

Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen

von

Michael Stemmler

„Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen“

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

vorgelegt von

MICHAEL STEMMLER

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. LORENZ SINGHEISER

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. MALTE FÖRSTER

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 2010

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

„Wer immer tut, was er schon kann, bleibt immer das, was er schon ist.“

Henry Ford, 1863 - 1947.

Kurzfassung

Der Anteil an erneuerbaren Energien am gesamten Energieverbrauch soll in Deutschland bis zum Jahr 2020 auf 20 % und mehr gesteigert werden. Da im Gegensatz zu den Technologien vieler erneuerbarer Energien im Gas und Dampfprozesse (GuD) mit integrierter Biomassevergasung (IGCC) bereits Wirkungsgrade von > 50 % erreichbar sind, wird die Bedeutung der thermochemischen Nutzung biogener Festbrennstoffe zur Energiegewinnung zunehmen.

Als Brennstoffe für die Biomassevergasung bieten sich dabei vor allem Holzabfälle, schnell wachsende Energiepflanzen und Erntereste (keine Nahrungsmittel) an. Die Verunreinigung der Produktgase (Synthesegase) mit korrosiven Verunreinigungen wie Alkali-, Schwefel- und Chlorspezies stellt vor allem bei den grasartigen Biomassen eine besondere Herausforderung dar.

Um eine energieeffiziente Reinigung der Synthesegase auf dem Temperaturniveau des Biomassevergasers zu ermöglichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit sorptive Heißgasreinigungskonzepte für die allotherme, wassergestützte Vergasung bei $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 1 bar (Güssing-Prozess) sowie für die autotherme, wasser- und sauerstoffgestützte Vergasung bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 18 bar (Värnamo-Prozess) entwickelt. Sowohl für die Alkalisorption als auch für die Schwefelsorption gilt, dass zwar eine große Anzahl an Sorbentien sowie deren Einbindungsmechanismen bereits bekannt sind, die entscheidende Erkenntnis über die bei Vergaserbedingungen im Synthesegas verbleibende Verunreinigungskonzentration aber noch fehlt.

Zur Bestimmung der Sorptionsgrenzen wurde zunächst mit SimuSage ein thermochemisches Modell zur Berechnung der erzeugten Synthesegase aus verschiedenen Biomassen sowie der sorptiven Heißgasreinigung erstellt. Die Einbeziehung der Synthesegaserzeugung in die Simulation war notwendig, da die bisherige Kenntnis der bei der Biomassevergasung erzeugten Synthesegaszusammensetzung beschränkt war. Bei der Simulation der Synthesegaserzeugung wurde die Abhängigkeit der Synthesegaszusammensetzung vom H_2/C -Verhältnis sowie vom *ROC* (*Relative Oxygen Content*) festgestellt.

Anschließend wurden die Sorptionsgrenzen experimentell ermittelt. Zur Detektierung der hochtemperaturkondensierenden Alkalispezies im Synthesegas wurde ein Molekularstrahlmassenspektrometer (MBMS) verwendet. Da die Sorptionsgrenzen der bisher bekannten Sorbentien die geforderte maximale H_2S -Konzentration von 1 ppmv nicht unterbieten, wurde ferner eine Sorbentoptimierung auf der Basis von Mischphasen durchgeführt.

Abschließend wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen mit denen der Simulation verglichen und Heißgasreinigungskonzepte für den Güssing- sowie den Värnamo-Prozess entwickelt.

Abstract

The German government decided to increase the percentage of renewable energy up to 20 % of all energy consumed in 2020. The development of biomass gasification technology is advanced compared to most of the other technologies for producing renewable energy. So the overall efficiency of biomass gasification processes (IGCC) already increased to values above 50 %. Therefore, the production of renewable energy attaches great importance to the thermochemical biomass conversion.

The feedstock for biomass gasification covers biomasses such as wood, straw and further energy plants. The detrimental trace elements released during gasification of these biomasses, e.g. KCl , H_2S and HCl , cause corrosion and harm downstream devices. Therefore, gas cleaning poses an especial challenge.

In order to improve the overall efficiency this thesis aims at the development of gas cleaning concepts for the allothermic, water blown gasification at 800 °C and 1 bar (Güssing-Process) as well as for the autothermic, water and oxygen blown gasification at 950 °C and 18 bar (Värnamo-Process). Although several mechanisms for KCl - and H_2S -sorption are already well known, the achievable reduction of the contamination concentration is still unknown.

Therefore, calculations on the produced syngas and the chemical hot gas cleaning were done with a thermodynamic process model using SimuSage. The syngas production was included in the calculations because the knowledge of the biomass syngas composition is very limited. The results of these calculations prove the dependence of syngas composition on H_2/C -ratio and ROC (*Relative Oxygen Content*).

Following the achievable sorption limits were detected via experiments. The KCl containing syngases were analysed by molecular beam mass spectrometry (MBMS). Furthermore, an optimised H_2S -sorbent was developed because the examined sorbents exceeded the sorption limit of 1 ppmv.

The calculated sorption limits were compared to the limits achievable in experiments. Finally, the hot gas cleaning concepts for both processes were developed on the basis of these results.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Problemstellung der Arbeit	3
1.2. Zielsetzung der Arbeit	4
2. Grundlagen der Biomassevergasung und der chemischen Heißgasreinigung	5
2.1. Biomasse und dessen Potenzial als Energieträger der Zukunft	5
2.2. Biomassevergasung und Vergaserbauarten	11
2.2.1. Biomassevergasung im Güssing-Prozess	16
2.2.2. Biomassevergasung im Värnamo-Prozess	20
2.3. Kennzahlanalyse der Biomassevergasung	22
2.3.1. Definition des ‘Relative Oxygen Content’ ($ROC_{H_2/C}$)	22
2.3.2. Darstellung von Synthesegasen im H_2/C - ROC -Diagramm	28
2.4. Bedeutung von Spurstoffen bei der Biomassevergasung	33
2.5. Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung	37
2.5.1. Sorptive Heißgasreinigung im Güssing- und im Värnamo-Prozess bei 750-950 °C	39
3. Untersuchungsmethodik und experimentelle Aufbauten	49
3.1. Untersuchungsmethodik	49
3.1.1. Gasanalytik mittels Massenspektrometrie	49
3.1.2. Gasanalytik mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie	51
3.2. Experimentelle Aufbauten	56
3.2.1. Experimentelle Aufbauten zur KCl -Sorption	56
3.2.2. KCl -Sorbentien und deren Vorbereitung	57
3.2.3. Quantifizierung und Kalibrierung von KCl -Konzentrationen mit- tels MBMS	59
3.2.4. Experimentelle Aufbauten zur H_2S -Sorption	63
3.2.5. H_2S -Sorbentien und deren Vorbereitung	64
3.2.6. Quantifizierung und Kalibrierung von H_2S -Konzentrationen mit- tels Massenspektrometrie	65
4. Thermodynamische Modellierungen	69
4.1. Thermodynamische Berechnungen mit SimuSage/FactSage	69
4.2. Aufbau der Prozessmodelle	71
4.2.1. Randbedingungen des Güssing-Prozesses	71
4.2.2. Randbedingungen des Värnamo-Prozesses	72
4.2.3. Grundlagen des Güssing-Vergasers	74

4.2.4.	Grundlagen des Värnamo-Vergasers	76
4.3.	Simulationsergebnisse der Biomassevergasung	78
4.3.1.	Synthesegaszusammensetzungen im Güssing-Vergaser	78
4.3.2.	Synthesegaszusammensetzungen im Värnamo-Vergaser	80
4.4.	Simulationsergebnisse der Heißgasreinigung	84
4.4.1.	Sorptive Heißgasreinigung im Güssing-Prozess	84
4.4.2.	Sorptive Heißgasreinigung im Värnamo-Prozess	88
4.5.	Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen	91
4.5.1.	Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen im Güssing-Vergaser	91
4.5.2.	Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen im Värnamo-Vergaser	95
4.6.	Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung .	101
4.6.1.	Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung im Güssing-Vergaser .	101
4.6.2.	Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung im Värnamo-Prozess	112
4.6.3.	Optimierung der sorptiven H_2S -Heißgasreinigung in Synthesega- sen bei 750-950 °C	117
5.	KCl-Sorption bei 800-900°C unter reduzierenden Bedingungen	121
5.1.	Experimentelle Untersuchungen der KCl -Sorption	121
5.2.	Diskussion der KCl -Sorption	126
6.	H_2S-Sorption bei 600-900°C unter reduzierenden Bedingungen	129
6.1.	H_2S -Sorption an Ca - und Cu -basierten Sorbentien	129
6.1.1.	Erweiterung der H_2S -Einbindungsuntersuchungen zur Simulati- onsvalidierung	129
6.1.2.	Experimentelle Untersuchung der H_2S -Sorption	132
6.1.3.	Diskussion der H_2S -Sorption	135
6.2.	Ansätze der Sorbentoptimierung	138
6.2.1.	Optimierte H_2S -Sorbentien und deren Vorbereitung	141
6.2.2.	Messung an optimierten H_2S -Sorbentien	141
6.2.3.	Diskussion der optimierten H_2S -Sorbentien	144
7.	Heißgasreinigungskonzept für den Güssing- und den Värnamo-Prozess	149
7.1.	Ein HGR-Konzept für den modifizierten Güssing-Prozess	149
7.2.	Ein HGR-Konzept für den Värnamo-Prozess	151
8.	Zusammenfassung	153
	Literaturverzeichnis	157
A.	Anhang	173
A.1.	Zusammensetzung der Steinkohle ST-N-1	173
A.2.	Spurstofffreisetzung bei Biomassevergasung unter Güssing-Bedingungen	173
A.3.	Zusammensetzung diskutierter Biomasseaschen im Güssing-Vergaser . .	181

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen	186
A.5. Einstellungen am MBMS	196

Abbildungsverzeichnis

1.1. Treibhausgasreduktion durch erneuerbare Energien	2
2.1. Unterteilung von biogenen Festbrennstoffen	6
2.2. Prognose des Anteils erneuerbarer Energien am gesamten Energieverbrauch bis 2020	7
2.3. Vergleich der Prognosen mit der tatsächlichen Energiebereitstellung aus erneuerbaren Energien in Deutschland	8
2.4. Schwankungen in der Energieversorgung durch Windenergie	8
2.5. Entwicklung der Energiegewinnung aus Biomasse in Deutschland	9
2.6. Wärmebereitstellung aus erneuerbaren Energien 2008 in Deutschland	9
2.7. Stoffstromführungen beim Gegenstrom- und Gleichstromvergaser	13
2.8. Stoffstromführungen beim stationären und zirkulierenden Wirbelschichtvergaser	15
2.9. Fließbild des derzeitigen Güssing-Prozesses	17
2.10. Fließbild des ursprünglichen Värnamo-Prozesses	20
2.11. Verläufe von λ und ROC in Synthesegasen aus unterschiedlichen Brennstoffen	24
2.12. Temperaturabhängiger Verlauf des 'Syngas Equilibria Ratio' (SER)	27
2.13. SER - bzw. temperaturabhängiger Verlauf des H_2 -Gehalts bei $H_2/C = 1,5$ und $ROC = 0,4$	29
2.14. x_{CO} - und x_{H_2} -Verläufe im Synthesegas einer vollständigen Vergasung in Abhängigkeit vom H_2/C -Verhältnis und vom ROC bei atmosphärischem Druck und 850 °C Vergasertemperatur	30
2.15. Bereiche erreichbarer Synthesegaszusammensetzungen (BeS) bei Verwendung von Biomasse (WoPeGü) und Steinkohle (ST-N-1)	31
2.16. Bereichsbegrenzung im H_2/C - ROC -Diagramm mittels $SteVe$	32
2.17. Korrosionsrate in Abhängigkeit vom Chlorgehalt des Brennstoffs	35
2.18. Rate der Chlor bedingten Korrosion in Abhängigkeit der Temperatur	35
2.19. Struktur eines SiO_2 -Kristalls und eines silikatischen Glases/Schmelze mit Netzwerkwandlern (Alkalien) und dem Netzwerkbildner Aluminium	36
2.20. Fließbild des Güssing-Prozesses im Rahmen des UNIQUE-Projekts	40
2.21. Fließbild des umgebauten Värnamo-Prozesses	41
2.22. Erläuterung des Alkalieinbaus in das silikatische Gitter	42
2.23. H_2S -Sorbentien mit Einsatztemperaturbereich	43
2.24. Randbedingungen bisheriger Untersuchungen im H_2/C - ROC -Diagramm	45

3.1. Ablenkung positiv geladener Ionen durch die elektrischen Wechselfelder eines Quadrupol-Massenfilters	50
3.2. Schematischer Aufbau des MBMS am IEF-2	51
3.3. Schockstruktur bei der Freistrahlexpansion im Kontinuum	52
3.4. Extraktion eines Molekularstrahls aus der „Zone der Stille“ unter Verwendung eines Skimmer	54
3.5. Versuchsaufbau <i>KCl</i> -Sorptionsuntersuchungen	56
3.6. DTA-Verläufe des A-Zeolithen Na	58
3.7. Versuchsaufbau <i>KCl</i> -Kalibrierung	60
3.8. Massenspektrum bei 7 ppmv <i>KCl</i> in <i>He/H₂/H₂O</i>	61
3.9. Verlauf der Korrelation zwischen Temperatur und <i>KCl</i> -Konzentration im Synthesegas	62
3.10. Verlauf der Korrelation zwischen Signalintensität auf Masse 74 und <i>KCl</i> -Konzentration im Synthesegas	62
3.11. Versuchsaufbau zur Untersuchung der <i>H₂S</i> -Sorption in Heißgasen	63
3.12. Signalstärken auf den Massen der <i>H₂S</i> -Isotope	66
3.13. Verlauf der Korrelation zwischen der Signalintensität vom Masse zu Ladungsverhältnis 34 und der <i>H₂S</i> -Konzentration im Synthesegas	67
4.1. Struktureller Aufbau des Güssing-Modells	74
4.2. <i>KCl</i> -Partialdrücke über den Phasengebieten des <i>K₂O – SiO₂ – Al₂O₃</i> -Systems in reduzierender Atmosphäre	75
4.3. <i>NaCl</i> -Partialdrücke über den Phasengebieten des <i>Na₂ – SiO₂ – Al₂O₃</i> -Systems in reduzierender Atmosphäre	76
4.4. Modularer Aufbau des Värnamo-Modells	77
4.5. Synthesegaszusammensetzungen des Güssing-Vergasers	78
4.6. Konzentration der Alkali-, Chlor- und Schwefelspezies im freigesetzten Synthesegas	79
4.7. Synthesegaszusammensetzungen des Värnamo-Vergasers bei 950 °C und 18 bar	81
4.8. Konzentrationen der Alkali-, Schwefel- und Chlorspezies in den freigesetzten Synthesegasen nach der Vergasung im Värnamo-Vergaser bei 950 °C und 18 bar	82
4.9. Synthesegaszusammensetzungen vor dem Heißgasfilter (900 °C, 10 bar)	82
4.10. Spurstoffkonzentrationen in den Synthesegasen bei 900 °C und 10 bar .	83
4.11. Erreichbare <i>NaCl</i> -, <i>KCl</i> - und <i>HCl</i> -Konzentrationen nach der sorptiven Heißgasreinigung	85
4.12. Erreichbare Kondensationstemperaturen in den gereinigten Güssing-Synthesegasen	85
4.13. Erreichbare <i>H₂S</i> - und <i>COS</i> -Konzentrationen nach Sorption an <i>CaO</i> . .	86
4.14. Vergleich erreichbarer <i>H₂S</i> -Konzentrationen bei Verwendung eines <i>CaO</i> -, <i>CuO</i> - und <i>Fe₂O₃</i> -Sorbents	87
4.15. Vergleich erreichbarer <i>COS</i> -Konzentrationen bei Verwendung eines <i>CaO</i> -, <i>CuO</i> - und <i>Fe₂O₃</i> -Sorbents	87

4.16. Erreichbare $NaCl$ -, KCl - und HCl -Konzentrationen nach der sorptiven Heißgasreinigung in den Synthesegasen aus dem Värnamo-Vergaser . . .	88
4.17. Erreichbare Kondensationstemperaturen in den gereinigten Värnamo-Synthesegasen	89
4.18. Erreichbare H_2S -Konzentrationen in den Synthesegasen bei Verwendung eines CaO -, CuO - und Fe_2O_3 -Sorbents	90
4.19. Erreichbare COS -Konzentrationen in den Synthesegasen bei Verwendung eines CaO -, CuO - und Fe_2O_3 -Sorbents	90
4.20. H_2/C - ROC -Diagramm des Güssing-Vergasers bei 850 °C und atmosphärischem Druck	93
4.21. Synthesegaszusammensetzungen nach der Biomassevergasung bei 900 °C und 10 bar unter Güssing-Randbedingungen	95
4.22. H_2/C - ROC -Diagramm der Güssing-Synthesegase bei 900 °C und 10 bar	96
4.23. H_2/C - ROC -Diagramm des Värnamo-Vergasers	98
4.24. Konzentrationen der Alkali-, Schwefel- und Chlorspezies nach der Biomassevergasung im Güssing-Vergaser bei 900 °C und 10 bar	98
4.25. Einfluss des bei der Vergasung freigesetzten HCl auf die erreichbaren Kondensationstemperaturen	102
4.26. Verläufe der erreichbaren $NaCl$ -Konzentrationen im gereinigten Synthesegas des Güssing-Prozesses in Abhängigkeit vom Chlorgehalt des Synthesegases und der Temperatur	103
4.27. Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen im H_2/C - ROC -Diagramm bei der Sorption an CaO	106
4.28. Verlauf der Gleichgewichtskonstanten K_{CaO} bei der Schwefelsorption an CaO	107
4.29. Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur bei der Sorption an CaO	108
4.30. Verläufe der Gleichgewichtskonstanten bei der Schwefelsorption an Cu und FeO	109
4.31. Erreichbare H_2S -Konzentrationen bei Verwendung eines CaO - und eines Cu -Sorbents im Güssing-Prozess	110
4.32. Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur bei der Sorption an Cu	111
4.33. Abschätzung einer kritischen H_2S -Konzentration im Nickel-Stabilitätsdiagramm mittels erreichbarer H_2S -Konzentrationen in Güssing-Synthesegasen	112
4.34. Kritische Chlorkonzentration im gereinigten Synthesegas zum Erreichen der 0.1 ppmv Alkalichloridkonzentration im Värnamo-Synthesegas . . .	114
4.35. Verläufe der im Värnamo-Prozess erreichbaren H_2S -Konzentrationen eines CaO - und eines Cu -Sorbents	116
4.36. Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur und des H_2 -Gehalts bei Verwendung eines Cu -Sorbents	116
4.37. Verläufe der Sorptionsgrenzen im Güssing-Prozess bei Verwendung von stabilisierten BaO - und SrO -Sorbentien	119

4.38. Verläufe der Sorptionsgrenzen im Värnamo-Prozess bei Verwendung von stabilisierten BaO - und SrO -Sorbentien	120
5.1. Verläufe der KCl -Konzentration unter Verwendung eines Bauxitsorbents bei 800 °C, 850 °C und 900 °C	122
5.2. Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung von Bauxit, Kaolin und Klinoptilolith bei 800 °C	123
5.3. Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung von Bauxit, Kaolin und Klinoptilolith bei 850 °C	123
5.4. Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung von Bauxit, Kaolin und Klinoptilolith bei 900 °C	124
5.5. Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung von Klinoptilolith, Klin-Mon, PC und Klin85 bei 900 °C	124
5.6. Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung eines A-Zeolithen Na und eines A-Zeolithen Ca bei 900 °C	125
5.7. XRD-Spektren des unbeladenen und beladenen Kaolins	126
5.8. Konzentrationsverlauf während der KCl -Einbindung an Bauxit bei 900 °C mit anschließender Entnahme der KCl -Quelle	127
6.1. Synthesegaszusammensetzungen aus Wood Pellets Güssing in Abhängigkeit der Wasserzugabe	130
6.2. Verlauf des m/z 34-Signals während der H_2S -Sorption an Hüttenkalk	133
6.3. Erreichbare H_2S -Konzentrationen für verschiedene Sorbentien bei variierenden Bedingungen	134
6.4. Erreichbare H_2S -Konzentrationen für Cu -Olivin bei variierenden Bedingungen	134
6.5. Vergleich der H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen mit den Messwerten der Ca -Sorbentien	136
6.6. Vergleich der H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen mit den Messwerten des Cu -Olivins	137
6.7. CaO - BaO -Phasendiagramm [205]	139
6.8. CaO - SrO -Phasendiagramm [205]	140
6.9. Im Gas verbleibende H_2S -Konzentrationen bei Verwendung von A-Zeolithen mit unterschiedlichen Ionen	142
6.10. Erreichbare H_2S -Reduktion bei stabilisierten BaO - & SrO -Sorbentien	143
6.11. XRD-Spektren des unbeladenen und beladenen $90Ca10Ba$ -Sorbents	145
6.12. XRD-Spektren des unbeladenen und beladenen $90Ca10Sr$ -Sorbents	146
6.13. XRD-Spektren des unbeladenen und beladenen $10Ca90Sr$ -Sorbents	147
6.14. Vergleich der Simulationsergebnisse mit den H_2S -Sorptionsmessungen	148
6.15. XRD-Spektren des beladenen $10Ca90Ba$ -Sorbents nach Luftkontakt	148
7.1. Fließbild des Värnamo-Prozesses mit potenziellen Sorbentzugabestellen	152

Formel und Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

C_B	Stoffmenge des Kohlenstoffs im Brennstoff	[mol]
C_{Ges}	Gesamtstoffmenge des Kohlenstoffs im Vergaser	[mol]
C_{Verl}	Stoffmenge des nicht umgesetzten Kohlenstoffs	[mol]
CO	Stoffmenge des Kohlenmonoxids im Synthesegas	[mol]
CO_2	Stoffmenge des Kohlendioxids im Synthesegas	[mol]
d	Düsendurchmesser	[mm]
G_{krit}	Kritisches Verhältnis aus Gasstau- zu Kammerdruck	[-]
H_2	Stoffmenge des Wasserstoffs im Synthesegas	[mol]
$H_{2,Ges}$	Gesamtstoffmenge des Wasserstoffs im Vergaser	[mol]
$H_{2,Verl}$	Stoffmenge des nicht umgesetzten Wasserstoffs	[mol]
$H_{2,B}$	Stoffmenge des Wasserstoffs im Brennstoff	[mol]
H_2O	Stoffmenge des Wassers im Synthesegas	[mol]
H_2O_Z	Zugegebene Stoffmenge des Wassers	[mol]
H_2/C	Wasserstoff zu Kohlenstoffverhältnis	[-]
H_2/C_{SL}	Wasserstoff zu Kohlenstoffverhältnis der Sauerstofflinie	[-]
$K_{Alumosil}$	Gleichgewichtskonstante der Alkalisorption an einem alumosilikatischen Sorbent	[-]
K_C	Gleichgewichtskonstante Kohlenstoffumsatz	[(mol/l) ^{0,5}]
K_{CaO}	Gleichgewichtskonstante der Schwefelsorption an Calciumoxid	[-]
K_{Carb}	Gleichgewichtskonstante der Calcium-carbonatisierung	[-]
K_{Cu}	Gleichgewichtskonstante der Schwefelsorption an Kupfer	[-]
k_D	Vorfaktor zur Berechnung von z_s^{mm}	[-]
K_H	Gleichgewichtskonstante Wasserstoffumsatz	[(mol/l) ^{0,5}]
N_{Ges}	Gesamtstoffmenge des Synthesegases im Vergaser	[mol]
$O_{2,B}$	Stoffmenge des Sauerstoffs im Brennstoff	[mol]
$O_{2,St}$	Stöchiometrische Sauerstoffstoffmenge	[mol]
$O_{2,Z}$	Zugegebene Stoffmenge des Sauerstoffs	[mol]
$O_{2,Zmax}$	Zuzugebende Stoffmenge des Sauerstoffs zum Erreichen der stöchiometrischen Zusammensetzung	[mol]
p_0	Gasstaudruck	[Pa]

p_a	Gasdruck am Austrittsquerschnitt einer Düse	[Pa]
p_b	Kammerdruck	[Pa]
ROC	Relative Oxygen Content	[-]
SER	Syngas Equilibria Ratio	[-]
$SteVe$	Stemmler Vektor	[-]
VG	Verdünnend wirkende Gasbestandteile	[mol]
x_{CO}	Molarer Kohlenmonoxidgehalt	[-]
x_{H_2}	Molarer Wasserstoffgehalt	[-]
x_{H_2S}	Molarer Schwefelwasserstoffgehalt	[-]
z_s^{mm}	Abstand zwischen Frontöffnung und Mach'scher Scheibe	[mm]

Griechische Formelzeichen

κ	Isentropenexponent	[-]
λ	Luftüberschusszahl	[-]
λ_0	mittlere freie Weglänge der Gasteilchen	[mm]
ω	Frequenz des Wechselfeldes	[1/s]

Abkürzungen

BeS	Bereich der erreichbaren Synthesegaszusammensetzungen
CHRISGAS	EU-Projekt (Clean Hydrogen-Rich Synthesis Gas)
GuD	Gas und Dampf
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
m^3 (i. N.)	Normkubikmeter (0°C, 1,01325bar (abs.))
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
MBMS	Molekularstrahlmassenspektrometer
MW_{BWL}	Energiegehalt Brennstoff Wärmeleistung
PJ	Peta Joule (10^{15} Joule)
ppmv	Parts per million auf das Volumen bezogen
SL	Sauerstofflinie im H_2/C -ROC-Diagramm
UNIQUE	EU-Projekt
WL	Wasserlinie im H_2/C -ROC-Diagramm

Abkürzungen der Biomassen

AlShEN	Almond Shells ENEA	
AlShUn	Almond Shells Uni. Aq.	
PiSeSh	Pine Seed Shells	
HaNuSh	Hazel Nut Shells	
WoPeGü	Wood Pellets Güssing	
WoChGü	Wood Chips Güssing	
WoChTU	Wood Chips TUV	
WiWoCh	Willow Wood Chips	
PeUP	Pellets UPT	
TuOa	Turkey Oak	
Oak	Oak	
Pop	Poplar	
OlPrFr	Olive Pruning Fresh	
OlPrWe	Olive Pruning Weathered	
OlHu	Olive Husk	
CoKe	Core Kenaf	
Swi	Switchgrass	
RiHu	Rice Husk	
WhSt	Wheat Straw	
CoSt	Corn Stover	
WoA	Wood A	
WoB	Wood B	
Mis	Miscanthus	
St19	Straw 1997	

1. Einleitung

Der momentane Lebensstil der westlichen Welt ist äußerst energieintensiv. Bedingt durch den rasanten wirtschaftlichen Aufschwung der sogenannten bevölkerungsreichen „Entwicklungsländer“ wie China, Indien und Brasilien wird der globale Energieverbrauch in den kommenden Jahren deutlich ansteigen. So gehen Prognosen davon aus, dass der Energiebedarf weltweit bis zum Jahr 2030 im Vergleich zu 2002 um 60 % zunehmen wird [1].

In naher Zukunft werden wohl die fossilen Energieträger den weltweiten Energiemix weiterhin dominieren. Allerdings trägt ein in den letzten Jahrzehnten zunehmendes Bewusstsein für den Klimawandel sowie für die Abhängigkeit von endlichen, fossilen Energieträgern zur Intensivierung von Forschungsanstrengungen zu regenerativen Energiequellen bei. So ist in Deutschland ein deutlich stärkerer Anstieg an erneuerbaren Energien zu verzeichnen, als er noch vor wenigen Jahren prognostiziert wurde. Zu den erneuerbaren Energiequellen zählen dabei die Wind-, Wasser- und Solarenergie sowie die Nutzung von Biomasse.

Die Nutzung von Ernteresten, Holz und einigen schnell wachsenden Energiepflanzen der zweiten Generation ermöglichen des Weiteren eine moralisch vertretbare (keine Verwendung von Nahrungsmitteln) sowie eine kohlendioxidneutrale (kein Abholzen von Urwäldern für Palmölplantagen) Energiegewinnung aus Biomasse. Eine weitgehend CO_2 -neutrale Energiegewinnung ergibt sich beim Energieträger Biomasse aus einer gleichzeitig nachhaltig geführten Forst- und Landwirtschaft. Diese ermöglichen die annähernd vollkommene Aufnahme des bei der Energiegewinnung freigesetzten CO_2 während des Pflanzenwachstums. Ferner tragen die Düngung und Ernte der Biomasse zur CO_2 -Anreicherung in der Atmosphäre bei. Im Vergleich zur CO_2 -Anreicherung bei der Nutzung fossiler Energieträger ist diese allerdings gering.

Die Nutzung von Biomasse als regenerativer Energieträger ermöglicht die Verringerung des CO_2 -Ausstoßes. Im Rahmen des Kyoto-Protokolls hat sich Deutschland dazu verpflichtet, den Ausstoß von Treibhausgasen bis 2012 um 21 % im Vergleich zu 1990 zu verringern. Das CO_2 -Einsparpotenzial durch die Nutzung erneuerbarer Energien ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

Hinzu kommt, dass die Technologie zur Brennstoffvergasung bereits in den ersten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts entwickelt und auch angewendet wurde, so dass ein breiter Anwendungsstand an Vergasungstechnologien bereits zur Verfügung steht. So zeichnet sich die Brennstoffvergasung neben der Energiegewinnung durch eine flexible Energiespeicherung aus, da neben Wärme und Strom auch Treibstoffe gewonnen werden können. Da bei der thermischen Biomassevergasung eine höhere Umsetzung der enthaltenen Kohlenwasserstoffe erreicht werden kann, weist diese im Vergleich zur bakteriellen Biogasgewinnung eine höhere Effizienz auf. Die Biomasse kann dabei, wie

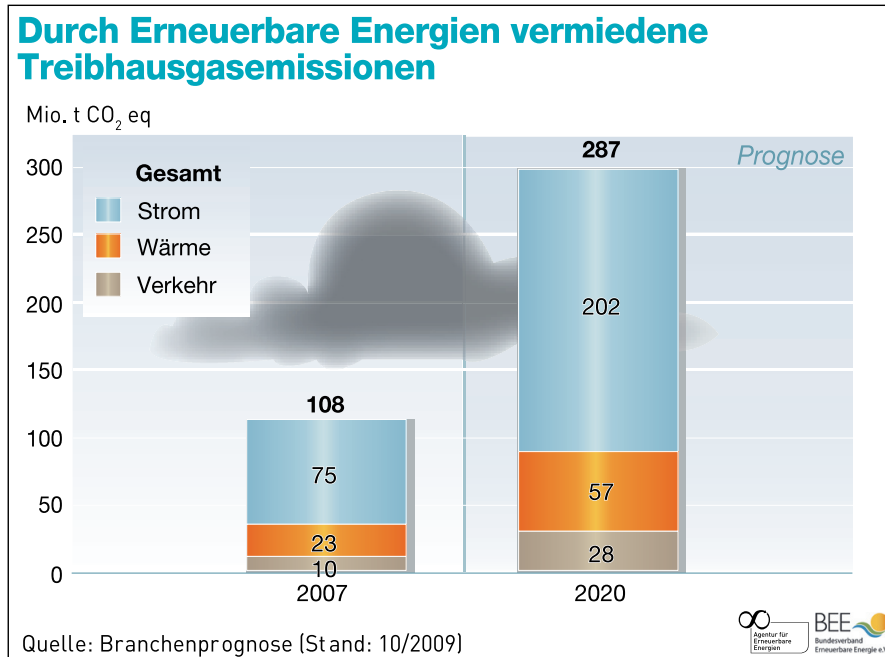
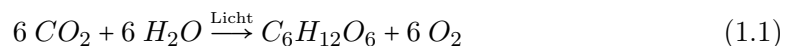


Abbildung 1.1.: Treibhausgasreduktion durch erneuerbare Energien [2]

in Gleichung 1.1 beschrieben, als Zwischenspeicher solarer Energie verstanden werden, auch wenn die Umsetzung der Strahlungsenergie durch Fotosynthese mit bis zu 2 % eher gering ausfällt [3].



Zur Deckung von Grundlasten ist die Biomassevergasung lediglich eingeschränkt geeignet, da ein dezentrales Energiegewinnungsnetz notwendig ist. Auf Grund des geringeren Energiegehalts der Biomasse sind zentralisierte Kraftwerksblöcke, wie sie derzeit bei der Stromgewinnung aus Kohle eingesetzt werden, ungeeignet. Des Weiteren schränkt die hohe Bevölkerungsdichte Deutschlands bei einem gleichzeitig begrenzten Anteil an zur Verfügung stehenden Wald- und Ackerflächen die Energiegewinnung aus Biomasse stark ein. Nichtsdestotrotz gehen Schätzungen davon aus, dass 16 % des Primären- und 24 % des Endenergiebedarfs in Deutschland durch die Energiegewinnung aus Biomasse gedeckt werden können [4]. Somit bietet die thermische Biomassevergasung das Potenzial, einen wichtigen Anteil an einer kurzfristig benötigten Versorgungssicherheit aus erneuerbaren Energien zu leisten.

1.1. Problemstellung der Arbeit

Bei der Energiegewinnung aus Biomasse mittels Gas- und Dampfturbinenprozess (GuD) mit integrierter Vergasung (IGCC) sind heutzutage bereits Wirkungsgrade $> 50\%$ erreichbar [5]. Im Gegensatz zur Verbrennung wird die Biomasse bei der Vergasung understöchiometrisch ($\lambda < 1$) thermisch umgesetzt. Das dabei erzeugte Synthesegas kann je nach Verfahrensführung zu über 90 Vol-% aus H_2 und CO bestehen. Nach dem Verlassen des Vergasers wird das Synthesegas zusammen mit vorkomprimierter Luft in einer Gasturbine thermisch umgesetzt. In den hinteren Stufen der Gasturbine wird das Rauchgas entspannt und einem Abhitzedampfprozess zugeführt [6]. Prognosen schätzen, dass mittels überkritischer Dampfparameter mittelfristig mit einer deutlichen Steigerung des Wirkungsgrads auf über 60 % zu rechnen ist [7, 8]. Die IGCC Synthesegase, welche noch mit Spurstoffen belastet sind, können gereinigt zur Wärme- und Stromgewinnung, aber auch zur Produktion synthetischer Treibstoffe sowie Wasserstoff genutzt werden [9].

Die bei der Biomassevergasung freigesetzten Spurstoffe wie Alkalien, Schwefel und Chlor können bei hoher Konzentration zu Schädigungen von Anlagenteilen, welche sich im Anschluss an den Vergaser befinden, führen. Zudem sind umweltrechtliche Maßgaben einzuhalten. Ein zuverlässiger Anlagenbetrieb benötigt daher ein effektives Reinigungskonzept, welches auf der Kenntnis, der Art und Menge der freigesetzten Schadstoffe beruht.

Die Gewinnung synthetischer Treibstoffe bzw. des Wasserstoffs sind die Ansatzpunkte sowohl des CHRISGAS- [10, 11] als auch des UNIQUE-Projekts [12], in deren Rahmen diese Arbeit eingebettet ist. Das CHRISGAS-Projekt (*Clean Hydrogen-Rich Synthesis Gas*) wurde initiiert, um zum einen eine energieeffiziente sowie kostengünstige Produktion eines wasserstoffreichen Synthesegases aus Biomasse zu demonstrieren. Zum anderen soll die mögliche Weiterverarbeitung des Synthesegases zu Treibstoffen, z. B. mittels Fischer-Tropsch-Synthese, bzw. zu reinem Wasserstoff aufgezeigt werden. Als Demonstrationsanlage dieses Projekts dient das VVBGC (*Vaxjö Värnamo Biomass Gasification Center*), welches sich im schwedischen Värnamo befindet. Vor dem Projektbeginn gestaltet sich die Gasreinigung im Anschluss an die Druckwirbelschichtvergasung derart, dass kondensierbare Verunreinigungen wie Alkalien mittels Wärmetauscher aus dem Synthesegas auskondensiert werden. Die so gebildeten Partikel werden mittels Heißgasfilter abgeschieden und das Synthesegas zur katalytischen Reformierung wieder erhitzt. Da sowohl die Abkühlung als auch die anschließende Erwärmung des Synthesegases die Effizienz des Gesamtprozesses verringern, wird eine Synthesegasreinigung bei vergaserähnlichen Bedingungen angestrebt.

Im Rahmen des UNIQUE-Projekts soll die Produktion eines gereinigten, reformierten und somit wasserstoffreichen Synthesegases demonstriert werden, welches zur Energiegewinnung direkt in eine SOFC-Brennstoffzelle (*Solid Oxide Fuel Cell*) geleitet wird. Sowohl die Heißgasreinigung als auch die Reformierung des Synthesegases werden dabei noch im Vergaser durchgeführt. Die Demonstrationsanlagen des UNIQUE-Projekts befinden sich im österreichischen Güssing und im italienischen Trisaia.

1.2. Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines Heißgasreinigungskonzepts für den Güssing- sowie für den Värnamo-Prozess. Im Güssing-Vergaser wird die Biomasse bei 850 °C und 1 bar, im Värnamo-Vergaser bei 950 °C und 18 bar vergast. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der Einbindung von Alkalien und Schwefel.

Vorangegangene Untersuchungen zum Freisetzungsverhalten haben bereits gezeigt, dass die Belastungen der IGCC Synthesegase durch Spurstoffe, bedingt durch die enormen Inhomogenitäten der Biomassen, eine weite Variation aufweisen [13]. Die Daten zu den freigesetzten Spurstoffkonzentrationen der im Rahmen der Projekte untersuchten Biomassen sind zu Beginn der vorliegenden Arbeit äußerst eingeschränkt. Daher sollen zunächst Prozessmodelle zur Simulation der Vergasung im Güssing- sowie im Värnamo-Vergaser erstellt werden. Diese sollen anschließend um die Betrachtung einer sorptiven Einbindung von Alkalien und Schwefel aus der Gasphase erweitert werden. Die Struktur der erstellten Prozessmodelle soll dabei auch eine Einflussanalyse verschiedener Vergasungsparameter auf die Freisetzung und die Einbindung der Spurstoffe erlauben.

Auf der Basis der bei der Simulation gewonnen Erkenntnisse sollen anschließend experimentelle Untersuchungen zur sorptiven KCl - und H_2S -Heißgasreinigung durchgeführt werden. Zur Untersuchung der sorptiven Einbindung werden synthetisch zusammenge-mischte Synthesegase mit einer KCl - bzw. H_2S -Verunreinigung beladen und bei atmosphärischem Druck im Temperaturbereich von 800-900 °C durch eine Sorbentschüttung geleitet. Die Analyse der gereinigten Synthesegase geschieht mittels Massenspektrometrie. Da Alkalien wie $NaCl$ und KCl einen Schmelzpunkt von 801 °C bzw. 773 °C aufweisen, werden die mit KCl beladenen Synthesegase mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie analysiert.

Im Anschluss an die Vorstellung und die Diskussion der Ergebnisse werden diese auf den Güssing- sowie Värnamo-Prozess übertragen und Reinigungskonzepte für beide Prozesse vorgestellt.

2. Grundlagen der Biomassevergasung und der chemischen Heißgasreinigung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Biomassevergasung sowie der Heißgasreinigung vermittelt. Zu Beginn wird hierzu der Begriff der Biomasse genauer definiert, bevor auf dessen Potenzial als zukünftige Energiequelle weiter eingegangen wird. Im Anschluss an die unterschiedlichen Vergasertypen wird eine Kennzahlanalyse zur Biomassevergasung vorgestellt, welche eine brennstoffabhängige Beschreibung der resultierenden Synthesegase ermöglicht. Abschließend wird auf die Bedeutung der in den Synthesegasen enthaltenen Spurstoffe eingegangen und die Grundlagen der sorptiven Heißgasreinigung vorgestellt.

2.1. Biomasse und dessen Potenzial als Energieträger der Zukunft

Da der Begriff der Biomasse nicht über Landesgrenzen hinweg einheitlich definiert ist, wird dieser zunächst eingehender vorgestellt. Dabei gilt es vor allem, die Biomasse von den fossilen Brennstoffen abzugrenzen. So wird z. B. Torf in Schweden unter dem Begriff der Biomasse gefasst, während dieser in Deutschland bereits als fossiler Energieträger gilt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird Biomasse als kohlenstoffhaltige bzw. organische Substanz verstanden, welche wie folgt unterteilt werden kann [14].

- abgestorbene nicht fossile Zoo- und Phytomasse (z.B Holz, Stroh)
- die in der Natur lebende Zoo- und Phytomasse
- die daraus resultierenden Rückstände (z. B. Exkremente)
- durch stoffliche Nutzung sowie durch technische Umwandlung entstandene Stoffe wie Papier, Schwarzlauge, Zellstoff, Pflanzenöle, Schlachtabfälle und Hausmüll

Somit ist Biomasse in Primär- und Sekundärprodukte einteilbar. Unter den Primärprodukten werden dabei die durch Fotosynthese gewonnenen Stoffe wie Pflanzen gefasst. Die sekundäre Biomasse entsteht durch den Um- bzw. Abbau organischer Stoffe in höheren Lebewesen. Diese umfasst daher die gesamte Zoomasse, wie auch deren umgesetzte Substanzen.

Im Rahmen der thermischen Umsetzung von Biomasse werden meist sogenannte biogene Festbrennstoffe verwendet, welche zu den Primärprodukten zählen. Verwendbare biogene Festbrennstoffe ergeben sich aus dem gezielten Anbau von Energiepflanzen sowie aus

2.1. Biomasse und dessen Potenzial als Energieträger der Zukunft

Rückständen der Forst- und Landwirtschaft. Für den Anbau von Energiepflanzen gilt es, zum einen eine Konkurrenz zwischen Energie- und Nahrungsmittelgewinnung aus moralischen Gründen zu vermeiden und zum anderen den Energiegewinn pro Hektar zu maximieren. Daher ist Abstand von der Verwendung von Feldfrüchten zur Energiegewinnung zu nehmen und stattdessen die Nutzung der gesamten Pflanze zu fördern. Holz aus dem Wald oder aus Schnellwuchsplantagen (Weide, Pappel) sowie Energiepflanzen (Miscanthus, Switchgrass) stellen daher eine bessere und einfacher zu handhabende Alternative dar [15]. In Abbildung 2.1 sind Quellen für energetisch nutzbare biogene Festbrennstoffe dargestellt.

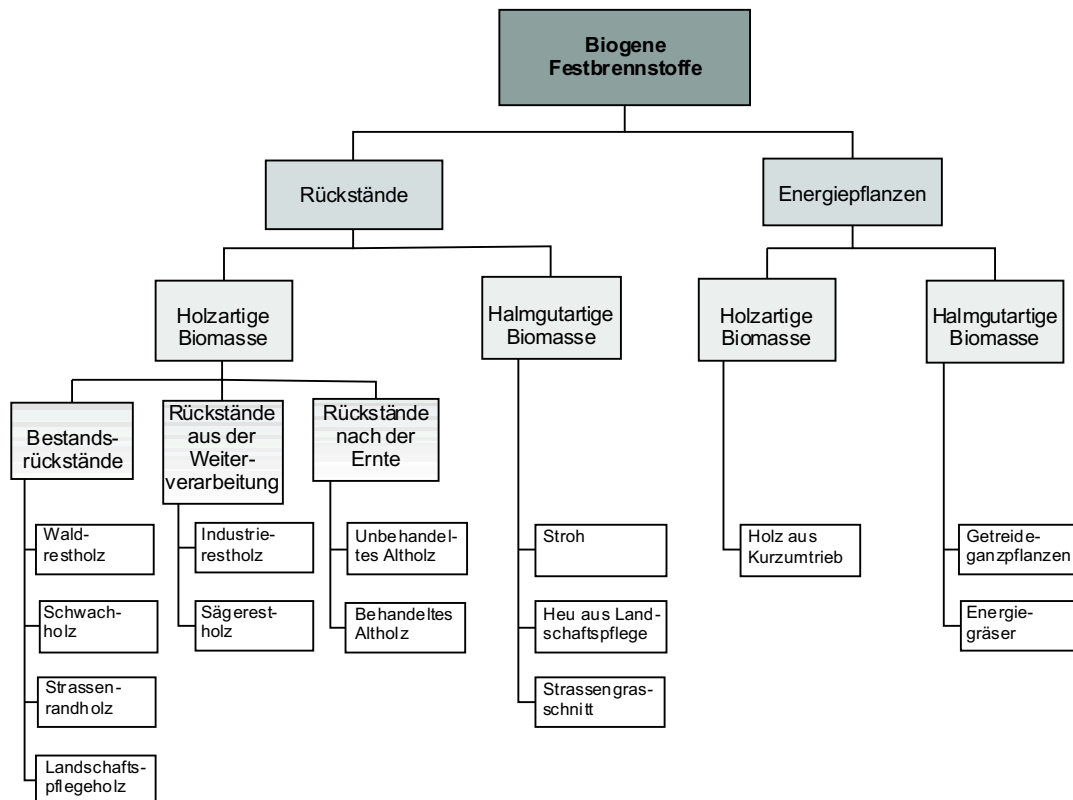


Abbildung 2.1.: Unterteilung von biogenen Festbrennstoffen

Im Jahr 2009 lag der Verbrauch an Primärenergie bei ca. 2400 TWh [2]. Mit knapp 89 % wurde der weitaus größte Teil dieser Energie aus fossilen Brennstoffen gewonnen. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, prognostiziert die Energiebranche ein Wachstum der erneuerbaren Energien auf 28 % bis 2020, was beinahe einer Verdreifachung des heutigen Anteils entspräche.

Ein aktueller Vergleich von Prognosen in Abbildung 2.3 zeigt allerdings, dass die Ausbaudynamik der erneuerbaren Energien die Erwartungen der letzten Jahre deutlich übertroffen hat, sodass selbst ein Übertreffen der 28 % nicht ausgeschlossen werden kann. Maßgeblich hierfür wird die Entwicklung des Ölpreises sein. Dieser hat bereits

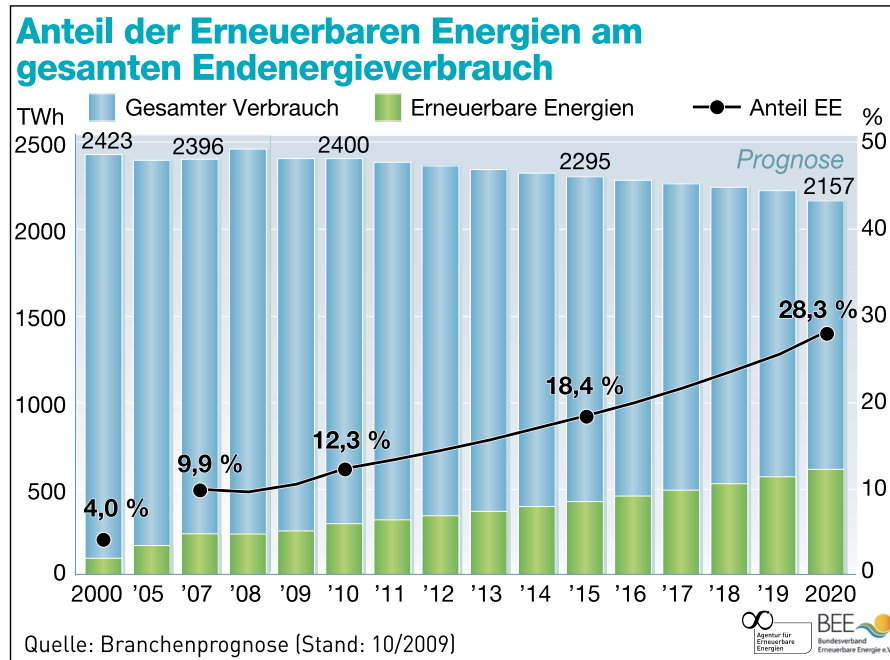


Abbildung 2.2.: Prognose des Anteils erneuerbarer Energien am gesamten Energieverbrauch bis 2020 [2]

durch den rasanten Anstieg der letzten Jahre in Kombination mit einer gleichzeitigen Kostensenkung der erneuerbaren Energie-Technologien die Entwicklung der regenerativen Energien deutlich beschleunigt [16].

Neben der Gesamtmenge an Energie ist in den letzten Jahren vor allem die Energiesicherheit bei der Entwicklung eines zukünftigen Energiekonzepts für Deutschland in den Vordergrund getreten. Aufgrund der weitgehenden Analogie zwischen der Energiegewinnung aus Kohle und der thermischen Energiegewinnung aus Biomasse sind die in Abbildung 2.4 dargestellten, regelintensiven und bedarfssynchronen Schwankungen der Wind- und Sonnenenergie vermeidbar.

Da die Technologie der Brennstoffvergasung bereits in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts entwickelt wurde, ist diese weitgehend ausgereift. So bietet die Energiegewinnung mittels IGCC die Möglichkeit der flexiblen Strom-, Wärme- sowie Kraftstoffgewinnung aus Biomasse, sodass dieses Verfahren zum kurzfristig initiierten Abfangen von Nachfragespitzen im Stromverbrauch (Mittellastversorgung) geeignet ist. Die in Abbildung 2.5 dargestellte Entwicklung der anteilig gewonnenen Energieformen aus Biomasse in Deutschland belegt das breite Anwendungsspektrum.

Im Bereich der Wärmergewinnung steuert die Biomasse bereits, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, mit knapp 83 % den deutlich größten Anteil aller erneuerbaren Energien bei.

