

Erzeugung eines wasserstoffreichen
Produktgases aus Biomasse mittels
Wasserdampfvergasung und anschließender
CO₂-Abscheidung

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Nina Rothermel geb. Armbrust
aus
Stuttgart

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Mitberichter: Univ.-Prof. Dr. techn. Hermann Hofbauer

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Dezember 2017

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart

2018

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik an der Universität Stuttgart. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht, danke ich für die Möglichkeit zur Erstellung dieser Arbeit, die fachlichen Anregungen und die Übernahme des Hauptberichts. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. techn. Hermann Hofbauer für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Mitberichts.

Meinen Mitstreitern in der Abteilung DEU danke ich für die gute Zusammenarbeit, die hilfreichen Diskussionen und die schöne gemeinsame Zeit. Den Abteilungsleitern Mariusz Zieba, Heiko Dieter und Reinhold Spörl danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen. Mein besonderer Dank gilt Norman Poboss, Glykeria Duelli und Ajay Bidwe, die mit ihrem Wissen und ihrer Erfahrung maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen haben. Im Besonderen bedanke ich mich bei Glykeria Duelli für die Motivation und den Ansporn durchzuhalten. Bei Vladimir Stack möchte ich mich für die vielen Stunden und Überstunden an der Versuchsanlage bedanken; ohne seine Unterstützung hätte ich die Versuche nicht durchführen können. Zudem bedanke ich mich bei Andreas Gredinger für die Unterstützung bei der Probenahme und Analyse der Teerproben und bei Heiko Holz für die unzähligen Lösungen zu jedem noch so kniffligen Problem. Weiter geht ein großes Dankeschön an die Verwaltung und Werkstatt des IFK für die Unterstützung bei allen administrativen Fragen bzw. dem Umbau und Aufbau der Versuchsanlagen. Den Mitarbeitern und Freunden am IFK danke ich für die schöne gemeinsame Zeit während der Mittags- und Kaffeepausen.

Mein sehr herzlicher Dank gilt meinem Mann, meinem Sohn und meinen Eltern, die alle auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ohne ihre Unterstützung könnte ich vieles nicht schaffen, was mir mit ihrem Rückhalt gelingt.

Kurzfassung

Wasserstoff ist ein vielseitig einsetzbarer Energieträger und einer der wichtigsten Rohstoffe in der chemischen Industrie. Eine Möglichkeit zur kontinuierlichen, regenerativen Wasserstoffherzeugung stellt die Erzeugung aus Biomasse dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein vielversprechendes Vergasungsverfahren zur Wasserstoffherzeugung aus Biomasse weiterentwickelt, experimentell untersucht und optimiert.

Das Vergasungsverfahren umfasst drei Wirbelschichtreaktoren: einen Vergaser, einen Karbonator und einen Regenerator. Alle drei Reaktoren arbeiten mit gebranntem Kalkstein (CaO) bzw. Kalkstein (CaCO_3) als Bettmaterial. Im Vergasungsreaktor wird die Biomasse bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ bis $850\text{ }^\circ\text{C}$ unter Wasserdampf-atmosphäre vergast. Die für die endotherme Vergasung benötigte Wärme wird durch das zwischen Vergaser und Regenerator zirkulierende Bettmaterial bereitgestellt. Das erzeugte Produktgas wird anschließend in den Karbonator geleitet. Im Karbonator wird CO_2 mittels CaO bei Temperaturen zwischen $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$ aus dem Produktgas abgeschieden. Dadurch wird das thermodynamische Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion hin zur Produktseite verschoben, wodurch der Wasserstoffanteil im Produktgas angehoben wird. Der dritte Reaktor, der Regenerator, arbeitet im Temperaturbereich $> 900\text{ }^\circ\text{C}$ und dient als Verbrennungsreaktor zur Wärmeversorgung des Vergasers und zur Kalzinierung des Kalksteins.

Im Rahmen der im ersten Teil der Arbeit durchgeführten experimentellen Charakterisierung des Vergasungsverfahrens konnte gezeigt werden, dass durch die hohen Temperaturen im Vergasungsreaktor und die Anwesenheit von CaO ein Produktgas mit einem geringen Anteil an nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan,..) von maximal $8,0\text{ Vol.-%}_{\text{wf}}$ sowie kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (Teeren) von $4,3\text{ g/m}^3_{\text{i.n.}}$ erzeugt werden kann. In dem Vergasungsreaktor nachgeschalteten Karbonator kann der Wasserstoffanteil im Produktgas auf bis zu $85,4\text{ Vol.-%}_{\text{wf}}$ angehoben werden.

Aufbauend auf den experimentellen Untersuchungen wurde ein System aus drei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren entwickelt und ausgelegt. Mittels Untersuchungen an einem skalierten Kaltmodell konnte ein stationärer Betrieb des Reaktorsystems über einen weiten Betriebsbereich nachgewiesen, das Anlagendesign verifiziert und hydrodynamische Zusam-

menhänge zwischen verschiedenen Prozessparametern identifiziert werden. Zudem konnte anhand der Kaltmodelluntersuchungen ein Betriebsfenster für den realen Anlagenbetrieb abgeleitet werden.

Mithilfe einer Prozesssimulation wurde der gesamte Vergasungsprozess abgebildet und bezüglich der erzeugten Wasserstoffausbeute optimiert. Die Simulation ergab eine maximal erzeugbare Wasserstoffausbeute von $0,79 \text{ m}^3_{\text{i.n.}}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$. Ein Vergleich mit Literaturdaten anderer Vergasungsverfahren ergab, dass mittels Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO_2 -Abscheidung eine deutlich höhere Wasserstoffausbeute im Vergasungsschritt erzeugt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die vielschrittige Prozesskette zur Wasserstoffherzeugung aus Biomasse zu vereinfachen, indem mittels Wasserdampfvergasung und anschließender CO_2 -Abscheidung ein wasserstoffreiches, kohlenwasserstoffarmes Produktgas erzeugt wird.

Abstract

Hydrogen is an energy carrier with a great variety of use and one of the most important feedstock for chemical industry. One possible path for continuous and renewable production of hydrogen is the conversion of biomass into hydrogen. Within this work a promising gasification process for hydrogen production from biomass was developed further, investigated experimentally and optimized.

The gasification process involves three fluidized bed reactors, which include a gasifier and a carbonator connected in series with regard to the gas flow and a regenerator. In the gasifier, the biomass is gasified under steam atmosphere in a temperature range of 800–850 °C. The necessary heat for the endothermic gasification reactions is provided by the circulating flow of CaO transferred from the regenerator to the gasifier. Subsequently, the gasifier product gas is fed into the carbonator. The carbonator is operating in a temperature range from 600 °C to 700 °C. In this reactor, in-situ adsorption of carbon dioxide takes place by the CaO-sorbent through the carbonation reaction. Due to CO₂ adsorption, the equilibrium of the water-gas shift reaction is shifted to the hydrogen product and the H₂ content is increased. The third reactor, the regenerator, is operating in a temperature range above 900 °C where the calcination reaction and the combustion of residual char from the gasifier and additional fuel takes place.

In the first part of this work an experimental characterization of the gasification process is presented. The experimental results show that due to the high temperature in the gasifier and the CaO bed material a product gas with a content of none condensable hydrocarbons (methane, ethane,..) below 8 vol.-%_{dry} and a tar content of 4.3 g/m³_{STP} is produced. In the subsequent carbonator, the hydrogen content of the product gas is increased up to 85,4 vol.-%_{dry}.

Based on the experimental results, a basic design of the triple fluidized bed system used for this process is developed and hydrodynamic studies are carried out in a scaled cold model. The preliminary aim of the cold model investigation is to study the feasibility in terms of long term steady operation of the triple fluidized bed system as well as to study the hydrodynamic interaction of different process parameters. Results prove the feasibility

of the proposed triple fluidized bed system and operating windows for the operation of the real facility could be derived.

By means of process simulation the entire gasification process is modelled and optimized regarding the hydrogen yield. The highest hydrogen yield achieved within this simulation is $0.79 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{kg}_{\text{fuel,waf}}$. The potential of the steam gasification with subsequent CO_2 capture could be shown by the results obtained and their comparison with literature.

Results shown within this thesis prove that the biomass-to-hydrogen process can be simplified by producing a product gas with high hydrogen and low hydrocarbon content via steam gasification with subsequent CO_2 capture.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Kurzfassung	iii
Abstract	v
Nomenklatur und Symbolverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung und Methodik dieser Arbeit	2
1.2 Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit	4
2 Grundlagen und Stand der Technik	7
2.1 Grundlagen der Biomassevergasung	7
2.1.1 Umwandlungsschritte der Biomassevergasung	8
2.1.2 Heterogene und homogene Vergasungsreaktionen	9
2.1.3 Das thermodynamische Gleichgewicht der Vergasungsreaktionen . .	10
2.1.4 Teerentstehung, -problematik und -definition	13
2.2 Verwendung von Kalkstein als Bettmaterial im Vergasungsprozess	14
2.2.1 CO ₂ -Abscheidung mittels Kalkstein	15
2.2.2 Kalkstein als katalytisches Bettmaterial	17
2.2.3 Abriebverhalten des Kalksteins	19
2.3 Grundlagen der Wirbelschichttechnik	19
2.3.1 Fluidisierungsregime und Partikelklassen	19
2.4 Gekoppelte Wirbelschichtreaktoren für die Wasserdampf- und SER-Vergasung	22
2.5 Forschungs- und Entwicklungsstand der Wasserstofferzeugung aus Biomasse	24
2.5.1 Allotherme DFB-Wasserdampfvergasung	25
2.5.2 SER-Vergasung	25

2.5.3	Biogasfermentation	26
2.5.4	Gasaufbereitung	26
2.5.5	Gegenüberstellung verschiedener Prozessrouten zur Wasserstoffherzeugung aus Biomasse	27
3	Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung	31
3.1	Schema des Vergasungsprozesses	31
3.2	Wichtige Prozessgrößen, Betriebsfenster und Ergebnisgrößen	33
3.2.1	Prozessgrößen des Vergasers	35
3.2.2	Prozessgrößen des Karbonators	37
3.2.3	Prozessgrößen des Regenerators	37
3.2.4	Ergebnisgrößen des Vergasungsprozesses	38
4	Experimentelle Charakterisierung des Vergasungsprozesses	43
4.1	Versuchseinrichtungen und Versuchsdurchführung	43
4.1.1	Stationäre 8 kW _{th} -Laborwirbelschichtversuchsanlage	43
4.1.2	Dual zirkulierende 20 kW _{th} -Wirbelschichtversuchsanlage	44
4.1.3	Eingesetzte Mess- und Analysetechnik	45
4.1.4	Konfigurationen der Versuchsanlage	47
4.2	Experimentelle Charakterisierung des Vergasers	50
4.2.1	Einfluss der Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga}	52
4.2.2	Einfluss des Kalziumoxidbetts	53
4.2.3	Einfluss des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC}	54
4.2.4	Einfluss der Feststoffverweilzeit t_{Vs}	56
4.3	Experimentelle Charakterisierung des Karbonators	57
4.3.1	Einfluss der Temperatur im Karbonator ϑ_{Ka}	60
4.3.2	Einfluss der spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR}	62
4.3.3	Einfluss der Raumzeit τ_{st}	63
4.3.4	Einfluss des Fluidisierungsregimes	65
4.3.5	Einfluss der Prozessparameter des Vergasers auf den Karbonator	66
4.4	Mechanische Stabilität und Kapazität des Kalksteins	70
4.4.1	Sorbenskapazität χ_{max}	71
4.4.2	Abriebverhalten des Kalksteins	73
4.5	Schlussfolgerung	74
5	Entwicklung und Auslegung eines Reaktorsystems	77
5.1	Das Reaktorsystem aus drei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren	77

5.1.1	Anforderungen und Rahmenbedingungen	77
5.1.2	Das TFB-Reaktorsystem	78
5.2	Untersuchungen am skalierten Kaltmodell	81
5.2.1	Theoretische Grundlagen zum Kaltmodell	82
5.2.2	Beschreibung des Kaltmodells	83
5.2.3	Ergebnisse der Kaltmodelluntersuchungen	88
5.3	Schlussfolgerung	92
6	Betrachtung und Optimierung des Vergasungsprozesses mittels Prozess-	
	simulation	95
6.1	Aufbau der Prozesssimulation	95
6.1.1	Modell des Vergasers	97
6.1.2	Modell des Karbonators	98
6.1.3	Modell des Regenerators	101
6.2	Ergebnisse der Prozesssimulation	103
6.2.1	Massen- und Energiebilanz	105
6.2.2	Variation der Prozessparameter im Vergaser	107
6.2.3	Variation der Prozessparameter im Karbonator	109
6.2.4	Einfluss weiterer Betriebsparameter	111
6.3	Schlussfolgerung	114
7	Zusammenfassung und Ausblick	117
A	Versuchsdaten der experimentellen Charakterisierung	121
A.1	Versuchsdaten der experimentellen Charakterisierung des Vergasers	121
A.2	Verlauf eines Semi-Batch-Versuchspunktes	123
A.3	Versuchsdaten der experimentellen Charakterisierung des Karbonators	123
B	Zeichnung und Versuchsdaten der Kaltmodelluntersuchung	127
C	Ergänzungen zur Prozesssimulation	131
C.1	Abstand der Wassergas-Shift-Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht im Produktgas des Karbonators	131
C.2	Bestimmung der Reaktionsratenkonstanten $k_{s,k}$ und $k_{s,d}$	132
C.3	Wärmequellen und Wärmesenken im Vergasungsprozess	132

Nomenklatur und Symbolverzeichnis

Formelzeichen lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Fläche, Querschnittsfläche
A_i		chemische Komponente i
c_i	g/m^3	Massenkonzentration eines Stoffes
D	m	Durchmesser
D_p	μm	Partikeldurchmesser
$D_{p,50}$	μm	charakteristischer Partikeldurchmesser; 50 %-Perzentil der massenbezogenen Partikelgrößenverteilung
E_{CO_2}	–	CO_2 -Abscheidegrad
f_a	–	Anteil der Partikel im Karbonator, die im schnellen Reaktionsregime reagieren
g	m/s^2	Erdbeschleunigung $9,81 \text{ m}/\text{s}^2$
G	J/kg	kanonische Form der freien Enthalpie, Funktion von Druck und Temperatur
$G_{s,i}$	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$	zirkulierender spez. Feststoffmassenstrom bezogen auf die Querschnittsfläche des Reaktors i
h	J/kg	spez. Enthalpie

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
H	m	Höhe
H	J	Enthalpie
\tilde{H}	J/mol	molare Enthalpie
\tilde{H}^*	J/mol	konventionelle molare Enthalpie, berücksichtigt die Standardbin- dungsenthalpie
H_u	J/kg	Heizwert
k	s ⁻¹	Kinetikkonstante
$k_g(T)$	s ⁻¹	temperaturabhängige Kinetik- konstante des Brennstoffumsat- zes
K	–	Deaktivierungskonstante
K_p	-	Gleichgewichtskonstante
L	m	Länge
M	kg	Masse
\dot{M}	kg/h	Massenstrom
\tilde{M}	kg/mol	Molare Masse
n	–	Luftzahl
N	mol	Stoffmenge
N	–	Zyklenzahl, Anzahl an Karbonatisierungs- /Kalzinierungszyklen
\dot{N}	mol/s	Stoffmengenstrom
P	mbar	Druck
p_i	N/m ²	Partialdruck
Q	J	Wärme
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R	J/(kg K)	spez. bzw. individuelle Gaskon- stante
\tilde{R}	J/(mol K)	universelle bzw. allgemeine Gas- konstante: 8,314 J/(kg K)
\tilde{S}	J/(mol K)	molare Entropie
t	s	Zeit

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
T	K	Temperatur
u_0	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
$u_{m,f}$	m/s	minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit
u_t	m/s	Austragsgeschwindigkeit
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
\tilde{V}	m ³ /mol	Molares Volumen: 22,414 m ³ /mol
x_i	kg/kg	Massenanteil der Komponente i
y_i	m ³ /m ³	Volumenanteil der Komponente i
Y	m ³ _{i.n.} /kg _{Br,waf}	Ausbeute
Y_{Gas}	m ³ _{i.n.} /kg _{Br,waf}	Produktgasausbeute
Y_{Teer}	g/kg _{Br,waf}	Teerausbeute

Formelzeichen griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
γ_i	kg/kg	Massenanteil des Stoffes i im Brennstoff
$p\delta_{eq}$	–	logarithmischer Abstand einer Reaktion vom thermodynamischen Gleichgewicht
ΔG_R^0	J/mol	molare freie Gibb'sche Reaktionsenthalpie bei $p=1,01325$ bar
$\Delta \tilde{H}_f^0$	J/mol	molare Standardbildungsenthalpie bei Standardbedingungen ($p=1,01325$ bar, $T=298,15$ K)
Δh_f^0	J/kg	spezifische Standardbildungsenthalpie bei Standardbedingungen ($p=1,01325$ bar, $T=298,15$ K)
ΔP	mbar	Druckverlust

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
ε	–	Porosität
η	–	Wirkungsgrad
ϑ	°C	Temperatur
Λ	–	Umsatz
μ	kg/(ms)	dynamische Viskosität
μ	kg/kg	spez. Menge aus der Verbrennungsrechnung
ν	m ² /s	kinematische Viskosität
ν_i	-	Stöchiometriekoeffizient der Komponente i
$\xi_{H_2,rec}$	mol/mol	molarer Anteil des Wasserstoffs, der in einer Druckwechseladsorption zurückgewonnen werden kann
ξ_{MU}	mol _{Ca} /mol _{CO₂+CO}	Make-up Rate
ξ_{LR}	mol _{Ca} /mol _{CO₂+CO}	spezifische Zirkulationsrate zwischen Vergaser und Karbonator
ξ_{SC}	mol _{H₂O} /mol _C	molares Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis
ρ_g	kg/m ³	Gasdichte
ρ_s	kg/m ³	Partikeldichte
ρ_{sch}	kg/m ³	Schüttdichte
τ_{st}	h	Raumzeit
φ	–	Gas-Feststoffkontakt Effektivitätsfaktor, Fitting Faktor
ϕ_{ZR}	kg/kg _{Br,waf}	spezifische Zirkulationsrate
ϕ_{GR}	kg/kg _{Br,waf}	Verhältnis zwischen Wasserdampf + Sauerstoff und Biomasse
Φ	–	Sphärizität
χ	mol _{CaCO₃} /mol _{Ca}	Karbonatanteil
χ_{carb}	mol _{CaCO₃} /mol _{Ca}	Karbonatanteil des Karbonatorbetts

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
χ_{calc}	$\text{mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{Ca}}$	Karbonatanteil des Regeneratorbetts
χ_{max}	$\text{mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{Ca}}$	maximale Sorbentkapazität, maximaler Karbonatanteil, der im schnellen Reaktionsregime erreicht werden kann
χ_R	$\text{mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{Ca}}$	minimale maximale Sorbentkapazität, Restsorbentkapazität
ψ_{WHSV}	1/h	Raumgeschwindigkeit

Indizes hochgestellt

Zeichen	Bedeutung
*	dimensionslos
+	in den Reaktor eintretend
-	aus dem Reaktor austretend
0	Standardbedingungen (Standarddruck $P=1,01325$ bar, Standardtemperatur $T=298,15$ K)

Indizes tiefgestellt

Zeichen	Bedeutung
ab	Abrieb
ads	Adsorption
abg	abgeschieden
A	Asche
Bett	Bettmaterial
bot	unten, unterer Teil des Reaktors, bottom
cold	Parameter des Kaltmodells

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Bedeutung
cv	Spießventil, cone valve
cyc	Zyklon, cyclone
C	Kohlenstoff
d	im langsamen Reaktionsregime
D	Totzeit
eq	Gleichgewicht
f	Bildung, formation
FB	Freeboard
g	Gas, Gasphase
ges	gesamt
grav	Gravimetrisch
G	Rauchgas
Ga	Vergaser
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
hot	Parameter der realen Versuchsanlage
i	Komponente, Zustand
i.n.	im Normzustand (physikalischer Normzustand $p=1,01325$ bar, $T=273,15$ K)
i.r.	im Rohzustand
k	im schnellen Reaktionsregime
krit	kritische Reaktionszeit
K	Koks
Ka	Karbonator
KS	Kalkstein
L	Luft
max	Maximum
mf	minimale Fluidisierung
min	Minimum
MU	Frischmaterial, make-up
PG	Produktgas
Re	Regenerator
s	solid bzw. fest
st	Raumzeit, space time

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Bedeutung
Sch	Schüttung
th	thermisch
theo	theoretisch
top	oben, oberer Teil des Reaktors (top)
V	Verweilzeit
WD	Wasserdampf
waf	wasser- und aschefrei
wf	wasserfrei

Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
BFB	stationäre Wirbelschicht, bubbling fluidised bed
BP	Basisbetriebspunkt
CEN	Comité Européen de Normalisation
CFB	zirkulierende Wirbelschicht, circulating fluidised bed
C_xH_y	Summe an nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen C1 bis C6
DFB	dual zirkulierende Wirbelschicht, dual circulating fluidised bed
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
HT	hochtemperatur, high temperature
LT	niedertemperatur, low temperature
LLS	unterer Siphon, lower loop seal
PSD	Partikelgrößenverteilung, particle size distribution
REM	Rasterelektronenmikroskop
SER	Sorptionsunterstützte Reformierung, sorption enhanced reforming
STP	Standrohr, standpipe

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Bedeutung
TFB	Reaktorsystem aus drei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren, triple fluidized bed
TGA	Thermogravimetrische Analyse/-Analysator
TSI	Gesamtinventar, total solid inventory
TSI*	Gesamtinventar im Regenerator und Vergaser
ULS	oberer Siphon, upper loop seal
WGSR	Wassergas-Shift-Reaktion

Kapitel 1

Einleitung

Mit dem Energiewendebeschluss von Bundesregierung, Bundestag und Bundesrat vom Juni/Juli 2010 [1] wurde die zweite Phase der Energiewende eingeleitet. Die darin definierten Ziele und Maßnahmen umfassen den Ausbau der erneuerbaren Energien, mit dem Ziel, deren Anteil am Bruttostromverbrauch bis spätestens 2050 auf mindestens 80 % sowie den Anteil am Gesamt-Endenergieverbrauch (Strom, Wärme/Kälte, Mobilität) auf 60 % anzuheben. Zusätzlich soll durch Energieeinsparung und Effizienzsteigerung der Primärenergiebedarf um 50 % gesenkt werden. Mithilfe dieser Maßnahmen sollen die Treibhausgasemissionen bezogen auf 1990 um 95 % gesenkt werden. Ein mögliches Konzept, um diese Ziele zu erreichen, ist regenerativ erzeugter Wasserstoff als einen sauberen und nachhaltigen Energieträger einzusetzen, um fossile Energieträger wie Erdöl und Erdgas zu ersetzen. Wasserstoff als Energieträger hat den Vorteil, dass er multifunktional nutzbar ist. Das bedeutet, er kann sowohl in fortschrittlichen Kraft-Wärme-Kopplungstechniken (Brennstoffzelle), im Wärmebereich oder als Kraftstoff in effizienter Weise genutzt werden [2]. Vor allem die Nutzung als Kraftstoff in wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellenfahrzeugen ist für den Verkehrssektor eine besonders vielversprechende Option [3, 4]. Neben der Nutzung als Energieträger wird Wasserstoff auch als chemischer Grundstoff in der Erdöl-, Lebensmittel-, Elektronik- und Metall verarbeitenden Industrie genutzt [5]. In der Zukunft wird die Verwendung von regenerativ erzeugtem Wasserstoff auch in diesen Bereichen immer größere Bedeutung erlangen [6].

Die regenerative Herstellung von Wasserstoff in großen Mengen ist nach heutigem Stand der Technik entweder über die Wasserelektrolyse aus regenerativ erzeugtem Strom oder aus Biomasse möglich [7]. Erstere Option ist energetisch nur dann sinnvoll, wenn ein Überschuss an regenerativ erzeugtem Strom vorhanden ist. Für eine kontinuierliche, regenerative Wasserstoffherzeugung kommt derzeit nur die Wasserstoffherzeugung aus Biomasse infrage. Aus diesem Grund ist die Konversion von Biomasse eine bedeutende Herstellungsoption für

eine nachhaltige Erzeugung von Wasserstoff [4, 8].

Die vielversprechendste und ökonomischste Technik zur Umwandlung von Biomasse in Wasserstoff umfasst dabei die folgenden Prozessschritte [5, 9, 10]: Eine Gaserzeugung mit anschließender Reinigung zur Umwandlung der Biomasse in ein Produktgas. Zu diesem Zweck kommen grundsätzlich thermochemische und biochemische Prozesse infrage. Anschließend erfolgt meist eine Dampfreformierung der im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe und eine darauffolgende katalytische Wassergas-Shift-Einheit. Diese dient der Konversion von CO zusammen mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid. Als letzter Schritt folgt die Wasserstoffaufbereitung, in der der Wasserstoff vom restlichen Gas getrennt wird. Abhängig von der gewählten Prozessroute kann auch noch eine CO₂-Abtrennung erfolgen.

Eine Alternative zur Vereinfachung dieser konventionell verwendeten Prozessroute stellt das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Vergasungsverfahren dar. Mittels Wasserdampfvergasung mit anschließender CO₂-Abscheidung wird ein Produktgas mit sehr hohen Wasserstoffkonzentrationen und sehr niedrigen Kohlenwasserstoffkonzentrationen erzeugt. So muss nach der Gaserzeugung und der Gasreinigung nur noch eine Wasserstoffaufbereitung erfolgen. Der Vergasungsprozess findet in drei miteinander gekoppelten Wirbelschichten statt. Im ersten Reaktor wird mittels einer Wasserdampfvergasung bei hohen Temperaturen (800–850 °C) und der Anwesenheit von gebranntem Kalkstein (CaO) ein wasserstoffreiches, kohlenwasserstoffarmes Produktgas erzeugt. Anschließend wird in einem zweiten Reaktor die reversible Karbonatisierungsreaktion von CaO genutzt, um im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 700 °C CO₂ abzuscheiden und dadurch das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion hin zur Produktseite zu verschieben. Dadurch wird der Wasserstoffanteil im Produktgas auf über 80 Vol.-%_{wf} angehoben. Im dritten Reaktor wird die für die Vergasung benötigte Wärme durch Verbrennung bereitgestellt und das Bettmaterial kalziniert.

1.1 Zielsetzung und Methodik dieser Arbeit

Das Konzept der Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung wurde am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik als eine Abwandlung des SER-Verfahrens entwickelt, mit dem Ziel ein Produktgas mit möglichst hohem Wasserstoffanteil zu erzeugen. Die prinzipielle Machbarkeit des Verfahrens wurde in [11, 12] nachgewiesen. Zusätzlich erfolgte in [13] eine Einordnung und Untersuchung des Gesamtprozesses mittels einer Prozesssimulation. Ausgehend von diesen Arbeiten ist das Ziel der vorliegenden Arbeit eine umfangreiche experimentelle Charakterisierung, Weiterentwicklung und Optimierung des Vergasungsverfahrens. Die Arbeit gliedert sich dazu in drei Aufgaben:

- Die experimentelle Untersuchung und Charakterisierung des Vergasungsprozesses mittels Parametervariation.
- Die Entwicklung und Auslegung eines Reaktorsystems zur Prozessrealisierung im Technikumsmaßstab.
- Die Abbildung des gesamten Vergasungsprozesses mittels Prozesssimulation und Optimierung bezüglich der erzeugten Wasserstoffausbeute.

Im Folgenden wird das Vorgehen sowie die wesentlichen Ziele und Inhalte dieser drei Aufgaben vorgestellt.

Experimentelle Charakterisierung des Vergasungsprozesses mittels Parametervariation: Ziel dieser Untersuchungen ist es, den Einfluss der wichtigsten Prozessparameter auf die Ergebnisgrößen der einzelnen Prozessschritte zu erfassen. Abhängig von den Prozessparametern sollen dazu die folgenden Größen experimentell bestimmt werden:

- Die Zusammensetzung des erzeugten Produktgases, insbesondere die Wasserstoffkonzentration und die Konzentration an anderen nicht kondensierbaren (Methan, Ethan usw.) sowie kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (Teeren).
- Der Brennstoffumsatz im Vergaser, und damit die erzeugte Menge an Produktgas, sowie die Menge und Zusammensetzung des im Vergaser zurückbleibenden Koks.
- Die Menge an CO_2 , die im Karbonator abgeschieden wird, sowie die Menge an CO , die im Karbonator mittels der WGSR umgesetzt wird.
- Die Kapazität bzw. Reaktivität des Kalksteins zur CO_2 -Aufnahme.
- Die Menge an Kalkstein, die durch thermische und mechanische Belastung verursachten Abrieb während der durchgeführten Versuche verloren geht, sowie die Partikelgrößenverteilung zu bestimmten Versuchszeiten.

Entwicklung und Auslegung eines Reaktorsystems im Technikumsmaßstab: Ziel dieses Teils der Arbeit ist die Entwicklung und Auslegung eines Reaktorsystems aus drei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren (TFB), in dem der gesamte Prozess im Technikumsmaßstab realisiert werden kann. Wichtige Aufgaben und Ziele dieses Kapitels sind:

- Die Definition der Anforderungen und Rahmenbedingungen des Vergasungsprozesses an das Reaktorsystem unter Zuhilfenahme der experimentellen Ergebnisse des ersten Teils dieser Arbeit.

- Die Auslegung eines Reaktorkonzepts aus drei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren zur Prozessrealisierung im Technikumsmaßstab.
- Die Verifizierung dieses Reaktordesigns mittels Untersuchungen an einem skalierten Kaltmodell.
- Das Ableiten hydrodynamischer Zusammenhänge zwischen verschiedenen Prozessparametern und Identifikation stationärer Betriebsbereiche für den realen Anlagenbetrieb.

Abbildung des gesamten Vergasungsprozesses mittels Prozesssimulation und Optimierung bezüglich der erzeugten Wasserstoffausbeute: Das Ziel dieses Teils der Arbeit ist die Bestimmung der Wasserstoffausbeute des gesamten Vergasungsprozesses in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter sowie die Optimierung des Vergasungsprozesses bezüglich der Wasserstoffausbeute mittels Prozesssimulation. Wichtige Aufgaben und Ziele dieses Kapitels sind:

- Der Aufbau einer Prozesssimulation zur Abbildung des gesamten Vergasungsprozesses.
- Die Bestimmung der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter.
- Die Optimierung des Vergasungsverfahrens bezüglich der Wasserstoffausbeute und die Bestimmung der maximal erzeugbaren Wasserstoffausbeute für eine optimale Wahl aller Prozessparameter im untersuchten Betriebsbereich.

1.2 Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Teile der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden von der Autorin bereits als Hauptautorin veröffentlicht. Im Folgenden werden die einzelnen Veröffentlichungen erläutert: In [14] wurden die Ergebnisse der Semi-Batch-Versuche zur Charakterisierung des Vergasers und des Karbonators vorgestellt. Teile der DFB-Versuche zur Charakterisierung des Karbonators wurden in [15] veröffentlicht. Das Konzept des Reaktorsystems sowie Teile der Kaltmodelluntersuchungen wurden von der Autorin in [16] veröffentlicht. Im Rahmen dieser Veröffentlichungen hat die Hauptautorin die experimentellen Versuche geplant und

mit Hilfe der Koautoren durchgeführt sowie die Auswertung und Interpretation der experimentellen Versuche übernommen. Zudem hat die Autorin die Ausarbeitung der Veröffentlichungen übernommen.

Die hier vorgestellte Arbeit erfolgte im Wesentlichen im Rahmen des Kooperationsprojekts DLR@UniST „Nutzung nachwachsender Rohstoffe für die dezentrale Stromerzeugung“ und der Helmholtz-Energieallianz „Synthetische flüssige Kohlenwasserstoffe – Speicher mit höchster Energiedichte“. Neben den oben aufgeführten Veröffentlichungen sind Teile der Ergebnisse in [17] und [18] enthalten. Diese Journalveröffentlichungen entstanden als gemeinsame Veröffentlichungen im Rahmen dieser Projekte.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Technik

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Biomassevergasung, insbesondere der atmosphärischen Wasserdampfvergasung sowie der Einsatz von Kalkstein in der Wirbelschichtvergasung als aktives Bettmaterial und zur CO₂-Abscheidung dargestellt. Weiters folgen Grundlagen der Wirbelschichttechnik sowie deren Verschaltung zu Wirbelschichtsystemen. Im letzten Abschnitt folgt eine Übersicht über verschiedene Prozessrouten zur Wasserstofferzeugung aus Biomasse und deren Stand der Technik.

2.1 Grundlagen der Biomassevergasung

Als Biomasse werden alle Stoffe bezeichnet, die organischer Herkunft sind. Dies umfasst die in der Natur lebende Materie, zum Beispiel Bäume, Gräser, Gemüse und Obst sowie die aus ihnen resultierenden Rückstände, zum Beispiel tierische Exkremente und Stroh. Zur Biomasse zählen also Tiere und Pflanzen, deren Abfälle und Nebenprodukte und die durch Umwandlung aus ihnen entstandenen Stoffe [19].

Da sich die Biomasse kontinuierlich und auf natürliche Weise erneuert, gehört sie zu den regenerativen Energieträgern. Sie ist dabei der einzige regenerative Energieträger, der die Sonnenenergie chemisch bindet. Zur Nutzung der Biomasse als Energieträger gibt es verschiedene Möglichkeiten. Neben der direkten Nutzung, zum Beispiel durch Verbrennung, wird die Biomasse meist vor ihrer Nutzung umgewandelt. Es werden dabei drei grundsätzliche Formen der Umwandlung unterschieden: die biochemische Umwandlung zur Erzeugung von Biogas oder Ethanol, die physikalische und chemische Umwandlung, wie Pressung und Extraktion, und die thermochemische Umwandlung. Die Vergasung sowie die Verkohlung und die Verflüssigung zählen zu den thermochemischen Umwandlungsprozessen. Ziel der Vergasung ist es, unter hohen Temperaturen und dem Einfluss eines Vergasungsmittels, den kohlenstoffhaltigen Feststoff möglichst vollständig in ein Gas zu überführen. Als Ver-

gasungsmittel kann Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf dienen. Die für die Vergasung benötigte Energie wird – abhängig vom Vergasungsmittel – entweder durch Teilverbrennung im Vergasungsreaktor erzeugt oder von außen zugeführt. Im Falle einer internen Wärmezufuhr (autotherme Vergasung) dient Luft oder eine Mischung aus Sauerstoff und Wasserdampf als Vergasungsmittel. Wird Wasserdampf als Vergasungsmittel genutzt, muss die Wärmezufuhr extern erfolgen (allotherme Vergasung) und über einen Wärmeträger in den Vergasungsreaktor eingebracht werden. Abhängig vom Gas-Feststoffkontakt zwischen Vergasungsmittel und Biomasse lassen sich drei Arten von Vergasern definieren: Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser und Flugstromvergaser. Weiters kann – abhängig vom Druckverhältnis im Vergasungsreaktor – zwischen atmosphärischer Vergasung und Vergasung bei erhöhtem Druck unterschieden werden. In einem Wirbelschichtvergaser besteht zusätzlich die Möglichkeit, über den Einsatz eines aktiven Bettmaterials Einfluss auf die Vergasung zu nehmen [19].

2.1.1 Umwandlungsschritte der Biomassevergasung

Bei der Vergasung laufen verschiedene physikalische und chemische Prozesse ab. Für einen Brennstoffpartikel lässt sich der Vergasungsprozess prinzipiell nach [19] in drei Schritte einteilen: Aufheizung und Trocknung, pyrolytische Zersetzung und Vergasung. Alle drei Schritte sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Als erster Schritt erfolgt die Trocknung der Biomasse bis zu einer Temperatur von 150 °C. Dabei verdampft das in der Biomasse enthaltene Wasser. Die chemische Struktur des Brennstoffs bleibt während der Trocknung unverändert. Bei sehr hohen Aufheizraten kann es allerdings zu einer Sprengung der Zellwände kommen, und damit zu einer Veränderung der Partikelstruktur. Während der pyrolytischen Zersetzung zwischen 150 °C und 650 °C zersetzt sich die makromolekulare Struktur der Biomasse (Cellulose, Hemicellulose und Lignin), gasförmige Pyrolyseprodukte (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_xH_y sowie hochmolekulare Kohlenwasserstoffe) werden freigesetzt und ein fester Pyrolysekoks bleibt zurück. Diese während des Pyrolyseschritts ablaufenden Reaktionen sind endotherm und bestimmen den Energiebedarf der Vergasung. Im nachfolgenden Vergasungsschritt reagieren bei Temperaturen über 700 °C sowohl der bei der Pyrolyse entstandene Koks als auch die gasförmigen Komponenten unter weiterer Wärmeeinwirkung mit dem zugeführten Vergasungsmittel oder anderen Reaktionspartnern weiter.

Neben den erwünschten brennbaren Gaskomponenten (H_2 , CO , CH_4 , C_xH_y) enthält das Produktgas der Vergasung auch unerwünschte Nebenprodukte und Verunreinigungen:

- organische kondensierbare Kohlenwasserstoffe, Teere

- Abhängig von der Art der eingesetzten Biomasse enthält das Produktgas anorganische Komponenten (z.B. NH_3 , H_2S , HCl).
- feste Verunreinigungen wie Asche, Koks und Staub

Die während des Vergasungsschritts ablaufenden heterogenen und homogenen Reaktionen werden im folgenden Abschnitt genauer beschrieben.

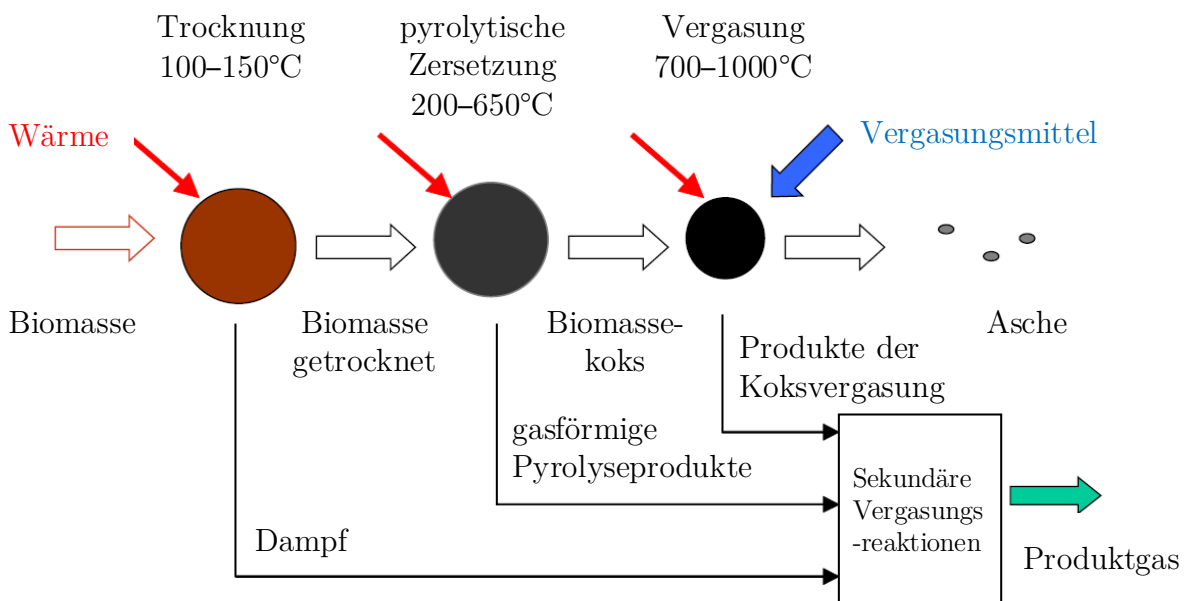
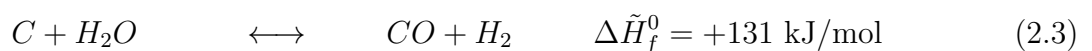
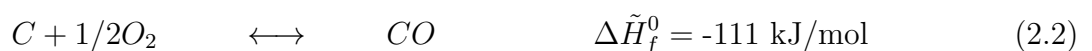


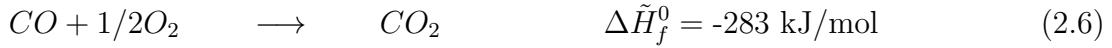
Abbildung 2.1: Umwandlungsschritte der Biomassevergasung [19]

2.1.2 Heterogene und homogene Vergasungsreaktionen

Abhängig von Temperatur, Druck und dem Angebot sowie der Art des Vergasungsmittels laufen die folgenden heterogenen Vergasungsreaktionen während des Vergasungsschritts ab: vollständige Oxidation Gl. (2.1), partielle Oxidation Gl. (2.2), heterogene Wassergas-Reaktion Gl. (2.3), Boudouard-Reaktion Gl. (2.4) und hydrierende Vergasung Gl. (2.5).



Die aus der pyrolytischen Zersetzung und durch die heterogenen Reaktionen entstehenden Gase können durch homogene oder heterogen katalysierte Gas-Gas-Reaktionen weiter umgewandelt werden. Die wichtigsten homogenen Vergasungsreaktionen sind dabei die CO- und H₂-Oxidation Gl. (2.6) und Gl. (2.7), die Wassergas-Shift-Reaktion Gl. (2.8) sowie die Methanreformierung Gl. (2.9) und Gl. (2.10).



Abhängig von der Temperatur und dem Druck im Vergasungsreaktor ergeben sich unterschiedliche Gleichgewichtslagen für die bei der Vergasung ablaufenden Vergasungsreaktionen.

2.1.3 Das thermodynamische Gleichgewicht der Vergasungsreaktionen

Während mithilfe der Kinetik einer bestimmten Reaktion beschrieben werden kann wie schnell und auf welchem Weg eine chemische Reaktion abläuft, kann durch das thermodynamische Gleichgewicht beschrieben werden, welchen Zustand ein System für eine unendliche Verweilzeit unter bestimmten Bedingungen (Druck, Temperatur) erreicht. Eine chemische Reaktion mit den Spezies A_i , die an der Reaktion teilnehmen, und dem Stöchiometriekoeffizienten ν_i kann im Allgemeinen durch die folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0 \quad (2.11)$$

ν_i ist negativ für Edukte und positiv für Produkte. Wird bei einer reversiblen chemischen Reaktion das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, haben die Vor- und die Rückreaktion die gleiche Reaktionsrate. Das bedeutet, der absolute Umsatz aller Reaktionspartner wird null, und der Anteil aller Reaktionspartner bleibt konstant. Das Verhältnis der Partialdrücke der Reaktionspartner am thermodynamischen Gleichgewicht ist als Gleichgewichtskonstante K_P definiert:

$$K_P = \prod_i (p_{i,eq})^{\nu_i} \quad (2.12)$$

Im Falle einer homogenen Reaktion mit idealem Gas hängt die Gleichgewichtskonstante nur von der Temperatur ab und lässt sich durch das Minimum der Gibbs-Funktion bestimmen.

$$\ln(K_P(T)) = -\frac{\Delta G_R^0(T)}{R \cdot T} \quad (2.13)$$

$\Delta G_R^0(T)$ ist die freie Gibbs-Funktion bei Standarddruck P_0 von 1,013 bar und kann mit der Enthalpie und Entropie der Reaktanten berechnet werden.

$$\Delta G_R^0(T) = \sum_i [\nu_i \cdot \tilde{H}_i(T)] - T \cdot \sum_i [\nu_i \cdot \tilde{S}_i(P_0, T)] \quad (2.14)$$

Auf die gleiche Weise kann auch das thermodynamische Gleichgewicht von heterogenen Reaktionen berechnet werden. Die Feststoffe tauchen zwar nicht in Gl. (2.12) auf, nehmen aber über Gl. (2.13) und Gl. (2.14) Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante K_P .

Die Gleichgewichtskonstanten $\log_{10}(K_P)$ der bei der Vergasung ablaufenden heterogenen Reaktionen Gl. (2.1) bis (2.5) sind in Abbildung 2.2 über der Temperatur dargestellt. Die Gleichgewichtskonstante K_P wurde mithilfe der FactSage Datenbank berechnet [20]. Ist

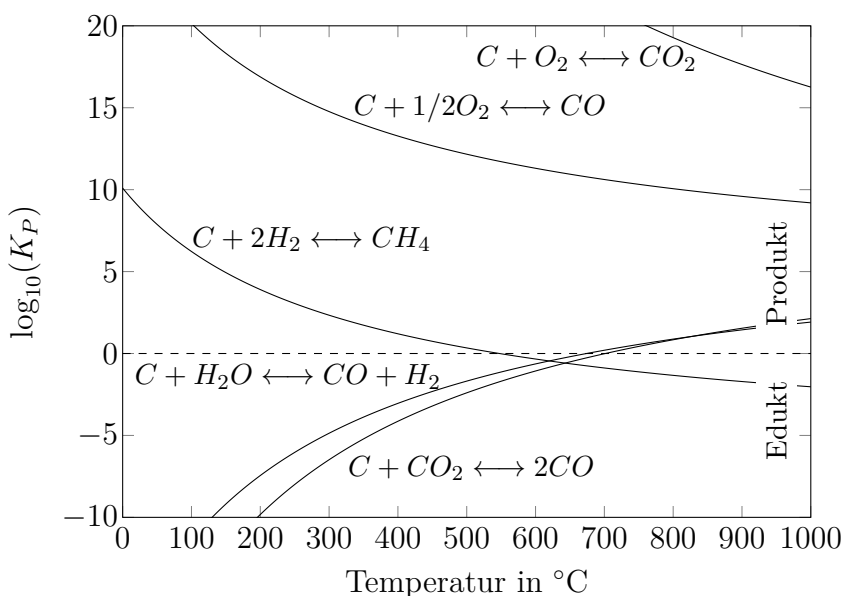


Abbildung 2.2: Gleichgewichtskonstante $\log_{10}(K_P)$ bei $P_0=1,013$ bar der heterogenen Vergasungsreaktionen

die Gleichgewichtskonstante K_P sehr groß ($K_P \gg 1$) liegt das Gleichgewicht praktisch auf der Produktseite. Ist die Gleichgewichtskonstante K_P sehr klein ($K_P \ll 1$) liegt das Gleichgewicht annähernd vollständig auf der Eduktseite. Das Gleichgewicht der Reaktion Gl. (2.1) und Gl. (2.2) liegt im gesamten Temperaturbereich auf der Produktseite. Für die hydrierende Vergasung dagegen liegt im üblichen Temperaturbereich einer Vergasung zwischen 800 °C und 900 °C das Gleichgewicht auf der Eduktseite. Zudem ist die Reaktionsrate dieser Reaktion sehr gering [21], weshalb diese Reaktion für die Vergasung vernachlässigt

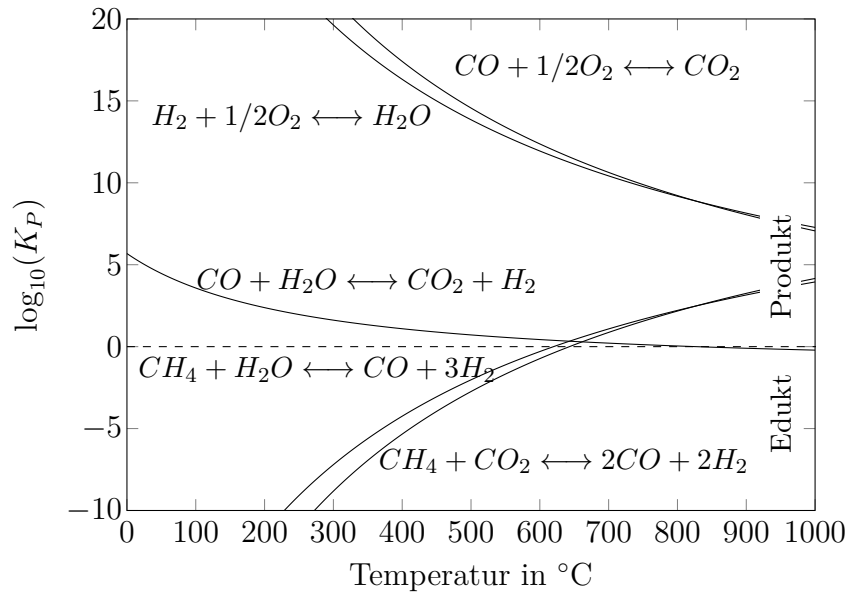


Abbildung 2.3: Gleichgewichtskonstante $\log_{10}(K_P)$ bei $P_0=1,013$ bar der homogenen Vergasungsreaktionen

werden kann. Für alle homogenen Reaktionen (siehe Abbildung 2.3) liegt das thermodynamische Gleichgewicht auf der Produktseite. Einzige Ausnahme stellt die Wassergas-Shift-Reaktion Gl. (2.8) dar, deren Gleichgewichtskonstante K_P im besagten Temperaturbereich nahe 1 ist.

Wie nahe ein realer Prozess dem thermodynamischen Gleichgewicht kommt, hängt von den Reaktionsraten der einzelnen Reaktionen und der Verweilzeit ab. Der Abstand einer Reaktion von thermodynamischen Gleichgewicht kann mit dem logarithmischen Verhältnis zwischen dem tatsächlichen Produkt der Partialdrücke und der Gleichgewichtskonstante ausgedrückt werden.

$$p\delta_{eq}(p_i, T) = \log_{10} \left[\frac{\prod_i p_i^{\nu_i}}{K_P(T)} \right] \quad (2.15)$$

Ist $p\delta_{eq} < 0$, liegt der tatsächliche Zustand auf der Eduktseite und ein Fortlaufen der Reaktion ist thermodynamisch möglich. Gilt $p\delta_{eq} > 0$, liegt der reale Zustand des Systems auf Seiten der Produkte, und die Reaktion kann nur in Richtung der Edukte ablaufen. Gilt $p\delta_{eq} = 0$, ist das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. $p\delta_{eq}$ kann zur Analyse eines realen Prozesses verwendet werden oder im Fall eines Reaktormodells, um das thermodynamische Gleichgewicht zu beschränken.

2.1.4 Teerentstehung, -problematik und -definition

Aufgrund physikalischer Einschränkungen und da das Gleichgewicht der Vergasungsreaktionen meist nicht erreicht wird, können auch bei hohen Vergasungstemperaturen und langen Verweilzeiten nicht alle im Pyrolyseschritt gebildeten Produkte vollständig in die erwünschten Gaskomponenten umgewandelt werden. Aus diesem Grund befinden sich im Produktgas auch unerwünschte Nebenprodukte, kondensierbare Kohlenwasserstoffe, sogenannte Teere. Beim Abkühlen des Produktgases unter den Taupunkt können diese Kohlenwasserstoffe auskondensieren und zu Ablagerungen und Blockaden in den nachgeschalteten Anlagenteilen führen. Deshalb müssen sie mit erheblichem technischem Aufwand aus dem Produktgas entfernt werden. Dies kann entweder durch Auswaschen der Teere oder thermische sowie katalytische Umsetzung erfolgen. Die letzteren beiden Maßnahmen sind allerdings mit einem nicht unerheblichen energetischen und finanziellen Aufwand verbunden. Bei klassischen Abtrennverfahren mittels Wäscher oder Quench dagegen geht der Heizwert des Teers im Produktgas verloren. Aus diesem Grund ist ein Ziel bei der Biomassevergasung, die Betriebsbedingungen so zu wählen, dass während der Vergasung möglichst wenig Teer entsteht.

In der Literatur existiert keine einheitliche Definition für Teer, da es sich um ein Stoffgemisch handelt, das je nach Entstehungsprozess und Ursprungsmaterial unterschiedliche Zusammensetzungen und Eigenschaften hat. Eine oft verwendete Definition beinhaltet eine Abgrenzung bezüglich der molekularen Masse der Stoffe. Nach ihr werden alle organischen Stoffe mit einer molaren Masse von 78 g/mol, was der Molmasse von Benzol entspricht, und größer zu den Teeren gezählt [22]. Eine weitere Definition für Teere findet sich in der CEN-Norm [23] zur Biomassevergasung: „Oberbegriff (unspezifische Bezeichnung) für die Gesamtheit aller organischen Verbindungen, die in dem Produktgas aus der Vergasung vorliegen, mit Ausnahme gasförmiger Kohlenwasserstoffe (C1 bis C6)“. Damit wird bei dieser Definition Benzol ausgeschlossen. Sie hält sich dabei an die Kohlenwasserstoffe, die die meisten Probleme bei der Gasreinigung und der motorischen Nutzung bereiten. Gemeinsam ist allen Teerdefinitionen, dass weder Partikel noch Wasser zu den Teeren gerechnet werden und dass sie alle bei Raumtemperatur flüssig oder fest vorliegende Kohlenwasserstoffe umfassen.

Auch zur Klassifizierung von Teeren gibt es mehrere Ansätze. Eine Möglichkeit bietet die Unterteilung, wie in [24] und [25] beschrieben, anhand der Temperaturbereiche, die während der Vergasung durchlaufen werden, in Primär-, Sekundär- und Tertiärteere. Die sogenannten Primärteere entstehen während des Pyrolyseschritts. Die drei Hauptbestandteile von Biomasse – Cellulose, Hemicellulose und Lignin – bilden dabei Primärteer mit unter-

schiedlichen Eigenschaften. Die sauerstoffreichen Bestandteile Cellulose und Hemicellulose bilden überwiegend sauerstoffreiche reaktive Primärteere, zum Beispiel Essigsäure, Acetol und Furfural. Substituierte Phenole, wie Phenol, Cresol oder Dimethylphenol, entstehen hingegen bei der Pyrolyse von Lignin. Erhöht sich die Temperatur weiter wird ein Großteil der Primärteere mithilfe des Vergasungsmittels zu CO , H_2 , CO_2 und H_2O umgesetzt. Aus einem Teil des Primärteers entstehen durch Abspaltung von kleinen gasförmigen Molekülen die sogenannten Sekundärteere. Zu dieser Gruppe zählen unter anderem Pyridin, Furan und Dioxin. Über einer Temperatur von 800 °C findet man fast ausschließlich Tertiärteere, die auch Rekombinationsteere genannt werden. Dabei handelt es sich um Moleküle, deren Struktur nicht in der Biomasse vorgebildet ist und die aus der Rekombination von Molekülfragmenten gebildet werden, die bei der Spaltung von Sekundärteer entstanden sind. Beispiele für Tertiärteere sind Benzol, Naphthalin, Phenanthren sowie Pyren. Der Übergang zwischen den einzelnen Klassen ist dabei ohne feste Grenzen.

2.2 Verwendung von Kalkstein als Bettmaterial im Vergasungsprozess

Das verwendete Bettmaterial spielt in der Wirbelschichtvergasung eine große Rolle. Innerhalb des in dieser Arbeit vorgestellten Vergasungsprozesses hat der Kalkstein drei Funktionen:

1. Zuerst dient der Kalkstein als Wärmeträger zur Bereitstellung der für die Vergasung benötigten Wärme.
2. Im Karbonator wird gebrannter Kalkstein, CaO , eingesetzt, um CO_2 im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 700 °C aus dem Produktgas abzuscheiden, mit dem Ziel, das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion hin zur Produktseite zu verschieben und so den Wasserstoffanteil im Produktgas zu erhöhen.
3. Der Kalkstein nimmt als aktives/katalytisches Bettmaterial Einfluss auf den Vergasungsprozess indem er Gas-Gas-Reaktionen, zum Beispiel die Teerreformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion, katalysiert.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen für die letzten beiden Funktionen sowie andere im Zusammenhang mit Kalkstein relevante Themen behandelt.

2.2.1 CO₂-Abscheidung mittels Kalkstein

Mithilfe von gebranntem Kalkstein (CaO) kann über die reversible Karbonatisierungsreaktion Gl. (2.16) CO₂ aus dem Produktgas abgeschieden werden. Der minimal erreichbare CO₂-Partialdruck $p_{CO_2,eq}$ am thermodynamischen Gleichgewicht in einem atmosphärischen Reaktor ist eine Funktion der Temperatur.



Analog zu den Vergasungsreaktionen kann auch das thermodynamische Gleichgewicht der Karbonatisierungsreaktion über der Temperatur dargestellt werden (Abbildung 2.4). Bis zu einer Temperatur von 600 °C liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Produktseite und nahezu alles CO₂ kann abgeschieden werden. Für Temperaturen unterhalb von 550 °C ist allerdings die Reaktionsrate der Karbonatisierungsreaktion zu langsam, um effektiv CO₂ abzuscheiden [26]. Mit zunehmender Temperatur steigt der CO₂-Partialdruck $p_{CO_2,eq}$ am thermodynamischen Gleichgewicht an. Ab einer Temperatur von 890 °C liegt das thermodynamische Gleichgewicht vollständig auf der Eduktseite und die reverse Karbonatisierungsreaktion, die sogenannte Kalzinierung, läuft ab.

