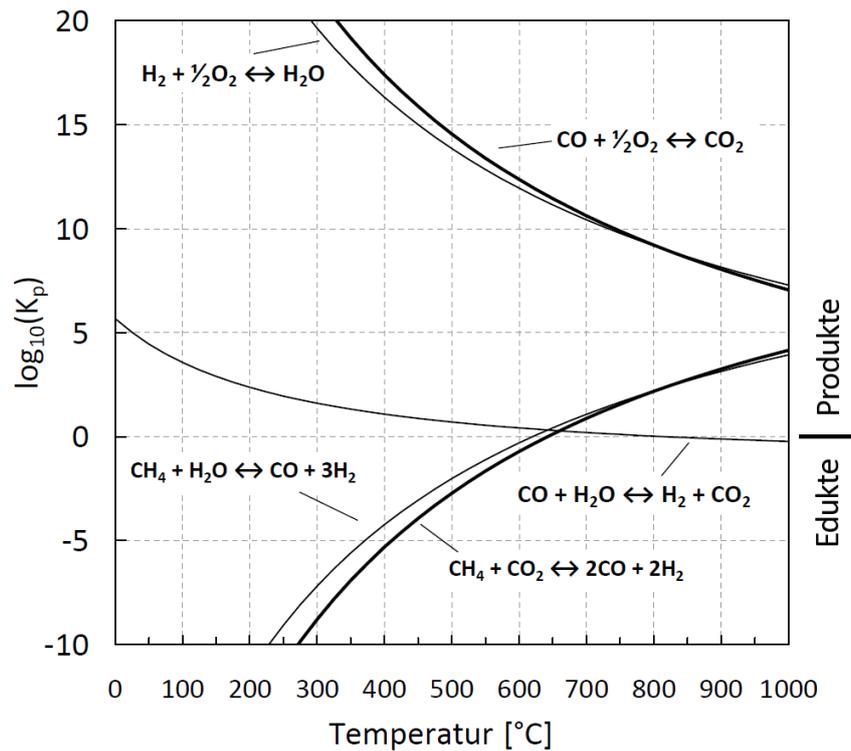


Abbildung 3.9: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der homogenen Reaktionen, $p = 1$ bar.

In Abbildung 3.9 ist die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage der homogenen Gasreaktionen dargestellt. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wurde ebenfalls mit HSC Chemistry [53] durchgeführt.

Auch hier zeigt sich der Zusammenhang der Gleichung (3.10) sehr deutlich. Bei steigender Temperatur verschieben sich die chemischen Gleichgewichte der exothermen Reaktionen auf die Eduktseite.

3.2 Wirbelschichten

Dieses Kapitel präsentiert die wichtigsten Grundlagen der Wirbelschichttechnik, da es sich bei der verwendeten Versuchsanlage um eine Zweibettwirbelschicht handelt. Das Prinzip ist, dass ein in einem Behälter befindliches körniges Gut durch ein Fluid (Gas, Flüssigkeit) von unten nach oben durchströmt wird. Das feste Gut kann dadurch in einen Zustand gebracht werden, welcher zum Teil dem Zustand von Flüssigkeiten ähnlich ist. Das körnige Gut ist meist kugelförmig und wird in Folge als Bettmaterial bezeichnet.

Mit dem Thema der Fluidisierung haben sich schon viele Wissenschaftler intensiv beschäftigt und es gibt zu diesem Thema einschlägige Literatur von Werther [54], Grace *et al.* [55, 56], Kunii und Levenspiel [57], Fan und Zhu [58] und Yang [59]. Eine wichtige Anwendung von Wirbelschichten ist die Vergasung. Sie wurde im Jahre 1922 von Fritz Winkler für die Kohlevergasung entwickelt und eingesetzt [60]. Seither hat sich die Wirbelschichttechnik stark weiter entwickelt und sie ist heute in vielen Bereichen zu finden.

Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von Wirbelschichten in der Chemietechnik sind in Tabelle 3.2 angeführt.

Tabelle 3.2: Chemische Wirbelschichtprozesse.

Bettmaterial als	Wärmeträger	Katalysator	Reaktions- teilnehmer
Reaktionsart	homogen/ heterogen	heterogene Katalyse	heterogen
typische	Pyrolyse	katalytisches Cracken	Erzrösten
Anwendungen	Vergasung	Fischer-Tropsch- Synthese	Erzreduktion
	Verbrennung Sandcracken	Acrylnitrilerzeugung Methansynthese	Kalzinierung

Bei der Vergasung herrschen in der Wirbelschicht meist über 800 °C und man hat nicht die Möglichkeit der visuellen Überwachung der Fluidisierung. Es muss die Anlage deshalb nur mithilfe von Messdaten (Druckverlust, Temperatur,...) überwacht und geregelt werden. Aus diesem Grund wird nun in Folge näher auf die Berechnung von wichtigen Kenngrößen in der Wirbelschicht- und Vergasungstechnik eingegangen.

Wird ein körniges Gut von einem Fluid (Gas, Flüssigkeit) von unten nach oben

über einen porösen Boden durchströmt, so stellen sich je nach Strömungsgeschwindigkeit des Fluids unterschiedliche Zustände ein. In Abbildung 3.10 sind diese Zustände dargestellt.

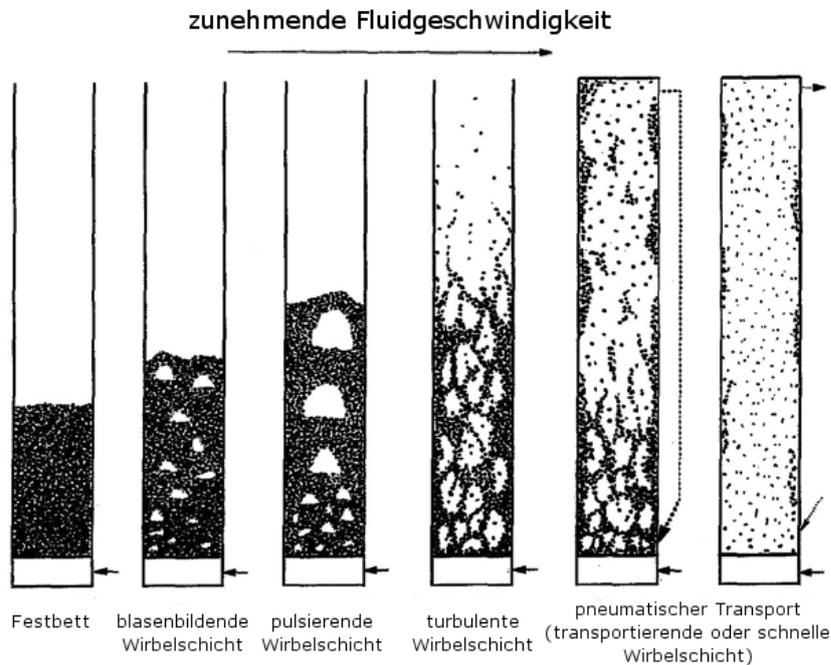


Abbildung 3.10: Unterschiedliche Fluidisierungszustände [61].

Eine der wichtigsten Größen für die Berechnung von Wirbelschichten ist der Druckverlust. Wird der Druckverlauf über die Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen (Abbildung 3.11), so zeigt sich, dass der Druckverlust über den Bereich der Wirbelschicht konstant ist.

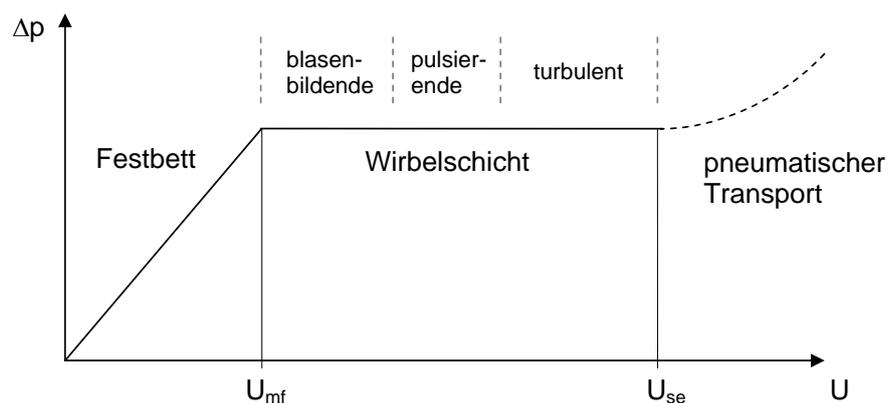


Abbildung 3.11: Druckverlust über Strömungsgeschwindigkeit [62–64].

Den Übergang von Festbett auf eine Wirbelschicht stellt die Lockerungsgeschwindigkeit (U_{mf}) dar. Bei U_{mf} fangen die Partikel an sich zu bewegen und bei der

Schwebegeschwindigkeit (U_{se}) werden die Partikel aus dem Reaktor ausgetragen. Das Feld der Wirbelschichten befindet sich im Bereich zwischen U_{mf} und U_{se} . Der Druckverlust im Wirbelschichtbereich kann mithilfe von Formel 3.21 berechnet werden [62].

$$\Delta p = (1 - \epsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot H \quad (3.21)$$

Der Druckverlust entspricht dem Gewicht der Partikel, unter Berücksichtigung des Auftriebs, die sich im Reaktor befinden. Die Porosität ϵ in der Gleichung gibt anteilmäßig an, wieviel Leerraum im Reaktor vorhanden ist (Gleichung 3.22). Durch eine Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit, erhöht sich auch die Porosität und dadurch die Höhe des Bettes (H). Der Druckverlust bleibt konstant.

$$\epsilon = \frac{\text{Zwischenkornvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} = \frac{\text{Gesamtvolumen} - \text{Partikelvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} \quad (3.22)$$

In Gleichung 3.22 kann auch anstatt der Volumina die Dichte verwendet werden, da die Masse konstant ist. Dem Partikelvolumen entspricht die Partikeldichte (ρ_p) und dem Gesamtvolumen entspricht die Schüttdichte (ρ_b). Es kann also die Gleichung 3.22 umformuliert werden, siehe Gleichung 3.23. Die Masse des Gases (Fluids) wird dabei vernachlässigt.

$$\epsilon = 1 - \frac{\text{Partikelvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_b} \quad (3.23)$$

Um einen weiteren wichtigen Parameter, die Lockerungsgeschwindigkeit (U_{mf}), berechnen zu können, macht man sich die Tatsache zu nutze, dass am Lockerungspunkt der Druckverlust vom Festbett gleich dem Druckverlust der Wirbelschicht ist. Für den Druckverlust über ein Festbett, bietet die Gleichung nach Ergun [65] einen praxisgeprüften Zusammenhang.

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \cdot \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{d_{sv}^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot U^2}{d_{sv}} \quad (3.24)$$

In Gleichung 3.24 entspricht μ der dynamischen Viskosität des Fluids und d_{sv} ist der Oberflächen zu Volumen bezogene Durchmesser der Partikel. d_{sv} wird auch als Sauterdurchmesser bezeichnet. Sind die Partikel annähernd kugelförmig so gilt näherungsweise $d_{sv} = d_p$, wobei d_p der Siebdurchmesser der Partikel ist. Weicht die Partikelform nur leicht von der Kugelform ab, so wird ein Formfaktor (Φ) eingeführt und es ergibt sich Gleichung 3.25.

$$d_{sv} = \Phi \cdot d_p \quad (3.25)$$

Die Tabelle 3.3 zeigt Werte von Formfaktoren für unterschiedliche Bettmaterialien.

Tabelle 3.3: Formfaktoren von Bettmaterialien [66].

Material	Φ
Eisenkatalysator	0,60 - 0,65
Kalkstein	0,65 - 0,75
gebrochene Kohle	0,70 - 0,75
gebrochener Sand	0,70 - 0,85
abgerundeter Sand	0,90 - 0,95
techn. Glaskugeln	0,98 - 1,00

Werden nun die beiden Gleichungen 3.21 und 3.24 zusammengesetzt und formt diese geeignet um, so ergibt sich Gleichung 3.26.

$$\frac{\rho_g \cdot d_{sv}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} = \frac{150 \cdot (1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot d_{sv} \cdot U_{mf}}{\mu} + \frac{1,75}{\epsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\rho_g^2 \cdot d_{sv}^2 \cdot U_{mf}^2}{\mu^2} \quad (3.26)$$

Aus den allgemeinen Parametern werden die speziellen Parameter am Lockerungspunkt (ϵ_{mf}, U_{mf}) . Diese neu gewonnene Gleichung (3.26) entspricht der Form:

$$Ar = C_1 \cdot Re_{mf} + C_2 \cdot Re_{mf}^2 \quad (3.27)$$

Wobei die Reynoldszahl am Lockerungspunkt wie folgt definiert ist:

$$Re_{mf} = \frac{\rho_g \cdot d_{sv} \cdot U_{mf}}{\mu} \quad (3.28)$$

Auf der linken Seite der Gleichung 3.26 ergibt sich eine wichtige dimensionslose Kennzahl der Wirbelschichttechnik, die Archimedes-Zahl (Ar).

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{sv}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad (3.29)$$

Die Archimedes-Zahl dient häufig zur Einteilung der vorliegenden Wirbelschichten. Bemerkenswert und gleichzeitig sehr von Vorteil ist, dass die Archimedes-Zahl nicht von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist. Sie wird nur durch das System Fluid-Bettmaterial bestimmt.

Für die Berechnung von U_{mf} ist die Gleichung 3.26 sehr unhandlich. Aus diesem Grund werden in der Praxis die Werte für ϵ_{mf} empirisch bestimmt und die Gleichung nach U_{mf} umgeformt.

Aus einer Vielzahl von Experimenten, [67–71] hat sich folgende handlichere Gleichung für U_{mf} sehr bewährt [72]:

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g \cdot d_{sv}} \cdot (\sqrt{27,3^2 + 0,0434 \cdot Ar} - 27,3) \quad (3.30)$$

Diese Gleichung hat einen durchschnittlichen Fehler von 3,1% [72].

Um die optimale Fluidisierung für ein vorliegendes Wirbelschichtsystem zu bestimmen, eignet sich das Diagramm nach Grace [56], siehe Abbildung 3.12.

Auf der Abszisse ist die Archimedes-Zahl, als dimensionsloses Maß für den Partikeldurchmesser (d_p^*), aufgetragen. Auf der Ordinate ist die Reynolds-Zahl in Kombination mit der Archimedes-Zahl, als dimensionsloses Maß für die Fluidgeschwindigkeit (U^*), aufgetragen.

Eingezeichnet sind die Bereiche der blasenbildenden (bubbling), turbulenten (turbulent) und schnellen (fast) Wirbelschicht. Diese Bereiche werden von den Linien U_{se} und U_c begrenzt [74]. U_{se} ist jene Geschwindigkeit, bei der ein signifikanter Teil des Bettmaterials ausgetragen wird. U_c stellt die Grenze zwischen blasenbildender und turbulenter Wirbelschicht dar. Bei U_c erreichen die Druckschwankungen, verursacht durch die aufsteigenden Blasen des Wirbelbettes, ein Maximum [56]. Dieses Maximum kann auf zwei unterschiedliche Arten gemessen werden. DPF steht dabei für Differenzdruckschwankungen und APF steht für absolute Druckschwankungen. Dadurch ergeben sich zwei Linien für U_c .

Des Weiteren sind in dem Diagramm die Linien für die Lockerungsgeschwindigkeit (U_{mf}) und für die Endgeschwindigkeit (U_t) des einzelnen Partikels in der Wirbelschicht dargestellt. Die Verbreiterung von U_t im oberen d_p^* -Bereich berücksichtigt den Formfaktor des einzelnen Partikels von $0,8 < \Phi < 1$ [75]. Die anderen Graubereiche resultieren aus unterschiedlichen Formeln für U_{se} , U_c und U_{mf} aus der Literatur [67, 69, 70, 74–78].

Zusätzlich ist in diesem Diagramm eine weitere häufig verwendete Einteilungsart, nach Geldart, auf der Abszisse eingetragen. Dieser teilt die Wirbelschichten mithilfe von Dichtedifferenz ($\rho_p - \rho_g$) und Partikeldurchmesser in vier große Gruppen ein [79]. Die Übergangsbereiche sind ebenfalls dargestellt.

- C (cohesive): Die Partikel der kohäsiven Gruppe sind nur sehr schwer zu fluidisieren. Die Partikel sind so klein, sodass ihre zwischenpartikulären Kräfte sehr groß sind. In der Wirbelschichttechnik spielt diese Gruppe nur eine untergeordnete Rolle.
- A (aeratable): In dieser Gruppe haben die Partikel nur noch geringe zwischenpartikuläre Kräfte. Die Wirbelschichtart ist vorzugsweise turbulent bis hin zu schnellen Wirbelschichten. Ein kommerzielles Beispiel für diese Gruppe sind Crackanlagen mit Katalysatoren.
- B (sand-like): Hier sind die zwischenpartikulären Kräfte vernachlässigbar. In dieser Gruppe befinden sich die blasenbildenden Wirbelschichten. Die

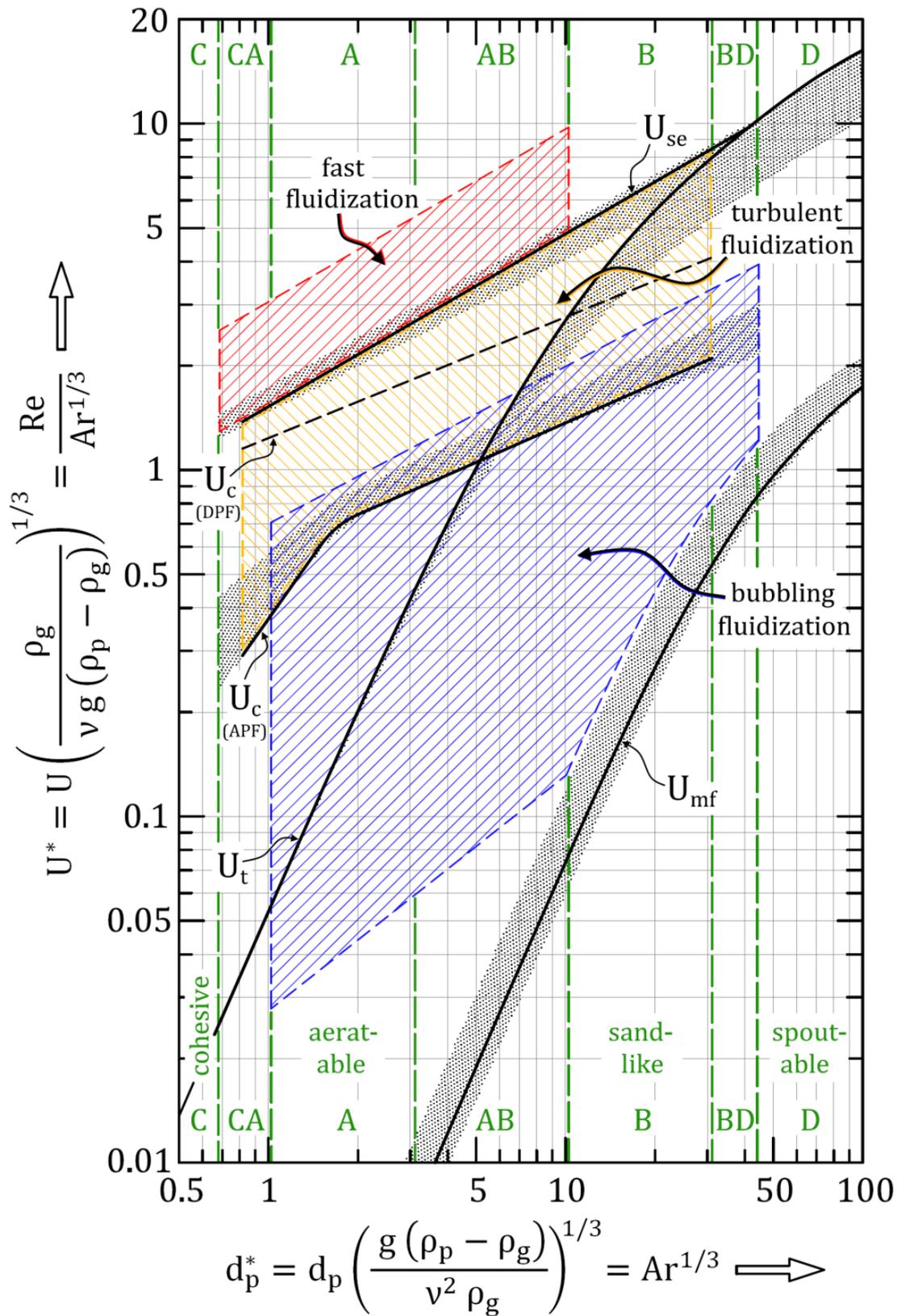


Abbildung 3.12: Modifiziertes Grace-Diagramm mit schemenhafter Einteilung nach Geldart [73].

Blasen sorgen für eine gute Durchmischung der Partikel, weshalb diese Gruppe auch die größte praktische Anwendung findet.

- D: (spoutable): Zu dieser Gruppe zählen große und/oder sehr dichte Partikel. Praktisch von Bedeutung sind diese Wirbelschichten beispielsweise in der Lebensmittelindustrie.

3.3 Arten von Vergasern

Die Vergasungstechnik wird verwendet, um feste Brennstoffe in ein brennbares Gas oder Synthesegas umzuwandeln. Dadurch ermöglicht die Vergasungstechnologie das Erzeugen von sauberem Strom bzw. die Möglichkeit Chemikalien und Treibstoffe aus Biomasse zu erzeugen [80]. Um diese Umwandlung zu verwirklichen, wurden eine Reihe von unterschiedlichen Arten von Vergasungsreaktoren entwickelt [81]. Die Reaktoren können unter folgenden Kriterien eingeteilt werden [82]:

- nach den fluiddynamischen Bedingungen der Reaktoren (Festbett im Gleich- oder Gegenstrom, stationäre oder zirkulierende Wirbelschicht, Flugstrom)
- nach der Art der Wärmeeinbringung (allotherm oder autotherm)
- nach dem Vergasungsmedium (Luft, Dampf, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid)
- nach dem Druckniveau im Reaktor (atmosphärische oder druckaufgeladene Vergasung)

In der Abbildung 3.13 erfolgt eine Einteilung nach den fluiddynamischen Bedingungen in Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser und Flugstromvergaser.

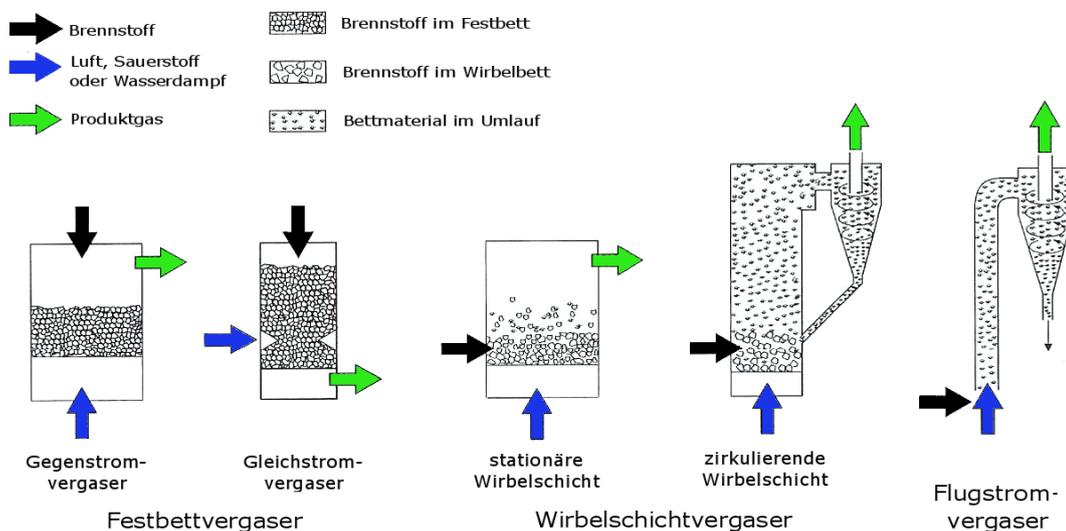


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung verschiedener Vergasungssysteme hinsichtlich des fluiddynamischen Verhalten des Feststoffes und Gases [33].

Die Vergaser von jedem Typ unterscheiden sich in der Art des Kontakts zwischen dem Vergasungsmittel und der Biomasse. Die unterschiedlichen Arten von

Vergasungsreaktoren haben Vor- und Nachteile in Bezug auf die verwendbaren Brennstoffe, auf die Leistung und auf die Produktgasqualität. In Tabelle 3.4 sind die wichtigsten Vergaserarten und ihre Vor- und Nachteile zusammengefasst. Die Gasqualität wurde in dieser Tabelle auf den zu erwartenden Teergehalt im Produktgas bezogen.

Tabelle 3.4: Charakteristiken von unterschiedlichen Vergaserarten, Typische Werte bei Luft als Vergasungsmittel [81].

	Temperatur (°C)		Gas- qualität	Gasgeschwin- digkeiten	scale-up	MW _{el}	
	Reaktor	Austritt				min	max
Festbett							
downdraft	1000	800	s. gut	moderat	schlecht	0,1	1
updraft	1000	250	schlecht	moderat	gut	1	10
Wirbelbett							
stationär	850	800	mittel	hoch	gut	1	20
zirkulierend	850	850	gut	s. hoch	s. gut	2	100
Flugstrom	>1000	1000	gut	s. hoch	gut	5	100

3.3.1 Festbettvergaser

Bei einem Festbettvergaser wird der stückige, biogene Brennstoff normalerweise von oben aufgegeben. Die Abwärtsbewegung durch den Reaktor erfolgt aufgrund der Schwerkraft und durch Austrag des Vergasungsrückstandes am Boden des Reaktors [83]. Direkt am Eingang des Vergasungsmittels (meist Luft) bildet sich eine oxidierende Zone, welche von einer reduzierenden Zone umschlossen wird. Umliegend um diese beiden Zonen bilden sich die Zonen der Pyrolyse und Trocknung aus.

Es gibt zwei Hauptarten von Festbettvergasern, den Gegenstrom (Updraft-) und Gleichstromvergaser (Downdraftvergaser). Der Gegenstromvergaser hat eine sehr geringe Gasaustrittstemperatur (250°C), da das Gas beim Durchströmen der Schüttung abkühlt und der Schritt der Trocknung der letzte Schritt vor dem Austritt des Produktgases aus dem Vergaser ist. Dadurch ist zwar die Umsetzung effizienter, dafür aber ist der Teergehalt im Produktgas höher, vgl. Tabelle 3.4. Bei dem Gleichstromvergaser ist es genau umgekehrt, hier wird das Produktgas nach der reduzierenden Zone abgezogen und ist dadurch noch sehr heiß. Allgemein werden Festbettvergaser eher im unteren Leistungsbereich eingesetzt, da sich das Upscaling schwierig gestaltet.

Durch den Versuch, die Vorteile des Gleichstromvergaser mit denen des Gegenstromvergaser zu vereinen, wurde der sogenannte Doppelfeuervergaser entwickelt [33]. Bei dieser Bauart ist es so, dass das Vergasungsmittel an zwei Stellen eingebracht wird und dadurch eine optimierte Vergasung stattfindet.

3.3.2 Wirbelschichtvergaser

Ein Wirbelschichtvergaser kann als stationäre oder als zirkulierende Wirbelschicht ausgeführt sein.

Beim stationären Wirbelschichtvergaser bilden sich keine Zonen aus. Durch das Wirbelbett (blasenbildend) existiert eine extrem gute Vermischung von Brennstoff, Bettmaterial und Vergasungsmittel. Durch diese Durchmischung existiert ein sehr guter Wärme- und Stofftransport [83]. Um eine optimale Durchmischung zu erzielen, ist es wichtig, dass auch der Brennstoff eine möglichst enge und passende Kornverteilung aufweist. Staub und Asche werden nach dem Reaktor aus dem Produktgasstrom entfernt. Die Produktgasqualität liegt üblicherweise zwischen Gleichstrom- und Gegenstromvergaser, aber zur Förderung der Teerreduktions-Reaktionen kann ein katalytisch aktives Bettmaterial verwendet werden. Details hierzu finden sich in der Literatur [22, 26, 27]. Als Vergasungsmittel wird bei der stationären Vergaser meist Luft verwendet. Dadurch kann die benötigte Energie für die Vergasung durch eine Teilverbrennung des Brennstoffes bereitgestellt werden.

Bei der zirkulierenden Wirbelschicht ist die Strömungsgeschwindigkeit höher als bei der stationären Wirbelschicht. Die Fluidgeschwindigkeit liegt so hoch, dass ein Großteil des Bettmaterials ausgetragen wird. Der Brennstoff vergast am Weg nach oben und am Kopf des zirkulierenden Wirbelschichtvergaser wird der Produktgasstrom wieder von Bettmaterial getrennt, (siehe Abbildung 3.13; zirkulierende Wirbelschicht). Dieser Trennungsschritt wird meist mit Hilfe eines Zyklon durchgeführt. Das abgetrennte Bettmaterial wird dann über einen Siphon wieder am Boden in die Wirbelschicht zurückgeführt.

Der Zweibettwirbelschicht-Vergaser ist eine Weiterentwicklung und besteht, wie der Name schon sagt aus zwei getrennten Wirbelschichten. Er ergibt sich aus der Überlegung, dass bei der Vergasung mittels Luft das Produktgas einen hohen Anteil an Stickstoff aufweist. Dadurch hat das Produktgas einen niedrigen Heizwert, was meist nachteilig ist. Durch die Zweibettwirbelschicht-Technik ist es möglich, ein hochwertiges und stickstofffreies Produktgas zu erzeugen.

Für die Verschaltung der zwei Reaktoren (Verbrennungsreaktor und Vergasungsreaktor) gibt es vier verschiedene Möglichkeiten, siehe Abbildung 3.14 [84].

Auf einer Seite befindet sich der Vergasungsreaktor, wobei hier meist mit Was-

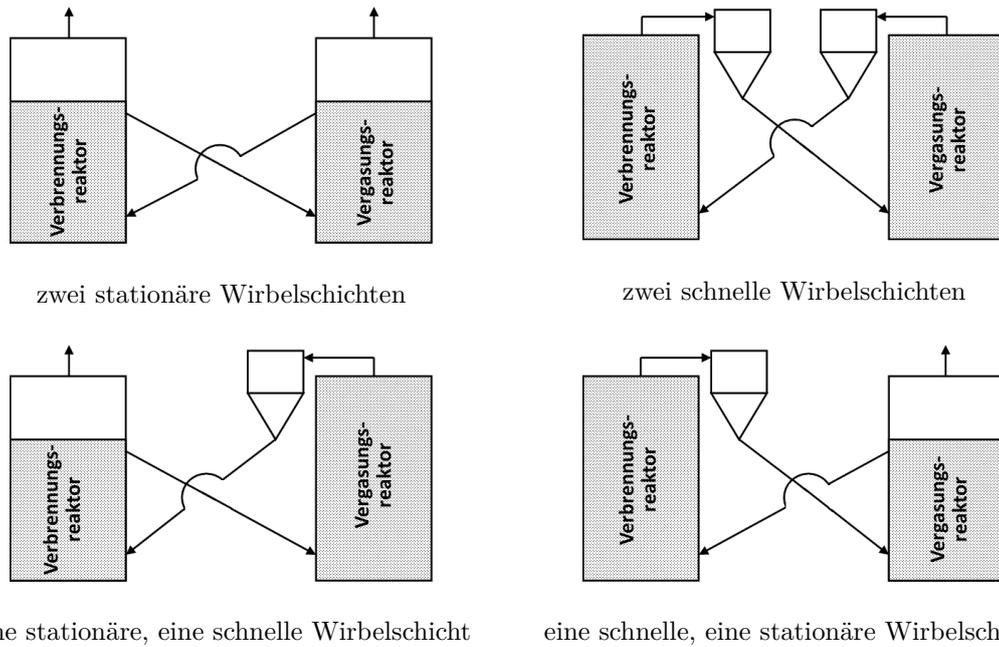


Abbildung 3.14: Vier Möglichkeiten der Zweibettwirbelschicht-Technik durch unterschiedliche Verschaltung von stationären und schnellen Wirbelschichten [84].

serdampf vergast wird. Auf der anderen Seite wird die für die Vergasung nötige Wärme durch eine Teilverbrennung des biogenen Brennstoffes (Koks) erzeugt. Den Wärmetransport übernimmt das zirkulierende Bettmaterial.

3.3.3 Flugstromvergaser

Im Flugstromvergaser wird ein fein gemahlener Brennstoff im Luft- oder im Sauerstoff/Dampfstrom vergast. Dabei findet aufgrund der großen Oberfläche der kleinen Brennstoffteilchen eine nahezu vollständige Vergasung im Gleichstrom statt.

Die Temperaturen von Flugstromvergasern liegen höher als bei den anderen Vergasern (1200 - 2000 °C). So hohe Temperaturen bedeuten, dass die Asche als Schlacke flüssig abgezogen werden muss. Der typische Brennstoff für Flugstromvergaser ist Kohle.

3.4 Produktgas

In diesem Kapitel wird auf das Produktgas aus der Biomassevergasung genauer eingegangen. Dabei werden die enthaltenen Komponenten, die Reinigung und die Nutzungsmöglichkeiten, behandelt.

3.4.1 Zusammensetzung des Produktgases

Die Zusammensetzung des Produktgases und die Menge an Verunreinigungen (Teere, Staub, . . .) variieren durch Vergasungsmittel, Brennstoff, Reaktortype und Betriebsparameter [82].

Die Tabelle 3.5 zeigt den Einfluss des Vergasungsmittels auf die trockene Produktgaszusammensetzung.

Tabelle 3.5: Heizwerte und Zusammensetzung des trockenen Produktgases aus der atmosphärischen Vergasung holzartiger Biomasse mit Luft bzw. Dampf [33].

Komponente	Einheit	Luftvergasung	Dampfvergasung
H ₂	Vol.-% _{tr}	11 - 20	35 - 45 (24,1*)
CO	Vol.-% _{tr}	12 - 19	22 - 25 (14,1*)
CO ₂	Vol.-% _{tr}	10 - 15	20 - 25 (13,5*)
CH ₄	Vol.-% _{tr}	2 - 5	9 - 11 (6,0*)
N ₂	Vol.-% _{tr}	45 - 60	< 1 (0,3*)
O ₂	Vol.-% _{tr}	0	0
Heizwert	MJ/Nm ³ _{tr}	4 - 6	12 - 14

* . . . diese Werte beziehen sich auf feuchtes Produktgas mit 42 Vol.-% Wassergehalt

Durch die Verwendung von Luft als Vergasungsmittel ist der Stickstoffgehalt im Produktgas bis zu 60 Vol.-%_{tr}. Dadurch sinkt der Heizwert und erreicht bei der Luftvergasung nur zwischen 4 und 6 MJ/Nm³_{tr}.

Neben dem Vergasungsmittel sind auch die Anlagenparameter, wie Temperatur und Druck sehr wichtig. Der Einfluss von Druck wird in dieser Arbeit nicht behandelt, da hier nur atmosphärische Vergasungsversuche durchgeführt wurden.

Die Temperatur beeinflusst nicht nur die Lage des chemischen Gleichgewichtes, sondern auch zusätzlich die Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Kapitel 3.1.3). Bei steigender Temperatur laufen Reaktionen schneller ab und so kann sich das Gleichgewicht schneller einstellen. In Abbildung 3.15 ist der Temperatureinfluss der Gleichgewichtskonzentrationen für ein durchschnittliches Produktgas aus Dampfvergasung dargestellt.

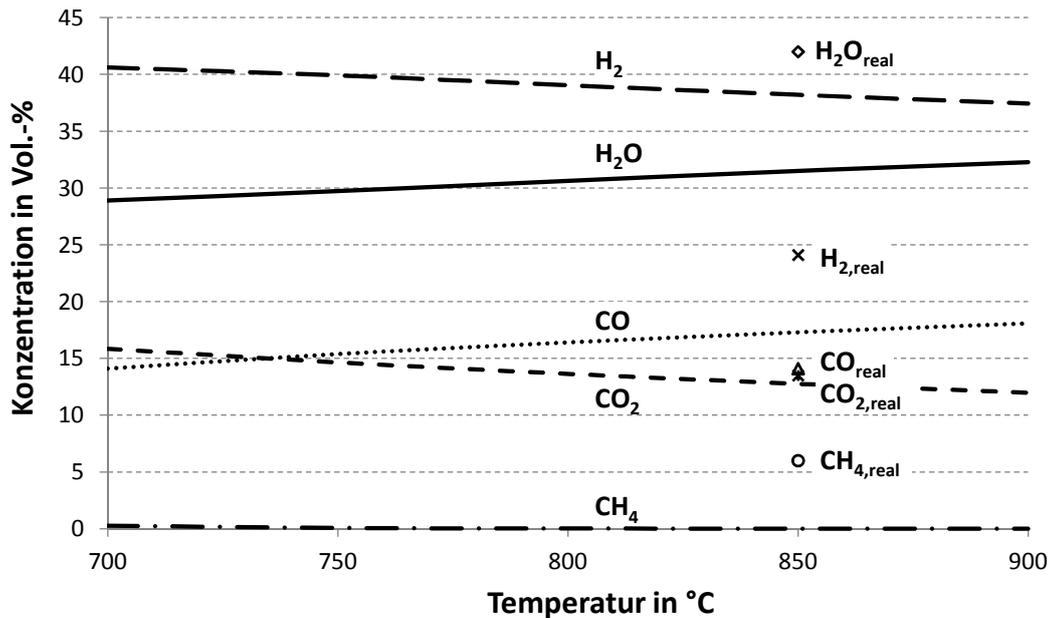


Abbildung 3.15: Temperaturabhängigkeit vom Produktgas aus der Biomasse-Dampfvergasung im chemischen Gleichgewicht [53] und die realen Werte bei 850 °C.

Für die Berechnung der Werte in Abbildung 3.15 wurden die Mittelwerte aus Tabelle 3.5, umgerechnet auf feuchtes Produktgas verwendet. Der referenzierte Wassergehalt von 42 Vol.-% ist ein durchschnittlicher Wert aus den, in dieser Arbeit beschriebenen Vergasungsversuchen.

Der Wassergehalt im chemischen Gleichgewicht sollte bei einer Vergasungstemperatur von 850 °C bei ca. 32 Vol.-% liegen. In der Realität liegt er aber bei ca. 42 Vol.-%, vgl. Abbildung 3.15. Das zeigt, dass sich das Produktgas nicht im chemischen Gleichgewicht befindet.

Der Wasserdampf im Produktgas kommt einerseits aus dem Brennstoff und andererseits von dem nicht reagierten Vergasungsmittel. Es ist also nicht nur die Umsetzung des Brennstoffes mit Wasserdampf, sondern auch das Dampf/Brennstoff Verhältnis entscheidend für den Wassergehalt im Produktgas. In dem Vergleich in Abbildung 3.15 wurde vom gleichen Dampf/Brennstoff Verhältnis ausgegangen. Die Vergasungsversuche in dieser Arbeit wurden mit einem Zweibettwirbelschicht-Vergaser mit Dampf als Vergasungsmedium durchgeführt. Der Wassergehalt im Produktgas liegt bei der Luftvergasung bei ca. 10 bis 15 % und bei der Dampfvergasung bei 40 bis 45 %. Bei der Vergasung mit Dampf kann als Maß für die Reaktion zwischen Dampf und Brennstoff im Vergasungsreaktor die Wasserumsatzrate definiert werden:

$$X_{H_2O} = 1 - \frac{\dot{m}_{H_2O,output}}{\dot{m}_{H_2O,input}} \quad (3.31)$$

Als Systemgrenze für diese Formel gilt der Vergasungsreaktor. Für $\dot{m}_{H_2O,output}$ wird der Wassergehalt im Produktgas in kg/h eingesetzt. Für $\dot{m}_{H_2O,input}$ werden die Wasserströme von Brennstoff und Vergasungsmittel addiert.

So wie die Wasserumsatzrate, kann auch eine Kohlenstoffumsatzrate für den Vergasungsreaktor definiert werden:

$$X_C = 1 - \frac{\dot{m}_{C,output}}{\dot{m}_{C,input}} \quad (3.32)$$

Die Bilanzgrenze ist wiederum der Vergasungsreaktor.

Durch diese zwei wichtigen Kenngrößen, kann eine Aussage darüber getroffen werden, wie groß die Umsetzung des Brennstoffes (X_C), bzw. wie groß die Ausnutzung des Dampfes (X_{H_2O}) im Vergasungsreaktor ist.

Im Produktgas sind neben den gewünschten Komponenten auch Verunreinigungen enthalten. Da die Gleichgewichtszustände der chemischen Reaktionen meist nicht erreicht werden, bleiben höhere Kohlenwasserstoffe ungespalten im Produktgas zurück. Diese kondensierbaren höheren Kohlenwasserstoffe werden unter dem Begriff „Teer“ zusammengefasst. Nach der Teer-Richtlinie von Neeft *et al.* [85] gehören zum Teer alle höheren Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme von den gasförmigen Kohlenwasserstoffen (C1 bis C6) und Benzen. Teer kann unter verschiedenen Aspekten unterteilt werden. In der Literatur kommt jedoch meist die Einteilung nach dem Energy research Centre of the Netherlands (ECN) zur Anwendung [86], siehe Tabelle 3.6.

Tabelle 3.6: Einteilung der Teere nach ECN [86], [87].