Bedingt durch die in Deutschland niedrige, pro Kopf zur Verfügung stehende Anbaufläche für Energiepflanzen, ist der Energieertrag aus Biomasse auf 350-400PJ/a allerdings

2.1. Biomasse und dessen Potenzial als Energieträger der Zukunft

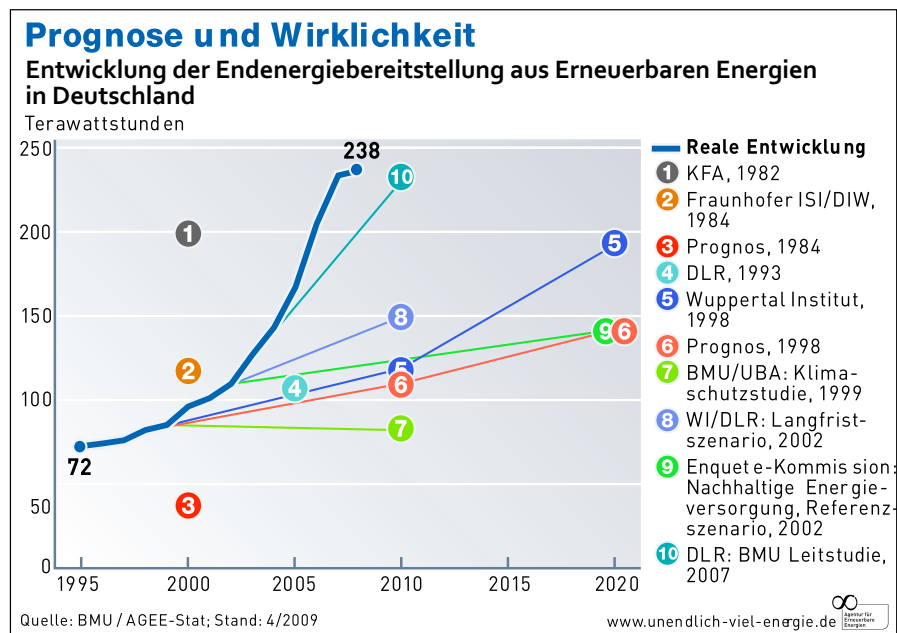


Abbildung 2.3.: Vergleich der Prognosen mit der tatsächlichen Energiebereitstellung aus erneuerbaren Energien in Deutschland [16]

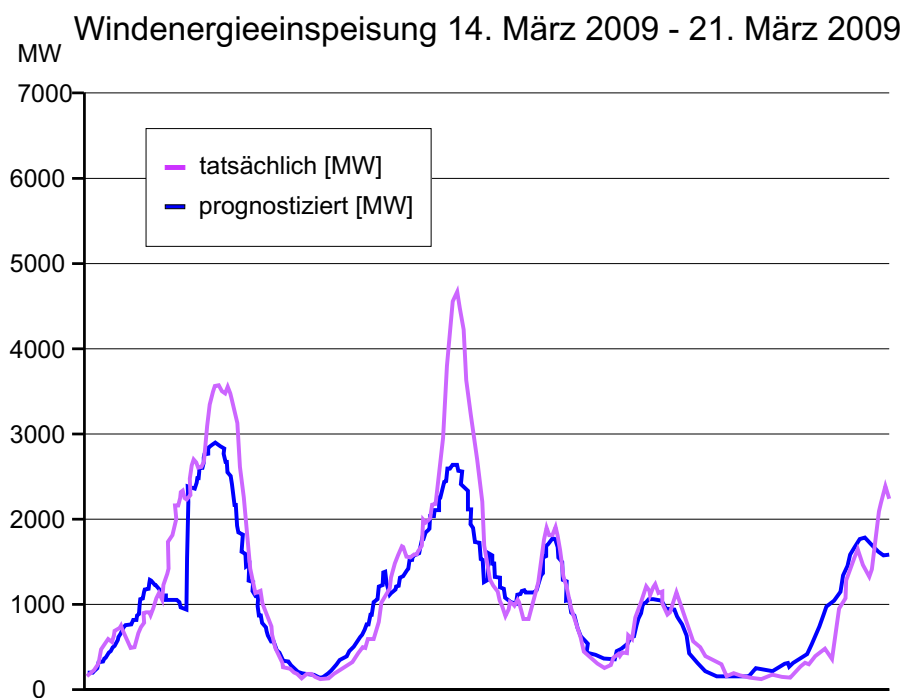


Abbildung 2.4.: Schwankungen in der Energieversorgung durch Windenergie [2]

TWh Strom-, Wärme- und Kraftstofferzeugung aus Bioenergie

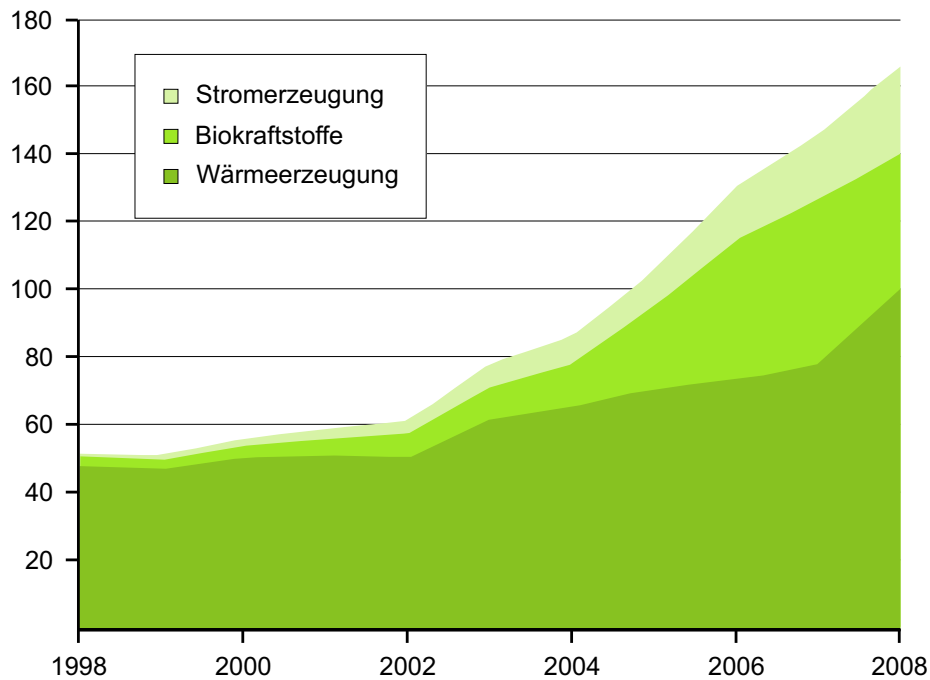


Abbildung 2.5.: Entwicklung der Energiegewinnung aus Biomasse in Deutschland [16]

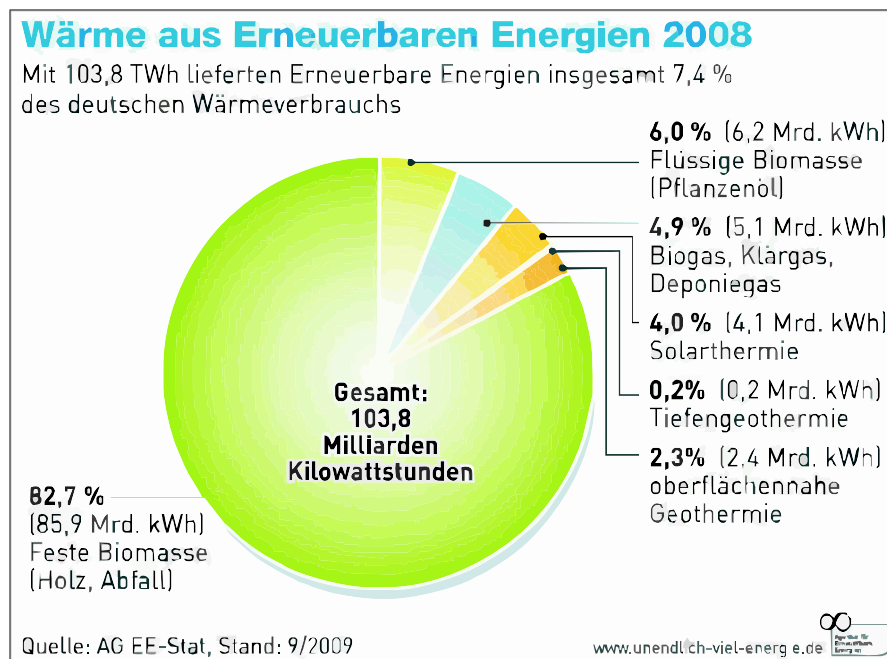


Abbildung 2.6.: Wärmebereitstellung aus erneuerbaren Energien 2008 in Deutschland [17]

2.1. Biomasse und dessen Potenzial als Energieträger der Zukunft

begrenzt [18]. Dies entspricht laut Tabelle 2.1 in etwa 2,5 % des Primärenergiebedarfs von 2005. Noch ist nicht entschieden worden, wie die mittels biogener Festbrennstoffe zur Verfügung stehende Energie in Deutschland am sinnvollsten eingesetzt werden soll. Die Gründe hierfür sind vielschichtig. Unter anderem ist die Wirtschaftlichkeit der Flüssigtreibstoffgewinnung aus Biomasse noch nicht ausreichend nachgewiesen, sodass die EU verschiedene Nutzungsmöglichkeiten dieser Ressource überprüft.

Tabelle 2.1.: Abgeschätzte, in Deutschland zur Verfügung stehende Menge an biogenen Festbrennstoffen [18] sowie deren Anteil am Primärenergieverbrauch von 2005

	Verfügbare Menge pro Jahr	Technisches Energiepotenzial [PJ/a]	Theoretischer Anteil an Primärenergie von 2005 [%]
Waldrestholz	16 Mio.m ³	142	1,00
Altholz	8-10 Mio.m ³	81	0,57
Landschaftspflegeholz	1 Mio.m ³	7	0,05
Industrieholz	2,2 Mio.t	40	0,28
Stroh	8 Mio.t	104	0,73
Σ	-	374	2,63

Zusammenfassend gilt, dass die Ressource Biomasse in bevölkerungsreichen Ländern wie Deutschland nicht ausreichend vorhanden ist, um den gesamten Energiebedarf der Bevölkerung decken zu können. Allerdings ist die Technik zur Energiegewinnung aus Biomasse aufgrund ihrer langen Entwicklung ausgereift und damit sofort verfügbar. Diese Technik ermöglicht eine flexible Strom-, Wärme- und Treibstoffgewinnung und ist nicht wie andere erneuerbare Energien von äußeren Einflüssen abhängig. Daher stellt die Biomasse ein Energiepotenzial dar, das zukünftig auch in Deutschland genutzt werden sollte. Ein belastbares Energiekonzept für die Zukunft Deutschlands besteht aber aus der Kombination verschiedener erneuerbarer Energien.

2.2. Biomassevergasung und Vergaserbauarten

Der Begriff der Biomassevergasung beschreibt die thermische Umwandlung eines Brennstoffs (Biomasse) zusammen mit einem Vergasungsmedium (Wasserdampf, Luft oder Sauerstoff) bei understöchiometrischen Bedingungen (Stoffmengenverhältnis von Sauerstoff zu Brennstoff < 1). Diese Umwandlung dient der Herstellung eines brennbaren Gases (Synthesegas), welches zur Treibstoffproduktion oder der Strom- bzw. Wärmeerzeugung verwendet wird. Während der Vergasung wird die Biomasse, bedingt durch den Wärmeeintrag und das Zuführen des Vergasungsmediums, partiell oxidiert. Die leichtflüchtigen Komponenten entweichen der Biomasse und der verbleibende Kohlenstoff wird zu Kohlenmonoxid bzw. je nach Zugabemenge an Vergasungsmedium zu Kohlendioxid umgesetzt. Somit entsteht bei der Biomassevergasung ein Synthesegas, bestehend aus H_2 , CO und CH_4 als gewünschte Komponenten und ferner aus H_2O , CO_2 sowie höheren Kohlenwasserstoffen (Teeren). Die Mengenanteile der einzelnen Synthesegaskomponenten sind dabei von den Vergasungsbedingungen wie Art der verwendeten Biomasse, Quantität des zugeführten Vergasungsmediums sowie der Reaktionstemperatur und Druck abhängig. Dient Luft als Vergasungsmedium, so liegt das Synthesegas in verdünnter Form vor.

Die zur Biomassevergasung benötigte Wärme kann entweder über einen Wärmestrom von außen eingetragen (allotherme Vergasung) oder durch eine Teilverbrennung des Synthesegases erzeugt (autotherme Vergasung) werden. Letzteres ist mit einer Verhältnisverschiebung der Synthesegaskomponenten zu den oxidierten Spezies (CO_2 sowie H_2O) verbunden. Im Wesentlichen lässt sich die Biomassevergasung in vier Teilschritte unterteilen [19]:

1. Trocknung
2. Pyrolyse
3. Oxidation
4. Reduktion

Auch im vorgetrockneten Zustand enthalten Biomassen mindestens 10 wt-% Wasser. Daher beginnt jede Biomassevergasung mit der Trocknung, welche beim anfänglichen Aufheizen der Biomasse bis ca. 200 °C stattfindet. In diesem Temperaturbereich wird jegliche chemische Reaktion durch die stark gehemmte Kinetik unterdrückt.

Beim weiteren Aufheizen der Biomasse bis 500 °C kommt es zur endothermen Pyrolyse, bei der die volatilen (leichtflüchtigen) Anteile der Biomasse emittiert werden. Unter volatile Bestandteile werden zum einen hochmolekulare Polymere wie Lignin, Cellulose und Hemicellulose und zum anderen anorganische Spezies wie Kaliumchlorid (KCl und $NaCl$) und Schwefelwasserstoff (H_2S) zusammengefasst. Während der Pyrolyse werden die organischen Biomassebestandteile infolge der Wärmezufuhr unter Sauerstoffabschluss in kürzere Moleküle (Teere) aufgespalten. Die Kettenlänge und Zusammensetzung der Teere variieren dabei in einem weiten Bereich. Bei Temperaturen

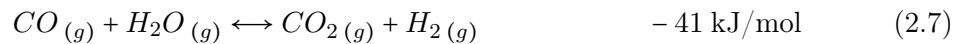
2.2. Biomassevergasung und Vergaserbauarten

oberhalb von 500 °C sind bereits bis zu 90 % der volatilen Bestandteile als Wasserdampf und kondensierbare Teere verdampft.

Die verbliebene Biomasse enthält weiterhin noch geringe Wasserstoff- und Sauerstoffanteile, mit 85 wt-% besteht diese aber zum größten Teil aus Kohlenstoff. Je nach Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre wird die verbliebene Biomasse bei steigender Temperatur teilweise oder vollständig oxidiert. Somit ist die Prozesstemperatur über den Vergasungsmediumsstrom steuerbar. Ein Erhöhen des Vergasungsmediumsstroms fördert die Oxidation der verbliebenen Biomasse, dies sorgt bei der autothermen Vergasung für die benötigte Prozesswärme. Diese entsteht überwiegend bei den folgenden Reaktionen [20]:



Die beiden letztbeschriebenen Gleichungen 2.3 und 2.4 sind bei der Vergasung unerwünscht, da diese zu einer Minderung des Heizwerts im erzeugten Synthesegas führen. In der Reduktionszone der Vergasung sind weitere Gas-Gas- bzw. Gas-Feststoff-Reaktionen möglich, welche durch die Variation von Temperatur und Druck beeinflusst werden:



Anhand von Gleichung 2.6 (Boudouard-Reaktion) und 2.5 (Wassergas-Reaktion) ist erkennbar, dass ein Anheben der Temperatur sowie ein Senken des Drucks eine Verschiebung zugunsten von CO und H_2 bewirkt.

Parallel zur Wassergas-Reaktion findet allerdings die Wassergas-Shift-Reaktion in Gleichung 2.7 statt, sodass bei einer Temperaturerhöhung auch Wasser entsteht. Da die Temperaturerhöhung die Methanbildung nach Gleichung 2.8 verringert, wirkt sich diese fördernd auf den CO - und H_2 -Gehalt im Synthesegas aus.

Neben dem Bestreben, ein möglichst H_2 - und CO -reiches Synthesegas zu erhalten, wird

ein möglichst niedriger Kohlenstoffgehalt in der Biomasseasche angestrebt, da dieser die Prozesseffizienz erheblich beeinflusst. Ferner stellen eine niedrige Teerkonzentration sowie niedrige Alkali-, Chlor- und Schwefelgehalte Gütekriterien für das Synthesegas dar. Diese Synthesegaskomponenten bergen die Gefahr der Belagbildung und Korrosion an Prozessbauteilen, welche sich im Anschluss an den Vergaser befinden (Wärmetauscher, Turbinen). Eine effiziente Beseitigung solcher Synthesegasverunreinigungen ist daher notwendig. Die Bedeutung von Spurstoffen und die Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung werden in Kapitel 2.4 bzw. 2.5 eingehender beschrieben.

Das Bestreben nach Unabhängigkeit von Ölvorkommen führte bereits in den 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts zur großtechnischen Anwendung der Brennstoffvergasung. Seither ist eine Vielzahl unterschiedlicher Vergasertypen entwickelt worden. Von der prinzipiellen Funktionalität lassen sich allerdings sämtliche Vergaser auf die drei in Tabelle 2.2 angegebenen Verfahren zurückführen [20].

Tabelle 2.2.: Verfahren zur Brennstoffvergasung

Festbettverfahren	Bewegtbettverfahren	Mehrstufige Verfahren
Gleichstromverfahren	Stationäre Wirbelschicht	Kombination Festbett- und/oder Bewegtbett-
Gegenstromverfahren	Zirkulierende Wirbelschicht	verfahren
Weitere Festbettverfahren	Flugstromverfahren	

Der Vergaser selbst setzt sich oft aus einem Stahlbehälter und einer Schutzschicht wie z. B. einer Ausmauerung zusammen. Diese dient dem Behälter als Schutz vor den hohen Temperaturen sowie vor Korrosion.

Entscheidend für die Verfahrensauswahl ist die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Diese wird durch den Leistungsbereich sowie die Größe der Anlage vorgegeben. Aufgrund der geringen Betriebs- und Investitionskosten werden luftbetriebene Festbettvergaser im Bereich niedriger Brennstoffwärmeleistungen (BWL) bis 5MW_{BWL} eingesetzt. Bei den Festbettvergasern wird zwischen Gegenstromvergasern und Gleichstromvergasern (s. Abb. 2.7) unterschieden.

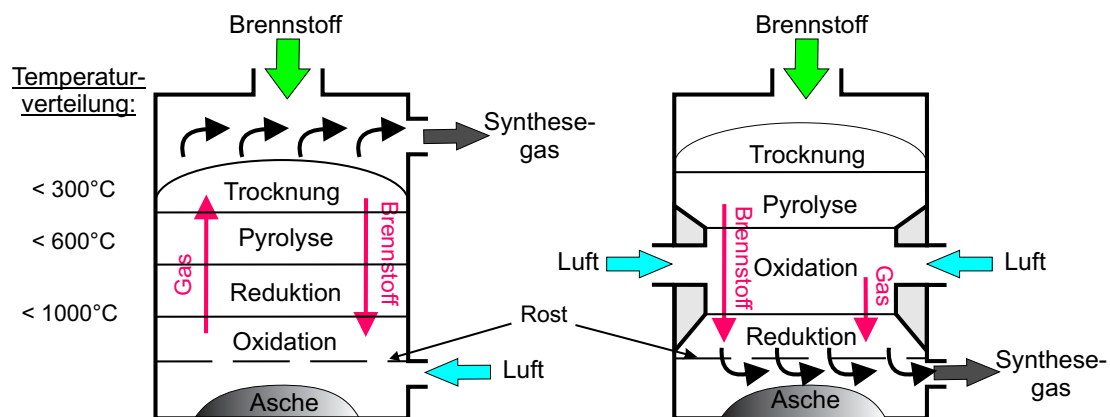


Abbildung 2.7.: Stoffstromführungen beim Gegenstrom- und Gleichstromvergaser

2.2. Biomassevergasung und Vergaserbauarten

Der Vorteil des Gegenstromverfahrens bei der Festbettvergasung ist der geringe Anspruch an den Brennstoff. Dieser kann von geringer Qualität sein, einen hohen Wassergehalt (bis zu 50 wt-%) und eine grobe Stückigkeit aufweisen. Ferner liegt auch bei relativ großer Anlagengröße eine homogene Durchmischung der Vergaseratmosphäre vor. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt im hohen Teer- und Partikelgehalt des Synthesegases (10 000 – 100 000 mg/m³ (i. N.)), welcher in der Art der Stoffstromführung begründet ist. So werden die bei der Pyrolyse erzeugten Teere aufgrund der Gasströmungsrichtung nicht weiter thermisch gecrackt oder oxidiert. Ferner stellt sich eine hohe Partikelbeladung infolge der Trocknungszonendurchströmung ein, da dort ein Großteil des Staubs entsteht.

Eine Verringerung der Synthesegasbelastung mit Teeren und Partikeln wird durch die Umkehrung der Gasstromrichtung erreicht. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, durchströmen die Pyrolysegase die Oxidationszone, sodass die enthaltenen Teere thermisch gecrackt oder oxidiert werden. Der Teergehalt im Synthesegas sinkt somit auf lediglich 0,1-2 % der Teermenge im Gegenstromvergaser. Da der Brennstoff im Gleichstromverfahren die Oxidationszone ebenfalls durchquert, nimmt auch die Staubbiladung im Synthesegas ab. Der Nachteil der gleichgerichteten Gasstromrichtung ist der verringerte Kaltgaswirkungsgrad $\eta_{Kaltgas}$ nach Gleichung 2.9. Dieser sinkt infolge der höheren Synthesegasaustrittstemperatur.

$$\eta_{Kaltgas} = \frac{E_{Brennstoff}}{E_{Synthesegas}} \quad (2.9)$$

Dabei gilt:

$\eta_{Kaltgas}$	Temperaturbereinigter Kaltgaswirkungsgrad
$E_{Brennstoff}$	Energiegehalt des Brennstoffs
$E_{Synthesegas}$	Energiegehalt des Synthesegases

Trotz des gesunkenen Kaltgaswirkungsgrads und der geringeren Brennstofftoleranz überwiegen die Vorteile der Synthesegasreinheit beim Gleichstromverfahren. Somit verdeutlicht sich der Stellenwert eines reinen bzw. gereinigten Synthesegases.

Bei Anlagengrößen oberhalb von 5 MW_{BWL} stellt sich eine gleichmäßige Sauerstoffverteilung im Vergaser als limitierender Faktor heraus. Da mit Bewegtbettverfahren sowohl eine homogene Sauerstoffverteilung als auch ein problemloser Scale-up realisiert werden können, wird dieses Verfahren bis zu einer Anlagengröße von 100 MW_{BWL} angewendet. Allerdings sind Anlagen mit einer Leistung oberhalb von 50 MW_{BWL}, welche ausschließlich mit Biomasse betrieben werden, als kritisch zu sehen, da infolge von verlängerten Transportwegen weder ein umweltfreundlicher noch ein wirtschaftlicher Betrieb möglich ist.

Unter Bewegtbettverfahren werden die 1926 von WINKLER entwickelte Wirbelschichttechnik (stationär und zirkulierend) sowie der in den 1940er Jahren von KOPPERS-TOTZEK entwickelte Flugstromreaktor gefasst. Beide Verfahren wurden zur Kohlevergasung entworfen. Aufgrund von Betriebsproblemen der Festbettreaktoren bei der

Biomassevergasung wird diese meist im Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Bei der Wirbelschichtvergasung wird zwischen der mit stationärer und der mit zirkulierender Wirbelschicht unterschieden. Wie in Abbildung 2.8 dargestellt, wird das Wirbelbettmaterial mit dem Brennstoff vermischt und dem Fluidisierungsmedium durchmischt.

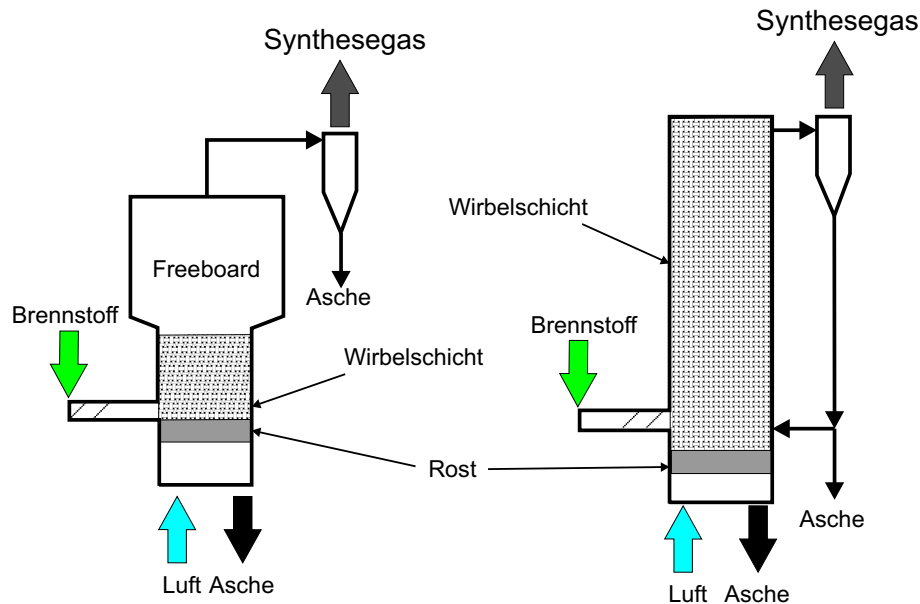


Abbildung 2.8.: Stoffstromführungen beim stationären und zirkulierenden Wirbelschichtvergasern

Aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeit sowie der fehlenden Oxidationszone in den Wirbelschichtvergasern ist der Partikel- und Teergehalt der erzeugten Synthesegase recht hoch. Die Partikel bestehen aus Bettmaterial, Asche und unverbranntem Brennstoff und werden am Zyklon abgeschieden. Während bei der stationären Wirbelschicht sämtliche Partikel dem Prozess entzogen werden, wird das abgeschiedene Bettmaterial zusammen mit den größeren Partikeln bei der zirkulierenden Wirbelschicht über einen Siphon wieder in den Vergaser geleitet. Somit wird ein höherer Umsatz der Biomasse erreicht, was eine Verbesserung des Anlagenwirkungsgrads zur Folge hat. Als Bettmaterial werden meist inerte Quarzsand (SiO_2) oder zur Erhöhung der Teerspaltung katalytisch wirkende Olivinsande ($(Cu, Mg, Fe)_2SiO_4$) eingesetzt. Mit Gehalten von 200-50 000 mg/m³ (i. N.) bei der stationären und 1000-20 000 mg/m³ (i. N.) bei der zirkulierenden Wirbelschicht ist der Teeranteil zwar im Vergleich zum Gegenstromvergasern deutlich reduziert, allerdings geht dadurch dennoch weiterhin ein hoher Anteil des eingebrachten Energiegehalts verloren.

Bei der Flugstromvergasung wird die Teer- sowie Partikelproblematik durch eine Betriebstemperatur von bis zu 1600 °C umgangen. Bedingt durch die hohe Temperatur können sowohl die Teere im ausreichenden Maße gecrackt als auch die Partikel verflüssigt und in Form von Schlacke abgeschieden werden. Ferner zeigen Untersuchungen,

2.2. Biomassevergasung und Vergaserbauarten

dass die Schlacke Schwermetalle aus der Gasphase aufnimmt [22]-[24]. Ein weiterer Vorteil der Flugstrom- und der Wirbelschichtvergasung ist die Möglichkeit der druckaufgeladenen Vergasung, welche sich förderlich für einen GuD (Gas und Dampf Prozess) auswirkt.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die beschriebenen Verfahren zu kombinieren.

2.2.1. Biomassevergasung im Güssing-Prozess

Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, handelt es sich beim Güssing-Prozess um einen FICFB (*Fast Internally Circulating Fluidised Bed*)-Gasification Process. Dieser stellt eine Modifikation des bereits in Kapitel 2.2 vorgestellten zirkulierenden Wirbelschichtreaktors dar. Die Modifikation besteht in der Rückführung des am Zyklon abgeschiedenen Feststoffs (Bettmaterial und unverbrannte Biomassebestandteile). Im Gegensatz zum bereits vorgestellten Verfahren durchströmt dieser abgeschiedene Feststoff eine Brennkammer, bevor dieser in den Vergaser zurückgeleitet wird. Bei der Durchströmung der Brennkammer wird das Bettmaterial infolge der exothermen Umsetzung der unverbrannten Biomassebestandteile an Luft erhitzt. Die Biomasse wird somit in einer Kombination aus Vergaser und Brennkammer umgesetzt [21] und sorgt durch die Zirkulation des Bettmaterials selbst für den Wärmeeintrag in den Vergaser. Beim Güssing-Vergaser handelt es sich daher um einen allothermen Vergaser, der dennoch seine Wärmeenergie aus der Biomasse bezieht.

Die Übergänge des Bettmaterials sind so angeordnet, dass ein Gasaustausch zwischen Vergaser und Brennkammer nicht möglich ist. Ferner werden trotz fehlender Luftzerlegung stickstoffarme und teerreduzierte Synthesegase gewonnen. Bedingt durch den erhöhten Brennstoffumsatz sowie die Einsparung der Luftzerlegung ergibt sich eine Wirkungsgraderhöhung für den FICFB-Prozess.

Werden Holzpellets (Wood Pellets Güssing), deren Zusammensetzung in Tabelle 2.4 angegeben ist, im Güssing-Prozess zusammen mit Wasserdampf bei 880 °C und atmosphärischem Druck vergast, so ergibt sich die in Tabelle 2.3 beschriebene feuchte Synthesegaszusammensetzung.

Tabelle 2.3.: Zusammensetzung des Synthesegases aus Wood Pellets Güssing [25]
[Vol-%]

H_2	CO	H_2O	CO_2	CH_4	N_2
36	25	17	11	7	4

Neben dem Vergaser ist auch das bisherige Gasreinigungsverfahren in Abbildung 2.9 dargestellt. Das Synthesegas wird im direkten Anschluss an die Vergasung gekühlt und anschließend gefiltert. In Abhängigkeit vom weiteren Verwendungszweck wird das Synthesegas entweder mittels Motor bzw. Turbine verstromt oder zur weiteren Verarbeitung wieder erhitzt.

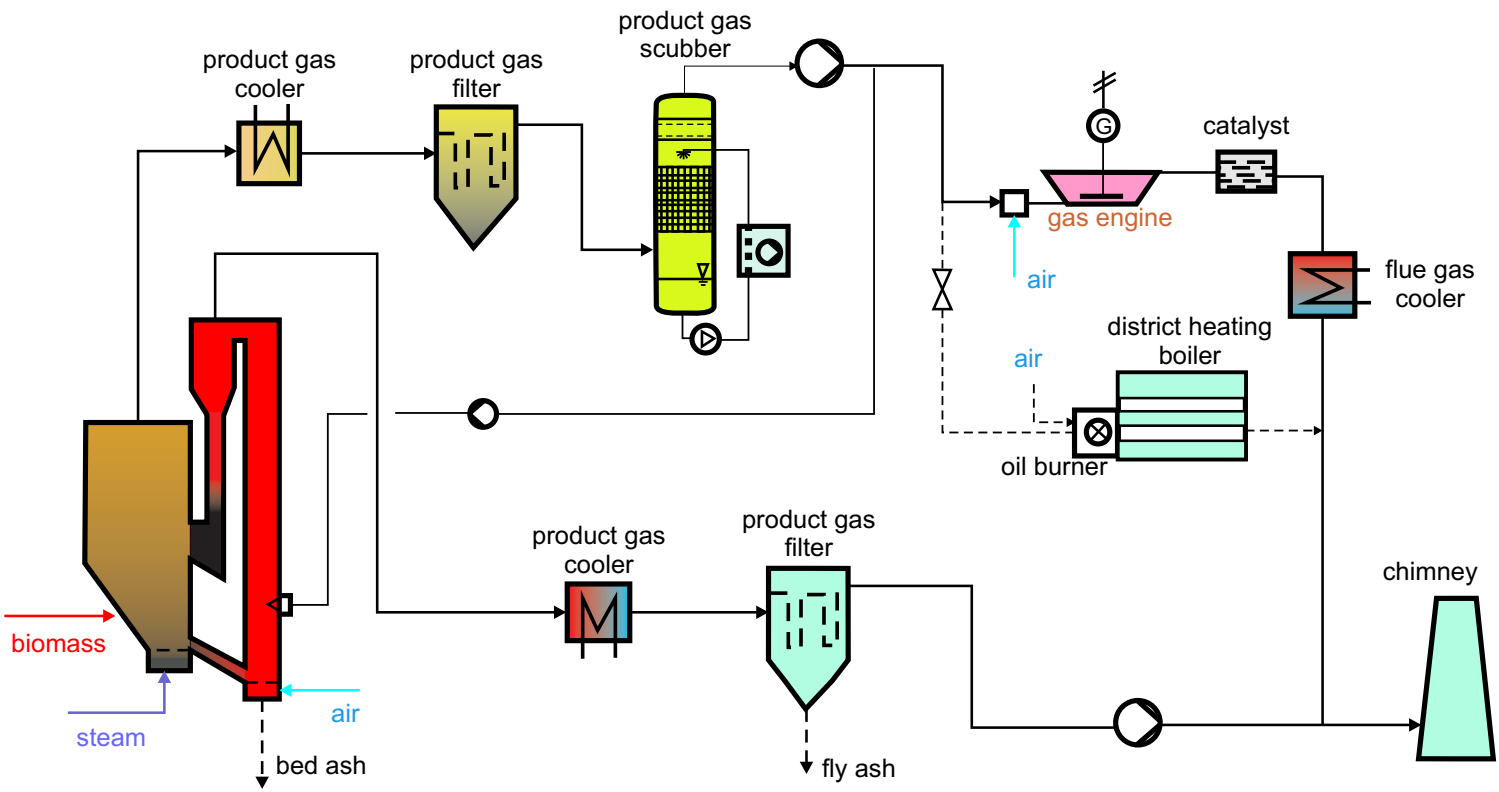


Abbildung 2.9.: Fließbild des derzeitigen Güssing-Prozesses [21]

2.2. Biomassevergasung und Vergaserbauarten

Wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben, soll im Rahmen des UNIQUE-Projekts (s. Kap. 1.1) ein Heißgasreinigungskonzept für den Güssing-Prozess entwickelt werden. Auf die dabei geplanten Modifikationen am Güssing-Vergaser wird in Kapitel 2.5.1 näher eingegangen. Die Zusammensetzungen der in diesem Projekt betrachteten Biomassen sind in Tabelle 2.4 angegeben.

Tabelle 2.4.: Zusammensetzungen der im UNIQUE-Projekt für den Güssing-Prozess untersuchten Biomassen [wt_{Trocken}-%]

Biomasse	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>
AlShEN	47,8	43,6	6,38	0,44	0,028	0,578	0,017	0,018	0,178	0,039	0,109	0,020	0,017
AlShUn	48,9	43,5	6,20	0,18	0,026	0,524	0,010	0,029	0,226	0,046	0,107	0,014	0,013
PiSeSh	51,3	40,7	6,40	0,48	0,013	0,062	0,004	0,019	0,028	0,030	0,160	0,002	0,004
HaNuSh	51,0	41,5	6,10	0,45	0,022	0,248	0,001	0,026	0,175	0,027	0,028	0,006	0,006
WoPeGü	49,6	43,2	6,30	0,32	0,024	0,017	0,001	<0,01	0,078	0,007	0,012	0,002	0,002
WoChGü	48,5	43,9	6,20	0,45	0,032	0,065	0,001	0,010	0,259	0,028	0,016	0,002	0,002
WoChTU	48,4	44,2	6,40	0,41	0,043	0,069	0,000	<0,01	0,168	0,025	0,016	0,002	0,003
WiWoCh	47,9	44,5	6,30	0,44	0,043	0,096	0,001	0,017	0,365	0,032	0,020	0,003	0,003
PeUP	49,1	42,7	6,52	0,29	0,014	0,098	0,016	<0,01	0,163	0,036	0,127	0,062	0,037
TuOa	49,0	42,6	6,52	0,14	0,022	0,095	0,001	<0,01	0,684	0,023	0,016	0,005	0,005
Oak	48,5	42,8	6,30	0,25	0,030	0,125	0,004	0,040	0,176	0,085	0,036	0,011	0,010
Poplar	49,3	43,2	6,41	0,14	0,080	0,096	0,004	0,015	0,286	0,033	0,104	0,015	0,013
OlPrFr	47,4	43,9	6,40	0,51	0,043	0,104	0,097	0,012	0,339	0,050	0,058	0,015	0,008
OlPrWe	42,2	47,7	5,40	0,50	0,012	0,123	0,112	<0,01	0,459	0,077	0,241	0,022	0,019
OlHu	50,9	38,4	6,51	0,32	0,024	0,165	0,001	0,020	0,100	0,015	0,043	0,003	0,037
CoKe	48,0	42,1	6,37	0,35	0,070	0,338	0,006	0,060	0,402	0,155	0,143	0,028	0,016
Swgr	45,9	41,2	6,21	0,67	0,080	0,887	0,032	0,050	0,551	0,289	0,849	0,087	0,035
RiHu	42,8	36,2	5,76	0,46	0,040	0,220	0,003	0,030	0,074	0,037	4,728	0,037	0,009
WhSt	46,1	41,7	5,28	0,34	0,090	0,666	0,054	0,060	0,302	0,068	2,299	0,079	0,011
CoSt	44,5	40,2	5,01	0,50	0,023	1,245	0,023	0,440	0,294	0,269	1,913	0,112	0,223

Tabelle 2.5.: Zusammensetzungen der im CHRISGAS-Projekt für den Värnamo-Prozess untersuchten Biomassen [wt-%]

Biomasse	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>
WoA	46,4	45,7	6,05	0,20	0,02	0,029	<0,005	0,012	0,083	0,009	0,018	<0,005	<0,005
WoB	47,8	44,1	6,00	0,75	0,05	0,038	0,016	0,042	0,160	0,034	0,100	0,029	0,059
Mis	45,2	43,5	5,86	0,67	0,11	0,720	0,028	0,222	0,130	0,077	0,560	0,051	0,032
St19	40,3	40,6	5,45	0,59	0,15	1,700	0,023	0,364	0,340	0,068	3,300	0,047	0,037

2.2.2. Biomassevergasung im Värnamo-Prozess

Das Fließbild des Värnamo-Prozesses in Abbildung 2.10 zeigt einen Vergaser mit zirkulierender Wirbelschicht. Die Biomasse wird im Värnamo-Vergaser zusammen mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Luft bei 950 °C und 18 bar umgesetzt.

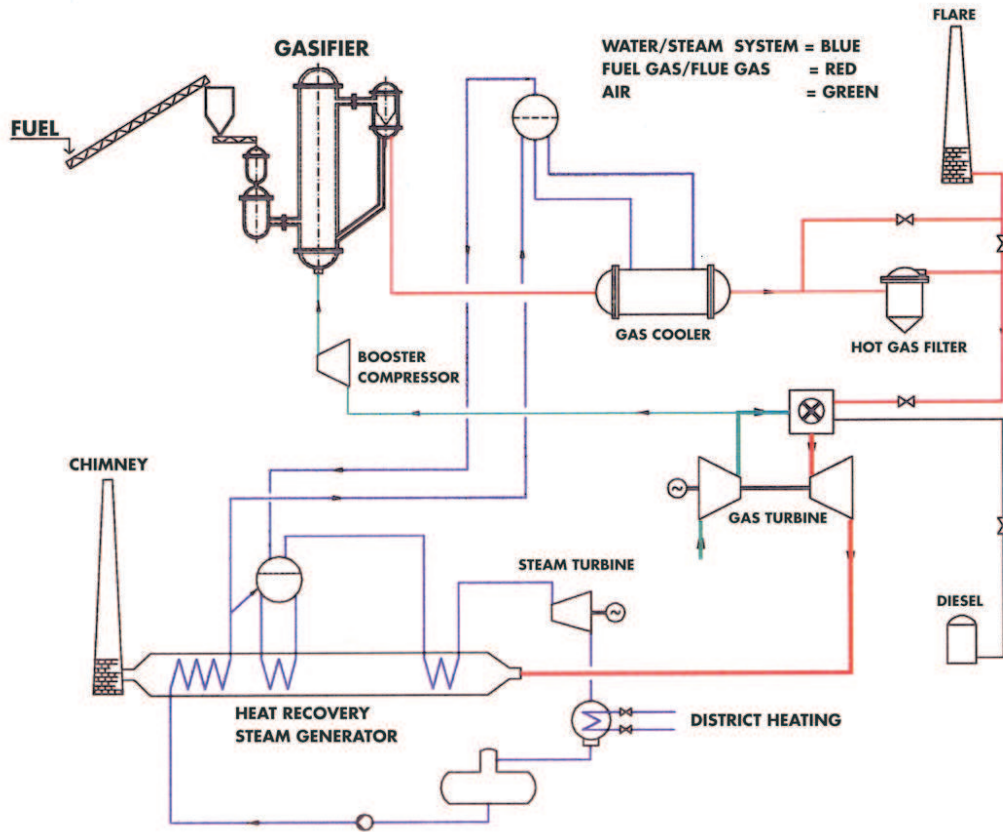


Abbildung 2.10.: Fließbild des ursprünglichen Värnamo-Prozesses [10]

Neben den bereits erwähnten Anlagenteilen ist in Abbildung 2.10 auch das ursprüngliche Gasreinigungskonzept des Värnamo-Prozesses dargestellt, welches aus Gaskühlung mit anschließender Gasfilterung besteht. Im Rahmen des CHRISGAS-Projekts (s. Kap. 1.1) wird dem Vergaser eine Luftzerlegung vorgeschaltet sowie eine Modifikation des Gasreinigungskonzepts vorgenommen, welche in Kapitel 2.5.1 eingehender erläutert wird. Die Zusammensetzungen der in diesem Projekt betrachteten Biomassen sind in Tabelle 2.5 angegeben.

Theoretische Betrachtungen von ALBERTAZZI et al. [26] ergeben für das Synthesegas aus Wood A im modifizierten Värnamo-Prozess die in Tabelle 2.6 angegebene Zusammensetzung. Unter *KW* werden dabei sämtliche Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des

Methans zusammengefasst.

Tabelle 2.6.: Synthesegaszusammensetzung bei Verwendung von Wood A [Vol-%]

H_2	CO	H_2O	CO_2	CH_4	N_2	KW
11,8	11,9	37,7	27,9	8,2	0,1	2,2

2.3. Kennzahlanalyse der Biomassevergasung

Bei einem Großteil der heutzutage verwendeten Vergasungsbrennstoffe handelt es sich um äußerst inhomogene Materialien wie Kohle, Biomasse oder Abfälle. Daher stellen die Angaben über die Eingangsbedingungen eines Vergasers eine wichtige Information zur Wahrung der Vergleichbarkeit der Synthesegaszusammensetzungen und der Übertragbarkeit auf unterschiedliche Vergasungsbedingungen dar. Ferner bildet eine fundierte Kenntnis möglicher Synthesegaszusammensetzungen die Grundlage einer strukturierten Diskussion über die chemische Heißgasreinigung im Brennstoffvergaser.

Modelle zur Bestimmung von Synthesegaszusammensetzungen aus der Biomassevergasung existieren zwar bereits, allerdings werden zur Darstellung stets brennstoffabhängige Kenngrößen wie das relative Brennstoff/Luft-Verhältnis F_{rg} und die relative Feuchtigkeit des Brennstoffs h verwendet [27]-[32]. Eine brennstoffunabhängige Anwendbarkeit dieser Kennzahlen ist nicht möglich. Die gemeinsame Darstellung von Synthesegaszusammensetzungen aus verschiedenen Brennstoffen gibt nur ein verzerrtes Bild wieder, da die Eingangsbedingungen, bedingt durch die brennstoffabhängigen Kenngrößen, nicht einander entsprechen. Ein direkter Vergleich von erreichbaren Synthesegaszusammensetzungen aus verschiedenen Brennstoffen ist somit nicht zu erreichen.

Neben der Verwendung der brennstoffabhängigen Kenngrößen wird stets von einem vollständigen Umsatz des Kohlenstoffs ausgegangen, sodass der in der Asche gebundene Kohlenstoff sowie Teere in diesen Modellen nicht berücksichtigt werden. Eine Modellanpassung an reale Begebenheiten wird somit erschwert.

Zur Überwindung dieser Probleme wird im Folgenden eine Kennzahl definiert, durch deren Verwendung die Synthesegaszusammensetzung eines realen Vergasers, unabhängig vom verwendeten Brennstoff, eindeutig beschreibbar ist.

2.3.1. Definition des 'Relative Oxygen Content' ($ROC_{H_2/C}$)

Wie in Kapitel 2.2 bereits erläutert wird, findet eine Vergasung bei unterstöchiometrischen Bedingungen statt. Mithilfe der bereits erwähnten Kenngrößen F_{rg} und h , werden der Sauerstoff- bzw. Wassereintrag in den Vergaser beschrieben. Wird der Sauerstoffeintrag auf die stöchiometrische Zusammensetzung des Brennstoffs bezogen, ergibt sich die Luftüberschusszahl λ , deren Definition in Gleichung 2.10 angegeben ist.

$$\lambda = \frac{\text{Stoffmenge } O_2 \text{ aus Oxidationsmittel}}{\text{Stöchiometrische Stoffmenge } O_2 \text{ aus Oxidationsmittel}} \quad (2.10)$$

Dabei gilt:

$\lambda = 0$	Pyrolyse oder Entgasung
$0 < \lambda < 1$	Vergasung (unterstöchiometrisch)
$\lambda > 1$	Verbrennung (überstöchiometrisch)

Doch schon bei dieser Definition des λ unterscheiden sich die Angaben in der Literatur. So geht z. B. bei der wassergestützten Vergasung der eingeleitete Wasserstrom

oftmals nicht in die λ -Berechnung ein. Da Wasser allerdings ein Sauerstoffträger ist, wird in einem solchen Fall die Verschiebung der Vergasungsbedingungen zu einer sauerstoffreicheren Atmosphäre nicht durch λ wiedergegeben. Unabhängig vom Problem der Beachtung sämtlicher Sauerstoff tragender Eingangsströme ist λ zur eindeutigen Beschreibung eines Synthesegases ungeeignet, da lediglich der Abstand bis zum Erreichen der stöchiometrischen Gaszusammensetzung berücksichtigt wird. Rückschlüsse auf den Gesamtsauerstoffgehalt des Vergasers können durch die Angabe von λ nicht gezogen werden. Da aber der Gesamtsauerstoffgehalt des Vergasers die Oxidationsrate des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vorgibt, bildet dieser die Grundlage zur Beschreibung der Synthesegaszusammensetzung. Zur eindeutigen Bestimmung der Bedingungen im Vergaser ist somit eine Kennzahl notwendig, welche den gesamten Sauerstoffgehalt im Vergaser berücksichtigt. Bei Betrachtung der in Gleichung 2.11 angegebenen Definition des ‘Relative Oxygen Content’ (ROC) ist die Bezugnahme auf den Gesamtsauerstoffgehalt im Vergaser offensichtlich. Bedingt durch die Bezugnahme des Gesamtsauerstoffgehalts auf den stöchiometrischen Sauerstoffgehalt, ergeben sich auch für ROC spezifische Werte. Der Bereich der ROC -Werte steht dabei in Analogie zu dem bereits für λ angegebenen Wertebereich in Gleichung 2.10.

$$ROC = \frac{\text{Stoffmenge } O_2 \text{ aus Oxidationsmittel} + \text{Menge } O_2 \text{ aus Brennstoff}}{\text{Stöchiometrische Stoffmenge } O_2} \quad (2.11)$$

Zur eingehenderen Abgrenzung des ROC von λ werden beide Definitionen im Folgenden gegenübergestellt. Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Sauerstoffmenge, welche sich aus der Addition des bereits im Brennstoff vorhandenen Sauerstoffs mit einer maximalen Sauerstoffzugabemenge ergibt, lassen sich ROC und λ auf Geradengleichungen der Form $y = mx + b$ zurückführen. Um eine brennstoffunabhängige Darstellung zu erreichen, wird die zugegebene Sauerstoffmenge auf die stöchiometrische Sauerstoffmenge normiert.

$$O_{2,St} = O_{2,Zmax} + O_{2,B} \quad (2.12)$$

$$\lambda = \frac{O_{2,Z}}{O_{2,Zmax}} = \frac{O_{2,St}}{O_{2,St} - O_{2,B}} \frac{O_{2,Z}}{O_{2,St}} + 0 \quad (2.13)$$

$$ROC = \frac{O_{2,Z} + O_{2,B}}{O_{2,Zmax} + O_{2,B}} = 1 \frac{O_{2,Z}}{O_{2,St}} + \frac{O_{2,B}}{O_{2,St}} \quad (2.14)$$

Beim Vergleich der Steigungsfaktoren der λ -Geraden in Gleichung 2.13 und der ROC -Geraden in Gleichung 2.14 ist ersichtlich, dass diese lediglich bei Verwendung eines sauerstofffreien Brennstoffs parallel verlaufen, bzw. einander entsprechen. Somit bewirkt der ausschließliche Bezug auf den Abstand zur stöchiometrischen Zusammensetzung eine Brennstoffabhängigkeit des Steigungsfaktors in der λ -Geraden. Des Weiteren besitzen beide Geraden unterschiedliche Ursprünge, wie an den verschiedenen Abschnitten

2.3. Kennzahlanalyse der Biomassevergasung

der Ordinate erkennbar ist.

Die Auswirkungen dieser Differenzen können am Beispiel zweier Brennstoffe mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten verdeutlicht werden. Dabei wird angenommen, dass der zweite Brennstoff einen höheren Sauerstoffgehalt als der erste Brennstoff aufweist, sodass gilt $O_{2,B1} < O_{2,B2}$. Um eine doppelt spezifische Auftragung zu erhalten, sind die λ -Geraden sowie die ROC -Gerade in Abbildung 2.11 in Abhängigkeit des normierten Vergasersauerstoffgehalts dargestellt.

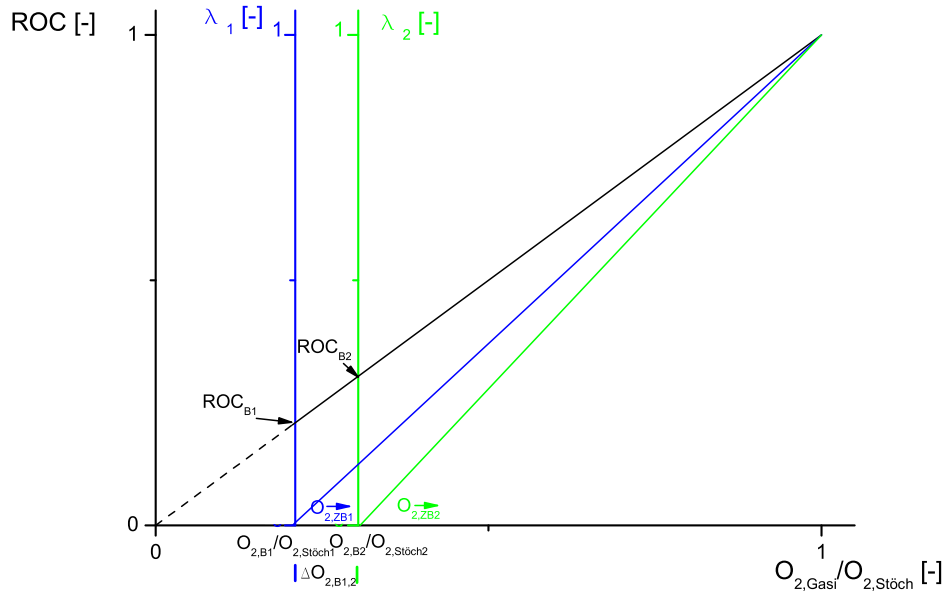


Abbildung 2.11.: Verläufe von λ und ROC in Synthesegasen aus unterschiedlichen Brennstoffen

Als Folge der brennstoffspezifischen Steigungsfaktoren treten Unterschiede in den λ -Verläufen der beiden Brennstoffe auf. Die Abweichungen der λ -Verläufe nehmen dabei mit wachsender Differenz der Brennstoffsauerstoffgehalte $\Delta O_{2,B1,2}$ zu. Aufgrund dieser Abhängigkeit können trotz eines einheitlichen λ -Wertes große Unterschiede im Sauerstoffgehalt der Synthesegase auftreten, sodass einem Synthesegassauerstoffgehalt kein eindeutiger λ -Wert zugeordnet werden kann.

Im Gegensatz dazu resultiert aus den Eingangsbedingungen, bedingt durch den Bezug auf den Gesamtsauerstoffgehalt im Vergaser, stets ein eindeutiger ROC -Wert, welcher vom verwendeten Brennstoff unabhängig ist. Die Abschnitte des ROC auf den λ -Ordinaten ergeben sich dabei aus den Sauerstoffgehalten der verwendeten Biomassen. Wird der Verlauf des ROC über die λ -Ordinaten hinaus verlängert, was einem Sauerstoffentzug des Brennstoffs entspräche, so schneidet die ROC -Gerade den Ursprung des Koordinatensystems. Die Ursache des winkelhalbierenden ROC -Verlaufs ist

die Folge der Auftragung über den normierten Vergasersauerstoffgehalt, welcher dem ROC entspricht.

Der ROC stellt eine Gesamtsauerstoffbilanz dar, daher ist dieser sowohl auf die Eingangsströme als auch auf die Synthesegaszusammensetzung eines Vergasers anwendbar. Unter Beachtung der Annahme einer ausreichend großen Verweilzeit des Brennstoffs im Vergaser werden zeitliche Abhängigkeiten der Synthesegaszusammensetzung, bedingt durch den stationären Zustand, in Gleichung 2.15 nicht berücksichtigt. Da die im Vergaser häufig eingesetzten Brennstoffe meist zu weit über 90 mol-% aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, bildet die Vernachlässigung der übrigen Brennstoffbestandteile eine zulässige Vereinfachung.

$$ROC = \frac{\overbrace{O_{2,B} + O_{2,Z} + \frac{H_2O_Z}{2}}^{\text{Eingangsbedingungen}}}{C_B + \frac{H_{2,B} + H_2O_Z}{2}} = \frac{\overbrace{CO_2 + \frac{CO + H_2O}{2}}^{\text{Synthesegaszusammensetzung}}}{C_{V_{erl}} + CO_2 + CO + \frac{H_{2,V_{erl}} + H_2O + H_2}{2}} \quad (2.15)$$

Weitere Annahmen sind, dass der Brennstoff die einzige Kohlenstoffquelle im Vergaser darstellt und Wasser sowie Sauerstoff als Vergasungsmedium dienen. Ferner wird eine Vergasung im Folgenden als vollständig betrachtet, wenn sowohl der eingeleitete Kohlenstoff komplett zu CO oder CO_2 als auch der eingeleitete Wasserstoff komplett zu H_2 oder H_2O umgesetzt wird. Das Auftreten eines unvollständigen Stoffumsatzes wird, wie in Gleichung 2.15 bereits geschehen, mittels Verlustvariablen wie z. B. in $C_{V_{erl}}$ bzw. $H_{2,V_{erl}}$ berücksichtigt. Liegt ein solcher unvollständiger Stoffumsatz vor, so muss dessen Umfang im Rahmen der Vergaserrandbedingungen vorgegeben sein, da dieser nicht aus den sonstigen Zusammenhängen erschlossen werden kann.