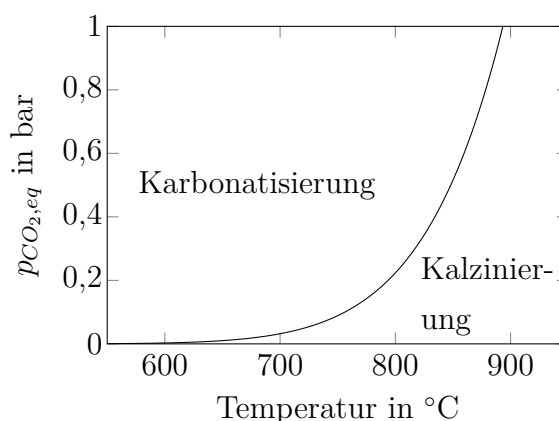


Abbildung 2.4: Gleichgewichts-CO₂-Partialdruck $p_{CO_2,eq}$ der Karbonatisierungsreaktion Gl. (2.16) im Temperaturbereich zwischen 550 °C und 950 °C, berechnet mit der FactSage Datenbank [20]

Schnelles und langsames Reaktionsregime

Unabhängig von der Anzahl der durchlaufenen Karbonatisierungs-Kalzinierungszyklen eines Kalksteinpartikels kann die Karbonatisierungsreaktion in zwei Bereiche eingeteilt werden: einen Bereich mit schneller Reaktionsrate und einen Bereich mit langsamer Reaktionsrate [27–29]. In Abbildung 2.5 ist eine Messung des Karbonatanteils χ_{carb} einer CaO

Probe in einem thermogravimetrischen Analysator (TGA) über der Zeit dargestellt. Die beiden Reaktionsregime sind deutlich durch die unterschiedlichen Steigungen/Reaktionsraten unterscheidbar. Während des schnellen Reaktionsbereichs findet die Karbonatisierungsreaktion an der freien Oberfläche der CaO-Partikel statt und es bildet sich auf der Oberfläche der Kalksteinpartikel eine CaCO_3 -Schicht. Überschreitet diese Schicht eine Dicke von ungefähr 50 nm [30], wechselt die Karbonatisierungsreaktion vom schnellen in das langsame Reaktionsregime. Die Reaktionsrate in diesem langsamen Reaktionsregime wird durch die Diffusion des CO_2 durch diese CaCO_3 -Schicht begrenzt. Die maximale Sorbenskapazität χ_{max} ist als der maximale Karbonatanteil χ_k , den ein Kalksteinpartikel am Ende des schnellen Reaktionsregime erreicht hat, definiert. Diese kann wie in Abbildung 2.5 dargestellt aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden ermittelt werden. Für technische Anwendungen ist vor allem das schnelle Reaktionsregime von Interesse.

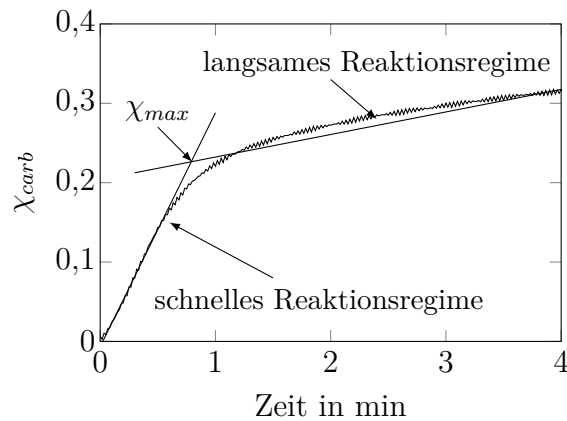


Abbildung 2.5: Schnelles und langsames Reaktionsregime einer CaO Probe

Abnahme der Sorbenskapazität χ_{max}

Die maximale Sorbenskapazität eines Kalksteins nimmt mit jedem Karbonatisierungs-/Kalkzinierungszyklus ab [31, 32]. Der Grund dafür ist das Versintern der inneren Porenstruktur [32]. Auf der Basis von experimentellen Analysen verschiedener Kalksteine in einer TGA mit bis zu 500 Zyklen haben Grasa und Abanades [29] die folgende empirische Formel entwickelt, mit der die maximale Sorbenskapazität eines "Durchschnitts"-Kalksteins für eine bestimmte Zyklenzahl bestimmt werden kann.

$$\chi_{max,N} = \frac{1}{\frac{1}{1 - \chi_R} + KN} + \chi_R \quad (2.17)$$

χ_R beschreibt die Restsorbenskapazität. Diese entspricht der minimalen maximalen Sorbenskapazität, die auch für eine unendliche Anzahl an Zyklen nicht unterschritten wird.

Sie beträgt 0,075. K ist die Deaktivierungskonstante und wurde zu 0,52 bestimmt. Abbildung 2.6 zeigt die Abnahme der maximalen Sorbenskapazität $\chi_{max,N}$ für 500 Zyklen. Vor allem während den ersten 20 Zyklen sinkt die maximale Sorbenskapazität drastisch ab und nähert sich dann mit zunehmender Zyklenzahl der Restsorbenskapazität χ_R an, auf der sie bis zu 500 Zyklen stabil bleibt.

Um den Verlauf von χ_{max} während experimenteller Untersuchungen zu bestimmen, kann die theoretische Zyklenzahl N_{theo} verwendet werden. Diese lässt sich nach Charitos et al. [33] mit der folgenden Gleichung berechnen:

$$N_{theo} = \int_0^t \frac{E_{CO_2} (\dot{N}_{CO_2}^+ + \dot{N}_{CO}^+)}{N_{Ca,total} \cdot \chi_{max}} dt \quad (2.18)$$

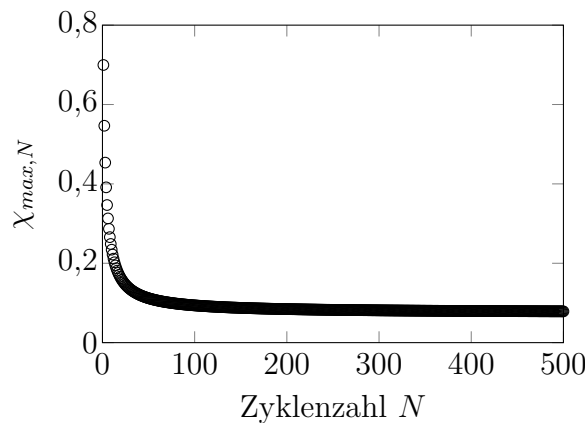


Abbildung 2.6: CO₂-Aufnahmekapazität χ_{max} über der Zyklenzahl N für alle Feststoffproben [29]

2.2.2 Kalkstein als katalytisches Bettmaterial

Als Bettmaterial hat CaO eine katalytische Wirkung auf verschiedene im Vergasungsschritt ablaufende Gas-Gasreaktionen. In den folgenden Abschnitten wird auf diese Funktion von CaO als katalytisches Bettmaterial genauer eingegangen.

CaO als Katalysator zur Teerreduktion

Ein Ziel bei der Biomassevergasung ist die Erzeugung eines möglichst teerfreien Produktgases. Für eine komplette Konversion der Teere zu Synthesegas, insbesondere der Tertiärteere, sind Temperaturen von über 1100 °C nötig [34]. Die Anwesenheit eines Katalysators kann die benötigte Temperatur für die Zersetzung der einzelnen Teerbestandteile verringern.

Katalysatoren können sowohl im Vergasungsreaktor selbst als auch in einem separaten Reaktor zur anschließenden Heißgasreinigung eingesetzt werden. Als Katalysatoren können prinzipiell mineralische und synthetische Katalysatoren zum Einsatz kommen [35]. Kalzinierter Kalkstein, wie er bei der Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung als Bettmaterial verwendet wird, zählt dabei genauso wie Dolomit und Magnesite zu den Karbonatgesteinen, die den mineralischen Katalysatoren zugeordnet werden und in ihrer kalzinierten Form den Teergehalt im Produktgas stark senken können [36]. In [37] wurde die Zersetzung von Benzol, Toluol und Methylnaphthalin in einem Temperaturbereich von 550–950 °C über einem CaO-Bett untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass durch die Anwesenheit von CaO die für eine vergleichbare Konversionsrate benötigte Temperatur um bis zu 170 °C gesenkt wurde. Eine Erklärung für die katalytische Wirkung von kalziniertem Kalkstein ist sein großer Porendurchmesser sowie sein Fe₂O₃-Anteil. In [38] konnte gezeigt werden, dass Dolomite mit höherem Fe₂O₃-Anteil und größerem Porendurchmesser aktiver bei der Teerzersetzung sind. Außerdem wurde in [39] beschrieben, dass mit sinkendem Ca/Mg-Verhältnis die Aktivität zur Teerzersetzung ansteigt. Diese Ergebnisse wurden von Delgado et al. in [40] bestätigt, die eine höhere Aktivität zur Teerreduktion von kalziniertem Dolomit gegenüber CaO zeigten. Eine kleinere Partikelgröße erhöht außerdem die Aktivität des verwendeten Bettmaterials, wie in [39] und [41] beschrieben. In [40] wurden die drei wichtigsten Vorgänge, die bei der Zersetzung von Teer über kalziniertem Karbonatgestein ablaufen, als thermisches Cracken, Dampfreformierung und Dampfcracken beschrieben. Verschiedene Betriebsbedingungen im Vergaser haben dabei Einfluss auf diese Reaktionen: (i) eine Erhöhung der Temperatur wirkt sich positiv auf die Teerzersetzung aus [35, 36, 39–41], (ii) eine Erhöhung der Wasserdampfmenge, und damit des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses, wirkt sich positiv auf die katalytische Umsetzung aus [42], (iii) eine Erhöhung der Verweilzeit des Gases im Bett erhöht ebenfalls die Teerzersetzung im Bett [41]. Bei allen drei Vorgängen entsteht Koks; dieser lagert sich auf der Oberfläche des CaO-Partikels ab und blockiert die Poren, wodurch der CaO-Partikel an Aktivität zur Teerreduktion verliert [37, 40]. Gleichzeitig wird der Koks wieder durch Vergasungsreaktionen von der Oberfläche des CaO Partikels entfernt [39, 40]. Abhängig von den Bedingungen im Vergaser kann mehr Koks an der Oberfläche des Kalkpartikels abgelagert als entfernt werden. Wie in [40] gezeigt kann das CaO-Bett dadurch bereits nach wenigen Minuten seine Aktivität verlieren. Eine Erhöhung der Temperatur sowie der Menge an Wasserdampf wirkt sich dabei positiv auf die Zersetzung des Koks aus [40]. Wird in zwei gekoppelten Wirbelschichten der Kalkstein vom Vergaser in den Verbrennungsreaktor transportiert, verbrennt dort der abgelagerte Koks, und das Bettmaterial wird dadurch vollständig regeneriert [37].

CaO als Katalysator für andere Gas-Gas Reaktionen

Neben der Aktivität des Kalksteins zur Teerreduktion wirkt CaO auch katalytisch auf die WGSR Gl. (2.8) [43, 44] und die Methanreformierung (Gl. 2.9) [44]. Wird ein CaO-Bett im Vergaser verwendet, können diese beiden Reaktionen näher an das thermodynamische Gleichgewicht heran kommen als bei vergleichbaren Bedingungen mit anderen Bettmaterialien. Dies führt zu einer höheren Wasserstoff- sowie niedrigeren Methankonzentration im Produktgas.

2.2.3 Abriebverhalten des Kalksteins

Der Kalkstein wird in der Wirbelschicht stark beansprucht, wodurch es zu Materialverlust durch Abrieb kommt. Das Abriebverhalten des Kalksteins spielt eine bedeutende Rolle für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens: Kalkstein, der durch Abrieb verloren geht, muss in Form von frischem Kalkstein zugeführt werden. Zudem führt ein hoher Abrieb zu einer hohen Staubbeladung der Gase, und damit zu einem erhöhten Aufwand für die Gasreinigung. Nach Scala et al. [45] lassen sich die verschiedenen Mechanismen, die zum Abrieb des Kalksteins führen, in primäre Fragmentierung, Abrieb durch Reibung und sekundäre Fragmentierung einteilen. Die primäre Fragmentierung tritt direkt nach dem Eintritt des Kalksteinpartikels in den Reaktor auf und wird durch die thermische Beanspruchung als Folge des schnellen Aufheizens sowie des internen CO₂-Überdrucks als Folge der Kalzinierung verursacht. Diese primäre Fragmentierung macht einen wesentlichen Teil des Kalksteinabriebs aus [46] und ist stark vom verwendeten Kalkstein abhängig [47]. Nach der ersten Kalzinierung wird der Abrieb überwiegend durch Beanspruchungen in den verschiedenen Teilen der Reaktoren, zum Beispiel im Zyklon. Mit der Anzahl an Karbonatisierungs-Kalzinierungszyklen geht der Abrieb stark zurück, da die Kombination aus chemischer Behandlung und Wärmebehandlung die Struktur des Kalksteins härter macht [48, 49].

2.3 Grundlagen der Wirbelschichttechnik

Im Rahmen dieses Kapitels wird auf einige Grundlagen der Wirbelschichttechnik eingegangen. Diese werden anhand von einschlägiger Literatur zusammengefasst [50, 51].

2.3.1 Fluidisierungsregime und Partikelklassen

Strömt ein Gas durch eine Schüttung an Feststoffpartikeln, stellen sich abhängig von der Anströmgeschwindigkeit verschiedene Fluidisierungszustände (siehe Abbildung 2.7) ein

[52]. Mit zunehmender Anström- bzw. Leerrohrgeschwindigkeit u_0 sind das: Festbett, blasenbildende Wirbelschicht, stoßende Wirbelschicht, turbulente Wirbelschicht, zirkulierende Wirbelschicht und pneumatische Förderung. Der Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht ist durch die Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} , auch minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit genannt, gekennzeichnet. Wird die Lockerungsgeschwindigkeit erreicht, befinden sich alle Partikel in einem Schwebезustand. Es stellt sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der Gewichtskraft der Partikel, der Widerstandskraft sowie der Auftriebskraft ein. Die Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} kann aus der Reynoldszahl Re_{mf} am Lockerungspunkt (Gl. (2.20)) bestimmt werden. Die Reynoldszahl Re_{mf} am Lockerungspunkt lässt sich mit der empirischen Gl. (2.21) [53], die mit experimentellen Daten von Grace [54] angepasst wurde, und der Archimedes Zahl Ar (Gl. (2.19)) berechnen.

$$Ar = \frac{D_p^3 \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\rho_g \nu^2} \quad (2.19)$$

$$Re_{mf} = \frac{D_p \cdot u_{mf}}{\nu} \quad (2.20)$$

$$Re_{mf} = \sqrt{27,2^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 27,2 \quad (2.21)$$

Während der Druckverlust über das Wirbelbett bis zum Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} stetig ansteigt, ist der Druckverlust über das Wirbelbett ab dem Lockerungspunkt proportional zur Bettmasse und kann mithilfe von Gl. (2.22) berechnet werden [55].

$$\Delta P_{Bett} = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s \cdot g \cdot H_{Bett} = \frac{M_{Bett} \cdot g}{A_{Bett}} \quad (2.22)$$

Ein Anstieg der Leerrohrgeschwindigkeit u_0 über die Lockerungsgeschwindigkeit hinaus führt zu einer Ausdehnung des Betts. Abhängig von der Partikeldichte und -größe bildet sich bei Leerrohrgeschwindigkeiten etwas über u_{mf} eine blasenbildende Wirbelschicht aus. Wird die Leerrohrgeschwindigkeit u_0 weiter erhöht, wächst die Größe der Gasblasen an. Erreichen die Blasen eine Größe vergleichbar mit der des Durchmessers des Reaktors, liegt eine stoßende Wirbelschicht vor. Der Übergang von turbulenter zu zirkulierender Wirbelschicht ist durch u_{tr} gekennzeichnet, ab deren Erreichen ein signifikanter Teil der Partikel aus dem Reaktor ausgetragen wird. Der Übergang von zirkulierender Wirbelschicht zu einem pneumatischen Transport ist durch das Verschwinden der dichten Bodenzone, wie sie in einer zirkulierenden Wirbelschicht vorliegt, gekennzeichnet.

Neben der Fluidisierungsgeschwindigkeit spielen auch die verwendeten Partikel eine große Rolle für die Hydrodynamik einer Wirbelschicht. Nach Geldart [56] lassen sich fluidisierte Partikel nach dem Dichteunterschied zwischen Partikel und Fluidisierungsmedium ($\rho_s -$

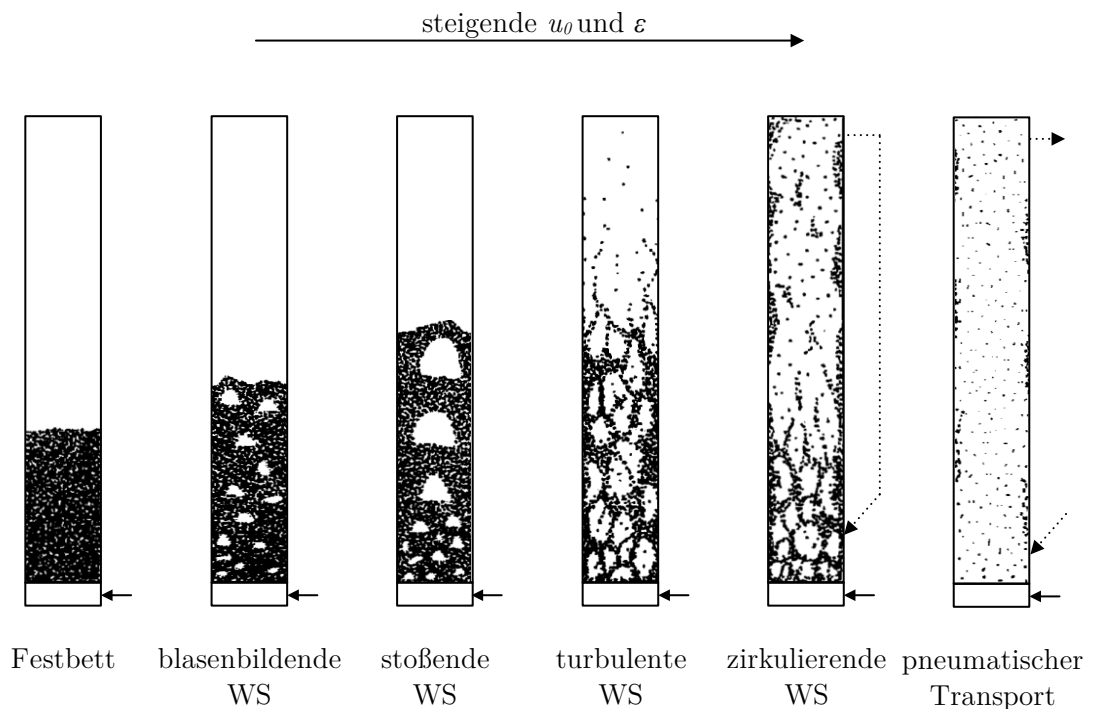


Abbildung 2.7: Fluidisierungsregime nach Grace [52]

ρ_f) sowie dem mittleren Partikeldurchmesser D_p in vier Klassen (Geldard-Gruppe A–D) einteilen.

Gruppe C: Feine, kohäsive Partikel. Aufgrund der starken Kohäsionskräfte lassen sich diese Partikel nur schwer fluidisieren. Puder, Mehl und Stärke sind typische Beispiele für Partikel der Gruppe C.

Gruppe A: Materialien mit einem kleinen mittleren Partikeldurchmesser (20–100 μm) und/oder einer niedrigen Partikeldichte ($< 1400 \text{ kg/m}^3$). Diese Partikel lassen sich leicht fluidisieren. Bevor die Blasenbildung einsetzt, expandiert die Betthöhe auf das 2 bis 3-fache im Vergleich zum Lockerungspunkt. Zu dieser Gruppe zählen zum Beispiel pulverförmige Katalysatoren.

Gruppe B: Sand ähnliche Partikel mit einer Partikelgröße zwischen $40 < D_{p,50} < 500 \mu\text{m}$ und einer Dichte $1400 < \rho_s < 4000 \text{ kg/m}^3$. Diese Partikel lassen sich gut fluidisieren, und die Blasenbildung setzt direkt nach dem Überschreiten des Lockerungspunktes ein.

Gruppe D: Sehr große und/oder schwere Partikel. Diese lassen sich bei großen zu fluidi-

sierenden Grundflächen schlecht fluidisieren. Beispiele, bei denen ein Bett mit Geldart Gruppe D Partikeln zur Anwendung kommt, sind Kaffeerösterei, Getreidetrocknung und die Röstung von Metallerzen.

Üblicherweise werden Partikel der Gruppe A und B in einer Wirbelschicht [57] verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit werden Partikel der Geldart Gruppe B verwendet.

Kunii und Levenspiel [51] haben auf der Grundlage der Arbeit von Grace [52] ein Diagramm erstellt, in dem die Betriebsbereiche der verschiedenen Fluidisierungsregime dargestellt werden können (siehe Abbildung 2.8). In diesem logarithmischen Diagramm ist auf der y-Achse die dimensionslose Leerrohrgeschwindigkeit u_0^* Gl. (2.23) und auf der x-Achse der dimensionslose Partikeldurchmesser D_p^* Gl. (2.24) aufgetragen. Neben den Fluidisierungsregimen sind auch Grenzen für die einzelnen Geldart Gruppen im Diagramm dargestellt. Aus dem Diagramm geht hervor, dass stationäre Wirbelschichten für Geldart A und B Partikel in einem weiten Bereich an Betriebsbedingungen und Partikelgrößen betrieben werden können.

$$u_0^* = u_0 \left(\frac{\rho_g}{\nu (\rho_s - \rho_g) g} \right)^{1/3} = Re/Ar^{1/3} \quad (2.23)$$

$$D_p^* = D_p \left(\frac{g (\rho_s - \rho_g)}{\nu^2 \rho_g} \right)^{1/3} = Ar^{1/3} \quad (2.24)$$

2.4 Gekoppelte Wirbelschichtreaktoren für die Wasserdampf- und SER-Vergasung

In einem Reaktorsystem aus zwei gekoppelten Wirbelschichten, auch dual zirkulierende Wirbelschichten (Dual fluidized bed, DFB) genannt, werden zwei räumlich voneinander getrennte Wirbelschichtreaktoren über ein zirkulierendes Bettmaterial miteinander verbunden. Die beiden Reaktoren können dabei als zirkulierende oder stationäre Wirbelschicht ausgeführt und getrennt voneinander für die jeweilige Anwendung optimal gestaltet werden. Die beiden Reaktoren sind über Siphone miteinander verbunden. Diese verhindern einen gasseitigen Austausch der beiden Reaktoren.

Zur Realisierung einer allothermen Wasserdampfvergasung kommt eine solche dual zirkulierende Wirbelschicht zum Einsatz. Das Schema einer allothermen Wasserdampfvergasung ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die für die Wasserdampfvergasung benötigte Wärme wird mittels des zirkulierenden Bettmaterials von einem Verbrennungsreaktor in den Vergasungsreaktor transportiert. Die Biomasse wird kontinuierlich dem Vergasungsreaktor zugeführt

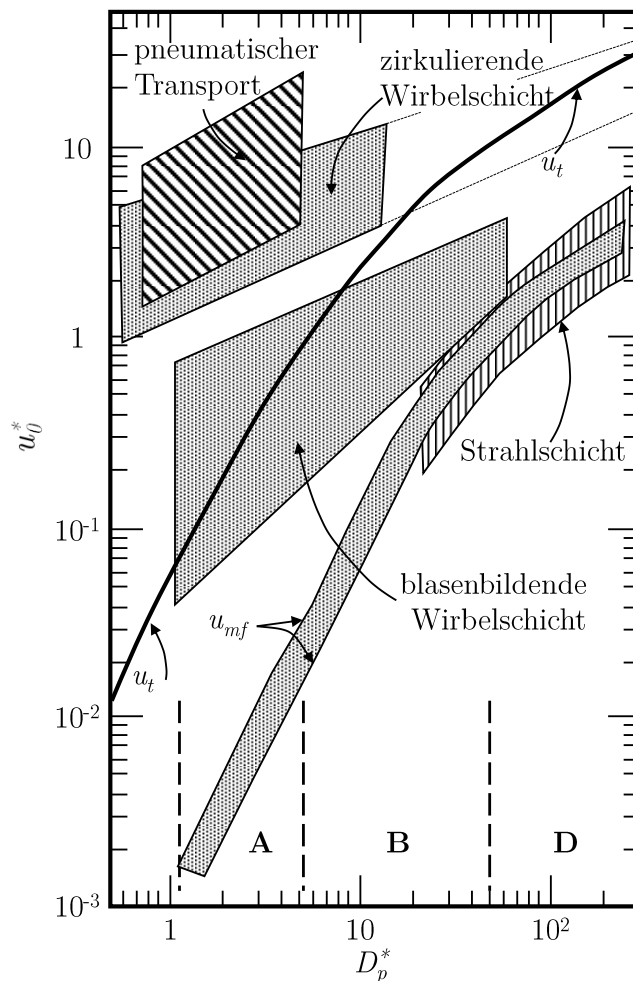


Abbildung 2.8: Darstellung der Fluidisierungsregime nach Kunii und Levenspiel [51] basierend auf [52]

und im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 900 °C mit Wasserdampf als Vergasungsmittel vergast. Gemeinsam mit dem zirkulierenden Bettmaterial (üblicherweise Olivin, Dolomit oder Sand) wird der bei der Vergasung zurückbleibende Koks vom Vergasungsreaktor in den Verbrennungsreaktor transportiert und dort zusammen mit zusätzlich zugeführter Biomasse verbrannt. Der Verbrennungsreaktor wird mit Luft fluidisiert und sein Temperaturniveau liegt ca. 50 bis 100 °C über dem des Vergasungsreaktors. Da Produkt- und Verbrennungsgas getrennt voneinander abgezogen werden, ist es mit diesem Anlagenkonzept möglich, ein sehr stickstoffarmes, mittelkalorisches Produktgas mit einem Wasserstoffgehalt von 40–60 Vol.-% [58] zu erzeugen. Dabei kann auf eine teure Luftzerlegungsanlage zur Herstellung von reinem Sauerstoff oder einen teuren Hochtemperaturwärmeübertrager verzichtet werden.

Bei der SER-Vergasung (siehe Abbildung 2.10) wird im Vergleich zur Wasserdampfverga-

sung gebrannter Kalkstein (CaO) als Bettmaterial verwendet. Mit dessen Hilfe wird CO_2 in-situ im Vergasungsreaktor abgeschieden (Gl. (2.16)) und das Gleichgewicht der WSGR (Gl. (2.8)) hin zur Produktseite verschoben. Dadurch ist es möglich, ein Produktgas mit einem Wasserstoffanteil y_{H_2} von über 70 Vol.-% zu erzeugen. Aufgrund der CO_2 -Abscheidung ist die Temperatur im Vergasungsreaktor auf 600–700 °C begrenzt. Das im Vergasungsreaktor gebildete CaCO_3 wird zusammen mit dem bei der Vergasung zurückbleibenden Koks in den Verbrennungsreaktor/Regenerator transportiert. Dort wird der Koks verbrannt und das CaCO_3 kalziniert. Das regenerierte CaO wird anschließend wieder zurück in den Vergasungsreaktor geleitet.

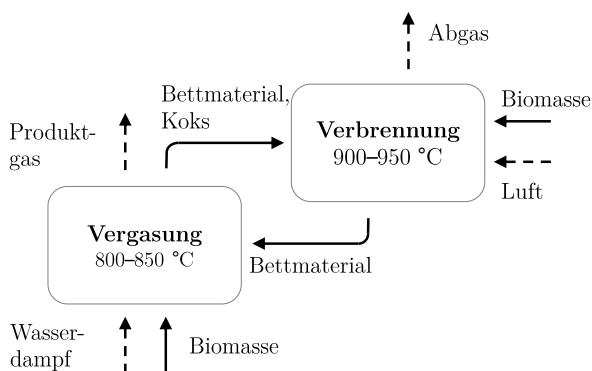


Abbildung 2.9: Schema der Wasserdampfvergasung in zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren

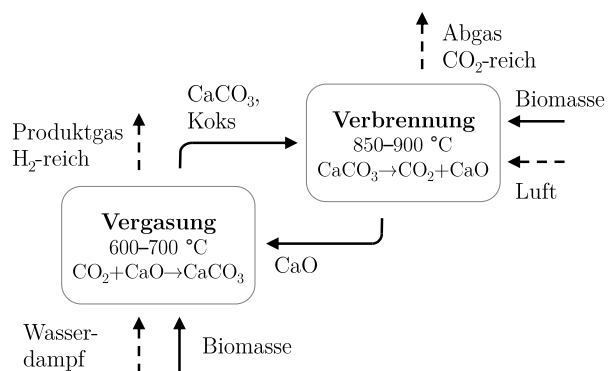


Abbildung 2.10: Schema der SER-Vergasung in zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren

2.5 Forschungs- und Entwicklungsstand der Wasserstoffherzeugung aus Biomasse

Derzeit existieren keine großtechnischen Anlagen, in denen Wasserstoff aus Biomasse erzeugt wird. Vielmehr gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Konzepten und Prozessen, deren Umsetzung in Versuchs- und Demonstrationsanlagen im Rahmen von Forschungs- und Demonstrationsprojekten erfolgt.

Als besonders vielversprechende Prozessrouten zur Wasserstoffherzeugung aus Biomasse wurde in mehreren Studien und Arbeiten die Gasaufbereitung von Vergasungsgas der allothermen Wasserdampfvergasung und der SER-Vergasung sowie von Biogas aus der Fermentation identifiziert [4, 59, 60]. Dem Gaserzeugungsschritt und der Gasreinigung folgt in allen drei Prozessrouten eine Gasaufbereitung, die analog zur Wasserstoffherzeugung aus Erdgas die folgenden Schritte beinhaltet: eine Dampfreformierung, eine Wassergas-Shift-

Einheit sowie eine Wasserstoffaufbereitung. Je nach Prozessführung kann auch noch eine CO₂-Abscheidung innerhalb der Prozesskette integriert werden. Diese drei Prozessrouten dienen im Rahmen dieser Arbeit als Referenz und werden in den nachfolgenden Abschnitten kurz beschrieben und deren Stand der Technik wird aufgezeigt. Im letzten Abschnitt erfolgt eine Gegenüberstellung der drei Prozessrouten anhand von Literaturdaten.

2.5.1 Allotherme DFB-Wasserdampfvergasung

Das Funktionsprinzip der Wasserdampfvergasung wurde bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben. Der Stand der Technik der DFB-Wasserdampfvergasung von Biomasse kann als ausgereift angesehen werden. Es existieren mehrere großtechnische Anlagen in Österreich: eine 8 MW_{th} CHP-Anlage in Güssing [61], eine 8,5 MW_{th} CHP-Anlage in Oberwart [62] sowie eine CHP-Anlage mit 15,4 MW_{th} in Villach [63]. Außerdem existiert eine 15,1 kW_{th} CHP-Anlage in Ulm-Senden [64] in Deutschland. Alle genannten Anlagen arbeiten nach dem in den 90er Jahren an der TU Wien entwickelten Fast Internally Circulating Fluidized Bed (FICFB) Prinzip und bestehen aus einem stationären Wirbelschichtvergaser und einer zirkulierenden Wirbelschichtverbrennungsreaktor [65]. Darüber hinaus wurde 2014 eine 33 MW_{th} DFB-Wasserdampfvergasungsanlage mit anschließender Methanisierung zur Erzeugung von synthetischem Erdgas in Göteburg in Schweden [66] erfolgreich in Betrieb genommen.

Neben diesen kommerziellen Anlagen existieren eine Vielzahl an Versuchsanlagen vom Labormaßstab mit einigen kW_{th} bis hin zu Pilotanlagen mit einigen 100 kW_{th}, die zu Forschungs- und Demonstrationszwecken genutzt werden (siehe zum Beispiel [67, 68]).

Bevor das Gas der Gasaufbereitung zugeführt werden kann, muss es gereinigt werden. Nach der Entstaubung des Produktgases folgt eine Teerreinigung. Die Teerreinigung erfolgt im großtechnischen Maßstab meist mit einem Teerwäscher, in dem Rapsmethylester verwendet wird [69]. Anschließend muss das Gas so weit wie möglich von Schwefel- und Chlorsubstanzen befreit werden, da diese ansonsten die Katalysatoren der Gasaufbereitung vergiften. Eine Entfernung dieser Komponenten erfolgt meist durch Hydrierung und anschließende Adsorption [70].

2.5.2 SER-Vergasung

Im Vergleich zur konventionellen Wasserdampfvergasung von Biomasse ist der Stand der Technik des SER-Verfahrens weniger fortgeschritten. Die Demonstration des Vergasungsverfahrens erfolgte im Pilotmaßstab an der TU Wien [71] und der Universität Stuttgart [72] sowie im Demonstrationsmaßstab an der kommerziellen 8 MW_{th} Anlage in Güssing [73].

Trotz der vielversprechenden Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde der Bau der ersten kommerziellen SER-Vergasungsanlage in Geislingen aufgrund von gestiegenen Holzpreisen sowie Investitionskosten gestoppt [74]. Die Gasreinigung bei der SER-Vergasung umfasst die gleichen Prozessschritte wie bei der Wasserdampfvergasung.

2.5.3 Biogasfermentation

Die Biogaserzeugung ist eine weitverbreitete Technologie, bei der feuchte, ligninarme Biomasse durch anaerobe Vergärung, d. h. durch die Hilfe von Mikroorganismen und unter Ausschluss von Sauerstoff, abgebaut wird. Das dabei entstehende Gas besteht überwiegend aus Methan (50–75 Vol.-%) und Kohlendioxid (25–45 Vol.-%), enthält aber auch Wasserdampf (2–7 Vol.-%) und H_2S (20–2.000 ppm) [75]. Bevor das Biogas weiter verwendet werden kann, muss es entschwefelt werden. Dazu stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung: die adsorptive Entfernung, die chemische Fällung, die chemische Absorption oder die biologische Entschwefelung, siehe Kaltschmitt et al. [19]. Die Reformierung von Biogas zu Wasserstoff wird bisher nicht im kommerziellen Maßstab durchgeführt. Es existieren aber mehrere Forschungs- und Demonstrationsvorhaben: So wird zum Beispiel im Klärwerk Emschergenossenschaft Bottrop Wasserstoff aus einem Teil des Biogases aus den Faultürmen hergestellt [76]. In einem Projekt mit der TU Wien wurde an einer mittelgroßen ($275 \text{ m}^3_{\text{i.n.}}/\text{h}$) Biogasanlage in Strem in Österreich eine mobile Containeranlage zur Biogasreformierung erfolgreich getestet [4, 77].

2.5.4 Gasaufbereitung

Bei der Dampfreformierung werden die im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit Dampf unter der Anwesenheit eines Katalysators (meist auf Nickelbasis) zu Wasserstoff umgesetzt. Die Dampfreformierung findet bei Temperaturen zwischen $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und $900 \text{ }^\circ\text{C}$ statt. Abhängig vom Wasserdampfgehalt des Gases erfolgt eine Zugabe von Wasserdampf, um ein Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis von 2,3–3,5 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{C}}$ [78] zu erreichen, mit dem Ziel, die Wasserstoffausbeute zu erhöhen und das Verkoken der Katalysatoren zu verhindern. Die Dampfreformierung von Erdgas ist die derzeit am weitesten verbreitete Technologie zur Wasserstoffherstellung und ist kommerziell erhältlich. Sie kann auch für andere kohlenwasserstoffhaltige Gase angewendet werden. Allerdings unterscheidet sich der Maßstab bei der Wasserstoffherzeugung aus Biomasse deutlich von der bei der Erdgasreformierung, und die Dampfreformierung im kleinen Maßstab befindet sich noch in der Entwicklung [79].

In der Wassergas-Shift-Einheit wird das im Produktgas enthaltene CO mit Wasserdampf zu

Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Da das Gleichgewicht der WGSR bei niedrigeren Temperaturen auf der Seite des Wasserstoffs liegt (siehe Abbildung 2.2) und bei hohen Temperaturen die Reaktion schneller abläuft, wird oft ein Hochtemperatur (HT) WGS-Reaktor (Katalysator auf Fe-Basis, 350–550 °C) und ein Niedertemperatur (NT) WGS-Reaktor (Katalysator auf Cu-Basis, unter 250 °C) verwendet. Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, muss das Gas zwischen den beiden Reaktoren abgekühlt werden [80].

Als letzter Schritt der Gasaufbereitung erfolgt die Wasserstoffaufbereitung. Die Verwendung einer Druckwechseladsorption (pressure swing adsorption PSA) ist dabei Stand der Technik und die am weitesten verbreitete Technologie zur Wasserstoffaufbereitung [80]. Bei der Druckwechseladsorption wird das Gas unter hohem Druck (15–35 bar) durch einen Festbettadsorber geleitet, von dem die unerwünschten Bestandteile im Gas adsorbiert werden. Nach einiger Zeit muss der Adsorber durch Absenken des Drucks (0,14–1,5 bar) und Spülen mit Wasserstoff wieder regeneriert werden. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu erreichen, werden viele Adsorberbetten parallel betrieben. Mit einer PSA ist es möglich, eine Wasserstoffreinheit von 98–99,999 Vol.-% zu erreichen [80]. Der molare Anteil des Wasserstoffs der in der PSA zurückgewonnen werden kann, die so genannte Wasserstoffrückgewinnungsrate $\xi_{H_2,rec}$, liegt zwischen 70 und 90 % [80]. Je nach Zusammensetzung des zugeführten Gasstroms hat das Offgas aus der PSA einen relativ hohen Heizwert und kann innerhalb des Prozesses zum Beispiel als Wärmequelle für die Dampfreformierungsanlage genutzt werden. Um den Gasvolumenstrom vor der PSA oder auch der Dampfreformierung zu verringern, kann abhängig von der Prozessroute eine CO₂-Abscheidung erfolgen. Dazu können Verfahren, bei denen eine Absorption in Lösungsmittel erfolgt, zum Beispiel die Aminwäsche, oder die Abtrennung mittels Membrantechnik zum Einsatz kommen [81].

2.5.5 Gegenüberstellung verschiedener Prozessrouten zur Wasserstoffherzeugung aus Biomasse

In Tabelle 2.1 und 2.2 sind die Ergebnisse verschiedener Prozesssimulationen und Demonstrationen im großtechnischen Maßstab zur Wasserstoffherzeugung aus Biomasse zusammengefasst. Wie aus Tabelle 2.1 und 2.2 hervorgeht, kann die Gasaufbereitung unterschiedlich aufgebaut sein. Für die Wasserstoffherzeugung mittels DFB-Wasserdampfvergasung stehen sowohl simulative als auch experimentelle Ergebnisse zur Verfügung. Der höchste absolute Wasserstoffwirkungsgrad $\eta_{H_2,tot}$ ergibt sich nach Gellert [60] zu 48,3 %. Der im Vergleich zu Miltner [59] deutlich höhere $\eta_{H_2,tot}$ lässt sich zum einen durch die Integration der Dampfreformierung in den Vergasungsprozess vor der Teerwäsche, zum anderen durch den sehr hohen Kaltgaswirkungsgrad η_{CGE} der Vergasung erklären. Wie von Miltner [59] gezeigt,

lässt sich die Effizienz der Wasserstofferzeugung steigern, wenn vor der Dampfreformierung eine CO₂-Abscheidung erfolgt, da so ein geringerer Gasstrom auf die hohe Temperatur der Dampfreformierung gebracht werden muss. In Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 sind die Werte ohne CO₂-Abscheidung vor dem Querstrich und die Werte mit CO₂-Abscheidung nach dem Querstrich dargestellt. Im Rahmen einer Testkampagne über mehrere 100 Stunden an der CHP-Anlage in Oberwart wurde hochreiner Wasserstoff aus einem Teilstrom des Produktgases erzeugt und damit eine Brennstoffzelle betrieben. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, konnten die von Miltner [59] angenommen Randbedingungen experimentell bestätigt werden. Da bei den experimentellen Ergebnissen weder Stoff- noch Wärmeströme der Gasaufbereitung in den Gesamtprozess integriert werden, liegt der experimentell erreichte Wasserstoffwirkungsgrad η_{H_2} deutlich unter denen der Simulation.

Bei der SER-Vergasung wird ein wasserstoffreiches Produktgas erzeugt. Aus diesem Grund ist es möglich, zur Gasaufbereitung lediglich eine PSA zu verwenden. Wird vor der PSA eine Dampfreformierung und ein WGSR verwendet, kann laut Gellert [60] ein deutlich höherer Wasserstoffwirkungsgrad erreicht werden. Allerdings muss bei diesen Ergebnissen wieder auf den sehr hohen Kaltgaswirkungsgrad der Vergasung hingewiesen werden.

Die Effizienz der Wasserstoffproduktion mittels Fermentation hängt stark vom verwendeten Substrat ab. Die in Tabelle 2.2 aufgezeigten Ergebnisse wurden für Maissilage bzw. eine Mischung aus Maissilage und Gülle erzielt. Wird ein anderes Substrat verwendet, liegt die Effizienz deutlich niedriger [59]. Bei einem Vergleich zwischen der Gasaufbereitung von Vergasungsgas und Biogas aus der Fermentation wird klar, dass mittels Vergasung zwar ähnliche Wasserstoffwirkungsgrade η_{H_2} , aber deutlich niedrigere absolute Wasserstoffwirkungsgrade $\eta_{H_2,tot}$ erreicht werden. Generell muss bei den hier aufgezeigten Ergebnissen beachtet werden, dass es sich um eine rein energetische Betrachtung handelt. Die Verwendung zusätzlicher Komponenten in der Gasaufbereitung bringt zwar Vorteile bezüglich des Wasserstoffwirkungsgrads η_{H_2} , ist aber in einer realen Anlage mit deutlich höheren Investitionskosten verbunden. Ergänzend zu den hier zusammengefassten energetischen Betrachtungen existieren auch einige ökonomische Analysen zur Wasserstofferzeugung aus Biomasse [4, 82, 83]. Von einer Gegenüberstellung wird im Rahmen dieses Kapitels abgesehen, da sich diese Analysen aufgrund ihrer unterschiedlichen Annahmen nur schwer miteinander vergleichen lassen.

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung verschiedener Prozessrouten zur Wasserstoffherzeugung aus Biomasse, Teil 1

	Simulation Miltner [59]	Simulation Gellert [60]	Experimentell [84],[85]	Experimentell [86]
Gaserzeugung	konv. Wasser- dampfvergasung 8 MW _{th} CHP Güssing	konv. Wasser- dampfvergasung 9,7 MW _{th}	konv. Wasser- dampfvergasung 8,5 MW _{th} CHP Oberwart	konv. Wasser- dampfvergasung 8,5 MW _{th} CHP Oberwart
	$\eta_{CGE}=70\%$ $y_{H_2}=39,1\text{ Vol.-%}$	$\eta_{CGE}=77-78\%$	$\eta_{CGE}=70\%$ $y_{H_2}=39,1\text{ Vol.-%}$ am Teilstrom (0,56 m ³ _{i.n.} /h)	$\eta_{CGE}=70\%$ $y_{H_2}=39,1\text{ Vol.-%}$ am Teilstrom (2 m ³ _{i.n.} /h)
	ohne /mit CO ₂ - Abscheidung	-	-	-
	Dampf- reformierung HT WGSR	Dampf- reformierung HT WGSR	- HT WGSR ($\Lambda_{CO}=90\%$)	- HT WGSR ($\Lambda_{CO}=72\%$)
	PSA ($\xi_{H_2,rec}=0,80$)	PSA	PSA ($\xi_{H_2,rec}=0,80$)	Membranab. PSA ($\xi_{H_2,rec}=0,66$) PSA ($\xi_{H_2,rec}=0,76$)
Y_{H_2} ¹	0,68 /0,75		0,53	
η_{H_2} ²	42,5 /45,3	58,6–60,9	30,7	18,93
$\eta_{H_2,tot}$ ³	40,5	46,8–48,3		

¹ erzeugte Wasserstoffausbeute in m³_{i.n.}/kg_{Br,wf}² Wasserstoffwirkungsgrad η_{H_2} : Energiegehalt des erzeugten Wasserstoffs im Verhältnis zum Energiegehalt des eingesetzten Brennstoffs (bezogen auf den Heizwert)³ absoluter Wasserstoffwirkungsgrad $\eta_{H_2,tot}$: Energiegehalt des erzeugten Wasserstoffs (bezogen auf den Heizwert) im Verhältnis zum gesamten Energieeintrag

Tabelle 2.2: Gegenüberstellung verschiedener Prozessrouten zur Wasserstoffherzeugung aus Biomasse, Teil 2

	Simulation Tanigaki [87]	Simulation Gellert [60]	Simulation Miltner [59]	Simulation Gellert [60]
Gaserzeugung	SER-Vergasung 20 MW _{th} (validiert 200 kW _{th} IFK)	SER-Vergasung 9,7 MW _{th}	Fermentation Biogasanlage Bruck/Leitha	Fermentation 24,1 MW _{th}
	$\eta_{CGE}=56,0 \%$	$\eta_{CGE}=79,3 \%$	Y_{BG} =190 m ³ _{i.n.} /t _{Br,i.r.}	$\eta_{CGE}=53 \%$
	$y_{H_2}=73,1 \text{ Vol.-%}$		$y_{H_2}=0 \text{ Vol.-%}$	$y_{H_2}=0 \text{ Vol.-%}$
	-	-	ohne /mit CO ₂ - Abscheidung	-
Gasaufbereitung	-	Dampf- reformierung	Dampf- reformierung	Dampf- reformierung
	-	HT WGSR	HT WGSR	HT WGSR
	PSA ($\xi_{H_2,rec}=0,70$)	PSA	PSA ($\xi_{H_2,rec}=0,80$)	PSA
	$Y_{H_2}^1$ 0,41		0,65 /0,67	
$\eta_{H_2}^2$ 25,5	62,8–67,0	48,0 /50,0	36,0	
$\eta_{H_2,tot}^3$	50,3–52,8	46,5 /46,5	32,0	

¹ erzeugte Wasserstoffausbeute in m³_{i.n.}/kg_{Br,wf}² Wasserstoffwirkungsgrad η_{H_2} : Energiegehalt des erzeugten Wasserstoffs im Verhältnis zum Energiegehalt des eingesetzten Brennstoffs (bezogen auf den Heizwert)³ absoluter Wasserstoffwirkungsgrad $\eta_{H_2,tot}$: Energiegehalt des erzeugten Wasserstoffs (bezogen auf den Heizwert) im Verhältnis zum gesamten Energieeintrag

Kapitel 3

Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung

3.1 Schema des Vergasungsprozesses

Das Schema des Vergasungsprozesses ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Im Vergleich zur SER Vergasung wird das Reaktorsystem um einen weiteren Reaktor ergänzt und umfasst drei Wirbelschichtreaktoren: einen Vergaser, einen in Reihe geschalteten Karbonator und einen Regenerator. Die drei Reaktoren sind durch zwei Feststoffkreisläufe miteinander verbunden: den Regenerator-Vergaser Kreislauf und den Vergaser-Karbonator-Regenerator Kreislauf. Im Vergaser findet eine Wasserdampfvergasung der Biomasse bei Temperaturen zwischen 800 °C und 850 °C statt. Die für die endotherme Vergasung benötigte Wärme wird über das zirkulierende Bettmaterial vom Regenerator in den Vergaser gebracht. Das Produktgas aus der Vergasung wird anschließend in den Karbonator geleitet. Im Karbonator wird CO₂ bei einer Temperatur zwischen 600 °C und 700 °C mithilfe von CaO aus dem Produktgas abgeschieden (Gl. (2.16)). Durch die CO₂-Abscheidung wird das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. (2.8)) zur Produktseite hin verschoben und das im Produktgas enthaltene Kohlenstoffmonoxid reagiert mit dem Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Das bei der CO₂-Abscheidung gebildete CaCO₃ wird anschließend zusammen mit dem restlichen Bettmaterial in den Regenerator transportiert und dort bei Temperaturen zwischen 900 °C bis 950 °C kalziniert. Die im Regenerator benötigte Energie zur Kalzinierung und Erwärmung des Bettmaterials wird durch die Verbrennung des bei der Vergasung zurückbleibenden Koks und zusätzlicher Biomasse bereitgestellt.

Durch die Anwesenheit von CaO und die hohen Temperaturen entsteht im Vergasungsreaktor ein kohlenwasserstoffarmes, wasserstoffreiches Produktgas. Der Wasserstoffanteil des

Produktgas wird im nachgeschalteten Karbonator weiter angehoben. Dadurch ist es möglich, ein Produktgas mit einem Wasserstoffanteil von über 80 Vol.-%_{wf} und einem geringen Anteil an Kohlenwasserstoffen zu erzeugen, sodass nach der Gaserzeugung und Reinigung lediglich eine Wasserstoffaufbereitung erfolgen muss.

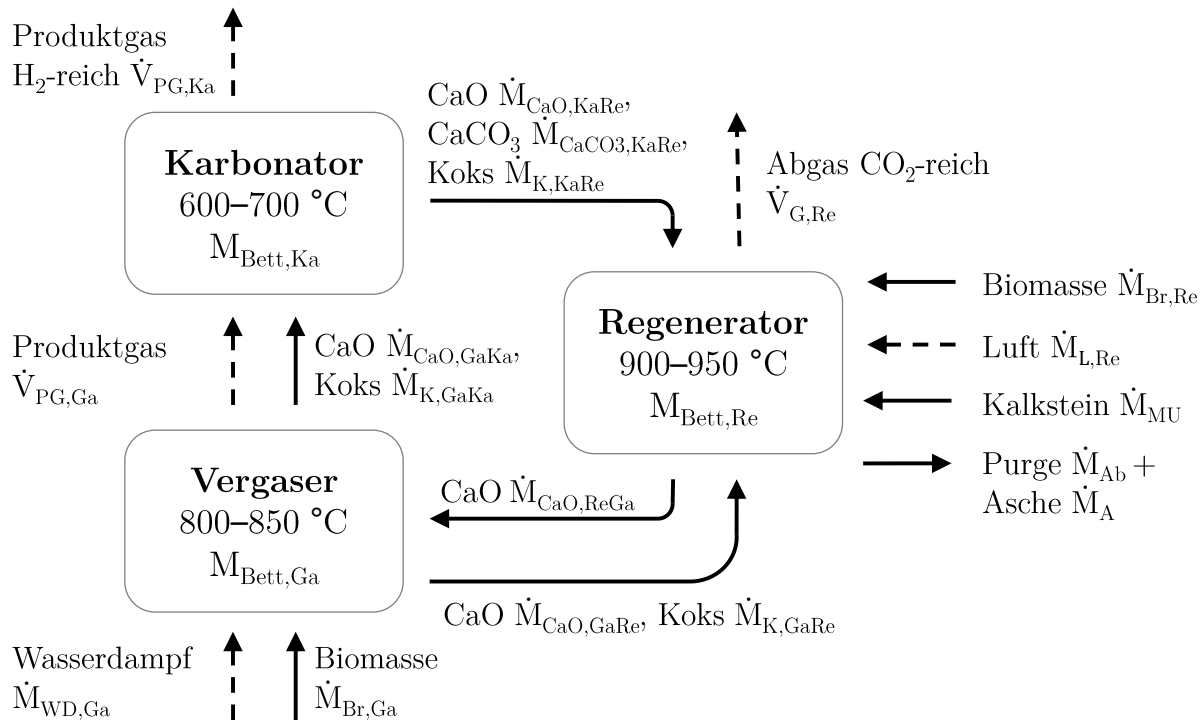


Abbildung 3.1: Schema der Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung

Gegenüber den in Kapitel 2.5 beschriebenen Prozessrouten mit katalytischem Wassergas-Shift-Reaktor weist die Prozessroute mit Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung die folgenden Vorteile auf:

- Die Prozesskette wird stark vereinfacht, da Dampfreformierung, WGS-Einheit und CO₂-Abscheidung in den Gaserzeugungsschritt integriert sind.
- Der gegen Störkomponenten anfällige WGS-Katalysator entfällt. Stattdessen wird Kalkstein, ein natürlich vorkommender, nicht giftiger und in großen Mengen verfügbarer Rohstoff verwendet.
- Der gesamte Prozess findet auf hohem Temperaturniveau statt. Im Gegensatz zu

katalytischen Wassergas-Shift-Einheiten, die auf niedrigerem Temperaturniveau betrieben werden, wird die bei der CO₂-Abscheidung und WGSR frei werdende Wärme auf hohem Temperaturniveau frei. Zusätzlich finden im Gegensatz zur konventionellen Prozessroute die CO₂-Abscheidung und WGSR auf einem Temperaturniveau statt. Dadurch verringert sich die Menge bzw. Fläche an Wärmeübertragern.

Im Gegensatz zur SER-Vergasung kann bei der Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung die durch die CO₂-Einbindung und die WGSR frei werdende Wärme nicht direkt für die Vergasung genutzt werden. Zudem stellt die Erweiterung des Reaktorsystems um einen weiteren Wirbelschichtreaktor einen technischen Mehraufwand dar. Diesen beiden Nachteilen stehen aber die folgenden Vorteile gegenüber:

- Durch die höheren Temperaturen (800–850 °C) im Vergasungsschritt kann der Brennstoffumsatz verbessert, und der Anteil an Kohlenwasserstoffen im Produktgas verringert werden. Dieser Umstand wird besonders wichtig, wenn anstatt Holz organische Reststoffe, zum Beispiel Klärschlamm oder Gülle, als Brennstoff für die Vergasung genutzt werden [88–90].
- Es kann ein hoher CO₂-Abscheidegrad erreicht werden, da das Produktgas durch das gesamte Bettmaterial des Karbonators geleitet wird. Dadurch kann ein höherer Wasserstoffanteil im Produktgas erreicht werden. Dagegen entsteht bei der SER-Vergasung das Produktgas im CaO-Bett, oder die Vergasungszone befindet sich als Folge von Segregation sogar im oberen Teil des Bettmaterials [91].
- Durch das Karbonatorbett kann der Anteil an Störkomponenten wie Teere, Schwefel und Halogenen [92] weiter reduziert werden.
- Da die Menge an frischem CaO, die dem Karbonator zugeführt wird, unabhängig vom Wärmebedarf des Vergasers gewählt werden kann, kann die erzeugte Produktgaszusammensetzung flexibel eingestellt werden.

3.2 Wichtige Prozessgrößen, Betriebsfenster und Ergebnisgrößen

In Abbildung 3.1 sind die wichtigsten Massen- bzw. Volumenströme des Vergasungsprozesses dargestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Prozessparameter des gesamten Vergasungsprozesses sowie der einzelnen Prozessschritte definiert. Anschließend erfolgt eine

Beschreibung der Ergebnisgrößen, die zur Bewertung der Ergebnisse des Vergasungsprozesses dienen.

Art und Zusammensetzung der verwendeten Biomasse: Die Art der eingesetzten Biomasse hat, im Vergleich zu anderen Parametern, nur einen geringen Einfluss auf die Hauptkomponenten des Produktgases [93]. Allerdings beeinflusst die Art der Biomasse maßgeblich die Verunreinigungen im Produktgas, im Besonderen die Schwefel-, Stickstoff- und Halogenverbindungen [19]. Unter allen Eigenschaften der Biomasse hat der Wassergehalt den größten Einfluss auf den Vergasungsprozess [94]. Bei niedrigen Vergasungstemperaturen hat zudem die Partikelgröße der Biomasse einen Einfluss. Dieser wird allerdings mit steigender Vergasungstemperatur geringer [95]. Eine weitere Größe, die Einfluss auf den Vergasungsprozess haben kann, ist die Art und Zusammensetzung der Asche. Diese beeinflusst zum einen das Ascheschmelzverhalten, und damit den Betrieb des Vergasers, zum anderen können Bestandteile der Asche katalytisch auf die Koksvergasung wirken [96].

Gesamtinventar einer Anlage, TSI: Das Gesamtinventar der Anlage (Total Solid Inventory, TSI) sowie die Art des verwendeten Bettmaterials spielen eine große Rolle für den Gesamtprozess. Mit steigendem TSI steigt die Bettmasse in den einzelnen Reaktoren. Wie in Kapitel 2.2 erläutert wurde, hat die Zusammensetzung und die Struktur des Kalksteins einen Einfluss auf dessen katalytische Wirkung und die maximale Sorbenskapazität χ_{max} .

Feststoffverweilzeit t_{Vs} und Gasverweilzeit t_{Vg} in einem Wirbelschichtreaktor: In einem Wirbelschichtreaktor lassen sich zwei Arten von Verweilzeiten definieren: die Feststoffverweilzeit des Feststoffs/der Partikel im Reaktor t_{Vs} und die Gasverweilzeit im Reaktor t_{Vg} . Für eine stationäre Wirbelschicht kann die Gasverweilzeit in Gasverweilzeit im Bett des Reaktors $t_{Vg,Bett}$ und Gasverweilzeit im Freeboard des Reaktors $t_{Vg,FB}$ unterteilt werden.

Die Feststoffverweilzeit t_{Vs} ist dabei maßgeblich für den Umsatz der heterogenen Feststoffreaktionen verantwortlich und bestimmt damit zum Beispiel den Brennstoffumsatz im Vergaser, sowie den Karbonatanteil χ_{carb} des Kalksteins im Karbonator. Geht man davon aus, dass sich die Biomasse beim Eintritt in den Vergasungsreaktor sofort umsetzt, bzw. im Regenerator sofort verbrennt, und vernachlässigt den Koks aufgrund seines geringen Anteils, kann man vereinfacht davon ausgehen, dass die mittlere Feststoffverweilzeit t_{Vs} in allen drei Reaktoren der Betaustauschzeit τ_{BA} entspricht.

$$t_{Vs} = \frac{N_{Ca,Reaktor}}{\dot{N}_{Ca}^+} \quad (3.1)$$

Geht man von einer perfekten Durchmischung des Wirbelbetts aus, ergibt sich für die Brennstoffpartikel eine Verweilzeitverteilung. Die mittlere Brennstoffverweilzeit t_{VBr} entspricht der mittleren Feststoffverweilzeit t_{Vs} im Vergasungsreaktor. Aufgrund der Feststoffverweilzeitverteilung und eine durch Dichte- und Partikelgrößenunterschiede mögliche Segregation zwischen Wirbelbett und Brennstoffpartikel, kann die Verweilzeit eines Brennstoffpartikels t_{VBr} im realen Anlagenbetrieb deutlich von t_{Vs} abweichen. Die Segregation wird durch aufsteigende Blasen verursacht [97] und ist stark von der Fluidisierungsgeschwindigkeit u_0 abhängig [51]. Für die nachfolgenden Untersuchungen wird die mittlere Feststoffverweilzeit im Reaktor angegeben. Nach Kinoshita et al. [98] hat die Feststoffverweilzeit t_{Vs} im Vergaser wenig Einfluss auf den Teergehalt im Produktgas, allerdings einen signifikanten Einfluss auf die Teerzusammensetzung.

