

EF-Archiv
Nr. 195 256



Bundesamt für Energie
Office fédéral de l'énergie
Ufficio federale dell'energia
Uffizi federal d'energia

Programm Biomasse

Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung

Zwischenbericht Phase 1: Literaturrecherche und weiteres Vorgehen

ausgearbeitet durch

Philipp Morf
Thomas Nussbaumer

Laboratorium für Thermodynamik in neuen Technologien
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

im Auftrag des
Bundesamtes für Energie

Zum Inhalt

Teere und Partikel aus Holzvergasern können eine wirtschaftliche Nutzung des Gases in Verbrennungskraftmaschinen erschweren oder verunmöglichen. Im Rahmen des vorliegenden Projekts sollen die Bildung von Teeren untersucht und die wichtigsten Einflussgrössen zu ihrer Vermeidung aufgezeigt werden. In einem ersten Schritt wurden dazu der Kenntnisstand über die Teerbildung aus der Literatur aufgearbeitet und Voruntersuchungen zur Bestimmung der Heizrate in einem Festbettvergaser durchgeführt.

Der vorliegende Zwischenbericht fasst die Ergebnisse des Literaturstudiums über die Teerbildung zusammen und ist ergänzt mit eigenen Messungen zur Bestimmung der Heizrate in einem Festbettvergaser. Da der Teergehalt durch die primäre Teerbildung bei der Pyrolyse sowie durch nachfolgende Sekundärreaktionen beeinflusst wird, werden die Erfahrungen von Pyrolyseuntersuchungen und Ansätze zu deren Modellierung vertieft behandelt. Im weiteren wird das geplante Vorgehen für die Arbeiten im Rahmen der Phase 2 des vorliegenden Projekts aufgezeigt.

Diese Arbeit ist im Auftrag des Bundesamtes für Energie entstanden. Für den Inhalt sind ausschliesslich die Autoren verantwortlich.



*Bundesamt für Energie
Office fédéral de l'énergie
Ufficio federale dell'energia
Uffizi federal d'energia*

Programm Biomasse

Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung

Zwischenbericht Phase 1: Literaturrecherche und weiteres Vorgehen

ausgearbeitet durch

Philipp Morf

Dr. Thomas Nussbaumer

Laboratorium für Thermodynamik in neuen Technologien
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH Zentrum, CH – 8092 Zürich

im Auftrag des

Bundesamtes für Energie

Juni 1998

Zwischenbericht Phase 1
Projekt Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung

Abstract

Tars and particles in the producer gas from biomass gasifiers can cause difficulties for the application of the gas in IC engines. In this project, the formation of tars will be investigated and the major parameters for controlling the tar content in the producer gas will be analysed.

In a first step, the literature about tar formation during biomass gasification in fixed-bed reactors was studied. Moreover, preliminary experiments about heating rates of fuel particles in a fixed-bed gasifier were conducted.

The present report provides a summary of the results of the literature studies about tar formation. The section about heating rates is completed with own experiments about the temperature-time-history of fuel particles during gasification.

The tar content of biomass gasifier producer gas is controlled by primary pyrolysis and subsequent secondary reactions of primary tars. Therefore, the field of biomass pyrolysis (experimental and modelling work) was thoroughly investigated. It was shown that the secondary tar reactions need further analysis to understand the tar formation in biomass gasification.

Finally, the planned approach for own experimental work with focus on secondary tar reactions is presented.

Zusammenfassung

Das Projekt «Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung» umfasst das Studium von primären Massnahmen zur Minderung von Teeren im Produktgas von Holzvergaseren. Die Teere können die Nutzung des Gases in Motoren zur Stromerzeugung erschweren oder verunmöglichen. Dieser Bericht enthält die Ergebnisse einer Literaturrecherche, in welcher der aktuelle Wissensstand über die Mechanismen der Teerbildung in der Festbettvergasung untersucht wurde.

Die Vergasung wurde als übergeordneter Prozess der Subprozesse Trocknung, Pyrolyse, Oxidation und Reduktion definiert. Ausgehend von dieser Definition wurde zunächst die Literatur zum Gesamtprozess «Vergasung» auf Hinweise zu Mechanismen der Teerbildung untersucht. Das Ergebnis dieser Arbeitsetappe war die Identifizierung der wichtigsten Prozessparameter mit Wirkung auf den Teergehalt von Produktgasen. Ebenfalls konnten einige Trends des Teergehalts in Funktion dieser Parameter ermittelt werden. Es zeigte sich jedoch, dass für ein vertieftes Verständnis der Teerbildung die Betrachtung von Subprozessen der Vergasung unumgänglich ist. Deshalb wurde in einem nächsten Schritt die Literatur zum Subprozess «Pyrolyse» untersucht. Nebst zahlreichen experimentellen Arbeiten wurden auch verschiedene mathematische Modelle der Pyrolyse von Einzelbrennstoffpartikeln studiert. Als Ergebnis dieses Schwerpunktes der Literaturrecherche konnte festgehalten werden, dass die Bildung von Teeren als Produkt bei der Pyrolyse nicht verhindert werden kann. Diese primären Teere unterliegen aber sekundären Reaktionen, wie z.B. dem Teercracking, welche die ursprünglich gebildeten Teermengen drastisch reduzieren. Es wurde weiter festgestellt, dass diese sekundären Teerreaktionen, wie sie in einem von Pyrolysegasen durchströmten Brennstoffbett auftreten, erst ansatzweise erforscht sind.

Aufgrund dieses Befundes wurde ein Vorschlag für eine Forschungsarbeit mit dem Schwerpunkt «Sekundäre Teerreaktionen» ausgearbeitet. Er enthält einen experimentellen und einen theoretischen Teil. Zunächst sollen mit einem Laborreaktor Art und Ausmass von sekundären Reaktionen experimentell untersucht werden. Die so gewonnenen Datengrundlage soll dann im theoretischen Teil für die Formulierung eines mathematischen Kinetikmodells der sekundären Teerreaktionen im Festbett verwendet werden.

Das Ziel der vorgeschlagenen Forschungsarbeit besteht darin, konkrete Aussagen über die Wirkung von verschiedenen Arten von sekundären Reaktionen auf den Teerertrag aus Biomassevergasern machen zu können. Insbesondere soll die Wirkung des Brennstoffbetts auf die Teerkonversion untersucht werden. Das im theoretischen Teil der Arbeit zu entwickelnde Modell für sekundäre Teerreaktionen kann in einer Folgearbeit zur Modellierung der Festbettvergasung als Teilmodell verwendet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Definition und Bestimmung von Teeren	3
2.1	Definitionen	3
2.1.1	Methoden für die Probenahme von Teeren aus Vergasungsanlagen	4
2.1.2	Methoden der Teerprobenahme bei Pyrolyseexperimenten	5
2.2	Zusammensetzung der Teere	6
3	Der Vergasungsprozess im Festbett	8
3.1	Übersicht	8
3.2	Bauformen von Vergasern	10
3.3	Wichtige Parameter des Vergasungsprozesses für den Teergehalt von Produktgasen	12
3.4	Mathematische Modelle zur Berechnung der Produktzusammensetzung von Vergasern	17
3.5	Fazit	20
4	Pyrolyse	22
4.1	Grundlagen zur Chemie der Pyrolyse	22
4.2	Kinetische Parameter der Pyrolyse	24
4.3	Experimentelle Untersuchungen zur Teerbildung bei der Pyrolyse	28
4.3.1	Analysetechniken	28
4.3.2	Einfluss von Prozessparametern bei der Pyrolyse auf die Teerbildung	30
4.4	Pyrolysemodelle	38
4.4.1	Modellierung der Pyrolyse von Biomasse	38
4.4.2	Modellierung der Pyrolyse von Kohle	43
4.5	Fazit	47
5	Sekundäre Teerreaktionen im Festbett	49
5.1	Übersicht	49
5.2	Experimentelle Arbeiten zu sekundären Reaktionen	55
5.2.1	Partielle Oxidation	55
5.2.2	Thermisches Cracking in der Gasphase	56
5.2.3	Katalytisch-thermisches Cracken an der Oberfläche von glühenden Koksen	58
5.2.4	Polymerisation von Teeren	64
5.3	Fazit, Forschungsbedarf	65

6 Weiteres Vorgehen	66
6.1 Zielsetzung.....	66
6.2 Vorgehen.....	67
6.2.1 Experimentelle Arbeiten.....	67
6.2.2 Theoretische Arbeiten.....	71
 Literaturverzeichnis	 73

1 Einleitung

Holz ist nach der Wasserkraft der zweitwichtigste erneuerbare Energieträger in der Schweiz. Da das Energieholzpotential noch nicht ausgeschöpft ist, fördert der Bund den vermehrten Einsatz von Holzenergie. Die Vergasung von Holz (oder allgemein: Biomasse) bietet die Möglichkeit zur dezentralen Wärme- und Stromproduktion (Wärmekraftkopplung) in kleineren Anlagen (100 – 500 kW_{el}).

Das bei der Vergasung von Biomasse entstehende Produktgas enthält nebst den Hauptbestandteilen (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, Methan und Luftstickstoff) zahlreiche Teerverbindungen. Diese können die Nutzung des Gases in Motoren erschweren oder verunmöglichen. Aus wirtschaftlichen Gründen sollten teermindernde Massnahmen schon bei der Konstruktion und der Prozessführung des Biomassevergasers ansetzen. Zudem zeigen verschiedene Studien, dass der heutige Stand von sekundären Massnahmen zur Gasreinigung bezüglich der Teerabscheidung ungenügend ist (HASLER, 1998). Hauptziel des geplanten Projekts ist deshalb die Erarbeitung von Grundlagen zur Teerbildung und -konversion bei der Vergasung von Biomasse. Sie sollen als Basis für primäre Massnahmen zur Teerminderung bei solchen Systemen dienen.

Der vorliegende Bericht ist das Ergebnis einer Literaturrecherche zu den Themen Biomassevergasung, Pyrolyse, Reaktionen von Pyrolysegaskomponenten im Festbett eines Vergasers sowie Modellierung von Vergasungs- und Pyrolyseprozessen. Diese Themen werden im Bericht stets hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Teerbildung bzw. -konversion dargestellt.

Abbildung 1-1 zeigt die chronologische Reihenfolge der Schwerpunkte bei der Literaturrecherche. Der vorliegende Bericht weist thematisch dieselbe Strukturierung auf. Am Ende jedes Kapitels wird in den Schlussfolgerungen der neue Schwerpunkt des folgenden Kapitels begründet. Aufgrund der in der Schweiz geeigneten Anlagengrössen beschränkt sich der vorliegende Bericht weitgehend auf die Betrachtung von Festbettvergäsern.

Als Einführung in die Thematik wird im folgenden Kapitel eine Übersicht über das Vergasungsprodukt «Teer» gegeben.

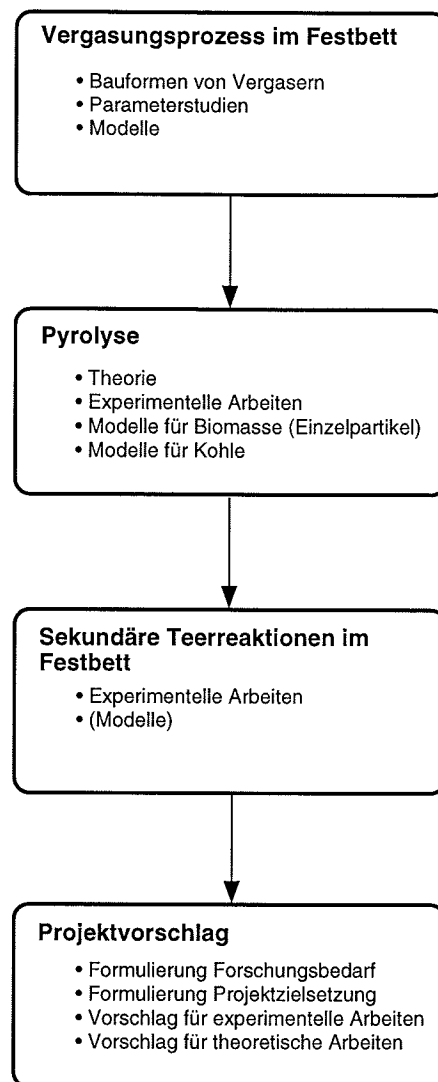


Abbildung 1-1: Schwerpunkte bei der Literaturrecherche

2 Definition und Bestimmung von Teeren

2.1 Definitionen

Der Begriff «Teer» ist in der Literatur nicht einheitlich definiert. Bei experimentellen Arbeiten zur Pyrolyse (s. Kapitel 4) und auch bei Messungen von Teergehalten in Produktgasen von technischen Vergasungsanlagen (s. Kapitel 3) wird der Teer meistens als gravimetrischer Summenwert bestimmt. Die Definition der «Teermasse» ist in diesen Fällen operationeller Art, d. h. die Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Druck, Gasgeschwindigkeit etc.) bei der Probenahme bestimmen den Umfang der Produktgruppe «Teer» und grenzen diese gegen die Produktgruppe «Gase» ab.

COLLIN, 1982 definiert die Teere aufgrund ihrer Entstehung. Demnach sind Teere durch zersetzende thermische Behandlung organischer Naturstoffe gewonnene flüssige bis halbfeste Erzeugnisse. Die Rohstoffe, aus denen durch schwelen, verkoken oder vergasen Teere in technischen Mengen entstehen, sind Steinkohle, Braunkohle, Torf und Holz sowie andere fossile Rohstoffe (z. B. Ölschiefer) und Biomassen. Nebst der Art des Rohstoffes ist gemäss COLLIN, 1982 auch die Entstehungstemperatur für Eigenschaften und Zusammensetzung der Teere massgebend. Er unterteilt deshalb die Teere in *Tieftemperaturteere* (Entstehung bei $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$) und *Hochtemperaturteere* (Entstehung bei Temperaturen zwischen 900 und $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Unterschiede in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung von Tief- und Hochtemperaturteeren werden insbesondere bei den Steinkohlenteeren deutlich: *Steinkohlen-Tieftemperaturteere* enthalten als wesentliche Bestandteile neben geringen Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe Phenole, hydrierte Aromaten, Paraffinkohlenwasserstoffe und Olefine. Die sehr geringen Mengen an aromatischen Verbindungen sind auch für Holz- und Torfteere typisch. Für Steinkohlen-Hochtemperaturteere hingegen sind die thermostabilen Aromaten charakteristisch; Paraffine werden pyrolytisch gespalten und dehydriert, die entstehenden Olefine über hydrierte Aromaten in Aromaten übergeführt, Alkylphenole dealkyliert und zu aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert.

Gemäss COLLIN, 1982 unterscheiden sich Teere aus Holz wesentlich von Teeren aus anderen Rohstoffen. Holzteere werden in ihrer Zusammensetzung durch die Holzbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin bestimmt. Hieraus entstehen durch thermische Zersetzung unter anderem Essigsäure, Methanol, Ketone und Phenole, im Gegensatz zu den Teeren aus fossilen Rohstoffen jedoch praktisch keine Kohlenwasserstoffe. Tabelle 2-1 zeigt einige Unterschiede in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften von Teeren verschiedener Herkunft.

		<i>Steinkohleteer</i>	<i>Braunkohleteer</i>	<i>Holzteer</i>
Dichte bei 20 °C	[g/cm ³]	1.05 – 1.14	0.95 – 1.05	1.08 – 1.2
Kohlenstoff	[%]	84 – 86	81 – 86	60 – 65
Wasserstoff	[%]	6 – 8	9 – 11	6 – 8
Naphthalin	[%]	2 – 4	0 – 1	0 – 0.5
Phenole	[%]	15 – 25	5 – 30	20 – 40
Basen	[%]	0.5 – 4	0.1 – 1.5	<0.5
Feste Paraffine	[%]	3 – 15	8 – 20	Spuren

Tabelle 2-1: Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedener Teere (nach COLLIN, 1982)

Wie bereits erwähnt, ist die Produktgruppe «Teere» aus den Prozessen «Vergasung» (s. Kapitel 3) und «Pyrolyse» (s. Kapitel 4) in der Literatur in beinahe allen Fällen operationell definiert. Aus diesem Grunde wird im folgenden eine Übersicht über gängige Methoden bei der Teerprobenahme oder der Teerbestimmung gegeben. Die zitierten Arbeiten werden in den folgenden Kapiteln noch ausführlich diskutiert.

2.1.1 Methoden für die Probenahme von Teeren aus Vergasungsanlagen

Das Teersampling-System für die Laborwirbelschichtvergasungsanlage von KINOSHITA ET AL., 1994 besteht aus einem Partikelfilter, Wasser- und Trockeneiskühlung und anschliessender Gaswaschung mit Methanol als Lösungsmittel. Die Teerrückstände in den Rohrleitungen werden mit Aceton herausgewaschen.

MILLIGAN ET AL., 1993, bestimmen die in ihrem Open-Core-Festbettvergaser erzeugten Teere gravimetrisch aus dem Rückstand in der Gaswäsche (Venturiwäscher).

Für die Messung des Teergehaltes von Produktgasen aus technischen Biomassevergaseren verwenden HASLER ET AL., 1998 ein System bestehend aus einem Wasserkühler mit Kondensatsammelgefäss, einer Gaswascheinheit (Lösungsmittel: Anisol) und einem abschliessenden Feinpartikelfilter. Die Anordnung der Systemkomponenten ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Die Teerrückstände in den Rohrleitungen des Probenahmesystems werden mit Wasser, Anisol und schliesslich Aceton herausgewaschen. Die Teere sind somit in 3 verschiedenen flüssigen Phasen verteilt (wässrig, Anisol-, Acetonphase). Aus diesen Lösungen werden schliesslich im Labor Summenwerte für die sog. «Heavy tars», für die Phenole, sowie für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) bestimmt. Die Definitionen dieser Teerklassen werden in Kapitel 2.2 erläutert.

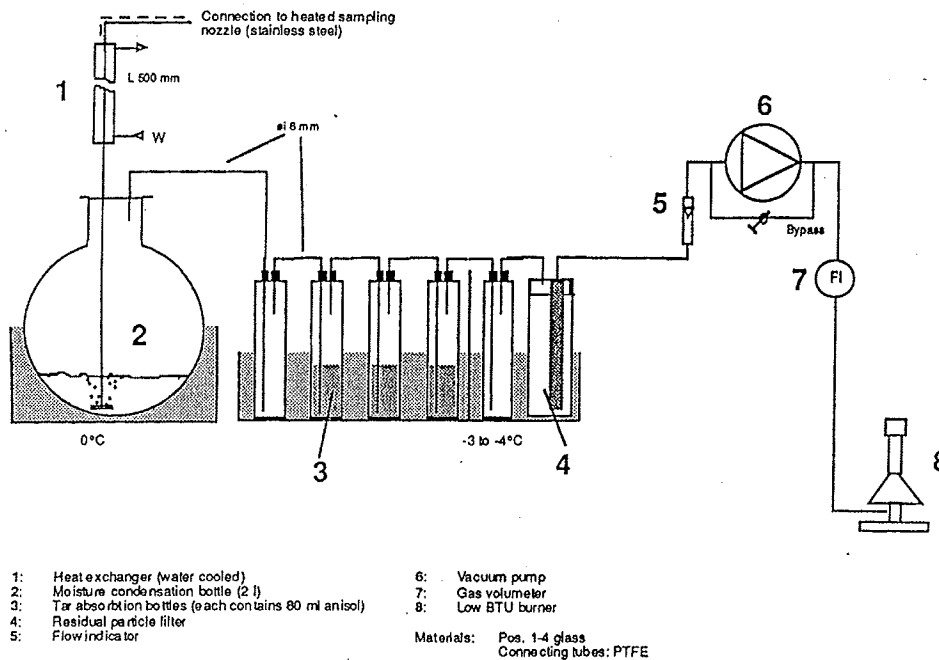


Abbildung 2-1: Teer- und Partikelprobenahme-System von HASLER ET AL., 1998

2.1.2 Methoden der Teerprobenahme bei Pyrolyseexperimenten

HAJALIGOL ET AL., 1982 bestimmen einen gravimetrischen Teersummenwert bei ihren «Flash-Pyrolysis» Experimenten mit einem Heizgitterreaktor. Die Teere werden von den Glaswänden des Reaktors sowie aus einer «Teerfalle» (Rohr mit Glaswollenpackung) mittels einer Methanol- und Anisolmischung ab- bzw. ausgewaschen. Während der Pyrolysedauer wird die Teerfalle auf -77 °C gekühlt. Anschliessend wird sie auf 100 °C erwärmt; lediglich die bei dieser Temperatur *nicht* verflüchtigten Teerverbindungen gelten schliesslich als «Teere».

SEEBAUER ET AL., 1997 definierten bei ihren TGA-FTIR-Experimenten einen Teersummenwert als Differenz zwischen dem Massenverlust der Probe sowie der «Gase» CO , CO_2 , Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen und Wasserstoff.

BOROSON ET AL., 1989 verwenden ebenfalls eine operationelle Definition für die Produktklasse «Teere» aus ihrem 2-Stufen-Pyrolysereaktor. Teere bestehen in diesem Fall aus dem Rückstand in einer «Teerfalle», welche aus einem Rohr mit Teflonwollepackung besteht. Beim Pyrolysebetrieb der Apparatur wird diese Teerfalle bei Zimmertemperatur gehalten. Aufgrund der Absicht, mit diesem 2-Stufenreaktor sogenannte sekundäre Teerreaktionen zu untersuchen, definieren die Autoren weiter die sogenannten «primären Teere» (s. dazu die Ausführungen in Kapitel 5).

SERIO, 1984 unterscheidet in seiner Arbeit über die sekundären Reaktionen bei der Kohlepyrolyse zwischen den «Teeren» und den «leichten Ölen». Die erstere Produktklasse wird operationell als das in einem Teflonfilter bei Raumtemperatur

zurückbleibende Kondensat definiert; die nach diesem 1. «Teerfilter» auf einem Aktivkohlefilter bei Raumtemperatur adsorbierbaren Verbindungen stellen die «leichten Öle» dar. Sie bestehen hauptsächlich aus den Komponenten Benzol, Toluol und Xylen (BTX).

2.2 Zusammensetzung der Teere

Aufgrund der Vielzahl der Verbindungen in Teeren (sie wird z. B. im Falle von Steinkohlen-Kokereiteer auf 10'000 geschätzt (COLLIN, 1983)), ist es unmöglich, alle vorkommenden Substanzen zu identifizieren oder gar zu quantifizieren. Aus diesem Grund müssen verschiedene Produktklassen definiert werden, um Teere unterschiedlicher Herkunft (unterschiedliche Rohstoffe und unterschiedliche thermische Entstehungsverfahren) miteinander vergleichen zu können. Die folgenden Definitionen von Teerklassen basieren auf der Systematik von HASLER ET AL., 1998.

Heavy tars

Die Summe der hochmolekularen polyaromatischen Verbindungen bildet die Klasse der «Heavy tars». Der Siedepunkt dieser Verbindungen liegt typischerweise über 200 °C. Die chemische Zusammensetzung ist nicht bekannt. Die Heavy tars werden meist gravimetrisch bestimmt. Je nach eingesetzter Bestimmungsmethode werden auch einige PAK, Phenole und leichte Teere dieser Klasse zugeordnet.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Organische Verbindungen mit zwei oder mehr aromatischen Ringstrukturen. Bis heute konnten mehrere hundert PAK identifiziert und analysiert werden. Die US Umweltbehörde (United States Environmental Protection Agency – US EPA) hat 16 umweltrelevante PAK aufgelistet. Die meisten dieser PAK sind auch im Produktgas von Biomassevergasern vorhanden. Typische Vertreter sind z. B. Naphthalin und Phenanthren. Die Bestimmung der US-EPA PAK ist heute Standard in chemischen Labors und wird meist mit GC/MS durchgeführt.

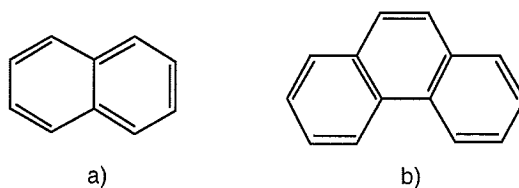


Abbildung 2-2: Typische Vertreter von PAK: a) Naphthalin, b) Phenanthren

Leichte Teere

Aromatische Kohlenwasserstoffe mittlerer Flüchtigkeit. Der Siedepunkt liegt typischerweise in einem Bereich von 80–200 °C. Vertreter dieser Klasse sind Benzol, Toluol und Xylen (BTX). Die Phenole werden einer separaten Klasse zugerechnet, da ihr chemisches Verhalten (Phenole können z. B. polymerisieren) anders als dasjenige der leichten Teere ist.

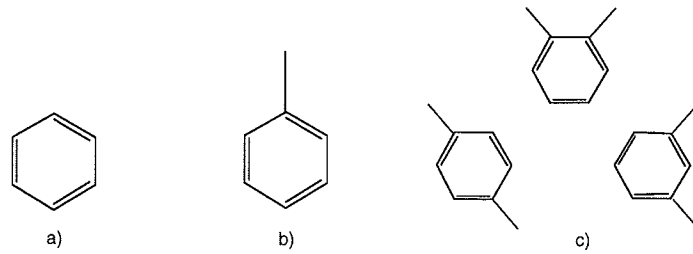


Abbildung 2-3: Typische Vertreter von leichten Teeren: a) Benzol, b) Toluol, c) Xylene

Phenole

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer –OH Gruppe (die meisten der relevanten Phenole haben nur eine –OH Gruppe). «Phenol» und Kresole (Hydroxy-Toluol, 3 verschiedene chemische Strukturen sind möglich) sind typische Vertreter dieser Klasse. Phenol sowie die Kresole gelten als sehr problematische Substanzen beim Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Produktgas aus Holzvergasungsanlagen.

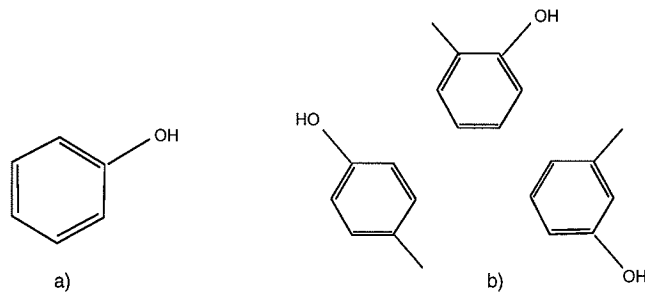


Abbildung 2-4: Typische Vertreter von Phenolen a) Phenol, b) Kresole

3 Der Vergasungsprozess im Festbett

3.1 Übersicht

Bei der Vergasung wird einem festen Brennstoff wie Kohle oder Holz eine unterstöchiometrische Menge an Oxidationsmittel zugeführt. Dabei verbrennt ein Teil des Brennstoffs, wobei die freigesetzte Wärme zur thermischen Zersetzung des restlichen Brennstoffs dient. Das bei der Vergasung erzeugte Produktgas ist ein Gemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, Methan und Luftstickstoff. Als Folge unvollständiger Vergasung enthält das Produktgas zudem noch mehr oder weniger grosse Mengen unerwünschter Teerverbindungen (höhersiedende Kohlenwasserstoffe) sowie Phenole und Kohlenstoff. Als Vergasungsmittel wird meistens Luft verwendet, es kann jedoch auch Wasserdampf, Sauerstoff oder sauerstoffangereicherte Luft eingesetzt werden.

Beim Vergasungsprozess durchläuft der Brennstoff die folgenden Subprozesse:

- Trocknung
- Pyrolyse
- (partielle) Oxidation
- Reduktion

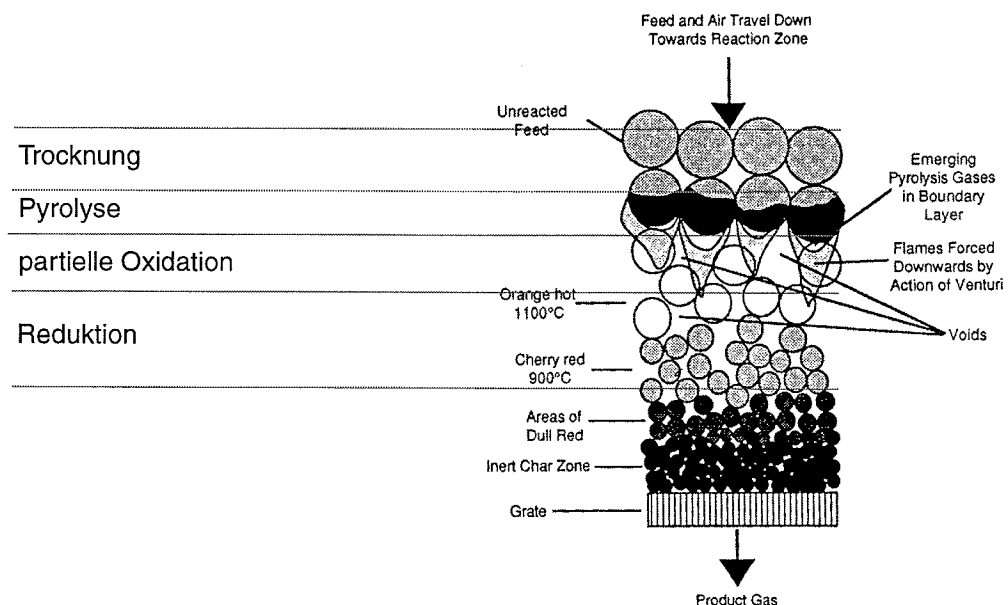


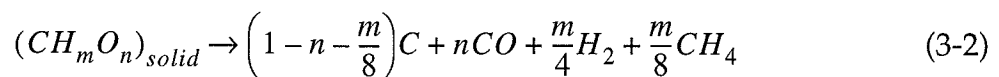
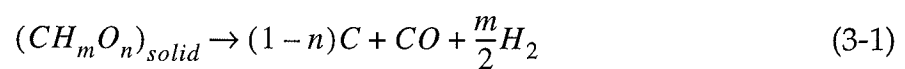
Abbildung 3-1: Die verschiedenen Subprozesse während der Vergasung. Die Darstellung zeigt einen Ausschnitt aus dem Festbett eines Gleichstromvergaser (MILLIGAN ET AL., 1993).

Je nach Terminologie, aber vor allem im angelsächsischen Sprachraum wird der letzte Prozessschritt auch als «Vergasung» bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird unter dem Begriff «Vergasung» jedoch der Gesamtprozess, welcher alle oben aufgelisteten Subprozesse beinhaltet, verstanden.

Alle Vergasungs- und Verbrennungsprozesse beinhalten als ersten wichtigen Schritt der Brennstoffkonversion die Pyrolyse. Sie wird definiert als unvollständige thermische Zersetzung von Makromolekülen kohlenstoffhaltiger Brennstoffe in die Produktgruppen

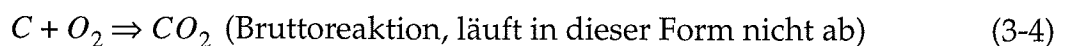
- Gase
- Teere
- Koks.