Die Verwendung des ROC nach Gleichung 2.15 ermöglicht zwar die eindeutige Bestimmung der Oxidationsrate eines Synthesegases, die Zusammensetzung eines Synthesegases ist durch dessen alleinige Angabe allerdings nicht bestimmbar. Dies ist eine Folge der unzureichenden Informationen über die Zusammensetzung der Stoffströme, die in den Vergaser eingeleitet werden. Daher soll im Weiteren geklärt werden, ob eine Erweiterung des ROC um das H_2/C -Verhältnis aller eingeleiteten Stoffströme zur Bestimmung der Synthesegaszusammensetzung ausreichend ist. Hierzu wird versucht den Wasserstoffgehalt eines Synthesegases x_{H_2} auf die Eingangsgrößen wie ROC , Gleichgewichtskonstanten und das H_2/C -Verhältnis der Eingangsströme zurückzuführen. In die Betrachtung geht dabei sowohl die Kohlenstoffbilanz in Gleichung 2.16, als auch die Wasserstoffbilanz in Gleichung 2.17 ein.

$$C_B = C_{Ges} = C_{V_{erl}} + CO_2 + CO \quad (2.16)$$

$$H_{2,Ges} = H_{2,V_{erl}} + H_2O + H_2 \quad (2.17)$$

Unter Verwendung der Kohlenstoff- sowie der Wasserstoffbilanz um den Vergaser ist Gleichung 2.15 nach den H_2 - sowie CO -Stoffmengen des Synthesegases auflösbar. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 2.18 dargestellt.

2.3. Kennzahlanalyse der Biomassevergasung

$$H_2 = (1 - ROC) (2 C_{Ges} + H_{2,Ges}) - 2 C_{Verl} - H_{2,Verl} - CO \quad (2.18)$$

Zur Bestimmung der CO -Stoffmenge gehen im Folgenden die bereits in Kapitel 2.2 beschriebenen Gleichgewichte des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ein. Die vorliegenden Gleichgewichtskonstanten stellen dabei Eingangsgrößen der Vergasung dar.

$$K_C = \frac{c(CO_2)}{c(CO) \sqrt{c(O_2)}} \quad (2.19)$$

$$K_H = \frac{c(H_2O)}{c(H_2) \sqrt{c(O_2)}} \quad (2.20)$$

Da sich sämtliche Gase im Vergaser bzw. im selben Gesamtvolumen befinden, ist der Quotient aus den Gleichgewichtskonstanten auch durch die Stoffmengen der Gase bestimmbar. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten, wie es Gleichung 2.21 beschreibt, resultiert in der Gleichgewichtskonstanten der WGS-Reaktion in Gleichung 2.7. Im Folgenden wird diese als 'Syngas Equilibria Ratio' (SER) bezeichnet.

$$SER = \frac{K_C}{K_H} = \frac{\frac{CO_2}{CO \sqrt{O_2}}}{\frac{H_2O}{H_2 \sqrt{O_2}}} = \frac{CO_2 H_2}{CO H_2O} = K_{WGS} \quad (2.21)$$

Da K_C und K_H lediglich von der im Vergaser herrschenden Temperatur abhängen, gilt dies auch für SER . Dies bedeutet, dass SER sowohl bei variierender Gaszusammensetzung, als auch bei variierendem Druck einen konstanten Wert aufweist. Der temperaturabhängige Verlauf des SER ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Unter Verwendung des SER in Gleichung 2.21 und der gleichzeitigen Berücksichtigung der Kohlenstoffbilanz in Gleichung 2.16 sowie der Wasserstoffbilanz in Gleichung 2.17 ist die Stoffmenge des CO im Synthesegas nach Gleichung 2.22 bestimmbar.

$$CO = \frac{(C_{Ges} - C_{Verl}) H_2}{(H_{2,Ges} - H_{2,Verl}) SER + (1 - SER) H_2} \quad (2.22)$$

Das Einfügen des für CO gefundenen Zusammenhangs in Gleichung 2.15 ergibt die quadratische Funktion in Gleichung 2.23.

$$0 = H_2^2 + p H_2 + q \quad (2.23)$$

mit:

$$p = \frac{C_{Ges} - C_{Verl} + (H_{2,Ges} - H_{2,Verl}) SER}{1 - SER} - (1 - ROC) (2 C_{Ges} + H_{2,Ges}) - 2 C_{Verl} - H_{2,Verl}$$

$$q = - \frac{SER H_{2,Ges} (1 - ROC) (2 C_{Ges} + H_{2,Ges})}{1 - SER}$$

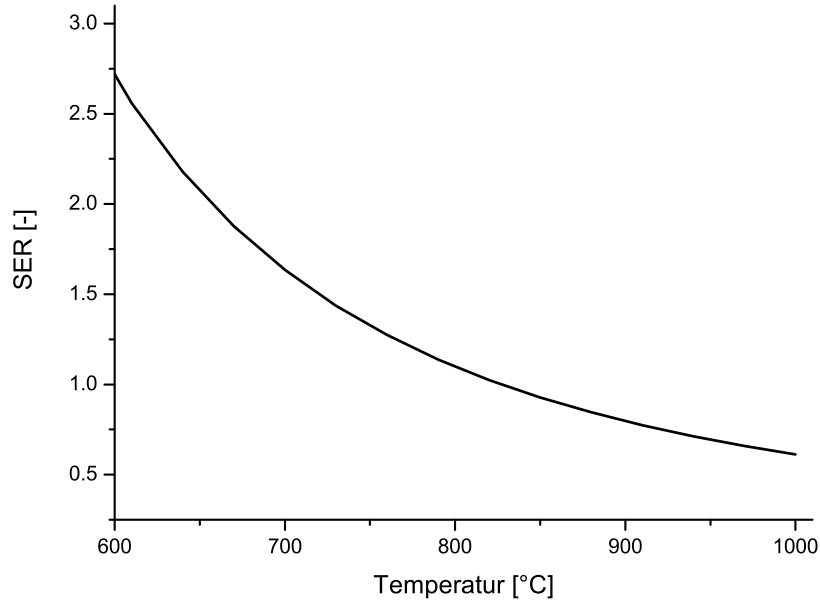


Abbildung 2.12.: Temperaturabhängiger Verlauf des 'Syngas Equilibria Ratio' (SER)

Die Lösung der quadratischen Funktion ist in Gleichung 2.24 angegeben.

$$H_{21,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \quad (2.24)$$

Für die weitere Verwendung des Synthesegases ist meist nicht die Optimierung der H_2 -Stoffmenge, sondern die des molaren H_2 -Gehalts x_{H_2} von Interesse. Da die Mengen an Kohlenstoff und Wasserstoff bekannt sind, welche aus dem Brennstoff ins Synthesegas entweichen, kann x_{H_2} nach Gleichung 2.25 ermittelt werden. Im Falle eines unvollständigen Stoffumsatzes im Vergaser ist die Gesamtgasstoffmenge N_{Ges} um die bereits vorgestellten Verlustvariablen zu verringern. Verdünnend wirkende Gasbestandteile wie z. B. inerter Stickstoff werden im Folgenden in einer VG -Variablen zusammengefasst.

$$x_{H_{21,2}} = \frac{H_{21,2}}{N_{Ges}} = \frac{H_{21,2}}{C_{Ges} - C_{Verl} + H_{2,Ges} - H_{2,Verl} + VG} \quad (2.25)$$

Mit Bezug auf die Gleichungen 2.23 und 2.24 wird deutlich, dass die Berechnung des x_{H_2} in Abhängigkeit des SER -Verlaufs bzw. der Vergasertemperatur steht. Laut Definition des SER sind negative Werte nicht zulässig. Im Wertebereich $1 > SER > 0$ ergeben

2.3. Kennzahlanalyse der Biomassevergasung

sich für die Subtraktion in Gleichung 2.25 negative H_2 -Stoffmengen, welche aus physikalischen Gründen nicht zulässig sind. Der Wertebereich $SER > 1$ ergibt sowohl bei der Subtraktion als auch bei der Addition positive x_{H_2} . Da bei der Addition die x_{H_2} die 100 % überschreiten, ist allerdings lediglich die Subtraktion zulässig. Bei einer Vergasertemperatur von 827 °C gilt $SER = 1$, sodass der x_{H_2} nicht direkt aus Gleichung 2.25 bestimmbar ist. Da der rechts- und der linksseitige Grenzwert allerdings existieren und gleich sind, ist der Grenzwert des x_{H_2} für $SER = 1$ ebenfalls existent und vorgegeben. Somit ist x_{H_2} in Abhängigkeit von SER vollständig wie folgt definiert.

$$x_{H_2}(SER) = \begin{cases} \frac{1}{N_{Ges}} \left[-\frac{p}{2} + \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \right] & : 0 < SER < 1 \\ \frac{1}{N_{Ges}} \left[-\frac{p}{2} - \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \right] & : 1 < SER \end{cases} \quad (2.26)$$

In Abbildung 2.13 ist der Verlauf eines x_{H_2} in Abhängigkeit des SER bzw. der Temperatur exemplarisch für ein H_2/C -Verhältnis der Eingangsströme von 1,5 und $ROC = 0,4$ wiedergegeben. Dieser weist bei 785 °C ein Maximum auf. Die maximale Änderung über den betrachteten Temperaturbereich beträgt lediglich zwei Prozent. Des Weiteren bestätigt der Verlauf von x_{H_2} die Gleichheit des rechts- und linksseitigen Grenzwerts bei einer Vergasertemperatur von 827 °C. Daraus folgt eine vollständige Bestimmbarkeit des x_{H_2} nach Gleichung 2.26 bzw. der Synthesegaszusammensetzung nach den Gleichungen 2.15 bis 2.26 über das betrachtete Temperaturintervall. Da diese Bestimmung in ausschließlicher Abhängigkeit von den Eingangsbedingungen erfolgt, ist die Eignung des erweiterten ROC zu $ROC_{H_2/C}$ als Vergaserkennzahl nachgewiesen.

2.3.2. Darstellung von Synthesegasen im H_2/C - ROC -Diagramm

Wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt, ermöglicht die hergeleitete Vergaserkennzahl $ROC_{H_2/C}$ die eindeutige Bestimmung einer Synthesegaszusammensetzung unter ausschließlicher Kenntnis der Vergasereingangsbedingungen. Somit sind Synthesegaszusammensetzungen unter der alleinigen Verwendung des $ROC_{H_2/C}$ eindeutig bestimmt und darstellbar. Zur Darstellung von Synthesegaszusammensetzungen eignet sich das H_2/C - ROC -Diagramm. Unter der Annahme einer vollständigen Vergasung bei 850 °C und atmosphärischem Druck ergeben sich die in Abbildung 2.14 gezeigten Verläufe des x_{H_2} und des x_{CO} im Synthesegas.

Sowohl x_{H_2} als auch x_{CO} nehmen mit steigendem ROC , d. h. mit steigendem Sauerstoffgehalt ab, da sie zu CO_2 bzw. H_2O umgesetzt werden. Das Verhältnis aus H_2/CO im Synthesegas weist hingegen lediglich eine geringe Abhängigkeit vom ROC auf d. h., dass die H_2/C -Verhältnisse der Eingangsströme nahezu auf die H_2/CO -Verhältnisse im Synthesegas übertragbar sind. Dies resultiert zum einen aus der Lage der Gleichgewichte und zum anderen aus der getroffenen Annahme, dass bei einer vollständigen Vergasung sowohl der eingeleitete Kohlenstoff, als auch der eingeleitete Wasserstoff komplett als CO und CO_2 bzw. als H_2 und H_2O abgegeben werden. Die eindeutige Darstellbarkeit einer Synthesegaszusammensetzung im H_2/C - ROC -Diagramm ist exemplarisch für $ROC_{0,76} = 0,57$ und $ROC_{1,56} = 0,41$ wiedergegeben.

Darstellungen im H_2/C - ROC -Diagramm sind allerdings nicht nur auf die alleinige Ab-

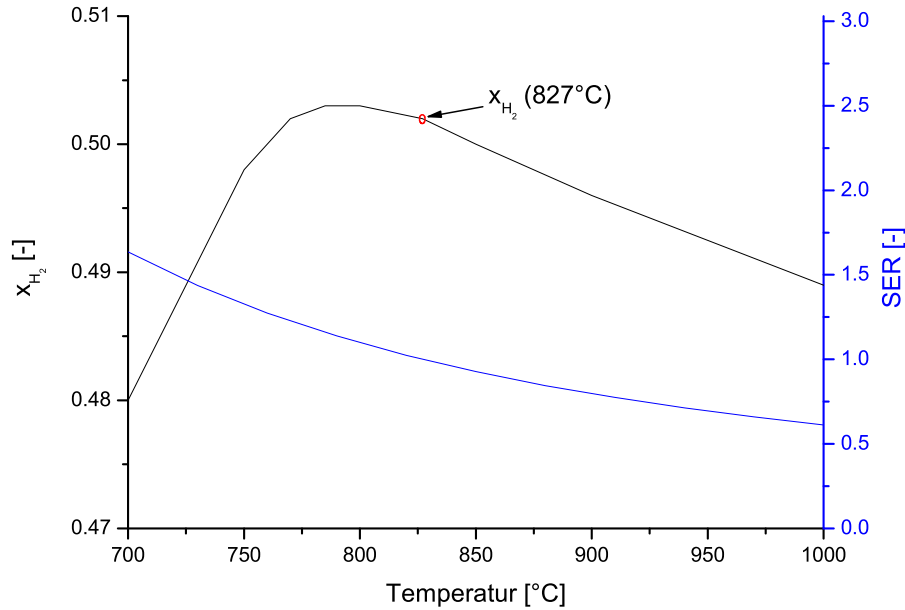


Abbildung 2.13.: SER - bzw. temperaturabhängiger Verlauf des H_2 -Gehalts bei $H_2/C = 1,5$ und $ROC = 0,4$

bildung von Synthesegaszusammensetzungen beschränkt, sondern lassen sich auf erreichbare Synthesegasbereiche erweitern. Der Bereich der erreichbaren Synthesegaszusammensetzungen (BeS) ist sowohl durch den verwendeten Brennstoff als auch durch das eingesetzte Vergasungsmedium vorgegeben. In Abbildung 2.15 sind die erreichbaren Synthesegaszusammensetzungen für die Vergasung der Steinkohle ST-N-1 sowie der Biomasse Wood Pellets Güssing unter Verwendung von Sauerstoff und Wasser dargestellt. Die Zusammensetzung der Steinkohle ST-N-1 ist im Anhang A.1 einsehbar, die der Wood Pellets Güssing ist in Tabelle 2.4 angegeben. Wie in Abbildung 2.15 erkennbar ist, bildet die Brennstoffzusammensetzung den Ursprung sowohl der grün dargestellten Sauerstofflinie (SL) als auch der pink dargestellten Wasserlinie (WL). Diese Linien geben diejenigen Synthesegaszusammensetzungen wieder, welche sich bei Verwendung des jeweiligen Vergasungsmediums ergeben. Da die Zugabe von Sauerstoff eine Erhöhung des ROC bei konstantem H_2/C -Verhältnis bewirkt, weisen die Sauerstofflinien einen senkrechten Verlauf auf. Durch die Zugabe von Wasser hingegen wird zusätzlich zur Erhöhung des ROC das H_2/C -Verhältnis verschoben, sodass die Wasserlinien diagonal verlaufen.

Die Punkte dieser Linien markieren diejenigen Synthesegaszusammensetzungen, welche sich bei der Erhöhung des Vergasungsmediums um $0,1 \text{ kg/kg}_{\text{Brennstoff}}$ einstellen. Die in Abbildung 2.14 dargestellten Synthesegaszusammensetzungen von $ROC_{0,76} = 0,57$ und $ROC_{1,56} = 0,41$ können somit aus der Vergasung von Wood Pellets Güssing mit

2.3. Kennzahlanalyse der Biomassevergasung

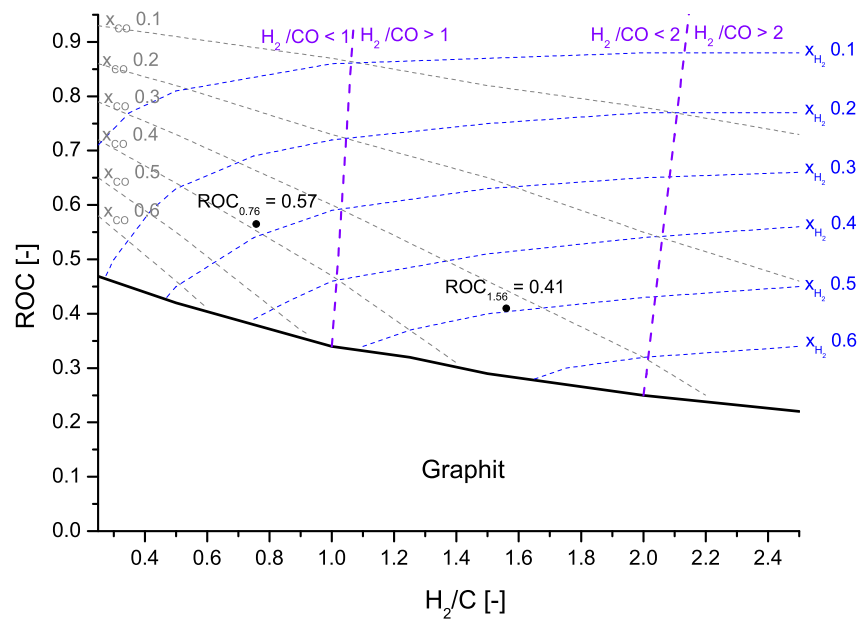


Abbildung 2.14.: x_{CO} - und x_{H_2} -Verläufe im Synthesegas einer vollständigen Vergasung in Abhängigkeit vom H_2/C -Verhältnis und vom ROC bei atmosphärischem Druck und 850 °C Vergasertemperatur

0,6 kg Sauerstoff bzw. 0,6 kg Wasser erzeugt werden. Des Weiteren ist aus Abbildung 2.15 ersichtlich, dass sowohl die Vergasung der Steinkohle als auch die der Biomasse ohne Zugabe eines zusätzlichen Sauerstoffträgers zur Bildung von Graphit führt. Eine Abschätzung des zusätzlichen Sauerstoffbedarfs zur Unterbindung der Graphitbildung wird ebenfalls durch die Angabe von Sauerstofflinien und Wasserlinien ermöglicht. Da die Biomasse bereits einen ROC von 0,23 aufweist, beläuft sich der Vergasungsmediumbedarf zur Unterbindung der Graphitbildung auf lediglich 0,26 $kg_{O_2}/kg_{Biomasse}$ und 0,28 $kg_{H_2O}/kg_{Biomasse}$. Bei der Steinkohle hingegen beträgt der Vergasungsmediumbedarf 1,1 $kg_{O_2}/kg_{Steinkohle}$ und 1,2 $kg_{H_2O}/kg_{Steinkohle}$. Da die Durchmischung der Vergaseratmosphäre mit dem Sauerstoffträger meist sehr inhomogen ist, stellen die ermittelten Werte lediglich einen mindest einzuleitenden Sauerstoffträgerstrom dar. Dieser vermindert zwar die Gefahr der Aufkohlung am Vergasermantel, vermeidet diese aber nicht gänzlich.

Wie aus Abbildung 2.15 ersichtlich ist, beschränkt sich der Bereich der erreichbaren Synthesegaszusammensetzungen (BeS) nicht nur auf die SL und die WL, sondern wird von diesen abgegrenzt. Das bedeutet, dass durch Kombination der Vergasungsmedien sämtliche Synthesegaszusammensetzungen mit einem höheren ROC als die WL und einem höheren H_2/C -Verhältnis als die SL aus dem Brennstoff erzeugt werden können.

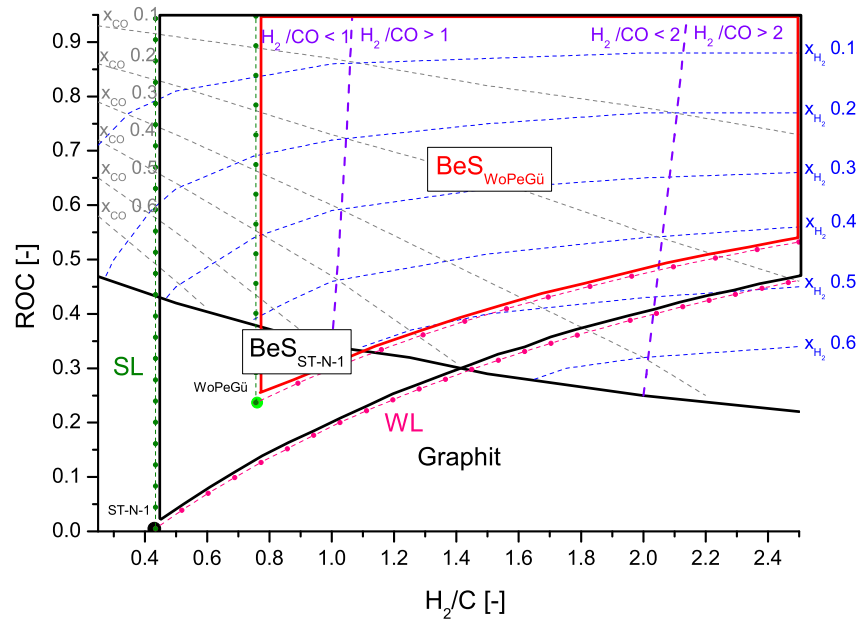


Abbildung 2.15.: Bereiche erreichbarer Synthesegaszusammensetzungen (BeS) bei Verwendung von Biomasse (WoPeGü) und Steinkohle (ST-N-1)

Der so abgegrenzte Bereich ist, wie in Abbildung 2.16 dargestellt, mittels Ursprungsvektoren mathematisch beschreibbar. Diese Vektoren werden, wie in Gleichung 2.27 angegeben, im Folgenden als 'Stemmler Vektor' (*SteVe*) bezeichnet. Für den bereits abgegrenzten BeS sind somit diejenigen Synthesegaszusammensetzungen zulässig, welche die Bedingungen in Gleichung 2.28 erfüllen.

$$SteVe = \begin{pmatrix} H_2/C \\ ROC \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

$$BeS \ni SteVe = \begin{pmatrix} H_2/C_{Syn gas} > H_2/C_{SL} \\ ROC_{Syn gas} > f_{WL}(H_2/C) \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Die Steinkohle weist im Vergleich zur Biomasse sowohl ein niedrigeres H_2/C -Verhältnis als auch einen niedrigeren Sauerstoffgehalt auf. Infolgedessen ist bei der Steinkohlevergasung eine weitere Variation an Synthesegaszusammensetzungen möglich als bei der Biomassevergasung. So sind im Rahmen der Steinkohlevergasung mit ausschließlicher Verwendung von Sauerstoff CO -Synthesegasgehalte von über 64 mol-% erreichbar. Die ausschließliche Verwendung von Sauerstoff im Rahmen der Biomassevergasung führt lediglich zu einem maximalen CO -Gehalt von 53 % im Synthesegas.

Für eine weitere Verarbeitung des Synthesegases zu Treibstoffen wird meist ein H_2/CO -

2.3. Kennzahlanalyse der Biomassevergasung

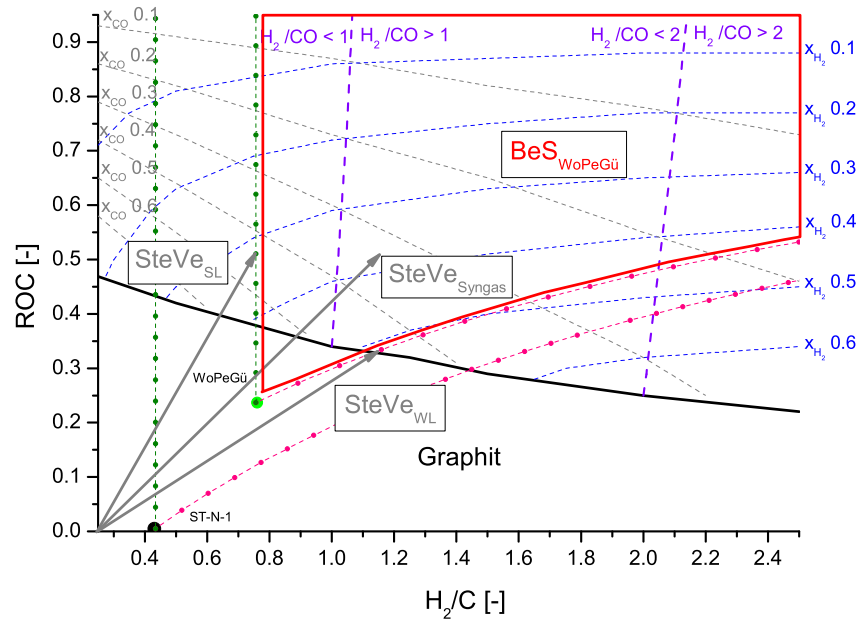


Abbildung 2.16.: Bereichsbegrenzung im H_2/C -ROC-Diagramm mittels *SteVe*

Verhältnis von 2:1 als ideal angesehen [33]. Bei der Biomassevergasung kann dieses Verhältnis durch die Zugabe von $0,97 kg_{H_2O}/kg_{Biomasse}$ direkt erreicht werden, wobei sich ein x_{H_2} von 46 % im Synthesegas ergibt. Im Rahmen der Vergasung von Steinkohle sind x_{H_2} von bis zu 53 % erreichbar. Allerdings ist zu beachten, dass dabei mit $1,8 kg_{H_2O}/kg_{Steinkohle}$ fast der doppelte Einsatz an Wasser notwendig ist. Mithilfe eines H_2/C -ROC-Diagramms sind erreichbare Synthesegaszusammensetzungen bei der Brennstoffvergasung eindeutig und direkt abbildbar. Da die Erstellung eines solchen H_2/C -ROC-Diagramms lediglich auf der Kenntnis der Vergasereingangsbedingungen beruht, stellt ein H_2/C -ROC-Diagramm ein sinnvolles Hilfsmittel zur Planung von Brennstoffvergasungen dar. In den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 werden an reale Bedingungen angepasste Vergasungen in H_2/C -ROC-Diagrammen dargestellt und diskutiert. Die dabei gewonnenen Kenntnisse bilden die Grundlage zur Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung in Kapitel 4.6.

2.4. Bedeutung von Spurstoffen bei der Biomassevergasung

Neben den organischen Verunreinigungen wie Teere werden auch anorganische Spurstoffe bei der Biomassevergasung freigesetzt [34]-[36]. Die Art und Menge der freigesetzten Spurstoffspezies variiert dabei stark je nach Pflanzentyp und Wachstumsgeschwindigkeit. Hinzu kommt, dass Standortmerkmale wie Bodenzusammensetzung und klimatische Bedingungen den Spurstoffgehalt einer Pflanze beeinflussen. Somit kann es selbst beim selben Pflanzentyp in Abhängigkeit vom Erntejahr zu starken Schwankungen in der Spurstoffkonzentration kommen [37].

Die Freisetzung von Spurstoffen während der Biomassevergasung kann massive Einflüsse auf den Vergaser selbst sowie auf einzelne Anlagenteile des Folgeprozesses haben. Durch die Anwesenheit von Spurstoffen wie Chlor (*Cl*), Kalium (*K*), Natrium (*Na*) und Schwefel (*S*) werden folgende Phänomene initiiert bzw. verstärkt:

- Hochtemperaturkorrosion
 - Aufkohlung
 - Chlorierung
 - Sulfidierung
- Deaktivierung von Katalysatoren
- Ablagerung durch Agglomeration

Aufgrund ihrer Werkstoff verändernden Eigenschaft stellt die Hochtemperaturkorrosion eine Gefahr für sämtliche heißen Werkstoffgrenzflächen des Prozesses dar. Das Phänomen der Hochtemperaturkorrosion tritt dabei nicht ausschließlich infolge hoher Spurstoffkonzentrationen auf. Da es sich um metallphysikalische, elektrochemische und chemische Vorgänge handelt, wirken sich auch Oberflächentemperatur sowie Sauerstoffpartialdruck darauf aus. Bei der Biomassevergasung besteht die Gefahr von Aufkohlung, Chlorierung sowie Sulfidierung.

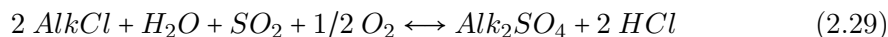
Das erst genannte Problem besteht unabhängig vom Spurstoffgehalt. Zur Aufkohlung kommt es in Folge einer erhöhten Kohlenstoffaktivität im Vergasersynthesegas, die durch das Verhältnis CO_2/CO bestimmt wird. Diese bewirkt die Bildung von Eisen- bzw. Chrom-Carbiden in der Oxidationsschutzschicht des Werkstoffs, wodurch der Werkstoff die Oxidationsbeständigkeit verliert. Die einsetzende Versprödung des Materials führt über die Rissbildung hin zum „metal dusting“, bei dem der Werkstoff zu Metall- und Grafitstaub zerfällt.

Die Sulfidierung tritt sowohl in Nickel- als auch in Eisenbasiswerkstoffen im Temperaturbereich von 300-700 °C auf [38]. Neben den Nickel- (*NiS*) sowie Eisensulfiden (*FeS*) bilden sich auch Chromsulfide Cr_2S_3 . Da im Grundwerkstoff ein höherer Diffusionskoeffizient vorliegt als in der Oxidschicht, wird der Vorgang nach deren Durchdringung beschleunigt und es tritt Zunderbildung auf.

Während des Anfahrens liegen im Vergaser oxidierende Bedingungen vor, womit Gleichung 2.29 zufolge eine Sulfatierung der kondensierten Alkalichloridbeläge begünstigt

2.4. Bedeutung von Spurstoffen bei der Biomassevergasung

wird [39, 40]. Sulfatische Beläge bergen die Gefahr von Oxidschichtauflösung sowohl bei Nickelbasislegierungen als auch bei Stählen [41].



Dabei gilt:

$$\text{Alk} = \text{Na}; \text{K}$$

Je nach Temperatur und Partialdruck der einzelnen Komponenten wird zwischen Korrosion des Typs I und II unterschieden. Die Korrosion von Typ I liegt im Temperaturbereich von 800-950 °C bei gleichzeitig niedrigen SO_3 -Partialdrücken sowie hohen Na_2O -Aktivitäten vor. Unter diesen Bedingungen wird die Bildung von NaNiO_2 thermodynamisch begünstigt, welches in Na_2SO_4 löslich ist. Die Korrosion des Typs II hingegen liegt bei Temperaturen unterhalb von 800 °C bei gleichzeitig hohen SO_3 -Partialdrücken vor. Unter diesen Bedingungen wird die Bildung von Nickelsulfat aus dem Schwefeloxid und dem Nickeloxid thermodynamisch begünstigt. Zusammen mit dem sulfatierten Belag Na_2SO_4 bildet das Nickelsulfat ein niedrig schmelzendes Eutektikum mit einem Schmelzpunkt von 671 °C aus, was wiederum ein deutlich beschleunigtes Materialversagen zur Folge hat.

Bei der Chlorierung des Werkstoffs kommt es infolge verschiedener Mechanismen zwischen mehreren Komponenten wie HCl , Cl , O_2 , H_2O etc. zur Bildung von Eisenchlorid (FeCl_2). Wie in den Abbildungen 2.17 und 2.18 dargestellt, ist die Korrosionsgeschwindigkeit dabei sowohl vom Chlorgehalt des Brennstoffs als auch von der Werkstofftemperatur abhängig.

Beim IGCC-Prozess kommen Katalysatoren meist nicht direkt im Vergaser, sondern erst bei der Weiterbehandlung des Synthesegases zum Einsatz. Da das Synthesegas im Anschluss an die Vergasung gefiltert wird, ist die Katalysatordeaktivierung durch Partikel bereits eingeschränkt. Eine Belagbildung, das sogenannte "fouling"[43], auf der Katalysatoroberfläche ist allerdings weiterhin möglich, da das Synthesegas Alkalispezies beinhaltet, welche bereits bei Temperaturen über 800 °C auskondensieren können. Als Folge der Belagbildung sinkt dann die aktive Oberfläche des Katalysators, wodurch die Reformierung des Synthesegases gemindert wird.

Neben der Belagbildung kann es auch durch direkte chemische Reaktion mit dem Katalysatormaterial zu dessen Deaktivierung kommen. Hierbei handelt es sich meist um Sulfidierung sowie Chlorierung des Katalysatormaterials [44]-[46].

Je nach Biomassezusammensetzung und Temperaturverlauf wird neben der Belagbildung durch Kondensation auch die Ascheagglomeration sowie die Bildung von Ablagerungen begünstigt. Dies gilt vor allem für die Vergasung grasartiger Biomassen, welche gleichzeitig neben den hohen Alkali- auch hohe Silikatgehalte aufweisen. Die Folgen sind Ascheerweichung sowie Schmelzbildung [47]. Erweichte Aschepartikel erschweren die Abscheidung mittels Filterkerzen, da diese die Poren verstopfen oder direkt mit dem Kerzenmaterial reagieren. Des Weiteren kann es zur Bildung von glasigen Überzügen

2.4. Bedeutung von Spurstoffen bei der Biomassevergasung

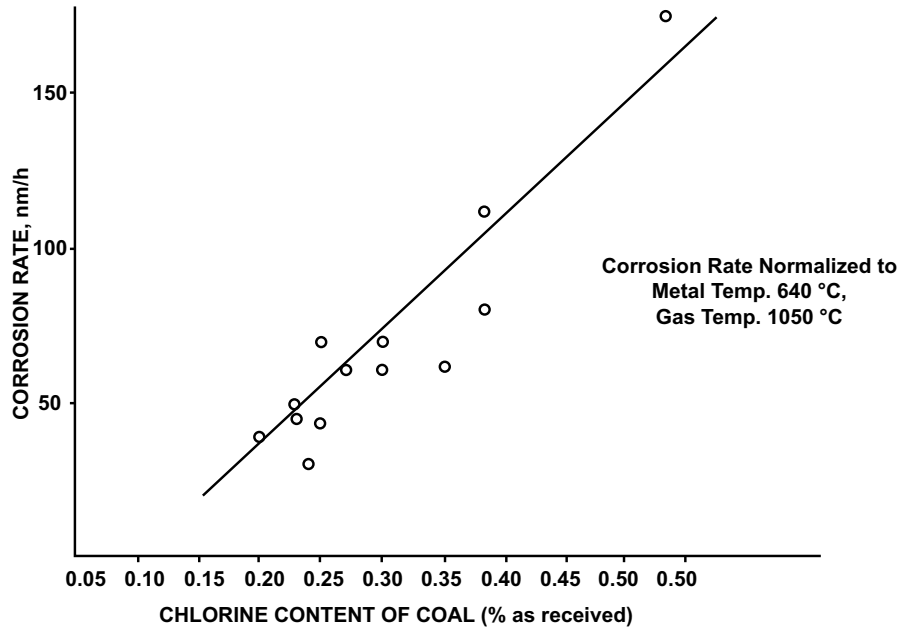


Abbildung 2.17.: Korrosionsrate in Abhängigkeit vom Chlorgehalt des Brennstoffs [42]

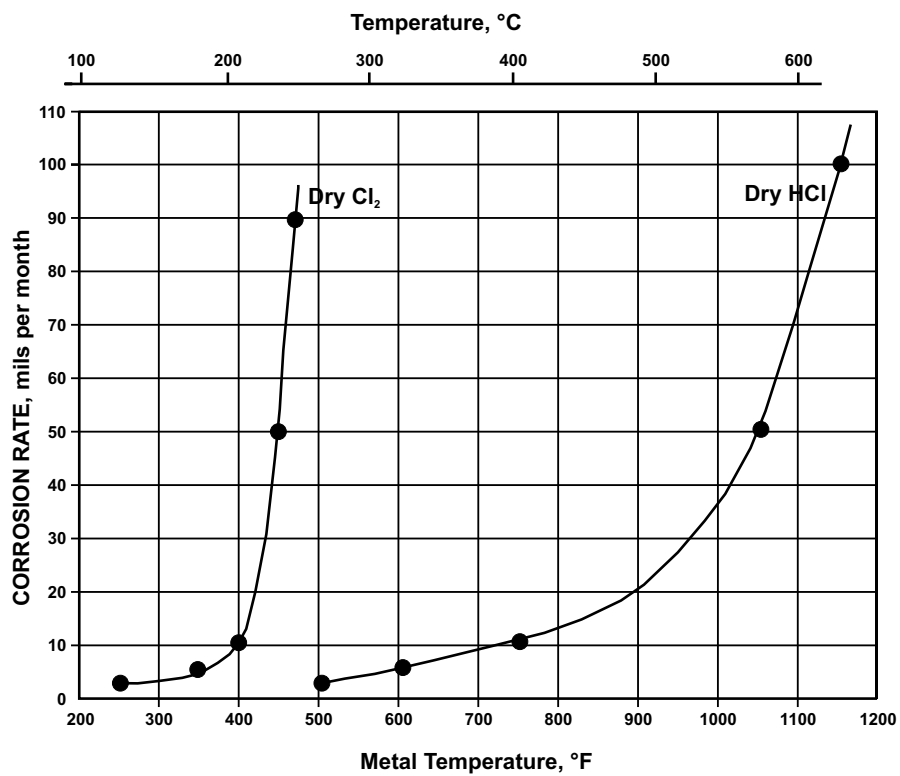


Abbildung 2.18.: Rate der durch Chlor bedingten Korrosion in Abhängigkeit der Temperatur [42]

2.4. Bedeutung von Spurstoffen bei der Biomassevergasung

auf Wärmetauschoberflächen kommen, wodurch der Wärmefluss deutlich reduziert wird.

Der schmelzpunktsenkende Einfluss von Alkalien auf Silikate wird im Folgenden anhand der Betrachtung eines reinen SiO_2 -Kristalls in Abbildung 2.19 erläutert. Auf der linken Seite der Abbildung ist eine vollkommen polymerisierte Struktur dargestellt, d. h. jedes Si^{4+} -Ion ist von vier O^{2-} -Ionen umgeben, wodurch SiO_4 -Tetraeder entstehen. Diese Struktur bildet die Grundlage eines Si-Glases. Ursächlich für den hohen Erweichungspunkt einer SiO_2 -Schmelze sind dabei die starken $Si-O$ -Bindungen.

Das silikatische Netzwerk wird beim Einbau von Kationen wie Na^+ bzw. K^+ durch den anderweitigen Ausgleich der Sauerstoffladung depolymerisiert [48]. Wie in Abbildung 2.19 dargestellt, können die entstandenen Trennstellen wiederum mittels Zugabe von Al_2O_3 geschlossen werden.

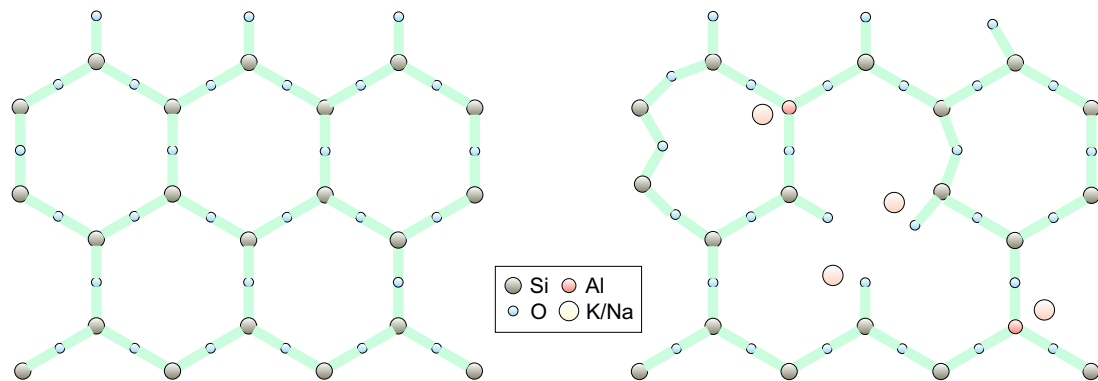


Abbildung 2.19.: Struktur eines SiO_2 -Kristalls und eines silikatischen Glases/Schmelze mit Netzwerkwandlern (Alkalien) und dem Netzbildner Aluminium

2.5. Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

Während der Vergasungsprozess selbst bereits technisch ausgereift ist (Biomassevergaser wurden bereits mehrfach großtechnisch realisiert und betrieben) stellt die Entwicklung einer kostengünstigen, energieeffizienten und ressourcenschonenden Heißgasreinigung das größte Hindernis zur Produktion eines hoch reinen Synthesegases dar [49]–[51]. Dabei wird bereits bei der Erläuterung der unterschiedlichen Vergasungsverfahren in Kapitel 2.2 deutlich, dass der Reinheitsgrad des erzeugten Synthesegases entscheidend für die Wahl des Vergasertyps sein kann. Die Art und Menge der Verunreinigungen im Synthesegas hängen sowohl vom eingesetzten Verfahren als auch vom eingesetzten Brennstoff ab. Mittels Gasreinigung kann die Reinheit des erzeugten Synthesegases verbessert werden, sodass die Gasreinigung einen bedeutenden Übergang von Gaserzeugung zur Gasnutzung darstellt. Entscheidend für die Anforderungen an die Gasreinigung ist dabei die beabsichtigte Gasnutzung.

Als Synthesegasverunreinigung werden allgemein diejenigen Gaskomponenten betrachtet, die ohne Reinigung die Grenzwerte überschreiten und somit eine Gefahr für die Umwelt oder für Anlagenteile von ihnen ausgeht. Darunter fallen bei der Biomassevergasung Partikel, Teere, Stickstoffspezies (sofern mit Luft vergast wird) und Spurenstoffspezies wie *Cl*, *K*, *Na* und *S*. Die Grenzwerte für die Verunreinigungen eines Synthesegases sind in Tabelle 2.7 nach den einzelnen Anlagenteilen sortiert angegeben.

Tabelle 2.7.: Grenzwerte für Synthesegasverunreinigungen in den Anlagenteilen [52]

Verunreinigung	Gasturbine	Kraftstoffsynthese	Brennstoffzelle
Teere [mg/Nm ³]	< 1	< 1	< 0,1
Partikel [mg/Nm ³]	< 1	< 0,2	< 10
Alkalimetalle [ppmv]	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<i>H</i> ₂ <i>S</i> , <i>COS</i> [ppmv]	< 1	< 1	< 1
<i>HCl</i> [ppmv]	< 1	< 1	< 1

Um die Emission von Verunreinigungen bei der Vergasung zu reduzieren, kann entweder der Brennstoff vorbehandelt oder das Synthesegas nachbehandelt werden. Durch die Vorbehandlung von Biomasse wie Auswaschen und Trocknen ist vor allem bei den wasserlöslichen Alkalien eine deutliche Senkung der Emissionen bei der Strohvergasung erreichbar [49, 53]. Somit lässt sich der spätere Reinigungsaufwand der Synthesegase der grasartigen Biomassen durch eine verzögerte Verwendung (Auswaschung durch Regen) erheblich vermindern. Bei den hölzernen Biomassen sind die Alkalien meist organisch gebunden, sodass sich ein Auswaschen lediglich geringfügig auswirkt.

Die Nachbehandlung von Synthesegasen ist wiederum in Verunreinigungsrückhaltung und Gasreinigung unterteilbar. Zur Rückhaltung von Verunreinigungen wird der Brennstoff zusammen mit einem Additiv im Vergaser umgesetzt. Vergasungszusätze wie Kalk, Dolomit, Kaolin oder Titandioxid bewirken eine Verminderung der freigesetzten Schwefel- und Alkalispezies [54]–[57].

2.5. Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

Bei der Teerabscheidung sind nur wenige Verfahren bekannt. Stand der Technik ist es die Teere entweder durch autotherme Reformierung oder durch partielle Oxidation zu cracken.

Zur Partikel- und Ascheabscheidung existiert eine große Vielfalt an unterschiedlichen Verfahren. Die technisch bedeutenden Verfahren lassen sich in Wäsche und Filtration aufteilen:

- Nasswäsche (Nasse Gasreinigung)
- Elektrostatische Filtration
- Zyklonfiltration
- Barrierefiltration

Die bisher effektivste Art der Gasreinigung stellt die Nasswäsche dar. Deren Nachteile sind allerdings die nötige Gaskühlung, welche den Gesamtwirkungsgrad der Anlage verringert, sowie die anfallende Entsorgung von Abwässern.

Bei der elektrostatischen Filtration werden die Partikel in einem elektrischen Feld aufgeladen und anschließend an einer Niederschlagselektrode abgeschieden. Diese Form der Partikelabscheidung ist allerdings anfällig für Belagbildung. Daher ist deren Einsatz auf Biomassen mit hochtemperaturschmelzenden Aschen beschränkt.

Die Abscheidung mittels Zyklon entfernt bis zu 98 % der Partikel mit einem Durchmesser $> 5 \mu\text{m}$ und stellt ein robustes Verfahren dar, welches auch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden kann.

Für die Abscheidung von Partikeln mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ kann ein Barrierefilter verwendet werden. Die Barrierefilter sind in Gewebefilter, Festbett- bzw. Schüttungsfilter sowie Filterkerzen unterteilbar. Die üblichen Gewebefilter sind aus Polymeren, Naturfaser oder Glasfasern aufgebaut, wodurch deren Einsatztemperatur auf maximal 350°C beschränkt ist [20]. Als Festbett- bzw. Schüttungsfilter dienen meist Sägespäne, keramische Kugeln oder Sand. Der Einsatz dieser Filter bei der Biomassevergasung wird allerdings durch die mögliche, bei niedrigtemperaturschmelzender Asche wahrscheinliche Akkumulation von Asche und Teeren äußerst eingeschränkt. Filterkerzen können aus Metallen oder Keramiken gesintert werden und weisen ein weites Spektrum an möglichen Formen auf. Die Porosität sowie die mechanischen Eigenschaften der Filterkerzen hängen dabei von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials ab. Durch das Aufbringen (Beschichten) oder Einbringen (Schüttungen) von katalytisch aktiven Komponenten ermöglicht der Einsatz von Filterkerzen eine kombinierte Teerspaltung und Partikelabscheidung. Da es sich um eine Kuchenfiltration handelt, ist ein sogenanntes zyklisches Backpulsing notwendig, um die Filterkerzen zu regenerieren. Zum Lösen der Partikelschichten auf der Filterkerzenoberfläche wird beim Backpulsing der Gasstrom umgekehrt. Die Partikelabscheidung mittels Filterkerze ist weit verbreitet, wobei keramische Filterkerzen bereits ein hohes Abscheidungspotenzial aufweisen [58].

Die derzeit bei der Biomassevergasung eingesetzten Synthesegasreinigungskonzepte für weitere Schadstoffe wie Alkalien, Schwefel, Chlor und Schwermetalle basieren größtenteils auf konventionellen Methoden wie Kondensation oder Wäsche. Um z. B. ein Abfiltrieren von Alkalien zu ermöglichen, wird das Synthesegas zwischen Zyklon und Barrierefilter durch Wärmetausch auf 350-700 °C abgekühlt und die auskondensierten Alkalien zusammen mit den restlichen Partikeln abgeschieden [59]. Schwefelhaltige Synthesegase werden meist in nassen Gasreinigungsverfahren gereinigt. Diese Verfahren nehmen bis zu 50 % des Anlagenvolumens ein und tragen somit erheblich zu den Kosten des Gesamtprozesses bei [50].

Die Entwicklung eines umfassenden Reinigungsverfahrens bei Vergasertemperaturen stellt daher einen entscheidenden Fortschritt für den Vergasungsprozess dar [49]. Verschiedene Betrachtungen eines kompletten Vergasungsprozesses zeigen, dass durch die Integration einer Heißgasreinigung sowohl der Gesamtwirkungsgrad um mehrere Prozent gesteigert [60] als auch der Exergieverlust gesenkt werden kann [61]. Innovative Verfahren zur Heißgasreinigung oberhalb von 800 °C werden noch entwickelt [19]. Ein mögliches Reinigungskonzept zur umfassenden Gasreinigung bei Vergasertemperaturen beinhaltet eine kombinierte Heißgasreinigung aus Sorption und Filtration [58]. Bei der sorptiven Heißgasreinigung werden die anfallenden Schwefel- und Alkalispezies (Sorbate) durch die Zugabe von Sorbentien aus dem Synthesegas entfernt und das verbrauchte Sorbent anschließend zusammen mit den Partikeln am Heißgasfilter abgetrennt. Je nach Prozessverlauf ist eine Sorbentzugabe im Anschluss an oder direkt im Vergaser möglich. Dabei gelten folgende Anforderungen für das Sorbent [62]:

- Hoher und schneller Umsatz
- Hohe Selektivität bezüglich der Sorbate
- Hohe chemische und mechanische Beständigkeit
- Stabiles und regenerierbares oder zumindest deponierbares Produkt
- Hohe Verfügbarkeit und kostengünstig

2.5.1. Sorptive Heißgasreinigung im Güssing- und im Värnamo-Prozess bei 750-950 °C

Die im Rahmen des UNIQUE-Projekts abgeänderte Führung des Güssing-Prozesses ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Um die angestrebte Zusammenführung von Vergaser, Heißgasfilter und Reformier zu erreichen, werden katalytisch aktive Filterkerzen im Gasausslass des Güssing-Vergasers montiert. Die Filterkerzen sind dabei derart dimensioniert, dass diese lediglich in den freien Gasraum des Vergasers hineinragen.

Zur sorptiven Heißgasreinigung werden die Sorbentien zusammen mit dem Brennstoff in den Vergaser eingeleitet. Somit findet die sorptive Einbindung bei Vergaserbedingungen, 850 °C und 1 bar, statt. Durch das Anbringen des Heißgasfilters am Gasausslass werden Partikel, das Bettmaterial und die Sorbentien im Vergaser zurückgehalten, sodass diese zwischen Vergaser und Brennkammer zirkulieren. In der Brennkammer werden

2.5. Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

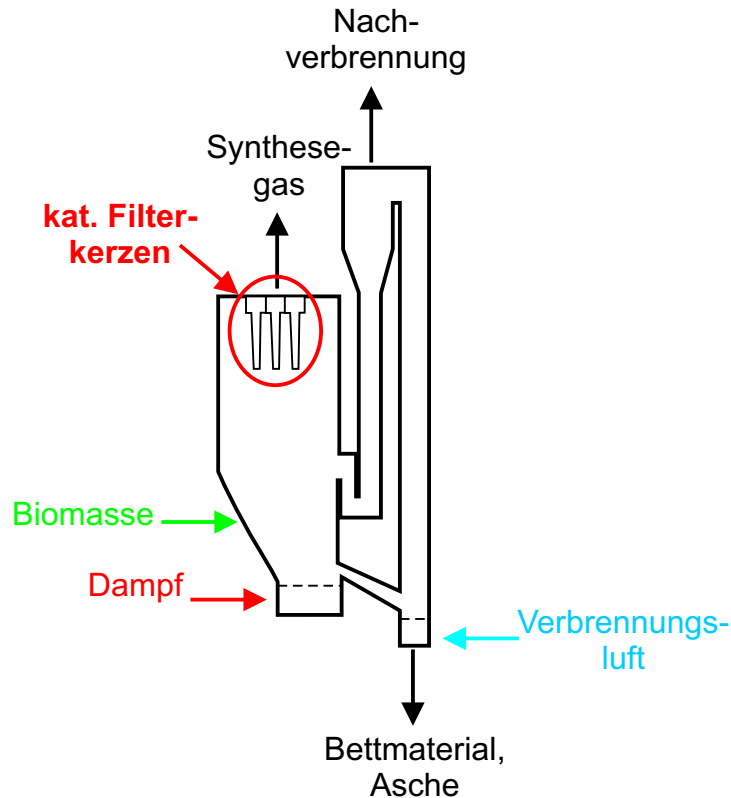


Abbildung 2.20.: Fließbild des Güssing-Prozesses im Rahmen des UNIQUE-Projekts

die Sorbentien ggf. regeneriert oder zusammen mit der Biomasseasche aus dem Prozess ausgeschleust.

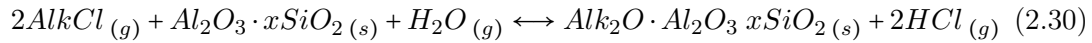
Vor dem Umbau des Värnamo-Prozesses befindet sich im Anschluss an den Druckwirbelschichtvergaser eine Kombination aus Wärmetauscher und Heißgasfilter. Ziel des Umbaus ist die Integration einer sorptiven Heißgasreinigung zur Steigerung der Prozessenergieeffizienz. Das Fließbild des umgebauten Värnamo-Prozesses in Abbildung 2.21 weist eine Sorbentdosierung anstelle des Wärmetauschers auf. Dadurch wird zwischen Zyklon und Heißgasfilter eine sorptive Alkali- sowie Schwefelreduktion im Synthesegas ermöglicht. Die sorptive Heißgasreinigung findet im Värnamo-Prozess bei den Bedingungen des Heißgasfilters, 900 °C und 10 bar, statt.

