

Experimentelle und theoretische Untersuchung der Torrefizierung von Buchenholz

Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Andreas Ohliger

Berichter:
Universitätsprofessor Dr.-Ing. Reinhold Kneer
Universitätsprofessor Dr.-Ing. Viktor Scherer

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 2015

Kurzfassung

Torrefizierung bezeichnet die milde Pyrolyse holzartiger Biomasse bei etwa 250 °C bis 300 °C Materialtemperatur. Ziel des Verfahrens ist die Umwandlung der Biomasse in einen kohleähnlichen Festbrennstoff.

In dieser Arbeit wird die Torrefizierung von Buchenholz untersucht, da dieses in relativ konstanter Qualität kommerziell verfügbar ist. Dabei wird experimentell die Abhängigkeit verschiedener Produkteigenschaften vom Torrefizierungsgrad ermittelt. Diese Produkteigenschaften sind Heizwert, Energieausbeute, chemische Zusammensetzung, Mahlbarkeit, Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten (kurz- und langfristig) sowie die Schrumpfung makroskopischer Partikel. Überdies wird ein Schwerpunkt auf die Bestimmung der Reaktionsenthalpie gelegt, wofür unterschiedliche Versuchsaufbauten verwendet und zum Teil eigene Auswertemethoden entwickelt werden. Für makroskopische Partikel und eine Abnahme der festen Trockenmasse von ca. 25 % wird eine exotherme Reaktionsenthalpie von rund 100 J/g ermittelt.

Neben den experimentellen Arbeiten werden zwei Aspekte rechnerisch untersucht. Diese sind zum einen die Massen- und Energiebilanzen eines unabhängigen („stand-alone“) Torrefizierungsprozesses, die basierend auf den experimentellen Ergebnissen anhand einer verallgemeinerten Prozessführung bestimmt werden. Dabei wird die zusätzlich benötigte bzw. überschüssige Energie in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter quantitativ ermittelt.

Zum anderen wird ein Simulationsprogramm zur örtlich eindimensionalen Berechnung der Torrefizierung makroskopischer, zylindrischer Holzpartikel entwickelt. Dieses umfasst neben einem Modell für die Abnahme der Feststoffmasse (also der Flüchtigensfreisetzung) auch ein aus den Versuchen phänomenologisch abgeleitetes Modell der Reaktionsenthalpie. Das Simulationsprogramm erlaubt die ungefähre Vorhersage des Temperaturverlaufs in der Holzprobe und des resultierenden Torrefizierungsgrads.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung der RWTH Aachen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer danke ich für die Möglichkeit, dieses Thema zu bearbeiten, das in mich gesetzte Vertrauen und die Betreuung dieser Arbeit. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer für die Übernahme des Korreferats. Bei Herrn Dr. rer. nat. Malte Förster bedanke ich mich für die zahlreichen Ideen, Diskussionen und die Betreuung der studentischen Vorarbeiten.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl bin ich für die angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre zu Dank verpflichtet. Besonders hervorzuheben ist dabei mein langjähriger Wegbegleiter Martin Habermehl für die Übernahme zahlreicher zeitraubender Arbeiten in unserer Forschungsgruppe und die Motivationshilfe zum morgendlichen Frühschwimmen. Weiterhin zu nennen sind Hannes Stadler und Peter Heil, von denen ich eine Menge gelernt und durch die ich viel Unterstützung erfahren habe. Zudem danke ich Philipp Pischke für den spontanen Crashkurs „Effiziente und voll implizite Lösung von eindimensionalen Finite-Volumen-Problemen mit MATLAB®“.

Ohne die Unterstützung durch studentische Hilfskräfte und studentische Arbeiten wäre diese Dissertation ebenfalls nicht möglich gewesen, daher danke ich allen für ihre geleistete Arbeit. Besonders hilfreich waren die experimentellen Bachelorarbeiten von Rene Leygraf und Paul-Martin Steffen. Zudem gilt mein ausdrücklicher Dank Benjamin Gövert, der mich als studentische Hilfskraft, Diplomarbeiter und schließlich Kollege in anderen Bereichen als der Torrefizierung erheblich entlastet hat.

Einen ganz besonderen Dank verdient Herr Wolfgang Wilsmann vom Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen, dem ich die wenigen aber ungemein wertvollen Versuche mit einem Einwurfkalorimeter verdanke, welche zur Validierung der übrigen Untersuchungen zur Reaktionsenthalpie in dieser Arbeit beitragen.

Weiterhin danke ich Oliver Hatzfeld für das exakte Zuschneiden der Proben für die Versuche mit axialer Probenerwärmung, während die Werkstatt des Lehrstuhls umzugsbedingt außer Betrieb war.

Arno Kellermann und Kurt Nährich gilt mein Dank für die zuverlässige Organisation des allwöchentlichen sportlichen Frustabbaus in der „Soccerbox“.

Schließlich danke ich Christoph Bayer, Regina Kenner, Katrin Ohliger und Harald Ohliger für die kritische Durchsicht der Vorabversion meiner Arbeit.

Mein größter Dank gilt zum einen meiner Freundin Regina für ihre großartige, selbstlose Unterstützung sowie ihre grenzenlose Geduld und zum anderen meinen Eltern für die stetige Ermutigung und Unterstützung, die insbesondere auch das dieser Arbeit zugrunde liegende Studium erst ermöglicht hat.

Aachen, im Dezember 2014

Inhalt

Nomenklatur	XVII
1 Motivation und Einleitung	1
2 Zusammensetzung und Struktur von Biomasse	5
2.1 Struktur von Laubholz	5
2.2 Chemische Zusammensetzung	7
2.3 Wasserspeicherung, Trocknung und Fasersättigungspunkt	8
3 Torrefizierung	9
3.1 Definition und Ziele	9
3.2 Relevante Prozessparameter und weitere zugehörige Größen	11
3.2.1 Produkteigenschaften	12
3.2.2 Prozessparameter	15
3.2.3 Eingangsparameter	16
3.2.4 Weitere Parameter und relevante Größen	16
3.3 Stand von Wissenschaft und Technik	17
3.3.1 Einfluss von Temperatur, Verweildauer und Ausgangsmaterial auf den Torrefizierungsgrad	17
3.3.2 Veränderung der Elementarzusammensetzung durch Torrefizierung	21
3.3.3 Flüchtigenzusammensetzung	23
3.3.4 Erzielbare Heizwerte und Energieausbeuten	23
3.3.5 Mahlbarkeit und Zerkleinerungseigenschaften	26
3.3.6 Hydrophobie bzw. Wasseraufnahmeverhalten	28
3.3.7 Energiebilanz eines Torrefizierungsprozesses	31
3.3.8 Reaktionsenthalpie	33
3.3.9 Modellierung der Torrefizierungsvorgänge	36
3.3.10 Zusammenfassung und Forschungsbedarf	41

4	Experimentelle Untersuchungen	44
4.1	Versuche mit einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor . .	44
4.1.1	Verwendetes Rohmaterial	45
4.1.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	46
4.1.3	Parametervariation	51
4.1.4	Untersuchungs- und Auswertemethoden	52
4.1.5	Ergebnisse	59
4.2	Ergänzende Versuche mit einem Einwurfkalorimeter . . .	74
4.2.1	Verwendetes Material und Probenvorbereitung . .	75
4.2.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	75
4.2.3	Ergebnisse	76
4.3	Versuche mit einem diskontinuierlich arbeitenden Reaktor	78
4.3.1	Verwendetes Rohmaterial	78
4.3.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	78
4.3.3	Parameter der durchgeführten Versuche	84
4.3.4	Gemessene Temperaturverläufe	87
4.3.5	Auswertemethoden zur Ermittlung der freigesetzten Reaktionswärme	96
4.3.6	Ermittelte freigesetzte Reaktionswärmen	108
4.3.7	Verlauf der Wärmefreisetzung	118
4.3.8	Brennwert, Dichteveränderung und Schrumpfung .	122
4.3.9	Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Torrefizierung	124
4.4	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	125
5	Eindimensionale Simulation von Holzzylindern	127
5.1	Ansätze für die Modellierung	127
5.1.1	Modellierung der Massenabnahme	128
5.1.2	Modellierung der Reaktionsenthalpie	132
5.2	Vergleich der Simulationen und Messungen	137
5.2.1	Ansatz mit konstanten Reaktionsenthalpien	137
5.2.2	Ansatz mit Normalverteilung für die spezifische Reaktionsenthalpie von Modellkomponente 1 . . .	139
5.2.3	Anwendung des Modells auf andere Versuche . . .	145
5.3	Zusammenfassung der Simulationen	147

6	Energetische Analyse des Torrefizierungsprozesses	149
6.1	Betrachteter Prozess und Modellierung	150
6.1.1	Modellierung des Vorwärmers	152
6.1.2	Modellierung des Trockners	153
6.1.3	Modellierung des Reaktors	153
6.1.4	Modellierung der Brennkammer	154
6.2	Referenzfall der Prozessrechnung	155
6.3	Ergebnisse der Parametervariation	159
6.3.1	Relevante Größen zur Charakterisierung des Pro- zesses	159
6.3.2	Einfluss der Holzfeuchte des Rohholzes	160
6.3.3	Einfluss der Art des Zusatzbrennstoffs	161
6.3.4	Einfluss des Torrefizierungsgrads	162
6.3.5	Abwägung zwischen Zusatzbrennstoff und höherem Torrefizierungsgrad	166
6.3.6	Einfluss der Reaktortemperatur	167
6.3.7	Einfluss der Holzfeuchte nach Trockner	168
6.3.8	Einfluss des spezifischen Trocknerenergiebedarfs	171
6.3.9	Einfluss der Temperaturrendbedingungen	173
6.3.10	Einfluss der Reaktionsenthalpie	174
6.3.11	Einfluss einer Verbrennungsluftvorwärmung	175
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur energetischen Ana- lyse des Prozesses	178
7	Zusammenfassung und weiterer Forschungsbedarf	180
	Literatur	184
	Anhang	200
A.1	Modellierung bei der eindimensionalen Torrefizierungssi- mulation	200
A.1.1	Programmstruktur	200
A.1.2	Bilanzgleichungen und Lösungen	202
A.1.3	Verwendete Konstanten und Stoffdaten	206
A.1.4	Überprüfung der Implementierung	207
A.2	Modellierung der Prozessrechnung	207

Abbildungsverzeichnis

2.1	Mikroskopaufnahmen von Schnitten durch Buchenholz [157]	6
3.1	Schematische Darstellung typischer Energie- und Stoffströme bei der Torrefizierung nach Bergman et al. [19]	10
3.2	Wesentliche Parameter des Eingangsmaterials, des Torrefizierungsprozesses und der relevanten Produkteigenschaften	12
3.3	Verlauf verschiedener Torrefizierungsgrade sowie der Feststoffzusammensetzung über der Massenabnahme	14
3.4	TGA-Ergebnisse für Buchenholz von van der Stelt [151]	18
3.5	Massenabnahme von Lignin, Xylan, Cellulose und Buchenholz nach 15, 30 und 120 Minuten [151]	20
3.6	Van-Krevelen-Diagramm für (torrefiziertes) Weiden-, Kiefern- und Buchenholz sowie Vergleichsstoffe	22
3.7	Heizwert in Abhängigkeit der Massenabnahme	24
3.8	Energieausbeute in Abhängigkeit der Massenabnahme	25
3.9	Modell von Di Blasi und Lanzetta [45] für die Xylan-Zersetzung	38
4.1	Foto der verwendeten Buchenholzspäne	47
4.2	Zeichnung des kontinuierlich arbeitenden Reaktors	48
4.3	Verlauf der während des Referenzversuchs gemessenen Temperaturen (vgl. Abb. 4.2 für Position der Messstellen)	50
4.4	Schema des Reaktors und der für dessen Wärmeaufnahme relevanten Wärmeströme und Temperaturen	53
4.5	Heizwerte und Energieausbeuten für die Versuche der Parametervariation auf wasser- und aschefreier Basis	60
4.6	Um die Versuchsergebnisse der Parametervariation ergänztes van-Krevelen-Diagramm	64
4.7	Mahlbarkeit der torrefizierten Buchenholzspäne	65

4.8	Gewichtszunahme roher und torrefizierter Buchenholzspäne bei ca. 21 °C und 45 % Luftfeuchtigkeit	66
4.9	Vergleich der Gewichtszunahme roher und torrefizierter Buchenholzspäne mit Wiederholungsmessungen	67
4.10	Wassergehalt roher und torrefizierter Buchenholzspäne bei ca. 22 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit	69
4.11	Gemessene spezifische Wärmefreisetzung bei der Parametervariation	70
4.12	Berechnete spezifische Wärmefreisetzung bzw. Wärmefreisetzung bei der Parametervariation	71
4.13	Spezifische Wärmefreisetzung bei den zusätzlichen Versuchen	73
4.14	Berechnete spezifische Wärmefreisetzung bzw. -aufnahme bei den zusätzlichen Versuchen	74
4.15	Skizze des verwendeten Batch-Reaktors	79
4.16	Foto sowie Zeichnung eines Probenzylinders für Versuche mit radialer Probenerwärmung	81
4.17	Foto des aus 20 gestapelten Scheiben bestehenden Probenzylinders vor und nach der Torrefizierung	82
4.18	Foto sowie Zeichnung eines Probenzylinders für Versuche mit axialer Probenerwärmung	83
4.19	Schnittansicht des Edelstahlrohrs zur Untersuchung von Schüttungen und des Druckeinflusses	84
4.20	Während des Versuchs R5 gemessene Temperaturverläufe	88
4.21	Auf Zylinderachse gemessene Temperaturen bei Versuchen mit radialer Probenerwärmung (25 mm-Ø, $L = 70$ mm) . .	89
4.22	Auf Zylinderachse gemessene Temperaturen bei Versuchen mit radialer Probenerwärmung (20 mm-Ø, $L = 70$ mm) . .	90
4.23	Auf der Zylinderachse gemessene Temperaturen bei Versuchen an 25 mm-Ø-Zylindern unterschiedlicher Länge . .	91
4.24	Während des Versuchs A3 gemessene Temperaturverläufe	93
4.25	Jeweils in der Probenmitte gemessene Temperaturverläufe der Versuche mit axialer Probenerwärmung	94
4.26	Gemessene Temperaturverläufe bei den Versuchen im Edelstahlrohr	95
4.27	Gemessener Temperaturverlauf bei Versuch St8 im gasdicht verschlossenen Edelstahlrohr	96
4.28	Mit den unterschiedlichen Methoden berechnete freigesetzte Wärme pro Trockenmasse für Versuch R5	104

4.29	Gemessene Temperaturen sowie daraus berechnete parabelförmige Temperaturverläufe für Versuch R5	105
4.30	Berechnete Wärmefreisetzung pro Trockenmasse für alle Versuche mit radialer Probenerwärmung	110
4.31	Berechnete Wärmefreisetzung über der Massenabnahme für alle Versuche mit radialer Probenerwärmung	114
4.32	Berechnete Wärmefreisetzung pro Trockenmasse für die Versuche mit axialer Probenerwärmung	117
4.33	Berechnete Wärmefreisetzung über der Massenabnahme für die Versuche mit axialer Probenerwärmung	118
4.34	Anhand der Simulationsmethode berechnete Wärmefreisetzung pro Massenabnahme bei radialer Probenerwärmung	119
4.35	Anhand der Simulationsmethode berechnete Wärmefreisetzung pro Massenabnahme bei axialer Probenerwärmung	121
4.36	Dichte sowie radiale und tangentiale Schrumpfung als Funktion der Massenabnahme	123
5.1	Vergleich gemessener und simulierter Massenabnahmen . .	131
5.2	Simulierte Massenabnahmen der Modellkomponenten . . .	132
5.3	Verläufe der Reaktionsenthalpie über der Massenabnahme für $h_{R,1} = -840 \text{ J/g}$ und $h_{R,2} = 58 \text{ J/g}$	134
5.4	Verläufe der Reaktionsenthalpie über der Massenabnahme für $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2	136
5.5	Verläufe der Reaktionsenthalpie über der Massenabnahme: gemessene sowie mit $h_{R,1} = -840 \text{ J/g}$, $h_{R,2} = 58 \text{ J/g}$ simulierte	137
5.6	Temperaturverläufe ausgewählter Versuche: gemessene sowie mit $h_{R,1} = -840 \text{ J/g}$, $h_{R,2} = 58 \text{ J/g}$ simulierte	138
5.7	Verläufe der Reaktionsenthalpie über der Massenabnahme: gemessene sowie mit $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 simulierte	140
5.8	Temperaturverläufe ausgewählter Versuche: gemessene sowie mit $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 simulierte	141
5.9	Temperaturverläufe der Versuche mit axialer Probenerwärmung: gemessene sowie mit $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 simulierte	144

5.10	Temperaturverläufe der Versuche mit 10 mm-Ø-Zylindern: gemessene sowie mit $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 simulierte	147
6.1	Schema des für die Prozessrechnung simulierten verallge- meinerten Torrefizierungsprozesses	150
6.2	Prozessrechnungsschema mit Daten für den Referenzfall .	158
6.3	$\dot{Q}$ - T -Diagramm für den Referenzfall der Prozessrechnung .	159
6.4	Relevante Enthalpieströme sowie Wirkungsgrad in Abhän- gigkeit der Holzfeuchte	160
6.5	Relevante Enthalpieströme sowie Wirkungsgrad, Verbren- nungsluftverhältnis und Abgasmassenstrom in Abhängig- keit der Abnahme der festen Trockenmasse	163
6.6	Elementarzusammensetzung und Heizwert der Flüchtigen sowie von trockenem Buchenholz und Methan	164
6.7	Adiabate Verbrennungstemperatur für unterschiedliche Luftverhältnisse sowie Mindestluftbedarf für Buchenholz, Flüchtige unterschiedlicher Massenabnahme und Methan .	165
6.8	Relevante Enthalpieströme sowie Wirkungsgrad in Abhän- gigkeit der Reaktortemperatur	168
6.9	Relevante Enthalpieströme sowie Wirkungsgrad in Abhän- gigkeit der Holzfeuchte nach Trockner	169
6.10	$\dot{Q}$ - T -Diagramm für den Referenzfall sowie 25 % und 72 % Holzfeuchte nach Trockner	170
6.11	Relevante Enthalpieströme sowie Wirkungsgrad in Abhän- gigkeit des spezifischen Energiebedarfs des Trockners . . .	172
6.12	Relevante Enthalpieströme sowie Wirkungsgrad in Abhän- gigkeit der adiabaten Verbrennungstemp. für unterschied- liche min. Temperaturdifferenzen zur Wärmeübertragung	174
6.13	Relevante Enthalpieströme sowie Wirkungsgrad und Ver- brennungsluftverhältnis in Abhängigkeit der spezifischen Reaktionsenthalpie der Torrefizierung	175
6.14	Grenzen zu autothermer Prozessführung mit Luftvorwär- mer in Abhängigkeit der Holzfeuchte und der Abnahme der Trockenmasse	177
A.1	Struktur des Programms zur 1D-Torrefizierungssimulation	201
A.2	Struktur des Programms zur Prozessberechnung	208

A.3	Verwendete effektive Verdampfungsenthalpie in Trockner und Reaktor für die Prozessberechnung	210
A.4	Elementarzusammensetzung und Heizwerte von torrefi- ziertem Buchenholz	211

Tabellenverzeichnis

3.1	Von Prins [116] und Repellin et al. [120] veröffentlichte Kinetikdaten für das Modell nach Di Blasi und Lanzetta [45]	39
4.1	Elementaranalyse zweier unterschiedlicher Chargen von Buchenholzspänen auf wasserfreier Basis	46
4.2	Siebanalyse der verwendeten Buchenholzspäne	47
4.3	Übersicht der Torrefizierungsparameter bei den Versuchen der Parametervariation	52
4.4	Massenabnahmen und Elementaranalysen der Parametervariation auf wasserfreier Basis	62
4.5	Aschezusammensetzung von rohen Buchenholzspänen und dem torrefizierten Produkt aus Versuch 3	63
4.6	Übersicht der Torrefizierungsparameter bei den zusätzlich durchgeführten Versuchen zum Wärmefreisetzungsverhalten	72
4.7	Probenmassen und mit dem Einwurfskalorimeter bestimmte Wärmeaufnahmen	76
4.8	Parameter der Versuche mit radialer Probenerwärmung .	85
4.9	Parameter der Versuche mit axialer Probenerwärmung . .	86
4.10	Parameter der Versuche im Stahlrohr	87
4.11	Ergebnisse der Versuche mit radialer Probenerwärmung .	109
4.12	Ergebnisse der Versuche mit axialer Probenerwärmung . .	115
4.13	Verhältnisse der Probenzylinderoberflächen	116
5.1	Berechnung der zur Modellierung der Massenabnahme benötigten Größen a, b, c und d [62]	129
5.2	Größen und ermittelte optimale Werte für die Berechnung der Reaktionsenthalpien $h_{R,1}$ [J/g $_{\Delta m1}$] und $h_{R,2}$ [J/g $_{\Delta m2}$]	136
5.3	Vergleich gemessener und simulierter Temperaturen und Massenabnahmen für alle Versuche mit radialer Probenerwärmung	142

5.4	Vergleich gemessener und simulierter Temperaturen und Massenabnahmen für alle Versuche mit axialer Probenerwärmung	143
5.5	Vergleich gemessener und simulierter Temperaturen und Massenabnahmen für die Versuche mit 10 mm-Ø-Durchmesser Zylindern	146
6.1	Konstante Parameter für die Prozessrechnung	156
6.2	Referenzfall-Parameter für die Prozessrechnung	156
A.1	Konstanten und Berechnungsformeln für die bei der Simulation verwendeten Stoffdaten und weitere Größen	206

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

A	– Fläche	[m ²]
C	– Kohlenstoffmassenanteil*	[kg _C /kg _{tr}]
C_{fix}	– Massenanteil des gebundenen Kohlenstoffs*	[kg _{C_{fix}} /kg _{tr}]
H	– Wasserstoffmassenanteil*	[kg _H /kg _{tr}]
H	– Enthalpie	[J/kg]
$\dot{H}$	– Enthalpiestrom	[W]
H_o	– Brennwert	[J/kg]
H_u	– Heizwert	[J/kg]
L	– Zylinderlänge	[m]
L_{min}	– Mindestluftbedarf	[kg _{Luft} /kg _{Br}]
N	– Stickstoffmassenanteil*	[kg _N /kg _{tr}]
O	– Sauerstoffmassenanteil*	[kg _O /kg _{tr}]
P	– (elektrische) Leistung	[W]
$\dot{Q}$	– Wärmestrom	[W]
R	– Zylinderradius	[m]
R	– Universelle Gaskonstante	[J/molK]
R^2	– Bestimmtheitsmaß	[–]
S	– Schwefelmassenanteil*	[kg _S /kg _{tr}]
T	– Temperatur	[K]
U	– innere Energie	[J]
V	– Flüchtigenmassenanteil	[kg _{Fl} /kg _{tr}]
V	– Volumen	[m ³]
c_p	– spezifische Wärmekapazität	[kJ/kgK]

Lateinische Buchstaben – Fortsetzung

Δh_R	–	spezifische Reaktionsenthalpie	[J/g]
k_p	–	intrinsische Permeabilität/kin. Viskosität	[s]
m	–	Masse	[kg]
$\dot{m}$	–	Massenstrom	[kg/s]
Δm	–	Abnahme der festen Trockenmasse	[kg/kg _{tr}]
n	–	Laufvariable	[–]
$o_{\min}$	–	Mindestsauerstoffbedarf	[kg _{O₂} /kg _{Br}]
q	–	massenspezifische Wärme	[J/kg]
$\dot{q}''$	–	flächenspezifischer Wärmestrom	[W/m ²]
r	–	radiale Position	[m]
Δr	–	radialer Abstand der Zellmittelpunkte	[m]
t	–	Zeit	[s]
Δt	–	Differenz zwischen zwei Zeitschritten	[s]
u	–	Holzfeuchte*	[kg _W /kg _{tr}]
w	–	Wassergehalt*	[kg _W /kg _{ges}]
x	–	axiale Position	[m]

* Wenn nicht anders angegeben, sind diese Größen in % einzusetzen.

Griechische Buchstaben

α	–	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² K]
ε	–	Emissionsgrad	[–]
ϑ	–	Temperatur	[°C]
λ	–	Verbrennungsluftverhältnis	[–]
λ	–	Wärmeleitfähigkeit	[W/m K]
ξ	–	Massenanteil	[–]
ρ	–	Dichte	[kg/m ³]
σ	–	Stefan-Boltzmann-Konstante	[W/m ² K ⁴]
ϕ	–	Torrefizierungsgrad	[–]
Φ	–	Porosität des (torrefizierten) Holzes	[–]

Griechische Buchstaben – Fortsetzung

$\dot{\phi}'''$	–	volumenspezifischer Wärmequellterm	[W/m ³]
φ	–	relative Luftfeuchtigkeit	[%]

Indizes/Abkürzungen

AB	–	Abkühlbeginn (Beginn der Reaktorabkühlung)
AG	–	Abgas
BK	–	Brennkammer
Br	–	Brennstoff
Fl	–	Flüchtige
FSP	–	Fasersättigungspunkt
K	–	Kamin
Konv	–	Konvektion
L	–	Luft
LuVo	–	Luftvorwärmer
M	–	Mittel / gemittelt
Ob	–	Oberfläche
P	–	Produkt
R	–	Reaktion / Reaktor
Str	–	Strahlung
TE	–	Thermoelement
Tro	–	Trockner
U	–	Umgebung
Ü	–	Überhitzung
V	–	Verdunstung / Verdampfung
VW	–	Vorwärmer
W	–	Wasser
Zyl	–	Zylinder
a	–	äußere Zellengrenze

Indizes/Abkürzungen – Fortsetzung

ad	–	adiabat
alt	–	alter, d. h. bei der vorherigen Iteration berechneter Wert
b	–	berechnet
fl	–	flüssig
g	–	gasförmig
g	–	gemessen
ges	–	gesamt
i	–	innere Zellengrenze
korr	–	korrigiert
m	–	Laufvariable für die simulierte Zelle
m	–	molar
max	–	maximal
min	–	minimal
n	–	Laufvariable für den simulierten Zeitschritt
ref	–	Referenz
s	–	simuliert
s	–	solid (Feststoff)
str	–	Strahlung
th	–	thermisch
torr	–	torrefiziert
tr	–	trocken / wasserfrei
zus	–	zusätzlich

1 Motivation und Einleitung

Der weltweite Primärenergiebedarf der Menschheit wird derzeit zu rund 80 % durch die fossilen Energieträger Erdöl, Kohle und Erdgas gedeckt [75]. Diese Energieträger sind in absehbarer Zeit endlich, auch wenn Fortschritte bei den Förderverfahren sowie gestiegene Preise in den letzten Jahren und Jahrzehnten zu einem Anstieg der Reserven geführt haben [27]. Ein Umstieg auf andere Energieträger bzw. -quellen ist daher früher oder später erforderlich. Zusätzlich trägt das durch Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzte Kohlenstoffdioxid (CO_2) bereits jetzt maßgeblich zu dem beobachteten Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre bei, der gemäß dem jüngsten IPCC-Bericht [139] den anthropogenen Beitrag zur Klimaerwärmung dominiert. Da deren Folgen kaum absehbar sind, erscheint die Umstellung der Energieversorgung vor dem Erschöpfen der wirtschaftlich gewinnbaren fossilen Energieträger ratsam.

Mögliche Alternativen sind eine verstärkte Nutzung der Kernenergie sowie von CCS-Verfahren¹ oder aber die Verwendung sogenannter *erneuerbarer* (auch: *regenerativer*) Energiequellen. Damit werden in der Regel Energiequellen bezeichnet, die „gemessen in menschlichen Dimensionen“ unerschöpflich sind [78]. Hierzu zählen neben der Sonnenenergie auch die geothermische Energie und die Gezeitenenergie.

Ein weltweiter deutlicher Ausbau der Kernenergie erscheint nach dem Reaktorunfall im japanischen Fukushima im März 2011 aus Akzeptanzgründen kaum vorstellbar. Zudem sprechen die Endlagerproblematik sowie die hohen Baukosten aktueller Reaktoren von rund 4 €/W [54] mit entsprechend hohen Stromgestehungskosten [55] gegen eine verstärkte Kernenergienutzung. CCS-Verfahren existieren bisher vor allem in Forschungs- und Demonstrationsprojekten. Eine weltweite signifikante Verbreitung ist aufgrund der damit verbunden Kosten und Wirkungsgradeinbußen jedoch fraglich, sodass erneuerbaren Energiequellen zukünftig eine wichtige Rolle in der Energieversorgung zufällt.

¹Carbon Capture and Storage: Abscheidung und Lagerung von CO_2

Weltweit ist dabei neben Wasserkraft [75] sowie neuerdings Windkraft [64] und Photovoltaik [57] zur Stromerzeugung² nur Bioenergie relevant [75]. Regional werden zur Strom- und Wärmebereitstellung jedoch auch andere Formen erneuerbarer Energie, wie z. B. Geothermie und Solarthermie, in nennenswertem Umfang genutzt. Neben elektrischer und thermischer Energie sind aufgrund der besseren Speicherbarkeit und der hohen Energiedichte jedoch auch Träger chemischer Energie erforderlich. Diese werden durch Verbrennung und ggf. weitere Prozessschritte in Endenergie umgewandelt und können am einfachsten³ aus Biomasse produziert werden.

Zur Substitution flüssiger Energieträger wie Heizöl/Diesel und Benzin haben sich Biodiesel und Bioethanol als relativ preisgünstige Möglichkeiten etabliert, da sie mit vergleichsweise einfachen Verfahren in industriellem Maßstab produziert werden können. Für die Herstellung dieser Kraftstoffe werden jedoch hochwertige Pflanzenbestandteile wie Öle/Fette bzw. Zucker benötigt [74]. Möglichkeiten, aus lignocellulöser, also holzartiger Biomasse – und somit auch aus Reststoffen der Agrarwirtschaft oder aus forstwirtschaftlichen Erzeugnissen – hochwertige flüssige Kraftstoffe ohne aufwendige Prozessketten⁴ herzustellen, befinden sich noch im Forschungsstadium [37].

Ebenso ist Biogas als Ersatz für Erdgas⁵ großtechnisch etabliert. Für die über die begrenzt verfügbaren Deponie- und Klärgase hinausgehende wirtschaftliche Produktion werden jedoch ebenfalls Biomassen benötigt, welche als Futter- oder gar als Nahrungsmittel verwendet werden können [42]. Für den Ersatz der hochwertigen Energieträger Heizöl/Diesel, Benzin und Erdgas sind also bisher hochwertige Biomassen erforderlich.

Demgegenüber ist die Substitution von Kohle durch lignocellulose Biomasse möglich, die je nach Feuerungsart zumindest für eine teilweise Substitution kaum aufbereitet werden muss. Neben der Aschezusammen-

²Elektrische Energie wird hier vereinfachend gemeinsprachlich als Strom bezeichnet.

³Möglichkeiten der Gewinnung von Wasserstoff oder Methan aus elektrischer Energie oder konzentrierter Solarstrahlung sind grundsätzlich bekannt, haben jedoch noch keine Wirtschaftlichkeit bzw. Marktreife erlangt [25, 149].

⁴Prinzipiell kann jeder Kohlenwasserstoff mit genügend Heizwert – und damit auch viele Biomassen – zu CO und H₂ vergast werden. Je nach Biomasse und Vergaserprinzip ist jedoch eine vorherige Aufbereitung erforderlich [116]. Aus dem Synthesegas kann dann mittels Fischer-Tropsch-Synthese Flüssigkraftstoff hergestellt werden [52].

⁵In Biogasanlagen produziertes Gas hat typischerweise keine Erdgasqualität, kann jedoch entsprechend aufbereitet werden [42].

setzung⁶ stellt jedoch die Streubreite der Brennstoffeigenschaften wie Wassergehalt, Flüchtigengehalt, Elementarzusammensetzung und Heizwert eine Herausforderung dar. Zudem ist Letzterer bei unbehandelter Biomasse oftmals so niedrig, dass der Transport über größere Strecken wirtschaftlich und zum Teil auch energetisch unattraktiv ist [70].

An dieser Stelle setzt das Veredelungsverfahren *Torrefizierung* an, welches in Kap. 3 detailliert beschrieben wird. Der Begriff leitet sich vom lateinischen *torrus* (trocken) bzw. vom Verb *torrere* (trocknen, rösten, ansengen) ab. Dabei wird holzartige Biomasse unter Luftabschluss bei Temperaturen bis ca. 300 °C teilverkohlt, sodass ein Energieträger entsteht, welcher in seiner Elementarzusammensetzung Torf ähnelt [116]. Dieses Verfahren ist – anders als sein Name – nicht grundsätzlich neu: Bereits vor über 100 Jahren wurde so *Rotkohle* produziert, die metallurgischen Zwecken und der Schießpulverherstellung diente [81]. Um die Jahrtausendwende erlangte das Verfahren durch die zunehmende Sensitivität gegenüber CO₂-Emissionen aus der Kohleverbrennung und infolge regulatorischer Vorgaben neue Bedeutung. Beispielsweise wurden von der Politik in den Niederlanden sehr ambitionierte Ziele für die Mitverbrennung von Biomasse in Kohlekraftwerken gesetzt [152], die zu einem großen Bedarf an kohleähnlicher Biomasse führten, um aufwendige Umrüstungen an den bestehenden Kraftwerken zu vermeiden. Daraus resultierten sowohl umfangreiche Forschungsarbeiten zur Torrefizierung [19] als auch im Folgenden mehrere kommerzielle Demonstrationsanlagen [83].

Ein Konkurrenzverfahren zur Torrefizierung mit ähnlichem Produkt stellt die *Hydrothermale Karbonisierung* dar, bei der die (Teil-)Verkohlung unter Druck in flüssigem Wasser bei einer Temperatur in der Größenordnung von 200 °C erfolgt [61]. Dadurch ist der Wassergehalt des Produkts sehr hoch, sodass eine anschließende Trocknung erforderlich ist. Dabei kann der Aschegehalt durch Auswaschen mineralischer Bestandteile reduziert werden [101]. Aus energetischer Sicht ist dieses Verfahren besonders für Biomassen mit hohem Wassergehalt und solche mit hohem Aschegehalt prädestiniert. Demgegenüber erscheint die Torrefizierung eher

⁶Die Aschezusammensetzung vieler Biomassen führt bei der Verbrennung oder Vergasung zu einem gegenüber den meisten Kohlen typischerweise niedrigeren Ascheerweichungspunkt, der unerwünschte Ablagerungen und Verschlackungen begünstigt [129]. Aschegehalt und -zusammensetzung sind jedoch stark von Art und Herkunft der Biomasse abhängig, sodass dies nicht in jedem Fall gilt [77, 129].

für vergleichsweise trockene Biomassen mit geringem oder durch seine Zusammensetzung unkritischem Aschegehalt geeignet.

Die Teilverkohlung der Biomasse erhöht deren Heizwert, reduziert ihre biologische Abbaubarkeit und vereinfacht die Zerkleinerung, wodurch die (partielle) Substitution von Kohle sowohl in staubgefeuerten Kraftwerken als auch in Prozessen mit Flugstromvergasern deutlich vereinfacht wird. Aufgrund dieser noch relativ neuen Anwendung torrefizierter Biomasse sind viele Aspekte sowohl des Torrefizierungsprozesses als auch des Produkts bisher nicht detailliert untersucht oder die Ergebnisse nicht veröffentlicht (vgl. Kap. 3.3). In dieser Arbeit werden einige der noch unzureichend verstandenen Aspekte untersucht.

Dazu werden in Kapitel 2 einige Grundlagen zum Aufbau von Holz erläutert, um ein einfacheres Verständnis der nachfolgenden Kapitel zu ermöglichen. Anschließend wird in Kapitel 3 zunächst eine genaue Definition der Torrefizierung gegeben, bevor ausführlich der Stand von Wissenschaft und Technik dargelegt wird. Kapitel 4 beinhaltet sämtliche experimentellen Arbeiten, die sich in Untersuchungen mit einem kontinuierlich sowie solche mit einem diskontinuierlich arbeitenden Reaktor unterteilen und durch wenige Versuche mit einem Einwurfkalorimeter ergänzt werden. Die Untersuchungen konzentrieren sich neben den Produkteigenschaften auf die Bestimmung der Reaktionsenthalpie, für deren Ermittlung teilweise eigene Auswertemethoden entwickelt und erläutert werden. In Kapitel 5 wird ein eindimensionales Modell zur Simulation thermisch großer Buchenholzpartikel vorgestellt, welches auf den gemessenen Daten basiert und teilweise auch zur Auswertung der Versuche im vorherigen Kapitel verwendet wird. Zudem wird geprüft, inwieweit mit diesem Modell Vorhersagen des Temperaturverlaufs von Versuchen möglich ist, die nicht in die Modellbildung eingeflossen sind. Die Energiebilanz eines unabhängigen („stand-alone“) Torrefizierungsprozesses wird in Kapitel 6 untersucht. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen werden dafür Massen- und Energiebilanzen eines verallgemeinerten Torrefizierungsprozesses berechnet und daraus qualitative und quantitative Zusammenhänge der unterschiedlichen Einflussparameter abgeleitet. Abschließend werden in Kapitel 7 die in den einzelnen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und verbliebener Forschungsbedarf aufgezeigt.

2 Zusammensetzung und Struktur von Biomasse

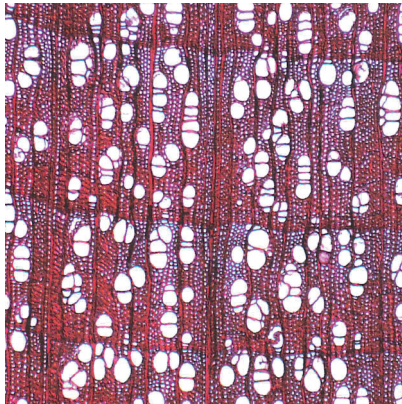
Nachdem im vorhergehenden Kapitel erläutert wurde, warum die energetische Nutzung lignocellulöser Biomasse wahrscheinlich eine wichtige Säule der zukünftigen Energieversorgung darstellt, wird in diesem Kapitel die Struktur, die Zusammensetzung und die Wasserabgabe bei der Trocknung von Biomasse kurz beschrieben. Im Zusammenhang mit Bioenergienutzung ebenfalls wichtige Punkte wie Biomassepotenziale und die dafür relevante Biomasseentstehung werden beispielsweise von Hoogwijk [73] bzw. Richter [121] beschrieben.

2.1 Struktur von Laubholz

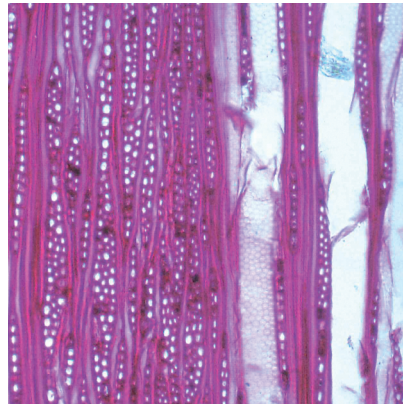
In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der Biomasse *Buchenholz* bei der Torrefizierung untersucht, daher wird an dieser Stelle die Struktur und die Zusammensetzung von Laubholz näher erläutert. Eine wesentlich ausführlichere Beschreibung für unterschiedliche Holzarten findet sich bei Rowell [127, 128] und in geringerer Detailtiefe für Pflanzen im Allgemeinen bei Kaltschmitt et al. [77].

Holz ist ein komplexer Pflanzenstoff, der aus mehreren unterschiedlichen Zellarten besteht. Sie bilden das sogenannte Holzgewebe, welches eine faserartige Struktur in axialer Richtung¹ bildet und sich im Wesentlichen aus Zellwänden überwiegend abgestorbener Zellen und aus Hohlräumen zusammensetzt. Laubhölzer beinhalten darüber hinaus größere Gefäßzellen, welche Poren in dieser Faserstruktur bilden. In Abb. 2.1 sind (eingefärbte) Mikroskopaufnahmen von Schnitten durch Buchenholz dargestellt, die den prinzipiellen Aufbau von Laubholz verdeutlichen.

¹Die Richtungsnotenkatur beruht auf der Annahme, dass Holzstämme und -äste im Allgemeinen näherungsweise eine zylindrische Form aufweisen.



Querschnitt 30:1



Tangentialschnitt 75:1

Abbildung 2.1: Mikroskopaufnahmen von Schnitten durch Buchenholz [157], mit freundlicher Genehmigung des Carl Hanser Verlags

Zu erkennen ist die deutlich anisotrope Struktur durch die parallel verlaufenden Fasern (Länge jeweils 0,2 mm bis 1,2 mm) in axialer Richtung des Holzgewebes. Die ebenfalls deutlich erkennbaren Poren tragen zum Transport des Pflanzensafts in axialer Richtung bei. Die einzelnen Hohlfasern sind an ihren Enden verschlossen, über kleine, senkrecht zur Faser sitzende Membranen jedoch untereinander verbunden, sodass sie ebenfalls hierzu beitragen können. [128]

Der detaillierte Aufbau der einzelnen Zellwände (diese bestehen aus mehreren Schichten) wird von Rowell [127, 128] beschrieben, hier jedoch ausgespart, da er in der vorliegenden Arbeit nicht in dieser Detailtiefe berücksichtigt werden kann. Relevant sind hingegen die unterschiedlichen Makromoleküle, aus denen die beschriebenen Zellen aufgebaut sind. Daher werden diese in Kap. 2.2 kurz vorgestellt.

Sowohl in Nadel- als auch in Laubhölzern werden innerhalb des Stamms typischerweise zwei Bereiche unterschieden, nämlich der aus Splintholz und der aus Kernholz. Splintholz grenzt an die Rinde und repräsentiert den aktiv Pflanzensaft transportierenden Teil des Holzes, in dem die Speicherzellen noch lebendig sind und Stoffwechsel betreiben. Kernholz, das sich in der Mitte des Stamms innerhalb des Splintholzes befindet, ist

abgestorbenes Splintholz und kann bei vielen Baumarten aufgrund seiner dunkleren Farbe einfach unterschieden werden [128]. Buchen bilden erst in fortgeschrittenem Alter einen durch deutliche Rotfärbung erkennbaren Kern aus. Dieser ist für die meisten Anwendungen unerwünscht, sodass in der Forstwirtschaft Buchen bevorzugt vor Ausbildung dieses Kerns gefällt werden [80]. Obwohl die genaue Herkunft des in dieser Arbeit verwendeten Buchenholzes aus dem Stamm unbekannt ist, kann aufgrund der Farbe davon ausgegangen werden, dass ausschließlich Splintholz verwendet wurde.

2.2 Chemische Zusammensetzung

Aus chemischer Sicht ist Holz ein Verbundmaterial, welches sich aus einer Vielzahl organischer Polymere zusammensetzt. Im Wesentlichen besteht Holz aus drei unterschiedlichen Makromolekül(grupp)en, namentlich Cellulose, Hemicellulosen und Lignine. Das Verhalten von Holz bei thermischer Zersetzung wird in vielen Arbeiten auf diese Verbindungen zurückgeführt (vgl. Kap. 3.3, S. 17 ff.), weshalb diese Polymere kurz genauer beschrieben werden. Eine deutlich detailliertere Beschreibung des chemischen Aufbaus von Holz gibt Rowell [128].

Das Grundgerüst aller Zellwände besteht aus Cellulose, einem langkettigen unverzweigten Mehrfachzucker (Polysaccharid), der bei Buchenholz gemäß Kaltschmitt et al. [77, S. 337] mit 45,4 % den größten Anteil an der Trockenmasse hat. Cellulose besteht in Hölzern aus rund 10.000 Glucose-Monomeren und trägt wesentlich zur Zugfestigkeit des Holzes bei. Die Summenformel lautet: $(C_6H_{10}O_5)_n + 2H + O$.

Als verbindendes und stützendes Grundmaterial zwischen den langen Cellulose-Molekülen dienen Polysaccharide geringerer Molmassen, welche kurze Seitenketten aufweisen. Diese verzweigten Moleküle bestehen aus verschiedensten Zuckern (Hexosen und Pentosen), werden unter der Bezeichnung Hemicellulosen zusammengefasst und tragen bei Buchenholz 22,2 % [77] zur Trockenmasse bei. Hemicellulosen erfüllen vielfältige Funktionen in der Holzstruktur, sie reichen von der stützenden Wirkung in der Zellmembran bis zur Reservestoff- sowie Quell- und Klebstoffwirkung zur Ver kittung der Zellwände [77]. Die häufigsten Vertreter der Hemicellulosen sind die Xylane, welche sich aus dem Monomer Xylose (Summenformel: $C_5H_{10}O_5$) zusammensetzen. Xylane werden bei Unter-

suchungen zum thermischen Zersetzungsverhalten der Holzbestandteile häufig als Vertreter der Hemicellulosen verwendet (z. B. [45, 151, 161]).

Der dritte Hauptbestandteil von Holz ist die Gruppe der Lignine, die häufig nur als Lignin bezeichnet werden und in Buchenholz 22,7 % [77] zur Trockenmasse beitragen. Lignine sind dreidimensional stark verzweigte Moleküle mit komplexer Struktur und hoher Molmasse. Die Elementarzusammensetzung von Buchenlignin wird von Rowell [127] mit $\text{C}_9\text{H}_{7,49}\text{O}_{2,53}(\text{OCH}_3)_{1,39}$ angegeben, ihr Kohlenstoffmassenanteil ist mit rund 63 % signifikant höher als bei Cellulose (44,4 %) oder Hemicellulosen (ca. 45 %). Lignine befinden sich im gesamten Holz, haben einen besonders hohen Anteil in den Mittellamellen der Zellwände zwischen den röhrenförmigen Hohlfasern und wirken als verkittender und verklebender Füllstoff, der dem Holz Härte, Steifigkeit und Festigkeit verleiht [127].

Trockenes Buchenholz enthält darüber hinaus 0,7 % Fette und 1,6 % Asche; zu den übrigen 7,4 % werden keine Angaben gemacht [77].

2.3 Wasserspeicherung, Trocknung und Fasersättigungspunkt

Frisches Holz enthält Wasser, das sowohl in den Zellwänden als auch in den Zwischenräumen der Zellen, den sogenannten Lumina, gespeichert ist. Wird Holz langsam getrocknet, so verdunstet zunächst das Wasser aus den Zwischenräumen, bevor auch die Zellwände Wasser abgeben. Als Fasersättigungspunkt wird der Zustand bezeichnet, in dem die Lumina gerade kein Wasser mehr enthalten. Die Holzfeuchte² in diesem Punkt beträgt je nach Holzart in etwa 30 % (bei 25 °C). Der Fasersättigungspunkt ist für die Berechnung der Trocknung relevant, da bei höheren bzw. niedrigeren Holzfeuchten unterschiedlich starke Bindungskräfte zwischen Holz und Wasser auftreten. [22, 134]

²Die Holzfeuchte u bezeichnet die in feuchtem Holz enthaltene Wassermasse bezogen auf die Trockenmasse des Holzes.

3 Torrefizierung

In diesem Kapitel wird zunächst der mit dem Begriff Torrefizierung bezeichnete Prozess definiert und beschrieben sowie die Ziele dieses Verfahrens erläutert. Anschließend werden die relevanten Prozessparameter sowie mittelbar den Torrefizierungsprozess betreffende Aspekte diskutiert. Nach dieser Einführung in die Thematik der Torrefizierung wird der Stand von Wissenschaft und Technik dargestellt, wobei bereits an dieser Stelle erwähnt werden soll, dass bisher lediglich eine Handvoll kommerzieller Torrefizierungsanlagen existieren, sodass kaum von einem Stand der Technik berichtet werden kann. Bei dieser Darstellung werden nicht ausschließlich, aber in besonderer Detailtiefe jene Aspekte behandelt, die auch in dieser Arbeit untersucht werden.

3.1 Definition und Ziele

Torrefizierung, seltener Torrefikation (engl. torrefaction, seltener torrefication oder mild pyrolysis¹), bezeichnet allgemein die thermische Behandlung lignocelluloser (holzartiger²) Biomasse bei ca. 200 °C bis 300 °C in sauerstofffreier Atmosphäre [19, 26, 28]. Das Ziel dieser Behandlung ist die Veredelung der Biomasse zu einem höherwertigen festen Energieträger [154]. Manche Autoren geben zusätzlich eine maximale

¹Neben den hier genannten Begriffen finden sich vereinzelt auch gänzlich andere Bezeichnungen: Beispielsweise hat das österreichische Unternehmen Andritz den Begriff ACB[®] als Kürzel für Accelerated Carbonized Biomass für torrefizierte Biomasse eingeführt und bezeichnet den Herstellungsprozess schlicht als ACB[®] Prozess.

²Gemeint ist nicht „holzartig“ im Sinne der Norm DIN EN 14961-1 [51], die Biomassen nach ihrer Herkunft in holzartige Biomasse, halmgutartige Biomasse, Biomasse aus Früchten und Mischungen einteilt. Denn bei der Eingrenzung möglicher Eingangsmaterialien für die Torrefizierung ist deren Zusammensetzung und nicht ihre Herkunft entscheidend. Geeignet und sinnvoll sind Biomassen mit hohen Anteilen von Cellulose, Hemicellulosen und Ligninen oder anders ausgedrückt geringen Anteilen an Fetten, Ölen und Stärke. Denkbar sind neben Hölzern auch Getreiderückstände (z. B. Stroh [28]) oder Fruchtrückstände (z. B. aus der Palmölproduktion [147]).

Aufheizrate von 50 K/min [19] oder die Bedingung an, dass der Prozess bei atmosphärischem Druck abläuft³ [19, 26, 36]. Somit bezeichnet Torrefizierung eine spezielle Form der teilweisen (oder auch Niedertemperatur-) Pyrolyse, wobei der Feststoff das gewünschte Produkt darstellt. Häufig zitierte Quellen [19, 148] von Forschern des ECN⁴ geben als typische Abnahme der festen Trockenmasse 30 % an. Zur Veranschaulichung sind die Stoff- und Energieströme bei der Torrefizierung sowie die wichtigsten Randbedingungen schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

Die angegebenen Anteile für Massen- und Energieströme sind dabei nur als grobe Anhaltswerte zu verstehen, die je nach Torrefizierungsparametern stark abweichen können. Insbesondere bezieht sich die Aufteilung der Massenströme auf die Trockenmasse. Eine Energieausbeute (definiert in Gl. 3.1, S. 12) von 90 % bei 30 % Abnahme der festen Trockenmasse ist jedoch kaum zu erreichen [28, 115, 151].

Die Flüchtigen bestehen hauptsächlich aus H₂O, CO₂, CO und Essigsäure. Darüber hinaus enthalten sie diverse weitere organischen Verbindungen [19, 151, 154].

Um die Biomasse auf Torrefizierungstemperatur zu erhitzen, ist die Zufuhr von Wärme erforderlich, insbesondere wenn die Biomasse nicht trocken in den Prozess eintritt.

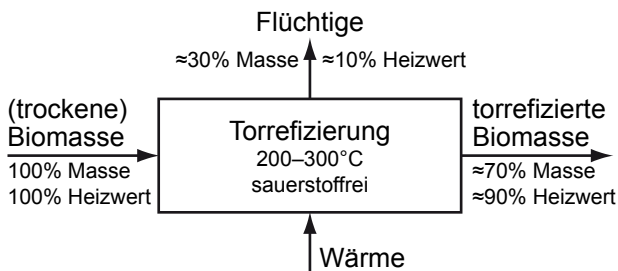


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung typischer Energie- und Stoffströme bei der Torrefizierung nach Bergman et al. [19]

³Demgegenüber wirbt die Firma Andritz für ihre Torrefizierungstechnologie mit hohem Wärmeübergang, geringen Druckverlusten und erhöhtem Durchsatz durch einen unter Druck ablaufenden Prozess [144].

⁴Energy Research Center of the Netherlands

Die Vorteile torrefizierter gegenüber unbehandelter Biomasse sind

- eine höhere Energiedichte und somit gesteigerte Transportwürdigkeit,
- eine einfachere Zerkleinerbarkeit, insbesondere mit für Kohle ausgelegten Mahlanlagen,
- eine unkompliziertere Lagerung durch hydrophobes⁵ Verhalten und deutliche Reduzierung biologischer Abbauprozesse⁶ sowie
- in gewissen Grenzen eine Homogenisierung unterschiedlicher Ausgangsstoffe zu einem ähnlichen Produkt.

Alle diese Vorteile treffen auch und in noch größerem Maße auf Holzkohle zu, die seit Jahrtausenden ebenfalls durch thermische Behandlung holzartiger Biomasse in Abwesenheit von Sauerstoff gewonnen wird [5]. Holzkohle wird jedoch bei deutlich höheren Temperaturen oberhalb von 400 °C [77] oder sogar 500 °C [5] produziert und weist gegenüber torrefizierter Biomasse den gravierenden Nachteil auf, dass sie mit dem Großteil ihrer flüchtigen Bestandteile auch rund zwei Drittel ihres Energiegehalts verloren hat [5, 77]. Demgegenüber belässt die Torrefizierung je nach Biomasse und Prozessparametern etwa 70 % bis 95 % der im Ausgangsstoff chemisch gebundenen Energie im festen Produkt [28, 109].

3.2 Relevante Prozessparameter und weitere zugehörige Größen

Die wesentlichen Parameter des Eingangsmaterials, des Torrefizierungsprozesses und die Eigenschaften des festen Produkts sind in Abb. 3.2 zusammengefasst. Sie werden in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert, bevor der Stand von Wissenschaft und Technik hinsichtlich dieser Größen erläutert wird.

⁵wasserabweisendes

⁶Hakkou et al. [69] haben den Einfluss der Torrefizierung auf den Materialverlust von Buchenholz durch Aktivität bestimmter Pilze untersucht. Ihre Ergebnisse zeigen eine deutliche Reduzierung des Materialverlusts bei Vorbehandlung durch Torrefizierung ab 240 °C (18 % Massenabnahme). Die Autoren heben jedoch hervor, dass hydrophobes Verhalten bereits durch thermische Behandlung bei unter 200 °C auftritt, sodass Hydrophobie und biologische Abbaubeständigkeit keineswegs gleichgesetzt werden dürfen.



Abbildung 3.2: Wesentliche Parameter des Eingangsmaterials, des Torrefizierungsprozesses und der relevanten Produkteigenschaften

3.2.1 Produkteigenschaften

Die wichtigsten Produkteigenschaften werden ebenso wie bei Kohlen durch eine Immediatanalyse⁷ und eine Elementaranalyse⁸ sowie durch Messung des Brennwertes bestimmt. Darüber hinaus ist die Mahlbarkeit von Bedeutung, welche bei Kohlen zumeist mit dem Hardgrove Grindability Index (HGI) [1, 48] gemessen wird. In Deutschland wurde daneben aufgrund des in Braunkohlekraftwerken deutlich abweichenden Mahlverfahrens zur Charakterisierung der Zerkleinerungseigenschaften von Braunkohlen der Prallmahindex (PMI) entwickelt, welcher als VGB-Richtlinie veröffentlicht wurde [155].

Neben den auch bei der Kohlecharakterisierung bedeutenden Eigenschaften wird bei der Bewertung torrefizierter Biomasse häufig zusätzlich die Energieausbeute angegeben. Diese ist wie folgt definiert:

$$\text{Energieausbeute} = \frac{m_{\text{torr,tr}} H_{u,\text{torr,tr}}}{m_{\text{roh,tr}} H_{u,\text{roh,tr}}} \quad (3.1)$$

Dabei werden zuweilen statt der Heizwerte (H_u) auch Brennwerte und als Bezugsgröße gelegentlich die feuchte Biomasse verwendet. Vor diesem Hintergrund sind Vergleiche zwischen Energieausbeuten aus unterschiedlichen Quellen nicht immer ohne Weiteres möglich.

Eine weitere Eigenschaft torrefizierter Biomasse ist die häufig (z. B. [19, 26, 69]) als Vorteil gegenüber Rohbiomasse angeführte Hydropho-

⁷Messung der Gehalte an Wasser, Asche, flüchtigen Bestandteilen sowie Berechnung des Anteils fixen (gebundenen) Kohlenstoffs (C_{fix}) als Rest [47]

⁸Messung der Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff [46] und Schwefel sowie Berechnung von Sauerstoff als Rest

bie, also ein wasserabweisendes Verhalten. Dieses kann durch Messung der Wasseraufnahme aus feuchter Luft oder auch aus flüssigem Wasser bestimmt werden, wenngleich dieses Vorgehen nicht standardisiert ist.

Die genannten Produkteigenschaften sind zum Teil nur durch relativ aufwendige Analysen zu bestimmen und zudem ist keine dieser Größen als universelles Maß für den Torrefizierungsgrad geeignet. Daher wird zusätzlich eine Definition für diese Größe benötigt, um die „Intensität“ der thermischen Behandlung quantifizieren zu können, ohne jeweils alle Prozessparameter und/oder Produkteigenschaften anzugeben. Hierfür wurde von Englisch [56] folgende Definition vorgeschlagen:

$$\phi_{\text{Englisch}} [\%] = \left(1 - \frac{V_{\text{torr,tr}}}{V_{\text{roh,tr}}} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnen $V_{\text{torr,tr}}$ und $V_{\text{roh,tr}}$ den Flüchtigengehalt des torrefizierten Produkts bzw. der Rohbiomasse jeweils im wasserfreien Zustand. Diese Definition wurde von Li et al. [87] übernommen und hat den Vorteil, dass sie auch beim Vergleich unterschiedlicher Biomassen sowie bei einem kontinuierlich arbeitenden Prozess durch Probennahme angewendet werden kann. Nachteilig ist der relativ hohe Aufwand zur Bestimmung des Flüchtigengehalts.

Bei Laborversuchen einfacher zu messen ist die z. B. von Almeida et al. [3], Peng [103] und Repellin et al. [119] als Maß für den Torrefizierungsgrad verwendete relative Abnahme der festen Trockenmasse Δm . Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Biomassen kann diese ebenfalls mit dem Flüchtigengehalt der Rohbiomasse $V_{\text{roh,tr}}$ gemäß Gl. 3.3 normiert werden.

$$\phi_{\Delta m} [\%] = \frac{\Delta m}{V_{\text{roh,tr}}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Der Vorteil dieser Definition liegt darin, dass lediglich die bei Laborversuchen einfach zu bestimmende Massendifferenz und nur für die Normierung – und dann auch nur einmal für jedes Eingangsmaterial – der Flüchtigengehalt der Rohbiomasse gemessen werden muss. Bei vollkommen kontinuierlichen Prozessen ist die Abnahme der festen Trockenmasse jedoch schwierig zu bestimmen, sodass ein Torrefizierungsgrad besser über den Flüchtigengehalt berechnet wird.

Basierend auf den gemittelten Analysedaten der in dieser Arbeit für experimentelle Untersuchungen verwendeten Buchenholzspäne (vgl. Tab. 4.1, S. 46 im Experimente-Kapitel) wurden die Anteile der Flüchtigen, des gebundenen Kohlenstoffs C_{fix} und der Asche in Abhängigkeit der Abnahme der festen Trockenmasse berechnet und in Abb. 3.3 aufgetragen (dünne Linien). Zusätzlich ist der Torrefizierungsgrad nach Englisch (Gl. 3.2), jener basierend auf der normierten Massenabnahme (Gl. 3.3) sowie zum Vergleich die Massenabnahme selbst eingezeichnet (dicke Linien). Aufgrund der relativ geringen Änderungen des Flüchtigenteils im für die Torrefizierung relevanten Bereich (Massenabnahme $< 40\%$) bleibt auch der von Englisch [56] vorgeschlagene Torrefizierungsgrad sehr gering. Die ggf. normierte Massenabnahme erscheint daher zweckmäßiger und wird folglich in dieser Arbeit stets verwendet.

Neben dem Hauptprodukt torrefizierter Feststoff können die freigesetzten Flüchtigen als Nebenprodukt des Prozesses angesehen werden. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind je nach Verwendung neben der Masse und dem Heizwert die elementare sowie die stoffliche Zusammensetzung.

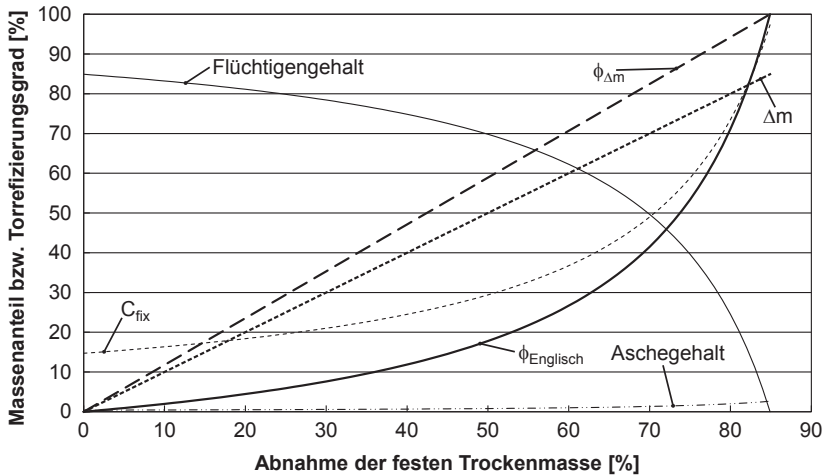


Abbildung 3.3: Verlauf der Torrefizierungsgrade nach Gl. 3.2 bzw. Gl. 3.3 sowie der Feststoffzusammensetzung über der Abnahme der festen Trockenmasse

3.2.2 Prozessparameter

Temperatur und Verweildauer

Die einflussreichsten und folglich am häufigsten diskutierten Prozessparameter sind die Temperatur und die Verweildauer. Wichtig ist hierbei die Unterscheidung zwischen Reaktor- und Biomassetemperatur bzw. bei der Verweildauer zwischen jener der Biomasse im Reaktor und jener der Biomasse bei Prozesstemperatur. Die Notwendigkeit dieser Unterscheidung ist naheliegend, wird jedoch oftmals nicht oder nicht hinreichend genau publiziert (z. B. [59, 151, 162]). Während in der Literatur häufig ein typischer Temperaturbereich von je nach Quelle ca. 200 °C bis 300 °C angegeben wird [19, 109, 148], finden sich kaum Angaben über typische Verweildauern. Dies liegt wahrscheinlich an der großen Bandbreite der von unterschiedlichen Forschern und Unternehmen verwendeten Werte. Beispielsweise kann die niederländische Firma Topell Energy nach eigenen Angaben [113, 143] durch relativ starke Vorzerkleinerung, hohe Wärmeübergangskoeffizienten und 300 °C bis 320 °C Reaktortemperatur innerhalb von nur 100 s Holz torrefizieren. In der Literatur finden sich demgegenüber jedoch auch Untersuchungen mit Verweildauern von bis zu drei [7, 32, 63, 72, 99, 105, 114, 162], in Einzelfällen auch fünf [110, 136] oder gar acht Stunden [124]. Bei 100 s Verweildauer wird die in Kap. 3.1 genannte maximale Aufheizrate von 50 K/min natürlich deutlich überschritten, in den Veröffentlichungen von Topell wird jedoch nicht auf die Auswirkungen der hohen Aufheizrate eingegangen [112, 113, 143].

Aufheizrate

Auswirkungen der Aufheizrate auf den Prozess sind insbesondere aus der Holzkohleproduktion, aber auch aus der Pyrolyse zur Gewinnung gasförmiger oder flüssiger Produkte bekannt. So führt eine geringe Aufheizrate tendenziell zu einem höheren Anteil fester Produkte, also einer höheren Kohleausbeute [5, 77].

Gaszusammensetzung und Prozessdruck

Ebenfalls aus der Holzverkohlung ist der Einfluss der Gaszusammensetzung und des Prozessdrucks auf die Produkteigenschaften und insbesondere auf die Produktausbeute bekannt. Gemäß dem umfangreichen

Review-Artikel von Antal und Grønli [5] reagieren Teile der bei primären Zersetzungsreaktionen gebildeten Flüchtigen in Sekundärreaktionen mit der gebildeten Kohle (im Original „char“) zu zusätzlicher Kohle und anderen flüchtigen Bestandteilen. Zudem wird vermutet, dass Wasser insbesondere unter erhöhtem Druck katalytisch wirkt. Daher ist auch bei der Torrefizierung anzunehmen, dass die Zersetzung unterschiedlich abläuft, je nachdem, ob der Reaktionsraum durch ein Inertgas oder durch Wasserdampf gespült wird oder die Atmosphäre im Wesentlichen aus den freigesetzten Flüchtigen besteht. Zudem führt ein erhöhter Druck bei der Pyrolyse zu einer erheblichen Verschiebung der Reaktionsenthalpie in Richtung exotherm [93].

3.2.3 Eingangsparameter

Hinsichtlich der Parameter des Eingangsmaterials bestimmt die Art der Biomasse deren chemische Zusammensetzung, insbesondere die Anteile von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin (vgl. Kap. 2.2), welche sich in ihrem Zersetzungsverhalten stark unterscheiden [151]. Der Wassergehalt beeinflusst hingegen im Wesentlichen die Aufheizrate und die Gaszusammensetzung, während die Partikelgröße ebenfalls die Aufheizrate mitbestimmt und darüber hinaus Auswirkungen auf den Stofftransport und das Verhältnis von inneren zu äußeren Partikeloberflächen hat. Zudem wird vermutet, dass mineralische Bestandteile zumindest bei der Pyrolyse katalytisch wirken können [5].

3.2.4 Weitere Parameter und relevante Größen

Zusätzlich zu den Parametern bzw. Eigenschaften in Abb. 3.2 wird in dieser Arbeit auf die Reaktionsenthalpie bei der Torrefizierung, Möglichkeiten der Prozesswärme-Bereitstellung (s. Abb. 3.1) und in diesem Rahmen auch kurz auf die Zusammensetzung und den Energiegehalt der Flüchtigen eingegangen.

Nicht diskutiert werden hingegen entfernter mit der Torrefizierung in Verbindung stehende, jedoch ebenfalls wichtige Themen wie Biomasseverfügbarkeit auf der Eingangsseite und die Pelletier- und Fluidisiereigenschaften sowie die Selbstentzündungsneigung des Produkts. Ebenso wenig werden Kostenkalkulationen durchgeführt.

3.3 Stand von Wissenschaft und Technik

Im Folgenden wird der Stand von Wissenschaft und Technik⁹ hinsichtlich der zuvor genannten Parameter und der weiteren relevanten Größen diskutiert. Dabei wird zunächst der Einfluss der Prozessparameter Temperatur und Verweildauer auf den Torrefizierungsgrad beschrieben und anschließend dessen Auswirkungen auf die verschiedenen Produkteigenschaften erläutert. Danach wird die Prozesswärme-Bereitstellung und die Energiebilanz des Gesamtprozesses diskutiert und darauf folgend das Wissen über die Reaktionsenthalpie dargelegt. Schließlich werden die bisherigen Ansätze zur Modellierung der Torrefizierung vorgestellt und abschließend die Erkenntnisse zusammengefasst sowie weiterer Forschungsbedarf aufgezeigt.

Hinsichtlich kommerziell verwendeter Torrefizierungstechnologien wird auf die Zusammenstellung von Koppejan et al. [83] verwiesen. Aufgrund der hohen Dynamik der Industrie in den letzten Jahren insbesondere auch in Nordamerika und Asien ist diese Darstellung jedoch wahrscheinlich nicht mehr vollständig.

3.3.1 Einfluss von Temperatur, Verweildauer und Ausgangsmaterial auf den Torrefizierungsgrad

Der Einfluss von Temperatur und Verweildauer auf eine bestimmte Biomasse ist besonders deutlich an den Ergebnissen systematischer TGA-Untersuchungen¹⁰ zu erkennen und wird auch von diversen Versuchen mit größeren Probenmengen bestätigt, wie u. a. aus den Review-Artikeln von Chew und Doshi [35], Ciolkosz und Wallace [36] und van der Stelt et al. [150] hervorgeht. Von van der Stelt [151] publizierte TGA-Ergebnisse für Buchenholz sind in Abb. 3.4 dargestellt. Aufgrund der geringen Probenmasse von 3 mg bis 10 mg kann davon ausgegangen werden, dass die Probertemperatur zu jeder Zeit näherungsweise der gemessenen Reaktortemperatur entspricht.

⁹Da nicht unwesentliche Forschungsanstrengungen von der Industrie bzw. in deren Auftrag durchgeführt wurden, existiert neben dem veröffentlichten Wissen auch ein wahrscheinlich erhebliches nichtöffentliches Wissen, welches hier nicht dargestellt werden kann.

¹⁰Thermogravimetrische Analyse: Dabei wird eine Probe von zumeist einigen Milligramm in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre einem definierten Temperaturverlauf ausgesetzt und dabei fortlaufend das Gewicht aufgezeichnet.

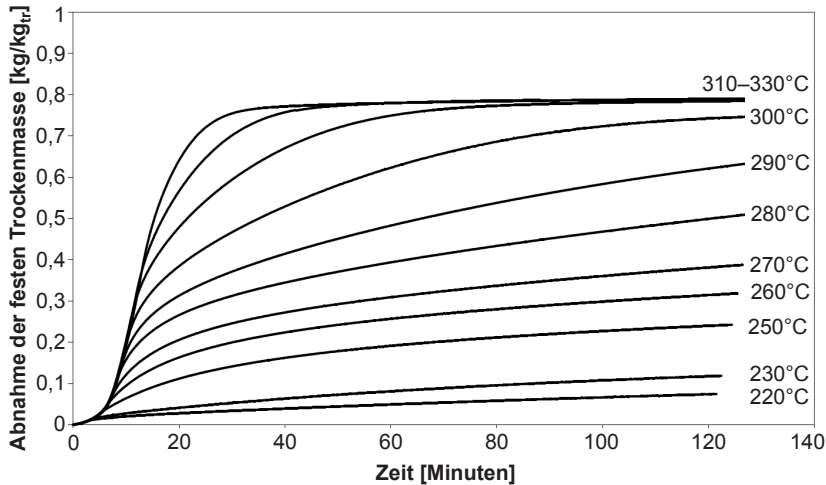


Abbildung 3.4: TGA-Ergebnisse für Buchenholz von van der Stelt [151]
 Atmosphäre: Stickstoff, Aufheizrate: 10 K/min ausgehend von 200 °C bis zur angegebenen Endtemperatur

Die deutlich erkennbare Dominanz des Temperatureinflusses gegenüber dem Verweildauereinfluss führt dazu, dass ähnliche Torrefizierungsgrade mit sehr unterschiedlichen Verweildauern erreicht werden können. Da eine höhere Verweildauer den Durchsatz eines kommerziellen Prozesses bei konstanter Baugröße reduziert, werden tendenziell kurze Verweildauern angestrebt. Aus diesem Grund liegen technisch relevante Prozessstemperaturen im oberen Bereich der in Kap. 3.1 genannten Spanne und reichen eher von ca. 260 °C bis 300 °C Materialtemperatur, teilweise auch etwas darüber. Demgegenüber sind lange Verweildauern oberhalb von 60 Minuten vermutlich nicht wirtschaftlich darzustellen.