Der Begriff «Pyrolyse» wird in der Literatur bezüglich der Prozessatmosphäre nicht konsequent verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird die Pyrolyse durch die Abwesenheit von Sauerstoff vom Gesamtprozess der Vergasung unterschieden. Unter Vernachlässigung des Stickstoffs kann die Pyrolyse stark vereinfacht durch die folgenden Parallelreaktionen beschrieben werden (JÜNTGEN ET AL., 1981):



Die Formeln (3-1) und (3-2) sind als Globalreaktionen zu verstehen, welche unzählige Zwischenschritte der Pyrolyse nicht berücksichtigen. Somit kommen die im vorliegenden Projekt interessierenden Teere als Produkte solcher Zwischenschritte darin ebenfalls nicht vor. Die in Experimenten zur Pyrolyse unter verschiedenen Bedingungen tatsächlich vorgefundenen Verteilungen von Produkten werden im Kapitel 4 eingehend diskutiert.

Die in der Oxidationszone des Vergasers auftretenden Oxidationsreaktionen des Kohlenstoffs



sind exotherm und liefern nebst anderen Reaktionen die für die endothermen Reaktionen des Vergasungsprozesses (z. B. die Pyrolyse) notwendige Energie. Der gesamte Vergasungsprozess ist somit autotherm. In der Reduktionszone des Vergasers findet die Konversion des pyrolytisch gebildeten Koks in Gase statt. Wichtige Reaktionen sind hierbei die Boudouard-Reaktion



sowie die heterogene Wassergasreaktion



Die Reaktionen (3-5) und (3-6) sind bei Temperaturen über 500 °C stark endotherm. Während diese Reaktionen bei Temperaturen unter 800 °C kinetisch langsam sind, werden sie sehr schnell bei Temperaturen über 1200 °C. Dieser Umstand führt nun zum «Temperatur-Stabilisierungseffekt» in der Reduktionszone des Vergasers. Demnach wird, solange die Edukte H_2O und CO_2 im Bereich des heissen Kokes ausreichend vorhanden sind, ein Ansteigen der Temperatur unter Bildung des Produktgases unterdrückt. Diese Pufferung der Temperatur bewirkt mitunter auch eine relativ stabile Produktgaszusammensetzung (DESROSIERS, 1986).

3.2 Bauformen von Vergasern

Die Verfahren zur Holzvergasung lassen sich in Festbett- und Wirbelschichtverfahren einteilen. Festbettvergaser werden für Leistungen von 100 kW_{th} bis einigen MW_{th} und Wirbelschichtverfahren für grössere Leistungen ab 10 – 20 MW_{th} eingesetzt. Die Anlagen zur Biomassevergasung im Festbett lassen sich nach den folgenden Kriterien unterscheiden:

- Fliessrichtung des Brennstoffs relativ zum Vergasungsmedium: Gleichstrom-/Gegenstromvergasung
- Absolute Fliessrichtung des Vergasungsmediums: aufsteigende/absteigende Vergasung

Von den vier möglichen Festbettverfahren sind der aufsteigende Gegenstromvergaser und der absteigende Gleichstromvergaser die häufigsten Bauformen (NUSSBAUMER ET AL., 1997).

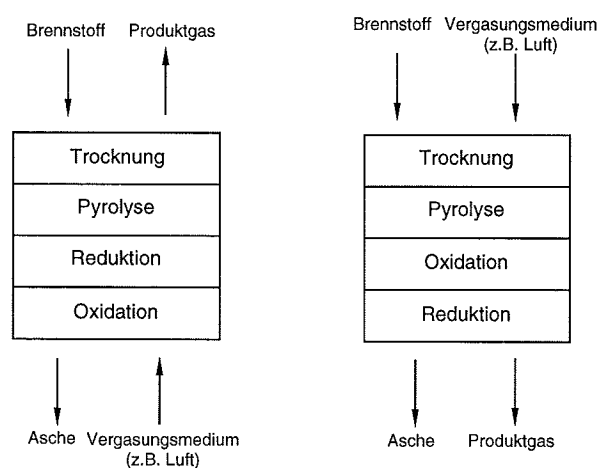


Abbildung 3-2: Abfolge der Subprozesse der Vergasung bei einem aufsteigenden Gegenstromvergaser (links) bzw. bei einem absteigenden Gleichstromvergaser (rechts)

Wie in Abbildung 3-2 dargestellt, unterscheiden sich diese beiden Typen auch in der örtlichen Abfolge der Subprozesse im Festbett. In einem Festbettreaktor können die Prozesse «Trocknung und Pyrolyse», «Oxidation» und «Reduktion» als horizontal stratifizierte Zonen unterschieden werden (REED ET. AL., 1983, MILLIGAN ET AL., 1993). Diese Unterschiede in der Prozessabfolge führen zu unterschiedlichen Produktgasqualitäten.

Bei Gleichstromvergasern passieren Pyrolyseprodukte vor ihrem Austritt aus dem Reaktor die heisse Reduktionszone, in welcher Temperaturen von 700–1000 °C ein thermisches Cracken von höhersiedenden Teerverbindungen bewirken. Das Produktgas erreicht in einem Gleichstromvergaser deshalb nahezu das chemische Gleichgewicht, in welchem das Methan der einzig stabile Kohlenwasserstoff ist (DESROSIER, 1986). Beim Gegenstromvergaser hingegen werden Gase aus der heissen Oxidationszone mit Produkten aus der kühleren Pyrolysezone gemischt. Es gelangen deshalb kaum gecrackte Pyrolyseprodukte in den Reaktorausstritt, was zu erhöhten Kohlewasserstoff- und Teeremissionen dieses Reaktortyps führt. In Tabelle 3-1 sind die allgemeinen Merkmale von Betriebsparametern von Gegenstrom- bzw. Gleichstromvergasern einander gegenübergestellt.

		aufsteigender Gegenstromvergaser	absteigender Gleichstromvergaser (Typ Imbert)
Kaltgaswirkungsgrad [%]	(exkl. Teer) (inkl. Teer)	ca. 50 ca. 90	70–80
Partikelgehalte qualitativ		gering	mittel
Teergehalte [g/Nm ³]		>20	<1 möglich
Ascheausbrand qualitativ		gut	mittel
Anforderungen an Brennstoffstückigkeit		unempfindlich	einheitliche Stückgrösse ideal
Brennstofffeuchte [%]		<50	5–15
Betriebsverhalten		in der Regel unempfindlich	empfindlich auf Brücken- und Kanal- bildung
Anlagegrösse [kW _{th}]		100–10'000	100–2'000

Tabelle 3-1: Merkmale von Festbettvergasern (nach NUSSBAUMER ET AL., 1997)

3.3 Wichtige Parameter des Vergasungsprozesses für den Teergehalt von Produktgasen

In diesem Abschnitt soll eine Übersicht über die in der Literatur gefundenen Hinweise zum Einfluss von verschiedenen Prozessparametern bei der Vergasung auf den Teergehalt des Produktgases gegeben werden. Es werden dabei vor allem empirische Studien zitiert, in welchen die Teerbildung bzw. -konversion unter möglichst realen Bedingungen des gesamten Vergasungsprozesses untersucht wurde. Die Rolle der Teere auf Stufe der Subprozesse und unter Laborbedingungen wird anschliessend in den Kapiteln 4 und 5 behandelt.

Die Einflussgrössen mit Wirkung auf den Teergehalt des Produktgases aus dem Vergasungsprozess können wie folgt eingeteilt werden:

Prozessparameter

- Reaktortemperatur bzw. Temperaturverteilung
- Aufheizrate des Brennstoffes
- Luftüberschuss
- Verweilzeit der Produktgase im Bereich hoher Temperaturen
- Druck im Vergaser

Brennstoffparameter

- Brennstoffpartikelgrösse, Stückigkeit
- Physikalische Eigenschaften des Brennstoffs, z.B. Anteil Porenvolumen
- Chemische Zusammensetzung des Brennstoffes, Verunreinigungen
- Brennstofffeuchte

Bauform des Vergasers

- Wirbelschicht oder Festbett
- Bei Festbettvergasern: Gleichstrom- oder Gegenstromvergasung
- Isolation des Vergasers

Nicht alle obengenannten Parameter sind unababhängig voneinander. So wirkt sich z. B. eine Veränderung des Luftüberschusses auf die Temperatur und auf die Verweilzeit der Gase aus.

Eine der wenigen Arbeiten, in welcher die Teerbildung auf der Stufe des gesamten Vergasungsprozesses von Biomasse empirisch systematisch untersucht wurde, ist diejenige von KINOSHITA ET AL., 1994. Es handelt sich hierbei allerdings um eine

Untersuchung an einem Wirbelschichtreaktor. Mangels analoger Studien für Festbettreaktoren wird sie trotz der eingangs gemachten Einschränkung der Betrachtung auf Festbettreaktoren zitiert. Die Autoren haben Parameterstudien auf einem extern beheizten Versuchsreaktor für stationäre Wirbelschichten von Sägespänen durchgeführt. Die dabei veränderten Parameter waren die *Temperatur*, der *Luftüberschuss* sowie die *Aufenthaltszeit* der Gase. Die Zusammensetzung der Produktgase in Abhängigkeit dieser Parameter wurde mittels GC/FID gemessen.

Die *Temperatur* wurde im Bereich von 700–900 °C bei fixen Werten für den Luftüberschuss und für die Aufenthaltszeit (0.22 s bzw. 3.75 s) variiert. Der Teerertrag («Tar yield») bezogen auf die Trockenmasse des Brennstoffes stieg im Temperaturbereich 700–750 °C kurz an, um nachher mit zunehmender Temperatur abzufallen (s. Abbildung 3-3). Als Einfluss auf die Teerzusammensetzung wurde ein stark zunehmender Anteil von Benzol, sowie leicht abnehmende Anteile von Toluol bzw. Xylene und Styrene mit zunehmender Temperatur festgestellt. Die Autoren folgern daraus, dass bei tieferen Temperaturen die «Bildung» von aromatischen Verbindungen mit diversen funktionellen Gruppen, wie z.B. Phenole, Xylene und Toluol gefördert wird, bei hohen Temperaturen hingegen aromatische Spezies ohne funktionelle Gruppen wie z.B. Benzol, Naphthalin und Phenanthren dominieren. Zudem treten bei hohen Temperaturen zunehmend Aromate mit höher kondensierten Ringsystemen auf. Die gefundene Temperaturabhängigkeit des Auftretens der Teerspezies wird qualitativ auch in Arbeiten zu den sekundären Teerreaktionen (s. Kapitel 5) bestätigt.

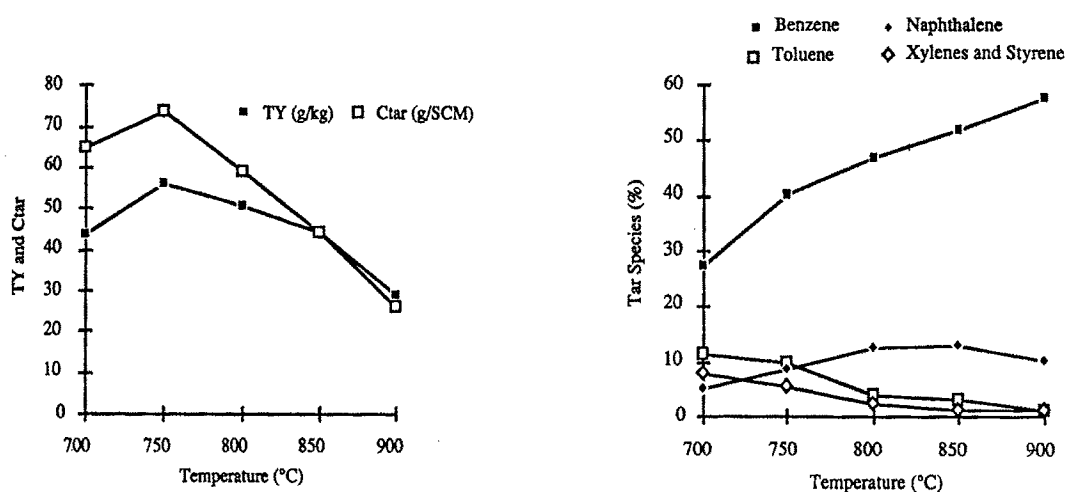


Abbildung 3-3: Einfluss der Temperatur im Vergasungsreaktor auf den Teerertrag (links) und auf die Teerspezies (rechts) (KINOSHITA ET AL., 1994) TY: Teerertrag, Ctar: Teergehalt

Bei zunehmendem *Luftüberschuss* zeigte der Teerertrag ähnlich wie bei zunehmender Temperatur eine abnehmende Tendenz, allerdings ist der Trend hier weitaus weniger deutlich. Die *Verweilzeit der Gase* hingegen beeinflusste den Teerertrag kaum, hingegen wurde eine Veränderung der anteilmässigen Zusammensetzung des Teeres festgestellt.

Bei der Arbeit von KINOSHITA ET AL., 1994 ist zu beachten, dass die externe Beheizung des Versuchsreaktors Kombinationen der Parameter Temperatur und Luftüberschuss zulassen, welche infolge ihrer Kopplung in realen autothermen (Festbett-)Vergasern nicht auftreten. Diesbezüglich aufschlussreicher ist die Arbeit von MILLIGAN ET AL., 1993 in welcher mit einem kontinuierlichen absteigenden Open-Core Vergaser Versuche durchgeführt wurden. Dabei wurde unter anderem der Effekt der *Vergaserisolation* auf die Leistung des Vergasers untersucht. Der isolierte Vergaser produzierte ein Gas mit 30% reduziertem Teergehalt gegenüber dem nicht-isolierten Modell. Dieses Ergebnis ist gemäss den Autoren auf einen um 50% reduzierten Wärmeverlust zurückzuführen. Die generell höheren Temperaturen im isolierten Vergaser fördern das Teercracking gegenüber der nicht-isolierten Variante.

Sehr umfassend stellen HOBBS ET AL., 1993 in ihrer Literaturübersicht die Vergasung von *Kohle* im Festbett dar. Die in dieser Arbeit untersuchten Effekte von *Reaktordruck* und *Partikelgrösse* auf den Teerertrag dürfen für den Fall der Biomassevergasung nicht identisch erwartet werden, da die erwähnten Parameter vor allem im Zusammenhang mit erweichenden Kohlen diskutiert werden. So bewirkt die Bildung von Pyrolysegasen im Innern dieser Kohlen die Ausformung von Gasblasen, in welchen auch primär gebildete Teere an die Oberfläche des Partikels transportiert werden. Ein erhöhter Reaktordruck bewirkt nun, dass diese Blasen länger im Partikel verweilen, bevor sie aggregieren und an die Oberfläche durchbrechen. Diese längere Verweilzeit der primären Teere in den Gasblasen fördert sekundäre Teerreaktionen, was den finalen Teerertrag mindert. Abbildung 3-4 zeigt die normierten Teererträge aus verschiedenen Kohle-Festbettvergasern in Abhängigkeit des Reaktordrucks. Die grosse Streuung der Daten wird mit der Messunsicherheit von Teererträgen aus Festbettvergasern erklärt.

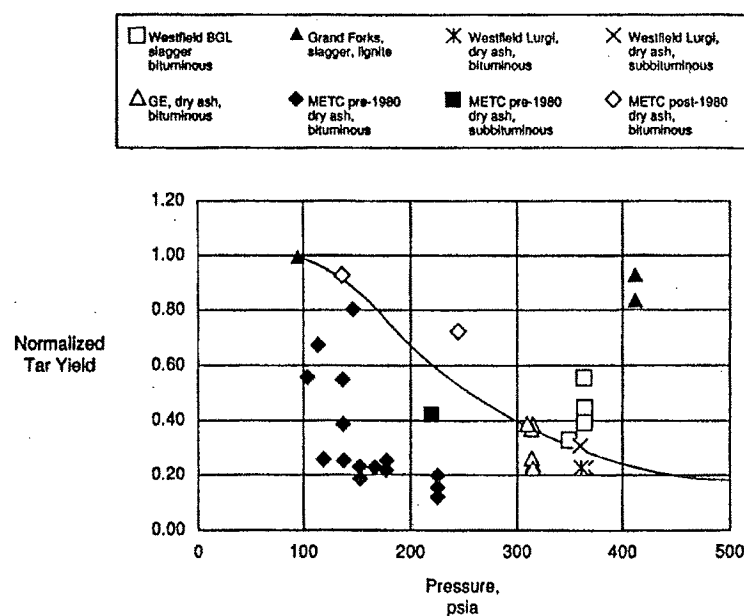


Abbildung 3-4: Normierte Teererträge aus Festbettvergasern in Abhängigkeit des Drucks (nach Thimsen und Maurer, 1990)

Der Einfluss des Druckes auf die Erträge von Gasen und Teeren ist nicht unumstritten. So wird im gleichen Review ein *direkter* Einfluss des Druckes auf die sekundären Teerreaktionen erwähnt, aber als zweitrangig gegenüber dem Effekt auf die Verweilzeit (*indirekter Einfluss* auf das Ausmass von sekundären Reaktionen) gewertet. Der Parameter Druck muss deshalb in den nachfolgenden Kapitel unter Betrachtung der Subprozesse nochmals diskutiert werden. Ein ähnlicher (indirekter) Einfluss auf die Verweilzeit der Teere im Kohlepartikel wie der Druck hat die Partikelgrösse. Zunehmende Partikelgrössen bewirken ebenfalls längere Verweilzeiten von Teeren im Partikel. Aufgrund anderer struktureller Eigenschaften des Brennstoffes Holz (grössere Porosität, i. a. kein Erweichen) können diese Mechanismen hier nicht die gleiche Rolle spielen. Der Einfluss von Druck und Partikelgrösse auf das Ausmass von sekundären Reaktionen bei der Vergasung von Biomasse wird in den folgenden Kapiteln eingehend diskutiert.

In der gleichen Literaturübersicht wird die Arbeit von SHARMA ET AL., 1986 zitiert, in welcher beobachtet wurde, dass die *Anwesenheit von Wasserdampf* den Teergehalt erhöht, indem der Dampf den Kontakt der gasförmigen Teere mit den heissen Koksoberflächen verhindert und somit ein Cracken reduziert. Dieser Mechanismus ist auch für die Teere von Biomasse möglich und deshalb im Zusammenhang mit dem Ausmass verschiedener sekundärer Reaktionen von Teeren prüfenswert.

Die *Heizrate* als wichtiger Parameter für den primären Teerertrag aus der Pyrolyse kann in realen (autothermen) Vergasersystemen kaum systematisch und unabhängig von anderen Parametern variiert werden und wird in der Literatur im Zusammenhang mit dem gesamten Vergasungsprozess selten explizit erwähnt. Der Einfluss des Parameters auf den Teerertrag wird in Zusammenhang mit der Pyrolyse (s. Kapitel 4) diskutiert. An dieser Stelle soll auf die Grössenordnung der bei der Festbettvergasung zu erwartenden Aufheizrate des Brennstoffes eingegangen werden. Gemäss MILNE, 1981 findet in realen (Festbett-)Vergasern mit relativ grossen Brennstücken die langsame Pyrolyse mit üblichen Heizraten im Bereich von 0.01–2 °C/s statt.

Eigene Messungen haben jedoch ergeben, dass auch in Festbettvergasern mit relativ grossen Brennstücken (Bereich 0.5–3.0 cm) recht hohe Heizraten erreicht werden. Bei einer entsprechenden Untersuchung wurden Modellbrennstoffstücke mit Heizelementen präpariert und im Brennstoffbett eines Open-Top-Vergasers (Modell IISc-DASAG, s. SHARAN ET AL., 1997) vergast. Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 5.2, Abbildung 6-1 dargestellt.

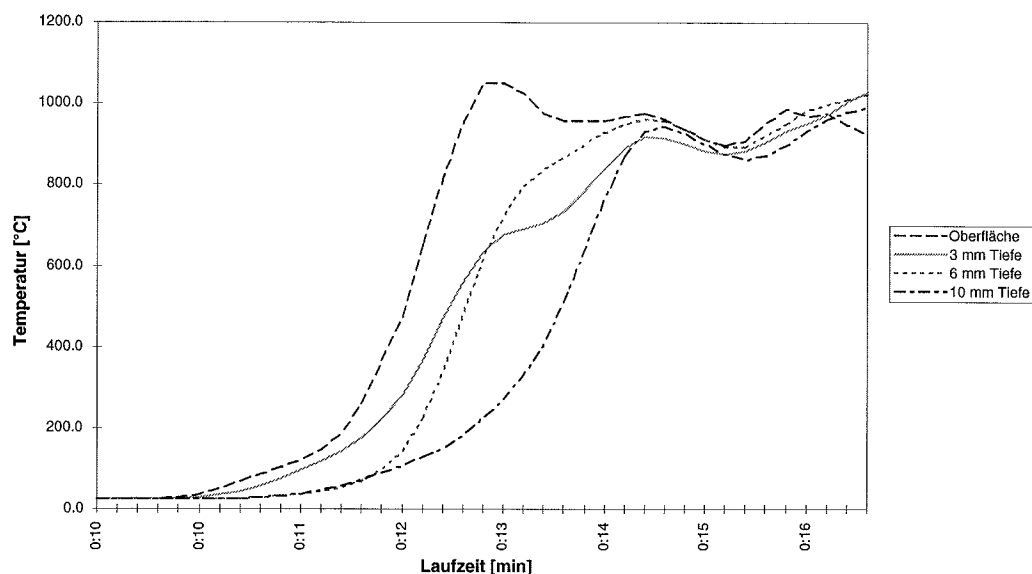


Abbildung 3-5: Temperaturprofil in einem Modellbrennstoffstück (Holzkugel von 20 mm Durchmesser), welches im Brennstoffbett eines absteigenden Gleichstrom-Festbettvergaser nach unten wandert

Abbildung 3-5 zeigt das Temperaturprofil einer Modellbrennstoffkugel, welche mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 4 cm/min mit dem Brennstoffbett in die Tiefe wandert. In Abbildung 3-6 sind schliesslich die zeitlichen Ableitungen der Kurven aus Abbildung 3-5, also die verschiedenen örtlichen Aufheizraten, dargestellt. Daraus geht hervor, dass auch in Festbettvergäsern die Brennstoffpartikel Aufheizraten im Bereich von 15–20 °C/s erfahren.

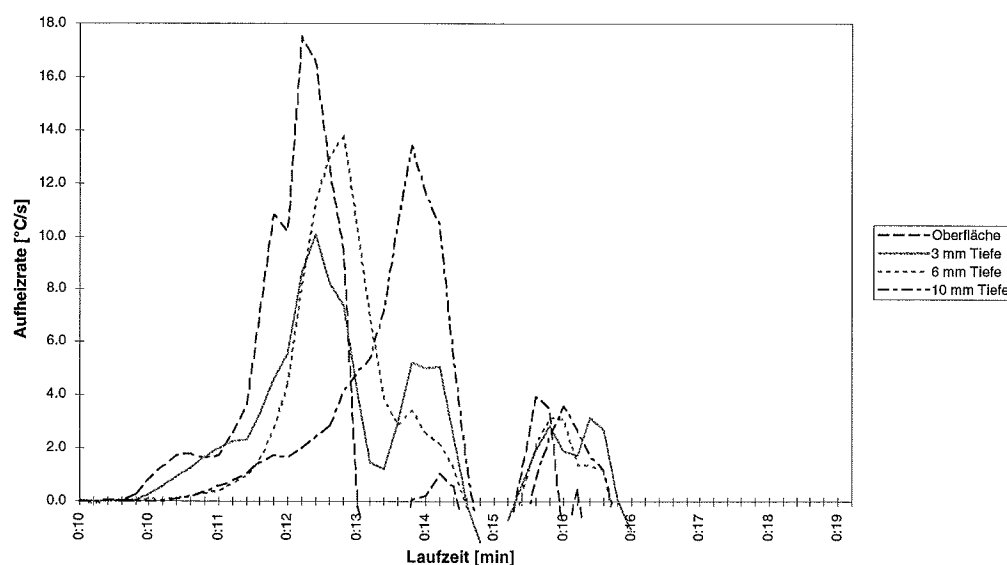


Abbildung 3-6: Aufheizraten im Querschnitt eines Modellbrennstoffstückes (Holzkugel von 20 mm Durchmesser), bei der Vergasung im Brennstoffbett eines absteigenden Gleichstromvergaser

Messungen von Teergehalten von Produktgasen aus verschiedenen Vergasern und mit verschiedenen Brennstoffen von HASLER, 1998 liefern Hinweise darauf, dass die *Zusammensetzung des Brennstoffs* sowie die *physikalischen Brennstoffeigenschaften* den Teerertrag massgeblich beeinflussen. So wurden in dieser Studie bei der Vergasung von Hartholz generell höhere Phenolgehalte im Rohgas als bei Weichholz gefunden. Weitere Ergebnisse geben Anlass zur Vermutung, dass bei der Vergasung von Altholz stets Produktgase mit geringeren Teergehalten als von frischem Holz produziert werden. Dieser Befund könnte auf die im Altholz vorhandenen anorganischen Substanzen zurückzuführen sein. Diese haben in verschiedenen Fällen eine katalytische Wirkung auf die Pyrolyse (s. a. Kapitel 4.3).

3.4 Mathematische Modelle zur Berechnung der Produktzusammensetzung von Vergasern

Für die Optimierung eines Biomasse-Festbettvergasers hinsichtlich möglichst geringer Teergehalte im Rohgas ist ein mathematisches Modell hilfreich, welches unter Eingabe relevanter Prozess-, Brennstoff- sowie Vergaserparameter (s. vorangehender Abschnitt) eine Abschätzung der zu erwartenden Teerfrachten im Rohgas ermöglicht. Aus diesem Grunde wurde die entsprechende Literatur im Hinblick auf bereits bestehende Modelle gesichtet.

Eine Literaturübersicht über die Modellierung der Vergasung von Biomasse inklusive der Vergasung im Festbett wurde von BUEKENS UND SCHOETERS, 1984 ausgearbeitet. Die meisten der vorgefundenen Modelle wurden ursprünglich für die Vergasung von Kohle entwickelt. Die Autoren teilen die Modelle bezüglich ihrer Entwicklung in folgende Kategorien ein:

Thermodynamische Modelle

Bei dieser Art von Modellen wird angenommen, dass mindestens ein Set von Vergasungsreaktionen das chemische Gleichgewicht erreicht. Dieses Gleichgewicht wird für eine fest vorgegebene Betriebstemperatur berechnet.

Kinetikfreie Modelle

Die Basis für diese Modelle liefert eine Einteilung des Vergasungsreaktors in verschiedene Zonen. Jede Zone wird durch ein bestimmtes Regime dominiert (Pyrolysezone, Oxidationszone etc.), andere Phänomene werden vernachlässigt. In jeder Zone wird die Prozesstemperatur durch eine Energiebilanz bestimmt. Die chemische Zusammensetzung der Gase, welche eine Zone verlassen, wird unter Annahme eines thermodynamischen Submodells (s. vorangehenden Abschnitt) für die vorher bestimmte Prozesstemperatur berechnet.

Steady-State Modelle

Steady-State Modelle basieren auf einem Set von Massen- und Energieerhaltungsgleichungen, in welchen die Ableitungen nach der Zeit gleich Null gesetzt werden. Die Impulserhaltung wird oft vernachlässigt. Bei Annahme einer Plug-Flow-Strömung muss schliesslich ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen, welche über die Terme der Reaktionsraten miteinander gekoppelt sind, gelöst werden.

Transiente Modelle

Transiente Modelle basieren auf den gleichen Erhaltungsgleichungen wie die Steady-State-Modelle. Die zeitabhängigen Terme werden hier jedoch nicht vernachlässigt, so dass ein Set von gekoppelten partiellen Differentialgleichungen numerisch gelöst werden muss.

HOBBS ET AL., 1993 liefern in ihrer Literaturübersicht eine umfangreiche Liste mit Modellen hauptsächlich zur Kohlevergasung. Die vorgefundenen Modelle wurden nach den Kriterien Gültigkeitsbereich, Annahmen für die Submodelle für Pyrolyse, Oxidation und Reduktion, Behandlung der Gasreaktionen, angewendete numerische Methoden und experimentelle Validierung der Modelle systematisch klassifiziert. Die meisten Modelle (rund 20) simulieren die Gegenstromkohlevergasung, für Gleichstromvergaser werden in dieser Übersicht bloss 3 Modelle erwähnt, wovon eines für Kohle, die anderen beiden für die Vergasung von Biomasse konzipiert wurden.

HOBBS ET AL., 1993 finden u. a. folgende gängigen Annahmen und Vereinfachungen bei den Vergasermodellen:

- Einheitliche Partikelgrösse
- Keine Lösung der Impulserhaltungsgleichung für Gase und Feststoffe
- Axialer und radialer uniformer Gas- und Feststofffluss (Plug Flow)
- Wärme- und Massentransport für nicht-reagierende Festbette
- Augenblickliches Trocknen des Brennstoffes
- Stark vereinfachte Behandlung der Pyrolyse, mit angenommener konstanter Verteilung der Produkte
- Stark vereinfachte Gasphasenchemie, oft lediglich auf die homogene Wassergasreaktion reduziert

Ein Modell, welches die Berechnung der zu erwartenden Produktgaszusammensetzung, inklusive Teer ermöglicht, wurde von den gleichen Autoren entwickelt (HOBBS ET AL., 1992). Es handelt sich dabei um ein sogenanntes 2-Zonen, Partial-Gleichgewichtsmodell. In der oben beschriebenen Terminologie von BUEKENS UND SCHOETERS, 1984 ist dieses Modell unter den kinetikfreien Modellen einzustufen. Es beruht auf der Annahme, dass der Zone der Subprozesse Trocknung/Pyrolyse und der Zone der Oxidation/Reduktion jeweils verschiedene, aber innerhalb der entsprechenden Zone einheitliche Temperaturen zugewiesen werden können. Weiterhin wird angenommen, dass sich die gasförmigen Produkte aus der heissen Oxidations-/Reduktionszone bei den dort vorherrschenden Temperaturen im chemischen Gleichgewicht befinden. Kühlen sich diese Gase aber auf die Temperaturen der Trocknungs-/Pyrolysezone ab, dürfen sie nicht mehr weiter reagieren, sie werden sozusagen «eingefroren». Umgekehrt werden die Pyrolysegase als nicht-reaktiv in der Gasphase angenommen. Diese Annahmen rechtfertigen die Autoren durch die Annahme von Temperaturverhältnissen und Abfolge von Subprozessen

in Gegenstromvergasern (vgl. Abschnitt 3.2).