Um die Reinigungskonzepte des UNIQUE- sowie des CHRISGAS-Projekts umsetzen zu können, muss nun nach geeigneten Alkali- und Schwefelsorbentien gesucht werden. Im Folgenden werden dazu die bisher durchgeführten Untersuchungen zur sorptiven Alkali- sowie Schwefelheißgasreinigung vorgestellt.

PUNJAK et al. [63] haben 1988 den Mechanismus für die Einbindung von Alkalien an aluminosilikatische Sorbentien vorgestellt (s. Gl. 2.30).

Eingehendere Untersuchungen von UBEROI et al. [65] zeigen den genauen Ablauf der

Alkalieinbindung in das SiO_2 -Netzwerk, wie er in Abbildung 2.22 dargestellt ist. Bei der Chemisorption wird die $Si-O-Si$ -Bindung mittels der Anlagerung von Wasser aufgebrochen (Hydrolyse) und die Bindungsenden durch Hydroxylgruppen abgesättigt. Anschließend wird der Wasserstoff unter Bildung von HCl durch die Alkalien substituiert.



Dabei gilt:

$Alk = Na; K$

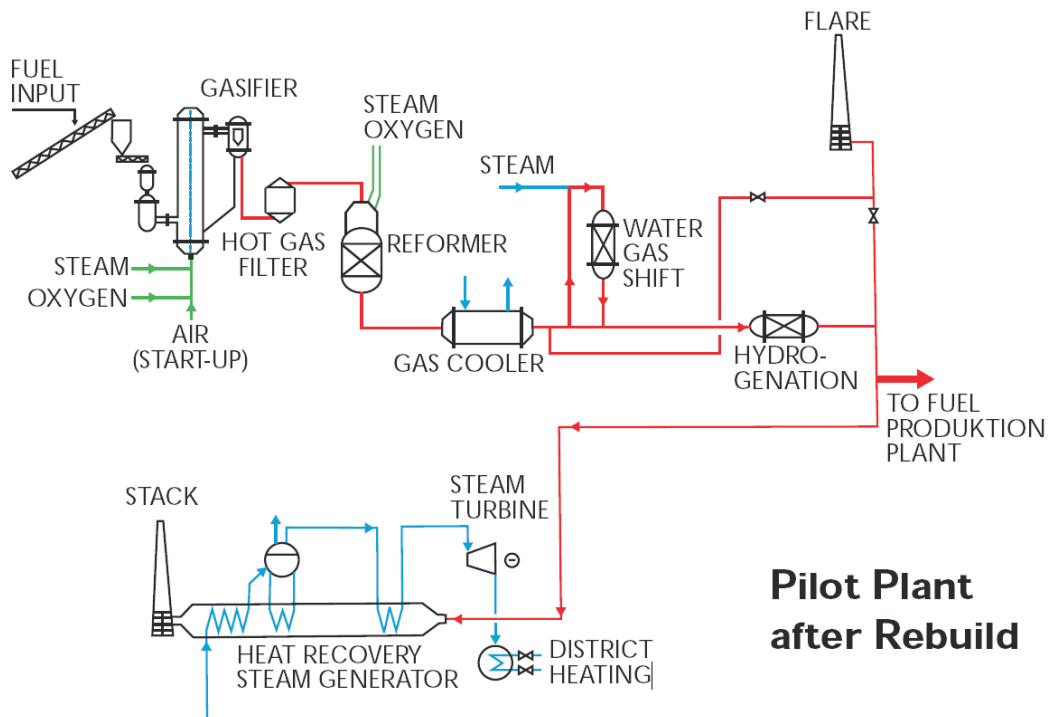


Abbildung 2.21.: Fließbild des umgebauten Värnamo-Prozesses [10]

Die bereits erwähnten und weitere Untersuchungen sind allerdings, bedingt durch das Fehlen von geeigneter Gasanalytik, auf die Untersuchung der beladenen Sorbentien beschränkt [63]-[69]. Als geeignete Sorbentien werden unter anderem Kaolin, Bauxit, Dolomit, Emathlit und Flugasche beschrieben [70].

Das Kriterium zur Beurteilung der Reinigungsgüte stellt allerdings die im Synthesegas verbleibende Alkalikonzentration dar. Wie Tabelle 2.7 zu entnehmen ist, liegt der zu erreichende Alkaligrenzwert bei 0,1 ppmv, dies entspricht 0,0001 mol-% der Gesamtat-

2.5. Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

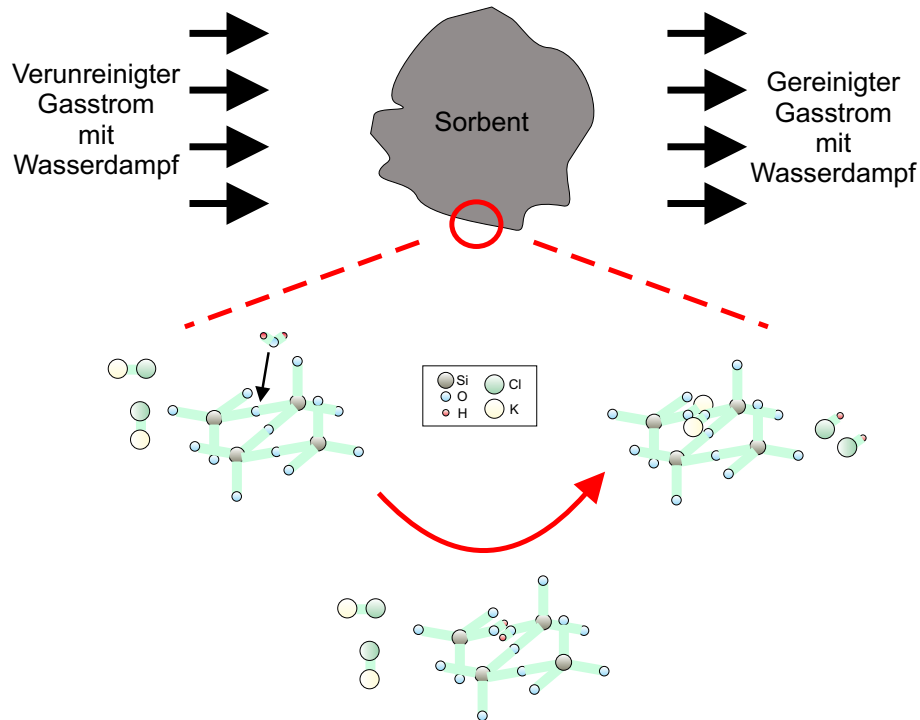


Abbildung 2.22.: Erläuterung des Alkalieinbaus in das silikatische Gitter

mosphäre. Seriöse Rückschlüsse auf bzw. Berechnungen von solch geringen Gaskonzentrationen sind nicht durchführbar. Daher wird das Analysespektrum bei weiteren Untersuchungen um die Alkalikondensatanalyse erweitert [71]–[75]. Allerdings ist das kontrollierte Kondensieren von Alkalien ein schwieriger Vorgang, da die Kondensation von den äußeren Bedingungen abhängt. Dies erschwert die vollständige Abscheidung des Kondensats an der dafür vorgesehenen Stelle.

Daher ist eine Heißgasanalyse fundamental für die Bestimmung der erreichbaren Alkalireduktion im Synthesegas. Zur in situ Analyse von hochtemperaturkondensierenden Gasen haben sich dabei der Oberflächenionisationsdetektor (SID) [76] sowie die Molekularstrahlmassenspektrometrie [77]–[80] bewährt. Allerdings hat die Produktion von Synthesegasen durch Biomassevergasung erst mit dem Bestreben der CO_2 -Reduktion in den letzten Jahren an Interesse gewonnen. Daher sind die bisher vorliegenden Untersuchungen entweder auf die sorptive $NaCl$ -Einbindung in Synthesegasen aus Kohle [81]–[84] oder auf die KCl -Einbindung in Verbrennungsatmosphären [85] ausgerichtet.

Die sorptive Schwefelreinigung in Vergasersynthesegasen wird seit über 30 Jahren erforscht. Bereits 1976 stellten WESTMORELAND et al. [86], basierend auf thermodynamischen Berechnungen, geeignete Metalloxide und deren Einsatztemperatur vor. Die Sorbentien und deren Einsatztemperaturbereiche sind in Abbildung 2.23 dargestellt.

Der Schwefeleinbindungsmechanismus in reduzierenden Synthesegasen ist in Gleichung

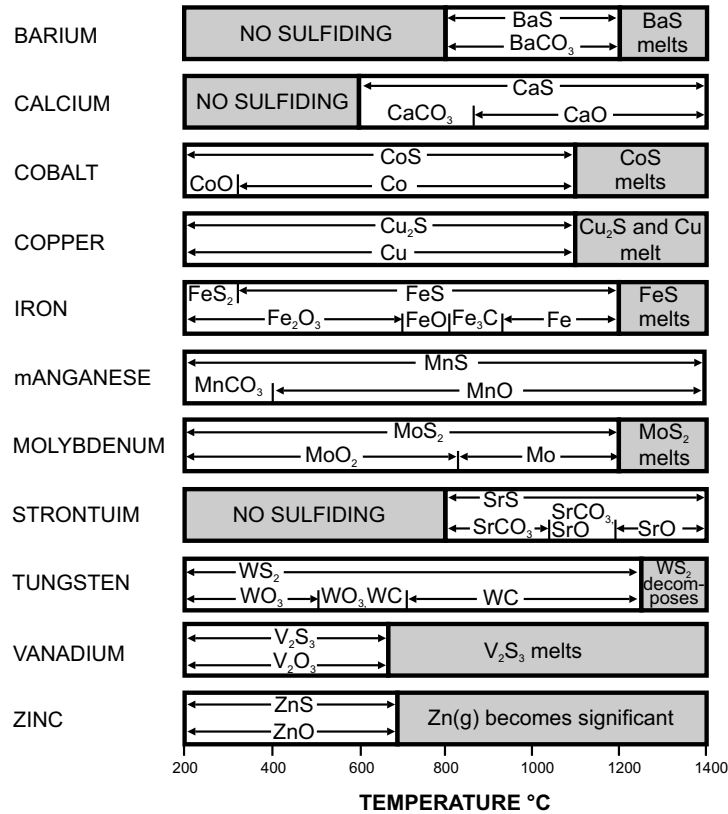
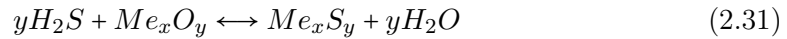


Abbildung 2.23.: H_2S -Sorbentien mit Einsatztemperaturbereich [86]

(2.31) angegeben.



Dabei gilt:

$Me = Ca; Ce; Cu; Fe; Mn; Zn$

Seither sind zahlreiche Untersuchungen zur sorptiven Schwefelreinigung in Vergaser-synthesegasen durchgeführt worden. Im Temperaturbereich bis ca. 700 °C sind bereits mehrere Sorbentien auf *Ca*-, *Ce*-, *Cu*-, *Fe*-, *Mn*- und *Zn*-Basis mit hoher Schwefelkapazität entwickelt worden [87]-[103]. Dabei wird den *Zn*-basierten Sorbentien das größte Potenzial zugeordnet, da sowohl Synthesegasreinheiten unterhalb von 10 ppmv erreicht werden als auch eine hohe Regenerierbarkeit vorliegt [104]-[108]. Allerdings ist der Einsatz der *Zn*-basierten Sorbentien aufgrund des stark ansteigenden *Zn*-Dampfdrucks auf Temperaturen unterhalb von 650 °C beschränkt. Zwar kann die Einsatztemperatur mittels Stabilisierung in einem *Zn-Ti-O*-Mischoxid erhöht werden [109]-[112], allerdings weisen LEW et al. einen erhöhten *Zn*-Dampfdruck bei 800 °C nach [113]. Die Untersuchungen zur sorptiven Schwefelreinigung ab 800 °C und höher beschränken

2.5. Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

sich zum größten Teil auf *Ca*-basierte Sorbentien [114]-[123]. Bemerkenswert ist allerdings, dass sich diese Untersuchungen lediglich auf den Umsatz des Sorbents zum Sulfid fokussieren. So sind bereits die Regenerierbarkeit, der Einfluss anderer Sorbentbestandteile auf den Umsatz, die Calzinierung bzw. Carbonatisierung sowie die Diffusion des Schwefels innerhalb des Sorbents bekannt [124]-[130]. Die erreichbare Schwefelsenkung im Synthesegas, welche das ausschlaggebende Ergebnis für die Verwendbarkeit des Sorbents darstellt, wird hingegen nicht gemessen.

Neben experimentellen Untersuchungen haben sich in den letzten Jahren vor allem thermodynamische Modellierungen zur Bestimmung von erreichbaren Schwefelkonzentrationen in Synthesegasen etabliert. Beschränkten sich die Modelle zu Beginn lediglich auf die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten, so sind diese inzwischen auch auf die Wechselwirkung mehrerer Gleichgewichte erweitert worden [131]-[133]. So bestimmen van der HAM et al. bei Verwendung eines *Ca*-basierten Sorbents die erreichbare Schwefelreduktion auf 20 ppmv im Temperaturbereich von 815-845 °C [134]-[136]. Diese Angabe bezieht sich allerdings auf eine Synthesegaszusammensetzung, welche sich aus der Vergasung von Kohle ergibt. Daher gilt es noch zu prüfen, inwiefern dieser Wert auch in Synthesegasen aus Biomassen seine Gültigkeit behält. Des Weiteren sind die vorgestellten Modelle meist auf eine Synthesegaszusammensetzung beschränkt, sodass die Auswirkungen einer Zusammensetzungsänderung bedingt etwa durch den Wechsel des Brennstoffs oder der Variation des Vergasungsmediums noch weitgehend unbekannt sind. Die im Rahmen dieser Arbeit noch zu entwickelnden Prozessmodelle sollen diese Lücke schließen. Durch die Verwendung der in Kapitel 2.3.1 bereits vorgestellten Kennzahlen soll dabei eine brennstoffunabhängige Interpretation der Ergebnisse ermöglicht werden.

Werden bei den experimentellen Untersuchungen mit fehlender Angabe zur Gasreinheit fast ausschließlich *Ca*-basierte Sorbentien verwendet, so ist deren Präsenz bei den Untersuchungen mit der Angabe der Gasreinheit eher gering. Neben den *Ca*-basierten sind bereits *Ce*-, *Cu*-, *Cr*-, *Mn*-, *Mo*- und *La*-basierte Sorbentien untersucht worden [137, 138]. Zur eindeutigeren Bewertung der Relevanz für das UNIQUE- sowie das CHRISGAS-Projekt sind die Randbedingungen dieser Untersuchungen sowohl in Tabelle 2.8 als auch in Abbildung 2.24 dargestellt.

In Abbildung 2.24 sind die Gleichgewichtssynthesegaszusammensetzungen der bisher durchgeführten Untersuchungen im H_2/C -*ROC*-Diagramm dargestellt. Die eingezeichneten Verschiebungen mancher Synthesegase ergibt sich dabei aus den veränderten Randbedingungen. So sind die eingezeichneten H_2 - und CO -Konzentrationsverläufe für vollständig umgesetzte, pure Synthesegaszusammensetzungen bei 850 °C gültig. Wie allerdings Tabelle 2.8 zu entnehmen ist, weisen sämtliche verwendeten Synthesegase einen Inertanteil von 40-90 mol-% aus. Dieser bewirkt eine Reduzierung in den restlichen Gas Komponenten wie H_2 und CO . Um diese Reduktion dennoch realitätsnah einzeichnen zu können, werden die Punkte entsprechend der H_2 - und CO -Konzentrationen verschoben.

Neben der Verdünnung kommt es in manchen Synthesegasen zu Veränderungen der Komponentenkonzentrationen, da die eingeleitete Zusammensetzung nicht der im Gleichgewicht entspricht. Trifft dies zu, so sind in Tabelle 2.8 neben den eingeleiteten Synthe-

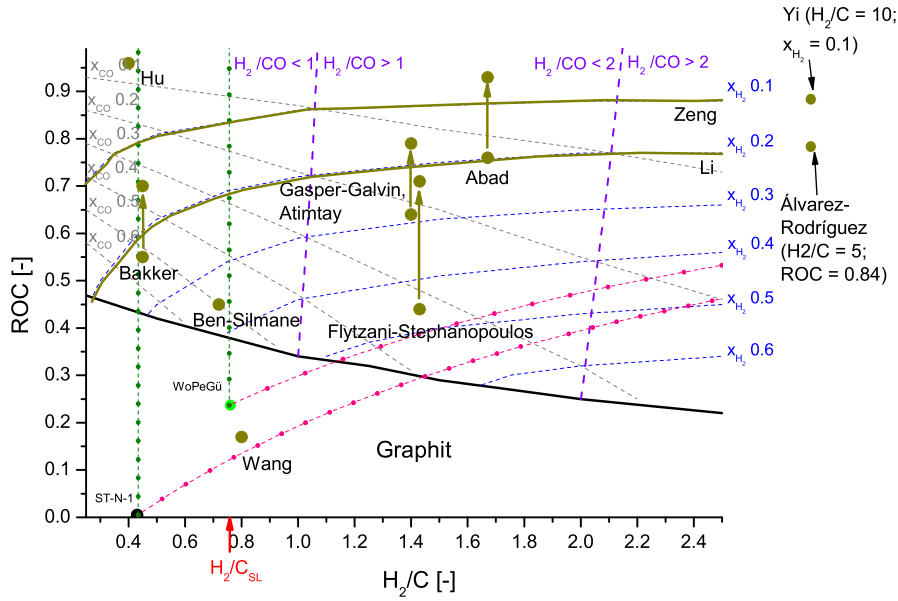


Abbildung 2.24.: Randbedingungen bisheriger Untersuchungen im H_2/C -ROC-Diagramm

segaszusammensetzungen auch die mittels FactSage ermittelten Gleichgewichtszusammensetzungen angegeben. Des Weiteren wird für die Untersuchungen von Yi et al. die Temperaturabhängigkeit der H_2 - sowie CO -Konzentrationsverläufe vernachlässigt. Die Untersuchungen von BAKKER et al. [145], BEN-SILMANE et al. [140], HU et al. [146] sowie WANG et al. [141] erfüllen nicht die Bedingung in Gleichung 2.32 und gehören somit nicht zum Bereich der erreichbaren Synthesegaszusammensetzungen (BeS). Dies bedeutet, dass die verwendeten Synthesegaszusammensetzungen nicht durch die Vergasung von Wood Pellets Güssing erreicht werden können. Daher sind die dort ermittelten Ergebnisse für das UNIQUE- sowie CHRISGAS-Projekt nicht relevant.

$$\text{BeS} \ni \text{SteVeWoPeGü} = \left(\begin{array}{l} H_2/C_{\text{Syngas}} > H_2/C_{\text{SL}} \\ ROC_{\text{Syngas}} > ROC = -0,72 e^{\frac{H_2/C}{-1,78}} + 0,71 \end{array} \right) \quad (2.32)$$

Ferner sind die von ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ et al. [144] und Yi et al. [148] gewählten Synthesegaszusammensetzungen zwar erreichbar, allerdings müsste die eingeleitete Menge an Wasser die der Biomasse um ein Vielfaches übersteigen. Dies erscheint daher als nicht sinnvoll.

Da das bei LI et al. [147] eingesetzte Synthesegas lediglich aus 20 mol-% H_2 besteht, werden nur für H_2 sensitive Einbindungsmechanismen die Bedingungen im Güssing-Vergaser annähernd wiedergegeben. Da im Güssing-Synthesegas allerdings H_2 -Konzen-

2.5. Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

trationen von ca. 35 mol-% vorliegen, ist im Falle eines solchen Einbindungsmechanismus mit einer erheblich ausgeprägteren Inhibierung zu rechnen. Die Synthesegase bei ALTIMTAY et al. [143], GASPER-GALVIN et al. [142] und FLYTZANI-STEPHANOPOULOS et al. [150] enthalten zwar ein Güssing ähnliches H_2/C -Verhältnis, die Ausprägung möglicher Einbindungsinhibierungen weicht aber aufgrund der immer noch vorhandenen Konzentrationsunterschiede weiterhin deutlich ab. Für die im Güssing-Prozess vorliegende Synthesegaszusammensetzung konnte daher keine Referenz ausfindig gemacht werden, die die vorliegenden Bedingungen ausreichend berücksichtigt.

Die Bedingungen der verbliebenen Untersuchungen von ABAD et al. [139] und ZENG et al. [149] ähneln denen am Heißgasfilter im Värnamo-Prozess (CHRISGAS). Da aber keine vollkommene Übereinstimmung zwischen den verwendeten Gaszusammensetzungen und dem Värnamo-Synthesegas vorliegt, ist die Gültigkeit der erzielten Ergebnisse auch hier in Zweifel zu ziehen.

Da die Einhaltung der Grenzwerte aus Tabelle 2.7 bisher weder für die Bedingungen des Güssing- noch die des Värnamo-Prozesses nachgewiesen ist, werden im Rahmen dieser Arbeit zunächst Prozessmodelle erstellt, um die Grenzen und Potenziale der sorptiven Heißgasreinigung abzuschätzen. Da selbst die Sorptionsgrenzen der bereits umfangreich untersuchten *Ca*- und *Cu*-basierten Sorbentien nicht bekannt sind, werden diese zu Beginn simuliert. Die Simulation der Alkalisorption konzentriert sich auf die Einbindung an Alumosilikaten. Abschließend werden die ermittelten Sorptionsgrenzen experimentell überprüft.

Tabelle 2.8.: Randbedingungen und Ergebnisse bisheriger Untersuchungen

Referenzen	T [°C]	P [bar]	Gaszusammen- setzung [mol-%]	GGW Gaszusammen- setzung [mol-%]	Sorbent [-]	Erreichbare c_{H_2S} [ppmv]
Abad et al. [139]	800-1000	10	5 H_2 , 10 H_2O , 0,5 H_2S , 3 CO , 6 CO_2 , Rest N_2	äqui.	CaO	200
Ben- Silmane et al. [140]	800-1000	1	13 H_2 , 5 H_2O , 3 H_2S , 24 CO , 5 CO_2 , Rest N_2	äqui.	MnO	200
Wang et al. [141]	650-800	1	50 H_2 , 10 H_2O , 0,1 H_2S , Rest He	äqui.	CeO_2	< 1
Gasper- Galvin et al. [142]	871	2	13,8 H_2 , 19 H_2O , 0,2 H_2S , 12,5 CO , 11 CO_2 , 1 CH_4 , Rest N_2	17,2 H_2 , 17 H_2O , 0,2 H_2S , 12,5 CO , 11,5 CO_2 , Rest N_2	$Cu-Mo$ - Mn -Zeolith	100
Atimtay et al. [143]	850	2	13,8 H_2 , 19 H_2O , 0,2 H_2S , 12,5 CO , 11 CO_2 , 1 CH_4 , Rest N_2	17,2 H_2 , 17 H_2O , 0,2 H_2S , 12,5 CO , 11,5 CO_2 , Rest N_2	$Cu-Mn$ - Zeolith	200
Álvarez- Rodríguez et al. [144]	< 900	1	18 H_2 , 10 H_2O , 2 H_2S , 6 CO_2 , Rest N_2	14,7 H_2 , 13,3 H_2O , 2 H_2S , 3 CO , 3 CO_2 , Rest N_2	$CaO-MgO$	< 200
Bakker et al. [145]	400-1000	1	17 H_2 , 2,1 H_2O , 0,6 H_2S , 35 CO , Rest Ar	18,3 H_2 , 0,8 H_2O , 0,6 H_2S , 33,7 CO , 1,4 CO_2 , Rest Ar	$Mn-Al-O$	< 5
Hu et al. [146]	950	10	3 H_2O , 1 H_2S , 10 CO_2 , Rest N_2	äqui.	CaO	15
Li et al. [147]	650-850	1	20 H_2 , 2 H_2S , Rest N_2	äqui.	$Cu-Cr-O$ $Cu-Ce-O$	< 5
Yi et al. [148]	600-750	1	10 H_2 , 0,25 H_2S , 1 CO_2 , Rest N_2	äqui.	$Ce-Zr-O$	< 1
Zeng et al. [149]	800	5	10 H_2 , 1 H_2S , Rest N_2	äqui.	$Cu-Cr-O$	< 300
Flytzani-Stephano- poulos et al. [150]	800	1	20 H_2 , 10 H_2O , 0,1 H_2S , 20 CO , 1 CO_2 , Rest He	23,7 H_2 , 6,3 H_2O , 0,1 H_2S , 16,2 CO , 4,7 CO_2 , Rest He	La_2O_3	<1

3. Untersuchungsmethodik und experimentelle Aufbauten

Um die Güte der für den Güssing- und den Värnamo-Prozess angedachten Heißgasreinigungskonzepte zu prüfen, werden experimentelle Untersuchungen in synthetisch zusammengesetzten Synthesegasen durchgeführt. Bevor allerdings die experimentellen Aufbauten eingehender beschrieben werden, wird die Untersuchungsmethodik zunächst genauer erläutert.

3.1. Untersuchungsmethodik

Die Zusammensetzung der Synthesegase wird sowohl bei den Untersuchungen der H_2S -Sorption als auch bei denen der KCl -Sorption mittels Massenspektrometrie bestimmt. Da das KCl bereits bei 800 °C einen geringen Sättigungspartialdruck aufweist, ist für die direkte Analyse der KCl -beladenen Synthesegase ein Molekularstrahlmassenspektrometer notwendig. Auf die Besonderheiten eines Molekularstrahlmassenspektrometers (MBMS) wird im Anschluss an die Beschreibung der Massenspektrometrie eingegangen.

3.1.1. Gasanalytik mittels Massenspektrometrie

Zur Analyse der H_2S -beladenen Synthesegase wird ein handelsübliches Massenspektrometer (Questor GP IV) von der Firma Extrell verwendet. Das zu analysierende Gas wird unter Ausbildung eines Gasstrahls über eine feine Glaskapillare ($\varnothing$ 30 μ m) in die Messkammer des Massenspektrometers eingesogen. Der Kammerdruck beträgt $< 3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Dieser wird mittels einer Pumpenkaskade (Vorvakuumpumpe und Turbomolekularpumpe) erzeugt.

Nach dem Eintritt in die Messkammer passiert der Gasstrahl einen Ionisator, welcher über ein Wolframfilament thermionisch Elektronen emittiert. Mittels elektrostatischer Felder (10V) werden die Elektronen aus dem elektrisch beheizten Filament extrahiert, zu einem Strahl geformt und in den Gasstrom geleitet. Im Kreuzungsbereich des Elektronenstrahls mit dem Gasstrom (Ionisierungsbereich) wird jedes zehntausendste Gasteilchen durch die Kollision mit einem Elektron (Elektronenstoß) ionisiert [151, 152].

Über die Potenzialdifferenz zwischen dem Ionisierungsbereich und der Extraktorlinse (-6V) werden die Ionen aus dem Ionisierungsbereich gezogen. In unmittelbarer Nähe

3.1. Untersuchungsmethodik

des Extraktors befinden sich zwei elektrostatische Linzen, welche die ionisierten Gasteilchen zu einem Strahl formen und in den Quadrupol-Massenfilter leiten [82, 153, 154]. Im Quadrupol-Massenfilter werden die ionisierten Gasteilchen nach dem Verhältnis der Masse zu Ladung (m/z) getrennt [155]-[157]. Das Wirkungsprinzip eines Quadrupol-Massenfilters ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

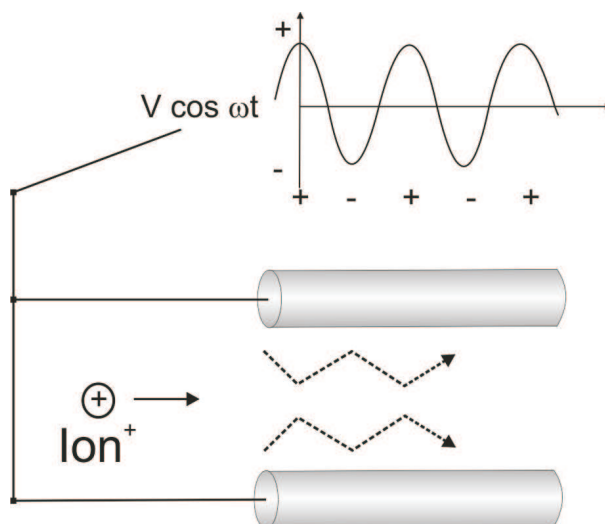


Abbildung 3.1.: Ablenkung positiv geladener Ionen durch die elektrischen Wechselfelder eines Quadrupol-Massenfilters

Ein Quadrupol-Massenfilter ist aus vier quadratisch angeordneten Metallstäben aufgebaut, welche paarweise diagonal elektrisch miteinander gekoppelt sind. An die beiden Stabpaare wird jeweils eine um π verschobene Wechselspannung sowie eine positive bzw. negative Gleichspannung angelegt.

In Folge der Wechselspannung werden alternierend positiv bzw. negativ geladene Wechselfelder relativ zur Mittelachse erzeugt. Wird nun der Strahl aus positiv geladenen Ionen in den Quadrupol-Massenfilter eingeleitet, so werden diese während der Negativphase zu den Stäben hin und während der Positivphase zur Mittelachse hin gezogen (s. Abb. 3.1). Der positive Anteil der Wechselspannung wirkt sich dabei stabilisierend auf die Flugbahn der leichteren Ionen aus. Die parallel angelegte Gleichspannung, welche als Pole Bias (12V) bezeichnet wird, bewirkt hingegen eine Ausschwingungsverstärkung der leichteren Ionen, sodass deren Entladung durch die Kollision mit dem Stabsystem gefördert wird. Ferner wird die Flugbahn der schwereren Ionen stabilisiert. In einem Quadrupol-Massenfilter findet somit eine Separation positiv geladener Ionen durch hochfrequente elektrische Felder statt.

Zur Detektierung einzelner Massen wird die Spannung dieser Felder so abgestimmt, dass lediglich die Ionen eines Masse zu Ladungsverhältnisses den Quadrupol-Massenfilter durchqueren können. Nach dem Passieren des Quadrupol-Massenfilters werden die Ionen entweder über eine Faradayplatte direkt detektiert oder mittels Dynode und Multiplier erst verstärkt und anschließend gemessen. Bei Überlagerung verschiedener Spezies

auf der gleichen nominellen Masse, wie z. B. H_2S und $^{34}O_2$ können die Anteile über die dazugehörigen Isotopenverhältnisse bestimmt werden.

3.1.2. Gasanalytik mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie

Neben dem von TRAN et al. [76, 85] vorgestellten Oberflächenionisationsdetektor (SID) eignet sich vor allem die Molekularstrahlmassenspektrometrie zur in situ Analyse hochtemperaturkondensierender Gase. Im Gegensatz zur SID ermöglicht die Molekularstrahlmassenspektrometrie die parallele Analyse verschiedener Spezies, sodass diesem Verfahren der Vorzug gegeben wird. Die Besonderheit der Molekularstrahlmassenspektrometrie liegt in der weiten Variation an analysierbaren Gasen. So können mit einem Molekularstrahlmassenspektrometer (MBMS) Gase bei Temperaturen bis 1500 °C und Drücken bis 15 bar untersucht werden. In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des MBMS, wie es am IEF-2 betrieben wird, schematisch dargestellt.

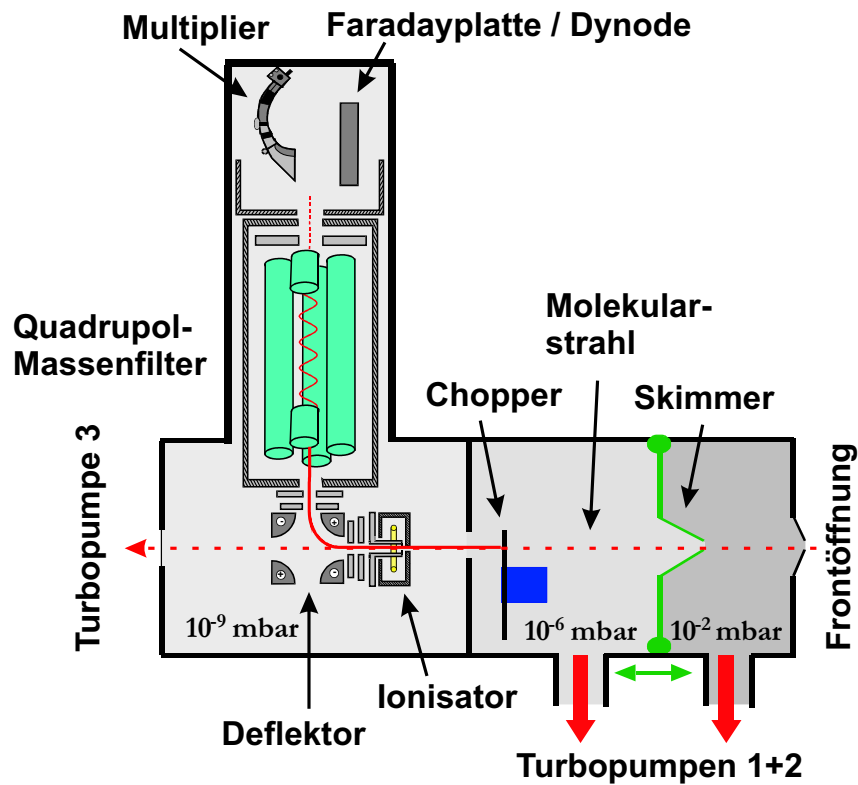


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau des MBMS am IEF-2

Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, besteht der Rezipient des MBMS aus drei differenziell gepumpten Vakuumkammern. Bedingt durch diesen von KANTROWITZ [158, 159] entwickelten mehrstufigen Aufbau ist es möglich, hochtemperaturkondensierende Gase zu analysieren [77]-[80]. Um einen Gasstrom analysieren zu können, muss dieser auf die Frontöffnung ($\varnothing$ 0,3 mm) des MBMS gerichtet werden. Aufgrund des Druckunterschieds

3.1. Untersuchungsmethodik

zwischen dem Gasraum und dem Inneren der ersten Kammer ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) wird das Gas ins MBMS gesaugt.

Essenziell für die Analyse hochtemperaturkondensierender Gase mit dem MBMS ist die Freistrahlexpansion. Der Begriff der Freistrahlexpansion beschreibt die Expansion von Teilchen in einer Überschallströmung, wobei der Kern der Strömung von externen Faktoren unbeeinflusst bleibt. Dies bedeutet, dass die Strömungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Molekulardiffusion übersteigt und infolgedessen Reibungsverluste, Transporteffekte sowie Wärme- und Stoffübertragungen vernachlässigbar sind. KANTROWITZ et al. betrieben bereits in den 1950er hierzu grundlegende Forschungen [159]. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, beruht das Prinzip der Freistrahlexpansion auf dem Strömen eines Gases durch eine feine Düse ($\varnothing 0,1$ mm) in einen Raum mit geringem Druck. Die beschriebenen Aufbauten entsprechen dabei der bereits vorgestellten Kombination aus Frontöffnung und erster Kammer des MBMS. Der Versuch des Gases sich an den niedrigen Kammerdruck anzupassen, bewirkt dessen schlagartige Expansion, sodass die thermische Energie des Gases in kinetische Energie übergeht [160, 161].

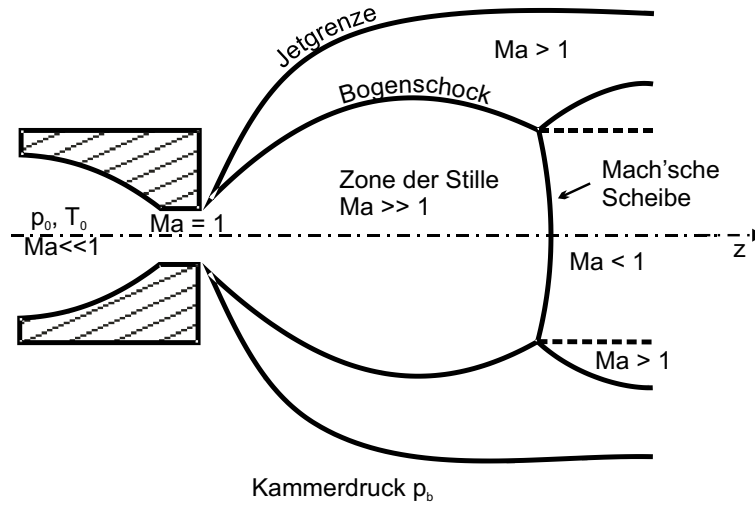


Abbildung 3.3.: Schockstruktur bei der Freistrahlexpansion im Kontinuum [163, 168]

Damit sich im Anschluss an die Durchströmung der Düse eine Überschallströmung ausbildet, muss das kritische Verhältnis G_{krit} aus Gasstaudruck (p_0) vor der Düse und dem Kammerdruck (p_b) hinter der Düse den Wert 2,1 übersteigen. Wie aus Gleichung 3.1 zu entnehmen ist, ist G_{krit} lediglich vom Isentropenexponenten des jeweiligen Gases abhängig.

$$G_{krit} = \left(\frac{p_0}{p_b} \right)_{Ma=1} = \left(\frac{\kappa + 1}{2} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (3.1)$$

Der Isentropenexponent seinerseits hängt von den spezifischen Wärmekapazitäten des Gases ab ($\kappa = C_P/C_V$). Dieser nimmt den maximalen Wert von 1,67 für 1-atomige Gase

(z. B. Ar , Kr , Xe) an. Daher wird die Schallgeschwindigkeit ($Ma=1$) bei Überschreiten von 2,1 bei allen Gasen am Düsenaustritt erreicht. Der Gasdruck im Austrittsquerschnitt der Düse (p_a) ist dann wesentlich höher als der Kammerdruck ($p_a \gg p_b$) und infolgedessen von diesem unabhängig. Der Gasstrom befindet sich daher zunächst in einem „unexpandierten“ Zustand, versucht sich aber anschließend schnellstmöglich dem Kammerdruck anzupassen. Hinter der Düse steigt mit dem Querschnitt der Strömung auch der Wert der Machzahl Ma auf über 1 an, sodass der Druck im Kern der Strömung stark abfällt. Unterschreitet G_{krit} hingegen den Wert von 2,1 so verbleibt die Gasströmung im Unterschallbereich und der Druck am Austrittsquerschnitt der Düse entspricht in etwa dem Kammerdruck [162]-[164]. Ähnliches gilt für die Randbereiche der Überschallströmung. Sobald die Strömungsgeschwindigkeit auf $Ma < 1$ fällt, findet eine direkte Anpassung des Gases an die Kammerbedingungen statt.

Da die Weitergabe von Informationen im Gasstrom an den Unterschallbereich gekoppelt ist, ist die Ausdehnung des Gases bei der Freistrahlexpansion unabhängig von äußeren Randbedingungen. Somit stellt sich eine „Überexpansion“ des Gases ein, sodass der Druck im Kern der Strömung unter den Kammerdruck fällt. In Folge der abermaligen Anpassung des Gases an den Umgebungsdruck bildet sich ein System von Schockwellen aus, wie dies in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Das System der Schockwellen ist eine Kombination aus Bogenschock und Mach'scher Scheibe. Der Bogenschock entsteht radial um den Kern der Strömung, während die Mach'sche Scheibe eine axiale Ausrichtung hat und senkrecht auf der Mittelachse der Strömung steht. Sinkt der Kammerdruck auf unter $1 \cdot 10^{-1}$ mbar, so verlieren die Konturen dieses Schockwellensystems an Schärfe. Nähert sich der Kammerdruck dem perfekten Vakuum an, so lösen sich die Schockwellen vollkommen auf [160, 161]. Durch die Wandlung vom Kontinuumsfluss zum freien Molekularfluss nähert sich der Gasstrom fortlaufend dem Kammerdruck an. Der Gasdruck sowie die Temperatur und die Dichte des Gases nehmen deutlich ab, sodass aufgrund der gesunkenen Teilchenkollisionsfrequenz die Interaktionen zwischen den Gaskomponenten zum Erliegen kommen [160, 162, 163, 165]. Auch nach der Wandlung zum Molekularfluss sinkt die Dichte des Gasstroms mit zunehmender Weglänge ($1/z^2$) weiter ab [166]. Die Geschwindigkeiten der Gasteilchen passen sich in sämtlichen Raumrichtungen an, sodass diese nahezu identisch sind. Der erreichte Zustand wird auch als Quenchen (Einfrieren) bezeichnet.

Neben dem Quenchen bewirkt die Freistrahlexpansion auch eine Trennung der leichten und schweren Gasteilchen an der Frontöffnung des MBMS. Bei der negativen Separation werden die leichten Gasteilchen nach außen abgelenkt, während sich die Schweren auf der Strahlachse aufkonzentrieren. Die Ursache dieser Separation ist eine Druckdiffusion [167], welche sich STEARNS [162] zufolge vor allem direkt stromabwärts einer Einlassdüse im Bereich von $z/d < 5$ ereignet (s. Abb. 3.4). Die Anreicherung von schweren Gasteilchen auf der Strahlenachse wird durch den Membraneffekt zur Invasionsseparation, welcher sich stromabwärts ereignet, noch verstärkt [168]. Damit die beschriebenen Trennungseffekte des MBMS die zu analysierenden Gasgemische nicht zu sehr entmischen, werden stark verdünnte Gase verwendet. Da Helium eine geringe Masse aufweist, bietet sich dies als inertes Trägergas an, welches bis über 90 % des Gesamtgasvolumenstroms einnimmt [78].

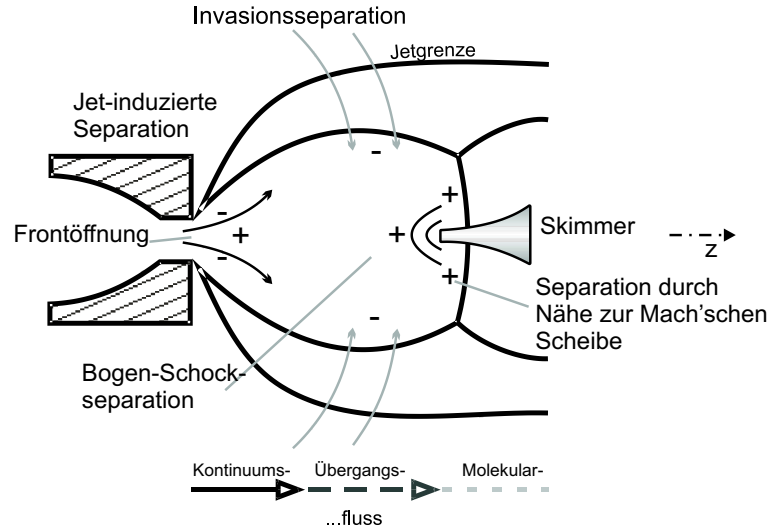


Abbildung 3.4.: Extraktion eines Molekularstrahls aus der „Zone der Stille“ mittels Skimmer

Wie bereits erwähnt, wirken sich die äußeren Randbedingungen der Kammer auf den Kern der expandierten Strömung laut Abbildung 3.3 „Zone der Stille“ nicht aus. Dies bedeutet, dass in der „Zone der Stille“ keine Informationsweitergabe stattfindet, sodass isentrope Bedingungen vorliegen. Durch das Reinragen eines Skimmers, einer düsen-gleichen Öffnung, in dieses Gebiet wird ein Molekularstrahl, bestehend aus gequenchten Gasteilchen, extrahiert. Der Skimmer bildet gleichzeitig den Übergang in die zweite Kammer des MBMS (s. Abb. 3.2). Um die Eigenschaften des Molekularstrahls zu erhalten, muss der Skimmer einige Anforderungen nicht nur in Bezug auf die Position, sondern auch auf das Design erfüllen [169]-[171]:

- Der Skimmer sollte möglichst kurz sein
- Die Eintrittskante sollte möglichst scharf sein
- Um die weitere Expansion des Stroms nicht zu beeinflussen, sollte der innere Mantel in einem möglichst großen Winkel auslaufen
- Der äußere Mantel des Skimmers sollte in einem möglichst spitzen Winkel von der Öffnung weglaufen

Weist der Skimmer z. B. eine zu stumpfe oder beschädigte Kante auf, können in Folge der Bogenschock-Separation massive positive Trennungseffekte auftreten. Die optimale Skimmerspitze verfügt daher lediglich über eine Materialstärke von $1 \mu\text{m}$ [158, 172]. CAMPARGUE beschreibt die optimale Skimmerposition bei einem Kammerdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ wie folgt:

$$z_s^{mm} = k_D \cdot d \cdot \left[\left(\frac{d}{\lambda_0} \right) \left(\frac{p_0}{p_b} \right) \right]^{1/3} \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet z_s^{mm} die Weglänge zwischen der Frontöffnung und der Mach'schen Scheibe, k_D einen Vorfaktor mit Wert 0,125, d den Durchmesser der Frontöffnung und λ_0 die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen vor der Frontöffnung.

Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, wird der Molekularstrahl aufgrund der abermaligen Drucksenkung auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar durch den Skimmer in die zweite Kammer des MBMS gesogen. Die Verschaltung von drei Druckstufen zu einer Kaskade dient unter anderem dem Zweck, in der dritten Kammer einen Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar zu erreichen. Nachdem der Molekularstrahl die Blende zwischen zweiter und dritter Kammer passiert, gelangt dieser in einen ringförmigen Ionisator ($I_{Emission} = 1$ mA). Die ionisierten Teilchen (s. Kap. 3.1.1) werden anschließend mittels einer Extraktorlinse aus dem Ionisierungsbereich in den Deflektor geleitet. Dieser ist aus vier Polen aufgebaut, wobei auf den diagonal angeordneten Polen dasselbe Potenzial von +30 bis 70 V, bzw. -150 bis -250 V anliegt. Mithilfe des Deflektors werden die ionisierten Teilchen um 90° in das Stabsystem abgelenkt. Die Funktionsweise der anschließenden Kombination aus Quadrupol-Massenfilter und dem Multiplier mit Detektor, wird bereits in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Die nicht ionisierten Anteile des Molekularstrahls werden über die Turbomolekularpumpe der dritten Kammer abgesaugt. Da unter anderem auch partikelhaltige Rauchgase mit dem MBMS analysiert werden, dient die Ablenkung der ionisierten Teilchen um 90° dem Schutz des Detektors vor Verschmutzung.

3.2. Experimentelle Aufbauten

Bis auf die Gasanalytik sind die experimentellen Aufbauten bei den Untersuchungen der KCl -Sorption und der H_2S -Sorption nahezu identisch. Bei beiden Sorptionsuntersuchungen wurde das synthetisch zusammengemischte, mit den Verunreinigungen beladene Synthesegas durch eine Sorbentschüttung geführt, welche sich in einem Rohrofen befand. Diese Art des Versuchsaufbaus hat sich bereits in mehreren Untersuchungen bewährt [82]–[84]. Die genauen Aufbauten werden im Folgenden eingehender beschrieben.

3.2.1. Experimentelle Aufbauten zur KCl -Sorption

Zur Bestimmung der durch Sorption erreichbaren KCl -Konzentration in Synthesegasen wurde der in Abbildung 3.5 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Das Synthesegas wurde dabei aus 4 mol-% H_2 und 94 mol-% He synthetisch zusammengemischt. Beim Durchströmen eines Verneblers wurde der Gasstrom weiterhin mit 2 mol-% H_2O beladen und strömte anschließend über einen Flansch mit 4 l/min (i. N.) ins kalte Ende eines Al_2O_3 -Rohres ein.

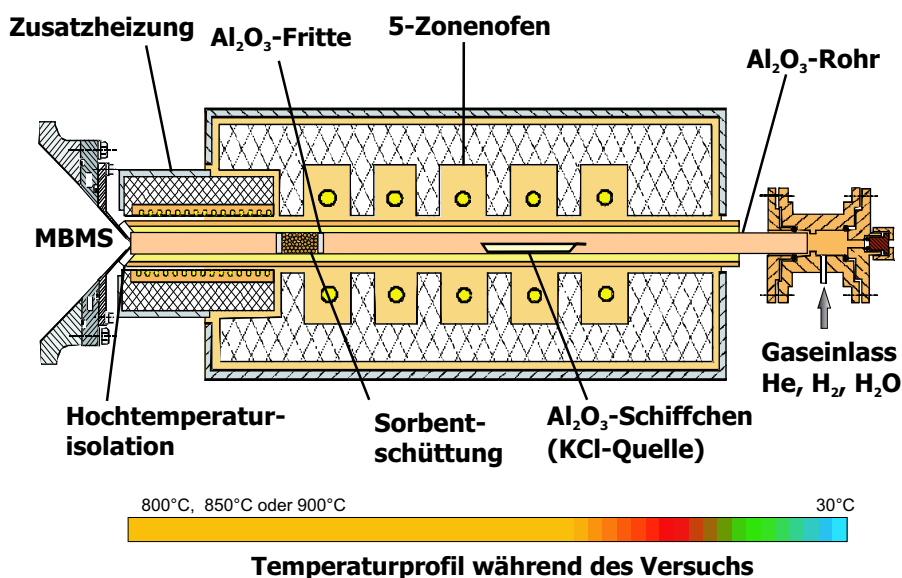


Abbildung 3.5.: Versuchsaufbau KCl -Sorptionsuntersuchungen

Das Al_2O_3 -Rohr mit einem inneren Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 850 mm war waagrecht in einen 5-Zonenofen mit Zusatzheizung eingebracht. Das Synthesegas wurde kurz nach dem Einströmen ins Al_2O_3 -Rohr durch das Überströmen eines 700 °C heißen, mit KCl befüllten Al_2O_3 -Schiffchens (Alkaliquelle) mit ca. 20 ppmv KCl beladen. Die Kontaktoberfläche des KCl mit dem Synthesegasstrom betrug dabei ca. 960 mm².

In einem Abstand von 250 mm durchströmte das *KCl*-beladene Synthesegas anschließend die Schüttung eines alumosilikatischen Sorbents. Um den Rohrquerschnitt mit der Sorbentschüttung vollkommen abzudecken, wurde diese zwischen zwei Fritten aus Al_2O_3 aufgeschüttet und verdichtet. Die Fritten wiesen eine Materialstärke von 10 mm auf und bestanden aus einem grobporigen Hochtemperaturschaum (1800 °C). Ferner wurde die Sorbentschüttung zur Reduzierung des Strömungswiderstands auf eine Korngröße von 2-4 mm fraktioniert. Pro Schüttung wurden ca. 30 g Sorbent, dies entsprach einer Schüttungslänge von 50 mm, eingebracht.

Die Sorptionstemperatur wurde zwischen 800-900 °C variiert. Zur in situ Bestimmung der erreichbaren *KCl*-Konzentration im gereinigten Synthesegas wurde ein MBMS verwendet. Der Ofen war daher auf der Gasauslassseite über eine Dichtung mit dem MBMS verbunden. Wie in Kapitel 3.1.2 bereits beschrieben, diente das *He*-Trärgas der Aufkonzentrierung der schwereren *KCl*-Komponenten auf der Strahlachse während der negativen Separation. Mittels thermodynamischer Berechnung mit FactSage wurde im Rahmen von vorhergehenden Untersuchungen bereits festgestellt, dass die Substitution eines simulierten Rauchgases durch Helium keinerlei Einfluss auf die *KCl*-Sorption ausübt [169].

Die experimentellen Randbedingungen wie Synthesegaszusammensetzung, Synthesegasvolumenstrom sowie die Einstellungen des MBMS (Skimmerposition, Ionisationsspannung usw.) wurden während aller Messungen und auch während der Kalibration konstant gehalten. Genauere Angaben zu den MBMS-Einstellungen sind im Anhang A.5 wiedergegeben.

3.2.2. *KCl*-Sorbentien und deren Vorbereitung

Die Alkaliaufnahme durch unterschiedliche alumosilikatische Sorbentien, wie Bauxit, Kaolin und Bentonit, wurde bereits in verschiedenen Untersuchungen bestätigt (s. Kap. 2.5.1). Die nachfolgenden Untersuchungen zur Bestimmung der im Synthesegas verbleibenden *KCl*-Konzentration sind daher zunächst auf den Einsatz von natürlich vorkommenden Sorbentien fokussiert. Neben den bereits erwähnten Sorbentien werden noch ein Klinoptilolith (Klin), eine Mischung aus Klinoptilolith und Montmorellolith (KlinMon), ein PC-Zeolith (PC) und eine Mischung mit 85 % Klinoptilolith (Klin85) untersucht. Diese Sorbentien gehören sämtlich zu den natürlich vorkommenden Zeolithen, welche aus alumosilikatischen Gittern aufgebaut sind.