Klasse	Type	Beispiel
1	nicht mit Gas-Chromatographie (GC) detektierbar	Biomasse Fragmente
2	heterocyclische Komponenten, haben normalerweise eine hohe Wasserlöslichkeit	Phenol, Kresol, Pyridin
3	aromatische Komponenten mit einem Ring, leichte Kohlenwasserstoffe (KW), sind wichtig für die Teerreaktionen, sind aber unwichtig bezüglich Kondensation	Toluen, Styren, Xylene
4	Leichte, polyaromatische KW mit 2-3 Ringen, Kondensieren bei hohen Konzentrationen und bei mittleren Temperaturen	Naphtalen, Inden, Biphenyl, Anthracen
5	Schwere, polyaromatische KW mit ≥ 4 Ringen, Kondensieren bereits bei niedrigen Konzentrationen bei hohen Temperaturen	Pyren, Fluoranthen, Benzo-anthracen

Neben dem Teer sind noch Koks, Staub, Schwefelwasserstoff (H_2S), Ammoniak (NH_3), Chlorwasserstoff (HCl) und andere gasförmige Verbindungen im Produktgas enthalten. Aufgrund dieser Verunreinigungen ist es meist nicht möglich das Rohgas nach der Vergasung direkt zu nutzen. Es ist deshalb eine Gasreinigung nötig.

3.4.2 Reinigung des Produktgases

Für die Reinigung des Produktgases nach der Vergasung, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Es sei hier erwähnt, dass der Reinigungsgrad immer von der Anwendung abhängt.

Der Teer im Produktgas ist für viele Anwendungen störend. Der Teer fällt bei der Abkühlung des Gases als schwarze, klebrige Substanz aus und verstopft Rohre und Ventile. Die Reduktion vom Teergehalt im Produktgas kann prinzipiell auf drei unterschiedliche Arten erfolgen:

- physikalische Reinigung mittels Produktgaswäscher (z.B. in Güssing, Österreich [88] oder OLGA Prozess [87, 89]),
- Reduktion mittels thermischem Cracken (lange Verweilzeit bei einer Temperatur über 900 °C [90]) oder
- Reduktion mittels katalytischer Heißgasreinigung [91–98]

Die katalytische Heißgasreinigung kann weiter in primäre und sekundäre Reinigung unterteilt werden. Bei der primären Heißgasreinigung wird der Teer direkt im Vergasungsreaktor zersetzt oder auch die Entstehung verhindert, z.Bsp. durch Verwendung eines katalytisch aktiven Bettmaterials [93, 99–102].

Eine weitere und sehr innovative Methode ist die Verwendung von katalytisch aktiven Filterkerzen direkt im Vergasungsreaktor [103–106].

Die sekundären Heißgasreinigungsmethoden reduzieren den Teergehalt in einem räumlich getrennten Reaktor [91, 107].

Wie bereits erwähnt richten sich die Gasreinigungstechnik und die Reinheit des Produktgases stark nach der Anwendung des Produktgases. So ist beispielsweise bei der thermischen Nutzung in Gasbrenner keine, bei der Methanolsynthese hingegen eine sehr aufwändige Gasreinigung nötig. In Tabelle 3.7 sind unterschiedliche Anwendungen und deren Anforderungen an das Produktgas dargestellt.

3.4.3 Nutzungsmöglichkeiten für das Produktgas

Der verwendete Brennstoff und die Vergasungsreaktorart werden durch das eigentliche Ziel der Nutzung bestimmt. Wird das Produktgas z.Bsp. nur für die

Tabelle 3.7: Anwendungsspezifische Minimalanforderungen an das trockene Produktgas [33].

	Verbrennungs- motor	Gas- turbine	für die Synthese	Brennstoff- zelle (SOFC)
Partikelgehalt	< 50 mg/Nm ³	< 30 mg/Nm ³	< 0,1 mg/Nm ³	k.A.
Partikelgröße	< 3 μ m	< 5 μ m	k.A.	k.A.
Teergehalt	< 100 mg/Nm ³	k.A.	< 0,1 mg/Nm ³	< 100 mg/Nm ³
Alkaliengehalt	< 50 mg/Nm ³	< 0,25 mg/Nm ³	< 10 ppb	k.A.
NH ₃ -Gehalt	< 55 mg/Nm ³	k.A.	< 1 ppm	< 0,1 mg/Nm ³
S-Gehalt	< 1150 mg/Nm ³	k.A.	< 0,1 ppm	< 200 ppm
Cl-Gehalt	< 500 mg/Nm ³	k.A.	< 0,1 ppm	< 1 ppm

k.A. keine Angabe verfügbar

Gewinnung von Wärme genutzt, so wird häufig eine Luftvergasung verwendet, ohne eine Teerabscheidung. Wird das Produktgas hingegen zur Synthese von Chemikalien oder Treibstoff verwendet, wird eine Dampf- oder Sauerstoffvergasung bevorzugt. Dazu ist eine Produktgasreinigung und auch eine Produktgaskonditionierung erforderlich, da hier ein ganz bestimmtes H₂ zu CO - Verhältnis benötigt wird [108].

Bei manchen Anwendungsmöglichkeiten kommen im Anschluss an den Vergasungsprozess sehr sensible Katalysatoren zum Einsatz. Wenn diese Katalysatoren schwefelempfindlich sind, wird vorzugsweise ein schwefelarmer Brennstoff verwendet.

Folgend sind unterschiedliche Nutzungsmöglichkeiten aufgelistet [108]:

- Wärmebereitstellung durch Verbrennen (z.Bsp. zur Einspeisung in ein Wärmenetz)
- Stromerzeugung mittels Generator, angetrieben durch einen Gasmotor oder Gasturbine
- Stromerzeugung in einer Brennstoffzelle
- Treibstoffherzeugung, Wachserzeugung durch Fischer-Tropsch Synthese
- Bio-SNG Erzeugung mittels einer anschließenden Methanisierungsanlage
- Wasserstoffgewinnung aus dem Produktgas
- Erzeugung von Chemikalien (z.Bsp. Methanol, Olefine, Alkohole) durch Synthesereaktionen

3.5 Katalytisch aktive Bettmaterialien in der Zweibettwirbelschicht-Vergasung

Um die Qualität des Produktgases zu erhöhen, werden in der Vergasungstechnik häufig katalytisch aktive Bettmaterialien eingesetzt. Meist haben diese Materialien die Aufgabe den Teergehalt im Produktgas zu reduzieren. Sie besitzen eine große Partikeloberfläche und erhöhen dadurch den Kontakt zwischen den Reaktionspartnern.

Die eingesetzten Materialien können in zwei große Gruppen eingeteilt werden:

- natürliche Katalysatoren:
Kalkstein, Kalzit, Dolomit, Magnesit, Olivin, eisenhaltige Erze (z.Bsp. Ilminit) und
- synthetisch hergestellte Katalysatoren:
Zeolithe, Aktivkohle, mit Metallen imprägnierte Trägersubstanzen (z.Bsp. Ni auf Al_2O_3).

Um einen geeigneten Katalysator auszuwählen, spielen viele Dinge eine entscheidende Rolle. Für den Einsatz in einer Wirbelschicht ist es z.Bsp. sehr wichtig, dass der Katalysator eine hohe Abriebfestigkeit besitzt. Des Weiteren ist es sehr wichtig, dass der Katalysator hohe Temperaturen aushält und dabei noch möglichst ungiftig ist.

Neben diesen externen Faktoren kommen zusätzlich die Faktoren von Seiten des Katalysators hinzu (Kosten, Lebensdauer, Schwefelresistenz, . . .).

Nach Betrachtung dieser Einflussfaktoren ist es nicht verwunderlich, dass sich in der großtechnischen Zweibettwirbelschichtvergasung vor allem die natürlichen Mineralien als Katalysatoren durchgesetzt haben. Wichtige Studien dazu findet man von Delgado *et al.* [109, 110], Corella *et al.* [24] und Simell *et al.* [111].

Die natürlich vorkommenden Bettmaterialien sind billig, leicht verfügbar und zeigen dennoch eine mittlere bis gute katalytische Aktivität bezogen auf die Reduktion von Teer [25].

Dolomit ist ein sehr bekanntes und erforschtes Bettmaterial in der Biomassevergasungstechnik. Dolomit hat den Vorteil, dass es billig ist und zudem der Bildung von Agglomerationen, vor allem bei Brennstoffen mit hohem Alkalianteil, im Wirbelbett vorbeugt. Die Nachteile von Dolomit sind seine geringe Abriebfestigkeit und seine eher geringe katalytische Aktivität um Teer zu reduzieren. [24]

Kalzit zeigt ein hohes Teerreduktionspotential, hat aber ebenso wie Dolomit eine sehr geringe Abriebfestigkeit, was zu einer hohen Staubbelastung im Produktgas führt [24, 25].

Ein weiterer Vertreter der natürlichen Bettmaterialien ist Olivin. Olivin ist ein Magnesium-Eisen Silikat und hat den Vorteil, dass seine Abriebfestigkeit sehr hoch ist. Die katalytische Aktivität für die Teerreduktion liegt im Bereich von Dolomit. Für die Versuche in dieser Arbeit wurde kalziniertes Olivin verwendet, d.h. dass das verwendete Olivin in Luft bei 1600 °C für vier Stunden vorbehandelt wurde.

Durch die gute Festigkeit von Olivin haben Forscher versucht Olivin als Trägermaterial zu verwenden und katalytisch aktive Elemente wie Nickel oder Eisen darauf aufzubringen. Aufgrund von Studien [100, 112–114] zeigt sich aber, dass die Nachteile dieser Elemente (teuer, giftig, . . .) überwiegen.

4 Verwendete Versuchsanlagen

Für die experimentellen Untersuchungen wurden unterschiedliche Versuchsaapparaturen verwendet. Für die Vergasungsversuche wurde ein Zweibettwirbelschicht-Vergaser mit einer Brennstoffwärmeleistung von $100 \text{ kW}_{\text{th}}$ verwendet.

Für weitere Untersuchungen an Bettmaterial und Asche der verwendeten Brennstoffe wurde eine Apparatur zur Bestimmung von Reaktionskinetiken verwendet.

4.1 Aufbau des Zweibettwirbelschicht-Vergasers

Diese Versuchsanlage beruht auf dem Prinzip der Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung, siehe Kapitel 2.3, wobei überhitzter Dampf als Vergasungsmedium eingesetzt wird. Dieser Prozess wurde an der TU - Wien entwickelt und wird bereits seit ca. 10 Jahren sehr erfolgreich in Güssing (8 MW_{th} Brennstoffwärmeleistung) kommerziell eingesetzt. Es gibt bereits vier weitere großtechnische Vergasungsanlagen in Österreich, Deutschland und Schweden, welche ebenfalls auf diesem Prinzip aufbauen.

Eine schematische Darstellung des Vergasers ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Der Brennstoff wird aus Bunkern über Förderschnecken in den Vergasungsreaktor gefördert. Diese Bunker werden vor dem Versuche befüllt und dann gasdicht verschlossen. Die Bunker werden zusätzlich mit einem Stickstoffstrom, mit einer Zuflussrate von je 100 l/h inertisiert. Die Einstellung des Brennstoffmassenstroms erfolgt durch eine frequenzgesteuerte Schnecke, welche vor dem Versuch auf jeden Brennstoff individuell kalibriert wird. Der Brennstoffeintrag erfolgt direkt in das Wirbelbett im Vergasungsreaktor, ebenso wie bei allen realisierten kommerziellen Großanlagen.

Der Vergasungsreaktor ist $2,35 \text{ m}$ hoch und wird mittels Dampf als blasenbildende Wirbelschicht betrieben. Der untere Teil des Vergasungsreaktors ist konisch und erweitert sich von einem runden Querschnitt (unterer Siphon) auf einen quadratischen Querschnitt mit $270 \times 270 \text{ mm}$ Seitenlänge. Diese Fluidisierungsart bedingt eine starke Durchmischung des Bettmaterials, sodass die Temperaturverteilung im Vergasungsreaktor als relativ gleichmäßig angesehen werden kann. Der Brennstoff wird im Vergasungsreaktor zusammen mit dem Bettmaterial nach

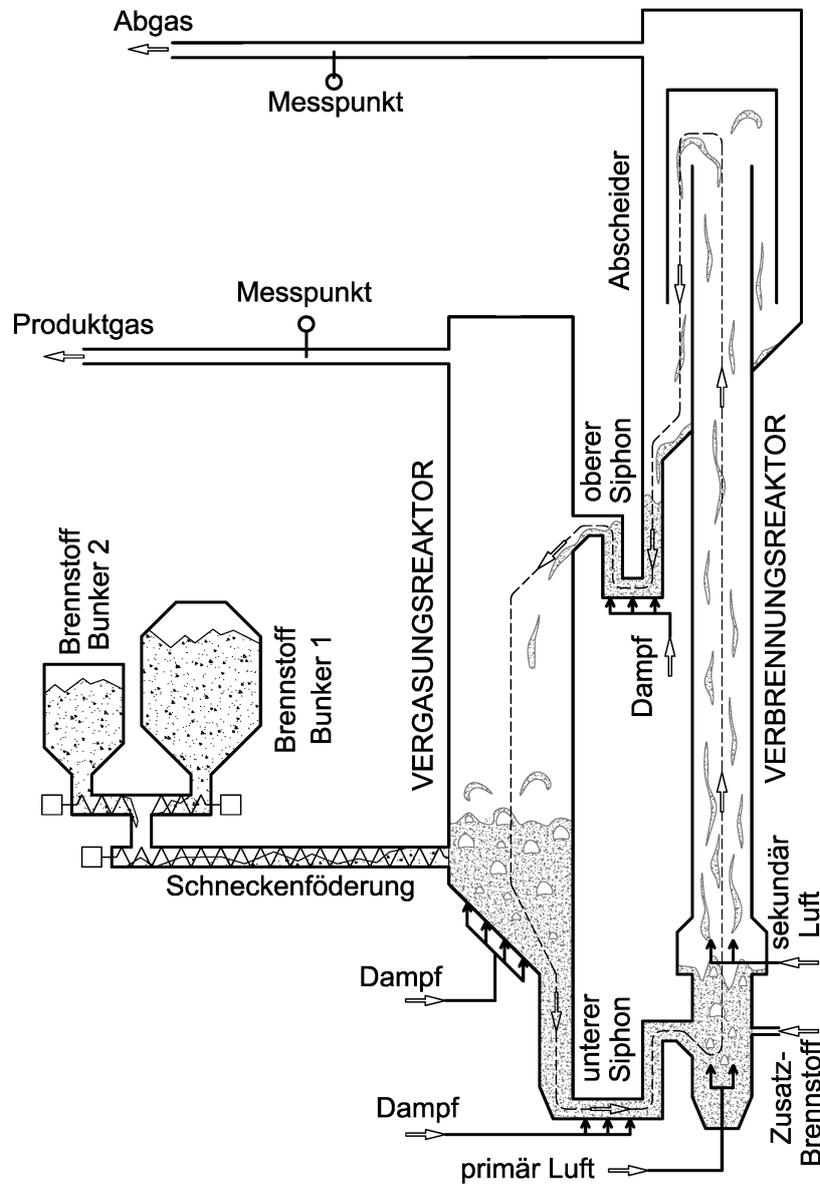


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des verwendeten Zweibett-wirbelschicht-Vergasers mit einer Brennstoffwärmeleistung von $100 \text{ kW}_{\text{th}}$.

unten transportiert, während der Brennstoff vollständig entgast und teilweise vergast. Der zurückbleibende Koks und das Bettmaterial gelangen durch den unteren Siphon in den Verbrennungsreaktor.

In dem zylindrischen Verbrennungsreaktor ($\varnothing_{innen} = 98 \text{ mm}$) wird von unten Luft eingeblasen, sodass der eingetragene Koks zusammen mit einem Zusatzbrennstoff (an der Versuchsanlage Heizöl, industriell üblicherweise mittels geringem Produktgasstrom) verbrannt wird. Durch diese zusätzliche Brennstoff Einbringung kann die Temperatur im Verbrennungsreaktor geregelt werden und dadurch indirekt auch die Vergasungstemperatur.

Der Verbrennungsreaktor selbst ist eine transportierende Wirbelschicht, d.h. die Gasgeschwindigkeiten sind so hoch, dass der Koks und das Bettmaterial nach oben transportiert werden. Währenddessen wird der Koks verbrannt und die entstehende Verbrennungswärme wird an das Bettmaterial übertragen. Der Verbrennungsreaktor hat eine Höhe von 3,9 m, um eine möglichst hohe Verweilzeit zu erzielen. Am Verbrennungsreaktorkopf sorgt ein Umlenkabscheider wieder für die Trennung von Feststoff und Gasstrom. Das erhitzte Bettmaterial wird über einen weiteren Siphon (oberer Siphon) zurück in den Vergasungsreaktor geleitet und der Gasstrom verlässt als Abgas den Reaktor.

Das System ist an sich selbststabilisierend. Durch den Einsatz des Zusatzbrennstoffes im Verbrennungsreaktor kann die Temperatur im Vergasungsreaktor jedoch exakt eingestellt werden. An den Gasauslässen (Produktgas und Abgas) wird jeweils die Zusammensetzung der Gase über einen Messpunkt bestimmt. Nach den Messpunkten werden die Gasströme vereint, in einer Brennkammer vollständig verbrannt und über den Kamin ausgetragen.

4.1.1 Verwendetes Bettmaterial und fluiddynamische Charakterisierung

Als Bettmaterial wurde bei allen Versuchen gesintertes Olivin verwendet. Olivin ist ein natürlich vorkommendes Erz, welches hauptsächlich aus Eisen- und Magnesiumsilikaten besteht. Es hat im Vergleich zu anderen Bettmaterialien den Vorteil, dass es abriebfest und katalytisch aktiv ist. Die Zusammensetzung des verwendeten Olivins ist in Tabelle 4.1 zu sehen.

Die kristalline Struktur ist jene von tetraedrischen Inselsilikaten. Diese Silikate besitzt die Fähigkeit, Elemente in der Kristallstruktur zu verdrängen oder einzubauen.

Bei den Vergasungsexperimenten wurde versucht, möglichst viele Parameter konstant zu halten, damit die Versuche gut miteinander vergleichbar sind. Die konstanten, fluiddynamischen Kenngrößen sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.1: Bestandteile des verwendeten Olivins.

Oxid	Massenanteil in Gew.-%
Magnesiumoxid (MgO)	48 - 50
Siliziumoxid (SiO ₂)	39 - 42
Eisenoxid (Fe ₂ O ₃)	8 - 10,5

Der Formfaktor Φ für Olivin wurde aus Tabelle 3.3 auf Seite 25 entnommen. Es wurde angenommen, dass der Formfaktor von Olivin dem Formfaktor von abgerundetem Sand entspricht. Für die Berechnung des Sauterdurchmessers (d_{sv}) wurde Gleichung 3.25 und für die Berechnung von der Porosität (ϵ_{mf}) wurde Gleichung 3.23 (Seite 24) verwendet.

Tabelle 4.2: Fluiddynamische Versuchsparameter.

Parameter	Einheit	Vergasungsreaktor	Verbrennungsreaktor
Bettmaterial	-		Olivin
Partikelgröße	mm		0,4 - 0,6
mittlerer Siebdurchmesser, d_p	mm		0,52
Formfaktor, Φ	-		0,925
Sauterdurchmesser, d_{sv}	mm		0,48
Partikeldichte, ρ_p	kg/m ³		2850
Schüttdichte, ρ_b	kg/m ³		1500
Porosität, ϵ_{mf}	-		0,47
Archimedes-Zahl, Ar	-	330	400
Lockerungsgeschw., U_{mf}	m/s	0,12	0,11
Schwebegeschwindigkeit, U_{se}	m/s	4,9	4,8
Leerrohrgeschwindigkeit, U	m/s	0,20 - 0,23	6,2 - 6,9
Verhältnis U/U_{mf}	-	1,7 - 1,9	57 - 65
Verhältnis U/U_{se}	-	0,04 - 0,05	1,3 - 1,4
Reynoldszahl, Re	-	0,4 - 0,6	17 - 25
Grenzkorndurchmesser, d_k	mm	0,08	0,77
Regime	-	blasenbildend	transportierend

Die Archimedes-Zahl (Ar) und die Lockerungsgeschwindigkeit (U_{mf}) wurden nach Gleichung 3.29 und 3.30 berechnet. Die unterschiedlichen Werte für Vergasungsreaktor und Verbrennungsreaktor resultieren aus den unterschiedlichen Medien Dampf (Vergasungsreaktor) und Luft (Verbrennungsreaktor).

Die Schwebegeschwindigkeit ist jene Geschwindigkeit die benötigt wird, um in einem leeren Rohr ein Partikel in Schwebelage zu halten. Partikel mit einem Durchmesser unter dem Grenzkorndurchmesser (d_k) werden unter den vorhandenen Fluidisierungsbedingungen ausgetragen.

Werden die Fluidisierungszustände in das modifizierte Grace-Diagramm (Abbildung 3.12) eingetragen, zeigt sich, dass der Vergasungsreaktor im Bereich der blasenbildenden Wirbelschicht und der Verbrennungsreaktor im Bereich der schnellen Wirbelschicht betrieben werden, vgl. Abbildung 4.2. Es sei aber ergänzt, dass das entstehende Gas aus den Entgasungs- und Vergasungsreaktionen nicht berücksichtigt wurde.

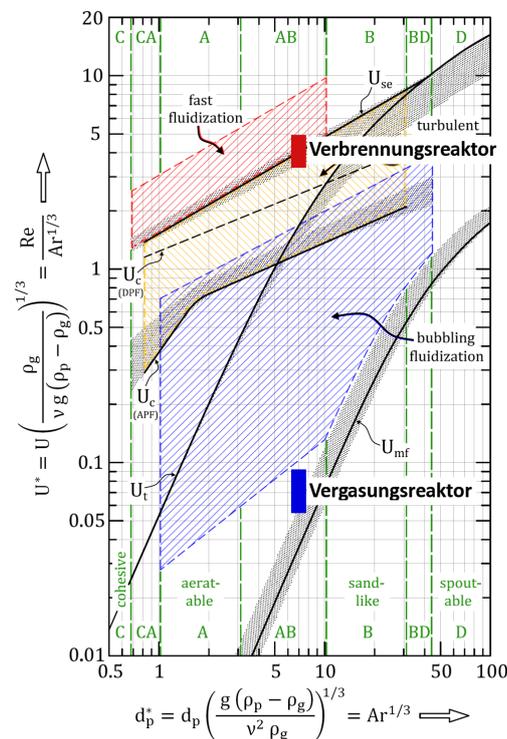


Abbildung 4.2: Modifiziertes Grace-Diagramm mit eingetragenem Betriebsbereich von Vergasungsreaktor und Verbrennungsreaktor.

4.1.2 Messgeräte und Messmethoden

Bei den durchgeführten Vergasungsversuchen wurden folgende Messgeräte und Messmethoden verwendet.

- Temperaturen, Drücke, Volumen- und Massenströme

Über den gesamten Zweibettwirbelschicht-Vergaser verteilen sich 27 Thermoelemente, 16 Druckmessungen und 8 Durchflussmessungen. Die Temperaturen werden mit Type K Thermoelementen gemessen. Die Thermoelemente haben einen

Messbereich von 20 bis 1200 °C und eine Messgenauigkeit von $\pm 2\%$ vom Messwert. Die Drücke werden mit Differenzdrucksensoren aufgenommen, welche gegen Umgebungsdruck angeschlossen sind. Die Volumenströme von Luft und Dampf werden mit Ventilen händisch eingestellt und die Ströme mittels Rotametern gemessen. Der Massenstrom des zugeführten Brennstoffes wird vor Versuchsbeginn kalibriert und durch die Drehzahl der Dosierschnecke bestimmt.

- Messung der Gaszusammensetzung

Die gasförmigen Komponenten werden kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. In Tabelle 4.3 ist ein Überblick über die gemessenen Komponenten und das Messprinzip dargestellt. Der Gaschromatograph (GC) zieht alle 20 Minuten eine Probe aus dem Produktgasstrom und analysiert diese. Dadurch können die Werte für CO, CO₂, O₂ und CH₄ mit den Messwerten des Rosemount NGA 2000 verglichen und überprüft werden. Zusätzlich werden mit dem GC die Werte für N₂, C₂H₄, C₂H₆ und C₃H₈ gemessen.

Tabelle 4.3: Überblick über die verwendeten Messgeräte und über das jeweilige Messprinzip.

Typ	Gas	Messprinzip	Bereich	Gas
Syntech Spectras GC955	alle außer H ₂	Gas-Chromatographie	0 - 100%	Produktgas
Rosemount NGA 2000	CO	Infrarotabsorption	0 - 100%	Produktgas
	CO ₂	Infrarotabsorption	0 - 100%	Produktgas
	O ₂	Paramagnetismus von Sauerstoff	0 - 25%	Produktgas
	H ₂	Wärmeleitfähigkeit	0 - 100%	Produktgas
	CH ₄	Infrarotabsorption	0 - 100%	Produktgas
Rosemount NGA 2000	CO	Infrarotabsorption	0 - 100%	Abgas
	CO ₂	Infrarotabsorption	0 - 100%	Abgas
	O ₂	Paramagnetismus von Sauerstoff	0 - 25%	Abgas

- Bestimmung der GC/MS - Teere im Produktgas

Die Bestimmung des Teergehaltes im Produktgas wurde in Anlehnung an die Teerrichtlinie von Neef *et al.* [85] (ÖNorm CEN/TS 15439) durchgeführt. Die einzige Unterscheidung besteht in der Wahl des Lösungsmittels. Anstelle von Isopropanol wird Toluol als Lösungsmittel verwendet, wodurch zusätzlich die Bestimmung des Wassergehaltes im Produktgas ermöglicht wird. Das Gas wird isokinetisch bei ca. 300 °C abgezogen und gefiltert. Anschließend werden die Teere in Waschflaschen aus dem Gas herausgewaschen. Die Waschflaschen stehen dabei in einem Kühlbad mit -8 °C . Diese niedrige Temperatur erhöht die Löslichkeit der Teere in Toluol, sodass über 99,9 % aller Teere in den Waschflaschen gesammelt werden. Nach einem Absaugvolumen von ca. 100 dm³ wird der Kugelhahn

geschlossen und die Probennahme ist beendet. Die Inhalte der Waschflaschen werden anschließend vereint, aufbereitet und in einem Gaschromatographen (GC), gekoppelt mit einem Massenspektrometer, gemessen. Der apparative Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

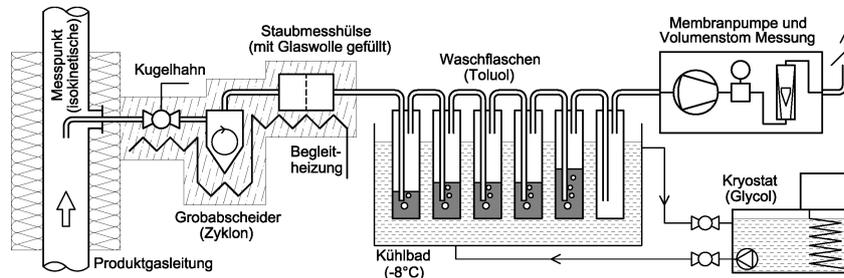


Abbildung 4.3: Aufbau einer Teermessung.

- Bestimmung des gravimetrischen Teeres im Produktgas

Die gravimetrische Methode der Teermessung erfolgt durch Wägung. Die Probenahme erfolgt gleich wie bei der GC/MS-Teerbestimmung. Es wird das Lösungsmittel anschließend abrotiert und der verbleibende Rückstand zuerst 12 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 6 Stunden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und ausgewogen.

- Messung von Ammoniak im Produktgas

Die Bestimmung des Ammoniakgehalts im Produktgas wird ebenfalls nasschemisch durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist ähnlich dem der Teermessung. Allerdings wird als Absorptionsmittel verdünnte Schwefelsäure verwendet und die Temperatur des Kühlbades beträgt $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, vgl. Abbildung 4.3. Der Gehalt an Ammoniumionen wird anschließend durch Ionenchromatographie bestimmt.

- Messung von Schwefelwasserstoff im Produktgas

Auch die H_2S -Messung im Produktgas erfolgt in Analogie zum Aufbau aus Abbildung 4.3. Als Absorptionsmittel wird eine 35 %ige KOH verwendet und die Kühlbadtemperatur beträgt, wie auch bei der Ammoniak Probenahme, $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Gehalt an H_2S wird durch eine potentiometrische Titration bestimmt.

4.1.3 Auswertung der Messdaten

Die gesammelten Messdaten werden in einem Excel-File zusammengefasst und ausgewertet. Es werden dann aus diesen Daten ca. 40 Messwerte an eine spezielle Software übertragen. Diese Software heißt IPSEproTM und wird verwendet, um Massen- und Energiebilanzen des Versuches zu berechnen. Mithilfe dieser Software lassen sich prozessrelevante Werte ermitteln, welche nicht direkt gemessen werden können.

Für die Lösung der Gleichungen wird das Verfahren der kleinsten Quadrate verwendet. Dieses mathematische Standardverfahren minimiert den quadratischen Fehler zwischen Messwerten und den Lösungswerten aus den Gleichungen.

IPSEproTM ist eine kompakte, flexible Simulationssoftware für die Modellierung von Prozessen aus Energie- und Umwelttechnik. Der Namensteil PSE der Software steht für Process Simulation Environment. Mit Hilfe der Software können Prozessschemata, sowie reale Anlagen in einem prozessflussorientierten Simulationsmodell abgebildet und berechnet werden. Die Softwarestruktur von IPSEproTM ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

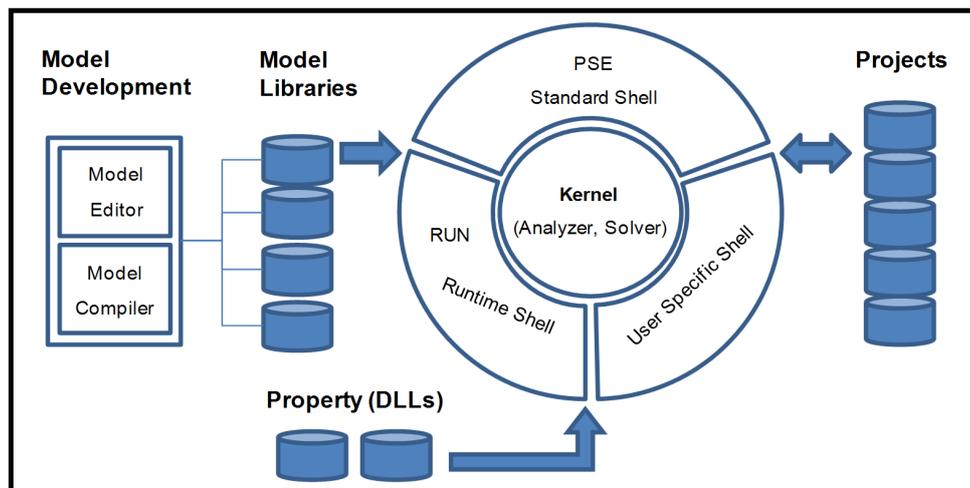


Abbildung 4.4: Softwarestruktur von IPSEproTM.

Das zentrale Element der Software stellt der Solver dar, der mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens die Lösung für das durch das Simulationsmodell gebildete Gleichungssystem berechnet. Um für ein Verfahren ein repräsentatives Simulationsmodell zu erstellen, kann auf unterschiedliche Modelle für einzelne Apparate und Anlagen aus Modellbibliotheken zurückgegriffen werden und zu einem eigenen IPSEproTM-Projekt zusammengefasst werden. Die notwendigen Stoffdaten werden vom Solver aus Property DLLs bezogen. Über den Model Development-Bereich können neue Modelle zu den einzelnen Bibliotheken hinzugefügt werden.

Die Software IPSEproTM ist ein langjähriger Begleiter der Forschungsaktivitäten am Institut für Verfahrenstechnik. Dies führte dazu, dass zahlreiche Modellbibliotheken mit den gewonnenen Erfahrungen im Bereich Biomassevergasung und Chemical Looping Technologies laufend verbessert bzw. auch grundlegend neu erstellt werden konnten. Weitere Details zur verwendeten Simulationssoftware sind in Kotik [115] und Kaiser [116] zu finden.

4.2 **Apparatur für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Asche und Bettmaterial**

Nach jedem Vergasungsversuch wurden Feststoffproben vom Bettmaterial entnommen. Diese Proben wurden auf ihre katalytische Aktivität in Bezug auf die homogene Wassergas-Shift Reaktion (Gleichung 3.18) und auf die Reformierung von Methan mittels Dampf (Gleichung 3.19) getestet.

Diese beiden homogenen Reaktionen wurden ausgewählt, da diese Wasserdampf als Reaktionspartner haben (vgl. Seite 20). Diese Reaktionen laufen also im Vergasungsreaktor direkt mit dem Vergasungsmittel (Dampf) ab und sind deshalb besonders wichtig für eine hohe Wasserumsatzrate (Gleichung 3.31). Eine weitere Reaktion, die heterogene Wassergas-Shift Reaktion (Gleichung 3.13), hätte ebenfalls Wasserdampf als Reaktionspartner. Es können aber in der verwendeten Apparatur nur Gasreaktionen untersucht werden. Ein Fließbild der Anlage ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Destilliertes Wasser wird über ein Wasserreservoir eingefüllt und mittels Stickstoff unter Druck gehalten. Diese Druckbeaufschlagung ist für die korrekte Funktionsweise des Flüssigkeitsreglers wichtig. Das Wasser wird dann in einer kombinierten Misch- und Verdampfungseinheit verdampft (130 °C) und mittels Trägergas (Stickstoff, technisch rein) zum Reaktor transportiert. CO bzw. CH₄ (beide technisch rein) werden direkt aus der Gasflasche über einen Durchflussregler zum Reaktor transportiert.

Der Reaktor ist mit einem ca. 20 cm langen Heizmantel umgeben, welcher auf 900 °C aufgeheizt werden kann. Die Gase werden nun über die Probe (Bettmaterial oder Asche) geleitet, wo die Wassergas-Shift Reaktion bzw. die Methan Reformierungsreaktion stattfinden. Die Probe ist dabei in einem Festbettreaktor und wird von oben nach unten durchströmt. Die Höhe des Festbettes ist bei den Bettmaterialversuchen ca. 5 cm und bei den Ascheversuchen ca. 2 cm (siehe Abbildung 5.2). Anschließend wird das Gasmisch abgekühlt, das Wasser abgeschieden und der Gasstrom in einem Mehrkomponenten-Messgerät analysiert. Mit Hilfe einer Gasuhr wird der Volumenstrom am Gasaustritt bestimmt.

Mit Hilfe des Bypasses kann der Gasstrom am Reaktor vorbeigeführt werden. Der Bypass wird am Anfang und am Ende eines jeden Versuches für die Kalibrierung der Messgeräte verwendet. Zusätzlich wird über den Bypass und mithilfe der Gasuhr, der Eingangsvolumenstrom in den Reaktor bestimmt.

Am Reaktoreintritt und am Reaktoraustritt sind Thermolemente installiert. Der Quarzglasreaktor, hat einen Durchmesser von einem Zentimeter. In dieses Quarz-

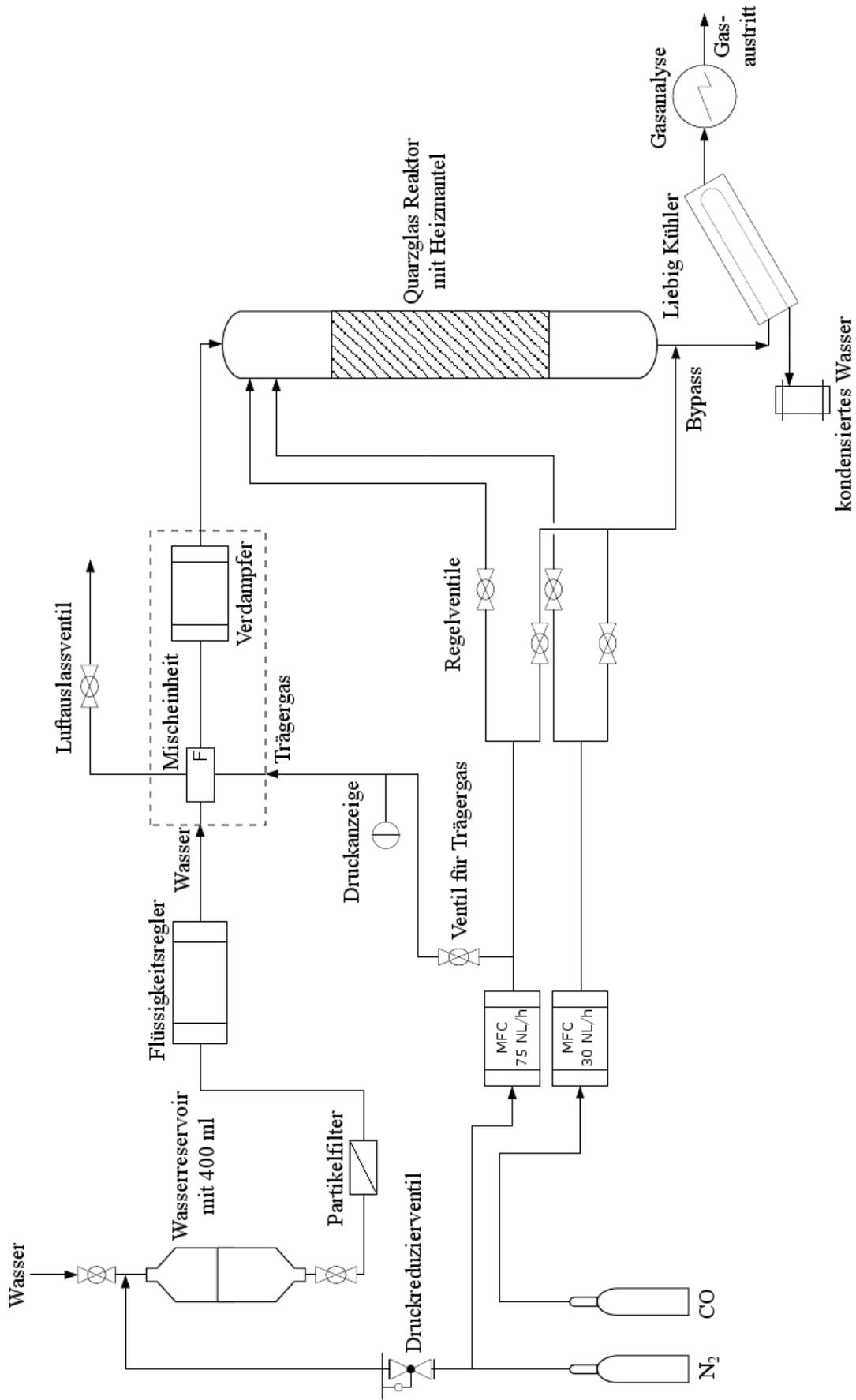


Abbildung 4.5: Kinetikapparatur für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Asche und Bettmaterial.

rohr wird vor jedem Versuch eine kleine Menge Quarzwolle gegeben, damit später das Probenmaterial nicht durchfällt. Dann wird die Probe eingefüllt und der Reaktor in die Apparatur eingebaut.

4.2.1 Geräte und Messmethoden

Für die Volumen- und Massenströme werden Massenstromregler der Firma Bronkhorst[®] verwendet. Die verwendeten Messgeräte und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Überblick über die verwendeten Messgeräte.

Messgerät	Firma	Modell	Eigenschaften
Misch- und Verdampfeinheit	Bronkhorst	W-102A, LIQUI-FLOW TM	bis 30 g/h H_2O und bis 200 °C
Massenstromregler (MFC)	Bronkhorst	F-201CV	bis 30 NL/h für CO bzw. bis 75 NL/h für N_2
Gasanalyse	Rosemount	NGA 2000	für H_2 , CO, CO_2 , CH_4 und O_2
Thermoelement	-	Typ K	Messbereich von 20 - 1200 °C
Gasuhr	Elster Instomet	BK-G2,5	Messbereich von 0,025 - 4 Nm^3/h

5 Experimente und Ergebnisse

5.1 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird beispielhaft die Vorgehensweise für die jeweiligen Versuche erklärt.

5.1.1 Vergasungsversuche

Bevor ein Brennstoff in der Versuchsanlage verwendet wird, wird eine Brennstoffanalyse durchgeführt. Aufgrund dieser Brennstoffanalyse werden die benötigten Massen- und Volumenströme für den Vergaser berechnet und eine Kalibrierung der Brennstoffförderung durchgeführt. Für die Kalibrierung wird der Bunker mit dem Brennstoff befüllt, die Verbindung zwischen Bunker und Vergasungsreaktor getrennt und eine Waage installiert. Nun wird mittels Frequenzumrichter die Drehzahl der Dosierschnecke variiert und der Massenstrom aufgezeichnet. In einem zweiten, ebenfalls kalibrierten Bunker befinden sich Holzpellets zum Hochfahren der Anlage bzw. für die Vergasung von Mischungen.

Vor einem Vergasungsversuch wird die gesamte Anlage gereinigt und entleert, sodass keine Feststoffe (Bettmaterial, Flugasche) aus dem vorangegangenen Versuch die Ergebnisse beeinflussen können.