Die Berechnung der Zusammensetzung aller Flüchtigen, also den nicht-kondensierbaren Gasen sowie den Teeren, basiert auf einem Funktionelle-Gruppen (FG)-Modell von SOLOMON ET AL., 1988, welches im Kapitel 4 diskutiert wird. Trotz der Verwendung dieses Modells, welches die Chemie der Pyrolyse von Kohle mit einem mechanistischen Ansatz beschreibt, sind die Prognosen bezüglich Teerertrag des Gesamtmodells recht ungenau. Dies mag einerseits daran liegen, dass die potentielle Teerfraktion, also der maximal mögliche teerbildende Anteil einer funktionellen Gruppe, als Eingangsgrösse in das FG-Modell wiederum mittels eines empirischen Submodells von KO ET AL., 1988 geschätzt werden musste. Andererseits werden im Vergasermodell von HOBBS ET AL., 1992 keinerlei homogene sekundäre Gasreaktionen berücksichtigt, da, wie die Autoren bemerken, auf diesem Gebiet der Wissensstand noch ungenügend ist.

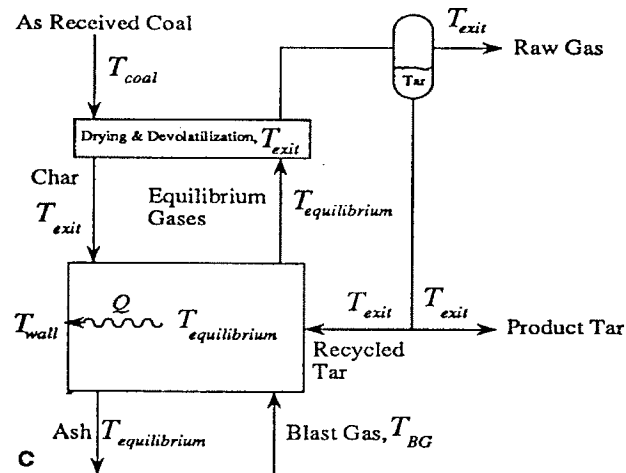


Abbildung 3-7: Das Bilanzvolumen des 2-Zonen-Partial-Gleichgewichtsmodell von HOBBS ET AL., 1992

Das Reaktormodell von BLIEK, 1984 wurde zur Simulation der Vergasung von Kohle in einem Gleichstrom-Festbettvergaser entwickelt. Es handelt sich dabei um ein eindimensionales 2-Phasen-, Steady-state-Modell, welches homogene und heterogene Gasreaktionen, sowie Impuls-, Wärme- und Massenbilanzen beschreibt und löst. Die Modellaussagen beziehen sich einerseits auf ein einzelnes Kohlepartikel, welches durch das Festbett im Vergaser nach unten wandert, andererseits auch auf die Bedingungen im Reaktorraum. Das Modell wurde nicht für Aussagen bezüglich Teere im Produktgas konzipiert. Die Kinetik der Pyrolyse beschränkt sich daher auf die Beschreibung der Feststoff-Umsatzrate in die Produkte Koks und Flüchtige, mit der Begründung, dass bei einem Gleichstromvergaser die Pyrolyseprodukte im Gegensatz zum Gegenstromtyp nicht direkt in das Produktgas des Vergasers gelangen und somit die exakte Zusammensetzung der Produkte irrelevant sei.

Die meisten der in der Literatur vorgefundenen Modelle für die Vergasung von Biomasse enthalten thermodynamische Submodelle, beispielsweise für die Beschreibung der Pyrolyse. Da die Teere unter Vergasungsbedingungen nicht stabil sind (CH_4 stellt bei diesen Bedingungen das einzige Gleichgewichtsprodukt aus der Klasse der Kohlenwasserstoffe dar (DESROSIERS, 1986)), werden sie bei dieser Art von Modellen nicht berücksichtigt. Ein Beispiel für ein solches Modell ist dasjenige von BILODEAU ET AL., 1993, welches die Simulation einer stationären Wirbelschicht ermöglicht. Es handelt sich dabei um ein eindimensionales 2-Phasen-Modell, in dem für die Massenbilanz die Pyrolyse im Gleichgewicht und die Oxidation als augenblicklich ablaufend angenommen wurde. Die Reduktionsreaktionen wurden durch einen kinetischen Ansatz beschrieben. Weiterhin wurden in der Massenbilanz die Gaskonvektion sowie der Massentransfer zwischen den beiden Phasen berücksichtigt. Die Energiebilanz berücksichtigt die Brennstoffenthalpie, den Wärmetransport durch die Gaskonvektion sowie die Wärmeverluste über die Wände und den vertikalen Wärmetransport durch ein inertes Trägermaterial (Sand). Mit dem Modell sind Aussagen über die Reaktortemperatur sowie über die nicht-kondensierbaren Spezies im Produktgas (CO_2 , CO , H_2 , O_2 , CH_4 , N_2) möglich.

Ein Modell für die Vergasung von Biomasse in einem Gleichstrom-Festbettvergaser wurde von GROENEVELD, 1980 vorgestellt. Bei diesem Modell werden die Subprozesse Trocknung, Pyrolyse und Oxidation als Box-Modelle lediglich durch Massen- und Energiebilanz beschrieben. Für die anschliessende Modellierung der Reduktionszone wird ein sich bewegendes Koks Bett betrachtet, welches auf einem Partikelmodell mit Berücksichtigung einer volumetrischen Konversionsrate beruht. Dieses Partikelmodell beinhaltet auch den Einfluss der sich ändernden effektiven Diffusivität und Reaktionsrate auf die Konversionsrate und berücksichtigt die Schrumpfung des Partikels mittels eines Schrumpfkriteriums. Dieser letztere Effekt kontrolliert schliesslich die Bettbewegung. In der Reduktionszone werden zusätzlich die Gasgeschwindigkeit, Wärme- und Massentransfer zwischen den beiden Phasen sowie Wärme- und Massenerhaltungssätze für beide Phasen beschrieben. Aufgrund der starken Vereinfachung der chemischen Prozesse in der Trocknungs-, Pyrolyse- und Oxidationszone werden Teerbildung und -konversion nicht betrachtet.

Abschliessend zu dieser Literaturübersicht über Vergasermodelle muss festgehalten werden, dass ausser dem oben beschriebenen Modell von HOBBS ET AL., 1992 keine Modelle von Vergasern existieren, welche Aussagen über die zu erwartenden Teerfrachten im Produktgas erlauben.

3.5 Fazit

Die wichtigsten Parameter mit Wirkung auf den Teergehalt von Produktgasen aus Biomassevergasungsprozessen wurden identifiziert. Ebenfalls konnten die wichtigsten Trends des Teergehalts in Funktion dieser Grössen aufgrund von durchgeführten Parameterstudien an realen Vergaserreaktoren ermittelt werden. Aufgrund der Kopplung der verschiedenen Subprozesse in der Vergasung ist es jedoch nicht möglich, solche empirisch festgestellten Trends mechanistisch zu erklären. Als

Folge davon wird es aufgrund von Parameterstudien, durchgeführt an «realen» Vergasern, kaum möglich sein, Hinweise auf Massnahmen zur Minderung des Teergehaltes im Produktgas von Biomassereaktoren abzuleiten. Die Teerbildung und -konversion bei der Vergasung von Biomasse als äusserst komplexe chemische und physikalische Prozesse können nur durch die separate Betrachtung der Subprozesse der Vergasung verstanden werden.

Bei der Sichtung der Literatur nach Vergasermodellen, welche Aussagen zum Teergehalt von Produktgasen zulassen, wurde festgestellt, dass die bisherigen Modelle aufgrund der ihnen zugrundeliegenden Annahmen und Vereinfachungen gerade diesem Anspruch nicht gerecht werden. Die meisten Modelle behandeln die Pyrolyse als primären Teerbildungsprozess derart stark vereinfacht (Annahme des chemischen Gleichgewichts oder gar Annahme der Produktverteilung), dass Teerverbindungen als primäre Produkte gar nicht erst auftauchen.

Das einzig vorgefundene Vergasermodell, welches auch die Teerbildung berücksichtigt, liefert sehr ungenaue Schätzwerte für den Teerertrag des Vergasers. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass für die Schätzung der potentiellen Teerbildungsfraction ein empirisches Submodell verwendet wurde, welches lediglich auf korrelierten experimentellen Daten beruht. Eine mechanistische Abbildung der Teerbildung und -konversion ist somit in den Vergasermodellen nirgends enthalten. Auch für die Modellierung drängt sich deshalb die separate Betrachtung der Subprozesse auf. Als wichtigen ersten Schritt für die Teerbildung soll deshalb die Pyrolyse im nächsten Kapitel diskutiert werden.

4 Pyrolyse

4.1 Grundlagen zur Chemie der Pyrolyse

Teerverbindungen treten im Vergasungsprozess zum ersten Mal als Produkte der Pyrolyse auf. Diese Teere werden primäre Teere genannt. Im Gegensatz dazu sind sekundäre Teere die Produkte von Umwandlungsreaktionen von primären Teeren (s. dazu die Ausführungen in Kapitel 5). In experimentellen Untersuchungen werden diese beiden Begriffe jedoch operationell definiert, da es nahezu unmöglich ist, mit Pyrolyseexperimenten «reine» primäre Teere zu isolieren (s. dazu auch Ausführungen in Kapitel 2).

Eine detaillierte Übersicht über während der Pyrolyse von Biomasse ablaufende chemische Prozesse liefern z. B. die Arbeiten von Shafizadeh. (SHAFIZADEH, 1982, SHAFIZADEH, 1985). Aufgrund seiner experimentellen Untersuchungen schlägt er die in Abbildung 4-1 dargestellten Reaktionspfade für die Pyrolyse von Cellulose, dem Hauptbestandteil jeglicher Art von Biomasse, vor.

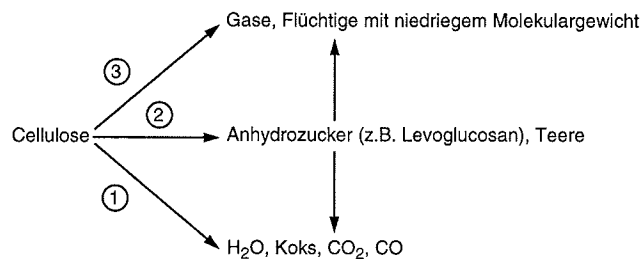


Abbildung 4-1: Die konkurrierenden Reaktionspfade bei der Pyrolyse von Biomasse nach SHAFIZADEH, 1982. Die eingekreisten Nummern beziehen sich auf die im Text beschriebenen Reaktionspfade.

1. Reaktionspfad

Bei der Pyrolyse bei Temperaturen unter $300^{\circ}C$ wird der erste Reaktionspfad bevorzugt. Er beinhaltet die Reduktion des Molekulargewichts (oder des Polymerisationsgrads [PG]) durch die Spaltung von chemischen Bindungen, das Auftreten von freien Radikalen, die Abspaltung von Wasser, die Bildung von Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroperoxidgruppen sowie von CO , CO_2 , und schliesslich die Bildung eines Koksrückstandes. Aufgrund von experimentellen Daten zum PG (gemessen über die Viskosität), sowie zum Auftreten von Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroperoxydgruppen wird von SHAFIZADEH, 1982 ein 3-stufiger Ablauf dieses Niedertemperatur-Reaktionspfades postuliert: Initiierung der Pyrolyse durch die Bildung der freien Radikale, Reaktionsfortpflanzung mit Bindungsspaltung, und schliesslich die Bildung der Produkte.

2. Reaktionspfad

Der zweite Reaktionspfad ist im Bereich höherer Temperaturen dominant. Er führt zur Bildung von Teeren, welche Anhydrozucker (z. B. Levoglucosan), Oligosaccha-

ride sowie einige Produkte aus der Dehydrierung von Pyranen und Furanen umfassen. Die primäre Reaktion in diesem Reaktionspfad beinhaltet die in Abbildung 4-2 dargestellte Depolymerisation von Cellulosemakromolekülen durch Transglycosilation (intramolekulare Substitution der glycosidischen Brücke in Cellulose durch eine der freien Hydroxylgruppen).

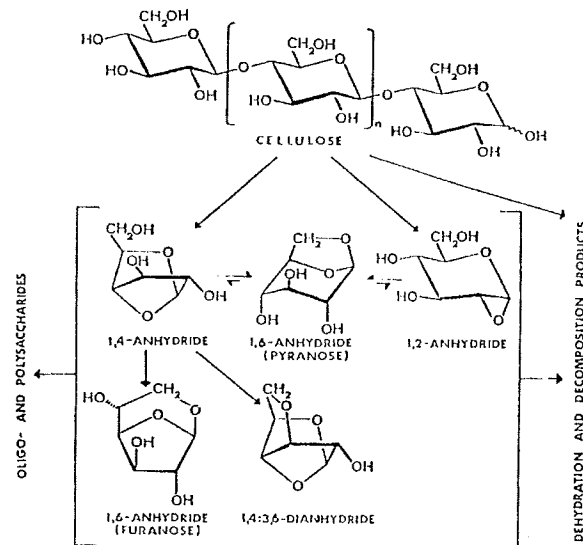


Abbildung 4-2: Pyrolyse von Cellulose in Anhydrosucker und andere Verbindungen durch Transglycosylationsreaktionen nach SHAFIZADEH, 1982.

Diese Reaktionen werden begleitet von Dehydrationsreaktionen. Es folgen anschliessend Spaltungs- und Disproportionierungsreaktionen in der Gasphase sowie die weitere Zersetzung und Kondensation der Festphase, woraus eine Mischung von Gasen und (kondensierbaren) Flüchtigen sowie Koks als Produkte resultieren. Wird die Temperatur weiter angehoben, so werden die teerbildenden Reaktionen gegenüber der Bildung von Gasen und Koks dominant. SHAFIZADEH, 1985 betont, dass die Evaporation von Levoglucosan sowie der Pyrolyseprodukte stark endotherm ist. Aus diesem Grunde wird der Pyrolyseprozess bei höheren Temperaturen eher vom Wärmetransfer als von der Kinetik der Reaktionen kontrolliert. Aufgrund von experimentellen Untersuchungen für den Temperaturbereich 250–340°C und unter Vakuum kann die Pyrolyse von Cellulose mittels dem in Abbildung 4-3 dargestellten Modell von BRADBURY ET AL., 1979 beschrieben werden.

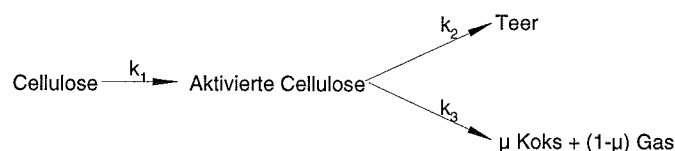


Abbildung 4-3: Kinetisches Modell («Broido-Shafizadeh-Modell») für die Pyrolyse von reiner Cellulose (BRADBURY ET AL., 1979)

Das zugrunde liegende Reaktionsschema ist die Basis für zahlreiche Pyrolysemodelle von grossen Biomassepartikeln, wie sie in Abschnitt 4.4 beschrieben werden. Das Modell wurde ursprünglich von BROIDO, 1976 vorgeschlagen und von BRADBURY ET AL., 1979 modifiziert. Es ist heute als «Broido-Shafizadeh-Modell» bekannt (GRØNLI, 1996).

Das Modell beinhaltet die oben beschriebene Initiierungsreaktion, welche zur Bildung der «Aktivierten Cellulose» führt. Diese wird schliesslich durch zwei sich konkurrierende Reaktionen 1. Ordnung in die entsprechenden Produkte zerlegt. Die experimentell bestimmten Reaktionskonstanten werden zu

$$k_1[\text{min}^{-1}] = 1,7 \cdot 10^{21} e^{-\frac{58000}{R \cdot T}} \quad (4-1)$$

$$k_2[\text{min}^{-1}] = 1,9 \cdot 10^{16} e^{-\frac{47300}{R \cdot T}} \quad (4-2)$$

$$k_3[\text{min}^{-1}] = 7,9 \cdot 10^{11} e^{-\frac{36000}{R \cdot T}} \quad (4-3)$$

angegeben.

3. Reaktionspfad

Der dritte Reaktionspfad (s. Abbildung 4-1) schliesslich wird bei Temperaturen über 500°C dominant. Er beinhaltet Spaltungs-, Dehydrations- und Disproportionsreaktionen sowie Decarboxylierungs- und Decarbonylierungsreaktionen. Als Produkte entstehen hierbei eine Mischung von verschiedenen Gasen und niedermolekularen Flüchtigen. Diese Produkte werden vor allem durch *sekundäre Reaktionen der Produkte des zweiten Reaktionspfades* gebildet. Die direkte Konversion von Cellulosemakromolekülen in diese niedermolekularen Flüchtige kann jedoch ebenfalls nicht vollständig ausgeschlossen werden.

4.2 Kinetische Parameter der Pyrolyse

Die Reaktionsschemata für die Pyrolyse von Biomasse (vgl. z. B. vorangehenden Abschnitt, das «Broido-Shafizadeh-Modell») enthalten meist Teilreaktionsschritte, deren Raten für Massenverlust sowohl von der Masse der Reaktanden selber als auch der Temperatur abhängen (POKOL UND VÁRHEGYI, 1988);

$$\frac{d}{dt}\alpha = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (4-4)$$

wobei α die reagierte Fraktion, t die Konversionszeit, T die absolute Temperatur und k die Reaktionskonstante bedeuten. Trotz ihrer irreführenden Bezeichnung ist die Reaktionskonstante keine Konstante, sondern von der Temperatur abhängig.

Sie wird meistens durch die Arrheniusgleichung angenähert:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (4-5)$$

Die Parameter A, E, R und T stehen für den Frequenzfaktor, die Aktivierungsenergie, die universelle Gaskonstante und die absolute Temperatur. Wenn die Arrheniusgleichung für komplexe Prozesse, wie sie die Pyrolyse von Biomasse darstellt, angewendet wird, sind Frequenzfaktor A und Aktivierungsenergie E von formaler Bedeutung. Für ein kompaktes Brennstoffpartikel kann $f(\alpha)$ in Gleichung (4-4) wie folgt angenähert werden:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4-6)$$

n ist hierbei die (formale) Reaktionsordnung. Im Zusammenhang mit der thermischen Zersetzung von Biomasse wird oft $n = 1$, d. h. eine Reaktion 1. Ordnung angenommen. Diese Annahmen erfolgen oft willkürlich; unterschiedliche Reaktionsordnungen haben aber verschiedene physikalischen Bedeutungen (vgl. dazu POKOL UND VÁRHEGYI, 1988).

Die in Gleichung (4-6) vorkommende Grösse α (reagierte Fraktion) kann gemäss GRØNLI, 1996 wie folgt definiert werden:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_{Char})} \quad (4-7)$$

Gleichungen (4-5) und (4-6) eingesetzt in Gleichung (4-4) liefert

$$\frac{d}{dt}\alpha = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4-8)$$

Das Curve-fitting von experimentellen Daten mittels Gleichung (4-8) liefert die kinetischen Parameter A und E. Eine Übersicht über gemessene kinetische Parameter zur Pyrolyse für verschiedene Biomassespezies unter Annahme eines einfachen 1-Schritt Reaktionsschemas gemäss



wurde von GRØNLI, 1996 zusammengestellt (Tabelle 4-1). Wie aus Tabelle 4-1 zu entnehmen ist, variieren die Aktivierungsenergien E für Cellulose im Bereich 130–260 kJ/mol, für Hemicellulose im Bereich 125–260 kJ/mol, für Lignin im Bereich 37–125 kJ/mol bzw. für Holz 60–240 kJ/mol.

Reference	Feedstocks	n	log(A) E [log s ⁻¹] [kJ/mole]		Conditions
Akita and Kase (1967)	Cellulose	250-330°C 1.0	15.0	224.0	TGA and DTA, 0.23-5°C/min, N ₂ and vacuum
Tang (1967)	Pine	280-325°C 1.0	5.5	96.3	TGA, 200-460°C, 3°C/min, vacuum
		325-350°C 1.0	16.8	226.1	
	Cellulose	240-308°C 1.0	9.8	146.5	
		308-360°C 1.0	17.6	234.5	
	Lignin	280-344°C 1.0	5.2	87.9	
		344-435°C 1.0	-0.03	37.7	
Leu (1976)	Spruce	$\alpha > 54\%$ 1.1	18.4	217.3	TGA, 250-450°C 10-160°C/min, N ₂
		$\alpha < 54\%$ 1.3	16.1		
	Redwood	$\alpha > 54\%$ 1.3	17.7	185.0	
		$\alpha < 54\%$ 1.4	14.2		
Leu (1976)	Spruce	$\alpha > 54\%$ 1.1	18.4	217.3	TGA, 250-450°C 10-160°C/min, N ₂
		$\alpha < 54\%$ 1.3	16.1		
	Redwood	$\alpha > 54\%$ 1.3	17.7	185.0	
		$\alpha < 54\%$ 1.4	14.2		
Lewellen <i>et al.</i> (1977)	Cellulose	250-1000°C 1.0	9.8	139.8	Heated grid, 400-10 000°C/s, He
Fairbridge <i>et al.</i> (1978)	Cellulose*	284-337°C 1.0	18.6	248.0	TGA, 7°C/min, *N ₂ ** Air
	Cellulose**	290-360°C 1.0	27.5	343.0	
Rogers <i>et al.</i> (1980)	Whatman filter paper	0.5	11.3	153.2	TGA, 200-400°C, 1-5°C/min N ₂
Lee (1982)	Spruce	10°C/min 1.0	5.8	98.4	TGA, 220-460°C, 10-160°C/min N ₂
		160°C/min 1.0	5.5	86.3	
	Redwood	10°C/min 1.0	2.8	63.2	
		160°C/min 1.0	3.2	58.6	
Hajaligol <i>et al.</i> (1982)	Cellulose	1.0	8.3	133.1	Heated grid, 300-1100°C 100-15 000°C/s, He
Cooley <i>et al.</i> (1988)	Cellulose*	1.13	16.6	213.0	TGA, 200-600°C, He, *1°C/min, **2°C/min, *** 5°C/min
	Cellulose**	0.99	16.8	216.3	
	Cellulose***	1.02	17.5	225.5	
Cordero <i>et al.</i> (1989)	Holm oak	5°C/min 1.0	3.0	68.0	TGA, 25-900°C, 5-20°C/min He
		20°C/min 1.0	4.3	70.6	
Varhegyi <i>et al.</i> (1989)	Cellulose	10°C/min 1.0	17.6	234.0	TGA, 200-400°C, Argon
		80°C/min 1.0	15.1	205.0	
Grønli <i>et al.</i> (1992)	Pine	230-360°C 1.0	4.7	87.6	TGA, 150-500°C, He, 5°C/min
	Spruce	220-400°C 1.0	7.2	92.4	
Williams <i>et al.</i> (1994)	Pine <300°C	5°C/min 1.0	5.5	84.5	TGA, 200-500°C, 5-80°C/min N ₂
		80°C/min 1.0	4.1	77.1	
	Cellulose	5°C/min 1.0	19.8	260.4	
		80°C/min 1.0	13.2	187.6	
	Hemicellulose	5°C/min 1.0	22.3	258.8	
		80°C/min 1.0	9.2	125.1	
	Lignin	5°C/min 1.0	7.4	124.3	

Tabelle 4-1: Übersicht über gemessene kinetische Daten zur Pyrolyse von verschiedenen Biomassespezies (aus: GRØNLI, 1996) Abkürzungen: TGA: Thermogravimetrische Analyse, DTA: Differentialthermoanalyse

Als mögliche Gründe für diese Unterschiede nennt GRØNLI unterschiedliche experimentelle Bedingungen, wie z. B. die Probengrösse, Art der Temperaturmessung, Heizrate und Atmosphäre. Trotz der grossen Bereiche, in denen die kinetischen Parameter A und E streuen, sorgt der Kinetikkompensationseffekt (ZSAKÓ, 1976, CHORNET UND ROY, 1980, POKOL UND VÁRHEGYI, 1988) dafür, dass deren Kombination in den Reaktionsraten zu recht konsistenten Wirkungen führt. Dies geschieht aufgrund einer Korrelation der kinetischen Parameter; so bewirkt z. B. eine Veränderung der experimentellen Bedingungen eine Änderung der Aktivierungsenergie, was durch eine entsprechende Änderung des Frequenzfaktors wieder kompensiert wird.

So beschreibt z. B. GRØNLI, 1996 eine Gruppe von Reaktionen, welche bei einer bestimmten Temperatur alle die selbe Rate aufweisen, mit der Gleichung:

$$\ln(A) = m \cdot E + \ln(k_0) \quad (4-10)$$

wobei $m=1/(RT_i)$ die Steigung des Graphs $\ln(A)$ vs. E darstellt. Die Steigung liefert somit die Beziehung zur isokinetischen Temperatur T_i , bei welcher alle Reaktionen der Gruppe mit der selben Reaktionsrate k_0 ablaufen. Abbildung 4-4 zeigt den entsprechenden Plot der in Tabelle 4-1 aufgelisteten kinetischen Parameter, woraus eine isokinetische Temperatur von 318 °C mit $k_0 = 1.65 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ berechnet wurde.

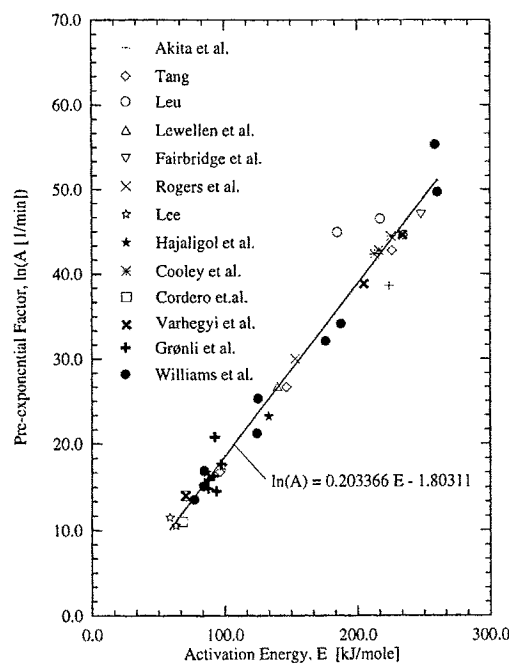


Abbildung 4-4: Kompensationseffekt bei lignocellulärem Material (GRØNLI, 1996)

Als Grund für diesen Kompensationseffekt wird von NARAYAN UND ANTAL, 1996 die ungenaue Temperaturmessung in den Experimenten angegeben, so z. B. die zeitlich verzögerte Temperaturmessung aufgrund träger Thermoelemente oder aufgrund endothermer Reaktionen von Biomasse.

4.3 Experimentelle Untersuchungen zur Teerbildung bei der Pyrolyse

Nachdem in den beiden vorangehenden Abschnitten auf die Theorie der Pyrolyse und deren Reaktionskinetik eingegangen wurde, soll in diesem Abschnitt eine kurze Übersicht über experimentell gefundene Beziehungen zwischen der Teerbildung (bzw. -konversion) und verschiedenen Versuchsparametern gegeben werden. Diese Übersicht erhebt angesichts der Fülle an vorhandener Literatur zu Pyrolyseexperimenten keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

4.3.1 Analysetechniken

Für das Studium der Pyrolyse sind eine grosse Anzahl von Analysemethoden bekannt. Zu den gebräuchlichsten Verfahren gehören die Thermogravimetrische Analyse (TGA), die Differentialthermalanalyse (DTA) sowie die differentielle Kalometrie (Differential Scanning Calorimetry (DSC)). Bei der TGA wird eine Probe mit einem bestimmten Zeit-Temperaturprogramm (statische Temperatur, linearer Temperaturanstieg oder eine Kombination von beiden) aufgeheizt. Während dieser thermischen Behandlung werden Masse sowie Temperatur der Probe kontinuierlich erfasst. Die aufgezeichneten Daten können entweder als Masse gegen Temperatur oder Zeit und/oder als Massenverlustrate gegen Temperatur oder Zeit dargestellt werden. Im letzteren Falle spricht man von einer differentiellen thermogravimetrischen Kurve.

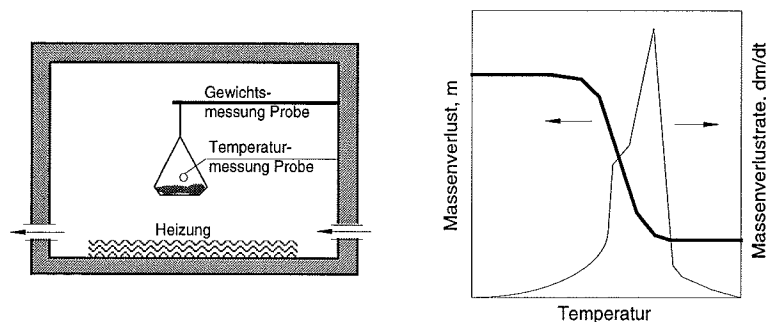


Abbildung 4-5: Das Prinzip der thermogravimetrischen Analyse (TGA) (nach GRØNLI, 1996)

Das Prinzip der DTA besteht im Vergleich der Temperatur einer Probe mit derjenigen eines thermischen inerten Referenzmaterials während einer konstanten Aufheizung in einem Ofen. Die Differenz zwischen den beiden aufgezeichneten Temperaturen ist ein qualitatives Mass für das Vorzeichen sowie die Grössenordnung von Energieaufnahme oder -abgabe infolge von ablaufenden endothermen bzw. exothermen Reaktionen innerhalb des Probenmaterials.

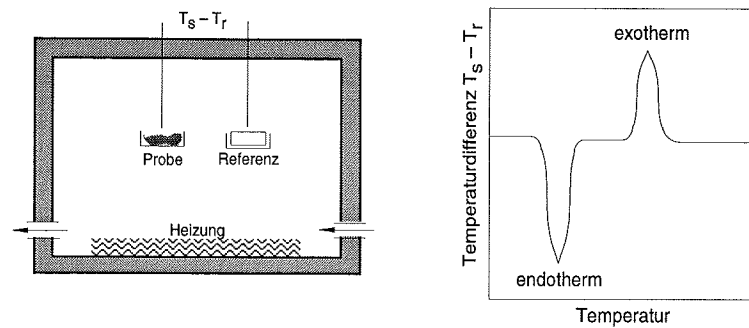


Abbildung 4-6: Das Prinzip der Differentialthermalanalyse (DTA) (nach GRØNLI, 1996)

Bei der DSC wird ähnlich wie bei der DTA eine Probe sowie eine Referenz in einem Ofen thermisch behandelt. Dabei sind Probe sowie Referenz in elektrisch beheizbaren Probenträgern angeordnet. Das Funktionsprinzip der DSC beruht nun auf einer derart geregelten Heizung der beiden Träger samt Inhalt, dass Probe und Referenz stets die gleiche Temperatur aufweisen. Die Differenz der dazu benötigten Wärme (bzw. elektrischen Heizleistung) wird in Funktion der Ofentemperatur aufgezeichnet. Somit liefert die DSC eine direktere (quantitative) Information bezüglich Enthalpieänderungen der Probe als die DTA.