Neben den natürlichen Sorbentien werden auch synthetisch hergestellte Zeolithe vom Typ A untersucht. Diese sind ebenfalls aus alumosilikatischen Gittern aufgebaut und bieten ferner die Möglichkeit zur Einstellung eines definierten Porendurchmessers je nach eingelagertem Metall-Ion. Die Primärelemente eines Zeolithen bilden die kristallinen AlO_4 - und SiO_4 -Tetraeder, aus denen durch unterschiedliche Verknüpfungsweisen Sekundärstrukturen aufgebaut werden können. Die Anordnung von acht Kubooktaedern zu einem Würfel bildet die Struktur eines Zeolith-Kristalls des Typs A.

Der A-Zeolith wird zur physisorptiven Kaltgasreinigung bereits vielseitig eingesetzt [173]. Allerdings geht BETTKE [174] zufolge, die zeolithische Struktur oberhalb von 600 °C verloren (s. Abb. 3.6).

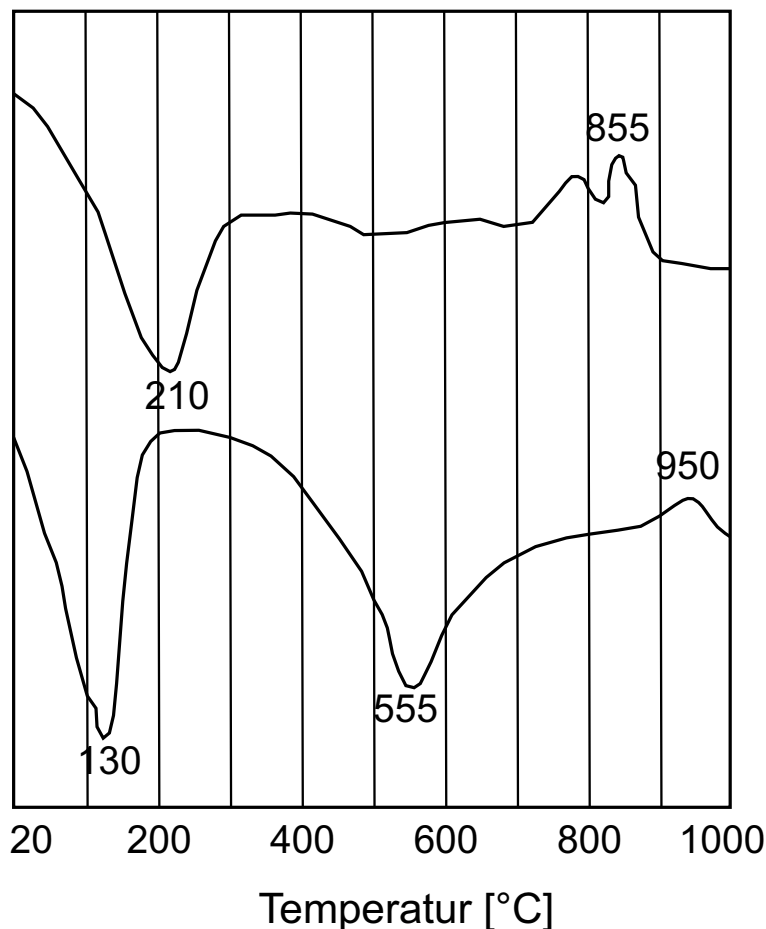


Abbildung 3.6.: DTA-Verläufe des A-Zeolithen Na [174]

Da die Regeneration eines mit *KCl* beladenen Alumosilikats aufgrund des Einbin-
dungsmechanismus nicht durchführbar ist, ist ein vollkommener Erhalt der zeolithi-
schen Struktur keine notwendige Voraussetzung für die *KCl*-Einbindung. Um die *KCl*-
Aufnahme des A-Zeolithen bei 800 °C bis 900 °C zu bestimmen, werden die Untersu-
chungen um die synthetischen A-Zeolithe *Na* und *Ca* erweitert.

Die thermische Stabilität der übrigen Sorbentien wurde mittels Differenzial Thermo-
analyse (DTA) untersucht und bestätigt.

Zur Vervollständigung der Sorbentcharakterisierung wurden weiterhin noch die che-
mische Zusammensetzung sowie die spezifische Oberfläche aller Sorbentien bestimmt.
Diese sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 angegeben. Die chemischen Analysen wurden in
der Zentral-Abteilung für chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich durchge-
führt. Dabei werden die Materialien mit Lithiumborat bei 1000 °C aufgeschlossen, die
Schmelze anschließend mit *HCl* (5 %) gelöst und eine Atomemissionsspektroskopie mit
induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES) durchgeführt. Die spezifische Oberflä-
che wurde mittels BET-Analyse bei atmosphärischem Druck am Institut für Energie-

forschung IEF-1 bestimmt. Bei der BET-Analyse wird die spezifische Oberfläche durch die vom Material aufgenommene Menge an N_2 ermittelt. Sämtliche Sorbentien wurden ohne weitere Vorbehandlung zur KCl -Einbindung verwendet.

Tabelle 3.1.: Chemische Zusammensetzung der KCl -Sorbentien [wt-%]

Sorbent	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SiO_2	Total
Bauxit	57,04	0,04	8,58	0,02	0,04	0,04	6,43	72,19
Kaolin	38,91	0,07	0,40	1,75	0,12	0,08	48,64	89,96
Bentonit	15,11	7,13	5,43	1,00	3,65	1,19	63,86	97,37
Klin	11,71	2,66	1,23	3,01	0,68	0,57	63,43	83,29
KlinMon	12,09	2,10	1,29	3,13	0,63	1,35	63,00	83,58
PC	17,19	4,20	3,43	7,83	0,81	1,75	52,50	87,71
Klin85	13,22	6,44	3,00	1,69	1,26	1,48	54,21	81,30
A-Zeolith Na	31,92	0,36	0,86	0,14	1,82	17,52	45,21	97,85
A-Zeolith Ca	27,01	8,95	0,66	0,25	1,66	5,53	37,07	81,13

Tabelle 3.2.: Spezifische Oberflächen der KCl -Sorbentien [m^2/g]

Sorbent	Spezifische Oberfläche
Bauxit	25
Kaolin	5
Bentonit	34
Klin	20
KlinMon	12
PC	9,3
Klin85	14
A-Zeolith Na	381
A-Zeolith Ca	381

3.2.3. Quantifizierung und Kalibrierung von KCl -Konzentrationen mittels MBMS

Um die am MBMS gemessene Signalintensität mit den jeweiligen KCl -Konzentrationen korrelieren zu können, wurden Kalibrierungsmessungen durchgeführt. Wie in Abbildung 3.7 dargestellt, entsprach der apparative Aufbau dem Versuchsaufbau zur KCl -Sorption, mit Ausnahme der nicht vorhandenen Sorbentschüttung (Leerrohrmessung). Ferner wurde die Temperatur der KCl -Quelle über mehrere Leerrohrmessungen schrittweise entsprechend der gewünschten Synthesegasbeladungen variiert. Die KCl -Konzentration im Synthesegas einer Leerrohrmessung wurde dabei über den Gewichtsverlust der KCl -Quelle und die Messdauer bestimmt. Die Dauer einer Leerrohrmessung hing von der gewählten Temperatur ab. Aufgrund der äußerst niedrig gewählten

3.2. Experimentelle Aufbauten

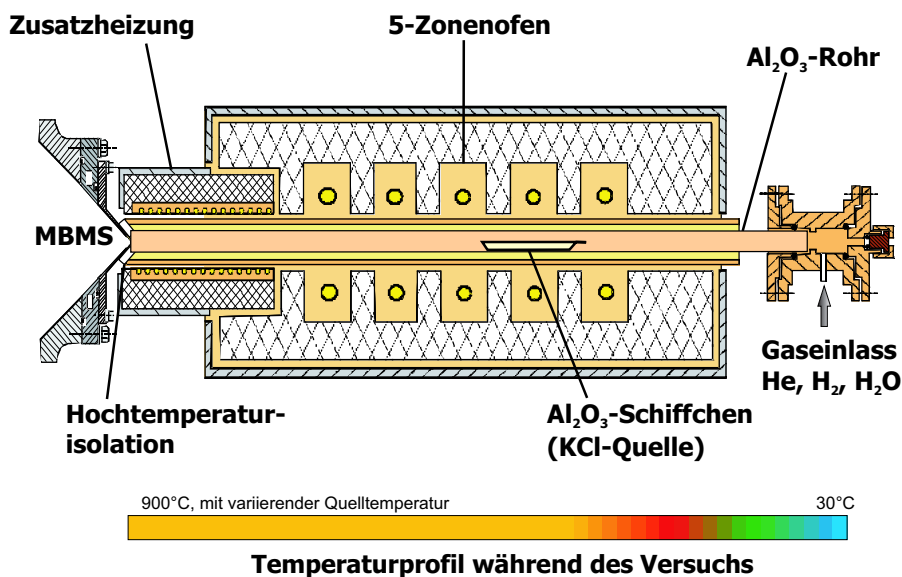


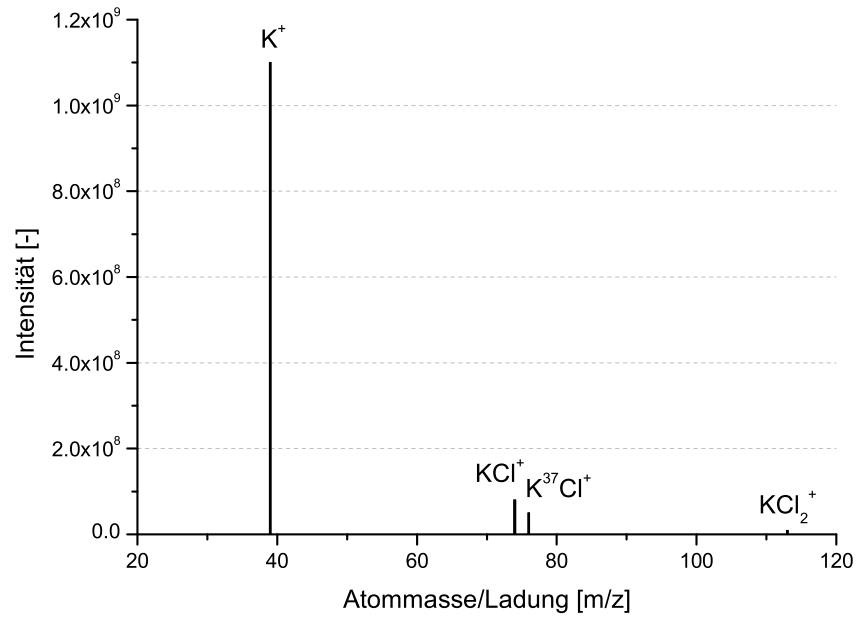
Abbildung 3.7.: Versuchsaufbau *KCl*-Kalibrierung

KCl-Konzentrationen ($< 0,1$ ppmv) dauerte eine Leerrohrmessung bis zu 120 h. Zur Aufnahme des korrelierenden Messsignals wurden zyklisch Massenspektren am MBMS aufgenommen.

Da die detektierten Teilchen vorher nicht nur separiert, sondern auch ionisiert werden, treten auch Molekülfragmente auf. Die Quantität der generierten Molekülfragmente hängt dabei von der Ionisierungsenergie ab. In Abbildung 3.8 sind die zur *KCl*-Sorption relevanten Spezies mit den auftretenden Fragmenten exemplarisch dargestellt.

Die Massen 74 und 76 sind dem $K^{35}\text{Cl}^+$ bzw. $K^{37}\text{Cl}^+$ direkt zuzuordnen. Ferner weisen die Massen 35, 37 und 39 die Anwesenheit der *KCl*-Fragmente $^{35}\text{Cl}^+$, $^{37}\text{Cl}^+$ und $^{39}\text{K}^+$ nach. Da Chlor bei Anwesenheit von Wasser zu *HCl* reagiert, sind auch Signale auf den Massen 36 und 38 messbar. Auf den Massen 56 und 58, welche dem *KOH* bzw. $K^{18}\text{OH}$ entsprechen, sind allerdings keine nennenswerten Signalanstiege zu beobachten. Obwohl das Signal der Masse 39 die höchste Intensität aufweist, erfolgt die Quantifizierung des Kaliumchlorids über die Masse 74 ($K\text{Cl}^+$), da das K^+ -Fragment bei *KCl*-Konzentrationen unterhalb von 0,5 ppmv nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden ist.

Da die anschließenden Untersuchungen klären sollen, ob die angestrebte *KCl*-Konzentration mittels sorptiver Heißgasreinigung unterschritten werden kann, konzentrieren sich die Leerrohrmessungen auf diesen Konzentrationsbereich. Die Leerrohrmessungen zur Erstellung der Intensitäts-Konzentrations-Korrelation wurden bei 500 °C (Versuchsdauer = 114 h), 525 °C (Versuchsdauer = 117 h), 540 °C (Versuchsdauer = 70 h) und 566 °C (Versuchsdauer = 114 h) durchgeführt. Dabei stellten sich *KCl*-Konzentrationen von 0,01 ppmv, 0,055 ppmv, 0,082 ppmv und 0,396 ppmv im Synthesegas ein. Die

Abbildung 3.8.: Massenspektrum bei 7 ppmv KCl in $He/H_2/H_2O$

sich aus diesen Messpunkten ergebende Korrelation ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Während der beschriebenen Leerrohrmessungen konnte eine Intensitätskonstanz der Masse 74 nachgewiesen werden, bei der sich das Signal der Masse 74 selbst bei einer KCl -Beladung von lediglich 0,01 ppmv dauerhaft vom Untergrund abhob. Die Kombination der gemessenen Signale auf Masse 74 mit den parallel auftretenden Konzentrationen führt zu einem exponentiellen Verlauf (s. Abb. 3.10).

3.2. Experimentelle Aufbauten

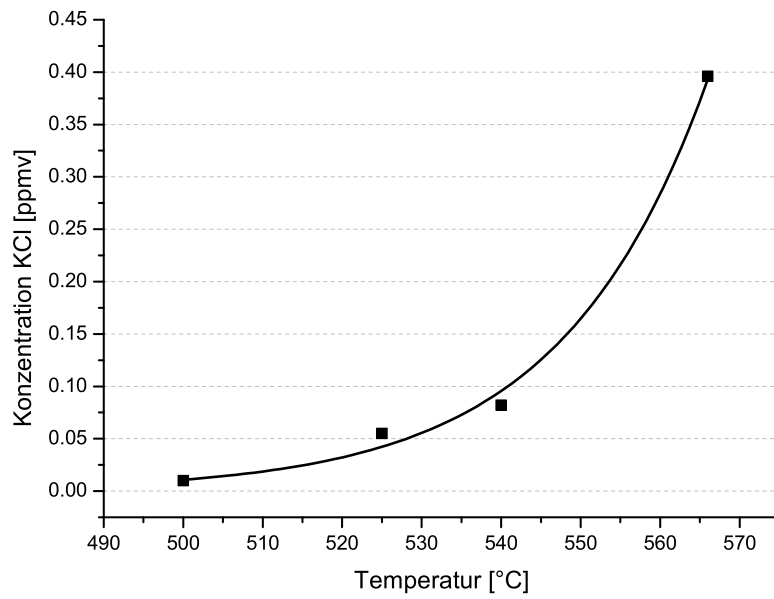


Abbildung 3.9.: Verlauf der Korrelation zwischen Temperatur und *KCl*-Konzentration im Synthesegas

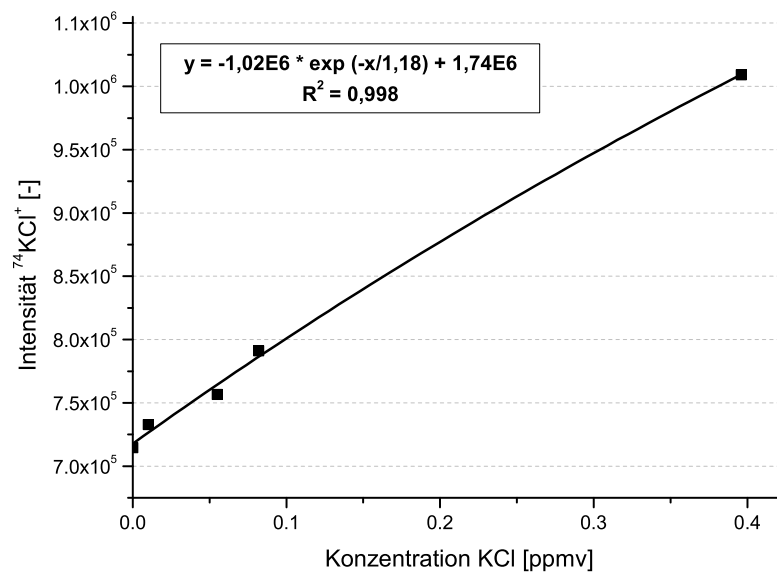


Abbildung 3.10.: Verlauf der Korrelation zwischen Signalintensität auf Masse 74 und *KCl*-Konzentration im Synthesegas

3.2.4. Experimentelle Aufbauten zur H_2S -Sorption

Der in Abbildung 3.5 wiedergegebene Versuchsaufbau zur Bestimmung der sorptiven H_2S -Aufnahme in Heißgasen stellt eine Kombination aus den in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.3 bereits beschriebenen Versuchseinrichtungen dar. Da H_2S bereits als Gasmischung eingeleitet wurde, war die Platzierung einer Quelle stromaufwärts der Sorbentschüttung nicht notwendig.

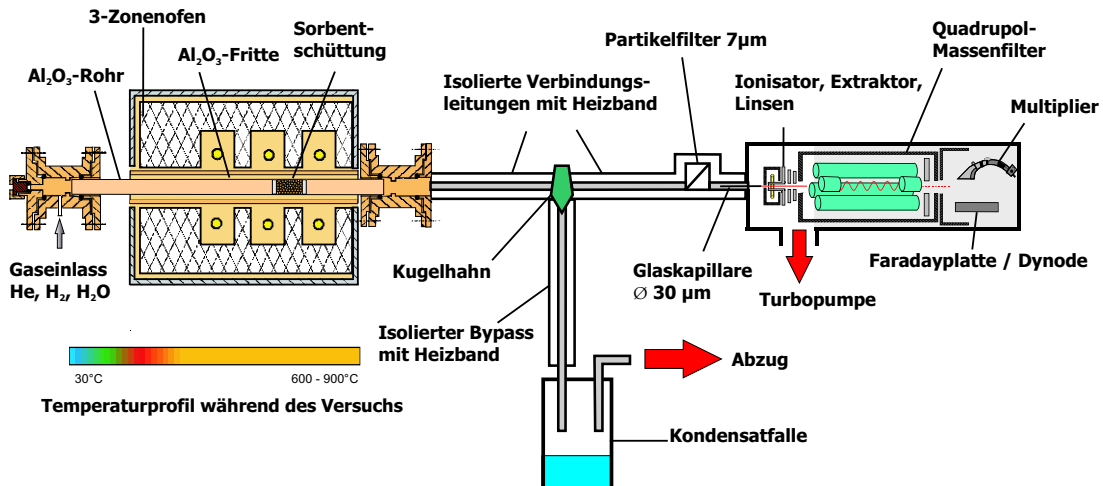


Abbildung 3.11.: Versuchsaufbau zur Untersuchung der H_2S -Sorption in Heißgasen

Für die H_2S -Sorptionsuntersuchungen wurde ein Synthesegasstrom von 0,2 l/min (i. N.) mit 36 mol-% CO , 25,5 mol-% H_2 , 26,5 mol-% H_2O und 12 mol-% Ar synthetisch zusammengemischt. Das H_2S war mit 0,1 mol-% dem CO beigemischt, d. h. die H_2S -Eingangskonzentration beträgt 360 ppmv. Laut thermodynamischer Berechnung mit FactSage ergab sich daraus bei 850 °C die Synthesegaszusammensetzung des Güssing-Vergasers (s. Tab. 2.3). Der Ar -Anteil substituierte dabei den inerten N_2 - sowie den thermodynamisch nicht stabilen CH_4 -Anteil der Güssing-Synthesegaszusammensetzung. Während das CO , H_2 und Ar bereits vor dem Einströmen in das Al_2O_3 -Rohr (Ø 35 mm, Länge 800 mm) zusammengemischt wurden, wurde H_2O aufgrund des hohen Gehalts per Peristaltikpumpe (PD 5201) der Firma Heidolph direkt in den heißen Gasraum eingeleitet. Da eine stark differenzierte Temperaturverteilung über die Rohrlänge bedingt durch das Fehlen einer Quelle nicht notwendig war, war ein Ofen mit drei Heizzonen ausreichend. Die Sorptionstemperatur wurde im Rahmen der H_2S -Sorptionsuntersuchung zwischen 750-900 °C variiert.

Für die Messung wurden ca. 30 g des Sorbents zwischen zwei Al_2O_3 -Fritten platziert und verdichtet (s. Kap. 3.2.1). Zur Begrenzung des Strömungswiderstands war die Korngröße der Schüttung auf 2-4 mm fraktioniert. Nach dem Durchströmen der Sorbentschüttung wurde das gereinigte Synthesegas zur Analyse in ein handelsübliches Massenspektrometer (Questor GP IV) der Firma Extrell (s. Kap. 3.1.1) eingeleitet. Um ein Auskondensieren des Wassers zwischen dem Ofen und dem Massenspektrometer zu

3.2. Experimentelle Aufbauten

verhindern, wurden die Übergangsleitungen mittels Heizband auf ca. 200 °C erhitzt. Ferner wurde zum Schutz des Massenspektrometers ein Partikelfilter mit Maschenweite 7 μm in die Übergangsleitung eingebaut. Dies war notwendig, da sich am Ofenausgang sowie in der Verbindungsleitung in Folge der Temperatursenkung Grafit niederschlug. Der nicht vom Massenspektrometer analysierte Anteil des Synthesegases wurde über eine weiterhin beheizte Leitung in eine Kondensatfalle geleitet. Dort kondensierte das noch im Gasstrom enthaltene Wasser aus und das restliche Synthesegas wurde über einen Abzug abgeleitet.

Während der Aufheiz- sowie der Abkühlphasen wurde der Versuchsraum mit Inertgas (*Ar*) gespült. Diese Gasströme wurden über den Bypass und die Kondensatfalle direkt in den Abzug geleitet.

3.2.5. H_2S -Sorbentien und deren Vorbereitung

Die Untersuchungen folgten zunächst dem Ansatz, ein möglichst kostengünstiges H_2S -Sorbent für den Güssing- und den Värnamo-Prozess zu ermitteln. Daher wurden vornehmlich natürlich vorkommende Materialien wie Dolomit und natürlicher Zeolith mit einem Klinoptilolithanteil von 85 % (Klin85) sowie bei technischen Anwendungen anfallende Materialien wie Hüttenkalk als *Ca*-basierte H_2S -Sorbentien verwendet. Zum Vergleich wurden ferner die Sorptionseigenschaften eines kommerziell erhältlichen Brandkalks (Sorbacal) der Firma Rheinkalk untersucht.

Als *Cu*-basiertes H_2S -Sorbent kam ein *Cu*-Olivin zum Einsatz, welches im Rahmen des UNIQUE-Projekts von der Universität Strasbourg zur Verfügung gestellt wurde. Da der *Cu*-Olivin in der Brennkammer des Güssing-Prozesses regeneriert werden soll, wurde neben der erreichbaren H_2S -Reduktion noch das Alterungsverhalten des Materials untersucht.

In Analogie zu den *KCl*-Sorbentien wurden auch die H_2S -Sorbentien mittels chemischer Analyse (Zentral-Abteilung für chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich) und spezifischer Oberfläche (Institut für Energieforschung IEF-1) charakterisiert. Die chemische Zusammensetzung sowie die spezifischen Oberflächen sämtlicher H_2S -Sorbentien sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 wiedergegeben.

Tabelle 3.3.: Chemische Zusammensetzung der H_2S -Sorbentien [wt-%]

Sorbent	Al_2O_3	BaO	CaO	CuO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SiO_2	SrO	Total
Dolomit	1,0	-	29,0	-	2,9	0,1	22,1	0,1	0,8	-	56,0
Klin85	13,2	-	6,4	-	3,0	1,7	1,3	1,5	54,2	-	81,3
Hüttenkalk	22,1	-	44,4	-	7,7	0,1	7,6	0,1	8,6	-	90,6
Sorbacal	0,2	-	98,1	-	0,2	0,0	0,8	0,0	0,5	-	99,8
<i>Cu</i> -Olivin	-	-	-	8,9	-	-	50,6	-	41,9	-	101,4
90 <i>Ca</i> 10 <i>Ba</i>	-	23,3	76,7	-	-	-	-	-	-	-	100
90 <i>Ca</i> 10 <i>Sr</i>	-	-	83,0	-	-	-	-	-	-	17,1	100,1
10 <i>Ca</i> 90 <i>Sr</i>	-	-	5,7	-	-	-	-	-	-	94,3	100

Als Anmerkung zur chemischen Analyse des Dolomits sei noch erwähnt, dass dieser

Tabelle 3.4.: Spezifische Oberflächen der H_2S -Sorbentien [m^2/g]

Sorbent	Spezifische Oberfläche
Dolomit	0,4
Klin85	14
Hüttenkalk	1,2
Sorbacal	2,6
<i>Cu</i> -Olivin	< 0,1

ursprünglich überwiegend aus $CaCO_3$ sowie $MgCO_3$ besteht. Da die Probe allerdings während der chemischen Analyse auf 1000 °C erhitzt wurde, wurden auf Grund des Carbonatzerfalls lediglich die Oxide detektiert.

Da eine Vorbehandlung der Sorbentien mit weiteren Kosten verbunden wäre, wurden die Materialien im bereits vorliegenden Zustand verwendet. Einzig eine Fraktionierung der Materialien auf eine Korngröße von 2-4 mm wurde vorgenommen, um den von der Sorbentschüttung ausgehenden Strömungswiderstand ausreichend gering zu halten (s. Kapitel 3.2.4).

3.2.6. Quantifizierung und Kalibrierung von H_2S -Konzentrationen mittels Massenspektrometrie

Wie bereits mehrfach beschrieben wurde das H_2S -Signal mittels Massenspektrometrie erfasst. Vor Beginn der H_2S -Untersuchungen wurden die Signalintensitäten mit den entsprechenden H_2S -Konzentrationen korreliert. In Analogie zur KCl -Kalibrierung (s. Kap. 3.2.3) wurden dazu Leerrohrmessungen durchgeführt. Die Aufbauten der Leerrohrmessungen entsprachen dabei der in Kapitel 3.11 beschriebenen Vorgehensweise. Lediglich die Sorbentschüttung wurde nicht in das Al_2O_3 -Rohr eingefüllt.

Erste Kalibrationsmessungen zeigen, dass beim Masse zu Ladungsverhältnis (m/z) von 32, welches dem O_2 -Hauptisotop entspricht, ein Signal anliegt (s. Abb. 3.12).

Allerdings beträgt das O_2 -Isotopenverhältnis von $^{34}O_2$ zu $^{32}O_2$ lediglich 0,4 %. Dies bedeutet, dass die Überlagerung des $^{34}H_2S$ -Hauptisotops mit dem $^{34}O_2$ -Nebenisotop vernachlässigbar gering ist. Die Quantifizierung des H_2S^+ erfolgte daher über das $^{34}H_2S$ -Hauptisotop. Um eventuelle Sauerstoffleckagen dennoch detektieren zu können, wurde während sämtlicher Messungen parallel das Messsignal $m/z = 33$ (HS^+) aufgezeichnet. Dies war allerdings aufgrund seiner geringen Signalstärke auf Konzentrationen oberhalb 10 ppmv beschränkt.

Als Kalibrierungsgrenzen wurden 0 ppmv und 360 ppmv (H_2S -Eingangskonzentration während der Sorptionsuntersuchungen) festgelegt. Da eine Synthesegasreinheit von unter 1 ppmv H_2S angestrebt wurde, wurden H_2S -Konzentrationen von 0 ppmv, 1 ppmv, 6 ppmv, 11 ppmv, 22 ppmv, 45 ppmv und 360 ppmv als Kalibrationspunkte gewählt. Da H_2S dem CO beigemengt war, ging eine Verringerung des H_2S -Eingangsstroms mit einer Verringerung des CO -Eingangsstroms einher. Der durch die Reduzierung der

3.2. Experimentelle Aufbauten

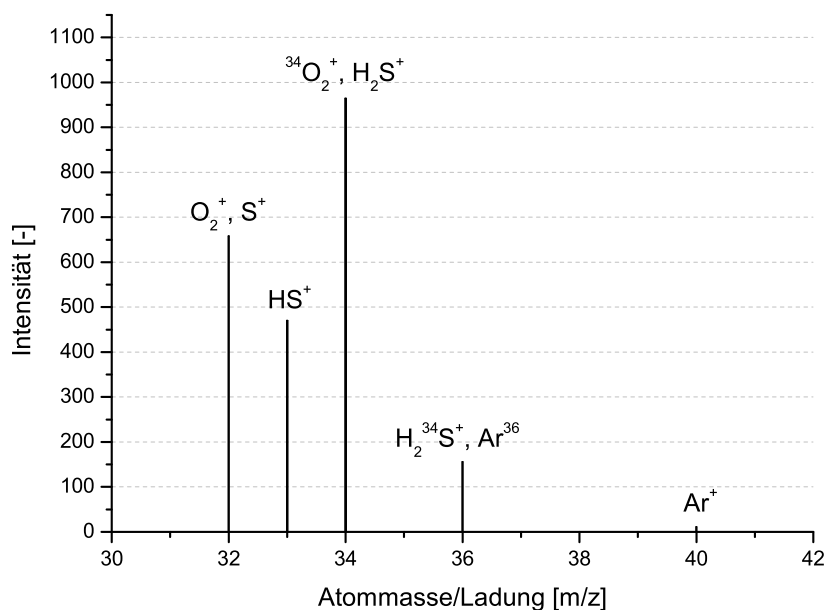


Abbildung 3.12.: Signalstärken auf den Massen der H_2S -Isotope

H_2S -Konzentration fehlende Synthesegasanteil wurde durch inertes Ar äquivalent substituiert. Die zur Kalibrierung verwendeten Synthesegaszusammensetzungen sind in Tabelle 3.5 angegeben.

Tabelle 3.5.: Zur H_2S -Kalibrierung verwendete Synthesegaszusammensetzungen mit einem Volumenstrom von 0,2 l/min (i. N.)

H_2S -Konzentration	CO [Vol-%]	Ar [Vol-%]	H_2 [Vol-%]	H_2O [Vol-%]
0 ppmv	0	48	25,5	26,5
1 ppmv	0,01	48	25,5	26,5
6 ppmv	0,6	47,4	25,5	26,5
11 ppmv	1,1	46,9	25,5	26,5
22 ppmv	2,2	45,8	25,5	26,5
45 ppmv	4,5	43,5	25,5	26,5
360 ppmv	36	12	25,5	26,5

Die Leerrohrmessungen mit den Synthesegasen aus Tabelle 3.5 ergeben die in Abbildung 3.13 dargestellte Korrelation zwischen der H_2S -Konzentration und der Signalintensität auf Masse 34.

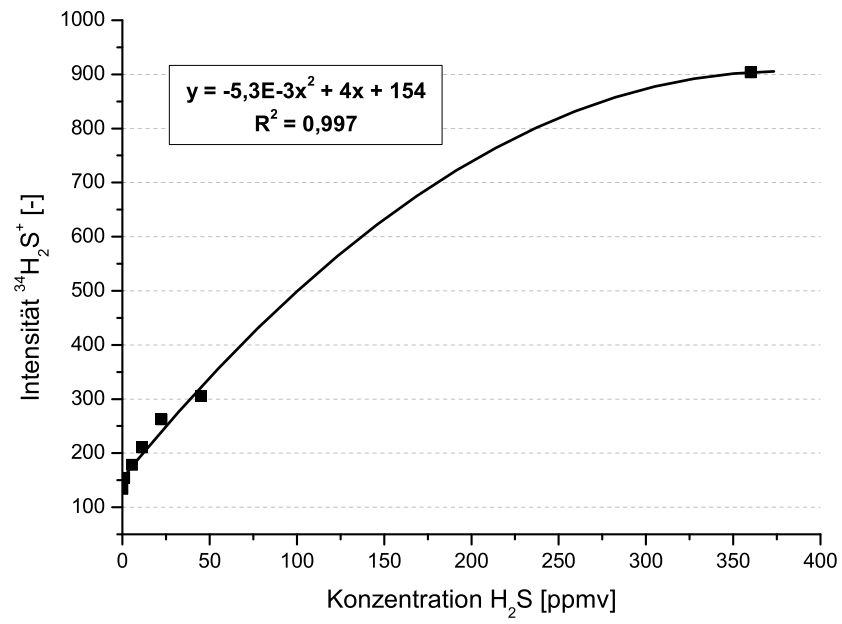


Abbildung 3.13.: Verlauf der Korrelation zwischen der Signalintensität vom Masse zu Ladungsverhältnis 34 und der H_2S -Konzentration im Synthesegas

4. Thermodynamische Modellierungen

Die Kenntnis von Spurstoffkonzentrationen in Synthesegasen aus Biomassen wie Switchgrass und Corn Stover ist äußerst eingeschränkt [137]. Da diese aber fundamental für die Spurstoffeinbindung ist, wird im Folgenden ein Modell zur Beschreibung sowohl der Freisetzung als auch zur Einbindung von Spurstoffen in Synthesegasen erstellt.

Das Ziel ist es, die Grenzen der sorptiven Alkali- und Schwefelreinigung in den heißen Synthesegasen des Güssing- und des Värnamo-Prozesses zu ermitteln. Mit FactSage, wird dabei auf ein Programm zurückgegriffen, welches sich bereits bei der Modellierung des Freisetzungsverhaltens von KCl , $NaCl$, H_2S und HCl bewährt hat [175, 176]. Ferner sollen die erzielten Simulationsergebnisse eine optimierte Experimentplanung ermöglichen sowie die Übertragbarkeit der unter Laborbedingungen erreichten Gasreinheiten auf die Bedingungen eines realen Vergasers bewerten.

4.1. Thermodynamische Berechnungen bei Verwendung von SimuSage/FactSage

Aufgrund der großen Vielfalt an Synthesegaskomponenten, stellt die sorptive Heißgasreinigung im Rahmen der Biomassevergasung ein komplexes chemisches System dar. Bei SimuSage und FactSage handelt es sich um thermodynamische Rechentools, mit deren Hilfe sich die thermodynamischen Gleichgewichte in chemischen Systemen berechnen lassen. Beide Programme sind Produkte der Firma GTT-Technologies und bauen auf ChemApp. bzw. ChemSage [177] auf. Unter Verwendung von FactSage Modulen können thermodynamische Berechnungen von Mehrkomponentensystemen zu vielschichtigen chemischen Systemen mit bis zu 48 verschiedenen Ausgangsspezies durchgeführt werden. Die chemischen Gleichgewichte werden mittels Minimierung der Gibb'schen Freien Energie ermittelt. Dies geschieht unter Verwendung verschiedener Algorithmen [177]. Die ermittelten Gleichgewichte können unter Verwendung von SimuSage verknüpft werden. Durch den modularen Aufbau von SimuSage ist es möglich, komplexe Prozessabläufe nachzubilden. Dabei kann auf Module wie Gleichgewichtsreaktoren, Stoffströme, Mischeinheiten, Trenneinheiten und Iteratoren zugegriffen werden. Das so entstandene Rechenmodell kann durch das Einfügen von eigenen Programmzeilen nach Bedarf modifiziert und erweitert werden. Während der Berechnung eines Modells bindet SimuSage die Rechenoperatoren von ChemSage und eine spezifisch definierte Datenbank ein.

Als Grundlage für die thermodynamischen Daten bei der Modellierung des Güssing und Värnamo-Prozesses wurde eine Datenbank aus Fact 5.3 [178] entwickelt. Fact 5.3 enthält unter anderem thermodynamische Daten wie Standardbildungsenthalpie, Stan-

4.1. Thermodynamische Berechnungen mit SimuSage/FactSage

Standardentropie, Wärmekapazität, Magnetisierungskoeffizienten und molares Volumen von reinen Komponenten. Eine reine Komponente ist als stöchiometrisch reine Spezies in den drei Aggregatzuständen definiert. Die in der entwickelten Datenbank enthaltenen Phasen sind im Anhang A.4 aufgeführt. Die Datenbank stellt eine Fokussierung auf die anorganischen Spezies der Biomassen dar, indem organische Bestandteile mit einer Kettenlänge von mehr als zwei Kohlenstoffatomen nicht berücksichtigt werden. Da die Anzahl der berechenbaren Spezies im Modell beschränkt ist, stellt dies eine notwendige Einschränkung dar. Neben der entwickelten Datenbank gehen auch die bereits in den Tabellen 2.4 und 2.5 vorgestellten chemischen Analysen der Biomassen in die Modellberechnungen ein. Bei der Modellierung werden die Biomassezusammensetzungen allerdings auf 100 % normiert.

4.2. Aufbau der Prozessmodelle

Unter Verwendung von SimuSage werden sowohl die Eingangsbedingungen des Güssing- sowie des Värnamo-Prozesses eingebunden als auch deren Randbedingungen nachgestellt. Da die kinetischen Aspekte des chemischen Systems in den Gleichgewichtsrechnungen der Modelle keine Berücksichtigung finden, können Abweichungen zu den Bedingungen im Inneren eines realen Vergasers auftreten. So wird im realen Vergaser das thermodynamische Gleichgewicht in der Regel nicht vollständig erreicht. Dies wird z. B. durch den Methananteil von 7 mol-% im Synthesegas des Güssing-Prozesses belegt. Der Methananteil eines sich im Gleichgewicht befindlichen Synthesegases bei 850 °C und atmosphärischem Druck beträgt laut thermodynamischer Berechnung lediglich 0,01 mol-%. Um also eine Biomassevergasung möglichst realistisch nachstellen zu können, sind zunächst Modellanpassungen vorzunehmen.

Im Folgenden werden zunächst die angepassten Eingangsbedingungen der Modelle vorgestellt, bevor anschließend auf die Struktur der Prozessmodelle eingegangen wird.

4.2.1. Randbedingungen des Güssing-Prozesses

Da keine thermodynamischen Daten zur Anpassung des Güssing-Modells an das nicht Erreichen des Gleichgewichts vorliegen, wird der Kohlenstoffanteil des Methans am Gesamtkohlenstoffgehalt im Folgenden als konstant angenommen. Der eingehende Biomassenstrom stellt die einzige Kohlenstoffquelle der Vergasung dar. Dies ermöglicht die Bestimmung des Kohlenstoffanteils im Methan auf 17,3 mol-% des Biomassenkohlenstoffs. Aufgrund der bekannten Stöchiometrie ist der zur Bildung des Methans benötigte Wasserstoff ebenfalls ermittelbar, sodass die benötigte Methanstoffmenge mittels Eingangsstrom in den Vergaser eingeleitet werden kann. Um das H_2/C -Verhältnis im Synthesegas zu wahren, werden gleichzeitig die Wasserstoff- und die Kohlenstoffgehalte der Biomassen um die Methananteile reduziert. Des Weiteren ist der Si -Anteil des Rice Husk, Wheat Straw, Corn Stover, Miscanthus und Straw 1997 so hoch, dass bei den thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen der Sauerstoffgehalt der Synthesegase durch die Oxidation des Si zu SiO_2 maßgeblich reduziert wird. Da der Sauerstoff des SiO_2 nicht in den Sauerstoffgehalten der Biomasseanalysen enthalten ist, wird zum Erhalt des ursprünglichen Synthesegassauerstoffgehalts der Sauerstoffgehalt dieser Biomassen entsprechend erhöht. Die an die Bedingungen des Güssing-Prozesses angepassten Zusammensetzungen der Biomassen sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Da eine Simulation mit SimuSage das Erreichen des Gleichgewichts voraussetzt, ist eine Erhaltung des Methananteils im Synthesegas mit fortlaufender Berechnung nicht möglich. Die Erhaltung des Methananteils wird daher mittels äquimolarer Substitution durch inertes Argon erreicht. Somit ist die Berücksichtigung der vom Methanpartialdruck induzierten Einflüsse auf das restliche Synthesegas gewährleistet.

Da der Stickstoffgehalt der Biomassen lediglich einen Stickstoffanteil von 0,05 mol-% im Synthesegas zur Folge hätte, wird im Rahmen der Modellierung der entsprechende Stickstoffstrom zum Erhalt der 4,17 mol-% in den Vergaser eingeleitet. Neben der verwendeten Biomasse haben weitere Eingangsbedingungen wie das verwendete Verga-

4.2. Aufbau der Prozessmodelle

sungsmedium, Vergaserdruck sowie Vergasertemperatur Einfluss auf die Synthesegaszusammensetzung. Mithilfe einer Wasserstoff- sowie einer Sauerstoffbilanzierung ist der Vergasungsmediumstrom zu $0,6 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{Biomasse}$ bestimmbar. Die Synthesegaszusammensetzungen im Güssing-Vergaser werden im Folgenden bei atmosphärischem Druck und 850°C berechnet.

4.2.2. Randbedingungen des Värnamo-Prozesses

In einem zweiten Prozessmodell werden die Betrachtungen auf die sauerstoffgestützte Druckwirbelschichtvergasung im Värnamo-Prozess erweitert. Dies dient unter anderem zur Einflussevaluierung des Kohlenstoffumsatzes, des Vergasungsmediums, der Vergasungstemperatur und des Vergasungsdrucks auf die sorptive Heißgasreinigung. Beim Vergleich der Synthesegaszusammensetzungen im Güssing- und im Värnamo-Prozess ist der um die langkettigen Kohlenwasserstoffe erweiterte Bereich des Värnamo-Synthesegases auffällig. Da auch im Värnamo-Prozess keine weiteren Informationen über den Umsatz der Kohlenwasserstoffe bei variierenden Bedingungen vorliegen, wird deren Gehalt im Folgenden ebenfalls als konstant angenommen. Ferner stellt die Biomasse die einzige Kohlenstoffquelle im Värnamo-Prozess dar, so dass der Kohlenstoffanteil der Kohlenwasserstoffe auf 28 % des Gesamtkohlenstoffgehalts bestimmt werden kann.

Die mittlere H_2/C -Stöchiometrie aller aufgeführten Kohlenwasserstoffe beträgt 1,374, somit ist der Wasserstoffgehalt der Kohlenwasserstoffe ebenfalls ermittelbar. Erste Simulationen in SimuSage mit den um die Kohlenwasserstoffanteile reduzierten Biomasseströmen weisen für das Synthesegas eine H_2/C -Stöchiometrie von 0,73 aus. Die H_2/C -Stöchiometrie der Värnamo-Synthesegaszusammensetzung beträgt allerdings lediglich 0,54. Derjenige Kohlenstoff, welcher sich aus der Differenz der H_2/C -Stöchiometrien ergibt, beträgt 18,3 % des Gesamtkohlenstoffs. Dies steht in guter Übereinstimmung mit einem in der Asche gebundenen Kohlenstoffanteil von 20 %, wie er von Zhang [180] beschrieben wird. Nach der Reduktion der Wasserstoff- und Kohlenstoffanteile in den Biomassen um die entsprechenden Anteile wird der Kohlenwasserstoffanteil des Synthesegases auch hier äquimolar durch inertes Argon ersetzt. Infolge der hohen Si -Gehalte des Miscanthus und Straw 1997 werden deren Sauerstoffanteile wie schon bereits im Güssing-Modell erhöht. Die an die Bedingungen des Värnamo-Prozesses angepassten Zusammensetzungen der Biomassen sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Aufgrund einer der Värnamo-Vergasung vorgeschalteten Luftzerlegung ist keine weitere Einleitung von Stickstoff in den Vergaser im Prozessmodell vorzusehen. Die Eingangströme des Värnamo-Vergasers werden zu $0,252 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{Biomasse}$ und zu $0,195 \text{ kg}_{O_2} / \text{kg}_{Biomasse}$ bestimmt. Bei der Berechnung der Synthesegaszusammensetzungen im Värnamo-Vergaser gehen im Folgenden ein Vergaserdruck von 18 bar und eine Vergasertemperatur von 950°C ein. Nachfolgend werden sowohl die Struktur der Prozessmodelle als auch die thermodynamischen Berechnungsergebnisse zur Freisetzung und sorptiven Einbindung präsentiert und erläutert.

Tabelle 4.1.: Zusammensetzungen der an den Güssing-Prozess angepassten Biomassen [mol/kg] [179]

Biomasse	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>
AlShEN	33,15	27,45	36,01	0,32	0,009	0,150	0,007	0,005	0,045	0,016	0,039	0,008	0,003
AlShUn	33,73	27,24	33,39	0,13	0,008	0,130	0,004	0,008	0,057	0,020	0,038	0,005	0,002
PiSeSh	35,60	25,64	34,19	0,35	0,004	0,016	0,002	0,005	0,007	0,012	0,057	0,001	0,001
HaNuSh	35,25	26,04	31,25	0,32	0,007	0,064	0,001	0,007	0,044	0,011	0,010	0,002	0,001
WoPeGü	34,28	27,11	34,06	0,23	0,008	0,005	0,006	0,003	0,020	0,003	0,004	0,001	0,000
WoChGü	33,56	27,58	33,73	0,32	0,010	0,017	0,001	0,004	0,065	0,012	0,006	0,001	0,000
WoChTU	33,40	27,69	35,68	0,29	0,013	0,018	0,000	0,003	0,042	0,010	0,006	0,001	0,000
WiWoCh	33,06	27,89	34,98	0,31	0,013	0,025	0,000	0,005	0,091	0,013	0,007	0,001	0,001
PeUP	33,99	26,80	36,58	0,21	0,003	0,026	0,007	0,003	0,040	0,015	0,047	0,023	0,007
TuOa	34,13	26,86	36,87	0,10	0,007	0,026	0,000	0,003	0,170	0,010	0,006	0,002	0,001
Oak	33,90	27,19	35,08	0,18	0,010	0,031	0,002	0,015	0,046	0,036	0,014	0,004	0,002
Poplar	33,94	27,07	35,18	0,10	0,025	0,026	0,002	0,006	0,073	0,014	0,036	0,006	0,002
OlPrFr	33,05	27,72	36,63	0,37	0,014	0,026	0,043	0,003	0,086	0,021	0,022	0,006	0,002
OlPrWe	30,09	30,75	30,29	0,37	0,004	0,032	0,050	0,003	0,120	0,033	0,088	0,008	0,003
OlHu	36,29	24,85	36,50	0,24	0,008	0,044	0,000	0,006	0,026	0,007	0,016	0,001	0,007
CoKe	33,68	26,82	36,21	0,25	0,022	0,088	0,003	0,017	0,100	0,065	0,052	0,011	0,003
Swgr	32,61	26,57	36,28	0,49	0,026	0,230	0,014	0,015	0,140	0,120	0,310	0,023	0,007
RiHu	32,59	28,84	35,95	0,36	0,014	0,062	0,001	0,009	0,020	0,017	1,860	0,002	0,002
WhSt	32,69	28,80	26,59	0,25	0,029	0,180	0,024	0,017	0,077	0,029	0,820	0,006	0,002
CoSt	32,09	28,46	25,20	0,37	0,075	0,340	0,010	0,130	0,077	0,110	0,710	0,160	0,042
WoA	32,42	28,98	33,77	0,14	0,006	0,008	0,002	0,003	0,021	0,004	0,007	0,002	0,001
WoB	33,18	27,78	32,22	0,54	0,016	0,010	0,007	0,012	0,040	0,014	0,036	0,011	0,011
Mis	31,99	28,60	32,99	0,49	0,035	0,190	0,013	0,064	0,033	0,033	0,210	0,019	0,006
St1997	29,83	30,22	33,15	0,11	0,005	0,470	0,011	0,110	0,091	0,030	1,260	0,019	0,007

Tabelle 4.2.: Zusammensetzungen der an den Värnamo-Prozess angepassten Biomassen [mol/kg]

Biomasse	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>
WoA	21,05	28,98	30,75	0,15	0,006	0,008	0,002	0,003	0,021	0,004	0,007	0,002	0,001
WoB	21,54	27,78	29,14	0,54	0,016	0,010	0,007	0,012	0,040	0,014	0,036	0,011	0,011
Mis	20,78	27,95	30,00	0,49	0,035	0,189	0,013	0,064	0,033	0,033	0,205	0,019	0,006
St19	19,37	27,28	30,37	0,45	0,050	0,467	0,011	0,110	0,091	0,030	1,263	0,019	0,007

4.2.3. Grundlagen des Güssing-Vergasers

Das Güssing-Modell ist, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, modular aus mehreren Gleichgewichtsreaktoren aufgebaut. Die Gleichgewichtsreaktoren sind dabei über Stoffströme miteinander und mit der Umgebung verbunden. Wie ein Vergleich mit Abbildung 2.9 aufzeigt, bildet die Struktur des Modells das Heißgasreinigungssystem des Güssing-Prozesses nach. Die Besonderheit dieses Systems stellen die katalytisch aktiven Filterkerzen dar, welche direkt am Gasauslass des Vergasers angebracht sind. Durch die Anreicherung der Filterkerzen mit Nickel soll sowohl eine Heißgasreinigung als auch eine Synthesegasreformierung noch im Vergaser ermöglicht werden.

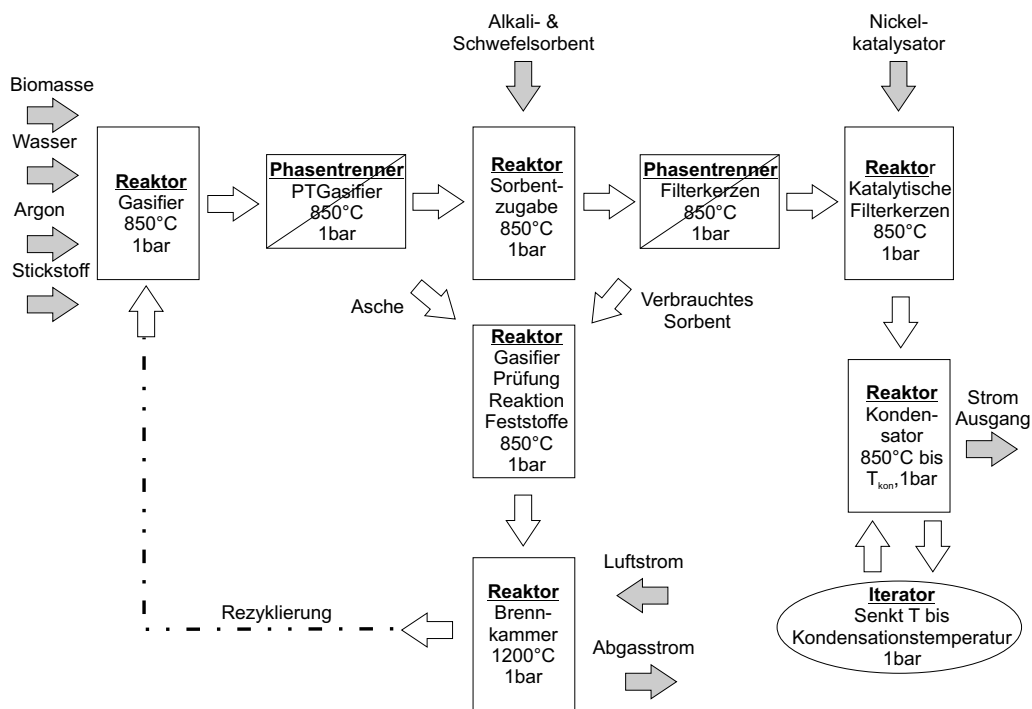


Abbildung 4.1.: Struktureller Aufbau des Güssing-Modells

Ein Modelldurchlauf beginnt mit der Einleitung der Eingangsstoffströme Wasser, Biomasse, Argon und Stickstoff in den Vergaser. Anschließend werden diese Ströme bis zum Erreichen des Gleichgewichts bei 850 °C und atmosphärischem Druck umgesetzt. Mithilfe eines Phasentrenners wird die Gasphase von der Festphase getrennt, sodass bei der sorptiven Heißgasreinigung im Vergaser vorerst lediglich die Gasphase während der Gleichgewichtsberechnung berücksichtigt wird. Auf diese Art soll der wesentlich schneller ablaufenden Gas-Feststoffreaktion zwischen den Sorbaten (Alkali- und Schwefelspezies) und dem Sorbents Vorrang vor den wesentlich langsamer ablaufenden Feststoff-Feststoffreaktionen zwischen den Aschebestandteilen der Biomasse und dem Sorbents gegeben werden.

Dem Gasstrom werden nach Verlassen des Phasentrenners Sorbentien zur Reduktion des Alkali- und des Schwefelgehalts zugegeben. Als Alkalisorbent wird ein Alumosilikat mit einem Verhältnis von 80 %-wt SiO_2 und 20 %-wt Al_2O_3 verwendet, welches in den Abbildungen 4.2 und 4.3 bereits als optimale Zusammensetzung zur Alkalisorption ausgewiesen wird.