Am Versuchstag wird die Anlage zuerst ohne Bettmaterial elektrisch mit Hilfe eines Luftvorwärmers aufgeheizt. Ist eine Temperatur von ca. 150 °C erreicht wird ein Drittel des Bettmaterials (frisches Olivin) eingeschleust. Bei über 250 °C werden Holzpellets in den mit Luft betriebenen Vergasungsreaktor eingetragen. Durch die Verbrennung der Holzpellets steigt die Temperatur im gesamten System weiter an, bis auch der Zusatzbrennstoff (Heizöl EL) bei ca. 500 °C eingeschaltet wird. Nun wird der Rest des Bettmaterials stufenweise dazugegeben. In Abbildung 5.1 ist eine Übersicht über einen Vergasungsversuch zu sehen.

Ist die Temperatur auf knapp 900 °C angestiegen, wird die Fluidisierung des Vergasungsreaktors von Luft auf Dampf, ebenfalls stufenweise, umgestellt. Es beginnt die Vergasung im Vergasungsreaktor und es entsteht eine Temperaturspreizung zwischen Vergasungsreaktor und Verbrennungsreaktor (Umstellung von Luft auf Dampf).

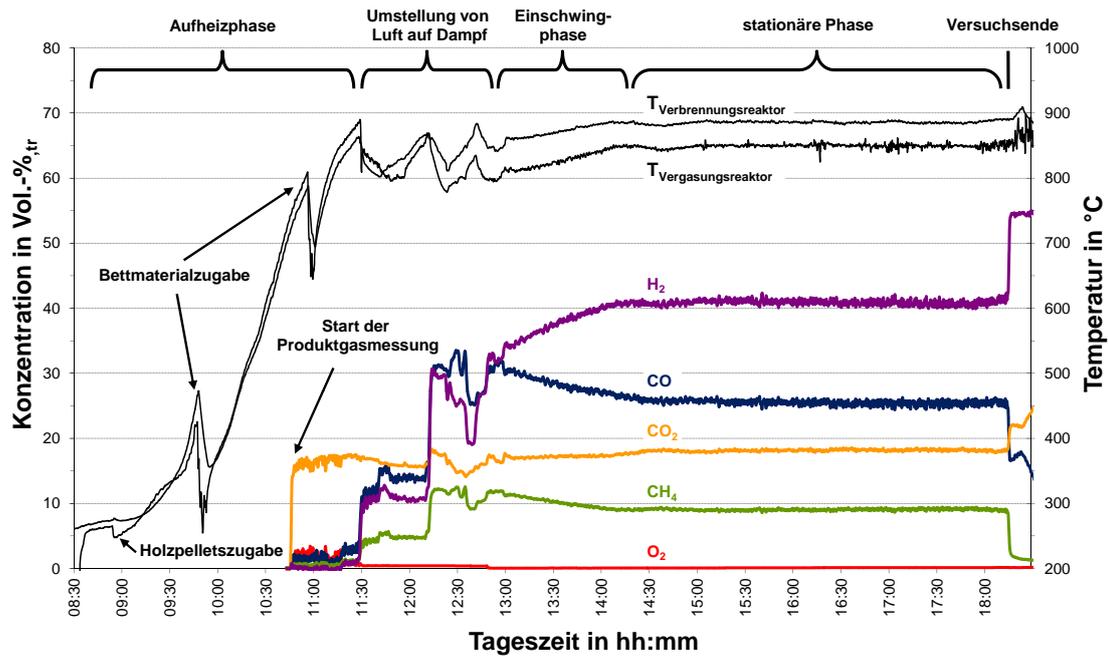


Abbildung 5.1: Versuchsübersicht mit Temperatur und Produktgaszusammensetzung.

Nun wird die gewünschte Vergasungsreakortemperatur eingestellt und der Brennstoff von Holzpellets auf den zu vergasenden Brennstoff umgestellt.

Nach einer Einschwingphase mit dem zu untersuchenden Brennstoff, beginnt die stationäre Phase des Vergasungsversuches. Es werden, soweit wie möglich, die Betriebsbedingungen aus Tabelle 5.1 eingestellt, alle Messwerte aufgezeichnet und die Analysen durchgeführt.

Tabelle 5.1: Standard Versuchsparameter.

Parameter	Einheit	Vergasungsreaktor
Brennstoffwärme/-leistung	kW	90 - 100
Vergasungstemperatur	°C	850
Fluidisierungsmedium	-	Dampf
Bettmaterial	-	Olivin
Bettmaterialmenge	kg	100
Dampf/Kohlenstoff	kg/kg	1,7- 2,2
Dampf/Brennstoff	kg/kg _{waf}	0,9 - 1,1

Die stationäre Phase dauert normalerweise zwischen vier und sieben Stunden. Sind alle benötigten Proben gezogen, wird der Versuch beendet.

Hierfür werden zuerst alle Energiequellen (elektr. Heizungen, Brennstoffe) abge-

schaltet und nach einer gewissen Abkühlzeit die Fluidisierung im Vergasungsreaktor wieder von Dampf auf Luft umgestellt. Ist die Temperatur tief genug, wird das Bettmaterial am Boden des Vergasungsreaktors ausgelassen und der Versuch ist zu Ende. Am darauffolgenden Tag werden Proben von Bettmaterial und Flugasche gezogen und die Messdaten gesichert.

5.1.2 Versuche über die katalytische Aktivität von Bettmaterial und Asche

Das Kernstück dieser Versuchsanlage ist der herausnehmbare Quarzglasreaktor. Dieser wird mit einer kleinen Menge Quarzglaswolle, welche wie eine Art Siebboden wirkt, bestückt. Auf diese Quarzglaswolle wird die Probe geschüttet. Ein Bild eines bestückten Reaktors mit Probe ist in Abbildung 5.2 ersichtlich.



Abbildung 5.2: Vorbereiteter Quarzglasreaktor, unten: Quarzglaswolle (weiß), oben: gepresste Asche-Stücke.

Da die Asche sehr fein ist, würde diese den Reaktor verstopfen und es könnte kein Gas durch die Schüttung hindurch strömen. Die Asche wurde deshalb mit einem Druck von ca. 2000 bar in Plättchen gepresst. Anschließend wurden diese 1 cm^2 großen und ca. 2 mm dicken Plättchen wieder in kleine würfelige Stücke auseinandergelassen, siehe Abbildung 5.2.

Das Bettmaterial benötigt im Gegensatz zur Brennstoffasche keine Vorbehandlung und kann einfach auf die Quarzglaswolle gefüllt werden.

Der vorbereitete Reaktor wird nun eingebaut und alle Gase angeschlossen. Bevor der Gasstrom über den Reaktor geleitet wird, wird der Volumenstrom über einen Bypass bestimmt. Dies dient zur Ermittlung des Eingangsvolumenstroms und zur Überprüfung der Messgeräte. Nachdem der Eingangsvolumenstrom bestimmt

worden ist, wird der Bypass geschlossen und der Reaktor aufgeheizt. Während der Aufheizphase des Reaktors wird Stickstoff über den Reaktor geschickt.

Ist die Temperatur erreicht, wird der Stickstoff reduziert und Wasserdampf und CO in einem Mol-Verhältnis von 1:1 zugemischt. Der Reststickstoffstrom wird als Trägergas für den Wasserdampf benötigt. Beim Durchströmen der Probe reagieren nun die Gaskomponenten. Die Umsetzung der Wassergas-Shift Reaktion (Gleichung 3.19) wird durch die entstandene Menge an H_2 und CO_2 am Gasaustritt bestimmt.

Nachdem die Wassergas-Shift Reaktion bei der jeweiligen Temperatur untersucht wurde, wird der CO-Strom abgedreht und durch CH_4 ersetzt. Dadurch wird analog der Einfluss der Probe auf die Dampfreformierung von Methan untersucht.

Die Versuche werden so durchgeführt, dass bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ begonnen wird und die Temperatur dann stufenweise auf $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ und $850\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wird. In den dazwischenliegenden Aufheizphasen wird der Reaktor immer mit Stickstoff gespült.

Sind die Messungen abgeschlossen, werden die Heizungen abgedreht und der Reaktor mit Stickstoff gespült.

5.2 Verwendete Brennstoffe

Für den Einsatz in der Vergasungsanlage wurden alle Brennstoffe pelletiert. Die verwendeten Brennstoffe sind leere Palmenfrüchte, Palmenblätter, Zuckerrohrbagasse, Zuckerrohrreste, Schilf und Weizenkleie. Diese Brennstoffe wurden gewählt, da diese weltweit in großen Mengen zur Verfügung stehen. Da diese Brennstoffe meist Reststoffe aus industriellen Anwendungen sind, sind sie zu einem günstigen Preis verfügbar.

Die Weizenkleie wurde vor der Pelletierung mit 3 Gew.-%_{tr} fein gemahlene Kalkstein vermengt, da die Asche der Weizenkleie Erweichungstemperatur von 680 °C hatte und so nicht verwendet werden konnte. Nach der Kalkzugabe stieg die Ascheerweichungstemperatur auf 1170 °C. Diese Ascheerweichungstemperatur ist für die Durchführung eines Vergasungsversuchs ausreichend hoch.

Bilder der verwendeten Brennstoffe, teils in pelletierter Form teils lose, sind in den Abbildungen 5.3 bis 5.8 zu sehen.

Um diese Brennstoffe besser einordnen zu können, werden Weichholzpellets als Referenzbrennstoff verwendet. Diese Weichholzpellets entsprechen der Ö-Norm M7135 (EU-Norm EN 14961-2) und haben einen sehr geringen Ascheanteil von weniger als 0,3 % bezogen auf die Trockenmasse.

Bevor die ascheintensiven Brennstoffe in der Vergasungsanlage verwendet werden, wird eine vollständige Brennstoffanalyse durchgeführt. Des Weiteren werden von den Brennstoffaschen Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) gemacht, ebenso wird das Ascheschmelzverhalten untersucht. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 5.2 und in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die Brennstoffanalyse zeigt, dass die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im üblichen Bereich biogener Brennstoffe liegen. Der Stickstoffgehalt ist bei Weizenkleie aufgrund der enthaltenen Proteine deutlich höher, als bei den anderen Brennstoffen.

Der Aschegehalt liegt zwischen 5,5 und 9,5 %, was für halmartige Biomasse durchschnittlich aber deutlich höher, als bei Weichholzpellets ist. Bei holzartiger Biomasse, wie sie derzeit in großtechnischen Vergasungsanlagen verwendet wird, liegt der Aschegehalt meist unter 1 %.

In der Tabelle werden die experimentell bestimmten Brennwerte mit den berechneten Brennwerten aus der Literatur verglichen. Es werden dazu die Gleichungen 3.2 und 3.3 in Kombination mit Gleichung 3.1 verwendet. Der relative Fehler wird mit Gleichung 5.1 berechnet.

$$\text{rel. Fehler} = \frac{H_{o(\text{berechnet})} - H_{o(\text{exp.})}}{H_{o(\text{exp.})}} * 100\% \quad (5.1)$$



Abbildung 5.3: Palmenfrucht.



Abbildung 5.4: Palmenblätter.



Abbildung 5.5: Zuckerrohrbagasse.



Abbildung 5.6: Zuckerrohrreste.



Abbildung 5.7: Schilfpellets.



Abbildung 5.8: Weizenkleiepellets.

Tabelle 5.2: Brennstoffanalysen der verwendeten Brennstoffe in pelletierter Form.

	Einheit	Weichholz	Palmen- früchte	Palmen- blätter	Zuckerr.- bagasse	Zuckerr.- reste	Schilf	Weizen- kleie
Wassergehalt	Gew.-%	6,11	18,38	17,52	11,52	15,85	7,95	6,65
Aschegehalt	Gew.-% _{tr}	0,29	8,59	6,53	5,89	5,94	9,30	9,13
Kohlenstoffgehalt	Gew.-% _{tr}	50,23	46,39	48,47	46,18	47,02	46,08	45,07
Wasserstoffgehalt	Gew.-% _{tr}	6,04	5,30	5,06	5,55	5,47	5,17	5,55
Stickstoffgehalt	Gew.-% _{tr}	0,05	1,04	1,14	0,38	0,92	0,60	2,85
Schwefelgehalt	Gew.-% _{tr}	0,005	0,12	0,09	0,03	0,07	0,10	0,19
Chlorgehalt	Gew.-% _{tr}	0,003	0,78	0,42	0,02	0,46	0,10	0,04
Sauerstoffgehalt	Gew.-% _{tr}	43,38	37,78	38,29	41,95	40,12	38,65	37,17
flüchtige Bestandteile	Gew.-% _{tr}	86,45	70,72	72,14	81,59	74,57	75,44	76,76
Tiegelkoks	Gew.-% _{tr}	13,55	29,28	27,86	18,41	25,43	24,56	23,24
Brennwert, H_o	kJ/kg _{tr}	20080	18755	19149	18732	19063	18388	18577
Heizwert, H_u	kJ/kg _{tr}	18753	17591	18037	17513	17861	17252	17358
Brennwert nach Boie [40]	kJ/kg _{tr}	19809	18292	18687	18008	18443	17911	18310
Brennwert nach Friedl [39]	kJ/kg _{tr}	19974	18383	19118	18253	18631	18194	18159
rel. Fehler, nach Boie	%	-1,4	-2,5	-2,6	-4,1	-3,5	-2,8	-1,5
rel. Fehler, nach Friedl	%	-0,5	-2,0	-0,2	-2,6	-2,3	-1,1	-2,3
Ascheerweichungstemp.	°C	1360	990	1090	1100	1250	1350	1170

Es zeigt sich, dass die berechneten Brennwerte durchwegs gut mit den Ergebnissen übereinstimmen. Der maximale Fehler liegt bei knapp über 4%. Zudem ist ersichtlich, dass die Formel von Friedl besser korreliert als die Formel von Boie, wobei in der Formel nach Friedl *et al.* [39] nur die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff berücksichtigt sind.

Auch die angegebene Genauigkeit von 2% wird nur wenig überschritten, weshalb die Formel von Friedl ein gutes Instrument zur Berechnung des Brennwertes darstellt. Auffällig ist, dass die Ergebnisse aller Berechnungen für den Brennwert zu niedrig sind.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse aus Tabelle 5.3 stellt die Zusammensetzung der Oxide in der Brennstoffasche dar. Die Hauptelemente in der Asche sind bei allen Brennstoffen gleich (Si, Ca, Mg, K, Al, Fe, P). Die Zusammensetzung der einzelnen Brennstoffaschen ist jedoch sehr unterschiedlich.

Die Ascheerweichungstemperatur liegt bei fast allen Brennstoffen über 1000 °C, was für die Zweibettwirbelschicht-Vergasung sehr gut ist. Nur die leeren Palmfrüchte haben eine Erweichungstemperatur von 990 °C. Die maximale Temperatur während eines Vergasungsversuches wird am Kopf der Brennkammer erreicht. Sie beträgt dort ca. 950 °C. Die Ascheerweichungstemperatur ist grundsätzlich vom Gehalt der Elemente Silizium, Kalzium und Kalium abhängig. Es gilt, je höher der Kaliumgehalt und je niedriger der Silizium- und Kalziumgehalt, desto niedriger die Erweichungstemperatur der Asche, siehe Abbildungen 5.9 bis 5.11.

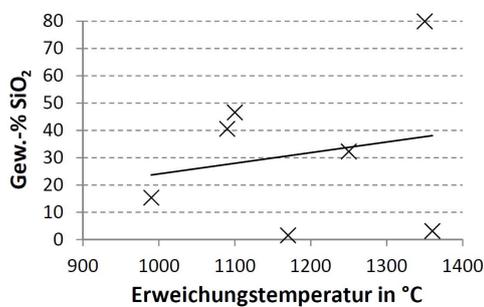


Abbildung 5.9: Siliziumoxidgehalt.

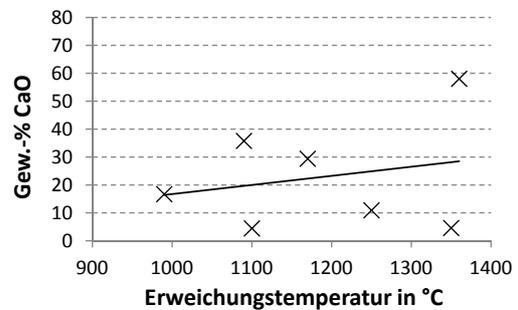


Abbildung 5.10: Kalziumoxidgehalt.

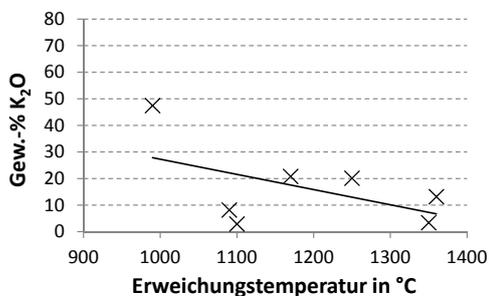


Abbildung 5.11: Kaliumgehalt.

Tabelle 5.3: Röntgenfluoreszenzanalyse der Asche der verwendeten Brennstoffe.

Substanz	Einheit	Weichholz-		Palmen-		Zuckerr.-		Schilf	Weizen-
		pellets	früchte	blätter	bagasse	reste	kleie		
Na ₂ O	Gew.-% _{tr}	4,70	0,28	1,44	0,84	0,42	1,84	1,45	
MgO	Gew.-% _{tr}	5,22	3,41	4,91	2,71	3,09	3,15	9,66	
Al ₂ O ₃	Gew.-% _{tr}	1,01	0,74	1,41	14,14	9,21	1,64	0,36	
SiO ₂	Gew.-% _{tr}	3,17	15,37	40,58	46,61	32,27	79,95	1,57	
P ₂ O ₅	Gew.-% _{tr}	1,17	3,54	2,00	1,07	2,96	0,86	33,82	
SO ₃	Gew.-% _{tr}	5,47	2,23	1,16	0,56	1,65	1,90	1,08	
K ₂ O	Gew.-% _{tr}	13,16	47,44	8,16	2,90	20,12	3,41	20,81	
CaO	Gew.-% _{tr}	58,03	16,72	35,78	4,45	10,94	4,60	29,41	
TiO ₂	Gew.-% _{tr}	0,09	0,24	0,41	6,29	4,04	0,27	0,05	
V ₂ O ₅	Gew.-% _{tr}	0	0	0,04	0,35	0,22	0	0	
Cr ₂ O ₃	Gew.-% _{tr}	0,06	0,02	0,03	0,12	0,06	0,08	0,04	
MnO	Gew.-% _{tr}	0,87	0,07	0,36	0,18	0,30	0,13	0,38	
Fe ₂ O ₃	Gew.-% _{tr}	5,29	2,49	3,10	19,47	12,18	1,73	0,59	
NiO	Gew.-% _{tr}	0,07	0,03	0,02	0,05	0,02	0,06	0,04	
CuO	Gew.-% _{tr}	0,08	0,04	0,02	0,04	0,04	0,03	0,04	
ZnO	Gew.-% _{tr}	0,46	0,07	0,06	0,04	0,05	0,04	0,18	
SrO	Gew.-% _{tr}	0,17	0,04	0,04	0,01	0,02	0,02	0,05	
ZrO ₂	Gew.-% _{tr}	0	0	0,03	0,06	0,04	0	0	
Cl	Gew.-% _{tr}	0,99	7,27	0,46	0,10	2,35	0,29	0,48	

5.3 Ergebnisse der Vergasungsversuche

Aufgrund der Brennstoffanalysen und der Ascheuntersuchungen konnte davon ausgegangen und auch bestätigt werden, dass es während der Experimente zu keiner Art von Fluidisierungsproblemen oder Agglomerationen im Zweibettwirbelschichtvergaser kommt.

Die Experimente zeigten jedoch, dass die einzelnen Brennstoffe eine sehr unterschiedliche Produktgaszusammensetzungen und auch Produktgasreinheit nach sich ziehen. Zusätzlich konnte bei der Vergasung der leeren Palmenfrüchte die Standard-Vergasungstemperatur von 850 °C, trotz der maximalen Zusatzbrennstoffeinbringung, nicht erreicht werden. Dies führte dazu, dass die leeren Palmenfrüchte mit einer Vergasungstemperatur von durchschnittlich 770 °C vergast wurden. Durch diese Abweichung von der Standard-Vergasungstemperatur, wird der Versuch mit den leeren Palmenfrüchten getrennt behandelt.

5.3.1 Hauptkomponenten im Produktgas

Das trockene Produktgas besteht hauptsächlich aus H_2 , CO , CO_2 und CH_4 . Die volumenbezogenen Gehalte dieser Gase sind in der Abbildung 5.12 dargestellt. Der Restanteil ergibt sich aus der Differenz zu 100 %.

Bei gleichen Betriebsbedingungen, wie es hier der Fall ist, liefert der Wasserstoffgehalt relativ schnell eine Einschätzung über den Umsetzungsgrad der Biomasse. Dieser Zusammenhang kann dadurch erklärt werden, dass der entstandene Wasserstoff hauptsächlich aus dem Vergasungsmittel (Dampf) kommt. Es ist umso mehr Wasserstoff im Produktgas, je mehr Wasserdampf mit der Biomasse reagiert hat.

Werden die Wasserstoffgehalte in Abbildung 5.12 betrachtet und werden diese mit den Wasserumsatzraten (Gleichung 3.31) in Abbildung 5.13 verglichen, so zeigt sich, dass die Vergasung von den Palmenblätter und der Weizenkleie eine höhere Wasserumsatzrate als Weichholz hat. Die Zuckerrohrreste liegen im Bereich von Weichholz und die Zuckerrohrbagasse und das Schilf haben eine geringere Wasserumsatzrate.

Wird im Gegensatz zum Wasserstoffgehalt der CO_2 -Gehalt und CO -Gehalt betrachtet, so ist ersichtlich, dass diese relativ konstant bleiben. Der CO -Gehalt schwankt zwischen 22,9 und 28,9 Vol.-% und der CO_2 -Gehalt liegt zwischen 15,7 und 19,5 Vol.-%. Dieser Ausgleich der CO - und CO_2 -Konzentration ist auf die Boudouard Reaktion (Gleichung 3.14) zurückzuführen.

Durch die unterschiedlichen Wasserstoffgehalte in Kombination mit den eher konstanten Kohlenstoffmonoxid-Gehalten entstehen somit auch sehr unterschiedliche

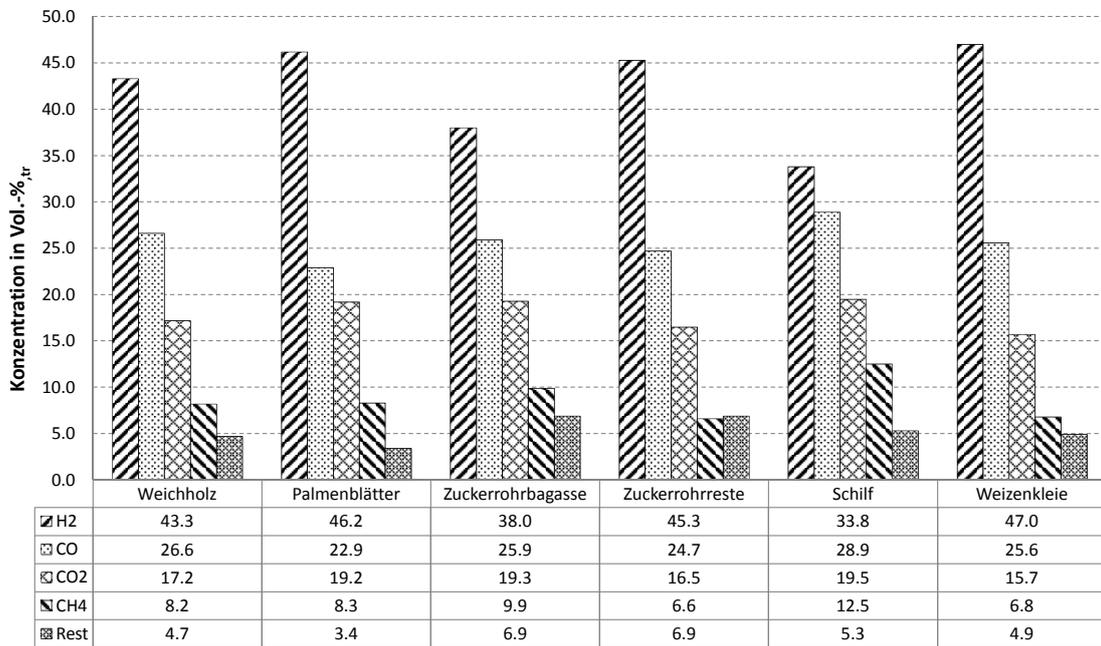


Abbildung 5.12: Vergleich der Hauptkomponenten im Produktgas.

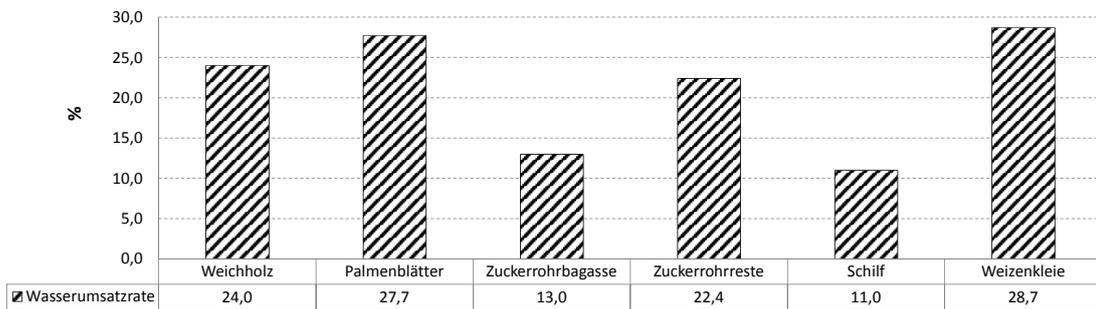


Abbildung 5.13: Vergleich der Wasserumsatzraten im Vergasungsreaktor.

Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid Verhältnisse, vgl. Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: Kennwerte der Produktgase.

	Weichholz- pellets	Palmen- blätter	Zuckerr.- bagasse	Zuckerr.- reste	Schilf	Weizenkleie
H ₂ /CO-Verhältnis	1,63	2,01	1,47	1,83	1,17	1,84
Y_{PG} in Nm ³ _{tr} /kg _{waf}	1,2	1,2	1,1	1,3	1,0	1,4
η_{KGW} in %	59,3	57,9	54,3	58,5	56,9	62,4
Heizwert in MJ/m ³	12,0	12,3	12,8	11,5	13,7	11,7

Das Verhältnis von H₂ zu CO ist für mögliche Synthesereaktionen nach dem Vergasungsprozess sehr wichtig. Wird etwa aus dem Produktgas Methan erzeugt, so wäre ein Verhältnis von 3:1 gewünscht. Wird Fischer-Tropsch Diesel erzeugt, liegt das optimale Verhältnis bei 2,1:1.

Dementsprechend wären die Palmenblätter, als Brennstoff für eine Fischer-Tropsch Diesel Erzeugung, sehr gut geeignet. Bei den anderen Brennstoffen wäre eine Produktgaskonditionierung oder andere Betriebsbedingungen nötig, um das geeignete Verhältnis zu erzeugen.

Schilf ist als Brennstoff für eine Dampfvergasung mit anschließender chemischer Synthese eher ungeeignet, da das H₂/CO-Verhältnis nur 1,17 beträgt. Dafür hat das Produktgas aus Schilf aber einen hohen Gehalt an Methan und Ethen und dadurch einen hohen Heizwert.

Zu den wichtigsten Kennwerten in der Vergasung gehören, neben der Wasserumsatzrate und dem Heizwert des Produktgases, auch die Produktgasausbeute (Y_{PG}) und der Kaltgaswirkungsgrad (η_{KGW}).

Die Produktgasausbeute ist in der Formel 5.2 definiert. Sie beschreibt die Gasmenge an Produktgas, die aus einem Kilogramm wasser- und aschefreiem Brennstoff erhalten wird.

$$Y_{PG} = \frac{\dot{V}_{PG,tr}}{\dot{m}_{BS,waf}} \quad (5.2)$$

Aus Tabelle 5.4 ist ersichtlich, dass bei den untersuchten Brennstoffen durchschnittlich aus 1 kg trockenem und aschefreiem Brennstoff, 1,2 Nm³ Produktgas mit einem Heizwert von rund 12,5 MJ/m³ erzeugt wird. Ist der Heizwert des Gases höher, ist die erzeugte Menge an Gas niedriger, siehe Schilf.

Tabelle 5.5: Heizwerte, der einzelnen Produktgaskomponenten in MJ/m³, bei 0 °C und 101325 Pa.

Gas	Einheit	Heizwert
Wasserstoff	MJ/m ³	10,8
Kohlenstoffmonoxid	MJ/m ³	12,6
Methan	MJ/m ³	35,9
Ethen	MJ/m ³	59,5
Ethan	MJ/m ³	64,3
Propan	MJ/m ³	93,2

Der Kaltgaswirkungsgrad ist in der Vergasungstechnik ein sehr beliebter Vergleichswert zwischen unterschiedlichen Anlagen und Techniken. Er stellt eine Art Gütegrad für die Vergasung der entsprechenden Anlage dar, wobei er aber leider oftmals nicht eindeutig definiert ist und daher zu Missverständnissen zwischen Wissenschaftlern und/oder Technikern führt. In dieser Arbeit wird der Kaltgaswirkungsgrad durch Gleichung 5.3 definiert.

$$\eta_{KGW} = \frac{\dot{m}_{PG} * LHV_{PG}}{\dot{m}_{BS} * LHV_{BS} + \dot{m}_{BS,C} * LHV_{BS,C}} \quad (5.3)$$

Der Kaltgaswirkungsgrad beinhaltet weder den Wärmeverlust, noch den Energieeintrag durch elektrischen Strom. Er sollte daher nur als Vergleichswert zwischen den einzelnen Versuchen dienen und nicht mit anderen Zweibettwirbelschicht-Vergasern verglichen werden. An dieser Stelle sei deshalb auch erwähnt, dass der Kaltgaswirkungsgrad von großtechnischen Anlagen meistens größer ist, als der von Kleinanlagen. Grund dafür ist, dass die spezifischen Wärmeverluste mit steigender Anlagengröße kleiner werden. Der Wärmeverlust der verwendeten 100 kW_{th} Vergasungsanlage liegt bei 20-25 %, bezogen auf den Brennstoffeintrag. Großanlagen haben typischerweise einen Wärmeverlust von wenigen Prozenten.

Die Werte für die Produktgasausbeute und für den Kaltgaswirkungsgrad in Tabelle 5.4 zeigen durchwegs ähnliche Ergebnisse. Auffällig ist wiederum, dass Schilf eine niedrige Produktgasausbeute hat und einen geringen Kaltgaswirkungsgrad aufweist. Die Vergasung von Weizenkleie hat mit 62,4 % den höchsten Kaltgaswirkungsgrad, wobei die anderen Kaltgaswirkungsgrade sich im Bereich knapp unter 60 % bewegen.

Die Heizwerte der verschiedenen Produktgase aus Tabelle 5.4 berechnen sich als Summenprodukt aus Volumenanteil und Heizwert der einzelnen Gaskomponenten, welche in Tabelle 5.5 dargestellt sind.

Wasserstoff hat den geringsten und Propan den größten Heizwert der betrachteten Komponenten. Das liegt daran, dass die Heizwerte in MJ/m^3 angegeben sind und ein Mol eines idealen Gases das gleiche Volumen einnimmt. Bei Wasserstoff können nur zwei Wasserstoffatome mit Sauerstoff in einer Volumeneinheit reagieren, wogegen bei Propan drei Kohlenstoff- und acht Wasserstoffatome in der gleichen Volumeneinheit mit Sauerstoff reagieren können.

5.3.2 Nebenkomponenten im Produktgas

Neben den Hauptkomponenten sind im Produktgas noch Stickstoff und heizwertreiche Kohlenwasserstoffe wie Ethen, Ethan und Propan, die hier als Nebenkomponenten bezeichnet werden. Der Stickstoff rührt aus der Inertisierung der Brennstoffbunker her. Die Konzentrationen der Komponenten Ethen, Ethan und Propan stammen aus den Entgasungsprodukten. Diese Stoffe sind sozusagen nicht vollständig umgesetzte gasförmige Kohlenwasserstoffe. Die Nebenkomponenten sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

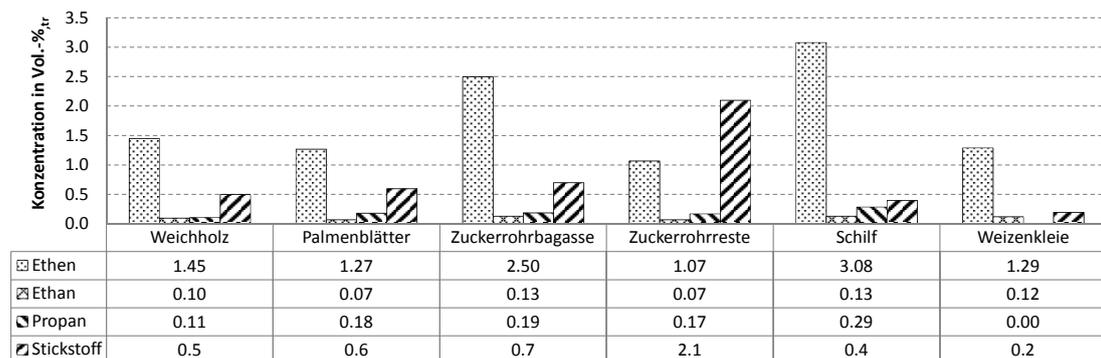


Abbildung 5.14: Vergleich der Nebenkomponenten im Produktgas.

Die Abbildung zeigt, dass, besonders bei den Brennstoffen mit einer schlechten Wasserumsatzrate (Schilf, Zuckerrohrbagasse), die Ethenkonzentration besonders hoch ist. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Umsetzung im Vergasungsreaktor bei diesen Brennstoffen nicht gut ist.

Die Konzentrationen an Ethan und Propan bewegen sich in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich, sodass hier keine direkten Rückschlüsse auf die Umsetzung des Brennstoffes im Vergasungsreaktor möglich ist. Es sind aber auch hier die Brennstoffe Schilf und Zuckerrohrbagasse im oberen Bereich.

Des Weiteren ist in Abbildung 5.14 auffällig, dass bei der Vergasung der Zuckerrohrreste ein höherer Stickstoffgehalt als bei allen anderen Brennstoffen vorhanden ist. Das liegt daran, dass bei diesem Versuch aufgrund von einem falsch eingestelltem Rotameter die Inertisierung des Brennstoffbunkers stärker war.

5.3.3 Problemstoffe im Produktgas

Für die Reinheit eines Gases wird in der Vergasungstechnik vorrangig der Teergehalt angegeben. Der Teer ist insofern wichtig, als dieser beim Abkühlen des Produktgases ausfällt, Leitungen und Ventile verstopft und dadurch in Aggregaten nach der Vergasung zu schwerwiegenden Problemen führen kann.

Bei den Versuchen wurde der Teergehalt in Anlehnung an die Teerrichtlinie von Neeft *et al.* [85] (ÖNorm CEN/TS 15439) durchgeführt, siehe Kapitel 4.1.2. Es wird als Lösungsmittel Toluol verwendet, weshalb der Teergehalt nicht Benzen/Toluol/Xylol, kurz BTX, beinhaltet.

In Abbildung 5.15 sind die Konzentrationen von der Summe der GC/MS-Teer-komponenten, oder kurz GC/MS-Teer, und von gravimetrischem Teer dargestellt. Der Unterschied dieser Teere liegt im Siedebereich der enthaltenen Stoffe.

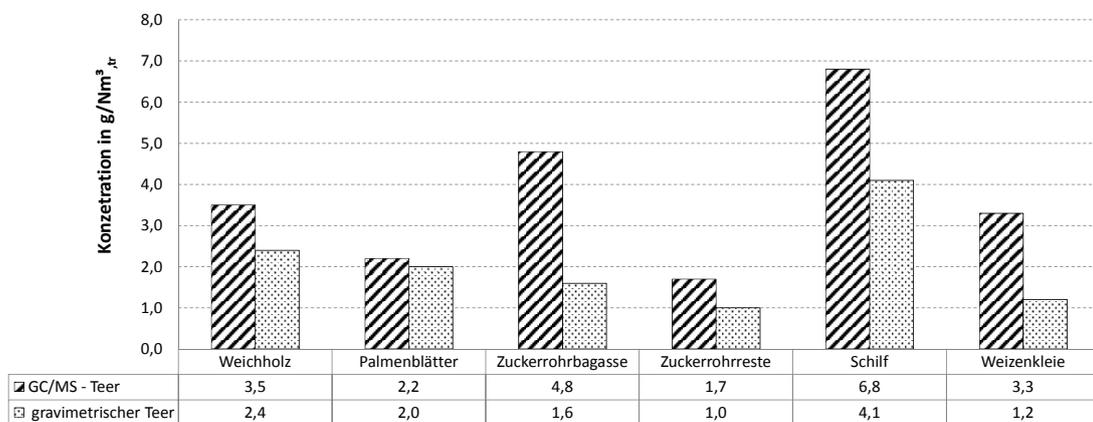


Abbildung 5.15: Vergleich der Teerwerte im Produktgas.

Die Illustration zeigt, dass das Produktgas von der Vergasung von Schilf und Zuckerrohrbagasse den höchsten Wert an GC/MS-Teer aufweist. Zusätzlich ist beim Schilf auch der gravimetrische Teer am höchsten. Dieser Trend ergänzt die vorherigen Ergebnisse sehr gut und unterstreicht wiederum, dass die Umsetzung von Schilf und Zuckerrohr schlechter funktioniert hat. Niedrigere Teerwerte als bei den Weichholzpellets wurden bei den Brennstoffen Weizenkleie, Palmenblätter und Zuckerrohrreste gefunden.

Die Teerwerte sind ein Teil der Problemstoffe im Produktgas. Zusätzlich zu diesen sind noch die Konzentrationen von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff (nicht gemessen) von Bedeutung.

Die Ammoniakkonzentrationen sind in Abbildung 5.16 als schraffierte Balken dargestellt.

Die maximale Belastung von 35000 ppm NH_3 ist bei der Weizenkleievergaseung im Produktgas aufgetreten. Bei der Vergasung von Weichholzpellets wird der nied-

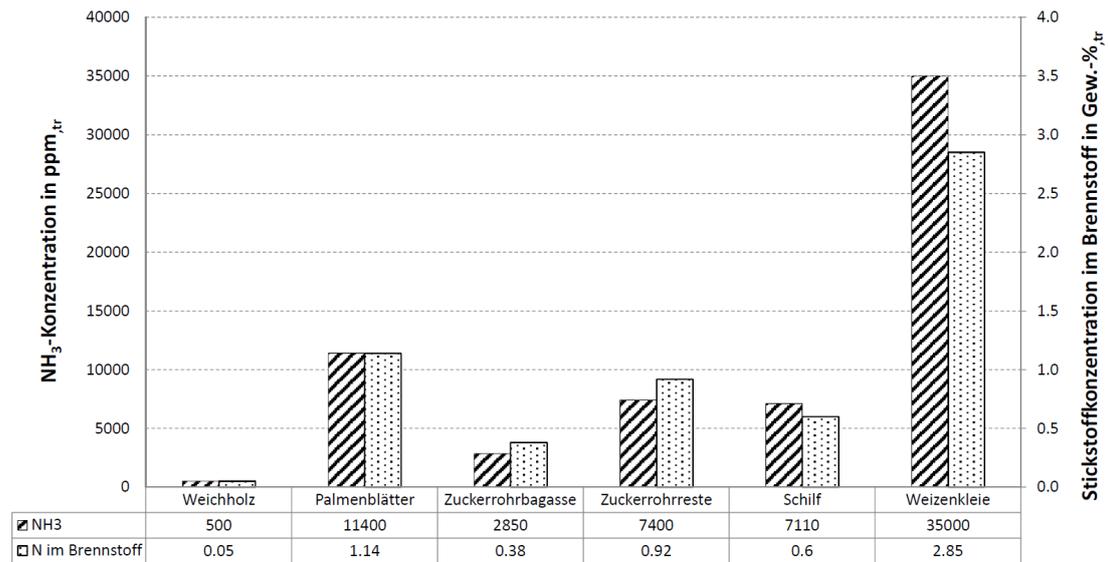


Abbildung 5.16: Vergleich der Ammoniakwerte im Produktgas mit dem Stickstoffgehalt im Brennstoff.

rigste Ammoniakgehalt gemessen. Nachdem die Ammoniakkonzentrationen in den Produktgasen so unterschiedlich sind, wird nach einer Ursache dieser Schwankungen gesucht.

Als Ansatz dient dazu eine Stickstoffbilanz über den Vergasungsreaktor. Stickstoff gelangt in Form des Brennstoffes und als Inertgas aus den Brennstoffbunkern in den Vergasungsreaktor. Der gasförmige Stickstoff aus den Bunkern ist bei Temperaturen von 850 °C und bei atmosphärischem Druck sehr reaktionsträge. Dadurch liegt der Schluss nahe, dass der im Brennstoff gebundene Stickstoff hauptverantwortlich für die Ammoniakkonzentration im Produktgas ist.

Die Abbildung 5.16 zeigt daher als punktierte Balken zusätzlich den Stickstoffgehalt der Brennstoffe. Der Zusammenhang zwischen Stickstoff im Brennstoff und Ammoniak im Produktgas ist eindeutig ersichtlich.