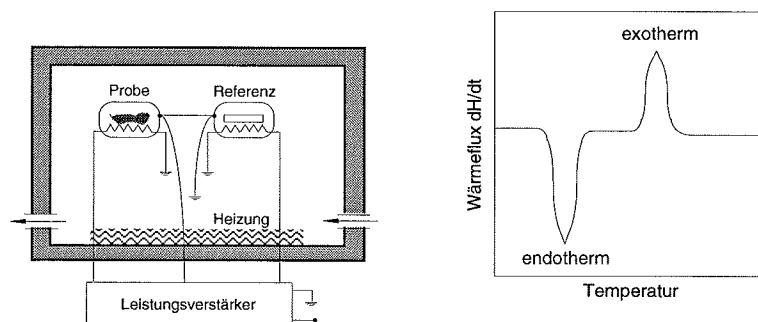


Abbildung 4-7: Das Prinzip der Differential Scanning Calorimetry (DSC) (nach GRØNLI, 1996)

Weitere, eigentliche thermische Reaktoren zur Durchführung der Pyrolyse sind Heizgitter-Reaktoren (wire-mesh, heated-grid reactors, s. Beispiel in Abbildung 4-8), Fallrohrreaktoren, Wirbelschichtreaktoren und Festbettreaktoren. Zur Analyse der in diesen Reaktoren produzierten Gase und Teere bieten sich verschiedene on- und off-line Messverfahren an. Die *nicht-kondensierbaren Gase* können on-line mit Infrarot (IR)-spektrometrischen Methoden wie die nicht-dispersive Infrarot Photometrie (NDIR), sowie mit Fourier-Transform-IR-(FTIR) - Spektrometrie quantitativ kontinuierlich gemessen werden.

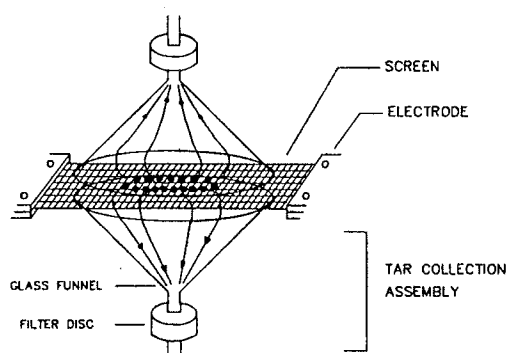


Abbildung 4-8: Schema des von KO ET AL., 1988 eingesetzten Heizgitter-Reaktors inklusive Teer-sampling-Einheit

Bei den Teeren sind bisher vor allem *off-line Methoden* mit anreichender Probenahme im Einsatz. Die Teerverbindungen werden in Kühlfallen kondensiert und/oder in Gaswaschflaschen in einem Lösungsmittel absorbiert. Zur Analyse der auf diese Weise gewonnenen Proben kommen gewöhnlicherweise die Gaschromatographie (GC), die High performance liquid chromatography (HPLC) sowie die Massenspektrometrie (MS) zum Einsatz.

Zur kontinuierlichen *on-line Analytik* von Teeren aus Versuchsreaktoren sind nur die Arbeiten von Solomon et al. (z. B. SOLOMON ET AL., 1982) bekannt. Diese Autoren setzen zur Analyse von Pyrolysegasen aus einem Heizgitter-Reaktor FTIR ein. Die detektierten Spezies umfassen CO, CO₂, H₂O, CH₄, SO₂, CS₂, HCN, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, Benzol, COS sowie Paraffine und Olefine. Ein quasi-kontinuierliches on-line Messverfahren für Teere haben MOERSCH ET AL., 1997 vorgestellt. Es basiert auf einer Vergleichsmessung des Gesamtkohlenwasserstoffgehalts mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) im heißen Gas und im Gas nachdem alle Teere auskondensiert wurden. Die Methode liefert somit einen Summenwert für Teer; Informationen über Art und Struktur der darin enthaltenen Teerverbindungen werden nicht erfasst.

4.3.2 Einfluss von Prozessparametern bei der Pyrolyse auf die Teerbildung

Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Teerbildung und -konversion wurde im Abschnitt 4.1 theoretisch bereits erläutert. In der Parameterstudie von HAJALIGOL ET AL., 1982 wird u. a. der Effekt dieses Parameters auf die (operationell definierte) Produktgruppe «Teere» mittels Flash-Pyrolysis-Experimenten (Heizraten $\leq 100\text{--}15'000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) von dünnen *Cellulosestreifen* (0.0101 cm Dicke) in einem Heizgitterreaktor untersucht. Dabei wurde ein Ansteigen des Teerertrages mit steigender Peaktemperatur (entspricht der Endtemperatur, nach Erreichen dieser Temperatur wurde der Stromkreis zur Heizung unterbrochen) bis zu einem Maximum von ca. 60 m-% bei 700 °C und ein anschließendes Sinken desselben unter weiterer Temperaturerhöhung beobachtet (s. Abbildung 4-9).

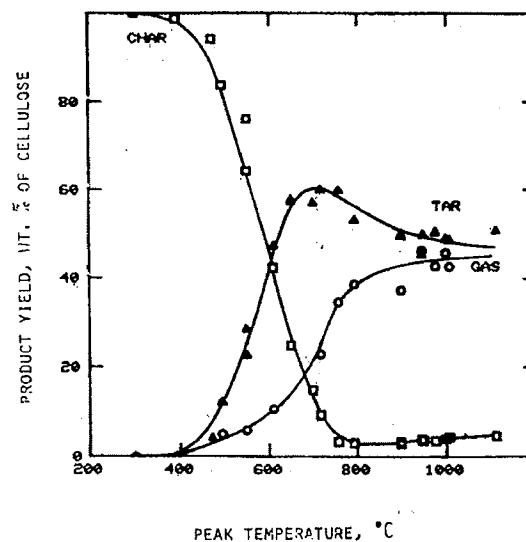


Abbildung 4-9: Einfluss der (Peak-)Temperatur auf die Produktverteilung aus der Pyrolyse von Cellulosestreifen (HAJALIGOL ET AL., 1982)

Die Autoren schreiben dieses Absinken des Teerertrages den dann einsetzenden sekundären Teerreaktionen zu, obwohl der Versuchsreaktor für minimale Aufenthaltszeiten der Pyrolyseprodukte im Bereich hoher Temperaturen konzipiert wurde.

Die von HAJALIGOL ET AL., 1982 verwendete Apparatur wurde von NUNN ET AL., 1985 zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Produktverteilung aus der Pyrolyse von Holz (NUNN ET AL., 1985 (A)) sowie von Lignin ((NUNN ET AL., 1985 (B))) eingesetzt. Im Falle der Versuche mit Holz («Sweet Gum Hardwood») wurden Brennstoffproben von 100 mg in einem Temperaturbereich von 330–1130 °C bei einer Heizrate von 1000 °C/s pyrolysiert. Der Verlauf des Teerertrages in diesem (Peak-)Temperaturbereich ist in Abbildung 4-10 dargestellt. Die Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie im Falle der Pyrolyse von Cellulosestreifen (s. oben). Nach dem Maximum für den Teerertrag (ca. 55 m-%) im Bereich von 580–680 °C sinkt der Teerertrag bei weiterer Erhöhung der Temperatur und nähert sich asymptotisch dem Wert von 46 m-% (um 1000 °C) an. Wiederum werden für den Rückgang des Teerertrags bei höheren Temperaturen sekundäre Teerreaktionen (v. a. Teercracking) verantwortlich gemacht. Die ebenfalls bestimmten Daten zu den Erträgen von leichten Gasen wie Methan und Ethan deuten jedoch daraufhin, dass das Teercracking auch bei Temperaturen über 1000 °C weiter geht; vor allem bei höheren Temperaturen werden diese Gase auch durch Crackingreaktionen gebildet.

Als Erklärung für die offenbar unterschiedliche Intensität von sekundären Teerreaktionen werden zwei unterschiedlich reaktive Produktklassen bei den primären Teeren postuliert. Andere Autoren beobachteten ein ähnliches Verhalten der sekundären Reaktionen, auch für die Pyrolyse von Kohle (z. B. BOROSON, 1987, ET AL., 1984, s. a. Kapitel 5).

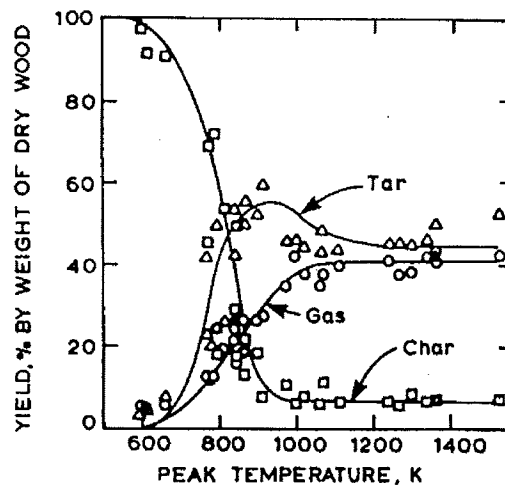


Abbildung 4-10: Einfluss der (Peak-)Temperatur auf die Produktverteilung aus der Pyrolyse von Holz (NUNN ET AL., 1985 (A))

Interessanterweise wird in der in Kapitel 3 zitierten Studie von KINOSHITA ET AL., 1994 eine ähnliche qualitative Abhängigkeit des Teerertrages von der Temperatur gefunden (Maximum dort bei 750 °C), allerdings unter völlig anderen Prozessbedingungen (echte Vergasung, viel kleinere Heizraten etc.).

Heizrate

Die Definition des Parameters «Heizrate» ist in der Literatur zu Pyrolyseexperimenten oft unklar. So kann unter dem Begriff einerseits die *Aufheizrate der Brennstoffprobenmasse* selber verstanden werden; diese Definition ist im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von Versuchsbedingungen bei verschiedenen Pyrolyseexperimenten vorzuziehen. Andererseits ist z. B. bei Experimenten mit Heizgitter-Reaktoren sowie TGA meistens die durch *die Regelung der Beheizung einstellbare Heizrate des Reaktors* gemeint. Die beiden Definitionen sind jedoch nur für sehr kleine Probenmassen («thermisch dünne» Partikel, s. a. Kapitel 4.4.1) nahezu identisch, da in solchen Fällen ein sehr schneller Wärmetransport (und somit ein vernachlässigbarer Temperaturgradient) angenommen werden kann.

Die Pyrolyseprozesse werden nach dem Kriterium Heizrate in die Prozesse «Slow-Pyrolysis» und «Fast-» bis hin zu «Flash-Pyrolysis» unterschieden. Wie in Kapitel 3.3 erläutert, erfahren die Brennstoffpartikel in einem Festbettvergaser Heizraten im Bereich von 1–15 °C/s. Zusammen mit langen Aufenthaltszeiten der Gase resultieren gasförmige Produkte mit annähernd «Gleichgewichtszusammensetzung» (d. h. wenig Teer).

Das Ziel von schnellen Pyrolyseverfahren hingegen ist die maximale Ausbeute an Pyrolyseölen (kondensierte Teere). Die technische Anwendung der schnellen Pyrolyse befindet sich noch weitgehend im Stadium der Forschung (NUSSBAUMER ET AL., 1997).

Die Resultate von Untersuchungen des Einflusses der Heizrate auf den Teerertrag bei Pyrolyseexperimenten aus der Literatur erscheinen zunächst widersprüchlich. SERIO ET AL., 1994 finden z.B. bei ihren TGA-FTIR Experimenten zur Pyrolyse von Lignin steigende Teererträge mit steigenden Heizraten. Allerdings ist der Effekt gering; für eine Erhöhung der Heizrate von 10 °C/min auf 100 °C/min wird der

Teerertrag von 40 m-% auf ca. 55 m-% erhöht. Ein ähnliches Ergebnis für die Pyrolyse von Kohle wurde von WARREN, 1938 gefunden. Bei der Erhöhung der Heizrate von 0.7 °C/min auf 21.8 °C/min konnten steigende Teererträge auf Kosten der Erträge von nicht-kondensierbaren Gasen und Koks beobachtet werden.

Bei sehr hohen Heizraten hingegen wird der umgekehrte Trend beobachtet. Ein Beispiel hierfür sind die bereits erwähnten Flash-Pyrolysis-Experimente von HAJALIGOL ET AL., 1982, in welcher auch die Heizraten in sehr hohem Bereich (≤ 100 – $15'000$ °C/s) bei sonst konstanten Bedingungen variiert wurden. Es wurden dann bei gegebenen Peaktemperaturen unter 700 °C mit abnehmenden Heizraten zunehmende Teererträge gefunden (s. Abbildung 4-11).

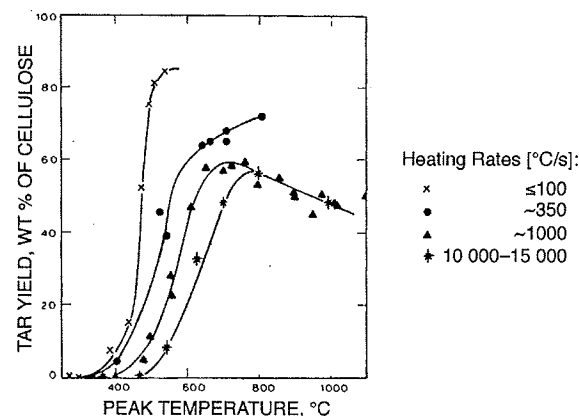


Abbildung 4-11: Effekt der Heizrate sowie der Peaktemperaturen auf den Teerertrag aus der Pyrolyse von Cellulosestreifen (HAJALIGOL ET AL., 1982)

Diese scheinbar widersprüchlichen experimentellen Befunde zur Wirkung der Heizrate auf die Teererträge wird in den Untersuchungen zur Kinetik von primären und sekundären Reaktionen bei der Pyrolyse von Kohle von SERIO ET AL., 1984 aufgegriffen. Zur Erklärung des Phänomens wird in dieser Arbeit das Modell für die Teerbildung bei der Pyrolyse von erweichenden Kohlen von UNGER UND SUUBERG, 1981 betrachtet. Wie in Abbildung 4-12 dargestellt, wird hierbei die Teerbildung als zwei in Serie geschaltete Prozesse verstanden, nämlich der Bildung der Metaplaste (Teervorläuferprodukt) sowie der Teerverdampfung. Für den Fall der Teerbildung bei der Pyrolyse von Biomasse könnte ein analoges Schema postuliert werden, mit verallgemeinerten Prozessen, z. B. «Teerfragmentbildung» und «Teerabtransport».

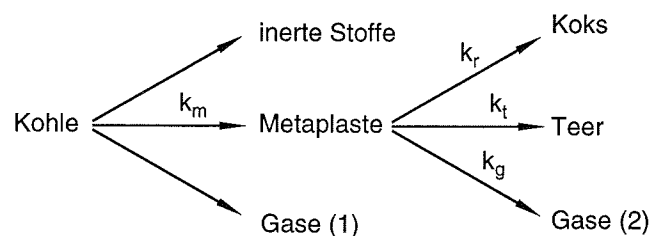


Abbildung 4-12: Modellvorstellung der Teerbildung bei der Pyrolyse von bituminösen, erweichenden Kohlen (nach UNGER UND SUUBERG, 1981)

Gemäss diesem Modell können die Metaplaste (Bildungsrate k_m) nun als Teere verdampfen (k_t), Repolymerisationsreaktionen eingehen (k_r) oder teilweise zu leichten Gasen gecrackt werden (k_g). Bezüglich dem Reaktionspfad, welcher zu den freigesetzten Teeren führt, sind zwei verschiedene Reaktionsregime denkbar:

Bei limitierender Metaplastbildung ($k_m \ll k_t$) haben sehr hohe Heizraten die verstärkte Bildung von leichten Gasen zur Folge. In diesem Fall bewirkt die erhöhte Heizrate nämlich eine Verschiebung des Temperaturbereichs, in welchem Teervorläufer (Metaplaste) gebildet werden, hin zu höheren Temperaturen (s. z. B. HOWARD, 1981, SEEBAUER, 1997). Dieser Effekt wird durch die Reaktionskinetik folgendermassen erklärt: Die Menge der gebildeten Pyrolyseprodukte hängt ab von der Konzentration der zur Verfügung stehenden Edukte, von den kinetischen Parametern sowie von der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit. Bei erhöhten Heizraten sind die zur Verfügung stehenden Reaktionszeiten (in einem bestimmten Temperaturfenster) kürzer, was zu einer Verschiebung der nicht augenblicklich stattfindenden Produktbildung hin zu höheren Temperaturen führt. Bei diesen höheren Temperaturen wird dann die Rate für das Cracking der Metaplaste grösser als deren Bildungsrate, der Teerertrag wird in der Folge vermindert. Gemäss SERIO ET AL., 1984 darf dieses Reaktionsregime z. B. bei Pyrolyseexperimenten mit eingesetztem Trägergasfluss für den Transport der Pyrolyseprodukte erwartet werden. Der Trägergasfluss bewirkt in diesen Fällen eine Erhöhung der Massentransferrate. Für den Fall von limitierender Teerevaporation ($k_t \ll k_m$) hingegen wird der Teerertrag generell gegenüber dem vorher diskutierten Fall erhöht, ist aber unabhängig von der Heizrate (bei gleicher Endtemperatur). Unter diesen Umständen wird der Teer nämlich bei tieferen Temperaturen gebildet, kann aber nicht verdampfen, bis relativ hohe Temperaturen erreicht werden. Er hat somit genügend Gelegenheit, unabhängig von der Heizrate Cracking-Reaktionen einzugehen.

Das Phänomen von geringeren Teererträgen bei sehr tiefen Heizraten (Bereich 1–100 °C/min.) kann mit diesem Modell ebenfalls erklärt werden: Bei diesen tiefen Heizraten bewirkt die geringe Flüchtigkeit der Teere eine Akkumulation derselben. Wiederum haben die Metaplaste Gelegenheit, sekundäre Reaktionen einzugehen. Da unter diesen Bedingungen in entsprechenden Experimenten zur Pyrolyse von Kohle nebst der drastischen Teerreduktion auch eine Erhöhung des Koksertrages beobachtet wurde (HOWARD, 1981), wird vermutet, dass diese Sekundärreaktionen vor allem Polymerisationsreaktionen und weniger Crackingreaktionen beinhalten. Aus der Diskussion kann geschlossen werden, dass auch der Teerertrag in Funktion der Heizrate ein Maximum aufweist, ähnlich wie beim Parameter der Temperatur. Da in Experimenten zur Pyrolyse von Biomasse derselbe Trend des Teerertrags in Funktion der Heizrate wie für Kohle beobachtet wurde, ist eine analoge Erklärung plausibel.

Bei der Pyrolyse von Cellulose wurde beobachtet, dass die Heizrate einen Einfluss auf den Koksertrag (und indirekt auch auf den Teerertrag) hat (VON SCALA, 1998). Heizraten im Bereich von 150 °C/min bewirken beträchtlich kleinere Kokserträge als sehr geringe Heizraten im Bereich von 0.15 °C/min. Die Interpretation dieses Befundes kann mit Hilfe des Modells von Shafizadeh (SHAFIZADEH, 1982, SHAFIZADEH, 1985, s. Kapitel 4.1) gegeben werden: Bei Temperaturen unter 300 °C tritt vor allem eine langsame Dehydration (zusammen mit einer Decarboxylation und Decarbonylation) auf. Die Produkte dieses Reaktionspfades sind vor allem Wasser, CO und CO₂. Bei höheren Temperaturen hingegen findet eine schnelle Depolymerisation (Fragmentierung) der Polyglucose hin zu Anhydrozuckern, wie Levoglucosan statt. Langsame Heizraten haben deshalb die Bildung eines Produktes mit

hohem Dehydrationsgrad zur Folge. Dieses Produkt ist stabiler als die ursprünglichen Glucosepolymere, der finale Ertrag eines kohlenstoffreichen Rückstandes (Koks) ist deshalb proportional höher als bei der Anwendung von höheren Heizraten, bei welchen die Glucoseeinheiten gespalten werden, bevor sie dehydriert werden. Diese schnelle Fragmentierung bei höheren Heizraten resultiert in erhöhten Erträgen von Flüchtigen, worunter auch die Produktgruppe der Teere gehört.

Der Parameter «Heizraten» hat somit Einfluss auf verschiedene Prozesse bei der Pyrolyse, nämlich auf die Teerbildung (Zeitpunkt und Temperaturfenster der Bildung von Teervorläuferprodukten), den Teertransport sowie auf Art und Ausmass von sekundären Teerreaktionen.

Druck

Vor allem aus Arbeiten zur Pyrolyse von Kohle ist bekannt, dass der Druck eine wichtige Rolle für die Produktverteilung der Pyrolyse spielt (s. z. B. HOBBS ET AL., 1993). Bezogen auf die Teerbildung oder -konversion resultiert aus der Zunahme des Reaktordruckes bei der Pyrolyse generell eine Abnahme des Teerertrages. KO ET AL., 1988 z. B. bezeichnen den Druck und den Kohletyp als wichtige Betriebsparameter, welche die Teerbildung bei der Kohleverbrennung beeinflussen. Die Autoren entwickelten ein Modell zur Vorhersage von Teererträgen bei der schnellen Pyrolyse (100–1000 °C/s) von Kohle. Es basiert auf einer Korrelation von experimentell gefundenen Teererträgen mit dem Reaktordruck sowie mit einem Parameter, welcher den Kohletyp beschreibt (s. Abbildung 4-13).

Die gleiche (qualitative) Abhängigkeit wurde auch für die Pyrolyse von Biomasse beobachtet (STADLER, 1998).

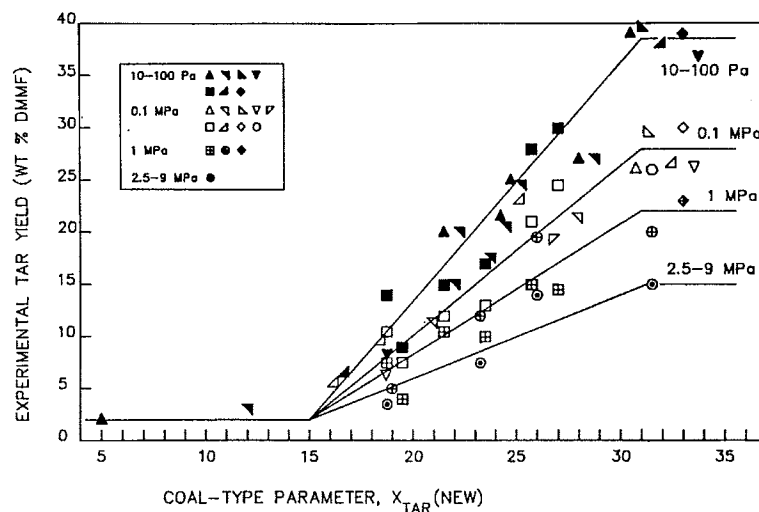


Abbildung 4-13: Korrelation von Teererträgen aus Experimenten zur Pyrolyse von verschiedenen Kohlen unter verschiedenen Drücken mit einem Parameter, welche den Kohletyp charakterisiert (X_{tar}). X_{tar} wurde als Beziehung mit den Kohleparametern «Anzahl labile Brücken», «Menge des abspaltbaren Wasserstoffs» und «Anzahl Cross-links» definiert (s. KO ET AL., 1988)

Der Grund für diesen Trend ist hingegen nicht unumstritten. Eine mögliche Erklärung für den Fall der Kohle basiert auf der Vorstellung, dass unter zunehmendem Druck die sich in Blasen angesammelten Pyrolysegase langsamer entweichen können und deshalb sog. «Cross-linking»- oder Repolymerisationsreaktionen, welche

auch mit der *Koksbildung* gleichgesetzt werden, an Bedeutung gewinnen. Gemäss der Theorie von SOLOMON ET AL., 1988 ist das Cross-linking verbunden mit der Methanbildung bei Temperaturen von 450–600 °C (s. dazu Erläuterungen zum Pyrolysemodell von SOLOMON ET AL., 1988 im Abschnitt 4.4). Nun haben SEEBAUER ET AL., 1997 bei ihren TGA-Versuchen die Beobachtung gemacht, dass bei erhöhtem Druck während der Pyrolyse von Kohle nebst des Teerertrages auch der Ertrag von Methan steigt, womit diese Erklärung fundiert wird.

Generell wird also der Einfluss des Druckes auf den Teergehalt mit seiner Wirkung auf den *Transport* von primären Produkten aus dem Probestück erklärt (MILNE, 1981). Ein unter Druck verzögerter Transport von primären Teeren bedeutet, dass diese mehr Zeit haben, sekundäre Reaktionen einzugehen, womit die Teerkonversion in leichte Kohlenwasserstoffe oder nicht-kondensierbare Gase gefördert wird.

Brennstoffpartikelzusammensetzung

Die *verschiedenen Bestandteile von Biomasse* haben unterschiedliche thermische Eigenschaften; die thermischen Eigenschaften der Biomasse als Ganzes widerspiegelt die Summe der Eigenschaften ihrer organischen Hauptbestandteile (SHAFIZADEH UND MCGINNIS, 1971). Holz besteht zu 95–98% aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Cellulose ist mit einem Massenanteil von 39–48 m-% der wichtigste Bestandteil ist, gefolgt von Hemicellulose (23–39 m-%) und Lignin (21–29 m-%) (WENZL, 1970). Das unterschiedliche thermische Verhalten von Cellulose und Lignin bei einer TGA-Analyse zeigt Abbildung 4-14.

Bezüglich der Teererträge der einzelnen Hauptkomponenten von Biomasse erwähnt MILNE, 1981 einige vergleichende Studien der Pyrolyse von Holocellulose (totale Kohlehydratfraktion der Biomasse, umfasst die Cellulose sowie die Hemicellulose) und Hemicellulose (z.B. FANG UND MCGINNIS, 1975, SHAFIZADEH ET AL., 1972). Gemäss den Ergebnissen dieser Arbeiten tendieren Holocellulose und Hemicellulose gegenüber Cellulose zu einem höheren Gas- und gleichzeitig geringeren Teerertrag. Weitere vergleichende Studien zur Pyrolyse der einzelnen Hauptkomponenten mit Aussagen über die Produktverteilung sind nicht bekannt. Der *Verlauf* der Pyrolyse einzelner Hauptkomponenten hingegen sind mittels TGA-, DTA- sowie DSC-Experimenten zahlreich erforscht worden (s. MILNE, 1981). Umfassende TGA- und DTA-Experimente mit Biomassekomponenten wurden auch von GRØNLI, 1996 gemacht und kommentiert.

Es ist allgemein bekannt, dass die Anwesenheit von *anorganischen Materialien* sowohl in Form von Additiven als auch als natürliche Asche die Pyrolyse von cellulosehaltigem Material stark beeinflusst. So haben vor allem alkalische Verbindungen und saure Reagentien katalytische Effekte auf die Pyrolyse, was sich in einer tieferen Temperatur, bei welcher die Pyrolyse einsetzt, sowie in einer erhöhten Koksbildung äussert (SHAFIZADEH, 1985).

KELBON ET AL., 1987 untersuchten u. a. den Einfluss der *Brennstofffeuchte* auf den finalen Teerertrag aus der Pyrolyse von Holz. Zur Durchführung entsprechender Experimente wurde die Versuchseinrichtung verwendet, die in CHAN ET AL., 1985 (s. Kapitel 4.4) beschrieben wird. Es handelt sich dabei um einen Single-Particle Pyrolysereaktor, in welchem ein zylinderförmiges Holzpartikel (0.5–1.5 cm lang) mittels einer Lichtbogenlampe eindimensional unter verschiedenen Wärmeflüssen 12 min. lang thermisch behandelt wurde. Die ersten Resultate ergaben, dass komplett trockene Holzpartikel (Trocknung der Holzzyylinder im Ofen bei 90 °C während 3 Wochen) bei mittleren Wärmeflüssen (ca. 17 J/cm² s) Teererträge im Bereich von 25–35 m-% lieferten. Die feuchten Holzpartikel (10–110 % Feuchte

bezogen auf die Trockensubstanz) hingegen produzierten beträchtlich höhere Teererträge, nämlich im Bereich von 50–70 m-%. KELBON ET AL., 1987 folgern aus diesen Resultaten, dass die Brennstofffeuchte die Teererträge aus «grossen» Brennstoffpartikeln erhöhen können.

Schliesslich soll an dieser Stelle auch noch der Brennstoff *Kohle* erwähnt werden. Eine Übersicht über Unterschiede von Kohle und Biomasse bezüglich ihres Pyrolyseverhaltens wird von CHEN ET AL., 1997 gegeben.

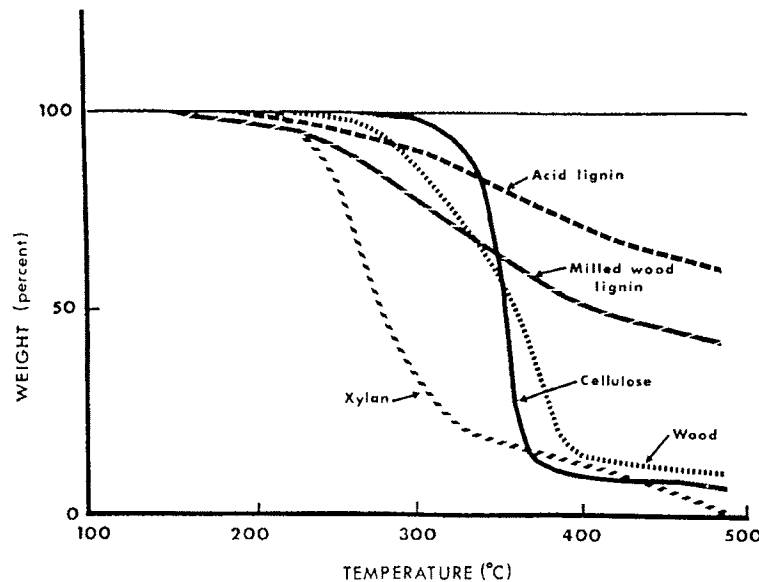


Abbildung 4-14: TGA-Analyse von Pappelholz und seinen Bestandteilen (SHAFIZADEH UND MCGINNIS, 1971)

Die Autoren erwähnen die oft gezogenen Analogieschlüsse zwischen der Pyrolyse von Biomasse und derjenigen von Kohlen mit niedrigem Inkohlungsgrad («low-rank coals»). Dies ist aber insofern gefährlich, als dass Kohle hauptsächlich aus aromatischen Verbindungen besteht, währenddem die aromatische Komponente von Biomasse, das Lignin, nur einen relativ bescheidenen Anteil (ca. 20 m-%) an der gesamten Biomasse ausmacht. Andere Unterschiede zwischen den beiden Brennstoffen stellen die Wirkung des vorhandenen mineralischen Gehalts sowie der Sauerstoffgehalt dar. Biomasse weist einen viel höheren Sauerstoffgehalt auf als Kohle, welcher in Form von Ether-, Hydroxyl-, Carbonyl- sowie Aldehyd- und Keton-Gruppen (funktionelle Gruppen) vorhanden ist. Die Pyrolyse von Biomasse produziert sehr viel höhere Teererträge als diejenige von Kohlen mit niedrigem Inkohlungsgrad (40–50% bzw. 10–20% bezogen auf die Trockensubstanz). Die erhöhte Teerbildung geschieht im Fall von Biomasse auf die Kosten des Koks, welcher mit viel geringeren Erträgen (<10 m-%) als bei der Pyrolyse von «low-rank» Kohlen (40–59 m-%) auftritt. CHEN ET AL., 1997 führen diese generellen Unterschiede auf unterschiedliche Mechanismen bei der Pyrolyse zurück: Die Pyrolyse von Biomasse besteht hauptsächlich in einer Depolymerisation der Biomasse, während im Fall der Kohle Depolymerisation und Cross-linking (führt zur Koksbildung) gleichzeitig auftreten. Bei Biomasse hingegen wird der Koks hauptsächlich aus dem Lignin, dem aufgrund seiner Chemie kohleähnlichsten Bestandteil der Biomasse, gebildet (SERIO ET AL., 1995).