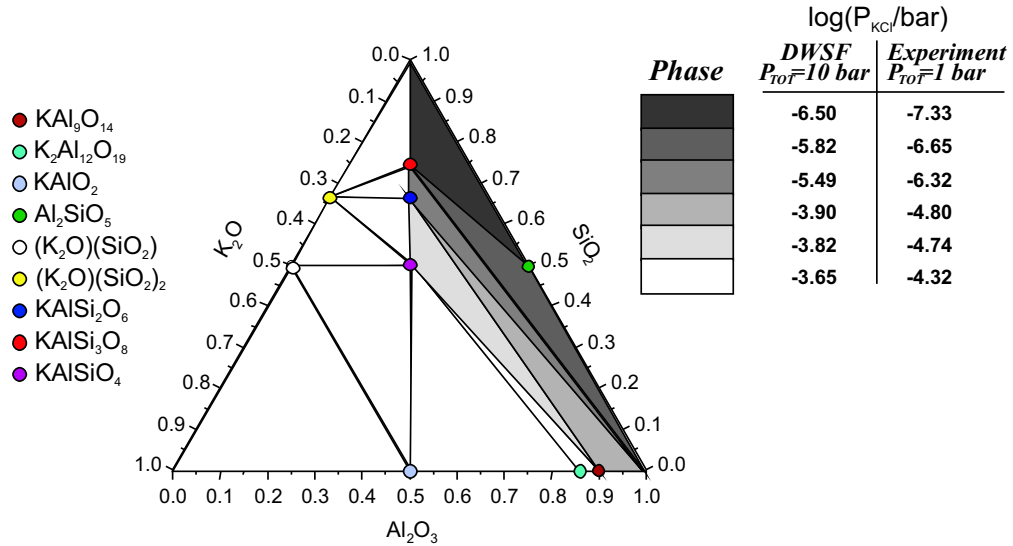


Abbildung 4.2.: KCl -Partialdrücke über den Phasengebieten des $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems in reduzierender Atmosphäre [169]

Zur sorptiven Einbindung von Schwefel wird die Zugabe von unterschiedlichen Metalloxiden simuliert. Nach Westmoreland [86] sind CaO , CuO und Fe_2O_3 im angegebenen Temperaturbereich thermisch stabil.

Im Anschluss an die Sorbentzugabe wird das gereinigte Synthesegas mittels eines Phasentrenners vom verbrauchten Sorbent getrennt. Durch die Zugabe von Werkstoffen, wie sie bei einer SOFC-Brennstoffzelle verwendet werden, können bei der nachfolgenden Gleichgewichtsberechnung eventuell auftretende Reaktionen mit dem Modell aufgedeckt werden. Abschließend wird der Gasstrom mittels Kombination aus Kondensator und Iterator schrittweise bis zum Ausfall von Feststoffen abgekühlt. Anhand der erreichten Kondensationstemperatur und der aus dem Synthesegas ausfallenden Feststoffe ist eine Beurteilung der Alkalireduzierung möglich. Als Kondensationstemperatur wird diejenige Temperatur definiert, bei der das Kondensat eine Stoffmenge von $1 \cdot 10^{-8}$ mol überschreitet.

Die Prozessführung im Güssing-Prozess ermöglicht eine Rezyklierung der Sorbentien, sodass sich eine Kontaktzeiterhöhung zwischen der Biomasseasche und dem Sorbent ergibt. Zur der Ermittlung von eventuell auftretenden Fest-Feststoffreaktionen zwischen den Sorbentien und der Biomasseasche werden die abgetrennten Feststoffströme in einen

4.2. Aufbau der Prozessmodelle

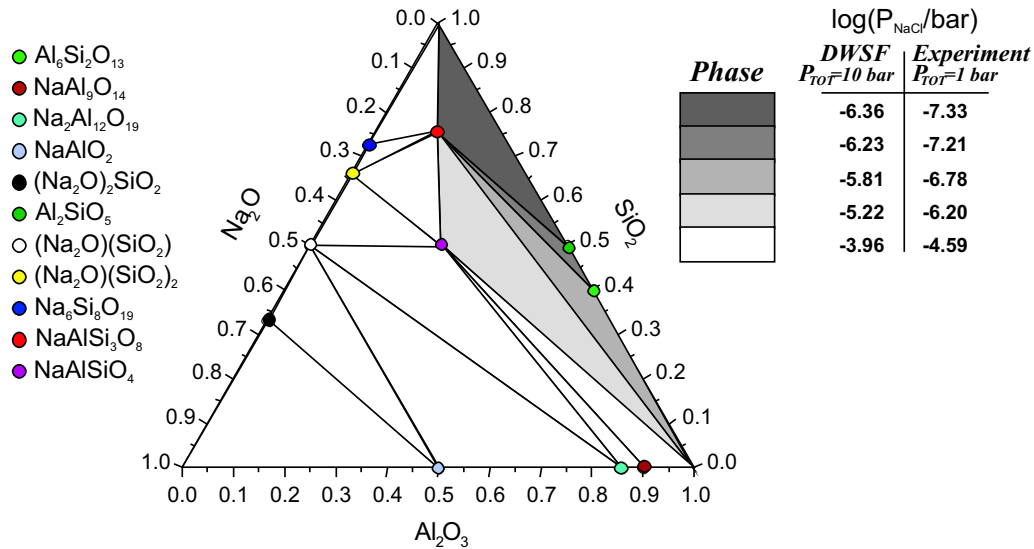


Abbildung 4.3.: NaCl -Partialdrücke über den Phasengebieten des $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems in reduzierender Atmosphäre [169]

Reaktor mit Vergaserbedingungen weitergeleitet. Anschließend werden die Feststoffe zusammen mit Luft in eine Brennkammer eingeleitet und bei 1200 °C umgesetzt. Nach dem Abtrennen der Brennkammergasphase, welche das Abgas des Güssing-Vergasers darstellt, besteht im Modell die Möglichkeit, das regenerierte Sorbent wie im Güssing-Prozess zu rezyklieren. Da zum jetzigen Zeitpunkt keinerlei Daten zu Alterungsprozessen der verwendeten Sorbentien vorliegen, wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Simulation der Sorbentrecyclingung nicht weiter eingegangen.

4.2.4. Grundlagen des Värnamo-Vergasers

Auch das Värnamo-Modell ist, wie in Abbildung 4.4 gezeigt, modular aufgebaut und bildet die bereits in Kapitel 2.5.1 vorgestellte Struktur der Heißgasreinigung im Värnamo-Prozess nach. Ein wesentlicher Unterschied zum Güssing-Modell liegt in der möglichen Aufteilung der Gasreinigung auf zwei Gasfilter bei unterschiedlichen Bedingungen. Der Modelldurchlauf beginnt mit der Zugabe der Eingangsströme Wasser, Sauerstoff, Biomasse und Argon in den Vergaser. Dort werden diese bei 950 °C und einem Vergaserdruck von 18 bar bis zum Erreichen des Gleichgewichts umgesetzt. Da der Vergaser und der Heißgasfilter räumlich getrennt sind, ist sowohl die Sorbentzugabe als auch die Sorbentabscheidung im Värnamo-Prozess im Anschluss an die Vergasung möglich. Die sorptive Heißgasreinigung wird daher bei den im Heißgasfilter vorliegenden Bedingungen von 10 bar und 900 °C simuliert. Somit werden der Gasstrom und die Asche der Biomasse nach dem Verlassen des Vergasers mittels Phasentrenner separiert. Der Feststoffstrom wird aus dem Modell ausgeschleust, während dem Synthesegasstrom Sorbentien zur Alkali- und Schwefelreduktion zugesetzt werden. Sowohl die Schwefel-

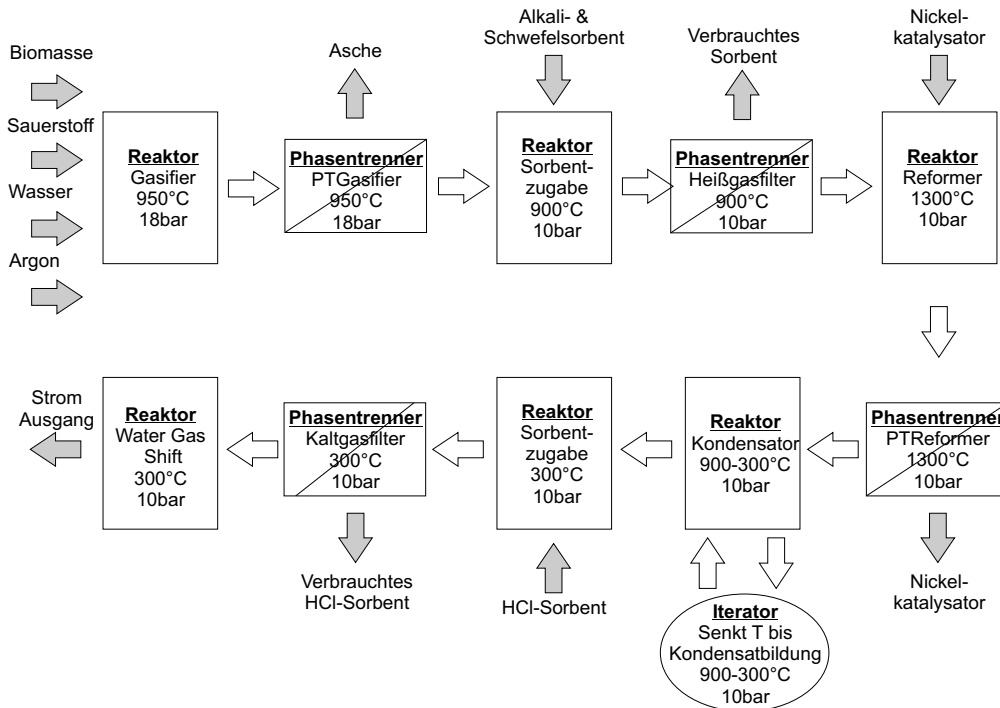


Abbildung 4.4.: Modularer Aufbau des Värnamo-Modells

als auch die Alkalisorbentien entsprechen denen im Güssing-Modell. Die nachfolgende Abtrennung des verbrauchten Sorbents mittels Heißgasfilter wird durch einen Phasentrenner nachgestellt.

Während das verbrauchte Sorbent aus dem Modell ausgeschleust wird, wird das gereinigte Synthesegas dem Reformier zugeführt. Im Reformier wird die Beständigkeit des Reformierkatalysators gegenüber den verbliebenen Schwefelspezies des Synthesegases überprüft. Hierzu wird gleichzeitig ein Nickelstrom in den Reformier geleitet. Nach der Abtrennung des Nickels mittels Phasentrenner wird das Synthesegas in einer Kombination aus Kondensator und Iterator bis zum Ausfall von Feststoffen schrittweise abgekühlt. Als Kondensationstemperatur wird auch hier diejenige Temperatur verstanden, bei der die Stoffmenge des Kondensats $1 \cdot 10^{-8}$ mol überschreitet. Anschließend wird dem Synthesegas Na_2CO_3 zur HCl -Sorption zugesetzt und die Temperatur wieder bis auf $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesenkt. Dem Synthesegas wird nach dem Verlassen der Sorbentzugabe das verbrauchte HCl -Sorbent wieder mittels Phasentrenner entzogen. Nach dem Eintritt in den Water Gas Shift-Reaktor wird dem Synthesegas der Shiftkatalysator zugesetzt, sodass im Rahmen des Modells eine Überprüfung der Shiftkatalysatorbeständigkeit ermöglicht wird. Abschließend wird das Synthesegas zusammen mit dem Shiftkatalysator in den Modellausgang geleitet.

4.3. Simulationsergebnisse der Biomassevergasung

Neben der Sorptionstemperatur und dem Sorptionsdruck beeinflusst vor allem die Synthesegaszusammensetzung die Güte der sorptiven Heißgasreinigung. Bisher sind lediglich die in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 bereits vorgestellten Synthesegaszusammensetzungen bekannt. Diese beschränken sich jeweils auf die Verwendung einer einzelnen Biomasse, Wood Pellets Güssing im Güssing-Vergaser und Wood A im Värnamo-Vergaser. Um den Einfluss verschiedener Biomassen auf die Synthesegaszusammensetzung und damit auf die sorptive Heißgasreinigung zu verdeutlichen, wird zunächst die Freisetzung, aus den bereits in den Tabellen 4.1 und 4.2 vorgestellten Biomassen, simuliert.

4.3.1. Synthesegaszusammensetzungen im Güssing-Vergaser

Mit Bezug auf die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Eingangsbedingungen des Güssing-Vergasers und den bereits vorgestellten Biomassen ergibt die Simulation die in den Abbildungen 4.5 und 4.6 dargestellten Synthesegaszusammensetzungen. Aufgrund der hohen Konzentrationsunterschiede sind die Hauptbestandteile der Synthesegaszusammensetzungen separat von den Spurstoffen aufgeführt.

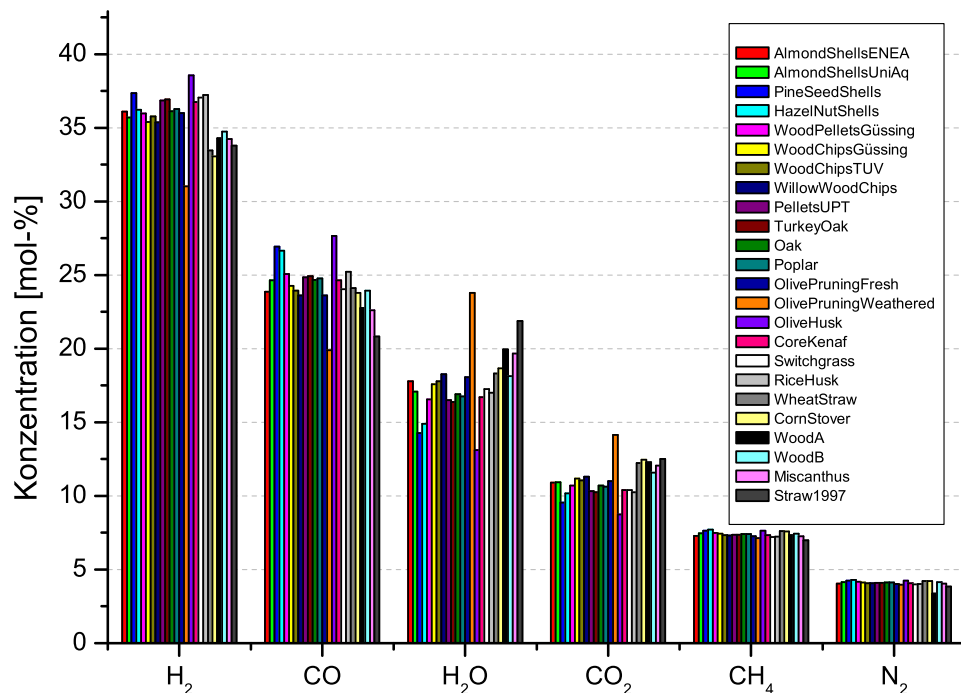


Abbildung 4.5.: Synthesegaszusammensetzungen des Güssing-Vergasers

4.3. Simulationsergebnisse der Biomassevergasung

Die Simulationsergebnisse der Biomassevergasung weisen eine gute Übereinstimmung mit der bereits in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Synthesegaszusammensetzung auf. Der überwiegende Teil der Synthesegaszusammensetzungen weicht lediglich um bis zu 5 mol-% in den einzelnen Spezies voneinander ab. Mit H_2 -Konzentrationen von bis zu 38 mol-% und CO -Konzentrationen von bis zu 27 mol-% weisen bereits die erzeugten Synthesegase ein hohes Potenzial zur Verwendung in Brennstoffzellen auf. Lediglich das aus Olive Pruning Weathered erzeugte Synthesegas zeigt eine deutliche Abweichung zu den restlichen Synthesegasen.

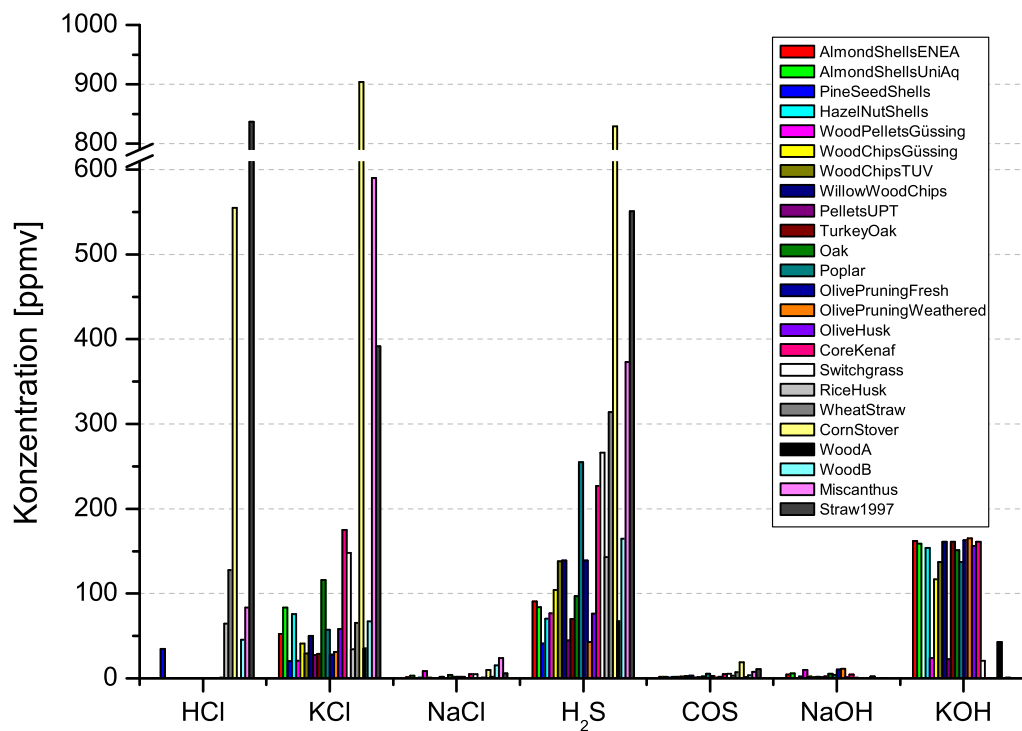


Abbildung 4.6.: Konzentration der Alkali-, Chlor- und Schwefelspezies im freigesetzten Synthesegas

Die Darstellung der Spurstoffe in Abbildung 4.6 beschränkt sich auf diejenigen Sorbate (Alkali- und Schwefelspezies) sowie Chlorspezies, welche eine Konzentration von über 0,010 ppmv aufweisen. Eine vollständige Liste aller auftretenden Spurstoffe bis zu einer Konzentration von 0,001 ppmv ist im Anhang A.2 einsehbar. Bedingt durch die immensen Konzentrationsunterschiede in den einzelnen Spurstoffspezies ist die Abhängigkeit von der verwendeten Biomasse direkt erkennbar. Diejenigen Synthesegase mit hohen Konzentrationen einer Spurstoffspezies überragen die mit niedrigen Konzentrationen

4.3. Simulationsergebnisse der Biomassevergasung

meist um ein Vielfaches. So variiert die KCl -Konzentration im Synthesegas von 25 ppmv aus Pine Seed Shells bis 900 ppmv aus Corn Stover. Auch die HCl -Konzentration im Synthesegas aus Straw 1997 überragt mit 835 ppmv die der holzartigen Biomassen deutlich. Mit Ausnahme der KOH -Konzentrationen übersteigen die Alkali-, Schwefel- und HCl -Konzentrationen der grasartigen Biomassen die der holzartigen Biomassen. Die um ein Vielfaches höhere Kaliumbelastung im Vergleich zur Natriumbelastung ist hingegen sämtlichen Synthesegasen gemein.

Bedingt durch die reduzierende Atmosphäre im Vergaser wird die Oxidation des in der Biomasse gebundenen Schwefels fast vollständig unterbunden. Infolgedessen wird der Schwefel, wie aus Abbildung 4.6 deutlich ersichtlich ist, zum überwiegenden Teil in Form von Schwefelwasserstoff (H_2S) ins Synthesegas abgegeben. Die freigesetzten H_2S -Konzentrationen reichen von 40 ppmv im Synthesegas aus Olive Pruning Weathered bis über 800 ppmv im Synthesegas aus Corn Stover. Weiterhin ist zu beobachten, dass H_2S -Konzentrationen oberhalb von 300 ppmv ausschließlich in grasartigen Biomassen auftreten. Aufgrund der Gleichgewichtsreaktion mit CO_2 wird ein geringer Teil des Schwefels als Carbonylsulfid (COS) ins Synthesegas abgegeben. Die COS -Konzentrationen reichen von 0.9 ppmv im Synthesegas aus Olive Pruning Weathered bis 20 ppmv im Synthesegas aus Corn Stover.

Sowohl das Schwefel- als auch das Alkalifreisetzungsverhalten belegen eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der verwendeten Biomasse.

4.3.2. Synthesegaszusammensetzungen im Värnamo-Vergaser

Das Freisetzungsverhalten im Värnamo-Vergaser wird anhand der simulierten Synthesegaszusammensetzungen aus Wood A, Wood B, Miscanthus und Straw 1997 untersucht. Die Simulationsergebnisse zur Biomassevergasung im Värnamo-Vergaser bei 950 °C und 18 bar sind in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellt.

Der Vergleich mit der im Kapitel 2.2.2 vorgestellten Synthesegaszusammensetzung weist eine weitgehende Übereinstimmung auf. So ergeben sich H_2 -Konzentrationen von 11-13 mol-% und CO -Konzentrationen von 11-14 mol-% sowie H_2O -Konzentrationen von 35-40 mol-% und CO_2 -Konzentrationen von 27-28 mol-% in den Synthesegasen. Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe (KW) und von N_2 stehen mit 10 mol-% und 0,2 mol-% ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Vorgabe aus Kapitel 2.2.2.

Wie bereits bei der drucklosen Vergasung im Güssing-Prozess beschränkt sich die Darstellung der Spurstoffe in Abbildung 4.8 auf diejenigen Sorbate (Alkali- und Schwefelspezies) und Chlorspezies, welche eine Konzentration von über 0,010 ppmv aufweisen. Die Abweichungen in den Spurstoffkonzentrationen der einzelnen Synthesegase betragen bis zu mehrere 100 Prozent. Im Gegensatz zum Güssing-Prozess überragen die Alkalichloridkonzentrationen in sämtlichen Synthesegasen die Alkalihydroxidkonzentrationen. Dabei stellt das KCl mit Konzentrationen von 54 ppmv aus Wood A bis 421 ppmv aus Miscanthus die größte Alkaliverunreinigung der Synthesegase dar. Die höchste Spurstoffbelastung stellt sich mit 1884 ppmv HCl bei der Vergasung des Straw 1997 ein.

Obwohl die druckaufgeladene Vergasung im Värnamo-Prozess auch sauerstoffgestützt

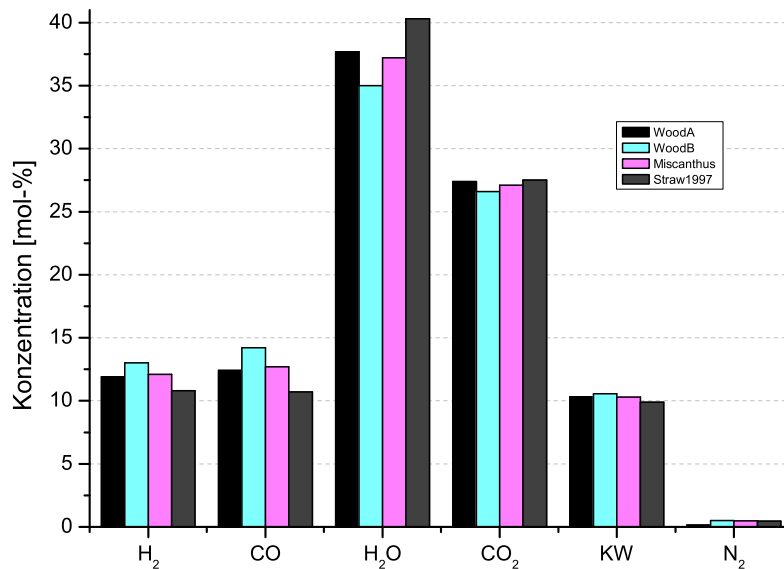


Abbildung 4.7.: Synthesegaszusammensetzungen des Värnamo-Vergasers bei 950 °C und 18 bar

ist, reicht dessen Konzentration nicht aus, um eine erhöhte Oxidation des in der Biomasse gebundenen Schwefels zu bewirken. Daher wird dieser Schwefel auch im Värnamo-Vergaser, wie aus Abbildung 4.8 deutlich ersichtlich, fast ausschließlich als H_2S ins Synthesegas abgegeben. Die H_2S -Konzentrationen reichen von 116 ppmv im Synthesegas aus Wood A bis 959 ppmv im Synthesegas aus Straw 1997. Mit 4 ppmv im Synthesegas aus Wood A bis 30 ppmv im Synthesegas aus Straw 1997 stellen die COS -Konzentrationen eine wesentlich geringere Verunreinigung dar. Wie bereits bei der Biomassevergasung im Güssing-Prozess übersteigen auch im Värnamo-Prozess die Spurstoffkonzentrationen in den Synthesegasen aus den grasartigen Biomassen die der Synthesegase aus den holzartigen Biomassen.

Die sorptive Heißgasreinigung wird im Värnamo-Prozess unter den Bedingungen des Heißgasfilters durchgeführt. Daher bilden die gerade ermittelten Synthesegaszusammensetzungen des Vergasers nicht die Eingangsbedingung der sorptiven Heißgasreinigung ab. Hierzu werden erneut thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen bei 900 °C und 10 bar durchgeführt. Die Zusammensetzungen der Synthesegase bei den Bedingungen des Heißgasfilters sind in den Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellt.

Unter den Bedingungen des Heißgasfilters ergeben sich H_2 -Konzentrationen von 11-14 mol-% und CO -Konzentrationen von 10-14 mol-% sowie H_2O -Konzentrationen von 34-40 mol-% und CO_2 -Konzentrationen von 27-28 mol-%. Die Spurstoffkonzentrationen der einzelnen Synthesegase weichen weiterhin stark voneinander ab, wobei die Alkalichloridkonzentrationen immer noch die Alkalihydroxidkonzentrationen in sämtlichen

4.3. Simulationsergebnisse der Biomassevergasung

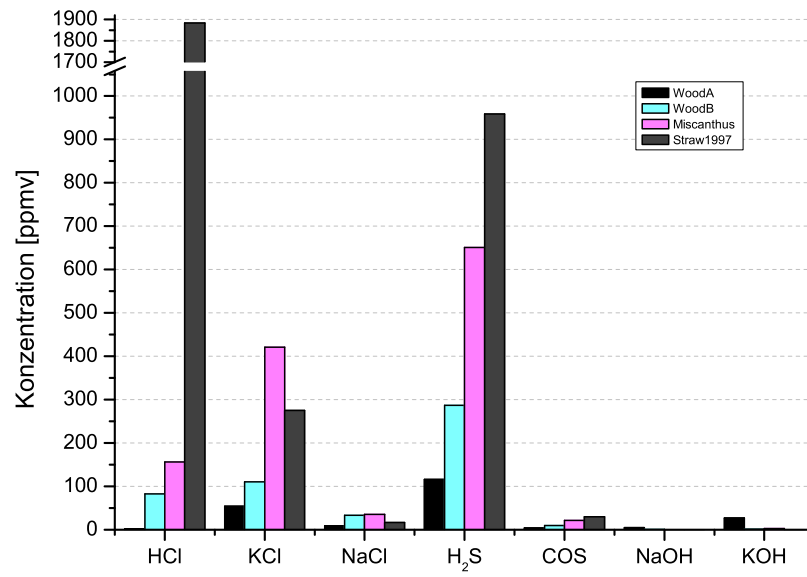


Abbildung 4.8.: Konzentrationen der Alkali-, Schwefel- und Chlorspezies in den freigesetzten Synthesegasen nach der Vergasung im Värnamo-Vergaser bei 950 °C und 18 bar

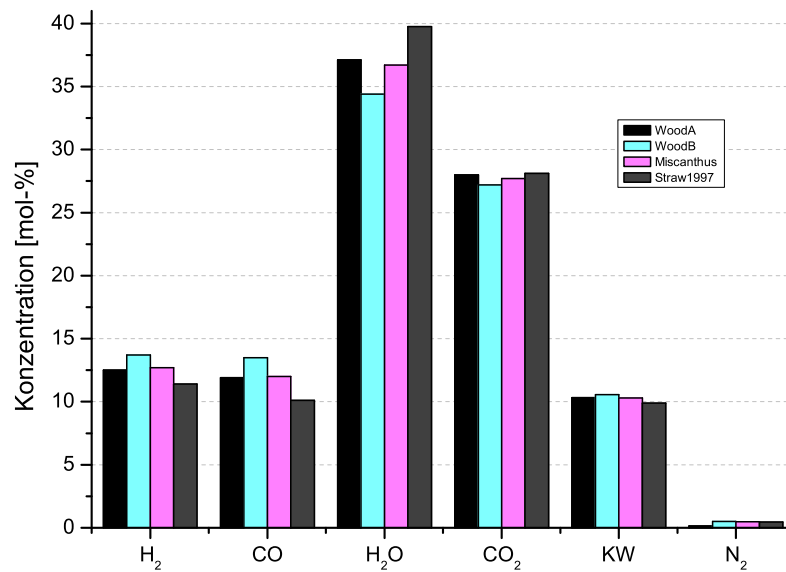


Abbildung 4.9.: Synthesegaszusammensetzungen vor dem Heißgasfilter (900 °C, 10 bar)

4.3. Simulationsergebnisse der Biomassevergasung

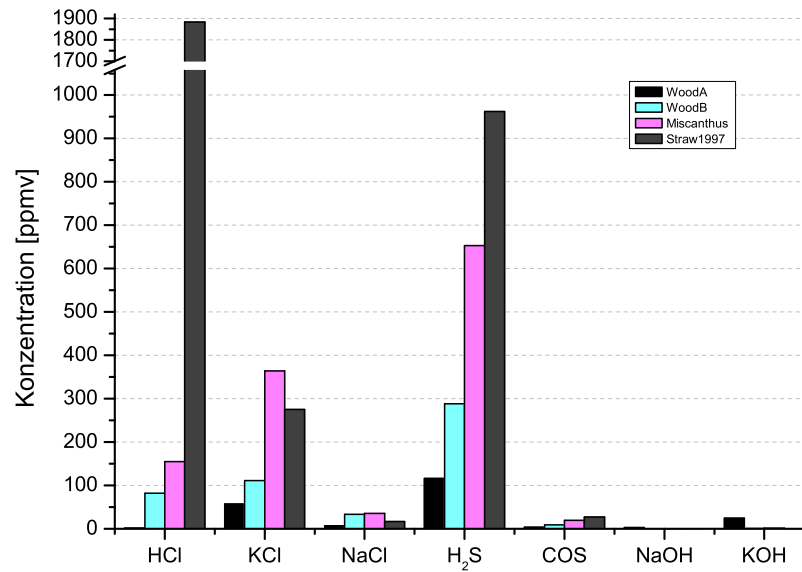


Abbildung 4.10.: Spurstoffkonzentrationen in den Synthesegasen bei 900 °C und 10 bar

Synthesegasen überragen. Die *KCl*-Belastung reicht von 57 ppmv aus Wood A bis 364 ppmv aus Miscanthus, während die *NaCl*-Konzentrationen im Bereich von 7-35 ppmv variieren. Nach wie vor stellt die *HCl*-Belastung des Synthesegases aus Straw 1997 mit 1884 ppmv die höchste Spurstoffverunreinigung dar.

Die *H₂S*-Konzentrationen reichen von 116 ppmv im Synthesegas aus Wood A bis 963 ppmv im Synthesegas aus Straw 1997. Die *COS*-Konzentrationen variieren von 4-27 ppmv.

Bei der Biomassevergasung im Värnamo-Prozess ist die Abhängigkeit der Alkali- sowie Schwefelfreisetzung von der Zusammensetzung der verwendeten Biomasse deutlich erkennbar.

4.4. Simulationsergebnisse der Heißgasreinigung

Durch die Anpassung der Prozessmodelle an die Randbedingungen des Güssing- bzw. des Värnamo-Prozesses wird im vorangegangenen Kapitel die quantitative Bestimmung der freigesetzten Alkali- und Schwefelspezies ermöglicht. Somit sind die Eingangsbedingungen der nachfolgenden chemisch-sorptiven Heißgasreinigungen bekannt. Diese werden durch Zugabe von Alumosilikaten zur Alkalisorption und von Metalloxiden wie Calciumoxid (CaO), Kupferoxid (CuO) und Eisenoxid (Fe_2O_3) zur Schwefelreduktion nachgestellt. Die Kenntnis der erreichbaren Synthesegasreinheiten soll sowohl die Bestimmung der Kondensationstemperaturen alkalihaltiger Kondensate als auch eine Abschätzung der Gefahr einer Katalysatorvergiftung im weiteren Prozess durch den im Synthesegas verbliebenen Schwefel ermöglichen.

4.4.1. Sorptive Heißgasreinigung im Güssing-Prozess

Wie in Kapitel 4.3.1 bereits beschrieben, ist KCl mit Konzentrationen von bis zu 900 ppmv die meist freigesetzte Alkalispezies bei der Biomassevergasung. Bedingt durch die hohen Kondensationstemperaturen des KCl mit 780 °C sowie des $NaCl$ 810 °C (beide bei atmosphärischem Druck) werden die Kondensationspunkte der Synthesegase durch diese Alkaliverunreinigungen vorgegeben. Bei einer angestrebten Absenkung der Synthesegaskondensationstemperatur kommt daher der KCl - sowie der $NaCl$ -Reduktion eine besondere Bedeutung zu. Die Simulationsergebnisse der sorptiven Alkaliheißgasreinigung an Alumosilikaten sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

Aufgrund der erheblich geringeren Alkalihydroxidkonzentrationen von maximal 0.0004 ppmv sind in Abbildung 4.11 lediglich die Alkalichloride in Kombination mit der HCl -Konzentration angegeben. Die $NaCl$ -Konzentrationen reichen bis zu 3,6 ppmv, während die maximale KCl -Konzentration 0,6 ppmv beträgt. Mit Konzentrationen von bis zu 1465 ppmv stellt HCl die einzige Chlorspezies dar, deren Konzentration sich im gereinigten Synthesegas deutlich erhöht hat. Die Synthesegase der grasartigen Biomassen weisen die höchsten Chloridkonzentrationen aller Synthesegase auf.

Die aus den verbleibenden Alkalikonzentrationen resultierenden Kondensationstemperaturen sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Der Bereich der Kondensationstemperaturen variiert zwischen 525-630 °C und stellt eine Absenkung von 200-300 °C dar. Kondensationstemperaturen oberhalb von 580 °C treten dabei ausschließlich in den Synthesegasen der grasartigen Biomassen auf.

Mit Konzentrationen von bis zu 823 ppmv ist H_2S , wie bereits in Abbildung 4.6 gezeigt, die meist freigesetzte Schwefelspezies in sämtlichen Synthesegasen. Der Vergleich mit den in Abbildung 4.13 dargestellten H_2S -Konzentrationen der Synthesegase, welche aus der Zugabe des CaO -Sorbents resultieren, zeigt lediglich eine Abnahme in sieben Synthesegasen. Die Bildung einer CaS -Festphase tritt ausschließlich bei der Simulation von Poplar, Core Kenaf, Switchgrass, Wheat Straw, Corn Stover, Miscanthus und Straw 1997 auf. Dabei werden H_2S -Konzentrationen von 225 ppmv im Synthesegas aus Poplar und bis 305 ppmv im Synthesegas von Straw 1997 erreicht. Gleichzeitig

4.4. Simulationsergebnisse der Heißgasreinigung

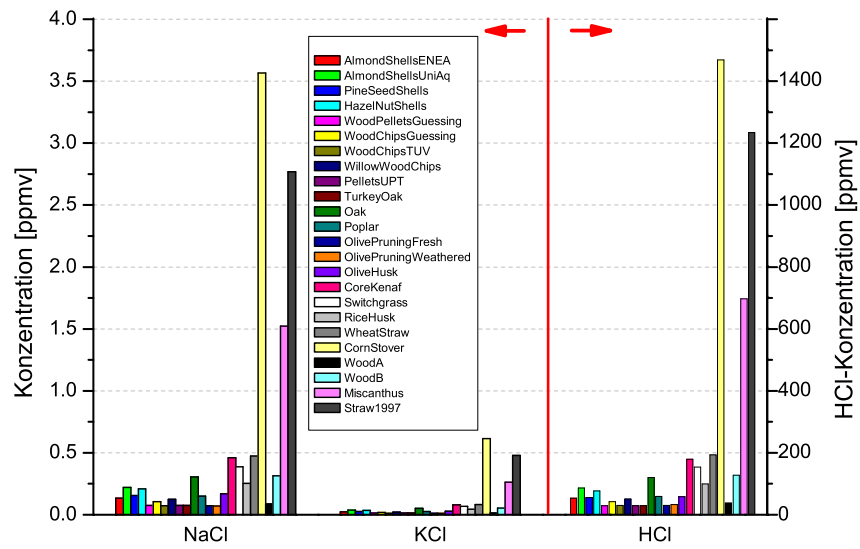


Abbildung 4.11.: Erreichbare $NaCl$ -, KCl - und HCl -Konzentrationen nach der sorptiven Heißgasreinigung

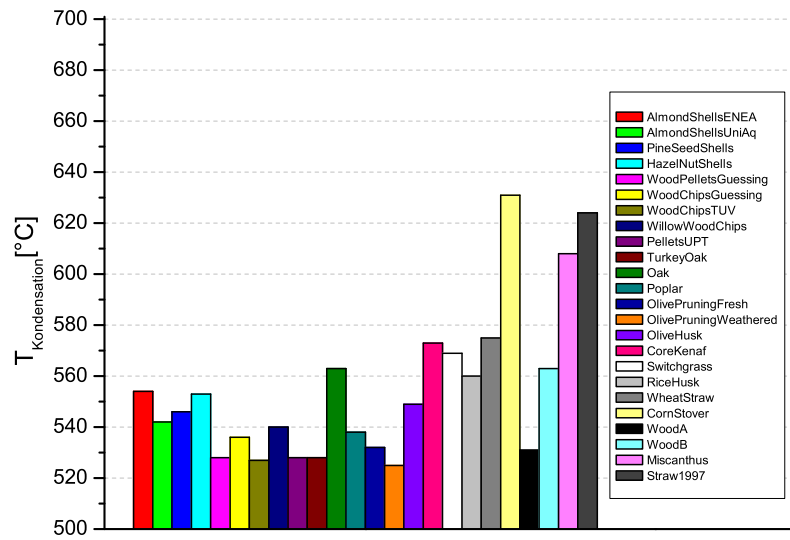


Abbildung 4.12.: Erreichbare Kondensationstemperaturen in den gereinigten Güssing-Synthesegasen

4.4. Simulationsergebnisse der Heißgasreinigung

ist eine Verringerung der COS -Konzentrationen dieser Synthesegase auf 5,8 ppmv zu beobachten. In den Synthesegasen mit einer H_2S -Konzentration unterhalb von 200 ppmv ist die Bildung von CaS nicht zu beobachten.

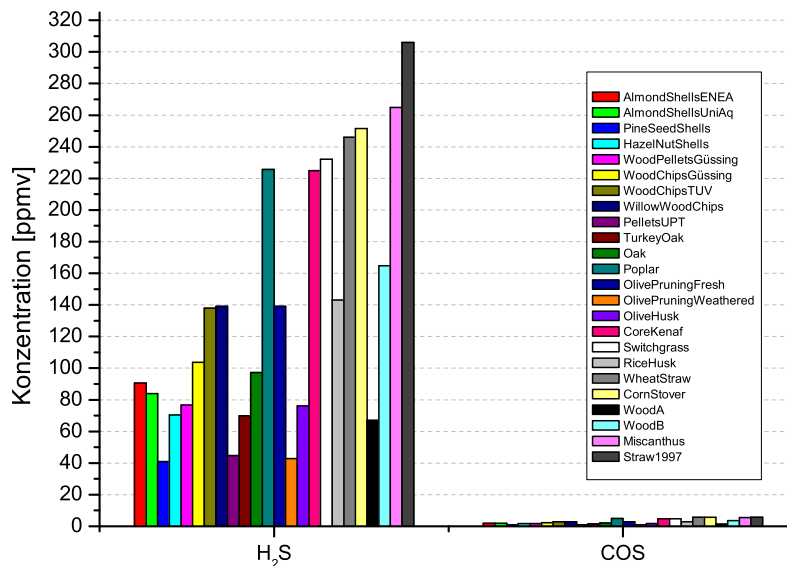


Abbildung 4.13.: Erreichbare H_2S - und COS -Konzentrationen nach Sorption an CaO

Zur Detektierung geeigneterer Sorbentien wird die Simulation der Heißgasreinigung um die Verwendung eines Kupfer- und eines Eisenoxidsorbents (CuO und Fe_2O_3) erweitert. Doch ergeben bereits die in den Abbildungen 4.14 und 4.15 gezeigten Simulationsergebnisse mit den sieben schwefelreichsten Synthesegasen aus Poplar, Core Kenaf, Switchgrass, Wheat Straw, Corn Stover, Miscanthus und Straw 1997 eine Erhöhung der erreichbaren H_2S - und COS -Konzentrationen.

Durch die Erhöhung der erreichbaren H_2S -Konzentrationen auf 321 ppmv bei Verwendung des CuO -Sorbents werden lediglich die H_2S -Konzentrationen der Synthesegase aus Corn Stover, Miscanthus und Straw 1997 reduziert. Die erreichbare COS -Konzentration erhöht sich parallel auf 6,7 ppmv. Bei Verwendung des Fe_2O_3 -Sorbents erhöhen sich die erreichbare H_2S -Konzentration auf 660 ppmv und die erreichbare COS -Konzentration auf 15 ppmv. Eine H_2S -Reduktion ist daher lediglich im Synthesegas aus Corn Stover zu beobachten.

Im Kapitel 4.6.1 wird sowohl den Ursachen der weiten Kondensationstemperaturvariation als auch denen der eingeschränkten Schwefelsorption nachgegangen.

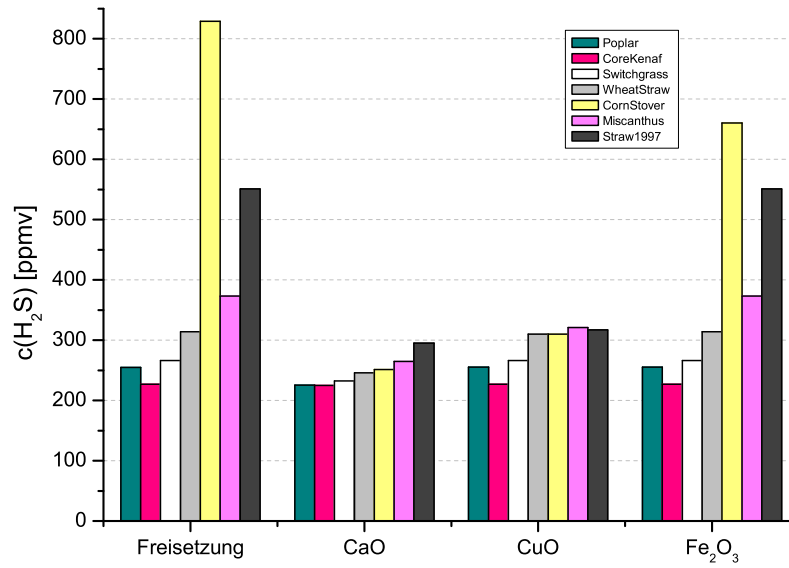


Abbildung 4.14.: Vergleich erreichbarer H_2S -Konzentrationen bei Verwendung eines CaO -, CuO - und Fe_2O_3 -Sorbents

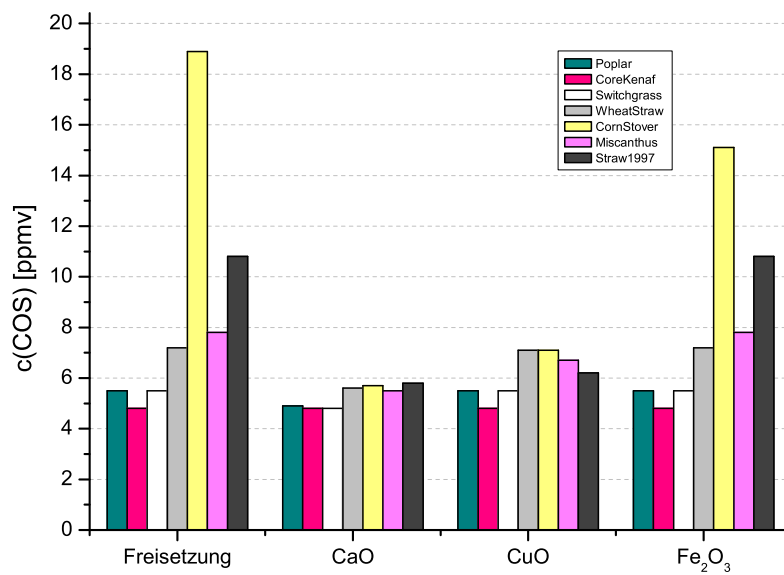


Abbildung 4.15.: Vergleich erreichbarer COS -Konzentrationen bei Verwendung eines CaO -, CuO - und Fe_2O_3 -Sorbents

4.4.2. Sorptive Heißgasreinigung im Värnamo-Prozess

Die Simulation der Biomassevergasung im Värnamo-Prozess in Kapitel 4.3.2 zeigt eine deutliche Überschreitung der angestrebten Alkalikonzentration von 0,1 ppmv. Im Folgenden werden daher die erreichbaren Alkalikonzentrationen bei der sorptiven Heißgasreinigung am Heißgasfilter ermittelt. Die Simulationen der sorptiven Alkalireduktion an einem alumosilikatischen Sorbent ergeben die in Abbildung 4.16 dargestellten Konzentrationen. Aufgrund der geringen Alkalihydroxidkonzentrationen unterhalb von 0,0006 ppmv in den gereinigten Synthesegasen, werden diese nicht weiter aufgeführt. In

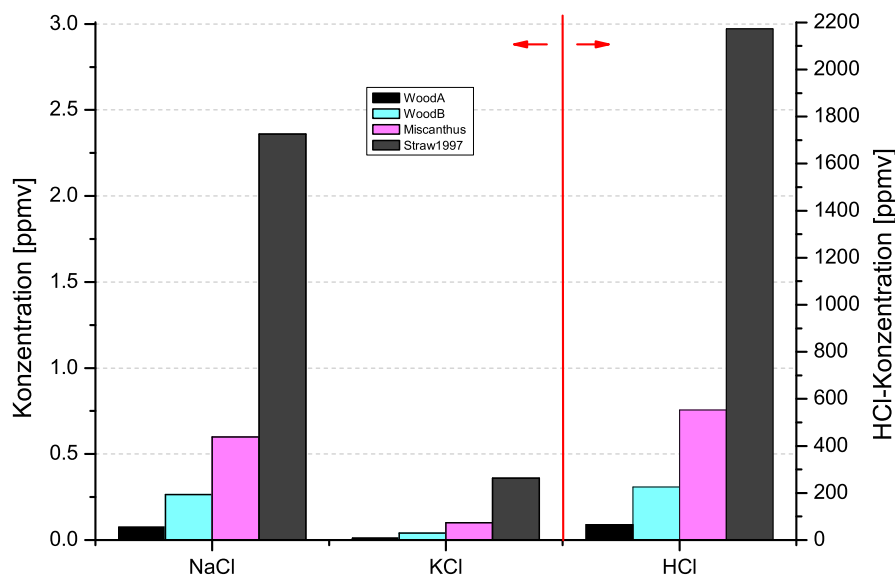


Abbildung 4.16.: Erreichbare $NaCl$ -, KCl - und HCl -Konzentrationen nach der sorptiven Heißgasreinigung in den Synthesegasen aus dem Värnamo-Vergaser

sämtlichen gereinigten Synthesegasen ergeben sich für $NaCl$ die höchsten Konzentrationen aller Alkalichloridspezies. Mittels sorptiver Heißgasreinigung ist eine Konzentrationsreduktion des $NaCl$ bis auf 0,07 ppmv im Synthesegas aus Wood A möglich. Im Synthesegas aus Straw 1997 beträgt die erreichbare $NaCl$ -Konzentration 2,36 ppmv. Gleichzeitig steigen die HCl -Konzentrationen der gereinigten Synthesegase auf 65 ppmv im Synthesegas aus Wood A und auf 2173 ppmv im Synthesegas aus Straw 1997. Die in Abbildung 4.17 dargestellten, resultierenden Kondensationstemperaturen reichen von 583 °C im Synthesegas aus Wood A bis zu 692 °C im Synthesegas aus Straw 1997. Damit steigen die erreichbaren Kondensationstemperaturen in sämtlichen Synthesegasen trotz der im Vergleich zum Güssing-Prozess niedrigeren Alkalibeladungen um ca. 50 °C an.

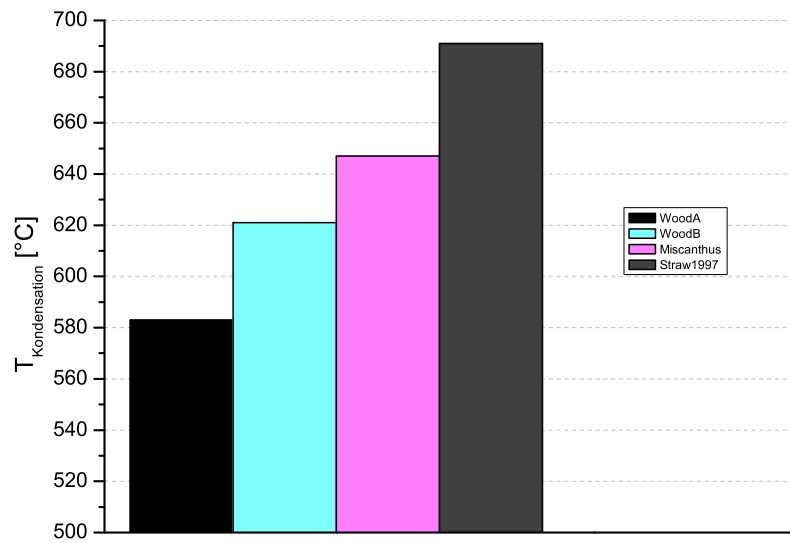


Abbildung 4.17.: Erreichbare Kondensationstemperaturen in den gereinigten Värnamo-Synthesegasen

Wie Abbildung 4.18 belegt, ist keine Verringerung der Schwefelspezies durch die Verwendung eines CaO - oder Fe_2O_3 -Sorbents zu beobachten. Eine deutliche Reduzierung der Schwefelspezies ist lediglich bei Verwendung eines CuO -Sorbents zu beobachten. Die H_2S -Reduktion beträgt in den Synthesegasen aus Wood B 162 ppmv, aus Miscanthus 152 ppmv und aus Straw 1997 136 ppmv. Nach Abbildung 4.19 verringern sich die COS -Konzentrationen dieser Synthesegase gleichzeitig auf 4-5 ppmv. Die Schwefelbeladung des Synthesegases aus Wood A hingegen bleibt unabhängig vom verwendeten Sorbent konstant bei 116 ppmv H_2S und 4 ppmv COS .