Der Einfluss der Art bzw. Zusammensetzung der Biomasse resultiert im Wesentlichen aus verschiedenen Anteilen von Lignin, Cellulose und Hemicellulosen, die ein sehr unterschiedliches Zersetzungsverhalten aufweisen. Dieses wurde von verschiedenen Forschern insbesondere im Hinblick auf das Pyrolyseverhalten mittels TGA untersucht [15, 38, 76, 130, 160]. Dabei wurde zumeist ein großer Temperaturbereich bis über 350 °C mit

konstanter Aufheizrate im Bereich von 5 K/min bis 30 K/min durchfahren. Dadurch kann für die einzelnen Bestandteile festgestellt werden, in welchem Temperaturbereich sie sich in diesem Fall hauptsächlich zersetzen (Hemicellulosen: ca. 240–320 °C, Cellulose: ca. 320–380 °C, Lignin: ca. 250–600 °C). Das isotherme zeitabhängige Verhalten, welches für die Torrefizierung maßgeblich ist, kann mit derartigen Versuchen jedoch nicht bestimmt werden.

Aufschlussreicher hierfür sind hingegen ebenfalls von van der Stelt [151] publizierte Experimente mit Cellulose, Alkalilignin¹¹ und der für derartige Untersuchungen häufig verwendeten Hemicellulose Xylan [44]. Die Versuche wurden analog zu denen mit Buchenholz (vgl. Abb. 3.4) durchgeführt. Die Abnahme der festen Trockenmasse nach 15, 30 und 120 Minuten ist in Abb. 3.5 dargestellt.¹²

Deutlich erkennbar ist die geringe Massenabnahme von Lignin, welche zudem eine relativ schwache Abhängigkeit von der Verweildauer aufweist. Das bedeutet, dass die stattfindende (geringe) Zersetzung vergleichsweise schnell abläuft. Ebenfalls relativ schnell laufen die Zersetzungsreaktionen der Hemicellulose Xylan ab, die im untersuchten Temperaturbereich zudem eine erheblich höhere Massenabnahme als das Lignin aufweist. Cellulose reagiert bis ca. 250 °C nur sehr geringfügig, erreicht jedoch mit über 90 % bei 300 °C und 120 Minuten Verweildauer den höchsten Zersetzungsgrad aller untersuchten Stoffe. Gleichzeitig ist die Massenabnahme aber auch bei dieser Temperatur relativ langsam, wobei zu bedenken ist, dass in den angegebenen Zeiten auch die Aufheizzeit von 200 °C auf die jeweilige Endtemperatur mit 10 K/min enthalten ist.

Die aus der Massenabnahme der verschiedenen Holzbestandteile und den jeweiligen Anteilen in Buchenholz gemäß Kaltschmitt et al. [77] (vgl. Kap. 2.2, S. 7 f.) berechnete Massenabnahme stimmt grob mit den für Buche gemessenen Werten überein. Ursächlich für die leichten Abweichungen können Differenzen zwischen den für die Versuche isolierten und den tatsächlich im Holz enthaltenen Stoffen Lignin und Hemicellulo-

¹¹Lignin wird durch pH-Wert-Absenkung aus Schwarzlauge, einem Nebenprodukt bei der Papierherstellung, ausgefällt. Das so isolierte Lignin wird aufgrund seiner Alkalilöslichkeit als Alkalilignin bezeichnet und trägt die CAS-Nummer 8068-05-1.

¹²Der Reaktor wurde von 200 °C mit 10 K/min auf die Zieltemperatur aufgeheizt, die angegebenen Zeiten gelten ab Aufheizbeginn. Die fehlenden Werte für Buche bei 240 °C wurden linear interpoliert. Außerdem gibt van der Stelt [151] die Daten nur in Diagrammform an, sodass die Werte mit einer Ableseungenauigkeit von ca. $\pm 0,01 \text{ kg/kg}_{\text{tr}}$ behaftet sind.

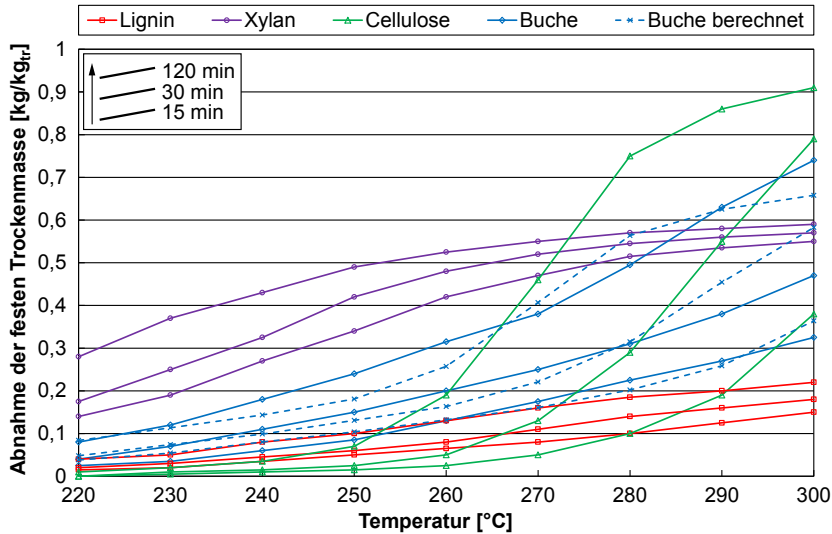


Abbildung 3.5: Massenabnahme von Lignin, Xylan, Cellulose und Buchenholz nach 15, 30 und 120 Minuten (ab Aufheizbeginn) aus van der Stelt [151]
Atmosphäre: Stickstoff, Aufheizrate: 10 K/min ausgehend von 200 °C bis zur eingezeichneten Endtemperatur

sen/Xylan sein, die ohnehin von Baum zu Baum leicht unterschiedlich sind. Zusätzlich können die Unterschiede aus Interaktionen resultieren, wenn beispielsweise die Flüchtigen eines Stoffs mit einem anderen reagieren.

Die verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeiten der Holzbestandteile können prinzipiell zu unterschiedlichen Produktzusammensetzungen und somit -eigenschaften bei gleichem Torrefizierungsgrad führen, je nachdem ob dieser durch eine hohe Temperatur und kurze Verweildauer oder eine geringere Temperatur und eine deutlich längere Verweildauer erreicht wurde.

Zur Charakterisierung des festen Produkts sind Versuche mit größeren Probenmengen als den für die TGA-Untersuchungen verwendeten erforderlich. Solche wurden insbesondere seit ungefähr dem Jahr 2000 von verschiedenen Forschern und Unternehmen durchgeführt. Besonders

umfangreiche Berichte stammen vom Energy Research Center of the Netherlands (ECN) [17, 18, 19, 20, 154], obgleich diese nicht extern begutachtet und streckenweise deutlich redundant sind. Weiterhin zur Standardliteratur zählen die Dissertationen von Prins [116] und van der Stelt [151] sowie die vielzitierten Veröffentlichungen von Arias et al. [7], Bridgeman et al. [28], Phanphanich und Mani [109] und Uslu et al. [148]. Inzwischen wurden noch zahlreiche weitere experimentelle Untersuchungen zur Torrefizierung verschiedenster Holzarten und anderer Biomassen publiziert, welche hier jedoch nicht alle diskutiert werden können.

Der Einfluss der in Kap. 3.2 genannten Eingangs- bzw. Prozessparameter Partikelgröße, Wassergehalt, Aufheizrate, Gaszusammensetzung und Prozessdruck auf den Torrefizierungsgrad und die im Folgenden diskutierten Produkteigenschaften ist anhand der vorliegenden Literatur nicht zu ermitteln, da diese keine ausreichenden Angaben zu diesen Größen bzw. deren Einfluss enthält.

3.3.2 Veränderung der Elementarzusammensetzung durch Torrefizierung

Der Einfluss der Torrefizierung auf die Elementarzusammensetzung ist in Abb. 3.6 in einem van-Krevelen-Diagramm dargestellt. Da für Buchenholz vergleichsweise wenige Daten vorliegen und laut Prins [116] das Zersetzungsverhalten¹³ von Buche und Weide ähnlich ist, wurden auch Weidenholz-Daten von Bridgeman et al. [29] aufgenommen und zum Vergleich aktuelle Daten eines Kiefernholzes („spruce pine“) von Grigante und Antolini [67] hinzugefügt. Ebenfalls zum Vergleich sind zusätzlich Daten für Cellulose, Lignin, Holzkohle, Braunkohlen¹⁴ und Steinkohlen¹⁵ eingezeichnet.

Auffallend ist die große Streuung für rohes Holz, zumal – bis auf die Daten von Bridgeman, Grigante und die markierten von Verhoeff – ausschließlich Werte für Buchenholz eingezeichnet sind. Zudem sind die Torrefizierungsgrade bei vielen Versuchen vergleichsweise gering, bei Ohliger et al. [98] beträgt die Abnahme der festen Trockenmasse rund 24 %

¹³Prins schreibt „reactivity“ und bezeichnet damit die Zersetzungsgeschwindigkeit bei TGA-Untersuchungen.

¹⁴gemäß [77] sowie eigene Daten von Rheinischer und Lausitzer Braunkohle

¹⁵gemäß [77] sowie eigene Daten von polnischer (Budryk) und südafrikanischer (Kleinkopje) Steinkohle

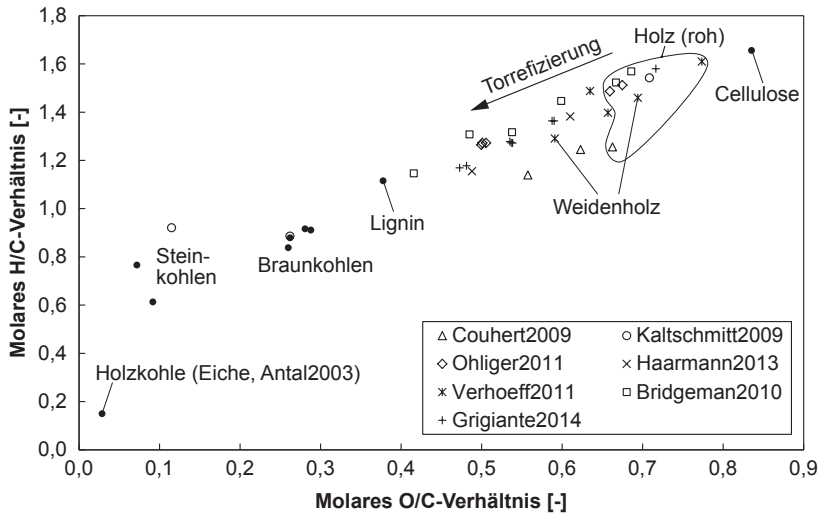


Abbildung 3.6: Van-Krevelen-Diagramm für (torrefiziertes) Weiden- (Bridgeman), Kiefern- (Grigiane) und Buchenholz sowie Vergleichsstoffe

und bei Bridgeman et al. [29] maximal 33,1 %. Bei einer Torrefizierung mit 30 % Massenabnahme wird im van-Krevelen-Diagramm in etwa die „halbe Wegstrecke“ vom rohen Holz in Richtung Braunkohlen zurückgelegt.

Aus den wenigen verfügbaren Daten für Buchen- und Weidenholz lassen sich keine Rückschlüsse darauf ziehen, ob die Art der Torrefizierung (hohe Temperatur und kurze Verweildauer oder niedrige Temperatur und lange Verweildauer) bei gleichem Torrefizierungsgrad einen Einfluss auf die Elementarzusammensetzung hat. Dafür muss auf Werte für Kiefernholz [67] zurückgegriffen werden, welches für identische Torrefizierungsgrade etwas höhere Temperaturen als Buchenholz benötigt [151]. Grigiane und Antolini [67] haben in einem diskontinuierlich arbeitenden Laborreaktor identische Abnahmen der festen Trockenmasse (also Torrefizierungsgrade) mit unterschiedlichen Temperatur/Verweildauer-Kombinationen erreicht. Die Massenabnahmen betragen rund 10, 20 und 30 %, wobei die von rund 20 % mit den Temperaturen/Verweildauern

280/76, 295/30 und 310/17 [°C/min] erzielt wurden. Die geringe Datenbasis erlaubt zwar keine gesicherte Aussage, dennoch deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der Torrefizierungsgrad unabhängig von der zugehörigen Temperatur/Verweildauer-Kombination zumindest für Nadelhölzer die Elementarzusammensetzung bestimmt. Diese Vermutung wird von Untersuchungen durch Lv et al. [90] an Cellulose gestützt: Dabei wurde die chemische Struktur mittels FT-IR-Spektrometrie vor und nach der Torrefizierung charakterisiert, wobei ebenfalls identische Massenabnahmen durch unterschiedliche Temperatur/Verweildauer-Kombinationen erreicht wurden.

3.3.3 Flüchtigenzusammensetzung

Die Elementarzusammensetzung der Flüchtigen lässt sich aus der Massenbilanz und den Elementarzusammensetzungen der Feststoffe berechnen, vgl. auch Kap. 6.1.3. Wesentlich aufwendiger ist die Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung, welche im Rahmen dieser Arbeit auch nicht untersucht wird. Die Flüchtigen bestehen zu über 90 Massenprozent aus H₂O, CO₂, CO und Essigsäure. Darüber hinaus enthalten sie Methan, Methanol, Phenole und diverse weitere organische Verbindungen. Die umfangreichsten Messdaten von Flüchtigenzusammensetzungen haben Bergman et al. [19], Prins [116], van der Stelt [151] und Verhoeff et al. [154] veröffentlicht.

3.3.4 Erzielbare Heizwerte und Energieausbeuten

Der Einfluss der Torrefizierung auf den Heizwert ist in Abb. 3.7 dargestellt, indem der Heizwert (wasserfreie Bezugsbasis) torrefizierten Holzes über der Abnahme der festen Trockenmasse aufgetragen ist. Aufgrund der geringen Anzahl verfügbarer Datensätze für Buchenholz sind erneut Daten für Weide (Bridgeman et al. [29] und teilweise Verhoeff et al. [154]) sowie für *Eucalyptus grandis* (Almeida et al. [3]) und für ein Kiefernholz (Grigianti und Antolini [67]) dargestellt.

Tendenziell steigt der Heizwert mit der Abnahme der festen Trockenmasse, der genaue Zusammenhang ist aufgrund der starken Streubreite – auch für die Heizwerte des trockenen Holzes – kaum zu ermitteln. Lediglich Almeida et al. [3] geben einen näherungsweise linearen Zusammenhang an, weshalb ein Teil ihrer Werte (eine von drei Eukalyptus-Arten)

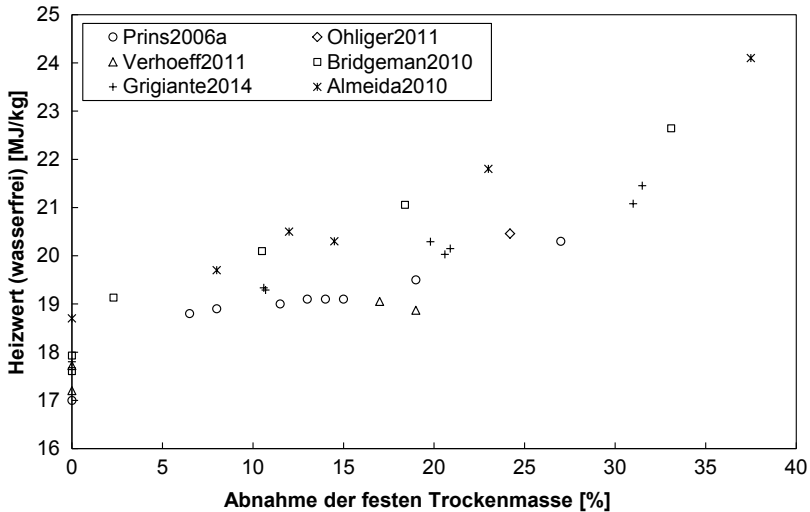


Abbildung 3.7: Heizwert in Abhängigkeit der Abnahme der festen Trockenmasse für Buche (Prins, Ohliger, teilweise Verhoeff), Weide (Bridgeman, teilweise Verhoeff), Eukalyptus (Almeida) und ein Kiefernholz (Grigiane)

hier aufgenommen wurde. Die Daten von Grigiane und Antolini [67] deuten darauf hin, dass auch der Heizwert – zumindest bei Kiefernholz – im Wesentlichen vom Torrefizierungsgrad und nicht von den verwendeten Parametern Temperatur und Verweildauer bestimmt wird.

Die aus den Heizwertangaben berechneten Energieausbeuten sind in Abb. 3.8 analog zu den Heizwerten über dem Torrefizierungsgrad aufgetragen. Bemerkenswert sind die von Prins et al. [115] (berechnet) und Bridgeman et al. [29] für geringe Torrefizierungsgrade gemessenen Energieausbeuten über 100 %. Diese sind prinzipiell denkbar, wenn die ablaufenden Reaktionen endotherm und gleichzeitig die Heizwerte der freigesetzten Flüchtigen sehr gering sind. Möglicherweise sind jedoch auch aus Messfehlern resultierende zu niedrige Heizwerte der trockenen Rohbiomasse für die hohen Werte verantwortlich. Bei Prins et al. [115] existiert zudem eine erhebliche Differenz zwischen den aus den Heizwerten

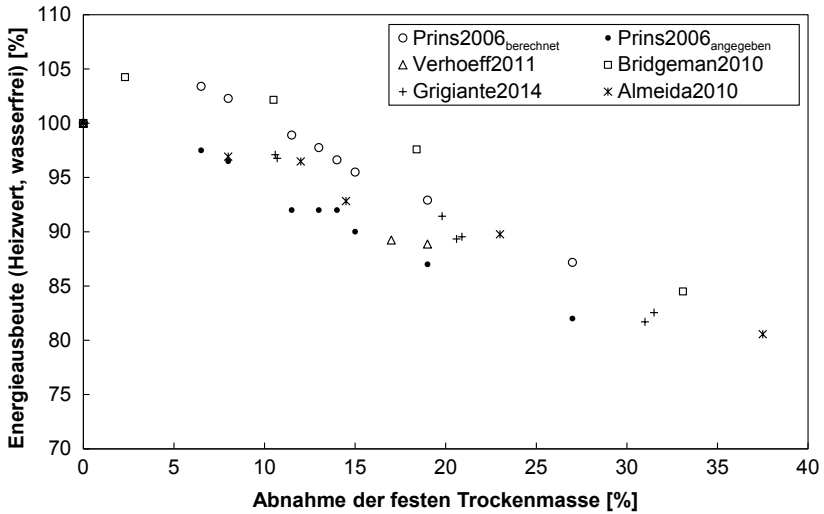


Abbildung 3.8: Energieausbeute in Abhängigkeit der Abnahme der festen Trockenmasse für Buche (Prins, teilweise Verhoeff), Weide (Bridgeman, teilweise Verhoeff), Eukalyptus (Almeida) und ein Kiefernholz (Grigiane)

berechneten und den in der Veröffentlichung direkt angegebenen Energieausbeuten. Letztere sind alle kleiner als 100 %. Bridgeman et al. [29] haben hingegen nur für einige Proben Brennwerte gemessen, aber für alle Proben aus der Elementarzusammensetzung berechnete Brennwerte angegeben. Diese wurden hier verwendet, bergen jedoch ein Fehlerpotenzial von mehreren Prozentpunkten, wodurch die sehr hohen Energieausbeuten bei geringen Torrefizierungsgraden ebenfalls relativiert werden. Die Daten von Almeida et al. [3], Grigiane und Antolini [67] sowie die von Prins et al. [115] angegebenen deuten darauf hin, dass bei 30 % Abnahme der festen Trockenmasse eher rund 80 % bis 85 % als die in Kap. 3.1 genannten 90 % Energieausbeute realistisch zu erreichen sind. Dieser hohe Wert ist jedoch bei Verwendung feuchter Biomasse und Bezug auf diesen feuchten Zustand zu erreichen, da die mit der Torrefizierung einhergehende Trocknung den absoluten Heizwert ($H_u \cdot m$) zunächst auf über

100 % des Rohzustands erhöht, bevor er durch die Flüchtigtfreisetzung von diesem erhöhten Niveau reduziert wird. Hierdurch sind auch die hohen Prozesswirkungsgrade (Gl. 6.8, S. 157) bei den Ergebnissen der Prozessberechnungen in Kap. 6.3 (S. 159 ff.) zu erklären, da dort die in den Flüchtigen enthaltene Energie zur Trocknung verwendet wird.

3.3.5 Mahlbarkeit und Zerkleinerungseigenschaften

Die Mahlbarkeit von torrefiziertem Buchenholz wurde von Bergman et al. [18], Verhoeff et al. [154] und Repellin et al. [119] untersucht. Vergleichbar damit sind die Experimente von Bridgeman et al. [29] mit Weidenholz, welches neben Buche auch am ECN [18, 154] verwendet wurde. Jede Gruppe hat dabei jedoch eigene Methoden angewendet, sodass nur eine qualitative Vergleichbarkeit gegeben ist. Bergman et al. [18] sowie Verhoeff et al. [154] haben Holzhackschnitzel bzw. -späne mit einer Schneidmühle mit unterschiedlich groben Auslass-Sieben (0,25 mm bis 1 mm) zerkleinert und dabei die benötigte elektrische Energie gemessen. Allein eine vollständige Trocknung verringert den Energiebedarf gegenüber dem Rohmaterial mit 10 % bis 13 % Wassergehalt ungefähr um den Faktor 2. Durch die Torrefizierung wird der Energiebedarf um einen weiteren Faktor von 2,5 bis 4 reduziert. Gleichzeitig steigt der mögliche Durchsatz durch die Mühle um den Faktor 3 bis 7 und die durchschnittliche Partikelgröße sinkt mit zunehmendem Torrefizierungsgrad [18].

Diese Ergebnisse werden durch Daten von Repellin et al. [119] gestützt, welche die Mahleigenschaften von torrefiziertem Buchen- und Fichtenholz untersucht haben, indem sie Holzhackschnitzel mit einer Schneidmühle mit 8 mm-Sieb vorzerkleinert und die daraus gesiebte 2 mm bis 4 mm Fraktion anschließend in einer Zentrifugalmühle mit 0,5 mm-Sieb zerkleinert haben. Dabei wurde der Energiebedarf und zusätzlich die resultierende Partikelgrößenverteilung ermittelt. Die benötigte Mahlenergie sinkt durch Torrefizierung mit 10 % Abnahme der festen Trockenmasse etwa um den Faktor 2,5 bis 3 gegenüber trockenem Holz und bis 28 % Abnahme der festen Trockenmasse um einen weiteren Faktor von etwa 2. Dabei zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen Buchen- und Fichtenholz. Die resultierenden Partikelgrößenverteilungen sind ebenfalls umso feiner, je höher der Torrefizierungsgrad ist.

Bridgeman et al. [29] haben für torrefiziertes Weidenholz die Mahlbarkeit nach dem für Steinkohlen üblichen Hardgrove Grindability Index

(HGI) [1, 48] ermittelt. Für eine Abnahme der festen Trockenmasse um 18 % wurde ein HGI-Wert von 24 und für 33 % von 51 ermittelt. Diese Werte entsprechen bei Kohlen einer sehr schwierigen bzw. einer schwierigen bis mäßigen Mahlbarkeit. Der HGI für rohes Holz beträgt 0; dieser Wert entspricht praktisch überhaupt keiner Zerkleinerung in der Prüfmühle. Aufgrund der deutlich geringeren Dichte von torrefiziertem Holz gegenüber Steinkohle sind diese Werte jedoch nicht ohne Weiteres zu vergleichen, da die HGI-Mühle mit torrefiziertem Holz stärker gefüllt ist, woraus eine schwächere Zerkleinerung resultieren kann.

Untersuchungen an anderen Materialien als Buchen- und Weidenholz bestätigen den Trend deutlich verbesserter Mahleigenschaften durch die Torrefizierung. So haben Phanphanich und Mani [109] ähnlich wie Bergman et al. [18] den Energiebedarf beim Zerkleinern von Kiefernholz-Hackschnitzeln mit einer Schneidmühle und 1,5 mm-Sieb untersucht. Durch die Torrefizierung lässt sich der Energiebedarf je nach Torrefizierungsgrad um den Faktor 2,5 bis knapp 10 reduzieren. Ebenso nimmt die mittlere Partikelgröße mit zunehmendem Torrefizierungsgrad ab. Kokko et al. [82] haben ähnlich wie Repellin et al. [119] den Energiebedarf zur Feinzerkleinerung von Kiefernholz untersucht und dabei eine Reduzierung des Energiebedarfs um den Faktor 2,5 (10 % Massenabnahme) bis 5 (33 % Massenabnahme) gemessen. Ebenfalls die Zerkleinerungseigenschaften von torrefiziertem Kiefernholz haben Essendelft et al. [58] mit einem eigens entwickelten Verfahren untersucht, welches die einfachere Aufmahlung mit steigendem Torrefizierungsgrad bestätigt. Darüber hinaus haben Shang et al. [132] HGI-Werte für torrefiziertes Stroh gemessen und ab etwa 25 % Abnahme der festen Trockenmasse eine deutliche Verbesserung der Mahlbarkeit festgestellt.

Ausschließlich die aus einer Mahlung resultierenden Größenfraktionen haben Arias et al. [7] für Eukalyptus, Chen et al. [33] für Lauan¹⁶, Deng et al. [40] für Reisstroh und Rapsstängel und Wang et al. [158] für Baumwollstängel und Weizenstroh bestimmt. Alle diese Arbeiten bestätigen einen steigenden Anteil feiner Fraktionen mit zunehmendem Torrefizierungsgrad.

¹⁶Lauan (*Shorea polysperma*) ist eine philippinische Holzart.

3.3.6 Hydrophobie bzw. Wasseraufnahmeverhalten

Bezüglich der oft als Vorteil genannten Hydrophobie torrefizierter Biomasse liegen einige Untersuchungen vor, jedoch wird in keiner Buchenholz verwendet¹⁷. Die publizierten Versuche wurden nicht nach genormten Verfahren durchgeführt, können aber prinzipiell in zwei Gruppen unterteilt werden [35]: Bei der ersten Gruppe wird die Gleichgewichtsfeuchte (zum Teil auch der Verlauf bis zum Gleichgewicht) in feuchter Luft gemessen und mit jener der unbehandelten Biomasse verglichen. Die zweite Gruppe basiert auf der Wasser- bzw. Feuchtigkeitsaufnahme beim Eintauchen in flüssiges Wasser, wobei nicht zwingend der Gleichgewichtszustand abgewartet wird. Dieses Vorgehen hat jedoch den Nachteil, dass auf der Oberfläche anhaftendes Wasser die Messungen je nach Partikelgröße signifikant verfälscht. Daher konzentriert sich die Mehrzahl der Untersuchungen auf die Feuchtigkeitsaufnahme aus feuchter Luft. Dabei ist zusätzlich zwischen Versuchen mit Pellets und solchen mit nicht weiterverarbeiteter Biomasse zu unterscheiden.

Acharjee et al. [2] haben mit Holz der Weihrauch-Kiefer Gleichgewichts-Holzfeuchten¹⁸ bei 30 °C und relativen Luftfeuchtigkeiten im Bereich von $\varphi = 11\%$ bis 85 % gemessen. Durch Torrefizierung bei 300 °C (Dauer und Torrefizierungsgrad werden nicht genannt) sinkt die Gleichgewichtsfeuchte weitgehend unabhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit gegenüber unbehandeltem Holz um etwa 30 % bis 50 %. Ähnliche Ergebnisse hat eine Gruppe um Anders Nordin an der Umeå University [24] anhand von Weidenholz ermittelt. Das Holz wurde eine Woche lang feuchter Luft bei 11 °C und $\varphi = 80\%$ ausgesetzt. Die so ermittelte Gleichgewichtsfeuchte beträgt für unbehandeltes Weidenholz 14,6 % und sinkt durch Torrefizierung um rund die Hälfte auf 8 % (geringer Torrefizierungsgrad) bis 7 % (hoher Torrefizierungsgrad). Ebenfalls vergleichbar sind die Ergebnisse von Mišljenović et al. [92], die Birken- und Fichtenholz torrefiziert und bei 22 °C und $\varphi = 60\%$ bis zum Gleichgewichtszustand gelagert haben. Die Gleichgewichtsfeuchte wird durch Torrefizierung weitgehend unabhängig von der Holzart von ca. 10 % auf rund 8 % (sehr schwache Torrefizierung mit gut 3 % Abnahme der festen Trockenmasse) bzw. auf rund 5 % (17 %

¹⁷Von dieser Aussage ausgenommen ist Holz, welches zur Steigerung der Witterungsbeständigkeit sehr schwach „torrefiziert“ wurde.

¹⁸Die Holzfeuchte bezeichnet die Wassermasse bezogen auf die Trockenmasse des Holzes, während der Wassergehalt die Wassermasse bezogen auf die gesamte Holzmasse bezeichnet.

bis 25 % Massenabnahme) reduziert. Ähnliche Ergebnisse haben Li et al. [86] für Sägespäne aus Fichte und Tanne bei 30 °C und $\varphi = 90\%$ ermittelt. Durch die Torrefizierung mit 18 % bis 37 % Massenabnahme sinkt die Gleichgewichtsfeuchte von 20,5 % auf 13,7 % bis 12,5 %. Eine etwas ausgeprägtere Verringerung der Gleichgewichtsfeuchte um 55 % bis 60 % haben Stelte et al. [138] für relativ stark torrefiziertes Fichtenholz (Massenabnahme 25 % bis 34 %) bei 27 °C und $\varphi = 65\text{--}90\%$ gemessen. Ebenfalls eine Reduzierung der Feuchtigkeitsaufnahme um etwa die Hälfte haben Almeida et al. [4] für Massenabnahmen von rund 30 % an drei verschiedenen Eukalyptushölzern bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten ermittelt.

Die Feuchtigkeitsaufnahme von Pellets aus torrefiziertem Material haben Sokhansanj [135] und Koppejan et al. [83]¹⁹ bei 30 °C und $\varphi = 90\%$ gemessen. Die Holzsorte ist nicht angegeben und der Torrefizierungsgrad kann nur sehr grob aus den angegebenen Torrefizierungstemperaturen geschätzt werden. Ausgehend von 0 % Feuchtigkeit wird nach rund zehn Stunden die Gleichgewichtsfeuchte erreicht. Diese beträgt bei nicht-torrefiziertem Holz rund 20 % [83] bzw. etwa 17 % [135]. Koppejan et al. [83] haben für Pellets aus bei 270 °C bzw. 300 °C torrefiziertem Holz eine um etwa die Hälfte geringere Gleichgewichtsfeuchte von 10 % ermittelt. Bei Sokhansanj [135] ist die Reduktion der Hydrophilie weniger ausgeprägt, hier sinkt die Gleichgewichtsfeuchte für eine Torrefizierung bei 250 °C je nach Partikelgröße nur geringfügig auf 14 % bis 16 % und bei 300 °C auf etwa 11 % bis 13 %. Li et al. [85]²⁰ haben ebenfalls die Gleichgewichtsfeuchte von Holzpellets aus torrefizierten Sägespänen bei 30 °C und $\varphi = 90\%$ gemessen und nahezu identische Ergebnisse wie für die nicht pelletierten Späne (vgl. vorherigen Absatz) erhalten. Eine Reduzierung der Gleichgewichtsfeuchte durch Torrefizierung um rund 40 % bis 60 % hat auch Peng [103] mit umfangreichen Feuchtigkeitsaufnahmeversuchen ebenfalls bei 30 °C und $\varphi = 90\%$ an Nadelholzpellets ermittelt. Bei Untersuchungen an Pellets ist jedoch zu bedenken, dass Abweichungen durch Unterschiede im Pelletierungsprozess hervorgerufen werden können, wie nicht näher beschriebene Untersuchungen von Verhoeff et al. [154] zur Hydrophobie von Weidenholzpellets zeigen.

¹⁹Sokhansanj ist Mitautor, die publizierten Daten wurden wahrscheinlich mit demselben Aufbau wie die in [135] ermittelt.

²⁰Auch hier ist Sokhansanj Mitautor, möglicherweise stammen die Daten von demselben Versuchsaufbau wie die zuvor genannten.

Felfi et al. [59] haben anhand von torrefizierten Holzbriketts sowohl die Gleichgewichtsfeuchte in feuchter Luft als auch die Feuchtigkeitsaufnahme aus flüssigem Wasser untersucht. Die Ergebnisse hinsichtlich der Gleichgewichtsfeuchte widersprechen den oben genannten dahingehend, dass ein höherer Torrefizierungsgrad eine höhere Gleichgewichtsfeuchte zur Folge hat als ein niedriger, wobei alle unter der des rohen Briketts liegen. Da die Randbedingungen und die Untersuchungsprozedur nicht beschrieben sind, können diese Ergebnisse jedoch nicht weiter interpretiert werden.

Beim Eintauchen in Wasser haben Felfi et al. [59] beobachtet, dass unbehandelte Briketts innerhalb eines zehnminütigen Tests mit über 20 % Holzfeuchte zerfallen. Durch Torrefizierung wird hingegen relativ unabhängig vom Torrefizierungsgrad die Wasseraufnahme innerhalb von 70 min auf unter 10 % Holzfeuchte begrenzt und ein Zerfallen der Briketts verhindert. Bei hohem Torrefizierungsgrad (ungefähr 40 % Massenabnahme) beträgt die Holzfeuchte auch nach 17 Tagen in Wasser nur 28 % und die Briketts zerfallen nicht. Pimchuai et al. [111] haben verschiedene Biomassen, darunter nicht näher spezifizierte Sägespäne, torrefiziert und die Holzfeuchte nach zweistündigem Eintauchen in Wasser gemessen. Während die nicht-torrefizierten Sägespäne eine Holzfeuchte von 150 % aufwiesen, betrug die Holzfeuchte bei den torrefizierten je nach Torrefizierungsgrad lediglich 2 % bis 8 %. Diese Werte scheinen jedoch vor dem Hintergrund der Ergebnisse von Tapasvi et al. [142] unrealistisch, die ebenfalls die Feuchtigkeit nach zweistündigem Eintauchen in Wasser mit würfelförmigen Proben (10 mm und 40 mm Kantenlänge) aus norwegischer Birke und Fichte durchgeführt haben. Für Massenabnahmen von 20 % bis 30 % erreicht die Holzfeuchte der kleineren Würfel rund 23 % (Birke) bzw. 13 % (Fichte) gegenüber 60 % bzw. 47 % bei den unbehandelten Würfeln.

Ursächlich für das beschriebene hydrophobe bzw. weniger hydrophile Verhalten sind gemäß Verhoeff et al. [154] verschiedene Modifikationen durch die Torrefizierung: Zum einen werden die Hemicellulosen größtenteils zersetzt, welche für einen Großteil der Feuchtigkeitsaufnahmefähigkeit von Holz verantwortlich sind. Zudem werden Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen aus den Polymeren der Zellwände entfernt und an deren Stelle entstehen Furanderivate mit aliphatischen Seitenketten, hydrophile Gruppen werden also durch hydrophobe ersetzt.

3.3.7 Energiebilanz eines Torrefizierungsprozesses

Bisher liegen nur wenige Veröffentlichungen vor, die Angaben über die Energiebilanz eines Torrefizierungsprozesses enthalten. Keine dieser Untersuchungen verwendet als Eingangsmaterial Buchenholz.

Bergman et al. [19] haben mittels der Prozesssimulationssoftware ASPEN Berechnungen auf Basis ihrer experimentellen Ergebnisse für nicht näher spezifizierte Holzspäne („woodcuttings“) durchgeführt, die verkürzt auch noch einmal von Uslu et al. [148] veröffentlicht wurden. Sie führen den Begriff des autothermen Betriebs ein, bei dem der (thermische) Energiebedarf des Prozesses allein durch die Verbrennung der bei der Torrefizierung freigesetzten Flüchtigen gedeckt wird. Ist diese Wärme nicht ausreichend, soll ein Teil der Rohbiomasse zusätzlich verbrannt werden. Ohne diesen zu definieren, wird ein thermischer Wirkungsgrad von typischerweise 95 % bis 96 % angegeben. Gleichzeitig wird darauf hingewiesen, dass der Prozesswirkungsgrad (Gl. 3.4) sinkt, wenn der Prozess „oberhalb“²¹ des autothermen Punktes betrieben wird. „Unterhalb“ dieses Punktes sei der Wirkungsgrad ungefähr konstant. Die generell hohe Effizienz resultiere daraus, dass der dominierende Energieaufwand für die Trocknung direkt zu einem entsprechend höheren Produktheizwert führe.

$$\eta = \frac{m_{\text{torr}} H_{u,\text{torr}}}{m_{\text{roh}} H_{u,\text{roh}} + \text{Hilfsenergie}} \quad (3.4)$$

Insgesamt geben Bergman et al. [19] eine gute Erläuterung der grundsätzlichen Zusammenhänge und zeigen zwei einfache Prozessfließbilder mit Energieströmen für unterschiedliche Torrefizierungsparameter. Abgesehen von relativ umfangreichen Daten zu adiabaten Verbrennungstemperaturen der Flüchtigen beschreiben sie jedoch bei weitem nicht alle Berechnungsergebnisse und auch nicht alle Eingangsparameter im Detail.

Batidzirai et al. [13] haben Prozessberechnungen für Eukalyptus und Stroh mit Excel durchgeführt. Obgleich sie ausführlich die verwendeten Gleichungen für Massen- und Energiebilanzen angeben, werden einige verwendete Prozessparameter verschwiegen, da diese von einer kommerziellen Anlage stammen und deshalb vertraulich sind. Für nur einen Satz Torrefizierungsparameter pro Biomasse sind Massen- und Energieströme in

²¹Gemeint ist ein Fall, bei dem durch Verbrennung der Flüchtigen mehr Wärme zur Verfügung steht, als für den Prozess benötigt wird.

Form eines Fließbilds angegeben. Darüber hinaus werden für diesen Torrefizierungsgrad jeweils zwei Kurven für den thermischen Wirkungsgrad als Funktion des Wassergehalts präsentiert: eine für den theoretischen Wert und eine als Ergebnis ihres speziellen Modells. Im Bereich 20 % bis 60 % Wassergehalt sinkt der Wirkungsgrad mit zunehmendem Wassergehalt von 98 % auf 94 % (theoretisch) bzw. von 96 % auf 86 % (Modell).

Shah et al. [131] haben ein Modell für Prozessberechnungen erstellt, das die Produkteigenschaften auf Basis parallel veröffentlichter experimenteller Daten [91] für Maisstroh als Funktion von Torrefizierungstemperatur und Wassergehalt der Biomasse berechnet. Dies führt zu Ergebnis-Diagrammen, welche teilweise schwierig zu interpretieren sind. Deutlich wird jedoch, dass bei einem höheren Torrefizierungsgrad (bei Shah et al. [131] einer höheren Prozesstemperatur) Biomasse mit einem höheren Wassergehalt ohne zusätzliche Brennstoff- bzw. Wärmezufuhr torrefiziert werden kann. Die Ergebnisse zum Prozesswirkungsgrad sind jedoch wenig aussagekräftig, da sie aus dem Energiegehalt²² auf trockener Bezugsbasis berechnet werden, sodass der Energieeinsatz bei Biomassen mit hohem Wassergehalt überschätzt wird.

Koppejan et al. [83] geben für (nicht näher spezifiziertes) sauberes Holz und einen Trocknerenergiebedarf von 2,9 MJ/kg_W ein Diagramm an, in dem der thermische Wirkungsgrad eines integrierten²³ Torrefizierungsprozesses für unterschiedliche Abnahmen der festen Trockenmasse über dem Wassergehalt des Holzes aufgetragen ist. Dieses ist zur Ermittlung von Anhaltswerten für die Grenzen eines autothermen Betriebs hilfreich. Die Aussagekraft ist jedoch begrenzt, da kaum Informationen über die zugrunde liegenden Annahmen angegeben sind.

Weitere Berechnungen von Energie- und Massenbilanzen finden sich bei Syu und Chiueh [141], Post van der Burg [113] und Dudgeon [53]. Diese sind jedoch wenig aussagekräftig, da entweder die Eingangsparameter fragwürdig gewählt wurden [141], wenige Angaben über die zugrunde liegenden Berechnungen vorliegen und die Ergebnisse nur als Funktion der Torrefizierungstemperatur angegeben sind [53] oder lediglich ein vereinfachtes Fließbild mit Massen- und Energieströmen für einen Torrefizierungsgrad ohne Angaben zu den Eingangsparametern [113] dargestellt ist.

²²Ob Heiz- oder Brennwert gemeint ist, wird nicht angegeben.

²³Integriert („integrated“) bedeutet, dass die Verbrennungswärme der Flüchtigen zur Beheizung von Trockner und Reaktor verwendet wird.

Zusammenfassend sind die Haupteinflussparameter Wassergehalt und Torrefizierungsgrad für den Energiebedarf bzw. die verfügbare Energie identifiziert, quantitative Zusammenhänge wurden – insbesondere für Buche oder ein anderes Laubholz – bisher jedoch nicht veröffentlicht.

3.3.8 Reaktionsenthalpie

Die Kenntnis der Reaktionsenthalpie der Torrefizierung ist insbesondere für eine kontrollierte Prozessführung sowie die numerische Modellierung (vgl. auch Kap. 3.3.9) von Bedeutung, da sie die Materialtemperatur und damit auch die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktionen beeinflusst. Prinzipiell ist sie auch für die Energiebilanzierung des Gesamtprozesses relevant, aufgrund ihres im Vergleich zu den auftretenden Heizwerten geringen Betrags wird sie jedoch in allen in Kap. 3.3.7 zitierten Arbeiten vernachlässigt.

Seit mehr als 100 Jahren ist bekannt, dass bei der Holzverkohlung ab etwa 280 °C signifikante exotherme Reaktionen auftreten können [79, Kap. 3]. Seitdem wurden zahlreiche Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei der Pyrolyse durchgeführt, wie Review-Artikel zur Holzverkohlung bzw. Pyrolyse von Beall und Eickner [15] sowie Antal und Grønli [5] bzw. zur Pyrolysemodellierung von Di Blasi [44] zeigen. Dennoch existiert bis heute kein Konsens darüber, ob die Pyrolyse von Holz insgesamt exo- oder endotherm verläuft [5, 117]. Dies resultiert zum einen aus dem Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter wie der Partikelgröße, dem Prozessdruck und der Aufheizrate. Diese Parameter beeinflussen neben der Feststoffausbeute²⁴ auch die Reaktionsenthalpie, wobei eine höhere Ausbeute mit einer stärker exothermen Reaktion einhergeht [44, 66, 117]. Zum anderen weisen unterschiedliche Holzarten ein unterschiedliches Zersetzungsverhalten (inkl. der dabei auftretenden Reaktionsenthalpie) auf. Gleiches gilt für die verschiedenen Holzkomponenten (Lignine, Hemicellulosen, Cellulose) und sogar für identische Holzkomponenten, die auf unterschiedliche Art und Weise extrahiert wurden [14, 145]. Weiterhin beeinflussen mineralische Bestandteile die Pyrolyse katalytisch, sodass aus unterschiedlichen Standorten resultierende verschiedene Aschegehalte und -bestandteile zu abweichenden Ergebnissen bei der gleichen Holzsorte führen können [5].

²⁴Verhältnis aus Kohlemasse zu eingesetzter Holzmasse

Aufgrund der uneinheitlichen Ergebnisse von Pyrolyseuntersuchungen und des größeren dabei untersuchten Temperatur- bzw. Zersetzungsbereichs können nur wenige Schlüsse bezüglich der Reaktionsenthalpie der Torrefizierung daraus gezogen werden. Mit hinreichend geringer Aufheizrate ($\leq 10 \text{ K/min}$ ²⁵) durchgeführte DTA²⁶- und DSC²⁷-Messungen liefern jedoch Hinweise auf das bei der Torrefizierung zu erwartende Verhalten. So wurde bereits erläutert, dass bei der Torrefizierung hauptsächlich die Hemicellulosen zersetzt werden. Yang et al. [161] haben DSC-Messungen an Alkalilignin, Cellulose und aus Birkenholz extrahiertem Xylan als Vertreter für Hemicellulose²⁸ mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Messungen zeigen ein deutlich exothermes Verhalten von Xylan ab etwa 250°C , während Cellulose um 350°C deutlich endotherm reagiert. Lignin zersetzt sich ebenfalls exotherm, jedoch vor allem jenseits von 300°C bis 350°C . Tsujiyama und Miyamori [145] haben anhand ähnlicher Messungen vergleichbare Ergebnisse für Xylan und Lignin ermittelt, jedoch auch für Cellulose exothermes Verhalten gemessen.

DSC-Untersuchungen an Buchenholz von Rath et al. [117] sowie von Gómez Díaz [65] und Gómez et al. [66] zeigen tatsächlich ein exothermes Verhalten ab etwa 260°C bis 270°C , jedoch nur für Versuche, bei denen die verwendeten Tiegel mit Deckeln abgedeckt waren. Erklärt wird der Einfluss des Deckels mit Sekundärreaktionen zwischen den freigesetzten Flüchtigen und dem Feststoff. Ab etwa 330°C bis 350°C – also im Bereich starker Cellulosezersetzung – wird die Reaktion wieder deutlich endotherm, so wie dies auch von Yang et al. [161] gemessen wurde. Sowohl Gómez et al. [66] als auch Rath et al. [117] geben jedoch kei-

²⁵Williams und Besler [160] haben den Einfluss der Aufheizrate auf die Pyrolyse mittels Thermogravimetrie deutlich herausgearbeitet.

²⁶Differential Thermal Analysis = Differenz-Thermoanalyse: Die Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe (meist einige Milligramm) und einer inerten Referenzprobe wird während einer Temperaturänderung der Umgebung und damit auch der Proben gemessen. Finden exo- oder endotherme Reaktionen statt, spiegelt sich dies in der gemessenen Temperaturdifferenz wider.

²⁷Differential Scanning Calorimetry = Dynamische Differenzkalorimetrie: Weiterentwicklung der Differenz-Thermoanalyse, bei der nicht die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Proben sondern – so gut wie möglich – der Wärmestrom in die einzelnen Proben bzw. die Differenz dieser Wärmeströme gemessen wird.

²⁸Obgleich die Hemicellulosen von Laubholz hauptsächlich aus Xylanen bestehen, ist die Verwendung von Xylan als Repräsentant für Hemicellulose stets kritisch zu betrachten, da dies gemäß Cozzani et al. [39] zu signifikanten Fehlern führen kann.

ne Zahlenwerte für die Reaktionsenthalpie im torrefizierungsrelevanten Temperaturbereich an, sodass hierfür keine quantitativen Daten vorliegen.

Entsprechende Untersuchungen, die explizit bei Torrefizierungsbedingungen durchgeführt wurden, existieren kaum. Lediglich Chen und Kuo [34] haben verschiedene Holzbestandteile mittels DTA mit einer Stunde Verweildauer bei verschiedenen Temperaturen zwischen 230 °C und 290 °C untersucht. Die Ergebnisse sind jedoch auch nur qualitativ und aufgrund der für diesen Fall unglücklichen Ergebnisauftragung über der Temperatur insgesamt von begrenztem Informationsgehalt.

Bei Torrefizierungsversuchen mit größeren Probenmengen haben einige Forscher [10, 43, 95, 110, 123, 124, 151, 146, 154] einen Anstieg der Temperatur im Probenmaterial über die Reaktortemperatur hinaus gemessen. Quantitative Angaben existieren dennoch kaum. Verhoeff et al. [154] berichten von durchgeführten DSC-Messungen, welche die an größeren Probenmengen beobachteten exothermen Effekte nicht abbildeten. Diese Messdaten sind jedoch nicht veröffentlicht.

Neben einer Jahrzehnte alten Publikation von Roberts [122], in der für die Pyrolyse von Holz im Bereich von 250 °C bis 300 °C eine exotherme Reaktionsenthalpie von 180 J/g bis 280 J/g²⁹ angegeben wird, haben bisher lediglich Prins [116] und van der Stelt [151] versucht, die Reaktionsenthalpie der Torrefizierung zu quantifizieren. Prins [116] hat diese anhand einer Bilanz der Heizwerte der ein- und austretenden Stoffe berechnet. Unter der fragwürdigen Annahme, die Zusammensetzung und damit den Heizwert der Flüchtigen genau gemessen zu haben, erhält er für Weidenholz – je nach Torrefizierungsgrad – endotherme Werte von 87 ± 449 J/g bzw. 124 ± 400 J/g. Die Höhe der Unsicherheiten resultiert dabei aus der Messungenauigkeit bei der Heizwertbestimmung der Feststoffe.

Das gleiche Verfahren verwendet van der Stelt [151] für Buchenholz und berücksichtigt dabei auch die Unsicherheiten der Flüchtigenzusammensetzung, die sich bei ihm vor allem in einem erheblichen Fehlbetrag in der Massenbilanz widerspiegeln. Die so ermittelten Reaktionsenthalpien liegen in der großen Spanne von 1160 J/g (endotherm) bis -1516 J/g (exotherm). Zusätzlich hat er jedoch auch an Holzzyindern mit 28 mm Durchmesser (Buche und Weide) Überschreitungen der Reaktortempe-

²⁹Wenn nicht anders angegeben, sind Reaktionsenthalpien in dieser Arbeit immer auf die Trockenmasse des nicht-torrefizierten Holzes bezogen.

ratur in der Probenmitte gemessen und daraus exotherme Reaktionsenthalpien berechnet³⁰. Für Buche hat er im Reaktortemperaturbereich 250 °C bis 280 °C mit der Temperatur ansteigende Werte im Bereich von 130 J/g bis 230 J/g ermittelt. Die gemessene maximale Temperaturdifferenz zwischen Probenmitte und Reaktortemperatur stieg ebenfalls mit der Temperatur bis etwa 300 °C und stabilisierte sich bei den dort gemessenen ca. 40 K für Reaktortemperaturen von 300 °C bis 340 °C [151], sodass für Versuche in diesem Temperaturbereich von einer ungefähr konstanten Reaktionsenthalpie ausgegangen werden kann.

Die Ursachen für exo- bzw. endotherme Reaktionsenthalpien werden kontrovers diskutiert. Exotherme Effekte werden oftmals Sekundärreaktionen zugeschrieben, wie jüngst von Zobel und Anca-Couce [163] (auch [164]). Di Blasi et al. [43] fassen hingegen eine ganze Reihe möglicher Erklärungen aus der Literatur zusammen: Genannt werden die Kohlebildung³¹ selbst, die strukturelle Neuordnung der gebildeten Kohle in eine stabilere Form, die Zersetzung der Hemicellulose oder des Lignins sowie die Umwandlung von Teeren in Sekundärreaktionen (Aufspaltung und Polymerisation). Als endotherme Effekte werden laut Di Blasi [44] hingegen zum Teil die Zersetzung der Cellulose (bei niedrigen Drücken und wenig Behinderung des Stofftransports) und das Verdampfen/Verdunsten hochsiedender Flüchtigenbestandteile genannt. Da hierzu keine eigenen Untersuchungen durchgeführt werden, werden die Ursachen der Reaktionswärme an dieser Stelle nicht weiter vertieft.

3.3.9 Modellierung der Torrefizierungsvorgänge

Bei der Modellierung der Torrefizierungsvorgänge sind grundsätzlich zwei Arten von Modellen zu unterscheiden:

1. Reine Kinetik-Modelle zur Beschreibung der Massenabnahme des Feststoffs als Funktion von Temperatur und Zeit

³⁰Die Auswertung erfolgte analog zu der in Kap. 4.3.5 beschriebenen Wärmeleitungsmethode. Offenbar hat van der Stelt jedoch in Gl. 4.14 (rechts) statt der Oberflächentemperatur des Probenzylinders $T(r = R)$ die Reaktortemperatur T_R verwendet, wodurch seine Ergebnisse schätzungsweise um den Faktor 1,5 bis 2 zu hoch sein dürften.

³¹Im Original wird der Begriff „char“ verwendet, welcher hier mit Kohle übersetzt wird, da kohleartige Strukturen gemeint sind.

Diese gelten nur für geringe Probengrößen, da sie keine Modellierung des Wärme- und Stofftransports innerhalb größerer Partikel umfassen, sondern sich ausschließlich auf Reaktionskinetiken beschränken.

2. Modelle zur Beschreibung der Torrefizierungsvorgänge in thermisch großen³² Partikeln

Diese beinhalten neben den Reaktionskinetiken für die chemischen Veränderungen zusätzlich auch Modelle für mindestens eindimensionalen Wärme- und Stofftransport innerhalb der Partikel.

Für die Holzverkohlung bzw. Pyrolyse zur Gewinnung fester oder flüssiger Produkte existieren zahlreiche Modellierungsversuche, wie ein relativ aktueller Review-Artikel von Di Blasi [44] zeigt. Diese umfassen sowohl zahlreiche Arbeiten zur Reaktionskinetik als auch einige zur Simulation der Pyrolyse großer Partikel: Eine der ersten Arbeiten zu einer derartigen Simulation wurde bereits 1988 von Fredlund [60] zur Vorhersage des Verhaltens von Holz im Brandfall angefertigt. Die Dissertation von Grønli [68] aus dem Jahr 1996 enthält ebenfalls umfangreiche Arbeiten zur numerischen Modellierung der Pyrolyse, ebenso die vergleichsweise aktuelle (2007) von Bellais [16].

Bei allen diesen Modellen wird versucht, die im Detail sehr komplexen Abläufe bei der Pyrolyse durch in der Regel wenige Reaktionsschritte näherungsweise abzubilden. Die dabei zwingend auftretenden Ungenauigkeiten werden durch die Konzentration auf den Niedertemperaturbereich (Torrefizierung) tendenziell vergrößert. Während die im Folgenden beschriebenen Kinetikmodelle für die Hemicellulose aufgrund deren vollständiger Zersetzung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen möglicherweise aus der Pyrolyseforschung übernommen werden können, erscheint für eine möglichst genaue Abbildung der Vorgänge in thermisch großen Partikeln die Entwicklung spezieller Modelle für die Torrefizierung ratsam. Denn die hohe Temperatursensitivität der Zersetzungsraten gepaart mit vergleichsweise hohen Verweildauern erfordert eine präzise Modellierung der Reaktionsenthalpie, um belastbare Vorhersagen treffen zu können.

³² Als thermisch groß sind Partikel anzusehen, in denen bei Erwärmung oder Abkühlung signifikante Temperaturgradienten auftreten. Davon ist bei Biot-Zahlen ≥ 1 auszugehen, die für runde Holzpartikel je nach Wärmeübergangskoeffizient ab Radien von etwa 5 mm bis 10 mm vorliegen.

Reine Kinetikmodelle

Kinetikdaten für die Torrefizierung von Weidenholz hat Prins [116] (auch [114]) basierend auf dem ursprünglich für die Hemicellulose Xylan entwickelten Modell von Di Blasi und Lanzetta [45] mittels TGA-Messungen ermittelt. Dieses Modell ist in Abb. 3.9 schematisch dargestellt.

Die Variablen k_{AB} , k_{BC} , $k_{Fl.1}$ sowie $k_{Fl.2}$ bezeichnen die Geschwindigkeitskonstanten gemäß der Arrhenius-Gleichung, die den Ablauf der entsprechenden Reaktionen beschreibt. Die von Prins [116] ermittelten Werte sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Für Buchenholz und ebenfalls basierend auf TGA-Messungen hat van der Stelt [151] Kinetikdaten ermittelt, welche auch in dieser Arbeit verwendet werden (vgl. Kap. 5.1.1, S. 128 ff.). Jedoch fasst er die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zu anderen Faktoren zusammen. Die Werte sind daher ebenso wie das Vorgehen nur schwer mit anderen Veröffentlichungen vergleichbar.

Repellin et al. [120] haben Reaktionskinetiken für unterschiedlich aufwendige Modelle³³ anhand von Versuchen mit Holzhackschnitzeln („chips“) in einem Laborreaktor mit rotierender Trommel bestimmt. Bemerkenswert ist ihre Erkenntnis, dass aufwendigere Modelle nicht zwingend eine genauere Vorhersage der Abnahme der festen Trockenmasse

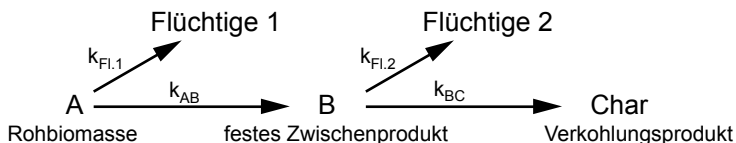


Abbildung 3.9: Modell von Di Blasi und Lanzetta [45] für die Xylan-Zersetzung

³³Verglichen wurden ein einfaches Modell, bei dem lediglich eine Reaktion angenommen wird, das Modell von Di Blasi und Lanzetta [45] (vgl. Abb. 3.9) und das von Rousset et al. [126]. Bei Letzterem werden die einzelnen Holzbestandteile Lignin, Cellulose und Hemicellulose separat modelliert. Für Lignin wird dabei ein Ein-Reaktions-Modell verwendet, während für Hemicellulose das Modell von Di Blasi und Lanzetta [45] genutzt wird. Cellulose wird über zwei parallel ablaufende Reaktionen entweder zu Teer oder zu Fluchtigen (alle entstehenden Fluchtigen werden als unterschiedlich angenommen) zersetzt.

erlauben. Die für Buchenholz ermittelten Werte des Modells nach Di Blasi und Lanzetta [45] sind in Tab. 3.1 angegeben. Da die durch Repellin et al. [120] zitierte Arbeit von Rousset et al. [126] ebenso wie die Doktorarbeit von Rousset [125] in französischer Sprache verfasst ist, wird an dieser Stelle trotz des potenziell interessanten Inhalts nicht näher darauf eingegangen.

Einen Sonderfall stellt die Arbeit von Bates und Ghoniem [11] dar. Hier wurde basierend auf den Kinetikdaten und den gemessenen Flüchtigenzusammensetzungen für Weide von Prins [116] ein Modell zur Beschreibung der Stoffumwandlung bei der Torrefizierung entwickelt. Berechnet wird neben der Abnahme der festen Trockenmasse auch die Veränderung der Elementarzusammensetzung und die Zusammensetzung der Flüchtigen (bestehend aus den neun Hauptbestandteilen). In einem zweiten Teil berechnen Bates und Ghoniem [12] basierend auf Gleichungen zur Ermittlung des Brennwertes aus Elementarzusammensetzungen sogar Reaktionsenthalpien mit vergleichsweise (s. Kap. 3.3.8, S. 33 ff.) geringen Streubreiten von ca. 0 J/g bis 400 J/g (exotherm).

Peng et al. [104] haben ebenfalls ein Kinetikmodell für die Torrefizierung entwickelt, welches jedoch für Nadelhölzer in British Columbia erstellt wurde. Da sich Nadel- und Laubhölzer in ihrer Reaktionskinetik unterscheiden und die vorliegende Arbeit die Torrefizierung von Buchenholz zum Thema hat, wird auf eine genauere Beschreibung verzichtet.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der von Prins [116] und Repellin et al. [120] veröffentlichten Kinetikdaten für das Modell nach Di Blasi und Lanzetta [45]

Geschwindigkeits- konstante	präexp. Faktor [1/s]	Aktivierungsenergie [J/mol]	Holzart	Quelle
k_{AB}	$2,48 \cdot 10^4$	75976	Weide	[116]
$k_{F1.1}$	$3,23 \cdot 10^7$	114214	Weide	[116]
k_{BC}	$1,10 \cdot 10^{10}$	151711	Weide	[116]
$k_{F1.2}$	$1,59 \cdot 10^{10}$	151711	Weide	[116]
k_{AB}	$2,48 \cdot 10^4$	76000	Buche	[120]
$k_{F1.1}$	$3,94 \cdot 10^7$	11400	Buche	[120]
k_{BC}	$1,1 \cdot 10^{10}$	151700	Buche	[120]
$k_{F1.2}$	$4,12 \cdot 10^6$	11400	Buche	[120]

Modelle für thermisch große Partikel

Die Simulation der Torrefizierung thermisch großer Partikel wurde bisher nur von wenigen Forschern publiziert. Zu nennen sind hierbei die Arbeiten von Turner et al. [146] bzw. Rémond et al. [118] und darauf aufbauend die von Perré et al. [106], welche alle aus derselben Forschergruppe stammen. Turner et al. [146] haben ein gut zehn Jahre zuvor entwickeltes numerisches Modell für die Trocknung poröser Stoffe [107, 108] in der 2D-Version um Pyrolysemodelle erweitert. Dabei wurde die Zersetzung der verschiedenen Holzkomponenten analog zu der Arbeit von Rousset et al. [126]³⁴ unabhängig voneinander modelliert. Das Modell bildet experimentelle Daten am besten ab, wenn für die Zersetzung der Hemicellulose eine Reaktionsenthalpie von $-850 \text{ J/g}_{\text{Hemicellulose}}$ (exotherm) angenommen wird [146]. Aufgrund des angesetzten Hemicellulose-Anteils von 25 % entspricht dies bezogen auf die trockene Holzmasse ungefähr einer Reaktionsenthalpie von $-212,5 \text{ J/g}$, da sich Lignin (bei [146]: $\Delta h_{\text{Lignin}} = -233 \text{ J/g}_{\text{Lignin}}$) und Cellulose (bei [146]: $\Delta h_{\text{Cellulose}} = 150 \text{ J/g}_{\text{Cellulose}}$) in dem untersuchten Fall kaum zersetzen. Mit dem Modell und diesen Werten lassen sich relativ genaue Übereinstimmungen des Druck- und Temperaturverlaufs in Vierkant-Buchenholzstäben bei 250°C erzielen. Detaillierte Vergleiche von Simulationen und Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen jedoch weder Turner et al. [146] noch Rémond et al. [118].

Basierend auf deren Ergebnissen haben Perré et al. [106] ein sogenanntes Zweiskalen-Modell entwickelt, mit dem sie die Trocknung und Wärmebehandlung (im Grunde eine schwache Torrefizierung) von gestapelten Holzbrettern simulieren können. Abgesehen von der Anwendung des Modells der genannten Vorarbeiten auf eine Vielzahl von „Partikeln“ und deren Kopplung untereinander über die Gasphase, hat diese Arbeit jedoch keinen Neuheitswert für die Torrefizierung. Dies liegt auch an den geringen untersuchten Temperaturen, welche mit Ausnahme weniger Temperaturspitzen im Holz unter 250°C liegen.

Daneben hat van der Stelt [151] zwar Experimente mit großen Partikeln durchgeführt und darauf aufbauend Berechnungen angestellt, um die ermittelten Temperaturverläufe zu reproduzieren. Aufgrund fehlen der Angaben über verwendete Stoffdaten und vor allem über so erzielte

³⁴Turner ist hier Mitautor.

Berechnungsergebnisse³⁵, können seine Berechnungen jedoch nicht als publiziertes Modell zur Beschreibung der Torrefizierung angesehen werden.

Generell ist anzumerken, dass bisher nicht nur wenige Modelle vorliegen, sondern diese durch unterschiedliche verwendete Kinetikmodelle und insbesondere ungesicherte Stoffdaten³⁶ meist nur für sehr spezielle Fälle eingesetzt werden können.

Abschließend ist zudem festzustellen, dass sich der Stand von Wissenschaft und Technik hinsichtlich der Modellierung anders darstellt als bei den vorgenannten Größen und Eigenschaften. Denn während sich Wissen über beispielsweise die Wasseraufnahme oder Mahlbarkeit von torrefiziertem Holz aus den veröffentlichten Ergebnissen verschiedener Untersuchungen einfach gewinnen lässt, muss zur Erlangung der Fähigkeit, eigene Simulationen durchzuführen, aufwendig ein entsprechendes Modell erstellt werden. Publikationen anderer Forscher können hierbei zwar helfen, der erforderliche Aufwand bleibt dennoch erheblich.

3.3.10 Zusammenfassung und Forschungsbedarf

Die Reaktionsraten bei kinetikkontrollierter Zersetzung von Buchenholz in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit sind aufgrund der detaillierten TGA-Daten von van der Stelt [151] als relativ genau bekannt anzusehen, auch wenn sie nicht exakt mit den wenigen von Repellin et al. [120] publizierten übereinstimmen. Bei größeren Partikeln können zwar Abweichungen hiervon auftreten, prinzipiell bleiben die Abhängigkeiten jedoch dieselben. Bezüglich des genauen Einflusses der Partikelgröße auf die Massen- und Energieausbeute besteht allerdings noch Forschungsbedarf.

Experimentelle Daten zur Zusammensetzung der freigesetzten Flüchtige existieren nur wenige. Insbesondere hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs könnten zusätzliche Daten weiteren Erkenntnisgewinn ermöglichen.

³⁵Während van der Stelt [151, Kap. 6] recht ausführlich erklärt, mit welchen Gleichungen er die gemessenen Temperaturverläufe – zweigeteilt in den Bereich bis zur höchsten Temperatur und ab der höchsten Temperatur – analytisch beschreiben kann, beendet er das Kapitel nach dieser Beschreibung, ohne entsprechende Ergebnisse zu zeigen und zu interpretieren.

³⁶Die größten Unsicherheiten bestehen hinsichtlich Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und vor allem Permeabilität (für die Flüchtigen) des torrefizierten Holzes.

Produkteigenschaften

Die Elementarzusammensetzung von Holz wird durch Torrefizierung offenbar unabhängig von der Temperatur-/Verweildauer-Kombination mit zunehmendem Torrefizierungsgrad in Richtung von Braunkohlen verschoben. Deren Zusammensetzung wird bei üblichen Torrefizierungsgraden jedoch nicht erreicht, vielmehr ähnelt torrefiziertes Holz diesbezüglich Torf [116]. Die Datenbasis für Buchenholz ist bisher gering, für andere Holzarten liegen hingegen einige Daten vor und hinsichtlich der Änderung der Elementarzusammensetzung sind die Unterschiede zwischen verschiedenen Holzarten klein.

Die Erhöhung des Heizwerts durch Torrefizierung ist experimentell gut belegt. Aufgrund der wenigen Daten für einzelne Holzarten ist der genaue Zusammenhang zwischen Torrefizierungsgrad und Heizwertsteigerung aber unbekannt. Da der Heizwert eine der Schlüsseleigenschaften des Produkts darstellt, besteht diesbezüglich klarer Forschungsbedarf.

Eine Reihe von Untersuchungen zur Mahlbarkeit torrefizierter Biomasse belegt eine signifikante Reduzierung des Energiebedarfs sowie feinere Partikelgrößenverteilungen durch Torrefizierung. Da die meisten Untersuchungen jedoch keine standardisierten Verfahren verwenden und lediglich die Biomasse vor und nach der Torrefizierung vergleichen, ist kein belastbarer Vergleich mit den Mahleigenschaften von Kohlen möglich. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der Untersuchung torrefizierten Holzes mit für Kohlen standardisierten Verfahren.

Die Hydrophobie ist – wenn auch ausschließlich für andere Holzarten als Buche – relativ gut untersucht. Insbesondere die Gleichgewichtsfeuchten bei hohen absoluten Luftfeuchtigkeiten wurden häufig gemessen und eine Reduzierung durch Torrefizierung um ungefähr die Hälfte festgestellt. Auch die Feuchtigkeitsaufnahme in flüssigem Wasser wird deutlich reduziert und die Widerstandsfähigkeit gegen feuchtigkeitsbedingten Zerfall bei Pellets und Briketts signifikant erhöht. Forschungsbedarf besteht insbesondere hinsichtlich der anfänglichen Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme, da diese einen Beitrag zur Selbsterwärmung leisten kann, welche eine mögliche Selbstentzündung begünstigt. Zudem liegen bisher wenige Daten zur Gleichgewichtsfeuchte bei mäßigen absoluten Luftfeuchtigkeiten vor, da zumeist bei 30 °C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen wurde.

Prozessberechnungen, Reaktionsenthalpie und Modellierungen

Bezüglich des Energiebedarfs eines Torrefizierungsprozesses bzw. der Grenzen für einen autothermen Betrieb wurden in der Literatur einige Berechnungen durchgeführt und teilweise auch veröffentlicht. Die vorliegenden Informationen sind jedoch nicht ausreichend, um für ein umfassendes Verständnis der verschiedenen Abhängigkeiten auf eigene Untersuchungen verzichten zu können. Um solche eigenen Berechnungen auf Plausibilität hin zu prüfen, sind die vorliegenden Daten immerhin ausreichend.

Zur Reaktionsenthalpie der Torrefizierung liegen zwar gewisse Anhaltswerte und Erfahrungen vor, aufgrund der dünnen Datenlage besteht diesbezüglich aber noch erheblicher Forschungsbedarf. Dieser umfasst sowohl den integralen Wert als auch den Verlauf der Reaktionsenthalpie über den Torrefizierungsgrad.

Umfassende und validierte Modelle zur Beschreibung der Torrefizierung in thermisch großen Partikeln existieren bisher kaum. Zwar wurden einige entsprechende Ansätze vorgestellt, jedoch hat bisher niemand für sich proklamiert, den Temperaturverlauf und die daraus resultierende Massenabnahme des Feststoffs sowie dessen Elementarzusammensetzung durch Simulation vorhersagen zu können. Neben dem generell hohen Aufwand für die Erstellung eines solchen Modells sind wahrscheinlich vorwiegend fehlende Kenntnisse der Reaktionsenthalpie und der Stoffdaten sowie die anisotrope Struktur von Holz dafür verantwortlich.