Brennstoffpartikelgrösse, physikalische Eigenschaften der Partikel

Der Einfluss der Partikelgrösse auf die Verteilung der Pyrolyseprodukte besteht vor allem darin, dass grössere Partikel für die primären Teere eine längere Verweilzeit in Umgebungen mit hohen Temperaturen (innerhalb des Partikels) bedeuten. Somit werden wiederum sekundäre Reaktionen von Teeren zu leichteren Kohlenwasserstoffen und Gasen gefördert. Zu diesem Schluss kommt z. B. GRØNLI, 1996, welcher in seinen Pyrolyseexperimenten mit grossen Holzpartikeln unter grossen Heizraten maximale Gaserträge auf Kosten der Teere fand. Die Arbeit von STADLER, 1998 bestätigt diese Abhängigkeit ebenfalls.

Der Einfluss von strukturellen Eigenschaften von Holz (Dichte, Durchlässigkeit, thermische Leitfähigkeit, Faserrichtung) haben einen Einfluss auf die Aufheizrate der Masse sowie auf den Wärme- und Massentransport. Experimente zur Ermittlung des Einflusses der Holzfaserrichtung haben zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt (GRØNLI, 1996). Dies wird auf unkontrollierbare Strukturänderungen des Holzpartikels (anisotrope Schrumpfung, Spaltenbildung) während der Pyrolyse zurückgeführt.

Zusammenfassend kann zu den Einflussfaktoren auf die Teerbildung bzw. -konversion festgehalten werden, dass die Wirkung der meisten Parameter auf den Teergehalt im Pyrolysegas darin besteht, dass durch sie die Gelegenheit zum Ablauf von *sekundären Reaktionen* beeinflusst wird. Zum selben Schluss kommen auch SERIO ET AL., 1995 in einer ähnlichen Übersicht.

4.4 Pyrolysemodelle

Die Modellierung der Pyrolyse von Biomasse ist ähnlichen Wegen gefolgt wie diejenige von Kohle (SERIO ET AL., 1995). Die Kohlemodelle haben jedoch aufgrund eines relativ neuen Trends, nämlich der statistischen Beschreibung von Depolymerisations- und Crosslinkingreaktionen eines Kohlemakromoleküls, einen Entwicklungsvorsprung bezüglich der Behandlung der chemischen Kinetik gegenüber den Modellen für Biomasse. Aus diesem Grund wird im folgenden auch auf die Modellierung der Pyrolyse von Kohle kurz eingegangen.

4.4.1 Modellierung der Pyrolyse von Biomasse

Im allgemeinen können bei der Pyrolyse eines cellulosehaltigen Materials zwei verschiedene Prozessregime beobachtet werden:

Chemisch-kinetisch kontrollierte Pyrolyse

Sie herrscht vor bei sehr kleinen Brennstoffprobengrössen (Puderform). Bei diesen «thermisch dünnen» Brennstoffpartikeln sind die Wärmetransportprozesse sehr schnell; der Temperaturgradient über den Partikelquerschnitt wird vernachlässigt. Unter diesen Bedingungen sind die rein chemischen Prozesse langsamer als die physikalischen Transportprozesse; die Pyrolyse ist durch die Kinetik der chemischen Reaktionen kontrolliert. Bei TGA-Experimenten geht man meistens von der Annahme dieser Bedingungen aus. Die kritische Partikelgrösse zur Abgrenzung des kinetisch kontrollierten Bereichs wird von MILLER UND BELLAN, 1997(A) mit 100–1000 µm angegeben, allerdings ist diese Grösse abhängig von der Pyrolysetemperatur. Steigende Temperaturen bewirken eine Abnahme der kritischen Partikelgrösse (z. B. DI BLASI, 1996, MILLER UND BELLAN, 1996). Dieses Pyrolyseregime

kann durch ein Reaktionsschema inklusive entsprechender kinetischer Daten alleine beschrieben werden.

Transportkontrollierte Pyrolyse

Bei «thermisch dicken» Partikeln hingegen können sowohl Wärme- als auch Massentransporteffekte nicht mehr vernachlässigt werden; die Partikel weisen während ihrer thermischen Zersetzung einen Temperaturgradienten auf. Die Modellierung solcher für die Praxis relevanten Partikelgrößen erfordert die Ergänzung des oben erwähnten Reaktionsschemas mit einem Partikelmodell, welches die physikalischen Eigenschaften eines pyrolysierenden Partikels mit den entsprechenden Änderungen seiner thermo-physikalischen Eigenschaften genügend gut abbildet.

Eine Übersicht über verschiedene Modellansätze der Biomassepyrolyse geben z. B. DI BLASI, 1993 und GRØNLI, 1996. Die reinen *Kinetikmodelle* können in Anlehnung an diese beiden Autoren wie folgt klassiert werden (s. auch Abbildung 4-15):

a) Globale 1-Schritt-Modelle

Eine einzige Reaktion beschreibt die Zersetzung des festen Brennstoffes in die Produktgruppen «Flüchtige» sowie «Koks». Ein Nachteil dieses sehr einfachen Reaktionsschemas ist u.a., dass das Modell keine Information über die Verteilung der beiden Produktgruppen Gase und Teere innerhalb der «Flüchtigen» liefert. Aus diesem Grunde wird oft eine konstante Verteilung dieser Produktgruppen angenommen.

b) Schemata mit mehreren Parallelreaktionen

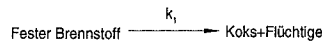
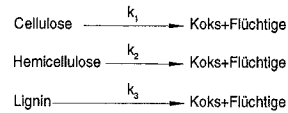
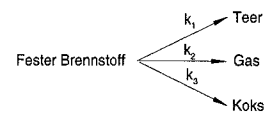
Eine Verbesserung des globalen 1-Schritt Modells besteht in der Unterteilung des Eduktes «fester Brennstoff» in die drei Hauptkomponenten von Holz, unter der Annahme, dass diese unabhängig voneinander pyrolysieren. Allerdings bleibt dadurch derselbe Nachteil wie beim ursprünglichen Modell erhalten, nämlich dass die Produktverteilungen fest gewählt werden müssen.

c) Schemata mit konkurrierenden Reaktionen oder 1-stufige Multireaktionsmodelle

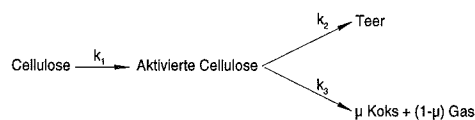
Diese Modelle werden vor allem zur Korrelation von Produktverteilungen benutzt. Somit wird der unter a) beschriebene Nachteil behoben. Trotzdem ist eine solche Modellannahme eine grobe Vereinfachung, da keinerlei sekundäre Reaktionen berücksichtigt werden, welche praktisch unter keinen Versuchsbedingungen vollständig ausgeschlossen werden können (DI BLASI, 1993).

d) mehrstufige Reaktionsschemata

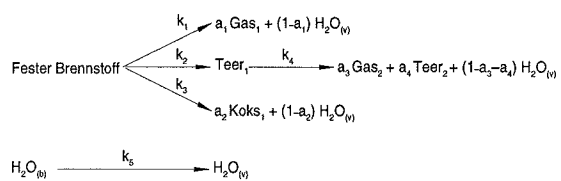
Die Variationen der vorgeschlagenen Schemata mit mehreren aufeinanderfolgenden, teilweise konkurrierenden Reaktionsschritten sind in der Literatur zahlreich beschrieben. Die Einführung zumindest einer sekundären Reaktion von Teeren ist bei den meisten Pyrolysemodellen neueren Datums Standard, vgl. dazu die Modelle von DI BLASI, 1994, GRØNLI, 1996 und MILLER UND BELLAN, 1997(A).

Globale 1-Schritt-ModelleSchemata mit ParallelreaktionenSchemata mit konkurrierenden ReaktionenMehrstufige Reaktionsschemata

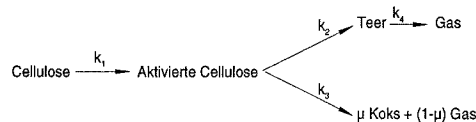
«Broido-Shafizadeh»-Modell (vorgeschlagen von Broido, 1976, modifiziert von Bradbury et al., 1979)



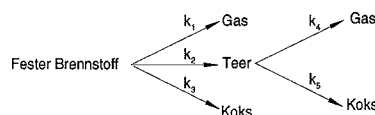
«Chan-Glaister»-Modell (vorgeschlagen von Chan, 1983, modifiziert von Glaister et al., 1987)



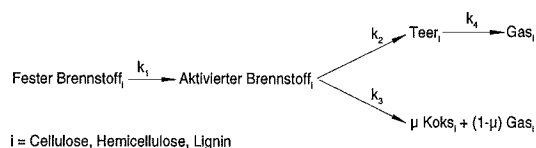
Modell von Di Blasi, 1994: Erweiterung des «Broido-Shafizadeh»-Modells mit sekundären Teerreaktionen



Modell von Di Blasi und Russo, 1994: Verwendung des Modells von Thurner und Mann, 1981 ergänzt durch konkurrierende sekundäre Reaktionen



Modell von Miller und Bellan, 1996: Superposition des Reaktionsschemas von Di Blasi, 1994 für Cellulose, Hemicellulose und Lignin



$i = \text{Cellulose, Hemicellulose, Lignin}$

Abbildung 4-15: Verschiedene Kinetikmodelle aus der Literatur

Für die *Partikelmodelle* sind neben den reinen Massenerhaltungsgleichungen auch die Formulierung von Erhaltungsgleichungen für Impuls und Energie notwendig. Um die Rechenzeiten für die Lösung des Differentialgleichungssets, aus welchen das mathematische Modell besteht, in vertretbaren Größenordnungen zu halten, müssen bei der Modellierung der physikalischen Vorgänge im Brennstoffpartikel Vereinfachungen vorgenommen werden. Als Leitlinie für zulässige Vereinfachun-

gen kann z. B. die Zusammenstellung von CHAN ET AL., 1985 über die Größenordnung von gewissen Prozessgeschwindigkeiten dienen. Aus dieser Übersicht können u. a. folgende für die Partikelmodellierung wichtigen Schlüsse gezogen werden:

- Bei thermisch grossen Partikeln ist die Wärmeleitung bei hohen Temperaturen (um 1000 °C) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt; bei tiefen Temperaturen (500 °C) ist der Prozess durch die Pyrolysereaktion kontrolliert
- Der Abtransport der frisch gebildeten Pyrolyseprodukte durch Diffusion ist gegenüber der Konvektion vernachlässigbar
- Die Wärmekapazität des Gases kann im Vergleich zu derjenigen der Feststoffe vernachlässigt werden.

GRØNLI, 1996 listet folgende gebräuchliche Vereinfachungen für die Modellierung des Partikels auf:

- Keine Schrumpfung und Spaltenbildung bei den Feststoffen
- Innerhalb der Feststoffmatrix kein Wärmetransport durch Konvektion
- Innerhalb der Feststoffmatrix kein Wärmetransport durch Strahlung
- Lokales thermisches Gleichgewicht zwischen Feststoff und Gasphase
- Konstante thermo-physikalische Eigenschaften (spez. Wärmekapazität, thermische Leitfähigkeit)
- Sofortiges Ausströmen der Gasspezies aus der Feststoffmatrix
- Keine Feuchteeffekte

Im folgenden soll nun eine kurze Beschreibung von zwei neuen Pyrolysemodellen für grosse Brennstoffpartikel (Bereich 1 cm Durchmesser) gegeben werden:

GRØNLI, 1996 entwickelte ein transientes, eindimensionales Modell zur Simulation der Trocknung und Pyrolyse von feuchtem Holz. Der Transport von Wärme wird durch Konvektion, Leitung und Strahlung beschrieben. Wasserdampf aus der Trocknung sowie die Flüchtigen aus der Pyrolyse werden durch Diffusion sowie Konvektion transportiert. Flüssiges Wasser wird aufgrund eines Druckgradienten in der flüssigen Phase transportiert, währenddem die Bewegung des gebundenen Wassers als Diffusionsprozess modelliert wird. Das Trocknungsmodell basiert auf dem Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und gebundenem/flüssigem Wasser. Zur Berechnung der Druck- und Geschwindigkeitsverteilung wurde das Darcygesetz verwendet. Für die Modellierung der Kinetik wurden verschiedene in der Literatur vorgeschlagene Reaktionsschemata, vom einfachen 1-step-Modell bis hin zu mehrstufigen Schemata mit konkurrierenden und sekundären Reaktionen, implementiert. Das Modell wurde durch experimentelle Daten von einem Labor-

pyrolysereaktor validiert. In diesem Reaktor (s. Abbildung 4-16) wurden zylindrische Holzpartikel (20 mm Durchmesser, 300 mm Länge) eindimensional mittels einer Xenon-Lichtbogenlampe erwärmt. Der Einfluss der Variation der Wärmeleistung ($80/130 \text{ kW/m}^2$) sowie der Holzfaserrichtung wurde untersucht.

Bezüglich der Teererträge zeigt das Modell im Falle der hohen Wärmeleistung eine gute Voraussage, bei der tiefen Wärmeleistung hingegen wird der Teerertrag um 10%-Punkte überschätzt. Der Autor führt dies auf eine unter diesen Bedingungen zu geringe Teerkonversion durch sekundäre Reaktionen im Modell zurück. Die Kinetikdaten für das implementierte sekundäre Teercracking wurden durch eine Parameterstudie am Modell ermittelt, da entsprechende Daten aus der Literatur keine Übereinstimmung mit den Messwerten für Teere lieferten.

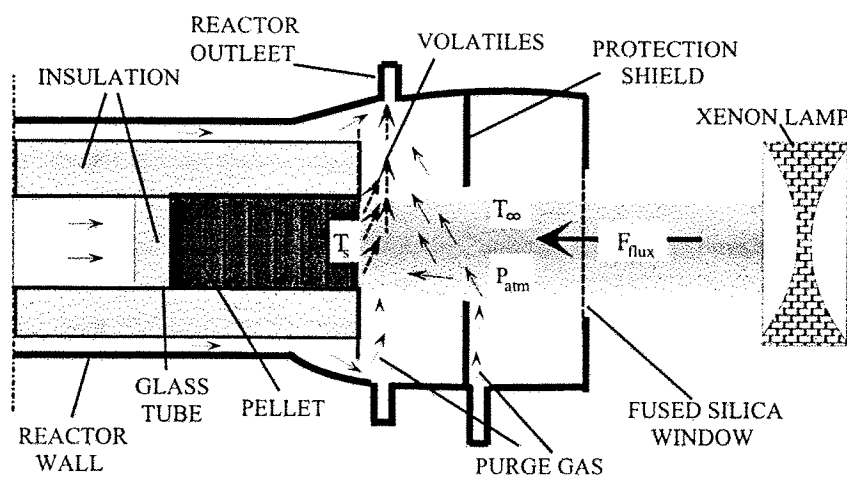


Abbildung 4-16: Der Pyrolysereaktor von GRØNLI, 1996

Das Modell von MILLER UND BELLAN, 1997(A) berücksichtigt unterschiedliche chemische Zusammensetzungen von Biomasse als Brennstoff durch die Superposition des gleichen Reaktionsschemas mit unterschiedlichen kinetischen Daten jeweils für die Komponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Das Partikelmodell wird 1-dimensional in sphärischer Form (Kugelkoordinaten Partikelradius) beschrieben. Eine Verbesserung gegenüber den (Partikel-)Modellen von GRØNLI, 1996 oder DI BLASI, 1994 besteht in der Modellierung der Gasgeschwindigkeit, wozu die transiente Differentialgleichung für die Impulserhaltung gelöst wurde. In den beiden vorgängigen Arbeiten wird die Geschwindigkeit mit dem Darcy-Gesetz berechnet, welches den Nachteil hat, dass darin real nicht-existierende Größen, wie z. B. die Darcy-Geschwindigkeit vorkommen. Zudem ist das Modell von MILLER UND BELLAN, 1997(A) auch ausserhalb des Partikels (inklusive äussere fluiddynamische und thermale Grenzschicht) gültig. Das Modell wurde mit Experimenten aus der Literatur verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten gefunden wurde.

Die gleichen Autoren haben in einer weiteren Arbeit mit dem oben beschriebenen Modell die Auswirkungen von Parametervariationen auf den Teerertrag der Pyrolyse untersucht (MILLER UND BELLAN, 1997(B)). Sie heben generell die Wichtigkeit von sekundären Reaktionen hervor, welche nicht nur im Inneren, sondern auch in der Grenzschicht ausserhalb eines Partikels auftreten. Die Untersuchungen mittels des Modells ergaben, dass unterschiedliche Zusammensetzungen des Ausgangspartikels keine starken Auswirkungen auf den Teerertrag haben (Streuung in einem Bereich von 3% bei einem Teerertrag von <20 m-% in allen Fällen). Die Autoren fanden weiterhin eine optimale Reaktortemperatur, um die Teererträge zu *maximieren*; sie begründeten diesen Befund mit den konkurrierenden Reaktionen der primären Teerbildung sowie der sekundären Teerkonversion. Für Partikelgrössen um 1 cm wurde das Maximum der Teerausbeute bei ca. 600 °C beobachtet. Weiterhin ergaben die Untersuchungen, dass der Teerertrag stark abhängig von der ursprünglichen Grösse des Brennstoffpartikels ist; dieser Effekt wurde wiederum durch grössere Teerkonversionen bei erhöhten Aufenthaltszeiten im Partikel erklärt. Ein schnelles Quenchen der aus dem Partikel austretenden Pyrolysegase bewirkt andererseits, dass sekundäre Reaktionen ausserhalb des Partikels minimiert werden. Bei schnellem Quenchen bewirkt eine steigende Reaktortemperatur bei kleinen (ca. 1 mm) Brennstoffgrössen eine erhöhte Teerproduktion, grössere Partikel (1 cm) hingegen zeigten genau das umgekehrte Verhalten. Bei langsamem Quenchen (Gase sind bereits in grösserer Distanz von der Partikeloberfläche) wurden sinkende Teererträge mit steigender Temperatur für alle berücksichtigten Partikelgrössen berechnet.

4.4.2 Modellierung der Pyrolyse von Kohle

Ein mathematisches Modell, welches die Pyrolyse von Kohle bisher theoretisch am besten fundiert beschreibt (GÖRNER, 1991), ist das von SOLOMON ET AL., 1988 entwickelte «Functional Group/Depolymerization-Vaporization-Cross-linking-Modell» (FG-DVC - Modell). Es beinhaltet folgende Vorgänge bei der Teerbildung während der Pyrolyse:

1. Depolymerisation: Schwächere (aliphatische) Kohlenstoffbrücken des Kohlemakromoleküls werden gespalten, wobei kleinere Fragmente, die sogenannten Metaplaste, frei werden.
2. Repolymerisation («Cross-linking») von gewissen Metaplasten. Dieses Cross-linking geht mit der Bildung der Gasspezies CH_4 , CO_2 einher und stellt die Koksbildung dar.
3. Transportvorgänge von leichteren Teerfragmenten innerhalb des Kohlepartikels und von der Oberfläche weg in die Gasphase

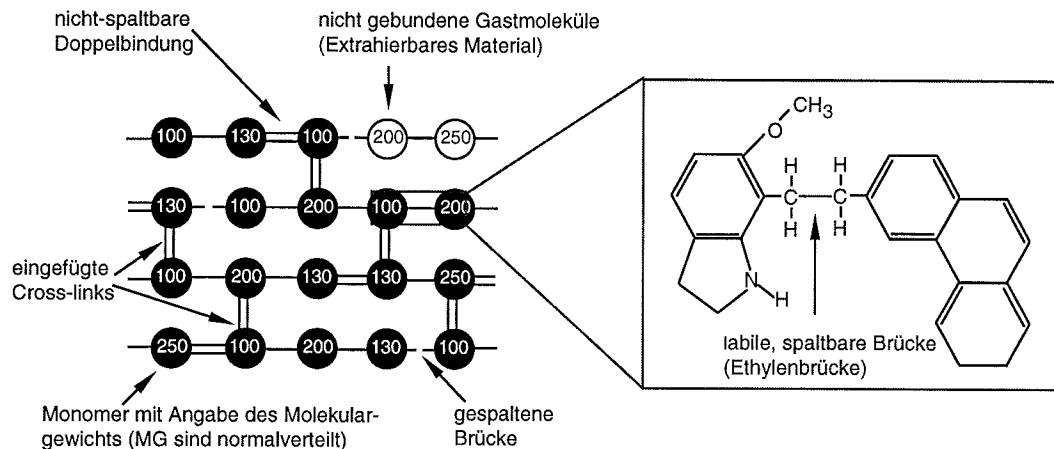


Abbildung 4-17: Modellvorstellung eines Kohlemakromoleküls während der Pyrolyse nach SOLOMON ET AL., 1988. Es findet sowohl Brückenspaltung (Depolymerisation) als auch Crosslinking (Koksbildung) statt

Das Modell besteht aus zwei Submodellen (FG- und DVC-Modell), welche zusammen die statistische Berechnung des Zustandes eines Kohlemakromoleküls während der Pyrolyse ermöglichen. Das Grundprinzip besteht in der Simulation zweier bezüglich dem Konsum von funktionellen Gruppen konkurrierender Reaktionspfade; nämlich der Teerbildung (Depolymerisation, DVC-Modell) sowie der Bildung leichter Gasspezies (FG-Modell). Von entscheidender Bedeutung ist bei diesem Modell die Brennstoffzusammensetzung. Die Inputparameter umfassen die Charakterisierung des Kohlebrennstoffes bezüglich Art und Konzentrationen funktioneller Gruppen, Strukturparameter, wie z. B. experimentell zu bestimmende Oligomerlängen, sowie Molekulargewichtsverteilungen. Das Modell berechnet u. a. die Erträge der Gasspezies, der Teere, sowie die Molekulargewichtsverteilung der Teere.

Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass beim FG-/DVC-Modell kein eigentliches *Partikelmodell* integriert wurde, welches die sich ändernden physikalischen Eigenschaften von grossen Brennstoffpartikeln während der Pyrolyse berücksichtigt. Das Modell geht von sehr kleinen Kohlepartikeln (Bereich 50 μm) aus, bei welchen die internen Temperaturgradienten vernachlässigt werden. Ebenso werden sekundäre Gasphasenreaktionen sowie Reaktionen der Pyrolyseprodukte mit dem Koks Bett nicht berücksichtigt.

Modelle, die ebenfalls auf einer statistischen Betrachtung der Kohlemakromoleküle beruhen, wurden z. B. von NIKSA, 1988 sowie von GRANT ET AL., 1989 entwickelt.

Aufgrund der in Abschnitt 4.3 bereits erwähnten unterschiedlichen chemischen Struktur der Brennstoffe Kohle (s. Abbildung 4-18) sowie Biomasse ist die Anwendung der Kohlepyrolysemodelle beim Brennstoff Biomasse problematisch. Die aromatischen Strukturen von Kohle werden in den oben erwähnten Modellen als zweidimensionale Netzwerkcluster abgebildet (vgl. Abbildung 4-17).

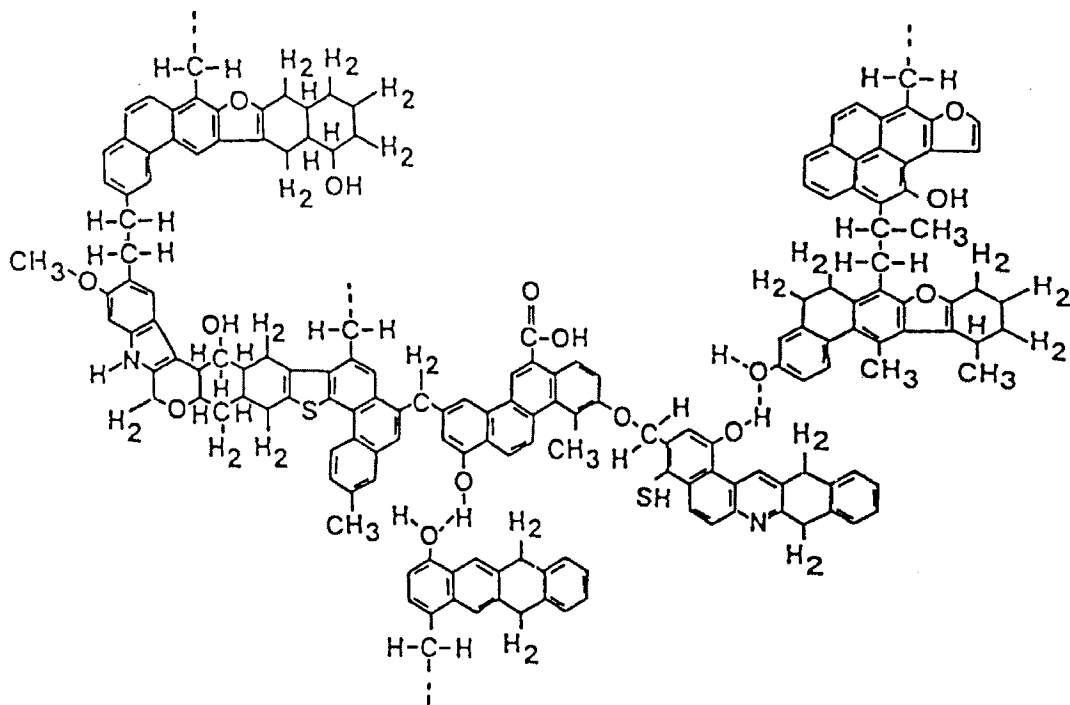


Abbildung 4-18: Hypothetisches Kohlemolekül nach SOLOMON ET AL., 1985

In den Hauptbestandteilen von Biomasse hingegen dominieren in den Fällen von Cellulose und Hemicellulose kettenartige (aliphatische) Strukturen, nur das Lignin zeigt eine ähnliche Vernetzung wie die Kohle (s. Abbildung 4-19).

Das Spalten von «Brücken» bei der Depolymerisation hat im Fall eines Netzwerkes (Kohle) somit andere Auswirkungen als bei einer Kettenstruktur (Biomasse). Aus diesem Grunde wurde z. B. beim Versuch, das FG/DVC-Modell von SOLOMON ET AL., 1988 auf den Brennstoff Biomasse anzuwenden, bevorzugt die Modellierung der Komponente Lignin durchgeführt; vgl. hierzu z.B. die Arbeiten von AVNI ET AL., 1985 oder SERIO ET AL., 1994. Im Falle der letzteren Arbeit wurden jedoch auch für Lignin einige recht grundlegende Modifikationen durchgeführt, was schliesslich zu einem empirischeren Modellansatz gegenüber dem ursprünglichen Modell führte (CHEN ET AL., 1997).

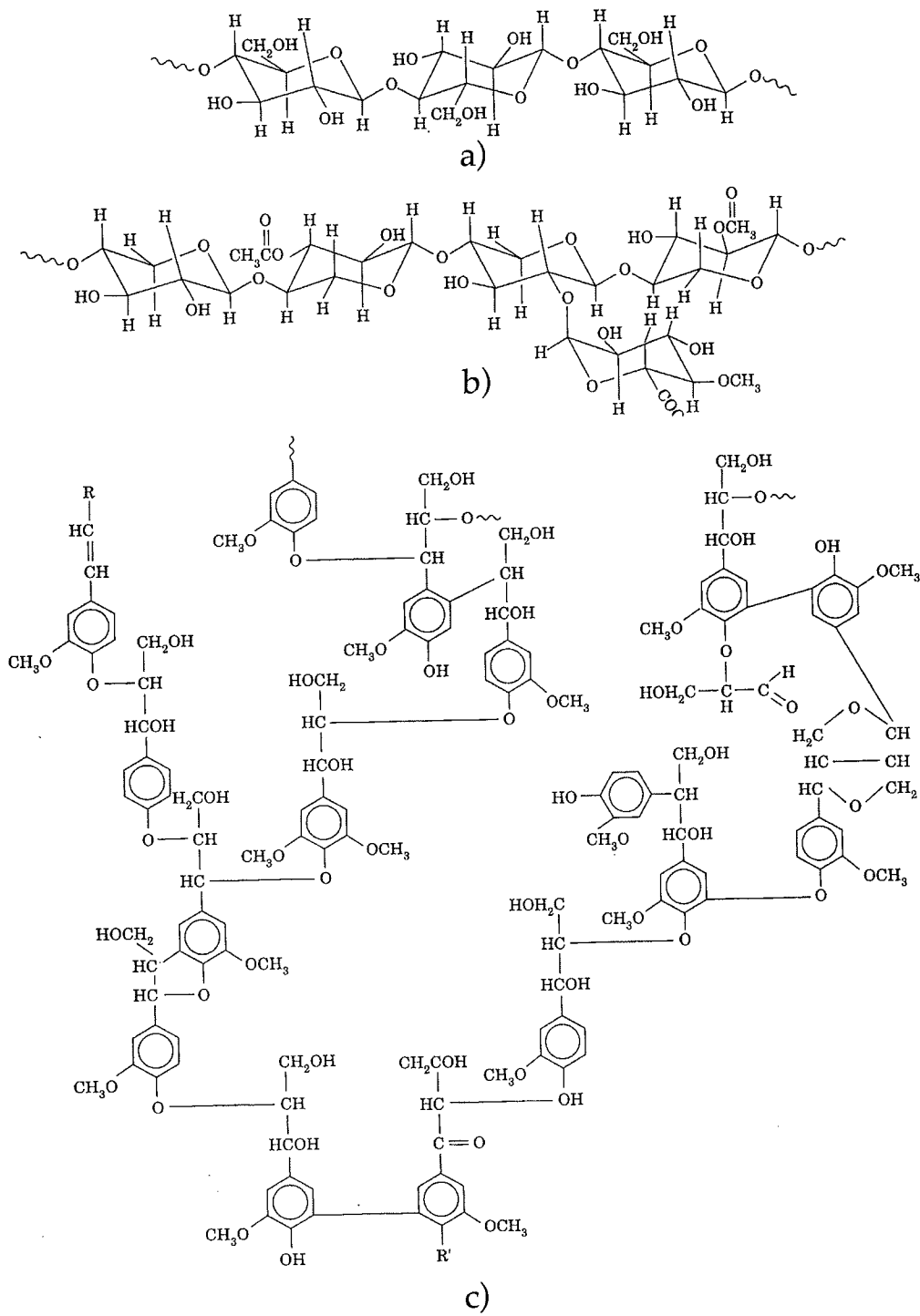


Abbildung 4-19: Strukturen der Hauptkomponenten von Biomasse (aus: SERIO ET AL., 1995) a) Cellulose, b) Hemicellulose, c) Lignin.