4.4. Simulationsergebnisse der Heißgasreinigung

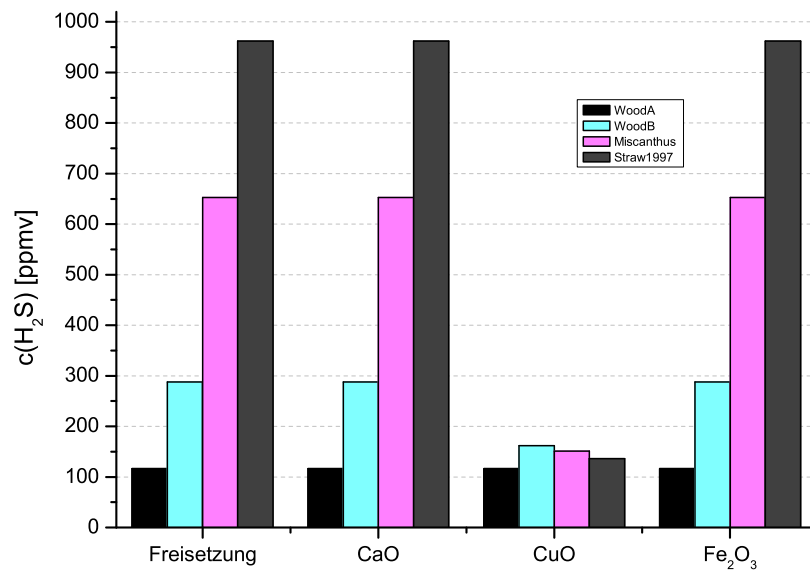


Abbildung 4.18.: Erreichbare H_2S -Konzentrationen in den Synthesegasen bei Verwendung eines CaO -, CuO - und Fe_2O_3 -Sorbents

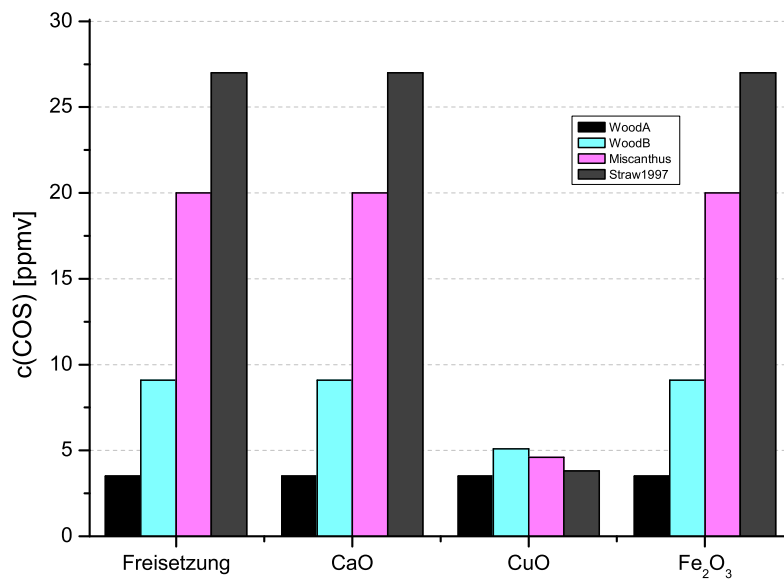


Abbildung 4.19.: Erreichbare COS -Konzentrationen in den Synthesegasen bei Verwendung eines CaO -, CuO - und Fe_2O_3 -Sorbents

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

Die in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 vorgestellten Synthesegaszusammensetzungen lassen neben dem Einfluss der Eingangskonzentration noch weitere Einflüsse auf das Freisetzungverhalten vermuten. Die vorliegenden Freisetzungsmechanismen werden im Folgenden genauer diskutiert.

Ferner werden die Güssing-Bedingungen schrittweise in die Värnamo-Bedingungen überführt, um die Auswirkung von Temperatur-, Druck- und Eingangsstromvariation auf die Synthesegaszusammensetzung beschreiben zu können.

4.5.1. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen im Güssing-Vergaser

Mit Bezug auf die in Abbildung 4.5 dargestellten Synthesegaszusammensetzungen ist eine deutliche Abweichung des Olive Pruning Weathered zu den restlichen Synthesegaszusammensetzungen erkennbar. Diese Abweichung wird durch den im Vergleich zu den anderen Biomassen hohen relativen Sauerstoffgehalt verursacht. Der relative Sauerstoffgehalt einer Biomasse wurde bereits als ‘*ROC*’ in Kapitel 2.3.1 hergeleitet. In Tabelle 4.3 sind die H_2/C -Verhältnisse sowie der *ROC* der modellierten Biomassen angegeben.

Da das nicht vorbehandelte Olive Pruning Fresh einen mit den anderen Biomassen vergleichbaren *ROC* aufweist, scheint der erhöhte *ROC* des Olive Pruning Weathered eine Folge der bereits eingesetzten Biomasseverwitterung zu sein. In Übereinstimmung damit, dass die Biomasse mit dem höchsten *ROC* den höchsten Oxidationsgrad im Synthesegas aufweist, folgen die höchsten *CO*- und H_2 -Gehalte aus der Vergasung des Olive Husk. Diese Biomasse besitzt den niedrigsten *ROC*. Aufgrund der engen *ROC*-Verteilung in den übrigen Biomassen, betragen die Abweichungen der Hauptkomponenten in den Synthesegasen lediglich bis zu 5 mol-%.

Bei der Darstellung der Biomassen im H_2/C -*ROC*-Diagramm in Abbildung 4.20 ist direkt erkennbar, dass bei der Vergasung der Biomassen ohne zusätzliches Vergasungsmedium Grafit gebildet wird. Lediglich bei der Vergasung des bereits beschriebenen Olive Pruning Weathered könnte die Grafitbildung im Falle einer vollständig durchmischten Vergaseratmosphäre gerade vermieden werden. Neben dem Bereich der Biomassen sind die Sauerstofflinie des Corn Stover sowie die Wasserlinien des Olive Pruning Weathered und des Olive Husk abgebildet. Der durch die Sauerstofflinie des Corn Stover und die Wasserlinie des Olive Husk abgetrennte Bereich stellt diejenigen Synthesegaszusammensetzungen dar, welche bei der Vergasung der modellierten Biomassen im Güssing-Vergaser erreichbar sind. Da die Simulation der Biomassevergasung im Rahmen dieser Arbeit auf die Vergasung mit Wasser beschränkt ist, wird der Bereich der erreichbaren Synthesegaszusammensetzung von den Wasserlinien des Olive Pruning Weathered und des Olive Husk eingegrenzt.

Im Gegensatz zur Freisetzung der Hauptkomponenten ist beim Freisetzungverhalten der Spurstoffe, wie es in Abbildung 4.6 dargestellt ist, keine Abhängigkeit vom *ROC*

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

Tabelle 4.3.: H_2/C sowie ROC der Biomassen und der erzeugten Synthesegase [-]

Biomasse	H_2/C_{Biom}	ROC_{Biom}	$H_2/C_{Güs}$	$ROC_{Güs}$
Almond Shells ENEA	0,80	0,24	1,63	0,42
Almond Shells UniAq	0,76	0,24	1,57	0,41
Pine Seed Shells	0,74	0,22	1,52	0,39
Hazel Nut Shells	0,71	0,23	1,49	0,40
Wood Pellets Güssing	0,76	0,24	1,56	0,41
Wood Chips Güssing	0,76	0,25	1,58	0,42
Wood Chips TUV	0,79	0,25	1,61	0,42
Willow Wood Chips	0,78	0,25	1,62	0,42
Pellets UPT	0,79	0,23	1,60	0,40
Turkey Oak	0,79	0,23	1,60	0,40
Oak	0,77	0,24	1,59	0,41
Poplar	0,77	0,24	1,59	0,41
Olive Pruning Fresh	0,80	0,25	1,64	0,42
Olive Pruning Weathered	0,76	0,31	1,68	0,48
Olive Husk	0,76	0,21	1,52	0,38
Core Kenaf	0,79	0,24	1,61	0,41
Switchgrass	0,81	0,24	1,65	0,42
Rice Husk	0,80	0,23	1,65	0,41
Wheat Straw	0,68	0,25	1,53	0,43
Corn Stover	0,67	0,25	1,53	0,44
Wood A	0,78	0,27	1,63	0,44
Wood B	0,75	0,25	1,58	0,43
Miscanthus	0,77	0,26	1,63	0,44
Straw 1997	0,81	0,27	1,73	0,45

der Biomassen zu erkennen. Die starke Freisetzung der Kaliumspezies in die Synthesegase ist vielmehr eine Folge des hohen Kaliumgehalts in den Biomassen. Allerdings ist das Freisetzungsverhalten der Alkalien aus den Biomassen nicht allein mit der Abhängigkeit vom Eingangsalkaligehalt der Biomassen zu erklären. So scheint zwar der Vergleich der freigesetzten Spurstoffe mit den in den Tabellen 4.1 und 4.2 angegebenen Biomassezusammensetzungen aufzuzeigen, dass Biomassen mit geringer Alkalibeladung Alkalihydroxide emittieren, während Biomassen mit einem hohen Alkalianteil Alkalichloride freisetzen. Dieser Eindruck wird allerdings von der Alkalifreisetzung des Pine Seed Shells widerlegt. Obwohl diese Biomasse einen geringen Alkaligehalt aufweist, setzt sie ebenso ausschließlich Alkalichloride frei wie Straw 1997, welches die alkalireichste Biomasse ist. Bei der Berücksichtigung der gleichzeitig in der Biomasse vorliegenden Chlorkonzentration wird der Einfluss auf die Art der freigesetzten Alkalispezies deutlich. Ist der Chlorgehalt der Biomasse nicht ausreichend, um die vorhandenen Alkalien vollständig als Alkalichloride freizusetzen, so wird der nicht abgedeckte Anteil als Al-

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

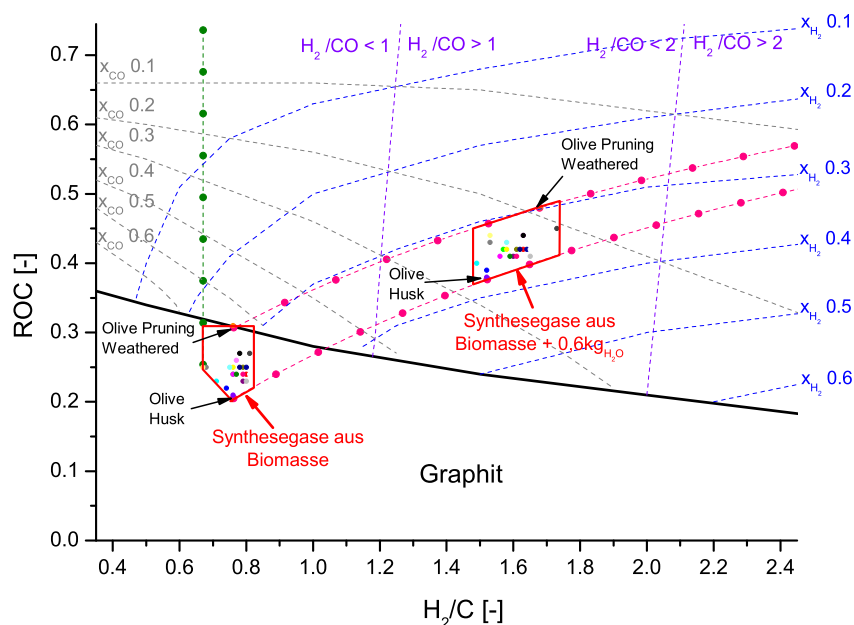


Abbildung 4.20.: H_2/C -ROC-Diagramm des Güssing-Vergasers bei 850 °C und atmosphärischem Druck

kalihydroxid emittiert.

Bei Addition der freigesetzten Alkalichloride und Alkalihydroxide ist allerdings auffällig, dass die Menge an freigesetzten Alkalien nicht mit der über die Biomasse in den Vergaser eingeleiteten Alkalimenge korreliert. So setzt Straw 1997 als alkalireichste Biomasse nicht die höchste Alkalikonzentration frei. Da außer der Biomasse keine alkalihaltigen Stoffströme in den Vergaser eingeleitet werden, lässt dies einen Alkalirückhaltmechanismus in der Asche der Biomasse vermuten. Wie bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben, ist die Bildung alkalihaltiger Festphasen in Alumosilikaten im Temperaturbereich < 1000 °C möglich. Des Weiteren werden vereinzelt geringe Mengen fester Natriumphosphat- und Natriumtitanatphasen vom Modell ausgegeben. Da die Alkalirückhaltung durch die Alumosilikate wiederum vom Calciumgehalt in der Biomasse beeinflusst wird, fließt auch das Verhältnis aus Calcium zu Silizium in die Betrachtung ein. Somit ist eine kombinierte Betrachtung aus Chlorgehalt, dem Verhältnis des Alkali- sowie des Calciumgehalts zum Siliziumgehalt der Biomasse notwendig. Die im Vergleich zum Kaliumgehalt der Biomasse geringe Kaliumemittierung von Wheat Straw ist unter Berücksichtigung der in Tabelle 4.4 angegebenen Verhältnisse dem stark ausgeprägten Rückhaltmechanismus zuzuschreiben.

Die in diesem Kapitel bereits beschriebenen Phänomene zur Alkalifreisetzung bzw. Alkalirückhaltung können wie folgt zusammengefasst werden. Übersteigt der Alkaliegehalt

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

Tabelle 4.4.: Verhältnisse Alkali zu Silizium und Calcium zu Silizium

Biomasse	Cl [mol]	$(K + Na)$ [mol]	$\frac{(K+Na)}{Si}$ [-]	$\frac{Ca}{Si}$ [-]	S [mol]
Almond Shells ENEA	0,005	0,156	3,997	1,144	0,009
Almond Shells UniAq	0,008	0,139	3,641	1,486	0,008
Pine Seed Shells	0,005	0,018	0,310	0,122	0,004
Hazel Nut Shells	0,007	0,064	6,503	4,424	0,007
Wood Pellets Güssing	0,003	0,105	2,463	4,588	0,008
Wood Chips Güssing	0,004	0,017	3,048	11,390	0,010
Wood Chips TUV	0,003	0,018	3,103	7,230	0,013
Willow Wood Chips	0,005	0,025	3,577	13,059	0,013
Pellets UPT	0,003	0,033	0,701	0,863	0,004
Turkey Oak	0,003	0,026	4,481	29,605	0,007
Oak	0,012	0,033	2,286	3,153	0,010
Poplar	0,006	0,027	0,769	2,032	0,025
Olive Pruning Fresh	0,003	0,069	3,176	3,971	0,014
Olive Husk	0,006	0,044	2,762	1,605	0,008
Core Kenaf	0,017	0,091	1,743	1,966	0,022
Switchgrass	0,015	0,248	0,796	0,455	0,026
Rice Husk	0,009	0,064	0,034	0,011	0,014
Wheat Straw	0,017	0,200	0,237	0,092	0,029
Corn Stover	0,13	0,346	0,485	0,108	0,075
Wood A	0,003	0,010	1,497	3,231	0,006
Wood B	0,012	0,017	0,468	1,121	0,016
Miscanthus	0,064	0,202	0,985	0,163	0,035
Straw 1997	0,110	0,478	0,379	0,072	0,050

die freie Alumosilikatkapazität, indem nicht ausreichend Alumosilikat in der Biomasse vorhanden ist oder dieses durch das parallel in der Biomasse vorliegende Calcium blockiert wird, so werden Alkalien ins Synthesegas abgegeben. Wie in Abbildung 4.6 dargestellt, übersteigt der Alkaligehalt die freie Alumosilikatkapazität bei sämtlichen simulierten Biomassevergasungen.

Übersteigt der Alkaligehalt die freie Alumosilikatkapazität und ist kein Chlor vorhanden, so werden die Alkalien als Alkalihydroxide emittiert. Dieses Freisetzungsverhalten ist bei den holzartigen Biomassen zu beobachten. Deckt der Chlorgehalt den Alkaligehalt vollständig ab oder übersteigt er diesen sogar, so werden die Alkalien als Alkalichloride und im Fall des Chlorüberschusses des Weiteren noch HCl freigesetzt. Dieses Freisetzungsverhalten tritt laut Simulation bei den grasartigen Biomassen auf und deckt sich mit bereits vorangegangenen Untersuchungen [13].

Da unter Vergaserbedingungen die Möglichkeit besteht, dass Calciumoxid (CaO) unter Anwesenheit von H_2S eine feste Calciumsulfidphase (CaS) bildet, wirkt sich das

bereits beschriebene Abbinden des Calciums durch das Silizium der Biomasse auch auf die Schwefelsorption aus. Dadurch, dass allerdings weder die Biomassen mit hoher Schwefelemittierung einen ausreichenden Calciumgehalt aufweisen noch die calciumreichen Biomassen ausreichend H_2S emittieren, ist keine Calciumsulfidphase im Ausgangsstrom des Vergasers aufzufinden. Dies bedeutet, dass sämtlicher Schwefel der Biomassen freigesetzt wird. Auf die Grenzen und Potenziale des CaO als H_2S -Sorbent im Güssing-Prozess wird in der Diskussion zur Heißgasreinigung in Kapitel 4.6.1 genauer eingegangen.

4.5.2. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen im Värnamo-Vergaser

Der Vergleich der Güssing-Synthesegaszusammensetzungen in Abbildung 4.5 mit den Zusammensetzungen der Värnamo-Synthesegase am Heißgasfilter in Abbildung 4.9 zeigt deutliche Unterschiede. Um die Ursachen dieser Unterschiede eindeutig zuordnen zu können, wird zunächst das Freisetzungsverhalten einer Vergasung unter “Güssing-Randbedingungen“ bei 900 °C und 10 bar simuliert und mit dem Freisetzungsverhalten im Värnamo-Prozess verglichen. Die beim Vergleich verwendeten Biomassen sind Wood A, Wood B, Miscanthus und Straw 1997.

Die Simulation der Vergasung unter Güssing-Randbedingungen bei 900 °C und 10 bar ergibt die in der Abbildung 4.21 dargestellten Synthesegaszusammensetzungen.

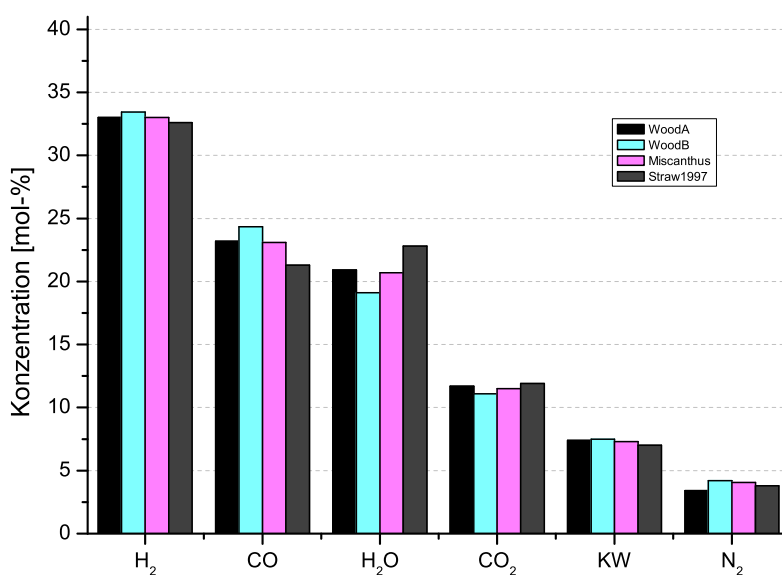


Abbildung 4.21.: Synthesegaszusammensetzungen nach der Biomassevergasung bei 900 °C und 10 bar unter Güssing-Randbedingungen

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

Aus Gründen einer einheitlichen Nomenklatur mit dem Värnamo-Prozess ist die CH_4 -Phase bei der Darstellung der Synthesegaszusammensetzungen als Kohlenwasserstoff (KW) ausgewiesen. Beim Vergleich der Synthesegaszusammensetzungen in Abbildung 4.21 mit denen bei 850 °C und 1 bar in Abbildung 4.5 ergeben sich lediglich minimale Unterschiede. Ein weiterer Vergleich der Synthesegaszusammensetzungen im Värnamo-Vergaser in Abbildung 4.7 mit denen am Heißgasfilter in Abbildung 4.9 ergibt ebenfalls geringe Unterschiede. Der geringe Einfluss einer Temperatur- oder Druckvariation auf die Synthesegaszusammensetzungen wird durch die Reaktionsgleichung 2.7 bestätigt. Demnach ist die Lage des druckunempfindlichen Gleichgewichts der WGS-Reaktion in den betrachteten Intervallen nahezu konstant.

Die Auswirkungen dieser geringen Gleichgewichtsverschiebungen sind durch den Vergleich des H_2/C -ROC-Diagramms im modifizierten Güssing-Prozess in Abbildung 4.22 mit dem im nicht modifizierten Güssing-Prozess in Abbildung 4.20 deutlich erkennbar. Sowohl die Verläufe der molaren CO -Konzentrationen als auch die der molaren H_2 -Konzentrationen flachen im modifizierten Prozess leicht ab. Somit verschieben sich die Synthesegaszusammensetzungen mit einem H_2/CO -Verhältnis von eins und zwei zu höheren H_2/C -Verhältnissen der Eingangsströme. Des Weiteren ist infolge des gestiegenen Drucks eine Anhebung der Graphitbildung zu einem höheren ROC zu beobachten.

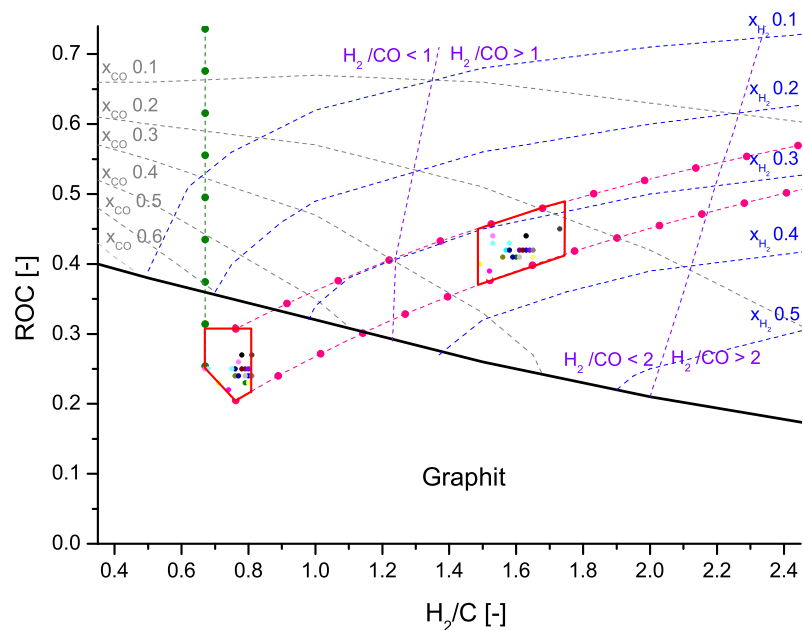


Abbildung 4.22.: H_2/C -ROC-Diagramm der Güssing-Synthesegase bei 900 °C und 10 bar

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

Der Vergleich der Güssing-Synthesegase bei 900 °C und 10 bar in Abbildung 4.21 mit den Värnamo-Synthesegasen in Abbildung 4.7 zeigt eine deutliche Verlagerung der Synthesegaszusammensetzungen vom H_2 und CO hin zum H_2O und CO_2 . Die Ursache dieser Verschiebung ist die Erhöhung des ROC in den Värnamo-Synthesegasen, wie diese aus Tabelle 4.5 eindeutig zu entnehmen ist.

Tabelle 4.5.: H_2/C sowie ROC der Biomassen sowie der Güssing- und Värnamo-Synthesegase [-]

Biomasse	$H_2/C_{Güs}$	$ROC_{Güs}$	$H_2/C_{Vär}$	$ROC_{Vär}$
Wood A	1,63	0,44	1,05	0,46
Wood B	1,58	0,43	1,02	0,45
Miscanthus	1,63	0,44	1,05	0,46
Straw 1997	1,73	0,45	1,11	0,48

Neben der Verschiebung zu sauerstoffreicheren Synthesegasen ist auch eine Veränderung der H_2/CO -Verhältnisse in den Värnamo-Synthesegasen zu beobachten. Die Abnahme des CO -Gehalts in den Synthesegasen ist im H_2/C - ROC -Diagramm des Värnamo-Prozesses in Abbildung 4.23 deutlich erkennbar. Dies ist den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Randbedingungen des Värnamo-Prozesses geschuldet, welche neben einem höheren Kohlenwasserstoffanteil im Synthesegas noch einen Anteil an gebundenem Kohlenstoff berücksichtigen. Der Vergleich der Abbildung 4.23 mit Abbildung 4.22 zeigt deutlich, dass bei gleichem H_2/C -Gehalt der Eingangsströme im Värnamo-Prozess weniger Kohlenstoff auf die Gasphase entfällt als im Güssing-Prozess. Bedingt durch die Kohlenstoffrückhaltung im Feststoff ergibt sich beim Värnamo-Prozess ein geringeres Gasgesamtvolumen. Infolgedessen ist die vollständige Oxidation der Värnamo-Synthesegase bereits bei einem ROC von ca. 0,6 erreicht. Des Weiteren setzt die Grafitbildung bedingt durch den geringeren Kohlenstoffgehalt erst bei niedrigerem ROC ein.

Die eingezeichnete Lage der Värnamo-Synthesegase verdeutlicht, dass hinsichtlich eines wasserstoffreichen Synthesegases eine ausschließlich wassergestützte Biomassevergasung vorteilhaft ist.

Auch der Vergleich der Spurstoffkonzentrationen am Heißgasfilter des Värnamo-Prozesses in Abbildung 4.10 mit denen im Güssing-Prozess in Abbildung 4.6 weist erhebliche Abweichungen auf. Zur Klärung der Ursachen dieser Differenzen sind in Abbildung 4.24 die Auswirkungen eines Temperatur- und Druckanstiegs auf 900 °C und 10 bar im Güssing-Prozess dargestellt.

Der Vergleich der Güssing-Synthesegase bei 850 °C und 1 bar in Abbildung 4.6 mit denen bei 900 °C und 10 bar in Abbildung 4.24 weist keine Unterschiede im Freisetungsverhalten der Schwefelspezies auf. Des Weiteren ist aus den Tabellen des Anhangs A.3 zu entnehmen, dass keine Zunahme des in der Biomasseasche gebundenen Schwefels stattfindet. Somit ergeben sich die in Abbildung 4.10 dargestellten Zunahmen der H_2S - und COS -Konzentrationen im Värnamo-Prozess infolge der verringerten Gasgesamtmengen. Der gleichzeitige Anstieg der H_2O - und CO_2 -Konzentrationen in den

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

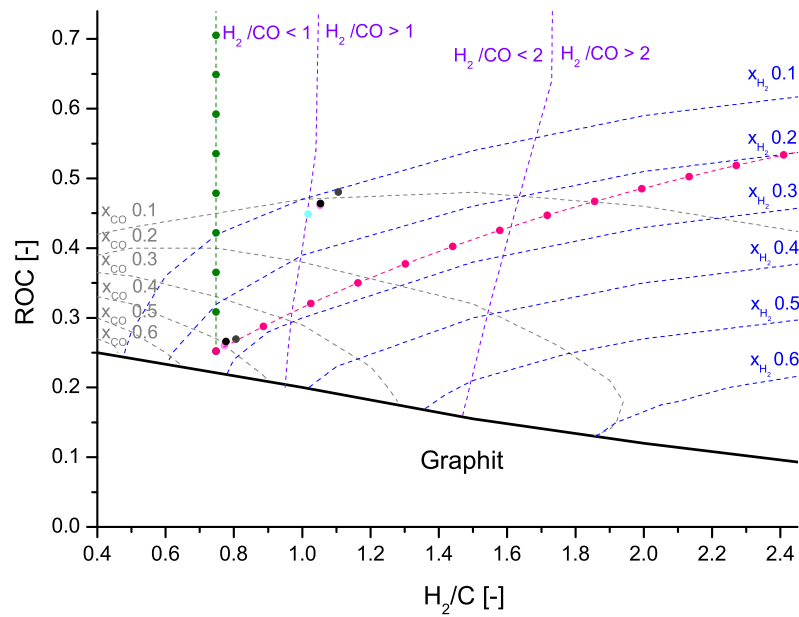


Abbildung 4.23.: H_2/C -ROC-Diagramm des Värnamo-Vergasers

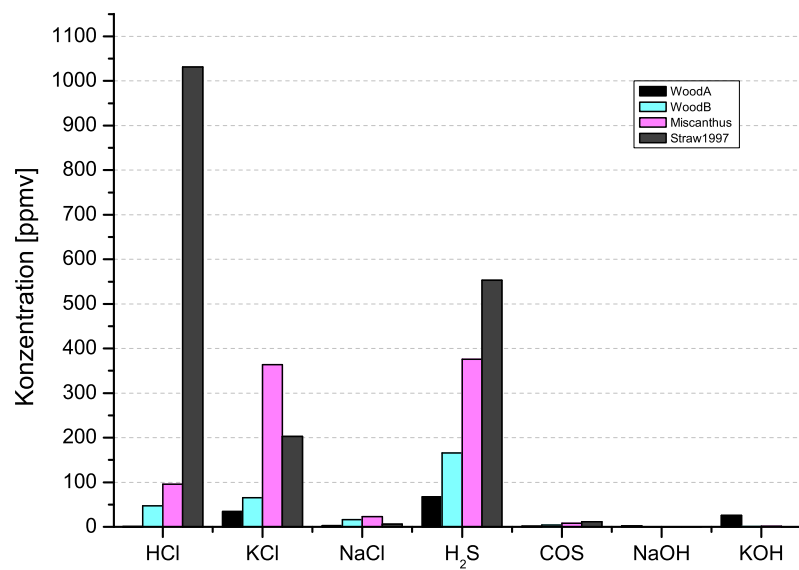
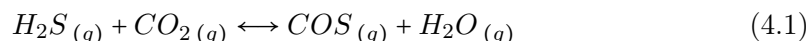


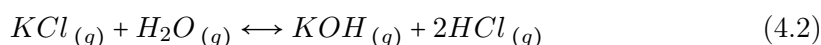
Abbildung 4.24.: Konzentrationen der Alkali-, Schwefel- und Chlorspezies nach der Biomassevergasung im Güssing-Vergaser bei 900 °C und 10 bar

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

Värnamo-Synthesegasen bewirkt lediglich eine geringe Verschiebung des in Reaktionsgleichung 4.1 beschriebenen Gleichgewichts auf die *COS*-Seite.



Ein weiterer Vergleich der Güssing-Synthesegase bei 850 °C und 1 bar in Abbildung 4.6 mit denen bei 900 °C und 10 bar in Abbildung 4.24 zeigt die Abnahme der Alkalichloridkonzentration bei steigendem Druck. Bedingt durch die Druckerhöhung wird eine Verstärkung der bereits in Kapitel 4.5.1 vorgestellten Alkalirückhaltung erreicht. In Folge der gestiegenen Kaliumrückhaltung steigt gleichzeitig die *HCl*-Konzentration in den Synthesegasen. Die daraus resultierende Gleichgewichtsverschiebung in Reaktionsgleichung 4.2 bewirkt eine Verringerung der *KOH*-Konzentration im Synthesegas aus Wood A.



Da die grasartigen Biomassen *Miscanthus* und *Straw* 1997 sowohl einen deutlich höheren Alkali- als auch Siliziumgehalt aufweisen, ist in diesen Synthesegasen mit einem wesentlich umfangreicheren Anstieg der *HCl*-Konzentration im Vergleich zu den holzartigen Biomassen zu rechnen. Allerdings weist Abbildung 4.24 lediglich für das Synthesegas aus *Straw* 1997 einen deutlichen Anstieg der *HCl*-Konzentration auf. Aufgrund des erhöhten *Ca/Si*-Verhältnisses im *Miscanthus*, welches in Tabelle 4.4 angegeben ist, ist die Alkalirückhaltung in der Asche dieser Biomasse eingeschränkt. Die erhebliche Minderung der *KCl*-Konzentration im Synthesegas aus *Miscanthus* resultiert aus der Überschreitung des *KCl*-Sättigungsdampfdrucks, welche sich infolge des erhöhten Prozessdrucks ergibt. Dadurch kondensiert eine *KCl*(liq.)-Phase aus dem *Miscanthus*-Synthesegas aus. Diese wird durch die Überprüfung der Festphasen bei der *Miscanthus*-Vergasung bestätigt (s. Anhang A.3). Somit handelt es sich bei den 364 ppmv um den Sättigungsdampfdruck des Kaliumchlorids. Der anschließende Vergleich der Alkalichlorid- und *HCl*-Konzentrationen im Güssing-Prozess bei 900 °C und 10 bar mit denen am Heißgasfilter im Värnamo-Prozess zeigt wie schon bei den Schwefelspezies eine Zunahme infolge der geringeren Gasgesamtstoffmenge.

Im Rahmen dieses Kapitels konnten die Auswirkungen unterschiedlicher Randbedingungen auf das Freisetungsverhalten bei der Biomassevergasung verdeutlicht werden. Hierzu wurden die Randbedingungen des Güssing-Prozesses denen des Värnamo-Prozesses schrittweise angeglichen. So bewirkt z. B. eine Erhöhung der Temperatur sowie des Drucks lediglich eine geringe Veränderung in der Synthesegaszusammensetzung. Eine Variation der Vergasungsmedien sowie die Verlagerung des Kohlenstoffs zur Bildung von Kohlenwasserstoffen und einer in der Asche gebundenen Kohlenstoffphase wirkt sich hingegen deutlich auf die Synthesegaszusammensetzung aus.

Bei der Spurstofffreisetzung sind Einflüsse durch Druck- und Randbedingungsvariation erkennbar. So bewirkt eine Druckerhöhung eine gesteigerte Alkalirückhaltung in den Biomasseaschen. Dies hat eine erhöhte *HCl*-Freisetzung zur Folge. Bei den chlorarmen,

4.5. Diskussion der simulierten Synthesegaszusammensetzungen

holzartigen Biomassen bewirkt dies eine Verlagerung der freigesetzten Alkalihydroxide zu den Alkalichloriden. Bei den alkalireichen Biomassen kann es in Folge der Überschreitung des KCl -Sättigungsdampfdrucks zur Bildung von Flüssigphasen kommen. Eine Verringerung der Gesamtgasstoffmenge, wie sie aus den veränderten Randbedingungen resultiert, bewirkt eine Zunahme sämtlicher Spurstoffkonzentrationen. Die Variation der Vergasungsmedien hingegen ergibt lediglich geringe Änderungen bei der Spurstofffreisetzung.

Die abschließenden Vergleiche der Synthesegaszusammensetzungen sowie der Spurstoffkonzentrationen im Vergaser und am Heißgasfilter zeigen nur geringe Veränderungen. Lediglich die KCl -Konzentration im Synthesegas aus *Miscanthus* sinkt deutlich. Da dieses Synthesegas im Vergaser mit KCl abgesättigt ist, kommt es bedingt durch die Temperatursenkung zwischen Vergaser und Heißgasfilter zu einer Senkung des Sättigungsdampfdrucks. Somit birgt bereits die Senkung der Temperatur um 50 °C zwischen dem Vergaser und dem Heißgasfilter bei der Vergasung alkalireicher Biomassen mit unzureichender Alkalirückhaltung die Gefahr von Belagbildung durch KCl -Kondensation.

4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

Durch den Vergleich der in Kapitel 4.3 ermittelten erzeugten Synthesegaszusammensetzungen mit den in Kapitel 4.4 ermittelten gereinigten Synthesegaszusammensetzungen werden im Folgenden die Potenziale und Grenzen der chemischen Heißgasreinigung im Güssing- und im Värnamo-Prozess aufgezeigt.

4.6.1. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung im Güssing-Vergaser

Wie in Kapitel 4.4.1 bereits beschrieben, verbleibt in den gereinigten Synthesegasen eine höhere $NaCl$ -Konzentration, obwohl die KCl -Konzentration im ungereinigten Synthesegas die des $NaCl$ noch um ein Vielfaches übersteigt. Dies ist eine Folge des im Vergleich zum KCl - höheren $NaCl$ -Partialdrucks über dem aluminosilikatischen Sorbent, sodass die erreichbare Kondensationstemperatur durch die im gereinigten Synthesegas verbleibende $NaCl$ -Konzentration vorgegeben wird. Hinzu kommt ein höherer Dampfdruck von KCl im Vergleich zu $NaCl$, wodurch bei gleicher Konzentration die $NaCl$ -Kondensationstemperatur höher als die KCl - Kondensationstemperatur ist. Der Vergleich der $NaCl$ -Konzentrationen im unbehandelten Synthesegas mit denen im gereinigten Synthesegas zeigt außerdem klare Unterschiede in der Verteilung über die Biomassen. Weist das Vergasersynthesegas aus Wood Pellets Güssing mit 8,6 ppmv noch eine deutlich höhere $NaCl$ -Konzentration als sämtliche Schalen-Biomassen auf, so verzeichnet dessen gereinigtes Synthesegas mit 0,08 ppmv eine deutlich niedrigere $NaCl$ -Konzentration. Daher ist eindeutig, dass die Alkalisorption nicht ausschließlich von der Eingangskonzentration der Sorbate abhängig ist, sondern dass weitere Einflüsse durch die Synthesegaszusammensetzung vorliegen.

Bei kombinierter Betrachtung der $NaCl$ - und KCl -Konzentrationen in den gereinigten Synthesegasen ist eine gleichförmige Aufteilung auf die Biomassen erkennbar. Auch der Abgleich der Alkalikonzentrationen in Abbildung 4.11 mit den gleichzeitig im gereinigten Synthesegas vorliegenden HCl -Konzentrationen zeigt diese gleichförmige Aufteilung über die Biomassen. Dies lässt eine zunehmende Inhibierung der Alkalisorption bei einer ansteigenden HCl -Konzentration vermuten. Der Alkalirückhaltemechanismus, wie er in Kapitel 2.5.1 angegeben ist, weist HCl als Reaktionsprodukt aus und ist somit HCl -sensitiv. Die Sensitivität des Alkalirückhaltemechanismus gegenüber HCl wurde bereits in verschiedenen Untersuchungen nachgewiesen [181, 182, 64]. Ferner haben KRISHNAN et al. [81] eine erste Quantifizierung der $NaCl$ -Konzentrationszunahme durch eine HCl -Anreicherung bei 950 °C in oxidierender Atmosphäre vorgenommen.

Mit der Biomassevergasung und der sorptiven Alkalireinigung existieren zwei Mechanismen, welche HCl freisetzen. Zur Evaluierung der Auswirkung einer Chlorkonzentrationsreduktion sind in Abbildung 4.25 die Kondensationstemperaturen als Folge der Heißgasreinigung sowie als Folge der Kombination aus Vergasung und Heißgasreinigung dargestellt. Da nicht alle Biomassen während der Vergasung HCl freisetzen, beschränkt sich die Darstellung auf die Synthesegase aus Pine Seed Shells, Rice Husk, Wheat Straw, Corn Stover, Wood B, Miscanthus und Straw 1997. Wie bereits in Abbil-

4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

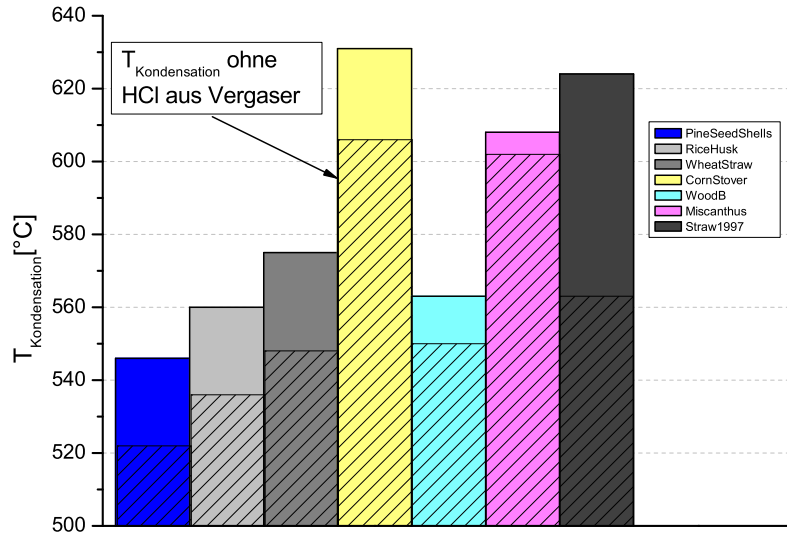


Abbildung 4.25.: Einfluss des bei der Vergasung freigesetzten HCl auf die erreichbaren Kondensationstemperaturen

dung 4.12 gezeigt, bewirkt eine niedrige HCl -Konzentration eine verringerte Kondensationstemperatur. Allerdings wirkt sich das Verhältnis aus verbleibendem zu reduziertem HCl ebenfalls auf die Verringerung der Kondensationstemperatur aus. So hat die Abnahme um 35 ppmv HCl bei einem Gesamtchlorgehalt von 55 ppmv im Synthesegas aus Pine Seed Shells ebenso eine Minderung der Kondensationstemperatur um 25 °C zur Folge, wie die Abnahme um 125 ppmv bei einem Gesamtchlorgehalt von 195 ppmv im Synthesegas aus Wheat Straw. Die prozentuale Differenz des Chlorgehalts entscheidet also über die Quantität der Kondensationstemperaturabnahme. Dieses Verhalten deckt sich mit dem Massenwirkungsgesetz des $NaCl$ -Sorptionsmechanismus in Gleichung 4.3. Demnach geht die H_2O -Konzentration, welche nach Abbildung 4.6 zwischen 13-24 mol-% variiert, linear in die Gleichgewichtslage ein. Die $NaCl$ - und HCl -Konzentrationen hingegen gehen quadratisch in die Gleichgewichtslage ein und reichen laut Abbildung 4.11 von 0,08-3,6 ppmv bzw. 30-1465 ppmv. Aufgrund des vergleichsweise geringen Einflusses der H_2O -Konzentration wirkt sich eine Reduktion des HCl daher direkt auf die im gereinigten Synthesegas verbleibende $NaCl$ -Konzentration aus.

$$K_{Alumosil} = \frac{c^2(HCl)}{c^2(NaCl) c(H_2O)} \quad (4.3)$$

In Abbildung 4.26 sind die Verläufe der im gereinigten Synthesegas erreichbaren $NaCl$ -Konzentrationen und der daraus resultierenden Kondensationstemperaturen in Ab-

hängigkeit des Gesamtchlorgehalts und der Temperatur dargestellt. Um die erreichbaren $NaCl$ -Konzentrationen den Synthesegasen zuordnen zu können, sind die Synthesegasklorgehalte ebenfalls abgebildet. Zwar sind Ungenauigkeiten der Darstellung aufgrund der Diskrepanz in den H_2O -Konzentrationen vernachlässigbar, um diese dennoch möglichst gering zu halten, wird mit Wood Pellets Güssing ein gereinigtes Synthesegas mit einer mittleren H_2O -Konzentration von 17 mol-% zur Erstellung der erreichbaren $NaCl$ -Konzentrationen verwendet.

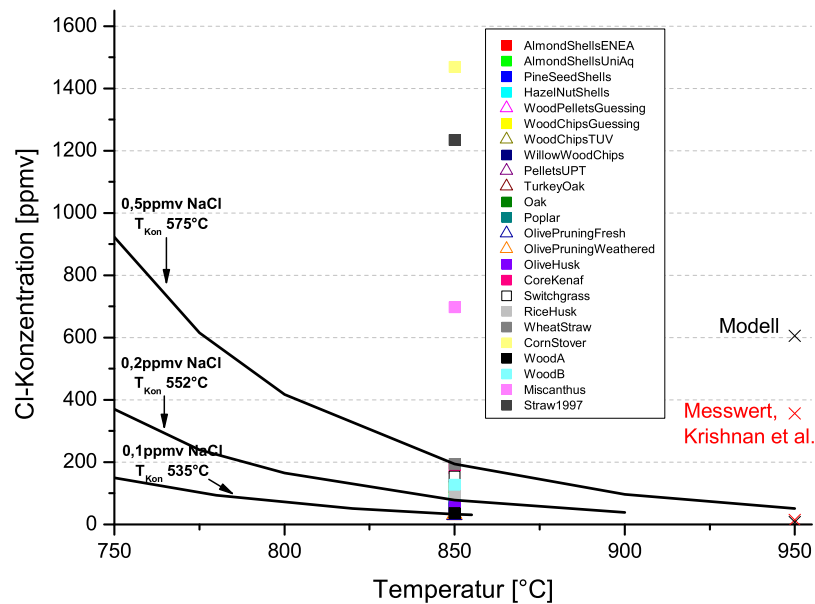


Abbildung 4.26.: Verläufe der erreichbaren $NaCl$ -Konzentrationen im gereinigten Synthesegas des Güssing-Prozesses in Abhängigkeit vom Chlorgehalt des Synthesegases und der Temperatur

Da bei Verwendung von Wood Pellets Güssing, Wood Chips TUV, Pellets UPT, Turkey Oak, Olive Pruning Fresh und Weathered ein Gesamtchlorgehalt von 33 ppmv in den Synthesegasen unterschritten wird, kann bei 850 °C eine $NaCl$ -Konzentration von unter 0,1 ppmv im gereinigten Synthesegas erreicht werden. Dies entspricht einer Kondensationstemperatur unterhalb von 535 °C. Die $NaCl$ -Konzentration von 0,1 ppmv könnte im Falle einer Temperaturreduktion während der sorptiven Heißgasreinigung auf 750 °C in fast allen Synthesegasen erreicht werden. Lediglich die grasartigen Biomassen wie Switchgrass, Core Kenaf, Wheat Straw, Miscanthus, Straw 1997 und Corn Stover übersteigen auch dann die $NaCl$ -Konzentration von 0,1 ppmv.

Um die Güte der simulierten erreichbaren $NaCl$ -Konzentrationen grob abschätzen zu können, sind in Abbildung 4.26 die von KRISHNAN et al. [81] bei 950 °C in oxidierender Atmosphäre gemessenen $NaCl$ -Konzentrationen ebenfalls eingezeichnet. Der Vergleich

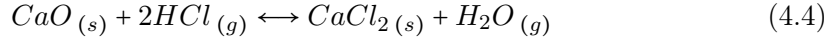
4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

der simulierten Werte mit den gemessenen Werten weist der Simulation mit 606 ppmv bei *NaCl*-reichen Brennstoffen einen um ca. 45 % höheren Wert im Vergleich zur Messung mit 356 ppmv zu. Im Synthesegas aus *NaCl*-armen Brennstoffen unterschreitet hingegen der Wert der Simulation mit 8,1 ppmv den Messwert von 14 ppmv um ca. 45 %. Gründe für die Abweichung sind in der oxidierenden Atmosphäre zu suchen. Ferner handelt es sich bei den Untersuchungen von KRISHNAN et al. um Freisetzungsversuche aus teilweise *NaCl*-angereicherten Kohlen. Da leider keinerlei Angaben über die gebildeten Festphasen der Kohleasche vorliegen, ist weiterhin unklar, welcher Einbindungsmechanismus den Messwerten zugrunde liegt. Um die Güte der Simulation verlässlich abgleichen zu können, sind *NaCl*-Sorptionsmessungen in reduzierender Atmosphäre an unterschiedlichen Sorbentien bei verschiedenen Temperaturen notwendig. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Güte des Modells zwar noch geprüft werden muss, die Tendenzen der erreichbaren *NaCl*-Konzentrationen in sorptiv gereinigten Synthesegasen mittels Simulation aber bestimmbar sind. Weiterhin zeigt die Simulation, dass der parallel vorliegende *KOH*-Gehalt mittels sorptiver Heißgasreinigung auf Konzentrationen unterhalb von 0,04 ppmv reduziert werden kann. Somit wirkt sich die *KOH*-Konzentration bei ausreichender Sorbentdosierung nicht auf die Lage der Kondensationstemperatur aus. Diese ist vielmehr vom *HCl*-Gehalt im Synthesegas abhängig, da dieser die erreichbare *NaCl*-Konzentration vorgibt. Eine eingehende Überprüfung dieses Zusammenhangs zeigt, dass bei Einbindungstemperaturen von 850 °C die Kondensationstemperatur von 530 °C im gereinigten Synthesegas lediglich dann unterschritten wird, wenn gleichzeitig eine Chlorkonzentration von 35 ppmv nicht überschritten wird. Die erreichbaren *NaCl*-Konzentrationen der Synthesegase variieren je nach *HCl*-Konzentration zwischen 0,07 ppmv und 3,6 ppmv. Dies entspricht Kondensationstemperaturen von 525 °C bzw. 625 °C. Somit ist eine deutliche Reduktion der Kondensationstemperaturen in den Synthesegasen mittels sorptiver Heißgasreinigung möglich. Da die Prozessführung des UNIQUE-Projekts bis zum Durchströmen der SOFC keinen Abfall der Gastemperatur vorsieht, stellen die erreichbaren Reduktionen der Kondensationstemperaturen eine ausreichend hohe Sicherheit dar. Sollten die Reduktionen dennoch nicht ausreichend sein, so ist eine Minderung der *HCl*-Konzentration erforderlich.

Mit *HCl*-Konzentrationen von mindestens 30 ppmv wird bei der Vergasung sämtlicher betrachteter Biomassen die aufgrund der Beständigkeit der SOFC-Materialien geforderte *HCl*-Konzentration von 1 ppmv deutlich überboten. Eine Option die Alkalichloridemissionen während der Biomassevergasung grasartiger Biomassen effektiv zu senken, stellt die bereits in Kapitel 2.5.1 vorgestellte Vorbehandlung der Biomasse dar. So zeigen unter anderem die Untersuchungen von DAYTON et al. [77] sowie von DAVIDSSON et al. [53] eine Reduktion sowohl der *K*-, *Na*- als auch der *Cl*-Emissionen um bis zu über 90 %. Obwohl die *K*-, *Na*- und *Cl*-Gehalte durch die Vorbehandlung der grasartigen Biomassen auf das Niveau der holartigen Biomassen verringert werden können, besteht dennoch die unbedingte Notwendigkeit einer *HCl*-Heißgasreinigung im Güssing-Prozess, da die 1 ppmv weiterhin verfehlt werden.

Thermodynamische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der *HCl*-Sorption an calciumbasierten Sorbentien über 800 °C lediglich eine Konzentration von 600 ppmv er-

reicht werden kann [183]. FUJITA et al. [184, 185] ist es bereits gelungen die HCl -Konzentration bei bis zu 950 °C mittels Calciumstabilisierung in einer Alumosilikatphase (Hydrogrossular) in trockener Atmosphäre auf unter 1 ppmv zu reduzieren. Weitere Untersuchungen in feuchter Atmosphäre haben in Übereinstimmung mit Gleichung 4.4 eine deutlich verschlechterte HCl -Aufnahme durch den Hydrogrossular aufgedeckt [186].



Die durch den Hydrogrossular erreichbare HCl -Konzentration in einer feuchten, reduzierenden Atmosphäre, gilt es allerdings noch durch weitere Untersuchungen zu bestimmen. Ferner sind drohende $CaCl_2$ -Konzentrationen in den UNIQUE-Synthesegasen abzuschätzen.

Die Validität der vorgestellten Simulationsergebnisse gilt es noch, mithilfe geeigneter Untersuchungen, zu verifizieren. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Kapitel 5 wiedergegeben.

Ein Vergleich von Abbildung 4.6 mit Abbildung 4.13 zeigt deutlich, dass die in den Synthesegasen erreichbaren H_2S -Konzentrationen nicht ausreichend durch die Abhängigkeit von der H_2S -Eingangskonzentration beschrieben werden. So emittiert Straw 1997 nicht die höchste Schwefelmenge ins Synthesegas bei der Vergasung, weist aber im Anschluss an die sorptive Heißgasreinigung die höchste H_2S -Konzentration auf. Dies bedeutet, dass noch weitere Einflüsse der Synthesegaszusammensetzung auf die H_2S -Sorption vorliegen.

Zur Evaluierung dieser Einflüsse und einer möglichen Optimierung der H_2S -Sorption an CaO wird auf den Sorptionsmechanismus im Folgenden genauer eingegangen. Bei der Betrachtung der Sorptionsreaktion, welche bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben wurde, ist die Bildung von H_2O auffällig. Die Darstellung der Schwefeleinbindung mittels Massenwirkungsgesetz in Gleichung 4.5 verdeutlicht deren Sensitivität gegenüber H_2O .

$$K_{CaO} = \frac{c(H_2O)}{c(H_2S)} \quad (4.5)$$

Da K_{CaO} lediglich von der Temperatur abhängt, korrelieren die Verläufe des H_2S mit denen des H_2O . Unter Verwendung der Zusammenhänge aus Gleichung 4.5 und Gleichung 2.26 sind die H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit des SER , des ROC und der H_2 - sowie der C -Eingangskonzentrationen ($H_{2,Ges}$) bzw. (C_{Ges}) nach Gleichung 4.6 bestimmbar.

$$x_{H_2S} = \frac{x_{H_2O}}{K_{CaO}} = \frac{\frac{H_{2,Ges}}{N_{Ges}} - x_{H_2}}{K_{CaO}} \quad (4.6)$$

4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

Die Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen bei der Sorption an CaO sind in Abbildung 4.27 dargestellt.