Die Verweilzeit des Gases im Bett ist eine wichtige Größe für die heterogenen und heterogen katalysierten Reaktionen, zum Beispiel die Wasserdampfreformierung von Teeren und die WGSR (Gl. (2.8)). Um die Gasverweilzeit im Bett zu berechnen, wird ein vereinfachter Ansatz nach Schmid et al. [99] und Koppatz et al. [100] verwendet, da sich die tatsächliche Gasverweilzeit im Bett für alle drei Reaktoren nur sehr aufwendig bestimmen lässt. Danach berechnet sich die Gasverweilzeit aus der Reaktorquerschnittsfläche $A_{Reaktor}$, der mittleren Betthöhe im nicht fluidisierten Zustand H_{fix} und einer durchschnittlichen Porosität ε_{BFB} einer stationären Wirbelschicht sowie dem Produktgasvolumenstrom \dot{V}_{PG} .

$$t_{Vg,Bett} = \frac{A_{Reaktor} \cdot H_{fix} \cdot \varepsilon_{BFB}}{\dot{V}_{PG}} \quad (3.2)$$

Die Gasverweilzeit im Freeboard $t_{Vg,FB}$ ist eine wichtige Größe für die homogenen Vergasungsreaktionen. Für eine stationäre Wirbelschicht ergibt sich die Gasverweilzeit im Freeboard $t_{Vg,FB}$ aus der folgenden Gleichung.

$$t_{Vg,FB} = \frac{V_{FB}}{\dot{V}_{PG}} = \frac{H_{FB}}{u_{0,PG}} \quad (3.3)$$

3.2.1 Prozessgrößen des Vergasers

Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} : Die Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} kann über die Menge an zirkulierendem Bettmaterial $\dot{M}_{CaO,ReGa}$ zwischen Regenerator und Vergaser abhängig von der Temperatur im Regenerator ϑ_{Re} eingestellt werden. Um eine möglichst niedrige Teerkonzentration im Produktgas zu erreichen, sollte die Temperatur im Vergaser so hoch wie möglich gewählt werden. Temperaturen über 850 °C erfordern allerdings eine große Menge an zirkulierendem Bettmaterial $\dot{M}_{CaO,ReGa}$ sowie hohe Temperaturen im Regenerator ϑ_{Re} . Größere Mengen an zirkulierendem Bettmaterial führen zu einer höheren Beanspruchung des Bettmaterials, und damit zu einem höheren Verlust durch Abrieb. Abhängig

von der verwendeten Biomasse kann es bei hohen Vergasungstemperaturen zum Erweichen der Asche, und damit zur Störung der Fluidisierung kommen.

Spezifische Zirkulationsrate ϕ_{ZR} : Die im Vergaser benötigte Wärmemenge wird über das zwischen Vergaser und Regenerator zirkulierende Bettmaterial bereitgestellt. Die benötigte Wärmemenge, und damit die benötigte Menge an zirkulierendem Bettmaterial, ergibt sich aus der für die Vergasung der zugeführten Biomasse benötigten Wärme abhängig von der gewünschten Vergasungstemperatur ϑ_{Ga} und der Temperatur im Regenerator ϑ_{Re} . Zudem müssen die Wärme zum Aufheizen des Wasserdampfs auf Vergasungstemperatur ϑ_{Ga} und die durch Wärmeverluste verlorene Wärme bereitgestellt werden. Zur anlagenunspecifischen Beschreibung kann die Menge an zirkulierendem Bettmaterial $\dot{M}_{CaO,ReGa}$ auf die zugeführte Menge an Brennstoff $\dot{M}_{Br,Ga}$ (Gl.3.4) bezogen werden.

$$\phi_{ZR} = \frac{\dot{M}_{CaO,ReGa}}{\dot{M}_{Br,Ga}} \quad (3.4)$$

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, kommt es durch die Teerreformierung zu Koksablagerungen auf den CaO Partikeln, was zu einer Abnahme der katalytischen Wirkung des Bettmaterials führen kann. Neben der Wärmeübertragung wird über die Bettumlauftrate auch die Menge an frischem CaO, die dem Vergaser zugeführt wird, festgelegt. Da das gesamte Bettmaterial aus CaO besteht, kann davon ausgegangen werden, dass trotz der Koksablagerungen immer ausreichend CaO für die katalytische Teerreformierung zur Verfügung steht. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass der Einfluss der spezifischen Zirkulationsrate auf die katalytische Teerreformierung gering ist.

Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} : Das Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} beschreibt das molare Verhältnis von Wasserdampf \dot{N}_{H_2O} und im Brennstoff enthaltenem Kohlenstoff \dot{N}_C . \dot{N}_{H_2O} setzt sich dabei aus dem zugeführten Wasserdampf und dem im Brennstoff enthaltenen Wasser zusammen.

$$\xi_{SC} = \frac{\dot{N}_{H_2O}}{\dot{N}_C} \quad (3.5)$$

ξ_{SC} ist eine wichtige Größe für eine Wasserdampfvergasung, deren Einfluss von zahlreichen Autoren untersucht wurde (siehe zum Beispiel [65, 100–102]). Mit zunehmendem ξ_{SC} steigt die Wasserstoffkonzentration und sinkt die Teerkonzentration. Zudem muss ausreichend Wasserdampf für die Fluidisierung des Vergasungsreaktors vorhanden sein. Mit zunehmendem ξ_{SC} steigt allerdings auch der Energiebedarf zur Dampferzeugung und zur Überhitzung des Wasserdampfs auf Vergasertemperatur. Die im Vergaser umgesetzte Menge an Wasserdampf Λ_{H_2O} liegt unter 10 % [58, 103, 104]. Nicht umgesetztes Wasser muss nach der

Vergasung wieder aus dem Produktgas auskondensiert werden. Aus diesem Grund ergibt sich ein sinnvoller Bereich für ξ_{SC} von 0,7 bis maximal 2,0 mol_{H₂O}/mol_C [58].

Raumgeschwindigkeit ψ_{WHSV} : Die Raumgeschwindigkeit ψ_{WHSV} ist eine oft in der Vergasung verwendete Größe und beschreibt das Verhältnis zwischen zugeführtem Brennstoffmassenstrom im wasser-, aschefreien Zustand $\dot{M}_{Br,Ga,waf}$ und Bettmasse im Vergaser $M_{Bett,Ga}$.

$$\psi_{WHSV} = \frac{\dot{M}_{Br,Ga,waf}}{M_{Bett,Ga}} \quad (3.6)$$

3.2.2 Prozessgrößen des Karbonators

Temperatur im Karbonator ϑ_{Ka} : Da es sich sowohl bei der Karbonatisierungs- als auch bei der WGSR um exotherme Reaktionen handelt, muss aus dem Karbonator Wärme abgeführt werden. Die Temperatur im Karbonator ϑ_{Ka} kann über die entnommene Wärmemenge eingestellt werden. Um effektiv CO₂ im Karbonator abzuscheiden, sollte die Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} , wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, zwischen 600 °C und 700 °C liegen.

Spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} : Die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} beschreibt das Verhältnis zwischen dem Stoffmengenstrom an Calcium $\dot{N}_{Ca,GaKa}$, der dem Karbonator zugeführt wird, und der Summe der Stoffmengenströme $\dot{N}_{CO,PG,Ga}$ und $\dot{N}_{CO_2,PG,Ga}$ im Produktgas des Vergasers.

$$\xi_{LR} = \frac{\dot{N}_{Ca,GaKa}}{\dot{N}_{CO,PG,Ga} + \dot{N}_{CO_2,PG,Ga}} \quad (3.7)$$

Raumzeit τ_{st} : Die Raumzeit τ_{st} im Karbonator ist definiert als das Verhältnis zwischen den Molen an Calcium N_{Ca} im Karbonator und der Stoffmengenströme \dot{N}_{CO} und \dot{N}_{CO_2} im Produktgas des Vergasers.

$$\tau_{st} = \frac{N_{Ca,Ka}}{\dot{N}_{CO,PG,Ga} + \dot{N}_{CO_2,PG,Ga}} \quad (3.8)$$

Bei einer konstanten Konzentration an y_{CO} und y_{CO_2} im Produktgas des Vergasers ist die Raumzeit damit proportional zur Gasverweilzeit im Karbonatorbett $t_{Vg,Bett,Ka}$.

3.2.3 Prozessgrößen des Regenerators

Temperatur im Regenerator ϑ_{Re} : Die Temperatur im Regenerator ϑ_{Re} wird durch die Menge an Koks und den zugeführten Brennstoffmassenstrom $\dot{M}_{Br,Re}$ eingestellt. Um

die benötigte Wärme für die Vergasung bereitzustellen, sollte die Regeneratortemperatur ϑ_{Re} mindestens 50 °C über der Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} liegen. Mit steigender Regeneratortemperatur ϑ_{Re} steigt auch die Regeneratoreffizienz [105]. Das bedeutet, ein größerer Anteil des CaCO_3 wird über die Kalzinierungsreaktion (Gl.(2.16)) in CaO umgewandelt. Gleichzeitig führt eine hohe Regeneratortemperatur zu einem Versintern der Kalksteinoberfläche, und damit zu einer Abnahme der Sorbenskapazität χ_{max} [106].

Luftzahl n : Die Luftzahl n beschreibt das Massenverhältnis zwischen dem tatsächlich für eine Verbrennung zur Verfügung stehenden Luftmassenstrom \dot{M}_L und dem stöchiometrisch für eine vollständige Verbrennung benötigten Luftmassenstrom \dot{M}_{L_0}

$$n = \frac{\dot{M}_L}{\dot{M}_{L_0}} \quad (3.9)$$

Spezifischer Feststoffmassenstrom: Alternativ zum Brennstoffmassenstrom $\dot{M}_{Br,Ga}$, kann der zwischen Vergaser und Regenerator zirkulierende Feststoffmassenstrom $\dot{M}_{CaO,ReGa}$ auch auf die Reaktorquerschnittsfläche (Gl. 3.10) des Regenerators bezogen werden.

$$G_s = \frac{\dot{M}_{CaO,ReGa}}{A_{Re}} \quad (3.10)$$

3.2.4 Ergebnisgrößen des Vergasungsprozesses

Produktgaszusammensetzung y_i : Die Produktgaszusammensetzung y_i beinhaltet die einzelnen Bestandteile des Produktgases. Ziel des Prozesses ist es, ein Produktgas zu erzeugen, dessen Wasserstoffkonzentration y_{H_2} möglichst hoch und dessen Methan- y_{CH_4} und nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffkonzentration $y_{C_xH_y}$ möglichst niedrig ist.

Teerzusammensetzung, Teerkonzentration c_{Teer} und Teerausbeute Y_{Teer} : Für die Bewertung von Vergasungsprozessen und die Auslegung von deren Reinigungseinheiten spielt die Zusammensetzung und die Menge der bei der Vergasung entstandenen Teere eine wichtige Rolle. Unterschiedliche Teerkomponenten haben unterschiedliche Taupunkte, bei denen sie anfangen auszukondensieren [107]. Neben den Teerkomponenten spielt die Menge an Teer pro Volumeneinheit Produktgas c_{Teer} eine wichtige Rolle für den Taupunkt, und damit für die Temperatur, auf die das Produktgas abgekühlt werden darf, bevor Teerkomponenten auskondensieren [107]. Die Menge an Teer pro Kilogramm wasser- und aschefreier Biomasse, die sogenannte Teerausbeute Y_{Teer} , stellt eine wichtige Größe zur Auslegung der Reinigungseinheit, üblicherweise ein RME-Wäscher, dar [108].

Produktgasausbeute Y_{Gas} im Vergaser: Die Produktgasausbeute Y_{Gas} gibt an, wie viel Produktgas im Normzustand pro Kilogramm wasser- und aschefreiem Brennstoff im Vergaser erzeugt wird.

$$Y_{Gas} = \frac{\dot{V}_{PG,i.n.}}{\dot{M}_{Br,Ga,waf}} \quad (3.11)$$

Kohlenstoff- bzw. Brennstoffumsatz Λ_C bzw. Λ_{Br} im Vergaser: Der Kohlenstoff- bzw. Brennstoffumsatz Λ_C bzw. Λ_{Br} gibt an, wie viel des zugeführten Brennstoffs bzw. Kohlenstoffs im Vergaser in Produktgas umgewandelt wird. Der Massenstrom an Koks aus dem Vergaser $\dot{M}_{K,Ga}$ setzt sich dabei aus Koks, der mit dem zirkulierenden Bettmaterial abgeführt wird und Flugkoks, der über die Zyklone abgeschieden wird zusammen.

$$\Lambda_{Br,Ga,waf} = \frac{\dot{M}_{Br,waf} - \dot{M}_{K,Ga}}{\dot{M}_{Br,waf}} \quad (3.12)$$

$$\Lambda_{C,Ga,waf} = \frac{\dot{M}_{Br,waf} \cdot \gamma_{Br,C,waf} - \dot{M}_{K,Ga} \cdot \gamma_{K,C,waf}}{\dot{M}_{Br,waf} \cdot \gamma_{Br,C,waf}} \quad (3.13)$$

Wasserumsatz Λ_{H_2O} : Der Wasserumsatz Λ_{H_2O} beschreibt, wie viel des zugeführten Wassers im Vergasungsprozess umgesetzt wird.

$$\Lambda_{H_2O} = \frac{\dot{M}_{WD,Ga} + \dot{M}_{Br,Ga} \cdot \gamma_{H_2O} - \dot{M}_{H_2O,PG}}{\dot{M}_{WD,Ga} + \dot{M}_{Br,Ga} \cdot \gamma_{H_2O}} \quad (3.14)$$

CO-Umsatz Λ_{CO} im Karbonator: Ziel des Karbonators ist es, eine möglichst große Menge an Wasserstoff zu erzeugen. Aus diesem Grund sollte möglichst viel des dem Karbonator zugeführten CO mit dem Wasserdampf in H₂ und CO₂ umgesetzt werden. Aus diesem Grund ist der CO-Umsatz Λ_{CO} eine wichtige Ergebnisgröße zur Bewertung des Karbonators.

$$\Lambda_{CO} = \frac{\dot{N}_{CO,PG,Ga} - \dot{N}_{CO,PG,Ka}}{\dot{N}_{CO,PG,Ga}} \quad (3.15)$$

CO₂-Abscheidegrad E_{CO_2} im Karbonator: Unter der Annahme, dass im Karbonator nur die Karbonatisierungs- und Wassergas-Shift-Reaktion stattfinden, kann der Stoffmenstrom an CO₂ $\dot{N}_{CO_2,abg}$, der im Karbonator abgeschieden wird, bezogen auf die Menge an CO $\dot{N}_{CO,PG,Ga}$ und CO₂ $\dot{N}_{CO_2,PG,Ga}$, die sich im Produktgas des Vergasers befindet, nach Gl. (3.16) definiert werden. Bei der Bewertung dieser Größe muss allerdings beachtet werden, dass nur der Teil des CO, der über die WGSR in CO₂ umgewandelt wurde, abgeschieden werden kann.

$$E_{CO_2} = \frac{\dot{N}_{CO_2,PG,Ga} + \Lambda_{CO} \dot{N}_{CO,PG,Ga} - \dot{N}_{CO_2,PG,Ka}}{\dot{N}_{CO_2,PG,Ga} + \dot{N}_{CO,PG,Ga}} \quad (3.16)$$

Die Kohlenstoffbilanz des Karbonators lässt sich durch Gleichung (3.17) definieren. χ_{carb} entspricht dabei dem Karbonatanteil des Karbonatorbetts, χ_{calc} dem Karbonatanteil des Regeneratorbetts und \dot{N}_{Ca} dem Stoffmengenstrom an Ca vom Karbonator in den Regenerator bzw. vom Vergaser in den Karbonator.

$$E_{CO_2}(\dot{N}_{CO_2,PG,Ga} + \dot{N}_{CO,PG,Ga}) = \dot{N}_{Ca}(\chi_{carb} - \chi_{calc}) \quad (3.17)$$

Regeneratoreffizienz η_{reg} : Die Regeneratoreffizienz wird nach Gleichung (3.18) definiert und beschreibt den Stoffmengenstrom an $CaCO_3$, der im Regenerator zu CaO kalziniert wird, im Verhältnis zum zugeführten Stoffmengenstrom $CaCO_3$.

$$\eta_{reg} = 1 - \frac{\chi_{calc}}{\chi_{carb}} \quad (3.18)$$

Kaltgaswirkungsgrad η_{KGW} : Ziel eines Vergasungsprozesses ist es, möglichst viel der chemisch gebundenen Energie des eingesetzten Brennstoffs in chemisch gebundene Energie im Produktgas zu überführen. Dies kann mithilfe des Kaltgaswirkungsgrads beschrieben werden, der diese beiden Größen, auf Grundlage des Heizwerts, zueinander in Relation setzt. Dabei muss sowohl der Massenstrom an Brennstoff $\dot{M}_{Br,Ga,waf}$, der dem Vergaser zugeführt wird, als auch der Massenstrom an Brennstoff $\dot{M}_{Br,Re,waf}$, der dem Regenerator zugeführt wird, berücksichtigt werden.

$$\eta_{KGW} = \frac{\dot{V}_{PG} \cdot H_{u,PG}}{(\dot{M}_{Br,Ga,waf} + \dot{M}_{Br,Re,waf}) \cdot H_{u,Br}} \quad (3.19)$$

Bei der Interpretation des Kaltgaswirkungsgrads muss allerdings beachtet werden, dass zum Beispiel Vergasungsprozesse, bei denen ein Produktgas mit hohem Methangehalt erzeugt wird, aufgrund des hohen Heizwerts von Methan, einen hohen Kaltgaswirkungsgrad aufweisen. Prozesse mit hohem Wasserstoffgehalt hingegen haben einen niedrigeren Kaltgaswirkungsgrad.

Wasserstoffausbeute Y_{H_2} : Beschreibt den Volumenstrom an Wasserstoff, der pro Kilogramm eingesetzter Biomasse erzeugt wird. Dabei muss sowohl der Massenstrom an Brennstoff $\dot{M}_{Br,Ga,waf}$, der dem Vergaser zugeführt wird, als auch der Massenstrom an Brennstoff $\dot{M}_{Br,Re,waf}$, der dem Regenerator zugeführt wird, berücksichtigt werden. Ziel des Prozesses ist es, möglichst viel Wasserstoff mit möglichst geringem Brennstoffeinsatz zu erzeugen. Aus diesem Grund stellt die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} eine wichtige Größe zur Bewertung und Optimierung des Vergasungsprozesses dar.

$$Y_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2,PG}}{\dot{M}_{Br,Ga,waf} + \dot{M}_{Br,Re,waf}} \quad (3.20)$$

Wasserstoffwirkungsgrad η_{H_2} : Analog zum Kaltgaswirkungsgrad lässt sich der Wasserstoffwirkungsgrad η_{H_2} auf Grundlage des Heizwerts nach Gleichung (3.21) definieren.

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2,PG} \cdot H_{u,H_2}}{(\dot{M}_{Br,Ga,waf} + \dot{M}_{Br,Re,waf}) \cdot H_{u,Br}} \quad (3.21)$$

Die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} und der Wasserstoffwirkungsgrad η_{H_2} sind dabei proportional zueinander und werden im Rahmen dieser Arbeit zur Bewertung des gesamten Vergasungsprozesses verwendet.

Kapitel 4

Experimentelle Charakterisierung des Vergasungsprozesses

In diesem Teil der Arbeit wird die Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung experimentell charakterisiert. Zu diesem Zweck werden die in Kapitel 3 vorgestellten Prozessparameter variiert und deren Einfluss auf die Ergebnisgrößen bestimmt. Die experimentelle Charakterisierung erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird der Vergaser charakterisiert. Anschließend erfolgt die Charakterisierung des Karbonators. Für die experimentelle Charakterisierung werden zwei verschiedene Wirbelschichtversuchsanlagen in unterschiedlichen Anlagenkonfigurationen verwendet.

4.1 Versuchseinrichtungen und Versuchsdurchführung

Im nachfolgenden Kapitel werden die beiden Wirbelschichtversuchsanlagen, an denen die experimentelle Charakterisierung durchgeführt wird, sowie die für die Versuche eingesetzte Messtechnik vorgestellt. Im letzten Abschnitt erfolgt eine Beschreibung der verschiedenen Konfigurationen, in denen die Wirbelschichtversuchsanlagen verwendet werden.

4.1.1 Stationäre 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage

Abbildung 4.1 zeigt die zweistufige Laborwirbelschichtversuchsanlage. Die Anlage besteht aus einem 1 m hohen Vergaser mit einem Durchmesser von 7 cm und einem 1 m hohen Karbonator, dessen Durchmesser 11,4 cm beträgt. Beide Reaktoren werden als stationäre Wirbelschicht betrieben. Um die Höhe des Vergasers zu verringern, ist das Freeboard getrennt vom Vergaser nach dem ersten Zyklon angebracht. Um eine ausreichende Gasverweilzeit im Freeboard zu garantieren, verfügt das Freeboard über einen erweiterten Durchmesser

von 11,4 cm. Die Brennstoffdosierung besteht aus zwei Schnecken: einer Dosierschnecke mit der der Brennstoffmassenstrom eingestellt werden kann und einer Förderschnecke, die den Brennstoff in den Reaktor befördert. Der Brennstoff wird im unteren Drittel des Reaktors eingebracht. Zur Reinigung des erzeugten Produktgases befinden sich am Karbonatorausgang ein weiterer Zyklon und ein Kerzenfilter. Das Produktgas aus dem Vergaser kann entweder direkt in den Kerzenfilter oder in den Karbonator geleitet werden. Die beiden Reaktoren, das Freeboard, die Zyklone und der Kerzenfilter sowie alle Verbindungsstücke sind elektrisch beheizt. Der Wassermassenstrom wird mithilfe einer Pumpe eingestellt und das Wasser in einem Dampferzeuger verdampft. Anschließend wird der Wasserdampf im Gasvorwärmer auf Prozesstemperatur überhitzt und dann dem Vergaser zugeführt. Alle Betriebsparameter und Messwerte, wie Temperaturen, Drücke und Gaskonzentrationen, werden von Labview erfasst und angezeigt. Drücke und Temperaturen werden an mehreren Stellen entlang der Versuchsanlage gemessen. Die Analyse des erzeugten Produktgases kann sowohl nach dem Freeboard als auch nach dem Kerzenfilter erfolgen.

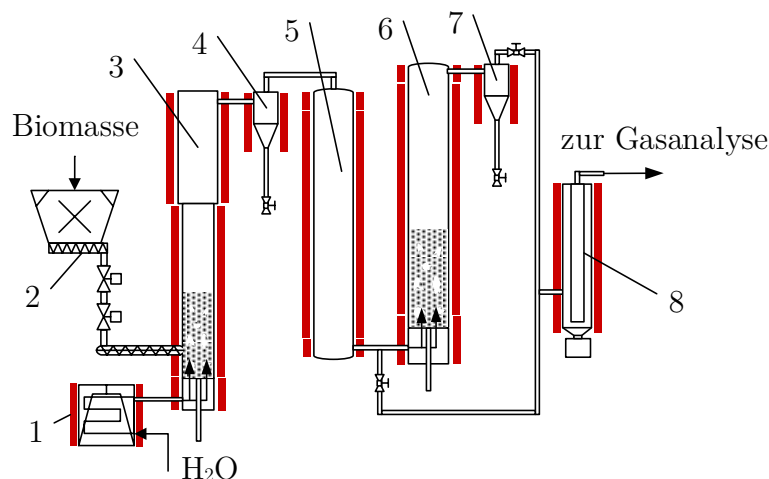


Abbildung 4.1: 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage: (1) Gasvorwärmer, (2) Brennstoffdosierung, (3) BFB-Vergaser, (4) Zyklon, (5) Freeboard, (6) BFB-Karbonator, (7) Zyklon, (8) Kerzenfilter

4.1.2 Dual zirkulierende 20 kW_{th}-Wirbelschichtversuchsanlage

Die dual zirkulierende Wirbelschichtversuchsanlage (Dual fluidized bed, DFB) besteht aus einer 3 m hohen stationären Wirbelschicht (BFB-Reaktor) mit einem Durchmesser von 15 cm und einer 12,4 m hohen zirkulierenden Wirbelschicht (CFB-Reaktor) mit einem

Durchmesser von 7,1 cm. Die Anlage ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die beiden Reaktoren sind feststoffseitig miteinander gekoppelt. Der Feststoffmassenstrom vom CFB in den BFB-Reaktor kann mithilfe eines Spießventils eingestellt werden, das sich im oberen Siphon befindet. Über einen Überlauf gelangt der Feststoff vom BFB-Reaktor in den unteren Siphon und von dort in den CFB-Reaktor. Die gesamte Versuchsanlage ist elektrisch beheizt. Wasserdampf wird in einem Dampferzeuger erzeugt. Beide Reaktoren können wahlweise mit Wasserdampf, Stickstoff oder Luft fluidisiert werden. Bevor die Gase in die Reaktoren gelangen, werden sie in einem Luftvorwärmer auf Prozesstemperatur gebracht und dann durch den Düsenboden in die Reaktoren geleitet. Die beiden Siphone werden mit Stickstoff fluidisiert. Alle Stickstoff- und Luftströme werden mit MFCs eingestellt. Der Versuchsanlage ist eine Gasmischstation vorgeschaltet. Mithilfe von MFCs kann ein Gasgemisch aus H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 mit der gewünschten Zusammensetzung erzeugt und dann wahlweise in die stationäre oder zirkulierende Wirbelschicht geleitet werden.

4.1.3 Eingesetzte Mess- und Analysetechnik

In den nachfolgenden Abschnitten wird die an beiden Versuchsanlagen eingesetzte Mess- und Analysetechnik beschrieben.

Messung der nicht kondensierbaren Gaskomponenten und des Wasserdampfgehalts y_i : Die nicht kondensierbaren Gaskomponenten H_2 , CO , CO_2 , CH_4 werden kontinuierlich mit einem Rosemount NGA 2000 und einem ABB Advance Optima 2020 gemessen. Nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe (C1 bis C6) im Produktgas werden diskontinuierlich (alle 2 Minuten) mit einem Mikro Gaschromatographen (Varian CP-4900 Micro GC) erfasst. Der Wasserdampfgehalt im Produktgas wird mit einem Batec HYGROPHIL[®] H 4230 bestimmt.

Bestimmung des Produktgasvolumenstroms \dot{V}_{PG} : Der Volumenstrom an Produktgas \dot{V}_{Gas} , der den Vergaser bzw. den Karbonator verlässt, wird mithilfe einer Stickstoffverdünnung gemessen. Dazu wird, nach Verlassen des Reaktors, über einen MFC eine definierte Menge an Stickstoff in den Produktgasvolumenstrom eingebracht. Anhand der Konzentrationsänderung der Gaskomponenten durch diese Stickstoffverdünnung kann der Produktgasvolumenstrom \dot{V}_{Gas} bestimmt werden.

Messung der Teerkomponenten und Teerkonzentration c_{Teer} : Aufbau, Messung und Analyse der nasschemischen Teermessung erfolgte nach DIN CEN/TS 15439 [23]. Die genommenen Proben werden sowohl gravimetrisch als auch mit einem Gaschromatograph

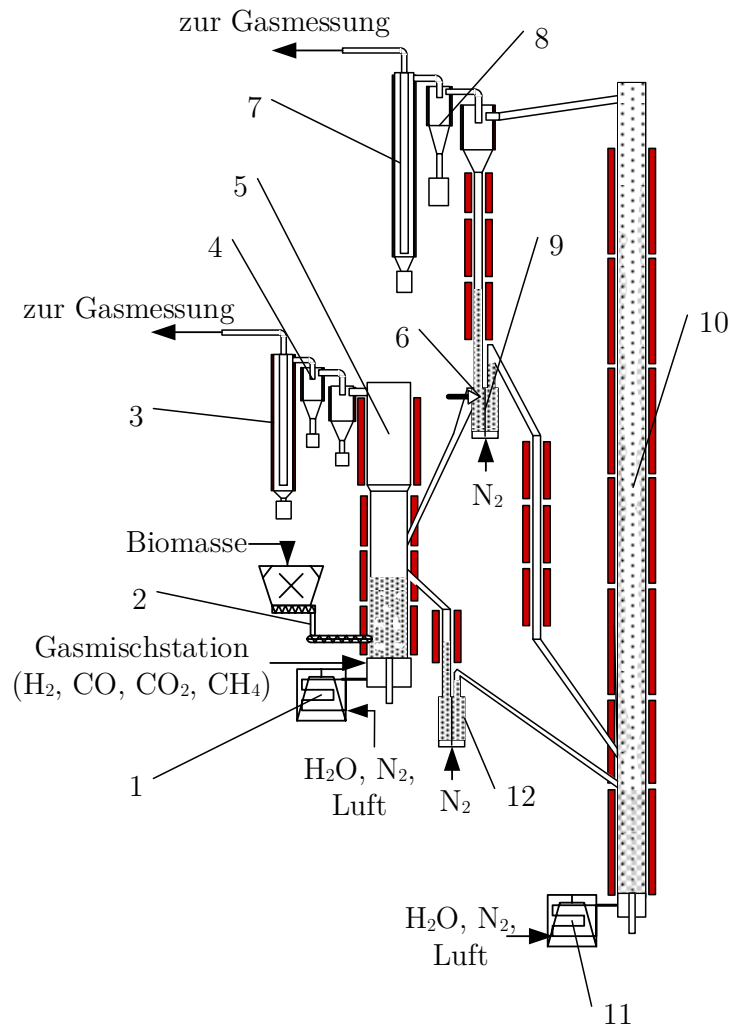


Abbildung 4.2: 20 kW_{th}-DFB-Wirbelschichtversuchsanlage: (1) Gasvorwärmer, (2) Brennstoffdosierung, (3) Kerzenfilter, (4) Zyklon, (5) BFB-Reaktor, (6) Spießventil, (7) Kerzenfilter, (8) Zyklon, (9) oberer Siphon, (10) CFB-Reaktor, (11) Gasvorwärmer, (12) unterer Siphon

mit Massenspektrograph Detektor (GC-MS) analysiert. Niedrig siedende Teerbestandteile werden mit der GC-MS-Analyse detektiert, während sich schwere, langkettige Teerbestandteile mit hohem Siedepunkt mit der gravimetrischen Analyse erfassen lassen. Wie in [109] veranschaulicht, überlagern sich die Werte dieser beiden Analysen teilweise. Im Folgenden wird daher wie in DIN CEN/TS 15439 [23] empfohlen, sowohl die Teerkonzentration c_{GC-MS} der GC-MS-Analyse als auch die Teerkonzentration der gravimetrischen Analyse c_{grav} angegeben.

Messung des zirkulierenden Feststoffmassenstroms \dot{M}_{Ca} : Die Menge an Feststoff, der zwischen den beiden Reaktoren zirkuliert, wird mit einer optischen Messung bestimmt. Dazu wird eine Stellklappe im Verbindungsrohr zwischen Spießventil und stationärer Wir-

belschicht geschlossen und die Zeit gestoppt, die der Feststoff benötigt, um ein bestimmtes Volumen zu füllen. Mithilfe der Schüttdichte, die anhand der Feststoffproben bestimmt wird, kann so der zirkulierende Feststoffmassenstrom berechnet werden.

Bestimmung des Kohlenstoffumsatzes Λ_C : Zur Bestimmung des Kohlenstoffumsatzes Λ_C im Vergaser wird der Kohlenstoffanteil in den Feststoffproben aus beiden Siphons bestimmt. Zusätzlich wird der Kohlenstoffanteil des im Zyklon und Kerzenfilter ausgetragenen Bettmaterials bestimmt. Zusammen mit dem Kohlenstoffanteil, der sich im Produktgas befindet, kann so die Kohlenstoffbilanz geschlossen werden.

Bestimmung des Materialverlusts durch Abrieb x_{ab} und der Partikelgrößenverteilung PSD: Um den Abrieb des Kalksteins zu bestimmen, wird der Massenverlust an Bettmaterial über die Zyklone und Kerzenfilter bestimmt. Dazu wird das Material in Behältern unterhalb der Zyklone aufgefangen und nach dem Entleeren gewogen. Bezieht man die Menge an Bettmaterial, die dem Reaktorsystem verloren geht, auf die Gesamtmenge an Bettmaterial im System und teilt diese durch die Betriebsstunden, so lässt sich der Verlust durch Abrieb x_{ab} pro Betriebsstunde bestimmen. Die Partikelgrößenverteilung im Reaktorsystem wird anhand der Feststoffproben mit einem Malvern Mastersizer 3000 bestimmt.

Messung des Karbonatanteils $\chi_{carb/calc}$ und der CO_2 -Aufnahmekapazität χ_{max} : Der Karbonatanteil $\chi_{carb/calc}$ der Feststoffproben wird mit einer TGA 701 von LECO[®] im IFK Labor analysiert. Die maximale Sorbenskapazität χ_{max} wird in einer an der Universität Stuttgart mitentwickelten TGA von Linseis[®] für eine CO_2 -Eingangskonzentration y_{CO_2} von 13 Vol.-% in N_2 bestimmt. Die Karbonatisierungstemperatur während dieser Analyse beträgt 640 °C.

4.1.4 Konfigurationen der Versuchsanlage

Im Rahmen dieser Arbeit werden die verschiedenen Teilprozesse des Vergasungsprozesses an den beiden Wirbelschichtversuchsanlagen in fünf verschiedenen Konfigurationen untersucht. In Abbildung 4.3 sind die Konfigurationen (1) bis (5) dargestellt. Versuche der Konfiguration (1) und (3) finden an der 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage statt. Die erste stationäre Wirbelschicht wird für alle Versuche als Vergaser verwendet. Die zweite stationäre Wirbelschicht wird als Karbonator verwendet und ist in Konfiguration (3) mit dem Vergaser in Reihe geschaltet. Alle Experimente an der 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage werden im Semi-Batch-Modus durchgeführt. Das bedeutet, dass die Biomasse

kontinuierlich über die Brennstoffdosierung dem Vergasungsreaktor zugeführt wird, während die beiden Reaktoren nur einmal zu Beginn des Versuchs mit Bettmaterial befüllt werden.

Versuche der Konfiguration (2), (4) und (5) finden an der 20 kW_{th}-DFB-Wirbelschichtversuchsanlage statt. Versuche der Konfiguration (2) dienen der experimentellen Charakterisierung des Vergasers, Konfiguration (4) und (5) der experimentellen Charakterisierung des Karbonators. Diese Versuche werden im kontinuierlichen DFB-Betrieb durchgeführt. Das bedeutet, dass das Bettmaterial aus dem Vergaser bzw. Karbonator kontinuierlich in den Regenerator transportiert wird. Dort wird das Bettmaterial regeneriert, bzw. der Koks verbrannt, bevor es wieder zurück in den Vergaser bzw. Karbonator gelangt.

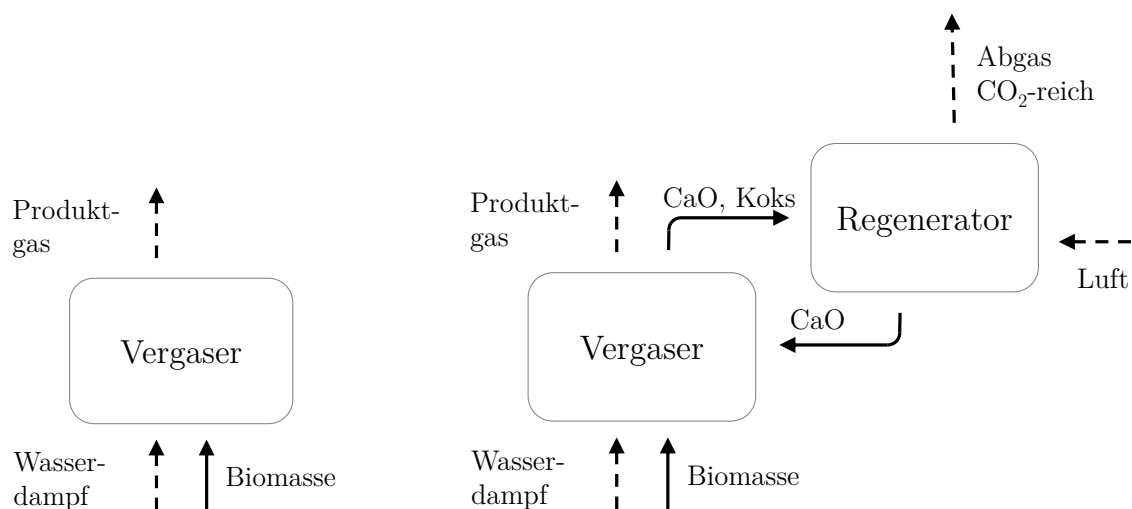
Die beiden Versuchsanlagen bieten dabei unterschiedliche Rahmenbedingungen und Möglichkeiten zur experimentellen Charakterisierung des Prozesses: Die 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage mit zwei in Reihe geschalteten stationären Wirbelschichtreaktoren zeichnet sich durch die folgenden Punkte aus:

- Lange Feststoffverweilzeiten
- Semi-Batch-Versuche, keine Sorbensregeneration, kurze Versuchsdauer
- Quasistationäre Betriebspunkte
- Verwendung von realem Produktgas aus der Vergasung für die Fluidisierung des Karbonators

Die 20 kW_{th} dual zirkulierende Wirbelschichtversuchsanlage mit einer stationären und einer zirkulierenden Wirbelschicht bietet folgende Rahmenbedingungen:

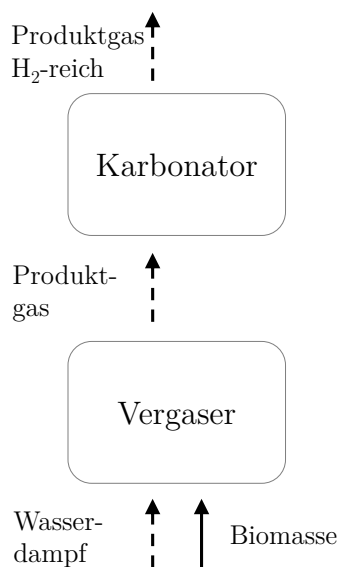
- Realistische Feststoffverweilzeiten
- Kontinuierliche Versuche mit Sorbensregeneration
- Stationäre Betriebspunkte
- Verwendung von synthetischem Vergasungsgas für die Fluidisierung des Karbonators

Tabelle 4.1 zeigt die Zusammensetzung der verwendeten Kalksteine KS 1 und KS 2. Kalkstein KS 1 wurde für die Versuche an der 20 kW_{th}-DFB-Wirbelschichtversuchsanlage (Konfig. (2), (4) und (5)) verwendet, KS 2 für Versuche an der 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage (Konfig. (1) und (3)). Vor jedem Versuch wurde der verwendete Kalkstein bei einer Temperatur von ca. 900 °C vollständig kalziniert. Für alle Versuche wurden Holzpellets als Brennstoff verwendet. In Tabelle 4.2 ist die Zusammensetzung der verwendet

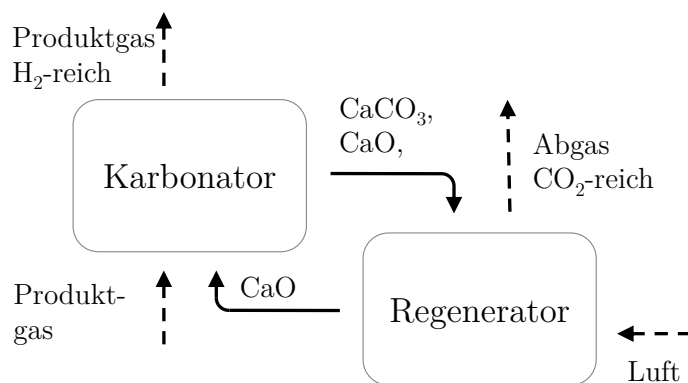


(a) **Konfig. 1:** 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage, BFB-Vergaser

(b) **Konfig. 2:** 20 kW_{th}-Wirbelschichtversuchsanlage, BFB-Vergaser, CFB-Regenerator



(c) **Konfig. 3:** 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage, BFB-Vergasung, BFB-Karbonator



(d) **Konfig. 4:** 20 kW_{th}-Wirbelschichtversuchsanlage, BFB-Karbonator, CFB-Regenerator und **Konfig. 5:** CFB-Karbonator, BFB-Regenerator

Abbildung 4.3: Konfigurationen der Versuchsanlagen für die experimentelle Charakterisierung

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der verwendeten Kalksteine KS 1 und KS 2

	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	CO ₂
	Mas.-%							
KS 1	51,78	4,55	0,47	0,37	0,23	0,02	0,02	42,6
KS 2	53,64	3,51	0,51	0,50	0,18	0,02	0,02	41,62

Holzpellets aufgeführt. Holzpellets 1 wurden an der 20 kW_{th}-DFB-Wirbelschichtversuchsanlage (Konfig. 2). Holzpellets 2 an der 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage (Konfig. 1 und 3) verwendet.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der verwendeten Holzpellets 1 und 2

	C	H	O	N	S	Asche	H ₂ O
	Mas.-% _{waf}					Mas.-% _{wf}	Mas.-% _{i.r.}
Holzpellets 1	50,43	7,74	41,83	n.b.	n.b.	0,46	4,69
Holzpellets 2	49,30	6,55	43,43	n.b.	n.b.	0,72	5,42

4.2 Experimentelle Charakterisierung des Vergasers

Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluss der wichtigsten Prozessparameter auf die Wasserdampfvergasung mit CaO als Bettmaterial untersucht. In der Literatur existieren zahlreiche experimentelle Untersuchungen verschiedener Prozessparameter der Wasserdampfvergasung mit unterschiedlichen Bettmaterialien, siehe zum Beispiel [96, 100, 101, 110, 111]. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung des Vergasers aufgeführt und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen, um so die Grundlage für die Charakterisierung des Karbonators zu schaffen. In Tabelle 4.3 sind die zur Charakterisierung des Vergasers durchgeführten Versuchsreihen und deren wichtigste Prozessparameter dargestellt. Der in der jeweiligen Versuchsreihe variierte Prozessparameter ist fett hervorgehoben. Eine wichtige Anforderung an den Vergaser ist, die Teerkonzentration im Produktgas gering zu halten. Aus diesem Grund stellt die Teeruntersuchung, in der die Auswirkungen verschiedener Prozessparameter auf die Teerkonzentration und die entstehenden Teerbestandteile bestimmt werden, einen wichtigen Teil dieses Kapitels dar. Die Ergebnisse aller Versuchspunkte sind im Anhang A.1 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Versuchsreihen der experimentellen Charakterisierung des Vergasers

Versuchsreihe	Anlagenkonfig.	ϑ_{Ga} °C	ξ_{SC} -	ψ_{WHSV} h ⁻¹	t_{Vs} s
V1	2	800–850	1,4; 1,1	0,9–1,1	180
V2	1	850	0,8–2,0	1,0–1,9	-
V3	2	800; 850	0,8–1,4	0,9–1,1	180
V4	2	800	1,4	1,0	80–300

Versuchsdurchführung an der 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage (Anlagenkonfiguration 1, Versuchsreihe V2): Zu Beginn jedes Versuchs wird die Versuchsanlage auf die gewünschte Temperatur gebracht und das Bettmaterial eingefüllt. Die Temperatur im Vergaser wird mit der elektrischen Heizung auf den gewünschten Wert eingestellt. Nachdem die Brennstoffdosierung gestartet wird, benötigt der Vergaser einige Zeit, um einen stabilen Zustand zu erreichen, damit der erzeugte Produktgasvolumenstrom \dot{V}_{PG} und die Gaskonzentrationen y_i konstant bleiben. Da die Untersuchungen des Vergasers als Grundlage für die Untersuchung des Karbonators dienen, wird ξ_{SC} in Versuchsreihe V2 auf die gleiche Weise variiert wie in Versuchsreihe K6. Mit dem Ziel, die Fluidisierungsgeschwindigkeit u_0 und die Gasverweilzeit im Karbonatorbett relativ konstant zu halten, wird das Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} für $\xi_{SC} > 1,2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{C}}$ variiert, indem die Wasserdampfmenge \dot{M}_{WD} erhöht wird. Für $\xi_{SC} < 1,2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{C}}$ wird der Brennstoffmassenstrom \dot{M}_{Br} reduziert.

Versuchsdurchführung an der 20 kW_{th}-Wirbelschichtversuchsanlage (Anlagenkonfiguration 2, Versuchsreihe V1, V3 und V4): Alle Ergebnisse der 20 kW_{th}-DFB-Wirbelschichtversuchsanlage stammen von stabilen Betriebspunkten, die zwischen 15 Minuten und einer Stunde dauern. Während dieser Zeit sind alle Temperaturen, Drücke und Gaskonzentrationen sowie alle zugeführten Massenströme und die Feststoffzirkulationsrate konstant. Das Gesamtinventar der Versuchsanlage (TSI) wird für alle Versuche konstant gehalten und beträgt 20 kg CaO. Während der Versuche wird kein kontinuierlicher Massenstrom an frischem Kalkstein zugegeben. Es muss allerdings von Zeit zu Zeit frischer, kalzinierter Kalkstein in den Reaktor gegeben werden, um Materialverluste durch Abrieb und Probennahme zu kompensieren. Die Massenverteilung innerhalb der Versuchsanlage wird anhand des Druckprofils bestimmt. Während jedes stationären Versuchspunkts werden Proben sowohl aus dem unteren als auch aus dem oberen Siphon entnommen. Die Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} lässt sich durch die elektrische Beheizung unabhängig von der

Menge an zirkulierendem Bettmaterial $\dot{M}_{CaO,ReGa}$ einstellen. Das Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} wird durch den Brennstoffmassenstrom $\dot{M}_{Br,Ga}$ eingestellt. Die Menge an Wasserdampf und damit die Fluidisierungsgeschwindigkeit u_0 am Eintritt des Vergasers wird konstant gehalten. Da die Bettmasse $M_{Bett,Ga}$ im Vergaser aufgrund des Überlaufs für alle Versuchspunkte annähernd konstant bleibt, ändert sich für eine Variation des ξ_{SC} auch die Raumgeschwindigkeit ψ_{WHSV} . Die Feststoffverweilzeit $t_{V_s,Ga}$ im Vergaser wird über die Menge an zirkulierendem Bettmaterial $\dot{M}_{CaO,ReGa}$ verändert.

4.2.1 Einfluss der Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga}

Der Einfluss der Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} wurde in Versuchsreihe V1 an der 20 kW_{th}-DFB- Wirbelschichtversuchsanlage untersucht. Die Temperatur im Vergaser wird über die Leistung der elektrischen Heizung eingestellt. Die mittlere Feststoffverweilzeit t_{V_s} wurde während dieser Versuche konstant auf ca. 180 s gehalten. Die Vergasungstemperatur ϑ_{Ga} wurde im Rahmen dieser Arbeit in einem relativ engen Bereich zwischen 800 °C bis 850 °C untersucht. Vergasungstemperaturen unter 800 °C sind aus den in Kapitel 3.2 genannten Gründen nicht wünschenswert. Temperaturen über 850 °C konnten aufgrund der beschränkten Leistung der elektrischen Heizung nicht erreicht werden. Wie aus Abbildung 4.4 hervorgeht, hat ϑ_{Ga} nur einen sehr geringen Einfluss auf die trockene Produktgaszusammensetzung y_i . Wird die Temperatur von 801 °C auf 853 °C erhöht, steigt die CO-Konzentration wie in der Literatur berichtet [101, 111] leicht an, und die CO₂-Konzentration sinkt leicht ab. Die Wasserstoffkonzentration sowie die Methan- und C_xH_y-Konzentration ändern sich in diesem Temperaturbereich kaum. Der Kohlenstoffumsatz Λ_C im Vergaser steigt mit zunehmender Temperatur von 70 % bei 801 °C auf 84 % bei 853 °C. Dadurch steigt auch die Produktgasausbeute Y_{Gas} (siehe Abbildung 4.5).

Abbildung 4.5 zeigt die Ausbeute der Summe aller gravimetrischen und GC-MS-Teere für eine Vergasungstemperatur ϑ_{Verg} von 801 °C und 853 °C. Mit zunehmender Vergasungstemperatur ϑ_{Verg} nimmt die Ausbeute an GC-MS und gravimetrischen Teerkomponenten ab. Diese Abnahme der Teerausbeute mit steigender Vergasungstemperatur wurde bereits von zahlreichen Autoren für verschiedene Vergasungsverfahren, Brennstoffe und Bettmaterialien beobachtet [58, 100, 101, 111–113]. In Abbildung 4.6 sind neben der Konzentration der Summe aller gravimetrischen und GC-MS-Teere die einzelnen im Rahmen der GC-MS-Analyse identifizierten Teerkomponenten dargestellt. Benzol und Naphthalin sind unter diesen Komponenten am stärksten vertreten. Bei einer Vergasungstemperatur von 801 °C ist die Konzentration an Toluol ebenfalls relativ hoch. Bei einer Temperaturerhöhung auf 853 °C wird diese aber stark reduziert. Sauerstoffhaltiger Teer wie Phenol verschwindet bei

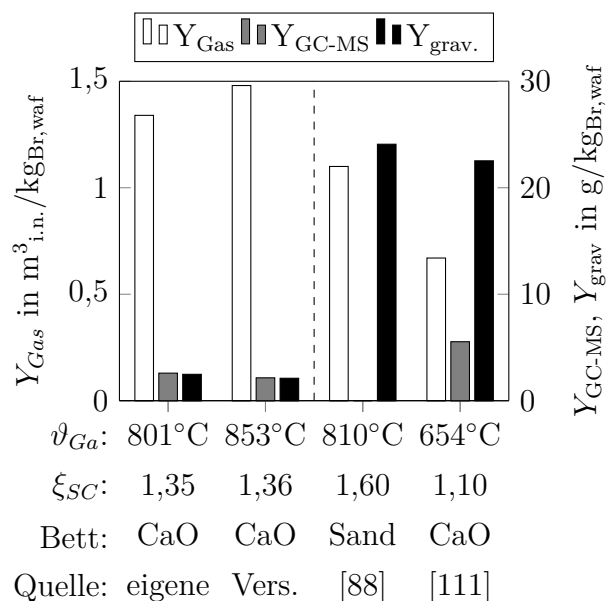
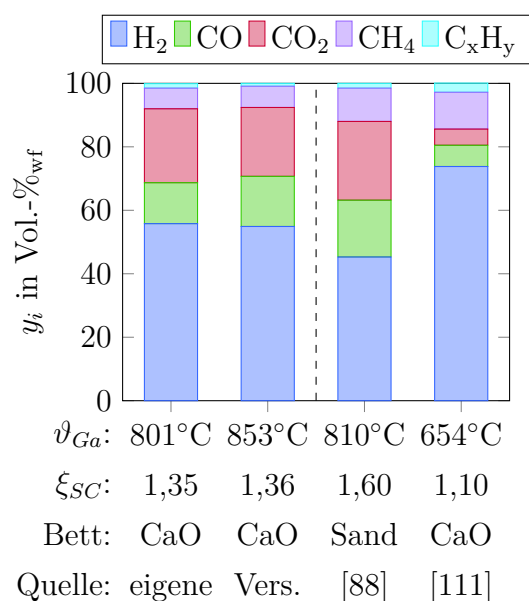


Abbildung 4.4: Gaszusammensetzung y_i für verschiedene ϑ_{Ga} und Vergleichswerte aus der Literatur (Sandbett [88], SER [111])

Abbildung 4.5: Produktgas Y_{Gas} und Teerausbeute für verschiedene ϑ_{Ga} und Vergleichswerte aus der Literatur (Sandbett [88], SER [111])

einer Temperatur von 853 °C gänzlich. Die Konzentration von Tertiärteeren wie Naphthalin und Benzol nimmt dagegen mit steigender Temperatur zu. Auch diese Beobachtung stimmt gut mit der Literatur überein [100, 112–114].

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.4 und 4.5 auch Ergebnisse einer SER-Vergasung dargestellt. Bei einer Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} von 654 °C ist die Methankonzentration und die Konzentration an nichtkondensierbaren Kohlenwasserstoffen (C_xH_y) deutlich höher. Die Produktgasausbeute Y_{Gas} im Vergaser beträgt ungefähr die Hälfte der Produktgasausbeute bei $\vartheta_{Ga}=853$ °C. Gründe dafür sind der mit zunehmender Temperatur schneller ablaufende Pyrolyseschritt, die Zunahme der Gasproduktion durch die endotherme Koksvergasung sowie die Zersetzung höherer Kohlenwasserstoffe und Teere [96]. Im Vergleich zur SER-Vergasung (siehe Abbildung 4.5) ist die GC-MS-Teerausbeute bei 853 °C um 61 % und gravimetrische Teerausbeute um 91 % geringer.

4.2.2 Einfluss des Kalziumoxidbetts

Vergleicht man die Ergebnisse der DFB-Wasserdampfvergasung mit Ergebnissen einer Wasserdampfvergasung mit inertem Sandbett, wird der Einfluss des CaO-Betts deutlich. Zur besseren Vergleichbarkeit, vor allem der Teerkonzentrationen, wird für diesen Vergleich auf Ergebnisse, die an der gleichen Versuchsanlage gewonnen wurden, zurückgegriffen [88]. Wie

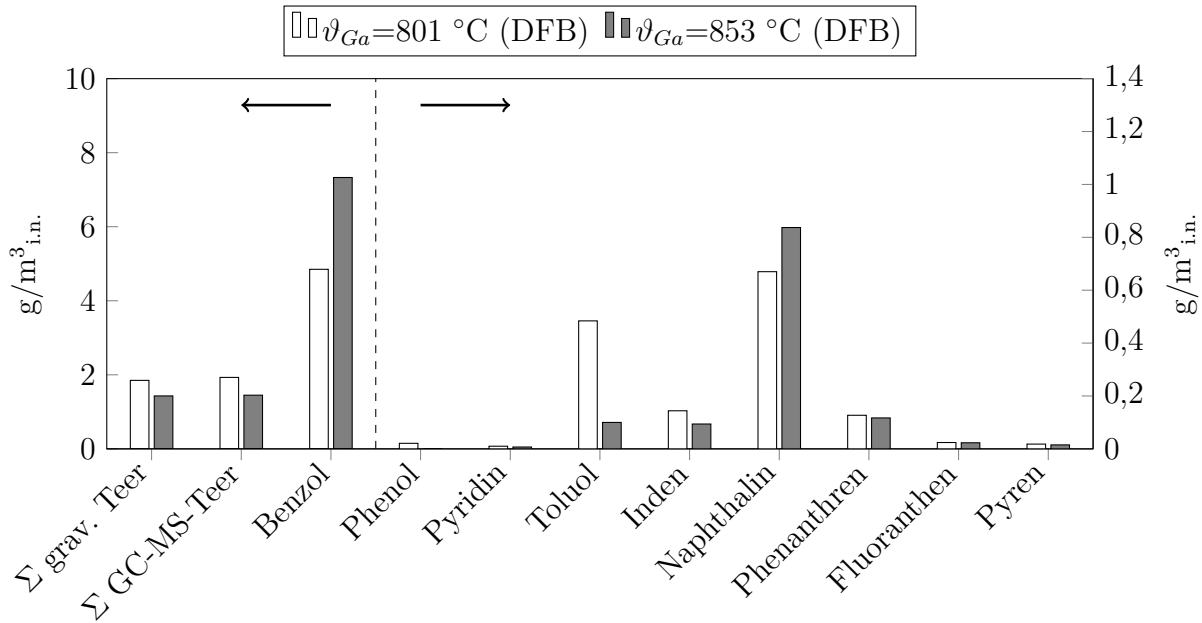


Abbildung 4.6: Teerkonzentration in $\text{g}/\text{m}^3_{\text{i.n.}}$ für verschiedene Temperaturen im Vergaser ϑ_{Ga} (V1)

aus Abbildung 4.4 hervorgeht, liegt die Wasserstoffkonzentration y_{H_2} einer Wasserdampfvergasung mit CaO-Bett zwischen 54,6 und 55,8 Vol.-%_{wf}. Die Wasserstoffkonzentration bei einer Vergasung mit Sandbett liegt mit 45,3 Vol.-%_{wf} deutlich niedriger. Während die CO- und CO₂-Konzentrationen in einem ähnlichen Bereich liegen, ist die Methankonzentration y_{CH_4} ca. 4 Vol.-% höher. Die Produktgasausbeute ist im Vergleich zum Sandbett ebenfalls höher (siehe Abbildung 4.5). Der Grund dafür ist, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, die katalytische Wirkung des CaO-Betts auf die WGSR und die Methanreformierung. Zusätzlich vermindert die Anwesenheit von CaO die Teerkonzentration. Vergleicht man die gemessenen gravimetrischen Teerausbeuten mit denen einer Wasserdampfvergasung unter ähnlichen Vergasungsbedingungen in einem inerten Sandbett (Abbildung 4.5) sieht man, dass durch das CaO-Bett die gravimetrische Teerausbeute um 91 % gesenkt wird. Eine GC-MS Analyse der Teerproben im Sandbett liegt nicht vor.