4 Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden zunächst Versuche mit einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor beschrieben. Die Energieausbeute sowie die Produkteigenschaften chemische Zusammensetzung, Heizwert, Mahlbarkeit und Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten werden für eine Variation verschiedener Torrefizierungsparameter gemessen. Zudem wird für diese Parametervariation sowie für ergänzende Versuche der Wärmebedarf des Reaktors bestimmt und daraus die Reaktionsenthalpie abgeleitet.

Um die Ergebnisse des so ermittelten Wärmebedarfs zu verifizieren, werden anschließend ergänzende Versuche mit einem hochpräzisen Einwurfkalorimeter vorgestellt.

Da weder bei den Versuchen mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor noch bei denen mit dem Einwurfkalorimeter der Temperaturverlauf des Holzes gemessen werden kann, werden im Folgenden zusätzliche Versuche mit einem diskontinuierlich arbeitenden Reaktor beschrieben. Diese erlauben anhand der innerhalb der Proben gemessenen Temperaturverläufe die Bestimmung der Reaktionsenthalpie als Funktion des Torrefizierungsgrads.

4.1 Versuche mit einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor

Nach Durchführung einiger Vorversuche mit einem einfachen diskontinuierlich arbeitenden Reaktor im Rahmen zweier Studienarbeiten [21, 100] wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [31] ein kontinuierlich arbeitender Reaktor entworfen und in Betrieb genommen¹. Dieser bietet gegenüber

¹Für diese Vorarbeiten gilt mein Dank neben den durchführenden Studenten auch Herrn Dr. rer. nat. Malte Förster und Herrn Dr.-Ing. Dobrin Toporov.

diskontinuierlich arbeitenden Reaktoren den Vorteil, dass größere Probenmengen torrefiziert werden können, sodass auch Untersuchungen mit großem Probenmaterialbedarf – wie zum Beispiel Mahlbarkeitsanalysen – durchgeführt werden können. Weiterhin erlaubt ein quasi-stationärer Betrieb eine einfachere Messung und Bilanzierung der auftretenden Energieströme.

Mit diesem Reaktor wurde eine systematische Parametervariation durchgeführt, um Informationen über die für den Torrefizierungsprozess und/oder den Nutzer des torrefizierten Produkts relevanten Produkteigenschaften

- Flüchtigen-, Wasser- und Aschegehalt,
- Elementarzusammensetzung (C, H, N, S, O),
- Brenn-/Heizwert bzw. Energieausbeute²,
- Mahlbarkeit und
- Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten aus feuchter Luft

zu erhalten. Zusätzlich wurde die Wärmeeaufnahme des Reaktors gemessen, um die Reaktionsenthalpie zu bestimmen.

Im Folgenden werden zunächst das verwendete Rohmaterial, der Versuchsaufbau, die Versuchsparameter sowie die Untersuchungs- und Auswertemethoden beschrieben, bevor schließlich die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

4.1.1 Verwendetes Rohmaterial

Für die Versuche mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor wurden ausschließlich Buchenholzspäne ohne Rinde verwendet, da diese in sehr konstanter Qualität in Form von Räucherspänen kommerziell verfügbar sind und somit eine hohe Reproduzierbarkeit der Versuche ermöglichen³.

²Die Energieausbeute beschreibt das Verhältnis aus im Produkt chemisch gebundener Energie zu der im Rohmaterial chemisch gebundenen, vgl. Gl. 3.1, S. 12.

³Für die großtechnische Umsetzung wären Buchenholzspäne zu teuer, anwendungsbezogene Arbeiten konzentrieren sich daher zumeist auf schneller wachsende und/oder anspruchslosere Pflanzen wie Fichte, Kiefer, Weide, Pappel, Miscanthus oder auf Reststoffe wie z. B. Stroh [28, 91, 92, 116, 154].

Die geringen Unterschiede in der Zusammensetzung zeigen sich in der Analyse zweier unterschiedlicher Chargen Buchenholzspäne, die in Tab. 4.1 dargestellt ist. Auf wasserfreier Basis sind diese Differenzen kaum höher als die Analysegenauigkeit. Lediglich der Wassergehalt der Späne weicht deutlich ab (typische Schwankungsbreite ca. 5 bis 15 %). Für die Parametervariation (vgl. Kap. 4.1.3, S. 51 f.) und die meisten anderen Versuche wurden Räucherspäne des Typs „GOLDSPAN® smoke B 20/160“ mit einem angegebenen Hauptkornbereich von 3 mm bis 10 mm verwendet. Abbildung 4.1 zeigt ein Foto dieser Späne.

Die Größenverteilung der Späne wurde zusätzlich durch eine Siebanalyse bestimmt, deren Ergebnis in Tab. 4.2 zusammengefasst ist. Zu bedenken ist dabei, dass die durchschnittliche Gestalt nicht (näherungsweise) kugel-, sondern eher plättchenförmig (vgl. Abb. 4.1) ist, wobei die Dicke ungefähr 1 mm bis 2 mm beträgt.

Neben den Versuchen mit diesen vergleichsweise groben Buchenholzspänen wurden ergänzend drei Versuche zur Untersuchung der Reaktionsenthalpie mit deutlich feineren Buchenholzspänen durchgeführt. Dabei wurde das Produkt „GOLDSPAN® smoke B 5/10“ mit einem angegebenen Hauptkornbereich von 0,4 mm bis 1 mm verwendet.

4.1.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der in dieser Arbeit verwendete kontinuierlich arbeitende Reaktor entspricht im Wesentlichen dem von Brück [31] konstruierten. Eine Schnittansicht sowie eine Draufsicht dieses Reaktors ist in Abb. 4.2 dargestellt. Der eigentliche Reaktionsraum besteht aus einem ca. 1 m langen, horizontalen Rohr, durch das die zu torrefizierende Biomasse mit einer Förderschnecke

Tabelle 4.1: Elementaranalyse zweier unterschiedlicher Chargen von Buchenholzspänen auf wasserfreier Basis (außer für den Wassergehalt)

Charge	C	H	N	S	O (Rest)	Asche	Flüchtige	C _{fix}	Wasser
	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%] ^a	[m-%]	[m-%]	[m-%]
1	49,62	6,19	0,16	0,06	43,58	0,37	85,0	14,7	13,52
2	49,10	6,23	0,13	0,06	44,13	0,35	84,7	14,9	5,17

^a bei 815 °C



Abbildung 4.1: Foto der verwendeten Buchenholzspäne

transportiert wird. Dieser Aufbau ist vergleichsweise einfach und robust und erlaubt überdies eine sehr genaue Einstellung der Verweildauer des Materials im Reaktor. Die Zuführung der Biomasse erfolgt aus einem gasdichten Vorlagebehälter (nicht dargestellt) über eine Zellenradschleuse. Nach Durchlauf durch den Reaktor fällt die torrefizierte Biomasse in einen ebenfalls gasdichten Auffangbehälter (nicht dargestellt). Der Prozess ist also nicht vollständig kontinuierlich, die Behälter sind jedoch groß genug, um einen näherungsweise stationären Zustand zu erreichen.

Tabelle 4.2: Siebanalyse der verwendeten Buchenholzspäne

Maschenweite [mm] ^a	10	8	6,3	5	3,15	2	1	0,63	0,315
m-% < Maschenweite... ^b	1,57	14,4	28,6	48,4	6,87	0,08	0,01	0,02	0,01

^a Die Siebe entsprechen der Norm DIN ISO 3310-1.

^b ...und > der Maschenweite der nächsten Spalte

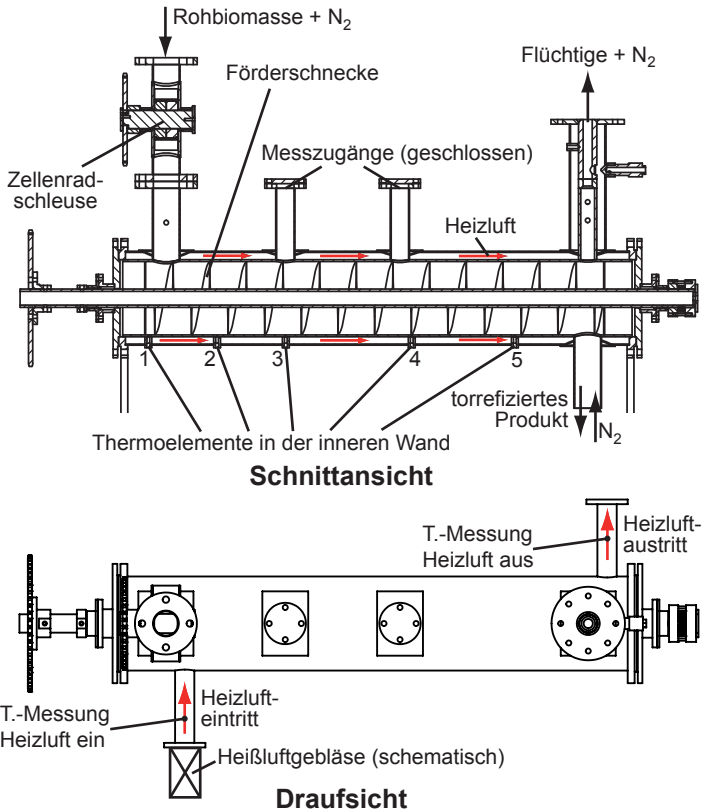


Abbildung 4.2: Zeichnung des kontinuierlich arbeitenden Reaktors

Die während des Torrefizierungsprozesses freigesetzten Flüchtige verlassen den Reaktor an demselben Ende durch einen Stutzen nach oben. Um den Austritt der Flüchtigen auf diesem Weg sicherzustellen und Kondensation von Teeren oder Wasserdampf in der Zellenradschleuse oder dem Auffangbehälter zu vermeiden, wird sowohl dem Vorlage- als auch dem Auffangbehälter technischer Stickstoff (Reinheit 2.5) zugeführt. Der Reaktor ist doppelwandig ausgeführt, sodass die Beheizung indirekt mittels heißer Luft erfolgen kann, die im Gleichstrom mit der Biomasse

durch den Ringspalt in der Reaktorwand strömt. Die Luft wird durch ein elektrisches Heißluftgebläse der Firma Leister mit 3400 W maximaler Leistung bereitgestellt. Im mittleren Bereich des Reaktors befinden sich zwei Messzugänge, die jedoch während der für diese Arbeit durchgeführten Versuche verschlossen und – wie auch der Rest des Reaktors – mit mindestens 5 cm dicker Steinwolle wärmegeklämt waren.

Gegenüber dem von Brück [31] verwendeten Aufbau wurden folgende Details optimiert:

- Die Ansteuerung der Antriebsmotoren für Förderschnecke und Dosierer sowie des Heißluftgebläses wurde dahingehend ertüchtigt, dass diese über das zur Datenaufzeichnung verwendete LabVIEW-Programm gesteuert und geregelt werden können.
- Die Auslassöffnung für das torrefizierte Material aus dem Reaktor wurde in ihrer Geometrie modifiziert und vergrößert, um einen zuverlässigen Austrag des Materials aus dem Reaktor zu gewährleisten.
- An dem Austrittsstutzen für die Flüchtigen wurden zusätzliche Öffnungen für den Heizluftaustritt angebracht, um diesen Stutzen aktiv zu beheizen und dadurch ein Auskondensieren hochsiedender Teere zu verhindern.

Zur Temperaturmessung werden insgesamt acht Mantelthermoelemente⁴ (Durchmesser 1,5 mm) verwendet, deren Messungen im Sekundentakt von einem LabVIEW-Programm aufgezeichnet werden. Fünf befinden sich auf der Unterseite in der Innenwand des Reaktors, eines im Gasraum des Stutzens, durch den die Flüchtigen den Reaktor verlassen, und jeweils eines im Gasraum der Ein- und Austrittsstutzen der Heizluft (vgl. Abb. 4.2). Um eine höhere Messgenauigkeit der Gastemperaturen durch höhere Wandtemperaturen zu erzielen, sind diese Stutzen neben der äußeren Wärmedämmung zusätzlich mit einer ca. 5 mm starken Innenisolierung aus Keramikfasermatten ausgekleidet.

Während der Versuche wird das Heißluftgebläse so geregelt, dass der Mittelwert der Temperaturmessstellen 2 bis 5 (vgl. Abb. 4.2) der gewünschten Reaktortemperatur entspricht. Durch die Gleichstromführung von Buchenholzspänen und Heizluft stellt sich über die Reaktorlänge mit

⁴Alle bei dieser Arbeit eingesetzten Thermoelemente sind vom Typ K und haben die Toleranzklasse 1.

der Zeit eine relativ konstante Temperatur ein. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 4.3 der Verlauf der während des Referenzversuchs (vgl. Kap. 4.1.3) gemessenen Temperaturen dargestellt.

Da die Messposition von Temperatur 1 durch die (mit Raumtemperatur) eintretenden Buchenholzspäne gekühlt wird, kann diese Messung verwendet werden, um die Zeit zu bestimmen, während der Buchenholzspäne in den Reaktor eintreten. Die kleinen Temperaturspitzen dieser Messstelle während der Dosierzeit deuten auf leichte Unregelmäßigkeiten bei der Dosierung hin. Die Temperaturen 2 bis 5 zeigen die Temperaturverteilung in der Torrefizierungszone. Nach einer Einlaufphase beträgt die maximale Abweichung dieser Temperaturen untereinander deutlich weniger als $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Mittelwert dieser vier Temperaturen wird (beim Referenzversuch auf $280\text{ }^{\circ}\text{C}$) geregelt, indem die Heizleistung entsprechend angepasst wird. Da der Heizluftmassenstrom konstant ist, steht die Heizlufteintrittstemperatur näherungsweise für die Heizleistung des elektrischen Lufterhitzers. Die Frequenz der deutlich erkennbaren

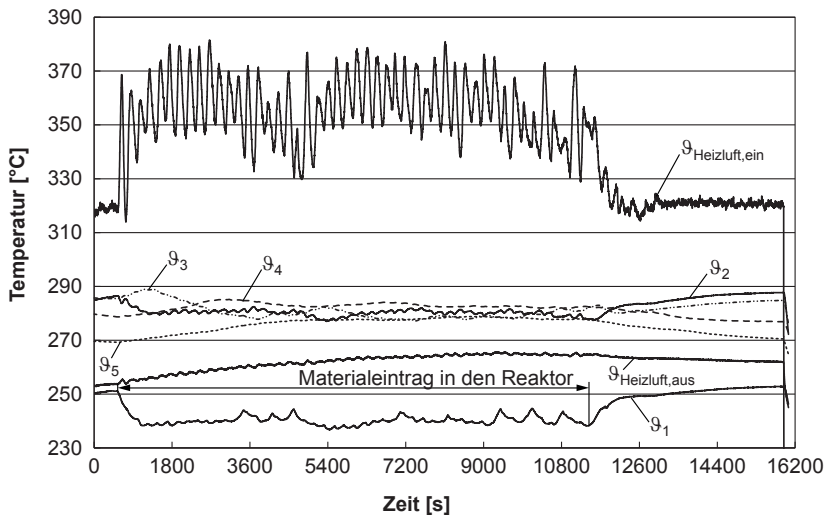


Abbildung 4.3: Verlauf der während des Referenzversuchs gemessenen Temperaturen (vgl. Abb. 4.2 für Position der Messstellen)

Fluktuationen dieser Temperatur entspricht jener der Schneckenrotation. Diese Schwankungen werden durch den Einfluss der Buchenholzspäne auf die Temperaturmessungen im Reaktor verursacht, wenn sie durch die Schnecke darüber hinweg geschoben werden. Unregelmäßigkeiten in der Dosierung der Buchenholzspäne haben daher einen Einfluss auf diese Temperatur, nehmen kurz vor vollständiger Entleerung des Vorlagebehälters leicht zu und führen somit zu einem leichten Abfall der mittleren Heizleistung noch vor dem Ende der Materialdosierung.

4.1.3 Parametervariation

Zur Ermittlung des Einflusses der Parameter Reaktortemperatur, Verweildauer im Reaktor und Anfangsfeuchte der Buchenholzspäne wurde eine systematische Variation dieser Größen durchgeführt⁵. Dabei wurde zum einen die Wärmeaufnahme des Reaktors bestimmt und aus dieser die Reaktionsenthalpie abgeleitet. Zum anderen wurden die Zusammensetzung, der Brennwert, die Mahlbarkeit sowie die hygroskopischen Eigenschaften der (torrefizierten) Buchenholzspäne gemessen. Die einzelnen Versuche und die zugehörigen Parameter sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Da frühere Versuche [98] bereits eine hohe Reproduzierbarkeit nachgewiesen haben, wurden keine Wiederholungsversuche durchgeführt.

Basierend auf Vorversuchen wurden Referenzparameter ausgewählt, die zu einer Abnahme der festen Trockenmasse von ca. 30 % führen, da dieser Wert in der Literatur häufig als typisch für die Torrefizierung bezeichnet wird [6, 19, 99]. Diese Referenzparameter sind:

- 280 °C Reaktortemperatur
- 40 min Verweildauer im Reaktor
- 10 % Wassergehalt der Buchenholzspäne

Versuch 1 wurde mit diesen Parametern durchgeführt und ist somit der Referenzversuch. Davon ausgehend wurden die einzelnen Parameter unabhängig voneinander variiert. Die Temperatur wurde in 10 °C-Schritten zwischen 270 und 300 °C variiert, die Verweildauer in 20 min-Schritten zwischen 20 und 60 min und der Wassergehalt in Schritten von 10 %-Punkten

⁵Die Durchführung der Versuche erfolgte im Rahmen einer Bachelorarbeit [84], sodass einige der hier gezeigten Ergebnisse bereits dort enthalten sind. Weiterhin wurden wesentliche Teile der Ergebnisse bereits in dem Journal *Fuel* veröffentlicht [97].

Tabelle 4.3: Übersicht der Torrefizierungsparameter bei den Versuchen der Parametervariation

Versuch Nr.	Temperatur [°C] ^a	Verweildauer [min]	Wassergehalt [Massen-%]	Dosierereinstellung [kg/h] ^b
1	280	40	10	3
2	270	40	10	3
3	290	40	10	3
4	300	40	10	3
5	280	20	10	3
6	280	60	10	2 ^c
7	280	40	0	3
8	280	40	20	3

^a Mittlere Temperatur der Thermoelemente 2 bis 5 in Abb. 4.2, vgl. auch Abb. 4.3

^b Der Dosierer wurde mit Holzpellets kalibriert, daher ist der reale Massenstrom geringer. Er beträgt ca. 45 % der angegebenen Werte.

^c Der Massenstrom musste für diesen Versuch reduziert werden, um ein Verklemmen der Förderschnecke bei 60 min Verweildauer zu vermeiden.

zwischen 0 und 20 %. Für jeden Versuch wurden rund 4 kg Buchenholzspäne verwendet, sodass je nach Wassergehalt und Torrefizierungsgrad rund 2,5 kg torrefiziertes Material produziert wurden.

4.1.4 Untersuchungs- und Auswertemethoden

Bestimmung des Wärmestroms in den Reaktor

In der Literatur existieren einige wenige Versuche, die integrale Reaktionsenthalpie bei der Torrefizierung zu ermitteln ([116, 151], vgl. Kap. 3.3.8, S. 33 ff.). Der dabei gewählte Ansatz besteht darin, den Energiegehalt (heizwertbasiert) der Produkte mit dem der Edukte zu vergleichen. Die Differenz beider Werte ist die Reaktionsenthalpie. Dieser Ansatz ist formal korrekt, hat jedoch erhebliche Nachteile. Zum einen muss der Heizwert der Flüchtigen bekannt sein. Dafür ist eine Bestimmung der Flüchtigenzusammensetzung erforderlich, die aufwendig und offenbar

auch nicht sehr genau möglich ist⁶. Zum anderen ist die Methode selbst bei exakter Kenntnis des Heizwertes der Flüchtigen noch relativ ungenau, da die Heizwerte der festen Stoffe auch nur mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 120 \text{ J/g}$ ⁷ gemessen werden können. Bei einer Torrefizierung mit 30 % Abnahme der Trockenmasse ergibt sich alleine daraus eine Unsicherheit von $\pm 204 \text{ J/g}$. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit der Ansatz gewählt, den Wärmestrom zu bestimmen, der dem Reaktor zugeführt wird. Aus diesem kann dann mittels einiger Annahmen eine mit geringeren Unsicherheiten behaftete integrale Reaktionsenthalpie ermittelt werden.

Die zur Bestimmung des vom Reaktor aufgenommenen Wärmestroms $\dot{Q}_{\text{Reaktor}}$ erforderlichen Größen und Temperaturen sind schematisch in Abb. 4.4 dargestellt (vgl. auch Abb. 4.2). Die vom Reaktorinnenraum und somit vom Material während der Torrefizierung aufgenommene Wärme $\dot{Q}_{\text{Reaktor}}$ berechnet sich wie folgt:

$$\dot{Q}_{\text{Reaktor}} = \dot{Q}_{\text{ein}} - \dot{Q}_{\text{aus}} - \dot{Q}_{\text{Verlust}} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnen die Größen $\dot{Q}_{\text{ein}}$ und $\dot{Q}_{\text{aus}}$ die mit der Heizluft konvektiv in den Reaktor ein- bzw. austretenden Wärmeströme und $\dot{Q}_{\text{Verlust}}$ den von der Reaktoroberfläche an die Umgebung fließenden Wärmestrom. Da

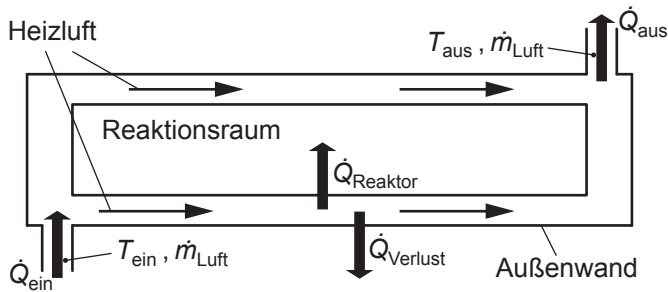


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des kontinuierlich arbeitenden Reaktors und der für dessen Wärmeaufnahme relevanten Wärmeströme und Temperaturen

⁶Van der Stelt [151] fängt die Flüchtigen zwecks Analyse auf, die Summe der Produktmassen liegt aber z. T. erheblich unter der Eingangsmaße.

⁷Wiederholgrenze bei der Heizwertbestimmung [50]

dieser Verlustwärmestrom nicht genau zu berechnen ist, wurde er über einen Leerlaufbetrieb ermittelt, bei dem $\dot{Q}_{\text{Reaktor}}$ null ist. Dazu wurde bei jedem Versuch das Heißluftgebläse noch rund eine Stunde betrieben, nachdem die letzten Buchenholzspäne den Reaktor verlassen hatten. Der Wärmeverlust während dieser Leerlaufphase berechnet sich zu:

$$\dot{Q}_{\text{Verlust,Leerlauf}} = \dot{Q}_{\text{ein,Leerlauf}} - \dot{Q}_{\text{aus,Leerlauf}} \quad (4.2)$$

In beiden Fällen (d. h. sowohl mit Material als auch im Leerlauf) entspricht $\dot{Q}_{\text{ein}}$ der kontinuierlich aufgezeichneten Leistungsaufnahme $P_{\text{Gebläse}}$ des Heißluftgebläses, das zur Beheizung verwendet wird. Zur Berechnung des Massenstroms der Heizluft wird die mittlere Wärmekapazität der Luft $\overline{c_{p\text{Luft}}}(T_1, T_2)$ zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 benötigt, die durch

$$\overline{c_{p\text{Luft}}}(T_1, T_2) = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_{p\text{Luft}}(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (4.3)$$

berechnet wird. Dabei ist $c_{p\text{Luft}}(T)$ die spezifische Wärmekapazität von Luft als Funktion der Temperatur (Stoffdaten aus VDI-Wärmeatlas [153]). Damit kann der Massenstrom der Heizluft $\dot{m}_{\text{Luft}}$ berechnet werden:

$$\dot{m}_{\text{Luft}} = \frac{P_{\text{Gebläse}}}{\overline{c_{p\text{Luft}}}(T_U, T_{\text{ein}}) \cdot (T_{\text{ein}} - T_U)} \quad (4.4)$$

Hierbei bezeichnet T_U die Umgebungstemperatur. Mit dem nun bekannten Luftmassenstrom wird der Wärmestrom durch die austretende Heizluft berechnet:

$$\dot{Q}_{\text{aus}} = \dot{m}_{\text{Luft}} \cdot \overline{c_{p\text{Luft}}}(T_U, T_{\text{aus}}) \cdot (T_{\text{aus}} - T_U) \quad (4.5)$$

Damit sind alle Größen zur Berechnung des Wärmeverlusts im Leerlauf $\dot{Q}_{\text{Verlust,Leerlauf}}$ bekannt. Der Wärmeverlust während der Torrefizierung $\dot{Q}_{\text{Verlust,torr}}$ wird um die geänderten Temperaturen der Heizluft korrigiert und berechnet sich zu:

$$\dot{Q}_{\text{Verlust,torr}} = \dot{Q}_{\text{Verlust,Leerlauf}} \frac{\Delta T_{\text{In,torr}}}{\Delta T_{\text{In,Leerlauf}}} \quad (4.6)$$

Dabei bezeichnet ΔT_{In} die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz zwischen der Heizluft (T_{ein} und T_{aus}) und der Umgebung (T_{U}) während der Torrefizierung bzw. während des Leerlaufs.

Da die Temperaturen und die Leistungsaufnahme des Heißluftgebläses nicht konstant sind (vgl. Abb. 4.3), wurden diese Werte für jeden Versuch über einen Zeitraum von 20 min gemittelt.

Der Massenstrom der Buchenholzspäne berechnet sich aus der eingefüllten Gesamtmasse dividiert durch die Dosierzeit, die aus den Temperaturverläufen abgelesen wird (s. Abb. 4.3). Mit diesem bekannten Massenstrom $\dot{m}_{\text{roh}}$ kann die spezifische Wärmeaufnahme pro Buchenholzmasse q_{roh} berechnet werden:

$$q_{\text{roh}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Reaktor}} - \dot{Q}_{\text{N}_2}}{\dot{m}_{\text{roh}}} \quad (4.7)$$

Dabei bezeichnet $\dot{Q}_{\text{N}_2}$ den Wärmestrom, der erforderlich ist, um den Stickstoffspülstrom von Umgebungs- auf Reaktortemperatur zu erwärmen.

Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Die spezifische Wärmeaufnahme und somit auch der spezifische Wärmebedarf bei der Torrefizierung stellt bereits eine interessante Größe zur Anlagenauslegung dar. Für eine sichere Prozessführung ist jedoch auch die Kenntnis endo- oder exothermer Reaktionen von Bedeutung, daher wird die spezifische Wärmeaufnahme q_{roh} dazu genutzt, die spezifische Reaktionsenthalpie Δh_{R} der bei der Torrefizierung ablaufenden Reaktionen zu berechnen:

$$\Delta h_{\text{R}} = q_{\text{roh}} - (q_{\text{Modell}} + q_{\text{Dampf}}) \quad (4.8)$$

In Gl. 4.8 bezeichnet q_{Dampf} jene Wärme, die zur Überhitzung des aus dem Wassergehalt freigesetzten Wasserdampfs notwendig ist, und q_{Modell} jene Wärme, die zum Aufheizen des (feuchten) Feststoffs auf Reaktortemperatur sowie zu dessen Trocknung erforderlich ist. Diese Größe ist jedoch aus drei Gründen schwierig zu bestimmen:

1. Die Wärmekapazität von Holz ist nur bis 420 K (147 °C) bekannt, da ab dieser Temperatur die Pyrolyse einsetzt [133].

2. Die Wärmekapazität von feuchtem Holz enthält einen Term zur Berücksichtigung der Bindungsenergie zwischen Wasser und Holz. Dies ist problematisch, da die Buchenholzspäne aus Gründen der Reproduzierbarkeit zunächst vollständig getrocknet und anschließend auf den gewünschten Wassergehalt befeuchtet wurden. Dies könnte zu einer geringeren Bindungsenergie zwischen Wasser und Holz führen.
3. Die für die Trocknung aufzuwendende Desorptionswärme könnte ebenfalls durch die zunächst erfolgte vollständige Trocknung und die anschließende Wiederbefeuchtung beeinflusst werden.

Aus diesen Gründen werden fünf verschiedene Modelle zur Berechnung der zur Holzerwärmung erforderlichen Wärme q_{Modell} verwendet. Diese weisen folgende Unterschiede in drei Temperaturbereichen sowie bei der Berechnung der zur Trocknung erforderlichen Energie auf:

- Im Temperaturbereich von 25 °C bis 100 °C wird die Erwärmung feuchten Holzes berechnet. Dabei wird entweder eine erhöhte Wärmekapazität durch Holz-Wasser-Bindungen berücksichtigt (s. Gl. 6.2, S. 152, letzter Term) oder feuchtes Holz schlicht als Gemisch aus trockenem Holz und flüssigem Wasser modelliert.
- Die Wasserabgabe/Trocknung erfolgt stets bei 100 °C. Dabei wird je nach Modell zusätzlich zur Verdampfungs- noch eine Desorptionsenergie (vgl. Abb. A.3, S. 210) berücksichtigt.
- Von 100 °C bis 147 °C wird für alle Modelle mit der Wärmekapazität von trockenem Holz nach Simpson und TenWolde [133] (Gl. 6.2, S. 152, erster Term) gerechnet.
- Von 147 °C bis zur Torrefizierungstemperatur wird die Wärmekapazität je nach Modell auf drei unterschiedliche Arten berechnet: Entweder wird trotz Verlassens des Gültigkeitsbereichs die Wärmekapazität von trockenem Holz oder aber die Wärmekapazität von Holzkohle (Gl. A.23, S. 211) verwendet. Als dritte Variante wird eine anhand der bei dem jeweiligen Versuch aufgetretenen Abnahme der festen Trockenmasse gemittelte Wärmekapazität aus Holz und Holzkohle berechnet.

Modell 1 repräsentiert das Minimum der zur Holzerwärmung erforderlichen Wärme, indem bis 100 °C mit der Wärmekapazität eines einfachen

Holz-Wasser-Gemischs gerechnet wird. Zudem wird keine Desorptionsenergie für die Trocknung angesetzt und über 147°C die Wärmekapazität von Holzkohle zugrunde gelegt. Die Berechnung erfolgt anhand der Gleichungen, die auch in Kap. 6 verwendet werden, daher werden sie hier nicht zusätzlich angegeben. Modell 2 liefert etwas höhere Werte für die erforderliche Wärme, indem bei der Trocknung die Desorptionsenergie berücksichtigt wird. Modell 3 führt zu noch etwas höheren Werten, da gegenüber Modell 2 zusätzlich die erhöhte Wärmekapazität feuchten Holzes gegenüber einem Gemisch aus trockenem Holz und Wasser berücksichtigt wird. Modell 4 entspricht Modell 3 mit dem Unterschied, dass oberhalb von 147°C die gewichtete mittlere Wärmekapazität von Holz und Holzkohle verwendet wird. Modell 5 repräsentiert das Maximum der zur Holzerwärmung theoretisch erforderlichen Wärme, da sowohl die erhöhte Wärmekapazität feuchten Holzes als auch die Desorptionsenergie bei der Trocknung berücksichtigt und oberhalb von 147°C die Wärmekapazität von Holz zugrunde gelegt wird.

Für die Wärmekapazität bei Temperaturen über 147°C scheint eine gewichtete Mittelung der Wärmekapazitäten von Holz und Holzkohle wahrscheinlicher als die Wärmekapazität von entweder Holz oder Holzkohle. Da zudem die Fachliteratur über das Verhalten von feuchtem Holz [41, 134] keine Unterscheidung zwischen „ursprünglich feucht“ und „wieder befeuchtet“ vornimmt, erscheint Modell 4 am realistischsten.

Bestimmung der Mahlbarkeit

Zur Bestimmung der Mahlbarkeit der torrefizierten Buchenholzspäne wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet:

1. Bestimmung des Hardgrove Grindability Index (HGI)
2. Bestimmung eines Zerkleinerungsgrads mittels einer speziellen Prüfmühle zur Ermittlung eines Prallmahlindex

Der Hardgrove Grindability Index (HGI) ist ein Maß für die Mahlbarkeit von Steinkohlen [48], die in Kraftwerken zumeist mit Walzenschüsselmöhlen gemahlen werden. Da insbesondere die Dichte von torrefiziertem Holz von der von Steinkohlen abweicht, musste die Versuchsdurchführung modifiziert werden: Die Proben wurden mit einer Schneidmühle unter Verwendung eines 4 mm-Siebs vorgemahlen. Nach Aussieben der Fraktion

0,2–2 mm (für Steinkohlen üblich: 0,6–1,18 mm) wurden 20 g davon (für Steinkohlen üblich: 50 g) schließlich für den Mahlversuch verwendet, da 20 g torrefiziertes Holz ungefähr das gleiche Volumen (70 cm^3) wie 50 g Steinkohle haben. Nach 60 Umdrehungen in der Hardgrove-Mühle wurde der Siebrückstand auf einem 0,075 mm-Sieb zur Bestimmung des HGI-Werts verwendet. Zusätzlich wurde eine Messung mit einer Standard-Steinkohle (HGI 39) mit der Größenfraktion 0,2–2 mm durchgeführt, um den Einfluss der veränderten verwendeten Größenfraktion einschätzen zu können. Da diese Messung einen HGI-Wert von 39 ergab, kann davon ausgegangen werden, dass die Verwendung der modifizierten Größenfraktion keinen signifikanten Einfluss auf die erhaltenen HGI-Werte hat.

In Braunkohlekraftwerken werden Mahlung und Trocknung der Rohbraunkohle in der Regel gleichzeitig in Schlagradmühlen durchgeführt. Aufgrund des deutlich unterschiedlichen Mahlprinzips dieser Mühlen gegenüber Walzenschüsselmühlen besitzen HGI-Werte für Braunkohlen keine ausreichende Vorhersagekraft bezüglich deren Mahleigenschaften in Kraftwerksmühlen. Daher haben die Unternehmen Alstom und RWE gemeinsam ein Prüfverfahren und eine Prüfmühle entwickelt, mit der ein Prallmahindex (PMI) für Braunkohlen bestimmt werden kann, welcher eine hohe Aussagekraft über die Mahlbarkeit in den Schlagradmühlen eines Kraftwerks besitzt [155]. Diese Prüfmühle wurde verwendet, um Zerkleinerungsgrade zu bestimmen⁸. Diese sind jeweils definiert als die mittlere Korngröße vor dem „Mahlen“ dividiert durch die mittlere Korngröße nach dem „Mahlen“. Die Prüfmahlungen wurden ohne Vorbehandlung direkt mit den torrefizierten Buchenholzspänen durchgeführt.

Bestimmung von Brennwert, Elementaranalysen, Ascheanalysen

Die Brennwertmessungen wurden – wenn nicht anders angegeben – mit zwei Bombenkalorimetern vom Typ IKA C200 in Anlehnung an DIN EN 14918 [50] durchgeführt. Dafür wurde die zu untersuchende Probe geteilt und der Brennwert mit beiden Kalorimetern gemessen. Bei Abweichungen zwischen beiden Messwerten von weniger als 120 J/g wurde der Mittelwert aus beiden Messungen verwendet. Bei größeren Abweichungen wurde mindestens eine der Messungen wiederholt.

⁸Die Bestimmung von PMI-Werten war nicht möglich, da hierfür größere Probenmengen für eine aufwendige Vorzerkleinerung notwendig sind und die Vorschrift einen Wassergehalt von 30 % erfordert, der mit torrefiziertem Holz kaum zu erreichen ist.

Die Elementar- und Ascheanalysen wurden von einem externen Labor in Anlehnung an die geltenden Normen durchgeführt. Da das Labor nicht auf Biomassen spezialisiert ist, erfolgten die Analysen gemäß der Normen für feste Brennstoffe und nicht der für feste Biobrennstoffe. Aufgrund der geringen Abweichungen zwischen diesen Normen und der Tatsache, dass alle Analysen von demselben Labor durchgeführt wurden, werden die Ergebnisse dennoch als aussagekräftig angesehen.

Bestimmung der Feuchtigkeitsaufnahmeigenschaften

Das Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten von (torrefizierten) Buchenholzspänen wurde sowohl mit Kurzzeit- als auch mit Langzeitversuchen untersucht.

Für die Kurzzeitversuche wurden Keramikschälchen mit jeweils rund 2 g Probenmaterial gefüllt und 60 min bei 105 °C an Luft getrocknet. Anschließend wurden sie bei Raumluft (ca. 21 °C und 45 % Luftfeuchtigkeit) auf eine Feinwaage (Auflösung: 0,1 mg) gestellt und die Gewichtsveränderung über 30 min aufgezeichnet. Da die Schälchen näherungsweise eine identische Geometrie haben, ist die Auftriebsveränderung aufgrund der Abkühlung bei allen Schälchen gleich groß und wird deshalb nicht näher betrachtet.

Für die Langzeitversuche wurden Keramikschälchen mit jeweils rund 5 g Probenmaterial gefüllt und ebenfalls 60 min bei 105 °C an Luft getrocknet. Anschließend wurden sie in luftdichte Behälter gestellt, deren Boden mit demineralisiertem Wasser bedeckt war, sodass die Luftfeuchtigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht 100 % betrug. Diese Behälter wurden bei rund 22 °C über etwa zwei Monate gelagert und von Zeit zu Zeit (erstmal nach gut zwei Wochen) die Massenzunahme der Proben gemessen.

4.1.5 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Parametervariation mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor gliedern sich in die Unterpunkte

- Heizwert und Energieausbeute,
- Produktzusammensetzung,
- Mahlbarkeit,

- Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten und
- Reaktionsenthalpie.

Heizwert und Energieausbeute

Wie bereits in Kap. 3.2.1 (S. 12 ff.) erläutert, werden die Ergebnisse in dieser Arbeit analog zu beispielsweise Almeida et al. [4] über der Abnahme der festen Trockenmasse dargestellt, da Auftragungen über der Reaktortemperatur, wie sie häufig in der Literatur zu finden sind [19, 115, 119], wenig Aussagekraft besitzen.

Für die einzelnen Versuche der Parametervariation (vgl. Tab. 4.3, S. 52) sind jeweils der Heizwert (berechnet aus dem gemessenen Brennwert) sowie die Energieausbeute in Abb. 4.5 dargestellt. Die Heizwerte steigen nahezu monoton mit der Massenabnahme an und reichen von 21,1 MJ/kg für Probe 5 bis 25,3 MJ/kg für Probe 4. Dieser Verlauf ist sogar etwas glatter als bei einer Auftragung über der von Englisch [56] vorgeschlagene

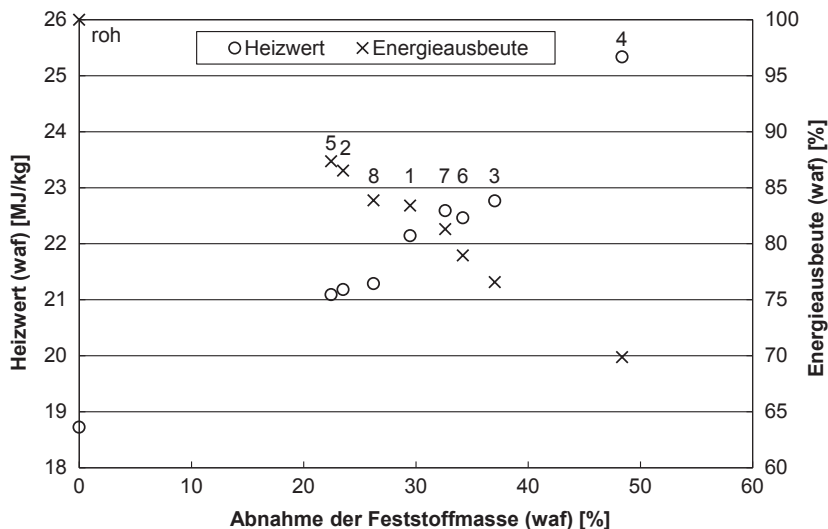


Abbildung 4.5: Heizwerte und Energieausbeuten für die Versuche der Parametervariation (vgl. Tab. 4.3, S. 52) auf wasser- und aschefreier Basis (waf)

nen spezifischen Flüchtigenreduktion (vgl. Gl. 3.2, S. 13), der Unterschied ist jedoch gering. Dies belegt die Annahme, dass zumindest für Buchenholz die Abnahme der festen Trockenmasse ein geeignetes Maß für den Torrefizierungsgrad darstellt.

Der Einfluss der Verweildauer im Reaktor ist weniger stark als jener der Reaktortemperatur. Insbesondere zwischen 290 °C und 300 °C steigen Massenabnahme und Heizwert stark an. Der Anfangswassergehalt der Buchenholzspäne beeinflusst die Verweildauer des Materials bei Torrefizierungstemperatur, da ein höherer Wassergehalt die Materialerwärmung verlangsamt. Der Einfluss eines veränderten Anfangswassergehalts ist daher ähnlich wie jener der Verweildauer im Reaktor.

Die Energieausbeute (vgl. Gl. 3.1, S. 12) bewegt sich in einem Bereich von 69,9 % bis 87,4 % und deckt sich somit mit den Ergebnissen von Bridgeman et al. [28] und Prins et al. [115] (vgl. Abb. 3.8, S. 25 und Erläuterungen dort) und sinkt monoton mit der Massenabnahme.

Die Heizwerte der Wassergehalt-Variation erscheinen dahingehend leicht aus dem Trend heraus zu fallen, dass die Probe mit geringem Wassergehalt (Probe 7, 0 %) einen relativ hohen Heizwert aufweist und die mit hohem Wassergehalt (Probe 8, 20 %) einen vergleichsweise niedrigen. Dies kann mit dem durch das enthaltene Wasser entstehenden Wasserdampfstrom im Reaktor zusammenhängen, der die Flüchtigen schneller aus dem Reaktor hinaus spült und dadurch mögliche Sekundärreaktionen abschwächt. Gemäß Gómez et al. [66] führen solche Reaktionen bei der Pyrolyse zu höheren Anteilen gebundenen Kohlenstoffs. Dieser verfügt über einen sehr hohen Heizwert und würde somit auch den des torrefizierten Holzes steigern (vgl. zum Thema Sekundärreaktionen auch Kap. 3.3.8, S. 33 ff.). Die Proben 7 und 8 weisen jedoch keine besonders hohen bzw. niedrigen Anteile gebundenen Kohlenstoffs auf, wie aus Tab. 4.4 im folgenden Unterkapitel hervorgeht. Da die Partikelgröße der Buchenholzspäne so groß ist, dass die mit der Reaktoratmosphäre in Kontakt stehende äußere Oberfläche relativ klein im Vergleich zu den inneren Oberflächen der Partikel ist, ist der Effekt der veränderten Gaszusammensetzung im Reaktor möglicherweise so gering, dass die leichten Abweichungen der Heizwerte vom Trend allein auf die Messunsicherheiten der Massenabnahme und der Heizwertbestimmung zurückzuführen sind.

Produktzusammensetzung

Die Analysenergebnisse der in Kap. 4.1.3 (S. 51 f.) beschriebenen und in Tab. 4.3 (S. 52) zusammengefassten Versuche sind in Tab. 4.4 dargestellt⁹.

Der Kohlenstoffgehalt, insbesondere der des gebundenen Kohlenstoffs (C_{fix}), steigt mit zunehmender Massenabnahme. Gleichzeitig sinkt der Wasserstoffgehalt geringfügig, während Sauerstoff- und Flüchtigengehalt durch die Torrefizierung deutlich abnehmen. Die Minoritätskomponenten Stickstoff und Schwefel zeigen keinen klaren Trend. Dies ist möglicherweise auf Schwankungen der Anteile dieser Elemente in den rohen Buchenholzspänen zurückzuführen. Zudem ist der Schwefelanteil so gering, dass er kaum die Nachweisgrenze überschreitet, sodass diese Werte wenig Aussagekraft besitzen. Die Stickstoffanteile verhalten sich allerdings ähnlich wie die Ascheanteile, die durch die Massenabnahme des organischen Anteils aufkonzentriert werden. Dies wird durch einen Vergleich des Aschegehalts der rohen Buchenholzspäne mit dem von Probe 3 deutlich. Diese Probe

Tabelle 4.4: Massenabnahmen und Elementaranalysen der Parametervariation auf wasserfreier Basis, alle Prozentangaben sind Massenprozent

V. Nr.	Beschr.	Δm^a [%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O (Rest) [%]	Asche ^b [%]	Fl. [%]	C_{fix} [%]
–	roh	0,00	49,83	6,36	0,14	0,07	43,12	0,48	83,41	16,12
1	Ref.	29,48	58,00	6,07	0,20	0,07	34,93	0,72	71,20	28,07
2	270 °C	23,51	56,77	6,34	0,17	0,06	35,89	0,77	76,43	22,80
3	290 °C	37,02	61,73	5,82	0,20	0,05	31,47	0,73	66,81	32,46
4	300 °C	48,36	65,39	5,61	0,21	0,07	27,57	1,15	56,82	42,03
5	20 min	22,44	55,90	6,05	0,18	0,05	37,12	0,70	74,72	24,58
6	60 min	34,18	59,62	5,77	0,19	0,07	33,63	0,73	68,43	30,84
7	0 % W.	32,61	59,40	5,80	0,18	0,04	33,81	0,77	68,40	30,83
8	20 % W.	26,22	57,02	6,24	0,17	0,06	35,77	0,74	72,76	26,50

^a Massenabnahmen berechnet auf wasser- und aschefreier Basis

^b ermittelt bei 815 °C

⁹Die Elementarzusammensetzungen sind über der Abnahme der festen Trockenmasse im Anhang in Abb. A.4 (S. 211) aufgetragen.

wurde aus derselben Charge produziert, aus der die analysierte Probe der rohen Buchenholzspäne entnommen wurde.

Eine Analyse der Aschezusammensetzung ist in Tab. 4.5 dargestellt. Da die Aschezusammensetzung nur einmal gemessen wurde, sind die Daten mit Vorsicht zu interpretieren. Ein Vergleich beider Proben zeigt eine Erhöhung des Fe_2O_3 -Anteils in der torrefizierten Probe, der möglicherweise auf Abrieb im Reaktor bzw. am Vorlage- und/oder Auffangbehälter zurückzuführen ist. Alle anderen Aschebestandteile zeigen keine signifikanten Veränderungen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Aschezusammensetzung durch den Prozess der Torrefizierung wahrscheinlich nicht nennenswert beeinflusst wird, insbesondere da Versuch 3 mit rund 37 % Abnahme der festen Trockenmasse bereits eine sehr starke Torrefizierung repräsentiert.

Zum besseren Vergleich der Elementarzusammensetzung mit den Literaturdaten ist das van-Krevelen-Diagramm aus Abb. 3.6 (S. 22), ergänzt um die Daten der Parametervariation, in Abb. 4.6 erneut dargestellt.

Die Ergebnisse bestätigen den Trend der Verschiebung im Diagramm in Richtung von Braunkohlen mit steigendem Torrefizierungsgrad und liegen sehr nah bei den von Bridgeman et al. [29] für Weidenholz ermittelten Werten. Zudem sind auch in dieser Darstellung keine besonderen Auffälligkeiten der Proben 7 und 8 (niedriger/hoher Wassergehalt) erkennbar, die auf eine Beeinflussung der Zusammensetzung durch geringeren/höheren Wasserdampfgehalt im Reaktor hinweisen würden.

Tabelle 4.5: Aschezusammensetzung (ermittelt bei 550 °C) von rohen Buchenholzspänen und dem torrefizierten Produkt aus Versuch 3

Versuch Nr.	Al ₂ O ₃ [m-%]	CaO [m-%]	Fe ₂ O ₃ [m-%]	K ₂ O [m-%]	MgO [m-%]	Mn ₂ O ₃ [m-%]	
roh	0,15	32,81	0,21	25,14	12,37	3,72	
3	0,12	30,93	1,15	25,10	11,84	3,45	

Versuch Nr.	Na ₂ O [m-%]	P ₂ O ₅ [m-%]	SiO ₂ [m-%]	TiO ₂ [m-%]	SO ₃ [m-%]	CO ₃ [m-%]	Summe [m-%]
roh	0,68	4,41	3,59	0,01	1,95	14,64	99,65
3	0,81	4,21	3,30	0,02	2,01	16,66	99,57

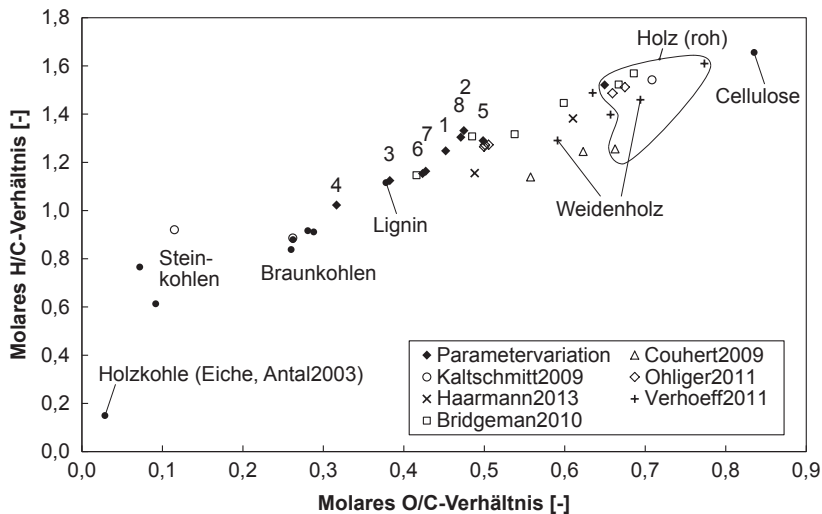


Abbildung 4.6: Um die Versuchsergebnisse der Parametervariation ergänztes van-Krevelen-Diagramm für (torrefiziertes) Weiden- (Bridgeman) und Buchenholz sowie Vergleichsstoffe

Mahlbarkeit

Wie in Kap. 4.1.4 (S. 57 f.) beschrieben, wurde die Mahlbarkeit auf zwei Arten untersucht. Die Ergebnisse beider Mahlversuche sind in Abb. 4.7 zusammengefasst und über der Abnahme der festen Trockenmasse auf wasser- und aschefreier Basis (waf) aufgetragen. Dabei enthält die linke Ordinatenachse die Skala für die HGI-Werte und die rechte jene für die Zerkleinerungsgrade. Zur einfacheren Interpretation der gemessenen Werte befinden sich an beiden Ordinatenachsen zusätzliche Informationen. An der HGI-Achse sind Bereiche eingezeichnet, welche die Mahlbarkeit von „sehr schwer“ bis „sehr leicht“ markieren und an der Zerkleinerungsgrad-Achse ist der Bereich der Werte für rheinische Braunkohlen gemäß der VGB-Richtlinie zum Prallmahlindex [155] eingezeichnet.

Unabhängig von dem betrachteten Verfahren steigt die Mahlbarkeit nahezu monoton mit der Abnahme der festen Trockenmasse an. Die

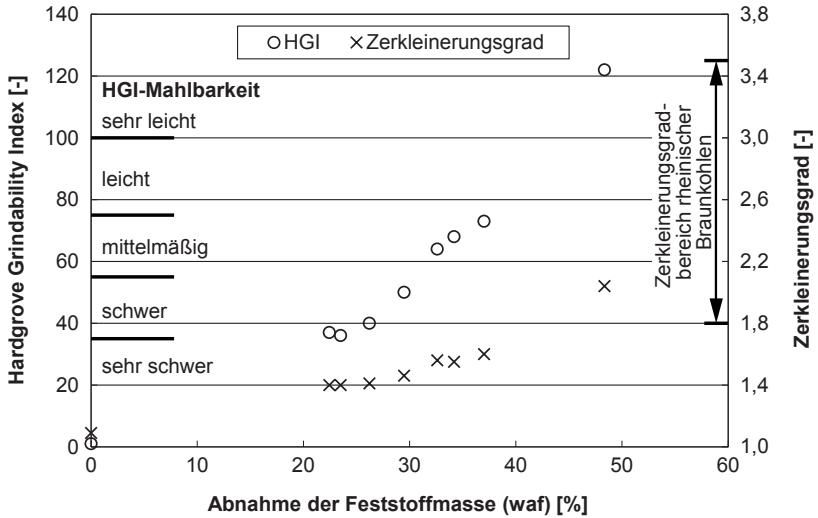


Abbildung 4.7: Mahlbarkeit der torrefizierten Buchenholzspäne

rohen Buchenholzspäne weisen für beide Verfahren eine sehr schlechte Mahlbarkeit auf. Eine Massenabnahme von 20 % bis 30 % führt zu HGI-Werten, die eine schwere Mahlbarkeit bedeuten. Oberhalb von 30 % Massenabnahme ist die Mahlbarkeit gemäß HGI wenigstens mittelmäßig. Bezüglich des mit der Prallmühle bestimmten Zerkleinerungsgrads wird die Mahlbarkeit der Buchenholzspäne durch die Torrefizierung zwar signifikant erhöht, erreicht abgesehen von Probe 4 jedoch nicht einmal den unteren Bereich der für Braunkohlen vorliegenden Werte. Sogar Probe 4, die einen HGI-Wert von 122 und somit eine sehr einfache Mahlbarkeit aufweist, erreicht lediglich einen Zerkleinerungsgrad im unteren Bereich der Werte von Braunkohlen. Ursächlich hierfür ist wahrscheinlich die im Vergleich zu Braunkohlen (bei 30 % Wassergehalt [155]) niedrigere Dichte des torrefizierten Holzes, die zu einer geringeren Aufprallenergie in der Prüfmühle führt.

Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten

Beim Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten ist zwischen Kurzzeit- und Langzeitverhalten zu unterscheiden. Das Ergebnis der Untersuchung des Kurzzeit-Wasseraufnahmeverhaltens ist in Abb. 4.8 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist neben der jeweiligen Versuchsnummer auch die Abnahme der festen Trockenmasse angegeben. Da die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben zwar deutlich sichtbar, aber doch relativ gering sind, wurden zusätzlich Wiederholungsversuche mit der Probe des Referenzversuchs und mit den rohen Buchenholzspänen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Wiederholungsversuche ist in Abb. 4.9 dargestellt und belegt eine sehr hohe Reproduzierbarkeit.

Die aus der Gewichtszunahme ersichtlichen Holzfeuchten nach 1800 s liegen für alle Proben zwischen rund 2 % und 2,5 %, im Detail zeigen sich jedoch Unterschiede: Die rohen Buchenholzspäne befinden sich ungefähr in der Mitte des Streubereichs, während die torrefizierten Proben der Temperaturvariation (1 bis 4) umso schneller Feuchtigkeit aufnehmen, je

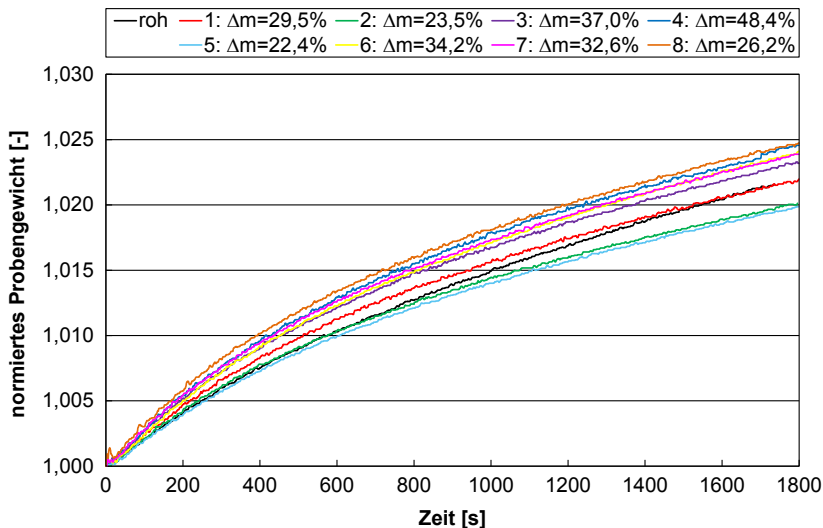


Abbildung 4.8: Gewichtszunahme roher und torrefizierter Buchenholzspäne bei ca. 21 °C und 45 % Luftfeuchtigkeit

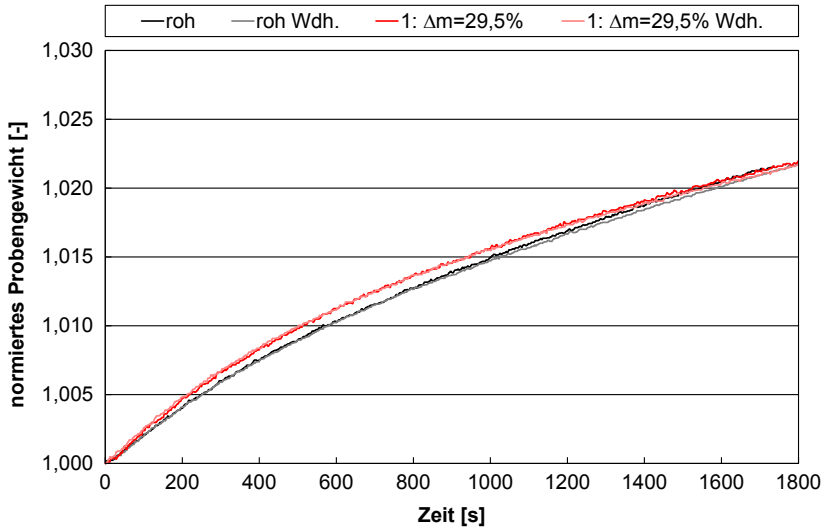


Abbildung 4.9: Vergleich der Gewichtszunahme roher und torrefizierter Buchenholzspäne mit Wiederholungsmessungen

höher die Torrefizierungstemperatur und damit die Abnahme der festen Trockenmasse war. Qualitativ vergleichbar ist das Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten der Proben mit kürzerer bzw. längerer Verweildauer im Reaktor (5 bzw. 6). Auch die aufgrund von 0 % Anfangswassergehalt vergleichsweise stark torrefizierte Probe 7 nimmt überdurchschnittlich schnell Feuchtigkeit auf. Lediglich Probe 8 (20 % Anfangswassergehalt) weist einen vergleichsweise geringen Torrefizierungsgrad und trotzdem die schnellste Feuchtigkeitsaufnahme auf. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine gegenüber den Proben mit weniger Anfangswassergehalt veränderte Poren- bzw. Oberflächenstruktur. Diese könnte aus dem erhöhten Wasserdampfstrom aus dem Partikelinnern während der Torrefizierung resultieren, welcher zudem einen höheren Wasserdampfstrom im Reaktor verursacht.

Erheblichen Einfluss könnte jedoch auch die für die Feuchtigkeitsaufnahmeversuche jeweils verwendete Probenmasse haben. Die trockenen Probenmengen betrugen zwischen 1,865 g (Probe 4) und 2,983 g (roh).

Da ungefähr identische Schüttvolumina verwendet wurden, um identische Oberflächen zu erhalten, korreliert die Probenmasse prinzipiell mit dem Torrefizierungsgrad. Mit 1,922 g ist die verwendete Masse von Probe 8 jedoch für deren Torrefizierungsgrad auffallend gering. Dadurch muss absolut betrachtet nicht besonders viel Feuchtigkeit aufgenommen werden, um das normierte Probengewicht überdurchschnittlich stark zu erhöhen.

Bei derartigen Versuchen ist immer entweder die Masse oder die Probenoberfläche abhängig vom Torrefizierungsgrad und somit nicht konstant. Zudem ist der geschwindigkeitsbestimmende Stoffübertragungsmechanismus bei diesen Versuchen nicht bekannt, sodass die Ergebnisse schwierig zu interpretieren sind und vor allem qualitative Aussagekraft besitzen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei den untersuchten Bedingungen und in dem untersuchten Zeitfenster die Feuchtigkeitsaufnahme aus Luft durch Torrefizierung beeinflusst wird. Je nach Torrefizierungsparametern ist die Holzfeuchte nach 1800 s aber entweder höher oder niedriger als bei rohen Buchenholzspänen. Relevant ist dieses Verhalten insbesondere für die Selbstentzündungsneigung, da durch die Adsorption von Wasserdampf Wärme freigesetzt wird [23, 89].

Neben den Kurzzeitversuchen wurden auch Langzeitfeuchtigkeitsaufnahmeversuche durchgeführt, welche für Transport und Lagerung torrefizierten Materials ebenfalls relevant sind. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 4.10 dargestellt.

Der maximal erreichte Wassergehalt wird durch die Torrefizierung ebenso reduziert wie die Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme. Der Effekt ist jedoch relativ schwach ausgeprägt: Während rohe Buchenholzspäne einen Wassergehalt von ca. 25 % erreichen, liegen torrefizierte Buchenholzspäne mit ca. 17 % bis 21 % nur etwa ein Sechstel bis ein Drittel darunter. Dabei ist die Feuchtigkeitsaufnahme tendenziell umso geringer, je höher der Torrefizierungsgrad (also die Abnahme der festen Trockenmasse) ist. Kleinere Abweichungen von diesem grundsätzlichen Trend können neben unterschiedlichen Eigenschaften der Proben auch durch Messunsicherheiten aufgrund von an den Keramikschälchen anhaftendem Wasser verursacht worden sein. Für Versuch 8 liegen keine Daten vor, da die Messung durch Kontakt von flüssigem Wasser mit der entsprechenden Probe unbrauchbar wurde.

Qualitativ passen die Ergebnisse zu den bisher verfügbaren Literaturdaten (vgl. Kap. 3.3.6, S. 28 ff.), wobei die hier ermittelte Reduzierung des

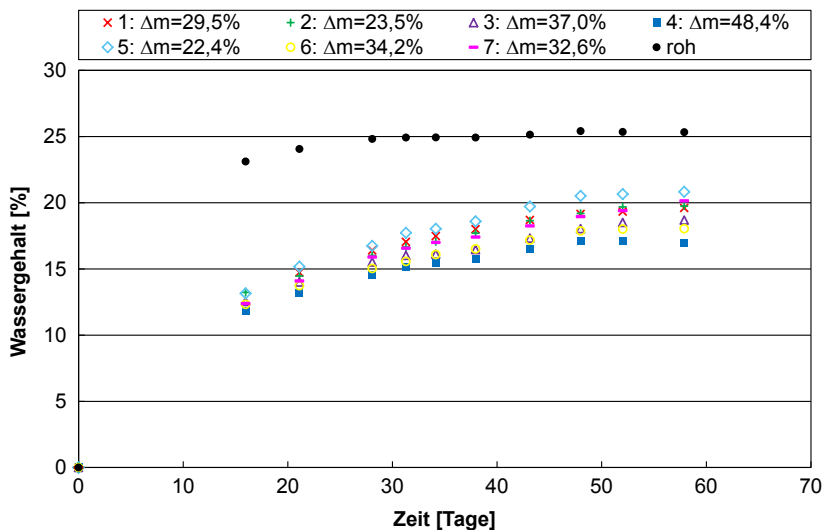


Abbildung 4.10: Wassergehalt roher und torrefizierter Buchenholzspäne bei ca. 22 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit

Wassergehalts durch die Torrefizierung am unteren Ende der publizierten Ergebnisse liegt.

Reaktionsenthalpie

Zur Ermittlung der Reaktionsenthalpie ist zunächst die gemäß Gl. 4.7 (S. 55) berechnete spezifisch aufgenommene Wärme zu bestimmen. Diese ist für die Versuche 1 bis 8 (vgl. Tab. 4.3, S. 52 und Tab. 4.4, S. 62) in Abb. 4.11 dargestellt. Neben der gemessenen Wärmeaufnahme ist zudem für jeden Versuch der durch die unterschiedlichen Modelle (vgl. S. 56) berechnete Bereich der Wärmeaufnahme für den Fall abgebildet, dass weder endo- noch exotherme Reaktionen ablaufen.

Die gemessene Wärmeaufnahme liegt für alle Versuche außer dem mit einem Anfangswassergehalt von 0 % in der Bandbreite der berechneten Werte, sodass keine eindeutige Aussage darüber möglich ist, ob exotherme oder endotherme Reaktionen bei dieser integralen Betrachtung überwie-

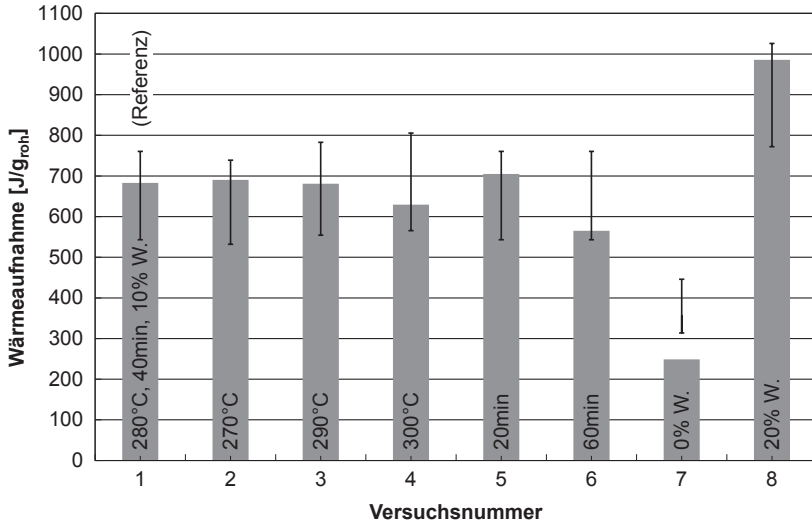


Abbildung 4.11: Gemessene spezifische Wärmeaufnahme bei den Versuchen der Parametervariation und Bereiche der mit den unterschiedlichen Modellen berechneten theoretisch erforderlichen Wärme

gen. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 4.12 die mit den unterschiedlichen Modellen berechnete Wärmefreisetzung bzw. Wärmeaufnahme über der Abnahme der festen Trockenmasse aufgetragen.

Das als am realistischsten eingeschätzte Modell 4 liefert für die meisten Versuche exotherme Werte zwischen 0 und 50 J/g_{roh}. Lediglich für die Versuche 6 (60 min Verweildauer), 7 (0 % Wassergehalt) und 4 (300 °C) ergeben sich ca. 150 J/g_{roh} bzw. 100 J/g_{roh} freigesetzte Wärme. In der Vorveröffentlichung dieser Ergebnisse im Journal *Fuel* [97] werden die Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen im Wesentlichen auf Sekundärreaktionen zwischen den freigesetzten Flüchtigen und dem Feststoff zurückgeführt. In Kap. 4.3.9 (S. 124 f.) wird jedoch erläutert, dass Sekundärreaktionen bei hinreichend großen Probenmengen wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle spielen. Dies deckt sich auch mit den ab S. 62 vorgestellten Ergebnissen zur Produktzusammensetzung, die keine signifikanten Unterschiede in dieser Hinsicht offenbaren.

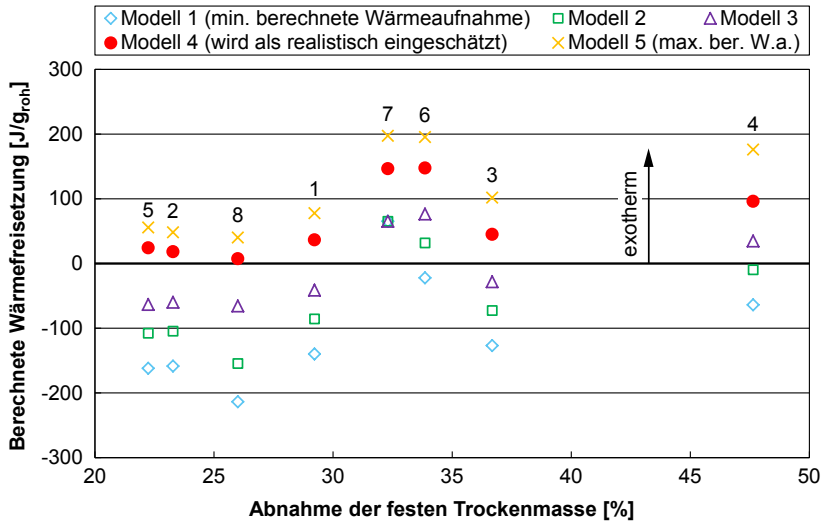


Abbildung 4.12: Mit den unterschiedlichen Modellen berechnete spezifische Wärmefreisetzung bzw. -aufnahme bei der Parametervariation

Insbesondere vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus den Versuchen mit dem diskontinuierlich arbeitenden Reaktor (Kap. 4.3, ab S. 78) erscheint folgende Erklärung plausibler: Das Aufheizen der Partikel auf Torrefizierungstemperatur sowie die Wärmeabgabe von auf über Reaktortemperatur erwärmten Partikeln an den Reaktor benötigt Zeit. Diese ist von der Partikelgröße, dem Wärmeübergang und die Aufheizzeit zudem maßgeblich vom Wassergehalt abhängig. Da der Wärmeübergang im kontinuierlich arbeitenden Reaktor aufgrund der Mischung aus Kontaktwärmeübergang, Wärmestrahlung und Konvektion überlagert mit Mischungseffekten durch die Förderschnecke kaum zu berechnen ist, kann nicht bestimmt werden, an welcher Stelle im Reaktor jeweils die Torrefizierungstemperatur erreicht wird.

Die bei hoher Verweildauer und reduziertem Massenstrom (vgl. Tab. 4.3, S. 52) oder geringerem Wassergehalt (Versuche 6 und 7) ermittelte freigesetzte Wärme im Bereich von $150 \text{ J/g}_{\text{roh}}$ stimmt ungefähr mit den anhand des diskontinuierlich arbeitenden Reaktors ermittelten Werten überein

(vgl. Kap. 4.3.6, S. 108 ff.). Bei den übrigen Versuchen war die Torrefizierung bzw. die dabei auftretende Wärmefreisetzung bei Verlassen des Reaktors wahrscheinlich noch nicht (weitgehend) abgeschlossen. Somit konnte auch die im Wesentlichen nach Erreichen der Reaktortemperatur freigesetzte Reaktionswärme nicht an den Reaktor abgegeben werden. Die zum Teil dennoch hohe Abnahme der festen Trockenmasse kann zu erheblichen Teilen im Auffangbehälter erfolgt sein. Dieser ist zwar weder beheizt noch wärmegeklämt, aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung torrefizierter Buchenholzspäne wirken diese jedoch selbstdämmend, sodass eine schnelle Abkühlung nach Verlassen des Reaktors nicht gewährleistet ist.