Näherungsweise kann der Zusammenhang wie folgt angegeben werden:

$$\text{ppm NH}_{3,tr} \text{ im PG} = \text{Gew.-%}_{tr} \text{ Stickstoff im BS} * 10000 \quad (5.4)$$

Die Gleichung 5.4 beschränkt sich auf die Standardbetriebsbedingungen (Tabelle 5.1) und auf biogene Reststoffe als Brennstoff. Diese Gleichung stellt jedoch ein schnelles und einfaches Instrument dar, um von einer beliebigen Brennstoffanalyse auf den zu erwartenden Ammoniakgehalt im Produktgas zu schließen.

Wird die Stickstoffbilanz exakt berechnet, so ergibt sich für den betrachteten Stickstoff-Bereich, eine Umsetzung von $72 \% \pm 10\%_{abs}$ von Stickstoff im Brennstoff zu Stickstoff im Produktgas als Ammoniak.

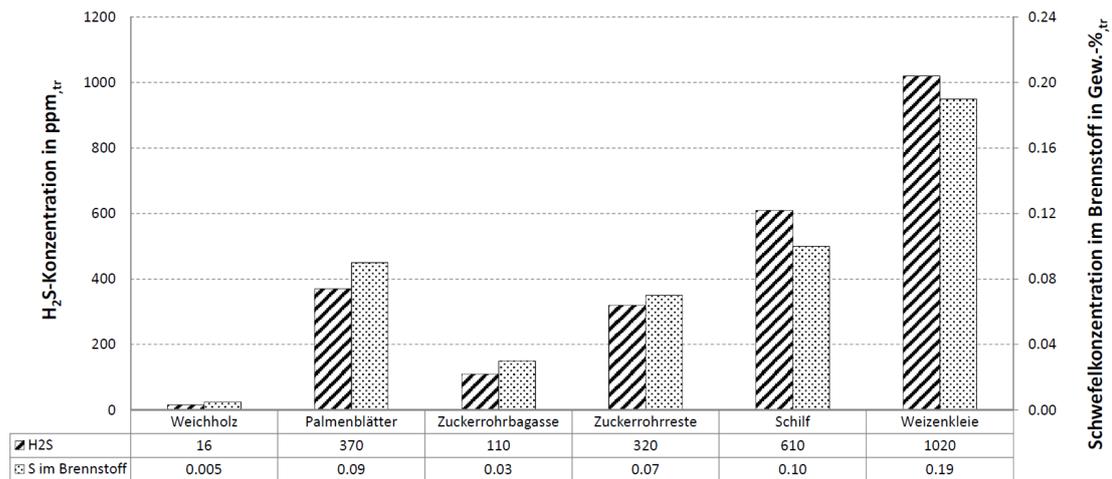


Abbildung 5.17: Vergleich der Schwefelwasserstoffwerte im Produktgas mit dem Schwefelgehalt im Brennstoff.

Analog wie der Stickstoff in Ammoniak, wurde auch der Schwefel in Schwefelwasserstoff umgewandelt und untersucht. Wiederum findet sich der maximale Schwefelwasserstoffgehalt bei dem Versuch mit Weizenkleie mit ca. 1000 ppm Schwefelwasserstoff im Produktgas. Abbildung 5.17 stellt den Vergleich von Schwefel im Brennstoff zu Schwefelwasserstoff im Produktgas dar.

Auch hier ist der Zusammenhang deutlich erkennbar, sodass darauf geschlossen werden kann, dass sich der Schwefel im Brennstoff ähnlich dem Stickstoff verhält. Der mathematische Zusammenhang ist in diesem Fall näherungsweise:

$$\text{ppm H}_2\text{S}_{tr} \text{ im PG} = \text{Gew.-%}_{tr} \text{ Schwefel im BS} * 5000 \quad (5.5)$$

Durch eine Bilanzierung des Schwefels über den Vergasungsreaktor erhält man eine Umsetzung von $74\% \pm 10\%_{abs}$ von Schwefel im Brennstoff zu Schwefelwasserstoff im Produktgas.

5.3.4 Vergasung der leeren Palmenfrüchte

Wie bereits eingangs von Kapitel 5.3 erwähnt wurde, wird die Vergasung der leeren Palmenfrüchte separat von den anderen Brennstoffen behandelt. Grund dafür ist die abweichende Vergasungstemperatur von 770°C , anstatt 850°C . Um den Versuch dennoch vergleichen zu können, wurde ein Weichholzversuch bei einer Vergasungstemperatur von 770°C durchgeführt. Dadurch kann nun der Temperatureinfluss anhand der beiden Weichholzversuche untersucht werden und anschließend dem Versuch von den leeren Palmenfrüchten gegenübergestellt werden. In Abbildung 5.18 sind die Produktgashauptkomponenten gegenübergestellt.

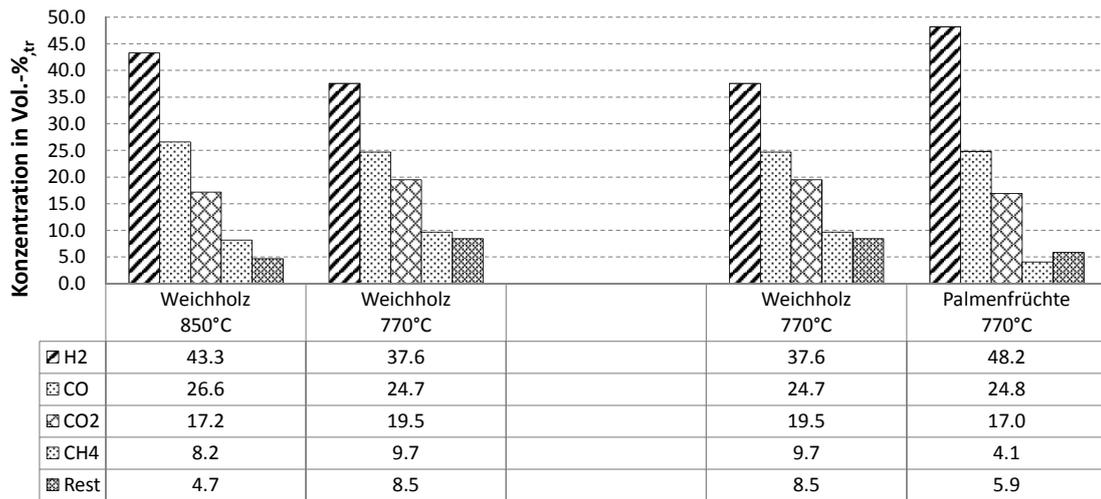


Abbildung 5.18: Vergleich von Weichholz und leeren Palmenfrüchten.

Im linken Teil der Graphik ist der Temperatureinfluss auf die Vergasung ersichtlich. Die Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen fallen und die Kohlenstoffdioxid- und Methan-Konzentration, sowie der Restanteil steigen mit sinkender Vergasungstemperatur. Dieser allgemeine Zusammenhang von Produktgaskonzentration und Temperatur ist auch in der Literatur häufig zu finden [33, 117, 118].

Werden nun die rechten Balken im Diagramm, also Weichholz mit Palmenfrüchte, bei der gleichen Vergasungstemperatur (770 °C) verglichen, so ist ersichtlich, dass der Wasserstoffgehalt bei den Palmenfrüchten der höchste der gesamten Brennstoffe ist und das trotz der niedrigen Vergasungstemperatur.

Die Gehalte an Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid sind relativ konstant, während die Methankonzentration sehr niedrig ist.

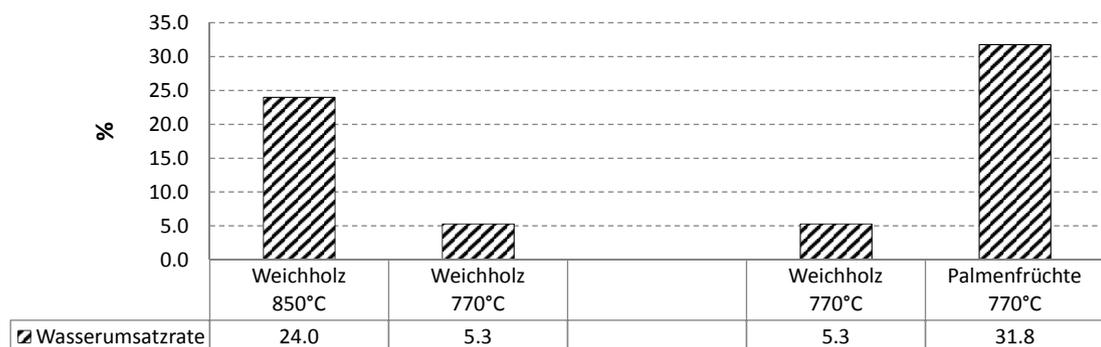


Abbildung 5.19: Vergleich der Wasserumsatzrate von Weichholz und leeren Palmenfrüchten.

Bei den Wasserumsatzraten (Abbildung 5.19) ergibt sich ein gleiches Bild wie bei den anderen ascheintensiven Brennstoffen. Der Gehalt an Wasserstoff im Pro-

duktgas spiegelt die Wasserumsatzrate wider. Durch die Temperaturabsenkung bricht der Wasserumsatz bei Weichholz förmlich ein. Der Umsatz fällt von 24 auf 5 %. Die Palmenfrüchte hingegen haben mit 31,8 % den höchsten Umsatz der gesamten getesteten Brennstoffe.

Dieser Trend, des sehr guten Vergasungsverhaltens der Palmenfrüchte, setzt sich auch bei den Kennwerten fort. Aus Tabelle 5.6 kann entnommen werden, dass die Produktgasausbeute deutlich höher als bei den anderen Brennstoffen ist. Zusätzlich ist das H_2 zu CO-Verhältnis relativ hoch.

Tabelle 5.6: Kennwerte von Holz- und Palmenfruchtvergasung.

	Weichholz- pellets 850 °C	Weichholz- pellets 770 °C	Palmen- früchte 770 °C
H_2/CO -Verhältnis	1,63	1,52	1,94
Y_{PG} in Nm^3_{tr}/kg_{waf}	1,2	1,1	1,7
η_{KGW} in %	59,3	55,8	59,3
Heizwert in MJ/m^3	12,0	12,4	10,9

Durch den hohen Wasserstoffanteil im Produktgas ist der Heizwert relativ niedrig und dadurch ergibt sich wiederum, so wie auch bei den anderen Brennstoffen, ein Kaltgaswirkungsgrad von ca. 60 %.

Der niedrige Methangehalt von 4,1 % in Abbildung 5.18, kann dadurch erklärt werden, dass die Konzentration der annähernd gleichbleibenden Methanmenge durch die höhere Produktgasausbeute mit steigenden H_2 , CO und CO_2 Mengen abgesenkt wird. Dabei spielen die heterogene und homogene Wassergas-Shift Reaktion (Gleichung 3.13 bzw. 3.18), sowie die Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen eine vorrangige Rolle.

Der Grund für den niedrigen Methangehalt liegt demnach nicht an der Dampfreformierung von Methan zu Wasserstoff (siehe Kapitel 5.4).

Der erhöhte Zusatzbrennstoffbedarf und die daraus resultierende, abweichende Vergasungstemperatur ist demnach auf die benötigte Energie für die heterogene Wassergas-Shift Reaktion zurückzuführen ($\Delta H_{R,850^\circ C} = +135,7 \text{ kJ/mol}$).

Betrachtet man die NebenkompONENTEN (Abbildung 5.20) und die Teerwerte (Tabelle 5.7) im Produktgas, so kann der Zusammenhang aus den Kapiteln 5.3.2 und 5.3.3 weiter bestätigt werden.

Durch die hohe Wasserumsatzrate ist der Ethengehalt und der Teergehalt bei

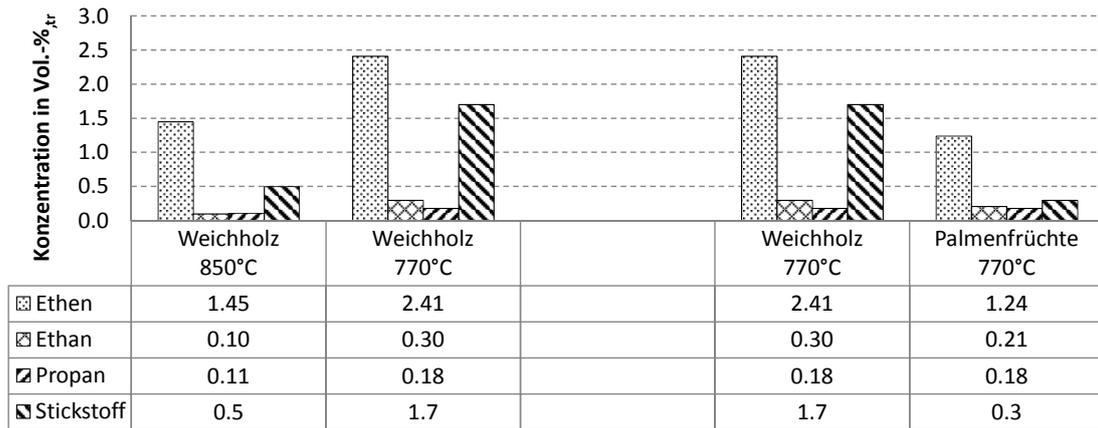


Abbildung 5.20: Nebenkomponenten im Produktgas von Weichholz und Palmenfrüchte.

den Palmenfrüchten relativ gering. Von den Weichholzversuchen bei 770 °C gibt es keine aktuellen Werte. Durch frühere Versuche kann aber davon ausgegangen werden, dass der GC/MS-Teerwert bei ca. 12-15 g/Nm³ liegt [119, 120].

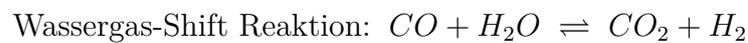
Auch bei dem Zusammenhang von Stickstoff im Brennstoff zu Ammoniak im Produktgas, siehe Tabelle 5.7, korreliert der Versuch mit den Palmenfrüchten sehr gut mit der Gleichung 5.4. Bei der Schwefelbilanz ist der Schwefelwasserstoff im Produktgas jedoch etwas zu gering. Der Gehalt sollte laut Gleichung 5.5 im Bereich von 600 ppm_{tr} liegen. Es wurden aber nur 370 ppm_{tr} Schwefelwasserstoff im Produktgas gefunden.

Tabelle 5.7: Emissionen von Holz- und Palmenfruchtvergasung.

	Teer(GC/MS)	Teer(gravi.)	NH _{3,PG}	N _{BS}	H ₂ S _{PG}	S _{BS}
Einheit	g/Nm ³ _{tr}	g/Nm ³ _{tr}	ppm _{tr}	Gew.-% _{tr}	ppm _{tr}	Gew.-% _{tr}
Weichholz 850 °C	3,5	2,4	500	0,05	16	0,005
Palmenfrüchte 770 °C	2,5	1,4	9200	1,04	370	0,12

5.4 Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Bettmaterial und Asche

Die unterschiedlichen Ergebnisse der Vergasungsversuche, werfen die Frage nach der Ursache auf. Eine mögliche Ursache kann der katalytische Einfluss der Asche und der katalytische Einfluss des Bettmaterials auf den Vergasungsprozess sein. Der katalytische Einfluss wird anhand der homogenen Wassergas-Shift Reaktion (Gl. 3.18) und anhand der Dampfreformierung von Methan (Gl. 3.19) untersucht. Beide Reaktionen sind bekannt, dass sie durch Katalysatoren gut beeinflussbar sind. Für ein besseres Verständnis werden die Reaktionen hier noch einmal, ohne Gleichungsnummer, angeführt.



Es werden jeweils die Reingase (CO und H₂O bzw. CH₄ und H₂O), mit einem molaren Verhältnis von 1:1, in den im Kapitel 4.2 beschriebenen Quarzglasreaktor geleitet. Dort finden die Reaktionen unter Anwesenheit der Asche (bzw. des Bettmaterials) statt und am Austritt werden die gasförmigen Komponenten H₂, CO, CO₂ und CH₄ für die Umsatzberechnung gemessen.

5.4.1 Katalytische Aktivität der Brennstoffasche

Die Asche für diese Versuche wurde jeweils aus den Brennstoffpellets, welche zur Vergasung verwendet wurden, gewonnen. Da die Asche in der feinkörnigen Form nicht verwendet werden konnte, wurde sie in Tabletten gepresst und anschließend in kleine Stücke zerteilt.

Ein Bild dieser Stücke ist beispielhaft in Abbildung 5.2 dargestellt.

Es wurden für jeden Versuch 1,00 g der entsprechenden Aschestücke eingefüllt, wodurch die Versuche untereinander sehr gut vergleichbar sind.

Die Ergebnisse werden als relativer Umsatz angegeben, d.h. die Gaszusammensetzung nach dem Quarzglasreaktor wird in Relation zur Gleichgewichtskonzentration gesetzt. Bei einem relativen Umsatz von 100 % ist die Gleichgewichtskonzentration erreicht. Die Gleichgewichtszusammensetzungen werden mittels HSC Chemistry [53] berechnet.

In Abbildung 5.21 ist die Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes der Wassergas-Shift Reaktion dargestellt.

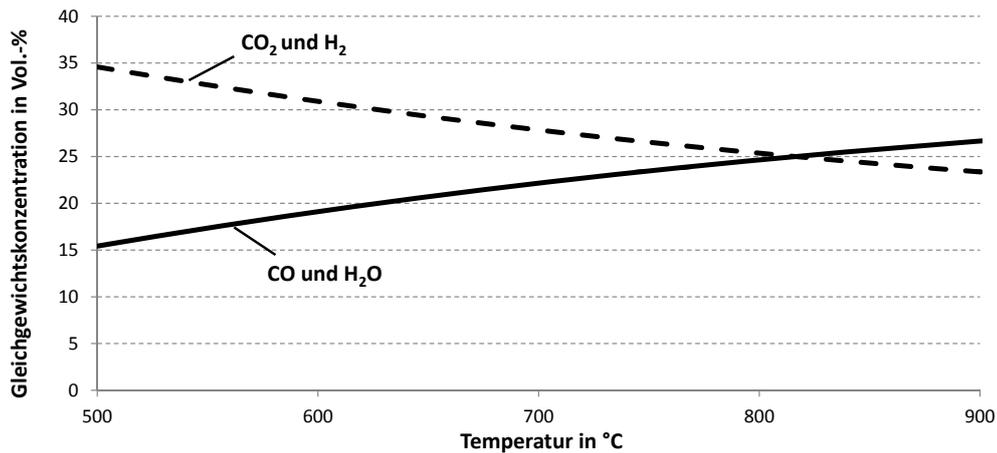


Abbildung 5.21: Gleichgewichtskonzentration der Wassergas-Shift Reaktion [53].

Es ist ersichtlich, dass bei einer Temperatur von ca. 820 °C die Produkte und Edukte der Reaktion in gleichen Mengen vorliegen ($\log_{10}(K_p) = 0$, vgl. Abbildung 3.9). Wird die Temperatur gesenkt, so verschiebt sich das Gleichgewicht der Wassergas-Shift Reaktion in Richtung CO_2 und H_2 .

Die Versuche wurden bei 600 °C, 700 °C, 800 °C und 850 °C durchgeführt. Die maximal erreichbare Konzentration ist dadurch aus Abbildung 5.21 ablesbar.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

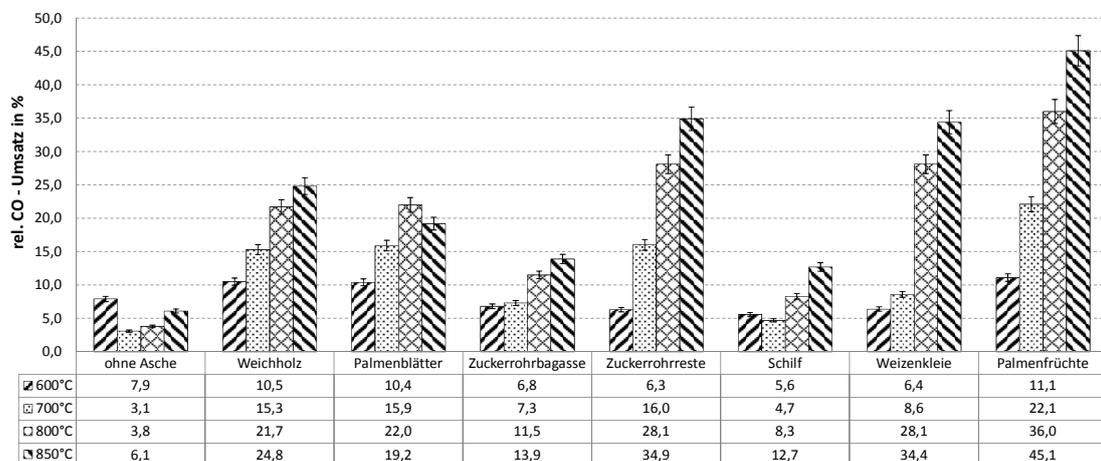


Abbildung 5.22: Vergleich der katalytischen Aktivität der Brennstoffaschen in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion.

In der ersten Spalte findet sich ein Blindversuch. Dieser wird nur mit Quarzwolle und ohne Aschenprobe durchgeführt. Es ist erkennbar, dass bereits ohne der Anwesenheit von Asche eine Reaktion stattfindet. Die relative Umsetzung liegt dabei bei ca. 5 %.

In der zweiten Spalte ist das Ergebnis mit Holzasche dargestellt. Bei 850 °C erreicht der relative Umsatz einen Wert von etwa 25 %. Allgemein wird die Wassergas-Shift Reaktion bei höherer Temperatur schneller, sodass eine höhere Umsetzung stattfindet. Dieser Trend ist bei den anderen Brennstoffaschen ebenfalls erkennbar.

Im Vergleich von Holzasche mit der Asche der anderen Brennstoffe, sind die Unterschiede sehr deutlich erkennbar. Analog zu den Vergasungsversuchen, ist der Umsatz mit Schilfasche und Asche von Zuckerrohrbagasse sehr niedrig. Mit der Asche von den Palmenfrüchten hingegen, erreicht man bei 850 °C einen relativen Umsatz von fast 50 %. Wie auch schon bei den Vergasungsversuchen festgestellt, zeigen die Aschen von Weizenkleie, Palmenblätter und Zuckerrohrreste ähnliche, bis bessere katalytische Aktivitäten und daher höhere Umsatzraten als Weichholzasche.

Diese Ergebnisse sind ein eindeutiges Indiz dafür, dass die Asche bei der Vergasung von biogenen, ascheintensiven Brennstoffen eine große Rolle spielt.

Wird nun der Wasserumsatz im Vergasungsreaktor mit dem relativen CO-Umsatz der Wassergas-Shift Reaktion im Quarzglasreaktor bei 850 °C (für die Palmenfrüchte wurde mit Hilfe von linearer Interpolation der rel. CO-Umsatz von 770 °C verwendet) verglichen, so kann der Zusammenhang noch besser erkannt werden, siehe Abbildung 5.23.

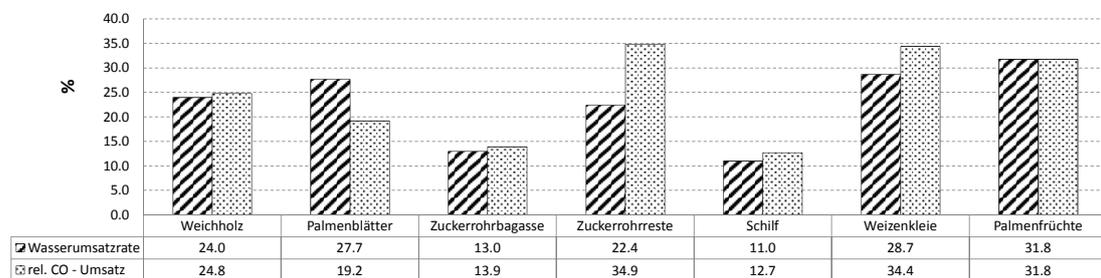


Abbildung 5.23: Vergleich von Wasserumsatz im Vergasungsreaktor mit rel. CO-Umsatz bei der Wassergas-Shift Reaktion im Quarzglasreaktor.

Obwohl diese beiden Kennwerte keinerlei direkten Zusammenhang haben, ist es doch auffällig, dass die Absolutwerte sehr ähnlich sind. Diese Ähnlichkeit dürfte aber nur ein Zufall sein, da die Menge an Asche willkürlich gewählt wurde. Wird die Menge an Asche im Quarzglasreaktor erhöht, kann davon ausgegangen werden, dass auch der rel. Umsatz steigen würde. Jedenfalls sind auch die Tendenzen in den beiden Versuchseinrichtungen gleichlautend.

Neben der Wassergas-Shift Reaktion wurde auch der Einfluss auf die Dampfreformierung von Methan untersucht. Die Gleichgewichtskonzentrationen dieser Re-

aktion sind in Abbildung 5.24 illustriert.

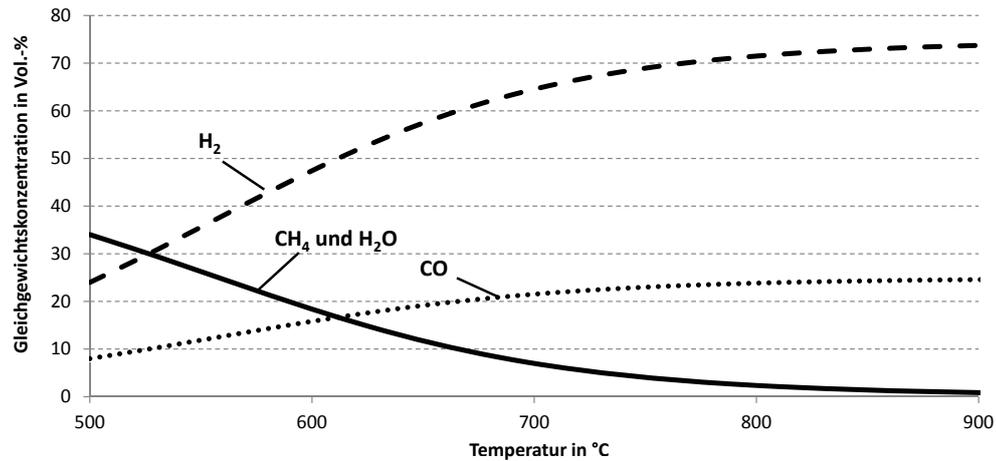


Abbildung 5.24: Gleichgewichtskonzentration der Methan Reformierung [53].

Es ist zu erkennen, dass, rein thermodynamisch gesehen, bei 850 °C das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite von CO und H₂ liegt. Die H₂-Konzentration ist höher als die CO-Konzentration, da pro Formelumsatz drei Wasserstoffmoleküle aber nur ein Kohlenstoffmonoxidmolekül entstehen. Bei Temperaturen über 800 °C sollte also fast kein Methan am Gasaustritt vorhanden sein.

Die Ergebnisse in Abbildung 5.25 zeigen jedoch, dass es zu keiner bedeutenden Umsetzung des Methans mit Wasserdampf kommt. Das Methan verlässt den Quarzglasreaktor ohne merklicher Reaktion. In Abbildung 5.25 sind negative Werte dargestellt. Diese negativen Werte sind nicht wahrscheinlich und kommen durch Messungenauigkeiten zu Stande.

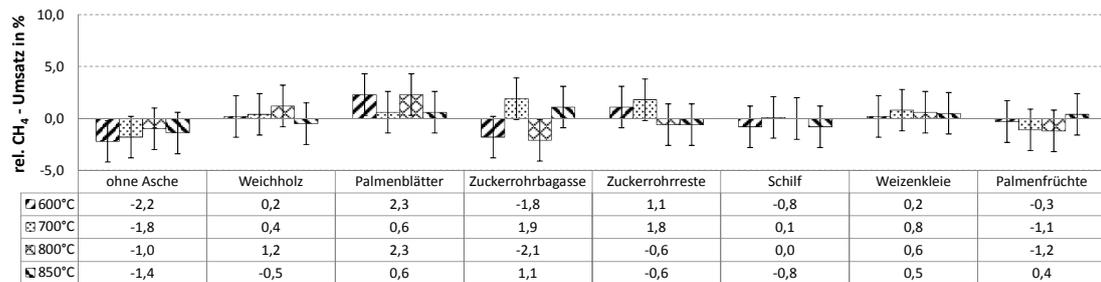


Abbildung 5.25: Vergleich der katalytischen Aktivität der Brennstoffaschen bei der Methan Reformierung.

Da das Methan, trotz bevorzugter Thermodynamik, nicht mit Wasserdampf reagiert, handelt es sich bei der Dampfreformierung von Methan scheinbar um ein „metastabiles System“. Die Temperatur von 850 °C reicht nicht aus, um die Aktivierungsenergie (E_a) zu überwinden. In Abbildung 5.26 ist dieser Zustand schematisch dargestellt (schwarze Linie).

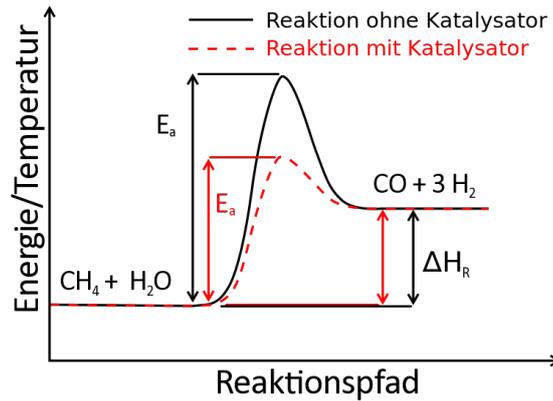


Abbildung 5.26: Aktivierungsenergie mit und ohne Katalysator.

Damit die Methan Reformierung ablaufen kann, wäre ein Katalysator nötig (rotstrichlierte Linie). Dieser verringert die Aktivierungsenergie E_a und würde dadurch eine Reaktion zu CO und H_2 möglich machen. Die katalytische Wirkung der Brennstoffaschen reicht hier nicht aus. Geeignete Katalysatoren für die Methan Reformierung sind zum Beispiel Nickel-basierende Katalysatoren [121].

5.4.2 Katalytische Aktivität der Bettmaterialien nach den Vergasungsversuchen

Nachdem der Einfluss der Asche untersucht worden war, wurden auch die Bettmaterialien der einzelnen Vergasungsversuche untersucht. Es handelt sich hierbei immer um Olivin, welches jeweils als Bettmaterial eingesetzt worden ist. Die Proben für die katalytischen Untersuchungen werden nach den Vergasungsversuchen aus dem abgekühlten Bettmaterial gezogen. Die Versuchsdauer und somit die Einsatzzeit des Olivins im Vergasungsbetrieb lag zwischen 5 und 8 Stunden. Für die katalytischen Untersuchungen werden jeweils 6,00 g des benutzten Olivins eingewogen. Diese Menge errechnet sich aus der Raumgeschwindigkeit (GHSV, gas hourly space velocity) im Vergasungsreaktor. Dadurch wird die Verweilzeit im Vergasungsreaktor mit der Verweilzeit im Quarzglasreaktor abgeglichen, $GHSV_{Vergasungsreaktor} \approx GHSV_{Katalytisch}$. Die Raumgeschwindigkeit ist ein Maß für die Verweilzeit der Reaktionspartner im Katalysatorbett. Sie beschreibt den Quotienten aus Gasvolumenstrom durch den Reaktor und Katalysatorvolumen [121].

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Edukt}}{V_{Katalysator}} \quad (5.6)$$

Wie schon bei der Asche wird auch beim Bettmaterial der relative Umsatz an-

gegeben. Die Ergebnisse der Wassergas-Shift Reaktion sind in Abbildung 5.27 dargestellt.

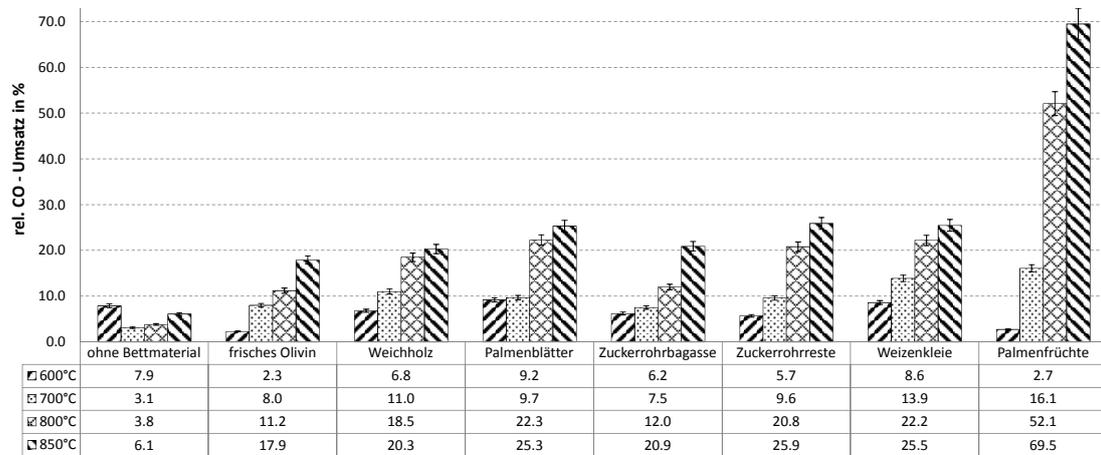


Abbildung 5.27: Vergleich der katalytischen Aktivität der verwendeten Bettmaterialien in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion.

In der Abbildung ist erkennbar, dass auch das Bettmaterial nach den Vergasungsversuchen eine katalytische Aktivität in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion hat. In der dritten Spalte ist das Bettmaterial nach dem Weichholzversuch dargestellt. Wie auch schon bei der Asche zeigen die Umsätze ähnliche Tendenzen. Wiederum sind die Palmfrüchte, bzw. das Bettmaterial von der Palmfruchtvergasung, sehr stark katalytisch aktiv. Bemerkenswert dabei ist, dass die Aktivität bei 600 °C noch nicht vorhanden ist und erst mit einer Temperatur von über 700 °C stark ansteigt. Das Bettmaterial des Weizenkleieversuchs hat beispielsweise bei 700 °C eine ähnlich hohe Aktivität auf die Wassergas-Shift Reaktion wie beim Palmfruchtversuch.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass viele Bettmaterialien (Weichholz, Palmblätter, Weizenkleie) von 700 °C auf 800 °C einen Sprung in der katalytischen Aktivität machen und dann von 800 °C auf 850 °C relativ konstant bleiben.

Der allgemeine Aktivitätstrend ist aber auch bei den Bettmaterialien, wenn auch nur in abgeschwächter Form, erkennbar. So wie bei den Aschen zeigt auch hier Zuckerrohrbagasse eine etwas niedrigere Aktivität als Weichholz. Palmblätter, Zuckerrohrreste und Weizenkleie hingegen, setzen das Kohlenstoffmonoxid mit Dampf ein wenig besser um als Weichholz.

Werden die Aktivitäten der Bettmaterialien mit der Aktivität von frischem Olivin verglichen, so ist ein leichter Anstieg aufgrund der Einsatzzeit in der Zweibettwirtschicht erkennbar.

Von Schilf wurde keine Bettmaterialprobe gezogen und deshalb ist in den Abbildungen 5.27 und 5.28 Schilf nicht zu finden. kaum ein Umsatz von Methan

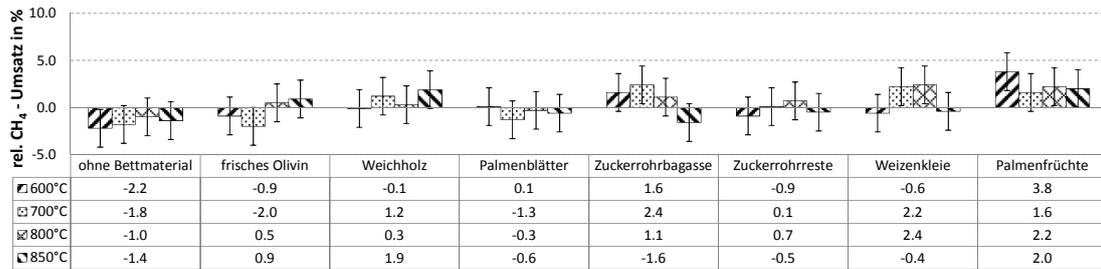


Abbildung 5.28: Vergleich der katalytischen Aktivität der verwendeten Bettmaterialien bei der Methan Reformierung.

stattfindet. Selbst bei dem Bettmaterial von den Palmenfrüchten, welches am aktivsten ist, ist kein signifikanter Umsatz erkennbar.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass das Methan, welches aus dem Vergasungsprozess erzeugt wird, unter den gegebenen Bedingungen nicht mit Dampf reformiert werden kann.

5.4.3 Katalytische Aktivität von unterschiedlichen alternativen Bettmaterialien

Es wurden zusätzlich zu den Brennstoffaschen und den verwendeten Olivinen noch andere mögliche Bettmaterialien für die Zweibettwurbelschicht-Vergasung auf ihre katalytische Aktivität getestet. Ergänzend wurde eine Probe mit gebrauchtem Olivin aus einer Großanlage verwendet. Dieses gebrauchte Olivin war ca. einen Monat im 8 MW_{th} Biomasse Dampfvergaser in Güssing in Verwendung. Die weiteren getesteten Bettmaterialien waren ungebraucht. Als mögliche alternative Bettmaterialien wurden Basaltsand, Eisenolivin und Kalkstein (Kalzit) getestet.

Basaltsand und Kalkstein sind natürlich vorkommende Bettmaterialien. Eisenolivin wurde hingegen durch Anreicherung von Eisen auf Olivin künstlich hergestellt. Die Ergebnisse der Bettmaterialien in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion sind nach Aktivität gereiht in Abbildung 5.29 ersichtlich.

In der zweiten Spalte sind die Werte für unbenutztes, frisches Olivin dargestellt. Vergleicht man diese Werte mit den Werten des gebrauchten Olivins, ist deutlich erkennbar, dass das Olivin in der einmonatigen Einsatzzeit eine katalytische Aktivität aufgebaut hat. Das gebrauchte Olivin besitzt die fünffache Aktivität gegenüber von frischem Olivin. Bei 850 °C wird das chemische Gleichgewicht zu 90 % erreicht.

Unter Betrachtung der Ergebnisse von Kalzit, ist der Sprung des relativen CO-Umsatzes von 700 auf 800 °C auffällig. Kalzit hat auch im Vergleich der Bettmate-

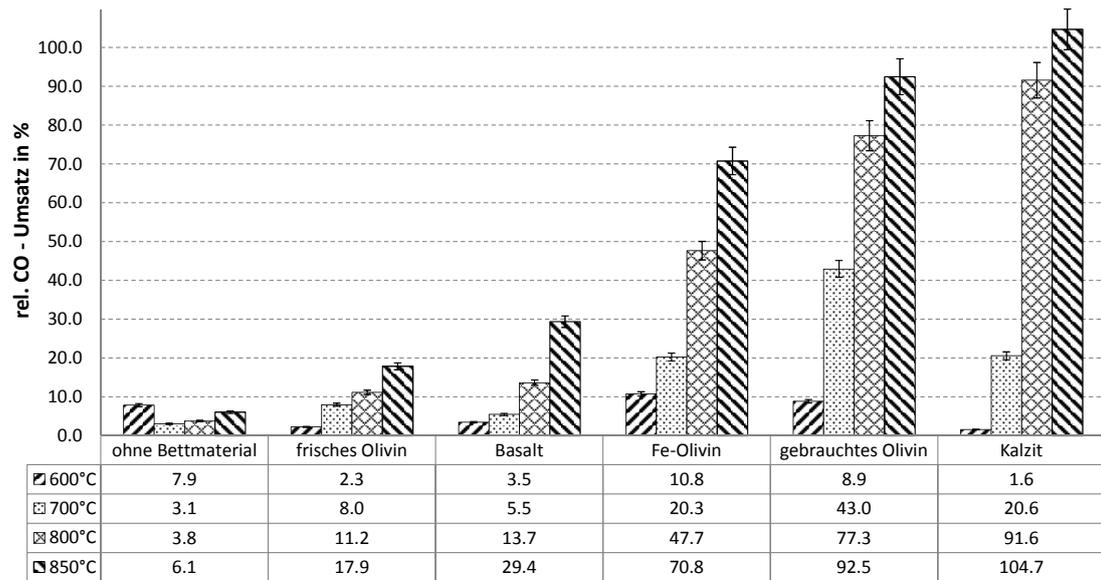


Abbildung 5.29: Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Bettmaterialien in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion.

rialien die höchste katalytische Aktivität. Bei 800 °C wird mit Kalzit beinahe das chemische Gleichgewicht erreicht und bei 850 °C ist das chemische Gleichgewicht der Wassergas-Shift Reaktion vollständig erreicht. Im Gleichgewichtszustand fällt die Temperaturabhängigkeit weg und deshalb kann davon ausgegangen werden, dass das chemische Gleichgewicht bei Kalzit bereits bei ca. 820 °C erreicht wird. Kalzit ist aus chemischer Sicht, durch das System CaO/CaCO_3 klar definiert, im Gegensatz zu den anderen Bettmaterialien. Da bei Temperaturen über 650 °C das CaCO_3 beginnt CO_2 abzugeben [53], lässt dieses sprunghafte Verhalten darauf schließen, dass CaCO_3 nicht, oder wenig katalytisch aktiv ist. CaO hingegen zeigt eine sehr stark katalytische Aktivität in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion. Der Basaltsand und das mit Eisen angereicherte Olivin zeigen eine erhöhte Aktivität gegenüber frischem Olivin. Kalzit hat die höchste katalytische Aktivität und wäre deshalb als Bettmaterial für die Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung zu bevorzugen. Kalzit hat aber eine sehr geringe Abriebfestigkeit und hat dadurch eine hohen Verschleiß in einer Zweibettwirbelschicht-Anlage.