4.2.3 Einfluss des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC}

Der Einfluss des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC} wurde an beiden Wirbelschichtversuchsanlagen (Versuchsreihe V2 und V3) untersucht. Die Ergebnisse von Versuchsreihe V2 wurden bereits in [14] veröffentlicht. Wie aus Abbildung 4.7 und 4.8 hervorgeht, stimmen die Ergebnisse beider Versuchsanlagen gut überein und bestätigen die in [65, 100–102] beschriebenen Trends. Mit steigendem ξ_{SC} nehmen die Wasserstoffkonzentration

y_{H_2} und die CO_2 -Konzentration y_{CO_2} zu, während die CO -Konzentration y_{CO} abnimmt. Die Begründung für diesen Trend ist der mit steigendem ξ_{SC} steigende Wasserdampfpartialdruck. Dadurch wird das Gleichgewicht der WGSR hin zur Produktseite verschoben. In Abbildung 4.8 ist die Produktgasausbeute Y_{Gas} und der Wasserumsatz Λ_{H_2O} für die Variation von ξ_{SC} dargestellt. Die Produktgasausbeute Y_{Gas} steigt mit zunehmendem ξ_{SC} . Der maßgebliche Grund dafür ist, dass mit zunehmendem ξ_{SC} eine größere Menge an Wasser im Vergaser umgesetzt wird. Bei sehr kleinen ξ_{SC} ist zudem der Kohlenstoffumsatz Λ_C im Vergaser etwas geringer. Der Wasserumsatz Λ_{H_2O} , bezogen auf die zugegebene Menge an Wasser, sinkt laut Literatur [103] mit steigendem ξ_{SC} . Die experimentell bestimmten Wasserumsätze Λ_{H_2O} streuen stark, bestätigen aber dennoch diesen Trend. Grund dafür könnten kleine Abweichungen bei der Bestimmung der Wasserdampfkonzentration y_{H_2O} im Produktgas sein. Diese wirken sich stark auf den errechneten Wasserumsatz Λ_{H_2O} aus.

In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse der Teeruntersuchung aus Versuchsreihe V3 darge-

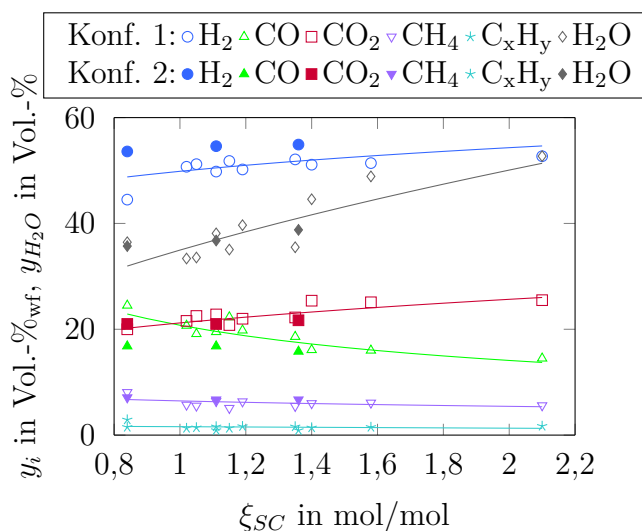


Abbildung 4.7: Gaszusammensetzung y_i für verschiedene ξ_{SC} (V2 und V3)

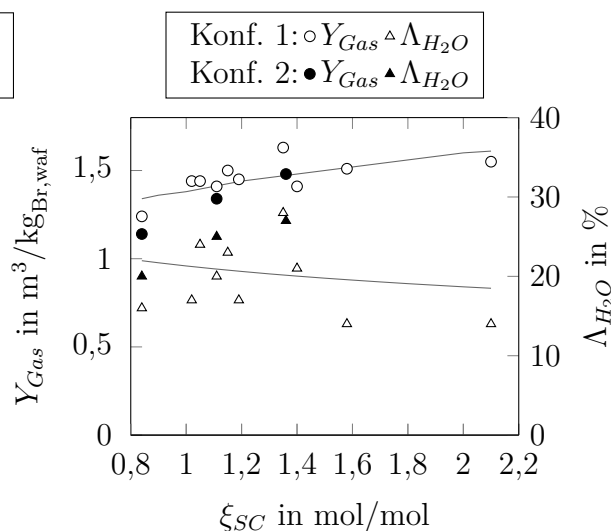


Abbildung 4.8: Produktgasausbeute Y_{Gas} und Wasserumsatz Λ_{H_2O} für verschiedene ξ_{SC} (V2 und V3)

stellt. Die niedrigste gravimetrische und GC-MS-Teerkonzentration wurde für das höchste ξ_{SC} gemessen. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit der in der Literatur beschriebenen Vermutung, dass sich ein hoher Wasserdampfgehalt im Produktgas positiv auf die Teerreformierung auswirkt [113, 115]. Im Gegensatz zu einer Erhöhung der Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} nimmt, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, die Konzentration aller Teerkomponenten, mit Ausnahme von Benzol, mit steigendem ξ_{SC} ab. Durch eine Erhöhung von ξ_{SC} von 0,8 auf 1,4 mol H_2O /mol C kann bei einer Wasserdampfvergasung mit CaO-Bett die Konzentration

an GC-MS-Teeren um 48 % und an gravimetrischen Teeren um 42 % gesenkt werden. Wie aus Tabelle 4.2 hervorgeht, steigt mit zunehmendem ξ_{SC} die Raumgeschwindigkeit ψ_{WHSV} an. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, ist davon auszugehen, dass der Einfluss von ψ_{WHSV} eine untergeordnete Rolle spielt. Eine Erhöhung von ψ_{WHSV} könnte sich aber ebenfalls positiv auf die Teerkonzentration auswirken.

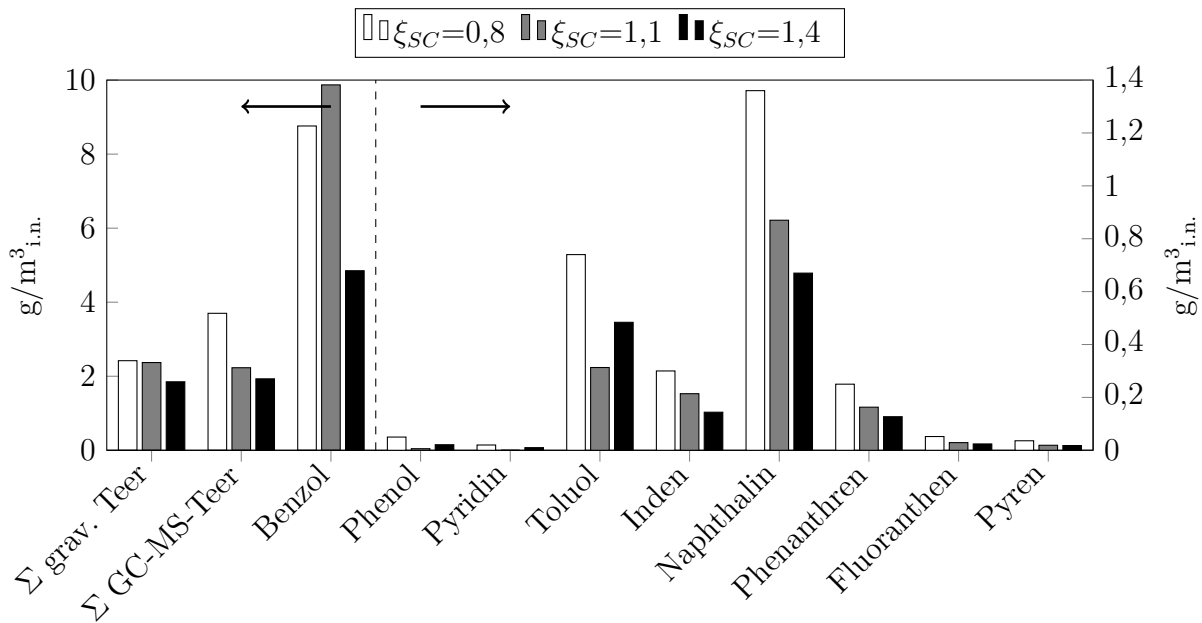


Abbildung 4.9: Teerkonzentration in $\text{g}/\text{m}^3_{\text{i.n.}}$ für verschiedene ξ_{SC} bei einer Vergasungstemperatur ϑ_{Ga} von $800\text{ }^\circ\text{C}$ (V3)

4.2.4 Einfluss der Feststoffverweilzeit t_{Vs}

Ein in der Literatur experimentell weniger oft untersuchter Prozessparameter ist die Feststoffverweilzeit im Vergasungsreaktor t_{Vs} . Durch Variation des zirkulierenden Feststoffmassenstroms wurde die Feststoffverweilzeit im Vergaser t_{Vs} zwischen 84 s und 294 s variiert. Für jeden Versuchspunkt wurden Feststoffproben aus den beiden Siphons entnommen und der Kohlenstoffanteil γ_C dieser Feststoffprobe bestimmt. Die trockene Produktgaszusammensetzung blieb während der Variation der Feststoffverweilzeit t_{Vs} konstant. In Abbildung 4.10 ist der Kohlenstoffumsatz Λ_C im Vergaser dargestellt. Mit steigender Feststoffverweilzeit t_{Vs} nimmt der Kohlenstoffumsatz Λ_C zu. Neben Kohlenstoff kann der Koks auch andere Komponenten, zum Beispiel Wasserstoff, enthalten. Da die Feststoffproben größtenteils aus CaO bestehen und der Massenanteil an Koks relativ gering ist, ist es nicht möglich, den Wasserstoffanteil in den genommenen Proben direkt zu bestimmen. Für den Versuchspunkt

bei einer Feststoffverweilzeit von 204 s wurden aus jedem Siphon 5 Feststoffproben entnommen. Durch vorsichtiges Sieben wurden größere Kokspartikel vom Rest der Feststoffprobe abgetrennt und separat im Labor analysiert. Diese Analyse ergab, dass der mittlere Massenanteil an Kohlenstoff $\gamma_{K,C}$ der Kokspartikel $96,1 \pm 0,4$ Mas.-% und der Massenanteil an Wasserstoff $\gamma_{K,H}$ $4 \pm 0,4$ Mas.-% beträgt. Andere Komponenten konnten in den untersuchten Partikeln nicht nachgewiesen werden.

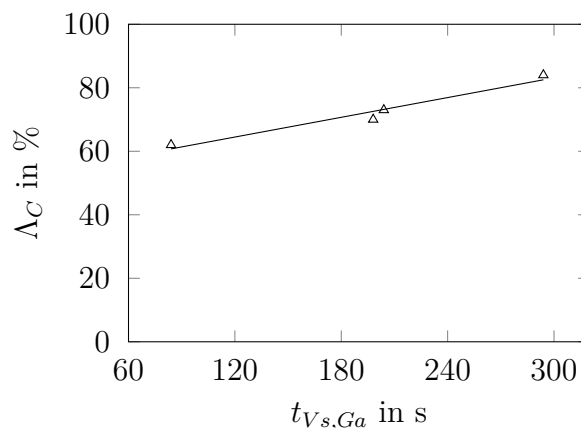


Abbildung 4.10: Kohlenstoffumsatz Λ_C bei verschiedenen Feststoffverweilzeiten $t_{V_s, Ga}$ (V4)

4.3 Experimentelle Charakterisierung des Karbonators

Aufbauend auf den Ergebnissen der experimentellen Charakterisierung des Vergasers wird in diesem Kapitel der Karbonator mittels einer Parametervariation charakterisiert. Eine Übersicht über die zu diesem Zweck durchgeführten Versuchsreihen ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Die fett hervorgehobenen Parameter wurden innerhalb der jeweiligen Versuchsreihe variiert.

Neben den in Kapitel 3.2 erläuterten Prozessparametern des Karbonators hat auch die Produktgaszusammensetzung, und damit die Prozessparameter des Vergasers, einen Einfluss auf die Ergebnisgrößen des Karbonators. Wie aus den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels hervorgeht hat das Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} den größten Einfluss auf die im Vergaser erzeugte Produktgaszusammensetzung. Aus diesem Grund wurde im Rahmen von Versuchsreihe K6 ξ_{SC} variiert und der Einfluss auf die Ergebnisgrößen des Karbonators bestimmt. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, haben das verwendete Vergasungsmittel und Bettmaterial ebenfalls einen Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung des

Tabelle 4.4: Versuchsreihen der experimentellen Charakterisierung des Karbonators

Versuchsreihe	Anlagenkonfig.	ϑ_{Ga} °C	ξ_{SC} -	ϑ_{Ka} °C	ξ_{LR} -	τ_{st} h
K1	3	850	1,1	600–700	-	-
K2	4		SPG ¹	600–700	7	0,7
K3	4		SPG	600; 640; 700	2–12	0,7
K4	4		SPG	640	2-12	0,4–1,0
K5	5		SPG	640	1,5–3,5	0,3
K6	3	850	0,8–2,0	650; 700	-	-
K7	4		PG A–D ²	640	8	1,0

¹ Standard-Produktgaszusammensetzung (siehe Tabelle 4.5)

² Produktgaszusammensetzung A–D (siehe Tabelle 4.5)

Vergasers. Für Versuchsreihe K7 wurden verschiedene Wirbelschicht-Biomassevergasungsverfahren aus der Literatur gewählt und Gas mit deren Produktgaszusammensetzung (siehe Tabelle 4.5) zur Fluidisierung des Karbonators verwendet. Mithilfe dieser Versuche ist es möglich, die Ergebnisse der nachgeschalteten CO₂-Abscheidung mit CaO konventionellen, in Kapitel 2.5.5 vorgestellten, Gasaufbereitungsrouten gegenüberzustellen.

Versuchsdurchführung an der 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage (Anlagenkonfiguration 3, Versuchsreihe K1 und K6): Versuche an der 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage wurden im Semi-Batch-Betrieb durchgeführt. Das bedeutet, dass keine Kalzinierung des Bettmaterials während der Versuche erfolgt und der Karbonatanteil χ_{carb} des Karbonatorbetts mit der Versuchszeit ansteigt. Der Verlauf eines Semi-Batch-Betriebspunktes ist im Anhang A.2 dargestellt. Alle Versuchspunkte stammen aus dem quasistationären Betriebsbereich, in dem noch ausreichend CaO für die CO₂-Einbindung zur Verfügung steht. Die 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage bietet die Möglichkeit, den Karbonator mit realem Produktgas aus der Vergasung zu fluidisieren. Im Rahmen von Versuchsreihe K1 kann dadurch der Einfluss des Karbonatorbetts auf die Teerkonzentration untersucht werden. Dazu wurde die Teerkonzentration am Ausgang des Karbonators bestimmt und der Teerkonzentration am Ausgang des Vergasers gegenübergestellt.

Versuchsdurchführung an der 20 kW_{th}-DFB-Wirbelschichtversuchsanlage (Anlagenkonfiguration 4 und 5, Versuchsreihe K2–K5 und K7): Zur Fluidisierung

des Karbonators wurde für alle Versuchsreihen an der 20 kW_{th}-DFB-Wirbelschichtversuchsanlage mithilfe einer Gasmischstation ein synthetisches Produktgas gemischt. Für die Versuchsreihen K2–K5 entspricht die Zusammensetzung dieses synthetischen Produktgases der Standard-Produktgaszusammensetzung (SPG) (siehe Tabelle 4.5). Diese Zusammensetzung entspricht ungefähr einer Produktgaszusammensetzung, wie sie in der 8 kW_{th}-Laborwirbelschichtversuchsanlage bei einem ξ_{SC} von 1,1 mol_{H₂O}/mol_C und ϑ_{Ga} von 849 °C gemessen wurde. Diese Produktgaszusammensetzung wurde zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse der beiden Versuchsanlagen ausgewählt.

Tabelle 4.5: Standard-Produktgaszusammensetzung (SPG) und verschiedene Produktgaszusammensetzungen (A)–(D)

		SPG	(A)	(B)	(C)	(D)
		8 kW _{th}	40 kW _{th}	100 kW _{th}	8 MW _{th}	20 kW _{th}
		Konfig. 1	BFB [116]	CFB [117]	CHP Güssing [69]	Konfig. 2
Vergasungsmittel		H ₂ O	H ₂ O/O ₂	H ₂ O/O ₂	H ₂ O	H ₂ O
Brennstoff		Holzpellets	Kiefer	Holz	Holzhack-schnitzel	Holzpellets
Bettmaterial		CaO	Sand	Sand	Olivin	CaO
ϑ_{Ga}	°C	850	810-830	837	850-900	800
ϕ_{GR}	kg/kg _{Br,waf}	1,1 ¹	1,1	1,7	n.b.	1,4 ¹
y_{H_2}	Vol.-% _{wf}	51,4	27,0	21,9	41,0	55,9
y_{CO}	Vol.-% _{wf}	20,9	43,5	34,0	25,0	12,9
y_{CO_2}	Vol.-% _{wf}	23,4	20,0	33,2	20,0	23,2
y_{N_2}	Vol.-% _{wf}	-	-	-	2,0	-
$y_{CH_4+C_xH_y}$	Vol.-% _{wf}	4,3	9,5	10,9	12,0	8,0
y_{H_2O}	Vol.-%	40,0	40,1	70,7	39,7	40,5
$\xi_{H_2O/CO}$	-		3,0	7,1	2,6	5,3

¹ Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} in mol/mol

4.3.1 Einfluss der Temperatur im Karbonator ϑ_{Ka}

Um den Einfluss der Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} zu untersuchen, wurde an der Laborwirbelschichtanlage (Versuchsreihe K1) und an der dual zirkulierenden Wirbelschichtversuchsanlage (Versuchsreihe K2) die Temperatur ϑ_{Ka} im Bereich zwischen 600 °C und 700 °C variiert. Für die DFB-Versuche wurden die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} und die Raumzeit τ_{st} konstant auf einem mittleren Wert von 7 mol_{Ca}/mol_{CO₂+CO} und 0,7 h gehalten. Die Produktgaszusammensetzungen y_i aller Versuchspunkte sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Im Vergleich zur Produktgaszusammensetzung nach dem Vergaser ist die H₂-Konzentration im Karbonator-Produktgas deutlich höher. Auch wenn die Versuchspunkte der beiden Versuchsanlagen aufgrund der unterschiedlichen Rahmenbedingungen quantitativ nicht miteinander vergleichbar sind, zeigt sich für beide Versuchsanlagen der gleiche Trend. Die höchsten H₂-Konzentrationen werden im mittleren Temperaturbereich bei 640 °C und 660 °C erreicht. Die CO- und CO₂-Konzentrationen erreichen in diesem Temperaturbereich ein Minimum. Während die CH₄-Konzentration in den Semi-Batch-Versuchen (Konfig. 3) mit steigender ϑ_{Ka} leicht zunimmt, bleibt die CH₄-Konzentration bei den DFB-Versuchen (Konfig. 4) mit synthetischem Produktgas konstant. Abbildung 4.12 zeigt den CO₂-Abscheidegrad E_{CO_2} und den CO-Umsatz Λ_{CO} sowie den berechneten Abscheidegrad $E_{CO_2,eq}$ und den CO-Umsatz $\Lambda_{CO,eq}$ am thermodynamischen Gleichgewicht. Obwohl sich das thermo-

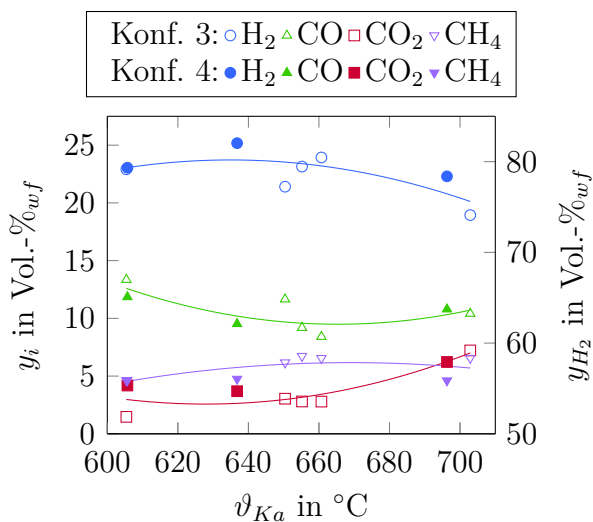


Abbildung 4.11: Gaszusammensetzung y_i über der Karbonatortemperatur ϑ_{Karb} (K1 und K2)

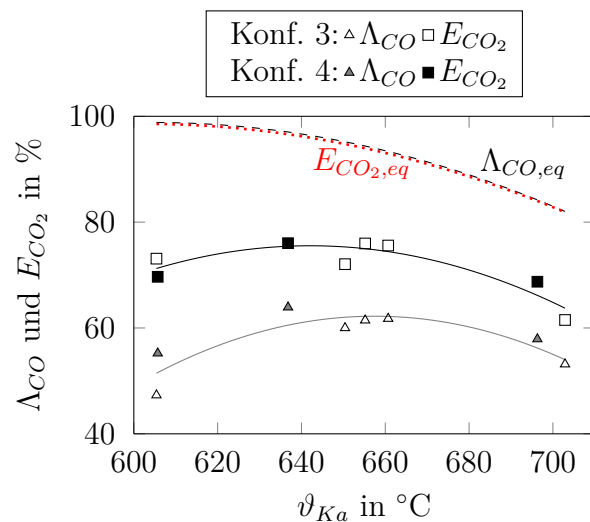


Abbildung 4.12: CO-Umsatz (Λ_{CO}) und CO₂-Abscheidegrad E_{CO_2} über der Karbonatortemperatur ϑ_{Karb} (K1 und K2)

dynamische Gleichgewicht der Karbonatisierungs- und der WGS-Reaktion mit steigender Temperatur zu Gunsten der Edukte verschiebt, geht aus Abbildung 4.12 hervor, dass die

höchsten CO_2 -Abscheidegrade und CO -Umsätze Λ_{CO} in einem Temperaturbereich zwischen 640 °C und 660 °C erreicht werden. Dieses Ergebnis bestätigt Ergebnisse anderer Autoren [118, 119]. Wie von Müller et al. [118] beschrieben, beschleunigt ein Anheben der Temperatur die Reaktionsrate der WGSR. Mit zunehmender Temperatur ϑ_{Ka} erreicht Λ_{CO} Werte, die näher am thermodynamischen Gleichgewicht liegen. Dennoch beträgt der Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht $\delta_{\text{eq,WGSR}}$ bei $\vartheta_{\text{Ka}}=700\text{ °C}$ noch $-0,37$. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Kinetik der WGSR ohne die Anwesenheit eines geeigneten Katalysators auch bei $\vartheta_{\text{Ka}}=700\text{ °C}$ relativ langsam ist [120]. CaO katalysiert die WGSR zwar in einem gewissen Maße [39, 121], scheint aber, wie aus diesem Ergebnis hervorgeht, weniger effektiv zu sein als andere Katalysatoren [118].

Beachtet man, dass im Karbonator nur der Teil des Kohlenmonoxids abgeschieden werden kann, der zuvor über die WGSR in CO_2 umgewandelt wurde, werden für alle Versuchspunkte recht hohe CO_2 -Abscheidegrade E_{CO_2} erreicht. Vor allem, wenn man berücksichtigt, dass ein Teil des CO_2 im Freeboard des Karbonators gebildet wird, wo es nicht mehr vom CaO abgeschieden werden kann. Diese Tatsache wird durch die niedrige CO_2 -Konzentration y_{CO_2} am Karbonatorausgang verdeutlicht.

Teeruntersuchung am Karbonator

In Abbildung 4.13 sind die Ergebnisse der Teermessung an der 8 kW_{th} -Laborwirbelschichtversuchsanlage (Versuchsreihe K1) nach dem Vergaser und dem Karbonator dargestellt. Da sich die Produktgasmenge im Karbonator ändert, sind zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse die Teerausbeuten dargestellt. Bei einer Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} von 660 °C ist die gravimetrische Teerausbeute nach dem Karbonator im Vergleich zum Vergaser um 17% geringer. Bei einer Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} von 703 °C verringert sie sich um 23% . Die Ausbeute an GC-MS-Teer dagegen nimmt bei $\vartheta_{\text{Ka}}=660\text{ °C}$ zu, während sie bei $\vartheta_{\text{Ka}}=703\text{ °C}$ annähernd konstant bleibt. Betrachtet man die Teerkomponenten, die bei der GC-MS-Analyse identifiziert wurden, sieht man, dass vor allem Sekundär- und Tertiärteere wie Toluol, Naphthalin und Benzol entstehen. Primärteere wie Phenol verschwindet dagegen bei 703 °C komplett. Da es sich bei der Teerzersetzung überwiegend um kinetisch bestimmte Reaktionen handelt, sind für hohe Teerkonversionsraten $>90\%$ Temperaturen über 800 °C nötig [41]. Mit einer Temperatur zwischen 600 °C und 700 °C liegt die Temperatur im Karbonator relativ niedrig. Zudem entstehen im Vergaser, aufgrund der hohen Vergasungstemperaturen und des CaO -Betts, überwiegend Sekundär- und Tertiärteere (siehe Kapitel 4.2.1). Diese Teerkomponenten sind schwer zu zersetzen. Wie aus Abbildung 4.13 ersichtlich ist, ist der Einfluss des Karbonatorbetts auf die Summe aus

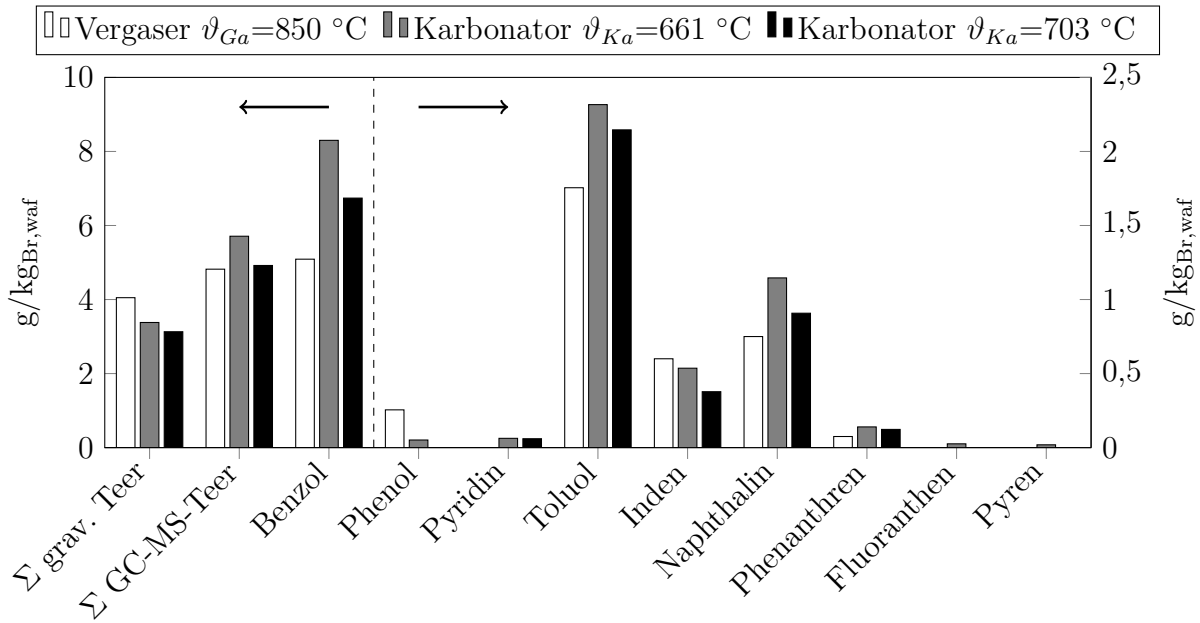


Abbildung 4.13: Teerausbeute im Produktgas nach dem Vergaser und nach dem Karbonator in $\text{g}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$ für verschiedene ϑ_{Ka} (V2 und K1)

gravimetrischen und GC-MS-Teerausbeute relativ gering. Trotzdem zeigen die Ergebnisse, dass die Teerzusammensetzung durch das Karbonatorbett beeinflusst wird und langkettige gravimetrische Teere im CaO-Bett des Karbonators zersetzt werden, wodurch überwiegend Tertiär- und Sekundärteerkomponenten entstehen.

4.3.2 Einfluss der spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR}

Um den Einfluss der spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR} zu untersuchen, wurde in Versuchsreihe K3 der Feststoffmassenstrom zwischen Regenerator und Karbonator mithilfe des Spießventils variiert. Die Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} wurde während dieser Versuche konstant auf $640 \pm 4\text{ °C}$ und die Raumzeit τ_{st} auf 0,7 h gehalten. Wie in Abbildung 4.14 dargestellt, steigt die Wasserstoffkonzentration y_{H_2} von 78 auf 82 Vol.-%_{wf} und der CO_2 -Abscheidegrad E_{CO_2} von 88 auf 92 %, wenn die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} von 2 auf 7 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2+\text{CO}}$ erhöht wird. Der Grund dafür ist eine Abnahme des karbonatisierten Anteils χ_{carb} des Karbonatorbetts. Dadurch steht ein höherer Anteil an CaO für die Karbonatisierungsreaktion zur Verfügung. Eine weitere Erhöhung von ξ_{LR} über 7 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2+\text{CO}}$ führt nur zu einem leichten Anstieg von E_{CO_2} und der H_2 -Konzentration. Wie aus Abbildung 4.14 hervorgeht, ist der Einfluss der spez. Zirkulationsrate begrenzt, und bereits für niedrige ξ_{LR} können relativ hohe CO_2 -Abscheidegrade E_{CO_2} erreicht werden. Der Einfluss von ξ_{LR} auf den CO-Umsatz Λ_{CO} ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Neben

einer Variation von ξ_{LR} bei einer Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} von 640 ± 4 °C wurde der Einfluss von ξ_{LR} auch bei $\vartheta_{Ka} = 604 \pm 4$ °C und $\vartheta_{Ka} = 700 \pm 5$ °C untersucht. Die spezifische Zirkulationsrate hat bei allen drei untersuchten Temperaturen den gleichen Einfluss auf Λ_{CO} . Λ_{CO} steigt mit zunehmender ξ_{LR} . Des Weiteren wird der Trend aus dem vorherigen Abschnitt bestätigt, dass bei gleicher ξ_{LR} der höchste Λ_{CO} bei einer Temperatur von 640 ± 4 °C erreicht wird.

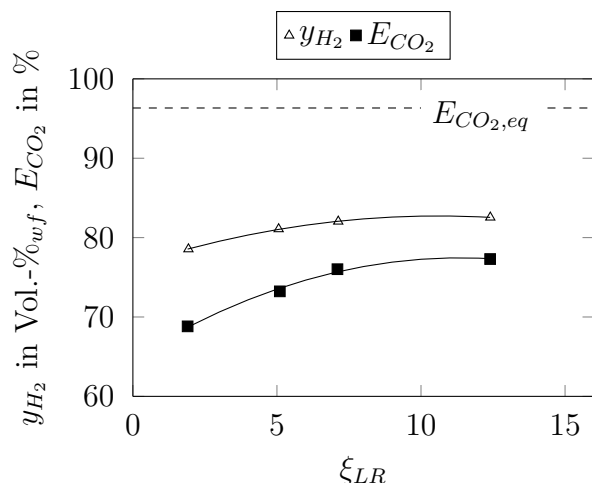


Abbildung 4.14: Wasserstoffkonzentration y_{H_2} und CO₂-Abscheidegrad E_{CO_2} vs. spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} (K3)

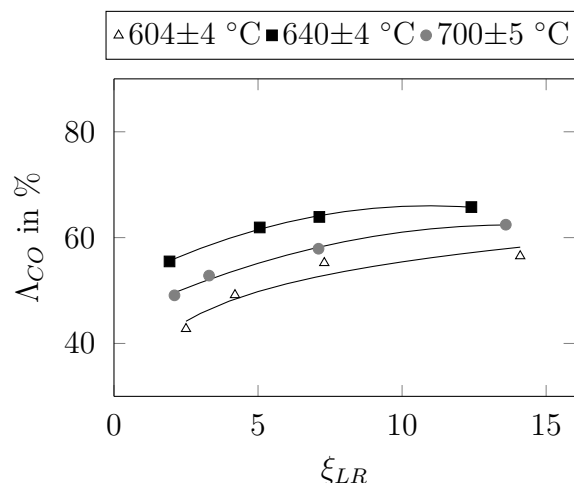


Abbildung 4.15: CO-Umsatz Λ_{CO} vs. spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} (K3)

4.3.3 Einfluss der Raumzeit τ_{st}

Ein weiterer Prozessparameter, dessen Einfluss im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, ist die Raumzeit τ_{st} . In Versuchsreihe K4 werden Versuche mit einer Raumzeit von τ_{st} von 0,4 h und 1,0 h bei verschiedenen ξ_{LR} und einer Karbonatortemperatur ϑ_{Karb} von 639 ± 4 °C durchgeführt. τ_{st} wird variiert, indem der Volumenstrom an Gas, der dem Karbonator zugeführt wird, verändert wird. Dadurch ändert sich die Fluidisierungsgeschwindigkeit u_0 von 0,34 m/s auf 0,69 m/s. Eine hohe Raumzeit τ_{st} von 1,0 h kann nur bei einer niedrigen Fluidisierungsgeschwindigkeit erreicht werden, da die Bettmasse im Reaktor durch den Überlauf nicht variiert werden kann. Im realen Anlagenbetrieb sind höhere Fluidisierungsgeschwindigkeiten wünschenswert. Abbildung 4.17 zeigt den gleichgewichtsnormierten CO₂-Abscheidegrad $E_{CO_2}/E_{CO_2,eq}$ und Abbildung 4.16 den CO-Umsatz $\Lambda_{CO}/\Lambda_{CO,eq}$. Die gleichgewichtsnormierten Werte machen es möglich, die erzielten Ergebnisse im Vergleich zum maximal erreichbaren Wert, der durch das thermodynamische Gleichgewicht vorgegeben wird, zu bewerten. Zudem werden durch die Verwendung von gleichgewichtsnormierten

Werten leichte Temperaturabweichungen zwischen den einzelnen Versuchspunkten ausgeglichen.

Wie in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 zu sehen ist, steigen $\Lambda_{CO}/\Lambda_{CO_{eq}}$ und $E_{CO_2}/E_{CO_2,eq}$ mit zunehmender Raumzeit τ_{st} . Der Grund dafür ist, dass mit zunehmender Raumzeit τ_{st} die Gasverweilzeit im Reaktor, und damit im Karbonatorbett zunimmt. Dadurch verlängert sich die Zeit, in der die Wassergas-Shift-Reaktion und Karbonatisierungsreaktion ablaufen können. Aufgrund der niedrigeren Geschwindigkeit verlängert sich gleichzeitig die Gasverweilzeit im Freeboard, wodurch die WGSR Werte näher am thermodynamischen Gleichgewicht erreichen kann.

Eine Erhöhung der Raumzeit von 0,4 h auf 0,7 h hat einen geringeren Einfluss auf $\Lambda_{CO}/\Lambda_{CO_{eq}}$ und $E_{CO_2}/E_{CO_2,eq}$ als eine Erhöhung von 0,7 h auf 1,0 h. Zusätzlich nimmt mit zunehmender Raumzeit τ_{st} der Einfluss der spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR} ab. Der Grund dafür ist der sich mit abnehmender Fluidisierungsgeschwindigkeit verschlechternde Gas-Feststoffkontakt.

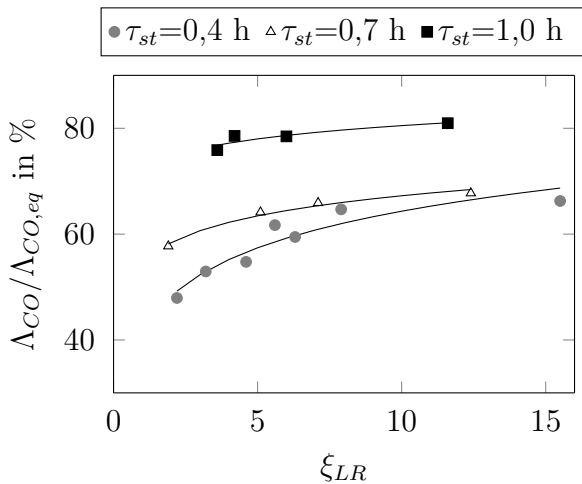


Abbildung 4.16: Gleichgewichtsnormierter CO-Umsatz $\Lambda_{CO}/\Lambda_{CO_{eq}}$ vs. spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} (K3 und K4)

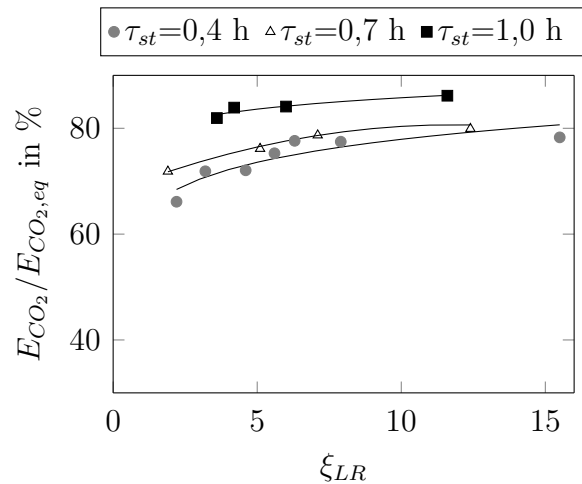


Abbildung 4.17: Gleichgewichtsnormierter CO₂-Abscheidegrad $E_{CO_2}/E_{CO_2,eq}$ vs. spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} (K3 und K4)

Würde die Raumzeit über 1,0 h hinaus erhöht werden, könnten Λ_{CO} und E_{CO_2} Werte noch näher am thermodynamischen Gleichgewicht erreichen. Ein Erhöhen der Raumzeit führt gleichzeitig aber auch zu einem Erhöhen des Druckverlusts über das Karbonatorbett.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, können trotz der niedrigen Geschwindigkeiten und des damit verbunden schlechten Gas-Feststoffkontakts im gesamten untersuchten ξ_{LR} -Bereich hohe CO₂-Abscheidungsgraden E_{CO_2} erreicht werden. Eine mögliche Begründung ist eine hohe Sorbenskapazität χ_{max} , die durch die Anwesenheit von Wasser-

dampf im Karbonator [122, 123] erklärt werden kann. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 4.4.1 noch einmal genauer eingegangen. Zudem herrscht lokal an der Oberfläche des CaO Partikels ein hoher CO_2 -Partialdruck, da die Wassergas-Shift-Reaktion an dessen Oberfläche katalysiert wird.

Bei niedrigen spezifischen Zirkulationsraten, und damit langen Feststoffverweilzeiten im Karbonator, werden zudem sehr hohe Karbonatanteile χ_{carb} im Karbonatorbett erreicht, die die gemessene Sorbenskapazität χ_{max} überschreitet. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass durch die Anwesenheit von Wasserdampf die Diffusion von CO_2 durch die gebildete Karbonatschicht gefördert [124] wird. Für lange Feststoffverweilzeiten, wie es bei niedrigen spezifischen Zirkulationsraten ξ_{LR} der Fall ist, könnte aus diesem Grund die Karbonatisierung im langsamen Regime einen Einfluss auf die abgeschiedene Menge an CO_2 haben, und damit den CO_2 -Abscheidegrad E_{CO_2} erhöhen.

4.3.4 Einfluss des Fluidisierungsregimes

Ein weiterer Parameter, der im Karbonator untersucht wird, ist das Fluidisierungsregime. Für diese Versuchsreihe (K5) wird die stationäre Wirbelschicht als Regenerator und die zirkulierende Wirbelschicht als Karbonator betrieben. Die Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} wurde während dieser Versuche auf $640\text{ }^\circ\text{C}$ festgelegt. Die Raumzeit im CFB-Karbonator beträgt $0,3\text{ h}$. Dies ist die höchste Raumzeit, die in diesem Reaktor unter den gegebenen Bedingungen erreicht werden kann. Die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} wurde von $1,6$ bis $3,4\text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2+\text{CO}}$ variiert. Höhere spezifische Zirkulationsraten konnten aufgrund der limitierten Leistung der elektrischen Heizung des Regenerators nicht realisiert werden. Während der CFB-Versuche weicht die Zusammensetzung des zugeführten Synthesegases aufgrund einer kleinen Abweichung des CO_2 -MFCS etwas von der der BFB-Versuche ab (siehe Tabelle A.4). Abbildung 4.18 zeigt den gleichgewichtsnormierten CO-Umsatz $\Lambda_{\text{CO}}/\Lambda_{\text{CO}_{eq}}$ und Abbildung 4.19 den gleichgewichtsnormierten CO_2 -Abscheidegrad $E_{\text{CO}_2}/E_{\text{CO}_2,eq}$ jeweils über der spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR} . Zum Vergleich sind die Ergebnisse der BFB-Versuchsreihe, die bei gleicher Karbonatortemperatur und einer Raumzeit von $0,4\text{ h}$ durchgeführt wurden, dargestellt. Sowohl für $\Lambda_{\text{CO}}/\Lambda_{\text{CO}_{eq}}$ als auch für $E_{\text{CO}_2}/E_{\text{CO}_2,eq}$ wurden während der CFB-Versuche niedrigere Werte gemessen als während der BFB-Versuche. Dieses Ergebnis lässt sich durch die niedrigere Raumzeit τ_{st} begründen. Sowohl $\Lambda_{\text{CO}}/\Lambda_{\text{CO}_{eq}}$ als auch $E_{\text{CO}_2}/E_{\text{CO}_2,eq}$ steigen mit zunehmender spezifischer Zirkulationsrate deutlich an. Diese Tatsache bestätigt den Trend aus den vorangegangenen Abschnitten, dass der Einfluss von ξ_{LR} mit besser werdendem Gas-Feststoffkontakt zunimmt. $E_{\text{CO}_2}/E_{\text{CO}_2,eq}$ erreicht für ein ξ_{LR} von $3,4\text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2+\text{CO}}$ Werte nahe derer der BFB-Versuchsreihe bei glei-

cher ξ_{LR} . Der Grund dafür ist eine längere Gasverweilzeit im Karbonatorbett $t_{Vg,Bett}$ und ein Fehlen des partikelfreien Freeboards. Eine Extrapolation der hier gezeigten Ergebnisse lässt vermuten, dass die Werte von $E_{CO_2}/E_{CO_2,eq}$ der CFB-Versuchsreihe, trotz niedrigerer Raumzeit τ_{st} , ab einer ξ_{LR} von ca. 4 mol_{Ca}/mol_{CO₂+CO} über denen der BFB-Versuchsreihe liegen. Die $\Lambda_{CO}/\Lambda_{CO,eq}$ -Werte dagegen würden unter den Werten der BFB-Versuchsreihe liegen. Die Begründung dafür ist die insgesamt kürzere Gasverweilzeit im Karbonator t_{Vg} . Die Prozessparameter im CFB-Reaktor sind relativ schwierig einzustellen und können nur in einem sehr engen Bereich variiert werden. Trotzdem gibt dieser Abschnitt einen Einblick, wie die Ergebnisgrößen des Karbonators durch das Fluidisierungsregime beeinflusst werden.

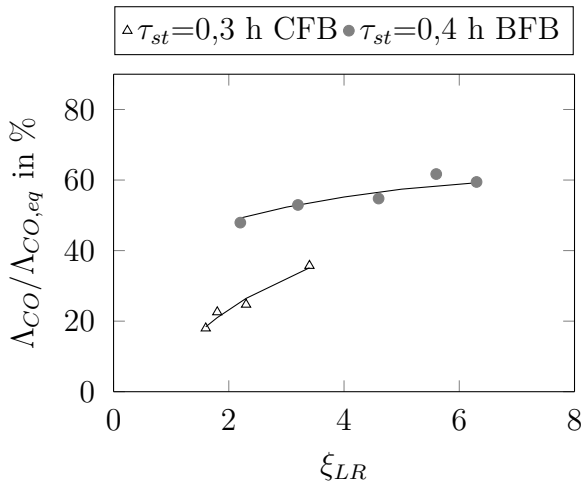


Abbildung 4.18: Gleichgewichtsnormierter CO-Umsatz $\Lambda_{CO}/\Lambda_{CO,eq}$ vs. spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} für den CFB-Karbonator (K4 und K5)

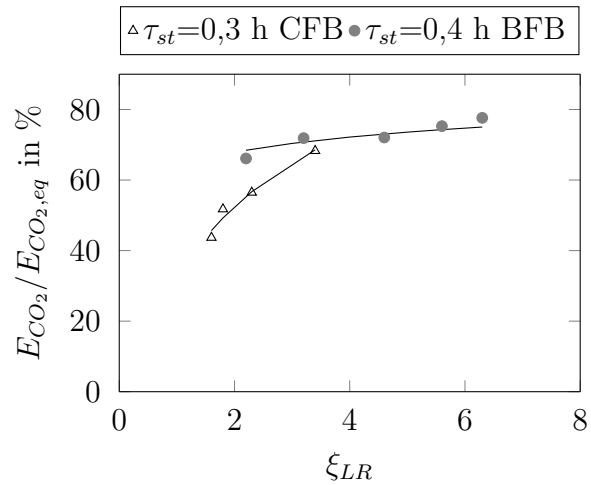


Abbildung 4.19: Gleichgewichtsnormierter CO₂-Abscheidegrad $E_{CO_2}/E_{CO_2,eq}$ vs. spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} für den CFB-Karbonator (K4 und K5)

4.3.5 Einfluss der Prozessparameter des Vergasers auf den Karbonator

Neben den Prozessparametern des Karbonators haben auch die Prozessparameter des Vergasers Einfluss auf die Ergebnisgrößen des Karbonators. Im ersten Teil dieses Abschnitts wird der Einfluss des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC} untersucht. Im zweiten Teil werden Produktgaszusammensetzungen verschiedener Vergasungsprozesse in den Karbonator gegeben und deren Einfluss auf die Ergebnisgrößen untersucht.

Einfluss des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC}

In Kapitel 4.2.3 wurde der Einfluss des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC} auf den Vergaser untersucht. In diesem Abschnitt soll nun, auf Grundlage dieser Untersuchungen, der Einfluss des ξ_{SC} auf den CO-Umsatz Λ_{CO} und den CO_2 -Abscheidegrad E_{CO_2} im Karbonator untersucht werden. Dazu wird eine Versuchsreihe (K6) an der 8 kW_{th}-Versuchsanlage durchgeführt. ξ_{SC} wird im Bereich zwischen 0,9 und 2,5 mol_{H₂O}/mol_C für eine Karbonatortemperatur ϑ_{Karb} von 651 ± 4 °C und 702 ± 2 °C variiert. In Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 sind der gemessene CO-Umsatz Λ_{CO} und der CO_2 -Abscheidegrad E_{CO_2} sowie der CO-Umsatz $\Lambda_{\text{CO},eq}$ und CO_2 -Abscheidegrad $E_{\text{CO}_2,eq}$ am thermodynamischen Gleichgewicht für eine Variation des ξ_{SC} dargestellt. Wie durch die Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts vorausgesagt, ändert sich der CO_2 -Abscheidegrad E_{CO_2} mit steigendem ξ_{SC} kaum. Bei einer Temperatur ϑ_{Ka} von 651 °C ist ein Anstieg des CO-Umsatzes Λ_{CO} bei einer Erhöhung von ξ_{SC} auf 1,4 mol_{H₂O}/mol_C zu vermerken. Bei einer Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} von 702 °C hat ξ_{SC} keinen wesentlichen Einfluss auf den gemessenen Λ_{CO} . Ein Erhöhen des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses führt zwar zu einem Anstieg der Wasserstoffkonzentration y_{H_2} im Produktgas des Karbonators, diese ist aber hauptsächlich auf den Anstieg der Wasserstoffkonzentration im Produktgas des Vergasers zurückzuführen.

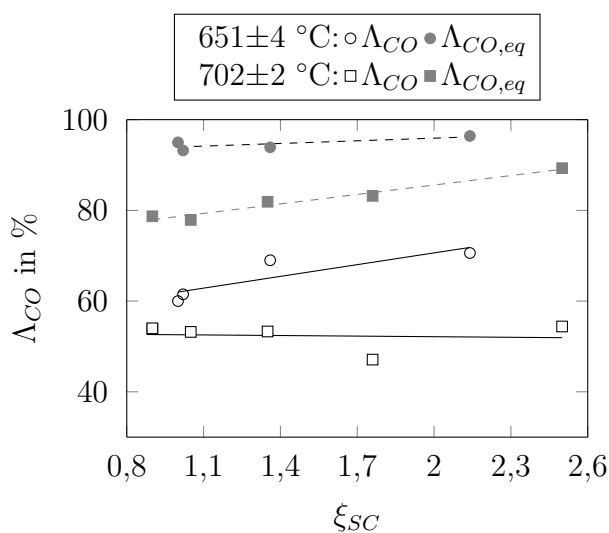


Abbildung 4.20: CO-Umsatz Λ_{CO} für verschiedene ξ_{SC} (K6)

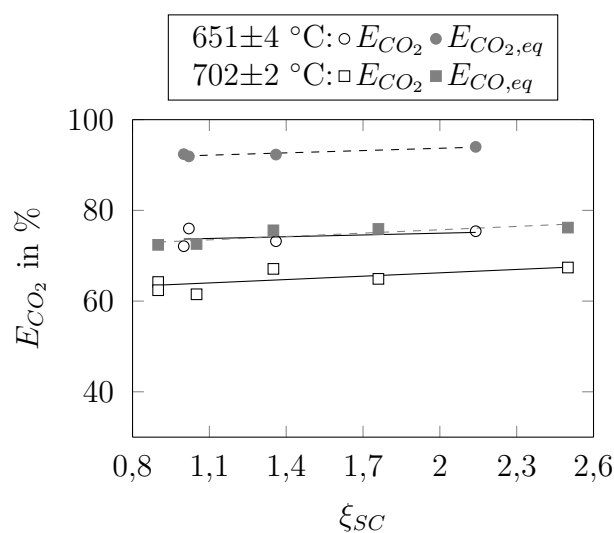


Abbildung 4.21: CO_2 -Abscheidegrad E_{CO_2} für verschiedene ξ_{SC} (K6)

Produktgaszusammensetzungen verschiedener Biomassevergasungsverfahren

In Versuchsreihe (K7) wird die Zusammensetzung des zur Fluidisierung des Karbonators verwendeten Produktgases in Anlagenkonfig. 4 variiert. Für diese Versuchsreihe wurden Produktgaszusammensetzungen verschiedener Biomasse-Wirbelschichtvergasungsverfahren aus der Literatur ausgewählt. Alle verwendeten Produktgaszusammensetzungen sowie Quellenangaben sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Bei den ersten beiden Gaszusammensetzungen (A) und (B) handelt es sich um Produktgaszusammensetzungen einer Vergasung mit einer Mischung aus Wasserdampf und Sauerstoff als Vergasungsmittel. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine autotherme Vergasung, und das erzeugte Produktgas zeichnet sich, wie bei der Wasserdampfvergasung, durch einen niedrigen Stickstoffgehalt, und damit durch ein hohes Potential zur Wasserstoffherzeugung, aus. Als weitere Produktgaszusammensetzung (C) wurde die Produktgaszusammensetzung einer konventionellen Wasserdampfvergasung mit Olivin als Bettmaterial, wie sie in der CHP in Güssing erzeugt wird, ausgewählt. Als vierte Produktgaszusammensetzung wird im Rahmen dieser Versuchsreihe Produktgaszusammensetzung (D) verwendet. Sie entspricht der Produktgaszusammensetzung mit dem höchsten im Rahmen der experimentellen Charakterisierung (Kapitel 4.2) erzielten Wasserstoffanteil.

Während dieser Versuchsreihe wurde die Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} auf 640 °C, die Raumzeit τ_{st} auf 1,0 h und die spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} auf 9 mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂} festgelegt. Diese Einstellungen wurden gewählt, da im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, dass mit diesen Einstellungen hohe CO-Umsätze erreicht werden können. Die Abbildungen 4.22 bis 4.25 zeigen die wasserfreie Produktgaszusammensetzung am Karbonatoreingang (A)-(D) (gestrichelte Linien), die wasserfreie Produktgaszusammensetzung y_i am Karbonatorausgang und den CO-Umsatz Λ_{CO} (durchgezogene Linien) sowie die Wasserstoffkonzentration $y_{H_2,eq}$ und den CO-Umsatz $\Lambda_{CO,eq}$ am thermodynamischen Gleichgewicht (gepunktete Linien). Die Methankonzentration y_{CH_4} am Ein- und Ausgang des Karbonators ergänzen die gezeigten Konzentrationen zu 100 Vol.-%_{wf}.

Die höchste H₂-Konzentration mit 83 Vol.-%_{wf} wird für die Produktgaszusammensetzung (D) erreicht. Für diese Produktgaszusammensetzung wird auch die niedrigste CO₂-Konzentration von 2,8 Vol.-%_{wf} erreicht. Der höchste Λ_{CO} von 84,4 % wird für die Produktgaszusammensetzung (B) der CFB Wasserdampf-Sauerstoffvergasung erreicht und ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Für diesen Versuchspunkt lag die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} mit 11 mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂} etwas über dem gewünschten Wert. Allerdings führt ein Erhöhen der spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} über 7 mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂}, wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt, nur zu einem minimalen Anstieg des CO-Umsatzes Λ_{CO} . Für diese Produktgaszusammen-

setzung wurde auch der höchste CO-Umsatz $\Lambda_{CO,eq}$ am thermodynamischen Gleichgewicht berechnet. Der Grund dafür ist das hohe H_2O/CO -Verhältnis $\xi_{H_2O/CO}$, das eine wichtige Größe darstellt, da ein Überschuss an Wasserdampf die WGS vorantreibt. Produktgaszusammensetzung (D) hat ebenfalls ein hohes $\xi_{H_2O/CO}$. Die Ergebnisse zeigen jedoch den niedrigsten Λ_{CO} (Abbildung 4.25). Der Grund dafür ist vermutlich die hohe H_2 -Konzentration und die niedrige CO-Konzentration. Produktgaszusammensetzung (A) enthält 19,0 Vol.-% CO und nur 11,8 Vol.-% H_2 . Der hohe Λ_{CO} bestätigt die oben getroffene Aussage, siehe Abbildung 4.22. Produktgaszusammensetzung (C) hat den höchsten CH_4 -Anteil (Abbildung 4.24). y_{CH_4} beschränkt die erreichbare Wasserstoffkonzentration y_{H_2} , da Methan im Karbonator nicht umgesetzt werden kann. Im Allgemeinen geht aus den Abbildungen 4.22 bis 4.25 hervor, dass der experimentell erreichte CO-Umsatz Λ_{CO} dem Trend, der für das thermodynamische Gleichgewicht berechnet wurde, folgt. Außerdem konnte für alle untersuchten Produktgaskonzentrationen ein Λ_{CO} von über 70 % erreicht und so ein Produktgas mit einem hohen Wasserstoffgehalt y_{H_2} von über 70 Vol.-%_{wf} erzeugt werden.

Vergleicht man die H_2 -Konzentrationen, die während der experimentellen Untersuchung erreicht wurden mit denen einer SER-Vergasung [102, 125, 126], wird deutlich, dass für eine konventionelle Wasserdampfvergasung (Produktgaszusammensetzung (C), Abbildung 4.24) mit nachgeschalteter CO_2 -Abscheidung Wasserstoffkonzentrationen y_{H_2} in einem ähnlich Bereich erreicht werden. Wird ein CaO-Bett im Vergaser verwendet, werden höhere y_{H_2} im Produktgas des Vergasers erreicht. Mit einer Wasserdampfvergasung mit CaO und nachgeschalteter CO_2 -Abscheidung können um ca. 10 Vol.-% höhere Wasserstoffkonzentrationen als bei einer SER Vergasung erreicht werden.

Corella et al. [127] und Aznar et al. [128] haben experimentelle Ergebnisse von einer Wasserdampf-Sauerstoff-Vergasung mit nachgeschalteter katalytischer Dampfreformierung sowie einem HT und LT WGS-Reaktor veröffentlicht. Während dieser Experimente wurden bis zu 90 % CO-Umsatz und eine H_2 -Konzentration zwischen 71–73 Vol.-%_{wf} erreicht. Die Ergebnisse in Abbildung 4.22 zeigen, dass mit einer vergleichbaren Produktgaszusammensetzung (A) und einer nachgeschalteten CO_2 -Abscheidung mit CaO, ein CO-Umsatz Λ_{CO} von 80 % und eine y_{H_2} von 72 Vol.-%_{wf} erreicht werden kann. Während der in Kapitel 2.5.5 vorgestellten experimentellen Untersuchung an der CHP-Anlage in Oberwart konnte ein CO-Umsatz von 72 % [84] bzw. 90 % [86] erreicht werden. Nach der Wassergas-Shift-Einheit betrug die H_2 -Konzentration in beiden Fällen ca. 50 Vol.-%_{wf}. Mit Produktgaszusammensetzung (C), die der Produktgaszusammensetzung der CHP-Anlage in Güssing entspricht, kann mit einer nachgeschalteten CO_2 -Abscheidung ein CO-Umsatz von 74,8 % und eine H_2 -Konzentration von 74,5 Vol.-%_{wf} erreicht werden (Abbildung 4.24).