Zur Erweiterung der Datenbasis und der Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße wurden zusätzliche Versuche zur Bestimmung der freigesetzten Wärme durchgeführt, deren Parameter in Tab. 4.6 zusammengefasst sind.

Bei diesen Versuchen wurde (mit Ausnahme von Versuch 14) eine gleichmäßigere Dosierung gegenüber der Parametervariation durch einen am Dosierer angebrachten Rüttler erreicht. Versuch 9 wurde mit den-

Tabelle 4.6: Übersicht der Torrefizierungsparameter bei den zusätzlich durchgeführten Versuchen zum Wärmefreisetzungsverhalten

Versuch Nr.	Temperatur [°C] ^a	Verweildauer [min]	Wassergehalt [Massen-%]	Dosierereinstellung [kg/h] ^b	feine Späne
9	280	40	10	3	nein
10	260	30	0	3	nein
11	270	30	0	3	nein
12	280	30	0	3	nein
13	285	30	0	3	nein
14	300	15	0	8	nein
15	280	30	0	2,5	ja
16	285	30	0	3	ja
17	290	30	0	3	ja

^a Mittlere Temperatur der Thermoelemente 2 bis 5 in Abb. 4.2, vgl. auch Abb. 4.3

^b Der Dosierer wurde mit Holzpellets kalibriert, daher ist der reale Massenstrom geringer. Er beträgt ca. 45 % der angegebenen Werte.

selben Parametern wie der Referenzversuch bei der Parametervariation durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Die Spalte „feine Späne“ gibt an, ob die am Ende von Kap. 4.1.1 (S. 45 f.) erwähnten feineren Buchenholzspäne als die für die Parametervariation genutzten verwendet wurden.

Analog zu den Versuchen der Parametervariation ist die ermittelte Wärmeaufnahme und die mit den unterschiedlichen Modellen berechnete Wärmefreisetzung in Abb. 4.13 und Abb. 4.14 dargestellt.

Anhand der Ergebnisse der Versuche 1 und 9 ist eine hohe Reproduzierbarkeit festzustellen. Darüber hinaus werden die bisherigen Ergebnisse bestätigt: Die anhand von Modell 4 berechneten Reaktionsenthalpien liegen bei den meisten Versuchen im Bereich um $100 \text{ J/g}_{\text{roh}}$ (exotherm). Deutlich geringere Wärmefreisetzungen ergeben sich für Versuche, bei denen die Zersetzungsprozesse wahrscheinlich nicht vor Verlassen des Reaktors (weitgehend) abgeschlossen wurden. Dazu zählt Versuch 9, der in dieser Versuchsreihe einzige Versuch mit nicht vollständig getrocknetem Eingangsmaterial und somit langsamerer Aufheizung der Holzspäne. Weiterhin zählt dazu Versuch 14, bei dem zwar die Reaktortempera-

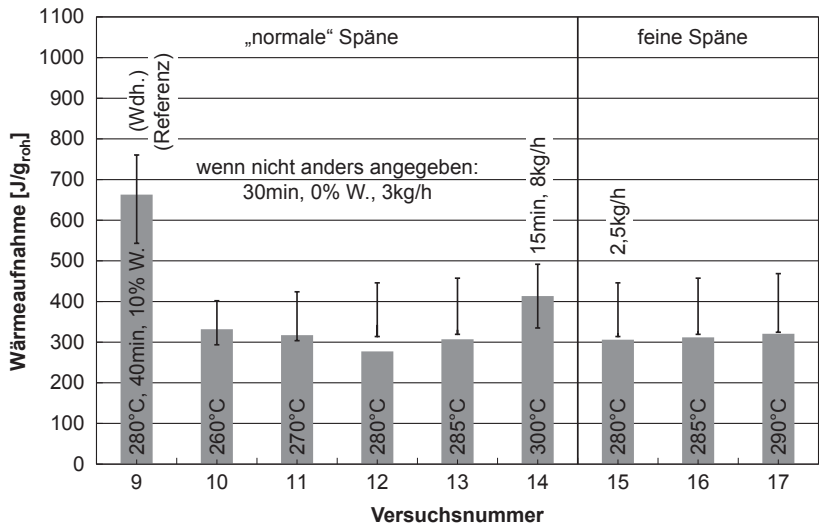


Abbildung 4.13: Spezifische Wärmeaufnahme bei den zusätzlichen Versuchen

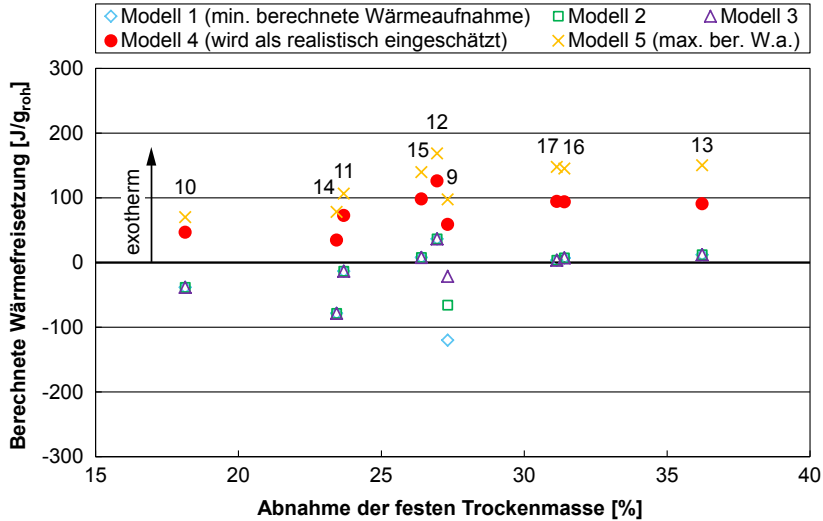


Abbildung 4.14: Mit den unterschiedlichen Modellen berechnete spezifische Wärmefreisetzung bzw. -aufnahme bei den zusätzlichen Versuchen

tur mit 300 °C sehr hoch, gleichzeitig aber auch die Verweildauer mit 15 min sehr kurz ist. Bei den Versuchen 10 und 11 sind die Temperaturen mit 260 °C bzw. 270 °C vergleichsweise niedrig, sodass sowohl die Aufheizgeschwindigkeit des Materials als auch die insgesamt freigesetzte Wärme (vgl. Kap. 4.3.6, S. 108 ff.) relativ gering ist. Die Ergebnisse der Versuche 15 bis 17 mit feineren Buchenholzspänen unterscheiden sich nicht signifikant von denen mit gröberen Spänen, sodass davon auszugehen ist, dass die Partikelgröße keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsenthalpie hat.

4.2 Ergänzende Versuche mit einem Einwurfkalorimeter

Als Ergänzung zu den Versuchen mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor wurden Untersuchungen mittels eines isothermen Einwurfkalorimeters des Instituts für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen

durchgeführt. Da dieses speziell zur Bestimmung von z. B. Lösungs- oder Schmelzenthalpien konzipiert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Messung der Wärmeaufnahme vergleichsweise präzise ist. Diese aufwendigen Versuche wurden durchgeführt, um die Plausibilität der mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor gemessenen und im vorherigen Kapitel vorgestellten Wärmeaufnahmen des Holzes zu prüfen.

4.2.1 Verwendetes Material und Probenvorbereitung

Für die Versuche mit dem Einwurfskalorimeter wurden zum einen Buchenholzspäne und zum anderen ein Buchenholzrundstab verwendet.

Die Späne entsprechen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung denen, die im kontinuierlich arbeitenden Reaktor verwendet wurden (vgl. Kap. 4.1.1, S. 45 f.). Für die Kalorimeterversuche wurde analog zu den Stahlrohrversuchen im diskontinuierlich arbeitenden Reaktor (vgl. Kap. 4.3.3, S. 84 ff.) eine feine Fraktion aus einer zuvor mittels Hammermühle und 5 mm-Austragssieb leicht zerkleinerten Charge mit einem 315 μm -Sieb heraus gesiebt. Aufgrund der faserigen Struktur betrug die längste Abmessung der so gewonnenen Partikel zum Teil mehrere Millimeter.

Der Buchenholzrundstab entspricht einem 10 mm-Ø-Stab analog zu den im diskontinuierlich arbeitenden Reaktor eingesetzten Rundstäben (vgl. Kap. 4.3.1 und Kap. 4.3.2, S. 78 ff.). Die Länge der für die Kalorimeterversuche verwendeten Proben betrug ca. 17 mm bzw. ca. 15 mm.

Alle Proben wurden bei 105 °C vollständig getrocknet und wegen der geringen Masse und im Fall der Späne großen Oberfläche in einer praktisch vollkommen trockenen Umgebung (Glovebox) in einen Glasbehälter gefüllt, aus dem sie ohne Kontakt mit Luftfeuchtigkeit in das Kalorimeter geschleust wurden.

4.2.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des verwendeten Kalorimeters (Typ Setaram HT 1000) findet sich in der Dissertation von Pelzer [102], daher wird der Aufbau nur grob skizziert. Das Kalorimeter besteht im Wesentlichen aus einem geschlossenen Raum, der von einer schweren, gegenüber der Umgebung gut wärmegeprägten Wand umgeben ist, welche zudem mit elektrischen Heizungen ausgerüstet ist. In diesen Raum ragt von oben ein unten geschlossenes Glasrohr,

welches einem überlangen Reagenzglas ähnelt. Dieses ist am unteren Ende von Thermosäulen umgeben, die ein Spannungssignal ausgeben, welches proportional zu dem Wärmestrom ist, der in das Rohr fließt.

Zur Versuchsdurchführung wird das Kalorimeter auf 280 °C aufgeheizt und mindestens 24 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird das Glasrohr mit der Versuchsatmosphäre – hier Argon 4.8 – gespült und nach Abklingen des entsprechenden Signals der Thermosäulen wird dieses durch Einwurf mindestens einer Platinkugel mit bekannter Temperatur und Masse kalibriert. Nach Erreichen eines stationären Zustands wird die Probe (im Fall feiner Holzspäne wurden diese in eine Platinhülse bekannter Masse gepresst) hineinfallen gelassen und das Signal der Thermosäulen aufgezeichnet. Mithilfe der vorher gemessenen Kalibrierdaten kann nach Erreichen eines stationären Zustands der in die Probe geflossene Wärmestrom berechnet werden.

4.2.3 Ergebnisse

Mit den Buchenholzspänen wurden insgesamt vier Versuche durchgeführt, mit den Buchenholzzylindern zwei. Die Probenmassen und Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 4.7 zusammengefasst.

Die Versuche mit den feinen Buchenholzspänen (BuSp) zeigten im Wärmefluss kein signifikantes exothermes Signal. Der gesamte Wärmefluss in die Proben betrug hierbei 464 J/g bis 592 J/g. Dieser Bereich entspricht

Tabelle 4.7: Probenmassen und mit dem Einwurfskalorimeter bestimmte Wärmeflänahmen

Versuch	Probenmasse [mg]	Wärmeflänahme [J/g]	Wärmefläbabe [J/g]	Σ Wärmeflässe [J/g]
BuSp-1	2,975	592	ca. 0	592
BuSp-2	1,628	482	ca. 0	482
BuSp-3	3,415	464	ca. 0	464
BuSp-4	4,193	533	ca. 0	533
BuZyl-1	1018	427	165	262
BuZyl-2	862	435	173	262

der Größenordnung der Werte, die für vollständig getrocknete Proben mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor ermittelt wurden, liegt jedoch im Mittel gut 200 J/g darüber (vgl. Abb. 4.13, S. 73).

Die Ergebnisse der Versuche mit den Buchenholzzylindern (BuZyl), welche eine erheblich größere Masse als die Späne-Proben hatten, unterscheiden sich davon signifikant. Zunächst fließt bei diesen Versuchen Wärme in einer ähnlichen Größenordnung (427 J/g bzw. 435 J/g) in die Probe, im Anschluss wird jedoch eine signifikante Wärmemenge wieder abgegeben (166 J/g bzw. 173 J/g). In Summe ergeben sich so jeweils 262 J/g Wärmeaufnahme. Dies entspricht ungefähr den bei gleicher Reaktortemperatur mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor ermittelten Werten für die Versuche 7 (249 J/g, vgl. Abb. 4.11, S. 70), 12 und 15 (277 J/g bzw. 306 J/g, vgl. Abb. 4.13, S. 73) und kann nur durch signifikante exotherme Reaktionen erklärt werden. Die mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor erzielten Ergebnisse können somit als insgesamt plausibel eingestuft werden.

Das Ausbleiben exothermer Reaktionen bei kleinen Probenmengen deckt sich mit den Beobachtungen von Koppejan et al. [83], die mittels DSC-Analysen ebenfalls keine exothermen Effekte messen konnten. Über die Ursachen kann jedoch nur spekuliert werden. Die Versuche mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor haben gezeigt, dass die Partikelgröße selbst keinen signifikanten Einfluss auf die Wärmeaufnahme des Reaktors und somit auf die Reaktionsenthalpie hat. In diesem Reaktor bilden die feinen Späne jedoch relativ große Schüttungen, die sich hinsichtlich des Stofftransports ähnlich wie große Partikel verhalten, mit dem Unterschied, dass in einer Schüttung – anders als in einem größeren Stück Holz – kein nennenswerter Druck aufgebaut werden kann. Aufgrund des größeren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses kleiner Probenmengen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Flüchtigentialdruck an der Oberfläche kleiner Probenmengen niedriger ist als an der Oberfläche großer Probenmengen. Dadurch werden Sekundärreaktionen zwischen Flüchtigen und Feststoff tendenziell reduziert und gleichzeitig das Verdunsten hochsiedender Flüchtigbestandteile begünstigt. Gemäß der am Ende von Kap. 3.3.8 (S. 33 ff.) diskutierten Literatur würde dies weniger exotherme und mehr endotherme Vorgänge bedeuten.

4.3 Versuche mit einem diskontinuierlich arbeitenden Reaktor

Neben den Versuchen mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor wurden zusätzliche Experimente mit einem diskontinuierlich arbeitenden (kurz: Batch-)Reaktor durchgeführt. Während beim kontinuierlich arbeitenden Reaktor lediglich eine globale Betrachtung des Prozesses möglich ist, indem Eingangsmaterial und torrefiziertes Produkt analysiert und globale Energieströme bilanziert werden, kann mithilfe des Batch-Reaktors auch der Torrefizierungsverlauf analysiert werden. Insbesondere können die Temperaturverläufe innerhalb des Holzes während der Torrefizierung gemessen und aus diesen Daten weitere Erkenntnisse über die Reaktionsenthalpie der Torrefizierungsreaktionen gewonnen werden.

4.3.1 Verwendetes Rohmaterial

Für die Versuche mit dem Batch-Reaktor wurden Rundstäbe aus Buchenholz verwendet, um eine Vergleichbarkeit zu den mit dem kontinuierlichen Reaktor durchgeführten Versuchen zu gewährleisten. Die Ausrichtung der Holzfasern (vgl. Kap. 2.1, S. 5 ff.) ist innerhalb der Stäbe näherungsweise axial. Für die Versuche mit radialer Probenerwärmung wurden Stäbe mit 20 bzw. 25 mm Durchmesser und für Versuche mit axialer Probenerwärmung mit 40 mm Durchmesser verwendet (vgl. Kap. 4.3.2). Die Trockendichten betragen bei den verwendeten 20 mm-Ø-Proben ca. 750 kg/m^3 , bei den 25 mm-Ø-Proben¹⁰ ca. 700, 710 bzw. 775 kg/m^3 und bei den 40 mm-Ø-Proben ca. 610 kg/m^3 . Wie die zum Teil sehr großen Unterschiede in den Trockendichten zeigen, weisen Buchenholz-Rundstäbe anders als Räucherspäne nur eine eingeschränkt konstante Qualität auf.

4.3.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Reaktor

Eine Skizze des verwendeten Reaktors ist in Abb. 4.15 dargestellt.

¹⁰Aufgrund der Vielzahl der mit diesem Probendurchmesser durchgeführten Versuche wurden drei verschiedene Rundstäbe mit dementsprechend drei unterschiedlichen Trockendichten verwendet.

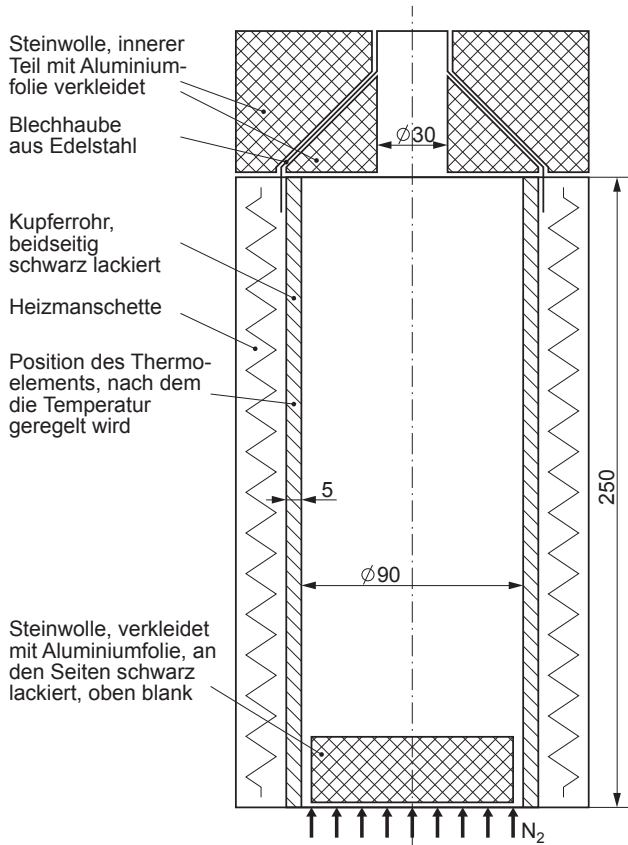


Abbildung 4.15: Skizze des verwendeten Batch-Reaktors

Der Reaktor besteht im Wesentlichen aus einem dickwandigen Kupferrohr¹¹ von 250 mm Länge, welches mit einer elektrischen Heizmanschette von außen beheizt wird und eine weitestgehend homogene Wandtemperatur gewährleistet (vgl. Bachelorarbeit von Steffen [137]). Die Temperaturregelung erfolgt anhand des Signals eines Mantelthermoelements, welches

¹¹Verwendet wurde die Legierung Cu-DHP, welche im Temperaturbereich von 20 °C bis 320 °C eine Wärmeleitfähigkeit von mindestens 300 W/(m K) aufweist.

in einem Sackloch in der Rohrwand steckt. Zur besseren Wärmeübertragung durch Strahlung ist das Kupferrohr innen und außen schwarz lackiert, sodass ein Emissionsgrad im relevanten Wellenlängenbereich von ca. 0,9 vorliegt. Das untere Rohrende ist mit rund 40 mm dicker Steinwolle wärmegeädämmt, welche zwecks Reduktion der Wärmeübertragung durch Strahlung mit Aluminiumfolie umwickelt wurde. Zwischen Rohrwand und Steinwolle befindet sich ein ca. 3 mm breiter Ringspalt. Damit der von unten in den Reaktor eintretende Stickstoffstrom (je nach Versuch 60 l/min bis 100 l/min, Reinheit 2.5) möglichst stark vorgewärmt wird, sind die Seiten der mit Aluminiumfolie umwickelten Steinwolle ebenfalls schwarz lackiert. Das obere Ende des Reaktors wird durch eine Edelstahl¹²-Blechhaube abgeschlossen, welche sowohl innen als auch außen mit Steinwolle gedämmt ist und die lichte Öffnung auf ca. 30 mm Durchmesser reduziert. Die innen liegende Steinwolle ist wegen der dort auftretenden höheren Temperaturen wiederum zur Reduktion der Wärmeübertragung durch Strahlung mit Aluminiumfolie umwickelt.

Versuche mit radialer Probenerwärmung

Für Versuche mit radialer Probenerwärmung wurden – zumeist 70 mm lange – Proben aus den Rundstäben gesägt und an einer Stirnseite mit Bohrungen zur Aufnahme von Mantelthermoelementen versehen. Ein Foto eines Probenzylinders mit Thermoelementen sowie eine Zeichnung des Zylinders sind in Abb. 4.16 dargestellt. Der angedeutete Verlauf der Jahresringe ist senkrecht zur Bohrungslinie und wird daher in der noch folgenden Versuchsübersicht mit $\perp$ bezeichnet (vgl. Tab. 4.8, S. 85).

Die Stirnseiten dieser Zylinder wurden mit Steinwolle sowie Aluminiumfolie bzw. -klebeband wärmegeädämmt, um möglichst eindimensionale Wärmeleitung zu gewährleisten. Die Zeichnung zeigt einen Zylinder mit 25 mm Durchmesser für Thermoelemente mit 1,5 mm Durchmesser. Bei den Versuchen mit 20 mm Durchmesser wurde die äußerste Thermoelementbohrung weggelassen und bei Versuchen mit 1 mm-Thermoelementen beträgt der Bohrungsdurchmesser 1,3 mm.

¹²Mit *Edelstahl* wird in dieser Arbeit korrosionsbeständiger Chrom-Nickel-Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 bezeichnet.

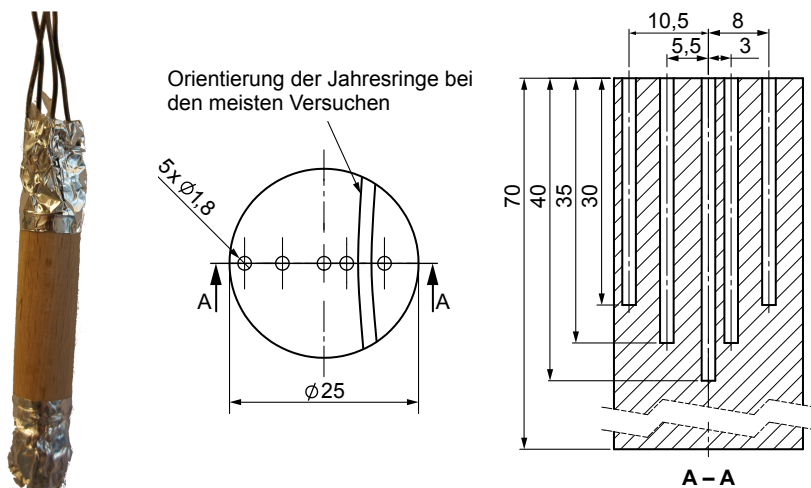


Abbildung 4.16: Foto (20 mm-Zylinder) sowie Zeichnung (25 mm-Zylinder) eines Probenzylinders für Versuche mit radialer Probenerwärmung

Zur Versuchsdurchführung wird ein vollständig vortrockneter¹³ Probenzylinder von oben in den vorgeheizten Reaktor eingeführt und an den Thermoelementen möglichst mittig aufgehängt. Da der Reaktor nicht ideal zur Umgebung gedichtet ist, besteht die Gefahr, dass durch den Auftrieb des heißen Gases im Reaktor neben dem zugeführten Stickstoff auch Falschluf unten in den Reaktor hineingesogen wird. Um dies zu verhindern, wird Steinwolle in die obere Öffnung eingeführt, welche einen Druckverlust verursacht und somit einen geringen Überdruck im Reaktor erzeugt. Zudem dient sie der Minimierung von Wärmeverlusten, sodass die effektive Reaktortemperatur möglichst genau der Reaktorwandtemperatur entspricht.

Für einen Versuch (R14 in Tab. 4.8, S. 85) wurde anstatt eines Vollzylinders eine Probe bestehend aus 20 Scheiben mit je ca. 3,5 mm Dicke verwendet, damit die freigesetzten Flüchtigen nicht nur axial entlang der Holzfasern (vgl. Kap. 2.1, S. 5 ff.), sondern auch in 19 Ebenen radial

¹³Eine Ausnahme stellt Versuch R6 mit 10 % Anfangswassergehalt dar. Dies ist auch in der Versuchsübersicht in Tab. 4.8 (S. 85) angegeben.

aus der Probe austreten können. Ein Foto dieser durch Draht zusammengehaltenen Probe vor und nach der Torrefizierung ist in Abb. 4.17 dargestellt.

Versuche mit axialer Probenerwärmung

Neben den Versuchen mit radialer Probenerwärmung wurden aufgrund des im Wesentlichen in axialer Richtung stattfindenden Stofftransports der Flüchtigen auch Versuche mit axialer Probenerwärmung durchgeführt. Ein Foto sowie eine Zeichnung eines entsprechenden Probenzylinders sind in Abb. 4.18 dargestellt.

Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Dämmung der Zylindermantelflächen mit Steinwolle wurde an Stelle einer Dämmschicht lediglich der Wärmeübergang durch Aluminiumfolie deutlich reduziert. Eine Schicht befindet sich unmittelbar an der Zylinderoberfläche und eine weitere in ca. 2 mm bis 5 mm Abstand, wo sie durch ein Drahtgeflecht (sog. Hasendraht) in Position gehalten wird.



Abbildung 4.17: Foto des aus 20 gestapelten Scheiben bestehenden Probenzylinders für einen Versuch mit radialer Erwärmung vor und nach der Torrefizierung (Durchmesser: 25 mm, Länge: ca. 70 mm)

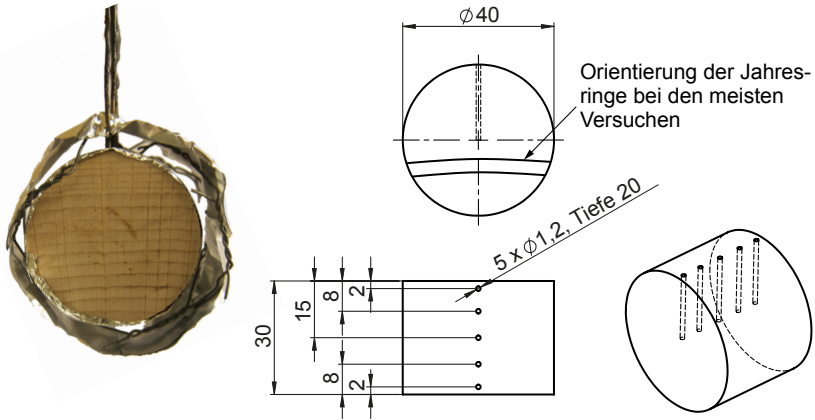


Abbildung 4.18: Foto sowie Zeichnung eines Probenzylinders für Versuche mit axialer Probenerwärmung

Die Versuchsdurchführung erfolgt ähnlich wie bei Versuchen mit radialer Probenerwärmung. Da die Probe jedoch größer als die Öffnung der Blechhaube ist, wird der Reaktor ohne die Blechhaube auf die Versuchstemperatur aufgeheizt und dabei mit einem flachen Aluminiumblech abgedeckt. Die Thermoelemente (ausschließlich Mantelthermoelemente mit 1 mm Durchmesser) werden durch die Blechhaube und deren Isolierung geführt und in die Probe eingebracht. Zu Versuchsbeginn wird das Abdeckblech vom Reaktor entfernt, die Probe eingeführt und die Blechhaube aufgesetzt.

Versuche mit Probenmaterial in einem Stahlrohr

Ergänzend zu den Temperaturmessungen in Holzzyklindern wurden Versuche in einem verschließbaren Edelstahlrohr durchgeführt, um den Einfluss der Partikelgröße und des Drucks auf die Torrefizierung zu untersuchen. Eine Schnittansicht dieses Rohrs ist in Abb. 4.19 dargestellt.

Analog zu den Versuchen mit radialer Probenerwärmung kommt das Rohr vertikal – und nicht wie in der Zeichnung abgebildet horizontal – zum Einsatz. Dabei wird in das untere Ende ein Stopfen eingeschraubt, welcher ein einfaches Ventil enthält, das in der Lage ist, bei grob einstell-

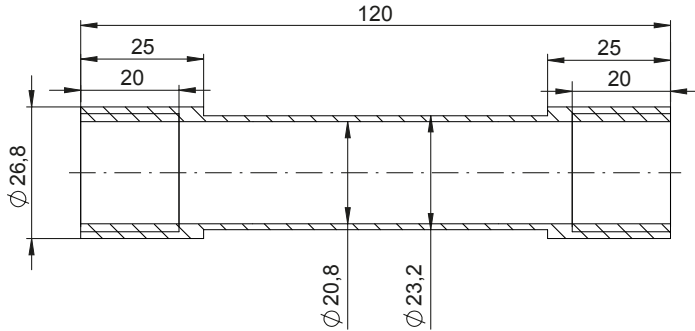


Abbildung 4.19: Schnittansicht des Edelstahlrohrs zur Untersuchung von Schüttungen und des Druckeinflusses

barem Überdruck zu öffnen und geöffnet zu bleiben. Alternativ kann das Ventil komplett geöffnet oder verschlossen werden. Das obere Rohrende wird ebenfalls mit einem Stopfen verschlossen, in den ein 1,5 mm-Ø-Mantelthermoelement eingeschraubt ist, welches ungefähr in der Rohrmitte die Temperatur erfasst. Als Proben wurden entweder Buchenholzspäne unterschiedlicher Größen oder Buchenholzzylinder mit 20 mm Durchmesser verwendet.

4.3.3 Parameter der durchgeführten Versuche

Die durchgeführten Versuche sind in die drei Kategorien radiale Probenerwärmung (R), axiale Probenerwärmung (A) und Versuche im Stahlrohr (St) zu unterteilen. Die Parameter der Versuche mit radialer Probenerwärmung sind in Tab. 4.8 zusammengefasst¹⁴.

Die Dauer der einzelnen Versuche variiert relativ stark, da zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung davon ausgegangen wurde, dass die maximalen Differenzen zwischen den in der Probe gemessenen Temperaturen und der Reaktortemperatur die entscheidenden Größen seien. Auf mögliche Besonderheiten der einzelnen Versuche, die in dieser Tabelle

¹⁴Die Versuche R1 bis R7 sowie R15 bis R21 wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Steffen [137] durchgeführt und veröffentlicht. Aufgrund verfeinerter Auswertungsmethoden weichen die hier präsentierten Ergebnisse jedoch von seinen ab.

Tabelle 4.8: Parameter der Versuche mit radialer Probenerwärmung

ID [-]	ϑ_R [°C]	ρ_{tr} [kg/m ³]	$\phi_{Zyl.}$ [mm]	$L_{Zyl.}$ [mm]	Dauer ^d [s]	JR-A ^e [-]	TE-Ø [mm]	N ₂ -Strom [l/h]
R1	230	775	25	70	3720	⊥	1,5	60
R2	250	775	25	70	2720	⊥	1,5	60
R3 ^a	250	700	25	70	2090	⊥	1,5	60
R4	260	775	25	70	2960	⊥	1,5	60
R5	270	775	25	70	2110	⊥	1,5	60
R6 ^b	270	775	25	70	1840	⊥	1,5	60
R7	270	775	25	70	2550		1,5	60
R8	270	710	25	70	2140	⊥	1,5	60
R9	270	710	25	70	5040	⊥	1,5	60
R10	270	710	25	30	2350	⊥	1,0	100
R11	270	710	25	30	2540	⊥	1,0	100
R12	270	710	25	50	2470	⊥	1,0	100
R13	270	710	25	70	2930	⊥	1,0	100
R14	270	710	25	70 ^c	2380	⊥	1,0	100
R15 ^a	280	s. R3	25	70	1430	⊥	1,5	60
R16	280	700	25	70	2220	⊥	1,5	60
R17	290	775	25	70	2260	⊥	1,5	60
R18	260	750	20	70	2150	⊥	1,5	60
R19	260	750	20	70	2390		1,5	60
R20	270	750	20	70	2040	⊥	1,5	60
R21	280	750	20	70	2730	⊥	1,5	60

^a Die bei Versuch R3 torrefizierte Probe wurde in Versuch R15 erneut torrefiziert.

^b Versuch R6 wurde mit 10 % Anfangswassergehalt durchgeführt.

^c Die Probe bestand aus 20 Scheiben je ca. 3,5 mm Dicke, s. Abb. 4.17, S. 82.

^d Zeit vom Erreichen der max. Probentemperatur bis zum Reaktorabkühlbeginn

^e JR-A = Jahresring-Ausrichtung: Lage von Bohrungslinie zu Jahresringlinien

nicht erfasst sind, wird im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse in Kap. 4.3.6 (S. 108 ff.) eingegangen.

Die Parameter der Versuche mit axialer Probenerwärmung sind in Tab. 4.9 aufgelistet. Bei diesen Versuchen wurde gezielt eine Dauer von 60 bzw. 30 min zwischen dem Erreichen der höchsten Temperatur und dem

Tabelle 4.9: Parameter der Versuche mit axialer Probenerwärmung

ID	ϑ_R	ρ_{tr}	$\varnothing_{Zyl.}$	$L_{Zyl.}$	Dauer ^a	JR-A ^b	TE- $\varnothing$	N ₂ -Strom
[–]	[°C]	[kg/m ³]	[mm]	[mm]	[s]	[–]	[mm]	[l/h]
A1	250	610	40	30	3600	⊥	1,0	100
A2	260	610	40	30	3600	⊥	1,0	100
A3	270	610	40	30	3600	⊥	1,0	100
A4	270	610	40	30	3600		1,0	100
A5	270	610	40	30	1800	⊥	1,0	100
A6	280	610	40	30	3600	⊥	1,0	100
A7	280	610	40	30	3600	⊥	1,0	100
A8	290	610	40	30	3600	⊥	1,0	100

^a Zeit vom Erreichen der maximalen Temperatur bis zum Reaktorabkühlbeginn

^b JR-A = Jahresring-Ausrichtung: Lage von Bohrungsachse zu Jahresringlinien

Abkühlbeginn des Reaktors gewählt. Alle Versuche mit axialer Probenerwärmung wurden mit vollständig vorgetrockneten Proben durchgeführt. Weiterhin wurden ausschließlich Thermoelemente mit 1 mm Durchmesser eingesetzt und der Stickstoffpülstrom stets auf 100 l/h eingestellt.

Die Parameter der Versuche im Stahlrohr sind in Tab. 4.10 zusammengefasst. Auch diese Versuche wurden ausschließlich mit vollständig vorgetrocknetem Material durchgeführt. Das Stahlrohr war bei den Versuchen St1 bis St7 zwar geschlossen, jedoch nicht gasdicht, sodass die freigesetzten Flüchtigen entweichen konnten und die Torrefizierung näherungsweise bei atmosphärischem Druck ablief. Zur Erzielung eines möglichst deutlich messbaren exothermen Effekts bei gleichzeitig relevanter Temperatur wurde für die meisten Versuche eine vergleichsweise hohe Reaktortemperatur von 280 °C gewählt. Versuch St8 stellt mit 250 °C eine Ausnahme dar, da die zur Abdichtung des in diesem Fall gasdicht verschlossenen Rohrs verwendeten Teflondichtungen nur bis zu dieser Temperatur stabil sind. Für die Versuche St1 bis St6 wurden Buchenholzspäne wie für die Versuche mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor (vgl. Kap. 4.1.1, S. 45 f.) verwendet. Diese wurden mit einer Hammermühle durch Einsatz eines 5 mm-Austragssiebs leicht zerkleinert und aus diesen zerkleinerten Spänen die in der Tabelle angegebenen Fraktionen herausgesiebt. Aufgrund der faserigen Struktur des Holzes liegt die größte

Tabelle 4.10: Parameter der Versuche im Stahlrohr

ID	ϑ_R	Partikelgröße	Beschreibung
[-]	[°C]	[mm]	
St1	270	2–3,15	lose Schüttung
St2	280	< 1	lose Schüttung
St3	280	< 1	lose Schüttung
St4	280	< 1	stark gestopft
St5	280	> 3,15	lose Schüttung
St6	280	> 3,15	lose Schüttung
St7	280	Ø20	Vollstab, 47 mm lang
St8	250	Ø20	Vollstab, 70 mm lang in gasdicht verschlossenem Rohr

Abmessung der entsprechenden Fraktionen zum Teil deutlich über der angegebenen Siebmaschenweite. Da die Schüttdichte insbesondere von sehr feinen Spänen durch Hineinstopfen signifikant gegenüber einer losen Schüttung erhöht werden kann, ist die jeweilige Art der Befüllung in der Tabelle angegeben.

4.3.4 Gemessene Temperaturverläufe

Bei den Versuchen mit radialer und denen mit axialer Probenerwärmung werden die gemessenen Temperaturverläufe verwendet, um quantitativ die bei der Torrefizierung durch exotherme Reaktionen freigesetzte Wärme zu ermitteln. Demgegenüber erlauben die Versuche im Stahlrohr aufgrund nur einer gemessenen Temperatur und der Beeinflussung durch die vergleichsweise große Masse des Rohrs nur qualitative Aussagen.

Zum besseren Verständnis der in Kap. 4.3.5 (S. 96 ff.) erläuterten Auswertemethoden werden vorab die gemessenen Temperaturverläufe präsentiert. Wegen deren großer Anzahl kann jedoch nur beispielhaft je ein Versuch mit axialer und radialer Probenerwärmung vollständig abgebildet werden. Darüber hinaus werden die jeweils in der Probenmitte gemessenen Temperaturen in wenigen Diagrammen zusammengefasst.

Temperaturverläufe bei radialer Probenerwärmung

Beispielhaft für die Versuche mit radialer Probenerwärmung ist der während des Versuchs R5 gemessene Temperaturverlauf in Abb. 4.20 dargestellt.

Darin ist deutlich die zunächst verzögerte Erwärmung der innen liegenden gegenüber den weiter außen liegenden Thermoelementen zu erkennen. Nach ca. 1400 s überschreiten die in der Probe gemessenen Temperaturen fast zeitgleich die Reaktortemperatur von 270 °C. Anschließend steigt die Temperatur in der Probenmitte auf bis zu 304 °C, bevor sich schließlich alle Temperaturen der Reaktortemperatur annähern. Nach insgesamt knapp 4000 s wurde bei diesem Versuch die Heizmanschette vom Reaktor entfernt, sodass dieser – und mit Verzögerung auch die Probe – abkühlt.

Die Temperaturverläufe aller Versuche mit radialer Probenerwärmung ähneln qualitativ dem abgebildeten. Insbesondere die Reaktortemperatur hat jedoch einen Einfluss auf die Höhe der maximalen Temperaturdiffe-

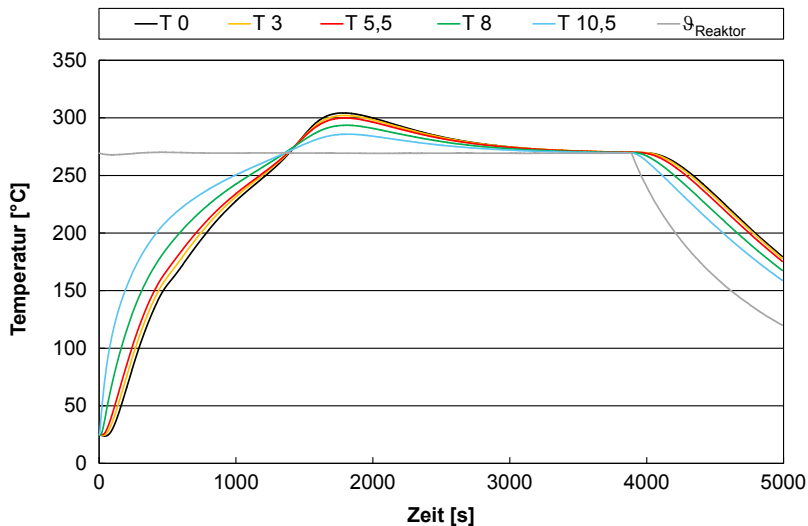


Abbildung 4.20: Während des Versuchs R5 (vgl. Tab. 4.8, S. 85) gemessene Temperaturverläufe: Die Legende gibt den Abstand der jeweiligen Thermoelementbohrung von der Mittelachse in mm an.

renz zwischen Probe und Reaktor. Die in der Probenmitte gemessenen Temperaturverläufe von Versuchen mit 25 mm Probendurchmesser bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen sind in Abb. 4.21 dargestellt.

Zu erkennen ist der mit zunehmender Reaktortemperatur (nicht abgebildet, s. Tab. 4.8, S. 85 oder Asymptote der Verläufe) höher und kürzer ausfallende Temperaturanstieg über die Reaktortemperatur hinaus. Während bei 230 °C (R1) die Temperatur lediglich um maximal 3,5 K über die Reaktortemperatur steigt, beträgt diese Differenz bei 290 °C (R17) 45,5 K. Das Diagramm enthält die drei bei 270 °C Reaktortemperatur durchgeführten Versuche R5, R6 und R7. Bei R6 enthält die Probe einen Anfangswassergehalt von 10 %, welcher die Erwärmung deutlich verzögert, jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Maximaltemperatur und generell den Temperaturverlauf nach der Trocknung hat. Bei R7 ist die Ausrichtung der Bohrungslinie zu den Jahresringen im Gegensatz zu allen anderen Versuchen parallel. Dies führt zu einer geringfügig niedrigeren Maximaltemperatur, welche auf die stärkere Schrumpfung

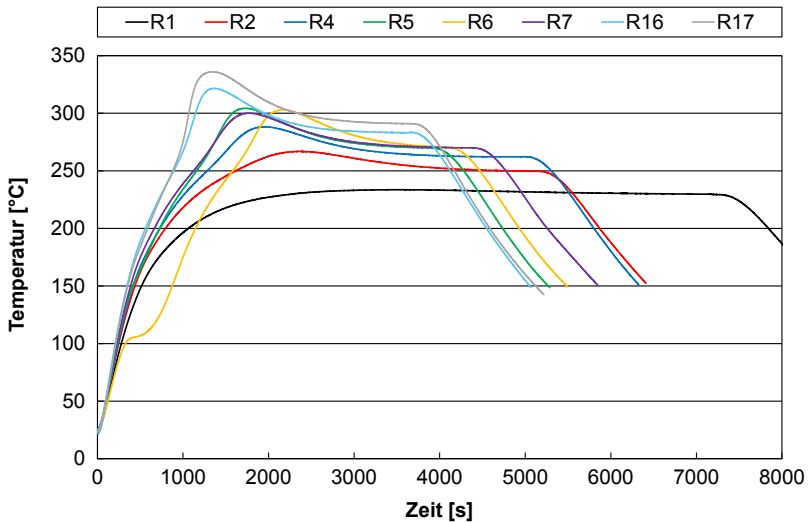


Abbildung 4.21: Auf der Zylinderachse gemessene Temperaturen bei Versuchen mit radialer Probenerwärmung an 25-mm-Ø-Zylindern, vgl. Tab. 4.8, S. 85

in tangentialer Richtung¹⁵ (vgl. Abb. 4.36, S. 123) und möglicherweise leicht unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten von Holz in tangentialer und radialer Richtung sowie eine Beeinflussung des Temperaturfelds durch die eingesetzten Thermolemente hindeutet.

Die in der Probenmitte gemessenen Temperaturverläufe der Versuche mit 20 mm-Ø-Zylindern (R18 bis R21) sowie der Versuche R3 und R15 sind in Abb. 4.22 dargestellt.

Der kleinere Zylinderdurchmesser führt zu geringeren Temperaturerhöhungen im Vergleich zu den Versuchen mit 25 mm-Ø-Zylindern. Darüber hinaus ähneln sich die Verläufe und auch hier weist der Versuch mit

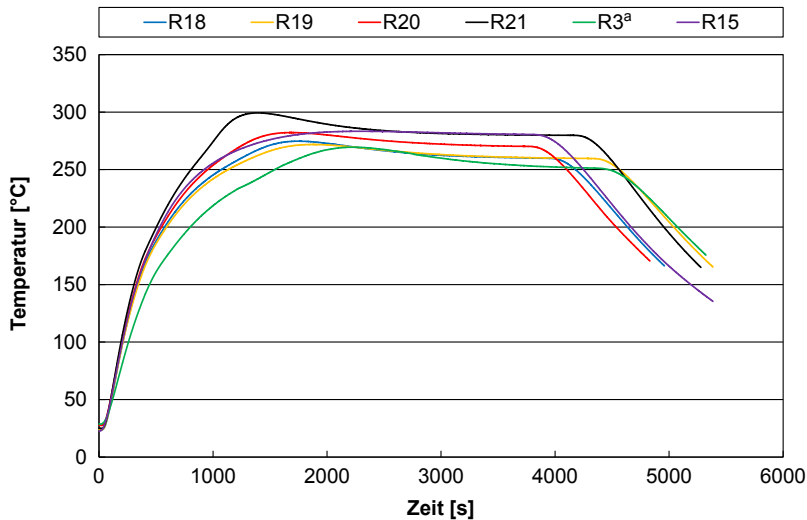


Abbildung 4.22: Auf der Zylinderachse gemessene Temperaturen bei Versuchen mit radialer Probenerwärmung an 20 mm-Ø-Zylindern sowie des Doppelversuchs, bei dem derselbe Zylinder zweimal torrefiziert wurde (R3 und R15), vgl. Tab. 4.8, S. 85

^a Wegen einer Störung der Datenaufzeichnung fehlten bei R3 kurz vor Überschreitung der Reaktortemperatur die Werte von 380 s und wurden interpoliert.

¹⁵Die Nomenklatur basiert auf der Annahme, dass Holz zylindrisch wächst und die Jahresringe konzentrisch um die Mittelachse verlaufen. Tangential bedeutet also entlang der Jahresringlinien, vgl. Abb. 4.16, S. 81.

paralleler Ausrichtung der Bohrungslinie zu den Jahresringen (R19) eine etwas geringere Temperaturerhöhung auf als der bei identischer Reaktortemperatur durchgeführte Vergleichsversuch (R18). Bemerkenswert ist das Ergebnis von Versuch R15, bei dem die zuvor in R3 torrefizierte Probe erneut torrefiziert wurde. Trotz der bei R3 relativ niedrigen Reaktortemperatur von 250°C und der deutlich höheren Reaktortemperatur von 280°C bei R15 beträgt die gemessene Maximaltemperatur nur $283,5^{\circ}\text{C}$. Eine weitergehende Diskussion dieser Messergebnisse findet im Rahmen der Auswertung in Kap. 4.3.6 (S. 108 ff.) statt.

Die jeweils in der Probenmitte gemessenen Temperaturen der übrigen Versuche mit radialer Probenerwärmung sind in Abb. 4.23 dargestellt. Alle diese Versuche wurden bei 270°C Reaktortemperatur durchgeführt.

Insgesamt ist der Temperaturverlauf bei allen diesen Versuchen sehr ähnlich, auffallend sind jedoch die hohen Endtemperaturen bei den Versuchen R8 und R9 sowie die geringen Maximaltemperaturen bei R10 und R11. Die Versuche R8 und R9 wurden mit einem Stickstoffspülstrom

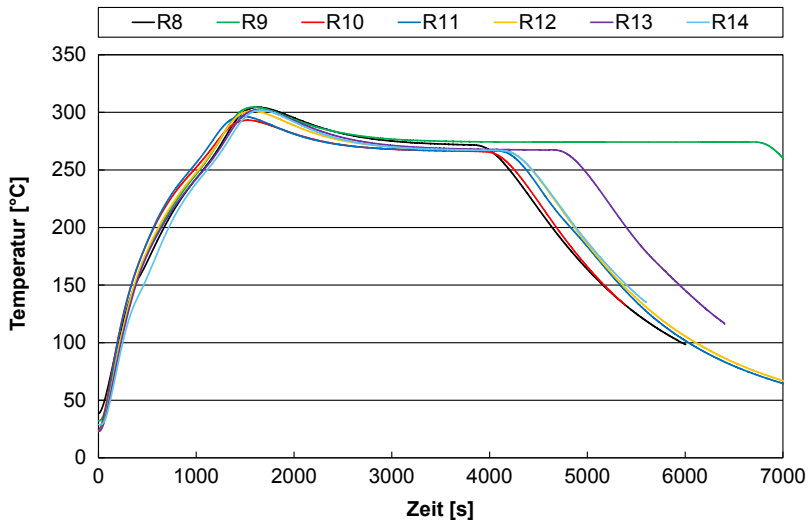


Abbildung 4.23: Auf der Zylinderachse gemessene Temperaturen bei Versuchen mit radialer Probenerwärmung an 25 mm-Ø-Zylindern unterschiedlicher Länge, vgl. Tab. 4.8, S. 85

von 60 l/h und offenbar nicht ausreichender Reaktorabdichtung durchgeführt, sodass Falschluf in den Reaktor eindringen und zu leichten Oxidationsreaktionen an der Oberfläche führen konnte. Dies erklärt die auch über einen langen Zeitraum (R9) messbar über der Reaktortemperatur liegende Proben­temperatur. Die bei den Versuchen R10 und R11 verwendeten Proben­zylinder waren lediglich 30 mm lang, sodass der Wärmeübergang an den Zylinder­stirnflächen die Messungen möglicherweise trotz Wärmedämmung beeinflusst. Diese Vermutung wird durch die auffallend schnelle Erwärmung bei diesen beiden Versuchen untermauert und wird im Rahmen der Ergebnisdiskussion in Kap. 4.3.6 (anhand von Tab. 4.13, S. 116) weiter ausgeführt. Bemerkenswert sind die sehr ähnlichen Temperaturverläufe von R13 und R14, da bei R13 ein 70 mm langer Voll­zylinder zum Einsatz kam, während der Proben­zylinder bei R14 aus 20 einzelnen Scheiben bestand (vgl. Abb. 4.17, S. 82).

Eine detailliertere Diskussion der Versuchsergebnisse wird im Rahmen der Auswertung hinsichtlich der berechneten freigesetzten Wärme in Kap. 4.3.6 (S. 108 ff.) durchgeführt.

Temperaturverläufe bei axialer Probenerwärmung

Beispielhaft für die Versuche mit axialer Probenerwärmung sind die gemessenen Temperaturverläufe des Versuchs A3 in Abb. 4.24 dargestellt.

Die abgebildeten Temperaturverläufe sind nahezu symmetrisch zur Probenmitte. Die anderen Versuche mit axialer Probenerwärmung weisen eine vergleichbare Symmetrie auf. Qualitativ ähneln die Temperaturverläufe denen der Versuche mit radialer Probenerwärmung, der Temperaturanstieg über die Reaktortemperatur hinaus fällt mit maximal 27,6 K jedoch etwas geringer aus. Durch einen höheren Stickstoffstrom (vgl. Tab. 4.9 und Tab. 4.8) und besondere Sorgfalt bei der Reaktorabdichtung kann offenbar das Eindringen von Falschluf verhindert werden, sodass die Temperaturen bei Abkühlbeginn gut 2 K unter der Reaktorwandtemperatur liegen (vgl. zu dieser Differenz auch Kap. 4.3.6, S. 108 ff.).

Qualitativ sind die Temperaturverläufe aller Versuche mit axialer Probenerwärmung identisch. In Abb. 4.25 sind die jeweils in der Probenmitte gemessenen Temperaturverläufe aller dieser Versuche dargestellt.

Analog zu den Versuchen mit radialer Probenerwärmung fällt die Temperaturerhöhung mit steigender Reaktortemperatur stärker und kürzer

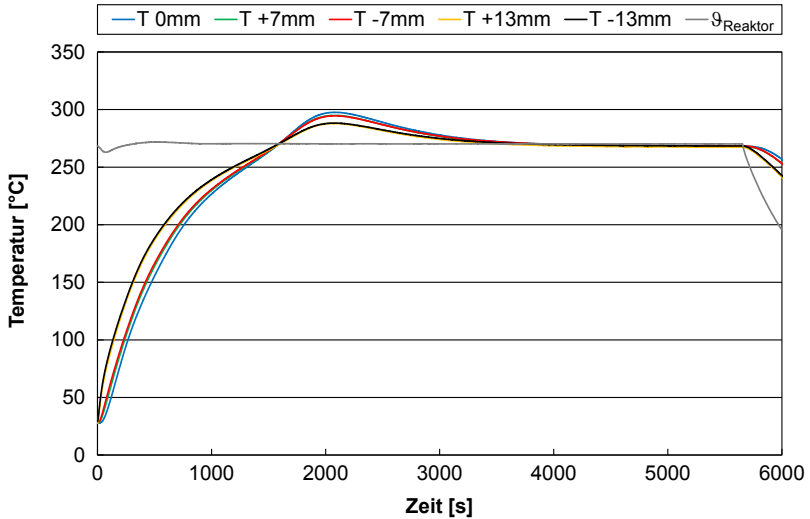


Abbildung 4.24: Während des Versuchs A3 (vgl. Tab. 4.9, S. 86) gemessene Temperaturverläufe: Die Legende gibt den Abstand der jeweiligen Thermoelementbohrung von der Probenmitte an.

aus. Anhand der mit identischen Versuchsparametern durchgeführten Versuche A3 und A5 sowie A6 und A7 kann die Reproduzierbarkeit beurteilt werden. A3 und A5 verlaufen bis zum früheren Abkühlbeginn von A5 insgesamt sehr ähnlich und erreichen auch eine vergleichbare Maximaltemperatur. Bei A6 und A7 sind die Unterschiede etwas größer. Dies ist möglicherweise auf die nicht exakt reproduzierbaren Wärmedämmmaßnahmen auf der Zylindermantelfläche (vgl. S. 82f.) zurückzuführen. Bei Versuch A4 ist gegenüber A3 und A5 wieder die Ausrichtung der Bohrungen zu den Jahresringen verändert und die erreichte Maximaltemperatur ca. 3 K höher als bei A3 und A5. Insgesamt erscheint die Reproduzierbarkeit für eine belastbare Auswertung hinreichend hoch.

Temperaturverläufe bei Versuchen im Edelstahlrohr

Da bei den Versuchen im Edelstahlrohr jeweils nur eine Temperatur in der Probe gemessen wurde, wird kein einzelner Versuch beispielhaft abgebil-

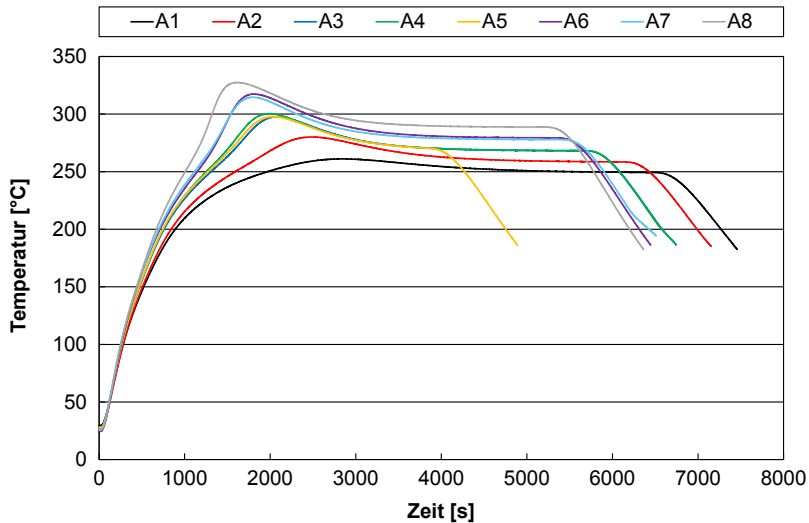


Abbildung 4.25: Jeweils in der Probenmitte gemessene Temperaturverläufe der Versuche mit axialer Probenerwärmung, vgl. Tab. 4.9, S. 86

det, sondern die bei den Versuchen St1–7 gemessenen Temperaturverläufe sind in Abb. 4.26 zusammengefasst. Zur besseren Unterscheidung der einzelnen Kurven beginnt die Skala der Ordinatenachse bei 200 °C.

Im Diagramm fallen insbesondere die im Vergleich zu den zuvor gezeigten Versuchen geringeren Temperaturerhöhungen auf, welche aus der hohen Wärmekapazität¹⁶ des Stahlrohrs resultieren. Diese verzögert zum einen den Aufheizvorgang, sodass ein größerer Anteil der exothermen Reaktionen vor Überschreitung der Reaktortemperatur stattfindet, wodurch sich diese nicht in einer Temperaturerhöhung widerspiegeln. Zum anderen dämpft diese Wärmekapazität den Temperaturanstieg, da für eine deutliche Erhöhung der Temperatur auf der Rohrachse auch die Rohrwand erwärmt werden muss. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je geringer die Probenmasse und je höher der Wärmeübergang zwischen Rohrwand und Rohrachse ist. Eine geringe Schüttdichte – beispielsweise

¹⁶Gemeint ist die absolute Wärmekapazität $m \cdot c_p$ [J/K], die aufgrund der hohen Dichte und somit Masse des Stahls trotz seiner geringen spezifischen Wärmekapazität von ca. 530 J/(kg K) groß im Vergleich zu jener der Proben ist.

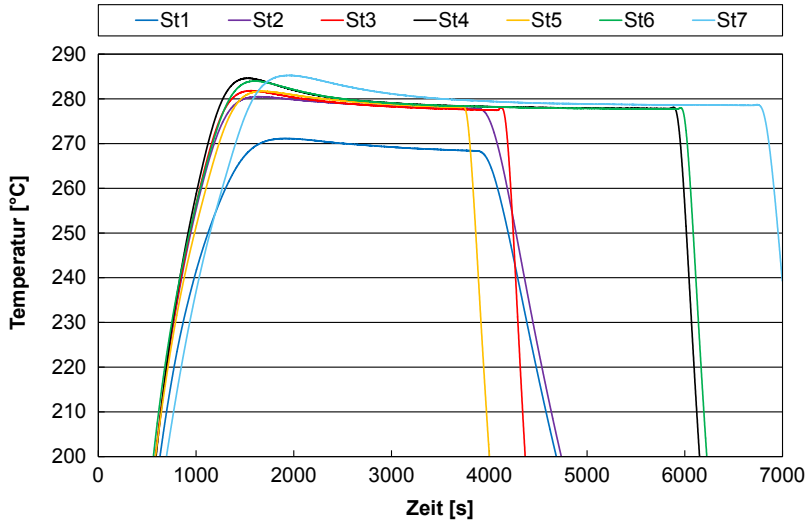


Abbildung 4.26: Gemessene Temperaturverläufe bei den Versuchen im Edelstahlrohr, vgl. Tab. 4.10, S. 87

bei kleinen, nicht gestopften Partikeln (St2 und St3) – führt zu einer geringeren Probenmasse und gleichzeitig einem schlechteren Wärmeübergang zwischen Rohrwand und Rohrachse als beispielsweise eine Vollzylinderprobe. Da die gegenläufigen Effekte Wärmeübergang und Probenmasse nicht genau zu quantifizieren sind, ist ein Vergleich der spezifisch freigesetzten Wärmemengen nicht möglich. Die Ähnlichkeit der Verläufe sehr unterschiedlicher Partikelgrößen (z. B. St4 und St7, vgl. Tab. 4.10, S. 87) deutet aber darauf hin, dass die Partikelgröße keinen signifikanten Einfluss auf die freigesetzte Wärmemenge hat.

Aufgrund des von den anderen Versuchen abweichenden Temperaturniveaus ist der bei Versuch St8 gemessene Temperaturverlauf separat in Abb. 4.27 dargestellt.

Das Diagramm zeigt sehr deutlich, dass ein stark erhöhter Druck exotherme Reaktionen erheblich begünstigt. Zwar wurde der während des Versuchs erreichte maximale Druck nicht gemessen, aufgrund der freigesetzten Flüchtigmasse und der bei den Hauptbestandteilen (H_2O , CO_2 und CO) unterhalb der gemessenen Temperatur liegenden Siede-

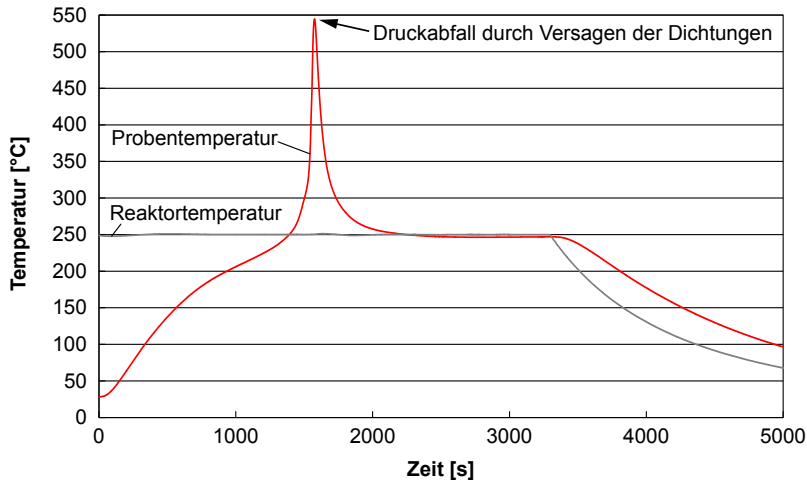


Abbildung 4.27: Gemessener Temperaturverlauf bei Versuch St8 im gasdicht verschlossenen Edelstahlrohr, vgl. Tab. 4.10, S. 87

temperaturen ist jedoch von mindestens 40 bar (Siededruck von Wasser bei 250 °C) und möglicherweise sogar über 100 bar auszugehen. Eine obere Abschätzung des erreichten Drucks liefert die Festigkeit des Rohrmaterials: Für den Werkstoff 1.4301 ergibt sich bei einer Dehngrenze von 118 MPa¹⁷ bei 250 °C gemäß Kesselformel ein maximaler Druck von 136 bar.

4.3.5 Auswertemethoden zur Ermittlung der freigesetzten Reaktionswärme

Das primäre Ziel der Versuche mit Temperaturmessungen in Holzzyklindern lag in der Ermittlung der durch exotherme Reaktionen freigesetzten Wärme während der Torrefizierung. Dazu werden drei unterschiedliche Methoden zur Auswertung der Temperaturmessungen angewendet:

¹⁷Mindestdehngrenze $R_{p,0,2}$ gemäß DIN EN 10028-7, tatsächliche Werte oft höher

1. *Oberflächenmethode*: Summe der über die Oberfläche transportierten Wärmeströme, welche aus der Differenz zwischen Oberflächen- und Reaktortemperatur berechnet werden.
2. *Wärmeleitungsmethode*: Summe der Wärmequellterme, welche aus den als quasi-stationär angenommenen Temperaturprofilen im Zylinder über die Gleichungen für eindimensionale (1D) Wärmeleitung berechnet werden.
3. *Simulationsmethode*: Summe der Wärmequellterme, die sich ergeben, wenn die berechneten Temperaturen einer eindimensionalen Finite-Volumen-Simulation durch Manipulation dieser Quellterme an die gemessenen Temperaturen angepasst werden.

Im Folgenden werden diese drei Methoden detailliert erläutert.

Beschreibung der Oberflächenmethode

Die Oberflächenmethode (kurz OFM) beruht auf der Annahme, dass der Wärmeübergang an der Oberfläche der Holzproben relativ genau bekannt ist. Aus der Geometrie, dem Wärmeübergangskoeffizienten und der Temperaturdifferenz zwischen Probenoberfläche und Reaktor können für alle Zeitpunkte die Wärmeströme an der Oberfläche berechnet und diese aufsummiert werden. Der flächenspezifische Wärmestrom durch Wärmestrahlung wird dabei gemäß Gl. 4.9 berechnet:

$$\dot{q}_{\text{Str}}'' = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{Zyl}}} + \frac{A_{\text{Zyl}}}{A_{\text{R}}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{R}}} - 1 \right)} \sigma (T_{\text{R}}^4 - T_{\text{Zyl}}^4) \quad (4.9)$$

Hierbei bezeichnet T_{R} die Reaktortemperatur und T_{Zyl} die Zylinderoberflächen-Temperatur in Kelvin. Letztere wird nicht direkt gemessen, sondern anhand der innerhalb des Zylinders gemessenen Temperaturen mittels eines Polynoms zweiter Ordnung¹⁸ extrapoliert. Die Emissionsgrade von Probe und Reaktorwand werden mit jeweils 0,9 angenommen¹⁹.

¹⁸Das Polynom wird unter der Randbedingung berechnet, dass die Ableitung in der Probenmitte null beträgt. Bei den Versuchen mit axialer Probenerwärmung werden hierfür jeweils die Mittelwerte der symmetrisch zur Probenmitte angeordneten Temperaturmessstellen verwendet.

¹⁹Der VDI-Wärmeatlas [153] nennt für Buchenholz bei 343 K einen Wert von 0,91.

Da die Oberfläche der Reaktorwand deutlich größer als die des Probenzylinders ist, fällt deren Emissionsgrad kaum ins Gewicht, selbst wenn die Lackierung weniger effektiv und der Emissionsgrad somit niedriger als angenommen ist.

Der Wärmestrom durch Konvektion wird gemäß Gl. 4.10 berechnet:

$$\dot{q}_{\text{Konv}}'' = \alpha_{\text{Konv}} (T_{\text{R}} - T_{\text{Zyl}}) \quad (4.10)$$

Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient α_{Konv} wird mit konstant $6 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ angenommen. Dieser Wert resultiert aus einer Abschätzung für erzwungene Konvektion anhand einer mittleren Geschwindigkeit der Stickstoffspülung und Stoffdaten bei einer mittleren Temperatur. Die Unsicherheiten durch diese einfache Abschätzung sind begrenzt, da α_{Konv} ohnehin klein im Vergleich zum Wärmeübergangskoeffizienten durch Strahlung ist, welcher je nach Temperaturen rund $34 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ beträgt.

Aus den flächenspezifischen Wärmeströmen zu jedem Zeitpunkt kann damit die über die Oberfläche übertragene Wärme bezogen auf die trockene Probenmasse berechnet werden:

$$q = \sum_t (\dot{q}_{\text{Str}}'' + \dot{q}_{\text{Konv}}'') \frac{A_{\text{Zyl}}}{m_{\text{Zyl},\text{tr}}} \Delta t \quad (4.11)$$

Hierbei bezeichnet Δt die Zeit zwischen zwei Temperaturmessungen, welche für alle Versuche 1 s beträgt. Der Zeitraum, über den die Wärmeströme aufsummiert werden, wird anhand charakteristischer Zeitpunkte des jeweiligen Versuchs festgelegt.

So wird anhand der Messdaten der Zeitpunkt ermittelt, an dem die extrapolierte Oberflächentemperatur der Probe die Reaktortemperatur erstmalig überschreitet (*t-exo-Anfang*), und der Zeitpunkt, an dem die Reaktortemperatur zu sinken beginnt (*t-Abkühlbeginn*), vgl. auch Abb. 4.20, S. 88. Zur Bestimmung der exothermen Wärmefreisetzung erfolgt die Auswertung für den Zeitraum von *t-exo-Anfang* bis *t-Abkühlbeginn*.

Beschreibung der Wärmeleitungsmethode

Die Wärmeleitungsmethode (kurz WLM) wurde bereits von van der Stelt [151] bei ähnlichen Versuchen verwendet und basiert auf zwei vereinfachenden Annahmen: Zum einen wird angenommen, dass der Quellterm sowie die Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Probe örtlich konstant sind.

Zum anderen wird von einem quasi-stationären Temperaturprofil ausgegangen, d. h. praktisch die Wärmekapazität zu null gesetzt. Mit diesen Vereinfachungen lauten die Differenzialgleichungen für eindimensionale Wärmeleitung in kartesischen Koordinaten (links) bzw. in Polarkoordinaten (rechts):

$$0 = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \dot{\Phi}''' \quad ; \quad 0 = \frac{\lambda}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \dot{\Phi}''' \quad (4.12)$$

Diese Differenzialgleichungen werden jeweils durch Polynome zweiter Ordnung gelöst. Mithilfe der gemessenen und somit bekannten Temperaturen bei $x = 0$ bzw. $r = 0$ und der Randbedingung

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.13)$$

lassen sich die Gleichungen für das Temperaturfeld bestimmen. Umgeformt nach dem volumenspezifischen Quellterm ergibt sich:

$$\dot{\Phi}''' = (T|_{x=0} - T(x)) \frac{2\lambda}{x^2} \quad ; \quad \dot{\Phi}''' = (T|_{r=0} - T(r)) \frac{4\lambda}{r^2} \quad (4.14)$$

Dabei gilt $0 < x \leq L/2$ bzw. $0 < r \leq R$, wobei L und R die Länge bzw. den Radius der zylindrischen Proben bezeichnen. Die Wärmeleitfähigkeit von Buchenholz beträgt gemäß Grønli [68] parallel zur Faserrichtung 0,349 W/(m K) und 0,209 W/(m K) senkrecht zur Faserrichtung²⁰. Eine Unterscheidung zwischen radialer und tangentialer Richtung wird – auch in anderen Quellen [71, 133] – nicht vorgenommen. Die Wärmeleitfähigkeit von Holzkohle²¹ beträgt 0,1045 W/(m K) bzw. 0,071 06 W/(m K) [68]. Aus den genannten Werten wird entsprechend des zum jeweiligen Zeitpunkt vorliegenden Torrefizierungsgrads (vgl. Kap. 5.1.1, S. 128 ff.) eine über die Probenlänge bzw. den Probenradius gemittelte Wärmeleitfähigkeit berechnet. Mit dieser und der Differenz zwischen den in der Mitte und an anderen Positionen gemessenen Temperaturen können somit volumenspezifische Quellterme zu jedem Zeitschritt ermittelt werden. Die

²⁰Die Angaben beziehen sich auf eine Trockendichte von 700 kg/m³ und werden für alle Berechnungen in dieser Arbeit zugrunde gelegt.

²¹Die Daten beziehen sich auf Ahornholzkohle, da für Buchenholzkohle keine Angaben vorliegen.

insgesamt pro trockener Probenmasse geflossene Wärme berechnet sich schließlich gemäß Gl. 4.15:

$$q = \sum_t \dot{\Phi}''' \frac{V_{Zyl}}{m_{Zyl}} \Delta t \quad (4.15)$$

Dabei wird über denselben Zeitraum wie bei der OFM aufsummiert.