Auch hier zeigt sich unter Betrachtung der katalytischen Aktivität auf die Reformierung von Methan (Abbildung 5.30), dass auch die unterschiedlichen Bettmaterialien nicht im Stande sind, die Aktivierungsenergie so weit zu senken, dass das Methan mit Wasserdampf bei Temperaturen bis 850 °C merklich reagiert.

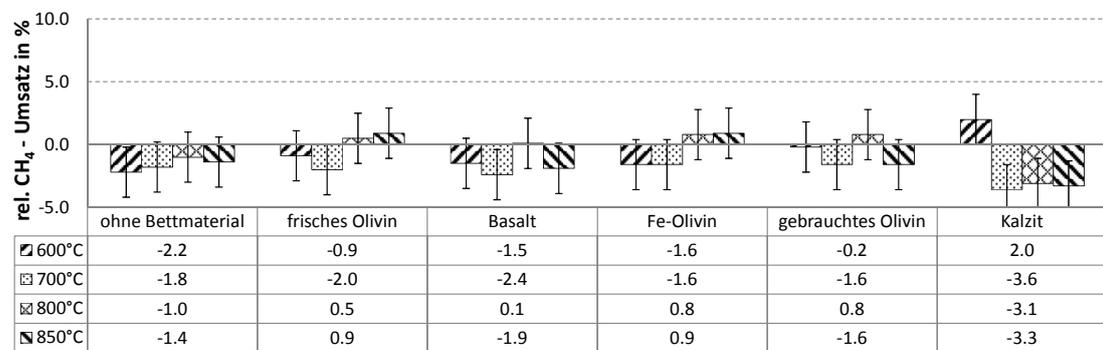


Abbildung 5.30: Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Bettmaterialien bei der Methan Reformierung.

5.5 Zusammensetzung der Brennstoffaschen und der bei den Versuchsläufen gebrauchten Bettmaterialien

Wie die letzten Kapitel gezeigt haben, haben die Brennstoffasche und das Bettmaterial einen großen Einfluss auf die Produktgasqualität und auf den Vergasungsprozess. In diesem Kapitel soll nun den Gründen, für diesen mehr oder weniger großen Einfluss nachgegangen werden. Es wurden von den Proben RF-Analysen durchgeführt, um auf atomarer Basis Zusammenhänge und Schlussfolgerungen zu untersuchen. Zusätzlich wurden Bilder von einigen Proben mithilfe eines Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht.

5.5.1 Zusammenhang und Diskussion der Aschen und der benutzten Bettmaterialien

Die RF-Analysen der Brennstoffaschen wurde bereits vollständig in Tabelle 5.3 gezeigt. Für einen besseren Überblick werden in diesem Kapitel nur die Hauptelemente betrachtet und diskutiert.

Nach den Ergebnissen der katalytischen Aktivität auf die Wassergas-Shift Reaktion stellt sich die Frage, warum die Asche der Palmenfrüchte so eine hohe katalytische Aktivität besitzt.

Aus der RF-Analyse der Asche im Balkendiagramm in der Abbildung 5.31 ist primär auffällig, dass die einzelnen Zusammensetzungen sehr unterschiedlich sind, obwohl es sich bei jedem Brennstoff um Biomasse handelt.

Die Schilfasche besteht zu 80 % aus SiO_2 , wodurch sich auch ihre hohe Ascheschmelztemperatur erklärt. Da aber die Umsetzung im Vergasungsreaktor am schlechtesten ist, kann festgestellt werden, dass Silizium in der Asche keine, bis kaum eine katalytische Aktivität besitzt.

Der zweithöchste Anteil an Siliziumoxid findet sich in der Asche von Zuckerrohrbagasse. Und auch dieser Brennstoff hat bei der Vergasung nicht überzeugt.

Betrachtet man auf der Gegenseite die Zusammensetzung der Palmenfrüchte, kann festgestellt werden, dass diese den höchsten Anteil an Kalium besitzen. Kalium liegt in der Asche großteils als Kaliumchlorid oder als Kaliumkarbonat (auch Pottasche) vor. Im Allgemeinen hat der Kaliumgehalt einen starken Einfluss und damit eine hohe katalytische Aktivität auf die Vergasung und auf die Wassergas-Shift Reaktion. Dieser Einfluss geht sogar soweit, dass, wenn man die rel. CO-Umsatzrate bei 850 °C über der Kaliumoxid-Konzentration aufträgt, einen linearen Zusammenhang erhält, siehe Abbildung 5.32.

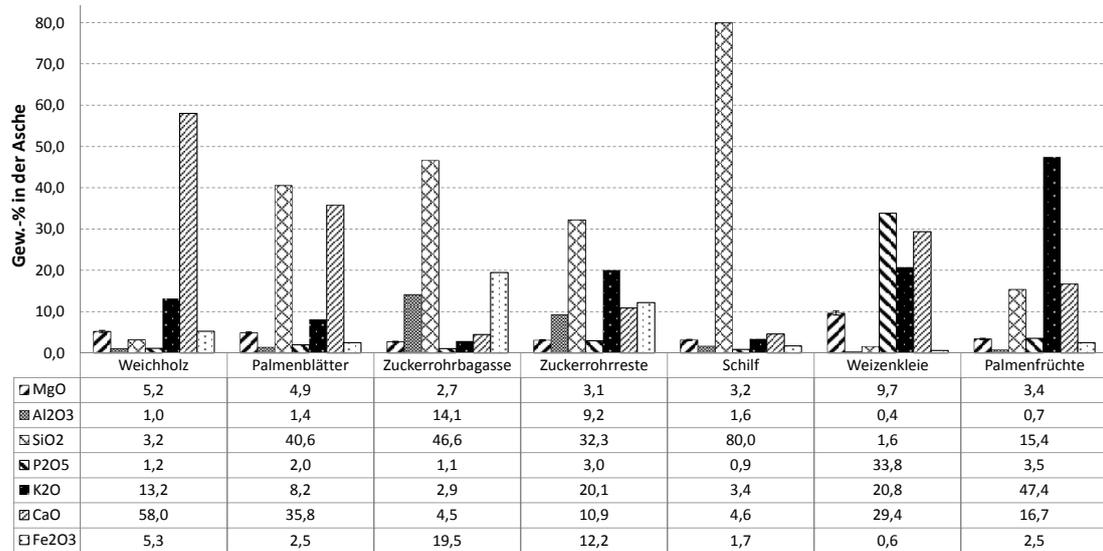


Abbildung 5.31: Vergleich der Hauptelemente als Oxide in der Asche.

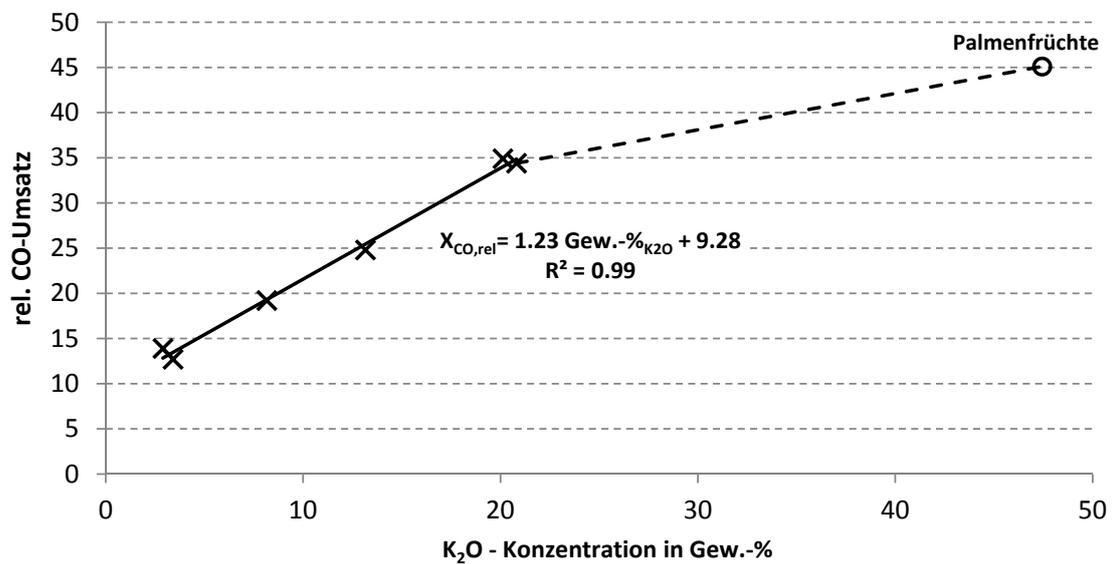


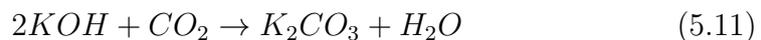
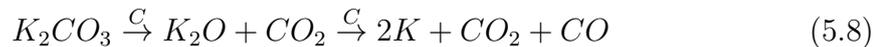
Abbildung 5.32: Vergleich der Kaliumoxidkonzentration in der Asche mit dem rel. CO-Umsatz der Wassergas-Shift Reaktion bei 850 °C.

Wird der Versuch mit den Palmenfrüchten ausgeklammert, so wird die Gleichung 5.7 erhalten.

$$X_{CO,rel} = 1,23 * Gew.\%_{K_2O} + 9,28 \quad (5.7)$$

Diese Gleichung hat ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,99$. Ab einer bestimmten Kaliumkonzentration in der Brennstoffasche, kommt es zu einer Sättigung und der Anstieg der Geraden flacht bei Werten über 35 % rel. Umsatz etwas ab.

Kalium ist jenes Element aus der Asche, welches bei steigender Temperatur als erstes von den betrachteten Elementen in die Gasphase als KOH und/oder KCl übergehen kann [122]. Dieser Übergang findet bei Temperaturen über 600 °C statt und wird durch die Anwesenheit von Wasserdampf begünstigt [122, 123]. Der katalytische Effekt von Kalium als Kaliumkarbonat bzw. Kaliumhydroxid wurde in der Literatur oftmals für Kohle bzw. Koks untersucht [124–128]. Des Weiteren hat sich aus der Literatur [124–127] folgender Reaktionsmechanismus etabliert [128]:



Wie zu erkennen ist, findet zuerst eine Decarbonisierung und Reduktion von Kaliumkarbonat statt, wodurch elementares Kalium entsteht. Dieses elementare Kalium ist sehr reaktionsfreudig und greift das Kohlenstoffgerüst im Koks an. Durch die Anwesenheit von Wasser wird durch Oxidation des Kaliums, Kaliumhydroxid und Wasserstoff freigesetzt. Anschließend wird durch die Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid das Kaliumhydroxid wieder zu Kaliumkarbonat umgelagert. Der letzte Schritt aus dem Reaktionsmechanismus von Kalium (Gleichung 5.11) findet im Vergasungsreaktor in der Gasphase statt. Dadurch kann das Kalium sehr schnell in die Poren des Bettmaterials eindringen. Dieser Reaktionsmechanismus wird durch die Zusammensetzung des Bettes nach der Vergasung, siehe Abbildung 5.33, gestärkt.

Wie ersichtlich ist, ist bei der Vergasung der Palmenfrüchte der Anteil an Kaliumoxid im Bettmaterial auf 15,9 % gestiegen. In der ersten Spalte ist die Zusammensetzung von ungebrauchtem Olivin, wie es am Anfang in den Vergasungsreaktor eingefüllt wird, dargestellt. Vergleicht man diese beiden Ergebnisse, so ist zu sehen, dass die Anteile an Silizium und Magnesium durch die „Verdünnung“ mit Kalium fallen.

Werden die anderen bei den Versuchen benutzten Bettmaterialien verglichen, ist sehr gut erkennbar, dass dieser Effekt der Kaliumeinlagerung nicht, bzw. bei

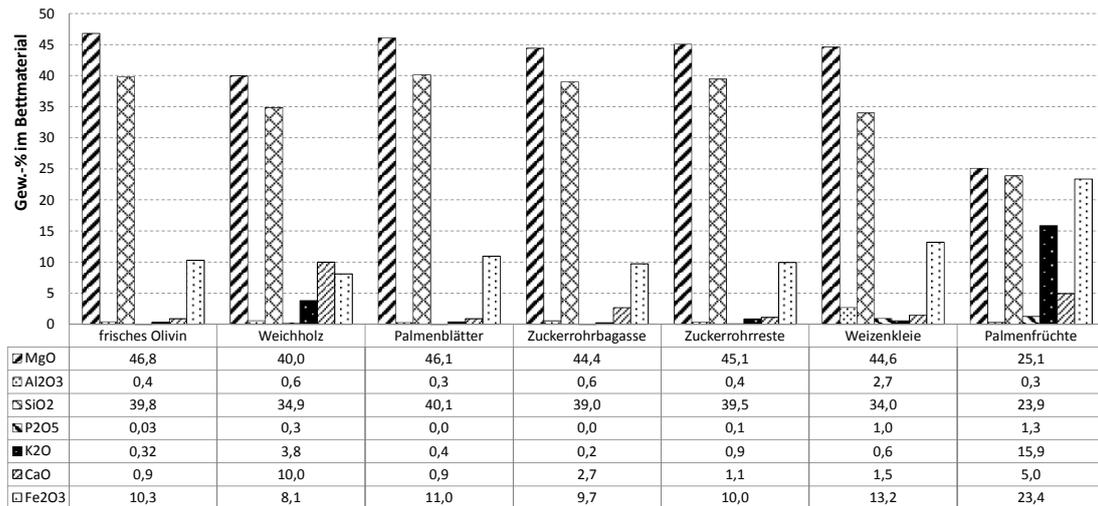


Abbildung 5.33: Vergleich der Hauptelemente im Bettmaterial nach den Vergasungsversuchen.

Weichholz nur wenig, stattgefunden hat.

Wird in Abbildung 5.31 die Aschenzusammensetzung von Weichholz betrachtet, so ist der hohe Kalziumgehalt (58 %) auffällig. Im Vergleich der Aschenzusammensetzung mit der Bettmaterialzusammensetzung ist ersichtlich, dass auch das Kalzium, ähnlich wie Kalium, in das Bettmaterial übergeht. Dieses Verhalten wird durch die Literatur bestätigt [129–131]. Kalium und Kalzium befinden sich im Periodensystem nebeneinander und besitzen daher etwa die gleiche Größe.

Eine weitere Eigenschaft ist, dass Kaliumoxid und Kalziumoxid unter Wasseranwesenheit stark basisch reagieren. Dies könnte im Vergasungsreaktor zu einem pH-Wert Anstieg und dadurch zu einem basischen Milieu führen. Nach den Ergebnissen ist demnach für die Umsetzung der Biomasse ein hoher pH-Wert vorteilhaft.

Schilf ist in der Abbildung 5.33 nicht zu finden, da keine Bettmaterialprobe gezogen wurde.

5.5.2 Detaillierte Betrachtung der Ergebnisse der Palmenfrüchte

Aufgrund der außergewöhnlichen Ergebnisse der Palmenfruchtvergasung, werden in diesem Kapitel noch detailliertere Ergebnisse aus diesen Untersuchungen vorgestellt. Die katalytische Aktivität der Asche von Palmenfrüchten wurde auch von Lahijani *et al.* [132, 133] gefunden. Sie haben Vergasungsversuche mit Luft durchgeführt. Hier war aber die Aktivität nicht besonders hoch [132]. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Dampf für die hohe Aktivität sehr wichtig ist,

was sich auch mit dem Reaktionsmechanismus entsprechend den Gleichungen 5.8 bis 5.11 deckt.

Bei dem Vergasungsversuch mit den leeren Palmenfrüchten wurde nicht nur am Ende des Versuchs, sondern auch während des Vergasungsbetriebs, am unteren Siphon eine Bettmaterialprobe genommen. Diese Probe wird dann unter Luftausschluss abgekühlt. Die Argon-Schutzatmosphäre verhindert, dass das Bettmaterial mit dem Sauerstoff aus der Luft reagiert.

Diese gesammelten Proben wurden später mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) mit einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Einheit (EDX) untersucht. Dadurch können Bilder der einzelnen Proben aufgenommen werden und gleichzeitig die Zusammensetzung von Bereichen oder Punkten bestimmt werden.

In Abbildung 5.34 ist ein Bild des ungebrauchten Olivins dargestellt. In der Tabelle daneben sind die Massenanteile in den analysierten Bereichen A, B und C zu sehen.

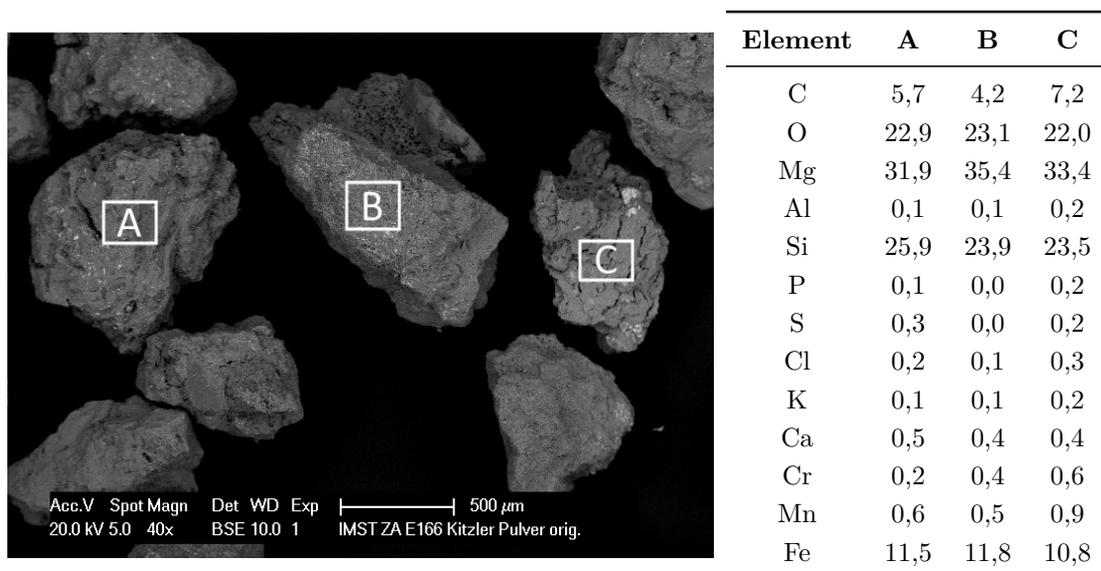


Abbildung 5.34: REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von ungebrauchtem Olivin.

Olivin ist ein Mg-Fe-Silikat. Wie in der Tabelle ersichtlich ist, sind die anderen Elemente nur in Spuren vorhanden. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Olivinpartikel viele Kanten und Ecken besitzen. Die Oberfläche hat Spalten und Risse.

Wird hingegen die Bettmaterialprobe aus dem unteren Siphon betrachtet (Abbildung 5.35), so kann erkannt werden, dass die Ecken abgerundet sind und die Oberfläche geglättet ist.

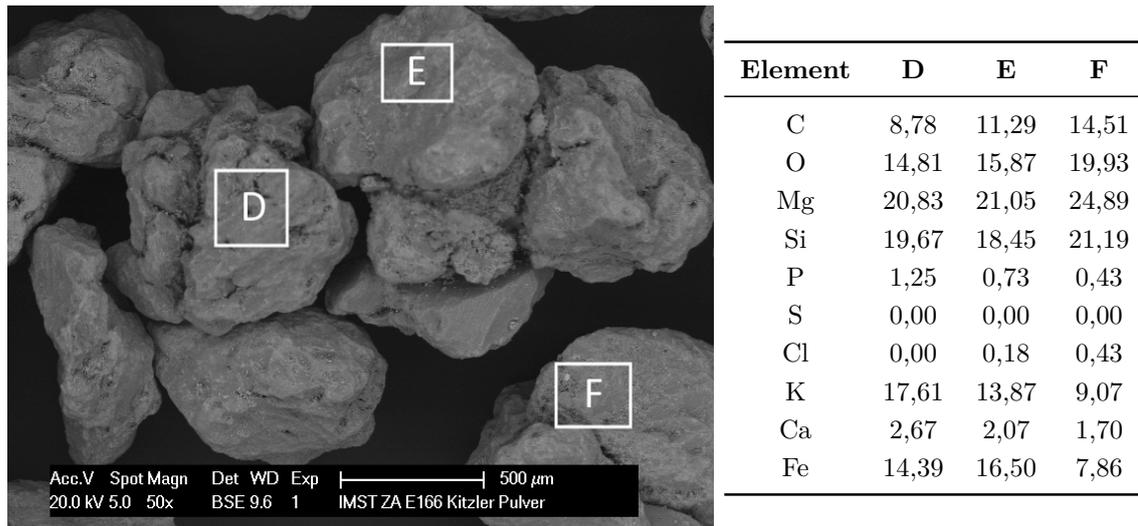


Abbildung 5.35: REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von Olivin aus dem unteren Siphon, nach ca. 6 h im Einsatz, entnommen und abgekühlt unter Schutzgasatmosphäre.

Die Zusammensetzung in den Bereichen D, E und F zeigt, dass sich die Oberfläche der Olivinpartikel mit Kalium sehr stark angereichert hat. Die Probe war ca. 6 Stunden im Vergasungsbetrieb und es hat, neben der Anreicherung von Kalium, auch eine Anreicherung von Kalzium und von geringen Mengen an Phosphor stattgefunden. Diese Anreicherung wurde auch von Boström *et.al* ([130, 131]) bei Verbrennungsanlagen gefunden. Sie beschreiben, dass das Kalium aus der Asche sehr rasche Reaktionen eingeht, Kalzium und Phosphor reagieren hingegen etwas langsamer.

Andere Elemente, wie Schwefel und Chlor, sind vollständig von der Partikeloberfläche verdrängt worden.

Nach dem Versuch wird der Reaktor und das Bettmaterial mit Luft langsam abgekühlt. Die Bettmaterialproben, wie sie auch in der Apparatur für die katalytische Aktivität im Einsatz waren, sind also in oxidierender Atmosphäre, nach langsamer Abkühlung gezogen worden.

Abbildung 5.36 zeigt die Bettmaterialprobe nach dem Vergasungsversuch der leeren Palmenfrüchte.

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, ist nun der Kaliumgehalt an der Oberfläche am höchsten. Zusätzlich ist aber auch der Chlorgehalt von beinahe Null auf durchschnittlich 5 % gestiegen.

Die Elemente, welche vom Olivin kommen (Mg, Fe, Si), haben sich weiter verdünnt und der Kalziumgehalt ist weiter leicht gestiegen.

Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 5.36, kann erkannt werden, dass auf den

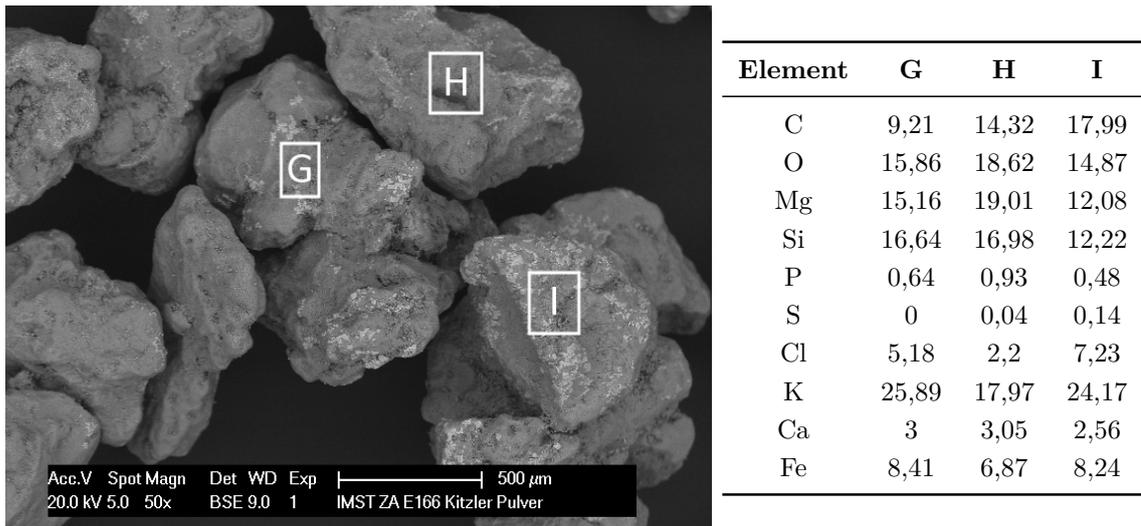


Abbildung 5.36: REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von Olivin nach dem Vergasungsversuch, nach ca. 10h im Einsatz, entnommen und abgekühlt in Oxidation Atmosphäre.

Partikeln helle Flecken zu erkennen sind. Diese Flecken sind reine Kaliumchlorid-Kristalle, die beim langsamen Abkühlen in oxidierender Atmosphäre aus dem Olivinpartikel herauswachsen, siehe Abbildung 5.37.

Die Asche der Palmenfrüchte hat einen Chlorgehalt von 7,27 % (vgl. Tabelle 5.3), das Chlorid kommt also von der Asche, die während des Abkühlvorganges noch im Vergasungsreaktor vorhanden ist.

Dieses Ergebnis zeigt sehr deutlich, wie stark das Bettmaterial mit der Asche des Brennstoffes interagiert. Es ist also nicht das Olivin an sich, das für die starke katalytische Wirkung verantwortlich ist, sondern die Asche im Brennstoff in Kombination mit dem Olivin.

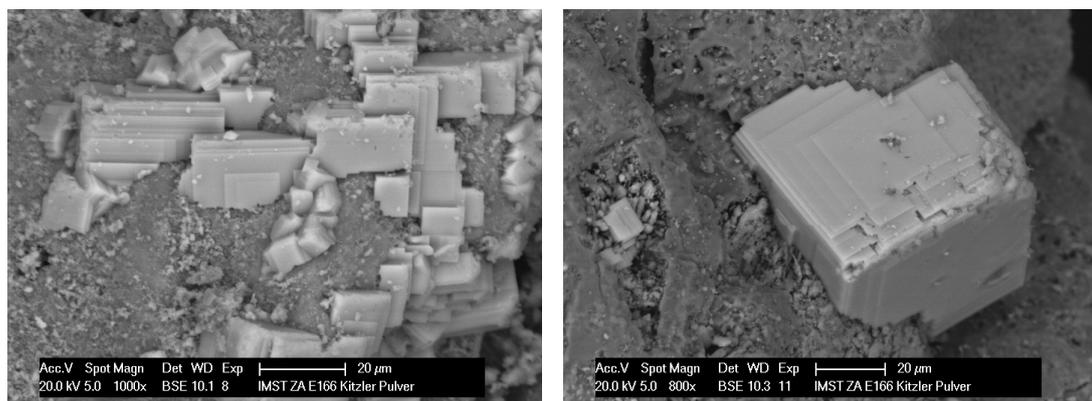


Abbildung 5.37: REM-Bilder vom Bettmaterial mit herausragenden KCl-Kristallen.

Die Abbildung 5.38 zeigt ein angeschliffenes Olivinpartikel.

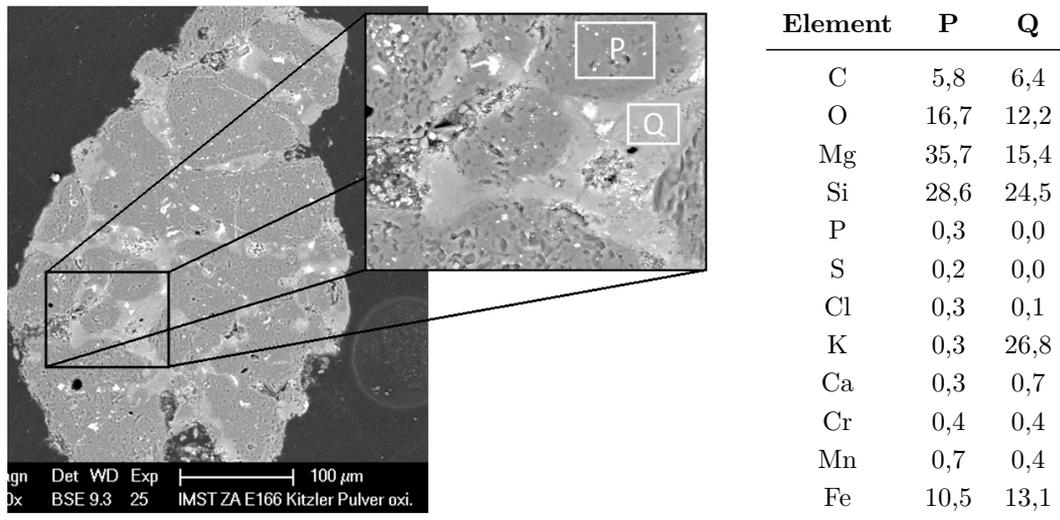


Abbildung 5.38: REM-Bilder von einem angeschliffenem Olivinpartikel und Tabelle mit Zusammensetzungen in Gew.-%, Bettmaterialprobe nach dem Versuch, entnommen und abgekühlt in oxidierender Atmosphäre.

Es ist dadurch ein Schnitt durch ein Olivinpartikel möglich. Die Zusammensetzungen der markierten Bereiche P und Q sind wiederum in der Tabelle dargestellt. Im Vergleich der beiden Bereiche, ist erkennbar, dass Bereich Q hell und sehr homogen und Bereich P etwas dunkler und inhomogen ist. Mithilfe der Zusammensetzung können die dunkleren Stellen als ursprüngliches Olivin identifiziert werden. Bei den hellen Bereichen ist Kalium in das Olivin unter der Bildung von Kaliumsilikaten eingedrungen. Diese Bildung von Schichten und Kaliumsilikaten in der Dampfvergasung mit Olivin als Bettmaterial wird auch von anderen Wissenschaftlern gefunden [130, 131, 134–138]. Aufgrund der kanalartigen Verbreitung der hellen Bereiche kann darauf geschlossen werden, dass das Kalium aus der Gasphase in die Poren des Olivin eindringt.

Es wurde neben dem Bettmaterial vor, während und nach dem Versuch, auch die Flugasche untersucht. Die Flugasche ist die gesammelte Asche aus Vergasungsreaktor und Verbrennungsreaktor. Die Gasströme, Produktgas und Abgas, werden vereint und in einer Nachbrennkammer vollständig verbrannt. Die Flugasche wird nach dieser Nachbrennkammer abgetrennt.

Eine Abbildung der Flugaschenprobe ist in Abbildung 5.39 illustriert.

Auf der rechten Bildseite ist in Tabellenform die Zusammensetzung der markierten Bereiche dargestellt. Die Bereiche J und K sind Bettmaterialstücke, mit hohen Gehalten an Kalium und Kalzium. Im Bereich L ist ein Kokspartikel mit aufge-

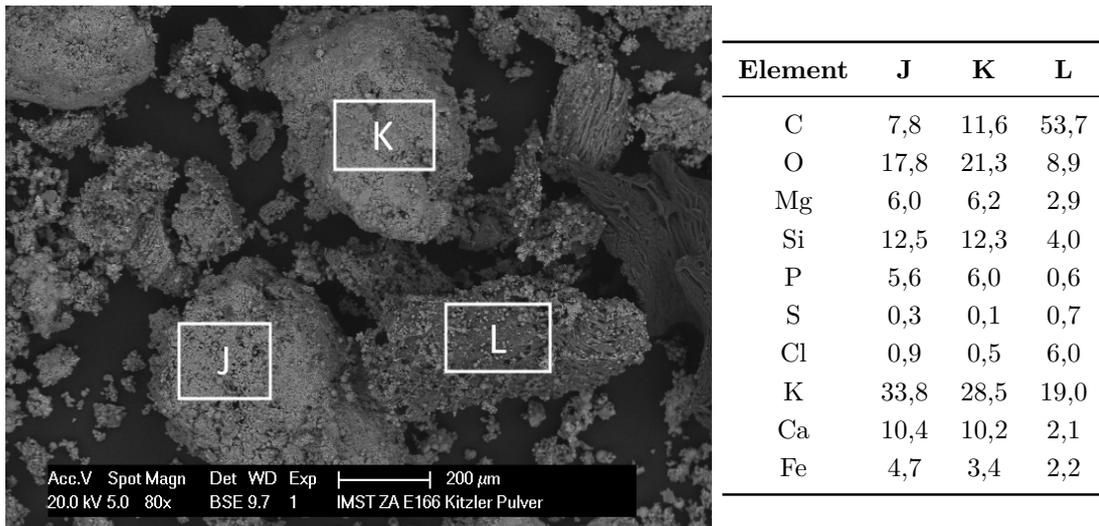


Abbildung 5.39: REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von Flugasche des Vergasungsversuchs mit leeren Palmenfrüchten.

schmolzenem Kaliumchlorid ersichtlich, vgl. in Tabelle L. Rechts neben diesem Partikel liegt ein reines Kokspartikel am Bildrand.

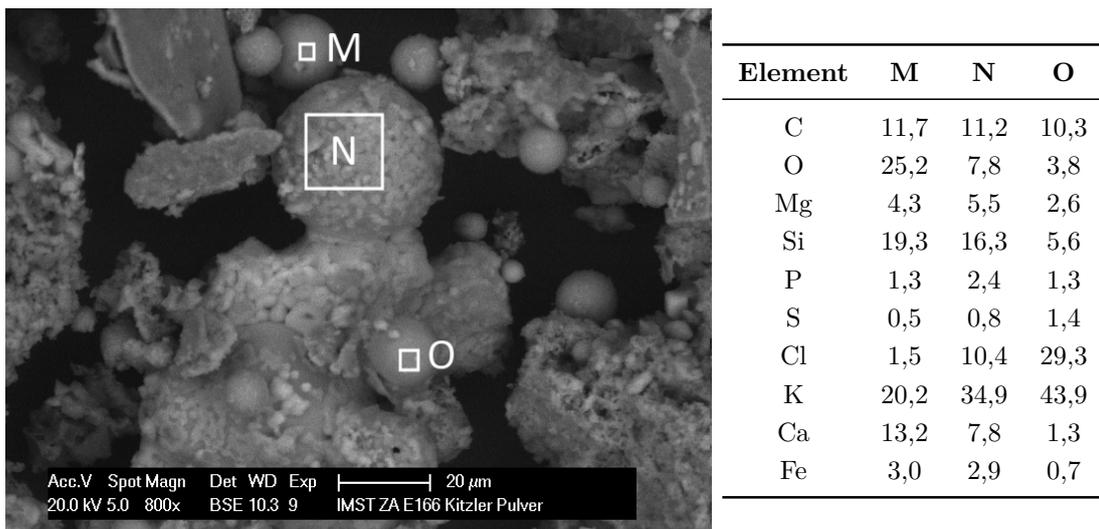


Abbildung 5.40: Vergrößertes REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von Flugasche des Vergasungsversuchs mit leeren Palmenfrüchten.

Bei Vergrößerung dieses Bildes um den Faktor 10, sind ganz deutlich geschmolzene Kugeln zu erkennen. Durch die Zusammensetzung in der Tabelle, Abbildung 5.40, können diese geschmolzenen Verbindungen als Mischungen aus K_2SiO_3 , KPO_3 und KCl identifiziert werden. Das Auftreten dieser Verbindungen kann durch die Literatur auch bestätigt werden [130, 131].

Des Weiteren ist auch der Kalziumgehalt in den Bereichen M und N sehr hoch, wodurch sich vermutlich das Kalzium in Form von $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ in der Flugasche befindet [130].

Durch diese Bilder kann mit ziemlicher Sicherheit gesagt werden, dass es während des Versuchs mit den Palmenfrüchten zu Schmelzvorgängen im Vergasungsreaktor gekommen ist. Eine Bildung von Bettmaterialagglomerationen konnte aber aufgrund zu kurzer Betriebszeiten nicht beobachtet werden.

5.6 Allgemeine Erkenntnisse und Zusammenhänge bei der Dampfvergasung von biogenen Brennstoffen

Als allgemeine Erkenntnisse wurden bereits der Zusammenhang von Stickstoff im Brennstoff zu Ammoniak im Produktgas und der Zusammenhang von Schwefel im Brennstoff zu Schwefelwasserstoff im Produktgas präsentiert. In diesem Kapitel soll dieser Zusammenhang in Diagrammform nochmals wiedergegeben werden.

Der Teergehalt im Produktgas ist der wichtigste Störstoff in der Vergasungstechnik. Der Teergehalt wird analog der Teer-Richtlinie [85] gemessen. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und kann deswegen nur im Anschluss an einen Versuch durchgeführt werden. Dadurch wird der Teerwert immer erst einige Tage nach dem Versuch erhalten.

Aufgrund der Wichtigkeit, wurde versucht einen allgemeinen Zusammenhang vom Teerwert zu einer leicht und online messbaren Komponente zu finden.

5.6.1 Zusammenhang zwischen N bzw. S im Brennstoff und NH_3 - bzw. H_2S -Gehalt im Produktgas

Wie bereits in Kapitel 5.3.3 gezeigt wurde, gibt es einen linearen Zusammenhang von Stickstoff bzw. Schwefel im Brennstoff mit Ammoniak bzw. Schwefelwasserstoff im Produktgas. In Abbildung 5.41 bzw. Abbildung 5.42 sind diese Zusammenhänge dargestellt.

Der mathematische Zusammenhang von Stickstoff im Brennstoff zu Ammoniak im Produktgas ist in Gleichung 5.12 dargestellt.

$$\text{NH}_3 = 1,136 \cdot N_{BS,waf} - 0,182 \quad (5.12)$$

Zu beachten ist, im Vergleich zu Gleichung 5.4, dass die Stickstoffwerte auf den trockenen und aschefreien Brennstoff bezogen sind. Zusätzlich sind die Produktgaskonzentrationen in $\text{Vol.}\%_{tr}$ und nicht in ppm_{tr} angegeben. Der untersuchte Bereich geht von 0,05 bis 3 Gew.-% Stickstoff im Brennstoff und die Umwandlungsrate von Stickstoff zu Ammoniak beträgt rund 72 %.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch von Wilk [139], ebenfalls im Zweibettwirbelschicht-Dampfvergaser mit Restholz und Kunststoff als Brennstoffe durchgeführt. Der von Wilk [139] gefundene Zusammenhang lautet: $\text{NH}_3 = 1,1504 \cdot N_{BS,waf}$ und ist dem, mit den ascheintensiven Brennstoffen gefundenem Zusammenhang sehr ähnlich.

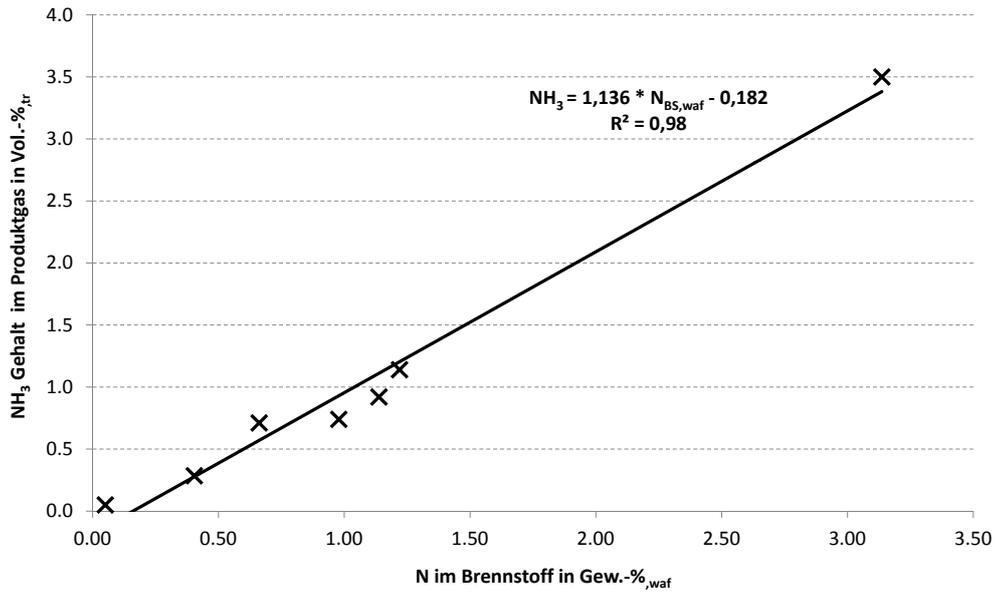


Abbildung 5.41: Zusammenhang von Ammoniakgehalt im Produktgas zu Stickstoffgehalt im Brennstoff.