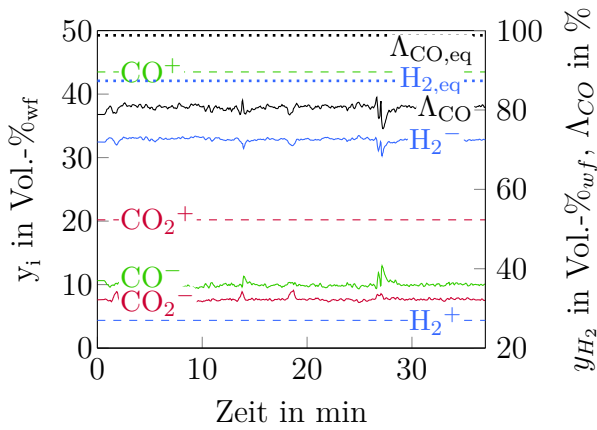


Abbildung 4.22: Ergebnisse für Gas-Konzentration (A) BFB Wasserdampf-Sauerstoffvergasung ($\vartheta_{Karb}=642$ °C, $\xi_{LR}=8,6$ mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂}, $\tau_{st}=1,1$ h)

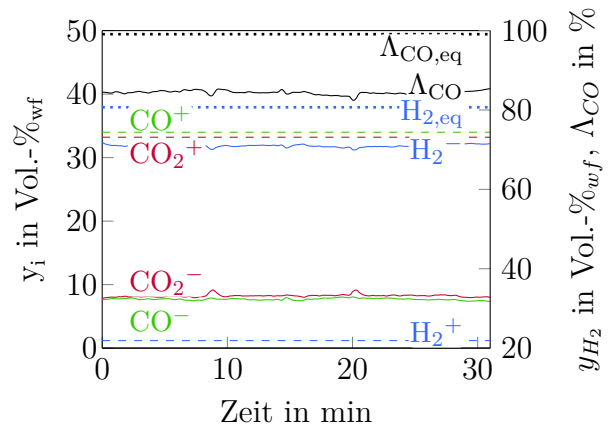


Abbildung 4.23: Ergebnisse für Gas-Konzentration (B) CFB Wasserdampf-Sauerstoffvergasung ($\vartheta_{Karb}=643$ °C, $\xi_{LR}=10,6$ mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂}, $\tau_{st}=1,1$ h)

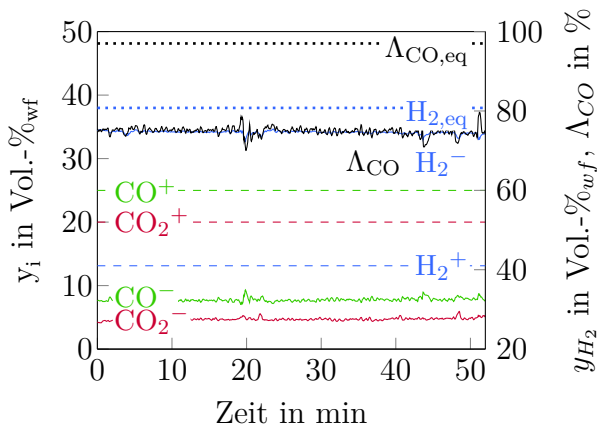


Abbildung 4.24: Ergebnisse für Gas-Konzentration (C) Wasserdampfvergasung CHP Güssing ($\vartheta_{Karb}=642$ °C, $\xi_{LR}=8,7$ mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂}, $\tau_{st}=1,1$ h)

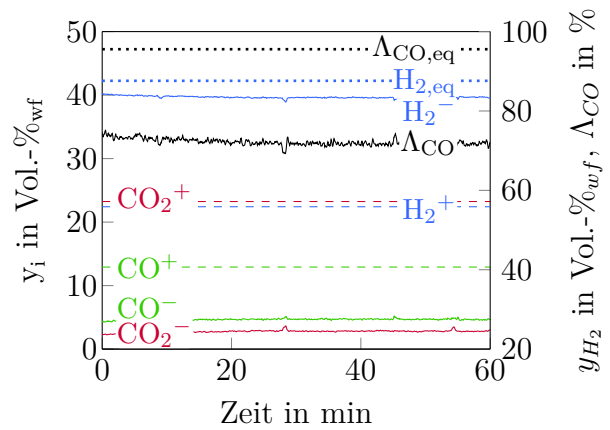


Abbildung 4.25: Ergebnisse für Gaskonzentration (D) Wasserdampfvergasung mit CaO-Bett Konfig. 2 ($\vartheta_{Karb}=643$ °C, $\xi_{LR}=8,6$ mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂}, $\tau_{st}=1,0$ h)

4.4 Mechanische Stabilität und Kapazität des Kalksteins

Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, hat die Sorbenskapazität χ_{max} des Kalksteins einen großen Einfluss auf die CO₂-Abscheidung im Karbonator. Neben der Sorbenskapazität χ_{max} ist die mechanische Stabilität und damit das Abriebverhalten des Kalksteins von Bedeutung für den Vergasungsprozess.

4.4.1 Sorbenskapazität χ_{max}

Die Kapazität eines Kalksteinpartikels zur CO_2 -Aufnahme im schnellen Reaktionsregime wird mithilfe der mittleren maximalen Sorbenskapazität χ_{max} beschrieben. Abbildung 4.26 zeigt die Ergebnisse der χ_{max} -Messungen aller Feststoffproben aus den Versuchsreihen K2–K5. Zusätzlich ist in Abbildung 4.26 die theoretische Abnahme von χ_{max} eines "Durchschnitts-"Kalksteins mit zunehmender Zyklenzahl, bestimmt von Grasa und Abanades [29], dargestellt. Die gemittelte Sorbenskapazität χ_{max} aller Kalksteinproben nach der ersten Kalzinierung ist ebenfalls im Diagramm eingezeichnet. Sie beträgt $0,12 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CaO}}$ und ist damit relativ gering. Der Grund dafür ist die thermische Beanspruchung während der Vorkalzinierung, bei der der Kalkstein über mehrere Stunden Temperaturen von über $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt ist. Nach einigen Zyklen steigt χ_{max} auf Werte zwischen $0,16$ und $0,29 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CaO}}$ an und bleibt auf diesem Niveau für bis zu 20 theoretische Zyklen. Eine Abnahme der Sorbenskapazität, wie sie von der theoretischen Kurve von Grasa und Abanades [29] vorausgesagt wird, konnte während der 20 Zyklen nicht festgestellt werden. Symonds et al. [129] haben berichtet, dass die Anwesenheit von H_2 und CO keinen Einfluss auf χ_{max} hat. Eine mögliche Erklärung ist die Anwesenheit von Wasserdampf während der Karbonatisierung [122, 123, 129, 130]. Dadurch wird eine Veränderung der Mikrostruktur des Partikels, und damit eine Verbesserung der Sorbenskapazität, bewirkt. Duelli et al. [130] haben in ihren Experimenten mit demselben Kalkstein herausgefunden, dass die Sorbenskapazität χ_{max} sich von $0,10$ – $0,15 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CaO}}$ auf $0,2 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CaO}}$ verbessert, wenn Wasserdampf während der Karbonatisierung oder Kalzinierung anwesend ist.

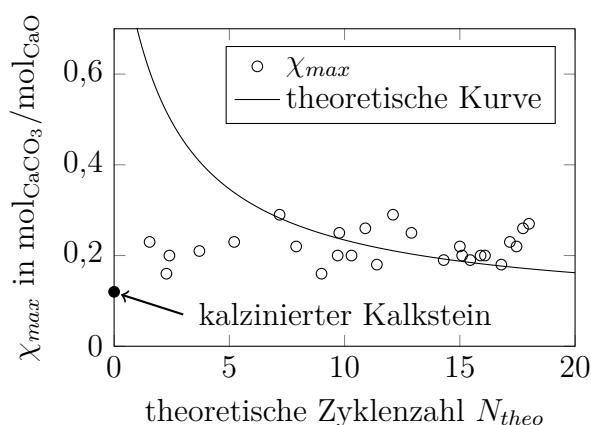


Abbildung 4.26: Sorbenskapazität χ_{max} über der theoretischen Zyklenzahl N_{theo}

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben und in Kapitel 4.3.1 bestätigt, findet an der Oberfläche

des Kalksteinpartikels eine Teerreformierung statt. Dadurch entsteht Koks, der sich an der Oberfläche des Kalksteinpartikels ablagert. Diese Koksablagerungen sind optisch deutlich an der Schwarzfärbung der aus dem Vergaser entnommenen Feststoffproben zu erkennen. Abbildung 4.27 zeigt die REM-Aufnahme einer in Epoxidharz eingegossenen und geschlif-

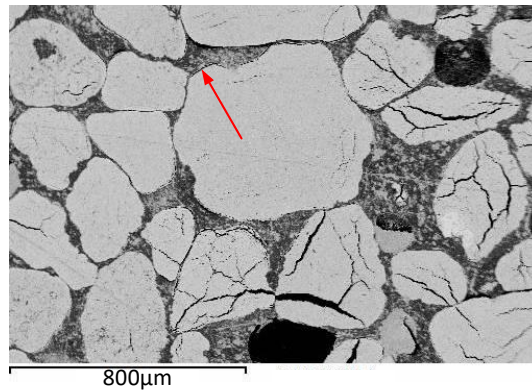


Abbildung 4.27: REM-Aufnahme einer Kalksteinprobe aus dem Vergaser

fenen Feststoffprobe aus dem Vergaser. Die Koksablagerung auf der Oberfläche der Partikel ist zu erkennen. Werden die Kalksteinpartikel in den Regenerator transportiert, verbrennt dort der Koks, und es herrschen hohe Temperaturen an der Oberfläche der Kalksteinpartikel. Um den Einfluss dieser Koksablagerungen und den Einfluss der hohen Temperaturen bei der Verbrennung des Kokes auf die Sorbenskapazität χ_{max} zu untersuchen, werden neben den Feststoffproben aus den Karbonatorversuchen auch Feststoffproben aus den Vergasungsversuchen in einer TGA untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Der Mittelwert der Sorbenskapazität χ_{max} mehrerer Analysen eines koks-

Tabelle 4.6: Mittlere Sorbenskapazität χ_{max} verschiedener Feststoffproben aus der Vergasung

	CaO-Proben nach erster Kalzinierung	CaO-Proben aus dem Vergaser	CaO-Proben aus dem Regenerator
	$\text{mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CaO}}$		
χ_{max}	0,11	0,13	0,15

beladenen Kalksteinpartikels aus dem Vergaser ergab ein χ_{max} von $0,13 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CaO}}$. Der Mittelwert der Sorbenskapazität χ_{max} der Feststoffproben aus dem Regenerator ergab $0,15 \text{ mol}_{\text{CaCO}_3}/\text{mol}_{\text{CaO}}$. Beachtet man die Streuung der Ergebnisse, die durch Messfehler und Inhomogenität der Feststoffproben verursacht werden, liegen die Proben im gleichen Bereich wie die CaO-Proben nach der ersten Kalzinierung. Im Rahmen dieser Untersuchung

konnte daher kein signifikanter Einfluss der Koksablagerungen auf die Sorbenskapazität χ_{max} festgestellt werden.

4.4.2 Abriebverhalten des Kalksteins

Das Abriebverhalten des Kalksteins wird untersucht, indem der Materialverlust während des Anlagenbetriebs und die Partikelgrößenverteilung (PSD) der Feststoffproben nach unterschiedlich langen Betriebszeiten miteinander verglichen werden. Abbildung 4.28 zeigt die Ergebnisse der PSD-Analyse von Feststoffproben nach der Kalzinierung, nach 8 Betriebsstunden und nach 15 Betriebsstunden in Anlagenkonfiguration 4. Zudem ist die PSD-Analyse eine Feststoffprobe nach 8 Betriebsstunden, in der die zirkulierende Wirbelschicht als Karbonator benutzt wurde (Anlagenkonfiguration 5), dargestellt. Die Ergebnisse zeigen für Anlagenkonfiguration 4, dass sich der charakteristische Partikeldurchmesser D_{p50} nach 8 Betriebsstunden von $402 \mu\text{m}$ auf $356 \mu\text{m}$ reduziert. Nach 15 Betriebsstunden beträgt er nur noch $300 \mu\text{m}$. Bei der Verwendung eines CFB-Karbonators (Anlagenkonfiguration 5) beträgt der charakteristische Partikeldurchmesser D_{p50} nach 8 Betriebsstunden $324 \mu\text{m}$.

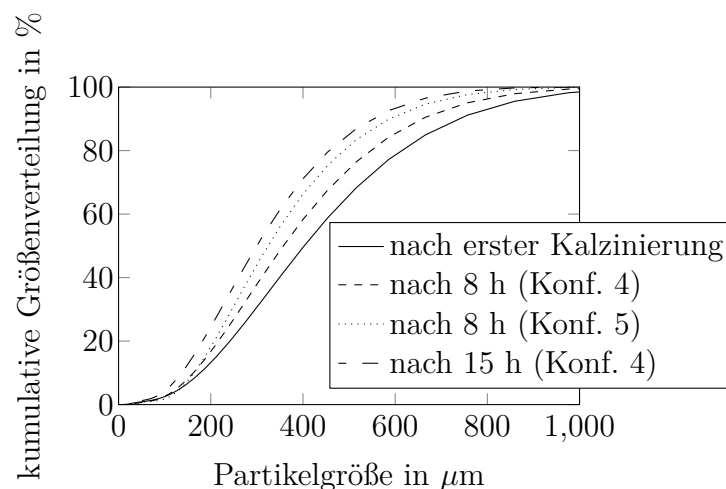


Abbildung 4.28: Partikelgrößenverteilung nach unterschiedlichen Betriebszeiten

Der Materialverlust durch Abrieb x_{ab} wird, wie in Kapitel 4.1.3 erläutert, bestimmt, indem das über die gesamte Betriebsdauer in Filtern und Zyklonen gesammelte Material ausgewogen wird. Der Verlust durch Abrieb x_{ab} beträgt $1,7 \text{ Mas.-%}$ des Gesamtinventars pro Betriebsstunde für Anlagenkonfiguration 4, in der die stationäre Wirbelschicht als Karbonator verwendet wird. Für Anlagenkonfiguration 5, mit CFB-Karbonator, beträgt der Materialverlust x_{ab} $1,4 \text{ Mas.-%}$ pro Betriebsstunde. Bei den DFB-Wasserdampfvergasungsversuchen (Anlagenkonfiguration 2) beträgt der Materialverlust x_{ab} $1,0 \text{ Mas.-%}$ pro Betriebsstunde.

Der Bettmaterialverlust durch Abrieb liegt damit für alle Versuchsreihen in einem ähnlichen Bereich und liegt im Vergleich zu anderen Versuchsdaten relativ niedrig, siehe zum Beispiel [131]. Bei der Bewertung dieser Größen muss allerdings berücksichtigt werden, dass für die Versuche kalzinierter Kalkstein verwendet wurde und der Abrieb während der ersten Kalzinierung nicht in den oben genannten Messungen enthalten ist.

4.5 Schlussfolgerung

Mittels einer Parametervariation wurden die einzelnen Prozessschritte des Vergasungsprozesses an zwei Versuchsanlagen charakterisiert. In einem ersten Schritt erfolgte die Charakterisierung des Vergasungsteils. Wichtige Ergebnisse dieser Charakterisierung sind: Durch die Anwesenheit von CaO und die hohen Temperaturen im Vergasungsreaktor wird ein Produktgas mit bis zu 55 Vol.-%_{wf} Wasserstoff und unter 7 Vol.-%_{wf} Methan sowie unter 2 Vol.-%_{wf} andere nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) erzeugt. Die Teerkonzentration im Produktgas ist für alle Versuchspunkte relativ gering und kann durch ein Erhöhen des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC} auf 1,4 mol_{H₂O}/mol_C auf bis zu 1,5 g/m³_{i.n.} GC-MS-Teere und 1,4 g/m³_{i.n.} gravimetrische Teere reduziert werden. Der Kohlenstoffumsatz Λ_C im Vergaser beträgt abhängig von der Feststoffverweilzeit t_{Vs} zwischen 62 und 84 %. Neben Kohlenstoff enthält der bei der Vergasung zurückbleibende Koks auch ca. 4 Mas.-% Wasserstoff.

Aus der experimentellen Charakterisierung des Karbonators ergaben sich folgende Ergebnisse: Die Variation der Temperatur im Karbonator ϑ_{Ka} zwischen 605 °C und 702 °C ergab für beide Versuchsanlagen denselben Trend. Die höchste y_{H_2} und Λ_{CO} wurden im Temperaturbereich zwischen 637 °C und 660 °C erreicht. Durch dieses Ergebnis wird die Aussagekraft der Versuche mit synthetischem Produktgas bestätigt.

Die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} wurde zwischen 2 und 20 mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂} für verschiedene Raumzeiten 0,4 h, 0,7 h und 1,0 h variiert. Die Raumzeit τ_{st} hat einen signifikanten Einfluss auf den CO-Umsatz Λ_{CO} . Der Einfluss der spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR} nimmt mit steigender τ_{st} ab. Bereits für relativ niedrige spezifische Zirkulationsraten können hohe CO₂-Abscheidegrade E_{CO_2} erreicht werden. Die höchste Wasserstoffkonzentration y_{H_2} betrug 85,4 Vol.-%_{wf} und wurde bei einer Karbonatortemperatur ϑ_{Karb} von 637 °C, einer spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR} von 12 mol_{Ca}/mol_{CO+CO₂} und einer Raumzeit τ_{st} von 1,0 h erreicht. Der CO-Umsatz an diesem Versuchspunkt betrug 78,7 %. Die Ergebnisse der Variation der Fluidisierungsregimes lassen darauf schließen, dass bei vergleichbaren Betriebsbedingungen in einem CFB-Karbonator höhere CO₂-Abscheidegrade E_{CO_2} , aber vergleichbare oder niedrigere Λ_{CO} als in einen BFB-Karbonator erreicht werden.

Die Teeruntersuchung im Karbonator hat ergeben, dass die Summe aus gravimetrischen und GC-MS-Teeren im Karbonator nicht wesentlich reduziert wird. Allerdings konnte gezeigt werden, dass langkettige gravimetrische Teere im CaO-Bett des Karbonators zu kürzerkettigen GC-MS-Teeren zersetzt werden.

Der Vergleich experimenteller Daten hat ergeben, dass mittels nachgeschalteter CO₂-Abscheidung mit CaO vergleichbare CO-Umsätze und H₂-Konzentrationen wie mit konventionellen Prozessrouten zur Wasserstoffherzeugung erreicht werden können. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse muss allerdings beachtet werden, dass es sich bei diesen Untersuchungen um Versuche mit synthetischem Produktgas handelt, das keine Teere oder andere Verunreinigungen, zum Beispiel Schwefel oder Halogene, enthält.

Die mittlere Sorbenskapazität zur CO₂-Abscheidung beträgt für alle Feststoffproben 0,2 mol_{CaCO₃}/mol_{CaO}. Im Rahmen der Untersuchungen konnte kein negativer Effekt auf die Sorbenskapazität χ_{max} durch Ablagerung von Koks auf der Oberfläche des CaO-Partikels sowie durch das Abbrennen dieses Kokes im Regenerator festgestellt werden. Der Materialverlust durch Abrieb betrug während der durchgeführten Versuche zwischen 1,0 und 1,7 Mas.-% des Gesamtinventars pro Betriebsstunde.

Mit steigender spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} nimmt der Energiebedarf des Regenerators zu. Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.2 und 4.3.3 haben gezeigt, dass bereits mit relativ niedrigen spez. Zirkulationsraten ξ_{LR} hohe CO₂-Abscheidungsgrade E_{CO_2} erreicht werden können. Durch Restriktionen der Versuchsanlage konnten vor allem für große Raumzeiten τ_{st} (0,7 h und 1,0 h) keine Versuchspunkte mit spezifischen Zirkulationsraten $< 2 \text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO+CO_2}$ durchgeführt werden. Eine detaillierte Untersuchung kleiner spezifischer Zirkulationsraten ξ_{LR} bei hohen Raumzeiten könnte aus den oben genannten Gründen für den Prozess von Interesse sein. Um den Kontakt zwischen Feststoff und Gas zu verbessern, wären zusätzlich experimentelle Untersuchungen mit hohen Fluidisierungsgeschwindigkeiten $u_0 > 0,5 \text{ m/s}$ und hohen Raumzeiten $\tau_{st} > 0,7 \text{ h}$ interessant.

Neben Vergaser und Karbonator spielt auch der Regenerator eine wichtige Rolle im Vergasungsprozess. Zusätzlich zu einer möglichst vollständigen Verbrennung des Kokes und der Biomasse ist die Regeneratoreffizienz eine wichtige Prozessgröße für die CO₂-Abscheidung im Karbonator. Durch eine Verbrennung mit Luft herrschen niedrige CO₂-Partialdrücke bei gleichzeitig hohen Temperaturen $\vartheta_{Re} > 900 \text{ °C}$. Zusätzlich ist der Karbonatanteil χ_{carb} am Eingang des Regenerators relativ niedrig, da nur ein kleiner Teil des Bettmaterials vom Vergaser in den Regenerator gelangt. Alle drei Punkte haben einen positiven Effekt auf die Regeneratoreffizienz [105, 132]. Hohe Regeneratortemperaturen $\vartheta_{Re} > 900 \text{ °C}$ und ein niedriger Karbonatanteil χ_{carb} lassen sich in der 20 kW_{th}-DFB-Versuchsanlage nicht realisieren. Eine detaillierte Untersuchung des Regenerators bei den vorherrschenden Bedingun-

gen steht aus diesem Grund noch aus. Diese sollte auch eine Betrachtung des verwendeten Kalksteins umfassen, da die hohen Temperaturen im Regenerator zu einem Versintern des Kalksteins führen können, was sich negativ auf die Sorbenskapazität χ_{max} auswirkt [106, 133].

Kapitel 5

Entwicklung und Auslegung eines Reaktorsystems

Ziel dieses Teils der Arbeit ist die Entwicklung und Auslegung eines Reaktorsystems zur Realisierung des Vergasungsprozesses im Technikumsmaßstab. Im ersten Teil dieses Kapitels wird das Reaktorsystem vorgestellt. Im zweiten Teil erfolgt eine Untersuchung des entwickelten Reaktorsystems an einem skalierten Kaltmodell.

5.1 Das Reaktorsystem aus drei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren

Zur Realisierung des Vergasungsprozesses wird ein Reaktorsystem aus drei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren (TFB, triple fluidized bed) benötigt. Eine erste Realisierung des gesamten Vergasungsprozesses soll im Technikumsmaßstab erfolgen. Dazu soll die am IFK bestehende 20 kW_{th}-DFB-Versuchsanlage (Abbildung 4.2) umgebaut und um einen dritten Reaktor erweitert werden. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Anforderungen und Rahmenbedingungen an das TFB-System definiert. Anschließend erfolgt eine Beschreibung des zur Umsetzung des Vergasungsprozesses erarbeiteten TFB-Systems.

5.1.1 Anforderungen und Rahmenbedingungen

Abhängig von ihrer Funktion ergeben sich verschiedene Rahmenbedingungen und Anforderungen an die einzelnen Reaktoren und an das gesamte TFB-System. Mithilfe der in Kapitel 4 gewonnenen experimentellen Ergebnisse und Literaturdaten können diese Anforderungen definiert bzw. weiter eingegrenzt werden.

Zur Realisierung des Vergasungsprozesses müssen die folgenden Anforderungen durch das TFB-System erfüllt werden:

- Um Temperaturen zwischen 800 °C und 850 °C im Vergaser zu erreichen, muss eine hohe Zirkulationsrate zwischen Regenerator und Vergaser realisiert werden. Die benötigte Menge an zirkulierendem Bettmaterial ergibt sich, wie in Kapitel 3.2 erläutert, abhängig von der Temperatur im Vergaser und im Regenerator aus der für die Vergasung der Biomasse benötigten Wärmemenge und der zur Aufheizung des Wasserdampfs benötigten Wärmemenge. Mit Hilfe einer Prozesssimulation, die in Kapitel 6 vorgestellt wird, lässt sich die brennstoffspezifische Zirkulationsrate ϕ_{ZR} berechnen. Die minimale spez. Zirkulationsrate $\phi_{ZR,min}$ von 35 kg/kg_{Br,waf} ergibt sich für die minimale Vergasungstemperatur ϑ_{Ga} von 800 °C und das minimale ξ_{SC} von 0,8 mol_{H₂O}/mol_C für eine Regeneratortemperatur von $\vartheta_{Re}=930$ °C und unter der Annahme, dass Wärmeverluste innerhalb des TFB-Systems durch die elektrische Heizung ausgeglichen werden können. Die maximale spez. Zirkulationsrate $\phi_{ZR,max}$ mit 70 kg/kg_{Br,waf} erhält man für die höchste Vergasungstemperatur $\vartheta_{Ga}=850$ °C und ξ_{SC} auf 1,6 mol_{H₂O}/mol_C für eine Regeneratortemperatur von $\vartheta_{Re}=930$ °C unter der Annahme, dass Wärmeverluste innerhalb des TFB-Systems durch die elektrische Heizung ausgeglichen werden können.
- Der Karbonator wird mit Produktgas aus dem Vergaser fluidisiert. Dies führt zu einem erhöhten Druck am Vergaserausgang, der sich stark auf die Hydrodynamik des gesamten TFB-Systems auswirkt. Um den Druck am Vergaserausgang möglichst gering zu halten, sollte der Druckverlust über den Karbonator möglichst gering gehalten werden.
- Die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} zwischen Vergaser und Karbonator sollte in einem weiten Bereich von 0,5 bis 14 mol_{Ca}/mol_{CO₂+CO} einstellbar sein.
- Um Kosten und Aufwand für den Bau der Versuchsanlage zu minimieren, sollen möglichst große Teile der bestehenden 20 kW_{th}-DFB-Versuchsanlage beibehalten werden.

Die Anforderungen an die einzelnen Reaktoren und die dafür benötigten Rahmenbedingungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

5.1.2 Das TFB-Reaktorsystem

Das zur Umsetzung des Vergasungsprozesses erarbeitete TFB-System ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Bei den rot markierten Teilen handelt es sich um neue Kom-

Tabelle 5.1: Anforderungen und Rahmenbedingungen des Vergasers, Karbonators und Regenerators

Reaktor	Anforderungen	Parameter	
Vergaser	- hoher Brennstoffumsatz	- ausreichende Brennstoffverweilzeit	- t_{Vs} 90–180 s abgeleitet aus [100, 134]
	- niedrige Teerkonzentration	- guter Kontakt zwischen Brennstoff und dem wärmeübertragenden Bettmaterial	- $u_{0, Ga} = 0,4\text{--}1,0$ m/s (BFB) [57, 126], $u_{0, Ga} = 4\text{--}7$ m/s (CFB) [57]
		- gute Durchmischung des Wirbelbetts	
Karbonator	- hoher CO ₂ -Abscheidegrad	- guter Gas-Feststoffkontakt	- $u_{0, Ka} > 0,5$ m/s (BFB), $u_{0, Ka} = 4\text{--}7$ m/s (CFB) [57]
	- hoher CO-Umsatz	- ausreichende Gasverweilzeit im Reaktor	- $\tau_{st} > 0,4$ h - $t_{Vg, FB} > 3$ s (BFB)
Regenerator	- möglichst vollständige Kalzinierung	- ausreichende Feststoffverweilzeit	- Kalzinierung: $\tau_{s, Re} / \chi_{carb} > 0,4$ h [132]
	- Koks und Biomasse Verbrennung	- guter Gas-Feststoffkontakt	- Verbrennung: $t_{s, Re}$ 20–40 s [135]
			- $u_{0, Re} = 4,5\text{--}6$ m/s [50] (CFB)

ponenten, schwarz dargestellt sind die Teile der bestehenden 20 kW_{th}-Wirbelschichtversuchsanlage. Das TFB-System setzt sich aus zwei stationären und einer zirkulierenden Wirbelschicht zusammen. Die zirkulierende Wirbelschicht der bestehenden Wirbelschichtversuchsanlage wird als Regenerator und die stationäre Wirbelschicht als Karbonator verwendet.

Der Vergaser wird als dritter Reaktor ergänzt. Um eine Fluidisierungsgeschwindigkeit von $u_{0, Ka} > 0,5$ m/s im Karbonator zu erreichen, wird die Brennstoffwärmeleistung des Vergasers auf 30 kW_{th} festgelegt. Um hohe Zirkulationsraten zwischen Regenerator und Vergaser sowie einen guten Gas-Feststoffkontakt zu erreichen, wird der Regenerator als zirkulierende Wirbelschicht ausgeführt. Der abrupte T-förmige Ausgang der bestehenden Versuchsanlage wird, mit dem Ziel den Feststoffaustrag zu erhöhen, durch einen weichen um 45°

abgeschrägten Ausgang ersetzt [136]. Bettmaterial, das aus dem Regenerator ausgetragen wird, wird in einem Zyklon vom Gasstrom getrennt und gelangt über ein Standrohr in das Vergaserbett. Die Zirkulationsrate zwischen Regenerator und Vergaser kann mithilfe der Fluidisierungsgeschwindigkeit des Regenerators $u_{0,Re}$ verändert werden [137–140]. Durch eine entsprechende Eintauchtiefe des Standrohrs wird verhindert, dass Gas aus dem Vergaser über das Standrohr entweicht. Um eine ausreichende Brennstoffverweilzeit $t_{V,Br}$ im Vergasungsreaktor für die relativ langsam ablaufenden heterogenen Vergasungsreaktionen [141] zu gewährleisten, wird der Vergasungsreaktor als stationäre Wirbelschicht ausgeführt. Der untere Teil des Vergasers ist exzentrisch als Konus mit einer Schräge von 45° an einer Seite ausgeführt. Dadurch werden Zonen mit unterschiedlicher Fluidisierungsgeschwindigkeit erzeugt. Es herrschen niedrigere Geschwindigkeiten an der schrägen und höhere Geschwindigkeiten an der geraden Seite. Durch diesen Geschwindigkeitsunterschied wird, wie von Kuramoto et al. [142] beschrieben, ein Feststoffwirbel innerhalb des Betts generiert. Eine genaue Beschreibung der Bewegung der Feststoffpartikel in einem konisch geformten Reaktor kann [140] entnommen werden. Über einen Siphon, der sich am unteren Ende des Vergasungsreaktors befindet, gelangt das Bettmaterial zusammen mit dem bei der Vergasung zurückbleibenden Koks in den Regenerator. Anders als bei einem Überlauf werden durch diesen Siphon die Feststoffpartikel im unteren Teil des Vergaserbetts entnommen. Bei einer Segregation der leichteren Kokspartikel wird dadurch gewährleistet, dass die Verweilzeit der Brennstoffpartikel größer ist als die der Bettpartikel [140].

Ein Teil des Bettmaterials aus dem Vergaser gelangt über ein Spießventil in den Karbonator. Mithilfe dieses Spießventils kann, abhängig vom Druckverlust über das Ventil und der Ventilöffnung, der Feststoffmassenstrom vom Vergaser in den Karbonator in einem weiten Bereich eingestellt werden [139, 143].

Der Karbonator wird als stationäre Wirbelschicht ausgeführt. In Kapitel 4.3 konnte gezeigt werden, dass für einen hohen CO-Umsatz Λ_{CO} neben einer guten CO_2 -Einbindung auch eine ausreichende Gasverweilzeit im Reaktor $t_{Vg,Ka}$ garantiert werden muss. Aus diesem Grund können trotz des schlechteren Gas-Feststoffkontakts in einer stationären Wirbelschicht vergleichbare oder höhere CO-Umsätze Λ_{CO} als in einer zirkulierenden Wirbelschicht erzielt werden. Zudem ist der Druckverlust bei gleicher Raumzeit τ_{st} über dem Karbonatorbett $\Delta P_{Bett,Ka}$ in einer zirkulierenden Wirbelschicht deutlich höher als in einer stationären Wirbelschicht. Die Betthöhe des Karbonators wird über die Höhe des Überlaufs festgelegt. Dieser wird vorerst beibehalten, da er im Vergleich zu einem Siphon am Boden des Karbonators die Komplexität des Systems verringert und die Stabilität erhöht. Die Betthöhe, und damit der Druckverlust über das Karbonatorbett, ist eine wichtige Größe. Einerseits haben die Untersuchungen in Kapitel 4.3.3 gezeigt, dass der CO-Umsatz mit zunehmender

Raumzeit τ_{st} , und damit Bettmasse ansteigt, andererseits beeinflusst ein hoher Druck am Vergaserausgang das hydrodynamische Verhalten des gesamten Reaktorsystems. Im Rahmen der nachfolgenden Untersuchung wird der Einfluss der Höhe des Überlaufs untersucht. Über den Überlauf gelangen die Feststoffpartikel in den unteren Siphon und von dort zurück in den Regenerator. Um eine ausreichende Gasverweilzeit im Karbonatorfreeboard zu erzielen, wird der Querschnitt des Freeboards erweitert.

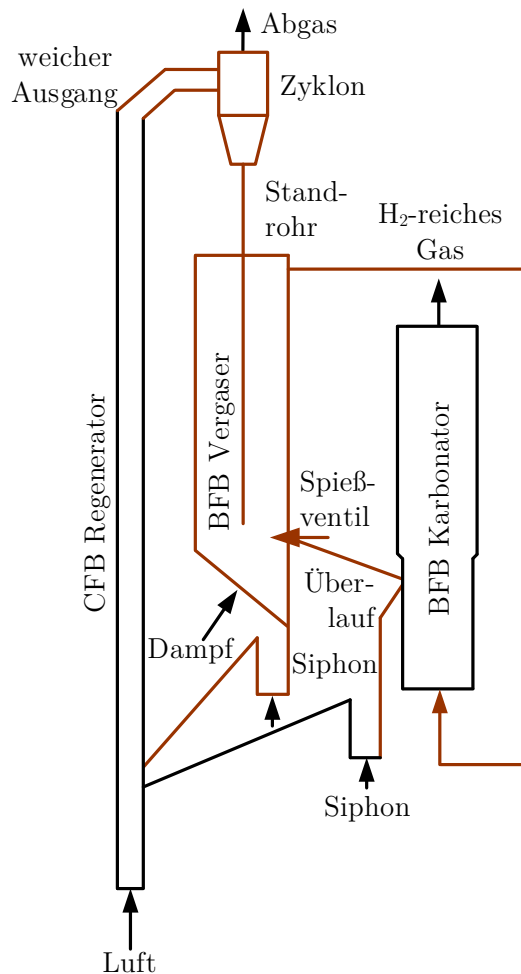


Abbildung 5.1: Schema des TFB-Reaktorsystems

5.2 Untersuchungen am skalierten Kaltmodell

Für die Auslegung großer Versuchs- und Pilotanlagen ist es vorteilhaft, das hydrodynamische Verhalten der Anlagen vor dem tatsächlichen Bau zu simulieren. Neben empirischen Modellen und aufwendigen Strömungssimulationen (englisch: computational fluid dynamics, CFD) bietet die Verwendung von skalierten Kaltmodellen eine einfache Möglichkeit, das hydrodynamische Verhalten einer Versuchsanlage abzubilden. Mit wenig technischem

Equipment können verschiedene Anlagenkonfigurationen und weite Bereiche an Betriebsparametern bei Umgebungsbedingungen untersucht und hydrodynamische Daten, wie Druckprofile, Zirkulationsraten und Feststoffverweilzeiten bereitgestellt werden. Zusätzlich kann durch die Verwendung von Plexiglasmodellen das hydrodynamische Verhalten der Anlage auch optisch analysiert werden.

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung an einem skalierten Kaltmodell ist es, einen stationären Betrieb des im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten TFB-Systems nachzuweisen und hydrodynamische Zusammenhänge zwischen verschiedenen Prozessparametern darzustellen. Anhand der Untersuchungen am skalierten Kaltmodell können stationäre Betriebsfenster für den realen Anlagenbetrieb abgeleitet werden.

5.2.1 Theoretische Grundlagen zum Kaltmodell

Das Skalieren von Reaktoren und Reaktorsystemen ist eines der wichtigsten Verfahren bei der Entwicklung von industriellen Prozessen. Das Prinzip des Skalierens beruht darauf, dass das hydrodynamische Verhalten einer realen Anlage dem in einem skalierten Modell entspricht, wenn bestimmte Parameter, sogenannte Skalierungsregeln, zwischen den beiden Anlagen konstant gehalten werden. In zahlreichen Forschungsarbeiten wurden verschiedene Skalierungsregeln entwickelt [144–146]. Die am weitesten verbreiteten Skalierungsregeln beruhen auf der Arbeit von Glicksman et al. [147]. Der vereinfachte Satz dieser Skalierungsregeln [148] ist in Gleichung 5.1 dargestellt.

$$\frac{u_0^2}{gL}, \frac{\rho_s}{\rho_g}, \frac{u_0}{u_{mf}}, \frac{L_1}{L_2}, \frac{G_1}{\rho_s u_0}, \Phi, PSD \quad (5.1)$$

Ergänzend zu den aufgeführten Skalierungsregeln wurde die Skalierbarkeit des Druckverlustes ΔP von Chang und Louge durch die folgende dimensionslose Größe $\Delta P/\rho_s g D$ in [146] nachgewiesen. Theoretisch erlauben die in Gleichung 5.1 dargestellten Skalierungsregeln eine freie Wahl des Geometrieverhältnisses zwischen realer Anlage und Kaltmodell. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Geometrie des Kaltmodells nicht zu klein gewählt werden darf, damit Wandeffekte, die durch statische Aufladung und Reibung verursacht werden, keine zu große Rolle spielen. Nachdem das Geometrieverhältnis festgelegt wurde, kann nach Gleichung 5.1 noch ein weiterer Parameter gewählt werden. Dazu kann entweder das Gas, das zur Fluidisierung verwendet wird, und damit dessen Dichte ρ_g und Viskosität μ , oder die verwendeten Partikel, und damit deren Dichte ρ_s , gewählt werden. Nachdem der jeweilige Parameter festgelegt wurde, sind alle anderen Parameter nach Gleichung 5.1 bestimmt. Bei der Wahl der Partikel für das Kaltmodell muss weiter beachtet werden, dass die Sphärizität, die Partikelgrößenverteilung (PSD) und der mittlere Partikeldurchmesser

der Partikel entsprechend gewählt werden. Zudem sollten sowohl das Fluidisierungsregime als auch die Geldart-Gruppe der Partikel dieselben sein wie in der realen Versuchsanlage.

5.2.2 Beschreibung des Kaltmodells

Für die Kaltmodelluntersuchung wurde die gesamte Versuchsanlage, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, aus Plexiglas aufgebaut. Die Geometrie des Kaltmodells ist im Vergleich zur realen Versuchsanlage um den Faktor 1,4 herunterskaliert. Dieser Faktor wurde gewählt, um einen minimalen Durchmesser von 5 cm im Regenerator zu gewährleisten, und damit den Einfluss von Wandeffekten zu minimieren. Die Höhe des Regenerators ist durch räumliche Limitierung auf 6,5 m beschränkt. Eine Übersicht über die wesentlichen Abmessungen und Betriebsparameter der Versuchsanlage und des Kaltmodells sowie einige Skalierungsfaktoren sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Eine Zeichnung des Kaltmodells mit detaillierten Angaben befindet sich im Anhang B dieser Arbeit.

Die Fluidisierung des Kaltmodells erfolgt mit Luft bei Umgebungsbedingungen. Da im realen Anlagenbetrieb alle drei Reaktoren mit unterschiedlichen Medien fluidisiert werden, ergeben sich nach Gleichung 5.1 unterschiedliche Anforderungen an die Dichte der für das Kaltmodell benötigten Partikel (siehe Tabelle 5.2, Werte in Klammern). Da im Kaltmodell alle drei Reaktoren mit den gleichen Partikeln betrieben werden, wurden Gusseisenpartikel gewählt, deren Partikeldichte mit 7200 kg/m^3 ungefähr in der Mitte des benötigten Bereichs liegt. Die leichteren Biomasse- und Kokspartikel wurden im Rahmen dieser Kaltmodelluntersuchungen nicht durch separate Partikel simuliert. Wie aus Tabelle 5.2 hervorgeht, mussten weitere Einschränkungen gemacht werden: Es war nicht möglich Partikel mit derselben Sphärizität wie Kalkstein zu finden und der mittlere Partikeldurchmesser $D_{p,50}$ ist um $60 \mu\text{m}$ zu hoch. Für die Untersuchungen am Kaltmodell muss zudem beachtet werden, dass in der realen Anlage CO_2 im Karbonator abgeschieden und im Regenerator freigesetzt wird. Dadurch ändert sich zum einen die Partikeldichte, zum anderen die Dichte des Gases. Dieser Effekt beeinflusst die Hydrodynamik der Versuchsanlage in großem Maße und kann in einem Kaltmodell nicht abgebildet werden. Trotz dieser Vereinfachungen konnte in mehreren Untersuchungen [132, 150] gezeigt werden, dass die Ergebnisse von Kaltmodelluntersuchungen gut mit denen in einer realen Versuchsanlage übereinstimmen. In den nachfolgenden Abschnitten und Kapiteln wird auf die Indizierung „cold“ verzichtet. Falls nicht mit Index „hot“ bezeichnet, beziehen sich alle aufgeführten Parameter auf das Kaltmodell.

Tabelle 5.2: Übersicht über die wesentlichen Abmessungen und Skalierungsfaktoren zwischen Technikumsanlage und Kaltmodell

	Einheit	Regenerator		Vergaser		Karbonator	
		Tech- nikums- anlage	Kalt- modell	Tech- nikums- anlage	Kalt- modell	Tech- nikums- anlage	Kalt- modell
D	m	0,07	0,05	0,17	0,12	0,15	0,10
L	m	12,0	6,0	2,50	1,79	2,80	2,0
ρ_g	kg/m ³	0,33 ¹	1,18	0,22 ²	1,18	0,26 ³	1,18
ρ_s	kg/m ³	1800	7200	1800	7200	1800	7200
			(6635)	300-500 ⁴	(9907)		(8216)
$D_{p,50}$	μm	450	309		309		309
Φ	-	0,45 ⁵	≈ 1	0,45 ⁵	≈ 1	0,45 ⁵	≈ 1
				0,45-0,95 ⁶			
$u_{0,hot}/u_{0,cold}$				1,183			
$G_{s,hot}/G_{s,cold}$				0,296			
$\Delta P_{hot}/\Delta P_{cold}$				0,350			
M_{hot}/M_{cold}				0,686			

¹ CO₂-reiches Abgas bei $\vartheta_{Re}=930$ °C

² Wasserdampf und Produktgas bei $\vartheta_{Ga}=840$ °C

³ Wasserdampf und Produktgas nach Karbonator bei $\vartheta_{Ka}=640$ °C

⁴ Koks und Biomasse [149]

⁵ Kalkstein [57]

⁶ Koks und Biomasse [57]

Druckbilanz des TFB-Kaltmodells

Das hydrodynamische Verhalten des TFB-Systems wird im Rahmen dieser Arbeit durch Druckbilanzen beschrieben. Mithilfe dieser Druckbilanzen können Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Anlagenteilen dargestellt werden. Alle Druckpunkte sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Als Bezugspunkt für die Druckbilanzen werden die beiden Siphone gewählt. Für den oberen Siphon (ULS) lautet die Druckbilanz:

$$P_d + (P_c - P_d) + (P_b - P_c) + (P_k - P_b) + (P_j - P_k) = (P_j - P_i) + (P_i - P_h) + (P_h - P_g) + (P_g - P_f) + P_f \quad (5.2)$$

für P_f gilt:

$$P_f = (P_f - P_n) + (P_n - P_m) + (P_m - P_l) + P_l \quad (5.3)$$

Für den unteren Siphon (LLS) kann die folgende Druckbilanz aufgestellt werden:

$$P_d + (P_c - P_d) + (P_b - P_c) + (P_q - P_b) + (P_p - P_q) = (P_p - P_o) + (P_o - P_m) + (P_m - P_l) + P_l \quad (5.4)$$

Eine weitere Druckbilanz kann für das Spießventil aufgestellt werden:

$$P_f + (P_g - P_f) + (P_h - P_g) = (P_h - P_m) + (P_m - P_l) + P_l \quad (5.5)$$

Die Terme $(P_k - P_b)$, $(P_q - P_b)$, $(P_o - P_m)$ sind gleich null, da sich die Partikel zwischen den beiden Punkten im freien Fall befinden. $(P_g - P_f)$ sowie $(P_m - P_l)$ können ebenfalls auf null gesetzt werden, da sich im Freeboard der beiden Reaktoren nur sehr wenige Partikel befinden. P_d beschreibt den Druck am Regeneratorausgang P_{Re} und wird durch den Druckverlust über den Sekundärzyklon und den anschließenden Filter bestimmt. Dasselbe gilt für den Druck am Karbonatorausgang $P_{Ka} = P_l$. Der Druck am Vergaserausgang $P_{Ga} = P_f$ setzt sich aus dem Druckverlust über den Zyklon $\Delta P_{Ga,cyc}$ und den Düsenboden $P_{Ka,DB}$ sowie das Karbonatorbett ΔP_{Ka} und dem Druck am Karbonatorausgang P_{Ka} zusammen. Vereinfacht und mit den anlagenspezifischen Bezeichnungen lassen sich die drei Druckbilanzen wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} P_{Re} + \Delta P_{Re,cyc} + \Delta P_{Re,top} &= \Delta P_{ULS,STP} + \Delta P_{Ga,bot} + \Delta P_{Ga,top} + \Delta P_{Ga,cyc} \\ &+ \Delta P_{Ka,DB} + \Delta P_{Ka} + P_{Ka} \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$P_{Re} + \Delta P_{Re,cyc} + \Delta P_{Re,top} = \Delta P_{LLS,STP} + P_{Ka} \quad (5.7)$$

$$\Delta P_{cv} = \Delta P_{Ga,top} + \Delta P_{Ga,cyc} + \Delta P_{Ka,DB} + \Delta P_{Ka} \quad (5.8)$$

Das Druckprofil der gesamten Anlage ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Farblich markiert sind die Druckprofile der drei Reaktoren. Erkennbar ist das typische CFB-Profil des Regenerators, mit einer dichten Bodenzone und der darüber liegenden Kern-Ring-Struktur-Zone sowie die BFB-Profile des Vergasers und Karbonators. Wie in [57] beschrieben, kann durch die Fluidisierung des Siphons in begrenztem Maße Einfluss auf die Zirkulationsrate und die Massenverteilung in einem DFB-System genommen werden. Aus Abbildung 5.3 geht hervor, dass der Druckgradient über das Standrohr und die Zulaufkammer des ULS negativ sind. Dies ist der Fall, da für die Fluidisierungsgeschwindigkeit des ULS $u_{0,ULS}/u_{mf} < 1$ gilt. Aus diesem Grund tritt der höchste Druck in der gesamten Anlage im unteren Teil des Vergasers am Ausgang zum Standrohr des oberen Siphons (ULS) (Punkt (i)) auf. Durch die niedrige Fluidisierungsgeschwindigkeit des Siphons und den negativen Druckgradienten kann, wie aus der Druckbilanz in Gleichung 5.2 hervorgeht, mehr Material im Vergaser

gehalten werden. Eine genaue Untersuchung und Beschreibung eines Siphons mit einer Fluidisierungsgeschwindigkeit $u_{0,LS}/u_{mf} < 1$ befindet sich in [139]. Weiter ist im Druckprofil der hohe Druck am Vergaserausgang (Punkt (f)) erkennbar, der sich nach Gleichung 5.3 aus dem Druck am Karbonatorausgang P_{Ka} , dem Druckverlust über das Karbonatorbett ΔP_{Karb} sowie dem Druckverlust über den Düsenboden des Karbonators $\Delta P_{DB,Ka}$ und den Zyklon des Vergasers $\Delta P_{cyc,Ga}$ zusammensetzt.

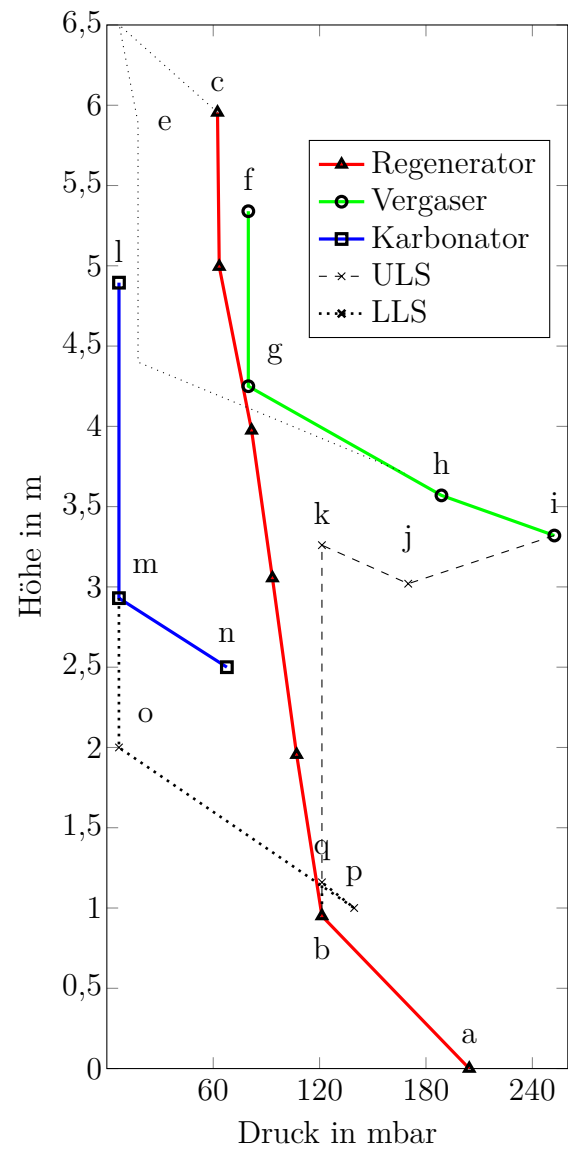
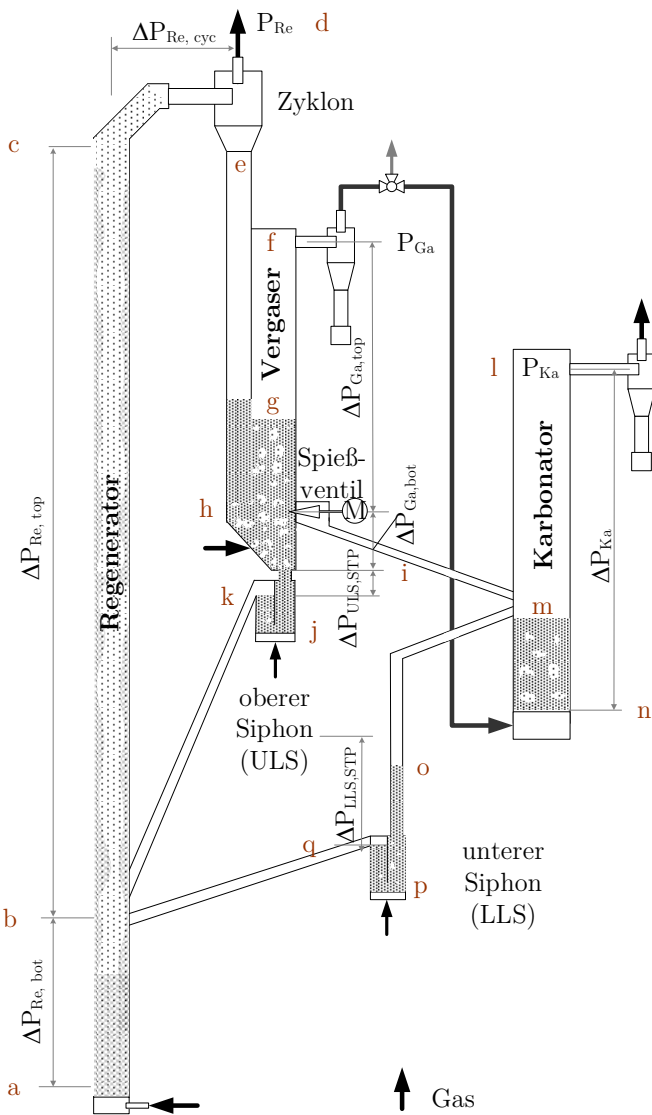


Abbildung 5.2: Schema des TFB-Kaltmodells mit Druckpunkten und Druckverlusten ΔP_i

Abbildung 5.3: Druckprofil des TFB-Kaltmodells (TSI=41,0 kg, $u_{0,Re}=4,4$ m/s)

Versuchsdurchführung und Versuchsplan der Kaltmodelluntersuchungen

Während aller Versuchspunkte wird der Druck im Kaltmodell mit 15 Drucksensoren gemessen und von Labview angezeigt und aufgezeichnet. Alle Luftvolumenströme werden mithilfe von Rotametern eingestellt. Die Feststoffzirkulationsrate des Regenerators $G_{s,Re}$ wird bestimmt, indem ein Kugelhahn im Verbindungsrohr unterhalb des Regeneratorzyklons (unterhalb Punkt (e)) geschlossen und die Zeit, bis die Partikel eine bestimmte Höhe erreicht haben, gemessen wird. Die Feststoffzirkulationsrate durch das Spießventil $G_{s,cv}$ wird bestimmt, indem die Fluidisierung des unteren Siphons (LLS) für einige Minuten unterbrochen und die Höhe, die die Partikel im Standrohr nach einer bestimmten Zeit erreicht haben, gemessen wird. Alle Versuchspunkte aus diesem Kapitel sind stationäre Versuchspunkte mit einer Dauer von mindestens 15 min. Während dieser Zeit sind die Mittelwerte aller Drücke konstant. Die Zirkulationsraten $G_{s,Re}$ und $G_{s,cv}$ wurden während dieser Zeit mindestens 5 mal gemessen. Über einen Drei-Wege-Kugelhahn im Verbindungsrohr zwischen Vergaser und Karbonator kann der Karbonator gaseitig mit dem Vergaser ge- oder entkoppelt werden. Durch Befüllen des Überlaufs mit Feststoffpartikeln lässt sich die Bett- höhe im Karbonator bei geschlossenem Spießventil beliebig einstellen. Prinzipiell kann das Kaltmodell in drei Konfigurationen betrieben werden:

Konfig. A Der Karbonator ist gas- sowie feststoffseitig entkoppelt. Das Gas verläßt das Kaltmodell nach dem Vergaserzyklon und das Spießventil ist geschlossen.

Konfig. B Der Karbonator ist gaseitig mit dem Vergaser gekoppelt. Das Gas wird nach dem Vergaserzyklon in den Düsenboden des Karbonators geleitet. Das Spießventil ist geschlossen.

Konfig. C Der Karbonator ist gaseitig und feststoffseitig mit dem Vergaser gekoppelt. Das Gas wird nach dem Vergaserzyklon in den Düsenboden des Karbonators geleitet. Über das Spießventil wird ein Teil der Partikel in den Karbonator geleitet.

Im Rahmen der Kaltmodelluntersuchung wird mittels Parametervariation der Einfluss der folgenden Parameter untersucht: Das Gesamtinventar TSI in der Versuchsanlage wird von 34,0 bis 47,5 kg variiert bzw. das Gesamtinventar in Regenerator und Vergaser TSI* wird von 19,2 bis 34,5 kg variiert. Die Geschwindigkeit im Regenerator $u_{0,Re}$ wird von 2,9 m/s auf 5,3 m/s erhöht. Um den Einfluss des hohen Drucks am Vergaserausgang im gekoppelten Anlagenbetrieb zu untersuchen, wird eine Variation dieser Betriebsparameter jeweils in Konfiguration A und B durchgeführt. Durch eine Variation des Karbonatorinventars wird der Druckverlust über das Karbonatorbett $\Delta P_{Ka,Bett}$ von 0 bis 73 mbar variiert. Anschließend erfolgt eine Untersuchung im gekoppelten Anlagenbetrieb, Konfiguration C. Im

Rahmen dieser Untersuchung wird ein stationärer Betrieb des gesamten Reaktorsystems nachgewiesen sowie die Öffnung des Spießventils verändert und die Zirkulationsrate $G_{s,cv}$ bestimmt.

Während aller Versuchspunkte wurde die Fluidisierungsgeschwindigkeit im Vergaser $u_{0,Ga}$ und im Karbonator $u_{0,Ka}$ konstant auf 0,36 m/s bzw. 0,53 m/s gehalten. Die Fluidisierung des oberen und unteren Siphons wurde ebenfalls nicht verändert und betrug 0,13 m/s bzw. 0,35 m/s. Da der untere Teil des Vergasers konisch verläuft, lässt sich nur für den oberen Teil des Vergasers die Masse des Bettmaterials nach Gl. (2.22) bestimmen. Die Masse des Bettmaterials im unteren Teil des Vergasers wurde zu Beginn der Versuche bestimmt.

5.2.3 Ergebnisse der Kaltmodelluntersuchungen

Die Zirkulationsrate zwischen Regenerator und Vergaser wird über die Fluidisierungsgeschwindigkeit des Regenerators $u_{0,Re}$ eingestellt. Um den Einfluss von $u_{0,Re}$ auf $G_{s,Re}$ zu untersuchen, wird in Konfig. A und B $u_{0,Re}$ von 2,9 bis 5,3 m/s variiert und die Feststoffzirkulationsrate $G_{s,Re}$ gemessen. Diese Variation der Regenerator-Fluidisierungsgeschwindigkeit $u_{0,Re}$ wird jeweils für drei verschiedene TSI* durchgeführt. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse aller stationären Versuchspunkte, wie im vorherigen Abschnitt definiert, dargestellt. Für niedrigere Regeneratorgeschwindigkeiten $u_{0,Re}$ liegt eine stoßende Wirbelschicht vor. Für höhere Regeneratorgeschwindigkeiten $u_{0,Re}$ wird so viel Bettmaterial aus dem Regenerator ausgetragen, dass sich kaum noch Bettmaterial im Regenerator befindet und der Zyklon nicht mehr zuverlässig arbeiten kann. In beiden Fällen ist kein stationärer Anlagenbetrieb möglich. Für alle Versuchsreihen steigt $G_{s,Re}$ mit zunehmender Regenerator-Fluidisierungsgeschwindigkeit $u_{0,Re}$ an. Wird der Vergaser mit dem Karbonator gasseitig gekoppelt (Konfig. B), steigt $G_{s,Re}$ im Vergleich zu den Versuchspunkten, an denen das Gas die Versuchsanlage nach dem Zyklon des Vergasers verlässt (Konfig. A), an. Wird das Feststoffinventar TSI* erhöht, steigt $G_{s,Re}$ ebenfalls an. Zudem verschiebt sich der stationäre Betriebsbereich hin zu höheren Fluidisierungsgeschwindigkeiten $u_{0,Re}$.