4.5 Fazit

Durch die separate Betrachtung des Subprozesses «Pyrolyse» können die Mechanismen der Teerbildung und -konversion bei thermischen Zersetzungsprozessen genauer lokalisiert und beschrieben werden als durch Untersuchungen des gesamten Vergasungsprozesses. So wurde z. B. der schon beobachtete Trend eines Maximums des Teerertrages bei einer bestimmten Reaktortemperatur auch in experimentellen und theoretischen Arbeiten zur Pyrolyse qualitativ bestätigt. Erklärt wird dieser Effekt durch die Konkurrenz der bei der thermischen Zersetzung auftretenden Teerbildungs- und zersetzungsreaktionen. In allen Studien wird die Wichtigkeit der letzteren, der sekundären Teerreaktionen erwähnt. Somit sind die Effekte der Parameter Temperatur, Heizraten, Druck, Partikelgrösse auf den Teerertrag allesamt durch die Ermöglichung oder Unterdrückung von sekundären Teerreaktionen zu erklären. Diese Reaktionen treten im Inneren und auch im thermischen Einflussbereich ausserhalb eines einzelnen Brennstoffpartikels auf. Da z. B. lange Aufenthaltszeiten von primär gebildeten Teeren bei hohen Temperaturen die Teerkonversion fördern, liegt der Schluss nahe, dass das (heisse) Brennstoff-/Koksbett sowie die teilweise reaktive Atmosphäre (Oxidationszone) bei der Vergasung die primären Teererträge noch in viel grösserem Ausmass vermindert als dies unter den Bedingungen bei der Pyrolyse eines Einzelpartikels der Fall ist. Um das Ausmass von sekundären Reaktionen im Brennstoffbett abzuschätzen, wurden experimentell ermittelte Teererträge aus der Pyrolyse von Einzelpartikeln mit dem typischen Teergehalt im Produktgas von Festbettvergasern verglichen (s. Tabelle 4-2). Der direkte Vergleich von Teererträgen von derart unterschiedlichen thermischen Reaktoren ist zwar problematisch, doch geht es hierbei lediglich um eine Abschätzung der Grössenordnung der Teerreduktion durch das Brennstoffbett.

Autoren	CHAN ET AL., 1985	GRØNLI, 1996	Eigene Schätzung 2)
Untersuchter Reaktortyp	Pyrolysereaktor mit 1-dim. Beheizung	Pyrolysereaktor mit 1-dim. Beheizung	Realer Festbettvergaser, Gleichstrom
Wärme flux auf Brennstoff [kW/m ²]	167	130	?
Brennstofftyp, Grösse	Einzelner Holzzylinder Länge: 1.5 cm Durchm.: ?	Einzelner Holzzylinder Länge: 3.5 cm Durchm.: 2.2 cm	Brennstoffbett aus Holzschnitzeln
Teerertrag [m-%] ¹⁾	52	26	0,25 ²⁾

Tabelle 4-2: Vergleich der Teererträge aus verschiedenen thermischen Reaktoren

¹⁾ bezogen auf die Trockensubstanz des Ausgangsbrennstoffes

²⁾ berechnet aufgrund von Daten aus NUSSBAUMER ET AL., 1997) und SHARAN ET AL., 1997

Der Vergleich zeigt, dass die Werte für die Pyrolyse, obwohl unter ähnlichen Versuchsbedingungen ermittelt, um einen Faktor 2 differieren. Werden hingegen die Werte aus den Laborpyrolyseexperimenten mit typischen Werten eines Gleichstromvergasers verglichen, ergibt sich eine Senkung des ursprünglichen Teerertrags aus der Pyrolyse um 2 Größenordnungen. Bei diesem Vergasertyp durchströmen denn auch die Pyrolysegase nach ihrer Bildung das heisse Brennstoffbett (Oxidations- und Reduktionszone), wobei hier sekundäre Teerreaktionen (z. B. partielle Oxidation, Cracking) offenbar drastische Auswirkungen auf die Teererträge haben.

Aus diesem Grunde werden im nächsten Kapitel die sekundären Reaktionen, welche bei der Vergasung im Festbett auftreten können, mittels den Ergebnissen einer Literaturrecherche dokumentiert.

5 Sekundäre Teerreaktionen im Festbett

5.1 Übersicht

Pyrolysegase, die ein heisses Brennstoff-/Koksbed in einem Vergasungsreaktor durchströmen, unterliegen sekundären Reaktionen, welche in folgende Klassen unterteilt werden können:

- partielle Oxidation
- thermisches Cracking in der Gasphase (homogene Teerkonversion)
- katalytisch-thermisches Cracking an Oberflächen von glühenden Koksen (heterogene Teerkonversion)
- Polymerisation

Während über die Pyrolyse von Holz eine grosse Anzahl von Untersuchungen in der Literatur vorliegt, existieren nur wenige Arbeiten zu sekundären Reaktionen von primären Pyrolyseprodukten (BOROSON ET AL., 1989, JÖNSSON ET AL., 1985).

Wie in Kapitel 2 bereits ausgeführt, beinhalten die Studien zur Pyrolyse von Biomasse in den meisten Fällen keine genauen Beschreibungen der Zusammensetzung der Teere; operationelle Definitionen wie z. B. die Massendifferenz in Kühlfallen oder Gaswaschflaschen zwischen Experimentbeginn und -ende oder auch die Differenz zwischen Massenverlust der Probe und der Summe von nicht-kondensierbaren Gasen sind in Pyrolysestudien weit verbreitet. Die Fokussierung auf sekundäre Reaktionen hingegen verlangt eine genauere Betrachtung der *Teerzusammensetzung*, da sekundäre Reaktionen nicht zwingend zu einer Abnahme oder, im Falle von Polymerisationen, zu einer Zunahme einer operationell definierten «Teermasse» führt.

Die Arbeiten von Evans und Milne, (EVANS UND MILNE, 1987 (A), EVANS UND MILNE, 1987 (B)) z. B. hatten zum Ziel, die komplexen organischen Produkte aus der primären Pyrolyse von Biomasse bzw. aus den nachfolgenden sekundären Gasphasenreaktionen zu charakterisieren. Darauf aufbauend wurden schliesslich verschiedene Reaktionswege der «Biomass vapors» in Abhängigkeit der Temperatur und Aufenthaltszeit postuliert.

Evans und Milne verwendeten zu diesem Zweck die «Molecular Beam Mass Spectrometry» (MBMS) zur Gasanalytik. Das mit dieser Technik gewonnene Massenspektrum liefert ein schnelles, halbquantitatives Bild der komplexen Gasphase bei thermochemischen Umwandlungsprozessen von Biomasse. Das MBMS-System kann an verschiedene thermische Reaktoren für Biomasse (Laborpyrolysereaktoren, technische Vergaser, Feuerungen) gekoppelt werden. Auf diese Weise können leichte Gase bis hin zu «Heavy tars» gleichzeitig und in Echtzeit analysiert werden. Das in Abbildung 5-1 gezeigte System wurde von EVANS UND MILNE, 1987 (A) ver-

wendet, um die Grundlagen der Chemie zur Pyrolyse von Holz und seinen Hauptbestandteilen zu erarbeiten.

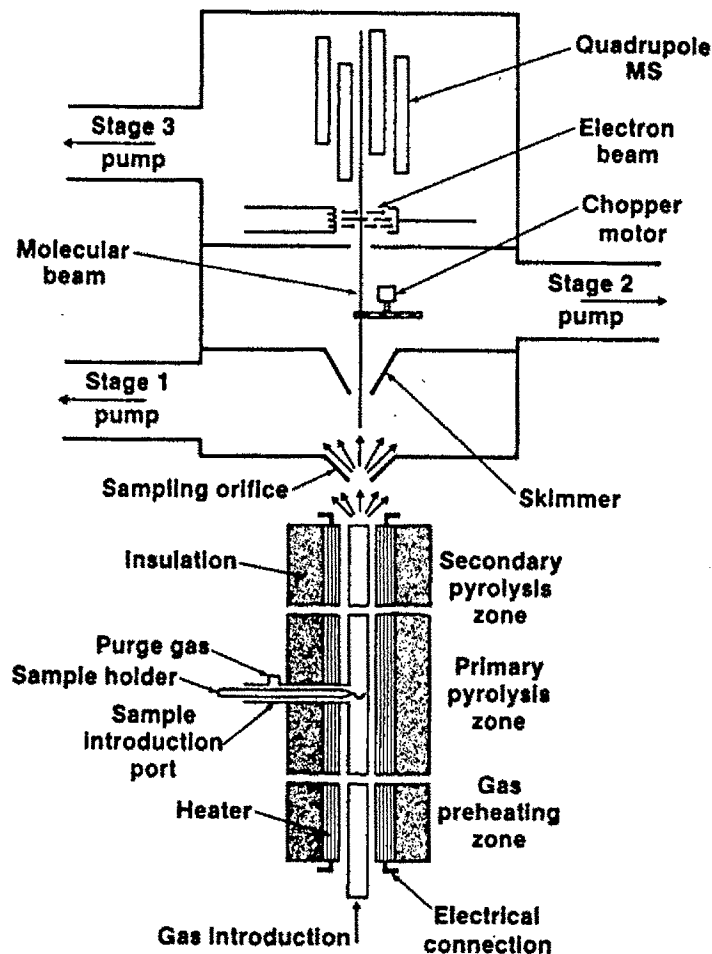


Abbildung 5-1: Schema eines Pyrolysereaktors mit Kopplung an das MBMS-System (EVANS UND MILNE, 1987 (A))

Zu diesem Zweck wurden in der dargestellten Apparatur Brennstoffproben von 10–1000 mg Masse mit hohen Heizraten (Bereich von $^{\circ}\text{C}/\text{s}$) thermisch behandelt. Für die Untersuchung von primären Produkten konnte der obere Teile des Reaktors («Sekundäre Pyrolysezone») entfernt werden, so dass sich die Sampling-Öffnung des MBMS-Systems ziemlich nahe an der pyrolysierenden Oberfläche der Probe befand. Die so gewonnenen Produkte sind unter Bedingungen entstanden, bei welchen sekundäres Gasphasencracking möglichst unterdrückt wurde. Beispiele für Massenspektrogramme solcher primären Produkte verschiedener Herkunft sind in Abbildung 5-2 dargestellt.

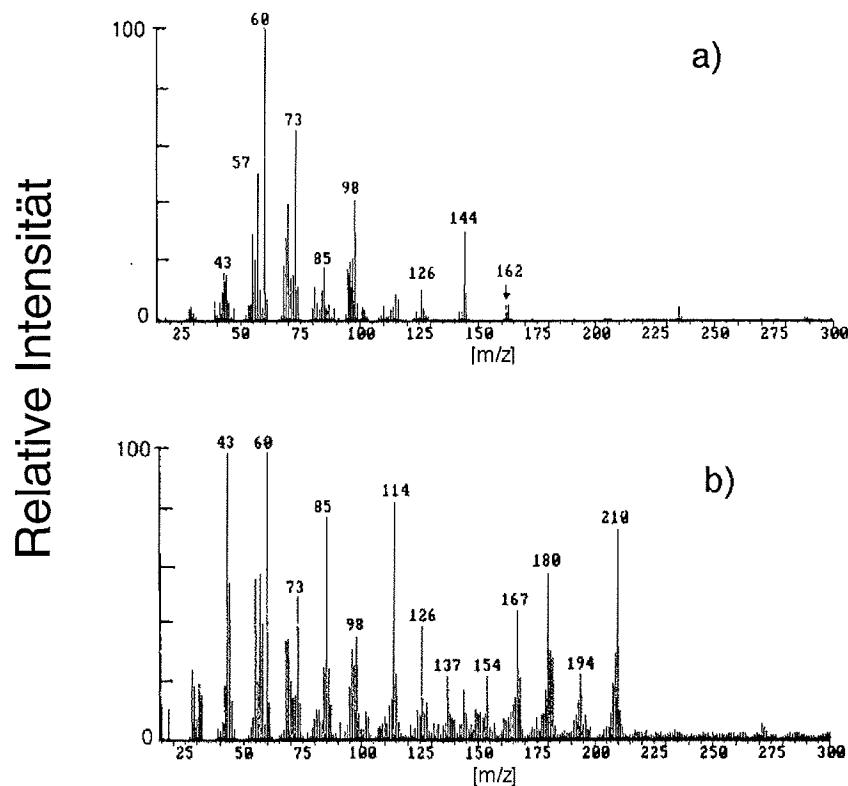


Abbildung 5-2: Charakteristische Massenspektren von primären Produkten aus a) Cellulose und b) Birkenholz. Es wurden je 30 mg Probe in Helium mit einer Temperatur von 550 °C behandelt. Die geschätzte Heizrate liegt im Bereich von 30–50 °C/s; die Brennstoffpartikelgröße liegt im Bereich von 50–250 µm; die Aufenthaltszeit der Gasphase beträgt ungefähr 75 ms. Die Einheit m/z der Abszisse bedeutet das Verhältnis Masse/Ladung der im MBMS aus der Probe erzeugten Ionen.

Die primären Produkte haben generell geringe Molmassen und bestehen aus Monomeren und Fragmenten von Monomeren der Biomassepolymeren. Die Peaks bei den Masse/Ladungsverhältnissen m/z 162 und 144 sowie bei m/z 57, 60, 73 und 98 stammen z. B. von Levoglucosan, einem der wichtigsten primären Produkte bei der Pyrolyse von cellulosehaltigem Material.

Bei den Untersuchungen zum thermischen Cracking in der Gasphase (homogenes Cracking) wurden zwei weitere Reaktionsregime identifiziert und entsprechende Produkte als sekundäre und tertiäre Produkte bezeichnet. Während das primäre Reaktionsregime (400–700 °C) durch sauerstoffhaltige Verbindungen charakterisiert wird (diese Gruppe umfasst die oben beschriebenen Fragmente der Hauptbestandteile von Biomasse), bestehen die sekundären Produkte aus (leichten) Kohlenwasserstoffen wie Phenolen und Olefinen. Das Entstehungsregime liegt im Temperaturbereich von 700–850 °C. Das «aromatische» oder tertiäre Reaktionsregime liegt schliesslich im Bereich von 850–1000 °C.

Beim kontinuierlichen Steigern der «Cracking-Temperatur» machten EVANS UND MILNE, 1987 (A) folgende Beobachtungen bezüglich der Produktzusammensetzung:

Bis zu 550 °C traten keine nennenswerten Änderungen in der Zusammensetzung der primären Produkte auf. Ab dieser Temperatur begannen die ersten Crackingreaktionen von Alkenylaromaten, wie z. B. Coniferylalkohol.

Unter dem zweiten Reaktionsregime konnten schliesslich drastische Änderungen bei allen Produkten beobachtet werden. Im Falle von *Cellulose* waren die vorherrschenden Spezies CO_2 , CO sowie leichte Alkene wie Ethen, Propen und Buten. Aromatische Spezies wie Furan, Benzol und Toluol wurden ebenfalls gebildet. Das unter den primären Produkten dominante Levoglucosan wurde bereits vollständig zersetzt. Dieselben sekundären Produkte wurden aus *Xylan* (Hemicellulose) gebildet, obwohl sich dessen primären Produkte von denjenigen von *Cellulose* unterscheiden. Die Bildung von Aromaten wie Benzol, Toluol und Phenolen aus nicht-aromatischen primären Produkten der Holocellulose deutete darauf hin, dass eine Polymerisation von ungesättigten Spezies wie Propen, Butadien und Buten in der Gasphase auftrat. Die sekundären Produkte, welche aus *Lignin* gebildet wurden, wiesen einen beträchtlichen Anteil an leichten Aromaten auf, welche aus dem Cracking der schwereren Methoxyphenolen hervorgingen. Trotz des Vorhandenseins auch von Spezies mit hohen Molmassen gab es keine Anzeichen für die Existenz von kondensierten Aromaten unter den sekundären Produkten.

Unter den tertiären Produkten von Kohlehydraten (*Cellulose* und *Hemicellulose*) waren die Gase CO , CO_2 immer noch dominierend. Die Bildung von Benzol sowie schwereren Aromaten, wie z. B. Naphthalin und Anthracen nahm jedoch zu. Sauerstoffhaltige Aromaten, wie z. B. Furan und Phenol, wurden bereits gecrackt. Die Olefine verschwanden vollständig. Höhermolekulare Aromaten entstanden; wahrscheinlich aufgrund kontinuierlicher Polymerisation ungesättigter Spezies. Holz und Lignin wiesen unter den tertiären Produkten einen höheren Anteil an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als die Holocellulose auf, dies als Hinweis für die Wichtigkeit von leichten Aromaten als Vorläuferprodukte im Falle des Lignins. Die Bildung von PAK geschah jedoch nicht zwingend via dieser leichten Aromaten, da auch unter den tertiären Produkten der Kohlenhydrate PAK vorgefunden wurden, obwohl sich unter deren primären Produkten keine Aromaten befanden.

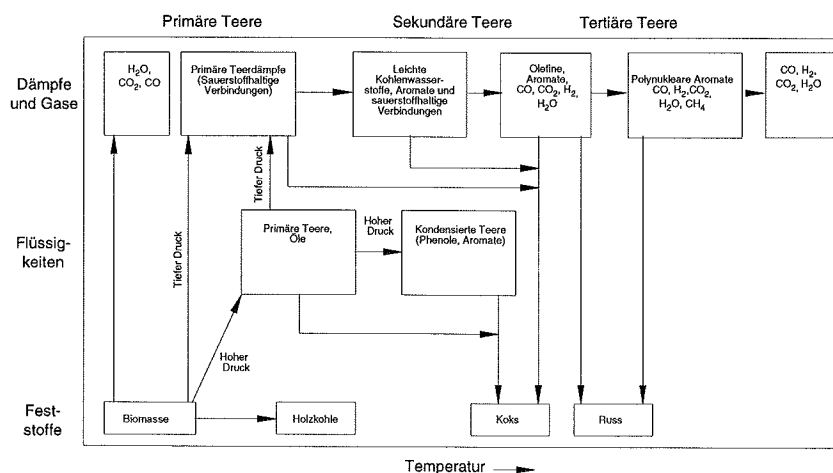


Abbildung 5-3: Mechanismen der Biomassepyrolyse (EVANS UND MILNE, 1985 (A))

Die Autoren postulieren aufgrund der beschriebenen Beobachtung die in Abbildung 5-3 dargestellten Mechanismen der Pyrolyse von Biomasse.

EVANS UND MILNE, 1987 (B) wendeten die oben beschriebene MBMS-Analytik auch zur Charakterisierung von Produkten aus Festbett-Biomassevergasern an. Aus diesen Untersuchungen ging hervor, dass Massenspektren von Produktgasen aus einem Laborvergaser in aufsteigendem Gegenstrombetrieb (s. Abbildung 5-4 b)) die typischen Peaks von primären Produkten aus der Pyrolyse (vgl. Abbildung 5-4 a)) aufweisen. Wurde derselbe Vergaser hingegen als absteigender Gleichstromvergaser betrieben (in welcher die Gase vor dem Austritt aus dem Reaktor ein heisses Koks Bett passieren), waren im Massenspektrum die Aromaten dominierend (vgl. Abbildung 5-4 c)).

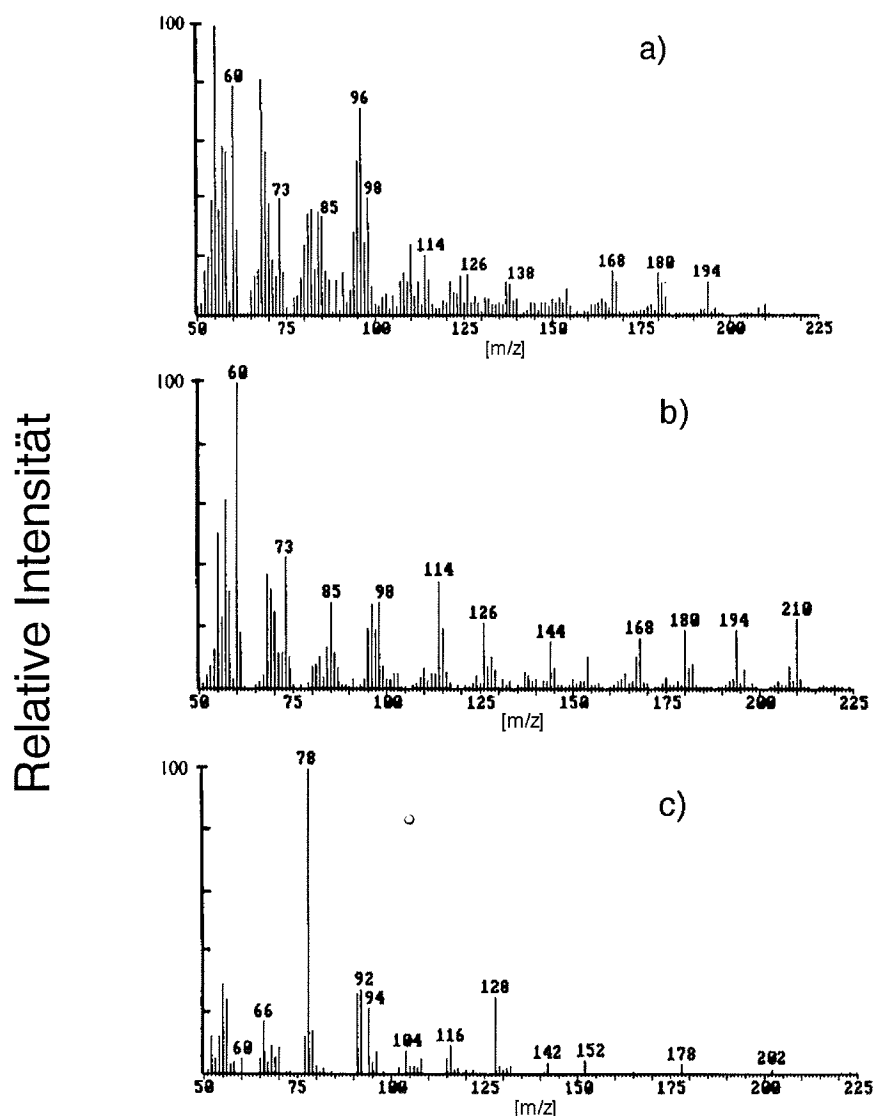


Abbildung 5-4: Vergleich von MBMS-Spektren von Produktgasen aus der thermischen Behandlung von Birkenholz einem Laborvergaser (isoliertes Quarzrohr mit 2.5 cm Innendurchmesser). a) primäres Spektrum von Gasen aus der Pyrolyse unter Helium bei 500 °C; (b und c) Spektren von Produktgasen aus dem Vergaser im Gegenstrombetrieb (b), bzw. im Gleichstrombetrieb (c). (EVANS UND MILNE, 1987 (B))

In Abbildung 5-4 (c) lassen sich erkennen: Benzol bei m/z 78, Toluol bei m/z 92, Inden bei m/z 116 sowie Naphthalin bei m/z 128. Typische primäre Produkte bei m/z 60 und 73 sind im Gegensatz zum Gegenstrombetrieb relativ schwach vertreten.

Messungen an realen technischen Vergasern zeigten zudem, dass sich die primären und tertiären Produkte gegenseitig ausschliessen. Das Vorhandensein von primären und tertiären Produkten im Gas von einem absteigenden Gleichstromvergaser deutet deshalb auf einen instationären Betriebszustand (z. B. infolge von Brückenbildung) während der Beprobung hin (EVANS UND MILNE, 1987 (B)).

In einer weiteren Arbeit derselben Autoren (EVANS UND MILNE, 1997) wird die Ausschliesslichkeit von primären und tertiären Produkten in Funktion der Reaktortemperatur dargestellt (s. Abbildung 5-5). Zudem wurde hier die tertiäre Produktklasse weiter in «tertiäre methylierte Aromate» sowie «Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)» unterteilt.

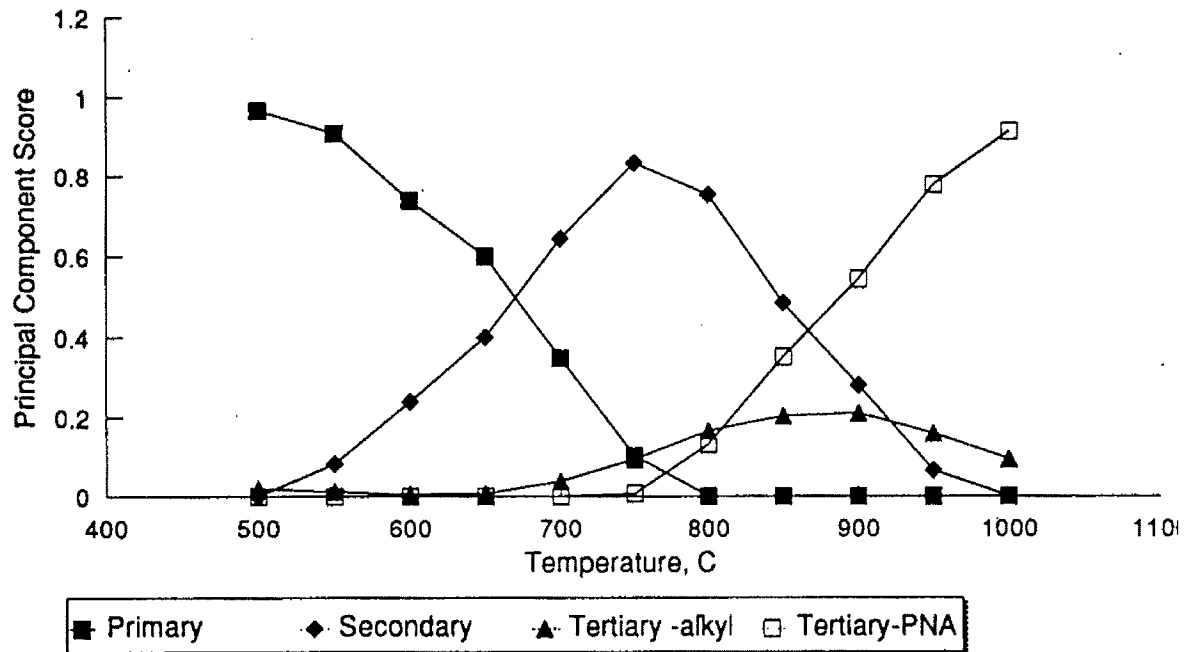


Abbildung 5-5: Verteilung der Produktklassen von Pyrolyseprodukten in Abhängigkeit der Temperatur (EVANS UND MILNE, 1997)

Die Autoren weisen darauf hin, dass unter Umständen die restlichen tertiären Rückstände im Gas mit einem nachgeschalteten Crackingreaktor schwieriger zu entfernen sind als die in grösseren Mengen auftauchenden primären und sekundären Teere. So könnte dass in Abbildung 5-5 ersichtliche Maximum der sekundären Produkte der günstigste Kompromiss zwischen Menge und Qualität der Teere für einen nachgeschalteten Crack-Prozess sein.

5.2 Experimentelle Arbeiten zu sekundären Reaktionen

Wie bereits erwähnt, sind experimentelle Arbeiten zur Untersuchung über Art und Ausmass (Kinetik) von sekundären Reaktionen eher selten. Die Studien dieser Art werden mittels der im vorangehenden Abschnitt eingeführten Systematik besprochen.

5.2.1 Partielle Oxidation

BRANDT UND HENRIKSEN, 1996 untersuchten mittels eines 2-Stufenreaktors (Serienschaltung von Pyrolyse- und Crackingeinheit) die Zersetzung von Teer aus der Pyrolyse von Stroh bei 600 °C durch die partielle Oxidation und durch thermisches Cracking. Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen ergaben, dass das thermische Cracking bei 900 °C den Teerertrag (gravimetrischer Summenwert der Kondensatrückstände) aus der Pyrolyseeinheit von ca. 5 m-% um den Faktor 2 reduzierten. Die partielle Oxidation bei einem Luftüberschuss von 0.5 bei 900 °C lieferte eine Reduktion um den Faktor 20. Die Veränderung der Teerzusammensetzung wurde nicht gemessen.

Weitere Studien mit dem 2-Stufenreaktor (BRANDT UND HENRIKSEN, 1998) ergaben die in der Abbildung 5-6 dargestellten Teerabbauraten infolge partieller Oxidation. Aus der Darstellung geht hervor, dass die Temperatur kaum Einfluss auf die Teerkonversion durch Oxidation zu haben scheint. Der Fall Luftüberschuss 0 entspricht dem thermischen Cracking. Aus den Resultaten der Messungen der Gaszusammensetzung konnte gezeigt werden, dass eine Teeroxidation ohne Reduktion des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids möglich ist. Der Methangehalt im Gas nahm jedoch mit steigendem Luftüberschuss stetig ab.

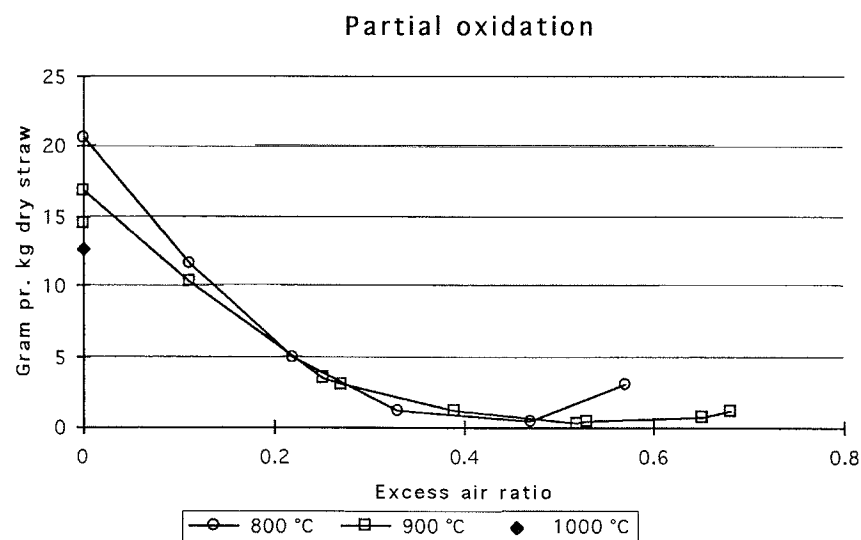


Abbildung 5-6: Teerkonversion im 2-Stufenreaktor durch partielle Oxidation. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Temperaturen im Crackingreaktor. Die primäre Teermenge aus der Pyrolyseeinheit betrug rund 4 m-% des trockenen Brennstoffes (BRANDT UND HENRIKSEN, 1998).