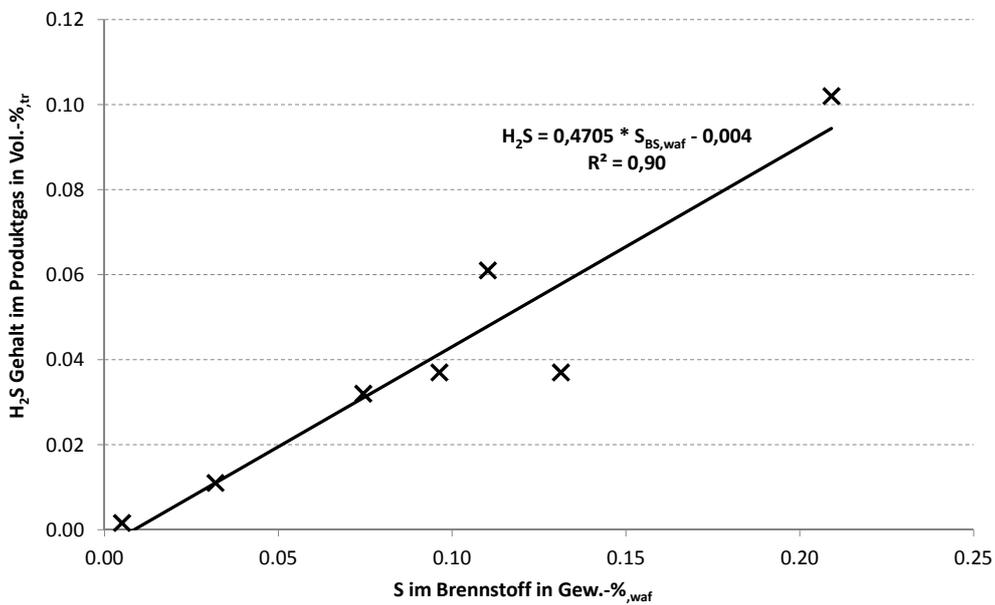


Abbildung 5.42: Zusammenhang von Schwefelwasserstoff im Produktgas zu Schwefelgehalt im Brennstoff.

Bei Schwefel ergibt sich ein mathematischer Zusammenhang von:

$$\text{H}_2\text{S} = 0,4705 \cdot S_{BS,waf} - 0,004 \quad (5.13)$$

Wird die Stoffbilanz betrachtet, so wird eine Umwandlungsrate von Schwefel zu Schwefelwasserstoff von durchschnittlich 74 % gefunden. Ferner wurde in der Arbeit von Wilk [139] eine Umwandlungsrate von 99,7 % für die Dampfvergasung von Restholz gefunden.

5.6.2 Zusammenhang von GC/MS-Teergehalt und Methankonzentration im Produktgas

Als Ausgangswert wurde der GC/MS-Teergehalt mit der Methankonzentration korreliert. Der Methangehalt sollte als kleinster Kohlenwasserstoff, als Vertreter für die höheren Kohlenwasserstoffe (Teere), fungieren.

Die Idee ist dabei, dass wenn der Teergehalt im Produktgas sinkt, auch der Methangehalt sinkt und umgekehrt. In Abbildung 5.43 ist die Korrelation dargestellt.

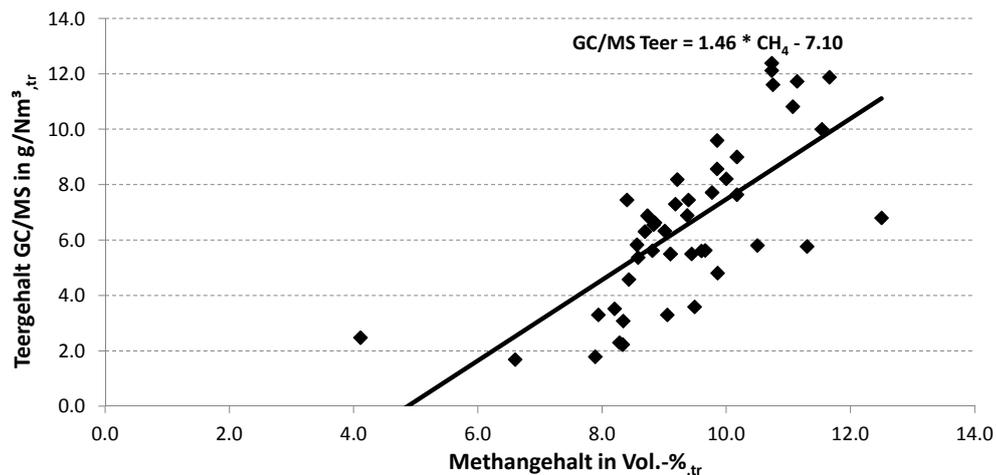


Abbildung 5.43: Zusammenhang von der Methankonzentration und dem GC/MS-Teergehalt im Produktgas, n=45 Wertepaare.

Diese Korrelation wurde auf der Basis von 45 Dampfvergasungsversuchen erstellt. Die Versuche sind nur mit biogenen Brennstoffen, meist Weichholzpellets, durchgeführt worden. Das heißt, dass der Anteil an flüchtigen Bestandteilen relativ konstant ist.

Die Brennstoffwärmeleistung bei den Versuchen variierte zwischen 80 und 100 kW_{th}. Auch die Vergasungstemperatur und das Dampf zu Brennstoffverhältnis variierten bei den untersuchten Vergasungsversuchen.

Aus Abbildung 5.43 ist ein Trend erkennbar. Die lineare Ausgleichsgerade folgt mathematisch betrachtet der Gleichung 5.14.

$$\text{GC/MS-Teer} = 1,46 \cdot \text{CH}_4 - 7,10 \quad (5.14)$$

Die Methankonzentration bewegt sich zwischen 8 und 12 Vol.-%, der Teergehalt zwischen 2 und 12 g/Nm³, jeweils auf trockenes Produktgas bezogen.

Der Methangehalt wird an dem verwendeten Zweibettwirbelschichtvergaser an der TU-Wien kontinuierlich und online gemessen. Durch den Zusammenhang von Gleichung 5.14 ist eine Abschätzung der Teerkonzentration schon während des Versuchs möglich.

Die Dampfreformierung von Methan läuft bei der Vergasung nicht, oder nur sehr langsam, ab. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Zusammenhang von GC/MS-Teer und Methan nur durch Verdünnung mit den anderen Produktgaskomponenten zustande kommt. Das würde bedeuten, wenn der Methangehalt von 10 auf 8 Vol.-% fällt, dann liegt die Ursache in einer 20 % höheren Produktausbeute.

Zusätzlich verläuft die Ausgleichsgerade aus Abbildung 5.43 weit am Nullpunkt vorbei, wodurch dieser Zusammenhang für Methankonzentrationen unter 5 Vol.-% nicht plausibel ist. Der Gültigkeitsbereich der Gleichung 5.14 muss demnach auf 6 - 12 Vol.-% CH_{4,tr} begrenzt werden.

5.6.3 Zusammenhang von GC/MS-Teergehalt und Ethenkonzentration im Produktgas

Neben dem Methangehalt bietet sich der Ethengehalt im Produktgas an. Ethen besitzt eine Doppelbindung und ist daher chemisch ähnlicher den aromatischen Kohlenwasserstoffen im Teer.

Der Ethengehalt wird an der Versuchsanlage mit Hilfe von einem Gaschromatographen gemessen. Dieser liefert periodisch alle 20 Minuten die Konzentration im Produktgas und dadurch wäre auch mithilfe des Ethengehaltes eine „quasi“ kontinuierliche Messung möglich.

Der Zusammenhang ist in der Abbildung 5.44 dargestellt. Die hinterlegten Daten beruhen auf denselben Versuchen, wie die Werte von Abbildung 5.43. Der Teergehalt variiert deshalb wiederum von 2 bis 12 g/Nm³, der Ethengehalt von 1 bis 3 Vol.-%. Wie zu erkennen ist, korreliert der Gehalt von Ethen besser als der Methangehalt mit dem GC/MS-Teer.

Der Zusammenhang kann mit der Gleichung 5.15 beschrieben werden.

$$\text{GC/MS-Teer} = 4,04 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 - 2,30 \quad (5.15)$$

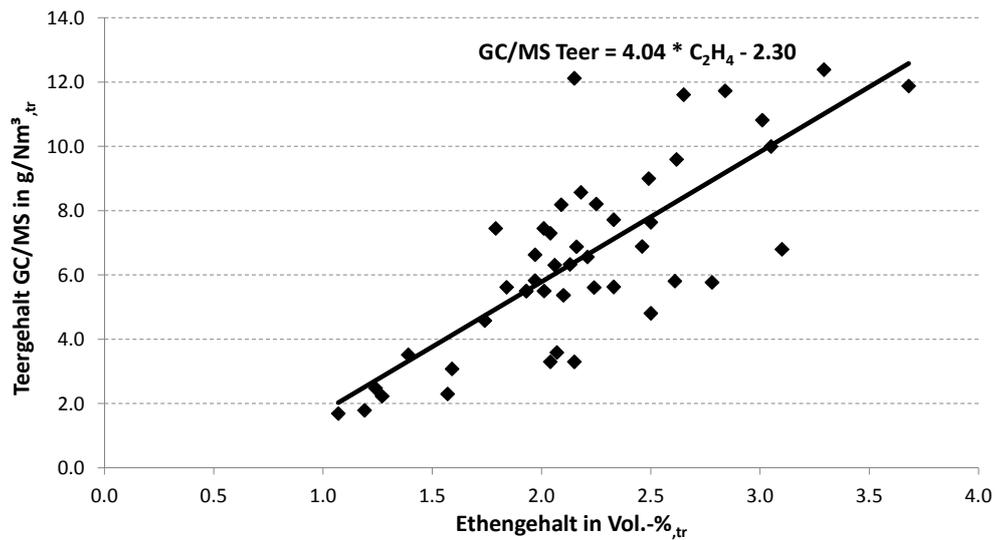


Abbildung 5.44: Zusammenhang von der Ethenkonzentration und dem GC/MS-Teergehalt im Produktgas, n=45 Wertepaare.

Werden die Ergebnisse mit der Literatur verglichen, so kann von Kern [140] eine ähnliche Korrelation gefunden werden. Kern [140] gibt an, dass für die Zweibett-wirbelschicht-Dampf-vergasung von Kohle ein Zusammenhang von: $CG/MS \text{ Teer} = 3,818 \cdot C_2H_4$ besteht.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung ist eine Technologie, um aus festen biogenen Brennstoffen ein hochwertiges Produktgas zu erzeugen. Die Wirbelschichttechnik, welche die Grundlage für diese Technologie darstellt, wird an der TU-Wien bereits über 30 Jahre erfolgreich erforscht und weiterentwickelt.

Die Dampfvergasung von ascheintensiven biogenen Brenn- und Reststoffen ist Kernthema in dieser Arbeit. Aufgrund steigender Rohstoffpreise ist die Brennstoffflexibilität in der Vergasungstechnik ein wichtiges Thema. Für diese Arbeit wurden die unterschiedlichsten Brennstoffe biogener Herkunft in einer Zweibettwirbelschicht-Versuchsanlage vergast.

Im Anschluss an die Dampfvergasungsversuche wurden Proben von Bettmaterial und Asche genauer untersucht und ihre katalytische Aktivität auf die Wassergas-Shift Reaktion und auf die Methan Reformierungsreaktion bestimmt.

Vergasungsversuche

Als Brennstoffe kamen Weichholz, leere Palmenfrüchte, Palmenblätter, Zuckerrohrbagasse, Zuckerrohrreste, Schilf und Weizenkleie zum Einsatz. Außer bei Weizenkleie, lag die Erweichungstemperatur der Asche immer über 950 °C (Maximaltemperatur in der Versuchsanlage). Bei der Weizenkleie war die Erweichungstemperatur unter 700 °C, konnte aber durch gezieltes Beimengen von Kalziumkarbonat auf über 1100 °C erhöht werden.

Die Brennstoffe wurden alle in pelletierter Form verwendet. Bei der Weizenkleie wurde vor dem Pelletiervorgang das Kalziumkarbonat zugemischt.

Während der Vergasungsversuche, kam es bei keinem Brennstoff zu Problemen mit Agglomerationen des Bettes. Dieses problemlose Verhalten ist einerseits auf die hohen Ascheschmelztemperaturen und andererseits auf das verwendete Olivin als Bettmaterial zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Vergasungsversuche zeigten eine sehr unterschiedliche Produktgasqualität, wobei Weichholzpellets als Referenzbrennstoff diente. Bis auf Schilf und Zuckerrohrbagasse hatten alle Brennstoffe einen niedrigeren Teerwert als Weichholz. Das zeigt, dass die Asche im Brennstoff meist einen positiven Ein-

fluss auf die Produktgasqualität hat.

Die Vergasung der leeren Palmenfrüchte hat, trotz niedrigerer Vergasungstemperatur (770 °C anstatt 850 °C) einen der höchsten Wasserumsätze und einen sehr niedrigen Teergehalt gezeigt.

Des Weiteren wurde gefunden, dass die Werte von Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Produktgas linear vom Stickstoff- und Schwefelgehalt im Brennstoff abhängen. Diese Erkenntnis ist sehr hilfreich, falls ein Brennstoff als Zusatzbrennstoff verwendet wird. Es kann dadurch eine maximale Menge aufgrund der erlaubten Gehalte an Ammoniak bzw. Schwefelwasserstoff eruiert werden.

Aufgrund der Wasserumsatzrate im Vergasungsreaktor können die untersuchten Brennstoffe nun wie folgt gereiht werden, beginnend mit der höchsten Umsatzrate.

*Palmenfrüchte > Weizenkleie \geq Palmenblätter > Weichholz \geq Zuckerrohrreste
 \gg Zuckerrohrbagasse > Schilf*

Wird das Produktgas nach der Dampfvergasung in einem weiteren Schritt für Synthesereaktionen verwendet, würde sich die Reihung leicht verändern. Unter Berücksichtigung von H₂/CO-Verhältnis und Produktgasausbeute ergibt sich folgende Reihung von sehr geeignet bis schlecht geeignet.

*Palmenfrüchte \gg Palmenblätter > Weizenkleie \geq Zuckerrohrreste > Weichholz
> Zuckerrohrbagasse \gg Schilf*

Unter Betrachtung der gesamten Ergebnisse der Dampfvergasungsversuche, inklusive Mehraufwand für die Kalziumzugabe und Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgehalte, zeigt sich, dass die Weizenkleie noch nach hinten gereiht werden muss. Es ergibt sich nun unter Berücksichtigung aller Ergebnisse folgende Reihung für den möglichen Einsatz, in der Zweibettwirbelschicht-Technik mit Dampfvergasung.

*Palmenfrüchte > Zuckerrohrreste > Palmenblätter > Weichholz >
Zuckerrohrbagasse > Weizenkleie > Schilf*

Katalytische Aktivität von Asche und Bettmaterial

Mithilfe der Wassergas-Shift Reaktion wurde versucht, die Umsetzung im Vergasungsreaktor nachzuvollziehen. Es hat sich gezeigt, dass jene Brennstoffaschen mit der höchsten Umsetzung der Wassergas-Shift Reaktion, auch die höchste Wasserumsatzrate bei den Vergasungsversuchen erzielt haben.

Ebenso, wie mit der Wassergas-Shift Reaktion, wurde auch die Aktivität auf die Dampfreformierung von Methan untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Asche und die Bettmaterialien eine vernachlässigbare Aktivität auf die Methanreformierung ausüben, sodass davon ausgegangen werden kann, dass auch während des Vergasungsprozesses keine wesentliche Reaktion stattfindet.

Im Allgemeinen ist aber ein sehr guter Zusammenhang von der Aktivität der Asche auf die Wassergas-Shift Reaktion zu dem Vergasungsverhalten der Brennstoffe vorhanden.

Dies zeigt, dass die Asche im Brennstoff sehr entscheidend für die Qualität des Produktgases ist. Bei weiteren Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass der Kaliumgehalt in der Asche der Haupteinflussfaktor ist.

Das Kalium liegt im Vergasungsreaktor in der Gasphase als KCl und/oder KOH vor. Dadurch kann es sehr intensiv mit dem Produktgas, aber auch mit dem Bettmaterial interagieren.

Neben dem Kalium ist aber auch der Kalziumgehalt, für eine möglichst hohe Umsetzung von Vorteil. Mit der Kalksteinprobe konnte, als einziges Bettmaterial, das chemische Gleichgewicht der Wassergas-Shift Reaktion erreicht werden.

Die untersuchten Bettmaterialien können nach ihrer katalytischen Aktivität wie folgt gereiht werden.

Kalkstein > gebrauchtes Olivin > Eisenolivin > Basaltsand > frisches Olivin

Durch die Versuche konnte festgestellt werden, dass das Olivin die katalytische Aktivität erst im Vergasungsbetrieb aufbaut. In diesem Aufbauprozess spielt Kalium, zusammen mit Kalzium, eine wichtige Rolle. Das Kalium dringt über die Gasphase in das Olivin ein. Im Anschluss daran, kann auch das Kalzium langsam hinein diffundieren. Das Kalzium dringt an der Oberfläche in das Olivinpartikel ein und verdrängt dabei das flüchtige Kalium wieder in die Gasphase.

Gefundene Zusammenhänge in der Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung

Durch eine Bilanzierung über den Vergasungsreaktor konnten die Zusammenhänge von Stickstoff im Brennstoff zu Ammoniak im Produktgas, sowie von Schwefel im Brennstoff zu Schwefelwasserstoff im Produktgas hergestellt werden.

$$\text{Vol.-%}_{tr} \text{ NH}_3 = 1,136 \cdot \text{Gew.-% N}_{BS,waf} - 0,182$$

$$\text{Vol.-%}_{tr} \text{ H}_2\text{S} = 0,4705 \cdot \text{Gew.-% S}_{BS,waf} - 0,004$$

Diese Gleichungen gelten nur für biogene Brennstoffe in der Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung und im Bereich von $0 < N < 3,0$ Gew.-% bzw. $0 < S < 0,2$ Gew.-% bezogen auf den trockenen und aschefreien Brennstoff.

Aufgrund der Wichtigkeit des Teerwertes in der Vergasungstechnik, wurde ein Zusammenhang von der Produktgaskonzentration zum Teerwert ermittelt. Der GC/MS-Teerwert wurde in Korrelation mit dem Methan- und Ethengehalt im Produktgas gesetzt. Es zeigen beide Produktgaskomponenten einen linearen Zusammenhang mit dem Teergehalt, wobei der Ethengehalt besser korreliert. Es lässt sich der Teergehalt im Produktgas aus folgender Gleichung errechnen:

$$\text{GC/MS-Teergehalt} = 4,04 * \text{Vol.-%}_{tr} \text{ C}_2\text{H}_4 - 2,30$$

Diese Gleichung gilt aufgrund der untersuchten Teerwerte im Bereich von $1 < \text{C}_2\text{H}_4 < 3,5$ Vol.-%_{tr}. Der Ethengehalt ist in Vol.-%_{tr} einzusetzen und der resultierende Teergehalt hat die Einheit g/Nm³. Durch diese Zusammenhänge lassen sich, vor allem bei ascheintensiven biogenen Brennstoffen, die zu erwartenden Emissionen im Produktgas schnell und einfach eruieren.

Ausblick

Bei den Vergasungsversuchen wurde als Bettmaterial immer gesintertes Olivin eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dass die Brennstoffasche mit dem Bettmaterial reagiert. Die katalytische Aktivität von Olivin steigt dadurch um das Vielfache. Da Olivin einen geringen Anteil an Nickel hat, ist die Entsorgung der Flugasche sehr teuer.

Es wäre interessant, ob diese Verbesserung der katalytischen Aktivität auch bei anderen Bettmaterialien auftritt. Dazu wäre die Aufklärung des Mechanismus der Kaliumeinlagerung und der anschließenden Verdrängung durch Kalzium sehr

vorteilhaft. Durch diese Erkenntnisse wäre der Einsatz von einem auf den Mechanismus abgestimmten Bettmaterial möglich. Zusätzlich könnten dadurch auch Kosten für die Entsorgung eingespart werden.

7 Nomenklatur

7.1 Abkürzungen

APF	absolute Druckschwankungen (pressure fluctuation)
Bio-SNG	Synthetisches Erdgas aus biologischer Quelle
BS	Brennstoff
BTX	Benzen, Toluol, Xylen
d.h.	das heißt
DIN	Deutsche Industrie Norm
DME	Dimethylester
DPF	Differenzdruckschwankungen (difference pressure fluctuation)
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EL	Extra leicht
EU	Europäische Union
FT	Fischer Tropsch
GC	Gas-Chromatographie
GC/MS	Gas-Chromatographie mit Massenspektrometer
Gew.-%	Massenanteil in Prozent
GHSV	Raumgeschwindigkeit (gas hourly space velocity)
gravi.	gravimetrisch
IEA	International Energy Agency
k.A.	keine Angabe
KITECH	Korea Institute of Industrial Technology
KW	Kohlenwasserstoffe
LHV	Heizwert (lower heating value)
MFC	Massenstromregler (mass flow controller)
mod.	modifiziert
PG	Produktgas
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	(auch RF-Analyse) Röntgenfluoreszenzanalyse
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (solid oxid fuel cell)

TU	Technische Universität
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenanteil
WS	Wirbelschicht

7.2 Symbole

a	Ascheanteil im Brennstoff	(-)
a, b, c, \dots	stöchiometr. Faktoren, Reaktionsordnungen	(-)
A, B, C, \dots	chemische Komponenten, Reaktionsteilnehmer	(-)
Ar	Archimedes-Zahl	(-)
c, h, n, s, o	Massenanteil der Elemente C,H,N,S,O im feuchten Brennstoff	(-)
c_i	Stoffmengenkonzentration der Komponenten i	mol/l
C_1, C_2, \dots	Konstanten	(-)
C, H, N	Massenanteil der Elemente C,H,N im trockenen Brennstoff in %	Gew.-%
d_k	Grenzkorndurchmesser	m
d_p	Siebdurchmesser der Partikel	m
d_{sv}	Oberfläche zu Volumen bezogener Durchmesser, Sauterdurchmesser	m
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
fB	flüchtige Bestandteile im Brennstoff	(-)
g	Erdbeschleunigung (9.80665)	m/s ²
ΔG	freie Enthalpiedifferenz	J/mol
H	Betthöhe	m
H_o	Brennwert	J/m ³ bzw. J/kg
H_u	Heizwert	J/m ³ bzw. kJ/kg
ΔH	Enthalpiedifferenz	J/mol
ΔH_R	Reaktionsenthalpiedifferenz	J/mol
$\Delta H_{R, T}$	Reaktionsenthalpiedifferenz bei T	J/mol
K	allgemeine Gleichgewichtskonstante	(-)
k	Reaktionskonstante (Dimension ist Reaktionsordnungsabhängig)	mol/l s
k_0	präexponentieller Faktor	(-)
k_H	Reaktionskonstante der Hinreaktion	mol/l s
k_R	Reaktionskonstante der Rückreaktion	mol/l s
K_p	partialdruckbezogene Gleichgewichtskonstante	(p_i/p_i)
\dot{m}	Massenstrom	kg/s

\dot{m}_{H_2O}	Massenstrom von Wasser	kg/s
\dot{m}_C	Massenstrom von Kohlenstoff	kg/s
\dot{m}_{BS}	Brennstoffmassenstrom	kg/s
n	Anzahl an Proben, Anzahl an Wertepaare	(-)
p	Druck	bar
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
Δp	Druckverlust	bar
r	Verdampfungsenthalpie von Wasser	J/kg
R	allgemeine Gaskonstante	J/mol K
R^2	Bestimmtheitsmaß	(-)
Re	Reynolds-Zahl	(-)
ΔS	Entropiedifferenz	J/mol K
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u	Brennstoff-Feuchte	(-)
U	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
U_c	Grenzgeschwindigkeit von blasenbildender zu turbulenter Wirbelschicht	m/s
U_{mf}	Lockerungsgeschwindigkeit	m/s
U_{se}	Schwebegeschwindigkeit	m/s
U_t	Endgeschwindigkeit des Einzelpartikels	m/s
V	Volumen	m ³
$\cdot V$	Volumenstrom	m ³ /s
\dot{V}_{PG}	Produktgasvolumenstrom	m ³ /s
v	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
v_H	Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion	mol/s
v_R	Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion	mol/s
w	Wasseranteil im Brennstoff	(-)
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	(-)
X_{H_2O}	Wasserumsatzrate	kg/kg
X_C	Kohlenstoffumsatzrate	kg/kg
Y_{PG}	Produktgasausbeute	m ³ /kg _{waf}
\varnothing_{innen}	Innendurchmesser	m
η_{KGW}	Kaltgaswirkungsgrad	(-)
ε	Porosität	(-)
ε_{mf}	Porosität am Lockerungspunkt	(-)
λ	Luftüberschusszahl	(-)
μ	dynamische Viskosität	kg/m s
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ρ	Dichte	kg/m ³

ρ_p	Schüttdichte	kg/m ³
ρ_g	Gasdichte	kg/m ³
ρ_p	Partikeldichte	kg/m ³
Φ	Formfaktor	(-)

7.3 Indizes

abs.	absolut
b	Rückreaktion (backwards)
BS	Brennstoff
el.	elektrisch
exp.	experimentell
f	Hinreaktion (forward)
input	Eingang
KGW	Kaltgaswirkungsgrad
mf	Lockerungspunkt (minimum fluidisation)
o	oberer
output	Ausgang
PG	Produktgas
real	im realen Zustand
th	thermisch
tr	auf Trockenmasse bezogen
u	unterer
waf	Wasser- und Aschefrei
wf	Wasserfrei
*	dimensionsloser Parameter

8 Anhang

Abbildungsverzeichnis

2.1	Polygeneration: Möglichkeiten zur Produkterzeugung aus Biomassevergasung.	4
2.2	Prinzip eines Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasers.	5
3.1	Ausschnitt aus einer Cellulosekette [35].	11
3.2	Ausschnitt aus einer Hemicellulosekette [35].	11
3.3	Ausschnitt aus einem Ligninmolekül [35].	12
3.4	Heizwert von Holz in Abhängigkeit vom Wassergehalt, modifiziert aus [33].	13
3.5	Heizwert in Abhängigkeit vom Aschegehalt der Biomasse [33]. . .	14
3.6	Phasen der thermodynamischen Umwandlung von Biomasse [41] (modifiziert).	15
3.7	Pyrolytische Zersetzung von Holz [33].	16
3.8	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der heterogenen Reaktionen, $p = 1$ bar.	20
3.9	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der homogenen Reaktionen, $p = 1$ bar.	21
3.10	Unterschiedliche Fluidisierungszustände [61].	23
3.11	Druckverlust über Strömungsgeschwindigkeit [62–64].	23
3.12	Modifiziertes Grace-Diagramm mit schemenhafter Einteilung nach Geldart [73].	27
3.13	Schematische Darstellung verschiedener Vergasungssysteme hinsichtlich des fluiddynamischen Verhalten des Feststoffes und Gases [33].	29
3.14	Vier Möglichkeiten der Zweibettwirbelschicht-Technik durch unterschiedliche Verschaltung von stationären und schnellen Wirbelschichten [84].	32
3.15	Temperaturabhängigkeit vom Produktgas aus der Biomasse-Dampfvergasung im chemischen Gleichgewicht [53] und die realen Werte bei $850\text{ }^{\circ}\text{C}$	34

4.1	Schematische Darstellung des verwendeten Zweibettwirbelschicht-Vergasers mit einer Brennstoffwärmeleistung von $100 \text{ kW}_{\text{th}}$	41
4.2	Modifiziertes Grace-Diagramm mit eingetragenem Betriebsbereich von Vergasungsreaktor und Verbrennungsreaktor.	44
4.3	Aufbau einer Teermessung.	46
4.4	Softwarestruktur von IPSEpro TM	47
4.5	Kinetikapparatur für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Asche und Bettmaterial.	50
5.1	Versuchsübersicht mit Temperatur und Produktgaszusammensetzung.	53
5.2	Vorbereiteter Quarzglasreaktor, unten: Quarzglaswolle (weiß), oben: gepresste Asche-Stücke.	54
5.3	Palmenfrucht.	57
5.4	Palmenblätter.	57
5.5	Zuckerrohrbagasse.	57
5.6	Zuckerrohrreste.	57
5.7	Schilfpellets.	57
5.8	Weizenkleiepellets.	57
5.9	Siliziumoxidgehalt.	59
5.10	Kalziumoxidgehalt.	59
5.11	Kaliumgehalt.	59
5.12	Vergleich der Hauptkomponenten im Produktgas.	62
5.13	Vergleich der Wasserumsatzraten im Vergasungsreaktor.	62
5.14	Vergleich der Nebenkompenten im Produktgas.	65
5.15	Vergleich der Teerwerte im Produktgas.	66
5.16	Vergleich der Ammoniakwerte im Produktgas mit dem Stickstoffgehalt im Brennstoff.	67
5.17	Vergleich der Schwefelwasserstoffwerte im Produktgas mit dem Schwefelgehalt im Brennstoff.	68
5.18	Vergleich von Weichholz und leeren Palmenfrüchten.	69
5.19	Vergleich der Wasserumsatzrate von Weichholz und leeren Palmenfrüchten.	69
5.20	Nebenkompenten im Produktgas von Weichholz und Palmenfrüchte.	71
5.21	Gleichgewichtskonzentration der Wassergas-Shift Reaktion [53].	73
5.22	Vergleich der katalytischen Aktivität der Brennstoffaschen in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion.	73

5.23 Vergleich von Wasserumsatz im Vergasungsreaktor mit rel. CO-Umsatz bei der Wassergas-Shift Reaktion im Quarzglasreaktor.	74
5.24 Gleichgewichtskonzentration der Methan Reformierung [53].	75
5.25 Vergleich der katalytischen Aktivität der Brennstoffaschen bei der Methan Reformierung.	75
5.26 Aktivierungsenergie mit und ohne Katalysator.	76
5.27 Vergleich der katalytischen Aktivität der verwendeten Bettmaterialien in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion.	77
5.28 Vergleich der katalytischen Aktivität der verwendeten Bettmaterialien bei der Methan Reformierung.	78
5.29 Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Bettmaterialien in Bezug auf die Wassergas-Shift Reaktion.	79
5.30 Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Bettmaterialien bei der Methan Reformierung.	80
5.31 Vergleich der Hauptelemente als Oxide in der Asche.	82
5.32 Vergleich der Kaliumoxidkonzentration in der Asche mit dem rel. CO-Umsatz der Wassergas-Shift Reaktion bei 850 °C.	82
5.33 Vergleich der Hauptelemente im Bettmaterial nach den Vergasungsversuchen.	84
5.34 REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von ungebrauchtem Olivin.	85
5.35 REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von Olivin aus dem unteren Siphon, nach ca. 6 h im Einsatz, entnommen und abgekühlt unter Schutzgasatmosphäre.	86
5.36 REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von Olivin nach dem Vergasungsversuch, nach ca. 10h im Einsatz, entnommen und abgekühlt in Oxidation Atmosphäre.	87
5.37 REM-Bilder vom Bettmaterial mit herausragenden KCl-Kristallen.	87
5.38 REM-Bilder von einem angeschliffenem Olivinpartikel und Tabelle mit Zusammensetzungen in Gew.-%, Bettmaterialprobe nach dem Versuch, entnommen und abgekühlt in oxidierender Atmosphäre.	88
5.39 REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von Flugasche des Vergasungsversuchs mit leeren Palmenfrüchten.	89
5.40 Vergrößertes REM-Bild und Zusammensetzung in Gew.-% von Flugasche des Vergasungsversuchs mit leeren Palmenfrüchten.	89
5.41 Zusammenhang von Ammoniakgehalt im Produktgas zu Stickstoffgehalt im Brennstoff.	92

5.42	Zusammenhang von Schwefelwasserstoff im Produktgas zu Schwefelgehalt im Brennstoff.	92
5.43	Zusammenhang von der Methankonzentration und dem GC/MS-Teergehalt im Produktgas, n=45 Wertepaare.	93
5.44	Zusammenhang von der Ethenkonzentration und dem GC/MS-Teergehalt im Produktgas, n=45 Wertepaare.	95

Tabellenverzeichnis

2.1	Anteile an erneuerbaren Energien am Bruttoenergieverbrauch in der EU und in Österreich [8].	3
2.2	Wissenschaftliche Institute mit Forschungsanlagen für die Zweibettwirbelschicht-Vergasung von Biomasse.	8
2.3	Katalytisch aktive Bettmaterialien in der Wirbelschichttechnik.	9
3.1	Immediatanalyse verschiedener biogener Brennstoffe [33, 37], alle Werte in Gew.-%.	12
3.2	Chemische Wirbelschichtprozesse.	22
3.3	Formfaktoren von Bettmaterialien [66].	25
3.4	Charakteristiken von unterschiedlichen Vergaserarten, Typische Werte bei Luft als Vergasungsmittel [81].	30
3.5	Heizwerte und Zusammensetzung des trockenen Produktgases aus der atmosphärischen Vergasung holzartiger Biomasse mit Luft bzw. Dampf [33].	33
3.6	Einteilung der Teere nach ECN [86], [87].	35
3.7	Anwendungsspezifische Minimalanforderungen an das trockene Produktgas [33].	37
4.1	Bestandteile des verwendeten Olivins.	43
4.2	Fluiddynamische Versuchsparameter.	43
4.3	Überblick über die verwendeten Messgeräte und über das jeweilige Messprinzip.	45
4.4	Überblick über die verwendeten Messgeräte.	51
5.1	Standard Versuchsparameter.	53
5.2	Brennstoffanalysen der verwendeten Brennstoffe in pelletierter Form.	58
5.3	Röntgenfluoreszenzanalyse der Asche der verwendeten Brennstoffe.	60
5.4	Kennwerte der Produktgase.	63
5.5	Heizwerte, der einzelnen Produktgaskomponenten in MJ/ ³ m, bei 0 °C und 101325 Pa.	64
5.6	Kennwerte von Holz- und Palmenfruchtvergasung.	70

5.7 Emissionen von Holz- und Palmenfruchtvergasung. 71

Literaturverzeichnis

- [1] Hui-Ming Wee, Wen-Hsiung Yang, Chao-Wu Chou, and Marivic V. Padi-lan. Renewable energy supply chains, performance, application barriers, and strategies for further development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8):5451 – 5465, 2012.
- [2] Kornelis Blok. Renewable energy policies in the European Union. *Energy Policy*, 34(3):251 – 255, 2006.
- [3] F. Birol. World Energy Outlook 2012. Technical report, International Energy Agency, 2012.
- [4] Arvizu, D., T. Bruckner, H. Chum, O. Edenhofer, S. Estefen, A. Faaij, M. Fischedick, G. Hansen, G. Hiriart, O. Hohmeyer, K. G. T. Hollands, J. Huckerby, S. Kadner, A. Killingtveit, A. Kumar, A. Lewis, O. Lucon, P. Matschoss, L. Maurice, M. Mirza, C. Mitchell, W. Moomaw, J. Moreira, L. J. Nilsson, J. Nyboer, R. Pichs-Madruga, J. Sathaye, J. Sawin, R. Schaeffer, T. Schei, S. Schlomer, K. Seyboth, R. Sims, G. Sinden, Y. Sokona, C. von Stechow, J. Steckel, A. Verbruggen, R. Wiser, F. Yamba, and T. Zwickel. Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. In O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlomer, and C. von Stechow, editors, *Technical Summary*, pages 27–158. Cambridge University Press, United Kingdom and New York, NY, USA, 2011.
- [5] Wolfgang Jaschensky. Kabinett beschließt Atomausstieg bis 2022 - Schwarz-Gelb übt sich in Eigenlob. Sueddeutsche.de, June 2011. <http://sz.de/1.1105582>, zuletzt aufgerufen am 23.Juli 2013 um 14:08.
- [6] Zacharias Zacharakis. Schweiz plant Atomausstieg bis 2034. ZEIT ONLINE, 25.05. 2011. <http://www.zeit.de/politik/ausland/2011-05/atomausstieg-schweiz-akw>, zuletzt aufgerufen am 23.07.2013 um 14:15.

- [7] Wolfram Krewitt, Sonja Simon, Wina Graus, Sven Teske, Arthouros Zervos, and Oliver Schäfer. The 2°C scenario - A sustainable world energy perspective. *Energy Policy*, 35(10):4969 – 4980, 2007.
- [8] Eurostat. Anteil an erneuerbaren Energien am Bruttoendenergieverbrauch. Eurostat, Feb. 2013.
- [9] Eurostat. Elektrizitätserzeugung aus erneuerbaren Energiequellen. Eurostat, März 2013.
- [10] E-Control Austria. Ökostrombericht 2012. Technical report, Energie-Control Austria, Dezember 2012.
- [11] Göran Wall. *Exergy - A Useful Concept*. Chalmers Biblioteks Tryckeri, Physical Resource Theory Group, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 1986.
- [12] Andreas Schütte. Biomasse als Energieträger zur Stromerzeugung und Kraftstoffbereitstellung. In *Biomasse-Vergasung - Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung?*, volume 24 of *Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“*, pages 7–16. Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster, 2004.
- [13] A.V. Bridgwater, H.Hofbauer, and S. van Loo, editors. *Thermal Biomass Conversion*, chapter 11, pages 211 – 266. CPL Press, UK, 2009.
- [14] Ligang Wei, Shaoping Xu, Jingang Liu, Chunlan Lu, Shuqin Liu, and Changhou Liu. A Novel Process of Biomass Gasification for Hydrogen-Rich Gas with Solid Heat Carrier: Preliminary Experimental Results. *Energy & Fuels*, 20(5):2266–2273, 2006.
- [15] Koichi Matsuoka, Koji Kuramoto, Takahiro Murakami, and Yoshizo Suzuki. Steam Gasification of Woody Biomass in a Circulating Dual Bubbling Fluidized Bed System. *Energy & Fuels*, 22(3):1980–1985, 2008.
- [16] Li Dong, Guangwen Xu, Toshiyuki Suda, and Takahiro Murakami. Potential approaches to improve gasification of high water content biomass rich in cellulose in dual fluidized bed. *Fuel Processing Technology*, 91(8):882–888, 2010.
- [17] Son Ich Ngo, Thanh D.B. Nguyen, Young-Il Lim, Byung-Ho Song, Uen-Do Lee, Young-Tai Choi, and Jae-Hun Song. Performance evaluation for dual circulating fluidized-bed steam gasifier of biomass using quasi-equilibrium three-stage gasification model. *Applied Energy*, 88(12):5208 – 5220, 2011.

- [18] D. Bull, I. Gilmore, C. Williamson, and S. Pang. The development and operation of a 100 kW dual fluidised bed biomass gasifier for production of high quality producer gas. In *proceedings of the ICPS 2009, International Conference on Polygeneration Strategies, Vienna, Austria, 2009*.
- [19] K. Göransson, U. Söderlind, and W. Zhang. Experimental test on a novel dual fluidised bed biomass gasifier for synthetic fuel production. *Fuel*, 90(4):1340 – 1349, 2011.
- [20] C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, A. van der Drift, and B. J. Vreugdenhil. The 800 kW_{th} Allothermal Biomass Gasifier Milena. In *Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition, 2008, Valencia, Spain, 2008*.
- [21] Henrik Thunman and Martin Seemann. First experiences with the new Chalmers gasifier. In *Proceeding of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Xi'an, China*, pages 659–663. Tsinghua University Press, Beijing, 2009.
- [22] Kung-Yuh Chiang, Kuang-Li Chien, and Cheng-Han Lu. Hydrogen energy production from disposable chopsticks by a low temperature catalytic gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20):15672 – 15680, 2012.
- [23] Yurong Xie, Jun Xiao, Laihong Shen, Jun Wang, Jing Zhu, and Jiangang Hao. Effects of Ca-Based Catalysts on Biomass Gasification with Steam in a Circulating Spout-Fluid Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 24(5):3256–3261, 2010.
- [24] Jose Corella, Jose M. Toledo, and Rita Padilla. Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better? *Energy & Fuels*, 18(3):713–720, 2004.
- [25] Stefan Koppatz. *Outlining active bed material for dual fluidised bed biomass gasification - In-bed catalyst and oxygen/carbonate looping behaviour*. PhD thesis, Vienna University of Technology, 2012.
- [26] Bing-Shun Huang, Hsin-Yi Chen, Kui-Hao Chuang, Ren-Xuan Yang, and Ming-Yen Wey. Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8):6511 – 6518, 2012.

- [27] Thomas Nordgreen, Truls Liliedahl, and Krister Sjöström. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass. *Fuel*, 85(5-6):689 – 694, 2006.
- [28] D. Swierczynski, S. Libs, C. Courson, and A. Kiennemann. Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(3-4):211 – 222, 2007.
- [29] C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, D. Swierczynski, C. Courson, (A.V. Bridgwater A. Kiennemann, and D.G.B. Boocock (eds)). *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. CPL Press, 2006.
- [30] Jianfen Li, Bo Xiao, Rong Yan, and Xiaorong Xu. Development of a supported tri-metallic catalyst and evaluation of the catalytic activity in biomass steam gasification. *Bioresource Technology*, 100(21):5295 – 5300, 2009.
- [31] H. Rönkkönen, P. Simell, M. Niemelä, and O. Krause. Precious metal catalysts in the clean-up of biomass gasification gas part 2: Performance and sulfur tolerance of rhodium based catalysts. *Fuel Processing Technology*, 92(10):1881 – 1889, 2011.
- [32] Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union. Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009. Amtsblatt der Europäischen Union, 2009.
- [33] Kaltschmitt Martin, Hartmann Hans, and Hofbauer Hermann. *Energie aus Biomasse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2. edition, 2009.
- [34] Hans G. Schlegel. *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 7. edition, 1992.
- [35] Klaus Roth. Chemie kontra Papierzerfall. Papierkonservierung. *Chemie in unserer Zeit*, 40:54–62, Feb. 2006.
- [36] Hans Beyrer. *Lehrbuch der Organischen Chemie*. S. Hirzel Verlag, 23. edition, 1998.
- [37] Stanislav V. Vassilev, David Baxter, Lars K. Andersen, and Christina G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5):913 – 933, 2010.
- [38] DIN - Deutsches Institut für Normen. DIN 51719: Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes. Beuth Verlag GmbH, 1997.