Beschreibung der Simulationsmethode

Die Simulationsmethode (kurz SM) verwendet das in Kap. 5 (S. 127 ff.) näher erläuterte Simulationswerkzeug zur eindimensionalen Modellierung der Torrefizierung eines Probenkörpers mit dem Finite-Volumen-Verfahren. Die Simulation wird jedoch dahingehend modifiziert, dass die gemessenen Temperaturverläufe eingelesen und – analog zur Oberflächenmethode – für jeden Zeitpunkt durch ein Polynom zweiter Ordnung²² angenähert werden, um für jeden Ort innerhalb der Probe eine „gemessene“ Temperatur zu ermitteln. Gleichzeitig wird die Starttemperatur in der Probe auf die so ermittelten Temperaturen bei Versuchsbeginn²³ gesetzt. Bei der Berechnung aller weiteren Zeitschritte wird der Quellterm dann gemäß Gl. 4.16 berechnet²⁴:

$$\dot{\Phi}''' = 0,5 \frac{\rho c_p}{\Delta t} (T_{\text{gemessen}} - T_{\text{simuliert}}) \quad (4.16)$$

Dabei ist 0,5 eine Art Unterrelaxationsfaktor, der aus Abwägungen zwischen Rechenzeit und Genauigkeit resultiert. Der folgende Bruch multipliziert mit der Temperaturdifferenz führt zu einem Quellterm, der die vorliegende Temperaturdifferenz genau innerhalb eines Zeitschritts ($\Delta t = 1$ s) ausgleichen würde, wenn keine anderen Größen die Energiebilanz der Zelle beeinflussen würden. Die so simulierten Temperaturen

²²Das Polynom wird unter der Randbedingung berechnet, dass die Ableitung in der Probenmitte null beträgt.

²³Der Versuchsbeginn wird anhand des Temperaturanstiegs des äußersten Thermoelements ermittelt. Steigt die Temperatur innerhalb von 10 s um mehr als 2 K an, so wird der Versuchsbeginn auf die Zeit 5 s vor diesen höheren Wert gesetzt. Die 5 s resultieren aus einer Abschätzung, wie lange ein Temperatursprung benötigt, um sich in Holz um 1,5 mm bis 2 mm auszubreiten.

²⁴Im Simulationsprogramm enthält der Quellterm zusätzlich den in Anhang A.1.2 (S. 202 ff.) beschriebenen „virtuellen Quellterm“, für die Simulationsmethode wird dieser jedoch wieder herausgerechnet.

weichen die meiste Zeit deutlich weniger als 1 K von den gemessenen – d. h. von den aus den gemessenen Temperaturen berechneten Polynomwerten – ab. Eine andere Implementierung, die nahezu exakt diese Polynomwerte simuliert, wurde ebenfalls getestet. Sie erhöht jedoch zum einen die erforderliche Rechenzeit und liefert zum anderen teilweise unphysikalische Ergebnisse. Insbesondere bei Versuchsbeginn steigt die Oberflächentemperatur schnell an, während das Ausgleichspolynom aus den Messdaten diesen Anstieg erst verzögert abbildet. Eine strikte Quelltermanpassung an dieses Polynom führt somit zu sehr hohen negativen Quelltermen in den Randbereichen, die physikalisch unsinnig sind.

Die insgesamt pro trockener Probenmasse freigesetzte Wärme wird schließlich analog zur Wärmeleitungsmethode gemäß Gl. 4.15 berechnet. Da die SM auf exakt denselben Daten wie die OFM basiert und die Simulation den Wärmeübergang an der Oberfläche auf dieselbe Weise berechnet, ähneln sich die mit beiden Methoden berechneten Werte. Warum die Ergebnisse trotz der identischen Datenbasis nicht übereinstimmen, wird bei der Vorstellung der berechneten Ergebnisse erläutert.

Korrektur der Reaktortemperatur

Bei der Auswertung werden für die Oberflächen- und für die Simulationmethode Werte mit und ohne Reaktortemperaturkorrektur (kurz RTK) angegeben. Diese Korrektur soll berücksichtigen, dass die effektive Reaktortemperatur aufgrund der unbeheizten – wenngleich wärmegeprägten – Rohrenden und unvollständiger Stickstoffvorwärmung niedriger als die gemessene Wandtemperatur ist. Der Korrekturwert wird gemäß Gl. 4.17 berechnet und von der gemessenen Reaktortemperatur subtrahiert:

$$\Delta T_{AB} = (T_{\text{Reaktor,AB}} - T_{\text{Oberfläche,AB}}) \quad (4.17)$$

Dabei steht der Index AB für Abkühlbeginn, d. h. die Differenz wird unmittelbar vor Reaktorabkühlbeginn berechnet. Idealerweise ist diese Differenz positiv, bei einigen Versuchen ist sie jedoch negativ. Dies deutet auf Verbrennungsreaktionen durch mit Falschluf in den Reaktor gelangten Sauerstoff oder eine „zu kurze“ Versuchsdauer²⁵ hin.

²⁵Die Versuchsdauer ist „zu kurz“, wenn die Oberflächentemperatur der Probe bei Abkühlbeginn noch nicht den stationären Endwert erreicht hat.

Die Wärmeleitungsmethode (WLM) ist prinzipiell unabhängig von der Reaktortemperatur. Da die RTK jedoch Einfluss auf *t-exo-Anfang* (vgl. S. 98) und somit auf den Auswertezeitraum hat, beeinflusst sie auch die Ergebnisse der WLM. Dieser Einfluss ist bei den meisten Versuchen jedoch sehr gering, daher werden für die WLM nur die mit Reaktortemperaturkorrektur berechneten Ergebnisse präsentiert.

Korrektur der gemessenen Temperaturen

Zur Verringerung der Messunsicherheiten der Thermoelemente wird für einige Versuche²⁶ folgendermaßen eine Korrektur der gemessenen Temperaturen durchgeführt: Analog zu den Versuchen mit radialer Probenerwärmung wurde ein „Probenzylinder“ gemäß der Zeichnung in Abb. 4.16 (S. 81) – mit einer zusätzlichen Bohrung für das Thermoelement aus der Reaktorwand – aus Baustahl gefertigt. Für einen solchen Zylinder beträgt die Biot-Zahl:

$$Bi_{\text{Stahlzylinder}} = \frac{\alpha R}{\lambda} \approx \frac{40 \cdot 0,0125}{45} = 0,0\bar{1} \ll 1 \quad (4.18)$$

Somit kann von einer homogenen Temperatur im Zylinder ausgegangen werden. Zur Ermittlung von Korrekturdaten für die Thermoelemente wird zeitnah²⁷ zu den Versuchen mit Holzproben ein „Versuch“ durchgeführt, bei dem der Probenzylinder mit den fünf Thermoelementen für die Holzproben und ggf. auch dem Thermoelement aus der Reaktorwand in dem Reaktor von ca. 25 °C auf 320 °C aufgeheizt wird. Anschließend wird für jedes Thermoelement die Differenz zwischen der Mitteltemperatur aller Thermoelemente und der des einzelnen in Abhängigkeit der Temperatur berechnet. Diese Temperaturdifferenzen werden schließlich verwendet, um die Messdaten aus den Versuchen mit Holzproben zu korrigieren.

²⁶Bei den Ergebnissen wird angegeben, auf welche Versuche dies zutrifft.

²⁷Aufgrund von Alterungsvorgängen durch Thermospannungen sowie wechselnden mechanischen Spannungen durch unvermeidbares leichtes Verbiegen der Thermoelemente ist deren Abweichung untereinander zeitlich veränderlich. Daher können nur Messdaten korrigiert werden, zu denen innerhalb weniger Tage und weniger regulärer Versuche ein entsprechender „Korrekturversuch“ durchgeführt wurde.

Diskussion von Unsicherheiten und Fehlereinflüssen

Um die im nächsten Unterkapitel vorgestellten Ergebnisse aller Versuche besser interpretieren zu können, werden zunächst mögliche Unsicherheiten und Fehlereinflüsse im Hinblick auf die drei unterschiedlichen Methoden diskutiert.

Die grundsätzlichen Fehlereinflüsse, welche die mit den vorgestellten Methoden berechneten Ergebnisse beeinflussen, sind:

- Messunsicherheit der verwendeten Thermoelemente
- Ungenauigkeiten der Messpositionen durch Fertigungstoleranzen
- Annahme eines jederzeit parabelförmigen Temperaturverlaufs
- Annahme einer konstanten Probengeometrie, insbesondere eines konstanten Durchmessers, obwohl die Torrefizierung eine Schrumpfung bewirkt (vgl. Kap. 4.3.8, S. 122 ff.)
- Unsicherheiten bezüglich der Stoffdaten Wärmeleitfähigkeit (betrifft WLM und SM) sowie Dichte und Wärmekapazität (betrifft SM)

Anhand des bei 270 °C Reaktortemperatur durchgeführten Versuchs R5 wird zunächst erläutert, welchen Einfluss die Unsicherheiten der Temperaturmessungen sowie deren Messpositionen haben. Dazu werden die Eingangsgrößen der Auswerteprozedur nacheinander wie folgt manipuliert: Zum einen werden die Messwerte des Thermoelements T1 in der Probenmitte und zum anderen die des Elements T5 bei der radialen Position 10,5 mm für jeden Zeitpunkt um ± 1 K verändert. Zum anderen wird die Messposition des äußersten Thermoelements um $\pm 0,5$ mm auf 11 mm bzw. 10 mm verschoben. Die Ergebnisse dieser mit manipulierten Eingangsdaten durchgeführten Auswertungen sind in Abb. 4.28 denen der Auswertung mit unveränderten Eingangsdaten gegenübergestellt.

Bei der Auswertung der unveränderten Daten fällt zunächst die große Streubreite der Ergebnisse der verschiedenen Methoden auf. Zudem sind die Unterschiede zwischen den Auswertungen mit und ohne Reaktortemperaturkorrektur (RTK) vergleichsweise gering, da bei diesem Versuch die Temperaturdifferenz für die RTK mit ca. $-0,1$ K sehr gering ist. Zur einfacheren Erläuterung der Unterschiede der einzelnen Verfahren sind in Abb. 4.29 die berechneten parabelförmigen Temperaturverläufe sowie die Messwerte zu unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt.

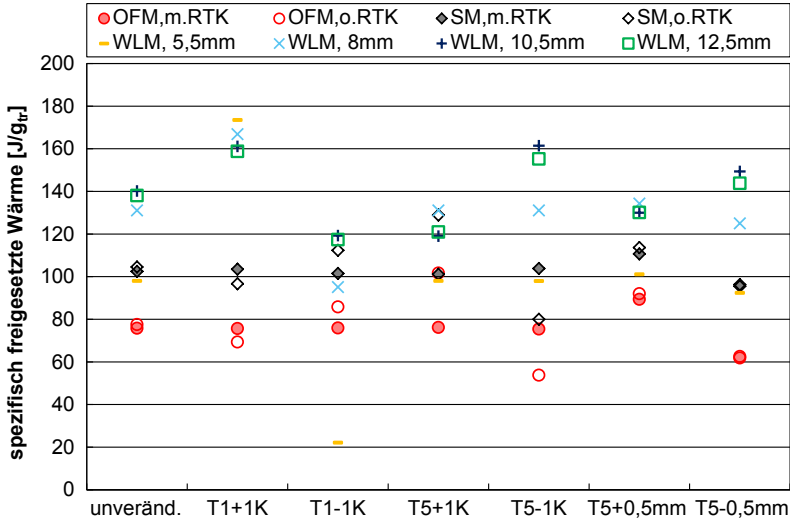


Abbildung 4.28: Mit den unterschiedlichen Methoden berechnete freigesetzte Wärme pro Trockenmasse für die Daten aus Versuch R5 in unveränderter sowie modifizierter Form

Der erste abgebildete Zeitpunkt (1274 s) entspricht *t-exo-Anfang* und der letzte *t-Abkühlbeginn*²⁸, die übrigen Zeitpunkte sind äquidistant dazwischen verteilt. Die Reaktortemperaturen sind aus Darstellungsgründen bei 15 mm radialer Position eingezeichnet, auch wenn die Reaktorwand erst bei 45 mm beginnt. Zur Veranschaulichung ist zudem für das äußerste Thermoelement (T5) dessen Außendurchmesser von 1,5 mm eingezeichnet.

Beim Zeitpunkt *t-exo-Anfang* (1274 s) weichen die Messwerte vergleichsweise stark vom berechneten Ausgleichspolynom ab. Dies ist wahrscheinlich auf die inhomogen startende Wärmefreisetzung zurückzuführen. Bei den übrigen Zeitpunkten sind die Differenzen geringer. Der Temperaturverlauf bei *t-exo-Anfang* erklärt einen Teil der Abweichungen zwischen der Oberflächen- und der Simulationsmethode (OFM und SM): Während die OFM nur die über die Oberfläche geflossene Wärme bilanziert, be-

²⁸Da sowohl die Polynome als auch die Messwerte jeweils über fünf Sekunden gemittelt sind, wurde als letzter Zeitpunkt *t-Abkühlbeginn* minus drei Sekunden verwendet.

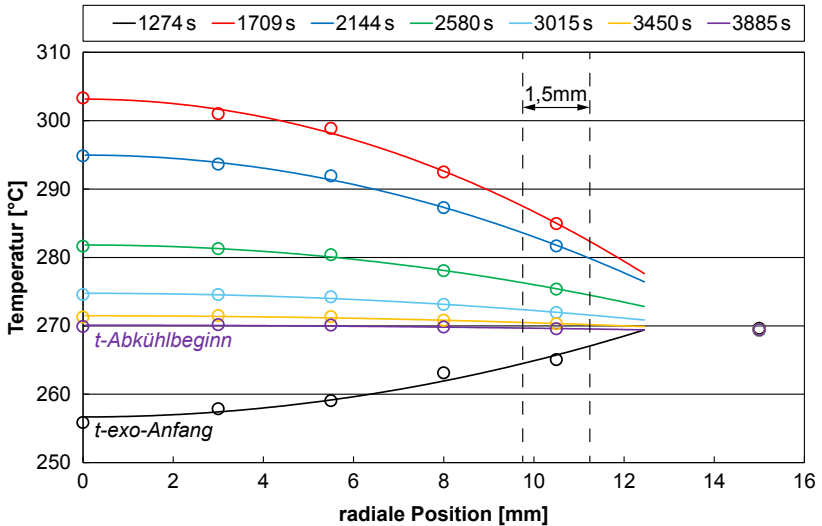


Abbildung 4.29: Gemessene Temperaturen sowie daraus berechnete parabel-förmige Temperaturverläufe für unterschiedliche Zeitpunkte der unveränderten Daten von Versuch R5, vgl. auch Abb. 4.20, S. 88

rücksichtigt die SM auch die Änderung der inneren Energie der Probe. Da die mittlere Probentemperatur bei *t-exo-Anfang* niedriger als bei *t-Abkühlbeginn* ist, muss die zur Erwärmung um diese Temperaturdifferenz erforderliche Wärme bei der SM zusätzlich durch den Quellterm freigesetzt werden, fließt aber nicht über die Oberfläche nach außen. Als zweiter Unterschied zwischen OFM und SM kommt hinzu, dass die freigesetzten Flüchtigen ebenfalls Wärme von der Probe an die Umgebung transportieren, da sie in der Simulation den Zylinder mit Oberflächentemperatur verlassen. Auch dieser Beitrag wird von der Oberflächenmethode nicht erfasst.

Gemäß Gl. 4.14 (S. 99) wird bei der Wärmeleitungsmethode (WLM) die Temperaturdifferenz zwischen der Mittelachse und der betrachteten radialen Position durch das Quadrat des Radius geteilt. Für die Messstelle bei 3 mm Radius ergeben sich aufgrund der geringen Temperaturdifferenzen und der Division durch sehr kleine Werte keine sinnvollen Ergebnisse,

weshalb diese in Abb. 4.28 nicht gezeigt sind. Auch der Wert aus der Auswertung bis 5,5 mm Radius weicht im unveränderten Fall erheblich von den anderen ab. Dies resultiert aus den im Vergleich zu den übrigen Messwerten hohen Temperaturen an dieser Position, welche in Abb. 4.29 an ihrer Lage oberhalb der jeweiligen Polynome zu erkennen sind. Generell sollten die Ergebnisse der WLM bei Auswertung über größere Bereiche weniger fehleranfällig sein, da dann sowohl die Temperaturdifferenz zur Mittelachse als auch der Radius größer sind, sodass mögliche Ungenauigkeiten der Temperaturmessung oder auch der Messposition weniger stark ins Gewicht fallen.

Sehr deutlich ist dieser Effekt bei Manipulation der in der Probenmitte (T1) gemessenen Temperatur um plus bzw. minus 1 K zu beobachten (Abb. 4.28): Die Auswirkungen auf die Ergebnisse der WLM sind höhere (+1 K) bzw. niedrigere (−1 K) Werte für die berechnete freigesetzte Wärme, wobei der Einfluss aus den zuvor beschriebenen Gründen umso stärker ausfällt, je geringer der Radius ist, über den ausgewertet wird. Der Einfluss dieser Manipulation auf die Ergebnisse der OFM und der SM ist bei Berechnung mit Reaktortemperaturkorrektur sehr gering und bei Berechnung ohne RTK mittelgroß, verglichen mit dem Einfluss auf die WLM-Ergebnisse. Die Ursache hierfür liegt in dem mäßigen Einfluss, den die Veränderung der Temperatur in der Probenmitte auf die berechneten Polynome hat. Eine höhere Temperatur führt zu einer etwas geringeren Oberflächentemperatur, sodass die Ergebnisse ohne RTK entsprechend niedriger ausfallen. Da der Einfluss auf die Oberflächentemperatur jedoch für alle Zeitpunkte ähnlich groß ist, führt dieser zu einer veränderten Temperaturdifferenz für die RTK (0,31 K für +1 K bzw. −0,47 K für −1 K), welche die Abweichung zu jedem Zeitpunkt weitgehend korrigiert.

Die Manipulation der bei 10,5 mm Radius gemessenen Temperatur T5 führt zu ähnlichen Effekten: Die Ergebnisse der WLM bleiben bis zu dem betroffenen Radius unverändert, bei diesem Radius und der Oberfläche ergeben sich hingegen Veränderungen, welche genauso (10,5 mm) bzw. etwas weniger (12,5 mm) stark als bei Manipulation von T1 ausfallen. Die Auswirkungen auf die OFM und die SM entsprechen prinzipiell den im vorhergehenden Absatz diskutierten. Jedoch ist der Einfluss von T5 auf die Oberflächentemperatur wesentlich größer und mit umgekehrtem Vorzeichen, sodass die Abweichungen für Auswertungen ohne RTK größer sind und in die jeweils andere Richtung erfolgen.

Die Manipulation der Messposition von T5 beeinflusst die Ergebnisse aller Methoden. Während hoher Temperaturgradienten in der Probe führt die Änderung der Messposition zu deutlichen Veränderungen der extrapolierten Oberflächentemperatur. Dies beeinflusst direkt die Ergebnisse der OFM und der SM und führt zusätzlich zu Änderungen des Auswertzeitraums: Aufgrund des bei *t-exo-Anfang* positiven Temperaturgradienten in der Probe (vgl. Abb. 4.29) führt eine Verschiebung der Messposition nach außen zu niedrigeren Oberflächentemperaturen und somit zu einem späteren Zeitpunkt *t-exo-Anfang* (vgl. S. 98). Zu diesem späteren Zeitpunkt ist die mittlere Probertemperatur höher, sodass die Differenz zwischen den Ergebnissen von OFM und SM reduziert wird (vgl. Diskussion der Unterschiede von OFM und SM anhand Abb. 4.29, S. 104). Aus demselben Grund werden die mit der WLM berechneten Wärmefreisetzungen für alle Auswertbereiche etwas größer, da der Zeitraum mit negativen Temperaturgradienten in der Probe verkürzt wird. Dieser prinzipiellen Erhöhung überlagert ist bei der WLM für den Auswertebereich bis 10,5 mm bzw. bis 12,5 mm der Effekt der geänderten radialen Position bzw. der veränderten Oberflächentemperatur. Im Fall der Verschiebung der Messposition auf 11 mm führt dies zu niedrigeren Werten für die Auswertbereiche bis 11 mm (in der Legende 10,5 mm) und bis 12,5 mm. Bei einer Verschiebung der Messposition nach innen sind die Auswirkungen – mit umgekehrtem Vorzeichen – qualitativ dieselben.

Die Erkenntnisse aus der Diskussion der Fehlereinflüsse durch Ungenauigkeiten in den gemessenen Temperaturen bzw. deren Position können wie folgt zusammengefasst werden:

- Ungenauigkeiten einzelner Temperaturmessungen beeinflussen die Ergebnisse aller drei Auswertemethoden signifikant. Durch Anwendung einer Reaktortemperaturkorrektur kann der Einfluss auf die Oberflächenmethode und auf die Simulationsmethode jedoch sehr gering gehalten werden.
- Ungenauigkeiten der Messpositionen (untersucht nur für die äußerste) beeinflussen ebenfalls die Ergebnisse aller drei Auswertemethoden signifikant und werden durch die Reaktortemperaturkorrektur nicht nennenswert reduziert.

Da innerhalb einzelner Versuchsreihen jeweils dieselben Thermoelemente an den gleichen Messpositionen eingesetzt wurden, sind mögliche

Messunsicherheiten der Temperaturen eher als systematisch denn als statistisch anzusehen. Demgegenüber sollten die Abweichungen in den Messpositionen durch Fertigungstoleranzen bei der Probenfertigung statistisch verteilt sein, die jedoch von einem möglichen systematischen Fehler überlagert werden, welcher aus der nicht vernachlässigbaren Dicke der verwendeten Thermoelemente resultiert.

Vor diesem Hintergrund erscheinen die Ergebnisse der Oberflächenmethode und der Simulationsmethode jeweils mit Reaktortemperaturkorrektur am belastbarsten. Um einen umfassenden Eindruck der Ergebnisse zu erhalten, werden im Folgenden dennoch die mit allen drei Methoden ermittelten Ergebnisse präsentiert.

4.3.6 Ermittelte freigesetzte Reaktionswärmen

In diesem Unterkapitel werden die aus den gemessenen Temperaturverläufen berechneten freigesetzten Reaktionswärmen sowie zugehörige Versuchsergebnisse, wie z. B. die jeweilige Massenabnahme der Probe, vorgestellt und diskutiert.

Dabei wird für jeden Versuch die für die RTK verwendete Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Probenoberfläche bei **Abkühlbeginn** (ΔT_{AB}) (vgl. Gl. 4.17, S. 101) und zusätzlich ein Massenabnahme-Korrekturfaktor (Δm -KF) angegeben. Um diesen Faktor wird die in Kap. 5.1.1 (S. 128) erläuterte Berechnung der Abnahme der festen Trockenmasse reduziert, um eine Übereinstimmung mit der gemessenen zu erzielen. Diese Berechnung ist für die Wärmeleitungs- sowie die Simulationsmethode erforderlich, da hierbei Stoffdaten in Abhängigkeit des über die Massenabnahme definierten Torrefizierungsgrads berechnet werden. Zuletzt wird für jeden Versuch angegeben, ob die ursprünglich gemessenen Temperaturen für die Auswertung korrigiert wurden (vgl. S. 102).

Versuche mit radialer Probenerwärmung

Die Ergebnisse hinsichtlich Massenabnahme und Temperaturen der Versuche mit radialer Probenerwärmung sind in Tab. 4.11 zusammengefasst, die zugehörigen Versuchsparameter wurden zuvor in Tab. 4.8 (S. 85) angegeben. Zur einfacheren Einordnung ist neben der Versuchs-ID erneut die Reaktortemperatur angegeben.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Versuche mit radialer Probenenerwärmung

ID	ϑ_R	m_{tr}	m_{torr}	Δm	ΔT_{max}^a	ΔT_{AB}^b	$\Delta m\text{-KF}^c$	T_{korrr}^d
[–]	[°C]	[g]	[g]	[%]	[K]	[K]	[–]	[–]
R1	230	26,30	23,67	10,0	4,6	–0,32	1,2	nein
R2	250	26,43	21,80	17,5	17,5	–0,51	1,2	nein
R3	250	23,62	19,29	18,3	19,4	–0,36	1,1	nein
R4	260	26,56	20,48	22,9	29,0	–2,46	1,25	nein
R5	270	26,37	19,61	25,6	35,0	–0,24	1,3	nein
R6	270	26,38	19,74	25,2	33,7	–1,01	1,3	nein
R7	270	26,26	19,64	25,2	30,9	–0,46	1,3	nein
R8	270	24,18	17,44	27,9	35,9	–2,69	1,3	ja
R9	270	24,02	16,30	32,1	36,0	–3,51	1,3	ja
R10	270	10,55	7,947	24,6	24,6	2,37	1,25	ja
R11	270	10,52	7,891	25,0	28,0	2,26	1,25	ja
R12	270	17,34	12,79	26,3	32,5	1,43	1,3	ja
R13	270	24,57	17,98	26,8	33,7	1,48	1,3	ja
R14	270	23,99	17,65	26,4	33,2	1,82	1,25	ja
R15	280	19,29	17,36	10,0	3,9	–0,72	1,5	nein
R16	280	23,62	15,73	33,4	41,9	–2,92	1,4	nein
R17	290	26,25	15,25	41,9	46,4	–0,85	1,45	nein
R18	260	15,81	13,07	17,3	15,5	0,22	1,35	nein
R19	260	16,21	13,55	16,4	12,5	0,20	1,35	nein
R20	270	16,33	13,34	18,3	13,0	–0,39	1,4	nein
R21	280	16,17	12,11	25,1	19,8	0,54	1,5	nein

^a Differenz zwischen maximaler Temperatur in der Probe und Reaktortemperatur

^b Differenz zwischen Reaktor- und Probenoberflächentemperatur bei Abkühlbeginn

^c Korrekturfaktor bei der Berechnung der Massenabnahme, vgl. S. 108

^d Temperaturkorrektur anhand Kalibrierversuchs mit Stahlzylinder, vgl. S. 102

Die Temperaturabhängigkeit der Massenabnahme des Feststoffs deckt sich grob mit der anhand des kontinuierlich arbeitenden Reaktors ermittelten, aufgrund der unterschiedlichen Verweildauern kann jedoch keine exakte Übereinstimmung erwartet werden. Die maximale Überschreitung der Reaktortemperatur durch die Probenoberfläche ΔT_{max} weist eine starke Korrelation zur Reaktortemperatur auf. Wie bereits an den Tem-

peraturverläufen gesehen, fällt diese bei den Versuchen R18 bis R21 mit 20 mm-Ø-Zylindern geringer aus und deutet bei den Versuchen R10 und R11 darauf hin, dass bei den dort verwendeten 30 mm kurzen Zylindern trotz Wärmedämmung der Stirnflächen nicht von näherungsweise eindimensionaler Wärmeleitung im untersuchten Bereich ausgegangen werden kann. Die Differenztemperatur ΔT_{AB} ist bei relativ vielen Versuchen negativ. Das bedeutet, dass die Probe bei Abkühlbeginn wärmer als die Reaktorwand war. Dies kann entweder aus einer kurzen Versuchsdauer oder der Anwesenheit von Sauerstoff aus Falschluf resultieren. Die Versuchsdauer steht in Tab. 4.8 (S. 85) und die Temperaturverläufe finden sich in Abb. 4.21 bis 4.23 (S. 89 ff.).

Die mit den unterschiedlichen Methoden berechneten Wärmemengen, welche vom Zeitpunkt *t-exo-Anfang* (vgl. S. 98) bis zum Reaktorabkühlbeginn freigesetzt wurden, sind in Abb. 4.30 zusammengefasst.

Für die Wärmeleitungsmethode (WLM) sind die Ergebnisse für verschiedene Bereiche innerhalb des Zylinders angegeben. Die Auswertung erfolgt jeweils von der Mittelachse bis zu der in der Legende angegebene

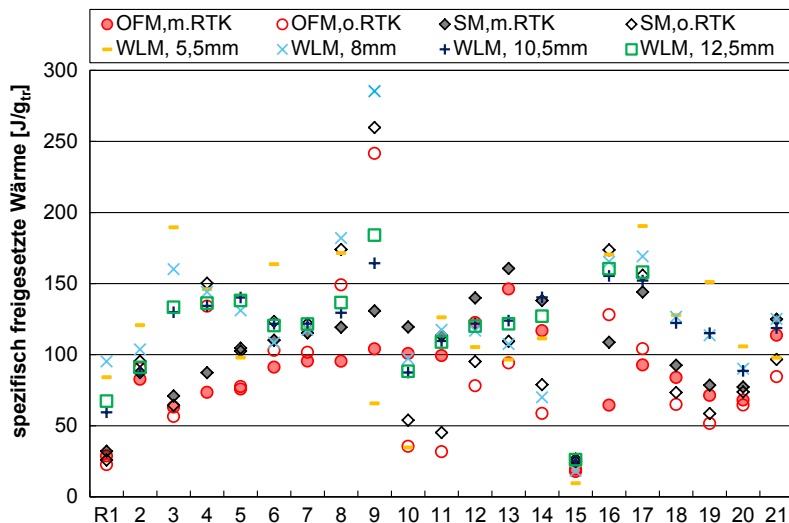


Abbildung 4.30: Berechnete Wärmefreisetzung pro Trockenmasse für alle Versuche mit radialer Probenerwärmung, vgl. Tab. 4.8 (S. 85) und Tab. 4.11

nen radialen Position. Bei den Versuchen mit 20 mm-Ø-Zylindern (R18 bis R21) existiert folglich keine Auswertung bis 12,5 mm Radius und die Markierungen mit der Legende „WLM, 10,5mm“ geben die Auswertung bis zur Zylinderoberfläche an.

Wie in der zuvor durchgeführten Fehlerdiskussion erläutert, sind die Ergebnisse der OFM und der SM mit RTK weniger anfällig gegenüber Unsicherheiten der Temperaturmessungen, weswegen für die Ableitung eines Trends diese Ergebnisse herangezogen werden. Tendenziell steigt die freigesetzte Wärme mit der Reaktortemperatur, die Korrelation ist jedoch weniger ausgeprägt als bei der maximalen Überschreitung der Reaktortemperatur $\Delta T_{\max}$ (vgl. Tab. 4.11). Dies ist darauf zurückzuführen, dass $\Delta T_{\max}$ vom maximal freigesetzten Wärmestrom und nicht von der insgesamt freigesetzten Wärmemenge abhängt. Da die Zersetzung des Holzes und somit auch die Wärmefreisetzung bei höherer Temperatur erheblich schneller abläuft, steigt $\Delta T_{\max}$ wesentlich stärker als die freigesetzte Wärmemenge. Besonders das Ergebnis der zunächst bei 250 °C (R3) und Tage später bei 280 °C (R15) torrefizierten Probe deutet auf einen Großteil der Wärmefreisetzung bei geringen Temperaturen/Torrefizierungsgraden hin. Denn trotz der vergleichsweise hohen Temperatur und einer weiteren Massenabnahme um 10 % der Anfangsmasse bei nur 1430 s Versuchsdauer wurde bei Versuch R15 kaum Wärme freigesetzt. Die Erkenntnis einer mit zunehmender Temperatur vergleichsweise wenig steigenden Wärmefreisetzung deckt sich auch mit den Ergebnissen von van der Stelt [151]: Werden seine Ergebnisse bei 280 °C und 250 °C Reaktortemperatur ins Verhältnis gesetzt, so ergibt sich für $\Delta T_{\max}$ ein Wert von 1,9, während das Verhältnis der freigesetzten Wärmemengen nur 1,35 beträgt (vgl. auch Kap. 3.3.8, S. 33 ff.).

Weiterhin ist zu beachten, dass den unterschiedlichen Methoden nicht exakt die gleiche Definition von Wärmefreisetzung zugrunde liegt, sodass die SM prinzipiell höhere Werte liefert als die OFM. Zudem sind die Ergebnisse in Abb. 4.30 oftmals von Eigenheiten der jeweiligen Versuche geprägt, sodass insbesondere bei „Ausreißen“ eine genauere Betrachtung erforderlich ist.

Auffallend ist beispielsweise eine weit überdurchschnittliche Streuung der unterschiedlichen Ergebnisse für Versuch R9. Dieser ist zum einen durch eine hohe negative Temperaturdifferenz zwischen Reaktorwand und Probe ΔT_{AB} gekennzeichnet, die auf Verbrennungsreaktionen durch Falschluff hindeutet. Zum anderen ist die Versuchsdauer mit 5040 s sehr

hoch²⁹, sodass aus dieser Differenz resultierende Wärmeströme über eine lange Zeit aufaddiert und damit groß gegenüber dem eigentlich zu messenden Effekt werden. Dies erklärt die hohen Werte der OFM und SM für den Fall ohne Reaktortemperaturkorrektur. Ebenso fallen Messungenauigkeiten der Thermoelemente durch die hohe Versuchsdauer stärker ins Gewicht. Trotz Temperaturkorrektur³⁰ betrug die Differenz zwischen dem höchsten (Position 5,5 mm) und niedrigsten (Pos. 8 mm) Messwert der fünf Thermoelemente bei Reaktorabkühlbeginn 2,9 K. Da das in der Probenmitte befindliche Thermoelement den zweithöchsten Wert gemessen hat, streuen die über die WLM berechneten Werte – bis auf den anhand der Thermoelement-Position 5,5 mm ausgewerteten – signifikant in Richtung stark exothermer Werte.

Hohe absolute Werte von ΔT_{AB} führen zu großen Unterschieden der Ergebnisse mit und ohne RTK. Bei Interpretation der Ergebnisse ist zu bedenken, dass diese Korrektur mit einem konstanten Wert erfolgt, wodurch die Realität nur näherungsweise abgebildet wird. Denn die Flüchtigenfreisetzung, deren maximale Intensität ungefähr mit den höchsten Temperaturen erreicht wird, wirkt gegenüber Falschluf oder unvollständig vorgewärmtem Stickstoff abschirmend. Die berechneten Werte, welche große Abweichungen zwischen den Ergebnissen mit und ohne RTK aufweisen, sind daher mit Vorsicht zu betrachten.

Bemerkenswert ist das Ergebnis des Versuchs R14, bei dem eine aus gestapelten Scheiben bestehenden Probe verwendet wurde (vgl. Abb. 4.17, S. 82). Aufgrund der bei Versuch St8 beobachteten extrem hohen Wärmefreisetzung unter Druck, der von van der Stelt [151] beschriebenen Erfahrung eines in einem Fall geplatzten Probenzylinders und des aufgrund der Holzstruktur vornehmlich in axialer Richtung stattfindenden Flüchtigentransports wurde vermutet, dass die Wärmefreisetzung bei in axialer Richtung kleineren Probenkörpern geringer sei. Diese Vermutung wurde untermauert von den an Pappelholz von Basu et al. [10] gemessenen höheren Feststoffausbeuten bei längeren Probenzylindern, welche

²⁹Die Versuchsdauer wurde nach Versuch R8 bewusst so hoch gewählt, um zu überprüfen, ob die dauerhaft oberhalb der Reaktortemperatur liegende Probentemperatur dem stationären Endwert entspricht.

³⁰Die Temperaturkorrektur bei den Versuchen mit 1 mm-Ø-Thermoelementen (R10 bis R14) führte zu wesentlich plausibleren Ergebnissen als die der Versuche R8 und R9. Wahrscheinlich ist die eingeschränkt erfolgreiche Korrektur bei diesen Versuchen auf das wesentlich höhere Alter verbunden mit wesentlich häufigeren Temperaturwechseln der 1,5 mm-Ø-Thermoelemente zurückzuführen.

wahrscheinlich aus zusätzlichen Sekundärreaktionen mit entsprechend stärkerer Wärmefreisetzung resultieren. Vor dem Hintergrund der relativ hohen Streubreiten der Versuchsergebnisse ist die etwas geringere Wärmefreisetzung bei R14 gegenüber R13 (vergleichbarer Versuch mit Vollzylinder) jedoch als nicht signifikant anzusehen.

Insbesondere bei Versuchen mit hohem Torrefizierungsgrad führt die mit der Massenabnahme einhergehende Schrumpfung (vgl. Kap. 4.3.8, S. 122 ff.) zu weiteren schwer quantifizierbaren Unsicherheiten. Die tatsächliche Oberfläche ist – mit zunehmendem Torrefizierungsgrad – kleiner als die bei der Auswertung angenommene. Dies führt dazu, dass die OFM und die SM die Wärmefreisetzung ein wenig überschätzen. Demgegenüber führt der tatsächlich geringere Probenradius dazu, dass die WLM etwas zu niedrige Werte liefert (vgl. Gl. 4.14, S. 99).

Da aus Abb. 4.30 nur schwer ein Trend abgeleitet werden kann, sind in Abb. 4.31 die Ergebnisse der belastbarsten Auswertemethoden über der Abnahme der festen Trockenmasse aufgetragen. Dargestellt sind alle radialen Versuche mit Ausnahme von R15, bei dem eine zuvor leicht torrefizierte Probe erneut bei höherer Temperatur torrefiziert wurde. Dafür sind ergänzend die mit dem Einwurfkalorimeter für Buchenholzzylinder gemessenen Werte eingezeichnet (vgl. Kap. 4.2.3, S. 76 f.). Aus den bereits diskutierten Unsicherheiten kombiniert mit den Erfahrungen aus der Auswertung und den Versuchsrandbedingungen wurde zudem ein Bereich eingezeichnet, in dem die spezifisch freigesetzte Reaktionswärme unter diesen Randbedingungen³¹ höchstwahrscheinlich liegt. Bei hohen Torrefizierungsgraden ist die Unsicherheit aufgrund der geringen Anzahl durchgeführter Versuche sehr groß. Ein weiterer Anstieg über 200 J/g_{tr} erscheint aufgrund der Ergebnisse von Versuch R17 mit über 40 % Massenabnahme und der dafür erforderlichen, wahrscheinlich endothermen Cellulosezersetzung sehr unwahrscheinlich.

Vergleichbare Literaturwerte liegen nur von van der Stelt [151] vor, der mit 28 mm-Ø-Zylindern und der Wärmeleitungsmethode bei 270 °C bis 280 °C Werte von etwa 200 J/g bis 230 J/g ermittelt hat. Da er für die Auswertung statt der Oberflächentemperatur der Proben die Reaktortemperatur verwendet und offenbar die Wärmeleitfähigkeit als konstant angenommen hat, sind seine Ergebnisse jedoch als zu hoch einzuschät-

³¹Neben den Versuchsbedingungen ist auch zu beachten, dass die Auswertung nur für den Zeitraum vom Überschreiten der Reaktortemperatur durch die Probenoberflächentemperatur bis zum Beginn der Reaktorabkühlung vorgenommen wurde.

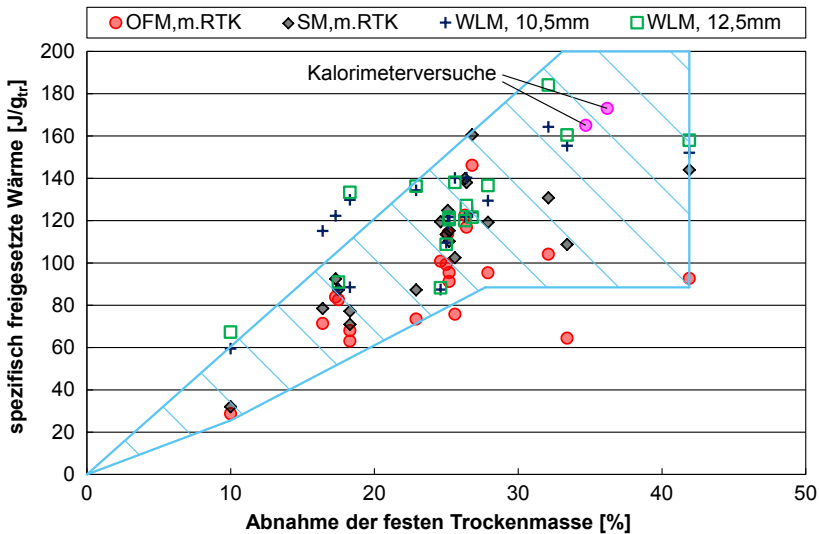


Abbildung 4.31: Berechnete Wärmefreisetzung pro Trockenmasse über der Massenabnahme für die Versuche mit radialer Probenerwärmung (vgl. Tab. 4.8 (S. 85) und Tab. 4.11) sowie daraus abgeleiteter Trend

zen und würden bei korrekter Auswertung wahrscheinlich ebenfalls im schraffierten Bereich von Abb. 4.31 liegen.

Versuche mit axialer Probenerwärmung

Für die Versuche mit axialer Probenerwärmung sind die Ergebnisse hinsichtlich Massenabnahme und Temperaturen in Tab. 4.12 zusammengefasst, die zugehörigen Versuchsparameter wurden zuvor in Tab. 4.9 (S. 86) angegeben.

Aufgrund des bei allen Versuchen hohen Stickstoff-Spülstroms und besonderer Sorgfalt bei der Reaktorabdichtung ist die Probenoberflächentemperatur bei Reaktorabkühlbeginn für alle Versuche niedriger als die Reaktorwandtemperatur, sodass ΔT_{AB} positiv ist. Die gemessenen Abnahmen der festen Trockenmasse decken sich in etwa mit denen der Versuche mit radialer Probenerwärmung, die erreichten Maximaltempe-

Tabelle 4.12: Ergebnisse der Versuche mit axialer Probenerwärmung

ID	ϑ_R	m_{tr}	m_{torr}	Δm	ΔT_{max}	ΔT_{AB}	$\Delta m\text{-KF}$	T_{kor}
[-]	[°C]	[g]	[g]	[%]	[K]	[K]	[-]	[-]
A1	250	21,55	17,89	17,0	11,1	1,55	1,2	ja
A2	260	22,04	17,35	21,3	20,2	1,77	1,3	ja
A3	270	21,65	16,17	25,3	27,4	2,32	1,4	ja
A4	270	21,71	16,04	26,1	30,0	2,36	1,4	ja
A5	270	22,14	16,77	24,3	27,5	1,12	1,4	ja
A6	280	22,29	14,90	33,1	37,2	1,84	1,5	ja
A7	280	22,03	14,84	32,6	34,3	2,50	1,5	ja
A8	290	22,35	12,77	42,8	36,9	2,47	1,5	ja

raturen sind bei gleicher Reaktortemperatur jedoch etwas geringer als bei den Versuchen mit 25 mm-Ø-Zylindern.

Vor dem Hintergrund von Gl. 4.14 (S. 99) ist dies nicht mit der rund 60 % höheren Wärmeleitfähigkeit in axialer Richtung zu erklären, zumal die Dichte und damit tendenziell auch die Wärmeleitfähigkeit dieser Proben niedriger ist (vgl. Kap. 4.3.1, S. 78). Denn wird zunächst eine identische Wärmeleitfähigkeit, Wärmefreisetzung und Oberflächentemperatur angenommen, müsste die Temperatur in der Probenmitte aufgrund der größeren Strecke zur Probenoberfläche und der geänderten Geometrie gemäß Gl. 4.14 (S. 99) um den Faktor $2x^2/r^2$ ($= 2,88$) größer sein. Bezogen auf die Probenmasse ist die Oberfläche (Stirnflächen) bei den Versuchen mit axialer Probenerwärmung kleiner als die (Mantelfläche) bei denen mit radialer Probenerwärmung, sodass die Annahme identischer Oberflächentemperatur sogar konservativ ist. Dementsprechend kann die um rund den Faktor 1,6 höhere Wärmeleitfähigkeit in axialer Richtung nicht alleine für die niedrigeren Maximaltemperaturen verantwortlich sein. Ursächlich sind hingegen wahrscheinlich Wärmeströme über die Mantelflächen. Zur Überprüfung dieser Vermutung sind in Tab. 4.13 die Verhältnisse der unterschiedlichen Zylinderflächen für verschiedene Versuchsarten zusammengefasst.

Das Verhältnis von gedämmter zu ungedämmter Oberfläche ist bei den Versuchen mit axialer Probenerwärmung erheblich größer als bei denen mit radialer Probenerwärmung, sodass trotz der gegensätzlich wirkenden

Tabelle 4.13: Verhältnisse der Probenzylinderoberflächen

Art der Probenerwärmung:	radial	radial	radial	radial	axial
Länge [mm]:	30	50	70	70	30
Durchmesser [mm]:	25	25	25	20	40
gedämmte Fläche [mm ²]:	982	982	982	628	3770
ungedämmte Fläche [mm ²]:	2356	3927	5498	4398	2513
Verhältnis gedämmt/ungedämmt:	0,42	0,25	0,18	0,14	1,5

unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten in axialer und radialer Richtung der Wärmestrom über die gedämmten Oberflächen wahrscheinlich erheblich größer ist. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, dass bereits bei den Versuchen mit radialer Erwärmung und 30 mm langen Proben (R10 und R11) etwas geringere Maximaltemperaturen als bei den Versuchen mit längeren Proben gemessen wurden (vgl. Tab. 4.11, S. 109).

Vor diesem Hintergrund sind die in Abb. 4.32 dargestellten Wärmefreisetzungen für die Versuche mit axialer Probenerwärmung zu interpretieren. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde für die Ordinatenachse der gleiche Maximalwert wie in Abb. 4.30 (S. 110) verwendet.

Die berechnete Wärmefreisetzung ist tendenziell etwas niedriger als die bei radialer Probenerwärmung. Dies ist vermutlich auf die zuvor diskutierte nicht ideal-eindimensionale Wärmeleitung zurückzuführen. Aufgrund der geringeren Streubreite ist der Trend einer mit steigender Reaktortemperatur bis ca. 280 °C zunehmenden Wärmefreisetzung hingegen deutlicher zu erkennen.

Durch die Symmetrie der Messpositionen ist die Anzahl der Polynomstützstellen effektiv geringer, sodass die mit der WLM bis 13 mm von der Mittelachse ausgewerteten Ergebnisse fast exakt mit den bis zur Oberfläche ausgewerteten übereinstimmen. Anders als bei vielen Versuchen mit radialer Probenerwärmung übersteigen die mit der OFM und SM berechneten Ergebnisse hier regelmäßig die mit der WLM berechneten. Daher ist anzunehmen, dass die Abweichungen keine prinzipiell systematischen Ursachen haben, sondern möglicherweise aus den Unsicherheiten der für die WLM verwendeten Wärmeleitfähigkeiten resultieren, welche die Ergebnisse proportional beeinflussen.

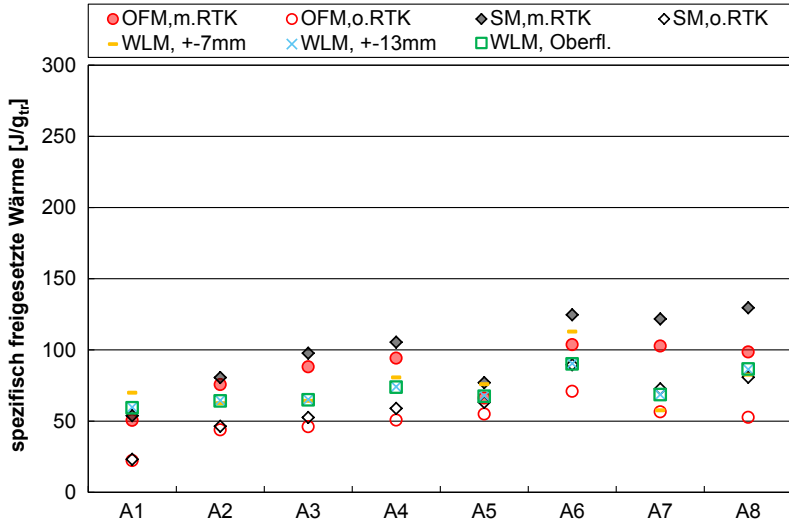


Abbildung 4.32: Berechnete Wärmefreisetzung pro Trockenmasse für die Versuche mit axialer Probenerwärmung, vgl. Tab. 4.9 (S. 86) und Tab. 4.12

Versuch A5 fällt durch eine niedrigere freigesetzte Wärmemenge und eine geringere Streubreite auf. Beides ist auf die kürzere Versuchsdauer zurückzuführen. Der Reaktor wurde abgekühlt, bevor die Probe näherungsweise eine konstante Temperatur erreicht hatte, weswegen auch die Reaktortemperaturkorrektur (also ΔT_{AB}) geringer ist.

Zur einfacheren Ableitung eines Trends sind die Ergebnisse in Abb. 4.33 über der Abnahme der festen Trockenmasse aufgetragen. Aufgrund der nicht vernachlässigbaren Wärmeabgabe über die Mantelflächen sind die absoluten Werte wie bereits diskutiert niedriger als bei den Versuchen mit radialer Probenerwärmung. Der qualitative Verlauf einer bis zu einer Massenabnahme von etwa 30 % bis 35 % ansteigenden Wärmefreisetzung mit anschließend ungefähr konstantem Wert bis über 40 % wird jedoch bestätigt.

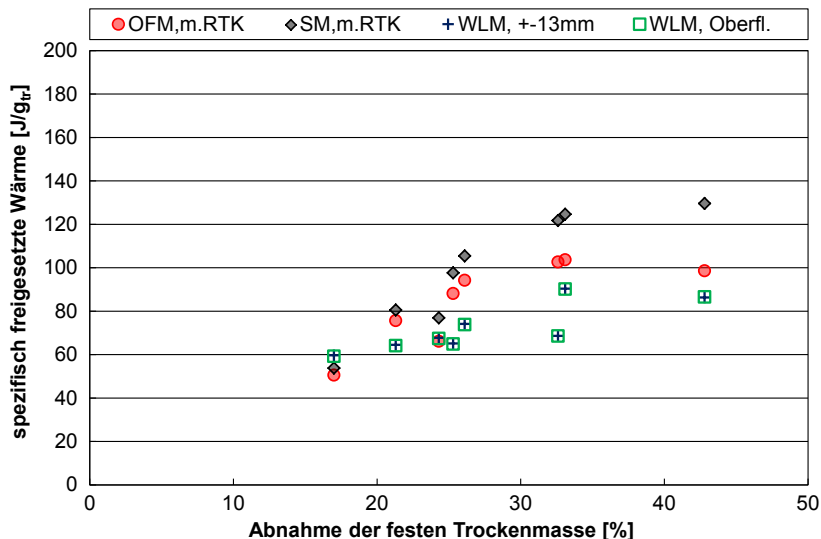


Abbildung 4.33: Berechnete Wärmefreisetzung pro Trockenmasse über der Massenabnahme für die Versuche mit axialer Probenerwärmung, vgl. Tab. 4.9 (S. 86) und Tab. 4.12

4.3.7 Verlauf der Wärmefreisetzung

Neben der Summe der freigesetzten Wärme ist insbesondere für die Modellierung (vgl. Kap. 5, S. 127 ff.) die Kenntnis des Verlaufs dieser Wärmefreisetzung erforderlich. Dabei ist zu überlegen, in Abhängigkeit welcher Größe diese Betrachtung am sinnvollsten erfolgt. Die mit den unterschiedlichen Methoden (vgl. Kap. 4.3.5, S. 96 ff.) berechneten Daten liegen zunächst als Funktion der Zeit vor, physikalisch ergibt eine Untersuchung der Verläufe über der Zeit jedoch keinen Sinn. Vielmehr ist der Verlauf über dem Torrefizierungsgrad bzw. der Abnahme der festen Trockenmasse zu untersuchen. Eine solche Auftragung wurde bereits von Steffen [137] vorgenommen, der die Wärmefreisetzung in kW/m^3 als Funktion des Torrefizierungsgrads aufgetragen hat. Diese Darstellung ist jedoch ebenfalls problematisch, da die Zersetzung und somit auch die Wärmefreisetzung bei hohen Temperaturen schneller erfolgt

als bei niedrigen (vgl. Abb. 3.5, S. 20). Somit ergeben sich für höhere Temperaturen prinzipiell größere Wärmeströme über einen breiten Torrefizierungsgradbereich.

Erforderlich ist daher die Auftragung der spezifisch freigesetzten Wärme bezogen auf die Änderung (d. h. Abnahme) der Trockenmasse anstatt bezogen auf die Gesamtmasse. Für ausgewählte Versuche mit radialer Probenerwärmung bei unterschiedlichen Temperaturen ist eine solche Auftragung in Abb. 4.34 dargestellt.

Die Wärmefreisetzung wurde dabei mit der Simulationsmethode mit Reaktortemperaturkorrektur (RTK) berechnet, über die gesamte Probe gemittelt und geglättet³². Wenn die Massenabnahme pro Zeit sehr gering ist (bei R1 und generell zum Versuchsende hin), treten aufgrund der Division durch kleine Werte trotz Glättung sichtbare Fluktuationen

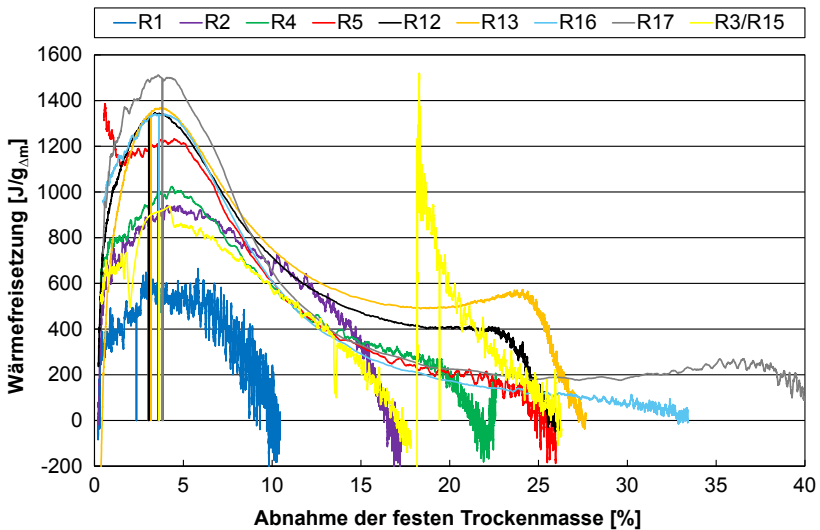


Abbildung 4.34: Anhand der Simulationsmethode mit RTK berechnete Wärmefreisetzung pro Massenabnahme bei radialer Probenerwärmung; Zugehörige Versuchsparameter stehen in Tab. 4.8 (S. 85) und Tab. 4.11 (S. 109).

³²Die Glättung erfolgte anhand eines gleitenden Mittelwerts über 30 Werte und somit auch über 30 s.

nen auf. Die abgebildeten Kurven starten zu dem Zeitpunkt, bei dem die Temperatur in der Probenmitte $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ überschreitet. Die mittlere Massenabnahme beträgt zu diesem Zeitpunkt bereits etwas über null, aufgrund der bis dahin sehr geringen Zersetzungsgeschwindigkeit ist ein früherer Darstellungsbeginn jedoch nicht sinnvoll. Die Auftragung endet bei Reaktorabkühlbeginn, und für eine bessere Vergleichbarkeit mit den insgesamt freigesetzten Wärmemengen³³ ist zusätzlich der Zeitpunkt *t-exo-Anfang* (definiert auf S. 98) durch kurzzeitigen Abfall der Kurven auf den Wert null gekennzeichnet.

Vor dem Hintergrund der nicht unerheblichen Messunsicherheiten und der zum Teil unterschiedlichen Trockendichten ähneln sich die Verläufe qualitativ bemerkenswert. Bei einer Abnahme der festen Trockenmasse von 3 % bis 5 % erreicht die Wärmefreisetzung ein Maximum und fällt danach zunächst steil ab. Abhängig von der Temperatur flachen die Kurven dann zum Teil ab, bevor sie zum Versuchsende hin gegen null laufen. Das Maximum ist dabei ebenfalls temperaturabhängig, steigt jedoch von $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ Reaktortemperatur wesentlich weniger als von $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der „Doppelversuch“ R3/R15 sticht ein wenig heraus. Während der erste Teil (R3) große Ähnlichkeit mit dem ebenfalls bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführten Versuch R2 aufweist, passt der hintere Teil (R15) nicht ganz zum Verlauf der übrigen.

Vor Diskussion der Ursachen dieser Verläufe werden zunächst analog zu den Versuchen mit radialer Probenerwärmung in Abb. 4.35 die Verläufe der Wärmefreisetzung für die Versuche mit axialer Probenerwärmung dargestellt. Auffallend ist hierbei insbesondere die hohe Wärmefreisetzung zu Beginn der Darstellung, also unmittelbar nach Überschreiten von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Probenmitte. Diese ist wahrscheinlich auf die Wärmeübertragung über die Mantelflächen der Probenzylinder zurückzuführen, welche einen „zu schnellen“ Temperaturanstieg bewirkt, der in der Simulation durch einen hohen Wärmequellterm ausgeglichen werden muss. Möglicherweise tragen auch Abweichungen zwischen der für die Berechnung verwendeten und der tatsächlichen Wärmeleitfähigkeit in axialer Richtung zu diesem Verlauf bei.

³³Zu beachten ist die unterschiedliche Bezugsgröße. Beispielsweise beträgt die mittlere Wärmefreisetzung pro Massenabnahme für Versuch R12 ab *t-exo-Anfang* rund $600\text{ J/g}_{\Delta m}$ und die Abnahme der Trockenmasse rund 23 %. Bezogen auf die Trockenmasse liegt sie also bei rund $600\text{ J/g}_{\Delta m} \cdot 0,23\text{ g}_{\Delta m}/g_{tr} = 138\text{ J/g}_{tr}$. Dieser Wert findet sich für R12 in Abb. 4.30 (S. 110).

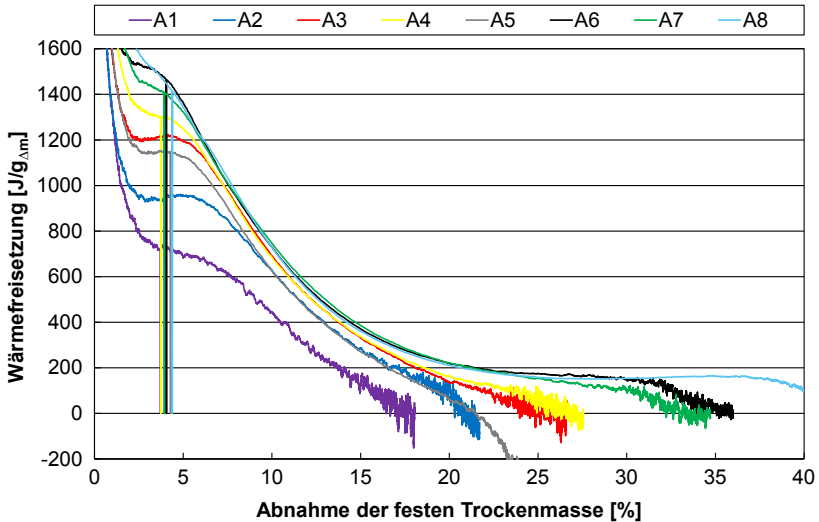


Abbildung 4.35: Anhand der Simulationsmethode mit RTK berechnete Wärmefreisetzung pro Massenabnahme bei axialer Probenerwärmung; Zugehörige Versuchsparameter stehen in Tab. 4.9 (S. 86) und Tab. 4.12 (S. 115).

Nach Überschreiten der Reaktortemperatur müsste ein solcher Wärmestrom über die Mantelflächen umgekehrt wirken, sodass die berechneten Wärmefreisetzungen geringer wären als bei den Versuchen mit radialer Probenerwärmung. Dies ist jedoch lediglich bei Versuch A1 festzustellen; die anderen Verläufe weisen recht hohe Übereinstimmungen mit den Versuchen mit radialer Probenerwärmung auf. Wahrscheinlich werden die höheren Wärmeströme über die Mantelflächen durch geringere über die Stirnflächen kompensiert, da dort aufgrund der austretenden Flüchtigen der Wärmeübergang signifikant reduziert wird.

Die bei Versuch A5 vergleichsweise niedrige Wärmefreisetzung, welche zum Versuchsende hin deutlich negativ wird, ist auf die geringere Reaktortemperaturkorrektur zurückzuführen, welche aus der „zu kurzen“ Versuchsdauer resultiert. Daraus folgt für die Simulation eine etwas höhere Reaktortemperatur, welche wiederum die Verschiebung der Wärmefreisetzung hin zu niedrigeren Werten bewirkt.

Qualitativ zeigen sich jedoch große Ähnlichkeiten bezüglich des Temperatureinflusses auf die maximale Wärmefreisetzung und hinsichtlich der Verläufe bei hohen Massenabnahmen bei 280 °C und 290 °C Reaktortemperatur.

Eine mögliche Erklärung für diese Verläufe liefern die verschiedenen Enthalpien der Zersetzungsreaktionen der unterschiedlichen Holzbestandteile, wobei zu bezweifeln ist, dass die Zersetzung eines einzelnen Bestandteils über diesen Vorgang mit konstanter Reaktionsenthalpie pro zersetzter Masse verläuft (vgl. auch Kap. 5.1.2, S. 132 ff.). Tendenziell bestätigen die Messungen jedoch die in der Literatur (vgl. Kap. 3.3.8, S. 33 ff.) zu findende Vermutung, dass sich in erster Linie die schnell reagierenden Hemicellulosen – insbesondere Xylan – exotherm zersetzen. Auch der von Turner et al. [146] als für Simulationen am geeignetsten identifizierte Wert von $-850 \text{ J/g}_{\text{Hemicellulose}}$ für die Reaktionsenthalpie der Hemicellulose-Zersetzung wird je nach Temperatur von den Versuchen mit radialer Probenerwärmung bestätigt. Dafür ist jedoch offenbar eine gewisse Mindestprobenmenge oder ein weitgehend geschlossener Probenbehälter erforderlich, wie die Ergebnisse der Kalorimetermessungen in Kap. 4.2.3 (S. 76 f.) und die Literaturdaten zeigen.

Aufgrund dieser Unsicherheiten wird die Reaktionsenthalpie bei der Torrefizierung in Kap. 5.1.2 (S. 132 ff.) einmal mit konstanten Werten für zwei Zersetzungsreaktionen und einmal rein phänomenologisch gemäß der hier vorgestellten Verläufe über der Massenabnahme modelliert.

4.3.8 Brennwert, Dichteveränderung und Schrumpfung

Die Charakterisierung des torrefizierten Produkts wurde im Wesentlichen anhand der mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor durchgeführten Versuche vorgenommen. Ergänzend wurden für einige Versuche mit radialer Probenerwärmung im Rahmen der Bachelorarbeit von Steffen [137] Brennwertmessungen durchgeführt. Dabei wurden auch die Unterschiede zwischen den inneren und äußeren Bereichen der Proben untersucht, die gemessenen Differenzen waren jedoch stets kleiner als 2,5 % und somit kaum signifikant. Bezogen auf die Abnahme der Trockenmasse stimmen die ermittelten Brennwerte weitestgehend mit den in Kap. 4.1 (S. 44 ff.) beschriebenen überein, weswegen sie hier nicht aufgeführt sind.

Anhand der mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor torrefizierten Buchenspäne konnte jedoch keine Aussage über den Einfluss der Torre-

fizierung auf die Dichte und die auftretende Schrumpfung der Partikel getroffen werden. Daher wurden die Versuche mit axialer Probenerwärmung genutzt, um die eingesetzten Zylinder vor und nach der Torrefizierung zu vermessen und die entsprechenden Größen zu berechnen. Aufgrund des innerhalb der Proben inhomogenen Torrefizierungsgrads unterliegen die Ergebnisse gewissen Unsicherheiten, insbesondere führt ein sehr hoher Torrefizierungsgrad (A8) zu stärkerer Schrumpfung in der Probenmitte als an deren Enden. Die ermittelten Ergebnisse sind in Abb. 4.36 zusammengefasst.

In axialer Richtung tritt keine messbare Schrumpfung auf, daher sind hierfür keine Ergebnisse angegeben. Die Dichte sinkt näherungsweise linear mit der Abnahme der festen Trockenmasse und auch die Schrumpfung hängt in etwa linear mit der Massenabnahme zusammen. Dabei ist in tangentialer Richtung, d. h. entlang der Jahresringe (vgl. Abb. 4.18, S. 83), eine rund doppelt so starke Schrumpfung wie in radialer Richtung festzustellen. Diese unterschiedliche Schrumpfung in radialer und tangentialer

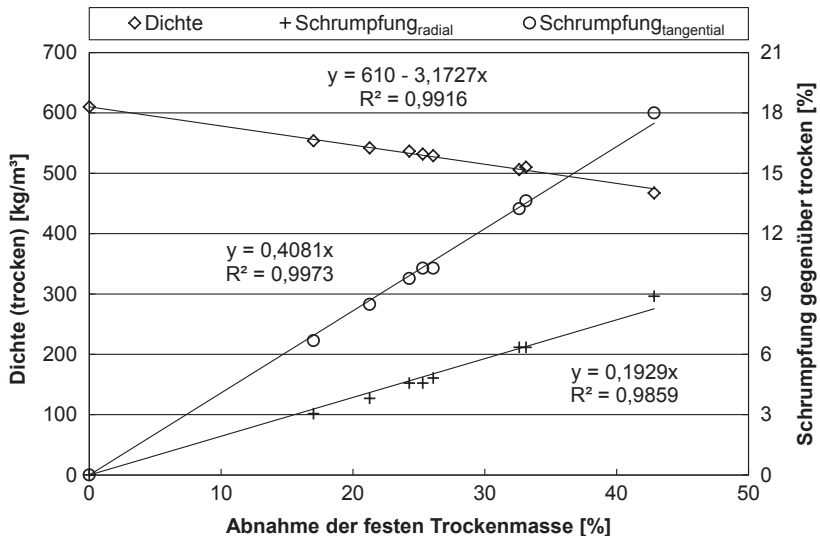


Abbildung 4.36: Dichte (linke Achse) sowie radiale und tangentiale Schrumpfung (rechte Achse) als Funktion der Massenabnahme

Richtung kann nur auftreten, weil die verwendeten Probenzylinder aus einem Baumstamm mit erheblich größerem Radius gefertigt wurden. Wird ein Holzzylinder mit konzentrisch verlaufenden Jahresringen torrefiziert, so ist eine mittlere radial-tangentiale Schrumpfung zu erwarten.

4.3.9 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Torrefizierung

Das von Rath et al. [117] berichtete unterschiedlich stark exotherme Verhalten von Buchenholz bei DSC-Messungen³⁴ mit und ohne Deckel legt die Vermutung nahe, dass die Zusammensetzung des Gases, in dem die Torrefizierung durchgeführt wird, einen Einfluss auf die Zersetzungsreaktionen und die dabei freigesetzte Wärme hat. Aus diesem Grund wurde eine Studienarbeit [156] durchgeführt, mit der überprüft werden sollte, ob die freigesetzte Wärme größer ist, wenn die eingesetzten Buchenspäne nicht mit Stickstoff durchspült werden. Aufgrund verschiedener Schwächen des verwendeten Versuchsaufbaus konnte letztlich keine sichere Aussage abgeleitet werden, die Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass die Unterschiede in der freigesetzten Wärme – wenn überhaupt vorhanden – gering sind.

Vor dem Hintergrund weniger von Steffen [137] zusätzlich durchgeführter Versuche zur Klärung dieser Fragestellung und der Ergebnisse aus den Versuchen im Stahlrohr (vgl. Kap. 4.3.4, S. 93 ff.) scheint zumindest für größere³⁵ Proben bzw. Probenmengen kein solcher Zusammenhang zu bestehen. Neben den experimentellen Ergebnissen gründet sich diese Vermutung auch auf der Tatsache, dass während der Torrefizierung Flüchtige aus dem Holz in die Umgebung strömen, welche zumindest während Phasen hoher Zersetzungsraten die Partikel von der umgebenden Atmosphäre weitgehend abschirmen. Dadurch ist kaum mit Reaktionen zwischen der Gasatmosphäre der Umgebung und der Partikeloberfläche zu rechnen. Zudem ist die innere Oberfläche der Partikel aufgrund der porösen Holzstruktur erheblich größer als die äußere, zumindest solange die Partikel nicht ähnlich klein wie die Poren sind. Daher werden zwischen einzelnen Flüchtigenbestandteilen und dem Feststoff stattfindende Reaktionen im Wesentlichen innerhalb der Holzpartikel ablaufen, wo

³⁴Der Begriff wird in einer Fußnote auf S. 34 erklärt.

³⁵Die verwendeten Probenmassen waren stets größer als 10 g.

die Gaszusammensetzung der Umgebung bei hinreichend großen Proben keinen Einfluss hat.

Folglich ist zu vermuten, dass für die Wärmefreisetzung sowie die Produkteigenschaften (zumindest weitgehend) irrelevant ist, ob die Torrefizierung in einer Inertgasumgebung, in Flüchtigenatmosphäre oder in einer Atmosphäre aus einem der Hauptbestandteile der Flüchtigen (H_2O oder CO_2) durchgeführt wird.

4.4 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Anhand einer Parametervariation mit einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor wurde die Entwicklung der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit des Torrefizierungsgrads (gemessen als Abnahme der festen Trockenmasse) ermittelt und damit die in der Literatur verfügbare Datenbasis für Buchenholz signifikant erweitert. Die Daten zeigen zudem, dass die Aschezusammensetzung durch die Torrefizierung nicht beeinflusst wird. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass zur Erzielung einer mittelmäßigen Mahlbarkeit gemäß dem Hardgrove Grindability Index eine Massenabnahme von mindestens 30 % erforderlich ist. Die Mahlbarkeit nach dem zur Simulation der Zerkleinerung in Schlagradmühlen entwickelten Prallmahindex bleibt hingegen auch für hohe Massenabnahmen auffallend niedrig. Bezüglich des Feuchtigkeitsaufnahmeverhaltens torrefizierter Buchenholzspäne wurde eine Reduzierung des Gleichgewichts-Wassergehalts bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 22 °C um 16 % bis 32 % gemessen. Dabei führt ein hoher Torrefizierungsgrad tendenziell zu einem geringeren Gleichgewichts-Wassergehalt. Demgegenüber verläuft die Feuchtigkeitsaufnahme bis zu den ersten 2 % Wassergehalt bei torrefizierten Buchenholzspänen im Vergleich zu lediglich getrockneten bis zu 20 % schneller.