Eine ähnliche Arbeit mit einem Batchreaktor von JENSEN ET. AL., 1996 inklusive der Untersuchung der Zusammensetzung der leichteren Teere (GC-MS) zeigte ebenfalls, dass die schweren Teerbestandteile partiell oxidiert werden können, ohne dass das CO auch stark oxidiert wurde.

5.2.2 Thermisches Cracking in der Gasphase

Eine der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet wurde von BOROSON ET AL., 1989 durchgeführt. Der Einfluss des homogenen Teer Crackings wurde bei tiefen molaren Konzentrationen im Temperaturbereich von 500–800 °C, bei Gasaufenthaltszeiten zwischen 0.9 und 2.2 s in einem 2-Stufen-Reaktorsystem (s. Abbildung 5-10 im nachfolgenden Abschnitt) untersucht. Die zu crackenden Teere wurden durch langsames Aufheizen (0.2 °C/s) eines ca. 2 cm tiefen Bettes von Gummibaumholz- («sweet gum hardwood») Partikeln (45–250 µm) in der ersten Reaktorstufe gewonnen. Die Teere, welche diese 1. Reaktorstufe verliessen, wurden somit als «primäre Teere» definiert. In der 2. Reaktorstufe wurden die primären Teere systematisch bei den oben erwähnten Bedingungen thermisch behandelt.

Die Ergebnisse zeigten Teerkonversionen von 5–88% bei genügend langen Aufenthaltszeiten (ab ca. 1 s). Als wichtigstes Produkt aus dem Teer cracking wurde CO gefunden, dessen Ertrag mit 50–70 m-% des «primären» Teergehalts beziffert wurde. Analoge Werte für CH₄ und Ethylen lagen je bei etwa 10 m-%. Nur geringe Mengen von Koks wurden als sekundäre Produkte im Cracking-Reaktor gefunden. Die Zusammensetzung der Teere wurde mittels Size-exclusion-chromatographie (SEC) ermittelt. Die Teere aus der Cracking-Einheit wiesen generell ein tieferes durchschnittliches Molekulargewicht als diejenigen aus der Pyrolyseeinheit auf, wobei auch keine Verschiebungen des Molekulargewichts zu Werten grösser als diejenigen der primären Teere festgestellt wurden. Dies wird als Hinweis darauf gedeutet, dass keine oder nur in unbedeutendem Ausmass Polymerisationsreaktionen während des homogenen Crackings stattfinden. Dieser Befund steht somit in einem gewissen Widerspruch mit den von EVANS UND MILNE, 1987 (A) (s. Kapitel 5.1) gemachten Beobachtungen. Eine mögliche Erklärung für diese unterschiedlichen Ergebnisse könnten die unterschiedlich stark verdünnte Pyrolysegase sein.

Die Arbeit von BOROSON ET AL., 1989 enthält zudem eine Modellierung der Teerkonversionsrate. Nebst des in Pyrolysestudien weit verbreiteten Modells eines einzigen Reaktionsschrittes 1. Ordnung wurde zusätzlich ein Modell mit verteilten Aktivierungsenergien (Distributed Activation Energy Model, DAEM) zur Korrelation der Messdaten verwendet. Bei diesem Modell wird angenommen, dass die Bildung aller Spezies die Folge von einer grossen Anzahl von unabhängigen, parallelen Reaktionen 1. Ordnung ist, welche mit einer Arrhenius-Reaktionskonstante zu

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}} (V_i^{\circ} - V_i) \quad (5-1)$$

definiert werden, wobei V_i den Ertrag der Spezies i bei der Zeit t , k_i den preexponentielle Faktor (Frequenzfaktor), E_i die Aktivierungsenergie der Substanz i , R die Gaskonstante, T die Temperatur und V_i° den maximal erreichbaren Ertrag der

betrachteten Spezies («ultimate yield») bedeuten. Anstelle von diskreten Werten wird nun weiterhin angenommen, dass die Aktivierungsenergie um einen Mittelwert E_{i0} normalverteilt ist, d.h.

$$f(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{(E-E_{i0})^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (5-2)$$

Gemäss WEIMER UND NGAN, 1979 kann die Reaktionsrate bei der Temperatur T zu

$$\frac{V_i^\circ - V_i}{V_i^\circ} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{\left(-\frac{k_i RT^2}{mE} e^{-\frac{E}{RT}}\right)} e^{-\left(\frac{(E-E_{i0})^2}{2\sigma^2}\right)} dE \quad (5-3)$$

berechnet werden, wobei σ die Standardabweichung der Verteilung der Aktivierungsenergien, m die Heizrate bedeuten.

Die Anwendung des DAEM-Modells zeigte in der Untersuchung von BOROSON ET AL., 1989 eine bessere Korrelation der Teerkonversion mit den Temperaturen und Verweilzeiten gegenüber dem üblicherweise verwendeten Einzelreaktionsmodell 1. Ordnung.

In anderen Studien wird die Anwesenheit verschiedener Reagenzien als wichtiger Einflussfaktor auf die Crackleistung erwähnt. So haben Wasserdampf und Sauerstoff einen positiven Einfluss auf die Teerkonversion, währendem Wasserstoff im Pyrolysegas eine kinetische Hemmung des Teer crackings zur Folge hat (JÖNSSON ET AL., 1985).

In der im vorherigen Abschnitt bereits erwähnten Studie von BRANDT UND HENRIKSEN, 1998 wird die Teerkonversion durch Cracking mit derjenigen infolge partieller Oxidation verglichen. Daraus geht hervor, dass das reine homogene Cracking mit maximal 38 m-% eine weitaus geringere Teerminderung als die partielle Oxidation (bis zu 99 m-%) bewirkt (vgl. nachfolgende Abbildung 5-7 mit Abbildung 5-6 im vorangehenden Kapitel).

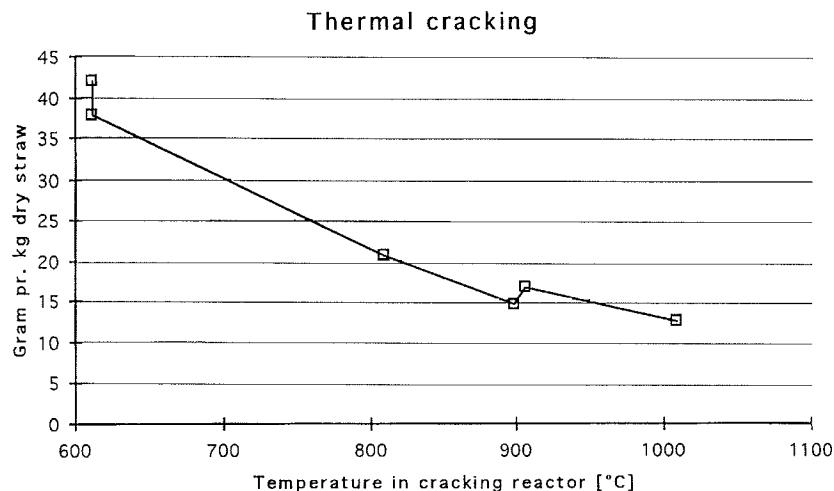


Abbildung 5-7: Teerminderung durch thermisches Cracken im 2-Stufenreaktor. Der aus der Pyrolyseeinheit stammende Primärteer betrug rund 4 m-% der Brennstofftrockensubstanz (BRANDT UND HENRIKSEN, 1998).

5.2.3 Katalytisch-thermisches Cracken an der Oberfläche von glühenden Koksen

Die Verwendung von Katalysatoren wird für die Biomassevergasung schon seit langem vorgeschlagen. Die meisten Untersuchungen über die Wirkung von Katalysatoren zielen jedoch auf den Einsatz der Katalysatoren als *sekundäres Gasreinigungsverfahren* ab.

ALDÉN ET. AL., 1988 untersuchte das katalytische Cracken von Teeren aus der Pyrolyse von Holzschnitzeln. Als Katalysator wurde Dolomit verwendet. Die Experimente wurden auf einem 2-Stufenreaktor (Pyrolyse- und Crackingeinheit) durchgeführt; zur Teeranalyse wurde die Gaschromatographie (GC) eingesetzt. Die Teere wurden nach dem Reaktor zunächst kondensiert; Teerverbindungen, welche diese Kühlfalle passierten, wurden in zwei Impingerflaschen in Aceton absorbiert.

Mit der Versuchsanordnung wurden zunächst Experimente mit leerem Crackingreaktor bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen (400–900 °C) durchgeführt; somit wurde das homogene Cracken mituntersucht. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, dass bei hohen Pyrolysetemperaturen (800–900 °C) die Anteile der PAK (z. B. Naphthalin) stets zunehmen; dies bei relativ geringen Teergesamtmenen (1–2 m-% der Trockensubstanz des Brennstoffes). Dieser Befund korrespondiert mit Ergebnissen aus den von EVANS UND MILNE, 1987 (A) durchgeführten Untersuchungen.

In einer folgenden Versuchreihe wurden schliesslich die Experimente mit dem Katalysator Dolomit durchgeführt. Unter Variation der Katalysatortemperatur ergab sich der in Abbildung 5-8 dargestellte Verlauf der Teerkonversion.

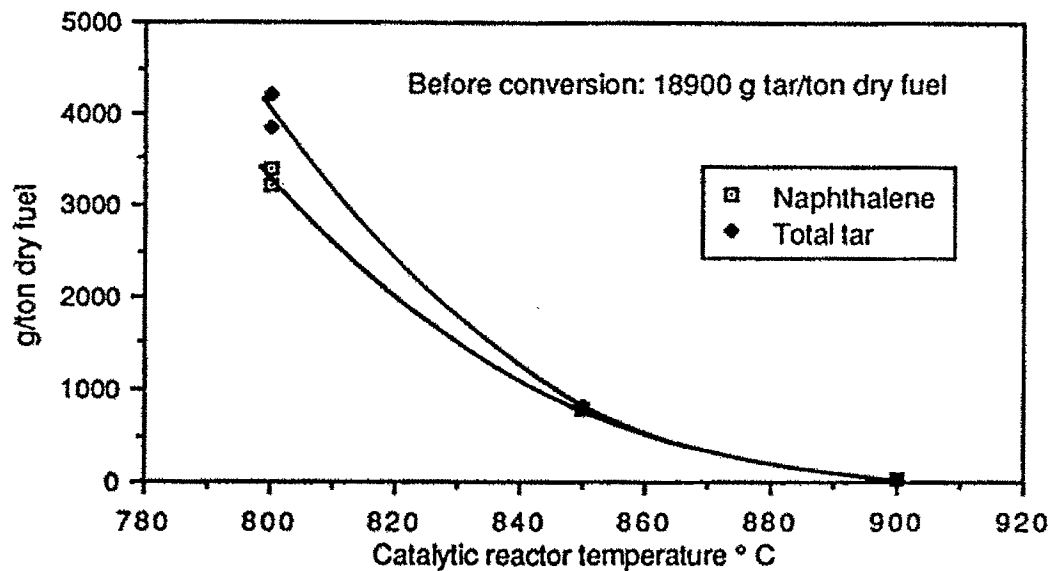


Abbildung 5-8: Teerkonversion im Dolomit-Sekundärreaktor (Dolomit in der voll kalzinierten Form) in Funktion der Reaktortemperatur (ALDÉN ET AL., 1988).

Bei allen untersuchten Katalysatortemperaturen war stets Naphthalin die dominante Komponente im Teerrückstand. Andere Komponenten, welche in kleinen Mengen gefunden wurden, waren Phenanthren, Pyren, Anthracen, Phenyl-naphthalin sowie Biphenyl und Methylnaphthalin. Bei 900 °C Katalysatortemperatur wurde schliesslich nur noch Naphthalin identifiziert; der Restgehalt entsprach einer Teerkonversion von 99.9 m-%.

In der Arbeit von EKSTRÖM ET AL., 1985 wird Koks als möglicher Katalysator zur externen, sekundären Gasreinigung erwähnt. Die in Abbildung 5-9 dargestellte Teerkonversion in einem Koks-bett bei 745 °C könnte gemäss dem Autor durch höhere Temperaturen (950 °C) noch bis zur Erreichung der erforderlichen Gasqualität für die motorische Nutzung gesteigert werden

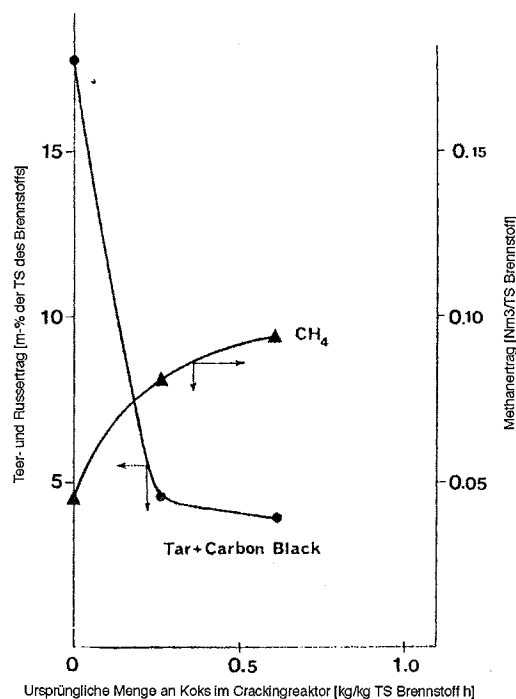


Abbildung 5-9: Teer und Russkonversion über einem Bett aus Koks. Betttemperatur: 745 °C, Dampfbeigabe: 0.25–0.3 kg/kg trockener Brennstoff (EKSTRÖM ET AL., 1985)

Die Studie macht jedoch keine Angabe über erforderliche Verweilzeiten. Der Autor kommt zum Schluss, dass Koks als Katalysator für das Teer cracking doch vor allem bei den primären Massnahmen (Gestaltung des Festbetts beim Gegenstromverfahren) von Bedeutung ist.

SERIO, 1984 untersuchte in seiner Arbeit über sekundäre Teerreaktionen bei der Pyrolyse von *Kohle* auch heterogene sekundäre Reaktionen. Er konstruierte und betrieb zu diesem Zweck den in Abbildung 5-10 dargestellten 2-Stufenreaktor (dieser Reaktor wurde ebenfalls in der oben zitierten Arbeit von BOROSON ET AL., 1989 verwendet). Als Versuchsoberflächen für die heterogenen Crackingreaktionen wurden die Materialien Quarz, Koks sowie Aktivkohle eingesetzt. Alle diese (Bett-)materialien wiesen Partikeldurchmesser im Bereich von 250–300 µm auf. Die Experimente wurden unter Variation der Temperatur im zweiten Reaktor im Bereich von 500–800 °C bei Gasaufenthaltszeiten von 1.1 s durchgeführt. Als «Teere» wurden die Verbindungen definiert, welche in den «Tar traps» (Teflonwollefilter) bei Zimmertemperatur kondensierten (s. a. Kapitel 2.1.2).

SERIO, 1984 fand bei seinen Versuchen die in Abbildung 5-11 dargestellten totalen Teerkonversionen; diese umfassen nebst den heterogenen Reaktionen auch homogene Reaktionen in den Hohlräumen der Bettmaterialien, welche natürlich nicht verhindert werden können.

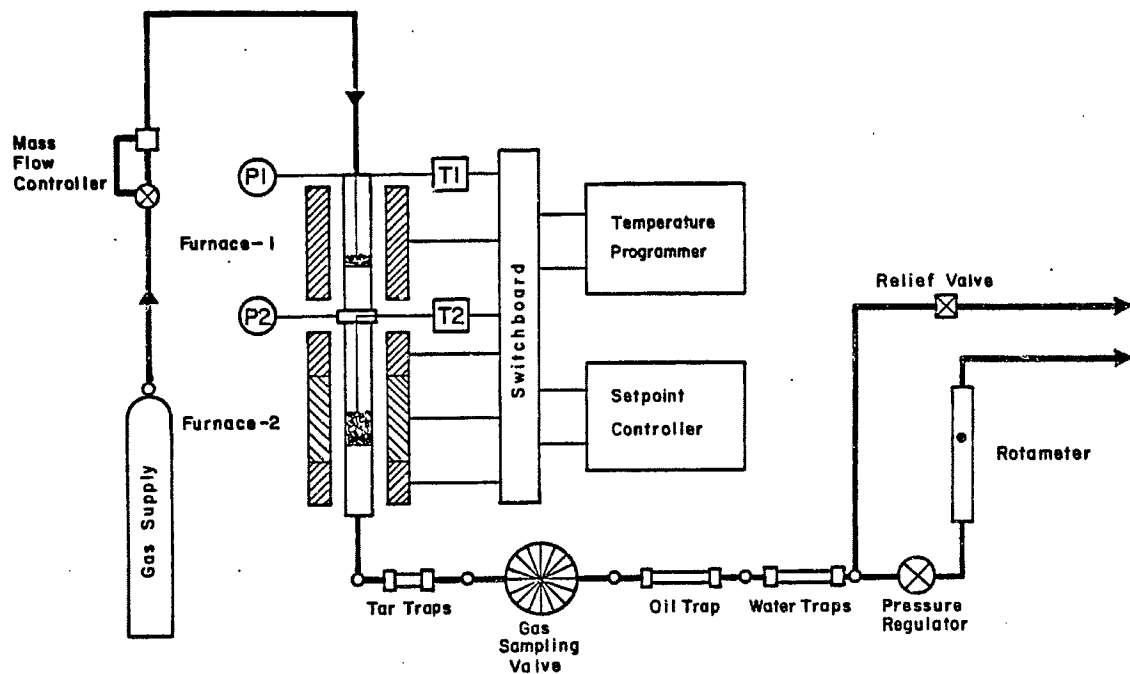


Abbildung 5-10: Schema des von SERIO, 1984 konstruierten 2-Stufenreaktorsystems.

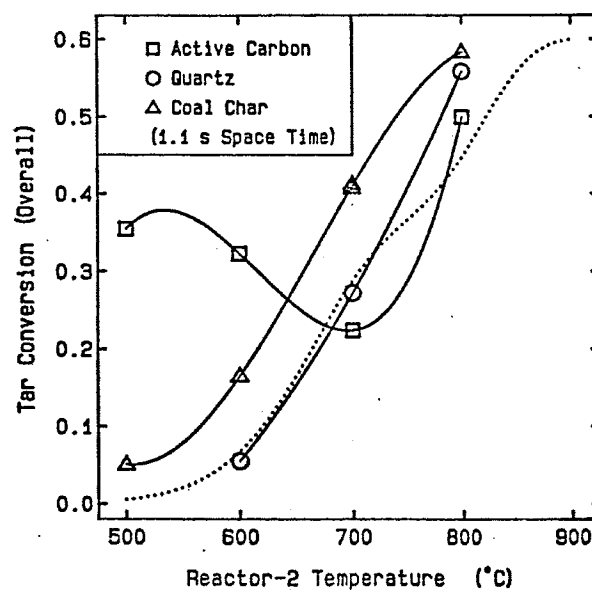


Abbildung 5-11: Gesamte Teerkonversionen im 2-Stufenreaktor bei der Anwesenheit von verschiedenen Oberflächenmaterialien in Abhängigkeit der Reaktortemperatur. Gestrichelte Linie: Modellvorhersage für die homogenen Teerreaktionen (SERIO, 1984)

Aufgrund dieser Ergebnisse postuliert SERIO, 1984 zwei verschiedene Reaktionsregime:

Im Temperaturbereich von 500–650 °C können heterogene Teerreaktionen sehr wichtig sein, dies unter der Voraussetzung, dass eine geeignete Oberfläche zur Verfügung steht. Der Teer wird an solchen Oberflächen adsorbiert und in dieser Form zu Koks abgebaut. Das Ausmass der Adsorption wird beeinflusst durch die Eigenschaften des Adsorptivs (Molekulargewicht, Kondensationsgrad der Aromaten sowie Art und Anzahl funktioneller Gruppen der Teere) sowie durch die Eigenschaften des Adsorbens (Anzahl belegbarer, freier Stellen). Es wurde ein gesteigertes Cracken von Paraffinen aus den Teeren in diesem Reaktionsregime festgestellt, welches wahrscheinlich für die erhöhten Erträge leichter Gase verantwortlich ist. Als Mechanismus wird hier postuliert, dass das Vorhandensein von Materialien mit grossen Oberflächen das Cracken mittels freier Radikale fördert.

Bei Temperaturen von 650–800 °C dominieren die homogenen Reaktionen des Teeres, dies aufgrund der unter diesen Temperaturbedingungen geschwächten Adsorptionskräfte für alle Moleküle. Die durch heterogene Reaktionen zusätzlich stattfindende Teerkonversion ist im Gegensatz zum oben beschriebenen Fall nicht mehr so stark vom Typ der Oberfläche abhängig. Ähnlich wie im Falle der tieferen Temperaturen findet das Oberflächen-unterstützte Cracking statt; der Mechanismus fördert die Erhöhung der Aromatizität durch Dealkylation. Zusätzlich wurden sinkende Erträge leichter Gase beobachtet. Als Erklärung wird vermutet, dass die leichten Kohlenwasserstoffe in den Poren der Bettmaterialien zu Koks gecrackt werden; dieser zusätzliche Koks soll die oberflächenbildenden Poren blockieren.

BOROSON, 1987 untersuchte ebenfalls mit der oben beschriebenen Apparatur von SERIO, 1984 (vgl. Abbildung 5-10) die heterogenen sekundären Reaktionen von Teeren aus Holz («Sweet Gum Hardwood», s. dazu auch die oben besprochene Arbeit von BOROSON ET AL., 1989).

Zu diesem Zweck wurde der Teerkonversionsreaktor mit einer Mischung aus Holzkoks und Quarzsand gefüllt. Der Holzkoks wurde zuvor in diesem Reaktor durch Aufheizen auf 800 °C (Heizrate 10 °C/min.) hergestellt.

Anschliessend wurden die Versuche mit dem gesamten Reaktorsystem zur Ermittlung der heterogenen Konversion von Holzteer durchgeführt. Die untersuchten Parameter waren hierbei die Temperatur im Teerkonversionsreaktor (400–600 °C) sowie die Gasaufenthaltszeit (0–100 ms). Wie bereits bei der Diskussion der Arbeit von SERIO, 1984 angedeutet, kann mit dieser Versuchsanordnung lediglich die gesamte Teerkonversion infolge Cracking, d. h. homogenes und heterogenes Cracking, bestimmt werden. Zur Isolation der heterogenen Teerkonversion musste deshalb die homogene von der gesamten Teerkonversion subtrahiert werden. Dazu wurden die Vorhersagewerte eines Modells für die homogene Teerkonversion von den experimentell ermittelten Werte für die gesamte Teerkonversion subtrahiert. Die Differenz wurde als «heterogene Teerkonversion» definiert.

Es ergaben sich für die heterogene Teerkonversion die in Abbildung 5-11 dargestellten Werte.

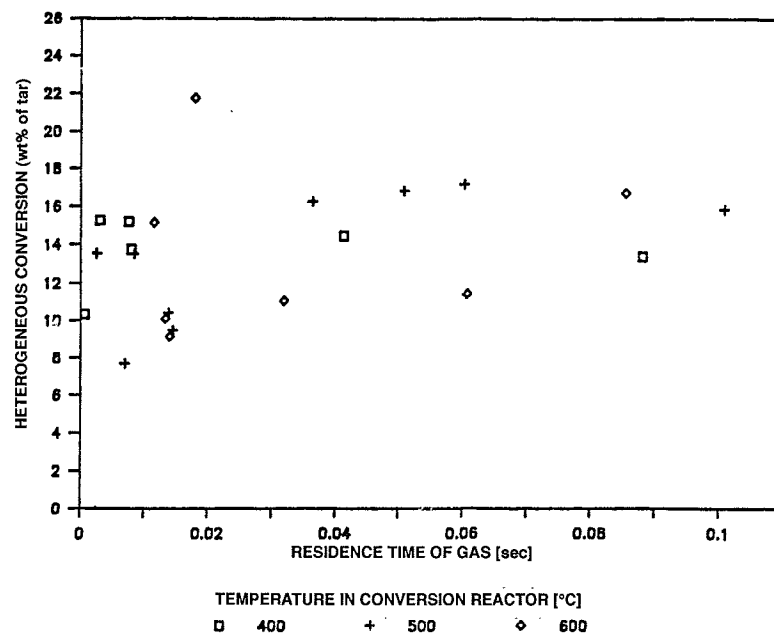


Abbildung 5-12:: Heterogene Teerkonversion (Cracken von dampfförmigen Teerverbindungen an den festen Oberflächen von Holzkoks) in Abhängigkeit der Gasaufenthaltszeit für verschiedene Temperaturen (BOROSON, 1987)

Wie aus Abbildung 5-12 ersichtlich ist, scheint die heterogene Teerkonversion weitgehend unabhängig sowohl von Temperatur als auch von Gasaufenthaltszeit zu sein. Zwischen 400–600 °C war die heterogene Teerkonversion konstant zwischen 10–17 m-%. Ab 600 °C war die homogene Konversion so gross, dass das heterogene Teercracking alleine nicht genügend genau bestimmt werden konnte. Dieser Befund korrespondiert mit demjenigen von SERIO, 1984, welcher ab 650 °C ebenfalls eine dominante homogene Konversion von Teeren aus Kohle beobachtete.

Als alternative Oberfläche wurde in der gleichen Versuchsanordnung auch Aktivkohle untersucht. Bei 500 °C und verschiedenen Gasaufenthaltszeiten wurden etwa dieselben Konversionswerte (~17 m-%) wie für Holzkoks gefunden.

Die Stoffbilanzen für die Teerkonversion über frischem Holzkoks deuten darauf hin, dass 60–80% des gecrackten Teeres in die Gase CO und CO₂ umgewandelt werden. Die restlichen 20–30% konnten nirgends zugeordnet werden; BOROSON, 1987 geht davon aus, dass sie in zusätzlichen Koks umgewandelt werden. Erhärtet wird diese Annahme durch die Befunde bei der Messung der freien Oberflächen des Holzkoks nach mehrmaligen Kontakten mit frischem Teer: Die Oberflächen nahmen stets ab, was darauf hin deutet, dass frisch an der Oberfläche gebildeter Koks die Poren des Holzkoks' verstopfen.

Aufgrund zusätzlicher Experimente zur Koksbildung teilt BOROSON, 1987 den Holzteer in zwei Fraktionen ein; eine Fraktion ist reaktiv und reagiert sehr schnell mit der Koksfläche zu zusätzlichem Koks, CO₂ und CO; die andere Fraktion hingegen zeigt keine Reaktion mit der Koks oder Holzoberfläche. Über die chemische Zusammensetzung der reaktiven Teerfraktion wurden keine weiteren Untersuchungen mit entsprechender Analytik durchgeführt.

5.2.4 Polymerisation von Teeren

Über die Möglichkeit der Polymerisation von Teerverbindungen durch sekundäre Reaktionen sind keine spezifischen Arbeiten bekannt. EVANS UND MILNE, 1987 (A) (s. Abschnitt 5.1) erwähnen Polymerisationsreaktionen als Erklärung dafür, dass als sekundäre Teerprodukte Aromaten auftreten, obwohl die Edukte (primäre Produkte von Holocellulose) nicht-aromatischer Natur sind. So sollen gemäss diesen Autoren die sekundären Produkte Benzol, Toluol und die Phenole aus der Polymerisation von ungesättigten Spezies wie Propen, Butadien und Buten in der Gasphase hervorgehen.

Wie bereits erwähnt, fanden BOROSON ET AL., 1989 im Gegensatz dazu nach dem homogenen Cracking keine Verschiebung in der Teerzusammensetzung hin zu höheren Molmassen. Zudem beobachteten die Autoren im Reaktor für das homogene Cracking keine oder nur eine unbedeutende Koksbildung. Sie weisen in diesem Zusammenhang auf die Arbeit von LEDE, 1983 hin, welchem es gelang, die Koksbildung bei der Holzpyrolyse durch sofortiges Entfernen der primären Teere gänzlich zu unterbinden. Dieses Resultat deutet gemäss BOROSON ET AL., 1989 darauf hin, dass Koks kein primäres Produkt, sondern vielmehr ein durch Polymerisation hervorgegangenes sekundäres Produkt ist. Zusammen mit dem Befund der unbedeutenden Koksbildung in ihren Experimenten zum homogenen Teer cracking folgern die Autoren, dass zur Koksbildung durch Polymerisation von Teeren entweder höhere Gaskonzentrationen oder das Vorhandensein von kondensierten Phasen oder festen Oberflächen (Koks, Brennstoffbett) notwendig sind. Tatsächlich beobachtete BOROSON, 1987 bei Versuchen zur heterogenen Teerkonversion eine Abnahme der freien Koksoberflächen (s. vorangehenden Abschnitt), welche er mit der Koksneubildung durch Teere in den Poren des «primären» Koks erklärte.

Bei manchen Versuchen zu sekundären Massnahmen zur Gasreinigung bei der Biomassevergasung wurde auch schon die Beobachtung gemacht, dass der Teergehalt nach Textilfiltern zur Partikelabscheidung grösser als vor dem Gaseintritt in das Filter waren (BÜHLER, 1998); solche Befunde könnten durch das Auftreten von Kondensation und anschliessender Polymerisation von leichten Kohlenwasserstoffen an teerhaltigen Oberflächen (Filtergewebe) erklärt werden.

5.3 Fazit, Forschungsbedarf

Die sekundären Teerreaktionen, wie sie in einem von Pyrolysegasen durchströmten Brennstoff-/Koksbed (wie bei der Gleichstromvergasung) auftreten können, sind erst ansatzweise erforscht. Es werden in den vorliegenden Arbeiten aus der Literatur nur spezifische sekundäre Reaktionen untersucht und es fehlen Studien, in welchen die Untersuchung aller denkbaren Arten solcher Reaktionen (partielle Oxidation, homogene und heterogene Teerkonversion, Polymerisation) unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden. Die in den Schlussfolgerungen des vorangehenden Kapitels gemachte Abschätzung der Größenordnung des Ausmasses solcher Reaktionen konnte durch die vorliegenden Arbeiten teilweise bestätigt werden.

Für eine Modellierung der Teerkonversion in einem Festbettvergaser ist zur Zeit nur eine ungenügende Datenbasis vorhanden. Lediglich zu den homogenen sekundären Teerreaktionen sind kinetische Daten erhältlich, diese fehlen aber für heterogene Sekundärreaktionen sowie für Polymerisationsreaktionen.

Wenig untersucht wurde auch die sich ändernde chemische Struktur der Teere während der sekundären Reaktionen. Diese Informationen sind aber gerade im Hinblick auf die Beurteilung der Schädlichkeit von Produktgasen aus der Holzvergasung für den Motorenbetrieb wichtig.

6 Weiteres Vorgehen

6.1 Zielsetzung

Ein mathematisches Modell der Teerbildung und -konversion im Vergasungsprozess ist ein äusserst hilfreiches Instrument für die Praxis der Vergasungstechnik. Mit Hilfe eines solchen Modells kann abgeschätzt werden, wie und in welchem Ausmass sich bauliche und betriebliche Massnahmen bei Vergasern auf die Gasqualität auswirken.