- [39] A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, and K. Varmuza. Prediction of Heating Values of Biomass Fuel from Elemental Composition. *Analytica Chimica Acta*, 544:191 – 198, 2005.
- [40] Werner Boie. *Vom Brennstoff zum Rauchgas*. Teubner, 1957.
- [41] Kaltschmitt Martin, Hartmann Hans, and Hofbauer Hermann. *Energie aus Biomasse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1. edition, 2001.
- [42] F. Shafizadeh and G.D. McGinnis. Chemical composition and thermal analysis of cottonwood. *Carbohydrate Research*, 16(2):273 – 277, 1971.
- [43] K. Raveendran, Anuradda Ganesh, and Kartic C. Khilar. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75(8):987 – 998, 1996.
- [44] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Chuguang Zheng, Dong Ho Lee, and David Tee Liang. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy & Fuels*, 20(1):388–393, 2006.
- [45] Matheus Poletto, Juliane Dettenborn, Vinacios Pistor, Mara Zeni, and Admir Jose Zattera. Materials produced from plant biomass: Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Materials Research*, 13(3):375–379, Sept. 2010.
- [46] Lukas Gasparovi, Zuzana Koreova, and Ludovit Jelemensky. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. *Chemical Papers*, 64:174–181, 2010.
- [47] Tantely Randriamanantena, Fils Lahatra Razafindramisa, Georgette Ramanantsizehena, Alain Bernes, and Colette Lacabane. Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere. In Stephan Narison, editor, *Proceedings of the Fourth High-Energy Physics International Conference HEP-MAD 09, Antananarivo, Madagascar, August 21-28*. SLAC National Accelerator Laboratory, 2009.
- [48] J. Warnatz, U. Maas, and R.W. Dibble. *Combustion*. Springer Verlag, Heidelberg, 2006.
- [49] Simon Hafner. *Modellentwicklung zur numerischen Simulation eines Flugstromvergasers für Biomasse*. PhD thesis, Ruprechts-Karls-Universität, Heidelberg, 2010.
- [50] K.H. Homann. *Reaktionskinetik*. Verlag Steinkopff, Darmstadt, 1975.

- [51] Prabir Basu. *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Academic Press, Burlington, USA, Elsevir, 2010.
- [52] Walter Wittenberger. *Rechnen in der Chemie - Grundoperationen Stöchiometrie*. Springer-Verlag, Wien, New York, 14. edition, 1995.
- [53] HSC. (2002). *HSC Chemistry 5.1*, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 2002.
- [54] Joachim Werther. Strömungsmechanische Grundlagen der Wirbelschichttechnik. *Chemie Ingenieur Technik*, 49(3):193–202, 1977.
- [55] J.R. Grace, J.M. Matsen, and Engineering Foundation (U.S.). *Fluidization*. Plenum Press, 1980.
- [56] J.R. Grace, A.A. Avidan, and T.M. Knowlton. *Circulating fluidized beds*. Blackie Academic & Professional, 1997.
- [57] Daizo Kunii, Octave Levenspiel, and Howard Ed. Brenner. *Fluidization Engineering*. Series in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann, second edition edition, 1991.
- [58] L.S. Fan and C. Zhu. *Principles of Gas-Solid Flows*. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, 2005.
- [59] W.C. Yang. *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*. Chemical Industries Series. Marcel Dekker, 2003.
- [60] Stefan Heinrich and Joachim Werther. New Developments in Fluidization Technology. *Chemical Engineering & Technology*, 32(3):337–337, 2009.
- [61] John R. Grace. Contacting modes and behavior classification of gas-solid and other two-phase suspensions. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64:353–363, 1986.
- [62] Prabir Basu. *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006.
- [63] D.C. Sau, S. Mohanty, and K.C. Biswal. Minimum fluidization velocities and maximum bed pressure drops for gas-solid tapered fluidized beds. *Chemical Engineering Journal*, 132:151– 157, 2007.
- [64] Pei Pei, Kai Zhang, Bangting Yu, Jing Gao, Guiying Wu, and Dongsheng Wen. Dynamic characteristics of binary mixtures in a two-jet fluidized bed. *Chemical Engineering Science*, 66(8):1702 – 1714, 2011.

- [65] Sabri Ergun. Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.*, 48:89–94, 1952.
- [66] Hermann Hofbauer. *Unterlagen zur Vorlesung Wirbelschichttechnik*. Techn. Univ. Wien, Inst. f. Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, 1995.
- [67] C.Y. Wen and Y.H. Yu. Mechanics of Fluidization. *Chem. Eng. Prog.*, 62:100–111, 1966.
- [68] S. Babu, B. Shah, and A. Talwalkar. Fluidization correlation for coal gasification materials - minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio. *AIChE Symp.*, 74:176–186, 1978.
- [69] J.R. Grace. *Handbook of Multiphase Systems*. Hemisphere Publ. Corp., Washington, 1982.
- [70] D.C. Chitester, R.M. Kornosky, L.S. Fan, and J.P. Danko. Characteristics of fluidization at high pressure. *Chem. Eng. Sci.*, 39:253–261, 1984.
- [71] V. Thonglimp, N. Hiquily, and C. Laguerie. Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches fluidisées par un gaz. *Powder Technology*, 38:233–253, 1984.
- [72] Youjun Lu, Liang Zhao, Qiang Han, Liping Wei, Ximin Zhang, Liejin Guo, and Jinjia Wei. Minimum fluidization velocities for supercritical water fluidized bed within the range of 633–693 K and 23–27 MPa. *International Journal of Multiphase Flow*, 49:78 – 82, 2013.
- [73] J.C. Schmid, T. Pröll, H. Kitzler, C. Pfeifer, and H. Hofbauer. Cold flow model investigations of the countercurrent flow of a dual circulating fluidized bed gasifier. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2(3):229–244, 2012.
- [74] H.T. Bi and J.R. Grace. Flow regime diagrams for gas-solid fluidization and upward transport. *Journal of Multiphase Flow*, 21(6):1229–1236, 1995.
- [75] A. Haider and O. Levenspiel. Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles. *Powder Technology*, 58(1):63–70, 1989.
- [76] I. A. Abba, J. R. Grace, H. T. Bi, and M. L. Thompson. Spanning the flow regimes: Generic fluidized-bed reactor model. *AIChE Journal*, 49(7):1838–1848, 2003.

- [77] N. Ellis, H.T. Bi, C.J. Lim, and J.R. Grace. Hydrodynamics of turbulent fluidized beds of different diameters. *Powder Technology*, 141:124–136, 2004.
- [78] E. Rabinovich and H. Kalman. Flow regime diagram for vertical pneumatic conveying and fluidized bed systems. *Powder Technology*, 207(1-3):119 – 133, 2011.
- [79] D. Geldart. Types of gas fluidization. *Powder Technology*, 7(5):285 – 292, 1973.
- [80] Andrew J. Minchener. Coal gasification for advanced power generation. *Fuel*, 84:2222 – 2235, 2005.
- [81] A.V. Bridgwater. The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation. *Fuel*, 74(5):631 – 653, 1995.
- [82] Bernhard Puchner. *Experimental Investigation on a Pressurized Bubbling Fluidized Bed Biomass Gasification Research Unit*. PhD thesis, Vienna University of Technology, 2008.
- [83] Christopher Higman and Maarten van der Burgt. *Gasification*. Gulf Professional Publishing, 2. edition, 2008.
- [84] Guangwen Xu, Takahiro Murakami, Toshiyuki Suda, Yoshiaki Matsuzawa, and Hidehisa Tani. The Superior Technical Choice for Dual Fluidized Bed Gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(7):2281 – 2286, 2006.
- [85] J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, U. Zielke, K. Sjöström, P. Hasler, P.A. Simell, M.A. Dorrington, N. Abatzoglou L. Thomas, S. Deutch, C.Greil, G.J. Buffinga, C. Brage, and M. Suomalainen. Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases. Technical report, Energy research Centre of the Netherlands (ECN), 1999.
- [86] ECN. Classification System. Energy research Centre of the Netherlands (ECN), 2009. <http://www.thersites.nl/classification.aspx>, zuletzt aufgerufen am 23.07.2013 um 14:22.
- [87] P.C.A. Bergman, S.V.B. van Paasen, and H. Boerrigter. The novel ÖL-GATtechnology for complete tar removal from biomass producer gas. In *Paper presented at: Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting, Strasbourg, France*, 2002.

- [88] Tobias Pröll, Ingmar G. Siefert, Anton Friedl, and Hermann Hofbauer. Removal of NH_3 from Biomass Gasification Producer Gas by Water Condensing in an Organic Solvent Scrubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(5):1576–1584, 2005.
- [89] R.W.R. Zwart, A. Van der Drift, A. Bos, H.J.M. Visser, M.K. Cieplik, and H.W.J. Könemann. Oil-based gas washing - Flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3):324–335, 2009.
- [90] A.V. Bridgwater. Catalysis in thermal biomass conversion. *Applied Catalysis A: General*, 116(1-2):5 – 47, 1994.
- [91] Christoph Pfeifer and Hermann Hofbauer. Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier. *Powder Technology*, 180(1-2):9 – 16, 2008.
- [92] Pekka Simell. *Catalytic hot gas cleaning of gasification gas*. PhD thesis, Helsinki University of Technology, 1997.
- [93] Lopamudra Devi. *Catalytic removal of biomass tars; Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- [94] Jose Corella, Jose M. Toledo, and Rita Padilla. Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds. 1. Their Effectiveness for Tar Elimination. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(10):2433–2445, 2004.
- [95] Matthew M. Yung, Whitney S. Jablonski, and Kimberly A Magrini-Bair. Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas. *Energy & Fuels*, 23(4):1874–1887, April 2009.
- [96] Chunbao Xu, Jaclyn Donald, Enkhsaruul Byambajav, and Yasuo Ohtsuka. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH_3 from biomass gasification. *Fuel*, 89(8):1784 – 1795, 2010.
- [97] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, and G. Brem. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(22):6911–6919, 2004.
- [98] D. Sutton, B. Kelleher, and J. R. H. Ross. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 73(3):155–173, 2001.

- [99] Christoph Pfeifer, Reinhard Rauch, and Hermann Hofbauer. In-Bed Catalytic Tar Reduction in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(7):1634–1640, 2004.
- [100] D. Swierczynski, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann, and J. Guille. Characterization of Ni-Fe/MgO/Olivine Catalyst for Fluidized Bed Steam Gasification of Biomass. *Chemistry of Materials*, 18(17):4025–4032, 2006.
- [101] F. Miccio, B. Piriou, G. Ruoppolo, and R. Chirone. Biomass gasification in a catalytic fluidized reactor with beds of different materials. *Chemical Engineering Journal*, 154(1-3):369 – 374, 2009.
- [102] Bruno Piriou. *Catalytic Biomass Gasification Process in Fluidized bed Reactor*. PhD thesis, University of Naples, 2009.
- [103] Manfred Nacken, Lina Ma, Steffen Heidenreich, and Gino V. Baron. Performance of a catalytically activated ceramic hot gas filter for catalytic tar removal from biomass gasification gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3-4):292 – 298, 2009.
- [104] Sergio Rapagna, Katia Gallucci, Manuela Di Marcello, Pier Ugo Foscolo, Manfred Nacken, and Steffen Heidenreich. In Situ Catalytic Ceramic Candle Filtration for Tar Reforming and Particulate Abatement in a Fluidized-Bed Biomass Gasifier. *Energy & Fuels*, 23(7):3804–3809, 2009.
- [105] C. Varga, S. Koppatz, C. Pfeifer, and H. Hofbauer. Hot Gas Cleaning of Biomass Derived Syngas by Catalytic Filter Candles. In *Proceedings of the 18th European Biomass Conference & Exhibition, Lyon, France*, 2010.
- [106] E. Simeone, M. Siedlecki, M. Nacken, S. Heidenreich, and W. de Jong. High temperature gas filtration with ceramic candles and ashes characterisation during steam-oxygen blown gasification of biomass. *Fuel*, 108:99–111, 2011.
- [107] Nicolas Berguerand, Fredrik Lind, Martin Seemann, and Henrik Thunman. Producer Gas Cleaning in a Dual Fluidized Bed Reformer using Two Catalysts. In *proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies 2011, Vienna, Austria*, pages 147–155, 2011.
- [108] H. Hofbauer, R. Rauch, and K. Ripfel-Nitsche. Report on Gas Cleaning for Synthesis Applications. Technical report, ThermalNet, Work package 2E, Intelligent Energy - Europe, 2007.

- [109] Jesus Delgado, Maria P. Aznar, and Jose. Corella. Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(5):1535–1543, 1997.
- [110] Jesus Delgado, Maria P. Aznar, and Jose Corella. Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(10):3637–3643, 1996.
- [111] Pekka A. Simell, Jukka K. Leppalahti, and Esa A. Kurkela. Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO₂ partial pressure. *Fuel*, 74(6):938 – 945, 1995.
- [112] C. Pfeifer, S. Koppatz, and H. Hofbauer. Catalysts for dual fluidised bed biomass gasification - an experimental study at the pilot scale plant. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1:63 – 74, 2011.
- [113] S. Koppatz, C. Pfeifer, and H. Hofbauer. Application of Fe-olivine as catalytic active bed material in biomass gasification. In *Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS2010)*, 2010.
- [114] U. Wolfesberger, S. Koppatz, C. Pfeifer, and H. Hofbauer. Effect of iron supported olivine on the distribution of tar components derived by steam gasification of biomass. In *Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS2011)*, 2011.
- [115] Jan Kotik. *Über den Einsatz von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen auf Basis der Wirbelschicht-Dampfvergasung fester Biomasse am Beispiel des Biomassekraftwerks Oberwart*. PhD thesis, Vienna University of Technology, 2010.
- [116] Sebastian Kaiser. *Simulation und Modellierung von Kraft-Wärme-Kopplungsverfahren auf Basis Biomassevergasung*. PhD thesis, Vienna University of Technology, 2001.
- [117] Leila Emami Taba, Muhammad Faisal Irfan, Wan Ashri Mohd Wan Daud, and Mohammed Harun Chakrabarti. The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and co-gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8):5584–5596, 2012.
- [118] Stefan Kern, Christoph Pfeifer, and Hermann Hofbauer. Synergetic Utilization of Biomass and Fossil Fuels: Influence of Temperature in Dual Fluidized Bed Gasification.

- dized Bed Steam Co-gasification of Coal and Wood. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(3):294–299, 2012.
- [119] Ute Wolfesberger, Isabella Aigner, and Hermann Hofbauer. Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification of wood - Influence of temperature and pressure. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3):372–379, 2009.
- [120] Isabella Aigner, Ute Wolfesberger, and Hermann Hofbauer. Tar Content and Composition in Producer Gas of Fluidized Bed Gasification and Low Temperature Pyrolysis of Straw and Wood - Influence of Temperature. In *International Conference on Polygeneration Strategies*, Vienna, 2009.
- [121] Harald Zeman. *Entwicklung eines Reformers für gasmotorische Anwendungen*. PhD thesis, Vienna University of Technology, 2013.
- [122] H.P Nielsen, L.L Baxter, G Sclippab, C Morey, F.J Frandsen, and K Dam-Johansen. Deposition of potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: a pilot-scale study. *Fuel*, 79(2):131–139, 2000.
- [123] Aleksandra Novakovic, Simone C. van Lith, Flemming J. Frandsen, Peter A. Jensen, and Lilian B. Holgersen. Release of Potassium from the Systems K-Ca-Si and K-Ca-P. *Energy & Fuels*, 23(7):3423–3428, 2009.
- [124] Wen-Yang Wen. Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite. *Catalysis Reviews*, 22(1):1–28, 1980.
- [125] Douglas W. McKee. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon. *Fuel*, 62(2):170–175, 1983.
- [126] Bernard J. Wood and Kenneth M. Sancier. The Mechanism of Catalytic Gasification of Coal Char: A Critical Review. *Catalysis Reviews*, 26(2):233–279, 1984.
- [127] M. Matsukata, T. Fujikawa, E. Kikuchi, and Y. Morita. Interaction between potassium carbonate and carbon substrate at subgasification temperatures. Migration of potassium into the carbon matrix. *Energy & Fuels*, 2(6):750–756, 1988.
- [128] Jie Wang, Mingquan Jiang, Yihong Yao, Yanmei Zhang, and Jianqin Cao. Steam gasification of coal char catalyzed by K_2CO_3 for enhanced production of hydrogen without formation of methane. *Fuel*, 88(9):1572 – 1579, 2009.

- [129] M. Zevenhoven-Onderwater, R. Backman, B.-J. Skrifvars, M. Hupa, T. Liendahl, C. Rosén, K. Sjöström, K. Engvall, and A. Hallgren. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part II: Ash behaviour prediction versus bench scale agglomeration tests. *Fuel*, 80(10):1503–1512, 2001.
- [130] D. Boström, N. Skoglund, A. Grimm, C. Boman, M. Öhman, M. Broström, and R. Backman. Ash Transformation Chemistry during Energy Conversion of Biomass. In *Power Production & Environment*, 2010.
- [131] D. Boström, N. Skoglund, A. Grimm, C. Boman, M. Öhman, M. Broström, and R. Backman. Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass. *Energy & Fuels*, 26(1):85 – 93, 2012.
- [132] Pooya Lahijani and Zainal Alimuddin Zainal. Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study. *Bioresource Technology*, 102(2):2068–2076, 2011.
- [133] Pooya Lahijani, Zainal Alimuddin Zainal, Abdul Rahman Mohamed, and Maedeh Mohammadi. Ash of palm empty fruit bunch as a natural catalyst for promoting the CO₂ gasification reactivity of biomass char. *Bioresource Technology*, 132:351–355, März 2012.
- [134] Alejandro Grimm, Nils Skoglund, Dan Boström, and Marcus Öhman. Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized Quartz Bed Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels. *Energy & Fuels*, 25(3):937 – 947, 2011.
- [135] Friedrich Kirnbauer and Hermann Hofbauer. Investigations on Bed Material Changes in a Dual Fluidized Bed Steam Gasification Plant in Güssing, Austria. *Energy & Fuels*, 25(8):3793–3798, 2011.
- [136] Friedrich Kirnbauer and Hermann Hofbauer. The mechanism of bed material coating in dual fluidized bed biomass steam gasification plants and its impact on plant optimization. *Powder Technology*, 245(0):94 – 104, 2013.
- [137] Friedrich Kirnbauer, Veronika Wilk, and Hermann Hofbauer. Performance improvement of dual fluidized bed gasifiers by temperature reduction: The behavior of tar species in the product gas. *Fuel*, 108(0):534 – 542, 2013.
- [138] F. Kirnbauer. *The impact of inorganic matter on the performance of dual fluidized bed gasification plants*. PhD thesis, Vienna University of Technology, 2013.

- [139] V. Wilk. *Extending the range of feedstock of the dual fluidized bed gasification process towards residues and waste*. PhD thesis, Vienna University of Technology, 2013.

- [140] S. Kern. *Gasification and Co-gasification of Coal, Biomass and Plastics in a Dual Fluidized Bed System*. PhD thesis, Vienna University of Technology, 2013.

Publikationsliste

Kitzler H., Pfeifer C., Hofbauer H., 2011, „Pressurized gasification of woody biomass - Variation of parameter“, *Fuel Processing Technology*, Vol.92, Issue 5, 908-914, doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.009.

Kitzler, H., Pfeifer C., Hofbauer H., „Combustion of Reeds in a 3 MW District Heating Plant“, *International Journal of Environment Science and Development*, Vol. 3, No. 4, pp. 407-411, June 2012, IACSIT Publishing, ISSN: 2010-0264.

Kitzler H., Pfeifer C., Hofbauer, H., 2012, „Gasification of different kinds of non woody biomass in a 100kW dual fluidized bed gasifier“, in: *Proceedings of the 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion (FBC)*, 3.-6. June 2012, Naples, Italy, pp. 760-766, ISBN978-88-89677-83-4.

Kitzler H., Pfeifer C., Hofbauer H., 2012, „Thermal Utilization of Reed in a 3 MW District Heating Plant“, at: *3rd International Conference on Environmental Science and Development*, 5-7 January, Hong Kong, China, in: *APCBEE Procedia*, Elsevier, ISSN: 2212-6708, pp 145-150.

Kitzler, H., Pfeifer, C., Hofbauer, H., 2011, „Gasification of Reed in a 100 kW Dual Fluidized Bed Steam Gasifier“, in: *Proceedings of the 19th European Biomass Conference*, 6-10 June, Berlin, Germany.

Publikationen als Co-Autor

Kirnbauer, F., Wilk, V., Kitzler, H., Kern, S., Hofbauer, H., 2012, „The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier“, *Fuel*, Vol. 95, pp. 553-562, May 2012, doi:10.1016/j.fuel.2011.10.066.

Schmid, J.C., Pröll, T., Kitzler, H., Pfeifer, C., Hofbauer, H., 2012, „Cold flow model investigations of the countercurrent flow of a dual circulating fluidized bed gasifier“, *Biomass Conversion and Biorefinery*, Vol. 2(3), April 2012, pp 229-244, doi:10.1007/s13399-012-0035-5.

Wilk, V., Kitzler, H., Koppatz, S., Pfeifer, C., Hofbauer, H., 2011, „Gasification of waste wood and bark in a dual fluidized bed steam gasifier“, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2011, Volume 1, Number 2, Pages 91-97.

Versuchsdaten

VERGASER

DATA:		Weichholz
fuel specification	[dd.mm.yyyy]	14.04.2011
mass flow (wb)	[kg/h]	20.00
fuel power	[kW]	97.0
gasification temperature	[°C]	849
combustion temperature	[°C]	910
product gas composition		
H2	[vol.-%]db	43.32
CO	[vol.-%]db	26.59
CO2	[vol.-%]db	17.20
CH4	[vol.-%]db	8.20
N2	[vol.-%]db	0.47
C2H4	[vol.-%]db	1.45
C2H6	[vol.-%]db	0.10
C3H8	[vol.-%]db	0.11
flue gas composition		
CO2	[vol.-%]db	13.9
O2	[vol.-%]db	3.1
CO	[ppm]db	202.4
analytics, measured discontinuous		
dust content	[g/Nm³]db	4.1
char content	[g/Nm³]db	15.7
tar content GC/MS	[g/Nm³]db	3.5
tar content GC/MS, raw gas	[g/Nm³]	2.3
tar content gravimetric	[g/Nm³]db	2.4
water content	[vol.-%]	34.8
NH3	[vol.-%]db	0.0506
NH3, raw gas	[vol.-%]	0.0390
H2S	[vol.-%]db	0.0016
H2S, raw gas	[vol.-%]	0.0010
HCl, raw gas	[vol.-%]db	0.0000
HCl, raw gas	[vol.-%]	0.0000
volume- and mass flows, ratios		
primary air to riser	[Nm³/h]	4.6
secondary air to riser	[Nm³/h]	45.9
steam mass flow to the gasifier	[kg/h]	15.3
oil mass flow to riser	[kg/h]	3.3
steam to carbon ratio	[kg/kg]	1.7
steam to carbon ratio	[mol/mol]	1.2
steam to fuel ratio	[kg/kgdb]	0.9

IPSE

Power and general parameter	
Fuel input excl. oil	[kW]
Fuel input incl. oil	[kW]
Fuel input of oil into riser	[kW]
Chemical power syngas	[kW], excl. tar
Carbon conversion (gasifier)	[%]
Carbon conversion (total)	[%]
Water conversion (gasifier)	[%]
Heating value syngas	[MJ/Nm³], db
Heating value syngas, raw	[MJ/Nm³]
Heating value syngas incl. tar	[MJ/Nm³], db
Heating value syngas incl. tar, raw	[MJ/Nm³]
Syngas volume flow	[Nm³/h]
Syngas volume flow	[Nm³/h], db
Syngas-fuel ratio	[Nm³/kgdaf]
Syngas-fuel ratio	[Nm³-db/kgdaf]
Mass- und energy flow	
Syngas and flue gas	
Temperature [°C]	252
Norm volume flow [Nm³/h]	38.6
Operat. volume flow [m³/h]	75.3
Gas mass flow [kg/h]	30.7
Water content [vol.-%]	39.7
Dust content excl. char [g/Nm³]db	3.6
Char content [g/Nm³]	17.0
Tar content [g/Nm³]	3.81
Total mass flow [kg/h]	31.2
Syngas after Gas cooler	
Temperature [°C]	923
Norm volume flow [Nm³/h]	64.2
Operat. volume flow [m³/h]	281.4
Gas mass flow [kg/h]	81.6
Water content [vol.-%]	19.5
Dust content excl. char [g/Nm³]db	0.0
Char content [g/Nm³]	---
Tar content [g/Nm³]	---
Total mass flow [kg/h]	81.6

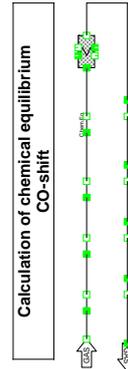
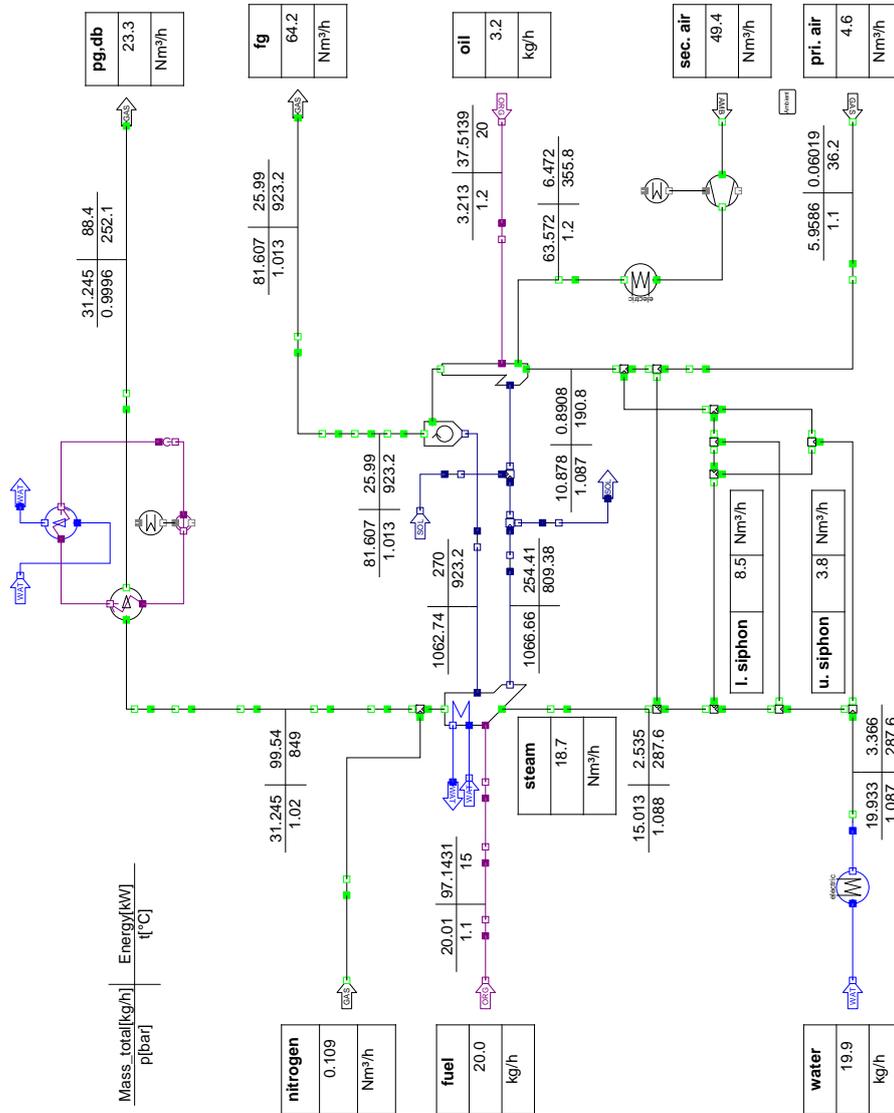
FUEL

Water content raw fuel	[wt.-%]	6.11
Ash content	[wt.-%], db	0.29
C - content	[wt.-%], db	50.23
H - content	[wt.-%], db	6.04
O - content	[wt.-%], db	43.38
N - content	[wt.-%], db	0.05
S - content	[wt.-%], db	0.005
Cl - content	[wt.-%], db	0.003
Content of volatiles	[wt.-%], db	72.5
LHV	[kJ/kg], raw	17123

General data	
Project:	Experiment:
	Weichholz

Process values / Mass and energy balance		
cycling rate	57	kg/kg
steam-/fuel ratio	0.9	kg/kg
carbon conversion	73	%
bed material flow to riser	1063	kg/h
fuel input	97.0	kW
LHV productgas, dry	12.3	MJ/Nm ³
LHV productgas	7.4	MJ/Nm ³

Product gas composition		
water content	39.7	vol.%, db
H ₂	46.44	vol.%, db
CO	26.20	vol.%, db
CO ₂	16.82	vol.%, db
CH ₄	8.34	vol.%, db
C ₂ H ₄	1.45	vol.%, db
C ₂ H ₆	0.10	vol.%, db
C ₃ H ₈	0.11	vol.%, db
N ₂	0.47	vol.%, db
tar (GC/MS)	2.3	g/Nm ³
NH ₃	506	ppm
H ₂ S	26	ppm



 TU Technische Universität Wien UNIVERSITY OF VIENNA TECHNOLOGY	 Zero Emission Technology	Process FlowSheet
		IPSEpro SimTech Version 4.0
		DUAL FLUIDISED BED GASIFIER
		100 kW PILOT RIG

IPSE_Auswertung_9_OPT (Bunker_unten) 07/12/13 19:22:23

VERGASER

DATA:	
fuel specification	leere Palmenfrüchte
date	[dd.mm.yyyy] 20.04.2011
mass flow (wb)	[kg/h] 19.75
fuel power	[kW] 76.3
gasification temperature	[°C] 769
combustion temperature	[°C] 820
product gas composition	
H2	[vol.-%]db 48.22
CO	[vol.-%]db 24.82
CO2	[vol.-%]db 16.95
CH4	[vol.-%]db 4.11
N2	[vol.-%]db 0.31
C2H4	[vol.-%]db 1.24
C2H6	[vol.-%]db 0.21
C3H8	[vol.-%]db 0.18
flue gas composition	
CO2	[vol.-%]db 14.3
O2	[vol.-%]db 0.4
CO	[ppm]db 6905.9
analytics, measured discontinuous	
dust content	[g/Nm³]db 11.8
char content	[g/Nm³]db 8.9
tar content GC/MS	[g/Nm³]db 2.5
tar content GC/MS, raw gas	[g/Nm³] 1.7
tar content gravimetric	[g/Nm³]db 1.4
water content	[vol.-%] 33.2
NH3	[vol.-%]db 0.9205
H2S	[vol.-%]db 0.6149
H2S, raw gas	[vol.-%]db 0.0366
H2S, raw gas	[vol.-%] 0.0244
HCl	[vol.-%]db 0.0043
HCl, raw gas	[vol.-%] 0.0028
volume- and mass flows, ratios	
primary air to riser	[Nm³/h] 7.1
secondary air to riser	[Nm³/h] 51.4
steam mass flow to the gasifier	[kg/h] 14.2
oil mass flow to riser	[kg/h] 4.4
steam to carbon ratio	[kg/kg] 2.4
steam to carbon ratio	[mol/mol] 1.6
steam to fuel ratio	[kg/kgdb] 1.1

IPSE

Power and general parameter	
Fuel input excl. oil	[kW] 76.3
Fuel input incl. oil	[kW] 128.1
Fuel input of oil into riser	[kW] 51.8
Chemical power syngas	[kW], excl. tar 75.9
Carbon conversion (gasifier)	[%] 89.4
Carbon conversion (total)	[%] >99
Water conversion (gasifier)	[%] 28.9
Heating value syngas	[MJ/Nm³], db 11.2
Heating value syngas, raw	[MJ/Nm³] 6.8
Heating value syngas incl. tar	[MJ/Nm³], db 11.3
Heating value syngas incl. tar, raw	[MJ/Nm³] 6.9
Syngas volume flow	[Nm³/h] 40.08
Syngas volume flow	[Nm³/h], db 24.4
Syngas-fuel ratio	[Nm³/kgdaf] 2.7
Syngas-fuel ratio	[Nm³db/kgdaf] 1.7
Mass- und energy flow	
Syngas and flue gas	
Temperature [°C]	263
Norm volume flow [Nm³/h]	40.1
Operat. volume flow [m³/h]	79.7
Gas mass flow [kg/h]	31.5
Water content [vol.-%]	39.2
Dust content excl. char [g/Nm³]db	19.5
Char content [g/Nm³]	13.7
Tar content [g/Nm³]	4.02
Total mass flow [kg/h]	32.4
Syngas after Gas cooler	
Temperature [°C]	263
Norm volume flow [Nm³/h]	40.1
Operat. volume flow [m³/h]	79.7
Gas mass flow [kg/h]	31.5
Water content [vol.-%]	39.2
Dust content excl. char [g/Nm³]db	19.5
Char content [g/Nm³]	13.7
Tar content [g/Nm³]	4.02
Total mass flow [kg/h]	32.4
Flue gas after riser	
Temperature [°C]	865
Norm volume flow [Nm³/h]	67.7
Operat. volume flow [m³/h]	282.2
Gas mass flow [kg/h]	85.1
Water content [vol.-%]	18.8
Dust content excl. char [g/Nm³]db	15.3
Char content [g/Nm³]	---
Tar content [g/Nm³]	----
Total mass flow [kg/h]	86.1

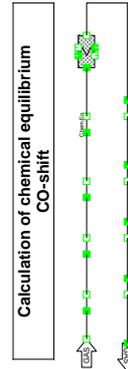
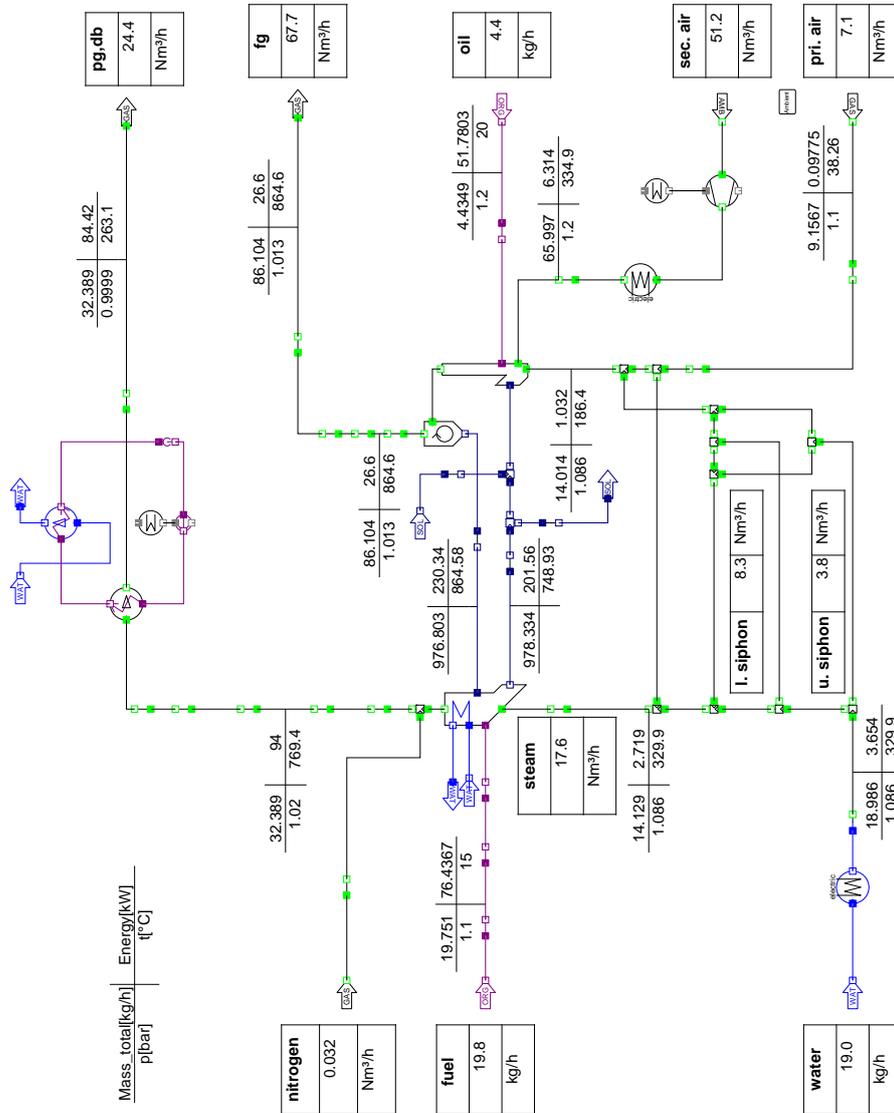
FUEL

Water content raw fuel	[wt.-%]	18.38
Ash content	[wt.-%], db	8.59
C - content	[wt.-%], db	46.39
H - content	[wt.-%], db	5.30
O - content	[wt.-%], db	37.78
N - content	[wt.-%], db	1.04
S - content	[wt.-%], db	0.12
Cl - content	[wt.-%], db	0.78
Content of volatiles	[wt.-%], db	70.72
LHV	[kJ/kg], raw	13908

General data	
Project:	Experiment:
	leere Palmfrüchte

Process values / Mass and energy balance	
cycling rate	61 kg/kg
steam-/fuel ratio	1.1 kg/kg
carbon conversion	89 %
bed material flow to riser	978 kg/h
fuel input	76.3 kW
LHV productgas, dry	11.2 MJ/Nm ³
LHV productgas	6.8 MJ/Nm ³

Product gas composition	
water content	39.2 vol.%, db
H ₂	49.82 vol.%, db
CO	25.49 vol.%, db
CO ₂	17.43 vol.%, db
CH ₄	4.10 vol.%, db
C ₂ H ₄	1.24 vol.%, db
C ₂ H ₆	0.21 vol.%, db
C ₃ H ₈	0.18 vol.%, db
N ₂	0.31 vol.%, db
tar (GC/MS)	2.4 g/Nm ³
NH ₃	7506 ppm
H ₂ S	555 ppm



 TU Technische Universität Wien UNIVERSITY OF VIENNA TECHNOLOGY	 Zero Emission Technology	Process Flow Sheet
		IPSEpro SimTech Version 4.0
		DUAL FLUIDISED BED GASIFIER
		100 kW PILOT RIG

IPSE_Auswertung_5 (Final_Report) 07/12/13 19:46:07

VERGASER

DATA:		SGCE
fuel specification		Palmenblätter
date	[dd.mm.yyyy]	08.06.2011
mass flow (wb)	[kg/h]	23.85
fuel power	[kW]	95.7
gasification temperature	[°C]	852
combustion temperature	[°C]	908
product gas composition		
H ₂	[vol.-%]db	46.18
CO	[vol.-%]db	22.91
CO ₂	[vol.-%]db	19.17
CH ₄	[vol.-%]db	8.33
N ₂	[vol.-%]db	0.57
C ₂ H ₄	[vol.-%]db	1.27
C ₂ H ₆	[vol.-%]db	0.07
C ₃ H ₈	[vol.-%]db	0.18
flue gas composition		
CO ₂	[vol.-%]db	6.0
O ₂	[vol.-%]db	12.5
CO	[ppm]db	734.3
analytics, measured discontinuous		
dust content	[g/Nm ³]db	24.7
char content	[g/Nm ³]db	28.1
tar content GC/MS	[g/Nm ³]db	2.2
tar content GC/MS, raw gas	[g/Nm ³]	1.2
tar content gravimetric	[g/Nm ³]db	2.0
water content	[vol.-%]	45.9
NH ₃	[vol.-%]db	1.1389
NH ₃ , raw gas	[vol.-%]	0.6159
H ₂ S	[vol.-%]db	0.0367
H ₂ S, raw gas	[vol.-%]	0.0199
HCl	[vol.-%]db	0.0000
HCl, raw gas	[vol.-%]	0.0000
volume- and mass flows, ratios		
primary air to riser	[Nm ³ /h]	5.0
secondary air to riser	[Nm ³ /h]	50.8
steam mass flow to the gasifier	[kg/h]	16.8
oil mass flow to riser	[kg/h]	2.9
steam to carbon ratio	[kg/kg]	2.2
steam to carbon ratio	[mol/mol]	1.5
steam to fuel ratio	[kg/kgdb]	1.1

IPSE

Power and general parameter		OP1
Fuel input excl. oil	[kW]	94.4
Fuel input incl. oil	[kW]	128.4
Fuel input of oil into riser	[kW]	34.0
Chemical power syngas	[kW], excl. tar	74.3
Carbon conversion (gasifier)	[%]	68.8
Carbon conversion (total)	[%]	>99
Water conversion (gasifier)	[%]	25.7
Heating value syngas	[MJ/Nm ³], db	12.0
Heating value syngas, raw	[MJ/Nm ³]	6.4
Heating value syngas incl. tar	[MJ/Nm ³], db	12.0
Heating value syngas incl. tar, raw	[MJ/Nm ³]	6.5
Syngas volume flow	[Nm ³ /h]	41.69
Syngas volume flow	[Nm ³ /h], db	22.3
Syngas-fuel ratio	[Nm ³ /kgdaf]	2.3
Syngas-fuel ratio	[Nm ³ db/kgdaf]	1.2
Mass- und energy flow		
Syngas and flue gas		Flue gas after riser
Temperature [°C]	261	918
Norm volume flow [Nm ³ /h]	41.7	67.0
Operat. volume flow [m ³ /h]	82.6	292.3
Gas mass flow [kg/h]	33.5	85.0
Water content [vol.-%]	46.4	19.4
Dust content excl. char [g/Nm ³]db	25.1	16.0
Char content [g/Nm ³], db	28.3	---
Tar content [g/Nm ³], db	2.24	---
Total mass flow [kg/h]	34.8	85.9