Besonderes Augenmerk wurde auf die Reaktionsenthalpie der Torrefizierung gelegt. Anhand der gemessenen Wärmeaufnahme des kontinuierlich arbeitenden Reaktors wurden für die integral berechnete Reaktionsenthalpie Werte um $-100 \text{ J/g}_{\text{tr}}$ (also exotherm) ermittelt. Ergänzende Versuche mit einem Einwurfkalorimeter und kleinen Buchenholzzyllindern lieferten für den nach der Erwärmung von den Partikeln abgegebenen Wärmestrom Werte um $170 \text{ J/g}_{\text{tr}}$. Demgegenüber gaben feine Buchenholzspäne mit

200 bis 600-fach kleinerer Probenmasse keinerlei Wärme ab. Versuche in einem diskontinuierlich arbeitenden Reaktor an größeren Buchenholzzylindern bestätigten die Größenordnung der Reaktionsenthalpie bzw. Wärmeabgabe an die Umgebung von je nach Torrefizierungsgrad rund $80 \text{ J/g}_{\text{tr}}$ bis $180 \text{ J/g}_{\text{tr}}$. Zudem konnten mit diesen Versuchen Verläufe der Wärmefreisetzung pro zersetzter Feststoffmasse als Funktion des Torrefizierungsgrads ermittelt werden.

Abschließend wurde ein Teil der Versuche an Holzzylindern verwendet, um die Entwicklung der Dichte und die Schrumpfung von Buchenholz als Funktion des Torrefizierungsgrads zu ermitteln, da hierfür bisher keine Literaturdaten vorliegen.

5 Eindimensionale Simulation von Holzzylindern

Für die Auslegung und Regelung von Torrefizierungsprozessen ist die Fähigkeit zur Vorhersage des Temperaturverlaufs in den Holzpartikeln und des daraus resultierenden Torrefizierungsgrads erforderlich, um die gewünschte Produktqualität zu gewährleisten. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit örtlich eindimensionale Simulationen von Holzzylindern durchgeführt.

In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Ansätze für die verwendete Modellierung vorgestellt, bevor die damit berechneten Ergebnisse präsentiert und mit denen der in Kap. 4.3 (S. 78 ff.) beschriebenen Versuche verglichen werden. Danach werden Ergebnisse der Simulationen von Zylindern mit 10 mm Durchmesser (statt zuvor 25 mm und 20 mm) entsprechenden Messungen gegenübergestellt, welche nicht zur Modellbildung verwendet wurden. Dadurch wird die Vorhersagequalität des entwickelten Modells überprüft. Abschließend werden die Erkenntnisse zusammengefasst und zudem erläutert, welche Maßnahmen und Kenntnisse zur weiteren Verbesserung der Modellierung erforderlich sind.

5.1 Ansätze für die Modellierung

In diesem Unterkapitel werden die grundlegenden Annahmen und das Vorgehen bei den Simulationen kurz vorgestellt. Weitere Details sind in Anhang A.1 (S. 200 ff.) angegeben. Die wesentlichen Ansätze und Annahmen für die Simulationen sind:

- Die Berechnung basiert auf dem Finite-Volumen-Verfahren.
- Die betrachtete Richtung ist radial (in Polarkoordinaten), wenn die Mantelfläche eines Zylinders beheizt wird, und axial (1D in kartesischen Koordinaten), wenn die Stirnseiten beheizt werden.

- Energie und Masse werden ausschließlich in der betrachteten Richtung transportiert.
- Die Zersetzungskinetik basiert auf den Messdaten für Buchenholz von van der Stelt [151], wird jedoch aufgrund der gemessenen Massenabnahmen (vgl. Kap. 4.3, S. 78 ff.) um einen jeweils während eines Versuchs konstanten Faktor korrigiert.
- Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient wird als konstant angenommen, während der radiale temperaturabhängig berechnet wird.
- Die freigesetzten Flüchtigen werden als einzelner Stoff berechnet und diffusiver Stofftransport wird vernachlässigt.
- Schrumpfung wird nicht berücksichtigt, obwohl diese – außer in axialer Richtung – signifikant ist (vgl. Kap. 4.3.8, S. 122 ff.).
- Die Werte für Dichte, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit werden entsprechend des Torrefizierungsgrads linear aus denen für Holz und Holzkohle interpoliert. Dabei werden Dichte und Wärmeleitfähigkeit als temperaturunabhängig angenommen.

Die Berechnung erfolgt mittels eines MATLAB®-Programms, welches die Energie- und Stoffbilanzen voll-implizit löst und in Anhang A.1 (S. 200 ff.) beschrieben ist. Der Abstand der Zellmittelpunkte beträgt stets 0,1 mm und der Abstand zwischen zwei Zeitschritten stets 1 s.

Die Modellierung der Zersetzung sowie die der Reaktionsenthalpie werden aufgrund ihrer besonderen Bedeutung in den folgenden Unterkapiteln erläutert. Die Modellierung des Wärme- und Stofftransports wird hingegen in Anhang A.1 beschrieben.

5.1.1 Modellierung der Massenabnahme

Van der Stelt [151] hat mittels thermogravimetrischer Analyse die zeitliche Massenabnahme für Buchenholz gemessen (vgl. auch Abb. 3.4, S. 18). Zur anschließenden mathematischen Beschreibung hat er anstelle der in der Literatur häufig verwendeten Arrhenius-Ansätze den phänomenologischen Ansatz

$$\frac{m_{\text{Fl}}}{m_{\text{tr}}} = a \cdot (1 - e^{-b \cdot t}) + c \cdot (1 - e^{-d \cdot t}) \quad (5.1)$$

gewählt und für unterschiedliche Temperaturen die am besten zu seinen Messungen passenden Werte für a , b , c und d angegeben. Damit wird angenommen, dass sich im Holz zwei Komponenten unabhängig voneinander zersetzen. Deren zersetzbarer Anteil an der festen Trockenmasse beträgt a bzw. c , wobei a und c temperaturabhängig sind.

Um Gl. 5.1 in einem allgemeingültigen Modell verwenden zu können, sind zum einen die Größen a bis d als Funktionen der Temperatur zu berechnen. Zum anderen ist eine Umstellung von Gl. 5.1 dahingehend erforderlich, dass die Massenabnahme als Funktion der Temperatur und der bisherigen Massenabnahme, und nicht als Funktion der Zeit berechnet wird. Beides wurde bereits in der Masterarbeit von Getz-van Benthum [62] durchgeführt, wobei gleichzeitig eine Trennung in die durch a und b bzw. c und d beschriebenen Komponenten erfolgte. Die verwendeten Näherungsgleichungen für a , b , c und d , die auf den Daten von van der Stelt [151] basieren, sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

Die modifizierten Gleichungen für die simulierten (s) Massenabnahmen der beiden Modellkomponenten 1 und 2 lauten:

$$\begin{aligned}\Delta m_{s,1}^{n+1} &= \Delta m_{s,1}^n + \frac{\Delta t}{60}(a \cdot b - b \cdot \Delta m_{s,1}^n) \\ \Delta m_{s,2}^{n+1} &= \Delta m_{s,2}^n + \frac{\Delta t}{60}(c \cdot d - d \cdot \Delta m_{s,2}^n)\end{aligned}\tag{5.2}$$

Tabelle 5.1: Berechnung der zur Modellierung der Massenabnahme benötigten Größen a , b , c und d [62]

Berechnungsgleichung	Bemerkungen
$a = (\vartheta / ^\circ\text{C}) \cdot 0,001890437891 - 0,28254423592$	$a_{\text{max}} = 0,271$ (ab $\vartheta = 292,81$ °C)
$b = (\vartheta / ^\circ\text{C})^{8,3420911996} \cdot 2,8172579515 \text{ E-}22$	
$c = 0,535$	
$d = 5,98480728115 \text{ E-}11 \cdot e^{0,06520282311081 \cdot (\vartheta / ^\circ\text{C})}$	
falls $\vartheta < 200$ °C: $a = b = c = d = 0$	

Dabei bezeichnet n die Laufvariable des berechneten Zeitschritts, Δt die Länge eines Zeitschritts in Sekunden¹ und Δm_s die simulierte Massenabnahme in kg/kg_{tr}. Um zusätzlich den von van der Stelt [151] nicht untersuchten Fall abzudecken, dass die Temperatur und somit die maximale Zersetzung (Werte a und c) sinkt, wird die weitere Massenabnahme wie folgt verhindert:

$$\begin{aligned} \text{falls } a < \Delta m_{s,1}^n &\Rightarrow \Delta m_{s,1}^{n+1} = \Delta m_{s,1}^n \\ \text{falls } c < \Delta m_{s,2}^n &\Rightarrow \Delta m_{s,2}^{n+1} = \Delta m_{s,2}^n \end{aligned} \quad (5.3)$$

Die gesamte simulierte Massenabnahme berechnet sich zu

$$\Delta m_{s,\text{ges}} = \Delta m_{s,1} + \Delta m_{s,2} \quad (5.4)$$

und die verbleibende (torrefizierte) Feststoffmasse folglich zu:

$$m_{\text{torr}} = m_{\text{tr}} \cdot (1 - \Delta m_{s,\text{ges}}) \quad (5.5)$$

Die so simulierten Massenabnahmen sind in Abb. 5.1 den von van der Stelt [151] gemessenen gegenübergestellt (vgl. für die Randbedingungen der Messungen auch Abb. 3.4, S. 18).

Die Übereinstimmung ist nicht perfekt, insbesondere laufen die simulierten Verläufe den gemessenen einige Minuten hinterher. Dies ist auf die Vernachlässigung des anfänglichen Aufheizvorgangs bei Ermittlung der Werte für a , b , c und d durch van der Stelt [151] zurückzuführen. Vor dem Hintergrund der Messunsicherheiten sowie der Qualitätsschwankungen von Buchenholz² erscheint das Modell jedoch hinreichend genau, um damit Untersuchungen durchzuführen.

Wird basierend auf den gemessenen Temperaturverläufen in Probenzylindern (vgl. Kap. 4.3.4, S. 87 ff.) die Abnahme der festen Trockenmasse simuliert, so ergeben sich höhere Gewichtsreduktionen, als tatsächlich gemessen wurden. Dies widerspricht der Abweichung zwischen Simulation und Experiment in Abb. 5.1, welche niedrigere simulierte Massenabnahmen erwarten lässt. Diese Unterschiede können durch Sekundärreaktionen

¹Da van der Stelt [151] die Zeit in Minuten gemessen und dafür die Werte a , b , c und d berechnet und angegeben hat, muss Δt in Gl. 5.2 durch 60 dividiert werden.

²Repellin et al. [120] haben ebenfalls einige wenige TGA-Messungen mit Buchenholz durchgeführt und veröffentlicht. Ihre Ergebnisse stimmen dabei nicht exakt mit denen von van der Stelt [151] überein.

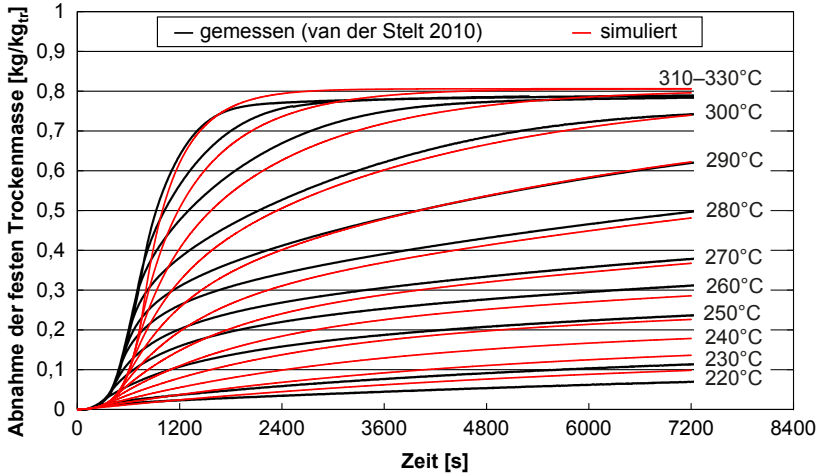


Abbildung 5.1: Vergleich gemessener und simulierter Massenabnahmen, Aufheizrate: 10 K/min ausgehend von 200 °C bis zur angegebenen Endtemperatur

erklärt werden, bei denen zunächst flüchtige Bestandteile mit dem verbleibenden Feststoff (unter anderem) zu weiterem Feststoff reagieren. Solche Vorgänge werden durch die verwendeten großen Zylinder begünstigt, während sie bei TGA-Messungen mit Probenmengen im Milligrammbereich durch das dabei größere Oberfläche/Volumen-Verhältnis wahrscheinlich weniger auftreten. Um diesen Abweichungen in der Simulation zu begegnen, wird die mittels der Gln. 5.2 bis 5.4 berechnete Massenabnahme um einen festen Faktor $\Delta m\text{-KF}$ korrigiert, der individuell für jeden Versuch ermittelt wird und in Tab. 4.11 (S. 109) angegeben ist:

$$\Delta m_{s,\text{ges,korr}} = \frac{\Delta m_{s,\text{ges}}}{\Delta m\text{-KF}} \quad (5.6)$$

Die temperatur- und zeitabhängigen Verläufe der Massenabnahmen der Modellkomponenten 1 und 2, $\Delta m_{s,1}$ und $\Delta m_{s,2}$, welche in Summe die gesamte Massenabnahme $\Delta m_{s,\text{ges}}$ ergeben, sind in Abb. 5.2 analog zu Abb. 5.1 dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 3.5 (S. 20) zeigt, dass $\Delta m_{s,1}$ näherungsweise die Zersetzung der Hemicellulose (bzw. von Xylan) und $\Delta m_{s,2}$ ungefähr jene der Cellulose beschreibt. Da bei der Torrefizierung

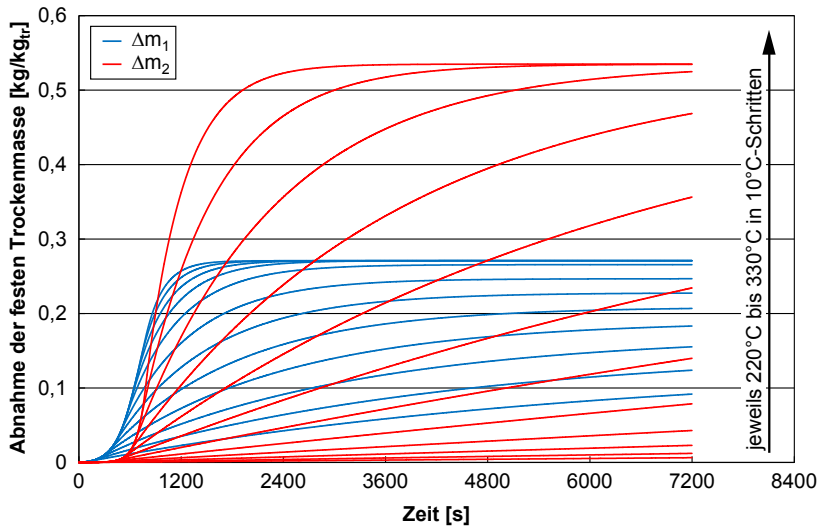


Abbildung 5.2: Simulierte Massenabnahmen der Modellkomponenten, Aufheizrate: 10 K/min ausgehend von 200 °C bis zur angegebenen Endtemperatur

auch Lignin teilweise zersetzt wird, ist diese Interpretation jedoch als recht grobe Näherung anzusehen.

5.1.2 Modellierung der Reaktionsenthalpie

Um den für die Massenabnahme maßgeblichen Temperaturverlauf in thermisch großen Holzpartikeln während der Torrefizierung vorherzusagen, ist eine akkurate Modellierung der Reaktionsenthalpie erforderlich. Während beispielsweise Turner et al. [146] einen konstanten Wert für die Reaktionsenthalpie der Hemicellulosezersetzung annehmen, deuten die experimentellen Ergebnisse (vgl. Abb. 4.34, S. 119) darauf hin, dass dies die Realität nur recht ungenau beschreiben kann. Zudem legen die bisher zu diesem Thema veröffentlichten Arbeiten (vgl. Kap. 3.3.8, S. 33 ff.) die Vermutung nahe, dass die ablaufenden Vorgänge zu komplex sind, um sie mit einem derart einfachen Modell abzubilden.

In der Masterarbeit von Getz-van Bentum [62] wurde versucht, die Reaktionsenthalpie mittels einer primären (Zersetzungs-)Reaktion und einer anschließenden Sekundärreaktion der Flüchtigen mit dem verbleibenden Feststoff zu modellieren. Bei höheren Reaktortemperaturen (ab ca. 280 °C) führen die dabei verwendeten Arrhenius-Ansätze jedoch zu einem ungebremsen Temperaturanstieg. Um diesen zu vermeiden, ist eine weitere Verfeinerung der Reaktionsenthalpiemodellierung notwendig. Für eine solche Limitierung der Wärmefreisetzung mittels eines physikalisch motivierten Modells wären jedoch detailliertere Messdaten der Reaktionsenthalpie von Holz und Holzbestandteilen erforderlich, als in der Literatur verfügbar sind. Daher wird stattdessen untersucht, inwieweit ein relativ simples, aus den Messdaten in Kap. 4.3.7 (S. 118 ff.) rein phänomenologisch abgeleitetes Modell für die Reaktionsenthalpie geeignet ist, die für den Torrefizierungsgrad entscheidenden Temperaturverläufe abzubilden.

Dazu werden die Ergebnisse der Versuche R1, R2, R4, R12, R13, R16 und R17 aus Abb. 4.34 (S. 119) herangezogen. Die Versuche mit axialer Proben erwärmung sind wegen des signifikanten Wärmestroms durch die Mantelflächen (vgl. S. 114 ff.) nicht geeignet. Zudem wird Versuch R5 ausgespart, um eine Reaktortemperatur von 270 °C nicht überzugeschritten. Die während dieser Versuche gemessenen Temperaturen werden mittels Polynomen für jeden Zeitschritt inter- und extrapoliert (vgl. Beschreibung der Simulationsmethode, S. 100 f.) und für die so bestimmten Temperaturverläufe die – um den individuellen Massenabnahme-Korrekturfaktor $\Delta m\text{-KF}$ (Gl. 5.6, S. 131) korrigierten – Massenabnahmen gemäß Kap. 5.1.1 berechnet.

Die spezifischen Reaktionsenthalpien $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ der beiden Modellkomponenten werden über im Folgenden beschriebene Funktionen berechnet. Aus diesen spezifischen Enthalpien und den jeweiligen Massenabnahmen $\Delta m_{s,1}$ und $\Delta m_{s,2}$ wird ein Verlauf der Reaktionsenthalpie berechnet und mit der im jeweiligen Versuch gemessenen verglichen. Zur Optimierung der für die Reaktionsenthalpieberechnung verwendeten Funktionen $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ wird schließlich die für alle genannten Versuche addierte Summe der Fehlerquadrate berechnet und minimiert.

Die Reaktionsenthalpien werden dabei durch zwei unterschiedliche Ansätze modelliert:

1. Verwendung konstanter, jedoch voneinander unabhängiger Werte für die Reaktionsenthalpien 1 und 2 ($h_{R,1}$ und $h_{R,2}$)
2. Verwendung einer – je nach Temperatur unterschiedlich geformten – Dichtefunktion einer Normalverteilung (über der Massenabnahme) plus eines nur temperaturabhängigen Werts für $h_{R,1}$ und eines konstanten Werts für $h_{R,2}$

Der erste Ansatz stellt das einfachste mögliche Modell dar. Aufgrund nur zweier zu ermittelnder Größen lässt sich ein globales Minimum der Fehlerquadrate bestimmen. Dieses wird für Werte von $h_{R,1} = -840 \text{ J/g}_{\Delta m1}$ und $h_{R,2} = +58 \text{ J/g}_{\Delta m2}$ erreicht. Zur Veranschaulichung der daraus resultierenden Reaktionsenthalpieverläufe werden diese für unterschiedliche konstante Temperaturen berechnet und in Abb. 5.3 dargestellt. Für eine intuitivere Lesbarkeit werden in diesem Kapitel exotherme Werte in Diagrammen stets positiv abgebildet.

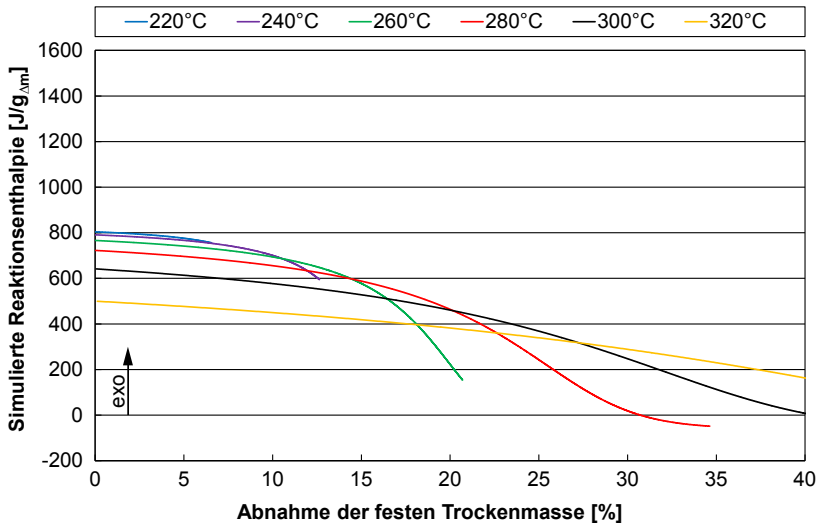


Abbildung 5.3: Verläufe der Reaktionsenthalpie über der gesamten Massenabnahme für $h_{R,1} = -840 \text{ J/g}_{\Delta m1}$ und $h_{R,2} = 58 \text{ J/g}_{\Delta m2}$ ($\Delta m\text{-KF} = 1,3$)

Die unterschiedlichen Verläufe resultieren aus der je nach Temperatur unterschiedlich schnellen Zersetzung der Modellkomponenten 1 und 2 und die Enden der Verläufe aus einer Berechnung für 7200 s mit einem Massenabnahme-Korrekturfaktor von $\Delta m\text{-KF} = 1,3$. In Kap. 5.2 (S. 137 ff.) werden die mit diesen konstanten Werten für die spezifischen Reaktionsenthalpien $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ simulierten Temperatur- und Reaktionsenthalpieverläufe den gemessenen gegenübergestellt.

Der zweite Ansatz beschreibt den Versuch, die bei verschiedenen Reaktortemperaturen gemessenen Reaktionsenthalpieverläufe über der Massenabnahme möglichst genau phänomenologisch abzubilden, d. h. ohne ein physikalisch motiviertes Modell zugrunde zu legen. Während $h_{R,2}$ wie beim ersten Ansatz einen (anderen) konstanten Wert hat, berechnet sich $h_{R,1}$ gemäß Gl. 5.7:

$$h_{R,1} = (Normalv. + K_{h_{R1}})(\vartheta - \vartheta_{h_{R1},\text{skal.}})$$

$$\text{mit: } Normalv. = \frac{A_{h_{R1}}}{\sqrt{2\pi\sigma_{h_{R1}}^2}} \cdot \exp\left(\frac{-(\Delta m_{s,1} - \mu_{h_{R1}})^2}{2\sigma_{h_{R1}}^2}\right) \quad (5.7)$$

Dabei wird die Temperatur des Holzes ϑ [°C] für die Enthalpieberechnung nach oben hin auf den Wert $\vartheta_{h_{R1},\text{limit}}$ begrenzt.

Für diesen Ansatz wurde ebenfalls ein Minimum der Fehlerquadrate zwischen gemessenen und simulierten Reaktionsenthalpieverläufen bestimmt. Aufgrund der sieben zu ermittelnden Größen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass dies lediglich ein lokales Minimum darstellt. Die zu ermittelnden Größen wurden jeweils bis auf drei signifikante Dezimalstellen optimiert. Die so ermittelten Werte und kurze Beschreibungen der Größen sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Die mit diesem Ansatz berechneten Verläufe der spezifischen Reaktionsenthalpie über der Massenabnahme sind in Abb. 5.4 analog zu Abb. 5.3 dargestellt.

Im dem Diagramm sind die zugrundeliegenden Normalverteilungen prinzipiell zu erkennen, die Form ist jedoch durch die Überlagerung mit den innerhalb jeder Kurve konstanten Werten für $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ verzerrt. Insbesondere führen die ab $\vartheta_{h_{R1},\text{limit}}$ (289 °C) nicht weiter steigenden Werte für $h_{R,1}$ in Kombination mit dem zunehmenden Anteil von $\Delta m_{s,2}$ an $\Delta m_{s,\text{ges}}$ dazu, dass die Kurven der simulierten Reaktionsenthalpien ab dieser Temperatur flacher und dafür breiter verlaufen.

Tabelle 5.2: Größen und ermittelte optimale Werte für die Berechnung der Reaktionsenthalpien $h_{R,1}$ [J/g $_{\Delta m1}$] und $h_{R,2}$ [J/g $_{\Delta m2}$]

Größe	Wert	Beschreibung
$K_{h_{R1}}$	-7100 J/(kg K)	mit Temperatur skalierte Konstante für Reaktion 1
$A_{h_{R1}}$	-3190 J/(kg K)	mit Temp. skalierte Fläche unter Normalverteilung
σ^{2*}	0,954 °C	zu skalierende Varianz für die Normalverteilung
$\sigma^2_{h_{R1}} =$	σ^{2*}/ϑ	mit Temp. skalierte Varianz der Normalverteilung
$\mu_{h_{R1}}$	0	Median/Erwartungswert der Normalverteilung
$\vartheta_{h_{R1},\text{skal.}}$	208 °C	Temp. zur Skalierung der Temperaturabhängigkeit
$\vartheta_{h_{R1},\text{limit}}$	289 °C	Temperatur, auf die ϑ begrenzt wird
h_{R2}	-63,7 J/g $_{\Delta m2}$	konstante Reaktionsenthalpie für Reaktion 2

Die auf dieser Modellierung basierenden simulierten Temperatur- und Reaktionsenthalpieverläufe werden in Kap. 5.2 den gemessenen gegenübergestellt.

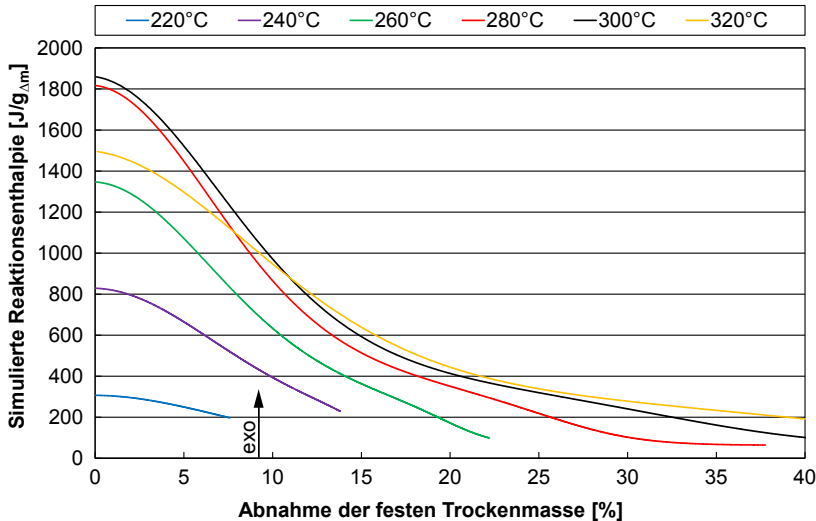


Abbildung 5.4: Verläufe der Reaktionsenthalpie über der gesamten Massenabnahme für $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 ($\Delta m\text{-KF} = 1,3$)

5.2 Vergleich der Simulationen und Messungen

In diesem Unterkapitel werden simulierte Temperatur- und Reaktionsenthalpieverläufe mit den gemessenen bzw. den aus Messungen berechneten verglichen.

5.2.1 Ansatz mit konstanten Reaktionsenthalpien

Zunächst wird der Ansatz betrachtet, bei dem für die spezifischen Reaktionsenthalpien der beiden Modellkomponenten die konstanten Werte $h_{R,1} = -840 \text{ J/g}_{\Delta m1}$ und $h_{R,2} = 58 \text{ J/g}_{\Delta m2}$ verwendet werden. Die für diesen Fall basierend auf den gemessenen Temperaturverläufen berechneten Reaktionsenthalpieverläufe werden für unterschiedliche Versuche mit radialer Probenerwärmung den gemessenen (vgl. Abb. 4.34, S. 119) gegenübergestellt. Die Auftragung über der Abnahme der festen Trockenmasse ist in Abb. 5.5 dargestellt.

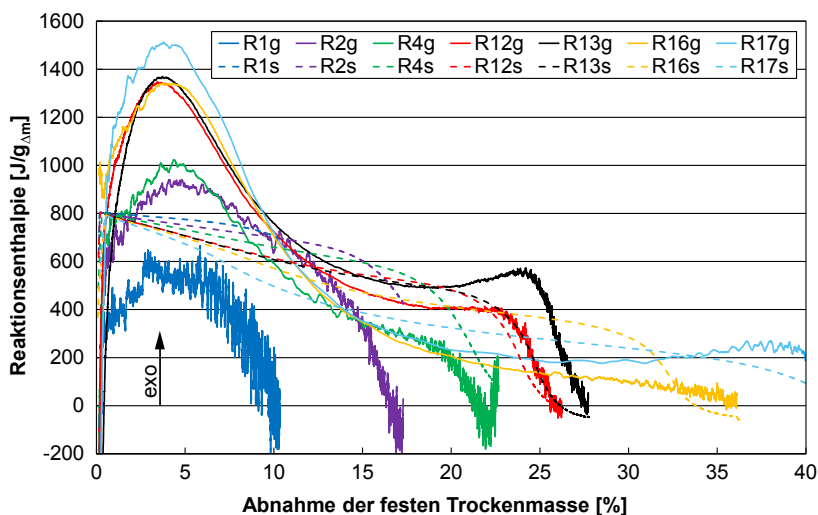


Abbildung 5.5: Verläufe der Reaktionsenthalpie über der Massenabnahme: gemessene (g) sowie mit $h_{R,1} = -840 \text{ J/g}_{\Delta m1}$, $h_{R,2} = 58 \text{ J/g}_{\Delta m2}$ simulierte (s)

Das Diagramm veranschaulicht, dass die gemessenen Werte mit dieser einfachen Modellierung nur sehr ungenau angenähert werden können. Dennoch wird im Folgenden geprüft, welche Temperaturverläufe sich aus einer Simulation mit dieser Modellierung der Reaktionsenthalpie ergeben.

Zu beachten ist, dass die Reaktionsenthalpien in Abb. 5.5 anhand der gemessenen Temperaturverläufe berechnet wurden, wohingegen sich durch die vollständige Simulation eines Torrefizierungsvorgangs andere Temperaturverläufe ergeben. Für diese Berechnung wird die Proben temperatur zu Versuchsbeginn entsprechend der gemessenen Temperaturen initialisiert und als Reaktortemperatur die – um die Reaktortemperaturkorrektur (vgl. S. 101) modifizierte – gemessene verwendet. Die auf diese Weise simulierten Temperaturverläufe sind für verschiedene Versuche in Abb. 5.6 dargestellt.

Die insbesondere bei hohen Reaktortemperaturen gemessenen Temperaturspitzen werden von der Simulation weder in der Zylindermitte, noch an der äußersten Messposition, noch im gewichteten Mittel (m) abgebil-

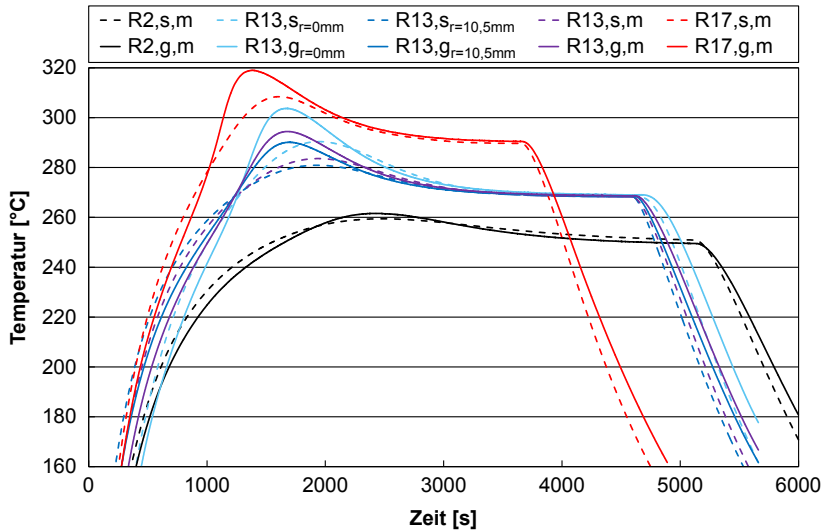


Abbildung 5.6: Temperaturverläufe ausgewählter Versuche: gemessene (g) sowie mit $h_{R,1} = -840 \text{ J/g}_{\Delta m1}$, $h_{R,2} = 58 \text{ J/g}_{\Delta m2}$ simulierte (s) (m=Mittelwert)

det. Dies ist auf die anfangs (um ca. 5 % Massenabnahme) zu geringe Reaktionsenthalpie (vgl. Abb. 5.5) zurückzuführen. Weiterhin ist zu erkennen, dass bereits vor Beginn der Zersetzung, d. h. vor Überschreiten einer Temperatur von 200 °C, simulierte und gemessene Temperaturen systematisch dahingehend voneinander abweichen, dass die simulierten schneller ansteigen. Mögliche Ursachen hierfür sind Unsicherheiten hinsichtlich der verwendeten Stoffdaten für Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität, der Thermoelementpositionen sowie des Wärmeübergangs an der Zylinderoberfläche³. Die schnellere Abkühlung vor Versuchsende kann zudem auf die in der Simulation nicht berücksichtigte Schrumpfung der Probenzylinder (vgl. Kap. 4.3.8, S. 122 ff.) zurückgeführt werden.

5.2.2 Ansatz mit Normalverteilung für die spezifische Reaktionsenthalpie von Modellkomponente 1

Für den Ansatz mit der aufwendigeren Modellierung der Reaktionsenthalpie gemäß Gl. 5.7 (S. 135) und Tab. 5.2 (S. 136) sind die anhand der gemessenen Temperaturverläufe berechneten Reaktionsenthalpieverläufe analog zu Abb. 5.5 in Abb. 5.7 den gemessenen gegenübergestellt.

Im Vergleich zu der Modellierung mit konstanten Werten für $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ (Abb. 5.5) decken sich die simulierten Werte wesentlich besser mit den gemessenen. Dennoch sind bei einigen Versuchen stellenweise signifikante Abweichungen von deutlich mehr als 10 % zu beobachten, obwohl für die Berechnung die gemessenen Temperaturverläufe verwendet wurden.

Der Einfluss dieser Abweichungen auf die simulierten Temperaturverläufe ist für ausgewählte Versuche analog zu Abb. 5.6 in Abb. 5.8 dargestellt.

Wie bereits im Zusammenhang mit Abb. 5.6 diskutiert, steigen auch in Abb. 5.8 die simulierten Temperaturen früher an als die gemessenen. Die Ursachen hierfür sind in beiden Fällen dieselben. Davon abgesehen

³Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient wurde mit konstant $6 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ angenommen, vgl. S. 98. Dieser Wert resultiert aus einer Abschätzung für erzwungene Konvektion anhand einer mittleren Geschwindigkeit der Stickstoffspülung und Stoffdaten bei einer mittleren Temperatur. Diese erzwungene Konvektion wird jedoch von natürlicher überlagert, welche in der Aufheizphase der erzwungenen entgegenwirkt. Bei höheren Temperaturen schrumpft der Anteil der Konvektion am Wärmeübergang, wird jedoch zusätzlich durch die Freisetzung der Fluchtigen beeinflusst.

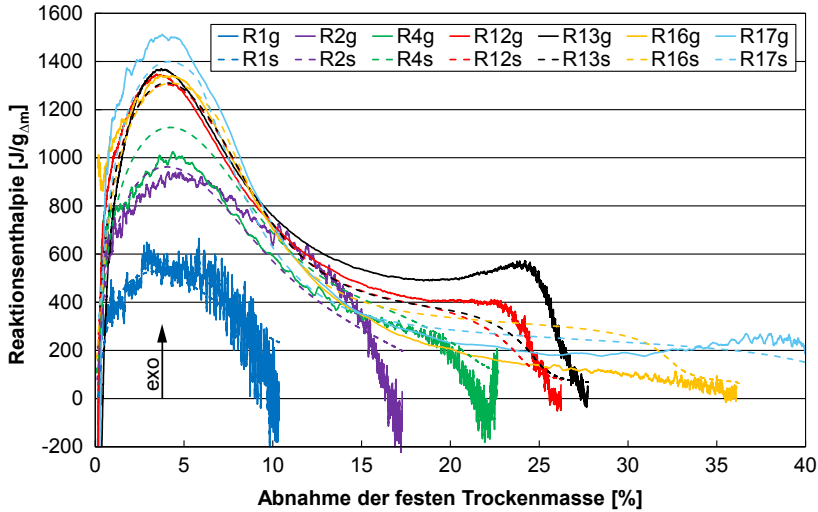


Abbildung 5.7: Verläufe der Reaktionsenthalpie über der Massenabnahme: gemessene (g) sowie mit $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 simulierte (s)

kann die Simulation die gemessenen Temperaturen mäßig genau nachrechnen, insbesondere liegt die simulierte Maximaltemperatur für alle drei dargestellten Versuche um einige Kelvin niedriger als die gemessene. Verglichen mit der Abweichung zwischen den gemessenen und simulierten Reaktionsenthalpieverläufen (Abb. 5.7), erscheint diese Differenz relativ groß. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für die simulierten Verläufe in Abb. 5.7 die gemessenen Temperaturen verwendet wurden. Bei der Simulation der Temperaturverläufe führt eine Abweichung von den gemessenen Temperaturen jedoch zu einer zusätzlichen Differenz im Verlauf der spezifischen Reaktionsenthalpie und gleichzeitig auch in der Zersetzungsgeschwindigkeit. Dadurch werden auftretende Abweichungen tendenziell verstärkt. Zusammen mit den Unsicherheiten bei verschiedenen Stoffeigenschaften, dem Wärmeübergang an der Oberfläche und der nicht berücksichtigten Schrumpfung der Partikel, führt diese Kopplung von Temperatur, spezifischer Reaktionsenthalpie und Geschwindigkeit der Enthalpiefreisetzung dazu, dass die Temperaturverläufe nicht mit zufriedenstellender Genauigkeit simuliert werden können.

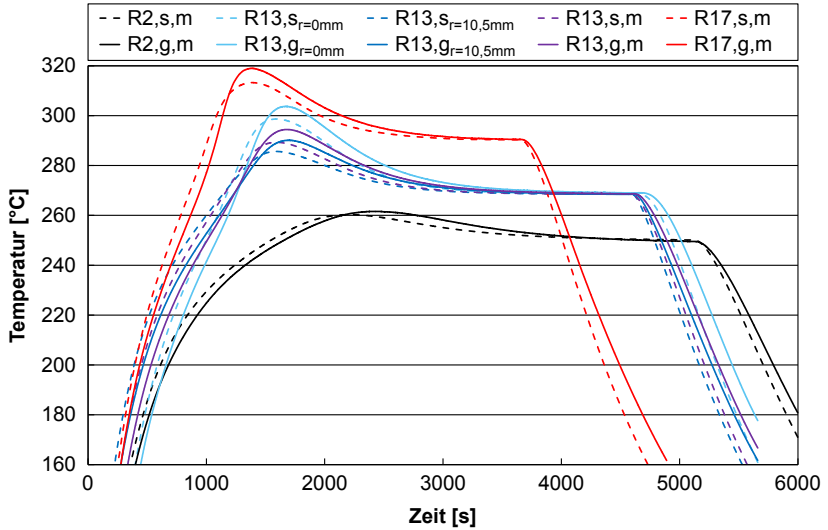


Abbildung 5.8: Temperaturverläufe ausgewählter Versuche: gemessene (g) sowie mit $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 simulierte (s) (m=Mittelwert)

Zur Beurteilung der Qualität der Simulationen ist neben dem Temperaturverlauf der berechnete Torrefizierungsgrad von Bedeutung. Daher sind in Tab. 5.3 für alle Versuche mit radialer Probenerwärmung neben den gemessenen (g) und simulierten (s) Maximaltemperaturen auch die gemessenen, berechneten (b) und simulierten⁴ Abnahmen der festen Trockenmassen gegenübergestellt.

Zu beachten ist, dass die Korrekturfaktoren Δm -KF so gewählt wurden, dass die berechnete Abnahme der festen Trockenmasse Δm_b , ungefähr der gemessenen (Δm_g) entspricht. Zur Beurteilung der Simulation sind daher die simulierten Massenabnahmen Δm_s mit den berechneten zu vergleichen. Die Abweichung beträgt in allen Fällen weniger als zehn Prozent, für die meisten Versuche ist sie sogar deutlich geringer. Dies gilt auch für die Versuche mit 20 mm-Ø-Zylindern, obwohl für diese die

⁴Die anhand der gemessenen Temperaturverläufe gemäß Kap. 5.1.1 (S. 128 ff.) berechneten Massenabnahmen werden hier als *berechnet* bezeichnet, während die bei der Simulation erhaltenen mit *simuliert* betitelt werden.

Tabelle 5.3: Vergleich gemessener und simulierter Temperaturen und Massenabnahmen für alle Versuche mit radialer Probenerwärmung, vgl. für Versuchsparameter Tab. 4.8, S. 85

ID	ϑ_R [°C]	$\vartheta_{\max,g}$ [°C]	$\vartheta_{\max,s}$ [°C]	Δm_g [%]	Δm_b [%]	Δm_s [%]	Δm -KF	Anmerkungen
R1	230	233,6	232,0	10,0	10,6	10,5	1,2	
R2	250	266,8	264,7	17,5	17,5	17,3	1,2	
R3	250	269,5	267,1	18,3	18,1	18,2	1,1	in R15 erneut torrefiziert
R4	260	288,2	287,7	22,9	22,9	23,0	1,25	
R5	270	304,3	301,6	25,6	26,4	26,7	1,3	
R6	270	301,8	—	25,2	25,6	—	1,3	nicht simulierbar ^a
R7	270	300,0	301,5	25,2	27,0	27,3	1,3	
R8	270	306,0	306,0	27,9	28,1	28,7	1,3	
R9	270	306,0	306,8	32,1	33,6	33,5	1,3	
R10	270	294,7	299,5	24,6	25,1	26,0	1,25	$L = 30$ mm
R11	270	298,0	299,6	25,0	25,7	26,3	1,25	$L = 30$ mm
R12	270	302,7	299,2	26,3	26,5	25,7	1,3	$L = 50$ mm
R13	270	303,7	298,6	26,8	28,1	26,3	1,3	
R14	270	303,4	300,8	26,4	27,2	26,8	1,25	Probe aus 20 Scheiben zuvor bereits torrefiziert
R15	280	283,7	280,4	28,3	24,2	26,5	1,5	
R16	280	321,5	315,4	33,4	34,0	33,8	1,4	
R17	290	335,9	324,4	41,9	42,8	40,2	1,45	
R18	260	274,7	274,6	17,3	17,6	17,6	1,35	$\varnothing = 20$ mm
R19	260	271,8	274,4	16,4	17,9	18,1	1,35	$\varnothing = 20$ mm
R20	270	282,2	293,0	18,3	21,3	22,6	1,4	$\varnothing = 20$ mm
R21	280	299,3	304,3	25,1	27,9	28,0	1,5	$\varnothing = 20$ mm

^a aufgrund eines Anfangswassergehalts von 10 %

simulierte Maximaltemperatur mitunter deutlich von der gemessenen abweicht. Diese recht präzise Übereinstimmung der Massenabnahmen resultiert aus der bei dünneren Probenzylindern geringeren und weniger lange andauernden Temperaturüberhöhung, sodass Ungenauigkeiten in dieser Phase bezogen auf den gesamten Torrefizierungsprozess geringere Auswirkungen haben.

Über die Ursache der etwas größeren benötigten Korrekturfaktoren Δm -KF für die Versuche mit 20 mm-Ø-Zylindern kann nur spekuliert werden. Denkbar sind systematische Abweichungen des berechneten Temperaturverlaufs⁵, da stets mit denselben Thermoelementen an den gleichen Positionen gemessen wurde. Liefert beispielsweise das äußerste Thermoelement geringfügig zu hohe Temperaturen, so sind die Polynomtemperaturen in Oberflächennähe ebenfalls systematisch zu hoch, sodass eine erhöhte Massenabnahme berechnet wird. Aufgrund der in 20 mm-Ø-Zylindern geringeren Anzahl an Stützstellen und den im Vergleich zur Thermoelement-Messunsicherheit vergleichsweise geringeren Temperaturunterschieden kann dies signifikanten Einfluss auf die berechnete Massenabnahme haben.

Versuche mit axialer Probenerwärmung

Obleich die gemessenen Temperaturen aufgrund der Problematik der nicht-eindimensionalen Wärmeleitung (vgl. S. 114 ff.) nur eingeschränkte Aussagekraft besitzen, sind in Tab. 5.4 analog zu Tab. 5.3 die Daten für die Versuche mit axialer Probenerwärmung angegeben. Zur einfacheren Interpretation sind zudem für jeweils einen Versuch pro Reaktortempe-

Tabelle 5.4: Vergleich gemessener und simulierter Temperaturen und Massenabnahmen für alle Versuche mit axialer Probenerwärmung, vgl. für Versuchsparameter Tab. 4.9, S. 86

ID	ϑ_R [°C]	$\vartheta_{\max,g}$ [°C]	$\vartheta_{\max,s}$ [°C]	Δm_g [%]	Δm_b [%]	Δm_s [%]	Δm -KF	Anmerkungen
A1	250	261,1	263,4	17,0	18,2	18,3	1,2	
A2	260	280,1	277,9	21,3	21,9	21,9	1,3	
A3	270	297,6	292,5	25,3	27,0	26,8	1,4	
A4	270	300,3	292,6	26,1	27,9	26,9	1,4	
A5	270	297,7	294,8	24,3	24,9	25,5	1,4	kürzere Versuchsdauer
A6	280	317,4	304,4	33,1	36,4	32,9	1,5	
A7	280	314,6	303,8	32,6	35,1	32,6	1,5	
A8	290	327,4	316,9	42,8	45,1	41,6	1,5	

⁵Polynom zweiter Ordnung mit Nullgradient an der Zylinderachse

ratur die gemessenen und simulierten Temperaturverläufe in Abb. 5.9 dargestellt.

Bei Reaktortemperaturen bis einschließlich 270°C ist die Differenz zwischen berechneten und simulierten Massenabnahmen mit maximal 3,7 % (1,0 %-Punkte) gering, obwohl die Maximaltemperatur nur bis einschließlich 260°C Reaktortemperatur recht genau simuliert werden kann. Bei höheren Temperaturen übersteigt die gemessene Maximaltemperatur die simulierte um bis zu 13 K, wodurch auch die Abweichungen zwischen den Massenabnahmen Δm_b und Δm_s bis zu 9,7 % (3,5 %-P., A6) betragen.

Ursächlich für diese hohen Abweichungen ist neben den Unsicherheiten bei der Reaktionsenthalpiemodellierung die durch den Wärmestrom über die Mantelflächen (vgl. S. 114 ff.) schnelle Aufheizung im Experiment. Durch diese wird der Bereich maximaler Reaktionsenthalpie (vgl. Abb. 5.7, S. 140) bei bereits hohen Temperaturen durchlaufen. In der Simulation ist der Temperaturanstieg wesentlich langsamer, sodass die maximale

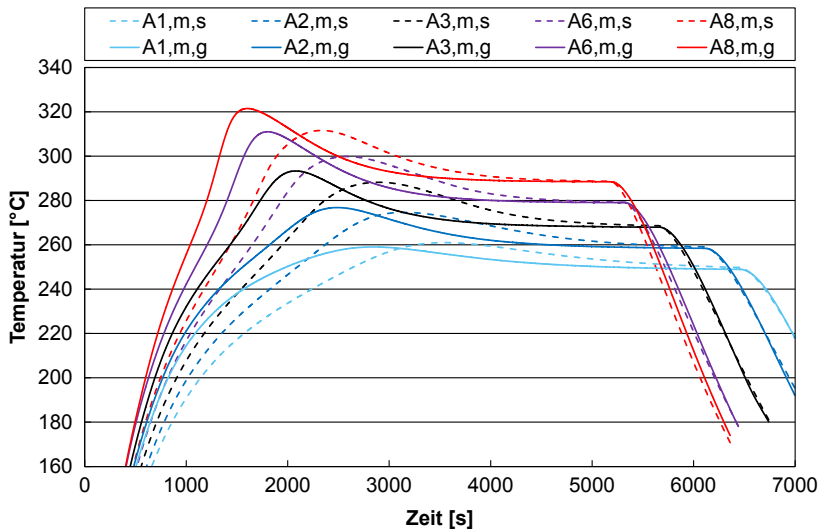


Abbildung 5.9: Temperaturverläufe der Versuche mit axialer Probenerwärmung: gemessene (g) sowie mit $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 simulierte (s) (m=Mittelwert)

Wärmefreisetzung bei niedrigerer Temperatur startet. Zudem führt die Flüchtigenfreisetzung im Experiment zu einer Reduktion des Wärmeübergangs – und somit auch der Wärmeabgabe – insbesondere an den Stirnseiten. Dies wird in der Simulation nicht abgebildet.

Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen Messungen und Simulationen mäßig hoch und die Versuche mit radialer Probenerwärmung werden tendenziell genauer abgebildet. Die Massenabnahme und somit Produktqualität wird jedoch für alle Versuche von der Simulation recht präzise getroffen. Dies ist naheliegend, da sowohl die Massenabnahme-Korrekturfaktoren als auch die Reaktionsenthalpiemodellierung phänomenologisch aus den Messdaten abgeleitet wurden. Im Folgenden soll daher überprüft werden, wie genau das Modell die Temperaturverläufe und Massenabnahmen von Versuchen mit radialer Probenerwärmung abbilden kann, die nicht zur Modellbildung verwendet wurden. Dazu werden Versuche mit radialer Erwärmung von 10 mm-Ø-Probenzylindern aus der Bachelorarbeit von Steffen [137] verwendet.

5.2.3 Anwendung des Modells auf andere Versuche

Um das Modell auf bisher nicht ausgewertete Versuche anzuwenden, ist zunächst eine Modellierung für den Massenabnahme-Korrekturfaktor $\Delta m\text{-KF}$ erforderlich. Dazu wird eine Funktion gesucht, welche die Faktoren der radialen Versuche mit 25 mm-Ø-Zylindern (ohne R1, R3 und R15) möglichst gut annähert. Folgendes Polynom zweiter Ordnung bildet den Verlauf mit hinreichender Genauigkeit (Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,87$) ab:

$$\Delta m\text{-KF} = 1,06 \text{ E-}4 (\vartheta_{\text{R}}/^{\circ}\text{C})^2 - 5,09 \text{ E-}2 \vartheta_{\text{R}}/^{\circ}\text{C} + 7,29 \quad (5.8)$$

für Reaktortemperaturen ϑ_{R} von 250 °C bis 290 °C

Die Probenzylinder mit 10 mm Durchmesser waren analog zu denen mit 20 mm bzw. 25 mm mit zwei Thermoelementbohrungen bei $r = 0$ mm und $r = 3$ mm versehen (vgl. Abb. 4.16, S. 81). Zur Berechnung der über den gesamten Zylinder gemittelten Temperatur kann daher kein Polynom zweiter Ordnung berechnet werden, sodass ein linearer Temperaturverlauf angenommen wird.

Die gemessenen und simulierten Maximaltemperaturen sowie Massenabnahmen sind zusammen mit den gemäß Gl. 5.8 berechneten Massenabnahme-Korrekturfaktoren in Tab. 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Vergleich gemessener und simulierter Temperaturen und Massenabnahmen für die Versuche mit 10 mm-Ø-Durchmesser Zylindern

ID	ϑ_R [°C]	$\vartheta_{\max,g}$ [°C]	$\vartheta_{\max,s}$ [°C]	Δm_g [%]	Δm_b [%]	Δm_s [%]	$\Delta m\text{-KF}$	Anmerkungen
R10.1	260	265,8	266,5	16,7	14,9	15,1	1,22	
R10.2	270	281,9	286,1	21,1	18,4	19,0	1,27	
R10.3	270	281,8	284,1	23,5	23,4	23,2	1,27	$\vartheta_{\max,3\text{ mm}} > \vartheta_{\max,0\text{ mm}}$
R10.4	280	299,1	300,6	27,5	26,1	25,9	1,35	

Die berechneten und simulierten Massenabnahmen stimmen bei allen vier Versuchen recht genau überein, die maximale Abweichung beträgt 3,2 % (0,6 %-Punkte). Demgegenüber sind die Abweichungen bei Vergleich mit den gemessenen Massenabnahmen mit bis zu 9,9 % (2,1 %-Punkte) wesentlich größer. Dabei sind die simulierten Werte stets niedriger als die gemessenen, obwohl die simulierten Temperaturen jeweils etwas höhere Maxima erreichen. Ursächlich für diese Abweichungen sind wahrscheinlich die bei kurzen Verweildauern hohen Abweichungen des Massenabnahme-Modells (vgl. Abb. 5.1, S. 131). Diese haben bei den vergleichsweise dünnen Probenzylindern besonders starke Auswirkungen, da diese sich wesentlich schneller aufheizen als größere Zylinder. Die geringste Abweichung liegt dementsprechend bei Versuch R10.3 vor, bei dem die Verweildauer im Reaktor mit rund einer Stunde deutlich höher als bei den anderen Versuchen war. Zur einfacheren Interpretation sind in Abb. 5.10 die gemessenen und simulierten Temperaturverläufe dieser Versuche dargestellt.

Bei Versuch R10.2 führt die kurze Versuchsdauer zu einer ermittelten Reaktortemperaturkorrektur, aus der eine für die Simulation etwas höhere Reaktortemperatur als bei R10.3 resultiert. Aus diesem Grund ist auch der simulierte Temperaturverlauf bei R10.2 auffallend hoch.

Da während des Versuchs R10.3 die gemessene Maximaltemperatur an der Messstelle $r = 3\text{ mm}$ höher war als die an der Stelle $r = 0\text{ mm}$, führt die Annahme eines linearen Temperaturprofils im Zylinder dazu, dass für den äußeren Bereich des Zylinders unrealistisch hohe Temperaturen extrapoliert werden. Daraus ergibt sich eine ungewöhnlich hohe gemessene mittlere Temperatur. Diese Fehlmessung ist auf Messunsicherheiten

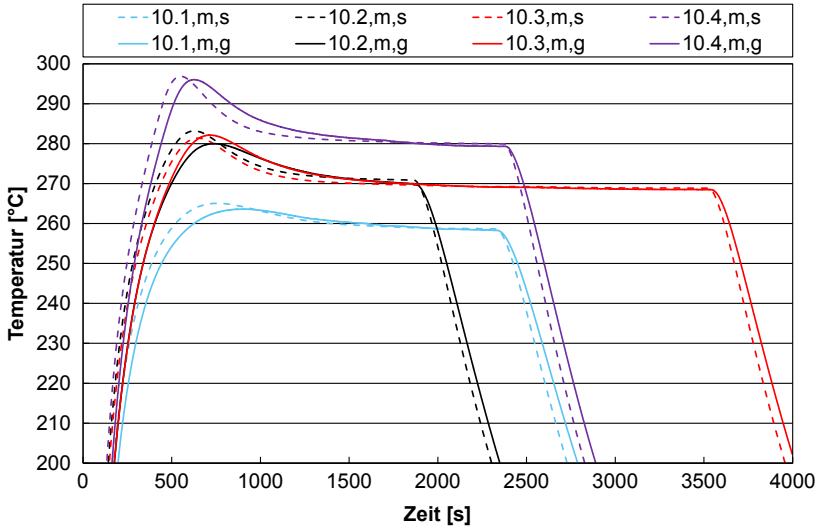


Abbildung 5.10: Temperaturverläufe der 10 mm-Ø-Versuche: gemessene (g) sowie mit $h_{R,1}$ und $h_{R,2}$ gemäß Gl. 5.7 und Tab. 5.2 simulierte (s) (m=Mittelwert)

der Thermoelemente sowie Unsicherheiten bei den Thermoelementpositionen zurückzuführen. Insgesamt können die Temperaturverläufe durch die Simulation recht genau abgebildet werden, wenn von der bereits diskutierten zu schnellen Erwärmung und Abkühlung abgesehen wird.

5.3 Zusammenfassung der Simulationen

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Simulationen wird versucht, die sehr komplexen Vorgänge bei der Torrefizierung mit einfachen, rein phänomenologisch motivierten Modellen abzubilden, um Temperaturverläufe und Torrefizierungsgrade in thermisch großen zylindrischen Einzelpartikeln nachzurechnen bzw. vorherzusagen.

Das Modell zur Massenabnahme basiert auf TGA-Untersuchungen von van der Stelt [151], benötigt für plausible Ergebnisse jedoch zusätzlich Korrekturfaktoren. Mit diesen liefert das Modell bei kurzen Verweildauern

tendenziell zu geringe Torrefizierungsgrade. Dennoch konnten in den untersuchten Fällen die Massenabnahmen mit einer Abweichung von maximal 10 % (2,1 %-Punkte) vorhergesagt werden.

Dies wird auch durch eine hinreichend genaue Modellierung der Reaktionsenthalpie ermöglicht, welche den Temperaturverlauf und somit auch die Massenabnahme maßgeblich beeinflusst. Für die Reaktionsenthalpie reichen konstante Werte für die beiden Modellkomponenten, welche die Massenabnahme beschreiben, nicht aus. Vielmehr ist eine temperatur- und torrefizierungsgradabhängige Modellierung der spezifischen Reaktionsenthalpie für die Modellkomponente 1 erforderlich. Diese entspricht grob dem Hemicelluloseanteil bzw. Xylan im Holz.

Unsicherheiten hinsichtlich der verwendeten Stoffeigenschaften, des Wärmeübergangs an der Oberfläche, des gerichteten Stofftransports durch die Anisotropie von Holz sowie der im Modell vernachlässigten Schrumpfung des Zylinders führen bei der Simulation jedoch zu schnellerer Aufheizung und Abkühlung im Vergleich zu den gemessenen Temperaturverläufen.

Eine höhere Allgemeingültigkeit kann nur durch Verwendung weniger phänomenologisch und stattdessen stärker physikalisch basierter Modelle erreicht werden. Dafür sind jedoch genauere Kenntnisse der bei der Torrefizierung ablaufenden Zersetzungsprozesse erforderlich. Insbesondere ist zu klären, warum unter bestimmten Umständen (sehr geringe Probenmengen und kleine Partikel) keine exotherme Reaktionsenthalpie gemessen wird. Dafür ist auch der Einfluss möglicherweise katalytisch wirkender Stoffe aus dem im Holz enthaltenden Ascheanteil zu untersuchen. Weiterhin sind genauere Kenntnisse der Wärmekapazität sowie der richtungsabhängigen Wärmeleitfähigkeit von torrefiziertem Holz erforderlich, als derzeit veröffentlicht sind. Gleiches gilt für die Permeabilität des torrefizierten Holzes für die Flüchtigen in axialer, tangentialer und radialer Richtung. Zudem erfordert ein genaueres Modell die Einbeziehung der in Kap. 4.3.8 (S. 122 ff.) dargestellten Schrumpfung und die Berücksichtigung der Flüchtigenfreisetzung bei der Berechnung des Wärmeübergangs an der Partikeloberfläche.

6 Energetische Analyse des Torrefizierungsprozesses

Für die Wirtschaftlichkeit sowie die Akzeptanz kommerzieller Torrefizierungsprozesse ist eine Minimierung des erforderlichen Hilfsenergieeinsatzes erforderlich. Ein Prozess, bei dem die Biomasse weder zerkleinert noch pelletiert wird, benötigt im Wesentlichen thermische Energie, weshalb die Prozessberechnung hier auf die Betrachtung dieser Energieform beschränkt wird. Kann der Prozess ohne Wärme- und Brennstoffzufuhr von außen betrieben werden, so wird er als autotherm bezeichnet. Ein solcher Prozess ist denkbar, wenn die zur Trocknung und Erwärmung der Biomasse benötigte Wärme ausschließlich aus der Verbrennungswärme der während der Torrefizierung freigesetzten Flüchtigen gedeckt werden kann.

Während der qualitative Einfluss der meisten Prozessparameter auf die Möglichkeit eines autothermen Prozesses bereits publiziert wurde, finden sich in der Literatur bisher keine detaillierten quantitativen Berechnungen zu diesem Thema (vgl. Kap. 3.3.7, S. 31 ff.). Daher werden in diesem Kapitel quantitative Aussagen zum thermischen Energiebedarf bzw. -überschuss von Torrefizierungsprozessen präsentiert. Diese werden anhand eines verallgemeinerten (d. h. abstrahierten) Prozesses für unterschiedliche Randbedingungen und Prozessparameter – basierend auf den in Kap. 4.1.5 (S. 59 ff.) beschriebenen experimentellen Ergebnissen – berechnet.

Um möglichst allgemeingültige Aussagen zu erhalten, wird ein unabhängiger („stand-alone“) Prozess betrachtet. Zudem bliebe einer der Hauptvorteile der Torrefizierung, nämlich die erhöhte Energiedichte und damit Transportwürdigkeit der Biomasse, ungenutzt, wenn eine Torrefizierungsanlage zwecks energetischer Integration direkt an ein Kohlekraftwerk gebaut würde. Dezentrale und somit unabhängige Anlagen erscheinen daher wahrscheinlicher.

6.1 Betrachteter Prozess und Modellierung

Da für die konkrete technische Ausführung eines Torrefizierungsprozesses unterschiedliche Möglichkeiten bestehen [83, Kap. 4], [151, Kap. 7.2], die in dieser Arbeit nicht alle untersucht werden können, wird ein verallgemeinerter Prozess betrachtet. Aus demselben Grund ist eine sinnvolle Abschätzung der auftretenden Wärmeverluste nicht möglich. Diese werden daher vernachlässigt, obwohl sie bei typischen Anlagengrößen¹ einen relevanten Einfluss haben dürften. Ein Schema des modellierten Prozesses ist in Abb. 6.1 dargestellt.²

Das Rohholz, in dieser Arbeit ausschließlich Buchenholz, tritt mit Referenztemperatur (25 °C) in den Prozess ein, wird in einem Vorwärmer auf 100 °C erwärmt, anschließend isotherm in einem Trockner auf einen einstellbaren Wassergehalt getrocknet und tritt danach in den Reaktor ein. Darin wird das Holz vollständig getrocknet, auf die homogene Reaktortemperatur (= Torrefizierungstemperatur) erhitzt und die

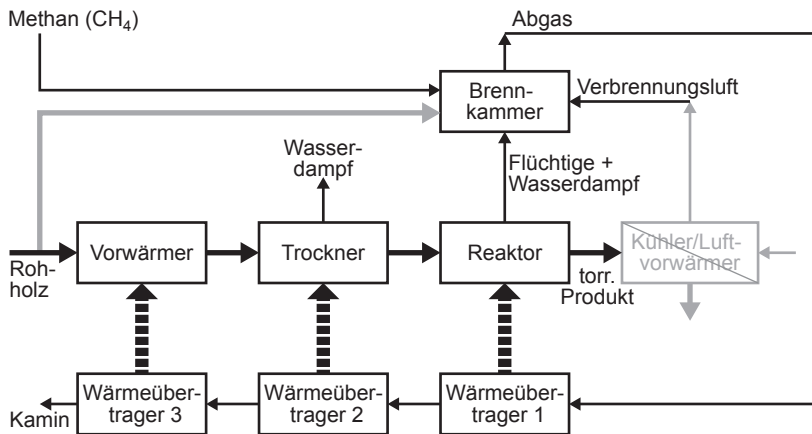


Abbildung 6.1: Schema des für die Prozessrechnung simulierten verallgemeinerten Torrefizierungsprozesses, graue Elemente sind optional

¹ Ca. 5–10 t_{Produkt}/h [30, 113], d. h. je nach Heizwert rund 30–60 MW_{H_u,Produkt}

²Die Verschaltung entspricht derjenigen aus der Bachelorarbeit von Arndt [8], die Ergebnisse sind jedoch nicht identisch, da dessen Modell erweitert und verbessert wurde.

Flüchtigen werden entsprechend einer vorgegebenen Abnahme der festen Trockenmasse freigesetzt. Aus dem Reaktor treten folglich neben dem torrefizierten Produkt auch freigesetzte Flüchtige und zu Dampf gewordene Restfeuchtigkeit jeweils mit Reaktortemperatur aus. Das Gemisch aus Flüchtigen und Wasserdampf wird einer adiabaten Brennkammer zugeführt, in welche zudem ggf. erforderlicher zusätzlicher Brennstoff und Verbrennungsluft eintreten. Als Brennstoff kann entweder Methan (CH_4) – als einfaches Modell für Erdgas – oder Rohholz verwendet werden. Der Brennstoff tritt mit Referenztemperatur ein, die Verbrennungsluft kann optional über einen Produktkühler vorgewärmt werden oder tritt ebenfalls mit Referenztemperatur ein. Das Verbrennungsluftverhältnis wird zunächst auf $\lambda = 1,1$ eingestellt und ggf. zur Einhaltung einer vorgegebenen maximalen adiabaten Verbrennungstemperatur erhöht. Das aus der Verbrennung entstehende heiße Abgas dient zur Bereitstellung der benötigten Wärme für Reaktor, Trockner und Vorwärmer. Dabei werden Mindesttemperaturdifferenzen für die Wärmeübertragung sowie eine minimale Kamintemperatur vorgegeben. Ist die im Abgas enthaltene Wärme nicht ausreichend, um diese Bedingungen zu erfüllen, wird der Brennkammer zusätzlicher Brennstoff zugeführt. Der in den Reaktor eintretende Massenstrom des wasserfreien Holzes beträgt stets 1 kg/s , auch wenn Rohholz als Zusatzbrennstoff verwendet wird.

Die erforderliche Inertisierung des Reaktors wird nicht gesondert modelliert, da der Prozess durch Freisetzung der zumeist im Holz enthaltenen Restfeuchte und zusätzlich durch die Flüchtigen selbstinertisierend ist. In einer Schüttung Holzhackschnitzel sind maximal $5 \text{ g}_{\text{Luft}}/\text{kg}_{\text{Holz}}$ enthalten, sodass mit dem dadurch in den Reaktor eingetragenen Sauerstoff weniger als $0,2\%$ des Holzes vollständig oxidiert werden können (vgl. Abb. 6.7, S. 165 für Mindestluftbedarf).

Die Modellierung erfolgt mittels eines MATLAB®-Programms, dessen Struktur detailliert in Anhang A.2 (S. 207 ff.) erläutert wird. Um die Zahl der Parametervariationen zu begrenzen, wird zunächst ein Referenzfall definiert und berechnet, von dem ausgehend die unterschiedlichen Prozessparameter einzeln variiert werden, um die jeweiligen Einflüsse auf den Energiebedarf bzw. Energieüberschuss zu ermitteln. Aus diesen Ergebnissen werden einige zusätzliche Parameterkombinationen abgeleitet, die anhand der vorherigen Ergebnisse untersuchenswert erscheinen. Die Parameter des Referenzfalls sowie die dafür berechneten Energie- und Massenströme werden in Kap. 6.2 (S. 155 ff.) beschrieben.

Im Folgenden werden die Gleichungen erläutert, die den einzelnen Prozessschritten im Modell zugrunde liegen. Weitere Details zu Heizwert- und Enthalpieberechnungen finden sich zudem in Anhang A.2 (S. 207 ff.).

6.1.1 Modellierung des Vorwärmers

Die für den Vorwärmer erforderliche Wärme wird gemäß Gl. 6.1 berechnet:

$$\dot{Q}_{\text{VW}} = \dot{m}_{\text{roh}} \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{Tro}}} c_{p_{\text{roh}}}(T) dT \quad (6.1)$$

Dabei wird die Wärmekapazität $c_{p_{\text{roh}}}(T)$ nach Simpson und TenWolde [133] wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} c_{p_{\text{roh}}}(T, u) [\text{J}/(\text{kg K})] = & (1 - w_{\text{roh}}/100) (103,1 + 3,867 T) \\ & + (w_{\text{roh}}/100) c_{p_{\text{W}}}(T) + u_{\text{FSP}/\text{roh}} \cdot \\ & (-61,91 + 0,236 T - 0,133 u_{\text{FSP}/\text{roh}}) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Dabei ist T in Kelvin und u sowie w sind in Prozent einzusetzen. Der erste Term beschreibt die Wärmekapazität des trockenen Holzes, der zweite die des enthaltenen Wassers und der dritte berücksichtigt die bis zum Fasersättigungspunkt erhöhte Wärmekapazität feuchten Holzes gegenüber der Summe aus trockenem Holz und Wasser. Dazu wird für die Holzfeuchte³ der kleinere Wert aus der tatsächlichen Holzfeuchte u_{roh} und derjenigen am Fasersättigungspunkt⁴ ($u_{\text{FSP}} = 28\%$) eingesetzt. Die physikalischen Ursachen für die erhöhte Wärmekapazität werden bei Skaar [134] diskutiert.

³Die Holzfeuchte u bezeichnet die Wassermasse bezogen auf die Trockenmasse des Holzes, während der Wassergehalt w die Wassermasse bezogen auf die gesamte Holzmasse beschreibt.

⁴Vereinfachend wird mit einem konstanten Wert für den Fasersättigungspunkt gerechnet, tatsächlich ist dieser temperaturabhängig [22].

6.1.2 Modellierung des Trockners

Die für den Trockner erforderliche Wärme beträgt:

$$\dot{Q}_{\text{Tro}} = \dot{m}_{\text{roh}} \frac{w_{\text{roh}} - w_{\text{Tro}}}{100 - w_{\text{Tro}}} \cdot \left(\frac{\int_{u_{\text{Tro}}}^{u_{\text{roh}}} \Delta h_V(u) du}{u_{\text{roh}} - u_{\text{Tro}}} + q_{\text{Tro,zus}} \right) \quad (6.3)$$

Für Holzfeuchten oberhalb des Fasersättigungspunkts entspricht $\Delta h_V(u)$ der Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100 °C. Bei niedrigeren Holzfeuchten ist der Wert aufgrund der erforderlichen Desorptionsenergie höher, die genaue Modellierung ist in Anhang A.2 (S. 207 ff.) beschrieben. Konventionelle Trockner geben typischerweise nicht nur Wasserdampf, sondern auch warme Luft ab, deren Erwärmung zusätzliche Energie benötigt. Eine Berechnung ohne Berücksichtigung dieser zusätzlichen Energie stellt somit eine untere Grenze des erforderlichen Wärmebedarfs konventioneller Trockner dar [140]. Um dies zu berücksichtigen, kann ein zusätzlicher spezifischer Energiebedarf $q_{\text{Tro,zus}}$ eingestellt werden. Energetisch optimierte Trocknungsverfahren (z. B. Heißdampftrockner mit Brüdenkompression) können jedoch auch einen geringeren Energiebedarf aufweisen [94], weshalb bei der Parametervariation sowohl positive als auch negative Werte für $q_{\text{Tro,zus}}$ untersucht werden.