Wie in den vorangehenden Kapiteln jedoch festgestellt wurde, ist der Wissensstand für die Entwicklung entsprechender Modelle noch ungenügend. Es fehlen insbesondere Kenntnisse über sekundäre Teerreaktionen, wie sie im Festbett eines Biomassevergasers in grossem Ausmass auftreten.

Zur Schliessung dieser Wissenslücke und als Beitrag für die Praxis der Vergasungstechnik wird deshalb empfohlen, die sekundären Teerreaktionen im Festbett von Biomassevergäsern zum Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten zu machen.

Ziel der vorgeschlagenen experimentellen und theoretischen Arbeiten ist die Beantwortung der folgenden Fragen:

- Welche Typen von sekundären Teerreaktionen sind im Brennstoffbett eines Vergasungsreaktors bei heute üblichen Betriebsbedingungen dominant?
- Wie ist das Verhältnis des Ausmasses von sekundären Reaktionen im Innern und im thermischen Nahbereich eines Einzelpartikels bzw. im Festbett eines Vergasers?
- Welchen chemischen Strukturwandel vollziehen Teerverbindungen im Verlauf ihrer «Evolution» infolge sekundärer Reaktionen?
- Wie kann eine vereinfachte Kinetik dieser Reaktionen mathematisch beschrieben werden? Welche Vereinfachungen sind hierzu zulässig?
- Welche Reaktorbedingungen fördern eine möglichst vollständige Teerkonversion?

Zur Bearbeitung der ersten drei Fragenkomplexe sind Experimente mit einem Laborversuchsreaktor vorgesehen. Basierend auf den Ergebnissen der gewonnenen Messdaten soll dann die Formulierung eines Kinetikmodells für sekundäre Teerreaktionen in der theoretischen Projektphase die Beantwortung der letzten beiden Punkte ermöglichen.

Das Kinetikmodell kann bei Bedarf in späteren Arbeiten zur Entwicklung eines kompletten Vergasersmodells verwendet werden.

6.2 Vorgehen

6.2.1 Experimentelle Arbeiten

Die Arbeiten in der experimentellen Projektphase lassen sich in die Etappen

- vorbereitende Arbeiten
- Hauptteil
- zusätzliche Experimente

einteilen. Die Inhalte dieser Arbeitsetappen wird im folgenden erläutert.

Vorbereitende Arbeiten: Voruntersuchung zur Dimensionierung eines Laborreaktors

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses von Art und Ausmass von sekundären Reaktionen im Brennstoffbett ist die Konstruktion eines Laborreaktors notwendig, da entsprechende Experimente an Grossanlagen nicht durchführbar sind; so können bei Grossanlagen z. B. die Prozessparameter infolge Kopplung nicht unabhängig voneinander variiert werden (s. dazu auch Bemerkungen im vorangehenden Abschnitt 3.5). Damit aber der Bezug zu den Grossanlagen nicht verlorengeht, sollen die für die Pyrolyse wichtigen Parameter

- Brennstoffstückigkeit, Brennstofftyp
- Reaktortemperatur bei der Pyrolyse
- Aufheizrate eines Brennstoffpartikels

möglichst ähnlich den entsprechenden Werten eines Gleichstrom-Festbettvergasers gewählt werden. Die beiden letzteren Parameter wurden deshalb mittels einer Temperaturmessung über den Querschnitt einer Holzkugel (Durchmesser 20 und 30 mm) als Modellbrennstoffpartikel im Festbett eines IISc-Open-top Vergasers (SHARAN ET AL., 1997) *in situ* gemessen. Erste Resultate solcher Messungen wurden im Kapitel 3.3 bereits dargestellt und diskutiert.

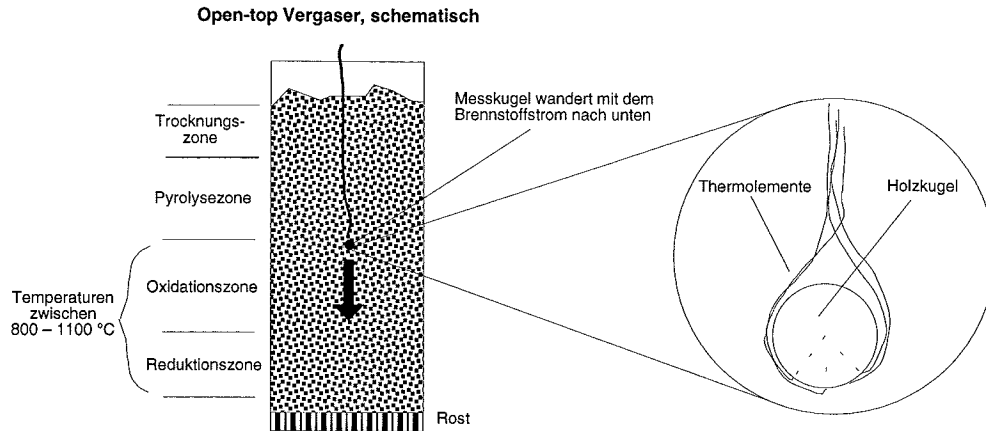


Abbildung 6-1: In situ Messung des zeitlichen Temperaturverlaufs in einem Modellbrennstoffpartikel im Festbett

Abbildung 6-1 zeigt die Versuchsanordnung. Die neben den Temperaturen und der Zeit aufgezeichneten Werte der z-Koordinate (Tiefe im Reaktor) ermöglichen die Rekonstruktion der «Zeit-Weg-Temperaturgeschichte» eines Brennstoffpartikels im Festbett eines Vergasers.

Hauptteil: die Untersuchung von sekundären Reaktionen in einem 2-Stufen-Laborreaktor
Zur systematischen Untersuchung von sekundären Reaktionen im Festbett eines Vergasers wurde eine Laborversuchsanlage konzipiert, bei welcher die Vergasung von Holzpartikeln in 2 Stufen durchgeführt werden kann. Ein Prinzipschema der geplanten Anlage ist in Abbildung 6-2 dargestellt.

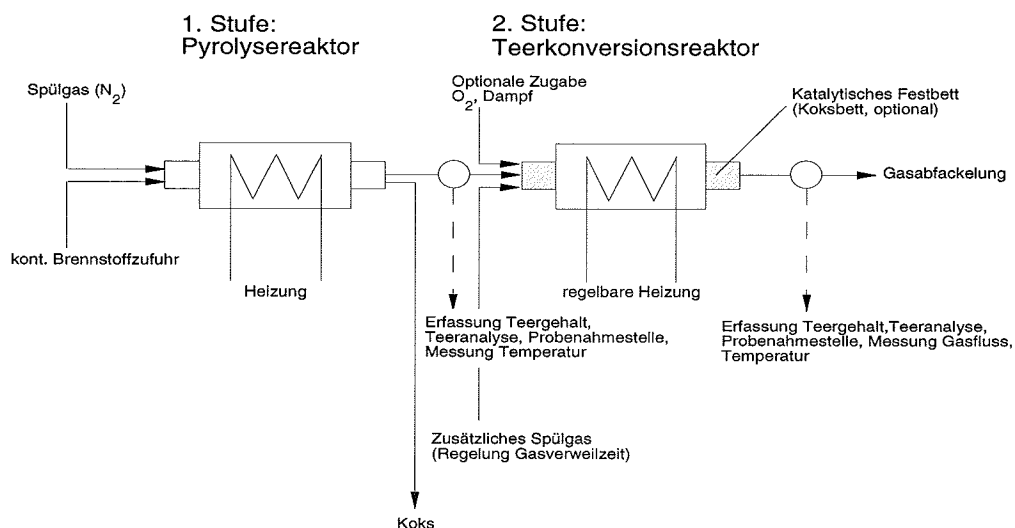


Abbildung 6-2: Schema des geplanten 2-Stufenreaktors zur Untersuchung von sekundären Teerreaktionen

In einer ersten Geräteeinheit werden Holzpartikel kontinuierlich pyrolysiert und ein teerhaltiges Pyrolysegas wird erzeugt. Damit von ähnlichen Teergehalten sowie ähnlichen Teerverbindungen wie in der Pyrolysezone eines «realen» Festbettvergaser ausgegangen werden kann, wird versucht, die in der Voruntersuchung im IISc-Open-top Vergaser ermittelten Prozessparameter möglichst ähnlich abzubilden. Das Pyrolysegas wird mittels eines Trägergases (N_2) aus der Pyrolyseeinheit gespült und die Zusammensetzung wird analysiert. Auf die Messtechnik wird im folgenden Abschnitt eingegangen. In einer möglichst kurzen, beheizten Rohrleitung werden die Gase danach in die zweite Reaktoreinheit gespült, wo nun der Ablauf von sekundären Reaktionen der Teere durch Variationen der Bedingungen in diesem Reaktorteil beeinflusst werden können. Am Reaktorausgang dieser zweiten Reaktoreinheit ist eine zweite Messstelle vorgesehen, wo die Veränderungen der Gaszusammensetzung analysiert werden können.

Die Dimensionierung und Ausarbeitung von Konstruktionsdetails des Reaktors ist zur Zeit noch im Gange. Aufgrund erster Abschätzungen können für die Pyrolyseeinheit folgende Größenordnungen für einige Betriebsparameter angegeben werden:

- Reaktorbeschickungsrate: 0.2–0.5 kg/h
- Mittlere Reaktortemperatur: 700 °C
- Trägergasfluss: 0.02 l/s
- Produziertes Gasflux, inkl. Trägergas: 0.2 l/s

Die Parameterstudien werden nach einem noch auszuarbeitenden Versuchsplan durchgeführt. Die Variation der folgenden Parameter ist hierbei vorgesehen:

In der Pyrolyseeinheit:

- Art und Stückigkeit des Brennstoffes (verschiedene Holzsorten, evtl. Experimente mit den reinen Hauptkomponenten von Holz (Cellulose, Hemicellulose, Lignin))
- Konzentration des Pyrolysegases (Beeinflussung durch versch. Verdünnungsraten des Pyrolysegases durch das Spülgas)

Im Teerkonversionsreaktor:

- Temperatur
- Verweilzeit der Gase
- Atmosphäre (reaktiv (O_2 , H_2O ...) oder inert)
- Anwesenheit von katalytisch wirkenden Oberflächen (Koksfestbett), Struktur des Festbettes

Zusätzliche Experimente

Folgende zusätzliche Experimente sind mit dem Laborreaktor vorgesehen:

- Experimentelle Untersuchung des Ausmasses von sekundären Reaktionen im Bereich eines einzelnen Brennstoffpartikels im Pyrolysereaktor:

Es wird auch bei sehr kurzen Aufenthaltszeiten der «primären» Pyrolysegase im Bett der ersten Reaktorstufe kaum zu verhindern sein, dass schon dort gewisse Crackingreaktionen stattfinden. Um das Ausmass von solchen Reaktionen im Pyrolysereaktor gegenüber demjenigen von sekundären Reaktionen im erwünschten Reaktionsraum (Teerkonversionsreaktor) zu bestimmen, ist die Pyrolyse eines Einzelpartikels mit anschliessender Bestimmung der Teerausbeute vorgesehen.

- Bestimmung der «Ort-Zeit-Temperatur-Geschichte» eines Brennstoffpartikels in der Pyrolyseeinheit, analog zum oben beschriebenen Vorversuch:

Mit diesem Versuch wird überprüft, ob die Parameter «Reaktortemperatur» und «Heizrate» tatsächlich den gemessenen Bedingungen im realen Festbettreaktor entsprechen. Die Pyrolyseeinheit wird deshalb so konstruiert, dass durch geringfügige Umbauten die erwähnten Experimente möglich sind (s. Abbildung 6-3).

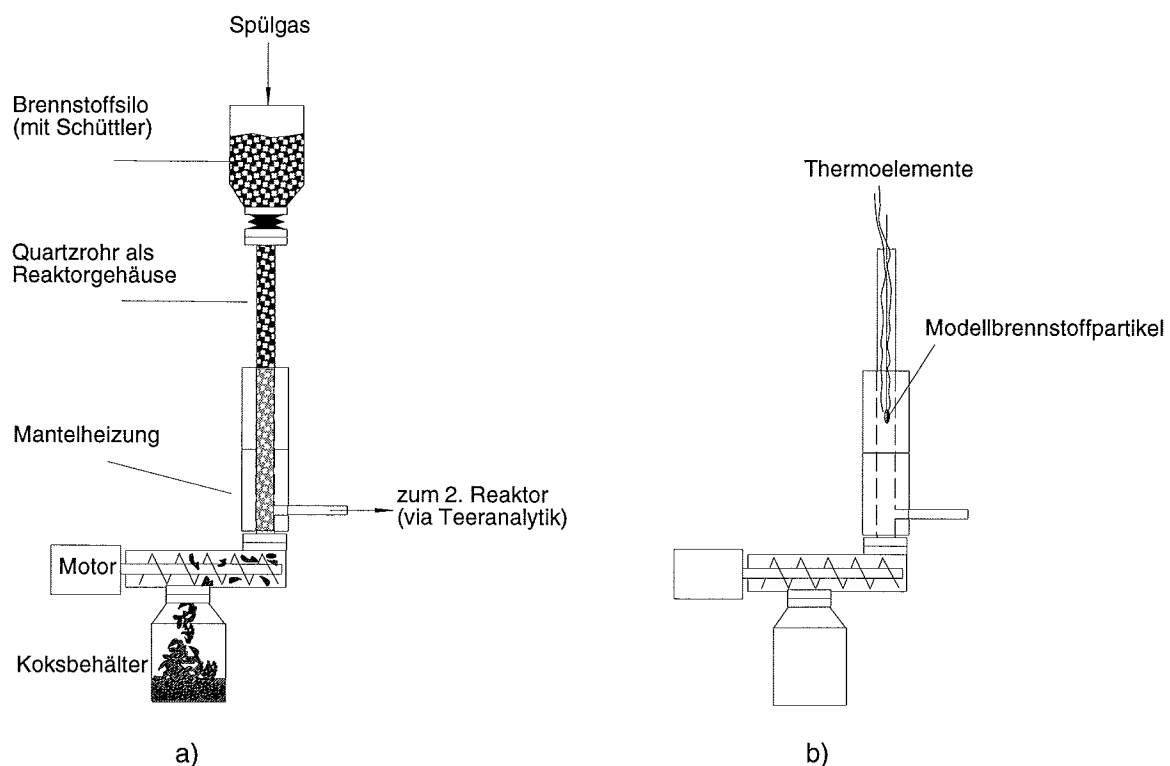


Abbildung 6-3: Konstruktion der Pyrolyseeinheit für: a) Normalbetrieb, b) Pyrolyse eines Einzelpartikels mit Temperaturmessung im Partikel

Messtechnik

Als Folge der in Abschnitt 6.1 formulierten Zielsetzungen sollen bei den vorgeschlagenen Experimenten mit dem Laborreaktor nicht nur Teersummenwerte, sondern auch die Veränderung der Teerzusammensetzungen gemessen werden.

Das in Abschnitt 4.3 erwähnte Verfahren der FT-IR - Analytik bietet nebst der Möglichkeit, on-line und kontinuierlich mit hoher zeitlichen Auflösung zu messen, die Bestimmung von Strukturmerkmalen von unbekannten Substanzen. So können z. B. Art und Menge von funktionellen Gruppen in einem Gasgemisch bestimmt werden. Gerade für die geplanten Experimente ist diese Möglichkeit sehr erwünscht, da auf diese Weise die Strukturmerkmale der Teerverbindungen erfasst werden, ohne dass Tausende von in Teeren vorkommenden Kohlenwasserstoffe identifiziert werden müssen. Der Nachteil der Analytik mittels FT-IR besteht darin, dass die optischen Bestandteile der Messzelle (Spiegel, Fenster für Infrarot-Strahl) durch kondensierende Substanzen im zu messenden Gasstrom verschmutzt werden können. Da gerade die Teere eine potentielle Verschmutzungsgefahr darstellen, ist die Verwendung herkömmlicher Standardmesszellen kaum möglich. Es ergeben sich daher spezielle Anforderungen an die Messzelle sowie an den IR-Detektor durch die hohen Temperaturen im Gas, die zur Verhinderung der Kondensation von Teeren auch in der Messzelle erhalten werden müssen. Die praktische Anwendbarkeit dieser Messmethode wird zur Zeit gerade abgeklärt.

Sollte sich die Methode für das geplante Vorhaben als untauglich erweisen, wäre das in Abschnitt 4.3 ebenfalls erwähnte FID-Verfahren von MOERSCH ET AL., 1997 möglicherweise eine Alternative. Informationen über chemische Strukturen von Teerverbindungen müssten dann durch einzelne, gezielte Probenahmen mit anschließender GC-MS - Analytik gewonnen werden.

6.2.2 Theoretische Arbeiten

Die theoretischen Arbeiten umfassen hauptsächlich die Formulierung eines mathematischen Modells zur Beschreibung der Kinetik von verschiedenen gefundenen Reaktionswegen bei der Teerkonversion im Festbett. Als Basis für das Modell ist der Entwurf eines plausiblen Reaktionsschemas für ganze Produktgruppen analog zu den in der Literatur dokumentierten Schemata (vgl. Abbildung 4-15 in Kapitel 4) notwendig. Danach soll die statistische Auswertung der erhaltenen Messdaten die Bestimmung der Reaktionskonstanten ermöglichen.

Das resultierende Kinetikmodell für Teerkonversion im Festbett kann dann in einer Folgearbeit als Submodell zur Entwicklung eines kompletten Vergasermodells verwendet werden.

Literaturverzeichnis

- Aldén, H., Espenäs, B.-G., Rensfelt, E.
Conversion of tar in pyrolysis gas from wood using a fixed dolomite bed. In:
Bridgwater, A. V., Kuester, J. L. (Eds.)
Research in Thermochemical Biomass Conversion, 1988, Elsevier, London, pp.
987–1001
- Avni, E., Coughlin, R. W., Solomon, P. R., King, H. H.
Mathematical modelling of lignin pyrolysis. *Fuel*, 1985, 64, Nov, 1495–1501
- Bilodeau, J. F., Thérien, N., Proulx, P., Czernik, S., Chornet, E.
A Mathematical Model of Fluidized Bed Biomass Gasification. *The Canadian
Journal of Chemical Engineering*, 1993, 71, Aug, pp. 549–557
- Bliek, A.
Mathematical modeling of a cocurrent fixed bed coal gasifier. Dissertation, Tech-
nical University of Twente, Netherlands, 1984
- Boroson, M. L.
Secondary Reactions of Tars from Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood. Ph. D.
Thesis, Massachusetts Institute of Technology, May 1987
- Boroson, M. L., Howard, J. B., Longwell, J. P., Peters, W. A.
Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis
Tars. *AIChE Journal*, 1989, 35 (1), pp. 120–128
- Bradbury, A. G. W., Sakai, Y., Shafizadeh, F.
A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*,
1979, 23, pp. 3271
- Brandt, P., Henriksen, U.
Decomposition of tar in pyrolysis gas by partial oxidation and thermal cracking.
In:
Chartier et al. (Eds.)
Biomass for Energy and the Environment, Elsevier, Oxford, 1996
- Decomposition of tar in pyrolysis gas by partial oxidation and thermal cracking.
Part 2. Proceedings of the International Conference "Biomass for Energy and In-
dustry" Würzburg, 8.–11. Juni 1998
- Broido, A.
Kinetics of Solid-Phase Cellulose Pyrolysis. In:
Shafizadeh, F., Sarkanen, K. V., Tillmann, D. A. (Eds.)
Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins. 172nd Nat. Meet.
Am Chem Soc, Academic Press, 1976, pp. 19–36

- Buekens, A. und Schoeters, J. G.,
Mathematical Modelling in Gasification. In:
Bridgwater, A. V. (Ed.)
Thermochemical Processing in Biomass. Butterworths, London, 1984
- Bühler, R. (Ed.)
IC Engines for LCV Gas from Gasifiers. Proceedings of the IEA Thermal Gasification Seminar Zurich, October 28, 1997. IEA/Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern, 1998
- Chan, W.-C. R., Kelbon, M., Krieger, B. B.
Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel*, 1985, 64, Nov, pp. 1505–1513
- Chen, Y., Charpenay, S., Jensen, A., Serio, M. A., Wójtowicz, M. A.
Modeling biomass pyrolysis kinetics and mechanisms. ACS Div. of Fuel Chemistry Preprints, 1997, 42 (1) pp. 94–102
- Chornet, E., Roy, C.
Compensation Effect in the Thermal Decomposition of Cellulose Materials. *Thermochimica Acta*, 1980, 35, pp. 389–393
- Collin, G.
Teer und Pech. In:
Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, W., Weise, E. (Hrsg.)
Encyklopädie der technischen Chemie, Band 22, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982, pp. 411–446
- Desrosiers, R. Thermodynamics of Gas-Char Reactions. In
Reed, T. B. (Ed.)
Biomass Gasification-Principles and Technology. Park Ridge-N.Y., 1981, pp. 119–153
- Di Blasi, C.
Kinetic and heat transfer control in the slow and flash pyrolysis of solids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, pp. 37–46
- Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1993, 19, pp. 71–104
- Numerical simulation of cellulose pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 1994, 7 (1–6), pp. 87–98
- Ekström, C., Lindman, N., Petterson, R.
Catalytic Conversion of Tars, Carbon Black and Methane from Pyrolysis/Gasification of Biomass. In:
Overend, et al. (Eds.)
Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Elsevier Applied Science, 1985

Evans, R. J., Milne, T. A.

Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass. In:

Bridgwater et al. (Ed.)

Developments in Thermochemical Conversion of Biomass. Chapman & Hall 1997

In:

Fundamental Pyrolysis Studies

Final Report 1 October–30 December 1985, SERI-PR 234-3026 Solar Energy Research Institute

Golden CO, 1986

Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals. Energy & Fuels, 1987 (A), 1 (2), pp. 123–137

Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 2. Applications. Energy & Fuels, 1987 (B), 1 (2), pp. 311–319

Fang, P., McGinnis, G. D.

The Polyphenols from Loblolly Pine Bark. Applied Polymer Symposium, 1975, 28, pp. 363

Görner, K.

Technische Verbrennungssysteme. Springer, Berlin, 1991

Grant, D. M., Pugmire, R. J., Fletcher, T. H., Kerstein, A. R.

Chemical Model of Coal Devolatilization Using Percolation Lattice Statistics. Energy & Fuels, 1989, 3, 175–186

Groeneveld, M. J.

The co-current moving bed gasifier. Dissertation, Technical University of Twente, Netherlands, 1980

Grønli, M.

A theoretical and experimental Study of the thermal degradation of biomass. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, 1996

Hajaligol, M. R., Howard, J. B., Longwell, J. P., Peters, W. A.

Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose. Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development, 1982, 21, pp. 457–465

Hasler, Ph.

Producer gas quality from fixed bed gasifiers before and after gas cleaning. In: Buehler, R. (Ed.)

Proceedings of the IEA Thermal Gasification Seminar Zurich, October 28, 1997. Swiss Federal Office of Energy, January, 1998, Bern

- Hasler, Ph., Salzmann, R., Kaufmann, H. P., Nussbaumer, Th.
Guideline for Sampling and Analysis of Tars, Condensates and Particulates from Biomass Gasifiers. Swiss Federal Institute of Technology Zurich and Verenum Research Zurich, March 1998
- Hobbs, M. L., Radulovic, P. T., Smoot, L. D.
Combustion and Gasification of Coals in Fixed-Beds. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1993, 19, pp. 505–586
- Prediction of effluent compositions for fixed-bed coal gasifiers. *Fuel*, 1992, 71, Oct., pp. 1177–1194
- Howard, J. B.
In:
Elliott, M. A. (Ed.)
Chem. of Coal Util., Suppl. Vol., Wiley, 1981, pp. 665–784
- Jensen, P. A. et al.
Tar reduction by partial oxidation. In:
Chartier et al. (Eds.)
Biomass for Energy and the Environment, Elsevier, Oxford, 1996
- Jönsson, O.
Thermal Cracking of Tars and Hydrocarbons by Addition of Steam and Oxygen in the cracking Zone. In:
Overend, R. P. et al. (Eds.)
Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Elsevier Applied Science, 1985, London, pp. 511–536
- Jüntgen, H., van Heek, K.
Kohlevergasung, Grundlagen und technische Anwendung. Verlag Karl Thiemig, München 1981
- Kelbon, M., Bousman, S., Krieger-Brockett, B.
Conditions that Favor Tar Production from Pyrolysis of Large, Moist Wood Particles. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints*, 1987, 32 (2) pp. 44–49
- Kinoshita, C. M., Wang, Y., Zhou, J.
Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1994, 29, pp. 169–181
- Ko, G. H., Sanchez, D. M., Peters, W. A., Howard, J. B.
Correlations for effects of coal type and pressure in tar yields from rapid devolatilization. 22th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1988, pp. 115–124
- Lede, J., Panagopoulos, J., Villiermaux, J.
Experimental Measurement of Ablation Rate of Wood Pieces Undergoing Fast Pyrolysis by Contact with a Heated Wall. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 28 (5), 1983, pp. 383–389

Miller, R. S., Bellan, J.

A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics. *Combust. Sci. and Tech.*, 1997(A), 126, pp. 97–137

Tar Yield and Collection from the Pyrolysis of Large Biomass Particles. *Combust. Sci. and Tech.*, 1997(B), 127, pp. 97–118

Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles. *Combust. Sci. Tech.*, 1996, 119, pp. 331–373

Milligan, J. B., Evans, G. D., Bridgwater, A. V.

Results from a Transparent Open-Core Downdraft Gasifier. In:
Bridgwater, A.V. (Ed.)

Advances in thermochemical Biomass Conversion. Blackie Academic & Professional, 1993, 2, pp. 175–185

Milne, T.

Pyrolysis - The Thermal Behavior of Biomass Below 600 °C. In:
Reed, T. B. (Ed.)

Biomass Gasification

Principles and Technology. Park Ridge-N.Y., 1981, pp. 119–153

Moersch, O., Spliethoff, H., Hein, K. R. G.

A New System for Tar Sampling and Analysis. Konferenzpaper für die Tagung
«Gasification and Pyrolysis of Biomass», Stuttgart, 9.–11.4.1997

Niksa, S.

Rapid Coal Devolatilization As an Equilibrium Flash Distillation. *AIChE Journal*, 1988, 34 (5), pp. 790–802

Nunn, T. R., Howard, J. B., Longwell, J. P., Peters, W. A.

Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood. *Ind. Eng. Chem. Process Dev.*, 1985 (A), 24, pp. 836–844

Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin. *Ind. Eng. Chem. Process Dev.*, 1985 (B), 24, pp. 844–852

Nussbaumer, T., Neuenschwander, S., Hasler, Ph., Jenni, A., Bühler, R.

Energie aus Holz - Vergleich der Verfahren zur Produktion von Wärme, Strom und Treibstoff aus Holz. Schlussbericht für das Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 1997

Pokol, P., Várhegyi, G.

Kinetic aspects of thermal analysis. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1988, 19 (1)

- Reed, T. B., Markson, M.
A Predictive Model for Stratified Downdraft Gasification of Biomass. Proceedings of the 15th Biomass Conversion Contractors Meeting, March 16–17, 1983, CONF 830323 PNL-SA-11306
- Seebauer, V., Petek, J., Staudinger, G.
Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 1997, 76 (2), pp. 1277–1282
- Serio, M. A.
Secondary Reactions of Tar in Coal Pyrolysis. Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, March 1984
- Serio, M. A., Charpenay, S., Bassilakis, R., Solomon, P. R.
Measurement and modeling of lignin Pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 1994, 7, 1–6, pp. 107–124
- Serio, M. A., Peters, W. A., Sawada, K., Howard, J. B.
Global Kinetics of Primary and Secondary Reactions in Hydrocarbon Gas Evolution from Coal Pyrolysis. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Preprints*, 29 (2), 1984, pp. 65–76
- Serio, M. A., Wójtowicz, M. A., Charpenay, S.
Pyrolysis. In:
Bisio, A., Boots, S. (Eds.)
Encyclopedia of Energy Technology and the Environment. John Wiley & Sons, New York, 1995
- Shafizadeh, F.
Introduction to Pyrolysis of Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1982, 3, pp. 283–305
- Pyrolytic Reactions and Products of Biomass. In:
Overend, R. P., Milne, T. A., Mudge, L. K. (Eds.)
Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1985
- Shafizadeh, F., McGinnis, G. D.
Chemical composition and thermal analysis of cottonwood. *Carbohydr. Chem.*, 1971, 26 pp. 297
- Shafizadeh, F., McGinnis, G. D., Philpot, C. W.
Thermal Degradation of Xylan and Related Model Compounds. *Carbohydrate Research*, 1972, 25, pp. 23
- Sharan, H., Bühler R., Giordano, P., Hasler, Ph., Salzmann, R., Dasappa, S., Sridhar, B., Girish, B.
Adaption of the IISc-Dasag Gasifier for Application in Switzerland. *Bundesamt für Energiewirtschaft*, 1997, Bern

- Sharma, D. K., Sulimma, A., van Heek, K.
Fuel, 1986, 65, pp. 1551
- Solomon, P. R., Hamblen, D. G.
Pyrolysis. In:
Schlosberg, R. H. (Ed.)
Chemistry of Coal Conversion. Plenum Press, New York, London, 1985
- Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Carangelo, R. M.
Applications of Fourier Transform IR Spektroskopie in Fuel Science. In
Coal & Coal Products Analytical Characterization Techniques, ACS Symposium
Series 205, 1982
- Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Carangelo, R. M., Serio, M. A., Deshpande, G. V.
General Model of Coal Devolatilization. Energy & Fuels, 1988, 2, pp. 405–422
- Stadler, I.
Experimentelle Untersuchungen zur Partikelgrößen- und Druckabhängigkeit
der Pyrolyse von Holz. Diplomarbeit Technische Universität von Graz, 1998 (in
Vorbereitung)
- Thimsen, D. P., Maurer, R. E.
Coal Devolatilization in a Moving-Bed Gasifier. Final Report, GS-6797, Research
Project 2525-14, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA 1990
- Unger, P. E., Suuberg, E. M.
18th Symp. (Int.) on Combustion, 1981, pp. 1203
- Von Scala, Claudia
The Influence of Contaminants on the Gasification of Waste Wood. Dissertation,
ETH Zürich, 1998
- Warren, W. B.
Ind. Eng. Chem. 30, 1938, pp. 136
- Weimer, R. F., Ngan, D. Y.
Rates of light gas production by devolatilization of coals and lignite. Am. Chem.
Soc. Div. Fuel. Chem., 1979, 24 (3), pp. 129–139
- Wenzl, H. (Hrsg.)
Mitteilungen zur Chemie, Physik und Technologie des Holzes und der pflanzli-
chen Faserrohstoffe, 1970, Techn. Verlag Herbert Cram
- Zsakó, J.
The Kinetic Compensation Effect. Journal of Thermal Analysis, 1976, 9, pp. 101–
108