Die in Abbildung 5.4 dargestellten Grenzen $G_{s,min}$ und $G_{s,max}$ entsprechen den zur Bereitstellung der Vergasungsenthalpie benötigten Zirkulationsraten $\phi_{ZR,max,hot}$ und $\phi_{ZR,min,hot}$. Aus Abbildung 5.4 geht hervor, dass im gekoppelten Anlagenbetrieb (Konfig. B) für TSI*=19,4 und 26,6 kg die Zirkulationsrate im benötigten Bereich über die Fluidisierungsgeschwindigkeit $u_{0,Re}$ eingestellt werden kann. $u_{0,Re}$ kann dazu im Bereich zwischen 4,1 bis 5,3 m/s variiert werden. Dies entspricht einer Fluidisierungsgeschwindigkeit $u_{0,Re,hot}$ zwischen 4,9 und 6,3 m/s in der realen Versuchsanlage. Für ein hohes Feststoffinventar TSI*=32,5 kg liegen die Zirkulationsraten $G_{s,Re}$ über dem benötigten Bereich. Die Ab-

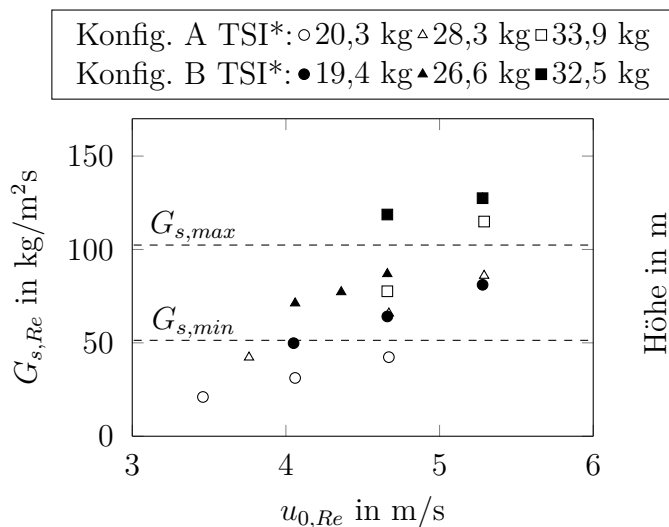


Abbildung 5.4: Zirkulationsrate $G_{s,Re}$ über der Fluidisierungsgeschwindigkeit $u_{0,Re}$ des Regenerators

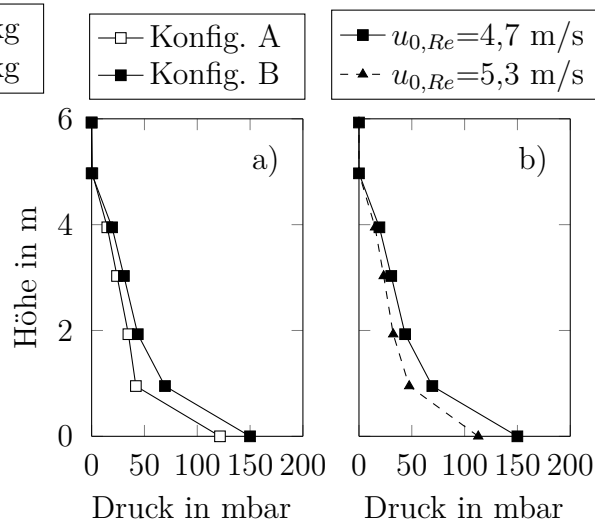


Abbildung 5.5: Regenerator Druckprofile (a) Konfig. A und Konfig. B (TSI*=33,9 und 32,5 kg; $u_{0,Re}=4,7$ m/s) (b) Konfig. B (TSI*=32,5 kg)

Abbildungen 5.5 a) und b) zeigen das Druckprofil des Regenerators für die Konfigurationen (A und B) und verschiedene Fluidisierungsgeschwindigkeiten $u_{0,Re}$. Über das Druckprofil können Rückschlüsse auf die Verteilung der Feststoffpartikel innerhalb des Reaktors gezogen werden. Ist der Vergaser mit dem Karbonator gasseitig gekoppelt (Konfig. B), steigt ΔP_{Re} im Vergleich zu Konfig. A an. Das heißt, die Massenverteilung innerhalb des Reaktorsystems ändert sich zugunsten des Regenerators. Wie aus der Druckbilanz Gl. 5.6 und Abbildung 5.5 a) ersichtlich ist, liegt das an einer Zunahme von $\Delta P_{Re,top}$. Wird die Geschwindigkeit im Regenerator $u_{0,Re}$ erhöht (Abbildung 5.5 b)), sinkt der Druckverlust über den gesamten Regenerator ΔP_{Re} , und Feststoff wird vom Regenerator in den Vergaser verschoben. Abbildung 5.6 zeigt den Druckverlust über den oberen Teil des Vergaserbetts $\Delta P_{Ga,top}$ aufgetragen über der Zirkulationsrate $G_{s,Re}$, der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Versuchsreihen. Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt führt ein Erhöhen der Regeneratorgeschwindigkeit $u_{0,Re}$ zu einer Zunahme der Zirkulationsrate $G_{s,Re}$. Dadurch steigt die Masse im Vergaser an und damit der Druckverlust über das Vergaserbett $\Delta P_{Ga,top}$. Wird das Gesamtinventar TSI* im System erhöht, steigen sowohl $G_{s,Re}$ als auch $P_{Ga,top}$ an. Wird der Karbonator mit dem Vergaser gasseitig gekoppelt (Konfig. B), wird, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, Bettmaterial vom Vergaser in den Regenerator verschoben. Dadurch sinkt $\Delta P_{Ga,top}$ während $G_{s,Re}$ zunimmt. Die Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga}$ ist nach Gl. (3.1) sowohl von der Bettmasse im Vergaser als auch von der Masse an

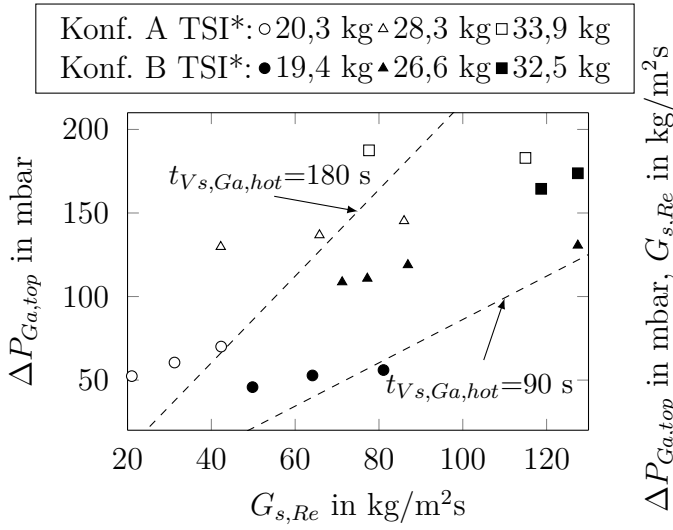


Abbildung 5.6: Druckverlust über das Vergaserbett $\Delta P_{Ga, top}$ für verschiedene Zirkulationsraten $G_{s, Re}$ und Bettinventare TSI* ($\Delta P_{Ka} = 40$ mbar)

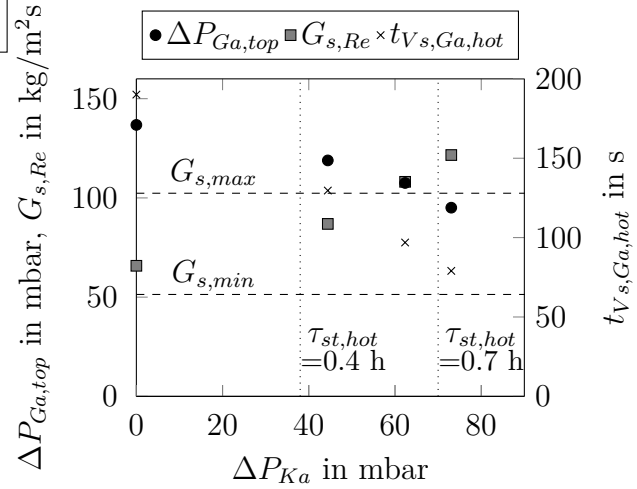


Abbildung 5.7: $\Delta P_{Ga, top}$, $\Delta P_{Re, top}$, $G_{s, Re}$ und $t_{s, Ga, hot}$ für verschiedene ΔP_{Ka} ($u_{0, Re} = 4,7$ m/s, TSI* = 26,3 kg)

zirkulierendem Bettmaterial abhängig und sollte in der realen Versuchsanlage zwischen 90 und 180 s liegen. Die beiden gestrichelten Linien in Abbildung 5.6 markieren den Bereich, in dem Betriebsbedingungen erreicht werden, bei denen $t_{V_s, Ga, hot}$ im gewünschten Bereich liegt. Wie aus Abbildung 5.6 hervorgeht, liegen alle Versuchspunkte im gekoppelten Anlagenbetrieb (Konfig. B) innerhalb dieses Bereichs. Einzige Ausnahme ist ein Versuchspunkt bei TSI* = 19,4 kg und $G_{s, Re} = 80$ kg/m^2s , bei diesen Bedingungen liegt $t_{V_s, Ga, hot}$ etwas unterhalb von 90 s.

Für einen konstanten Betrieb des Vergasers ist die Raumzeit τ_{st} im Karbonator abhängig von der Bettmasse im Karbonator. Aus diesem Grund steigt der Druckverlust ΔP_{Ka} mit zunehmender Raumzeit τ_{st} an. In Abbildung 5.7 ist der Druckverlust im oberen Teil des Vergasers $\Delta P_{Ga, top}$ sowie die Zirkulationsrate $G_{s, Re}$ über dem Karbonatordruckverlust ΔP_{Ka} aufgetragen. Mit zunehmendem Druckverlust über das Karbonatorbett ΔP_{Ka} wird Masse vom Vergaser in den Regenerator verschoben, und die Zirkulationsrate $G_{s, Re}$ im Regenerator steigt an. Aus diesem Grund sinkt die Feststoffverweilzeit $t_{V_s, Ga, hot}$ im Vergaser der realen Versuchsanlage mit zunehmendem ΔP_{Ka} . Die Grenzen für eine Raumzeit $\tau_{st, hot}$ von 0,4 bzw. 0,7 h in der realen Versuchsanlage sind ebenfalls in Abbildung 5.7 dargestellt. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Vergasung bei ϑ_{Ga} von 840 °C und ein Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} von 1,1 mol_{H₂O}/mol_C. Für $\tau_{st, hot} = 0,5$ h liegen alle Parameter im gewünschten Bereich. Ab einer Raumzeit $\tau_{st, hot} > 0,6$ h müsste die Geschwin-

digkeit im Regenerator $u_{0,Re}$ reduziert werden, um eine Zirkulationsrate $G_{s,Re}$ sowie eine Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga,hot}$ im benötigten Bereich zu erreichen. Die Feststoffverweilzeit im Regenerator $t_{Vs,Re,hot}$ liegt für alle ΔP_{Ka} zwischen 20 und 14 s und ist damit etwas unterhalb des gewünschten Bereichs (siehe Tabelle 5.1). Da der Regenerator des Kaltmodells im Vergleich zur realen Anlage etwas verkürzt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das Feststoffinventar in der realen Anlage etwas höher ist. Bei der Bewertung der in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse muss außerdem beachtet werden, dass der Druckverlust über den Düsenboden des Karbonators und die Gasreinigung des Vergasers in der realen Versuchsanlage von denjenigen im Kaltmodell abweichen können. Für die

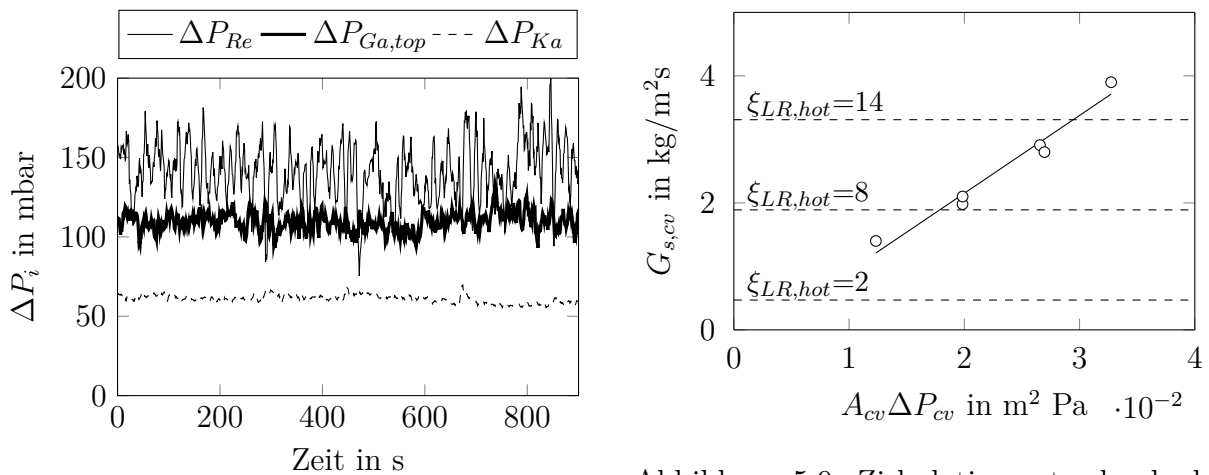


Abbildung 5.8: Stationärer Betriebspunkt des gesamten TFB-Systems (TSI=41,0 kg; $u_{0,Re}=4,4$ m/s; $G_{s,cv}=1,98$ $\text{kg/m}^2\text{s}$)

Abbildung 5.9: Zirkulationsrate durch das Spießventil $G_{s,cv}$ über dem Produkt aus geöffneter Spießventilfläche A_{cv} und Druckverlust über das Spießventil ΔP_{cv}

nachfolgenden Untersuchungen ist der Vergaser sowohl feststoffseitig als auch gaseitig mit dem Karbonator gekoppelt (Konfig. C). In Abbildung 5.8 sind die Druckverluste über alle drei Reaktoren während eines stationären Versuchspunktes dargestellt. Aus Abbildung 5.8 geht hervor, dass das TFB-System über 15 Minuten hinweg stationär betrieben werden kann.

Die flächenspezifische Zirkulationsrate über das Spießventil $G_{s,cv}$, bezogen auf die Querschnittsfläche des Vergasers ist in Abbildung 5.9 über dem Produkt aus geöffneter Spießventilfläche A_{cv} und Druckverlust über das Spießventil ΔP_{cv} aufgetragen. Der Druckverlust über das Spießventil ist, wie aus Gl. (5.8) hervorgeht, durch die direkte gaseitige Kopplung von Vergaser und Karbonator sehr hoch. Aus Abbildung 5.9 ist ersichtlich, dass die Zirkulationsrate $G_{s,cv}$ trotz dieses relativ hohen Druckverlustes ΔP_{cv} , durch Öffnen und Schließen des Spießventils in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Wie bereits von [143] und [139] gezeigt besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Produkt aus

geöffneter Spießventilfläche A_{cv} und dem Druckverlust über das Spießventil ΔP_{cv} und der Feststoffzirkulationsrate $G_{s,cv}$, der mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$G_{s,cv} = 122,57 \cdot \Delta P_{cv} A_{cv} - 0,30 \quad (5.9)$$

Die spezifischen Zirkulationsraten $\xi_{LR,hot}$ für einen Betrieb der realen Versuchsanlage ($\vartheta_{Ga} = 840 \text{ °C}$, $\xi_{SC} = 1,1 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_C$) sind ebenfalls in Abbildung 5.9 dargestellt. Abhängig vom Druckverlust über das Spießventil P_{cv} kann durch Öffnen und Schließen des Spießventils annähernd der gesamte Bereich eingestellt werden. Lediglich kleine spezifische Zirkulationsraten $\xi_{LR,hot} < 5 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{CO}_2+\text{CO}}$ sind schwierig zu erreichen, da bei einer zu geringen Öffnung des Spießventils kein Material durch die Öffnung fließt. Eine Verbesserung der Fließeigenschaften bei geringer Öffnung kann durch eine Begasung des Spießventils erreicht werden.

5.3 Schlussfolgerung

Auf Basis der experimentellen Charakterisierung der einzelnen Prozessschritte (Kapitel 4) sowie Literaturdaten wurden die wichtigsten Anforderungen und Rahmenbedingungen für das TFB-System festgelegt. Auf deren Grundlage und unter Berücksichtigung der bestehenden Versuchsanlage wurde ein Reaktorsystem zur Realisierung des Vergasungsprozesses im Technikumsmaßstab, bestehend aus drei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren, erarbeitet und ausgelegt. Mithilfe eines skalierten Kaltmodells wurde das hydrodynamische Verhalten des Reaktorsystems abgebildet und untersucht. Dazu wurde, unter Einhaltung von Skalierungsregeln, ein um den Faktor 1,4 skaliertes Modell der realen Anlage aus Plexiglas aufgebaut. Mithilfe der Untersuchungen an diesem Kaltmodell konnte ein stationärer Betrieb des Reaktorsystems nachgewiesen und Betriebsfenster für den realen Anlagenbetrieb abgeleitet werden. Für ein niedriges bis mittleres Gesamtinventar TSI der Versuchsanlage kann die Zirkulationsrate zwischen Vergaser und Regenerator über die Fluidisierungsgeschwindigkeit des Regenerators $u_{0,Re}$ eingestellt werden. Durch Variation von $u_{0,Re,hot}$ zwischen 4,9 und 6,3 m/s kann der gesamte Temperaturbereich ϑ_{Ga} von 800 °C bis 850 °C für alle ξ_{SC} im Vergaser eingestellt werden. Die benötigte Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga,hot}$ im Vergaser kann im gesamten stationären Betriebsbereich eingehalten werden. Hydrodynamische Zusammenhänge zwischen verschiedenen Prozessparametern konnten aufgezeigt werden. Insbesondere die Bettmasse des Karbonators hat einen großen Einfluss auf die Verteilung des Feststoffinventars innerhalb des Reaktorsystems und damit auf alle übrigen Prozessparameter. Mithilfe der Kaltmodelluntersuchungen konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Produkt aus geöffneter Spießventilfläche A_{cv} und Druckverlust über das Spießventil

ΔP_{cv} und der Zirkulationsrate zwischen Vergaser und Karbonator $G_{s,cv}$ hergeleitet werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass mittels Spießventil $G_{s,cv}$ in einem weiten Bereich eingestellt werden kann.

Die Ergebnisse der Kaltmodelluntersuchungen haben gezeigt, dass die Anforderungen und Rahmenbedingungen des Vergasungsprozesses mit dem entwickelten TFB-System eingehalten werden können. Damit ist ein Anlagenbetrieb möglich, bei dem hohe Wasserstoffkonzentrationen erreicht werden.

Mithilfe der Ergebnisse aus diesem Kapitel wird das grundlegende Design einer Versuchsanlage zur Prozessrealisierung im Technikumsmaßstab bereitgestellt. Darauf aufbauend kann ein detailliertes Design verschiedener Anlagenkomponenten, zum Beispiel der Bodenzone des Vergasers, durchgeführt werden. Das Design dieser Anlagenkomponenten kann durch weitere Kaltmodelluntersuchungen, in denen das Verhalten leichterer Brennstoffpartikel simuliert wird, gestützt werden. Zusätzlich sollte der untere Siphon des Vergasers und mögliche Leckagen, wie in [139] beschrieben, genauer untersucht werden. Anschließend kann die konkrete Planung zum Anlagenbau erfolgen. Diese umfasst die Auslegung weiterer Anlagenkomponenten, zum Beispiel der Gasreinigung, elektrischen Beheizung usw. sowie eine Berücksichtigung der Platzverhältnisse im IFK Technikum. Nach dem Errichten der Technikumsanlage kann eine experimentelle Charakterisierung des gesamten Vergasungsprozesses erfolgen. Das hydrodynamische Verhalten der realen Versuchsanlage kann dann mit dem des Kaltmodells verglichen werden. Aus diesem Vergleich ergeben sich wichtige Erkenntnisse für eine Weiterentwicklung bzw. für ein weiteres Hochskalieren des Vergasungsprozesses.

Kapitel 6

Betrachtung und Optimierung des Vergasungsprozesses mittels Prozesssimulation

In Kapitel 4 wurden die Auswirkungen verschiedener Prozessparameter auf die im Vergaser und Karbonator erzeugte Wasserstoffmenge untersucht. Ziel des Vergasungsprozesses ist es, eine möglichst große Menge an Wasserstoff zu erzeugen, bei gleichzeitig möglichst geringem Brennstoffeinsatz. Neben dem Brennstoff, der dem Vergaser zugeführt wird, muss auch der dem Regenerator zugeführte Brennstoff berücksichtigt werden. Im Rahmen dieses Kapitels wird der gesamte Vergasungsprozess mithilfe einer Prozesssimulation abgebildet. Abhängig von den gewählten Prozessparametern kann mittels der Prozesssimulation die erzeugte Menge an Wasserstoff bezogen auf den gesamten Brennstoffeinsatz bestimmt werden.

6.1 Aufbau der Prozesssimulation

Der Aufbau der Prozesssimulation orientiert sich am Schema des Vergasungsprozesses (Abbildung 3.1) und ist in drei separaten Einheiten strukturiert: Vergaser, Karbonator und Regenerator. Die drei Einheiten sind durch Stoffströme miteinander verbunden. In allen drei Reaktoren findet eine Vielzahl von verschiedenen Reaktionen statt, zu deren genauer Beschreibung komplexe Reaktionsmodelle nötig sind. Die Verwendung solcher Modelle, und damit die genaue Beschreibung jeder einzelnen Reaktion innerhalb der Reaktoren, ist nicht Ziel dieser Arbeit. Vielmehr werden einfache mathematische Modelle genutzt, um die experimentell bestimmten Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und Ergebnisgrößen der jeweiligen Reaktoren abzubilden, mit dem Ziel, deren Auswirkung auf den

Gesamtprozess zu beschreiben. Für jeden Reaktor wird ein Gleichungssystem aus Modellgleichungen aufgestellt und sequenziell mithilfe von Matlab gelöst. Die benötigten Modellgleichungen leiten sich aus Massenbilanzen, Energiebilanzen, Zustandsgleichungen, Gleichgewichtsbedingungen, Reaktorgeometrien, kinetischen sowie physikalischen und chemischen Zusammenhängen ab. Die Modelle der Reaktoren werden mit den in Kapitel 4 vorgestellten experimentellen Daten validiert. Das prinzipielle Vorgehen bei der Erstellung der Prozesssimulation orientiert sich an Pröll et al. [151].

In jedem der drei Reaktoren finden chemische Reaktionen statt. Aus diesem Grund wird die Massenerhaltung mithilfe einer Bilanz der chemischen Elemente durchgeführt. Die Energiebilanz beruht auf einer Enthalpiebilanz. Werden kinetische und potenzielle Energie vernachlässigt, kann diese für ein offenes, stationäres System mit n Stoffströmen wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{Q} + P = \sum_{i=1}^n [\dot{N}_i \cdot \tilde{H}^*(p_i, T_i)] \quad (6.1)$$

Der Stoffmengenstrom \dot{N} ist negativ für zugeführte, und positiv für abgeführte Ströme. Die Enthalpie eines Stoffmengenstroms berechnet sich nach Baehr [152] aus der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 sowie der Enthalpiedifferenz zwischen dem Zustand (T_i, p_i) und dem Standardzustand (T_0, p_0) :

$$\tilde{H}^*(p_i, T_i) = \Delta \tilde{H}_f^0 + [\tilde{H}(p_i, T_i) - \tilde{H}(p_0, T_0)] \quad (6.2)$$

Im Rahmen der Simulation werden alle Gase als ideale Gase behandelt. Thermodynamische Daten, wie Enthalpie und Entropie der idealen Gase und anorganischen Feststoffe, werden mithilfe der NASA-Polynome [153] berechnet. Die dafür benötigten Koeffizienten für ideale Gase werden [154], für anorganische Feststoffe [155] entnommen. Falls letztere nicht im benötigten Temperaturbereich vorhanden sind, wird auf extrapolierte Werte aus [151] zurückgegriffen. Die Enthalpie eines idealen Gasgemisches lässt sich aus den Enthalpien der einzelnen Komponenten und der Gaszusammensetzung berechnen:

$$\tilde{H}_g^*(T) = \sum_i [y_i \cdot \tilde{H}_i^*(T)] \quad (6.3)$$

Die Standardbildungsenthalpie der trockenen und aschefreien Biomasse sowie des Kokes werden nach Schuster et al. [156] anhand ihrer Elementaranalyse und ihres Heizwerts bestimmt:

$$\Delta h_f^0 = H_{u,waf} + \frac{\gamma_C}{\tilde{M}_C} \cdot \Delta \tilde{H}_{f,CO_2}^0 + \frac{\gamma_H}{2 \cdot \tilde{M}_H} \cdot \Delta \tilde{H}_{f,H_2O(g)}^0 + \frac{\gamma_S}{\tilde{M}_S} \cdot \Delta \tilde{H}_{f,SO_2}^0 \quad (6.4)$$

Der Heizwert der Biomasse und des Kokes wird nach Boie [157] mit folgender empirischen Korrelation Gl.(6.5) bestimmt:

$$H_{u,waf} = 34835 \cdot \gamma_{C,waf} + 93870 \cdot \gamma_{H,waf} - 10800 \cdot \gamma_{O,waf} + 6280 \cdot \gamma_{N,waf} + 10465 \cdot \gamma_{S,waf} \quad (6.5)$$

Für den Koks, der im Gegensatz zur Biomasse bei hohen Temperaturen auftritt, wird die temperaturabhängige Enthalpie nach Merrick [158] mit der molaren Masse des Kokes \tilde{M}_{Koks} aus Gl. (6.6) berechnet.

$$h(T) = \frac{\tilde{R}}{\tilde{M}_{Koks}} \cdot \left[\frac{380}{\exp\left(\frac{380}{T}\right) - 1} + \frac{2 \cdot 1800}{\exp\left(\frac{1800}{T}\right) - 1} \right] \quad (6.6)$$

Die Enthalpie des in der Biomasse enthaltenen Wassers und der Asche werden separat berechnet. Die Enthalpie der Asche wird analog zum idealen Gas anhand ihrer Zusammensetzung aus der Enthalpie der einzelnen Komponenten bestimmt.

6.1.1 Modell des Vergasers

Mithilfe des Modells des Vergasers soll anhand der Prozessparameter des Vergasers der Brennstoffumsatz Λ_{BR} und die Zusammensetzung des erzeugten Produktgases berechnet werden. Vereinfacht wird davon ausgegangen, dass das erzeugte Produktgas nur aus H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_xH_y und H_2O sowie Teer besteht. Weitere Verunreinigungen wie Schwefel- oder Chlorverbindungen werden nicht berücksichtigt. Für eine vereinfachte Berechnung werden für die Summe an nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen C_xH_y die Stoffgrößen von Ethan und für die Teere die Stoffgrößen von Naphthalin verwendet. Sie entsprechen jeweils, wie in Kapitel 4 gezeigt, der am stärksten vertretenen Komponente. Zur Berechnung des Brennstoffumsatzes Λ_{BR} wird ein von Pröll und Hofbauer [151] entwickelter empirischer Zusammenhang verwendet, bei dem der Übergang zwischen dem Ausgasen des Brennstoffs und der heterogenen Koksvergasung durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$\Lambda_{Br,waf} = 1 - \frac{1}{1 + k_g(\vartheta) \cdot t_{Vs, Ga}} \quad (6.7)$$

Mit Gleichung (6.7) wird der Brennstoffumsatz $\Lambda_{Br,waf}$ abhängig von der mittleren Verweilzeit des Brennstoffes $t_{Vs, Ga}$ im Vergaser und der temperaturabhängigen Kinetikkonstante $k_g(\vartheta)$ berechnet. Es wird davon ausgegangen, dass der entstehende Koks nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Die Kinetikkonstante wurde mithilfe der experimentell gewonnenen Daten bestimmt. Sie beträgt $0,0655 \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperatur im Vergaser von 852 °C und $0,0371 \text{ s}^{-1}$ für eine Temperatur von 801 °C . Für Temperaturen zwischen diesen beiden Messungen werden die Werte für $k_g(\vartheta)$ linear interpoliert. In Abbildung 6.1 sind die experimentell ermittelten Kohlenstoffumsätze und die simulierten Kohlenstoffumsätze für eine Variation der Brennstoffverweilzeit dargestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten und gemessenen Werten.

Der Anteil an Methan und C_xH_y sowie Teer im Produktgas hängt von der katalytischen

Wirkung des Bettmaterials ab, und ändert sich im untersuchten Betriebsbereich nur wenig (siehe Kapitel 4.2). Analog zum Vorgehen in [159, 160] werden diese Werte für die Simulation als konstant angenommen. Die Wassergas-Shift-Reaktion befindet sich am Vergaserausgang nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht. Der Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht wird auf den experimentell bestimmten Wert von $p\delta_{eq,WGS} = -0,18$ festgelegt. In Abbildung 6.2 sind die gemessenen und simulierten Gaszusammensetzungen für eine Variation des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC} dargestellt. Abgesehen von der Wasserdampfkonzentration y_{H_2O} stimmen die gemessenen und simulierten Werte gut überein. Die Abweichungen der Wasserdampfkonzentration y_{H_2O} sind, wie in Kapitel 4.2.3 erläutert, auf Ungenauigkeiten bei der Messung der Wasserdampfkonzentration zurückzuführen. Mithilfe der Enthalpiebilanz des Vergasers wird die zur Vergasung benötigte Enthalpie bestimmt. Daraus kann der benötigte zirkulierende Feststoffmassenstrom zwischen Regenerator und Vergaser $\dot{M}_{Ca,ReGa}$ bestimmt werden.

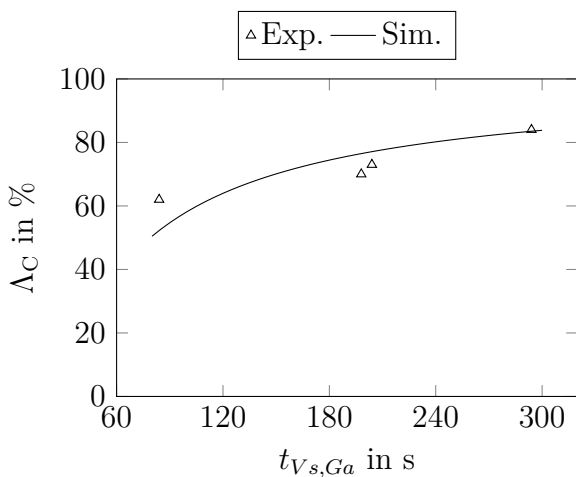


Abbildung 6.1: Experimentell und simulativ bestimmter Kohlenstoffumsatz Λ_C für verschiedene Verweilzeiten $t_{V,s,Ga}$ im Vergaser

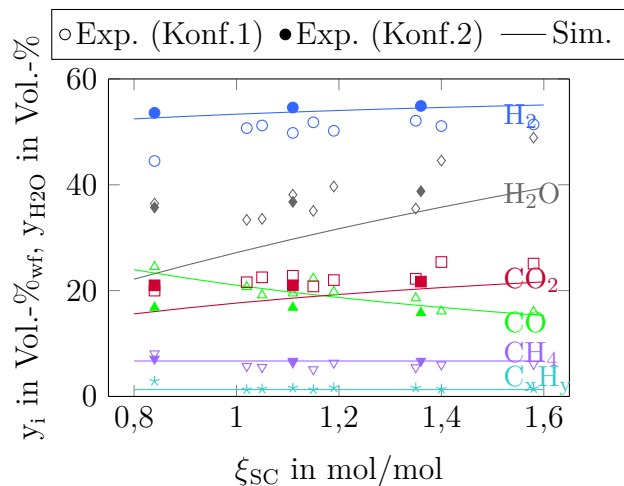


Abbildung 6.2: Experimentell und simulativ bestimmte Produktgaszusammensetzung y_i für verschiedene ξ_{SC} im Vergaser

6.1.2 Modell des Karbonators

Im Karbonator wird vereinfacht davon ausgegangen, dass nur die Karbonatisierungs- und die Wassergas-Shift-Reaktion stattfinden. Aufgrund der niedrigen Temperaturen (600–700 °C) und einer ausreichend langen Brennstoffverweilzeit im Vergaser wird davon ausgegangen, dass keine Koksvergasung im Karbonator stattfindet. Die Teerreformierung wird nicht berücksichtigt. Der prinzipielle Aufbau des Karbonatormodells orientiert sich an [134].

Der Stoffmengenstrom an Kohlenstoffdioxid $\dot{N}_{CO_2,capt,k}$, der im schnellen Reaktionsregime abgeschieden wird, kann mithilfe des von Alonso et al. [161] entwickelten Modells (Gl. (6.9)) beschrieben werden. Das Modell geht von einer perfekten Durchmischung der Kalksteinpartikel im Reaktor und einer Pfropfenströmung der Gasphase aus. Die Reaktionsrate $d\chi_k/dt$ der Kalksteinpartikel, die im schnellen Reaktionsregime reagieren, wird durch folgende Gleichung erster Ordnung beschrieben:

$$\frac{d\chi_k}{dt} = k_{s,k} \cdot \chi_{max} \cdot (\overline{y_{CO_2}} - y_{CO_2,eq}) \quad (6.8)$$

$$\dot{N}_{CO_2,abg,k} = k_{s,k} \cdot \varphi_k \cdot N_{Ca,Karb} \cdot f_a \cdot \chi_{max} \cdot (\overline{y_{CO_2}} - y_{CO_2,eq}) \quad (6.9)$$

Die Reaktionsrate ist proportional zum Abstand der mittleren CO_2 -Konzentration $\overline{y_{CO_2}}$ im Reaktor und der CO_2 -Konzentration am thermodynamischen Gleichgewicht $y_{CO_2,eq}$. Weiter hängt sie von der kalksteinspezifischen Kinetikkonstante $k_{s,k}$ und der Sorbenskapazität χ_{max} des Kalksteinpartikels ab. Beide Größen wurden in einer TGA bestimmt. Das Modell geht davon aus, dass nur der Teil der Partikel f_a mit einer Verweilzeit kleiner als t_{krit} im schnellen Reaktionsregime reagieren kann. Der Anteil dieser aktiven Partikel kann mit Gl. (6.10) berechnet werden. Die kritische Reaktionszeit t_{krit} beschreibt die Zeit, die ein Kalksteinpartikel benötigt, um seinen Karbonatanteil von χ_{calc} auf χ_{max} zu erhöhen und kann mit Gl. (6.11) berechnet werden. Der Faktor φ_k beschreibt den Kontakt zwischen Feststoff und Gas. Er wird in dieser Arbeit, wie bereits von [33, 162–164], als Fitting-Faktor zum Angleichen des Modells an die experimentellen Daten genutzt.

$$f_a = 1 - e^{-\left(\frac{t_{krit}}{N_{Ca,Karb}/\dot{N}_{Ca}}\right)} \quad (6.10)$$

$$t_{krit} = \frac{\chi_{max} - \chi_{calc}}{k_{s,k} \cdot \varphi_k \cdot \chi_{max} \cdot (\overline{y_{CO_2}} - y_{CO_2,eq})} \quad (6.11)$$

Wie in den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 gezeigt, hat bei niedrigen Zirkulationsraten die Menge an CO_2 , die im langsamen Reaktionsregime abgeschieden wird, einen Einfluss auf den Karbonatanteil χ_{carb} des Karbonatorbetts. Ist die Feststoffverweilzeit $t_{V_s,Ka}$ im Karbonator lang genug, so dass der Kalkstein auch im langsamen Reaktionsregime reagieren kann, setzt sich der Stoffmengenstrom an CO_2 , der im Karbonator abgeschieden wird, aus dem Stoffmengenstrom $\dot{N}_{CO_2,abg,k}$, der im schnellen Reaktionsregime abgeschieden wird und dem Stoffmengenstrom $\dot{N}_{CO_2,abg,d}$, der im langsamen Reaktionsregime abgeschieden wird, zusammen [164, 165]. Der im Karbonator abgeschiedene Stoffmengenstrom an CO_2 ergibt

sich dann zu:

$$\dot{N}_{CO_2,abg} = \dot{N}_{CO_2,abg,k} + \dot{N}_{CO_2,abg,d} \quad (6.12)$$

Um die Vorgänge, die während der Diffusion ablaufen, zu beschreiben existieren in der Literatur zahlreiche aufwendige Modelle auf Partikelebene [28, 166, 167]. Von der Verwendung und Validierung solcher Partikelmodelle wird im Rahmen dieser Arbeit abgesehen. Vielmehr wird die Annahme getroffen, dass die Reaktionsrate im langsamen Reaktionsregime durch den Einfluss der Diffusion stark abgebremst und analog zur Reaktionsrate im schnellen Regime (Gl. (6.8)) durch Gl. (6.13) beschrieben werden kann. Die Kalkstein spezifische Kinetikkonstante $k_{s,d}$ wird ebenfalls in einer TGA bestimmt. Die im langsamen Reaktionsregime abgeschiedene Menge an CO_2 $\dot{N}_{CO_2,abg,d}$ kann mit Gleichung (6.14) berechnet werden. φ_d wird als Fitting-Faktor zum Angleichen der experimentellen Daten an das Modell genutzt.

$$\frac{d\chi}{dt} = k_{s,d} \cdot (\overline{y_{CO_2}} - y_{CO_2,eq}) \quad (6.13)$$

$$\dot{N}_{CO_2,abg,d} = k_{s,d} \cdot \varphi_d \cdot N_{Ca,Ka} \cdot (1 - f_a) \cdot (\overline{y_{CO_2}} - y_{CO_2,eq}) \quad (6.14)$$

Die Kinetikkonstante $k_{s,k}$ wurde von Duelli et al. [164] für den verwendeten Kalkstein zu $0,33 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Kinetikkonstante $k_{s,d}$ beträgt $0,0036 \text{ s}^{-1}$ und wurde in mehreren Messungen in einer TGA bestimmt (siehe Anhang C.2). Die sich für die verschiedenen Fluidisierungsgeschwindigkeiten ergebenden Fitting-Faktoren φ_k und Reaktionsratenkonstanten sind in Tabelle 6.1 dargestellt. φ_k wurde so gewählt, dass sich eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Simulation und gemessenen Werten ergibt. Er beschreibt den Gas-Feststoffkontakt und nimmt aus diesem Grund mit steigender Fluidisierungsgeschwindigkeit u_0 zu. Da die Fluidisierungsgeschwindigkeiten u_0 im BFB-Betrieb relativ niedrig sind, sind die Werte für φ_k deutlich unter den Werten von Charitos et al. [33] und Duelli et al. [164]. Der Fitting-Faktor φ_D wurde für alle Versuchspunkte auf 0,7 festgelegt. Für die Simulation wird die Fluidisierungsgeschwindigkeit $u_{0,Ka}$ für einen BFB-Karbonator auf 0,7 m/s und für einen CFB-Karbonator auf 4,9 m/s festgelegt. Der Fitting-Faktor φ_k beträgt aus diesem Grund 0,12 für alle simulierten Punkte mit BFB-Karbonator und 0,75 für alle simulierten Punkte mit CFB-Karbonator. Wie nach dem Vergasungsreaktor befindet sich die Wassergas-Shift-Reaktion auch nach dem Karbonator nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht. Die Wassergas-Shift-Reaktion wird daher mithilfe des thermodynamischen Gleichgewichts abgebildet. Der Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht wird durch $p\delta_{eq,WGS,Ka}$ beschrieben. $p\delta_{eq,WGS,Ka}$ ist, wie in Kapitel 4 gezeigt, abhängig von der Temperatur ϑ_{Ka} im Karbonator sowie der Gasverweilzeit $t_{Vg,Bett}$ im Bett und im Freeboard $t_{Vg,FB}$. Die experimentell bestimmten Abstände zum thermodynamischen Gleichge-

Tabelle 6.1: Reaktionsratenkonstanten $k_{s,k} \cdot \varphi_k$ und Abstand der WGSR zum thermodynamischen Gleichgewicht $p\delta_{eq,WGS,Ka}$ für verschiedene Temperaturen ϑ_{Ka} , Raumzeiten τ_{st} und Fluidisierungsregime (gemittelte Werte aus den Versuchsreihen K2–K5)

ϑ_{Ka} °C	Fluidisierungsregime	u_0 m/s	τ_{st} h	$t_{Vg,Bett}$ s	$t_{Vg,FB}$ s	$k_{s,k} \cdot \varphi_k$ s ⁻¹	$p\delta_{eq,WGS,Ka}$
637	BFB	0,34	1,04	1,50	8,25	$0,33 \cdot 0,05$	-0,37
642	BFB	0,43	0,70	1,15	6,31	$0,33 \cdot 0,08$	-0,61
641	BFB	0,68	0,40	0,80	4,39	$0,33 \cdot 0,12$	-0,68
644	CFB	4,91	0,30	2,55	-	$0,33 \cdot 0,75$	-0,86
700	BFB	0,46	0,67	1,03	5,66	$0,33 \cdot 0,08$	-0,34
604	BFB	0,41	0,73	1,19	6,53	$0,33 \cdot 0,08$	-0,79

wicht $p\delta_{eq,WGS}$ sind für verschiedene Raumzeiten τ_{st} und Temperaturen ϑ_{Ka} in Tabelle 6.1 dargestellt. Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, konnte im Rahmen der experimentellen Untersuchung des Karbonators der Einfluss von $t_{Vg,Bett}$ und $t_{Vg,FB}$ nicht getrennt voneinander untersucht werden. Für die Simulation wird angenommen, dass die Summe aus $t_{Vg,Bett}$ und $t_{Vg,FB}$ konstant bleibt und $p\delta_{eq,WGS,Ka}$ sich lediglich mit der Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} ändert. Liegen keine Messungen im entsprechenden Temperaturbereich vor, wird für die Simulation zwischen den gemessenen $p\delta_{eq,WGS,Ka}$ interpoliert. Der Verlauf von $p\delta_{eq,WGS,Ka}$ über der Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} ist im Anhang C.1 dargestellt.

In den Abbildungen 6.3, 6.4 und 6.5 sind die experimentellen Daten der Simulation gegenübergestellt. Obwohl es sich um ein sehr einfaches Modell des Karbonators handelt, werden die experimentell erfassten Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern ϑ_{Ka} , ξ_{LR} , τ_{st} und den Ergebnisgrößen Λ_{CO} und E_{CO_2} gut wiedergegeben. Lediglich für eine Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} von 600 °C sind der simulierte CO₂-Abscheidegrad E_{CO_2} und der CO-Umsatz Λ_{CO} etwas zu hoch. Die aus dem Karbonator abgeführte Wärmemenge $\dot{Q}_{Ka,ab}$ wird mithilfe der Enthalpiebilanz bestimmt.

6.1.3 Modell des Regenerators

Im Regenerator wird von einer vollständigen Verbrennung sowohl des Koks aus der Vergasung als auch der zugeführten Biomasse $\dot{M}_{Br,Reg}$ ausgegangen. Die Luftzahl n wird so festgelegt, dass sich am Ausgang des Regenerators ein Restsauerstoffgehalt von 5 Vol.-% einstellt. Wie in Kapitel 4.5 erläutert, herrschen im Regenerator relativ günstige Bedingungen für die Kalzinierungen des Kalksteins. Die unter realen Bedingungen erreichbare

Regeneratoreffizienz konnte im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht bestimmt werden. Für die Simulation wird vereinfacht davon ausgegangen, dass die Regeneratoreffizienz η_{Re} 100 % beträgt und eine vollständige Kalzinierung des in den Regenerator transportierten CaCO_3 erfolgt. Im Regenerator wird die gleiche Biomasse wie im Vergaser genutzt. Die benötigte Menge an Biomasse $\dot{M}_{Br,Reg}$ ergibt sich aus der Enthalpiebilanz des Regenerators.

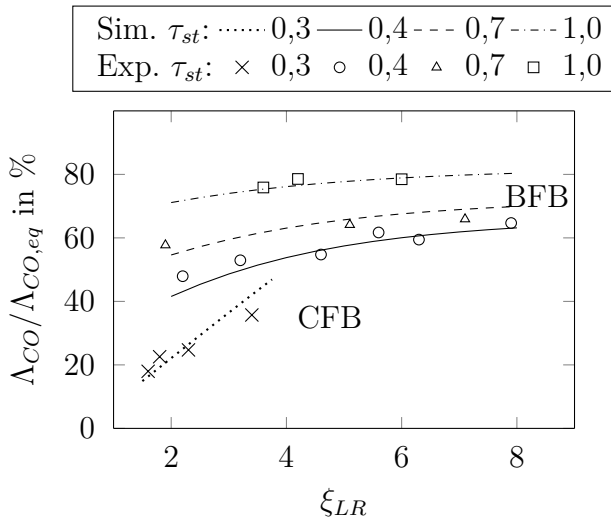


Abbildung 6.3: $\Lambda_{CO}/\Lambda_{CO,eq}$ Simulation und experimentelle Daten für eine Variation von ξ_{LR} und τ_{st} bei $\vartheta_{Ka}=640\text{ °C}$

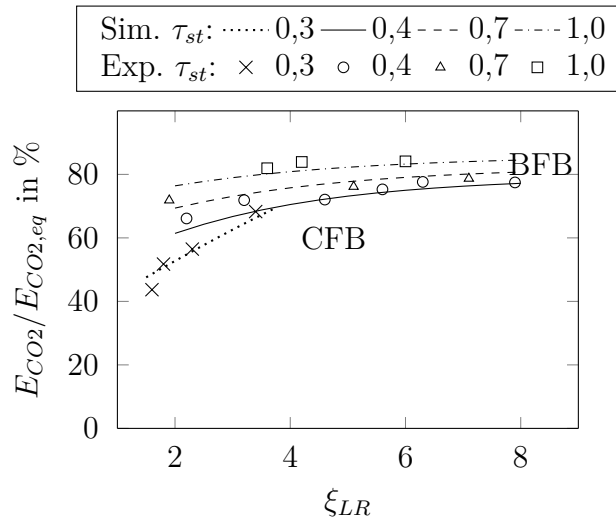


Abbildung 6.4: $E_{CO_2}/E_{CO_2,eq}$ Simulation und experimentelle Daten für eine Variation von ξ_{LR} und τ_{st} bei $\vartheta_{Ka}=640\text{ °C}$

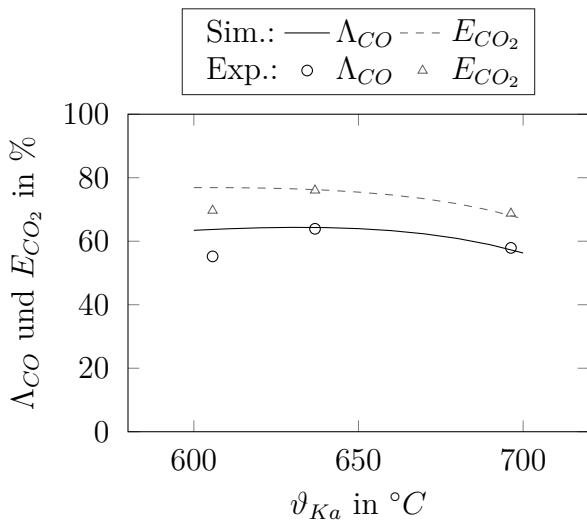


Abbildung 6.5: Λ_{CO} und E_{CO_2} Simulation und experimentelle Daten für eine Variation von ϑ_{Ka} bei $\xi_{LR}=7\text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO+CO_2}$ und $\tau_{st}=0,7\text{ h}$

6.2 Ergebnisse der Prozesssimulation

In einem ersten Schritt werden die Betriebsbedingungen eines Basisbetriebspunkts definiert. Für diesen Basisbetriebspunkt (BP) werden alle Massen- und Energieströme dargestellt. Ausgehend vom Basisbetriebspunkt wird anschließend der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Ergebnisgrößen untersucht. In einem letzten Schritt wird die Sensitivität des Vergasungsprozesses auf die im Basisbetriebspunkt definierten Rahmenbedingungen analysiert. Als Ergebnisgröße zur Bewertung der Ergebnisse dient die erzeugte Wasserstoffausbeute Y_{H_2} . In einem letzten Schritt wird die maximal erzeugbare Wasserstoffausbeute Y_{H_2} für eine optimale Wahl aller Prozessparameter im untersuchten Betriebsbereich bestimmt.

Für den Basisbetriebspunkt (BP) werden folgende Betriebsbedingungen festgelegt. Falls nicht anders beschrieben, gelten für alle Prozessparameter immer die im Basisbetriebspunkt definierten Bedingungen.

- Die Brennstoffwärmeleistung des Vergasungsprozesses beträgt $10 \text{ MW}_{\text{th}}$. Dies entspricht der Brennstoffwärmeleistung bestehender Wirbelschicht Holzvergaser (siehe Kapitel 2.5.1).
- Der Wärmeverlust im Vergaser $\dot{Q}_{\text{loss},Ga}$ wird auf 0,5 %, im Regenerator $\dot{Q}_{\text{loss},Re}$ auf 2 % der im Vergaser zugeführten Brennstoffwärmeleistung festgelegt. Diese Werte entsprechen den Wärmeverlusten des Biomasseheizkraftwerks in Güssing [151]. Der Wärmeverlust im Karbonator $\dot{Q}_{\text{loss},Ka}$ wird auf 0,3 % der Wärmeleistung des zugeführten Produktgases festgelegt. Dieser Wärmeverlust entspricht dem Wärmeverlust eines Vergasungsreaktors in ähnlicher Größenordnung auf demselben Temperaturniveau [151]. Wärmeverluste in den Siphons, Verbindungsrohren, Zyklonen usw. sind in den Wärmeverlusten der Reaktoren berücksichtigt. Alle Ströme, die einen Reaktor verlassen, haben die gleiche Temperatur wie der Reaktor selbst.
- Die Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse entspricht der Zusammensetzung der Holzpellets, die für die DFB-Versuche verwendet wurden (siehe Tabelle 4.2, Holzpellets 1).
- Der im Vergaser zurückbleibende Koks besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Massenanteile entsprechen den Massenanteilen der Koksproben (siehe Kapitel 4.2.4). Der Kohlenstoffanteil $\gamma_{K,C}$ beträgt 96 Mas.-%, der Wasserstoffanteil $\gamma_{K,H}$ beträgt 4 Mas.-%.

- Die Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} beträgt 840 °C, das Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} 1,1 mol_{H₂O}/mol_C und die Feststoffverweilzeit $t_{V_s, Ga}$ 180 s.
- Die Methankonzentration y_{CH_4} im Produktgas nach dem Vergaser wird auf 6,7 Vol.-%_{wf}, die C_xH_y-Konzentration $y_{C_x H_y}$ auf 1,3 Vol.-%_{wf} und die Teerausbeute Y_{Teer} auf 2,1 g/kg_{BR, waf} festgelegt. Diese Werte entsprechen den Mittelwerten der gemessenen Werte der DFB-Versuchsreihe (siehe Kapitel 4.2).
- Die Temperatur im Karbonator ϑ_{Ka} wird auf 640 °C, die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} auf 6 mol_{Ca}/mol_{CO₂+CO} und die Raumzeit τ_{st} auf 0,7 h festgelegt. Die Fluidisierungsgeschwindigkeit im Karbonator u_0 beträgt 0,7 m/s. Die Sorbenskapazität χ_{max} wird auf 0,2 mol_{CaCO₃}/mol_{Ca} festgelegt. Dies entspricht dem mittleren χ_{max} aus allen untersuchten Feststoffproben (Kapitel 4.4.1). Weiter wird davon ausgegangen, dass die zugegebene Menge an frischem Kalkstein \dot{M}_{MU} ausreichend ist, um χ_{max} auf diesem Wert zu halten.
- Die Temperatur im Regenerator ϑ_{Re} wird auf 930 °C festgelegt. Die Regeneratoreffizienz η_{Re} beträgt 100 %.
- Der Materialverlust an Kalkstein durch Abrieb entspricht $x_{ab}=0,017$ Mas.-% des Gesamtinventars (TSI) und wurde im Rahmen der experimentellen Untersuchungen bestimmt. Die gesamte Menge an Bettmaterial, die durch Abrieb verloren geht, wird im Regenerator entnommen. Dieser Verlust wird durch die Zugabe der entsprechenden Menge an frischem Kalkstein \dot{M}_{MU} kompensiert.
- Die Effizienz der Zykclone wird auf 100 % festgelegt, sodass die erzeugten Gase keine Staubbeladung aufweisen. Außerdem wird angenommen, dass kein Koks aus den Reaktoren ausgetragen wird.
- Die Asche der zugeführten Biomasse wird nach dem Vergaser und dem Regenerator direkt abgezogen, und es befindet sich keine Asche in den zirkulierenden Feststoffströmen.
- Der Wasserdampf wird auf eine Temperatur von $\vartheta_{WD}=500$ °C, die Luft wird auf eine Temperatur von $\vartheta_{Luft}=700$ °C vorgeheizt. Der Wärmebedarf zur Verdampfung des Wassers sowie zur Aufheizung des Wasserdampfs und der Luft wird durch innerhalb des Prozesses anfallende Wärme gedeckt.
- Die elektrische Energie für Pumpen und Verdichter wird in dieser Simulation nicht berücksichtigt.

- Abhängig von den Druckverlusten der dem Reaktor nachfolgenden Komponenten (weiterer Reaktor, Zyklon, Gasreinigung usw.) und der Bettmasse ergibt sich ein Druckprofil über den Reaktor. Für die Simulation wird vereinfacht angenommen, dass im ganzen System ein Umgebungsdruck $P_0=1,01325$ bar herrscht.
- Die fühlbare Wärme aller Ströme ist bezogen auf eine Umgebungstemperatur T_0 von 25 °C. Wenn nicht anders angegeben, haben die zugeführten Ströme Umgebungstemperatur.

6.2.1 Massen- und Energiebilanz

In Abbildung 6.6 sind alle Massenströme des gesamten Vergasungsprozesses für den Basisbetriebspunkt dargestellt. 17 % des Kohlenstoffs werden im Vergaser nicht umgesetzt. Für die Simulation wird im Vergaser von einer perfekten Durchmischung des Bettmaterials ausgegangen. Anteilig mit dem CaO-Strom wird auch ein Teil des Kokes vom Vergaser in den Karbonator transportiert, bevor er in den Regenerator gelangt. Für den Basisbetriebspunkt gelangen 18 % des Kokes in den Karbonator. Aufgrund der hohen Temperaturen im Vergaser und des damit verbundenen hohen Brennstoffumsatzes wird zusätzlich zum Koks Biomasse im Regenerator benötigt. Zur Verbrennung des Kokes und der Biomasse wird ein großer Massenstrom an Luft benötigt. Da im Regenerator auch die Kalzinierung des karbonatisierten Bettmaterials stattfindet, verlässt ein CO₂-reiches Abgas den Regenerator. Die Wasserstoffkonzentration am Ausgang des Karbonators beträgt 80,2 Vol.-%_{wf}. Bezogen auf die Brennstoffmasse im Vergaser und Regenerator ergibt sich eine Wasserstoffausbeute Y_{H_2} von 0,702 m³_{i.n.}/kg_{Br,waf}. In Abbildung 6.7 sind alle Energieströme des Vergasungsprozesses, basierend auf dem unteren Heizwert, in einem Sankey-Diagramm dargestellt. Die Verdampfungsenthalpie des Wasserdampfs ist nicht im Wasserdampfstrom enthalten, da lediglich die fühlbare Wärme bilanziert wird. Da es sich bei allen Werten um gerundete Werte handelt, schließt die Bilanz nicht zu 100 %. Energie wird dem System in Form von chemisch gebundener Energie in der Biomasse sowie fühlbarer Wärme der Luft und des Wasserdampfes zugeführt. Sie verlässt das System in Form von chemisch gebundener Energie im Produktgas, fühlbarer Wärme, die aus dem Karbonator abgeführt wird, fühlbarer Wärme der Stoffströme (Produkt- und Verbrennungsgas, Asche, CaO, CaCO₃) sowie in Form von Wärmeverlusten. Durch die hohe Temperatur im Vergasungsreaktor stellt der Bettmaterialstrom zwischen Regenerator und Vergaser den größten Energiestrom dar. Der Wärmeartrag über die Asche ist, aufgrund des niedrigen Aschegehalts der Biomasse, sehr gering und ist aus diesem Grund nicht im Diagramm dargestellt. Die chemisch gebundene Energie des Produktgases wird im Karbonator verringert, da es sich bei der Wassergas-

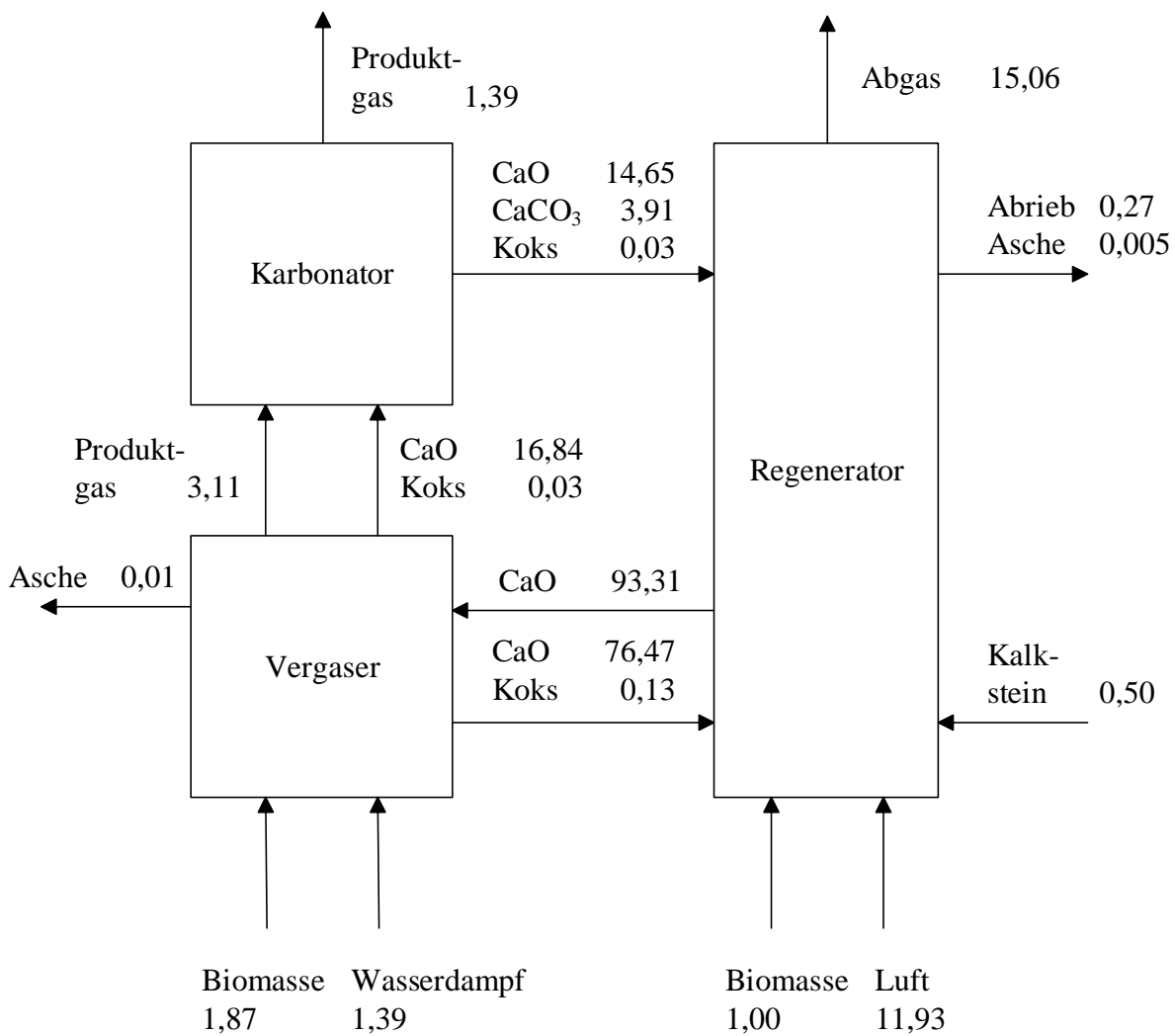


Abbildung 6.6: Massenbilanz des Vergasungsprozesses (alle Angaben in t/h)

Shift-Reaktion um eine exotherme Reaktion handelt. Der Kaltgaswirkungsgrad η_{KGW} des gesamten Prozesses bezogen auf den Heizwert des Produktgases nach dem Karbonator beträgt 58,57 %, der Wasserstoffwirkungsgrad η_{H_2} beträgt 37,30 %. Im Karbonator wird ein großer Wärmestrom $\dot{Q}_{ab,Ka}$ frei. Dieser Wärmestrom setzt sich aus der Reaktionswärme der Karbonatisierungs- und der Wassergas-Shift Reaktion, sowie der Wärme die durch das Abkühlen des Produktgases und der Feststoffströme frei wird, zusammen. Die Reaktionswärme, die durch die Karbonatisierung im Karbonator frei wird, muss dem Regenerator für die Kalzinierung in Form von Brennstoff zugeben werden. Zusätzlich muss im Regenerator noch der frische Kalkstein, der zum Ausgleich des Bettmaterialverlusts durch Abrieb zugegeben wird, kalzinieren werden. Der größte Wärmestrom verlässt das System durch das Abgas des Regenerators. Generell wird innerhalb des Prozesses relativ viel Wärme auf

hohem Temperaturniveau frei. Diese Wärme wird zur Erzeugung und Erhitzung des Wasserdampfs für die Vergasung sowie für die Erhitzung der Luft für den Regenerator genutzt. Ein QT-Diagramm für den Basisbetriebspunkt befindet sich im Anhang C.3.