6.1.3 Modellierung des Reaktors

Die für den Reaktor erforderliche Wärme wird aufgrund der nicht genau bekannten Abläufe im Reaktor aus einer äußeren Energiebilanz berechnet:

$$\dot{Q}_{\text{Reaktor}} = \dot{H}_{\text{H}_2\text{O},\text{V}} + \dot{H}_{\text{H}_2\text{O},\text{Ü}} + \dot{m}_{\text{tr}} \Delta h_{\text{R}} + \dot{H}_{\text{th,Fl}} + \dot{H}_{\text{th,torr}} - \dot{H}_{\text{th,Reaktor,ein,tr}} \quad (6.4)$$

Dabei ist $\dot{H}_{\text{H}_2\text{O},\text{V}}$ die Verdampfungsenthalpie des nach dem Trockner noch enthaltenen Wassers, die analog zu Gl. 6.3 berechnet wird. $\dot{H}_{\text{H}_2\text{O},\text{Ü}}$ beschreibt die zur Überhitzung dieses Wasserdampfs von Trockner- auf Reaktortemperatur erforderliche Energie und $\dot{m}_{\text{tr}} \Delta h_{\text{R}}$ die Reaktionsenthalpie der Torrefizierung, welche auf die Trockenmasse bezogen vorgegeben

wird. $\dot{H}_{th,Fl}$ bezeichnet den thermischen Enthalpiestrom⁵ der Flüchtigen, wobei für diese eine vereinfachte und massenabnahmenunabhängige Zusammensetzung⁶ angenommen wird. Dies stellt eine gewisse Ungenauigkeit dar, deren Einfluss auf das Gesamtergebnis aufgrund des vergleichsweise kleinen thermischen Enthalpiestroms der Flüchtigen jedoch gering ist. $\dot{H}_{th,torr}$ entspricht analog dem thermischen Enthalpiestrom des torrefizierten Materials, welcher über die Wärmekapazität ermittelt wird, deren Berechnung durch Gl. 6.5 beschrieben wird. $\dot{H}_{th,Reaktor,ein,tr}$ ist der thermische Enthalpiestrom des in den Reaktor eintretenden trockenen Holzes.

$$c_{p,torr} = \phi \cdot c_{p,Holz Kohle} + (1 - \phi) \cdot c_{p,roh,tr}$$

$$\text{mit } \phi = \frac{\Delta m}{V_{roh,tr}} \quad (6.5)$$

Hierbei bezeichnet ϕ den Torrefizierungsgrad, Δm die spezifische Abnahme der festen Trockenmasse bei der Torrefizierung und $V_{roh,tr}$ entspricht dem Flüchtigengehalt von trockenem Buchenholz (0,85, vgl. Tab. 4.1, S. 46), sodass sich bei vollständiger Verkohlung ein Torrefizierungsgrad von eins ergibt. Da sich die Abnahme der festen Trockenmasse und der Torrefizierungsgrad proportional zueinander verhalten, werden diese beiden Begriffe im Folgenden in qualitativen Zusammenhängen synonym verwendet. Weitere Informationen zu den verwendeten Wärmekapazitäten finden sich in Anhang A.2 (S. 207 ff.).

6.1.4 Modellierung der Brennkammer

In der Brennkammer werden die Flüchtigen und evtl. zusätzlicher Brennstoff mit vorgegebenem Luftverhältnis vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt. Die Elementarzusammensetzung der Flüchtigen wird aus einer Elementenbilanz und ihre Enthalpie aus einer Energiebilanz am Reaktor ermittelt. Die dafür erforderlichen Größen für das torrefizierte Material stammen aus den in Tab. 4.4 (S.62) angegebenen Messdaten, welche durch Polynome als Funktion der Abnahme der festen Trockenmasse

⁵Mit *thermische Enthalpie* wird hier die Differenz der Standardenthalpien zwischen betrachteter und Referenztemperatur bezeichnet: $H_T^o - H_{298,15\text{ K}}^o$

⁶ $\xi_{F1,CO_2}=31,2\%$; $\xi_{F1,CO}=10,5\%$; $\xi_{F1,Essigsäure}=15,7\%$ (stellvertretend für alle Kohlenwasserstoffe außer Methanol) ; $\xi_{F1,Methanol}=1,2\%$; $\xi_{F1,H_2O}=41,4\%$ [154]

angenähert werden (vgl. Abb. A.4, S. 211). Aus der Energiebilanz der Brennkammer (Gl. 6.6 für Methan als Zusatzbrennstoff) wird iterativ die adiabate Verbrennungstemperatur ϑ_{ad} berechnet⁷, welche zugleich der Abgastemperatur entspricht.

$$0 = \dot{H}_{\text{Fl}} + \dot{H}_{\text{Luft}} + \dot{H}_{\text{CH}_4} + \dot{H}_{\text{H}_2\text{O,Reaktor}} - \dot{H}_{\text{Abgas}}(\vartheta_{\text{ad}}) \quad (6.6)$$

Der Enthalpiestrom der Flüchtigen $\dot{H}_{\text{Fl}}$ wird aus einer Bilanz am Reaktor im Ganzen ermittelt (Gl. 6.7), setzt sich jedoch aus einem thermischen und einem chemischen Anteil zusammen. Der thermische unterliegt der Unsicherheit der vereinfachten Zusammensetzung (vgl. Kap. 6.1.3, S. 153 f.), ist jedoch klein im Vergleich zum chemischen Anteil (vgl. Abb. 6.2, S. 158). Daher ist dieser Enthalpiestrom näherungsweise so genau wie die Analysenergebnisse der Feststoffe, wenn die Reaktionsenthalpie korrekt vorgegeben wird.

$$\dot{H}_{\text{Fl}} = \dot{H}_{\text{Tro,aus}} + \dot{Q}_{\text{Reaktor}} - \dot{H}_{\text{torr}} - \dot{H}_{\text{H}_2\text{O,Reaktor}} \quad (6.7)$$

Die Zusammensetzung des Abgases folgt aus der Elementenbilanz und die Enthalpie wird komponentenweise anhand der Shomate-Gleichungen aus dem NIST-Chemistry-WebBook [88] berechnet.

Weitere Details zur Modellierung sind Anhang A.2 (S. 207 ff.) zu entnehmen.

6.2 Referenzfall der Prozessrechnung

Für die Prozessrechnung werden einige Prozessparameter grundsätzlich konstant gehalten. Diese Parameter und die zugehörigen Werte sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Die variierten Parameter und deren Werte für den Referenzfall sind in Tab. 6.2 angegeben.

Die verwendete Holzfeuchte stellt einen mittleren Wert für das Splintholz amerikanischer Buche dar und entspricht einem Wassergehalt von 41,9 %. Die Abnahme der festen Trockenmasse wurde aus einer Präsentation der bereits kommerziell torrefizierenden Firma Topell übernommen,

⁷Die adiabaten Verbrennungstemperaturen werden ohne Berücksichtigung der Dissoziation einzelner Gaskomponenten berechnet, welche ab ca. 1500 °C auftritt und ab 1700–2000 °C signifikanten Einfluss erlangt [9].

Tabelle 6.1: Konstante Parameter für die Prozessrechnung

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Massenstrom des wasserfreien Holzes	1	kg/s in Reaktor	–
Wassergehalt des torrefizierten Produkts	0	kg _W /kg _{ges}	–
Holzfeuchte im Fasersättigungspunkt	0,28	kg _W /kg _{tr}	[22, 133]
min. Verbrennungsluftverhältnis	1,1	–	–
Referenz-/Umgebungstemperatur	25	°C	–
Trocknertemperatur	100	°C	–
Zusammensetzung/ H_u des Holzes	–	–	Tab. 4.4
Zusammensetzung der Verbrennungsluft	78/21/1	mol-% N ₂ /O ₂ /Ar	–

um einen technisch relevanten Fall zu berechnen. Verglichen mit der häufig als typisch postulierten Massenabnahme von 30 % (vgl. Kap. 3.1, S. 9 ff.) entspricht dies einem relativ geringen Torrefizierungsgrad. Dies führt für den Referenzfall zu einem nicht-autothermen Betriebspunkt, der hilfreich ist, um die Einflüsse unterschiedlicher Parameter auf den Zusatzbrennstoffstrom herauszuarbeiten. Die Reaktor-/Torrefizierungstemperatur wird in Anlehnung an den Referenzversuch im experimentellen Kap. 4.1.3 (S. 51 f.) festgelegt. Der Wassergehalt nach Trockner wird so

Tabelle 6.2: Referenzfall-Parameter für die Prozessrechnung

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Holzfeuchte des Rohholzes	0,72	kg _W /kg _{tr}	[133]
Abnahme der festen Trockenmasse	21	%	[113]
Torrefizierungs-/Reaktortemperatur	280	°C	Kap. 4.1.3
Wassergehalt nach Trockner	0,10	kg _W /kg _{ges}	Kap. 4.1.3
zusätzlicher Energiebedarf im Trockner	0	kJ/kg _W	–
Reaktionsenthalpie	0	J/g _{tr}	Kap. 4.1.5
max. adiabate Brennkammertemperatur	1000	°C	–
min. Kamintemperatur	100	°C	–
min. ΔT zur Wärmeübertragung	50	K	–
Art des Zusatzbrennstoffs	Methan	–	–
Luftvorwärmung vorhanden	nein	–	–

gewählt, dass ein direkter Vergleich mit den dort beschriebenen Versuchen möglich ist. Der zusätzliche Energiebedarf im Trockner wird mit null angesetzt, da der tatsächliche Wärmebedarf stark vom konkreten Trockner abhängt und in beide Richtungen variieren kann (vgl. Kap. 6.1.2, S. 153). Aufgrund der weder eindeutig exothermen noch eindeutig endothermen Ergebnisse in Kap. 4.1.5 (S. 69 ff.) wird auch die Reaktionsenthalpie mit null angesetzt. Die adiabate Brennkammertemperatur wird auf 1000 °C begrenzt, da für die notwendigen Abgaskanäle bis ungefähr zu dieser Temperatur vergleichsweise günstige Materialien eingesetzt werden können. Die minimale Kamintemperatur von 100 °C verhindert die Kondensation von Wasserdampf und gewährleistet zudem einen hinreichenden Zug im Kamin. Die minimal erforderliche Temperaturdifferenz zur Wärmeübertragung ist abhängig von der verfügbaren Wärmeübertragungsfläche, welche nicht bekannt ist und auch nicht näher betrachtet wird. Für den Referenzfall wird daher eine Temperaturdifferenz in einer technisch denkbaren Größenordnung gewählt. Aufgrund des technischen Aufwands, den sowohl eine Feststoffverbrennung als auch eine Verbrennungsluftvorwärmung erfordern, wird Methan als Zusatzbrennstoff gewählt und auf eine Luftvorwärmung verzichtet.

Die für den Referenzfall berechneten Massen- und Enthalpieströme sind in Abb. 6.2 in das Prozessschema eingetragen. Diese Darstellung zeigt, dass im Referenzfall der Einsatz von zusätzlichem Brennstoff erforderlich ist, welcher jedoch nur einen kleinen Teil (5,1 %) zur Abgasenthalpie beiträgt. Dabei ist die Energieausbeute im Feststoff ($\dot{H}_{\text{torr, ch}}/\dot{H}_{\text{roh}}$) mit 97,3 % auffallend hoch, da die meiste Energie zur Trocknung benötigt wird, welche auch bei der Verbrennung des Rohholzes erforderlich wäre. Gleichzeitig führt der moderate Torrefizierungsgrad dazu, dass der Enthalpiestrom der Flüchtigen weniger als doppelt so groß ist wie die heizwertbezogene Enthalpiestromerhöhung des Feststoffs durch die Trocknung. Dadurch ist auch der Wirkungsgrad, welcher in Gl. 6.8 definiert ist, mit 96,6 % ausgesprochen hoch.

$$\eta = \frac{\dot{H}_{\text{torr, ch}}}{\dot{H}_{\text{roh}} + \dot{H}_{\text{Brennstoff}}} \quad (6.8)$$

Während Brennstoff- und Rohholz-Enthalpiestrom alle dem Prozess von außen zugeführten Enthalpieströme und somit den Aufwand darstellen, beschreibt der chemische Enthalpiestrom des torrefizierten Produkts den

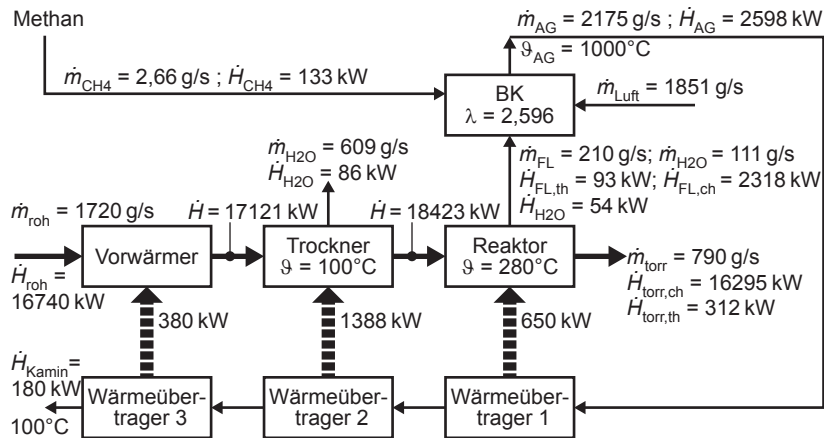


Abbildung 6.2: Prozessrechnungsschema mit Daten für den Referenzfall

Nutzen des Prozesses. Als Verluste sind die übrigen, ungenutzt austretenden Enthalpieströme anzusehen: die thermische Enthalpie des Produkts, des Abgases am Kamin und des Wasserdampfs aus dem Trockner. Die Summe dieser Ströme beträgt 578 kW. Der spezifische Energiebedarf des Reaktors liegt mit 650 J/g_{tr} im Bereich der für 10 % Wassergehalt experimentell ermittelten Werte (vgl. Abb. 4.11, S. 70).

Zur Verdeutlichung der übertragenen Wärmeströme und der vorliegenden Temperaturniveaus ist in Abb. 6.3 ein $\dot{Q}$ - T -Diagramm für den Referenzfall dargestellt. Die geraden Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen dabei nur der Orientierung, aufgrund der Temperaturabhängigkeit der unterschiedlichen Wärmekapazitäten wären sie genau genommen teilweise leicht gekrümmt.

Das $\dot{Q}$ - T -Diagramm zeigt, dass im Referenzfall die vorgegebene minimale Kamintemperatur von 100 °C berührt wird, während die zur Wärmeübertragung mindestens erforderlichen 50 K Temperaturdifferenz an jeder Stelle im Prozess überschritten werden. Da die Prozesstemperaturen deutlich unter der adiabaten Verbrennungstemperatur liegen, ist auch für andere Prozessparameter damit zu rechnen, dass der Flaschenhals der Temperaturdifferenz zur Wärmeübertragung (der sog. Pinch-Punkt) immer am kalten Ende liegen wird. Bemerkenswert ist darüber hinaus,

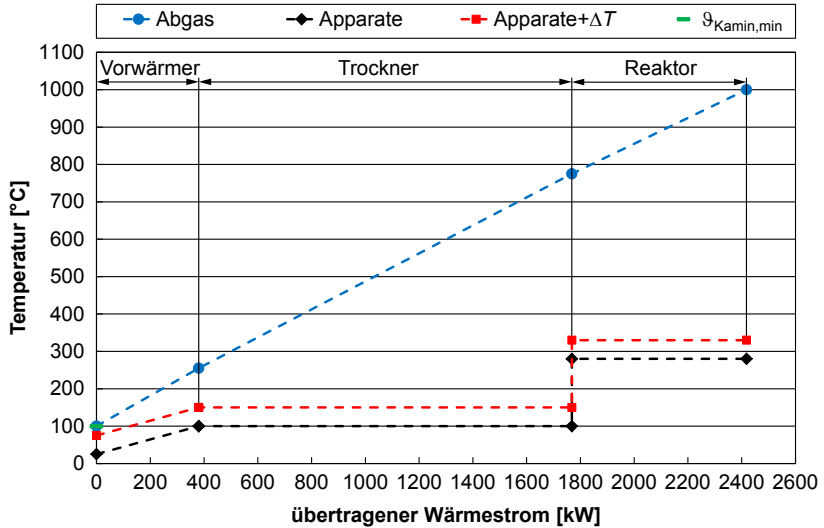


Abbildung 6.3: $\dot{Q}$ - T -Diagramm für den Referenzfall der Prozessrechnung

dass mehr als die Hälfte der insgesamt für den Prozess erforderlichen Wärme im Trockner benötigt wird.

6.3 Ergebnisse der Parametervariation

6.3.1 Relevante Größen zur Charakterisierung des Prozesses

Da nur eine kleine Auswahl der im Rahmen der Parametervariationen berechneten Größen gezeigt werden kann, ist zunächst festzulegen, welche dieser Größen den Prozess am besten charakterisieren. Zur Bestimmung der Grenze zum autothermen Betrieb gehört in jedem Fall der Enthalpiestrom des möglicherweise erforderlichen Zusatzbrennstoffs $\dot{H}_{\text{Brennstoff}}$. Weiterhin von Bedeutung ist der zuvor (Gl. 6.8, S. 157) definierte Wirkungsgrad η , da beispielsweise für sehr trockenes Rohholz und/oder einen sehr hohen Torrefizierungsgrad zwar ein autothermer Betrieb zu erwar-

ten ist, gleichzeitig jedoch auch ein hoher ungenutzter Enthalpiestrom durch den Kamin verloren geht. Zum Verständnis des Wirkungsgrads ist daher zusätzlich eine Betrachtung der Verluste erforderlich. Diese setzen sich aus dem Abgasenthalpiestrom im Kamin $\dot{H}_{\text{Kamin}}$, dem Wasserdampfenthalpiestrom aus dem Trockner $\dot{H}_{\text{Dampf,Tro}}$ und dem thermischen Enthalpiestrom des Produkts $\dot{H}_{\text{torr,th}}$ zusammen. Zur Beurteilung der Parametervariation werden diese und bei Bedarf einzelne weitere Größen betrachtet.

6.3.2 Einfluss der Holzfeuchte des Rohholzes

Einer der beiden Haupteinflussfaktoren auf die Energiebilanz ist die Holzfeuchte des Rohholzes, welche den Wärmebedarf des Prozesses dominiert. Die zur Charakterisierung des Prozesses relevanten Größen sind in Abb. 6.4 über der Holzfeuchte des Rohholzes aufgetragen. Zur einfacheren

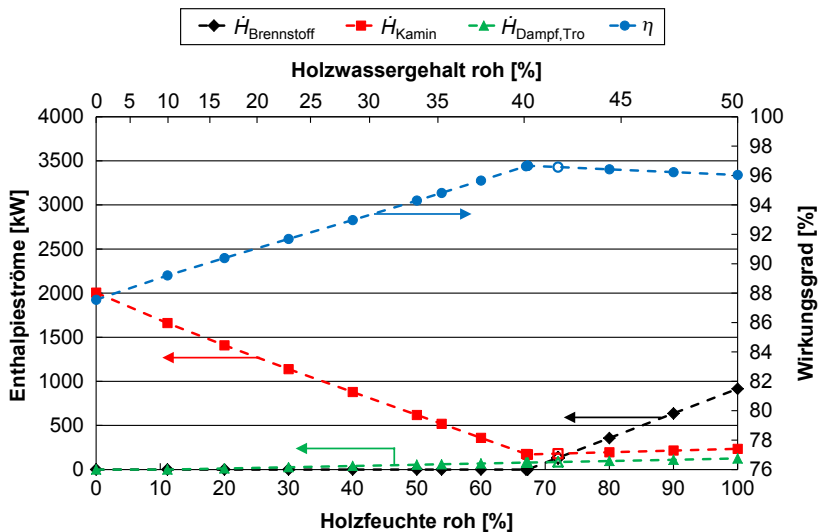


Abbildung 6.4: Enthalpiestrom des Zusatzbrennstoffs, des Abgases im Kamin, des Wasserdampfs aus dem Trockner sowie Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Holzfeuchte

Einordnung ist eine zweite Abszissenachse mit dem Wassergehalt des Rohholzes eingezeichnet und der Referenzfall durch nicht ausgefüllte Datenpunkte hervorgehoben. Der thermische Enthalpiestrom des Produkts beträgt unabhängig von der Holzfeuchte 312 kW und ist daher nicht eingezeichnet.

Die Datenpunkte bei 0 % Holzfeuchte stellen einen Sonderfall dar, da hierfür auch der Wassergehalt nach Trockner auf 0 % angepasst werden musste. Dies führt zu einem deutlich reduzierten Energiebedarf im Reaktor und gleichzeitig signifikant erhöhtem Verbrennungsluftverhältnis zur Einhaltung der vorgegebenen adiabaten Verbrennungstemperatur. Beide Effekte heben sich jedoch weitgehend gegenseitig auf, sodass sich die zugehörigen Datenpunkte unauffällig in den nahezu linearen Verlauf einfügen. Alle gezeigten Größen weisen einen Knickpunkt an der Grenze zum autothermen Betrieb auf, welcher bei einer Holzfeuchte von 67,2 % (Wassergehalt 40,2 %) liegt. Post van der Burg [113] gibt für diese Grenze einen etwas geringeren Wassergehalt von 35 % an. Die Abweichung lässt sich damit erklären, dass bei der hier durchgeführten Berechnung Wärmeverluste vernachlässigt werden und der Energiebedarf für die Trocknung idealisiert berechnet wird (vgl. Kap. 6.1.2, S. 153). Zudem ist nicht bekannt, auf welche Holzart sich Post van der Burg [113] bezieht.

Für Holzfeuchten unterhalb von 67,2 % wird kein zusätzlicher Brennstoff benötigt. Der Wirkungsgrad sinkt jedoch mit abnehmender Holzfeuchte, da die Abgasverluste durch ansteigende Temperaturen im Kamin stark zunehmen und dieser Effekt nur zu einem sehr geringen Anteil durch die geringeren Verluste durch den Wasserdampf aus dem Trockner kompensiert wird. Für Holzfeuchten oberhalb der Grenze zum autothermen Betrieb sinkt der Wirkungsgrad ebenfalls leicht, da aufgrund des zusätzlichen Brennstoffs sowohl der Massenstrom und damit der Enthalpiestrom des Abgases im Kamin als auch der des Wasserdampfs aus dem Trockner leicht ansteigt.

6.3.3 Einfluss der Art des Zusatzbrennstoffs

Analog zum vorhergehenden Unterkapitel wird eine Variation der rohen Holzfeuchten für den Fall berechnet, dass als Zusatzbrennstoff rohes Holz anstelle von Methan eingesetzt wird.

Die Grenze zum autothermen Betrieb verschiebt sich dadurch nicht und auch die anderen den Prozess charakterisierenden Größen ändern

sich, wenn überhaupt, nur äußerst geringfügig. Zwar ergibt sich für hohe Holzfeuchten ein deutlich niedrigeres Verbrennungsluftverhältnis, der Abgasmassenstrom ändert sich jedoch nur wenig und der Wärmekapazitätsstrom des Abgases bleibt praktisch konstant. Für den Energiehaushalt eines Torrefizierungsprozesses ist die Art des Zusatzbrennstoffs folglich nicht von Bedeutung. Die Auswahl der Brennstoffart kann daher ausschließlich aufgrund technischer (Feuerungsart) und wirtschaftlicher Aspekte erfolgen.

6.3.4 Einfluss des Torrefizierungsgrads

Der zweite Haupteinflussfaktor in der Energiebilanz des Prozesses ist der Torrefizierungsgrad bzw. die Abnahme der festen Trockenmasse, da diese bestimmt, wie viel Wärme durch Verbrennung der Flüchtigen freigesetzt wird. Analog zu Abb. 6.4 sind daher die den Prozess charakterisierenden Größen sowie das Verbrennungsluftverhältnis (multipliziert mit 1000) und der Abgasmassenstrom (multipliziert mit 500) in Abb. 6.5 über der Abnahme der festen Trockenmasse aufgetragen. Da aufgrund des hierbei konstanten Wassergehalts auch der Verlustenthalpiestrom aus dem Trockner konstant bleibt, wird stattdessen der ebenfalls als Verlust anzusehende thermische Enthalpiestrom des torrefizierten Produkts dargestellt.

Das Diagramm zeigt näherungsweise lineare Abhängigkeiten der abgebildeten Größen (außer λ) von der Abnahme der festen Trockenmasse mit Knicken an der Grenze zum autothermen Betrieb, welche sich bei einer Massenabnahme von 22,2% befindet. Bei einem geringeren Torrefizierungsgrad wird zusätzlicher Brennstoff benötigt und die Verluste durch den thermischen Enthalpiestrom des torrefizierten Produkts steigen aufgrund des zunehmenden Massenstroms und der etwas höheren Wärmekapazität des Produkts leicht an. Dadurch und durch gleichzeitig minimal ansteigende Abgasverluste sinkt auch der Wirkungsgrad geringfügig. Dieser hat sein Maximum erneut an der Grenze zum autothermen Betrieb und sinkt bei höheren Torrefizierungsgraden steil ab, da in diesem Fall die Abgasverluste stark zunehmen. Zum besseren Verständnis des Verlaufs der Abgasverluste ist eine Betrachtung des Abgasmassenstroms erforderlich. Aufgrund des mit Werten zwischen 2,3 und 2,6 deutlich überstöchiometrischen Verbrennungsluftverhältnisses ist die Abgaszusammensetzung und damit auch die zugehörige Wärmekapazität weitgehend unabhängig

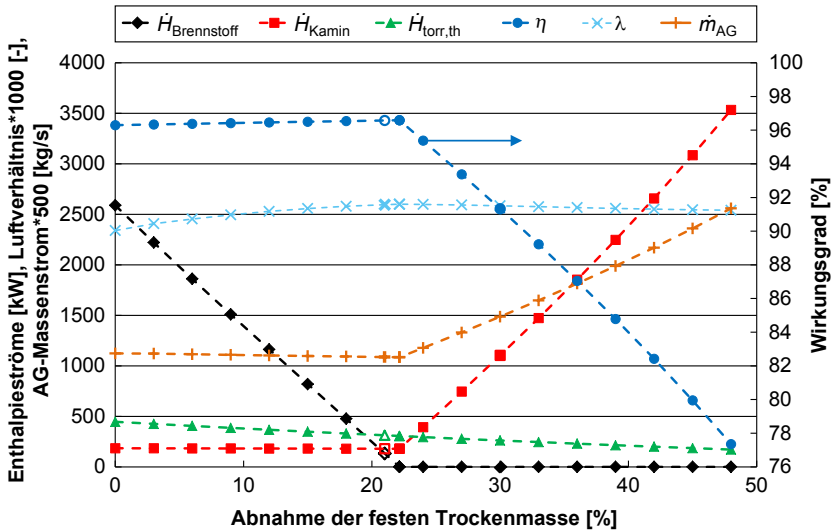


Abbildung 6.5: Enthalpiestrom des Zusatzbrennstoffs, des Abgases im Kamin, des torrefizierten Produkts sowie Wirkungsgrad, Verbrennungsluftverhältnis (*1000) und Abgasmassenstrom (*500) in Abhängigkeit der Abnahme der festen Trockenmasse

vom Torrefizierungsgrad. Dadurch verhält sich der Abgasenthalpiestrom näherungsweise proportional zu Temperatur und Massenstrom. Im autothermen Bereich steigt der Abgasmassenstrom mit dem Brennstoffstrom (= Flüchtigenmassenstrom = Abnahme der festen Trockenmasse), da das Verbrennungsluftverhältnis ungefähr konstant bleibt, um eine adiabate Verbrennungstemperatur von 1000 °C einzuhalten. Gleichzeitig steigt die Abgastemperatur im Kamin aufgrund des ungefähr konstanten Wärmebedarf des Prozesses, sodass die Abgasverluste deutlich und näherungsweise linear steigen.

Zur Erklärung des Verlaufs des Verbrennungsluftverhältnisses ist ein Vergleich des Brennstoffs *Flüchtige* mit dem Brennstoff *Methan* erforderlich, zu welchem außerdem trockenes Buchenholz hinzugezogen wird. In Abb. 6.6 sind hierzu Elementarzusammensetzung und Heizwert der Flüchtigen (als Funktion der Abnahme der festen Trockenmasse) sowie

von trockenem Buchenholz und Methan aufgetragen. Die Werte der Flüchtigen werden für die Simulation aus den durch Polynome angenäherten Analysen der Feststoffe berechnet (vgl. Abb. A.4, S. 211). Heizwert und Elementarzusammensetzung der Flüchtigen weisen eine signifikante Abhängigkeit von der Abnahme der festen Trockenmasse auf. Dabei ähneln sich die Verläufe von Heizwert und Kohlenstoffmassenanteil, die jeweils bei mittleren Abnahmen der Trockenmasse (24 % bzw. 15 %) Minima haben, während der Sauerstoffgehalt in diesem Bereich ein Maximum aufweist. Im Vergleich zu Methan haben die Flüchtigen einen wesentlich geringeren Heizwert (ca. Faktor 4,5) und Kohlenstoffanteil, jedoch einen erheblich höheren Sauerstoffanteil. Buchenholz befindet sich bei dieser Betrachtung zwischen den Flüchtigen und Methan.

Das in Abb. 6.5 aufgetragene Verbrennungsluftverhältnis resultiert aus dem Mindestluftbedarf, welcher sich aus der Elementaranalyse ergibt, sowie der adiabaten Verbrennungstemperatur der jeweiligen Brennstoffe.

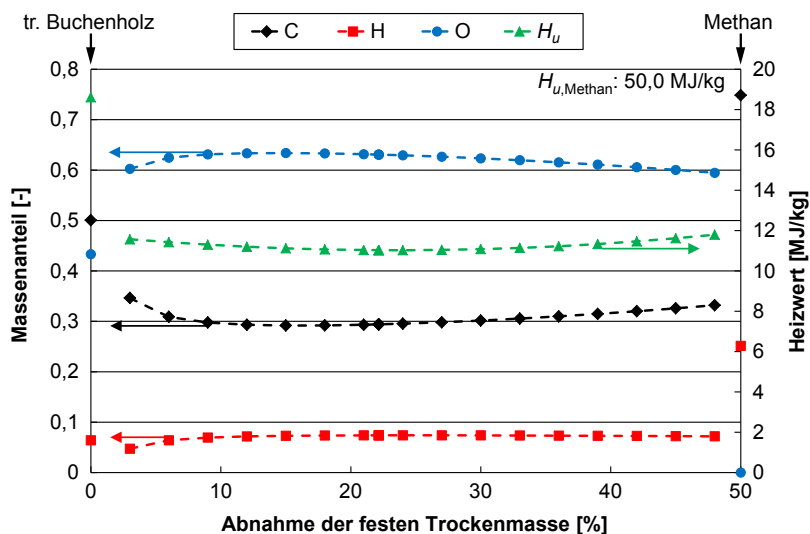


Abbildung 6.6: Elementarzusammensetzung und Heizwert der Flüchtigen (als Funktion der Abnahme der festen Trockenmasse), von trockenem Buchenholz und von Methan

Daher sind diese Größen in Abb. 6.7 aufgetragen. Um den Fall mit abzudecken, in dem Rohholz als Zusatzbrennstoff eingesetzt wird, sind neben den Werten für Methan und Flüchtige auch die für Buchenholz unterschiedlicher Wassergehalte aufgetragen.

Der Mindestluftbedarf von Methan beträgt $17,2 \text{ kg}_L/\text{kg}_{\text{CH}_4}$, jener der Flüchtigen steigt mit der Abnahme der Trockenmasse monoton von 3,0 auf $3,7 \text{ kg}_L/\text{kg}_{\text{Fl}}$, während er für trockenes Buchenholz $6,1 \text{ kg}_L/\text{kg}_{\text{tr.H}}$ beträgt. Der geringe Mindestluftbedarf von Flüchtigen und Buchenholz resultiert im Wesentlichen aus deren hohen Sauerstoff- und geringen Wasserstoffanteilen und führt dazu, dass deren adiabate Verbrennungstemperaturen trotz des deutlich geringeren Heizwerts ungefähr jener von Methan entspricht. Bei einem hohen Luftverhältnis ($\lambda = 3$) übersteigt sogar die adiabate Verbrennungstemperatur der Flüchtigen (unabhängig vom Torrefizierungsgrad) ebenso wie die des trockenen Buchenholzes

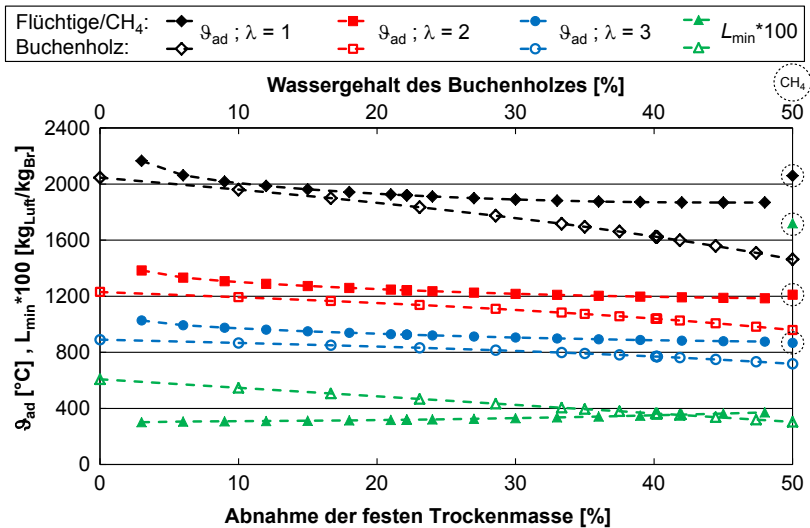


Abbildung 6.7: Adiabate Verbrennungstemperatur für unterschiedliche Luftverhältnisse und Mindestluftbedarf jeweils für Buchenholz unterschiedlicher Wassergehalte, Flüchtige unterschiedlicher Abnahme der Trockenmasse sowie für Methan

jene von Methan. Bei niedrigem Luftverhältnis führt der bei Flüchtigen und Buchenholz signifikant höhere Wasserdampf- und Kohlenstoffdioxid-Anteil im Abgas zu höheren Wärmekapazitäten und gegenüber Methan zu geringeren adiabaten Verbrennungstemperaturen.

Vor diesem Hintergrund lässt sich der Verlauf des Verbrennungsluftverhältnisses in Abb. 6.5 erklären: Für geringe Abnahmen der festen Trockenmasse steigt der Methananteil an der Feuerungsleistung in der Brennkammer und die adiabate Verbrennungstemperatur von Methan ist (bei $\lambda \approx 2,5$) niedriger als die der Flüchtigen. Daher reicht ein geringeres Verbrennungsluftverhältnis zur Einhaltung der geforderten maximalen adiabaten Verbrennungstemperatur von 1000 °C. Bei mehr als 22,2 % Abnahme der festen Trockenmasse werden ausschließlich Flüchtige verbrannt. Deren adiabate Verbrennungstemperatur sinkt mit zunehmender Massenabnahme leicht, sodass in diesem Bereich das Verbrennungsluftverhältnis ebenfalls leicht sinkt.

6.3.5 Abwägung zwischen Zusatzbrennstoff und höherem Torrefizierungsgrad

Im vorherigen Unterkapitel wurde der starke Einfluss des Torrefizierungsgrads auf den neben den Flüchtigen zusätzlich benötigten Brennstoffstrom aufgezeigt. Vor diesem Hintergrund ist zu überlegen, ob der Einsatz von zusätzlichem Brennstoff nicht grundsätzlich möglichst durch einen höheren Torrefizierungsgrad vermieden werden sollte. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde einmal für die Referenzholzfeuchte und zur Verdeutlichung des Effekts für 100 % Holzfeuchte die Abnahme der festen Trockenmasse so weit erhöht, dass gerade kein Zusatzbrennstoff erforderlich war. Die beiden Punkte wurden anschließend mit denen bei Referenz-Massenabnahme verglichen.

Im Ergebnis ist der Wirkungsgrad minimal höher, wenn eine erhöhte Massenabnahme anstelle des Zusatzbrennstoffs Rohholz zur Deckung des Energiebedarfs verwendet wird. Aus derselben eingesetzten Rohholzmenge kann somit ein geringfügig höherer Produkt-Heizwertstrom gewonnen werden. Da zur Substitution von Kohle hinsichtlich Mahlbarkeit, Flüchtigenanteil und chemischer Zusammensetzung ohnehin eher hohe Torrefizierungsgrade benötigt werden, erscheint die Wahl eines hohen Torrefizierungsgrads zur Deckung des Energiebedarfs sinnvoll. Zu prüfen ist jedoch, ob Faktoren wie sichere Prozessführung, erforderliche Ver-

weildauer/Reaktortemperatur oder Pelletiereigenschaften des Produkts dagegen sprechen.

6.3.6 Einfluss der Reaktortemperatur

In einem realen Torrefizierungsprozess hat die Reaktor- bzw. Prozesstemperatur einen erheblichen Einfluss auf den Torrefizierungsgrad bzw. die Abnahme der festen Trockenmasse (vgl. Kap. 3 und Kap. 4). In der hier gewählten Modellierung werden Reaktortemperatur und Abnahme der Trockenmasse jedoch unabhängig voneinander vorgegeben (vgl. Kap. 6.1, S. 150 ff.), sodass der Einfluss der Reaktortemperatur auf thermische Auswirkungen (Temperatur der Flüchtigen und des torrefizierten Produkts) begrenzt ist. Zur Quantifizierung dieser Auswirkungen wird die Reaktortemperatur ausgehend vom Referenzfall variiert und die den Prozess charakterisierenden Größen in Abb. 6.8 über der Reaktortemperatur aufgetragen.

Zu beachten ist der in Abb. 6.8 gegenüber Abb. 6.4 (S. 160) und Abb. 6.5 (S. 163) um den Faktor zehn kleinere Maximalwert der Ordinatenachse für die Enthalpieströme. Dies zeigt, dass der Einfluss der Reaktortemperatur im Vergleich zu Holzfeuchte (roh) und Torrefizierungsgrad erwartungsgemäß gering ist. Dennoch ist der Einfluss nicht völlig vernachlässigbar: Eine höhere Reaktortemperatur erhöht direkt und signifikant die Verluste durch den thermischen Enthalpiestrom des torrefizierten Produkts. Dadurch ist im Fall einer höheren Reaktortemperatur auch ein höherer Brennstoffenthalpiestrom erforderlich und der Prozesswirkungsgrad sinkt geringfügig.

Eine höhere Reaktortemperatur führt außerdem zu einem geringfügig höheren Verlustenthalpiestrom im Kamin, welcher aus einem erhöhten Abgasmassenstrom resultiert. Dieser wird durch ein höheres Verbrennungsluftverhältnis verursacht, das zur Einhaltung der maximalen Verbrennungstemperatur erforderlich ist, da die Flüchtigen und das im Reaktor freigesetzte Restwasser mit höherer Temperatur in die Brennkammer eintreten. Dieser Einfluss ist verglichen mit demjenigen auf den thermischen Enthalpiestrom des Produkts jedoch gering und für den Fall einer unbegrenzten adiabaten Verbrennungstemperatur ist sogar ein gegenläufiger Effekt zu erwarten.

Aufgrund des insgesamt geringen Einflusses auf den Energiebedarf und des hohen Einflusses auf den Torrefizierungsgrad (vgl. Kap. 4) sollte

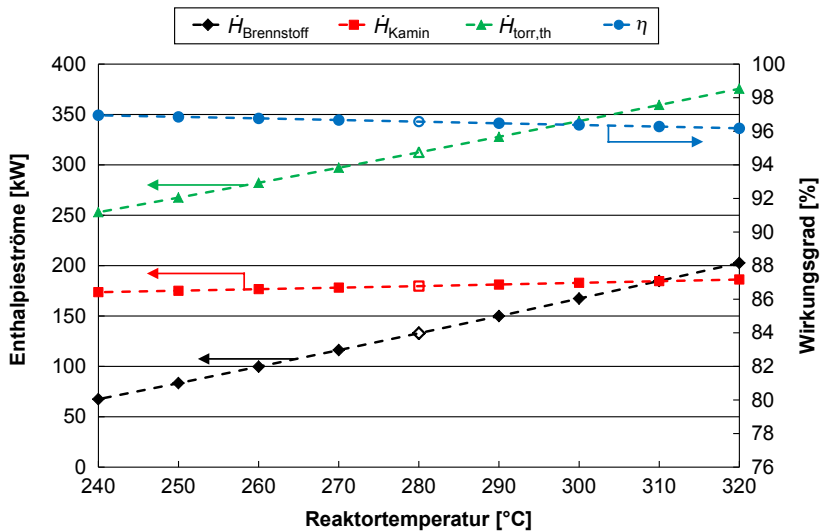


Abbildung 6.8: Enthalpiestrom des Zusatzbrennstoffs, des Abgases im Kamin, des torrefizierten Produkts sowie Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Reaktortemperatur

die Wahl der Reaktortemperatur aus Verweildauer und angestrebtem Torrefizierungsgrad und nicht aus energetischen Überlegungen erfolgen.

6.3.7 Einfluss der Holzfeuchte nach Trockner

Für den Referenzfall wurde eine Holzfeuchte nach Trockner von 11,1 % (10 % Wassergehalt) angenommen, um eine optimale Vergleichbarkeit mit den Experimenten zu ermöglichen. Grundsätzlich erscheinen jedoch sowohl eine geringere als auch eine weitergehende Vortrocknung denkbar, weshalb die Holzfeuchte nach Trockner ausgehend vom Referenzfall zwischen 0 % (vollkommen trocken) und 72 % (Holzfeuchte roh) variiert wird. Die den Prozess charakterisierenden Größen sind als Funktion der Holzfeuchte nach Trockner in Abb. 6.9 dargestellt.

Auch hier wird gegenüber Abb. 6.4 (S. 160) und Abb. 6.5 (S. 163) zur Verdeutlichung ein erheblich kleinerer (Faktor 6,7) Maximalwert der

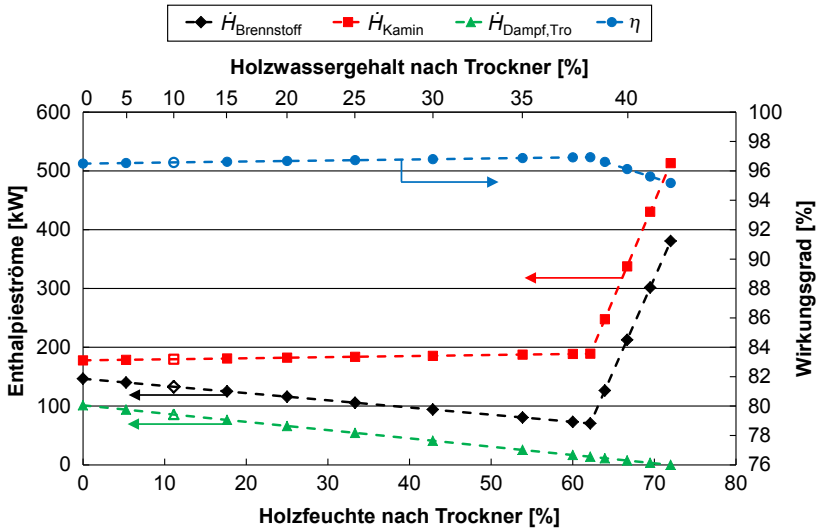


Abbildung 6.9: Enthalpiestrom des Zusatzbrennstoffs, des Abgases im Kamin, des Wasserdampfs aus dem Trockner sowie Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Holzfeuchte nach Trockner

Ordinatenachse für die Enthalpieströme gewählt, der Einfluss ist also deutlich kleiner als der von Holzfeuchte (roh) und Torrefizierungsgrad. Über einen weiten Bereich (0–62,2%) der Holzfeuchte nach Trockner sinkt der benötigte zusätzliche Brennstoffstrom mit ansteigender Holzfeuchte ab, da die Enthalpieverluste durch Wasserdampf aus dem Trockner reduziert werden. Diese sinken proportional zum Dampfmassenstrom, welcher linear mit der Holzfeuchte nach Trockner abnimmt. Der Verlust-Enthalpiestrom durch den Kamin steigt in diesem Bereich mit zunehmender Holzfeuchte nach Trockner geringfügig an, die Erklärung hierfür steht im übernächsten Absatz. Als Resultat des Verlaufs der Enthalpieverluste steigt der Wirkungsgrad in diesem weiten Bereich mit zunehmender Holzfeuchte nach Trockner leicht an.

Jenseits des o.g. Bereiches, d. h. bei nur minimaler oder gar keiner Vortrocknung, steigen die Abgasverluste durch den Kamin und damit auch der zusätzlich benötigte Brennstoffstrom stark an und als Konsequenz

fällt der Wirkungsgrad steil ab. Die Ursache dieser Entwicklung lässt sich anhand eines $\dot{Q}$ - T -Diagramms erläutern, welches in Abb. 6.10 dargestellt ist.

Das Diagramm beinhaltet Kurven für drei unterschiedliche Holzfeuchten nach Trockner: 11,1 % (Referenzfall), 25 % und 72 % (keinerlei Vortrocknung). Der insgesamt im Prozess übertragene Wärmestrom steigt mit zunehmender Holzfeuchte nach Trockner leicht an, da der Wärmebedarf des Reaktors stärker steigt als der des Trockners sinkt. Dies resultiert aus der Überhitzung des Wasserdampfs im Reaktor, wohingegen der Trockner Sattedampf von 100 °C an die Umgebung abgibt. Der bei steigender Holzfeuchte nach Trockner geringfügig höhere Wärmestrom führt für moderate Holzfeuchten aufgrund identischer Temperaturrandbedingungen ($\vartheta_{\text{AG,BK}} = 1000 \text{ °C}$, $\vartheta_{\text{AG,Kamin}} = 100 \text{ °C}$) zu einem etwas höheren Wärmekapazitätsstrom des Abgases und erklärt damit die zunächst leicht ansteigenden Enthalpieverluste durch den Kamin in Abb. 6.9. In die-

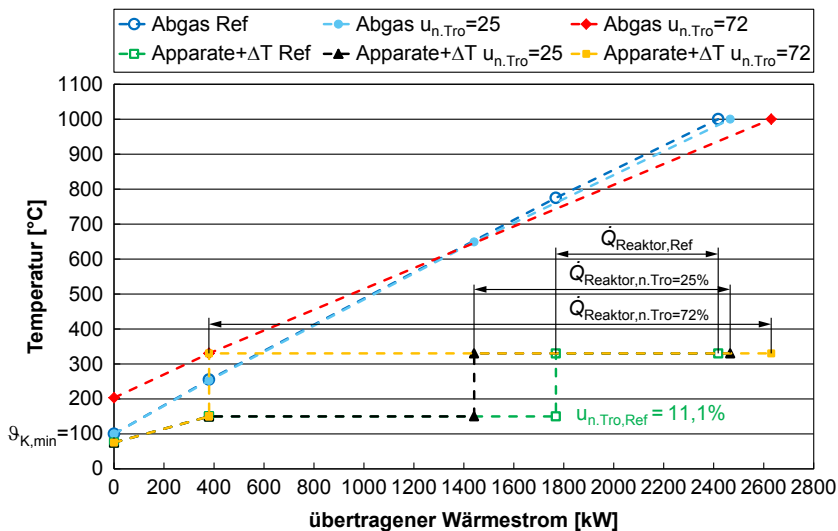


Abbildung 6.10: Q - T -Diagramm für den Referenzfall sowie 25 % und 72 % Holzfeuchte nach Trockner; „Apparate+ ΔT “ bezeichnet die Temp. von Vorwärmer, Trockner und Reaktor plus 50 K Temp.differenz zur Wärmeübertragung

sem Diagramm ist für die Knicke bei $u_{n.Tro} = 62,2\%$ jedoch die höhere Reaktortemperatur entscheidend (im $\dot{Q}$ - T -Diagramm, Abb. 6.10, sind Apparaturetemperaturen plus $\Delta T_{min} = 50\text{ K}$ abgebildet), welche bei einem sehr hohen anteiligen Wärmebedarf des Reaktor dazu führt, dass nicht mehr die minimale Temperatur im Kamin, sondern die Reaktortemperatur ($+\Delta T_{min}$) den Zusatzbrennstoffstrom bestimmt. Dadurch steigen die Enthalpieverluste durch den Kamin, sodass ein erhöhter Brennstoffbedarf und dementsprechende Wirkungsgradeinbußen entstehen. Ohne den in allen Fällen vorhandenen Vorwärmer wäre der Effekt noch ausgeprägter, weswegen ein Torrefizierungsprozess, bei dem Rohholz ohne Vorwärmung und Vortrocknung dem Reaktor zugeführt wird, als energetisch ungünstig anzusehen ist.

6.3.8 Einfluss des spezifischen Trocknerenergiebedarfs

Wie in Kap. 6.1.2 (S. 153) erläutert, wird der Energiebedarf des Trockners idealisiert berechnet (vgl. Gl. 6.3, S. 153). Der spezifische Energiebedarf des Trockners beträgt je nach Holzfeuchten an dessen Ein- und Austritt 2256–2388 kJ/kg_W. Dies entspricht der Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100 °C plus – je nach Holzfeuchte – einem Zuschlag für Desorptionsenergie. Da reale Trockner einen höheren oder evtl. auch niedrigeren spezifischen Energiebedarf haben können, werden die Werte der den Prozess charakterisierenden Größen in Abb. 6.11 über dem spezifischen Trocknerenergiebedarf aufgetragen.

Obwohl für die Enthalpieströme ein gegenüber Abb. 6.4 (S. 160) und Abb. 6.5 (S. 163) um den Faktor fünf kleinerer Maximalwert für die Ordinatennachse gewählt wurde, ist der Einfluss des spezifischen Energiebedarfs des Trockners als erheblich anzusehen.

Im durch nicht ausgefüllte Markierungen gekennzeichneten Referenzfall beträgt der spezifische Energiebedarf des Trockners 2279 kJ/kg_W. Bei einem höheren Energiebedarf steigt erwartungsgemäß der benötigte Zusatzbrennstoffstrom steil an und der Wirkungsgrad des Prozesses fällt dementsprechend. Die Verluste durch den Abgas-Enthalpiestrom im Kamin steigen hierbei ebenfalls leicht an, da der Abgasmassenstrom entsprechend der höheren Feuerungsleistung ansteigt und dieser Anstieg vom geringfügig sinkenden Verbrennungsluftverhältnis bei weitem nicht kompensiert wird.

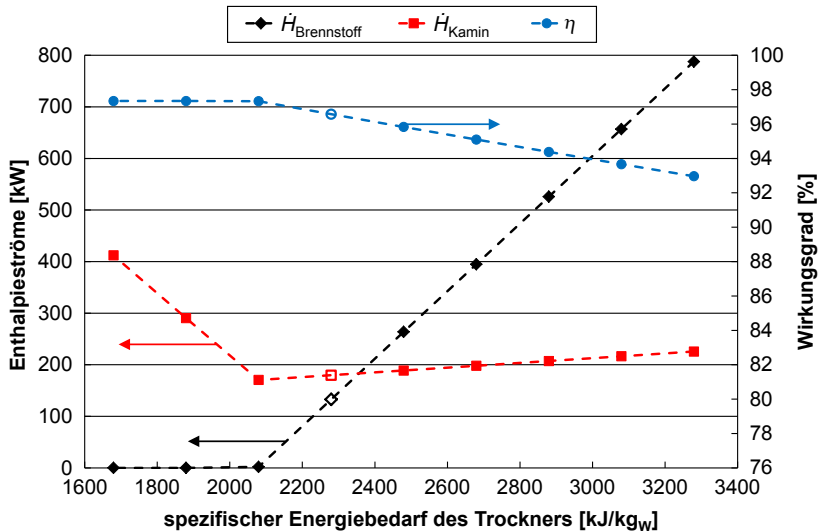


Abbildung 6.11: Enthalpiestrom des Zusatzbrennstoffs und des Abgases im Kamin sowie Wirkungsgrad in Abhängigkeit des spezifischen Energiebedarfs des Trockners

Im Falle eines spezifischen Energiebedarfs des Trockners von weniger als ca. 2080 kJ/kg_w (bei Referenzeinstellungen für alle übrigen Größen) wird kein Zusatzbrennstoff benötigt. Der Wirkungsgrad bleibt dann konstant, da die nicht benötigte Wärme bei einem noch niedrigeren Energiebedarf des Trockners vollständig in höhere Abgasverluste übergeht.

Die Verwendung eines besonders energieeffizienten Trocknungsverfahrens erscheint daher nur dann ratsam, wenn entweder die Holzfeuchte des eingesetzten Materials und damit der Trocknungsenergiebedarf besonders hoch ist, oder wenn der Torrefizierungsgrad sehr niedrig und damit auch die aus den Flüchtigen zur Verfügung stehende Energie besonders gering ist. Alternativ kann ein sehr effizientes Trocknungsverfahren sinnvoll sein, wenn die im Abgas enthaltene Energie zur Beheizung anderer Prozesse als der Torrefizierung eingesetzt werden kann. In diesem Fall ist unter Umständen (abhängig vom benötigten Temperaturniveau) jedoch auch eine Abwärmenutzung des Trockners möglich, ohne dass ein besonders

aufwendiges Trocknungsverfahren eingesetzt wird, doch das wird hier nicht näher untersucht.

6.3.9 Einfluss der Temperaturrendbedingungen

Aufgrund der aus Abb. 6.3 (S. 159) und den bisherigen Parametervariationen gewonnenen Erkenntnisse werden die prinzipiell unabhängig voneinander einstellbaren Temperaturrendbedingungen für den Prozess ($\vartheta_{BK,max}$, $\Delta T_{min,R}$, $\Delta T_{min,Tro}$, $\Delta T_{min,VW}$ und $\vartheta_{K,min}$) nicht einzeln variiert. Stattdessen werden die zur Wärmeübertragung benötigten minimalen Temperaturdifferenzen auf einen gemeinsamen Wert festgesetzt und dieser variiert. Dabei wird die minimale Temperatur im Kamin nicht begrenzt, da diese indirekt über die minimalen Temperaturdifferenzen festgelegt wird. Gleichzeitig wird die maximal zulässige adiabate Verbrennungstemperatur in der Brennkammer variiert, denn dadurch wird das Luftverhältnis beeinflusst, welches wiederum Einfluss auf den Wärmekapazitätsstrom des Abgases und damit sowohl auf den Pinch-Punkt als auch auf die Abgasverluste durch den Kamin hat. Die den Prozess charakterisierenden Größen sind für diese Variation in Abb. 6.12 über der maximal zulässigen adiabaten Brennkammertemperatur aufgetragen.

Der Referenzfall ist durch nicht ausgefüllte Markierungen kenntlich gemacht und der Maximalwert der Ordinatenachse für die Enthalpieströme ist um den Faktor fünf kleiner als in Abb. 6.4 (S. 160) und Abb. 6.5 (S. 163). Erwartungsgemäß sinken die Abgasverluste und damit der benötigte Zusatzbrennstoff mit ansteigender Verbrennungstemperatur, da diese mit einem reduzierten Verbrennungsluftverhältnis und somit auch Abgasmassenstrom einhergehen. Dies führt unmittelbar zu höheren Prozesswirkungsgraden. In allen Fällen, in denen zusätzlicher Brennstoff benötigt wird, beträgt die Abgastemperatur im Kamin $\Delta T_{min} + 25^\circ\text{C}$ (Eintrittstemperatur des Holzes in den Vorwärmer).

Der negative Einfluss höherer benötigter Temperaturdifferenzen zur Wärmeübertragung ist umso ausgeprägter, je niedriger die adiabate Verbrennungstemperatur ist, da in diesen Fällen der Abgasmassenstrom besonders hoch ist. Dementsprechend ist aus energetischer Sicht neben möglichst kleinen Temperaturdifferenzen zur Wärmeübertragung eine hohe Verbrennungstemperatur (d. h. ein niedriges Luftverhältnis) anzu-

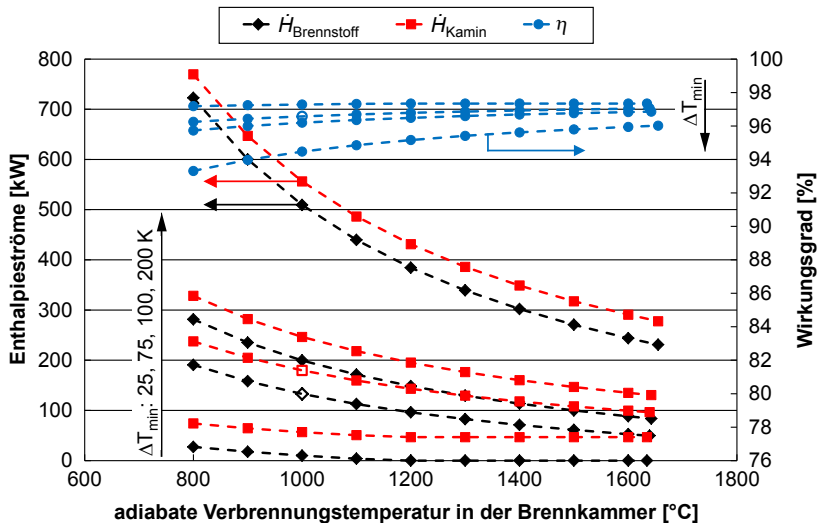


Abbildung 6.12: Enthalpiestrom des Zusatzbrennstoffs und des Abgases im Kamin sowie Wirkungsgrad in Abhängigkeit der adiabaten Verbrennungstemperatur in der Brennkammer für unterschiedliche minimale Temperaturdifferenzen zur Wärmeübertragung

streben. Die maximal erzielbaren Temperaturen liegen (für $\lambda = 1,1$) im Bereich 1600–1700 °C.

6.3.10 Einfluss der Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie bei der Torrefizierung wurde für den Referenzfall mit null angesetzt, denkbar sind jedoch Werte im Bereich $\pm 200 \text{ J/g}_{\text{tr}}$ (vgl. Abb. 4.12, S. 71). Zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsenthalpie auf den Energiehaushalt eines Torrefizierungsprozesses wird diese zwischen $-200 \text{ J/g}_{\text{tr}}$ und $200 \text{ J/g}_{\text{tr}}$ variiert und die den Prozess charakterisierenden Größen werden in Abb. 6.13 über der Reaktionsenthalpie aufgetragen.

Der Einfluss der Reaktionsenthalpie auf die Energiebilanz des Prozesses ist vergleichsweise gering. Dies ist am nahezu konstanten Wirkungsgrad

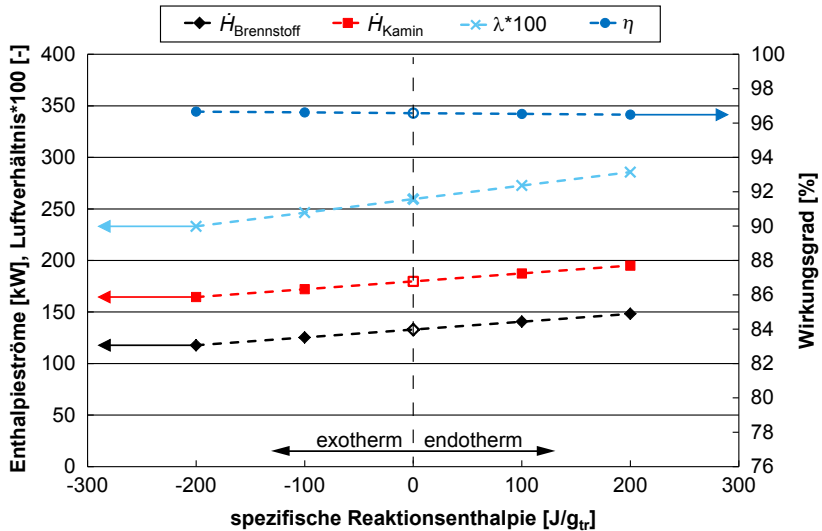


Abbildung 6.13: Enthalpiestrom des Zusatzbrennstoffs und des Abgases im Kamin sowie Wirkungsgrad und Verbrennungsluftverhältnis (*100) in Abhängigkeit der spezifischen Reaktionsenthalpie der Torrefizierung

zu erkennen. Zwar sinkt für eine exotherme Reaktionsenthalpie der Wärmebedarf des Reaktors und damit auch der Heizwert der Flüchtigen, sodass das Verbrennungsluftverhältnis signifikant reduziert wird. Der daraus resultierende niedrigere Abgasmassenstrom führt zu geringeren Abgasverlusten durch den Kamin, wegen des ohnehin niedrigen Niveaus dieser Verluste in nicht-autothermen Betriebspunkten ist der Einfluss auf den Wirkungsgrad jedoch sehr begrenzt.

6.3.11 Einfluss einer Verbrennungsluftvorwärmung

Wie im Schema des simulierten Torrefizierungsprozesses in Abb. 6.1 (S. 150) dargestellt, wird als Prozessvariante eine Verbrennungsluftvorwärmung mittels der im torrefizierten Produkt enthaltenen Wärme untersucht. Andere Vorwärmkonzepte – beispielsweise mit der Restwärme des Abgases – sind prinzipiell denkbar, aufgrund der ohnehin erforderlichen

Kühlung des Produkts und der in vielen Fällen niedrigen Abgastemperatur am Kamin erscheint das hier gewählte jedoch energetisch am sinnvollsten.

Anders als bei den bisherigen Variationen ist zur Bewertung des Einflusses einer Verbrennungsluftvorwärmung die Betrachtung der Größen Brennstoffenthalpiestrom, Verlustenthalpieströme und Wirkungsgrad nicht sehr aussagekräftig. Denn während bei den vorherigen Variationen der Verlauf über viele kleinschrittige Änderungen betrachtet werden und damit der Einfluss z. B. auf den Zusatzbrennstoffbedarf verdeutlicht werden kann, führt eine Luftvorwärmung in den meisten Varianten zu einem autothermen Betrieb. Bei diesem ist der Wirkungsgrad – bei identischem Torrefizierungsgrad – stets derselbe, lediglich die als Verlust einzustufenden Enthalpieströme von Abgas am Kamin und thermischer Energie des torrefizierten Produkts können gegeneinander ausgetauscht werden. Daher wird für die unterschiedlichen Parameter einer Luftvorwärmung die Grenze zu einem autothermen Prozess bestimmt und darüber der jeweilige Einfluss verglichen.

Folgende Kombinationen werden untersucht:

- Einmal wird die Holzfeuchte des Rohholzes angepasst, um die Grenze zum autothermen Prozess zu ermitteln, und einmal die Abnahme der festen Trockenmasse. Die jeweils andere Größe wird auf den Wert der Referenzeinstellung festgelegt.
- Die minimale Temperaturdifferenz zur Wärmeübertragung im Produktkühler wird einmal mit 50 K und einmal mit 100 K angesetzt.
- Die adiabate Verbrennungstemperatur wird einmal auf 1000 °C begrenzt, einmal nicht limitiert (bei $\lambda = 1,1$) und einmal nicht limitiert, während λ für maximale Prozesseffizienz optimiert wird.

Die Ergebnisse dieser zwölf Kombinationen sind in Abb. 6.14 zusammengefasst. Wie in Abb. 6.4 (S. 160) und Abb. 6.5 (S. 163) zu sehen ist, liegt die Grenze zum autothermen Betrieb für die Referenzeinstellungen bei 67,2 % Rohholzfeuchte bzw. 22,2 % Abnahme der festen Trockenmasse. Wird lediglich die Begrenzung der adiabaten Verbrennungstemperatur aufgehoben, verschieben sich diese Grenzen zu 70,2 % und 21,4 %.

Durch eine Verbrennungsluftvorwärmung (Abb. 6.14) können diese Grenzen für eine minimale Temperaturdifferenz im Vorwärmer (ΔT_{LuVo})

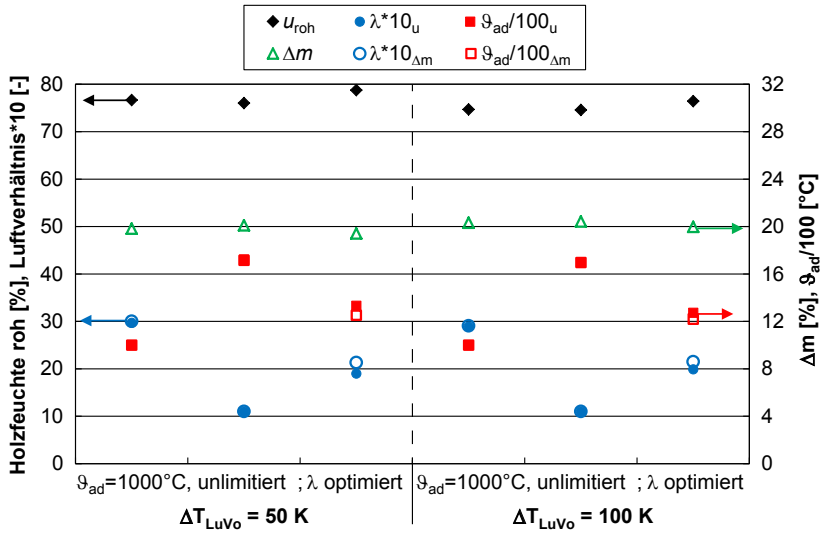


Abbildung 6.14: Grenzen zu autothermer Prozessführung mit Luftvorwärmer in Abhängigkeit der Holzfeuchte und der Abnahme der Trockenmasse für zwei Temperaturdifferenzen zur Wärmeübertragung und drei Einstellungen der adiabaten Verbrennungstemperatur

von 50 K auf 78,7/19,4 % verschoben werden, für $\Delta T_{LuVo} = 100$ K immer noch auf 76,4/20,0 %. Dafür ist jedoch eine Anpassung des Verbrennungsluftverhältnisses erforderlich. Denn die Begrenzung der Verbrennungstemperatur auf 1000 °C führt zu einem sehr hohen Verbrennungsluftverhältnis von ca. 3 mit entsprechend hohen Abgasverlusten. Diese sind für eine unlimitierte Verbrennungstemperatur mit $\lambda = 1,1$ zwar deutlich niedriger, der entsprechend geringe Luftmassenstrom kann jedoch nur einen Teil der im torrefizierten Produkt enthaltenen thermischen Energie aufnehmen, sodass die Verluste an dieser Stelle hoch sind. Optimal ist ein identischer Wärmekapazitätsstrom von Verbrennungsluft und torrefiziertem Produkt, da in diesem Fall die thermische Energie des Produkts optimal genutzt wird, ohne dass unnötig hohe Abgasverluste entstehen. Dies ist – je nach Prozessparametern – für Verbrennungsluftverhältnisse von ca. 2 der Fall (vgl. Abb. 6.14). Die Prozesswirkungsgrade betragen für die berechneten

Varianten mit Luftvorwärmung zwischen 97,7 % für $\Delta T_{\text{LuVo}} = 100 \text{ K}$ mit $\lambda = 1,1$ und 98,4 % für $\Delta T_{\text{LuVo}} = 50 \text{ K}$ mit optimiertem λ .

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur energetischen Analyse des Prozesses

In diesem Kapitel wurde ein verallgemeinerter Torrefizierungsprozess ohne Transmissionswärmeverluste detailliert energetisch analysiert, um den Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf den über die freigesetzten Flüchtigen hinausgehenden Brennstoffbedarf zu ermitteln. Die wesentlichen Erkenntnisse dieser Analyse sind:

- Den größten Einfluss auf den benötigten zusätzlichen Brennstoffstrom haben der Wassergehalt des Rohholzes sowie der Torrefizierungsgrad, d. h. die Abnahme der festen Trockenmasse.
- Die Erhöhung des Torrefizierungsgrads anstelle des Einsatzes von zusätzlichem Brennstoff bringt aus energetischer Sicht minimale Vorteile.
- Der Einfluss des spezifischen Energiebedarfs im Trockner ist erheblich und kann je nach eingesetztem Verfahren stark unterschiedlich ausfallen.
- Der Pinch-Punkt bei der Wärmeübertragung vom Abgas auf den Feststoff liegt in der Regel am kalten Ende.
- Trotz des sehr unterschiedlichen Mindestluftbedarfs und Heizwerts ist der Unterschied zwischen Methan und Rohholz als Zusatzbrennstoff im Energiehaushalt des Prozesses praktisch nicht festzustellen.
- Solange der Prozess nicht bzw. nicht deutlich im autothermen Bereich betrieben wird, sind in diesem Modell thermische Wirkungsgrade (Definition in Gl. 6.8, S. 157) von über 95 % erzielbar.
- Aus energetischer Sicht sollte die Verbrennungstemperatur nicht durch ein feuerungstechnisch unnötig hohes Verbrennungsluftverhältnis begrenzt werden, insbesondere wenn gleichzeitig hohe Temperaturdifferenzen zur Wärmeübertragung zwischen Abgas und Feststoff erforderlich sind.

- Eine Luftvorwärmung mittels der im torrefizierten Produkt enthaltenen Wärme kann den Zusatzbrennstoffbedarf signifikant reduzieren. Ein solcher Luftvorwärmer ist besonders effektiv, wenn gleichzeitig keine Begrenzung der maximal zulässigen Verbrennungstemperatur vorgenommen wird und das Luftverhältnis so angepasst wird, dass die Wärmekapazitätsströme von Verbrennungsluft und torrefiziertem Produkt gleich groß sind.