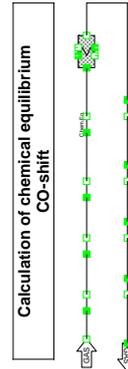
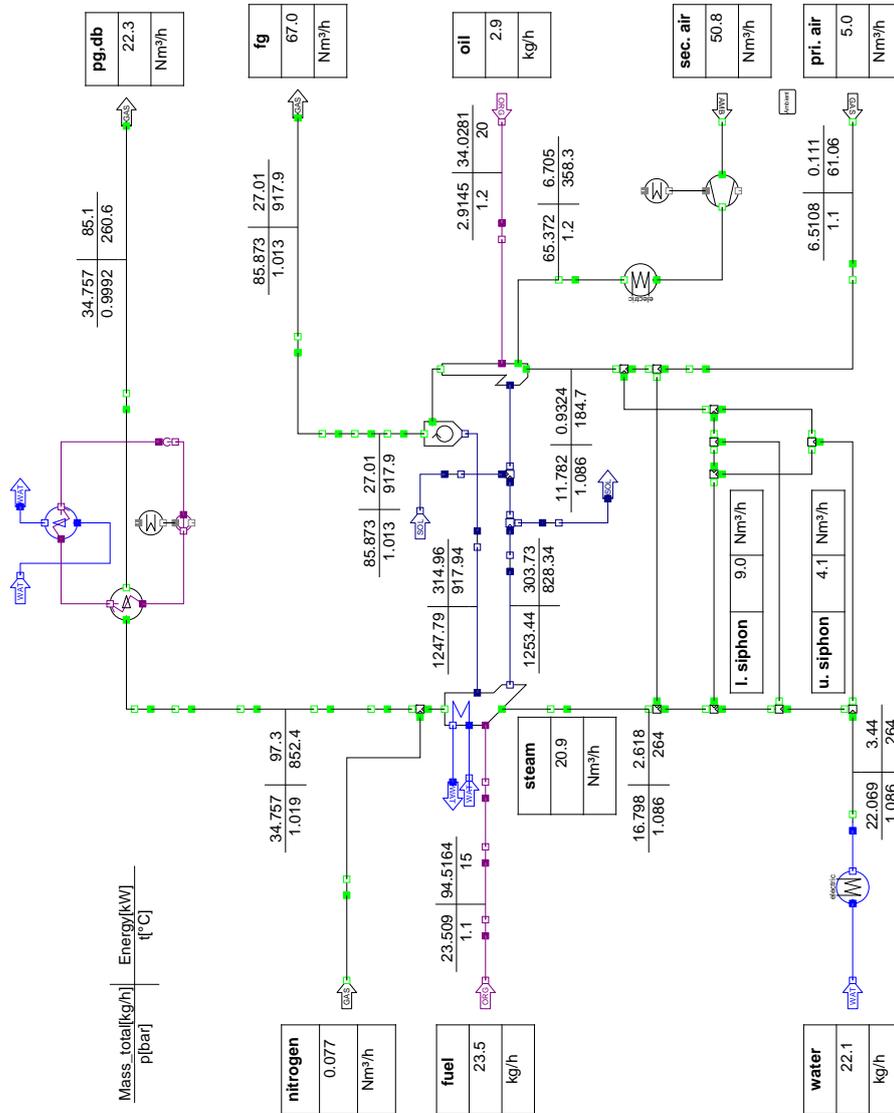
FUEL

Water content raw fuel	[wt.-%]	17.52
Ash content	[wt.-%], db	6.53
C - content	[wt.-%], db	48.47
H - content	[wt.-%], db	5.06
O - content	[wt.-%], db	38.30
N - content	[wt.-%], db	1.14
S - content	[wt.-%], db	0.09
Cl - content	[wt.-%], db	0.42
Content of volatiles	[wt.-%], db	72.14
LHV	[kJ/kg], raw	14450

General data	
Project:	Experiment:
	Palmenblätter

Process values / Mass and energy balance	
cycling rate	65 kg/kg
steam-/fuel ratio	1.1 kg/kg
carbon conversion	69 %
bed material flow to riser	1248 kg/h
fuel input	94.4 kW
LHV productgas, dry	12.0 MJ/Nm³
LHV productgas	6.4 MJ/Nm³

Product gas composition	
water content	46.4 vol.%, db
H2	46.11 vol.%, db
CO	22.89 vol.%, db
CO2	19.17 vol.%, db
CH4	8.32 vol.%, db
C2H4	1.27 vol.%, db
C2H6	0.07 vol.%, db
C3H8	0.18 vol.%, db
N2	0.57 vol.%, db
tar (GC/MS)	1.2 g/Nm³
NH3	11388 ppm
H2S	522 ppm



 TU Technische Universität Wien VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY	 Zero Emission Technology	Process FlowSheet
		IPSEpro SimTech Version 4.0
		DUAL FLUIDISED BED GASIFIER
		100 kW PILOT RIG

IPSE_Auswertung_12_OP1 (Palm Fronts) 07/12/13 19:48:50

VERGASER

DATA:		Zuckerrohrbagasse
fuel specification		
date	[dd.mm.yyyy]	31.05.2011
mass flow (wb)	[kg/h]	23.51
fuel power	[kW]	89.6
gasification temperature	[°C]	852
combustion temperature	[°C]	917
product gas composition		
H2	[vol.-%]db	37.97
CO	[vol.-%]db	25.94
CO2	[vol.-%]db	19.33
CH4	[vol.-%]db	9.86
N2	[vol.-%]db	0.70
C2H4	[vol.-%]db	2.50
C2H6	[vol.-%]db	0.13
C3H8	[vol.-%]db	0.19
flue gas composition		
CO2	[vol.-%]db	13.8
O2	[vol.-%]db	3.2
CO	[ppm]db	419.1
analytics, measured discontinuous		
dust content	[g/Nm³]db	23.1
char content	[g/Nm³]db	27.9
tar content GC/MS	[g/Nm³]db	4.8
tar content GC/MS, raw gas	[g/Nm³]	2.7
tar content gravimetric	[g/Nm³]db	1.6
water content	[vol.-%]db	43.6
NH3	[vol.-%]db	0.2850
NH3, raw gas	[vol.-%]	0.1608
H2S	[vol.-%]db	0.0112
H2S, raw gas	[vol.-%]	0.0063
HCl	[vol.-%]db	0.0000
HCl, raw gas	[vol.-%]	0.0000
volume- and mass flows, ratios		
primary air to riser	[Nm³/h]	4.6
secondary air to riser	[Nm³/h]	50.4
steam mass flow to the gasifier	[kg/h]	14.6
oil mass flow to riser	[kg/h]	3.1
steam to carbon ratio	[kg/kg]	2.2
steam to carbon ratio	[mol/mol]	1.4
steam to fuel ratio	[kg/kgdb]	1.0

IPSE

Power and general parameter		
Fuel input excl. oil	[kW]	89.7
Fuel input incl. oil	[kW]	126.6
Fuel input of oil into riser	[kW]	36.9
Chemical power syngas	[kW], excl. tar	68.8
Carbon conversion (gasifier)	[%]	73.7
Carbon conversion (total)	[%]	>99
Water conversion (gasifier)	[kg/kg dry Fuel]	0.090
Heating value syngas	[MJ/Nm³], db	12.9
Heating value syngas, raw	[MJ/Nm³]	6.1
Heating value syngas incl. tar	[MJ/Nm³], db	13.0
Heating value syngas incl. tar, raw	[MJ/Nm³]	6.2
Syngas volume flow	[Nm³/h]	40.72
Syngas volume flow	[Nm³/h], db	19.2
Syngas-fuel ratio	[Nm³/kgdaf]	2.3
Syngas-fuel ratio	[Nm³db/kgdaf]	1.1
Mass- und energy flow		
Syngas and flue gas		Flue gas after riser
Temperature [°C]	264	926
Norm volume flow [Nm³/h]	40.7	63.4
Operat. volume flow [m³/h]	81.6	278.5
Gas mass flow [kg/h]	34.2	80.3
Water content [vol.-%]	52.9	18.3
Dust content excl. char [g/Nm³]db	27.6	14.2
Char content [g/Nm³]	33.3	---
Tar content [g/Nm³]	5.76	---
Total mass flow [kg/h]	35.5	81.0

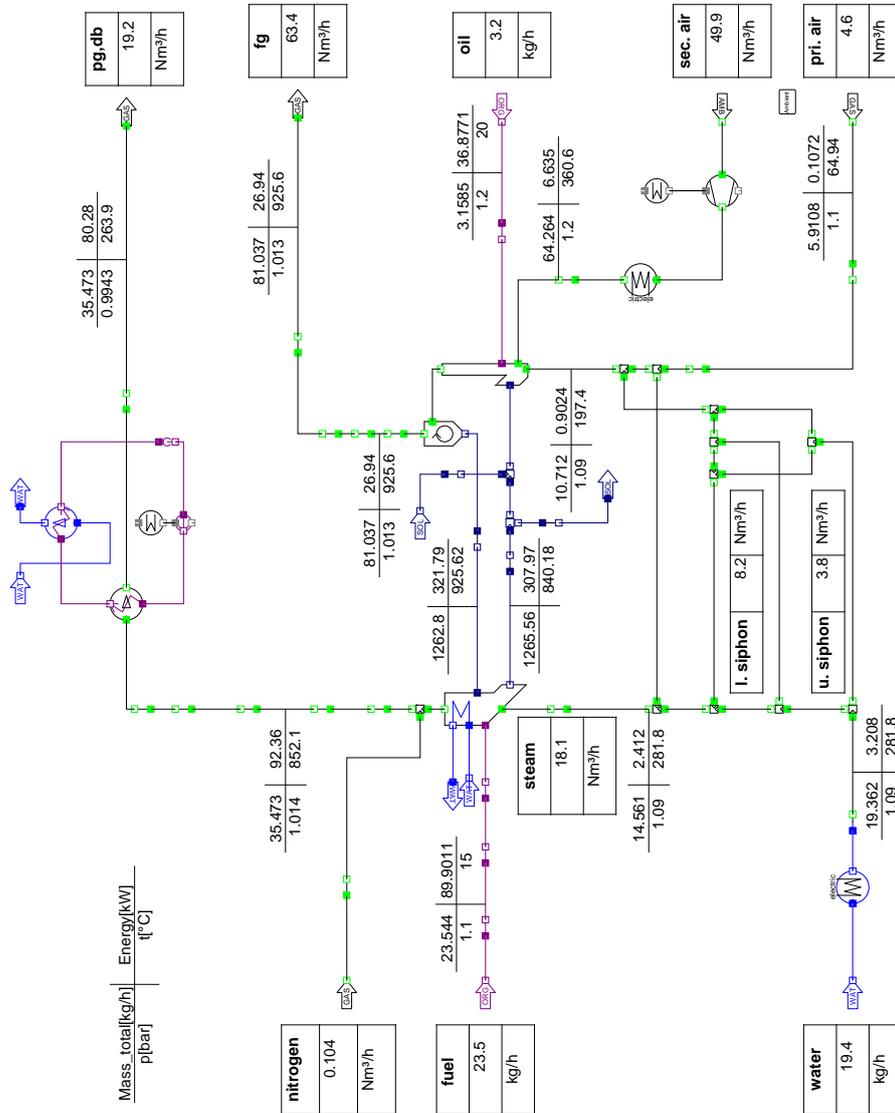
FUEL

Water content raw fuel	[wt.-%]	19.00
Ash content	[wt.-%], db	5.89
C - content	[wt.-%], db	46.18
H - content	[wt.-%], db	5.55
O - content	[wt.-%], db	41.95
N - content	[wt.-%], db	0.38
S - content	[wt.-%], db	0.03
Cl - content	[wt.-%], db	0.02
Content of volatiles	[wt.-%], db	81.59
LHV	[kJ/kg], raw	13722

General data	
Project:	Experiment:
	Zuckerrohrbagasse

Process values / Mass and energy balance		
cycling rate	66	kg/kg
steam-/fuel ratio	1.0	kg/kg
carbon conversion	74	%
bed material flow to riser	1263	kg/h
fuel input	89.7	kW
LHV productgas, dry	12.9	MJ/Nm ³
LHV productgas	6.1	MJ/Nm ³

Product gas composition		
water content	52.9	vol.%, db
H ₂	39.70	vol.%, db
CO	26.54	vol.%, db
CO ₂	20.02	vol.%, db
CH ₄	9.80	vol.%, db
C ₂ H ₄	2.49	vol.%, db
C ₂ H ₆	0.13	vol.%, db
C ₃ H ₈	0.19	vol.%, db
N ₂	0.70	vol.%, db
tar (GC/MS)	2.7	g/Nm ³
NH ₃	2851	ppm
H ₂ S	208	ppm



 TU Technische Universität Wien UNIVERSITY OF VIENNA TECHNOLOGY	 Zero Emission Technology	Process FlowSheet
		IPSEpro SimTech Version 4.0
		DUAL FLUIDISED BED GASIFIER
		100 kW PILOT RIG

Calculation of chemical equilibrium CO-shift	

IPSE_Auswertung_10_OP1 (Bagasse) 07/12/13 19:58:47

VERGASER

DATA:		Zuckerrohrhreste
fuel specification	[dd.mm.yyyy]	05.05.2011
mass flow (wb)	[kg/h]	23.88
fuel power	[kW]	97.1
gasification temperature	[°C]	849
combustion temperature	[°C]	916
product gas composition		
H2	[vol.-%]db	45.33
CO	[vol.-%]db	24.68
CO2	[vol.-%]db	16.51
CH4	[vol.-%]db	6.60
N2	[vol.-%]db	2.05
C2H4	[vol.-%]db	1.07
C2H6	[vol.-%]db	0.07
C3H8	[vol.-%]db	0.17
flue gas composition		
CO2	[vol.-%]db	14.5
O2	[vol.-%]db	2.9
CO	[ppm]db	249.3
analytics, measured discontinuous		
dust content	[g/Nm³]db	19.4
char content	[g/Nm³]db	25.2
tar content GC/MS	[g/Nm³]db	1.7
tar content GC/MS, raw gas	[g/Nm³]	1.0
tar content gravimetric	[g/Nm³]db	2.0
water content	[vol.-%]	38.0
NH3	[vol.-%]db	0.7357
NH3, raw gas	[vol.-%]	0.4560
H2S	[vol.-%]db	0.0319
H2S, raw gas	[vol.-%]	0.0198
HCl	[vol.-%]db	0.0104
HCl, raw gas	[vol.-%]	0.0064
volume- and mass flows, ratios		
primary air to riser	[Nm³/h]	4.6
secondary air to riser	[Nm³/h]	50.3
steam mass flow to the gasifier	[kg/h]	14.0
oil mass flow to riser	[kg/h]	3.2
steam to carbon ratio	[kg/kg]	1.9
steam to carbon ratio	[mol/mol]	1.3
steam to fuel ratio	[kg/kgdb]	0.9

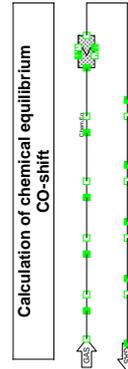
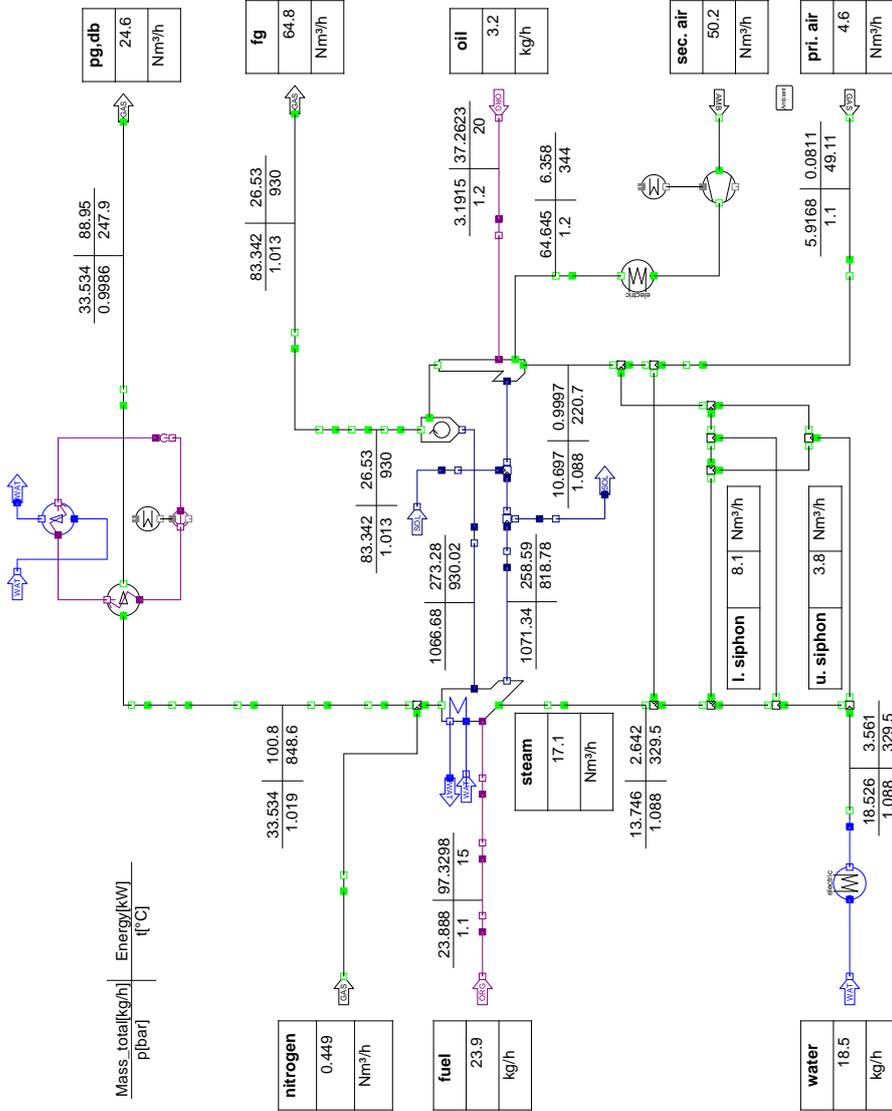
IPSE

Power and general parameter		[kW]	97.2
Fuel input excl. oil	[kW]	134.4	
Fuel input incl. oil	[kW]	37.3	
Fuel input of oil into riser	[kW]	78.6	
Chemical power syngas	[kW], excl. tar	71.2	
Carbon conversion (gasifier)	[%]	>99	
Carbon conversion (total)	[%]	25.7	
Water conversion (gasifier)	[%]	11.5	
Heating value syngas	[MJ/Nm³], db	6.9	
Heating value syngas, raw	[MJ/Nm³]	11.6	
Heating value syngas incl. tar	[MJ/Nm³], db	7.0	
Heating value syngas incl. tar, raw	[MJ/Nm³]	40.78	
Syngas volume flow	[Nm³/h]	24.6	
Syngas volume flow	[Nm³/h], db	2.2	
Syngas-fuel ratio	[Nm³/kgdaf]	1.3	
Syngas-fuel ratio	[Nm³-db/kgdaf]		
Mass- und energy flow			
Syngas and flue gas		Syngas after Gas cooler	Flue gas after riser
Temperature [°C]	248	930	
Norm volume flow [Nm³/h]	40.8	64.8	
Operat. volume flow [m³/h]	78.9	285.7	
Gas mass flow [kg/h]	32.4	82.5	
Water content [vol.-%]	39.8	19.1	
Dust content excl. char [g/Nm³]db	20.0	13.1	
Char content [g/Nm³]	25.9	---	
Tar content [g/Nm³]	1.74	---	
Total mass flow [kg/h]	33.5	83.3	
FUEL			
Water content raw fuel	[wt.-%]	15.85	
Ash content	[wt.-%], db	5.94	
C - content	[wt.-%], db	47.02	
H - content	[wt.-%], db	5.47	
O - content	[wt.-%], db	40.12	
N - content	[wt.-%], db	0.92	
S - content	[wt.-%], db	0.07	
Cl - content	[wt.-%], db	0.46	
Content of volatiles	[wt.-%], db	74.57	
LHV	[kJ/kg], raw	14645	

General data	
Project:	Experiment:
	Zuckerrohrreste

Process values / Mass and energy balance		
cycling rate	53	kg/kg
steam-/fuel ratio	0.9	kg/kg
carbon conversion	71	%
bed material flow to riser	1067	kg/h
fuel input	97.2	kW
LHV productgas, dry	11.5	MJ/Nm ³
LHV productgas	6.9	MJ/Nm ³

Product gas composition		
water content	39.8	vol.%, db
H ₂	47.04	vol.%, db
CO	24.87	vol.%, db
CO ₂	16.60	vol.%, db
CH ₄	6.61	vol.%, db
C ₂ H ₄	1.07	vol.%, db
C ₂ H ₆	0.07	vol.%, db
C ₃ H ₈	0.17	vol.%, db
N ₂	2.05	vol.%, db
tar (GC/MS)	1.0	g/Nm ³
NH ₃	7369	ppm
H ₂ S	398	ppm



 TU Technische Universität Wien UNIVERSITY OF VIENNA TECHNOLOGY	 Zero Emission Technology	Process Flow Sheet
		IPSEpro SimTech Version 4.0
		DUAL FLUIDISED BED GASIFIER
		100 kW PILOT RIG

IPSE_Auswertung_7 (mixture).07/12/13.20.02.54

VERGASER

DATA:		
fuel specification	Schiff	
date	[dd.mm.yyyy]	14.10.2010
mass flow (wb)	[kg/h]	23.00
fuel power	[kW]	100.2
gasification temperature	[°C]	856
combustion temperature	[°C]	881
product gas composition		
H2	[vol.-%]db	33.82
CO	[vol.-%]db	28.87
CO2	[vol.-%]db	19.52
CH4	[vol.-%]db	12.51
N2	[vol.-%]db	0.44
C2H4	[vol.-%]db	3.08
C2H6	[vol.-%]db	0.13
C3H8	[vol.-%]db	0.29
flue gas composition		
CO2	[vol.-%]db	11.5
O2	[vol.-%]db	4.1
CO	[ppm]db	5.5
analytics, measured discontinuous		
dust content	[g/Nm³]db	97.4
char content	[g/Nm³]db	46.5
tar content GC/MS	[g/Nm³]db	6.8
tar content GC/MS, raw gas	[g/Nm³]	3.6
tar content gravimetric	[g/Nm³]db	4.4
water content	[vol.-%]	46.5
NH3	[vol.-%]db	0.7108
NH3, raw gas	[vol.-%]	0.3800
H2S	[vol.-%]db	0.0611
H2S, raw gas	[vol.-%]	0.0327
HCl	[vol.-%]db	0.0053
HCl, raw gas	[vol.-%]	0.0028
volume- and mass flows, ratios		
primary air to riser	[Nm³/h]	3.2
secondary air to riser	[Nm³/h]	49.6
steam mass flow to the gasifier	[kg/h]	13.2
oil mass flow to riser	[kg/h]	2.4
steam to carbon ratio	[kg/kg]	1.54
steam to carbon ratio	[mol/mol]	1.0
steam to fuel ratio	[kg/kgdb]	0.77

IP SE

Power and general parameter		
Fuel input excl. oil	[kW]	99.9
Fuel input incl. oil	[kW]	128.1
Fuel input of oil into riser	[kW]	28.2
Chemical power syngas	[kW], excl. tar	72.9
Carbon conversion (gasifier)	[%]	71.6
Carbon conversion (total)	[%]	92.5
Water conversion (gasifier)	[kg/kg dry Fuel]	11.0
Heating value syngas	[MJ/Nm³], db	13.8
Heating value syngas, raw	[MJ/Nm³]	7.1
Heating value syngas incl. tar	[MJ/Nm³], db	13.9
Heating value syngas incl. tar, raw	[MJ/Nm³]	7.2
Syngas volume flow	[Nm³/h]	36.94
Syngas volume flow, dry	[Nm³/h], db	19.0
Syngas-fuel ratio	[Nm³/kgdaf]	1.9
Syngas-fuel ratio	[Nm³-db/kgdaf]	1.0
Mass- und energy flow		
Syngas and flue gas		
Temperature [°C]	288	876
Norm volume flow [Nm³/h]	36.9	65.4
Operat. volume flow [m³/h]	76.7	275.0
Gas mass flow [kg/h]	31.9	82.5
Water content [vol.-%]	48.6	18.7
Dust content excl. char [g/Nm³]db	119.2	0.0
Char content [g/Nm³], db	46.4	---
Tar content [g/Nm³], db	7.01	---
Total mass flow [kg/h]	35.2	82.5
Syngas after Gas cooler		
Flue gas after riser		

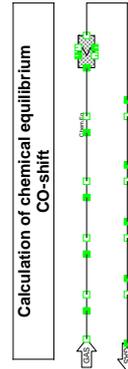
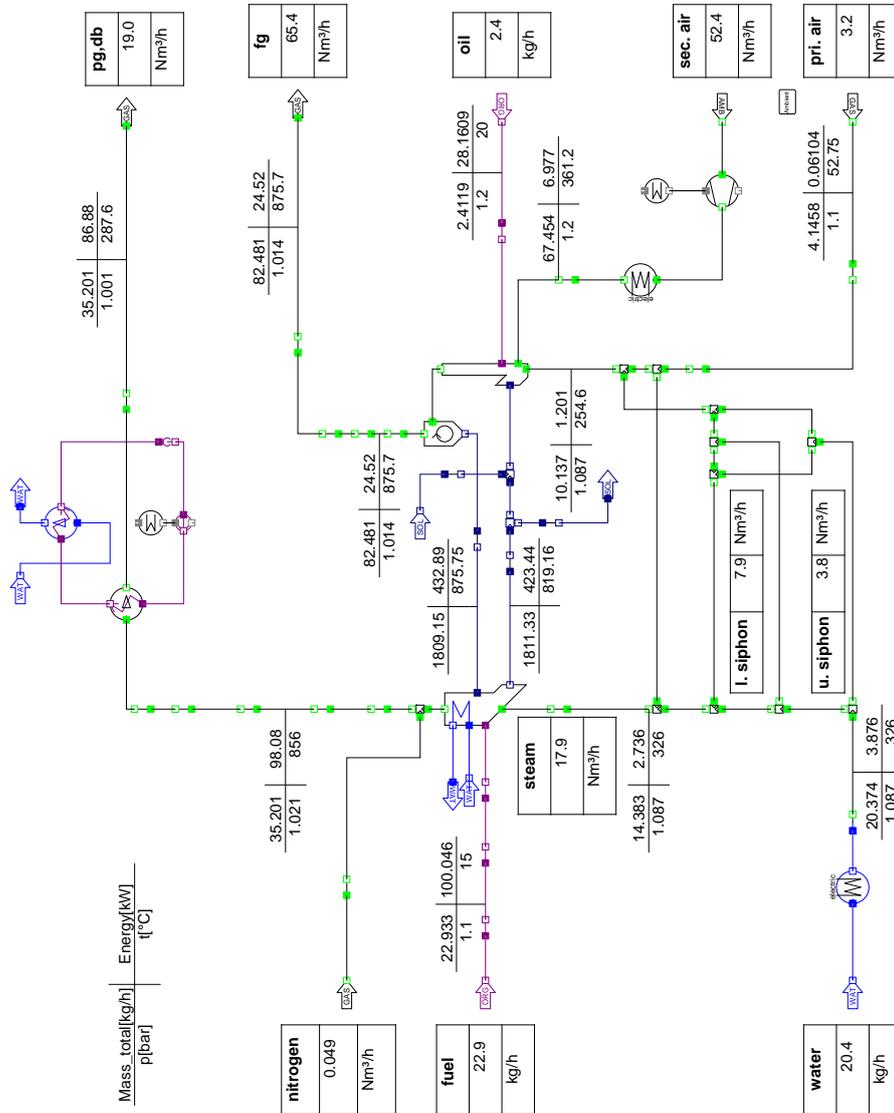
FUEL

Water content raw fuel	[wt.-%]	7.95
Ash content	[wt.-%], db	9.30
C - content	[wt.-%], db	46.08
H - content	[wt.-%], db	5.17
O - content	[wt.-%], db	38.65
N - content	[wt.-%], db	0.60
S - content	[wt.-%], db	0.10
Cl - content	[wt.-%], db	0.10
Content of volatiles	[wt.-%], db	75.44
LHV	[kJ/kg], raw	15686

General data	
Project:	Experiment:
	Schilf

Process values / Mass and energy balance		
cycling rate	86	kg/kg
steam-/fuel ratio	0.8	kg/kg
carbon conversion	72	%
bed material flow to riser	1809	kg/h
fuel input	98.9	kW
LHV productgas, dry	13.8	MJ/Nm ³
LHV productgas	7.1	MJ/Nm ³

Product gas composition		
water content	48.6	vol.%, db
H ₂	35.23	vol.%, db
CO	28.07	vol.%, db
CO ₂	20.14	vol.%, db
CH ₄	11.86	vol.%, db
C ₂ H ₄	2.97	vol.%, db
C ₂ H ₆	0.13	vol.%, db
C ₃ H ₈	0.29	vol.%, db
N ₂	0.44	vol.%, db
tar (GC/MS)	3.6	g/Nm ³
NH ₃	7112	ppm
H ₂ S	776	ppm



 TU Technische Universität Wien UNIVERSITY OF VIENNA TECHNOLOGY	 Zero Emission Technology	Process FlowSheet
		IPSEpro SimTech Version 4.0
		DUAL FLUIDISED BED GASIFIER
		100 kW PILOT RIG

IPSE_Auswertung_2 (CP1) 07/12/13 20:04:12

VERGASER

DATA:		
fuel specification	Weizenkleie	
date	[dd.mm.yyyy]	31.01.2012
mass flow (wb)	[kg/h]	22.58
fuel power	[kW]	100.0
gasification temperature	[°C]	849
combustion temperature	[°C]	907
product gas composition		
H2	[vol.-%] _{1,db}	46.98
CO	[vol.-%] _{1,db}	25.62
CO2	[vol.-%] _{1,db}	15.69
CH4	[vol.-%] _{1,db}	6.76
N2	[vol.-%] _{1,db}	0.17
C2H4	[vol.-%] _{1,db}	1.29
C2H6	[vol.-%] _{1,db}	0.12
C3H8	[vol.-%] _{1,db}	0.00
flue gas composition		
CO2	[vol.-%] _{1,db}	13.8
O2	[vol.-%] _{1,db}	3.0
CO	[ppm] _{1,db}	50.2
analytics, measured discontinuous		
dust content	[g/Nm ³] _{1,db}	43.0
char content	[g/Nm ³] _{1,db}	27.8
tar content GC/MS	[g/Nm ³] _{1,db}	3.3
tar content GC/MS, raw gas	[g/Nm ³]	2.0
tar content gravimetric	[g/Nm ³] _{1,db}	1.2
water content	[vol.-%]	38.3
NH3	[vol.-%] _{1,db}	3.5000
NH3, raw gas	[vol.-%]	2.1611
H2S	[vol.-%] _{1,db}	0.1020
H2S, raw gas	[vol.-%]	0.0630
HCl	[vol.-%] _{1,db}	0.0000
HCl, raw gas	[vol.-%]	0.0000
volume- and mass flows, ratios		
primary air to riser	[Nm ³ /h]	5.0
secondary air to riser	[Nm ³ /h]	50.0
steam mass flow to the gasifier	[kg/h]	14.8
oil mass flow to riser	[kg/h]	3.6
steam to carbon ratio	[kg/kg]	1.7
steam to carbon ratio	[mol/mol]	1.2
steam to fuel ratio	[kg/kgdb]	0.8

IPSE

Power and general parameter	
Fuel input excl. oil	[kW]
Fuel input incl. oil	[kW]
Fuel input of oil into riser	[kW]
Chemical power syngas	[kW], excl. tar
Carbon conversion (gasifier)	[%]
Carbon conversion (total)	[%]
Water conversion (gasifier)	[%]
Heating value syngas	[MJ/Nm ³], db
Heating value syngas, raw	[MJ/Nm ³]
Heating value syngas incl. tar	[MJ/Nm ³], db
Heating value syngas incl. tar, raw	[MJ/Nm ³]
Syngas volume flow	[Nm ³ /h]
Syngas volume flow	[Nm ³ /h], db
Syngas-fuel ratio	[Nm ³ /kgdaf]
Syngas-fuel ratio	[Nm ³ db/kgdaf]
Mass- und energy flow	
Syngas and flue gas	
Temperature [°C]	259
Norm volume flow [Nm ³ /h]	41.1
Operat. volume flow [m ³ /h]	81.3
Gas mass flow [kg/h]	32.5
Water content [vol.-%]	35.3
Dust content excl. char [g/Nm ³ db]	41.0
Char content [g/Nm ³], db	26.6
Tar content [g/Nm ³], db	3.11
Total mass flow [kg/h]	34.4
Syngas after Gas cooler	
Temperature [°C]	259
Norm volume flow [Nm ³ /h]	41.1
Operat. volume flow [m ³ /h]	81.3
Gas mass flow [kg/h]	32.5
Water content [vol.-%]	35.3
Dust content excl. char [g/Nm ³ db]	41.0
Char content [g/Nm ³], db	26.6
Tar content [g/Nm ³], db	3.11
Total mass flow [kg/h]	34.4
Flue gas after riser	
Temperature [°C]	897
Norm volume flow [Nm ³ /h]	66.5
Operat. volume flow [m ³ /h]	285.0
Gas mass flow [kg/h]	84.0
Water content [vol.-%]	18.9
Dust content excl. char [g/Nm ³ db]	19.9
Char content [g/Nm ³], db	---
Tar content [g/Nm ³], db	---
Total mass flow [kg/h]	85.1

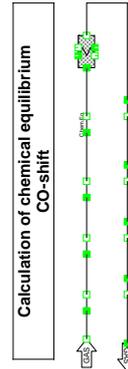
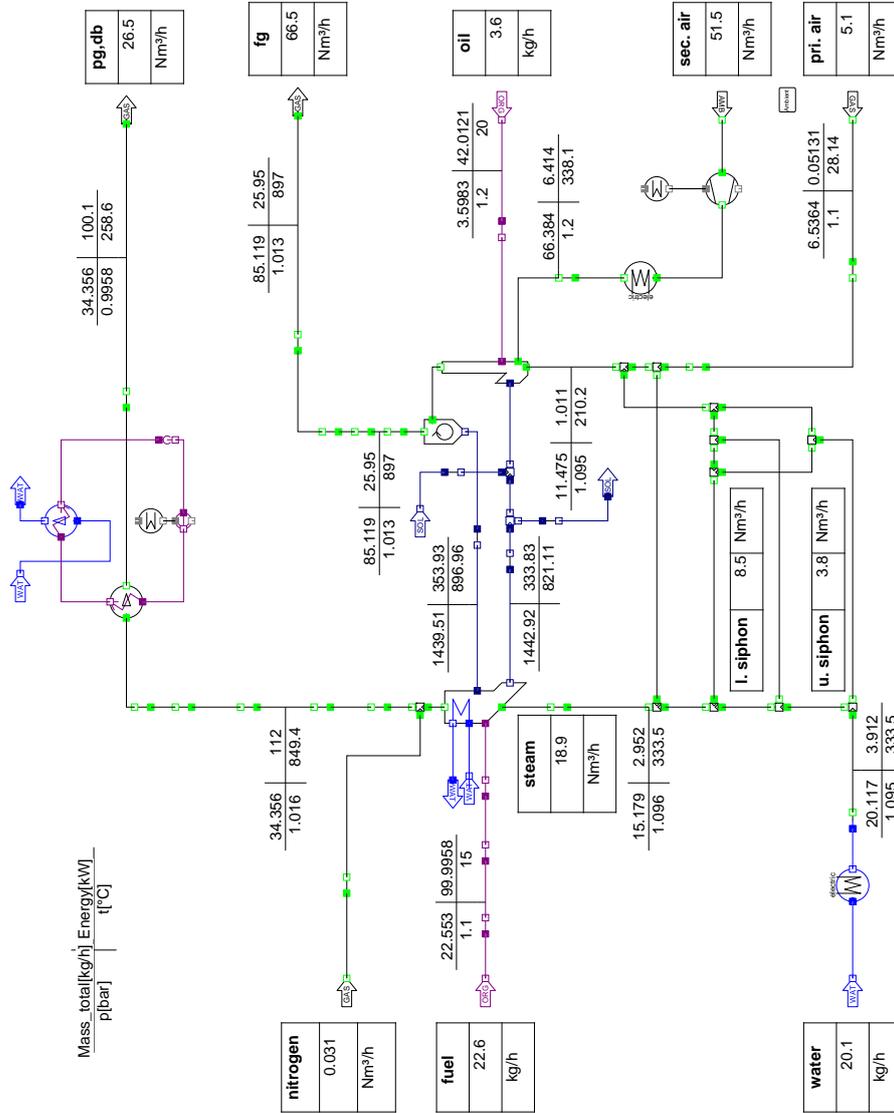
FUEL

Water content raw fuel	[wt.-%]	7.15
Ash content	[wt.-%], db	9.13
C - content	[wt.-%], db	45.07
H - content	[wt.-%], db	5.55
O - content	[wt.-%], db	37.17
N - content	[wt.-%], db	2.85
S - content	[wt.-%], db	0.19
Cl - content	[wt.-%], db	0.04
Content of volatiles	[wt.-%], db	76.76
LHV	[kJ/kg], raw	15943

General data	
Project:	Experiment:
	Kleieversuch

Process values / Mass and energy balance	
cycling rate	69 kg/kg
steam-fuel ratio	0.8 kg/kg
carbon conversion	79 %
bed material flow to riser	1440 kg/h
fuel input	99.9 kW
LHV productgas, dry	12.0 MJ/Nm ³
LHV productgas	7.8 MJ/Nm ³

Product gas composition	
water content	35.3 vol.%
H ₂	45.54 vol.%, db
CO	26.41 vol.%, db
CO ₂	16.14 vol.%, db
CH ₄	6.74 vol.%, db
C ₂ H ₄	1.29 vol.%, db
C ₂ H ₆	0.12 vol.%, db
C ₃ H ₈	-0.00 vol.%, db
N ₂	0.17 vol.%, db
tar (GC/MS)	2.0 g/Nm ³
NH ₃	34880 ppm
H ₂ S	551 ppm



 TU Technische Universität Wien UNIVERSITY OF VIENNA TECHNOLOGY	 Zero Emission Technology	Process Flow Sheet
		IPSEpro SimTech Version 4.0
		DUAL FLUIDISED BED GASIFIER
		100 kW PILOT RIG

Kleie_IPSE_OP1 (OP2, 860°C) (08/21/13 19:04:55)

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE ANGABEN

Dipl. Ing. Hannes Kitzler



Waldstraße 21/6
4860 Lenzing
+43 699 18225772
hannes.kitzler@tuwien.ac.at
04. Nov 1982 in Vöcklabruck
ledig

KURZPROFIL

Dipl.-Ing. der Verfahrenstechnik
Schwerpunkt Chemieingenieurwesen
HTL für chemische Betriebstechnik

STUDIUM

- | | |
|-------------------|--|
| 10/2009 – heute | Technische Universität Wien
Doktorstudium der Verfahrenstechnik
Thema der Doktorarbeit: Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung von biogenen, ascheintensiven Brenn- und Reststoffen – Einfluss der Asche auf den Prozess |
| 10/2003 - 10/2009 | Technische Universität Wien
Diplomstudium der Verfahrenstechnik
Schwerpunkt: Chemieingenieurwesen
Thema der Diplomarbeit: Parametervariation an einer druckaufgeladenen Wirbelschichtvergasungsanlage |

PRÄSENZDIENST

- | | |
|------------------|--|
| 10/2002 – 5/2003 | Gefreiter beim österreichischen Bundesheer, Kirchdorf a.d. Krems |
|------------------|--|

SCHULE UND AUSBILDUNG

- | | |
|-----------------|--|
| 9/1997 - 7/2002 | HTL für chemische Betriebstechnik
Abschluss: Matura mit Diplomarbeit
Thema: Korrosionsschutz in einer Stranggußanlage (VOEST-Linz) |
|-----------------|--|

9/1993 - 7/1997 Musikhauptschule Vöcklamarkt
Instrument: Klavier

9/1989 – 7/1993 Volksschule Vöcklamarkt

FERIALPRAKTIKEN

8/1999 Lenzing AG, Metallanalytisches Labor

9/2000 Domico, Dach-, Wand- und Fassadensysteme Ges.m.b.H. & Co. KG
Anti-Kondensat Beschichtung

FERIALARBEITEN

2001/2003/2004/
2005/2006/2007/
2008 Lenzing AG, Lyocell-, (Tencell-) Pilotanlage, 2.Anlagenfahrer
Anlagenbedienung, Wartungsarbeiten

2002/2003 DOMICO, Dach-, Wand- und Fassadensysteme Ges.m.b.H.&Co.KG
Anlagenbetreuung, Metallbearbeitung

BESONDERE KENNNTNISSE

IT-Kenntnisse: Sehr gut
MS Office-Paket Sehr gut
Zusätzliche Kenntnisse in: LaTeX, LabView, IPSE-Pro

Fremdsprachen:
Englisch: Gut in Sprache und Schrift

Wien, am 26. August 2013