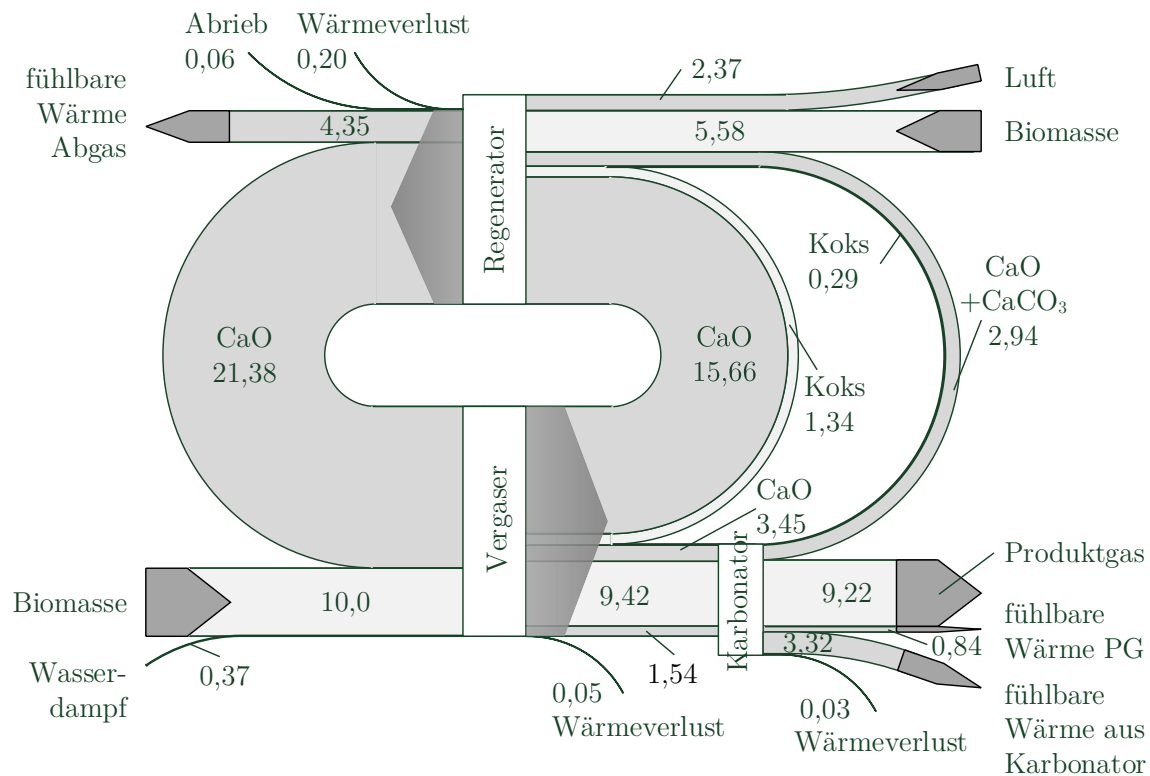


Abbildung 6.7: Energiebilanz des Vergasungsprozesses basierend auf dem Heizwert (alle Angaben in MW)

6.2.2 Variation der Prozessparameter im Vergaser

In Abbildung 6.8 ist die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} für eine Variation der Vergasertemperatur ϑ_{Ga} dargestellt. Die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} des Basisbetriebspunkts ist mit einem x gekennzeichnet. Mit steigender Temperatur ϑ_{Ga} sinkt die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} . Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt, ändert sich die Produktgaszusammensetzung y_i im betrachteten Temperaturbereich nur wenig. Der Brennstoffumsatz $\Lambda_{Br,waf}$ im Vergaser steigt mit zunehmender Vergasungstemperatur ϑ_{Ga} , dadurch gelangt weniger Koks in den Regenerator. Gleichzeitig steigt der Energiebedarf des Vergasers an, wodurch eine größere Menge an zirkulierendem Bettmaterial $\dot{M}_{Ca,ReGa}$ zwischen Vergaser und Regenerator benötigt wird.

Aus diesem Grund steigt mit steigender Temperatur ϑ_{Ga} der Brennstoffbedarf $\dot{M}_{Br,Re}$ im Regenerator und die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} nimmt ab.

Aus energetischer Sicht ist es daher wünschenswert, die Temperatur im Vergaser so niedrig wie möglich zu wählen. Allerdings steigt mit abnehmender Temperatur ϑ_{Ga} sowohl die Konzentration an Methan und C_xH_y als auch die Teerkonzentration im Produktgas an [72, 102].

Abbildung 6.9 zeigt die Ergebnisse der Variation des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC} für verschiedene Feststoffverweilzeiten $t_{Vs,Ga}$. Für eine Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga}$ von 180 s steigt die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} mit zunehmendem ξ_{SC} zuerst leicht an und nimmt dann wieder leicht ab. Wie in Kapitel 4.2.3 gezeigt, steigen die Wasserstoffkonzentration y_{H_2} und die erzeugte Menge an Produktgas \dot{V}_{PG} im Vergaser mit steigendem ξ_{SC} an. Gleichzeitig steigt der Energiebedarf im Vergaser und damit die benötigte Menge an Zusatzbrennstoff im Regenerator $\dot{M}_{Br,Re}$, da eine größere Menge an Wasserdampf auf Vergasungstemperatur gebracht werden muss.

Wie aus Abbildung 6.9 hervorgeht, steigt die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} für konstante ξ_{SC} -Werte mit abnehmender Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga}$. Das Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnis ξ_{SC} , bei dem die höchste Wasserstoffausbeute erzeugt wird, verschiebt sich mit abnehmendem $t_{Vs,Ga}$ hin zu niedrigeren ξ_{SC} . Der Grund dafür ist der sinkende Brennstoffumsatz im Vergaser mit abnehmender Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga}$. Dadurch sinkt der Brennstoffbedarf im Regenerator. Zusätzlich steigt der Wasserdampfanteil im Produktgas nach der Vergasung an, und es werden höhere CO-Umsätze Λ_{CO} im Karbonator bei gleichem ξ_{SC} erreicht.

Bei der Wahl der Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga}$ muss beachtet werden, dass mit sinkender Feststoffverweilzeit mehr Koks in den Karbonator transportiert wird. Bei einer zu geringen Verweilzeit im Vergaser kann es zum weiteren Abfließen der heterogenen Vergasungsreaktion im Karbonator kommen. Diese Vergasung des Kokes bei niedrigen Temperaturen kann zu einer Verunreinigung des erzeugten Produktgases führen. Aus diesem Grund sollte die Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga}$ im Vergaser ausreichend groß sein, sodass keine Koksvergasung im Karbonator stattfindet. Aus diesem Grund wurde die minimale Feststoffverweilzeit $t_{Vs,Ga}$ auf 90 s festgelegt (analog zu Tabelle 5.1, Kapitel 5.1.1).

Wie aus Abbildung 6.10 hervorgeht, wird die höchste Wasserstoffausbeute Y_{H_2} von $0,729 \text{ m}^3_{i.n.}/\text{kg}_{Br,waf}$ für $\vartheta_{Ga}=800 \text{ }^\circ\text{C}$, $\xi_{SC}=0,8 \text{ mol}_{H_2O}/\text{mol}_C$ und $t_{Vs,Ga}=90 \text{ s}$ erreicht. Dies gilt allerdings nur unter der Annahme, dass die Teer-, Methan- und C_xH_y -Konzentrationen auch für niedrige ξ_{SC} und $t_{Vs,Ga}$ konstant bleiben.

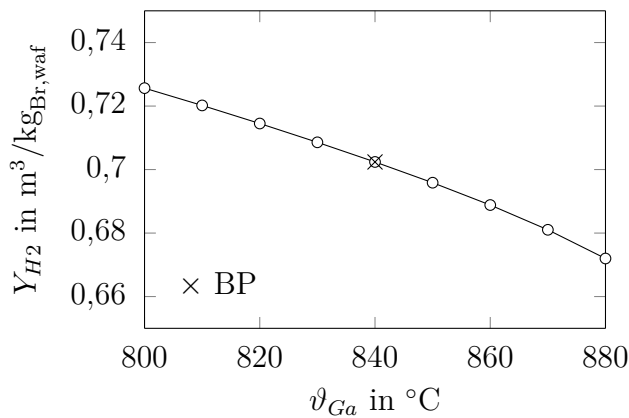


Abbildung 6.8: Variation der Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga}

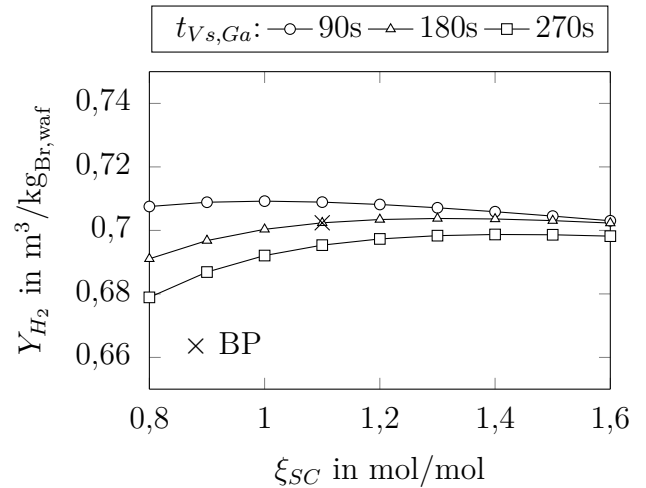


Abbildung 6.9: Variation des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC} für verschiedene $t_{Vs,Ga}$ und $\vartheta_{Ga}=840$ $^\circ\text{C}$

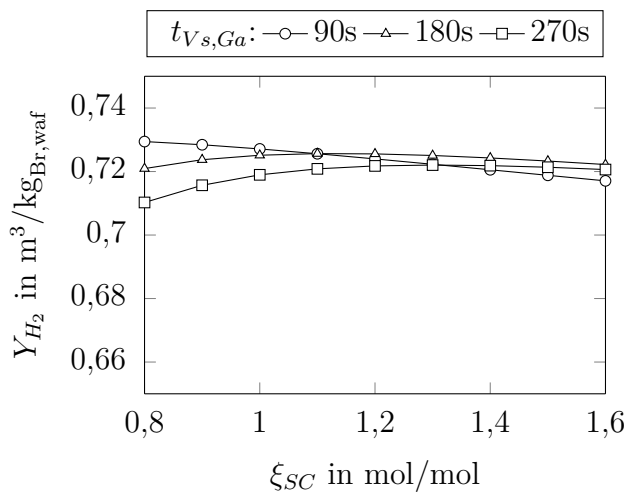


Abbildung 6.10: Variation des Wasserdampf-zu-Kohlenstoffverhältnisses ξ_{SC} für verschiedene $t_{Vs,Ga}$ und $\vartheta_{Ga}=800$ $^\circ\text{C}$

6.2.3 Variation der Prozessparameter im Karbonator

Abbildung 6.11 zeigt die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} für eine Variation der Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} . Die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} steigt bis zu einer Temperatur von 700 $^\circ\text{C}$ leicht an und nimmt anschließend wieder ab. Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt, steigen die Wasserstoffkonzentration y_{H_2} und der CO-Umsatz Λ_{CO} mit zunehmender Karbonatortemperatur zuerst leicht an und sinken dann für Temperaturen $\vartheta_{Ka} > 660$ $^\circ\text{C}$ wieder ab. Mit zunehmender Karbonatortemperatur ϑ_{Ka} sinkt die Temperaturdifferenz zwischen Karbonator

und Regenerator und das Bettmaterial, das aus dem Karbonator in den Regenerator gelangt, muss weniger stark erwärmt werden. Aus diesem Grund sinkt der Energiebedarf des Regenerators mit steigender ϑ_{Ka} .

In Abbildung 6.12 ist die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} bei einer Karbonatortemperatur von 640 °C für eine Variation der spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR} für drei verschiedene Raumzeiten τ_{st} dargestellt. Mit steigender spezifischer Zirkulationsrate ξ_{LR} steigt der CO-Umsatz Λ_{CO} im Karbonator an (siehe Abbildung 4.15). Gleichzeitig steigt der Energiebedarf im Regenerator. Bei einer Raumzeit τ_{st} von $0,7\text{ h}$ wird die höchste Wasserstoffausbeute für eine spez. Zirkulationsrate von $3\text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO_2+CO}$ erreicht. Bei einer geringeren Raumzeit τ_{st} von $0,4\text{ h}$ wird die höchste Wasserstoffausbeute bereits bei einer spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} von $2\text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO_2+CO}$ erreicht. Die maximale Wasserstoffausbeute Y_{H_2} von $0,727\text{ m}^3_{i.n.}/\text{kg}_{Br,waf}$ wird für einen BFB-Karbonator im untersuchten Bereich für $\vartheta_{Ka}=700\text{ °C}$, $\xi_{LR}=2,5\text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO_2+CO}$ und $\tau_{st}=1\text{ h}$ erreicht (siehe Abbildung 6.13).

In Abbildung 6.14 ist die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} für einen CFB-Karbonator bei verschiedenen Raumzeiten dargestellt. Für eine Raumzeit τ_{st} von $0,7\text{ h}$ steigt die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} bis zu einer spezifischen Zirkulationsrate ξ_{LR} von $5\text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO_2+CO}$ an und sinkt anschließend wieder ab. Die maximale Wasserstoffausbeute bei einer Karbonatortemperatur von $\vartheta_{Ka}=640\text{ °C}$ wird mit $0,746\text{ m}^3_{i.n.}/\text{kg}_{Br,waf}$ für $\xi_{LR}=4,5\text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO_2+CO}$ und $\tau_{st}=1\text{ h}$ erreicht. Für diesen Punkt werden sehr hohe CO_2 -Abscheidegrade erreicht. Wird die spezifische Zirkulationsrate ξ_{LR} weiter erhöht, kann E_{CO_2} nicht mehr wesentlich ansteigen, während der Energiebedarf des Regenerators mit steigender Zirkulationsrate ξ_{LR} zunimmt. Aus diesem Grund sinkt die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} anschließend wieder ab. Bei gleicher Raumzeit τ_{st} können in einem CFB-Karbonator höhere Wasserstoffausbeuten Y_{H_2} als in einem BFB-Karbonator erreicht werden.

Bei der Bewertung der vorgestellten Ergebnisse muss beachtet werden, dass mit zunehmender Raumzeit τ_{st} , und damit zunehmendem Bettinventar der Druckverlust über das Karbonatorbett ansteigt. In einem CFB-Karbonator ist der Druckverlust über das Karbonatorbett – bei gleichem Bettinventar, wie aus Gleichung (2.22) hervorgeht – höher als in einem BFB-Karbonator. Dieser Druckverlust führt im realen Anlagenbetrieb zu einem höheren Energieverbrauch von Gebläse und Pumpen. Dieser Energieverbrauch wird in dieser Simulation nicht berücksichtigt.

Werden alle Prozessparameter sowohl im Vergaser als auch BFB-Karbonator im untersuchten Bereich variiert, ergibt sich die höchste Wasserstoffausbeute Y_{H_2} von $0,759\text{ m}^3_{i.n.}/\text{kg}_{Br,waf}$ für $\vartheta_{Ga}=800\text{ °C}$, $\xi_{SC}=1,2\text{ mol}_{H_2O}/\text{mol}_C$, $t_{Vs,Ga}=90\text{ s}$, $\vartheta_{Ka}=700\text{ °C}$, $\tau_{st}=1\text{ h}$ und $\xi_{LR}=2\text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO_2+CO}$.

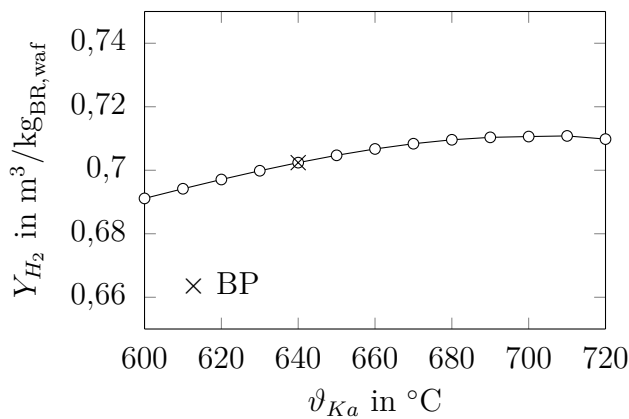


Abbildung 6.11: Variation der Karbonator-temperatur ϑ_{Ka}

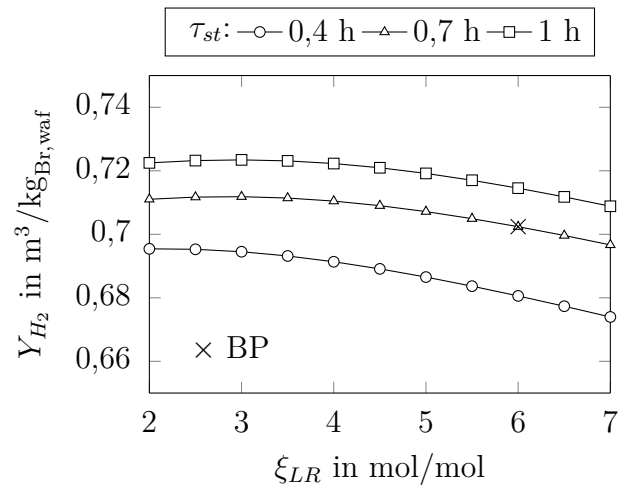


Abbildung 6.12: Variation der spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} für verschiedene τ_{st} und $\vartheta_{Ka}=640^{\circ}\text{C}$

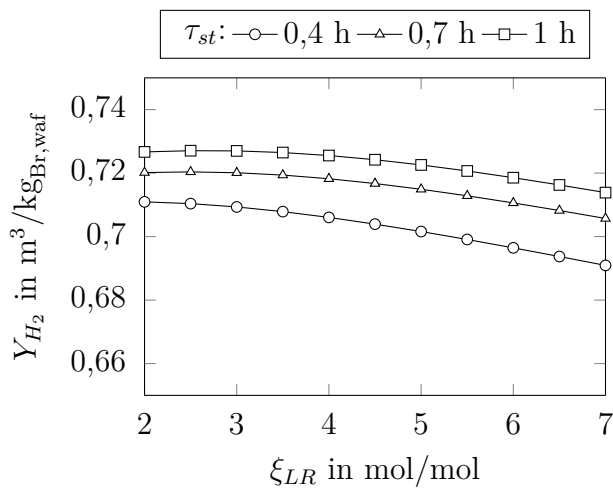


Abbildung 6.13: Variation der spez. Zirkulationsrate ξ_{LR} für verschiedene τ_{st} und $\vartheta_{Ka}=700^{\circ}\text{C}$

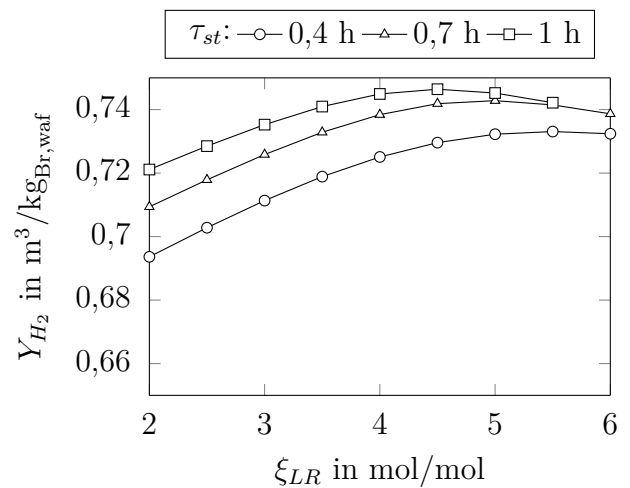


Abbildung 6.14: Variation der spez. Zirkulationsrate CFB-Karbonator ξ_{LR} für verschiedene τ_{st} und $\vartheta_{Ka}=640^{\circ}\text{C}$

6.2.4 Einfluss weiterer Betriebsparameter

Neben den Prozessparametern der drei Reaktoren haben auch die für den Basisbetriebspunkt definierten Betriebsbedingungen einen Einfluss auf die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} des Vergasungsprozesses. Im Folgenden wird der Einfluss einiger dieser Größen mithilfe einer Sensitivitätsanalyse untersucht.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Als erster Parameter wurde der Wärmeverlust \dot{Q}_{loss} untersucht. Der Wärmeverlust, bezogen auf die

Brennstoffwärmeleistung, sinkt mit zunehmender Anlagengröße. Wie aus Abbildung 6.15 hervorgeht, würde ein Halbieren des prozentualen Wärmeverlustes in allen drei Reaktoren zu einer Erhöhung der Wasserstoffausbeute Y_{H_2} um 1,1 % führen.

Die Sorbenskapazität χ_{max} wurde für den Basisbetriebspunkt auf einen Wert von $0,2 \text{ mol}_{CaCO_3}/\text{mol}_{Ca}$ festgelegt. Eine wesentliche Abnahme der Sorbenskapazität konnte während der 20 theoretischen Zyklen, die der Kalkstein in der experimentellen Untersuchung durchlaufen hat, nicht festgestellt werden. Abhängig von der zugegebenen Menge an frischem Kalkstein \dot{M}_{MU} kann der Kalkstein im realen Anlagenbetrieb eine wesentlich höhere Zyklenzahl N_{theo} erreichen und die Sorbenskapazität χ_{max} absinken. Für die Sensitivitätsanalyse wird χ_{max} auf einen Wert von $0,11 \text{ mol}_{CaCO_3}/\text{mol}_{Ca}$ reduziert. Dieser Wert wurde für einen Betrieb ohne die Anwesenheit von Wasserdampf sowohl im Karbonator als auch im Regenerator gemessen [130]. Ein Absinken von χ_{max} auf $0,11 \text{ mol}_{CaCO_3}/\text{mol}_{Ca}$ führt zu einem Absinken der Wasserstoffausbeute Y_{H_2} um 4,9 % auf $0,67 \text{ m}^3_{i.n.}/\text{kg}_{Br,waf}$. Die Abnahme der Sorbenskapazität kann durch die Zugabe von frischem Kalkstein kompensiert werden. Aus diesem Grund sind χ_{max} und die Menge an Make-up \dot{M}_{MU} im realen Anlagenbetrieb nicht unabhängig voneinander. Gleichzeitig steigt mit zunehmendem Make-up-Massenstrom \dot{M}_{MU} auch die zur Kalzinierung des frischen Kalksteins benötigte Energie im Regenerator.

Der Make-up-Massenstrom \dot{M}_{MU} wurde für den Basisbetriebspunkt anhand der gemessenen Kalksteinverluste durch Abrieb festgelegt. Die sich daraus ergebene Make-up-Rate $\xi_{MU,BP}$ beträgt $0,104 \text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO+CO_2}$. Um die Aktivität des Sorbens zu erhalten, wäre für eine Kalzium-Looping-Anlage im industriellen Maßstab mit einer Abscheideeffizienz E_{CO_2} von 80 % eine Make-up-Rate ξ_{MU} von $0,085 \text{ mol}_{Ca}/\text{mol}_{CO_2}$ nötig [168]. Da die Make-up-Rate des Basispunkts $\xi_{MU,BP}$ über diesem Wert liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Menge an Make-up durch den Abrieb bestimmt wird. Da im realen Anlagenbetrieb kein vorkalzinierter Kalkstein verwendet wird, kann der Verlust durch Abrieb höher ausfallen als für den Basisbetriebspunkt angenommen wurde. Während einer SER Kampagne an der IFK Pilotanlage wurde ein x_{ab} von 3,2 Mas.-%/h gemessen [72]. Erhöht sich der Massenanteil x_{ab} auf 3,2 Mas.-%/h, sinkt die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} um 2,6 % ab.

Wie im Anhang C.3 verdeutlicht kann zum Verdampfen des Wassers und dem anschließenden Überhitzen des Wasserdampfs sowie zum Vorwärmen der Luft Wärme, die im Rahmen des Prozesses anfällt, genutzt werden. Das Vorwärmen der Luft hat einen großen Einfluss auf die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} , wie aus Abbildung 6.15 hervorgeht. Durch Erhöhen der Vorwärmtemperatur der Luft ϑ_{Luft} auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} um 2,2 % erhöhen, während ein Absinken der Luftvorwärmtemperatur ϑ_{Luft} auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einem Absinken von Y_{H_2} um 13,6 % führt.

Eine Erhöhung der Temperatur des zugeführten Wasserdampfs auf 700 °C führt zu einem Anstieg der Wasserstoffausbeute Y_{H_2} um 1,6 %. Ein Absenken auf 200 °C zu einer Verringerung um 2,1 %. Mit steigender Luftvorwärmtemperatur ϑ_{Luft} bzw. Wasserdampf-temperatur ϑ_{WD} steigen die Anforderungen an die Materialien des Luftvorwärmers bzw. Wasserdampfüberhitzers und damit deren Kosten.

Alle in Kapitel 4.2 vorgestellten experimentellen Versuchspunkte wurden mit Holzpellets mit einem niedrigen Wassergehalt γ_{H_2O} von 4,9 Mas.-% durchgeführt. Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse wird der Wassergehalt γ_{H_2O} der Biomasse auf 27,0 Mas.-%, wie er für Holzhackschnitzel üblich ist [156], erhöht. Dies führt zu einer Absenkung der Wasserstoffausbeute Y_{H_2} um 8,1 %. Durch das Trocknen der Biomasse vor dem Vergaser könnte die Wasserstoffausbeute für die Verwendung von Biomasse mit einem höheren Wassergehalt verbessert werden. Wird zu den im vorherigen Abschnitt identifizierten Betriebsbedingun-

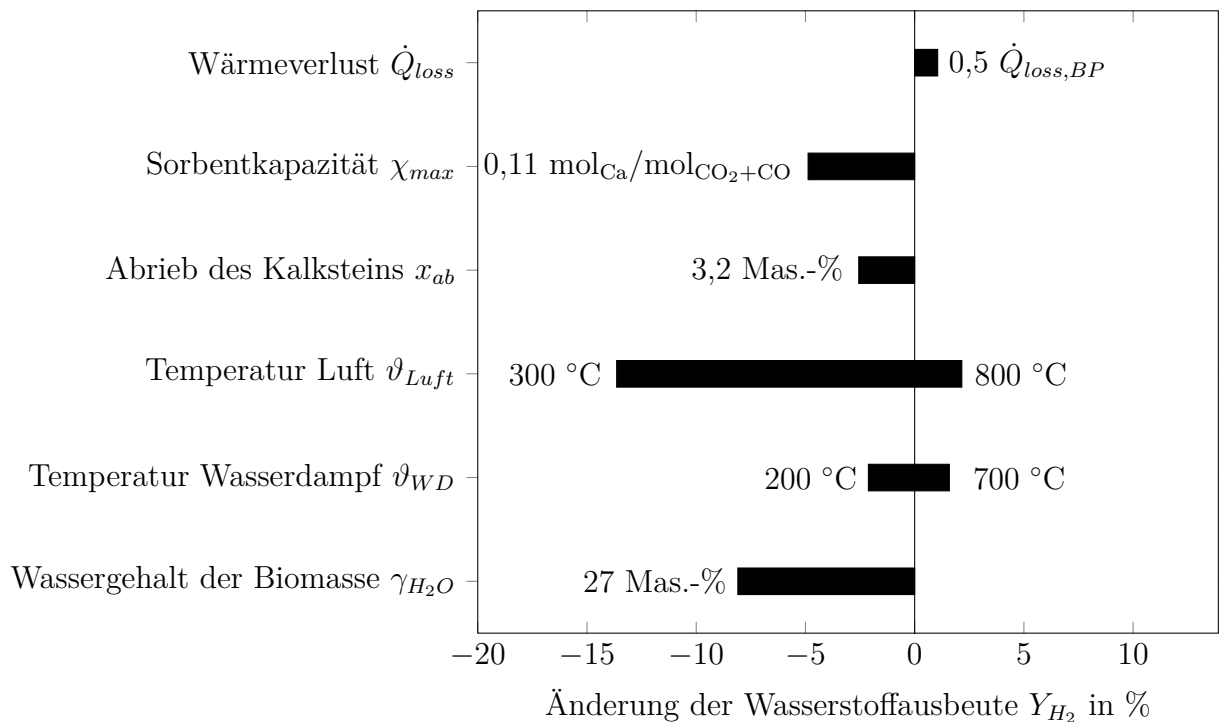


Abbildung 6.15: Sensitivität der Wasserstoffausbeute Y_{H_2} auf weitere Prozessparameter

gen im Vergaser und Karbonator, bei denen die maximale Wasserstoffausbeute erreicht wird, auch noch die Vorwärmtemperatur der Luft ϑ_{Luft} auf 800 °C und die Überhitzertemperatur des Wasserdampfs ϑ_{WD} auf 700 °C erhöht, so kann eine Wasserstoffausbeute Y_{H_2} von $0,794 \text{ m}^3_{i.n.} / \text{kg}_{Br, waf}$ erreicht werden. Dieser Wert entspricht einer Wasserstoffeffizienz von η_{H_2} von 42,17 %. Wie aus Anhang C.3 hervorgeht, kann die zur Bereitstellung des Wasserdampfs und der Erwärmung der Luft benötigte Energie auch für diesen Betriebspunkt durch innerhalb des Prozesses anfallende Wärme gedeckt werden.

6.3 Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurde der gesamte Vergasungsprozess mithilfe einer Prozesssimulation abgebildet. Für die Prozesssimulation wurden einfache mathematische Modelle verwendet, um die experimentell ermittelten Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und Ergebnisgrößen wiederzugeben. Die Validierung dieser Modelle erfolgte mittels der in Kapitel 4 vorgestellten experimentellen Daten.

In einem ersten Schritt wurden Betriebsbedingungen für einen Basisbetriebspunkt definiert. Ausgehend von diesem Basisbetriebspunkt wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} bestimmt. Die berechnete Wasserstoffausbeute Y_{H_2} für den Basisbetriebspunkt beträgt $0,702 \text{ m}^3_{\text{i.n.}}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$. Im Rahmen einer Variation verschiedener Prozessparameter hat sich gezeigt, dass vor allem die Temperatur im Vergaser ϑ_{Ga} , die Raumzeit τ_{st} sowie das Fluidisierungsregime des Karbonators einen großen Einfluss auf die erzeugte Wasserstoffausbeute Y_{H_2} haben. Zudem beeinflussen die Vorwärmtemperatur der zugeführten Luft ϑ_{Luft} und der Wassergehalt der Biomasse $\gamma_{H_2O,Br}$ die erzeugte Wasserstoffausbeute Y_{H_2} maßgeblich. Durch eine optimale Wahl aller Prozessbedingungen kann Y_{H_2} auf bis zu $0,794 \text{ m}^3_{\text{i.n.}}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$ angehoben werden. Dies entspricht einer Wasserstoffeffizienz η_{H_2} von 42,17 %.

Wie aus dem vorangegangenen Abschnitt hervorgeht, ist die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} stark von den gewählten Rahmenbedingungen abhängig. Ein Vergleich mit anderen Verfahren ist aus diesem Grund nur bedingt möglich. Zur Einordnung des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verfahrens sollen trotzdem einige der Literatur entnommene Daten der in Kapitel 2.5 vorgestellten Verfahren genannt werden. Abgeleitet aus den Daten von Pfeifer et al. [125] beträgt die Wasserstoffausbeute nach einer konventionellen Wasserdampfvergasung $0,41 \text{ m}^3_{\text{i.n.}}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$. Für das SER-Verfahren wurde die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} mittels Prozesssimulation zu $0,56 \text{ m}^3_{\text{i.n.}}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$ [13, 87] bestimmt.

Aufbauend auf der Simulation des Vergasungsprozesses sollte in einem nächsten Schritt eine Simulation der gesamten Prozesskette zur Wasserstofferzeugung aus Biomasse inklusive Brennstoffaufbereitung, Gasreinigung und Wasserstoffaufbereitung erfolgen. Die in dieser Arbeit vorgestellte Prozesssimulation kann als Baustein für die Simulation der gesamten Prozesskette genutzt werden. Mittels dieser Simulation kann eine Integration verschiedener Stoffströme aus den nachgeschalteten Gasaufbereitungsschritten in den Vergasungsprozess erfolgen. Zum Beispiel kann der im Teerwäscher verwendete Rapsmethylester und das Offgas aus der PSA im Regenerator genutzt werden, um einen Teil der dort zugeführten Biomasse zu ersetzen. Mithilfe einer solchen Simulation lässt sich der Wasserstoffwirkungsgrad

η_{H_2} der gesamten Prozesskette bestimmen. Zusätzlich sollte der Verbrauch an elektrischer Energie für Pumpen und Gebläse sowie eine Verwendung der im Vergasungsprozess anfallenden Wärme berücksichtigt werden, um so den absoluten Wasserstoffwirkungsgrad $\eta_{H_2,tot}$ zu ermitteln. Diese beiden Größen machen es möglich, die Wasserstofferzeugung mittels Wasserdampfvergasung und anschließender CO₂-Abscheidung gegenüber anderen Verfahren einzuordnen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Wasserstoff ist ein wichtiges Element für eine nachhaltige Energiewirtschaft und kann als Sekundärenergieträger mit hoher Effizienz sowohl im Verkehr als auch in Kraftwerken eingesetzt werden. Zusätzlich ist Wasserstoff ein wichtiger Rohstoff für die Chemieindustrie. Eine wasserstoffbasierte Energieversorgung kann maßgeblich zur Reduzierung des CO₂-Ausstoßes beitragen. Eine Schlüsselkomponente zur Realisierung einer solchen wasserstoffbasierten Energieversorgung ist die nachhaltige und regenerative Erzeugung des Wasserstoffs. Eine Möglichkeit zur kontinuierlichen, regenerativen Erzeugung von Wasserstoff stellt die Wasserstoffherzeugung aus Biomasse dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein vielversprechendes Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases aus Biomasse experimentell charakterisiert, weiterentwickelt und optimiert.

Das Vergasungsverfahren umfasst drei Wirbelschichtreaktoren: einen Vergaser, einen Karbonator und einen Regenerator. Alle drei Reaktoren arbeiten mit gebranntem Kalkstein (CaO) bzw. Kalkstein (CaCO₃) als Bettmaterial. Im Vergasungsreaktor wird die Biomasse unter Wasserdampf Atmosphäre vergast. Das erzeugte Produktgas wird anschließend in den Karbonator geleitet. Im Karbonator wird mittels CaO CO₂ aus dem Produktgas abgeschieden und das thermodynamische Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion hin zur Produktseite verschoben. Dadurch wird der Wasserstoffanteil im Produktgas angehoben. Der dritte Reaktor, der Regenerator, dient als Verbrennungsreaktor zur Wärmeversorgung des Vergasers und zur Kalzinierung des Kalksteins.

Im Rahmen einer experimentellen Charakterisierung wurde mittels Parametervariation der Einfluss wichtiger Prozessparameter auf die Ergebnisgrößen der einzelnen Prozessschritte des Vergasungsprozesses bestimmt. Zudem wurden weitere für den Prozess relevante Größen wie die mechanische und chemische Stabilität des Kalksteins untersucht.

Durch die Erarbeitung und Auslegung eines Reaktorsystems im Technikumsmaßstab wurde

die Basis zur Prozessrealisierung geschaffen. Mittels Kaltmodelluntersuchungen konnte das Reaktordesign verifiziert sowie hydrodynamische Zusammenhänge zwischen verschiedenen Prozessgrößen abgeleitet werden. Zudem konnten relevante, stationäre Betriebsfenster für den realen Anlagenbetrieb bestimmt werden.

Die experimentell bestimmten Zusammenhänge der einzelnen Prozessparameter und Ergebnisgrößen wurden mittels Prozesssimulation abgebildet. Mit dieser Prozesssimulation konnte der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die erzeugte Wasserstoffausbeute untersucht und die Wahl der Prozessparameter bezüglich dieser Größe optimiert werden. Eine Gegenüberstellung von Literaturdaten und den Ergebnissen dieser Prozesssimulation haben das Potenzial der Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung als vielversprechendes, effizientes Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen, kohlenwasserstoffarmen Produktgases aus Biomasse verdeutlicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Grundlagen zur Charakterisierung, Realisierung und Optimierung der Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung erarbeitet. Es konnte gezeigt werden, dass die Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung eine Möglichkeit darstellt den kontinuierlichen, regenerativen Herstellungsprozess von Wasserstoff aus Biomasse zu vereinfachen und dieses Verfahren die Möglichkeit bietet einen Beitrag zur effizienten Herstellung von Wasserstoff für eine wasserstoffbasierte Energieversorgung zu leisten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse liefern die Grundlage für eine Realisierung im Technikumsmaßstab. Ausgehend von dem in dieser Arbeit erarbeiteten Reaktordesign kann eine detaillierte Auslegung einzelner Komponenten sowie die Planung und der Aufbau der realen Versuchsanlage erfolgen. Damit ist der erste Schritt zur Realisierung des Vergasungsverfahrens im Technikumsmaßstab erfolgt. Nach dem Errichten der Versuchsanlage kann eine experimentelle Charakterisierung des gesamten Vergasungsprozesses erfolgen. Durch diese Untersuchungen können die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Charakterisierung der einzelnen Prozessschritte bestätigt und erweitert werden. Durch den Vergleich des hydrodynamischen Verhaltens der realen Versuchsanlage mit dem des Kaltmodells können wichtige Erkenntnisse für ein weiteres Hochskalieren des Vergasungsprozesses gewonnen werden. Aufbauend auf der in dieser Arbeit vorgestellten Prozesssimulation kann der Aufbau einer Simulation der gesamten Wasserstoffherstellungskette erfolgen. In dieser kann die Simulation des Vergasungsverfahrens als Baustein genutzt werden. Im Rahmen dieser Simulation kann dann eine energetische und eine ökonomische Analyse der Wasserstoffherstellungskette erfolgen.

Als Folge der Verknappung und der Konkurrenz bei der Nutzung bestimmter Biomass-

sen, insbesondere Holz, ist es für den zukünftigen Einsatz von Biomasse vorteilhaft, auf organische Abfälle und landwirtschaftliche Rückstände zurückzugreifen, da diese keinen zusätzlichen Wasser- oder Landverbrauch hervorrufen und daher ein hohes Potenzial zur Reduzierung der Treibhausgase haben [169]. Bei der Vergasung organischer Rückstände wie Klärschlamm oder Gülle ergeben sich weitere Herausforderungen an den Vergasungsprozess. Insbesondere bei niedrigen Vergasungstemperaturen ist mit einem niedrigen Brennstoffumsatz und einer hohen Belastung des erzeugten Produktgases mit Teeren und anderen Verunreinigungen wie beispielsweise Schwefel [88–90] zu rechnen. Aufgrund der relativ hohen Temperaturen im Vergaser und der Anwesenheit von CaO eignet sich die Wasserdampfvergasung mit anschließender CO₂-Abscheidung gut zur Umwandlung solcher Biomassen in ein Produktgas mit hohem Wasserstoffanteil. Das CaO im Vergasungsreaktor wirkt sich zudem positiv auf das Ascheschmelzverhalten aus [170], das ein Problem bei der Verwendung von biogenen Reststoffen und hohen Vergasungstemperaturen darstellen könnte. Die Verwendung von Kalkstein anstatt der schwefelempfindlichen Katalysatoren konventioneller WGS-Einheiten stellt einen weiteren Vorteil dieses Verfahrens dar. Die Anwesenheit von CaO kann die Konzentration an Schwefel und Halogenen sogar reduzieren [119]. Aus den aufgeführten Gründen sollte in weiterführenden experimentellen Untersuchungen des Vergasungsprozesses der Einsatz von organischen, landwirtschaftlichen Rückständen eine wichtige Rolle spielen.

In dem in dieser Arbeit vorgestellten Vergasungskonzept erfolgt die Verbrennung der Biomasse und des Kokes im Regenerator mit Luft. Alternativ könnte im Regenerator wie beim Kalzium- Looping-Verfahren [171] oder der Oxy-SER-Vergasung [172] eine Verbrennung mit reinem Sauerstoff erfolgen. Durch eine Verbrennung mit reinem Sauerstoff fällt im Regenerator ein Abgas mit sehr hohem CO₂-Anteil an. Dieser regenerative CO₂-Strom könnte entweder in anderen Prozessen als Kohlenstoffquelle genutzt oder nach einer Reinigung und Komprimierung gespeichert werden. Letztere Option bietet die Möglichkeit einer negativen CO₂-Bilanz. Eine detaillierte Betrachtung einer Verbrennung mit reinem Sauerstoff ist ein interessanter Aspekt für weiterführende experimentelle sowie simulative Untersuchungen der Wasserdampfvergasung mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung.

Anhang A

Versuchsdaten der experimentellen Charakterisierung

A.1 Versuchsdaten der experimentellen Charakterisierung des Vergasers

Tabelle A.1: Versuchsdaten der Charakterisierung des Vergasers in Anlagenkonfiguration 1, Versuchsreihe V2

Versuchspunkt	ϑ_{Ga} (°C)	ξ_{SC} (mol _{H₂O} /molC)	$u_{0,Ga}$ (m/s)	ψ_{WHSV} (h ⁻¹)	y_{H_2} (Vol.-% _{wf})	y_{CO} (Vol.-% _{wf})	y_{CO_2} (Vol.-% _{wf})	y_{CH_4} (Vol.-% _{wf})	$y_{C_xH_y}$ (Vol.-% _{wf})	y_{H_2O} (Vol.-%)	Y_{Gas} (m ³ _{i.n.} /kg _{Br,waf})	Λ_{H_2O} (%)	c_{GC-MS} (g/m ³ _{i.n.})	$c_{grav.}$ (g/m ³ _{i.n.})
1	850,0	0,84	0,38	1,9	44,5	24,5	20,0	8,1	2,9	36,5	1,24	16	-	-
2	858,2	1,02	0,38	1,4	50,7	20,7	21,6	5,7	1,3	33,4	1,44	17	-	-
3	848,5	1,05	0,38	1,4	51,2	19,1	22,5	5,5	1,4	33,6	1,44	24	-	-
4	848,5	1,11	0,38	1,3	49,8	19,5	22,8	6,4	1,6	38,4	1,41	20	-	-
5	848,7	1,15	0,41	1,4	51,8	22,3	20,8	5,1	1,3	35,1	1,50	23	4,81	3,93
6	849,7	1,19	0,38	1,3	50,2	19,8	22,0	6,3	1,7	39,7	1,45	17	-	-
7	850,1	1,35	0,38	1,1	52,1	18,6	22,2	5,5	1,6	35,5	1,63	28	-	-
8	854,5	1,40	0,38	1,0	51,1	16,1	25,4	6,0	1,4	44,6	1,41	21	-	-
9	847,3	1,58	0,38	1,0	51,4	16,0	25,1	6,1	1,5	48,9	1,51	14	-	-
10	848,9	2,10	0,64	1,1	52,7	14,5	25,5	5,6	1,7	52,7	1,55	14	-	-

Tabelle A.2: Versuchsdaten der Charakterisierung des Vergasers in Anlagenkonfiguration 2, Versuchsreihe V1, V3 und V4

Versuchspunkt	ϑ_{Ga} (°C)	ξ_{SC} (mol _{H₂O} /mol _C)	$u_{0,Ga}$ (m/s)	ψ_{WHSV} (h ⁻¹)	t_{Vs} (s)	y_{H_2} (Vol.-% _{wf})	y_{CO} (Vol.-% _{wf})	y_{CO_2} (Vol.-% _{wf})	y_{CH_4} (Vol.-% _{wf})	$y_{C_xH_y}$ (Vol.-% _{wf})	y_{H_2O} (Vol.-%)	Y_{Gas} (m ³ _{i.n.} /kg _{Br,waf})	Λ_C (%)	Λ_{H_2O} (%)	c_{GC-MS} (g/m ³ _{i.n.})	$c_{grav.}$ (g/m ³ _{i.n.})	ϑ_{Re} (°C)	$u_{0,Ga}$ (m/s)
1	836,7	1,11	0,26	1,1	192	54,6	16,8	21,0	6,7	0,9	36,8	1,34	67	25	1,85	1,84	822,1-905,4	4,9
2	852,7	1,36	0,26	0,9	174	54,9	15,8	21,7	6,7	0,9	38,8	1,48	84	27	1,45	1,43	822,4-905,4	4,9
3	811,8	0,84	0,25	1,6	150	53,6	16,8	21,0	7,1	1,5	35,7	1,14	54	20	3,70	2,42	827,0-892,8	4,9
4	803,5	1,14	0,25	1,1	204	55,7	15,2	22,3	6,8	1,7	-	1,20	73	-	2,18	2,81	814,3-897,5	4,6
5	800,9	1,35	0,25	0,9	198	55,8	12,9	23,3	6,5	1,4	43,5	1,34	70	12	1,93	1,85	824,4-909,2	4,9
6	802,6	1,43	0,25	0,9	84	55,8	12,3	23,7	6,8	1,3	-	1,20	62	22	-	-	826,5-912,0	4,9
7	801,5	1,36	0,25	1,0	294	55,4	13,2	23,3	6,3	1,8	-	1,45	84	-	-	-	820,0-908,1	4,9

A.2 Verlauf eines Semi-Batch-Versuchspunktes

Versuche im Semi-Batch-Betrieb lassen sich in drei Bereiche einteilen (siehe Abbildung A.1): Den Anfahr-Bereich (I), der durch die Zeit bestimmt wird, die der Vergaser benötigt, um einen stabilen Zustand zu erreichen. Den quasistationären Bereich (II), in dem noch ausreichend CaO für die CO₂-Einbindung zur Verfügung steht. Anschließend folgt der instationäre Bereich (III), in dem der Karbonatanteil χ_{carb} des Karbonatorbetts so hoch ist, dass die CO₂-Konzentration im Produktgas schnell ansteigt. Um vergleichbare Versuchspunkte auszuwählen, wurde die von Han und Harrison [173] eingeführte dimensionslose Zeit t^* verwendet.

$$t^* = \frac{(\dot{N}_{CO_2} + \dot{N}_{CO})(t - t_D)}{N_{Ca}} \quad (\text{A.1})$$

$t^* = 0$ ist die Zeit, bei der die Brennstoffdosierung gestartet wird, inklusive der Totzeitkorrektur t_D . Zum Zeitpunkt $t^* = 1$ ist das gesamte CaO unter der Annahme, dass alles CO₂ eingebunden und CO mittels der WGSR in CO₂ umgewandelt wurde, karbonatisiert. Alle Versuchspunkte, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, stammen aus dem quasistationären Versuchsbereich mit $t^* < 0,6$.