7 Zusammenfassung und weiterer Forschungsbedarf

Nach den einführenden Kapiteln 1 und 2 wurde in Kap. 3 das Verfahren *Torrefizierung* definiert und erläutert sowie ausführlich der Stand von Wissenschaft und Technik dargelegt. Anschließend wurden in Kap. 4 experimentelle Untersuchungen mittels eines kontinuierlich und eines diskontinuierlich arbeitenden Reaktors vorgestellt. Der erstgenannte wurde im Wesentlichen zur Untersuchung der Produkteigenschaften verwendet, während der andere der Bestimmung der exothermen Reaktionsenthalpie sowie der auftretenden Schrumpfung diente. Die wesentlichen Erkenntnisse hinsichtlich der Eigenschaften torrefizierter Buchenholzspäne sind:

- Die Mahlbarkeit nach dem Hardgrove Grindability Index (HGI) wird durch Torrefizierung signifikant verbessert, erreicht jedoch erst bei hohen Torrefizierungsgraden ($> 30\%$ Abnahme der festen Trockenmasse) Werte über 60, welche eine mäßige Mahlbarkeit beschreiben.
- Die Mahlbarkeit mit einer Prallmühle, die das Mahlprinzip von Schlagradmühlen simuliert, wird ebenfalls deutlich verbessert, bleibt jedoch auch für hohe Torrefizierungsgrade sehr schwierig.
- Die Aschezusammensetzung wird durch die Torrefizierung nicht signifikant beeinflusst.
- Die Gleichgewichtsfeuchte in feuchter Luft wird je nach Torrefizierungsgrad um 16% bis 32% reduziert, in der Literatur werden zumeist rund 50% Reduzierung genannt. Die Geschwindigkeit der anfänglichen Wasseraufnahme wird durch Torrefizierung jedoch eher beschleunigt.
- Der gefundene Zusammenhang zwischen dem Torrefizierungsgrad – gemessen als Abnahme der festen Trockenmasse – und der Elementarzusammensetzung der untersuchten Buchenspäne ist im Anhang in Abb. A.4 (S. 211) dargestellt.

Die Reaktionsenthalpie lässt sich mit dem kontinuierlich arbeitenden Reaktor nur unter bestimmten Umständen korrekt bestimmen, wie der Vergleich mit ergänzenden Versuchen mithilfe eines Einwurfkalorimeters sowie mit den Ergebnissen der Versuche mit dem diskontinuierlich arbeitenden Reaktor zeigt. Unter Umständen (sehr geringe Probenmenge aus kleinen Holzpartikeln) beträgt die Reaktionsenthalpie ungefähr $0 \text{ J/g}_{\text{tr}}$, für größere Probenmengen liegt sie je nach Torrefizierungsgrad bei etwa $-50 \text{ J/g}_{\text{tr}}$ bis $-200 \text{ J/g}_{\text{tr}}$. Dabei erfolgt die Wärmefreisetzung nicht proportional mit der Flüchtigenentstehung, sondern erreicht bei einer Abnahme der Trockenmasse von rund 5 % ein Maximum, dessen Höhe zudem temperaturabhängig ist. Während große Partikel in dieser Arbeit recht detailliert untersucht wurden, besteht hinsichtlich der Reaktionsenthalpie bei sehr geringen Probenmengen und/oder kleinen Partikeln noch Forschungsbedarf.

Mittels Messungen an axial erwärmten Holzzyklindern wurde zudem die Schrumpfung bestimmt. Diese verhält sich proportional zur Abnahme der festen Trockenmasse und ist in tangentialer Richtung¹ rund doppelt so groß wie in radialer, während in axialer Richtung keine messbare auftritt.

In Kap. 5 wurden anhand phänomenologischer Modelle Temperaturverläufe und Torrefizierungsgrade/Massenabnahmen großer Einzelpartikel mittels eindimensionaler Finite-Volumen-Simulationen berechnet. Als Datenbasis dienten die experimentellen Ergebnisse aus Kap. 4.3. Die Simulationen können Massenabnahmen und Temperaturverläufe nur näherungsweise abbilden, da insbesondere die Kopplung von Temperatur, Zersetzungsgeschwindigkeit und Wärmefreisetzung durch exotherme Reaktionen eine exakte Berechnung erschwert. Genauere Simulationsergebnisse erfordern folgende Maßnahmen:

- Mehrdimensionale Berechnung aufgrund der Anisotropie von Holz
- Genauere Stoffdaten für die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit und die Permeabilität der Flüchtigen im Feststoff
- Detailliertere Modellierung des Wärmeübergangs an der Partikeloberfläche unter Berücksichtigung der Flüchtigenfreisetzung
- Berücksichtigung der gemäß Kap. 4.3.8 auftretenden Schrumpfung, da diese die Partikelabmessungen z. T. signifikant verändert

¹Tangential bedeutet entlang der Jahresringlinien, vgl. Abb. 4.18, S. 83.

Eine Verbesserung der Allgemeingültigkeit erfordert zudem eine Modellierung, welche stärker auf physikalischen Vorgängen als auf beobachteten Phänomenen basiert. Damit ein solches Modell zuverlässigere Ergebnisse als ein phänomenologisches liefern kann, werden jedoch mehr Informationen über die bei der Torrefizierung ablaufenden Prozesse benötigt, als derzeit in der Literatur verfügbar sind.

In Kap. 6 wurde ein unabhängiger („stand-alone“) und verallgemeinerter Torrefizierungsprozess basierend auf den experimentell für Buchenholzspäne ermittelten Produkteigenschaften energetisch analysiert. Dabei wurden nicht nur die Grenzen eines autothermen Betriebs ermittelt, sondern auch der Einfluss diverser Prozessparameter quantitativ bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Berechnungen sind:

- Den größten Einfluss auf die Energiebilanz haben – mit unterschiedlichen Vorzeichen – der Wassergehalt der Rohbiomasse und der Torrefizierungsgrad.
- Die höchsten Prozesswirkungsgrade² werden genau an der Grenze zum autothermen Betrieb erreicht. Die Verwendung von Zusatzbrennstoff reduziert den Prozesswirkungsgrad leicht, ein „über-autothermer“³ Betrieb hingegen sehr stark.
- Der spezifische Energiebedarf des verwendeten Trockners ist eine weitere wichtige Einflussgröße.
- Die Verwendung eines höheren Torrefizierungsgrads anstelle eines Zusatzbrennstoffs erhöht den Prozesswirkungsgrad minimal.
- Die Art des Zusatzbrennstoffs (rohes Holz oder Methan) hat praktisch keinen Einfluss auf den Prozesswirkungsgrad.
- Eine Verbrennungsluftvorwärmung durch die im torrefizierten Produkt enthaltene Wärme kann die Grenze zu einer autothermen Prozessführung signifikant verschieben. Besonders effizient ist diese Maßnahme, wenn das Verbrennungsluftverhältnis so gewählt wird, dass die Wärmekapazitätsströme von Luft und torrefiziertem Produkt identisch sind.

²Definition: absoluter Heizwert des torrefizierten Produkts dividiert durch die absoluten Heizwerte der Rohbiomasse und des ggf. eingesetzten Zusatzbrennstoffs

³„Über-autotherm“ bedeutet, dass der Prozess weniger Wärme benötigt und aufnehmen kann, als aus dem Abgas zurückgewonnen werden könnte.

Während für andere Holzarten lediglich geringfügig abweichende Ergebnisse zu erwarten sind, bleibt für einen ausgeführten Torrefizierungsprozess zu untersuchen, wie stark die hier vernachlässigten Wärmeverluste durch Transmission sowie der spezifische Energiebedarf eines konkreten Trockners die Grenzen zum autothermen Betrieb beeinflussen.

Literatur

- [1] ACARP. *Hardgrove Grindability Index*. Techn. Ber. The Australian coal industry's research program, Sep. 2008.
- [2] Acharjee, T. C., Coronella, C. J. und Vasquez, V. R. „Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass“. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 4849–4854.
- [3] Almeida, G., Brito, J. O. und Perré, P. „Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator“. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 9778–9784.
- [4] Almeida, G., Brito, J. O. und Perré, P. „Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three Eucalyptus species“. In: *Holzforschung* 63 (2009), S. 80–88.
- [5] Antal, M. J. und Grønli, M. „The Art, Science, and Technology of Charcoal Production“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003), S. 1619–1640.
- [6] Arcate, J. „New Process for Torrefied Wood Manufacturing“. In: *Bioenergy Update* 2 (2000), S. 1–4.
- [7] Arias, B., Pevida, C., Fermoso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F. und Pis, J. J. „Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass“. In: *Fuel Processing Technology* 89 (2008), S. 169–175.
- [8] Arndt, M. „Energetische Analyse eines Torrefizierungsprozesses basierend auf gemessenen Reaktionsenthalpien“. Bachelorarbeit. Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen University, 2012.
- [9] Baehr, H. D. und Kabelac, S. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer Vieweg, 2012.

-
- [10] Basu, P., Rao, S. und Dhungana, A. „An Investigation into the Effect of Biomass Particle Size on its Torrefaction“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 91 (2013), S. 466–474.
 - [11] Bates, R. B. und Ghoniem, A. F. „Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics“. In: *Bioresource Technology* 124 (2012), S. 460–469.
 - [12] Bates, R. B. und Ghoniem, A. F. „Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry“. In: *Bioresource Technology* 134 (2013), S. 331–340.
 - [13] Batidzirai, B., Mignot, A. P. R., Schakel, W. B., Junginger, H. M. und Faaij, A. P. C. „Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects“. In: *Energy* 62 (2013), S. 196–214.
 - [14] Beall, F. C. „Differential Calometric Analysis of Wood and Wood Components“. In: *Wood Science and Technology* 5 (1971), S. 159–175.
 - [15] Beall, F. C. und Eickner, H. W. *Thermal Degradation of Wood Components: a Review of the Literature*. U.S. Department of Agriculture, Forest Service; Research Paper FPL 130, 1970.
 - [16] Bellais, M. „Modelling of the pyrolysis of large wood particles“. Diss. KTH - Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2007.
 - [17] Bergman, P. C. A. *Combined torrefaction and pelletisation - The TOP process*. Techn. Ber. ECN-C--05-073, Juli 2005.
 - [18] Bergman, P. C. A., Boersma, A. R., Kiel, J. H. A., Prins, M. J., Ptasiński, K. L. und Janssen, F. J. J. G. *Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass*. Techn. Ber. ECN-C--05-067, 2005.
 - [19] Bergman, P. C. A., Boersma, A. R., Zwart, R. W. R. und Kiel, J. H. A. *Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations*. Techn. Ber. ECN-C--05-013, 2005.
 - [20] Bergman, P. C. A. und Kiel, J. H. A. „Torrefaction for Biomass upgrading“. In: *14th European Biomass Conference & Exhibition*. 2005.

- [21] Bernicke, K. „Die Röstung von Biomasse“. Studienarbeit. Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen University, 2009.
- [22] Berry, S. L. und Roderick, M. L. „Plant–water relations and the fibre saturation point“. In: *New Phytologist* 168 (2005), S. 25–37.
- [23] Bhat, S. und Agarwal, P. K. „The effect of moisture condensation on the spontaneous combustibility of coal“. In: *Fuel* 75 (1996), S. 1523–1532.
- [24] Bienert, K., Schaubach, K., Witt, J., Thrän, D. und Bellmann, V. *Production of Solid Sustainable Energy Carriers from Biomass by Means of Torrefaction*. Techn. Ber. Deliverable No. D1.2, Midterm Report after the Midterm Project Conference; DBFZ, Projekt SECTOR, 2013.
- [25] Bolat, P. und Thiel, C. „Hydrogen supply chain architecture for bottom-up energy systems models. Part 2: Techno-economic inputs for hydrogen production pathways“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), S. 8898–8925.
- [26] Bourgois, J. und Guyonnet, R. „Characterization and analysis of torrefied wood“. In: *Wood Science and Technology* 22 (1988), S. 143–155.
- [27] *BP Statistical Review of World Energy*. Techn. Ber. British Petroleum, 2011.
- [28] Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Shield, I. und Williams, P. T. „Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties“. In: *Fuel* 87 (2008), S. 844–856.
- [29] Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Williams, A. und Waldron, D. J. „An investigation of the grindability of two torrefied energy crops“. In: *Fuel* 89 (2010), S. 3911–3918.
- [30] Brouwers, J. J. M. *Presentation of the TorrCoal process*. Central European Biomass Conference, Graz, Austria, Jan. 2011.
- [31] Brück, B. „Konstruktion und Inbetriebnahme einer Laboranlage zur Torrefikation von Biomasse“. Diplomarbeit. Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen University, 2010.

-
- [32] CGPL. *Project Completion Report on Torrefaction of Bamboo*. Techn. Ber. Combustion, Gasification & Propulsion Laboratory, Department of Aerospace Engineering, Indian Institute of Science, Okt. 2006.
- [33] Chen, W.-H., Hsu, H.-C., Lu, K.-M., Lee, W.-J. und Lin, T.-C. „Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass“. In: *Energy* 36 (2011), S. 3012–3021.
- [34] Chen, W.-H. und Kuo, P.-C. „Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass“. In: *Energy* 36 (2011), S. 803–811.
- [35] Chew, J. J. und Doshi, V. „Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), S. 4212–4222.
- [36] Ciolkosz, D. und Wallace, R. „A review of torrefaction for bioenergy feedstock production“. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 5 (2011), S. 317–329. ISSN: 1932-1031.
- [37] Cluster of Excellence. *Tailor-Made Fuels from Biomass (EXC 236) – Yearly Report 2009*. RWTH Aachen University. 2009.
- [38] Cordero, T., Rodríguez-Maroto, J., Rodríguez-Mirasol, J. und Rodríguez, J. J. „On the kinetics of thermal decomposition of wood and wood components“. In: *Thermochimica Acta* 164 (1990), S. 135–144.
- [39] Cozzani, V., Lucchesi, A., Stoppato, G. und Maschio, G. „A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 75 (1997), S. 127–133.
- [40] Deng, J., Wang, G.-j., Kuang, J.-h., Zhang, Y.-l. und Luo, Y.-h. „Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86 (2009), S. 331–337.
- [41] Denig, J., Wengert, E. M. und Simpson, W. T. *Drying hardwood lumber*. U.S. Department of Agriculture, Forest Service; General Tech. Rep. FPL–GTR–118. Madison, WI, 2000.

- [42] Deublein, D. und Steinhauser, A., Hrsg. *Biogas from Waste and Renewable Resources – An Introduction*. WILEY-VCH, 2008.
- [43] Di Blasi, C., Branca, C., Masotta, F. und De Biase, E. „Experimental Analysis of Reaction Heat Effects during Beech Wood Pyrolysis“. In: *Energy and Fuels* 27 (2013), S. 2665–2674.
- [44] Di Blasi, C. „Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), S. 47–90.
- [45] Di Blasi, C. und Lanzetta, M. „Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40–41 (1997), S. 287–303.
- [46] DIN 51732. *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff – Instrumentelle Methoden*. Beuth Verlag GmbH. Berlin, 2014.
- [47] DIN 51734. *Prüfung fester Brennstoffe – Immediatanalyse und Berechnung des Fixen Kohlenstoffs*. Beuth Verlag GmbH. Berlin, 2008.
- [48] DIN 51742. *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung der Mahlbarkeit von Steinkohle nach Hardgrove*. Beuth Verlag GmbH. Berlin, 2001.
- [49] DIN 51900-1. *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe – Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes*. Beuth Verlag GmbH. Berlin, 2000.
- [50] DIN EN 14918. *Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Heizwertes*. Beuth Verlag GmbH. Berlin, 2010.
- [51] DIN EN 14961-1. *Feste Biobrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 1: Allgemeine Anforderungen*. Beuth Verlag GmbH. Berlin, 2010.
- [52] Dry, M. E. „The Fischer–Tropsch process: 1950–2000“. In: *Catalysis Today* 71 (2002), S. 227–241.
- [53] Dudgeon, R. *An Aspen Plus Model of Biomass Torrefaction*. University Turbine Systems Research (UTSR) Fellowship, Electric Power Research Institute, Charlotte, NC. 2009.

-
- [54] EDF. *EDF will start selling the first kWh produced by the EPR at Flamanville in 2016*. VGB Powertech. Sep. 2011.
- [55] EDF. *Agreement reached on commercial terms for the planned Hinkley Point C nuclear power station*. Press release. 21st October 2013.
- [56] Englisch, M. *Fundamentals and basic principles of torrefaction*. Central European Biomass Conference, Graz, Austria, Jan. 2011.
- [57] EPIA. *Global Market Outlook for Photovoltaics 2014–2018*. Techn. Ber. European Photovoltaic Industry Association, 2013.
- [58] Essendelft, D. T. V., Zhou, X. und Kang, B. S.-J. „Grindability determination of torrefied biomass materials using the Hybrid Work Index“. In: *Fuel* 105 (2013), S. 103–111.
- [59] Felffi, F. F., Luengo, C. A., Suárez, J. A. und Beatón, P. A. „Wood briquette torrefaction“. In: *Energy for Sustainable Development* IX(3) (2005), S. 19–22.
- [60] Fredlund, B. „A model for heat and mass transfer in timber structures during fire: a theoretical, numerical and experimental study“. Diss. Lund University, Sweden, 1988.
- [61] Funke, A. und Ziegler, F. „Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering“. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4 (2010), S. 160–177.
- [62] Getz-van Bentum, D. „Erstellung eines Matlab-Programms zu Simulation der Torrefizierung von Buchenholzzy lindern einschließ lich dabei auftretender exothermer Effekte“. Masterarbeit. RWTH Aachen University, 2012.
- [63] Gevers, P., Ramaekers, G., Frehen, A., Sijbinga, M., van Steen, E., Sturms, J. und Taks, I. B. „Green energy, from wood or torrefied wood?“ Projektarbeit. University of Technology Eindhoven, Netherlands, Nov. 2002.
- [64] Global Wind Energy Council. *Global Wind Statistics 2013*. 2014.
- [65] Gómez Díaz, C. J. „Understanding Biomass Pyrolysis Kinetics: Improved Modeling Based on Comprehensive Thermokinetic Analysis“. Diss. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2006.

- [66] Gómez, C., Velo, E., Barontini, F. und Cozzani, V. „Influence of Secondary Reactions on the Heat of Pyrolysis of Biomass“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009), S. 10222–10233.
- [67] Grigante, M. und Antolini, D. „Experimental Results of Mass and Energy Yield Referred to Different Torrefaction Pathways“. In: *Waste and Biomass Valorization* 5 (2014), S. 11–17.
- [68] Grønli, M. G. „A Theoretical and Experimental Study of the Thermal Degradation of Biomass“. Diss. The Norwegian University of Science und Technology, Trondheim, 1996.
- [69] Hakkou, M., Pétrissans, M., Gérardin, P. und Zoulalian, A. „Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood“. In: *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006), S. 393–397.
- [70] Hamelinck, C. N., Suurs, R. A. A. und Faaij, A. P. C. „International bioenergy transport costs and energy balance“. In: *Biomass and Bioenergy* 29 (2005), S. 114–134.
- [71] Hankalin, V., Ahonen, T. und Raiko, R. *On thermal properties of a pyrolysing wood particle*. Finnish-Swedish Flame Days, Naantali, Finland. 2009.
- [72] Harun, N. Y., Afzal, M. T. und Azizan, M. T. „TGA Analysis of Rubber Seed Kernel“. In: *International Journal of Engineering* 3(6) (2010), S. 639–652.
- [73] Hoogwijk, M. M. „On the Global and Regional Potential of Renewable Energy Sources“. Diss. Universiteit Utrecht, 2004.
- [74] Huber, G. W., Iborra, S. und Corma, A. „Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering“. In: *Chemical Reviews* 106 (2006), S. 4044–4098.
- [75] IEA. *Key World Energy Statistics*. Techn. Ber. International Energy Agency, 2013.
- [76] Jin, W., Singh, K. und Zondlo, J. „Pyrolysis Kinetics of Physical Components of Wood and Wood-Polymers Using Isoconversion Method“. In: *Agriculture* 3 (2013), S. 12–32.
- [77] Kaltschmitt, M., Hartmann, H. und Hofbauer, H., Hrsg. *Energie aus Biomasse*. Springer Verlag, 2009.

-
- [78] Kaltschmitt, M., Streicher, W. und Wiese, A., Hrsg. *Erneuerbare Energien: Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte*. 4. Auflage. Springer Verlag, 2006.
- [79] Klar, M. *Technologie der Holzverkohlung*. 2. Auflage. Springer Verlag, 1910.
- [80] Knoke, T. „Predicting red heartwood formation in beech trees (*Fagus sylvatica* L.)“ In: *Ecological Modelling* 169 (2003), S. 163–179.
- [81] Kohle. *Eintrag in: Meyers Großes Konversations-Lexikon*. 6. Auflage. Bibliographisches Institut, Leipzig und Wien, 1902–1908. URL: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/meyers/73812/Kohle>.
- [82] Kokko, L., Tolvanen, H., Hämäläinen, K. und Raiko, R. „Comparing the energy required for fine grinding torrefied and fast heat treated pine“. In: *Biomass and Bioenergy* 42 (2012), S. 219–223.
- [83] Koppejan, J., Sokhansanj, S., Melin, S. und Madrali, S. *IEA Bioenergy Task 32 final report – Status overview of torrefaction technologies*. Techn. Ber. IEA, 2012.
- [84] Leygraf, R. „Experimentelle Charakterisierung des Torrefizierungsverhaltens von Buchenspänen durch systematische Parametervariation“. Bachelorarbeit. Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen University, Sep. 2011.
- [85] Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X. T., Lim, C. J. und Sokhansanj, S. „Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets“. In: *Applied Energy* 93 (2012), S. 680–685.
- [86] Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X. T., Lim, C. und Sokhansanj, S. „Torrefaction of sawdust in a fluidized bed reactor“. In: *Bioresource Technology* 103 (2012), S. 453–458.
- [87] Li, J., Bonvicini, G., Tognotti, L., Yang, W. und Blasiak, W. „High-temperature rapid devolatilization of biomasses with varying degrees of torrefaction“. In: *Fuel* 122 (2014), S. 261–269.
- [88] Linstrom, P. J. und Mallard, W. G., Hrsg. *NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg MD, 20899. URL: <http://webbook.nist.gov>.

- [89] Lohrer, C. A. „Einflussgrößen auf die Selbstentzündung von Schüttgütern und Stäuben – experimentelle Untersuchungen und numerische Simulationen“. Dissertation. TU Berlin, 2005.
- [90] Lv, P., Almeida, G. und Perré, P. „Torrefaction of Cellulose: Validity and Limitation of the Temperature/Duration Equivalence“. In: *BioResources* 7(3) (2012), S. 3720–3731.
- [91] Medic, D., Darr, M., Shah, A., Potter, B. und Zimmerman, J. „Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading“. In: *Fuel* 91 (2012), S. 147–154.
- [92] Mišljenović, N., Bach, Q.-V., Tran, K.-Q., Salas-Bringas, C. und Skreiberg, Ø. „Torrefaction Influence on Pelletability and Pellet Quality of Norwegian Forest Residues“. In: *Energy and Fuels* 28 (2014), S. 2554–2561.
- [93] Mok, W. S.-L., Antal, M. J., Szabo, P., Varhegyi, G. und Zelei, B. „Formation of Charcoal from Biomass in a Sealed Reactor“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992), S. 1162–1166.
- [94] Mujumdar, A. S. „An overview of innovation in industrial drying: current status and R&D needs“. In: *Transport in Porous Media* 66 (2007), S. 3–18.
- [95] Nhuchhen, D. R. und Basu, P. „Experimental Investigation of Mildly Pressurized Torrefaction in Air and Nitrogen“. In: *Energy and Fuels* 28 (2014), S. 3110–3121.
- [96] Niemz, P. *Physik des Holzes*. Institut für Baustoffe, ETH Zürich. 2005. URL: <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:27629/eth-27629-01.pdf>.
- [97] Ohliger, A., Förster, M. und Kneer, R. „Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability“. In: *Fuel* 104 (2013), S. 607–613.
- [98] Ohliger, A., Heil, P., Förster, M. und Kneer, R. „Torrefizierung von Biomasse und anschließende Mitverbrennung in Luft und Oxyfuel-Atmosphäre“. In: *25. Deutscher Flammentag, VDI-Berichte 2119*. VDI Verlag GmbH, 2011.

-
- [99] Pach, M., Zanzi, R. und Björnbom, E. „Torrefied Biomass a Substitute for Wood and Charcoal“. In: *6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*. Mai 2002.
- [100] Palzer, A. „Verkohlung organischer Reststoffe in sauerstofffreier Atmosphäre (Torrefaction)“. Studienarbeit. Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen University, 2010.
- [101] Pels, J. R. und Bergman, P. C. A. *TORWASH – Proof of Principle - Phase 1*. Techn. Ber. ECN-E--06-021, 2006.
- [102] Pelzer, H. „Beitrag zur Prozeßchemie der GaAs-Einkristallsynthese“. Diss. RWTH Aachen University, 2000.
- [103] Peng, J. H. „A study of softwood torrefaction and densification for the production of high quality wood pellets“. Diss. University of British Columbia, 2012.
- [104] Peng, J., Bi, X. T., Lim, J. und Sokhansanj, S. „Development of Torrefaction Kinetics for British Columbia Softwoods“. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 10, Article A15 (2012).
- [105] Pentananunt, R., Rahman, A. N. M. M. und Bhattacharya, S. C. „Upgrading of biomass by means of torrefaction“. In: *Energy* 15 (1990), S. 1175–1179.
- [106] Perré, P., Rémond, R. und Turner, I. „A comprehensive dual-scale wood torrefaction model: Application to the analysis of thermal run-away in industrial heat treatment processes“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 64 (2013), S. 838–849.
- [107] Perré, P. und Turner, I. W. „A 3-D version of TransPore: a comprehensive heat and mass transfer computational model for simulating the drying of porous media“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 42 (1999), S. 4501–4521.
- [108] Perré, P. und Turner, I. W. „TransPore: a generic heat and mass transfer computational model for understanding and visualising the drying of porous media“. In: *Drying Technology* 17(7&8) (1999), S. 1273–1289.
- [109] Phanphanich, M. und Mani, S. „Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass“. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 1246–1253.

- [110] Pierre, F., Almeida, G., Brito, J. O. und Perré, P. „Influence of torrefaction on some chemical and energy properties of maritime pine and pedunculate oak“. In: *Bioresources* 6 (2011), S. 1204–1218.
- [111] Pimchuai, A., Dutta, A. und Basu, P. „Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties“. In: *Energy & Fuels* 24 (2010), S. 4638–4645.
- [112] Post van der Burg, R. *Presentation of the TorrBed-Process*. Central European Biomass Conference, Graz, Austria, Jan. 2011.
- [113] Post van der Burg, R. *Topell on Torrefaction – Leaders in Torrefaction Technology*. 2nd International Workshop on Cofiring Biomass with Coal, Copenhagen, Denmark, 2012.
- [114] Prins, M. J., Ptasiński, K. J. und Janssen, F. J. J. G. „Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77 (März 2006), S. 28–34.
- [115] Prins, M. J., Ptasiński, K. J. und Janssen, F. J. J. G. „Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77 (März 2006), S. 35–40.
- [116] Prins, M. J. „Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction“. Diss. Technical University Eindhoven, 2005.
- [117] Rath, J., Wolfinger, M. G., Steiner, G., Krammer, G., Barontini, F. und Cozzani, V. „Heat of wood pyrolysis“. In: *Fuel* 82 (2003), S. 81–91.
- [118] Rémond, R., Turner, I. und Perré, P. „Modeling the Drying and Heat Treatment of Lignocellulosic Biomass: 2D Effects Due to the Product Anisotropy“. In: *Drying Technology* 28 (2010), S. 1013–1022.
- [119] Repellin, V., Govin, A., Rolland, M. und Guyonnet, R. „Energy requirement for fine grinding of torrefied wood“. In: *Biomass and Bioenergy* 34 (2010), S. 923–930.
- [120] Repellin, V., Govin, A., Rolland, M. und Guyonnet, R. „Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln“. In: *Biomass and Bioenergy* 34 (2010), S. 602–609.
- [121] Richter, G. *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*. 6. neubearbeitete Auflage. Thieme Verlag, 1997.

-
- [122] Roberts, A. F. „The Heat of Reaction During the Pyrolysis of Wood“. In: *Combustion and Flame* 17 (1971), S. 79–86.
- [123] Rodrigues, T. O. und Rousset, P. L. A. „Effects of torrefaction on energy properties of Eucalyptus grandis wood“. In: *Cerne, Lavras* 15(4) (2009), S. 446–452.
- [124] Rousset, P., Davrieux, F., Macedo, L. und Perré, P. „Characterisation of the torrefaction of beech wood using NIRS: Combined effects of temperature and duration“. In: *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), S. 1219–1226.
- [125] Rousset, P. „Choix et validation experimentale d’un modele de pyrolyse pour le bois traite par haute temperature: de la micro-particule au bois massif“. Diss. ENGREF, Nancy, France, 2004.
- [126] Rousset, P., Turner, I., Donnot, A. und Perré, P. „Choix d’un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l’échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique“. In: *Annals of Forest Science* 63 (2006), S. 213–229.
- [127] Rowell, R. M., Hrsg. *The Chemistry of Solid Wood*. Advances in Chemistry Series (Book 207). American Chemical Society, 1984.
- [128] Rowell, R. M., Hrsg. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Second Edition. CRC Press, 2012.
- [129] Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S. und Mekhilef, S. „A review on biomass as a fuel for boilers“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), S. 2262–2289.
- [130] Shafizadeh, F. „Introduction to pyrolysis of biomass“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 3 (1982), S. 283–305.
- [131] Shah, A., Darr, M. J., Medic, D., Anex, R. P., Khanal, S. und Maski, D. „Techno-economic analysis of a production-scale torrefaction system for cellulosic biomass upgrading“. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 6 (2012), S. 45–57.
- [132] Shang, L., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Sanadi, A. R., Barsberg, S., Thomsen, T., Stelte, W. und Henriksen, U. B. „Changes of chemical and mechanical behavior of torrefied wheat straw“. In: *Biomass and Bioenergy* 40 (2012), S. 60–70.

- [133] Simpson, W. und TenWolde, A. *Wood handbook – Wood as an engineering material; Chapter 3: Physical Properties and Moisture Relations of Wood*. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory; Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113. Madison, WI, 1999.
- [134] Skaar, C. *Wood-Water Relations*. ISBN 3-540-19258-1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1988.
- [135] Sokhansanj, S. *Torrefaction in North America*. Presentation at SECTOR Workshop, Milan, Italy, Juni 2012.
- [136] Sridhar, G., Subbukrishna, D. N., Sridhar, H. V., Dasappa, S., Paul, P. J. und Mukunda, H. S. „Torrefaction of Bamboo“. In: *15th European Biomass Conference and Exhibition*. Berlin, Mai 2007, S. 532–535.
- [137] Steffen, P.-M. „Experimentelle Untersuchung der Reaktionsenthalpie bei der Torrefizierung von Buchenholzzyklindern“. Bachelorarbeit. Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen University, 2012.
- [138] Stelte, W., Clemons, C., Holm, J. K., Sanadi, A. R., Ahrenfeldt, J., Shang, L. und Henriksen, U. B. „Pelletizing properties of torrefied spruce“. In: *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), S. 4690–4698.
- [139] Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Alexander, L. V., Allen, S. K., Bindoff, N. L., Bréon, F.-M., Church, J. A., Cubasch, U., Emori, S., Forster, P., Friedlingstein, P., Gillett, N., Gregory, J. M., Hartmann, D. L., Jansen, E., Kirtman, B., Knutti, R., Kumar, K. K., Lemke, P. et al. *Technical Summary*. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Hrsg. von Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. und Midgley, P. M. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA, 2013.
- [140] Strumillo, C., Jones, P. L. und Zylla, R. *Energy Aspects in Drying, in: Handbook of Industrial Drying*. Hrsg. von Mujumdar, A. S. Third Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2006.

-
- [141] Syu, F.-S. und Chiueh, P.-T. „Process simulation of rice straw torrefaction“. In: *Sustainable Environment Research* 22(3) (2012), S. 177–183.
- [142] Tapasvi, D., Khalil, R., Skreiberg, Ø., Tran, K.-Q. und Grønli, M. „Torrefaction of Norwegian Birch and Spruce: An Experimental Study Using Macro-TGA“. In: *Energy and Fuels* 26 (2012), S. 5232–5240.
- [143] Topell. *Topell on torrefaction*. Workshop IEA Bioenergy Task 32 – New Biomass Co-firing Concepts, Hamburg, Germany, Juni 2009.
- [144] Trattner, K. *Andritz Torrefaction Technologies – Summary of pilot plant operation in Austria and Denmark*. 4th Central European Biomass Conference, Graz, Austria, Jan. 2014.
- [145] Tsujiyama, S. und Miyamori, A. „Assignment of DSC thermograms of wood and its components“. In: *Thermochimica Acta* 351 (2000), S. 177–181.
- [146] Turner, I., Rousset, P., Rémond, R. und Perré, P. „An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260°C“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53 (2010), S. 715–725.
- [147] Uemura, Y., Omar, W. N., Tsutsui, T. und Yusup, S. B. „Torrefaction of oil palm wastes“. In: *Fuel* 90 (2011), S. 2585–2591.
- [148] Uslu, A., Faaij, A. P. C. und Bergman, P. C. A. „Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation“. In: *Energy* 33 (2008), S. 1206–1223.
- [149] Van de Krol, R., Liang, Y. und Schoonman, J. „Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides“. In: *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008), S. 2311–2320.
- [150] Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A. und Ptasinski, K. J. „Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review“. In: *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), S. 3748–3762.
- [151] Van der Stelt, M. J. C. „Chemistry and Reaction Kinetics of Biowaste Torrefaction“. Diss. Technical University Eindhoven, 2010.

- [152] Van Ree, R., Korbee, R. und de Lange, T. *Biomass Cofiring Potential and Experiences in The Netherlands*. Techn. Ber. Netherlands Energy Research Foundation ECN-RX--00-035, 2000.
- [153] Verein Deutscher Ingenieure, Hrsg. *VDI-Wärmeatlas*. 10. Auflage. Springer Verlag, 2006.
- [154] Verhoeff, F., Arnuelos, A. A., Boersma, A. R., Pels, J. R., Lensselink, J., Kiel, J. H. A. und Schukken, H. *TorTech – Torrefaction technology for the production of solid bioenergy carriers from biomass and waste*. Techn. Ber. ECN-E--11-039, 2011.
- [155] VGB-PowerTech, Hrsg. *Prallmahlindex PMI*. Richtlinie VGB-R 211, Erste Ausgabe, ISBN: 978-3-86875-328-8, 2009.
- [156] Von Deschwanden, I. „Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Gasatmosphäre auf die Torrefizierung von Buchenspänen“. Studienarbeit. Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen University, 2012.
- [157] Wagenführ, R. *Holzatlas*. 6. neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, 2007.
- [158] Wang, G., Luo, Y., Deng, J., Kuang, J. und Zhang, Y. „Pretreatment of biomass by torrefaction“. In: *Chinese Science Bulletin* 56(14) (2011), S. 1442–1448.
- [159] Weichert, L. „Untersuchungen über das Sorptions- und Quellungsverhalten von Fichte, Buche und Buchenpressvollholz bei Temperaturen zwischen 20°C und 100°C“. Diss. Technische Universität München, 1963.
- [160] Williams, P. T. und Besler, S. „The indfluence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis biomass“. In: *Renewable Energy* 7(3) (1996), S. 233–250.
- [161] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. und Zheng, C. „Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis“. In: *Fuel* 86 (2007), S. 1781–1788.
- [162] Zanzi, R., Ferro, D. T., Torres, A., Soler, P. B. und Björnbom, E. „Biomass Torrefaction“. In: *Proceedings of the 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. Hrsg. von van Swaaij, Fjällström, Helm und Grassi. Rome, Italy, Mai 2004, S. 859–862.

- [163] Zobel, N. und Anca-Couce, A. „Slow pyrolysis of wood particles: Characterization of volatiles by Laser-Induced Fluorescence“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), S. 2355–2362.
- [164] Zobel, N., Dieguez-Alonso, A. und Behrendt, F. „Zur Reaktionsenthalpie der Holzpyrolyse – Experimentelle Untersuchungen an einem Holzpartikel mittels Laser-Induzierter Fluoreszenz“. In: *26. Deutscher Flammentag, VDI-Berichte 2161*. VDI Verlag GmbH, 2013, S. 547–556.

Anhang

A.1 Modellierung bei der eindimensionalen Torrefizierungssimulation

In diesem Anhang wird das für die örtlich eindimensionalen (1D) Simulationen verwendete MATLAB®-Programm erläutert. Dazu wird zunächst dessen Struktur vorgestellt, bevor die verwendeten Gleichungen und Annahmen detailliert beschrieben werden.

Da das Modell nur die Stoffe *Feststoff* (mit unterschiedlichen Eigenschaften je nach Torrefizierungsgrad) und *Flüchtige* beinhaltet, kann kein Trocknungsvorgang berechnet werden. Zudem wird angenommen, dass an der Oberfläche des berechneten Körpers stets Flüchtige mit einem Druck von 1 bar vorliegen. Dieselbe Annahme wird auch für die anfängliche Füllung der Holzporen getroffen. Weiterhin wird unterstellt, dass Flüchtige und Feststoff innerhalb einer Zelle¹ stets dieselbe Temperatur haben.

A.1.1 Programmstruktur

Die wesentliche Struktur des Berechnungsprogramms ist in Form eines Nassi-Shneiderman-Diagramms in Abb. A.1 dargestellt. Sie gilt sowohl für Versuche mit radialer als auch mit axialer Probenerwärmung, da deren Unterschied lediglich in der Geometrie der Zellen besteht, welche im radialen Fall eine veränderliche und im axialen Fall eine konstante Größe aufweisen.

Nach der Initialisierung aller konstanten Parameter werden die Messdaten des jeweils zugrunde liegenden Versuchs eingelesen, welche zumindest für die – ggf. korrigierte (vgl. Gl. 4.17) – Reaktortemperatur benötigt werden. Zudem werden sinnvolle Werte für den ersten Zeitschritt gesetzt.

¹In diesem Kapitel bezeichnet *Zelle* ein diskretisiertes Volumenelement und ist nicht mit den in Kap. 2 erwähnten Zellen in der Holzstruktur zu verwechseln.

1D-Torrefizierungssimulation — schematischer Aufbau

Initialisierung: Vorgabe von Zylindergröße und anderen Konstanten																												
Einlesen der Messdaten und ggf. Berechnung der Reaktortemperaturkorrektur																												
zähle Zeitschritt n von 1 bis (Versuchsdauer−1)																												
setze Iterationszähler und alle Residuen auf 1																												
solange max(Residuen) > 1 E-10																												
<table><tr><td>J</td><td>Ist Iterationszähler > 1 ?</td><td>N</td></tr><tr><td colspan="2">berechne $\alpha_{\text{rad}}(T^{n+1})$ und $\dot{\phi}'''^{n+1}$ berechne T^{n+1} aus T_{alt}^{n+1}, λ^{n+1}, $c_{p_s}^{n+1}$, ρ^{n+1}, $\alpha_{\text{ges}}^{n+1}$, $\dot{\phi}'''^{n+1}$, $\dot{m}_{\text{Fl}}^{n+1}$, $c_{p_{\text{Fl}}}^{n+1}$ und anderen</td><td>berechne α_{rad} aus T^n berechne T^{n+1} aus T^n, λ^n, $c_{p_s}^n$, ρ^n, α_{ges}^n, $\dot{\phi}'''^n$, $\dot{m}_{\text{Fl}}^n$, $c_{p_{\text{Fl}}}^n$ und anderen</td></tr><tr><td colspan="3">berechne $\Delta m_s (= -\Delta m_{\text{Fl}})$, Stoffdaten($T^{n+1}$) und $\dot{\phi}'''_{\text{virtuell}}$</td></tr><tr><td>J</td><td>Ist Iterationszähler > 1 ?</td><td>N</td></tr><tr><td colspan="2">berechne p^{n+1} aus p_{alt}^{n+1}, p_u, T^{n+1}, Δm_{Fl}, k_p und anderen</td><td>berechne p^{n+1} aus p^n, p_u, T^{n+1}, Δm_{Fl}, k_p und anderen</td></tr><tr><td colspan="3">berechne $\dot{m}_{\text{Fl}}$ anhand des Druckverlaufs p^{n+1}</td></tr><tr><td>J</td><td>Ist Iterationszähler > 1 ?</td><td>N</td></tr><tr><td colspan="2">berechne Residuen für T und p aus T^{n+1}, p^{n+1} und den entsprechenden temporären Variablen</td><td></td></tr><tr><td colspan="3">schreibe T^{n+1} und p^{n+1} in temporäre Variablen zur Residuenberechnung erhöhe Iterationszähler um 1</td></tr></table>		J	Ist Iterationszähler > 1 ?	N	berechne $\alpha_{\text{rad}}(T^{n+1})$ und $\dot{\phi}'''^{n+1}$ berechne T^{n+1} aus T_{alt}^{n+1} , λ^{n+1} , $c_{p_s}^{n+1}$, ρ^{n+1} , $\alpha_{\text{ges}}^{n+1}$, $\dot{\phi}'''^{n+1}$, $\dot{m}_{\text{Fl}}^{n+1}$, $c_{p_{\text{Fl}}}^{n+1}$ und anderen		berechne α_{rad} aus T^n berechne T^{n+1} aus T^n , λ^n , $c_{p_s}^n$, ρ^n , α_{ges}^n , $\dot{\phi}'''^n$, $\dot{m}_{\text{Fl}}^n$, $c_{p_{\text{Fl}}}^n$ und anderen	berechne $\Delta m_s (= -\Delta m_{\text{Fl}})$, Stoffdaten(T^{n+1}) und $\dot{\phi}'''_{\text{virtuell}}$			J	Ist Iterationszähler > 1 ?	N	berechne p^{n+1} aus p_{alt}^{n+1} , p_u , T^{n+1} , Δm_{Fl} , k_p und anderen		berechne p^{n+1} aus p^n , p_u , T^{n+1} , Δm_{Fl} , k_p und anderen	berechne $\dot{m}_{\text{Fl}}$ anhand des Druckverlaufs p^{n+1}			J	Ist Iterationszähler > 1 ?	N	berechne Residuen für T und p aus T^{n+1} , p^{n+1} und den entsprechenden temporären Variablen			schreibe T^{n+1} und p^{n+1} in temporäre Variablen zur Residuenberechnung erhöhe Iterationszähler um 1		
J	Ist Iterationszähler > 1 ?	N																										
berechne $\alpha_{\text{rad}}(T^{n+1})$ und $\dot{\phi}'''^{n+1}$ berechne T^{n+1} aus T_{alt}^{n+1} , λ^{n+1} , $c_{p_s}^{n+1}$, ρ^{n+1} , $\alpha_{\text{ges}}^{n+1}$, $\dot{\phi}'''^{n+1}$, $\dot{m}_{\text{Fl}}^{n+1}$, $c_{p_{\text{Fl}}}^{n+1}$ und anderen		berechne α_{rad} aus T^n berechne T^{n+1} aus T^n , λ^n , $c_{p_s}^n$, ρ^n , α_{ges}^n , $\dot{\phi}'''^n$, $\dot{m}_{\text{Fl}}^n$, $c_{p_{\text{Fl}}}^n$ und anderen																										
berechne $\Delta m_s (= -\Delta m_{\text{Fl}})$, Stoffdaten(T^{n+1}) und $\dot{\phi}'''_{\text{virtuell}}$																												
J	Ist Iterationszähler > 1 ?	N																										
berechne p^{n+1} aus p_{alt}^{n+1} , p_u , T^{n+1} , Δm_{Fl} , k_p und anderen		berechne p^{n+1} aus p^n , p_u , T^{n+1} , Δm_{Fl} , k_p und anderen																										
berechne $\dot{m}_{\text{Fl}}$ anhand des Druckverlaufs p^{n+1}																												
J	Ist Iterationszähler > 1 ?	N																										
berechne Residuen für T und p aus T^{n+1} , p^{n+1} und den entsprechenden temporären Variablen																												
schreibe T^{n+1} und p^{n+1} in temporäre Variablen zur Residuenberechnung erhöhe Iterationszähler um 1																												
berechne alle bisher noch nicht berechneten Ausgabegrößen																												

Abbildung A.1: Struktur des Programms zur 1D-Torrefizierungssimulation

Anschließend wird für jeden Zeitschritt eine Schleife ausgeführt, in der iterativ zunächst aus der Energiebilanz die Temperatur- und anschließend aus der Massenbilanz die Druckverteilung im Probenkörper berechnet wird.

A.1.2 Bilanzgleichungen und Lösungen

In diesem Unterkapitel werden die verwendeten Bilanzgleichungen für die Berechnung des Temperatur- sowie des Druckverlaufs angegeben. Dabei wird das Vorgehen zur Bestimmung des Temperaturfelds aus der Energiebilanz relativ detailliert erläutert, während bei der Massenbilanz lediglich der Ansatz angegeben ist, da die Lösung analog erfolgt.

Energiebilanz

Die Energiebilanz einer Zelle beinhaltet die Änderung der inneren Energie des Feststoffs und der Flüchtigen, den an beiden Enden ein- bzw. austretenden Wärmestrom durch Wärmeleitung, den ein- bzw. austretenden Enthalpiestrom der Flüchtigen sowie den Wärmequellterm. Für den radialen Fall ist diese Energiebilanz einer nicht am Rand befindlichen Zelle in Gl. A.1 dargestellt:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial t} \right|_s + \left. \frac{\partial U}{\partial t} \right|_{Fl} = \dot{Q}_{i,\lambda} - \dot{Q}_{a,\lambda} + \dot{H}_{Fl,i} - \dot{H}_{Fl,a} + \dot{\Phi}''' V \quad (A.1)$$

Die einzelnen Terme dieser Bilanz sind in den folgenden Gleichungen angegeben.

$$\left. \frac{\partial U}{\partial t} \right|_s = V \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s c_{p_s} T) \quad (A.2)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial t} \right|_{Fl} = V \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{Fl} c_{p_{Fl}} T) \quad (A.3)$$

$$\dot{Q}_{i,\lambda} = -\lambda_i A_i \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_i \quad (A.4)$$

$$\dot{Q}_{a,\lambda} = -\lambda_a A_a \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_a \quad (A.5)$$

$$\dot{H}_{\text{Fl},i} = \dot{m}_{\text{Fl},i} c_{p\text{Fl},m(-1)} (T_{m(-1)} - T_{\text{ref}}) \quad (\text{A.6})$$

$$\dot{H}_{\text{Fl},a} = \dot{m}_{\text{Fl},a} c_{p\text{Fl},m(+1)} (T_{m(+1)} - T_{\text{ref}}) \quad (\text{A.7})$$

$$\dot{\Phi}''' V = -\left(\frac{\partial m_1}{\partial t} h_{R1} + \frac{\partial m_2}{\partial t} h_{R2}\right) + \dot{\Phi}'''_{\text{virtuell}} V \quad (\text{A.8})$$

Dabei bezeichnen die Indizes i und a die innere bzw. äußere Zellgrenze, für welche die Flächen bzw. Wärmeleitfähigkeiten berechnet werden. Der Index m bezeichnet die betrachtete Zelle, $m-1$ die benachbarte innere und $m+1$ die benachbarte äußere. Ist kein Index angegeben, so bezieht sich die jeweilige Größe auf die betrachtete Zelle m . Die Indizes $m(-1)$ bzw. $m(+1)$ in den Gln. A.6 und A.7 resultieren daher, dass je nach Druckdifferenz und daraus folgender Strömungsrichtung (d. h. Vorzeichen) von $\dot{m}_{\text{Fl}}$ die Temperatur der betrachteten oder aber die der angrenzenden Zelle verwendet wird.

Die Indizes 1 und 2 in Gl. A.8 bezeichnen die beiden Modellkomponenten, die bei der Modellierung der Massenabnahme des Feststoffs verwendet werden, vgl. Kap. 5.1.1. Der virtuelle Quellterm dient dazu, die Enthalpieänderung in einer Zelle auszugleichen, die bei isothermer Umwandlung von Feststoffmasse in Flüchtigenmasse auftritt. Diese resultiert zum einen aus unterschiedlichen spezifischen thermischen Enthalpien von Feststoff und Flüchtigen. Zum anderen ändert sich die Wärmekapazität und somit auch die thermische Enthalpie des Feststoffs mit dem Torrefizierungsgrad. Beide Effekte werden durch den virtuellen Quellterm korrigiert, da der tatsächliche Quellterm ausschließlich über die explizit vorgegebenen Reaktionsenthalpien h_{R1} und h_{R2} berechnet werden soll.

Für die Bilanz der innersten Zelle fallen die Terme mit dem Index i weg. Bei der äußersten Zelle ist die Modifikation hingegen aufwendiger. In diesem Fall ändert sich der Term aus Gl. A.5 zu:

$$\dot{Q}_{a,\lambda} \Rightarrow \dot{Q}_{\text{Oberfl.}} = \frac{T - T_U}{\frac{\Delta r}{2\lambda A_{a/2}} + \frac{1}{\alpha_{\text{ges}} A_a}} \quad (\text{A.9})$$

Dabei ist $A_{a/2} = 2\pi(R - \Delta r/4)L$ und bezeichnet die Querschnittsfläche auf halbem Weg zwischen Oberfläche und Zellmittelpunkt der äußersten Zelle. Darüber hinaus werden die Größen mit dem Index $m+1$ durch die jeweiligen für die Umgebung (Index U) ersetzt.

Die in den Gln. A.1 bis A.8 auftretenden Differenziale werden wie bereits in Gl. A.9 nach folgendem Schema durch Differenzen ersetzt, wobei die Produktregel zu beachten ist:

$$\frac{\partial X}{\partial t} \Rightarrow \frac{X^{n+1} - X^n}{\Delta t} \quad (\text{A.10})$$

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_i \Rightarrow \frac{X_m - X_{m-1}}{\Delta r} \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_a \Rightarrow \frac{X_{m+1} - X_m}{\Delta r} \quad (\text{A.11})$$

Der durch Einsetzen in Gl. A.1 erhaltene Ausdruck wird anschließend in die folgende Form umgestellt:

$$T_{m-1}^{n+1} \cdot M_1 + T_m^{n+1} \cdot M_2 + T_{m+1}^{n+1} \cdot M_3 = b(T_m^n) \quad (\text{A.12})$$

Die Terme M_1 , M_2 und M_3 werden anschließend auf die Haupt- (M_2) und Nebendiagonalen einer Tridiagonalmatrix M der Größe $R/\Delta r$ und $b(T_m^n)$ in einen Vektor derselben Länge geschrieben. So können alle Gleichungen für den kompletten Probenkörper durch eine Rechenoperation gelöst werden:

$$M \cdot T^{n+1} = b \quad \Rightarrow \quad T^{n+1} = M^{-1} \cdot b \quad (\text{A.13})$$

Sind für die Berechnung erforderliche Größen – wie zum Beispiel Stoffdaten – des Zeitschritts $n+1$ noch nicht bekannt, werden die des Zeitschritts n verwendet. Ab der zweiten Iteration innerhalb eines Zeitschritts können schließlich alle Größen des Zeitschritts $n+1$ verwendet werden.

Massenbilanzen

Die Massenbilanzen von Feststoff (Index s) und Flüchtigen (Index fl) sind zwar über die jeweiligen „Quellterme“ miteinander gekoppelt, werden davon abgesehen jedoch unabhängig voneinander berechnet. Dabei ist die Berechnung der Masse des Feststoffs simpel, da dieser ortsfest ist und lediglich in Flüchtige umgewandelt werden kann. Die in einer Zelle vorhandene Feststoffmasse berechnet sich zu:

$$m_s = \rho_s V \quad (\text{A.14})$$

$$\text{mit } \rho_s = \rho_{\text{Holz}}(1 - \Delta m_{s,\text{ges,korr}}) \quad (\text{A.15})$$

Dabei wird ρ_{Holz} mit 610 kg/m^3 bis 777 kg/m^3 (vgl. Kap. 4.3.1) vorgegeben, je nachdem, welcher Versuch nachgerechnet werden soll. Die korrigierte Massenabnahme $\Delta m_{\text{s,ges,korr}}$ wird gemäß der Beschreibung in Kap. 5.1.1 berechnet.

Die Massenbilanz der Flüchtigen ist in Gl. A.16 dargestellt:

$$\frac{\partial m_{\text{Fl}}}{\partial t} = \dot{m}_{\text{Fl,i}} - \dot{m}_{\text{Fl,a}} - \frac{\partial m_{\text{s}}}{\partial t} \quad (\text{A.16})$$

Die einzelnen Terme dieser Bilanz sind in den folgenden Gleichungen angegeben:

$$\frac{\partial m_{\text{Fl}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\text{Fl}} \Phi V) \quad (\text{A.17})$$

$$\dot{m}_{\text{Fl,i}} = -A_{\text{i}} k_{p_{\text{i}}} \left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_{\text{i}} \quad (\text{A.18})$$

$$\dot{m}_{\text{Fl,a}} = -A_{\text{a}} k_{p_{\text{a}}} \left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_{\text{a}} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial m_{\text{s}}}{\partial t} = \frac{m_{\text{s}}^{n+1} - m_{\text{s}}^n}{\Delta t} \quad (\text{A.20})$$

Dabei bezeichnet Φ die Porosität des Holzes, welche von der aktuellen Feststoffdichte ρ_{s} und der als konstant angenommenen Reindichte (auch Skelettdichte) der Zellwände $\rho_{\text{rein}} = 1500 \text{ kg/m}^3$ [96] abhängt. Die Flüchtigendichte ρ_{Fl} wird anhand der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase wie folgt berechnet:

$$\rho_{\text{Fl}} = \frac{p M_{\text{Fl}}}{RT} \quad (\text{A.21})$$

Die Molmasse der Flüchtigen M_{Fl} wird mit $27,17 \text{ g/mol}$ angenommen. Dieser Wert resultiert aus der in Kap. 6.1.3 angegebenen Flüchtigenzusammensetzung.

Mit k_p wird die Permeabilität des Feststoffs in [s] bezeichnet, welche analog zum Darcy-Gesetz einen Proportionalitätsfaktor für den Flüchtigenmassenstrom darstellt und physikalisch der intrinsischen Permeabilität in $[\text{m}^2]$ dividiert durch die kinematische Viskosität entspricht. Dieser Ansatz wird gewählt, da Letztere für die Flüchtigen unbekannt ist.

Das weitere Vorgehen zur Berechnung des Druckverlaufs erfolgt analog zu der zuvor beschriebenen Ermittlung des Temperaturverlaufs.

A.1.3 Verwendete Konstanten und Stoffdaten

Die in den oben genannten Gleichungen verwendeten Stoffdaten sind in Tab. A.1 zusammengefasst. Die Herkunft des als konstant angenommenen konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten und damit zusammenhängende Unsicherheiten werden in einer Fußnote auf S. 139 erklärt. Für die Wärmekapazität der Flüchtigen wird dieselbe Zusammensetzung wie bei den Prozessrechnungen verwendet², vgl. Kap. 6.1.3. Mangels Literatur-

Tabelle A.1: Konstanten und Berechnungsformeln für die bei der Simulation verwendeten Stoffdaten und weitere erforderliche Größen

Größe	Wert/Formel	Beschreibung	Quelle
α_{Konv}	6 W/(m ² K)	konvektiver Wärmeübergangskoeffizient an der Oberfläche	[-]
$\lambda_{\text{Holz}\perp}$	0,209 W/(m K)	radiale Wärmeleitfähigkeit von Buchenholz	[68]
$\lambda_{\text{Holz}\parallel}$	0,349 W/(m K)	axiale Wärmeleitfähigkeit von Buchenholz	[68]
$\lambda_{\text{Holzkohle}\perp}$	0,071 06 W/(m K)	radiale Wärmeleitfähigkeit von Holzkohle (Ahorn)	[68]
$\lambda_{\text{Holzkohle}\parallel}$	0,1045 W/(m K)	axiale Wärmeleitfähigkeit von Holzkohle (Ahorn)	[68]
$c_{p\text{Holz}}$	103,1 + 3,867 T [J/(kg K)]	Wärmekapazität von trockenem Holz (T ist in Kelvin einzusetzen)	[133]
$c_{p\text{Holzkohle}}$	420 + 2,09 T - 6,85 E-4 T^2 [J/(kg K)]	Wärmekapazität von Holzkohle (T ist in Kelvin einzusetzen)	[68]
$c_{p\text{Fl}}$	$\sum_{n=1}^5 c_{p_n} \xi_n$ [J/(kg K)]	Wärmekapazität der Flüchtigen, c_{p_n} als ideales Gas ($p=0$) berechnet, außer für $c_{p\text{Essigsäure}}$ (vgl. S. 209 f.)	[-]
$k_{p\text{Holz}}$	1 E-10 s	Permeabilität der Flüchtigen in Holz	[-]
$k_{p\text{Holzkohle}}$	1 E-10 s	Permeabilität der Fl. in Holzkohle	[-]

²Anhand von Bilanzen der Elemente sowie der Heizwerte der Feststoffe wurde versucht, basierend auf publizierten gemessenen Flüchtigenbestandteilen ([151, 154]) deren Konzentrationen zu berechnen. Dieser Versuch scheiterte jedoch, da mehr unterschiedliche Stoffe als (Haupt-)Elemente in den Flüchtigen enthalten sind und der Heizwert nur eine zusätzliche Gleichung liefert. Denkbar ist jedoch, die aufwendige experimentelle Analyse der Flüchtigenzusammensetzung auf einen Teil der Flüchtigen (z. B. Permanentgase) zu beschränken und die Anteile der übrigen Hauptbestandteile anhand der Elementen- und Heizwertbilanz der Feststoffe zu ermitteln.

daten für die Permeabilität in Holz wurden Werte angenommen, die zu realistischen Spitzendrücken im Bereich einiger bar im Holz führen. Zwar ist für Holzkohle aufgrund der höheren Porosität ein höherer Wert als für Holz zu erwarten, aber da torrefizierte Holzzyylinder – anders als lediglich getrocknete – keine offene Porenstruktur³ in axialer Richtung aufweisen, wurde für Holzkohle derselbe Wert angenommen. Die Stoffdaten für torrefiziertes Holz werden als gewichtetes Mittel der Werte von Holz und Holzkohle gemäß Gl. 6.5 berechnet.

A.1.4 Überprüfung der Implementierung

Die Implementierung der Temperaturberechnung wurde für den Fall ohne Reaktionen und Quellterm sowie konstante Stoffdaten anhand analytischer Lösungen des Temperaturfelds in einem von außen beheizten Zylinder validiert. Die Energiebilanzierung bei Zersetzungsreaktionen wurde anhand unterschiedlicher Testrechnungen – beispielsweise mit $k_p = 0$ und $\vartheta_{\text{Reaktor}} = 250\text{ °C}$ (konstant) – überprüft, um die korrekte Implementierung des virtuellen Quellterms sicherzustellen.

A.2 Modellierung der Prozessrechnung

Die Modellierung erfolgt mithilfe der kommerziellen Software MATLAB®. Der strukturelle Aufbau des Berechnungsprogramms ist in Form eines Nassi-Shneiderman-Diagramms in Abb. A.2 dargestellt.

Die Berechnung ist aufwendiger, als die recht simple Struktur vermuten lässt, da einige Größen – wie z. B. temperaturabhängige Wärmekapazitäten und Enthalpien – veränderlich sind und daher regelmäßig über entsprechende Funktionen neu berechnet werden müssen.

Vor allem ist jedoch die Bilanzierung der Enthalpieströme nicht trivial, da übliche Normen zur Bestimmung von Heizwerten bzw. deren Umrechnung auf unterschiedliche Wassergehalte keine Sorptionswärme berücksichtigen [49, 50]. Im Programm wird der Heizwert des trockenen Holzes vorgegeben (18 613 kJ/kg), welcher nach DIN 51900 [49] aus dem

³Durch die 70 mm langen Probenzyylinder kann vor der Torrefizierung in axialer Richtung mit dem Mund hindurch gepustet werden (mit geringem Volumenstrom). Dies ist nach der Torrefizierung nicht mehr möglich, wobei nicht bekannt ist, ob diese Veränderung lediglich bei Raumtemperatur durch Verkleben mit kondensierten Flüchtigen (Teeren) oder auch bei Torrefizierungstemperatur vorliegt.

Prozessberechnungsprogramm — schematischer Aufbau

Initialisierung: Vorgabe von Prozessparametern und anderen Konstanten	
berechne von λ und $\dot{m}_{Br}$ unabhängige Größen, z. B.: $\dot{Q}_{Reaktor}, \dot{Q}_{Tro}, \dot{Q}_{VW}, H_{u,roh}, \dot{H}_{roh}, \dot{H}_{Fl}, H_{u,torr}, \dot{H}_{torr}$	
solange gilt: $\Delta T_R < \Delta T_{R,min} \vee \Delta T_{Tro} < \Delta T_{Tro,min} \vee \Delta T_{VW} < \Delta T_{VW,min} \vee \vartheta_K < \vartheta_{K,min}$	
J	Ist Schleifendurchlaufzähler > 1 ?
erhöhe $\dot{m}_{Br}$	
berechne $o_{min}, \dot{m}_L, \dot{m}_{AG}, \xi_{i,AG}, \vartheta_{ad}$ und falls LuVo vorhanden $(\vartheta_L, \vartheta_{torr})_{n.LuVo}$	
solange gilt: $\vartheta_{ad} > \vartheta_{BK,max}$	
erhöhe λ	
berechne $\dot{m}_L, \dot{m}_{AG}, \xi_{i,AG}, \vartheta_{ad}$ und falls LuVo vorhanden $(\vartheta_L, \vartheta_{torr})_{n.LuVo}$	
solange gilt: $\vartheta_{ad} < (\vartheta_{BK,max} - \vartheta_{BK,max,Toleranz}) \wedge \lambda > \lambda_{min}$	
reduziere λ	
berechne $\dot{m}_L, \dot{m}_{AG}, \xi_{i,AG}, \vartheta_{ad}$ und falls LuVo vorhanden $(\vartheta_L, \vartheta_{torr})_{n.LuVo}$	
berechne $\vartheta_{AG,nach R}, \vartheta_{AG,nach Tro}, \vartheta_{AG,nach VW}$	
erhöhe Schleifendurchlaufzähler um 1	
berechne $\dot{Q}_{LuVo/Kühler}, \dot{H}_{Kamin}$ und weitere Ausgabegrößen	

Abbildung A.2: Struktur des Programms zur Prozessberechnung

trocken gemessenen Brennwert berechnet wurde. Der Heizwert für einen beliebigen Wassergehalt w berechnet sich dann wie folgt:

$$H_u(w) = H_{u,\text{tr}}(1 - \frac{w}{100}) - (H_V(w) + H_{\text{H}_2\text{O},\text{fl}} - H_{\text{H}_2\text{O},\text{g}})\frac{w}{100} - A_c(w) \quad (\text{A.22})$$

Hierbei beschreibt der erste Term – wie auch entsprechende Normen – die Verwässerung des Brennstoffs durch das enthaltene Wasser. Der zweite Term berücksichtigt die benötigte Verdampfungsenthalpie H_V , welche unter Berücksichtigung der Sorptionsenergie bei 100 °C berechnet wird (vgl. Abb. A.3). Da der Heizwert auf 25 °C bezogen ist, wird die Enthalpie⁴ von flüssigem Wasser bei 100 °C addiert und die von Wasserdampf subtrahiert. Die Enthalpien werden gemäß dem NIST-Chemistry-WebBook [88] berechnet, welches ideale Eigenschaften annimmt. $A_c(w)$ beschreibt die von 25–100 °C aufintegrierte erhöhte Wärmekapazität feuchten Holzes gegenüber trockenem Holz plus Wasser gemäß Simpson und TenWolde [133] (letzter Term in Gl. 6.2).

Die verwendete Verdampfungsenthalpie inklusive Desorptionswärme ist in Abhängigkeit der Holzfeuchte in Abb. A.3 dargestellt. Hierfür wurde zunächst von den Zahlenwerten von Denig et al. [41] ausgegangen. Da die Originaldaten von Weichert [159] jedoch für 62,5 °C ermittelt wurden, werden die Werte um die Differenz der Verdampfungsenthalpien bei 100 bzw. 62,5 °C korrigiert. Die Sorptionsenthalpie ist zwar grundsätzlich auch temperaturabhängig, die Abhängigkeit ist im betrachteten Temperaturbereich jedoch gering [159].

Die thermische Enthalpie aller Gasströme wird als Summe der enthaltenen Komponenten berechnet. Die Enthalpie jeder Komponente wird dabei mittels der im NIST-Chemistry-WebBook [88] gelisteten Shomate-Gleichung berechnet, sofern diese verfügbar ist. Andernfalls wird die Wärmekapazität über den entsprechenden Temperaturbereich aufintegriert. Dabei wird grundsätzlich Idealgasverhalten ($p = 0$ bar) angenommen, jedoch eine Ausnahme anders berechnet: Aufgrund der starken Assoziation von Carbonsäuren – also auch von Essigsäure – selbst in der Gasphase wird deren Enthalpie gemäß des im VDI-Wärmeatlas [153, Kap. Da 6.3] beschriebenen Verfahrens für assoziierende Stoffe ermittelt. Dies führt zu

⁴Gemeint ist die hier auch als *thermische Enthalpie* bezeichnete Differenz der Standardenthalpien zwischen betrachteter und Referenztemperatur: $H_T^\circ - H_{298,15\text{ K}}^\circ$

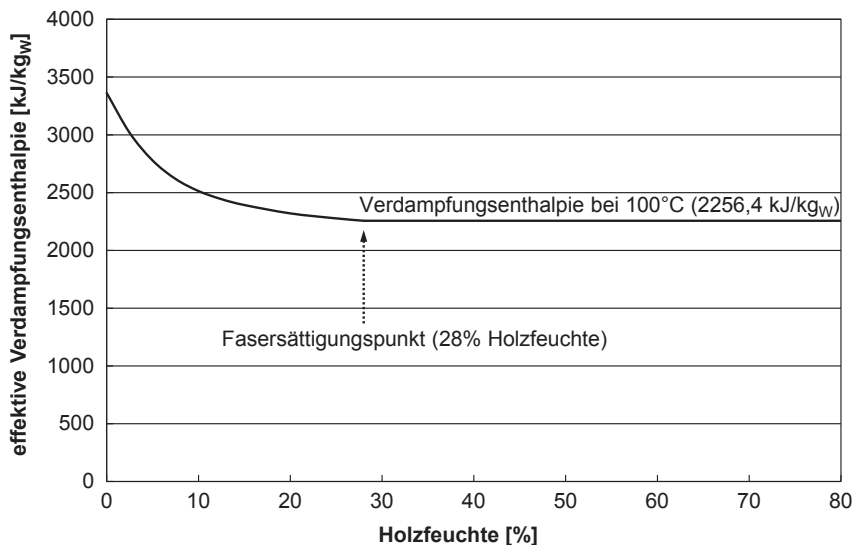


Abbildung A.3: Verwendete effektive Verdampfungsenthalpie in Trockner und Reaktor für die Prozessberechnung

einer rund doppelt so hohen thermischen Enthalpie bei 280 °C wie bei der Berechnung als ideales Gas.

Wie in Kap. 6.1.4 erläutert, werden Elementarzusammensetzung und Heizwert des torrefizierten Buchenholzes als Funktion der Abnahme der festen Trockenmasse durch Polynome angenähert, welche aus den Messdaten in Tab. 4.4 abgeleitet wurden. Die verwendeten Polynome und die jeweiligen Formeln sind in Abb. A.4 dargestellt. Der ohnehin als Rest zu 100 % berechnete Sauerstoffgehalt wird auch im torrefizierten Produkt als Rest berechnet, daher ist für diesen kein Polynom angegeben. Der Schwefelgehalt bewegt sich sehr nah an der Nachweisgrenze, daher wird mit einem konstanten Wert gerechnet.

Die Wärmekapazität für das torrefizierte Produkt wird – wenn nicht anders angegeben – als gewichtetes Mittel aus derjenigen von Holz und

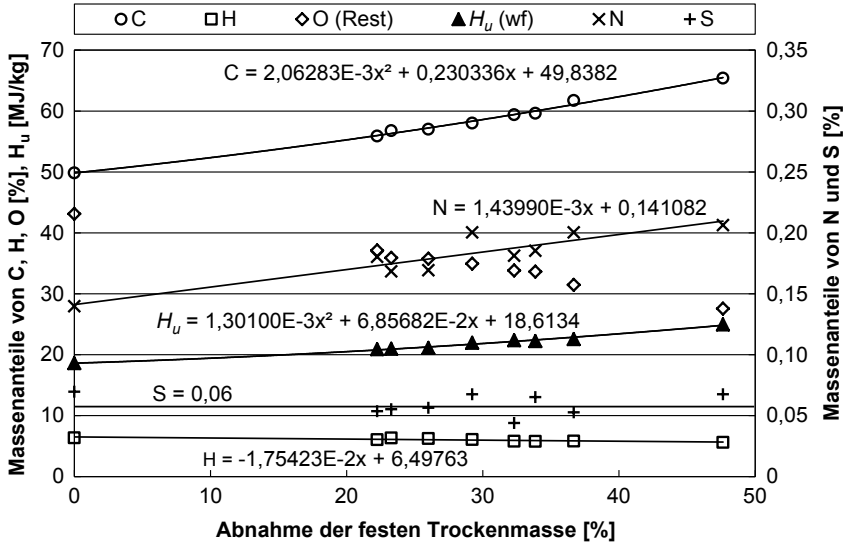


Abbildung A.4: Elementarzusammensetzung und Heizwerte von torrefiziertem Buchenholz, jeweils auf wasserfreier (wf) Bezugsbasis

der von Holzkohle berechnet (Gl. 6.5). Die verwendeten Gleichungen für Holz und Holzkohle lauten:

$$\begin{aligned} c_{p_{\text{tr. Holz}}} [\text{J}/(\text{kgK})] &= 103,1 + 3,867 T \\ c_{p_{\text{Holzkohle}}} [\text{J}/(\text{kgK})] &= 700 + 0,6 T \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Die Gleichung für trockenes Holz stammt von Simpson und TenWolde [133], die für Holzkohle wurde aus der Dissertation von Fredlund [60] abgeleitet. Die Temperatur ist jeweils in Kelvin einzusetzen.