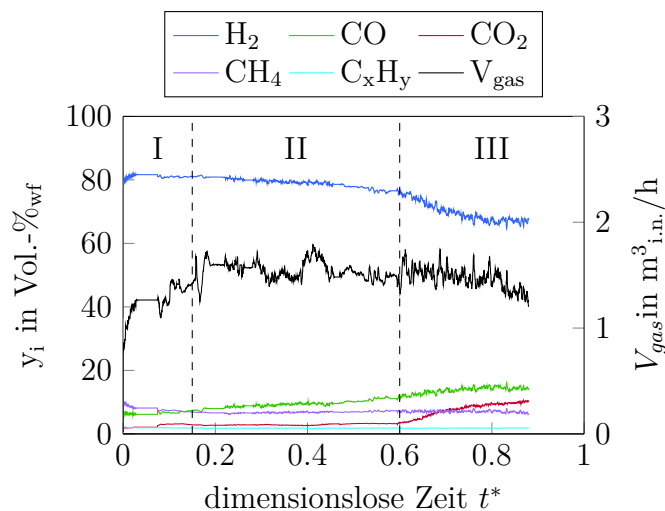


Abbildung A.1: Verlauf eines Semi-Batch-Versuchs ($\vartheta_{Ka}=858$ °C, $\xi_{SC}=1,0$ mol_{H₂O}/mol_C, $\vartheta_{Ka}=655$ °C)

A.3 Versuchsdaten der experimentellen Charakterisierung des Karbonators

Tabelle A.3: Versuchsdaten der Charakterisierung des Karbonators in Anlagenkonfiguration 3, Versuchsreihe K1 und K6

Versuchspunkt	ϑ_{Ga} (°C)	ξ_{SC} (mol _{H₂O} /mol _C)	ϑ_{Ka} (°C)	$u_{0,Ka}$ (m/s)	t^* (-)	τ_{st} (h)	\bar{y}_{H_2} (Vol.-% _{wf})	\bar{y}_{CO} (Vol.-% _{wf})	\bar{y}_{CO_2} (Vol.-% _{wf})	\bar{y}_{CH_4} (Vol.-% _{wf})	$\bar{y}_{C_xH_y}$ (Vol.-% _{wf})	Y_{Gas} (m ³ _{i.n.} /kg _{Br,waf})	χ_{CO} (%)	$\chi_{CO,eq}$ (%)	E_{CO_2} (%)	$E_{CO_2,eq}$ (%)
1	846,9	1,19	605,4	0,30	0,163-0,376	1,65	79,16	13,35	1,47	4,63	1,39	1,10	47,3	98,6	73,1	92,7
2	848,7	1,00	650,4	0,41	0,152-0,285	1,25	77,24	11,65	3,04	6,17	1,9	1,26	60,0	95,2	72,1	92,4
3	858,2	1,02	655,2	0,33	0,354-0,478	1,36	79,46	9,19	2,8	6,73	1,82	1,14	61,5	93,2	76,0	91,9
4	858,2	1,02	660,7	0,33	0,478-0,608	1,36	80,46	8,41	2,79	6,55	1,8	1,22	61,8	92,1	75,6	91,9
5	848,5	1,05	702,9	0,33	0,181-0,494	1,44	74,11	10,41	7,22	6,56	1,61	1,25	53,2	77,9	61,5	72,6
6	850,1	1,36	654,2	0,31	0,549-0,637	1,81	78,45	6,09	5,82	7,39	2,25	1,31	69,0	93,9	73,2	92,3
7	848,9	2,14	645,6	0,40	0,170-0,261	1,78	80,43	4,74	6,22	6,8	1,81	1,38	70,6	96,4	75,4	94,0
8	850,2	0,90	704,3	0,38	0,187-0,251	1,35	72,08	12,58	5,87	7,37	2,1	1,18	53,8	78,7	64,2	72,4
9	849,8	1,35	699,0	0,33	0,182-0,413	1,81	78,26	5,81	7,19	6,53	2,22	1,36	72,5	80,7	71,9	74,4
10	849,5	1,35	700,8	0,39	0,194-0,246	1,53	75,78	9,92	6,3	6,28	1,72	1,34	53,3	81,9	67,1	75,6
11	850,3	1,76	700	0,46	0,352-0,415	1,47	75,19	9,68	7,35	6,14	1,65	1,41	47,1	83,2	64,9	75,9
12	849,0	2,50	696	0,54	0,474-0,546	1,54	74,88	9,02	8,08	6,24	1,78	1,40	54,4	89,3	67,4	76,2
13	848,8	1,10	647,6	0,47	0,293-0,378	1,25	75,85	13,28	2,95	6,03	1,9	1,27	54,1	96,7	68,9	92,4
14	850,3	0,90	700,8	0,45	0,276-0,507	1,35	71,87	12,3	6,64	7,18	1,95	1,23	54,0	84,4	62,4	72,4

Tabelle A.4: Versuchsdaten der Charakterisierung des Karbonators in Anlagenkonfiguration 4 und 5, Versuchsreihe K2-K5 und K7

Versuchspunkt	$y_{H_2}^+$ (Vol.-%)	y_{CO}^+ (Vol.-%)	$y_{CO_2}^+$ (Vol.-%)	$y_{CH_4}^+$ (Vol.-%)	$y_{H_2O}^+$ (Vol.-%)	$\vartheta_{K\alpha}$ (°C)	$u_{0,K\alpha}$ (m/s)	ξ_{LR} (mol _{C_a} /mol _{CO+CO₂})	τ_{st} (h)	$t_{Vg,Bett}$ (s)	$t_{Vg,FB}$ (s)	$y_{H_2}^-$ (Vol.-%wt)	y_{CO}^- (Vol.-%wt)	$y_{CO_2}^-$ (Vol.-%wt)	$y_{CH_4}^-$ (Vol.-%wt)	$y_{H_2O}^-$ (Vol.-%)	χ_{CO} (%)	$\chi_{CO_2,eq}$ (%)	E_{CO_2} (%)	$E_{CO_2,eq}$ (%)	χ_{calc} (mol _{C_a} CO ₃ /mol _{C_a})	χ_{carb} (mol _{C_a} CO ₃ /mol _{C_a})	χ_{max} (mol _{C_a} CO ₃ /mol _{C_a})	$p_{WGS,eq}$ (-)
1	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	635,5	0,43	12,4	0,74	1,2	6,3	82,55	9,15	3,51	4,78	39,71	65,8	97,1	77,3	96,7	0,01	0,09	0,22	-0,66
2	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	636,8	0,43	7,1	0,68	1,1	6,3	82,04	9,52	3,69	4,75	39,53	63,9	97,0	76,0	96,6	0,01	0,15	0,16	-0,61
3	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	641,2	0,43	5,1	0,69	1,1	6,3	81,08	10,07	4,10	4,75	40,00	61,9	96,6	73,2	96,2	0,01	0,19	0,20	-0,63
4	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	644,9	0,43	1,9	0,68	1,1	6,3	78,55	11,60	5,18	4,68	40,13	55,5	96,2	68,8	95,8	0,02	0,31	0,20	-0,60
5	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	696,5	0,46	13,6	0,69	1,0	5,7	79,94	9,81	5,59	4,66	39,73	62,4	84,2	70,2	84,0	0,07	0,11	0,26	-0,37
6	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	696,3	0,46	7,1	0,64	1,0	5,6	78,38	10,79	6,22	4,61	39,33	57,9	84,2	68,7	84,0	0,05	0,14	0,18	-0,37
7	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	707,7	0,46	3,3	0,68	1,0	5,5	76,55	11,93	6,97	4,54	39,29	52,8	79,8	66,0	79,8	0,03	0,22	0,29	-0,35
8	31,3	12,7	14,0	2,6	39,5	698,1	0,46	2,1	0,65	1,1	5,8	73,85	12,02	9,75	4,38	39,23	49,1	84,1	58,7	83,9	0,03	0,29	0,25	-0,24
9	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	606,5	0,41	2,8	0,48	1,2	6,5	78,43	12,57	4,36	4,63	40,21	49,5	98,8	69,3	98,6	0,02	0,16	0,19	-0,80
10	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	605,7	0,41	7,3	0,72	1,2	6,6	79,33	11,85	4,18	4,64	40,66	55,2	98,8	69,7	98,6	0,02	0,14	0,20	-0,80
11	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	607,2	0,42	14,1	0,75	1,2	6,6	79,83	11,40	4,13	4,64	39,96	56,5	98,8	72,0	98,6	0,02	0,08	0,20	-0,77
12	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	605,9	0,41	4,2	0,68	1,2	6,4	77,63	13,09	4,69	4,58	39,85	49,2	98,8	69,3	98,6	0,01	0,15	0,18	-0,79
13	31,3	12,7	14,0	2,6	39,4	597,8	0,41	2,5	0,78	1,2	6,5	74,92	14,75	5,80	4,54	40,83	42,8	99,1	62,2	98,9	-	-	-	-0,80
14	30,5	12,3	13,6	2,5	41,1	640,8	0,67	6,3	0,40	0,8	4,5	80,84	11,22	2,86	5,08	42,11	57,6	96,8	74,7	96,2	0,03	0,17	0,16	-0,88
15	30,5	12,3	13,6	2,5	41,1	646,6	0,68	3,2	0,36	0,8	4,4	78,17	12,55	4,29	4,99	41,31	50,9	96,2	68,7	95,6	0,02	0,27	0,23	-0,74
16	30,5	12,3	13,6	2,5	41,1	636,2	0,67	2,2	0,39	0,8	4,4	75,71	13,62	5,74	4,93	41,99	46,6	97,2	63,9	96,7	0,05	0,39	0,29	-0,70
17	30,5	12,3	13,6	2,5	41,1	636,5	0,67	4,6	0,41	0,8	4,5	78,25	12,29	4,49	4,97	42,64	53,2	97,2	69,6	96,6	0,08	0,32	0,25	-0,75
18	30,3	12,3	14,0	2,5	40,9	642,8	0,68	7,9	0,43	0,8	4,3	81,05	9,89	4,04	5,02	41,84	62,5	96,6	74,4	96,1	0,13	0,25	0,22	-0,66
19	30,3	12,3	14,0	2,5	40,9	641,9	0,68	15,5	0,44	0,8	4,3	81,14	9,42	4,45	5,00	41,48	64,1	96,7	75,3	96,2	0,17	0,21	0,19	-0,59
20	30,3	12,3	14,0	2,5	40,9	641,2	0,68	5,6	0,39	0,8	4,4	79,63	10,51	4,88	4,98	41,76	59,7	96,8	72,5	96,3	0,11	0,22	0,20	-0,62
21	30,3	12,4	14,6	2,5	40,2	635,3	0,34	4,2	0,99	1,5	8,2	84,22	6,20	4,48	5,10	39,26	76,4	97,2	81,3	96,9	0,04	0,21	0,23	-0,37
22	30,3	12,4	14,6	2,5	40,2	635,6	0,34	11,6	1,04	1,5	8,3	85,44	5,58	3,85	5,13	38,73	78,7	97,2	83,4	96,9	0,08	0,15	0,22	-0,37
23	30,3	12,4	14,6	2,5	40,2	634,2	0,34	6,0	1,05	1,5	8,3	84,43	6,17	4,30	5,10	38,93	76,4	97,3	81,6	97,0	0,02	0,19	0,26	-0,38
24	30,3	12,4	14,6	2,5	40,2	644,4	0,34	3,6	1,08	1,5	8,1	82,87	7,00	5,07	5,06	39,32	73,1	96,4	78,7	96,0	0,03	0,23	0,27	-0,35
25	34,1	10,7	14,1	4,8	36,2	645,6	0,37	13,6	0,80	2,3	7,2	82,15	6,05	3,33	8,48	43,09	74,0	95,0	82,5	95,1	0,16	0,28	0,23	-0,54
26	33,3	7,7	13,8	4,7	40,5	642,7	0,41	8,6	0,95	2,1	6,6	83,41	4,69	2,81	9,08	43,44	72,0	94,6	84,1	94,7	0,03	0,16	0,20	-0,51
27	11,8	19,0	8,7	4,2	56,4	641,5	0,32	8,6	1,06	2,5	8,2	72,49	9,96	7,67	9,88	52,80	80,6	98,8	88,2	97,0	0,03	0,15	-	-0,63
28	24,7	15,1	12,2	7,2	39,7	642,3	0,32	8,7	1,09	3,0	8,4	74,61	7,75	4,71	12,93	36,32	74,8	97,0	100,4	96,1	0,04	0,14	-	-0,43
29	6,4	10,0	9,7	3,2	70,7	643,2	0,40	10,6	1,09	1,6	6,7	70,97	7,70	8,23	13,10	75,62	84,4	99,1	83,6	96,0	0,04	0,11	-	-0,94
30	34,5	10,6	13,3	4,8	36,7	642,5	0,37	9,4	1,02	2,6	7,4	82,37	5,92	3,41	8,30	36,41	71,6	94,8	80,3	94,8	0,03	0,12	-	-0,41
31	29,78	12,01	16,24	2,5	39,5	643,5	4,83	3,4	0,28	2,7	-	73,83	17,12	9,41	5,15	53,92	34,5	96,5	65,8	96,4	0,12	-	0,22	-0,78
32	29,78	12,01	16,24	2,5	39,5	649	4,85	1,8	0,32	2,6	-	66,09	19,20	9,84	4,88	53,05	21,6	95,8	49,5	95,8	0,07	0,33	0,25	-0,84
33	29,78	12,01	16,24	2,5	39,5	640,8	4,94	1,6	0,27	2,5	-	62,81	19,77	12,70	4,72	54,49	17,4	96,7	42,2	96,6	0,05	0,19	0,25	-0,80
34	29,78	12,01	16,19	2,5	39,5	642	5,00	2,3	0,26	2,5	-	68,30	19,01	7,69	5,00	56,34	23,9	96,6	54,5	96,5	0,10	0,21	0,22	-1,00

Anhang B

Zeichnung und Versuchsdaten der Kaltmodelluntersuchung

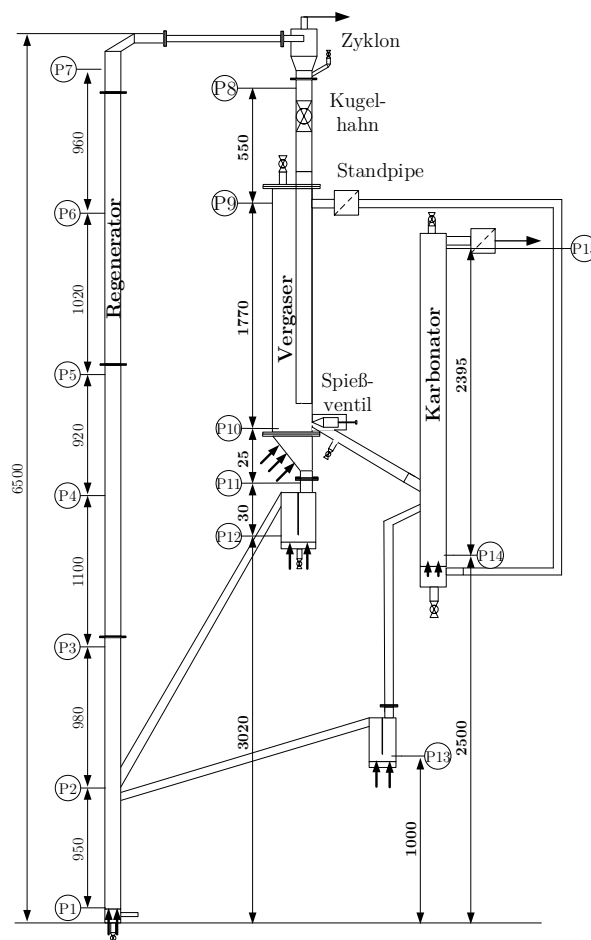


Abbildung B.1: Zeichnung des Kaltmodells mit allen Drucksensoren

Tabelle B.1: Versuchsdaten Kaltmodelluntersuchung

Versuchspunkt	$u_{0,Re}$ (m/s)	ΔP_{Re} (mbar)	$\Delta P_{Re,top}$ (mbar)	$G_{s,Re}$ (kg/m ² s)	$u_{0,Ga}$ (m/s)	$\Delta P_{Ga,top}$ (mbar)	$G_{s,cv}$ (kg/m ² s)	A_{cv} (mm ²)	$u_{0,Ka}$ (m/s)	ΔP_{Ka} (mbar)	ΔP_{cv} (mbar)	TSI* (kg)	TSI (kg)	$t_{Vs,Ga,hot}$ (s)	$t_{Vs,Re,hot}$ (s)
1	3,76	145,72	62,14	42,24	0,36	129,78	-	-	-	-	-	28,3	41,9	284,6	41,6
2	4,67	106,58	33,22	65,80	0,36	136,79	-	-	-	-	-	28,3	41,9	190,1	19,5
3	5,29	59,89	16,90	85,99	0,36	145,24	-	-	-	-	-	28,4	41,9	152,3	8,4
4	5,28	105,87	38,60	127,45	0,36	130,61	-	-	0,53	46,12	-	27,6	41,4	94,8	10,0
5	4,66	141,30	59,16	86,90	0,36	118,90	-	-	0,53	44,41	-	26,9	40,5	129,6	19,6
6	4,06	158,70	69,44	71,22	0,36	108,65	-	-	0,53	43,47	-	26,1	39,7	148,2	26,9
7	4,36	146,14	60,83	77,22	0,36	110,81	-	-	0,53	42,43	-	26,1	39,6	138,6	22,8
8	4,36	142,00	58,90	92,19	0,36	108,94	1,98	10,91	0,53	60,85	181,89	25,8	41,0	114,7	18,6
9	4,66	123,90	47,02	108,11	0,36	107,53	2,10	10,91	0,53	62,34	181,94	25,3	40,6	96,9	13,8
10	4,66	144,47	58,35	121,61	0,36	95,08	10,59	50,00	0,53	73,05	149,27	24,8	37,4	79,0	14,3
11	4,66	121,50	41,89	77,62	0,36	187,49	-	-	-	-	-	34,5	47,5	206,5	18,9
12	3,96	nicht stationär													
13	4,24	nicht stationär													
14	5,29	87,17	25,85	114,95	0,35	182,95	-	-	-	-	-	33,3	46,8	136,7	9,1
15	5,28	112,92	47,56	127,45	0,35	173,77	-	-	0,52	48,97	-	32,7	46,3	118,3	10,7
16	4,66	149,93	69,43	118,71	0,36	164,47	-	-	0,53	46,11	-	32,4	45,7	121,6	15,2

Tabelle B.1: Versuchsdaten Kaltmodelluntersuchung

Versuchspunkt	$u_{0,Re}$ (m/s)	ΔP_{Re} (mbar)	$\Delta P_{Re,top}$ (mbar)	$G_{s,Re}$ (kg/m ² s)	$u_{0,Ge}$ (m/s)	$\Delta P_{Ge,top}$ (mbar)	$G_{s,cv}$ (kg/m ² s)	A_{cv} (mm ²)	$u_{0,Ke}$ (m/s)	ΔP_{Ke} (mbar)	ΔP_{cv} (mbar)	TSI* (kg)	TSI (kg)	$t_{V_{s,Ge,hot}}$ (s)	$t_{V_{s,Re,hot}}$ (s)
17	4,06	95,99	33,84	31,21	0,36	60,51	-	-	-	-	-	19,8	35,2	231,1	37,1
18	3,46	139,09	60,75	21,02	0,36	52,38	-	-	-	-	-	21,3	35,1	316,3	79,8
19	2,94	nicht stationär													
20	4,67	32,98	13,51	42,34	0,36	70,06	-	-	-	-	-	19,6	35,1	186,0	9,4
21	4,06	135,08	56,62	41,81	0,36	115,48	-	-	-	-	-	26,9	42,3	263,8	38,9
22	3,39	nicht stationär													
23	4,67	105,90	45,20	54,25	0,36	119,39	-	-	-	-	-	26,8	42,1	208,3	23,5
24	5,36	59,26	33,55	67,87	0,36	123,51	-	-	-	-	-	26,3	41,7	170,7	10,5
25	4,05	160,64	78,22	49,83	0,36	45,79	-	-	0,53	37,56	-	19,4	34,0	124,2	38,9
26	4,66	126,55	57,08	64,13	0,36	52,78	-	-	0,53	37,83	-	19,5	34,1	104,1	23,8
27	5,28	99,50	53,59	81,08	0,36	56,02	-	-	0,53	58,56	-	19,4	34,0	85,1	14,8
28	5,28	93,49	44,64	89,03	0,36	56,03	1,40	10,91	0,53	58,56	112,95	19,3	35,8	77,5	12,7
29	5,27	116,27	54,06	97,65	0,36	66,21	2,80	19,62	0,53	63,94	137,38	20,9	37,6	77,9	14,4
30	5,27	113,83	53,39	97,65	0,36	71,22	3,96	23,18	0,53	61,71	141,23	20,9	37,6	81,5	14,1
31	5,27	117,74	54,68	97,65	0,36	63,25	2,91	19,62	0,53	65,12	135,37	20,9	37,6	75,8	14,5

Anhang C

Ergänzungen zur Prozesssimulation

C.1 Abstand der Wassergas-Shift-Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht im Produktgas des Karbonators

Abbildung C.1 zeigt die experimentell bestimmten Werte von $p\delta_{eq,WGS,Ka}$, aufgetragen über der Temperatur im Karbonator ϑ_{Ka} , für eine Raumzeit τ_{st} von 0,7 h.

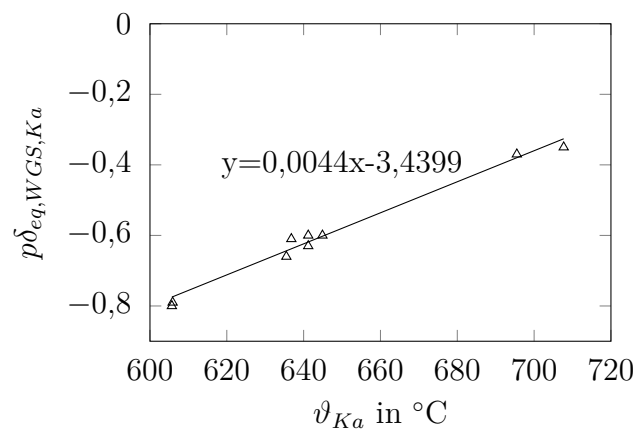


Abbildung C.1: Abstand der WGSR zum thermodynamischen Gleichgewicht, aufgetragen über der Temperatur im Karbonator ϑ_{Ka}

C.2 Bestimmung der Reaktionsratenkonstanten $k_{s,k}$ und $k_{s,d}$

Abbildung C.2 zeigt den Karbontanteil χ_{carb} einer Kalksteinprobe während der Karbonatisierung in einer TGA. Die Kalksteinprobe wurde während eines stationären Versuchspunkts aus dem Karbonator entnommen und in der TGA komplett kalziniert. Die Reaktionsraten k_s und k_d können aus den Steigungen der beiden Geraden mittels der folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d\chi_k}{dt} &= \frac{\chi_{max}}{t'_{krit}} \\ &= k_{s,k} \cdot \chi_{max} \cdot (\overline{y_{CO_2}} - y_{CO_2,eq}) \end{aligned} \quad (C.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\chi_d}{dt} &= \frac{\chi_d - \chi_{max}}{t - t'_{krit}} \\ &= k_{s,d} \cdot (\overline{y_{CO_2}} - y_{CO_2,eq}) \end{aligned} \quad (C.2)$$

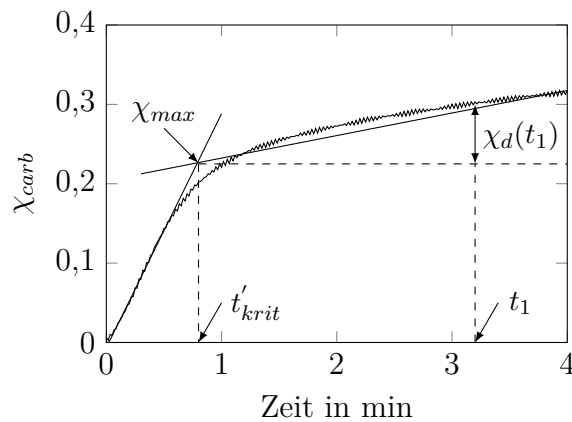


Abbildung C.2: Bestimmung der Reaktionsratenkonstanten $k_{s,k}$ und $k_{s,d}$ für eine kalzinierte Kalksteinprobe

C.3 Wärmequellen und Wärmesenken im Vergasungsprozess

Mit dem Ziel zu überprüfen, ob ausreichend Wärme im Vergasungsprozess anfällt, um den Wasserdampf für die Vergasung zu erzeugen und zu überhitzen sowie die Luft für den

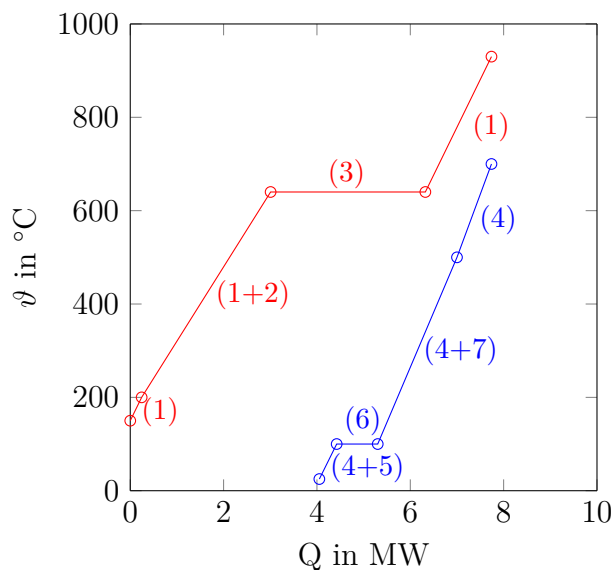


Abbildung C.3: QT-Diagramm für den Basisbetriebspunkt, (1) fühlbare Wärme des Rauchgases, (2) fühlbare Wärme des Produktgases, (3) Abwärme des Karbonators, (4) Luft erwärmen, (5) Wasser erwärmen, (6) Wasser verdampfen, (7) Dampf überhitzen

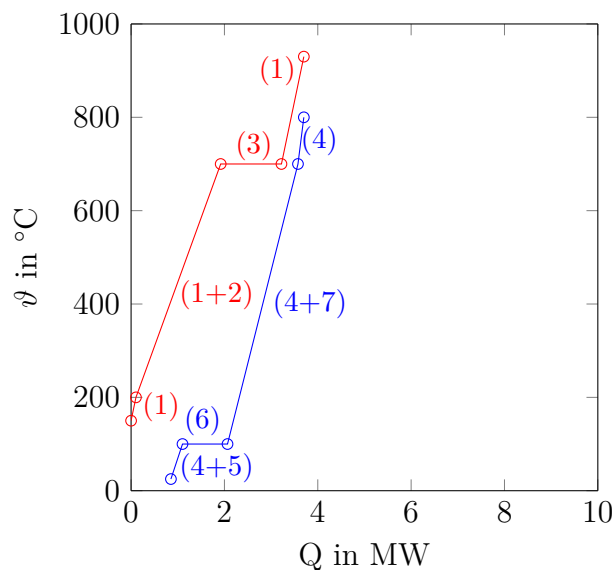


Abbildung C.4: QT-Diagramm für Betriebspunkt mit maximaler Wasserstoffausbeute Y_{H_2} , (1) fühlbare Wärme des Rauchgases, (2) fühlbare Wärme des Produktgases, (3) Abwärme des Karbonators, (4) Luft erwärmen, (5) Wasser erwärmen, (6) Wasser verdampfen, (7) Dampf überhitzen

Regenerator vorzuwärmen, werden alle Wärmequellen und Wärmesenken in einem QT-Diagramm (Abbildung C.3) dargestellt. Alle Wärmequellen sind rot, alle Wärmesenken blau aufgetragen. Die Lage der beiden Kurven wurde so gewählt, dass die beiden Kurven auf dem selben Wärmeniveau enden. Die minimale Temperatur, auf die das Vergasungsgas abgekühlt werden kann, wird dabei auf 200 °C festgelegt, um ein Auskondensieren der Teere auf den Wärmeübertrager zu verhindern. Die minimale Temperatur des Rauchgases wird auf 150 °C festgelegt. In Abbildung C.4 ist das QT-Diagramm des optimalen Betriebspunktes dargestellt, an dem die höchste Wasserstoffausbeute Y_{H_2} erzielt wird. Wie aus den beiden Diagrammen hervorgeht, kann der Wärmebedarf des Vergasungsprozesses an beiden Betriebspunkten durch die im Prozess anfallende Wärme gedeckt werden. Am optimalen Betriebspunkt fällt, wie aus Abbildung C.4 hervorgeht, deutlich weniger Wärme an, und fast das komplette Wärmeangebot wird prozessintern genutzt.

Literatur

- [1] BMWi, B. M.: Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung. *Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Berlin*, (2010).
- [2] Nitsch, J.: Potenziale der Wasserstoffwirtschaft. *Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit*, Springer, 2003.
- [3] Zapata, C.; Nieuwenhuis, P.: Exploring innovation in the automotive industry: new technologies for cleaner cars. *The Roles of Cleaner Production in the Sustainable Development of Modern Societies*, Bd. 18 Nr. 1 (2010), S. 14–20.
- [4] Zech, K.; Grasemann, E.; Oehmichen, K.; Kiendl, I.; Schmersahl, R.; Rönsch, S.; Seiffert, M.; Müller-Langer, F.; Weindorf, W.; Funke, S.: Hy-NOW, Evaluierung der Verfahren und Technologien für die Bereitstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse. *DBFZ Report Nr. 19*, (2014).
- [5] Milne, T. A.; Elam, C. C.; Evans, R. J.: Hydrogen from biomass: state of the art and research challenges. *A Report for the International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials*, (2002).
- [6] Busch, R.; Hirth, T.; Liese, A.; Nordhoff, S.; Puls, J.; Pulz, O.; Sell, D.; Syldatk, C.; Ulber, R.: Nutzung nachwachsender Rohstoffe in der industriellen Stoffproduktion. *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 78 Nr. 3 (2006), S. 219–228.
- [7] Turner, J.; Sverdrup, G.; Mann, M. K.; Maness, P.-C.; Kroposki, B.; Ghirardi, M.; Evans, R. J.; Blake, D.: Renewable hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, Bd. 32 Nr. 5 (2008), S. 379–407.
- [8] Saxena, R. C.; Seal, D.; Kumar, S.; Goyal, H. B.: Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 12 Nr. 7 (2008), S. 1909–1927.

- [9] Ni, M.; Leung, D. Y.; Leung, M. K.; Sumathy, K.: An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, Bd. 87 Nr. 5 (2006), S. 461–472.
- [10] Gandia, L. M.; Arzamendi, G.; Diéguez, P. M.: Renewable hydrogen technologies: Production, purification, storage, applications and safety, Amsterdam: Elsevier Science, 2013.
- [11] Poboss, N.; Armbrust, N.; Zieba, M.; Scheffknecht, G.: Staged biomass gasification with insitu CO₂ capture for hydrogen maximization -an experimental feasibility study. Tagungsband: *Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS11)*, 2011.
- [12] Nina Armbrust: Experimentelle Untersuchung eines zweistufigen Biomassevergasungsverfahrens, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2011.
- [13] Rösslein, Y.: Techno-ökonomische Modellierung der ein- und zweistufigen sorptionsunterstützten Biomassevergasung mittels Aspen Plus, Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, 2011.
- [14] Armbrust, N.; Poboß, N.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Parametric investigation of an allothermal biomass gasification process coupled with a water-gas shift reactor using CaO. Tagungsband: *Proceedings of the ICPS13*, 2013, S. 77–85.
- [15] Armbrust, N.; Duelli, G.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Calcium Looping Cycle for Hydrogen Production from Biomass Gasification Syngas: Experimental Investigation at a 20 kWth Dual Fluidized-Bed Facility. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 54 Nr. 21 (2015), S. 5624–5634.
- [16] Armbrust, N.; Bidwe, A.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Cold Model Investigation of a Triple Fluidized Bed Gasification Process for Production of Hydrogen Rich Syngas from Biomass. Tagungsband: *Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Technology*, 2014.
- [17] Methling, T.; Armbrust, N.; Haitz, T.; Speidel, M.; Poboss, N.; Braun-Unkhoff, M.; Dieter, H.; Kempter-Regel, B.; Kraaij, G.; Schliessmann, U.; Sterr, Y.; Wörner, A.; Hirth, T.; Riedel, U.; Scheffknecht, G.: Power generation based on biomass by combined fermentation and gasification – A new concept derived from experiments and modelling. *Bioresource Technology*, Bd. 169 (2014), S. 510–517.
- [18] Moser, M. u. a.: Synthetic Liquid Hydrocarbons from Renewable Energy – Results of the Helmholtz Energy Alliance. *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 89 Nr. 3 (2017), S. 274–288.

- [19] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H.: Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren, 2. Aufl., Springer, 2009.
- [20] CRCT- ThermFact Inc. & GTT-Technologies: FactSage 7.0, 1976-2015.
- [21] Morf, P. O.: Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion, Dissertation, ETH Zürich, 2001.
- [22] Kübel, M.: Teerbildung und Teerkonversion bei der Biomassevergasung - Anwendung der nasschemischen Teerbestimmung nach CEN-Standard, Dissertation, Universität Stuttgart, 2007.
- [23] DIN CEN/TS 15439: Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen - Probenahme und analytische Bestimmung, 2006-08.
- [24] Milne, T. A.; Abatzoglou, N.; Evans, R. J.: Biomass gasifier "tars": their nature, formation, and conversion. *National Renewable Energy Laboratory*, (1998).
- [25] Unger, C. A.; Ising, M.: Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbe-seitigung bei der thermochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger. Tagungs-band: *DGMK-Fachbereichstagung "Energetische Nutzung von Biomassen"*, Bd. 2, 2002, S. 131–142.
- [26] Lu, D. Y.; Hughes, R. W.; Anthony, E. J.: Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. *Dimethyl Ether Special Section*, Bd. 89 Nr. 12 (2008), S. 1386–1395.
- [27] Baker, E. H.: 87. The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1962), S. 464.
- [28] Bhatia, S. K.; Perlmutter, D. D.: Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction. *AIChE Journal*, Bd. 29 Nr. 1 (1983), S. 79–86.
- [29] Grasa, G. S.; Abanades, J. C.: CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 45 Nr. 26 (2006), S. 8846–8851.
- [30] Alvarez, D.; Abanades, J. C.: Determination of the Critical Product Layer Thick-ness in the Reaction of CaO with CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 44 Nr. 15 (2005), S. 5608–5615.
- [31] Abanades, J. C.; Alvarez, D.: Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime. *Energy Fuels*, Bd. 17 Nr. 2 (2003), S. 308–315.

-
- [32] Alvarez, D.; Abanades, J. C.: Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles. *Energy & Fuels*, Bd. 19 Nr. 1 (2005), S. 270–278.
- [33] Charitos, A.; Rodríguez, N.; Hawthorne, C.; Alonso, M.; Zieba, M.; Arias, B.; Kopanakis, G.; Scheffknecht, G.; Abanades, J. C.: Experimental Validation of the Calcium Looping CO₂ Capture Process with Two Circulating Fluidized Bed Carbonator Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 50 Nr. 16 (2011), S. 9685–9695.
- [34] Donnot, A.; Reningovolo, J.; Magne, P.; Deglise, X.: Flash pyrolysis of tar from the pyrolysis of pine bark. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Bd. 8 (1985), S. 401–414.
- [35] Abu El-Rub, Z.; Bramer, E. A.; Brem, G.: Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 43 Nr. 22 (2004), S. 6911–6919.
- [36] Simell, P. A.; Leppälahti, J. K.; Kurkela, E. A.: Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO₂ partial pressure. *Fuel*, Bd. 74 Nr. 6 (1995), S. 938–945.
- [37] Ellig, D. L.; Lai, C. K.; Mead, D. W.; Longwell, J. P.; Peters, W. A.: Pyrolysis of volatile aromatic hydrocarbons and n-heptane over calcium oxide and quartz. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, Bd. 24 Nr. 4 (1985), S. 1080–1087.
- [38] Orío, A.; Corella, J.; Narváez, I.: Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 36 Nr. 9 (1997), S. 3800–3808.
- [39] Simell, P. A.; Leppälahti, J. K.; Bredenbergh, J. B.-s.: Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials. *Fuel*, Bd. 71 Nr. 2 (1992), S. 211–218.
- [40] Delgado, J.; Aznar, M. P.; Corella, J.: Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 35 Nr. 10 (1996), S. 3637–3643.
- [41] Delgado, J.; Aznar, M. P.; Corella, J.: Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO–MgO for Hot Raw Gas Cleaning. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 36 Nr. 5 (1997), S. 1535–1543.
- [42] Florin, N. H.; Harris, A. T.: Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chemical Engineering Science*, Bd. 63 Nr. 2 (2008), S. 287–316.

- [43] Harrison, D. P.: Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 47 Nr. 17 (2008), S. 6486–6501.
- [44] Koppatz, S.; Pfeifer, C.; Kreuzeder, A.; Soukup, G.; Hofbauer, H.: Application of CaO-Based Bed Material for Dual Fluidized Bed Steam Biomass Gasification. Tagungsband: *Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, 2010, S. 712–718.
- [45] Scala, F.; Cammarota, A.; Chirone, R.; Salatino, P.: Comminution of limestone during batch fluidized-bed calcination and sulfation. *AIChE Journal*, Bd. 43 Nr. 2 (1997), S. 363–373.
- [46] González, B.; Alonso, M.; Abanades, J. C.: Sorbent attrition in a carbonation/calcination pilot plant for capturing CO₂ from flue gases. *Fuel*, Bd. 89 Nr. 10 (2010), S. 2918–2924.
- [47] Scala, F.; Salatino, P.; Boerefijn, R.; Ghadiri, M.: Attrition of sorbents during fluidized bed calcination and sulphation. *Powder Technology*, Bd. 107 Nr. 1–2 (2000), S. 153–167.
- [48] Chen, Z.; Jim Lim, C.; Grace, J. R.: Study of limestone particle impact attrition. *Chemical Engineering Science*, Bd. 62 Nr. 3 (2007), S. 867–877.
- [49] Coppola, A.; Montagnaro, F.; Salatino, P.; Scala, F.: Attrition of Limestone During Fluidized Bed Calcium Looping Cycles for CO₂ Capture. *Combustion Science and Technology*, Bd. 184 Nr. 7-8 (2012), S. 929–941.
- [50] Grace, J. R.; Knowlton, T. M.; Avidan, A. A.: *Circulating fluidized beds*, Springer, 2012.
- [51] Levenspiel, O.: *Fluidization engineering*, 2. Aufl., Boston: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [52] Grace, J. R.: Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Bd. 64 Nr. 3 (1986), S. 353–363.
- [53] Wen, C. Y.; Yu, Y. H.: A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, Bd. 12 Nr. 3 (1966), S. 610–612.
- [54] Grace, J. R.: Fluidized bed hydrodynamics. Kapitel 8.1. *Handbook of Multiphase Flow*, McGraw-Hill Book Co, 1982, S. 5–64.
- [55] Pell, M.: Gas Fluidization, *Handbook of Powder Technology*, Vol. 8. *Drying Technology*, Bd. 10 Nr. 3 (1992), S. 805.

- [56] Geldart, D.: The effect of particle size and size distribution on the behaviour of gas-fluidised beds. *Powder Technology*, Bd. 6 Nr. 4 (1972), S. 201–215.
- [57] Basu, P.: *Combustion and gasification in fluidized beds*, Taylor & Francis, 2006.
- [58] Corella, J.; Toledo, J. M.; Molina, G.: Biomass gasification with pure steam in fluidised bed: 12 variables that affect the effectiveness of the biomass gasifier. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, Bd. 1 Nr. 1/2 (2008), S. 194.
- [59] Angela Miltner: *Techno-ökonomische Analyse der regenerativen Produktion von Wasserstoff für den Einsatz in Fahrzeugen*, Dissertation, Technische Universität Wien, 2010.
- [60] Gellert, S.: *Thermochemische Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der Rohgasreformierung*, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2013.
- [61] Hofbauer, H.; Rauch, R.; Bosch, K.; Koch, R.; Aichering, C.: *Biomass CHP Plant Güssing-A Success Story*. Tagungsband: *Expert meeting on pyrolysis and gasification of biomass and waste*, 2002.
- [62] Kotik, J.; Pröll, T.; Hofbauer, H.: *8,5 MWTH CHP plant in Oberwart, Austria - Based on DFB steam gasification of solid biomass - Achieves continuous full load operation through stringent optimization*. Tagungsband: *20th European Biomass Conference and Exhibition*, 2012.
- [63] Klotz, T.: *A regional energy-supply-showcase - The 15 MW fuel-power biomass gasification plant Villach*. Tagungsband: *International Seminar on Gasification*, 2010.
- [64] Sommer, J.; Vitek, M.: *Hocheffiziente Biomassennutzung. Holzvergasungsheizkraftwerk Senden*. *Beratende Ingenieure*, Nr. 5/6 (2009), S. 55–57.
- [65] Hofbauer, H.; Veronik, G.; Fleck, T.; Rauch, R.; Mackinger, H.; Fercher, E.: *The FICFB - gasification process*. *Developments in thermochemical biomass conversion*, Springer, 1997, S. 1016–1025.
- [66] Held, J.: *SNG from Wood - The Gobigas Project*. *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2016, S. 181–190.
- [67] Corella, J.; Toledo, J. M.; Molina, G.: *A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Bd. 46 Nr. 21 (2007), S. 6831–6839.

- [68] Knoef, H.; Ahrenfeldt, J.: Handbook biomass gasification, BTG biomass technology group The Netherlands, 2005.
- [69] Pröll, T.; Siefert, I. G.; Friedl, A.; Hofbauer, H.: Removal of NH₃ from Biomass Gasification Producer Gas by Water Condensing in an Organic Solvent Scrubber. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 44 Nr. 5 (2005), S. 1576–1584.
- [70] Miltner, A.; Wukovits, W.; Pröll, T.; Friedl, A.: Renewable hydrogen production: a technical evaluation based on process simulation. *Sustainable Hydrogen from Biomass*, Bd. 18 Nr. 1 (2010), S. 51–S. 62.
- [71] Soukup, G.; Pfeifer, C.; Kreuzeder, A.; Hofbauer, H.: In Situ CO₂ Capture in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier - Bed Material and Fuel Variation. *Chemical Engineering & Technology*, Bd. 32 Nr. 3 (2009), S. 348–354.
- [72] Hawthorne, C.; Poboss, N.; Dieter, H.; Gredinger, A.; Zieba, M.; Scheffknecht, G.: Operation and results of a 200-kWth dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Bd. 2 Nr. 3 (2012), S. 217–227.
- [73] Koppatz, S.; Pfeifer, C.; Rauch, R.; Hofbauer, H.; Marquard-Moellenstedt, T.; Specht, M.: H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology*, Bd. 90 Nr. 7–8 (2009), S. 914–921.
- [74] Brellocks, J.: Experimentelle Untersuchung und Prozess-Simulation der AER-Biomassevergasung zur Erzeugung eines regenerativen Erdgassubstitutes, Dissertation, Universität Stuttgart, 2014.
- [75] Rohstoffe eV, F. N.: Leitfaden Biogas–Von der Gewinnung zur Nutzung. *Gülzow, Germany*, (2010).
- [76] Teichgräber, B.; Kraft, A.; Rossol, D.; Schröder, M.: Green Hydrogen and Natural Gas from Digester Gas of Wastewater Treatment Plants. Tagungsband: *18th World hydrogen energy conference 2010*, 2010.
- [77] Kolbitsch, P.; Pfeifer, C.; Hofbauer, H.: Catalytic steam reforming of model biogas. *Fuel*, Bd. 87 Nr. 6 (2008), S. 701–706.
- [78] Ogden, J. M.: Review of small stationary reformers for hydrogen production. *Report to the International Energy Agency*, Nr. 609 (2001).

- [79] Hemmes, K.; Groot, A. de; Den Uil, H.: Application potential of biomass related hydrogen production technologies to the Dutch energy infrastructure of 2020-2050. *Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN)*, Nr. ECN-C-03-028 (2003).
- [80] Liu, K.; Song, C.; Subramani, V.: Hydrogen and syngas production and purification technologies, Wiley und AIChE, 2010.
- [81] Persson, M.; Jönsson, O.; Wellinger, A.: Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection. *IEA BioenergyTask 37- Energy from biogas and landfill gas*, (2006).
- [82] Miltner, A.; Friedl, A.; Wukovits, W.; Schnitzhofer, W.; Ahrer, W.; Pollak, K.: Hydrogen for the automotive sector: evaluation of performance. Tagungsband: *CHISA*, na, 2008.
- [83] Müller, S.; Stidl, M.; Pröll, T.; Rauch, R.; Hofbauer, H.: Hydrogen from biomass: Large-scale hydrogen production based on a dual fluidized bed steam gasification system. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Bd. 1 Nr. 1 (2011), S. 55–61.
- [84] Fail, S.; Diaz Perez, N.; Konlechner, D.; Hackel, M.; Sanders, E.; Rauch, R.; Harasek, M.; Bosch, K.; Schwenninger, F.; Zapletal, P.; Schee, Z.; Hofbauer, H.: An Experimental Approach for the Production of Pure Hydrogen Based on Wood Gasification. Tagungsband: *Proceedings of the ICPS13*, 2013, S. 109–117.
- [85] Hofbauer, H.: Brennstoffzellentauglicher Wasserstoff aus Biomasse mittels Dampfreformierung, Graz, 27.02.2014.
- [86] Fail, S.; Diaz, N.; Benedikt, F.; Kraussler, M.; Hinteregger, J.; Bosch, K.; Hackel, M.; Rauch, R.; Hofbauer, H.: Wood Gas Processing To Generate Pure Hydrogen Suitable for PEM Fuel Cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Bd. 2 Nr. 12 (2014), S. 2690–2698.
- [87] Nobuhiro Tanigaki: Thermodynamic and Experimental Analysis of the AER Gasifier Product Gas Utilization, Master thesis, Universität Stuttgart, 2011.
- [88] Schweitzer, D.; Stack, V.; Gredinger, A.; Lorenzo, M.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Dual fluidized bed steam gasification of dried sewage sludge. Tagungsband: *Proceedings of the 5th International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, 2014.
- [89] Nipattummakul, N.; Ahmed, I. I.; Kerdsuwan, S.; Gupta, A. K.: Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *VIII symposium of the Mexican Hydrogen Society*, Bd. 35 Nr. 21 (2010), S. 11738–11745.

- [90] Petersen, I.; Werther, J.: Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Bd. 44 Nr. 7 (2005), S. 717–736.
- [91] Corella, J.; Toledo, J. M.; Molina, G.: Steam Gasification of Coal at Low–Medium (600–800 C) Temperature with Simultaneous CO₂ Capture in Fluidized Bed at Atmospheric Pressure: The Effect of Inorganic Species.. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 45 Nr. 18 (2006), S. 6137–6146.
- [92] Ramkumar, S.; Fan, L.-S.: Calcium Looping Process (CLP) for Enhanced Noncatalytic Hydrogen Production with Integrated Carbon Dioxide Capture. *Energy Fuels*, Bd. 24 Nr. 8 (2010), S. 4408–4418.
- [93] Gil, J.; Corella, J.; Aznar, M. P.; Caballero, M. A.: Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy*, Bd. 17 Nr. 5 (1999), S. 389–403.
- [94] van der Drift, A.; van Doorn, J.; Vermeulen, J.: Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification. *Biomass and Bioenergy*, Bd. 20 Nr. 1 (2001), S. 45–56.
- [95] Rapagnà, S.; Latif, A.: Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: the influence of temperature and particle size on product yield and distribution. *Biomass and Bioenergy*, Bd. 12 Nr. 4 (1997), S. 281–288.
- [96] Herguido, J.; Corella, J.; Gonzalez-Saiz, J.: Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 31 Nr. 5 (1992), S. 1274–1282.
- [97] Peeler, J.; Huang, J. R.: Segregation of wide size range particle mixtures in fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, Bd. 44 Nr. 5 (1989), S. 1113–1119.
- [98] Kinoshita, C. M.; Wang, Y.; Zhou, J.: Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Bd. 29 Nr. 2 (1994), S. 169–181.
- [99] Schmid, J. C.; Wolfesberger, U.; Koppatz, S.; Pfeifer, C.; Hofbauer, H.: Variation of feedstock in a dual fluidized bed steam gasifier-influence on product gas, tar content, and composition. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Bd. 31 Nr. 2 (2012), S. 205–215.

- [100] Koppatz, S.; Pfeifer, C.; Hofbauer, H.: Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale. *Chemical Engineering Journal*, Bd. 175 (2011), S. 468–483.
- [101] Rapagnà, S.; Jand, N.; Kiennemann, A.; Foscolo, P. U.: Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy*, Bd. 19 Nr. 3 (2000), S. 187–197.
- [102] Poboss, N.; Zieba, M.; Scheffknecht, G.: Experimental investigation of affecting parameters on the gasification of biomass fuels in a 20 kWth dual fluidized bed. Tagungsband: *Proceedings of the 2nd International Conference on Polygeneration Strategies*, 2010.
- [103] Hofbauer, H.; Rauch, R.: Stoichiometric water consumption of steam gasification by the FICFB-gasification process. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, (2001),
- [104] Pfeifer, C.; Rauch, R.; Hofbauer, H.: In-Bed Catalytic Tar Reduction in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 43 Nr. 7 (2004), S. 1634–1640.
- [105] Duelli, G.; Bidwe, A. R.; Papandreou, I.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Characterization of the oxy-fired regenerator at a 10 kWth dual fluidized bed calcium looping facility. *Applied Thermal Engineering*, (2014).
- [106] Blamey, J.; Anthony, E. J.; Wang, J.; Fennell, P. S.: The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, Bd. 36 Nr. 2 (2010), S. 260–279.
- [107] van Paasen, S. V.; Kiel, J. H.; Veringa, H. J.: Tar formation in a fluidised bed gasifier: Impact of fuel properties and operating conditions, hrsg. von ECN, 2004.
- [108] Kirnbauer, F.; Wilk, V.; Hofbauer, H.: Performance improvement of dual fluidized bed gasifiers by temperature reduction: The behavior of tar species in the product gas. *Fuel*, Bd. 108 (2013), S. 534–542.
- [109] Kübel, M.; Staiger, B.; Berger, R.; Hein, K. R.: Vergleich der naßchemischen Teermessung nach vorläufigem EU-Standard mit dem Online-Teermessgerät TA 120-3. Tagungsband: *DGMK-Fachbereichstagung "Energetische Nutzung von Biomassen"*, 2004, S. 227.
- [110] Franco, C.; Pinto, F.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I.: The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*, Bd. 82 Nr. 7 (2003), S. 835–842.

- [111] Poboß, N.: Experimentelle Untersuchung der sorptionsunterstützten Reformierung, Dissertation, Universität Stuttgart, 2016.
- [112] Armbrust, N.; Poboss, N.; Eder, T.; Zieba, M.; Scheffknecht, G.: Comparison of two methods of sampling and analysing tars during AER biomass gasification. Tagungsband: *Proceedings of the 19th European Biomass Conference and Exhibition*, 2011.
- [113] Mayerhofer, M.; Mitsakis, P.; Meng, X.; Jong, W. de; Spliethoff, H.; Gaderer, M.: Influence of pressure, temperature and steam on tar and gas in allothermal fluidized bed gasification. *Fuel*, Bd. 99 (2012), S. 204–209.
- [114] Jess, A.: Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. *Fuel*, Bd. 75 Nr. 12 (1996), S. 1441–1448.
- [115] Coll, R.; Salvado, J.; Farriol, X.; Montané, D.: Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. *Fuel Processing Technology*, Bd. 74 Nr. 1 (2001), S. 19–31.
- [116] Gil, J.; Aznar, M. P.; Caballero, M. A.; Francés, E.; Corella, J.: Biomass Gasification in Fluidized Bed at Pilot Scale with Steam–Oxygen Mixtures. Product Distribution for Very Different Operating Conditions. *Energy & Fuels*, Bd. 11 Nr. 6 (1997), S. 1109–1118.
- [117] Siedlecki, M.; Nieuwstraten, R.; Simeone, E.; Jong, W. de; Verkooijen, A. H. M.: Effect of Magnesite as Bed Material in a 100 kW th Steam–Oxygen Blown Circulating Fluidized-Bed Biomass Gasifier on Gas Composition and Tar Formation. *Energy & Fuels*, Bd. 23 Nr. 11 (2009), S. 5643–5654.
- [118] Müller, C. R.; Pacciani, R.; Bohn, C. D.; Scott, S. A.; Dennis, J. S.: Investigation of the Enhanced Water Gas Shift Reaction Using Natural and Synthetic Sorbents for the Capture of CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 48 Nr. 23 (2009), S. 10284–10291.
- [119] Ramkumar, S.; Fan, L.-S.: Calcium Looping Process (CLP) for Enhanced Noncatalytic Hydrogen Production with Integrated Carbon Dioxide Capture. *Energy & Fuels*, Bd. 24 Nr. 8 (2010), S. 4408–4418.
- [120] Galvita, V.; Sundmacher, K.: Cyclic water gas shift reactor (CWGS) for carbon monoxide removal from hydrogen feed gas for PEM fuel cells. *Catalytic Processing of Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals; CR-17 Special Issue Prof. Alexander S. Noskov*, Bd. 134 Nr. 1–3 (2007), S. 168–174.

- [121] Kern, S.; Pfeifer, C.; Hofbauer, H.: Reactivity tests of the water–gas shift reaction on fresh and used fluidized bed materials from industrial DFB biomass gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, Bd. 55 (2013), S. 227–233.
- [122] Donat, F.; Florin, N. H.; Anthony, E. J.; Fennell, P. S.: Influence of High-Temperature Steam on the Reactivity of CaO Sorbent for CO₂ Capture. *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 46 Nr. 2 (2011), S. 1262–1269.
- [123] Champagne, S.; Lu, D. Y.; Macchi, A.; Symonds, R. T.; Anthony, E. J.: Influence of Steam Injection during Calcination on the Reactivity of CaO-Based Sorbent for Carbon Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 52 Nr. 6 (2012), S. 2241–2246.
- [124] Manovic, V.; Anthony, E. J.: Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 49 Nr. 19 (2010), S. 9105–9110.
- [125] Pfeifer, C.; Puchner, B.; Hofbauer, H.: Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. *Chemical Engineering Science*, Bd. 64 Nr. 23 (2009), S. 5073–5083.
- [126] Hawthorne, C.; Poboß, N.; Dieter, H.; Eder, T.; Holz, H.; Zieba, M.; Scheffknecht, G.: Pilot Plant Results of a 200 kWth Dual Fluidized Bed Gasifier Employing Adsorption Enhanced Reforming (AER). Tagungsband: *Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies (ICPS11)*, 2011.
- [127] Corella, J.; Caballero, M. A.; Molina, G.; Toledo, J. M.: 140gH₂/kg biomass d.a.f. by a CO-shift reactor downstream from a FB biomass gasifier and a catalytic steam reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 33 Nr. 7 (2008), S. 1820–1826.
- [128] Aznar, M. P.; Caballero, M. A.; Corella, J.; Molina, G.; Toledo, J. M.: Hydrogen Production by Biomass Gasification with Steam–O₂ Mixtures Followed by a Catalytic Steam Reformer and a CO-Shift System. *Energy Fuels*, Bd. 20 Nr. 3 (2006), S. 1305–1309.
- [129] Symonds, R. T.; Lu, D. Y.; Hughes, R. W.; Anthony, E. J.; Macchi, A.: CO₂ Capture from Simulated Syngas via Cyclic Carbonation/Calcination for a Naturally Occurring Limestone: Pilot-Plant Testing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 48 Nr. 18 (2009), S. 8431–8440.
- [130] Duelli, G.; Charitos, A.; Diego, M. E.; Stavroulakis, E.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Investigations at a 10 kWth calcium looping dual fluidized bed facility: Limestone calcination and CO₂ capture under high CO₂ and water vapor atmosphere. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Bd. 33 (2015), S. 103–112.

- [131] Hawthorne, C.; Dieter, H.; Bidwe, A.; Schuster, A.; Scheffknecht, G.; Unterberger, S.; Käß, M.: CO₂ capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant. *10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Bd. 4 (2011), S. 441–448.
- [132] Charitos, A.: Experimental characterization of the calcium looping process for CO₂ capture, Dissertation, Stuttgart: Universität Stuttgart, 2013.
- [133] Manovic, V.; Charland, J.-P.; Blamey, J.; Fennell, P. S.; Lu, D. Y.; Anthony, E. J.: Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles. *Fuel*, Bd. 88 Nr. 10 (2009), S. 1893–1900.
- [134] Martínez, A.; Pröll, T.; Romeo, L. M.: Lime enhanced biomass gasification. Energy penalty reduction by solids preheating in the calciner. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37 Nr. 20 (2012), S. 15086–15095.
- [135] Joachim Werther: Fluid mechanics of large scale CFB units. Tagungsband: *Proceedings of the 4th International Conference on Fluidized Bed Technology*, 1993, S. 1–14.
- [136] Gupta, S. K.; Berruti, F.: Evaluation of the gas–solid suspension density in CFB risers with exit effects. *Powder Technology*, Bd. 108 Nr. 1 (2000), S. 21–31.
- [137] Pröll, T.; Rupanovits, K.; Kolbitsch, P.; Bolhàr-Nordenkamp, J.; Hofbauer, H.: Cold Flow Model Study on a Dual Circulating Fluidized Bed (DCFB) System for Chemical Looping Processes. *Chemical Engineering & Technology*, Bd. 32 Nr. 3 (2009), S. 418–424.
- [138] Charitos, A.; Hawthorne, C.; Bidwe, A.; Sivalingam, S.; Schuster, A.; Spliethoff, H.; Scheffknecht, G.: Parametric investigation of the calcium looping process for CO₂ capture in a 10kWth dual fluidized bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Bd. 4 Nr. 5 (2010), S. 776–784.
- [139] Bidwe, A. R.; Hawthorne, C.; Dieter, H.; Dominguez, M. A. M.; Zieba, M.; Scheffknecht, G.: Cold model hydrodynamic studies of a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant of calcium looping process for CO₂ Capture. *Powder Technology*, Bd. 253 (2014), S. 116–128.
- [140] Bidwe, A. R.; Hawthorne, C.; Xizhi, Y.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Cold model study of a dual fluidized bed system for the gasification of solid fuels. *Fluidized Bed Combustion and Gasification – CO₂ and SO₂ capture: Special Issue in Honor of Professor E.J. (Ben) Anthony*, Bd. 127 (2014), S. 151–160.

- [141] Jand, N.; Brandani, V.; Foscolo, P. U.: Thermodynamic Limits and Actual Product Yields and Compositions in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 45 Nr. 2 (2006), S. 834–843.
- [142] Kuramoto, M.; Furusawa, T.; Kunii, D.: Development of a new system for circulating fluidized particles within a single vessel. *Powder Technology*, Bd. 44 Nr. 1 (1985), S. 77–84.
- [143] Charitos, A.; Hawthorne, C.; Bidwe, A. R.; Korovesis, L.; Schuster, A.; Scheffknecht, G.: Hydrodynamic analysis of a 10 kWth Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO₂ capture. *Powder Technology*, Bd. 200 Nr. 3 (2010), S. 117–127.
- [144] Zhang, M. C.; Yang, R.: On the scaling laws for bubbling gas-fluidized bed dynamics. *Powder Technology*, Bd. 51 Nr. 2 (1987), S. 159–165.
- [145] Foscolo, P. U.; Di Felice, R.; Gibilaro, L. G.; Pistone, L.; Piccolo, V.: Scaling relationships for fluidisation: the generalised particle bed model. *Chemical Engineering Science*, Bd. 45 Nr. 6 (1990), S. 1647–1651.
- [146] Chang, H.; Louge, M.: Fluid dynamic similarity of circulating fluidized beds. *Powder Technology*, Bd. 70 Nr. 3 (1992), S. 259–270.
- [147] Glicksman, L. R.: Scaling relationships for fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, Bd. 39 Nr. 9 (1984), S. 1373–1379.
- [148] Glicksman, L. R.; Hyre, M.; Woloshun, K.: Simplified scaling relationships for fluidized beds. *Powder Technology*, Bd. 77 Nr. 2 (1993), S. 177–199.
- [149] Gupta, M.; Yang, J.; Roy, C.: Density of softwood bark and softwood char: procedural calibration and measurement by water soaking and kerosene immersion method. *Fuel*, Bd. 81 Nr. 10 (2002), S. 1379–1384.
- [150] Hofbauer, H.: Scale up of fluidized bed gasifiers from laboratory scale to commercial plants: steam gasification of solid biomass in a dual fluidized bed system. Tagungsband: *19th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, na, 2006.
- [151] Pröll, T.; Hofbauer, H.: Development and Application of a Simulation Tool for Biomass Gasification Based Processes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Bd. 6 Nr. 1 (2008).
- [152] Baehr, H. D.; Kabelac, S.: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, Springer, 2006.

- [153] Gordon, S.; McBride, B. J.: Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Champman-Jouguet detonations, NASA Report SP-273, 1971.
- [154] McBride, B. J.: Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species, Bd. 4513, NASA technical memorandum, 1993.
- [155] Barin, I.: Thermochemical data of pure substances, Weinheim und New York: VCH, 1995.
- [156] Schuster, G.; Löffler, G.; Weigl, K.; Hofbauer, H.: Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study. *Bioresource Technology*, Bd. 77 Nr. 1 (2001), S. 71–79.
- [157] Boie, W.: Vom Brennstoff zum Rauchgas: Feuerungstechnisches Rechnen mit Brennstoffkenngrößen und seine Vereinfachung mit Mitteln der Statistik, Teubner, 1957.
- [158] Merrick, D.: Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 2. Specific heats and heats of reaction. *Fuel*, Bd. 62 Nr. 5 (1983), S. 540–546.
- [159] Pröll, T.; Rauch, R.; Aichernig, C.; Hofbauer, H.: Fluidized Bed Steam Gasification of Solid Biomass - Performance Characteristics of an 8 MWth Combined Heat and Power Plant. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Bd. 5 Nr. 1 (2007).
- [160] Pröll, T.; Hofbauer, H.: H₂ rich syngas by selective CO₂ removal from biomass gasification in a dual fluidized bed system — Process modelling approach. *Fuel Processing Technology*, Bd. 89 Nr. 11 (2008), S. 1207–1217.
- [161] Alonso, M.; Rodríguez, N.; Grasa, G.; Abanades, J. C.: Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO₂ from a combustion flue gas. *Chemical Engineering Science*, Bd. 64 Nr. 5 (2009), S. 883–891.
- [162] Rodríguez, N.; Alonso, M.; Abanades, J. C.; Charitos, A.; Hawthorne, C.; Scheffknecht, G.; Lu, D. Y.; Anthony, E. J.: Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO. *Energy Procedia, 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Bd. 4 (2011), S. 393–401.
- [163] Diego, M. E.; Arias, B.; Abanades, J. C.: Modeling the solids circulation rates and solids inventories of an interconnected circulating fluidized bed reactor system for CO₂ capture by calcium looping. *Chemical Engineering Journal*, Bd. 198–199 (2012), S. 228–235.

- [164] Duelli, G.; Charitos, A.; Armbrust, N.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Analysis of the calcium looping system behavior by implementing simple reactor and attrition models at a 10 kWth dual fluidized bed facility under continuous operation. *Fuel*, Bd. 169 (2016), S. 79–86.
- [165] Arias, B.; Abanades, J. C.; Grasa, G. S.: An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves. *Chemical Engineering Journal*, Bd. 167 Nr. 1 (2011), S. 255–261.
- [166] Mess, D.; Sarofim, A. F.; Longwell, J. P.: Product Layer Diffusion during the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide. *Energy & Fuels*, Bd. 13 Nr. 5 (1999), S. 999–1005.
- [167] Grasa, G.; Murillo, R.; Alonso, M.; Abanades, J. C.: Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction. *AIChE Journal*, Bd. 55 Nr. 5 (2009), S. 1246–1255.
- [168] Hawthorne, C.; Trossmann, M.; Galindo Cifre, P.; Schuster, A.; Scheffknecht, G.: Simulation of the carbonate looping power cycle. *Energy Procedia, Greenhouse Gas Control Technologies*, Bd. 1 Nr. 1 (2009), S. 1387–1394.
- [169] EU bioenergy potential from a resource efficiency perspective, Bd. No 6/2013, EEA report, Luxembourg: Publications Office, 2013.
- [170] Fernández Llorente, M. J.; Escalada Cuadrado, R.; Murillo Laplaza, J. M.; Carrasco García, J. E.: Combustion in bubbling fluidised bed with bed material of limestone to reduce the biomass ash agglomeration and sintering. *Fuel*, Bd. 85 Nr. 14–15 (2006), S. 2081–2092.
- [171] Dieter, H.; Bidwe, A. R.; Scheffknecht, G.: Pilot plant experience with calcium looping. *Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*, Elsevier, 2015, S. 171–194.
- [172] Schweitzer, D.; Beirow, M.; Gredinger, A.; Armbrust, N.; Waizmann, G.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.: Demonstration of Oxy-SER steam Gasification: Production of Syngas with Pre-Combustion CO₂ Capture. *Energy Procedia*, Bd. 86 (2016), S. 56–68.
- [173] Han, C.; Harrison, D. P.: Multicycle Performance of a Single-Step Process for H₂ Production. *Separation Science and Technology*, Bd. 32 Nr. 1-4 (1997), S. 681–697.