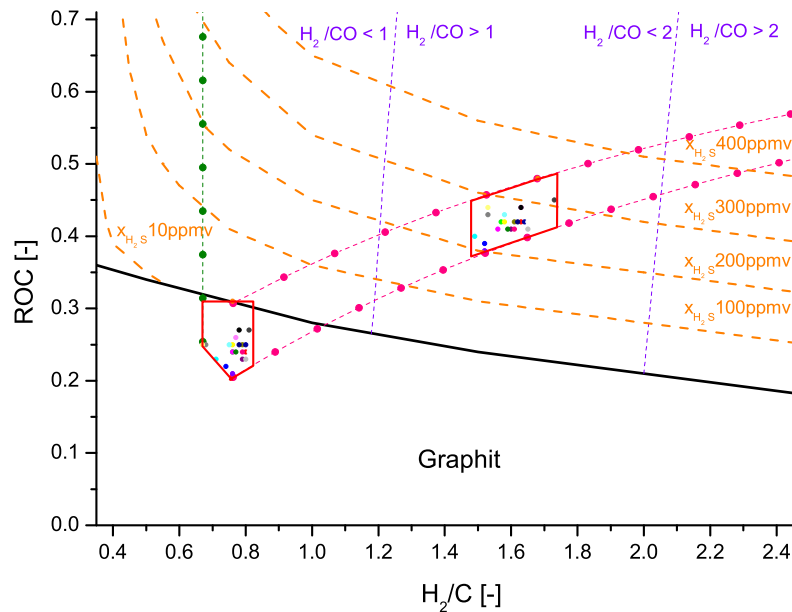


Abbildung 4.27.: Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen im H_2/C -ROC-Diagramm bei der Sorption an CaO

Da im Güssing-Prozess Wasser als Vergasungsmedium verwendet wird, stellen sich H_2O -Konzentrationen von 13-24 mol-% in den Synthesegasen ein. Der Bereich der erreichbaren H_2S -Konzentrationen erstreckt sich infolge der vorliegenden H_2O -Konzentrationen, von 205 ppmv im Synthesegas aus Olive Husk bis 325 ppmv im Synthesegas aus Olive Pruning Weathered. Da lediglich die Synthesegase aus Poplar, Core Kenaf, Switchgrass, Wheat Straw, Corn Stover, Miscanthus und Straw 1997 die jeweils erreichbaren H_2S -Konzentrationen überschreiten, ist die CaS -Bildung auf diese Synthesegase beschränkt. Die H_2S -Konzentrationen der übrigen gereinigten Synthesegase sind aufgrund ihrer niedrigeren Beträge unabhängig von den erreichbaren H_2S -Konzentrationen.

Eine Verringerung der erreichbaren H_2S -Konzentration bei der Sorption an CaO ist lediglich durch eine Reduktion der H_2O -Konzentration im Synthesegas erreichbar. Die Reduktion der H_2O -Konzentration im Synthesegas wäre z. B. durch die Variation des Vergasungsmediumstroms möglich. Eine angestrebte H_2S -Konzentration unterhalb von 1 ppmv wäre allerdings auch bei ausschließlicher Verwendung von Sauerstoff nicht zu erreichen. Somit beschränkt sich der sinnvolle Einsatz eines CaO -Sorbents bei 850 °C

Synthesegastemperatur auf schwefelreiche Biomassen.

Der Einfluss der Temperatur auf die H_2S -Sorption an CaO ist am Verlauf der Gleichgewichtskonstanten abschätzbar. Abbildung 4.28 zufolge ermöglicht das Absenken der Sorptionstemperatur eine geringere erreichbare H_2S -Konzentration im Synthesegas.

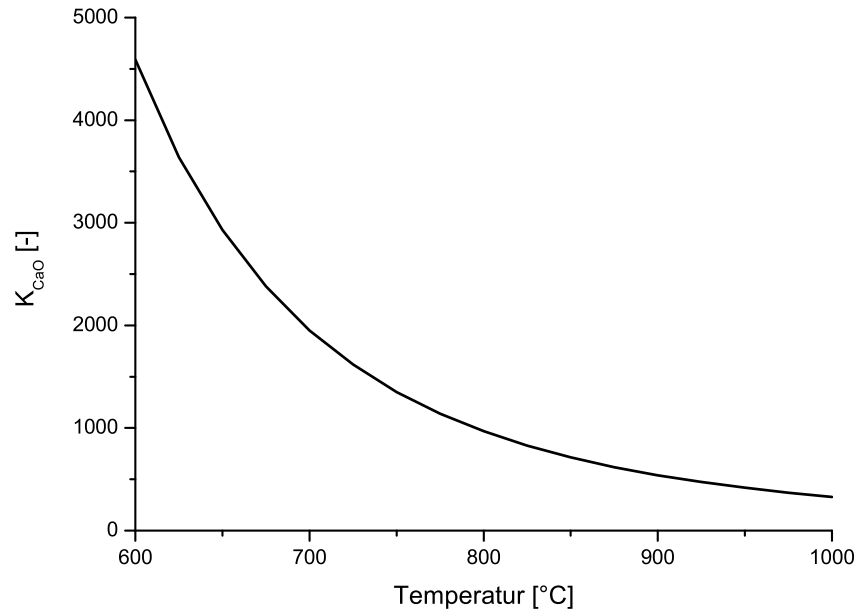
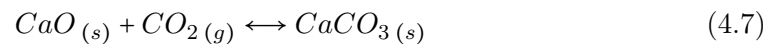


Abbildung 4.28.: Verlauf der Gleichgewichtskonstanten K_{CaO} bei der Schwefelsorption an CaO

Nach Gleichung 4.6 ergeben sich die in Abbildung 4.29 dargestellten H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur und der H_2O -Konzentration.

Demnach ermöglicht eine Temperaturreduktion ein Absinken der erreichbaren H_2S -Konzentration bei der Sorption an CaO . H_2S -Konzentrationen unterhalb von 100 ppmv sind zwar in einigen Synthesegasen erreichbar, allerdings verhindert die einsetzende Carbonatisierung des CaO eine weitere Minderung. Nach der Reaktionsgleichung 4.7 und des sich ergebenden Massenwirkungsgesetzes in Gleichung 4.8, wird die Carbonatisierung durch den Druck, die Temperatur und die CO_2 -Konzentration beeinflusst. Die Carbonatisierung des CaO ergibt sich daher in Synthesegasen mit hohem ROC bereits bei 760 °C, während diese in Synthesegasen mit niedrigem ROC erst bei 720 °C einsetzt. Des Weiteren bleibt noch festzuhalten, dass eine angestrebte H_2S -Konzentration unterhalb von 1 ppmv auch ohne einsetzende Carbonatisierung nicht durch Sorption an CaO in den Güssing-Synthesegasen zu erreichen ist.



4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

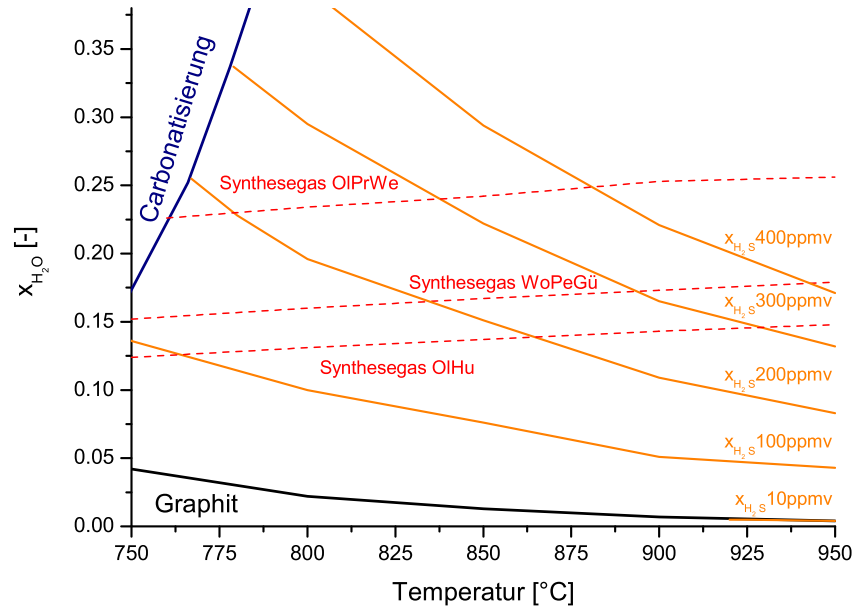
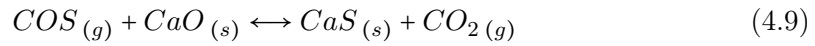


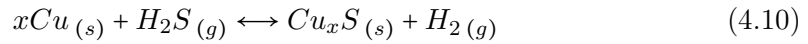
Abbildung 4.29.: Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur bei der Sorption an CaO

$$K_{Carb} = c(CO_2) \quad (4.8)$$

Neben der H_2S -Reduktion ist auch in Abbildung 4.15 eine Reduzierung der COS -Konzentration in den sieben schwefelreichsten Synthesegasen zu beobachten. Da das Carbonylsulfid über die Reaktion 4.1 im Gleichgewicht mit der H_2S -Konzentration steht, liegen in diesen Synthesegasen gleichzeitig die höchsten COS -Konzentrationen vor. Zu klären bleibt allerdings noch, ob das COS direkt vom CaO -Sorbent aufgenommen wird. Bedingt durch die erwähnte Kopplung wäre auch eine Umwandlung des COS zu H_2S möglich, welche eine indirekte COS -Sorption über das H_2S zur Folge hätte. Bei Berücksichtigung der Synthesegaszusammensetzung in Abbildung 4.5 kann eine Abhängigkeit der erreichbaren COS -Konzentrationen von der CO_2 -Konzentration belegt werden. Diese ergibt sich aus der direkten Einbindung des COS nach Reaktion 4.9.



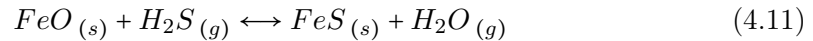
Zur Detektierung geeigneterer Sorbentien wird die Simulation der Heißgasreinigung um die Verwendung eines Kupfer- und eines Eisenoxidsorbents (CuO und Fe_2O_3) erwei-



Dabei gilt:

$$x = 1; 2$$

tert. Die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.18 weisen allerdings eine Erhöhung der verbleibenden H_2S -Beladung in den gereinigten Synthesegasen aus. Eine Betrachtung der Festphasen ergibt, dass unter den Bedingungen des Güssing-Prozesses sowohl das CuO -Sorbent zu Cu als auch das Fe_2O_3 -Sorbent zu FeO reduziert werden. Dies führt zu den in den Gleichungen 4.10 und 4.11 gezeigten H_2S -Einbindungsmechanismen.



Die Verläufe der Gleichgewichtskonstanten in Abbildung 4.30 deuten auf eine Verbesserung der H_2S -Einbindung durch die Absenkung der Temperatur hin.

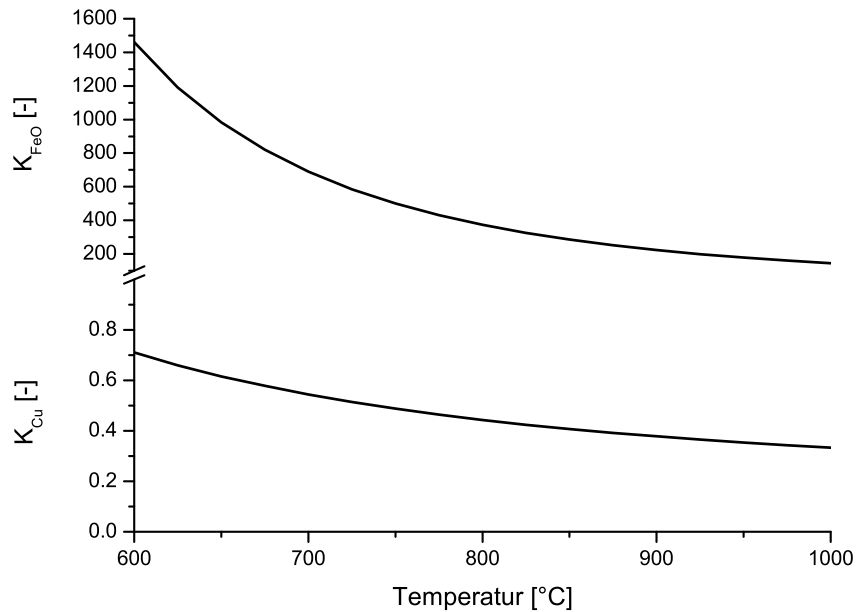


Abbildung 4.30.: Verläufe der Gleichgewichtskonstanten bei der Schwefelsorption an Cu und FeO

Des Weiteren weisen beide Gleichgewichtskonstanten einen niedrigeren Betrag als die des CaO in Abbildung 4.28 auf. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Einbindungsreaktionen auf die Eduktseite. Da bei der H_2S -Sorption an FeO gleichzeitig derselbe Einbindungsmechanismus wie beim CaO -Sorbent vorliegt, ist keine Ver-

besserung der H_2S -Einbindung im Güssing-Prozess zu erwarten. Daher wird das FeO -Sorbent im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Der H_2S -Sorption durch das Cu -Sorbent liegt hingegen ein veränderter Einbindungsmechanismus zugrunde, sodass die erreichbare H_2S -Konzentration nicht direkt ersichtlich ist. Die Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen sind unter Verwendung von Gleichung 2.26 und der Kenntnis des Gleichgewichtsverlaufs in Abbildung 4.30 bestimmbar. Infolge des veränderten Mechanismus bei der H_2S -Sorption an Cu ergibt sich eine Invertierung der Sorptionsgrenzen im Vergleich zum CaO -Sorbent. Diese in Abbildung 4.31 dargestellte Umkehrung bewirkt eine Verschiebung der Sorptionsgrenzen zu Synthesegasen mit einem höheren ROC . Bei Verwendung des Cu -Sorbents wird die H_2S -Konzentration von 300 ppmv somit lediglich bei Verwendung des Olive Pruning Weathered unterschritten.

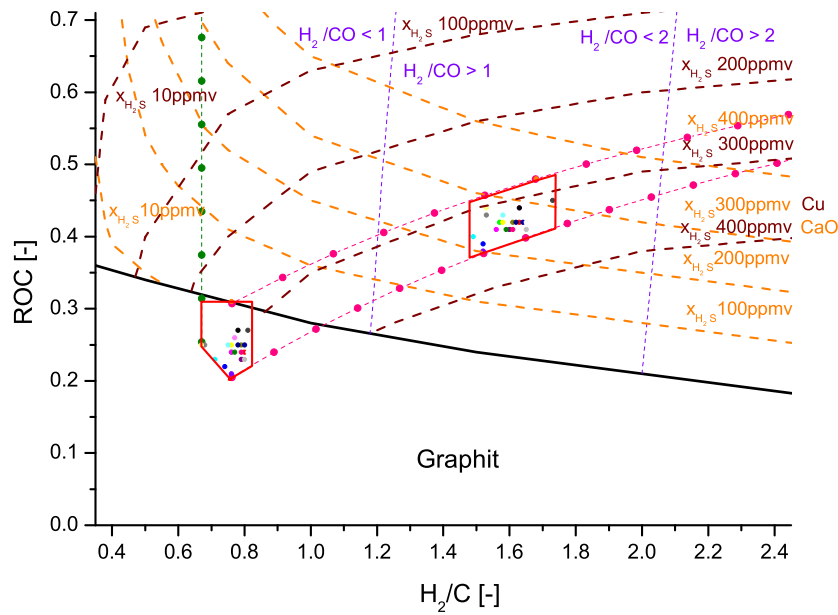


Abbildung 4.31.: Erreichbare H_2S -Konzentrationen bei Verwendung eines CaO - und eines Cu -Sorbents im Güssing-Prozess

Allgemein gilt nach Gleichung 4.12, dass das Cu -Sorbent das geeignetere Sorbent darstellt, sobald das Verhältnis aus x_{H_2} zu x_{H_2O} das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten K_{Cu} zu K_{CaO} unterschreitet. Unter den Bedingungen des Güssing-Prozesses ist dies ca. bei $ROC > 0,48$ erfüllt. Der Verlauf dieser Grenze wird dabei nach Abbildung 4.31 vom H_2/C -Verhältnis des Synthesegases nur geringfügig beeinflusst.

$$\frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}} < \frac{K_{Cu}}{K_{CaO}} \quad (4.12)$$

Ein Vergleich der in den Synthesegasen erreichbaren H_2S -Konzentrationen in Abbildung 4.32 mit denen in Abbildung 4.29 zeigt, dass im gesamten betrachteten Temperaturintervall das CaO -Sorbent das geeignetere ist.

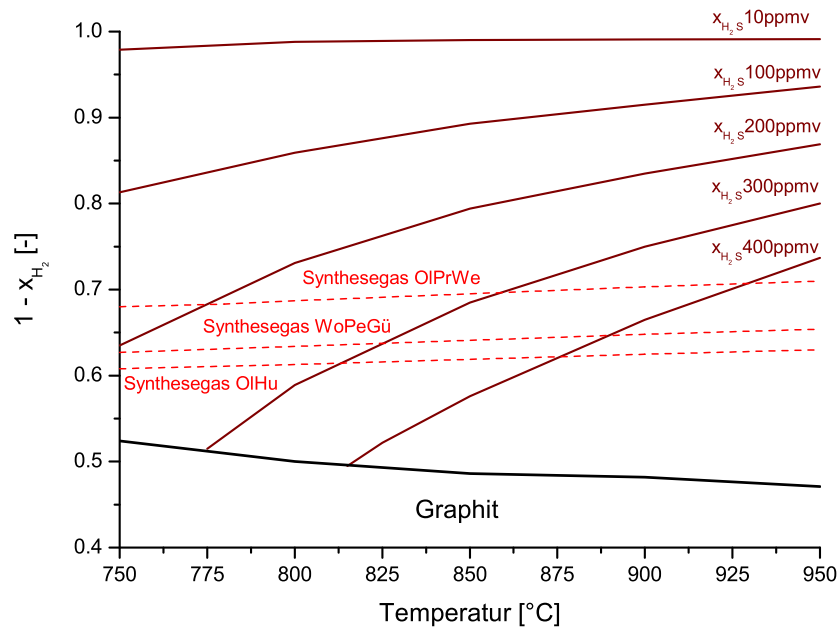


Abbildung 4.32.: Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur bei der Sorption an Cu

Die Diskussion zur sorptiven Heißgasreinigung zeigt deutlich, dass die bisher betrachteten Sorbentien unter Güssing-Bedingungen die geforderte Synthesegasreinheit von 1 ppmv deutlich verfehlen. Auch die Verwendung schwefelarmer Biomassen stellt aufgrund einer mindest H_2S -Konzentration im Synthesegas von 40 ppmv keine Option dar.

Da die angestrebte H_2S -Konzentration von 1 ppmv lediglich einen Richtwert darstellt, der nicht auf experimentellen Daten oder Berechnungen beruht, soll zum Abschluss des Kapitels eine kritische H_2S -Konzentration abgeschätzt werden. Der Betrag des einzuhaltenden Richtwertes wird stets mit dem Versagen des Nickelkatalysators im Reformier begründet. Bei Berücksichtigung des Nickel-Stabilitätsdiagramms in Abbildung 4.33 ist eine irreversible Schädigung des Katalysators durch die Bildung einer Ni_3S_2 -Phase unter den Bedingungen des Güssing-Prozesses nicht zu erkennen.

Demnach wären die unter Verwendung des CaO -Sorbents erreichbaren H_2S -Konzentrationen von 40 ppmv in den Synthesegasen ausreichend niedrig, um irreversible Schäden

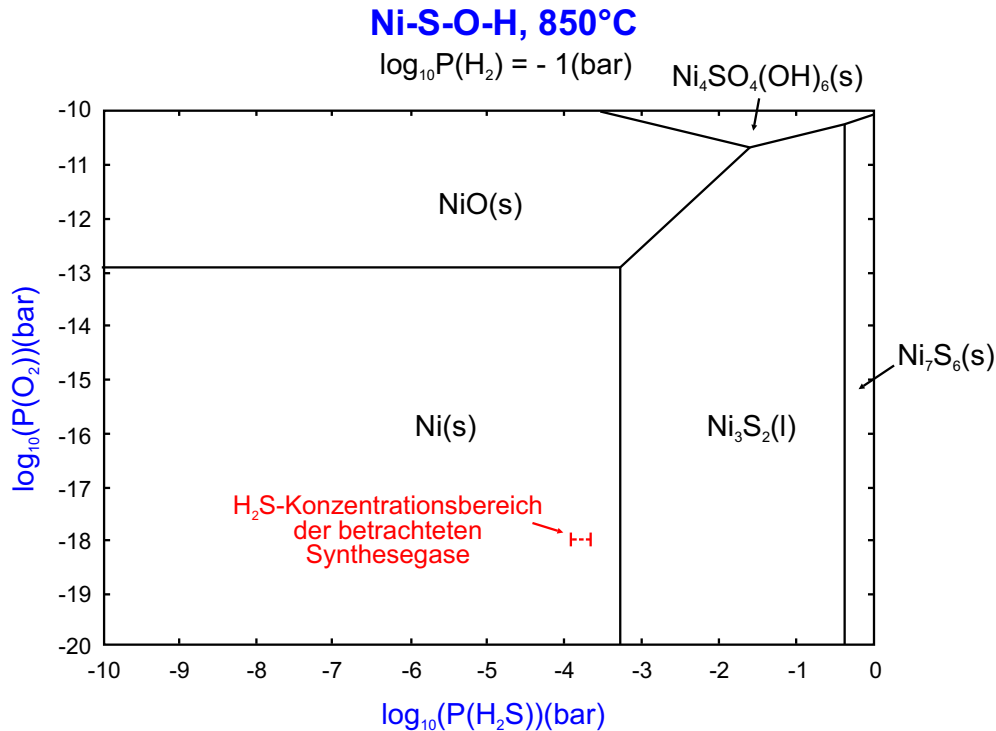


Abbildung 4.33.: Abschätzung einer kritischen H_2S -Konzentration im Nickel-Stabilitätsdiagramm mittels erreichbarer H_2S -Konzentrationen in Güssing-Synthesegasen

an Reformers-Katalysatoren zu vermeiden. Da anhand des Phasendiagramms aber lediglich die irreversible Schädigung des Reformers-Katalysators beurteilt werden kann, ist eine Beeinträchtigung der Katalysatoraktivität bei wesentlich geringeren H_2S -Konzentrationen nicht auszuschließen. So haben Untersuchungen an stabilisierten Nickelkatalysatoren bei 850 °C bereits gezeigt, dass ein messbarer Rückgang des Teerumsatzes ab einer H_2S -Konzentration von 50 ppmv einsetzt [187]. Ab 900 °C ist ein Rückgang des Teerumsatzes unabhängig von der H_2S -Konzentration nicht mehr detektierbar.

Somit erscheint die Entwicklung eines neuartigen Sorbents als notwendig. In Kapitel 4.6.3 wird daher auf die Simulationsergebnisse alternativer Sorbentien eingegangen. Die Validierung sämtlicher Simulationsergebnisse wird in Kapitel 6 mittels geeigneter experimenteller Untersuchungen durchgeführt.

4.6.2. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung im Värnamo-Prozess

Wie schon im Güssing-Prozess stellt die $NaCl$ -Konzentration aufgrund des höheren Partialdrucks über dem aluminosilikatischen Sorbent die höchste Alkalibelastung im gereinigten Synthesegas dar. Somit gibt die $NaCl$ -Konzentration auch im Värnamo-Prozess die erreichbare Kondensationstemperatur vor.

Die Ergebnisse der sorptiven Heißgasreinigung in Kapitel 4.4.2 zeigen deutlich, dass der Druckanstieg im Värnamo-Prozess sich positiv auf die erreichbare Alkalikonzentration auswirkt. Dies geht auf die Druckempfindlichkeit des in Kapitel 2.5.1 vorgestellten Alkalieinbindungsmechanismus zurück. Dieser ist anhand des Gleichgewichts in Gleichung 4.3 darstellbar. Eine eingehendere Betrachtung des Gleichgewichts verdeutlicht, dass die Alkalieinbindung durch den Einfluss der H_2O -Zunahme in den Värnamo-Synthesegasen noch verstärkt wird.

Ein Vergleich, der in den Abbildungen 4.11 und 4.16 dargestellten erreichbaren Alkalikonzentrationen, zeigt jedoch, dass die $NaCl$ -Reduktion in den einzelnen Synthesegasen unterschiedlich stark ausfällt. Der Einfluss der Synthesegaszusammensetzung auf die erreichbare $NaCl$ -Konzentration geht auf die bereits im Kapitel 4.6.1 beschriebene HCl -Inhibierung des Alkalieinbindungsmechanismus zurück. Allerdings bewirkt die bereits erwähnte Steigerung der Alkalireduktion in Folge der Druckerhöhung gleichzeitig eine verbesserte HCl -Verträglichkeit. Daher ist im Värnamo-Prozess selbst im Synthesegas aus Straw 1997, welches mit 2173 ppmv eine deutlich höhere HCl -Konzentration aufweist als im Güssing-Prozess, eine Reduzierung der $NaCl$ -Konzentration auf 2,4 ppmv möglich. Die Erhöhung der HCl -Verträglichkeit im Värnamo-Prozess kann mittels Vergleich der kritischen Cl -Konzentrationen belegt werden. So reicht Abbildung 4.26 zufolge in den Güssing-Synthesegasen bereits eine Cl -Konzentration von 33 ppmv aus, um eine verbleibende $NaCl$ -Konzentration von 0,1 ppmv zu bewirken. Am Heißgasfilter des Värnamo-Prozesses hingegen ergibt sich nach Abbildung 4.34 eine äquivalente $NaCl$ -Konzentration erst bei einer Cl -Konzentration von 90 ppmv. Mit 65 ppmv unterschreitet das Synthesegas aus Wood A diese Cl -Konzentration, sodass sich gleichzeitig eine $NaCl$ -Konzentration von 0,07 ppmv im Synthesegas einstellt. Bei der drucklosen Vergasung ergibt sich eine $NaCl$ -Konzentration von 0,09 ppmv im gereinigten Synthesegas aus Wood A.

Die Reduktion der verbleibenden $NaCl$ -Konzentrationen lässt auf ein Absinken der Kondensationstemperatur in den gereinigten Värnamo-Synthesegasen schließen. Ein Vergleich der Kondensationstemperaturen in Abbildung 4.17 mit denen in Abbildung 4.12, weist allerdings auf eine Erhöhung um ca. 50 °C hin. Bewirkt eine $NaCl$ -Konzentration von 0,1 ppmv in den Güssing-Synthesegasen noch eine Kondensationstemperatur von 535 °C, so resultiert in den Värnamo-Synthesegasen bei äquivalenter $NaCl$ -Beladung eine Kondensationstemperatur von 592 °C. Die Ursache dieser Kondensationstemperaturerhöhung ist der erhöhte Druck im Värnamo-Prozess, welcher ein früheres Erreichen sämtlicher Sättigungsdampfdrücke zur Folge hat. Mit einer Zunahme um lediglich 40 °C fällt die Erhöhung der Kondensationstemperatur im Synthesegas aus Miscanthus etwas geringer aus als in den übrigen Synthesegasen. Dies wird durch die Überschreitung des KCl -Sättigungsdampfdrucks im Värnamo-Vergaser bewirkt, infolge derer die KCl -Konzentration im Synthesegas aus Miscanthus verringert wird. Bei der anschließenden sorptiven Heißgasreinigung ist daher eine geringere $NaCl$ -Konzentration erreichbar.

Somit induziert eine Druckerhöhung bei der sorptiven Heißgasreinigung mit einer gesteigerten HCl -Verträglichkeit und einem gleichzeitig erhöhten Risiko der Sättigungs-

4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

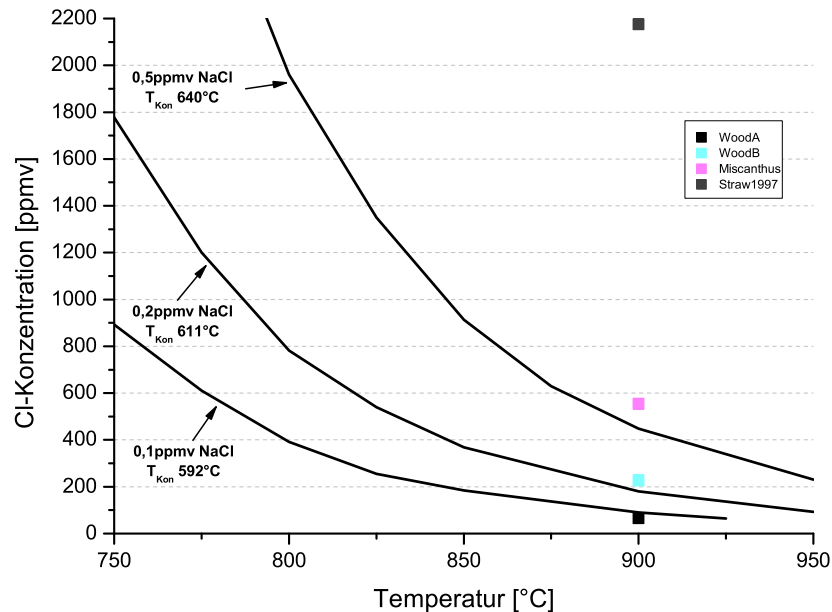


Abbildung 4.34.: Kritische Chlorkonzentration im gereinigten Synthesegas zum Erreichen der 0.1 ppmv Alkalichloridkonzentration im Värnamo-Synthesegas

dampfdrucküberschreitung zwei gegenläufige Effekte. Da das frühere Überschreiten des $NaCl$ -Sättigungsdampfdrucks in sämtlichen Synthesegasen die gesteigerte HCl -Verträglichkeit überdeckt, geht eine Erhöhung des Systemdrucks stets mit einer Erhöhung der Kondensationstemperatur einher. Im weiteren Prozessverlauf ist erst im Anschluss an den Reformier eine Temperaturabsenkung vorgesehen. Da sich dort allerdings ein weiterer Gasfilter mit 300 °C Betriebstemperatur befindet, besteht die Möglichkeit einer „kalten“ Gasreinigung, bei der die noch im Synthesegas verbliebenen Alkalien auskondensiert und abfiltriert werden können.

Des Weiteren belegen die ermittelten HCl -Konzentrationen von bis zu 2173 ppmv die Notwendigkeit einer HCl -Reduktion. Für die sorptive HCl -Reinigung bei 900 °C und 10 bar sind keinerlei Referenzen aufzufinden. Untersuchungen im Temperaturbereich von 400-650 °C zeigen, dass ein Druckanstieg bis auf 20 bar keinen messbaren Einfluss auf die HCl -Einbindung an calcium- sowie natriumbasierten Sorbentien hat [188, 189]. Diese und weitere Untersuchungen weisen ebenfalls eine erreichbare HCl -Konzentration unterhalb von 1 ppmv in feuchter Atmosphäre aus [190]-[197]. Ferner belegen die Untersuchungen von DOU et al. [75] die Funktionalität eines kombinierten Reinigungskonzepts, bestehend aus einer sorptiven $NaCl$ -Heißgasreinigung bei 840 °C sowie aus einer sorptiven HCl -Reinigung bei 550 °C. Somit liegt ein vollständiges Synthesegas-

reinigungskonzept für die Alkali- und HCl -Reduktion im Värnamo-Prozess vor.

Ein Vergleich der erreichbaren H_2S - und COS -Konzentrationen der gereinigten Synthesegase im Güssing-Prozess mit denen am Heißgasfilter des Värnamo-Prozesses weist deutlich erkennbare Unterschiede auf. Zwar werden die COS -Konzentrationen auch im Värnamo-Prozess von den H_2S -Konzentrationen überragt, allerdings ist eine verschobene Wirksamkeit der Schwefelsorbentien auszumachen. Wie in den Abbildungen 4.14 und 4.15 dargestellt, werden im Güssing-Prozess die niedrigsten Schwefelbelastungen durch die Verwendung eines CaO -Sorbents erreicht. Im Värnamo-Prozess hingegen treten, den Abbildungen 4.18 und 4.19 zufolge, die geringsten Schwefelkonzentrationen beim Einsatz des Cu -Sorbents auf. Ferner ist mit einer erreichbaren H_2S -Konzentration von 136 ppmv im Synthesegas aus Straw 1997 die größte H_2S -Reduktion aller Värnamo-Synthesegase zu beobachten. Im Güssing-Prozess hingegen beträgt die erreichbare H_2S -Konzentration im Synthesegas aus Straw 1997 305 ppmv und stellt die höchste verbleibende H_2S -Verunreinigung aller Synthesegase dar. Die deutliche Reduktion im Värnamo-Prozess ist eine Folge des veränderten, in Kapitel 2.5.1 vorgestellten und in Kapitel 4.6.1 bereits diskutierten, H_2S -Einbindungsmechanismus. Dieser weist keinerlei Druckabhängigkeit auf, sodass die erhöhte Wirksamkeit des veränderten Einbindungsmechanismus einzig auf die abgeänderten Gaszusammensetzungen des Värnamo-Prozesses zurückzuführen ist. In Abbildung 4.35 sind die Verläufe der im Värnamo-Prozess erreichbaren H_2S -Konzentrationen im H_2/C -ROC-Diagramm dargestellt.

Die Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen bestätigen eine verbesserte H_2S -Aufnahme des Cu -Sorbents infolge der erhöhten ROC in den Värnamo-Synthesegasen. Um eine angestrebte H_2S -Konzentration unterhalb von 1 ppmv zu erreichen, müssten die ROC der Värnamo-Synthesegase auf ca. 0,6 erhöht werden. Dies ist durch eine vermehrte O_2 -Zugabe auf 0,4-0,5kg/kg_{Biomasse} möglich. Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass die H_2 -Konzentration eines solchen Synthesegases auf unter 1 mol-% fällt, sodass eine solche Maßnahme nicht sinnvoll erscheint.

Ferner belegt Abbildung 4.35 die geringe Eignung des CaO -Sorbents unter den Bedingungen des Värnamo-Prozesses. So schränkt unter anderem die einsetzende Carbonatisierung den Wirkungsbereich des CaO -Sorbents erheblich ein. Eine angestrebte H_2S -Konzentration von unter 1 ppmv im Synthesegas ist allerdings unabhängig von der einsetzenden Carbonatisierung bei der Verwendung des CaO -Sorbents nicht erreichbar. Da die Sorptionsgrenzen eine Unstetigkeit an der Grenze zur Carbonatisierung aufweisen (Sprung auf ROC 0,4-0,5), sind diese lediglich außerhalb des Carbonatisierungsbereichs eingezeichnet. Untersuchungen zur parallelen H_2S - und CO_2 -Sorption an calciumbasierten Sorbentien weisen einer Druckerhöhung eine verminderte H_2S -Aufnahme zu [198, 199].

Zur Optimierung der H_2S -Sorption am Cu -Sorbents im Värnamo-Prozess ist deren Abhängigkeit von der Temperatur sowie vom H_2 -Gehalt des Synthesegases in Abbildung 4.36 dargestellt.

4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

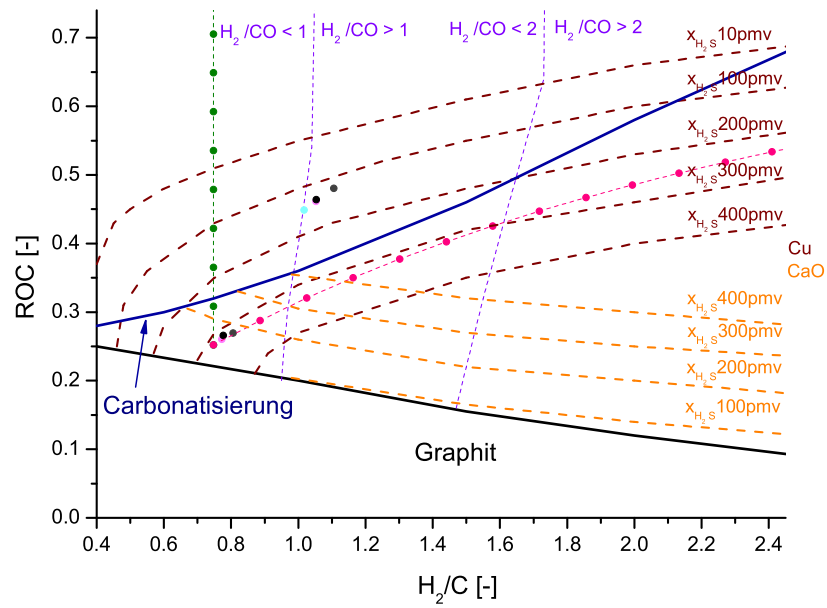


Abbildung 4.35.: Verläufe der im Värnamo-Prozess erreichbaren H_2S -Konzentrationen eines CaO - und eines Cu -Sorbents

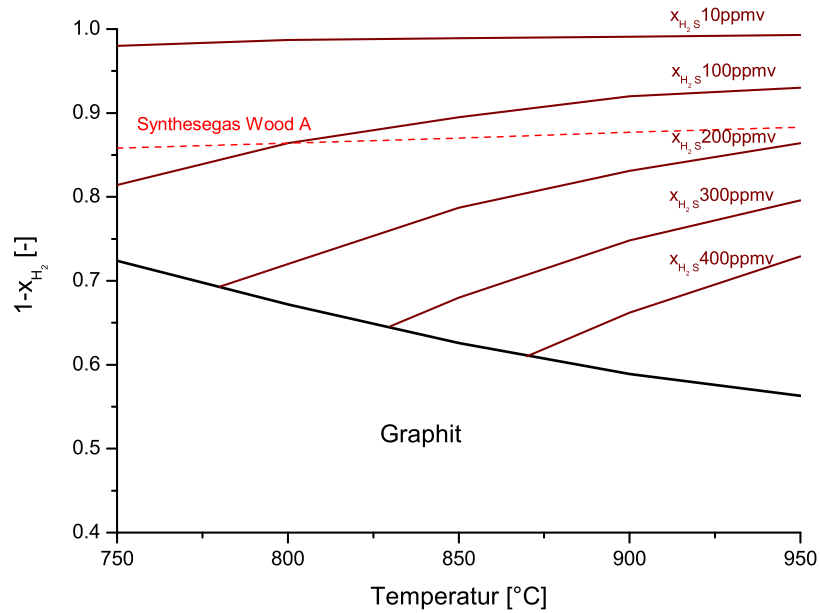


Abbildung 4.36.: Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur und des H_2 -Gehalts bei Verwendung eines Cu -Sorbents

Anhand des eingezeichneten H_2 -Verlaufs im Synthesegas aus Wood A ist eine Reduktion der erreichbaren H_2S -Konzentration auf 80 ppmv durch ein Absenken der Temperatur auf 750 °C erkennbar. Da Untersuchungen von ALBERTAZZI et al. [200] belegen, dass die H_2S -Verträglichkeit des Reformers durch eine Temperaturerhöhung sowie die Zugabe von Sauerstoff auf bis zu 100 ppmv gesteigert werden kann, ist die beschriebene Reduktion der erreichbaren H_2S -Konzentration ausreichend.

Die Simulationen zur sorptiven Heißgasreinigung unter den Bedingungen des Värnamo-Prozesses zeigen zwar eine gerade ausreichende H_2S -Reduktion durch den Einsatz des Cu -Sorbents, allerdings ist die Senkung der erreichbaren H_2 -Konzentration weiterhin erstrebenswert. Aufgrund dessen werden die Ansätze zur Entwicklung eines alternativen H_2S -Sorbents in Kapitel 4.6.3 auch auf die Anwendbarkeit im Värnamo-Prozess hin untersucht.

4.6.3. Optimierung der sorptiven H_2S -Heißgasreinigung in Synthesegasen bei 750-950 °C

Im Rahmen der Diskussionen zur sorptiven Heißgasreinigung im Güssing-Prozess in Kapitel 4.6.1 sowie zur Heißgasreinigung im Värnamo-Prozess in Kapitel 4.6.2 wird gezeigt, dass weder durch den Einsatz eines CaO - noch eines Cu -basierten Sorbents eine H_2S -Konzentration von 1 ppmv unterschritten werden kann. Dies erfordert die Entwicklung eines neuartigen Sorbents, welches unter Güssing- und Värnamo-Bedingungen eine H_2S -Konzentration unterhalb von 1 ppmv ermöglicht oder diese zumindest weiter herabsetzt. Zur Detektierung geeigneter Materialien werden im Folgenden weitere Simulationsergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Sorbentien, die unter Güssing ähnlichen Bedingungen bereits H_2S -Konzentrationen im einstelligen ppmv-Bereich bewirkt haben, wie diese in YI et al., WANG et al., BAKKER et al., LI et al. und FLYTZANI-STEPHANOPOULOS et al. bereits beschrieben werden, finden bei den folgenden Simulationen keine Berücksichtigung. Dies ist eine Folge der stets vorliegenden Sorbentstabilisierung in einer Matrix, welche aufgrund von Lücken der verwendeten Datenbanken nicht nachgestellt werden kann. Einer Sorbentstabilisierung in einer Mischphase wird allerdings ein großes Potenzial zur Sorbententwicklung zugeschrieben [137].

In Abbildung 4.29 ist bereits erkennbar, dass bei Verwendung des CaO -Sorbents im Güssing-Prozess aufgrund der unterhalb von ca. 750 °C einsetzenden Carbonatisierung das Erreichen von niedrigeren H_2S -Konzentrationen verhindert wird. Im Värnamo-Prozess wird die Verwendung des CaO -Sorbents, wie in Abbildung 4.35 bereits dargestellt, schon bei Temperaturen von 900 °C durch die Carbonatisierung eingeschränkt. Dies lässt eine entsprechende Beeinträchtigung calciumähnlicher Sorbentien wie Strontiumoxid (SrO) und Bariumoxid (BaO) vermuten. Die Ergebnisse thermodynamischer Berechnungen mit FactSage in Tabelle 4.6 bestätigen eine Carbonatisierung des Sr und des Ba sowohl im Synthesegas aus Wood Pellets Güssing unter Güssing-Bedingungen als auch im Synthesegas aus Wood A unter Värnamo-Bedingungen.

Bei der simulierten SrO - bzw. BaO -Stabilisierung, welche durch das Streichen der Car-

4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

Tabelle 4.6.: Erreichbare H_2S -Konzentrationen im Güssing- sowie im Värnamo-Synthesegas mit nicht stabilisiertem und stabilisiertem Sorbent

Sorbent	$H_2S_{WoPeGü, Güss}$ [ppmv]	$H_2S_{WoA, Vär}$ [ppmv]
SrO	110	3459
BaO	346	11912
SrO_{Stab}	8	28
BaO_{Stab}	0,3	14

bonate aus der Datenbank ermöglicht wird, ist eine deutliche Senkung der erreichbaren H_2S -Konzentrationen zu beobachten. Der Einsatz eines stabilisierten BaO -Sorbents ermöglicht demnach das Unterschreiten der angestrebten H_2S -Konzentration von 1 ppmv im Güssing-Prozess. Auch die erreichbare H_2S -Konzentration von 14 ppmv in den Värnamo-Synthesegasen durch die Verwendung des stabilisierten BaO -Sorbents stellt eine erhebliche Verbesserung dar. Im Falle einer Stabilisierung der SrO - bzw. BaO -Phasen scheint daher eine erhebliche Absenkung der erreichbaren H_2S -Konzentration möglich. Der H_2S -Einbindungsmechanismus der stabilisierten Erdalkalioxidphasen ist in Gleichung 4.13 angegeben.



Um eine eventuell mögliche Optimierung der H_2S -Sorption durch die Änderung der Eingangsströme aufspüren zu können, sind in Abbildung 4.37 die erreichbaren H_2S -Konzentrationen im Güssing-Synthesegas bei einer angenommenen Oxidstabilisierung im H_2/C -ROC-Diagramm dargestellt.

Die dargestellten Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen zeigen Unterschiede bei den verwendeten Sorbentien. Da beiden Sorptionen der gleiche Einbindungsmechanismus zugrunde liegt, sind die abweichenden Verläufe eine Folge der unterschiedlichen Gleichgewichtslagen im Güssing-Synthesegas. Infolgedessen wäre eine H_2S -Konzentration unterhalb von 1 ppmv bei Verwendung des stabilisierten SrO -Sorbents lediglich bei gleichzeitiger massiver Senkung des Wasserstroms möglich. Bei der Verwendung des stabilisierten BaO -Sorbents hingegen ist keinerlei Änderung der Eingangsströme notwendig. Das Unterschreiten der 1 ppmv H_2S -Konzentrationsgrenze ist solange gewährleistet, wie das Synthesegas eine Zusammensetzung des 1 ppmv-Bereichs (B_{1ppmv}) aufweist (s. Gl. 4.14). Demnach ist je nach verwendeter Biomasse selbst bei einer Erhöhung des eingeleiteten Wassers um weitere 0,25-0,7 $kg_{H_2O}/kg_{Biomasse}$ das Einhalten der 1 ppmv H_2S -Konzentrationsgrenze sichergestellt.

$$B_{1ppmv} \ni SteVe_{Syn gas} = \left(\begin{array}{c} H_2/C \\ ROC_{Syn gas} < ROC = 0,77 e^{\frac{H_2/C}{-0,52}} + 0,47 \end{array} \right) \quad (4.14)$$

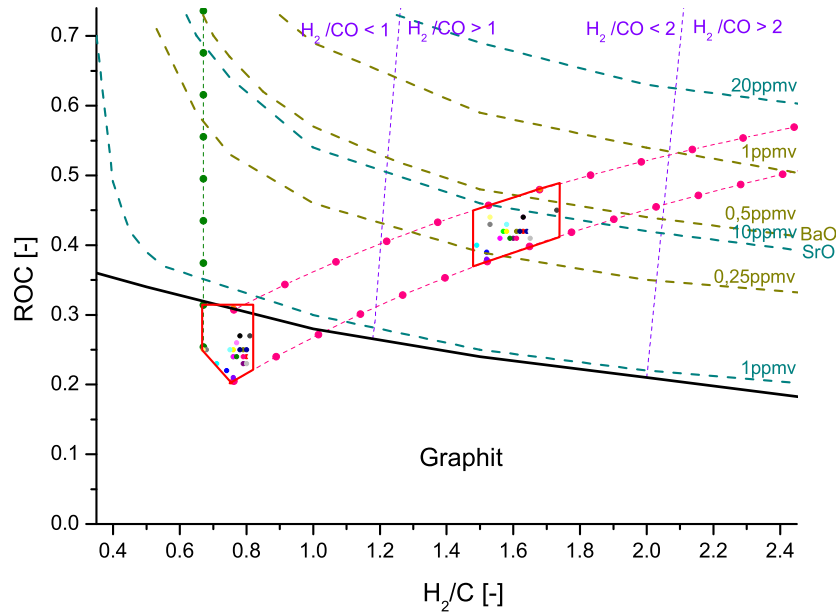


Abbildung 4.37.: Verläufe der Sorptionsgrenzen im Güssing-Prozess bei Verwendung von stabilisierten *BaO*- und *SrO*-Sorbentien

Allerdings gilt es noch zu beachten, dass auf Basis der Simulationsberechnungen ein erhöhter Partialdruck des *BaOH* vorliegt, welcher Konzentrationen von bis zu 2,5 ppmv bewirkt.

Aufgrund der veränderten Randbedingungen des Värnamo-Prozesses ergeben sich die in Abbildung 4.38 dargestellten Verläufe der erreichbaren H_2S -Konzentrationen. Auch im Värnamo-Prozess werden bei Verwendung des stabilisierten *BaO*-Sorbents die niedrigeren H_2S -Konzentrationen im Synthesegas erzielt. Allerdings erhöhen sich die erreichbaren H_2S -Konzentrationen auf 14 ppmv bzw. auf 28 ppmv beim Einsatz des stabilisierten *SrO*-Sorbents. Durch geschickte Variation der Eingangsströme wäre ein Unterschreiten von 10 ppmv mit stabilisiertem *BaO* bzw. von 20 ppmv mit stabilisiertem *SrO* möglich. Ein Unterschreiten der H_2S -Konzentration von 1 ppmv wäre zwar durch ein Abschalten der Vergasungsmedienströme bei gleichzeitiger Verwendung des stabilisierten *BaO* erreichbar, aber technisch nicht umsetzbar. Der Partialdruck des *BaOH* ist den Simulationen zufolge im Värnamo-Prozess auf unter 1 ppmv reduziert. Anhand der vorgestellten Simulationsergebnisse konnte im Laufe dieses Kapitels gezeigt werden, dass bei erfolgreicher Stabilisierung des *BaO*- bzw. *SrO*-Sorbents eine deutliche Minderung der erreichbaren H_2S -Konzentration im Synthesegas erreicht werden kann. Unter den Randbedingungen des Güssing-Prozesses ist bei Verwendung des stabilisierten *BaO*-Sorbents eine Reduzierung der H_2S -Konzentration auf unter 1 ppmv möglich. Im Värnamo-Prozess erhöht sich diese auf 14 ppmv.

4.6. Diskussion der sorptiven Heißgasreinigung bei der Biomassevergasung

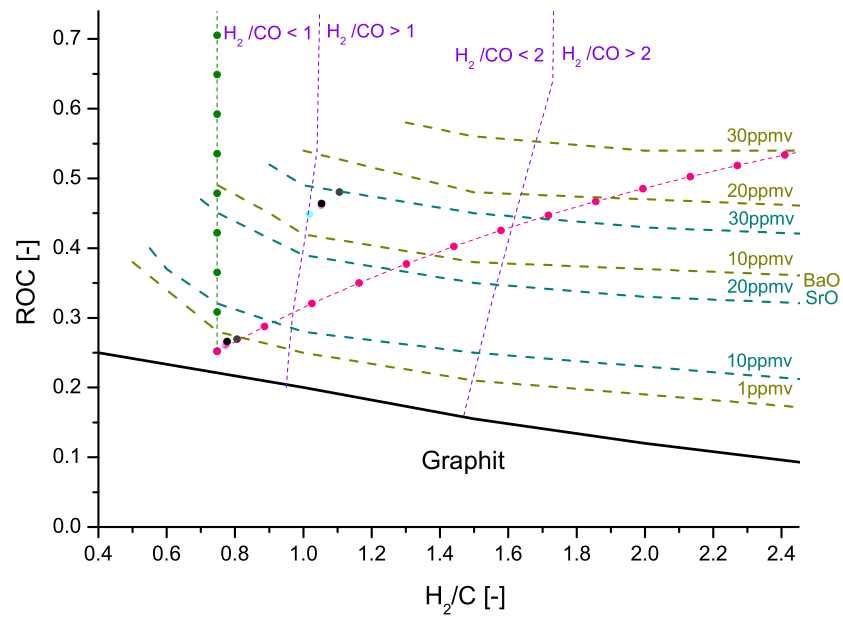


Abbildung 4.38.: Verläufe der Sorptionsgrenzen im Värnamo-Prozess bei Verwendung von stabilisierten BaO - und SrO -Sormentien

In Kapitel 6 werden sowohl die Sorbentstabilisierung als auch die experimentelle Überprüfung der simulierten Sorptionsergebnisse vorgestellt.

5. *KCl*-Sorption bei 800-900°C unter reduzierenden Bedingungen

Die Überprüfung der bisherigen Untersuchungen in Kapitel 2.5.1 hat gezeigt, dass zwar verschiedene Einbindungsraten mehrerer *KCl*-Sorbentien bereits bekannt sind, die Angabe einer direkt gemessenen *KCl*-Konzentration im gereinigten Synthesegas bei Temperaturen über 800 °C allerdings noch fehlt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass *KCl* die meist emittierte Alkalispezies bei der Biomassevergasung darstellt, ist die Kenntnis der *KCl*-Sorptionsgrenze eines Sorbents entscheidend für dessen Einsatz.

5.1. Experimentelle Untersuchungen der *KCl*-Sorption

Bei sämtlichen Untersuchungen zur *KCl*-Einbindung wurde das *KCl*-beladene Synthesegas, wie in Kapitel 3.2.1 bereits beschrieben, durch eine Sorbentschüttung geleitet. Die erreichbare *KCl*-Konzentration wurde mittels MBMS in situ bestimmt. Der in Gleichung 2.30 bereits vorgestellte *KCl*-Einbindungsmechanismus weist lediglich eine geringe Abhängigkeit vom Wassergehalt des Synthesegases auf. Das verwendete Gasgemisch aus 94 vol-% *He*, 4 vol-% *H*₂ und 2 vol-% *H*₂*O* stellt daher eine zulässige Simplifizierung des Güssing-Synthesegases dar.

In Abbildung 5.1 sind die *KCl*-Konzentrationsverläufe der sorptiven *KCl*-Einbindung an Bauxit bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

Abbildung 5.1 zufolge reduziert das Bauxit die *KCl*-Konzentration auf bis zu 0,025 ppmv und stellt damit ein geeignetes Sorbent zur Unterschreitung der 0,1 ppmv *KCl*-Grenzkonzentration im untersuchten Temperaturbereich dar. Ferner ist eine Verringerung der Sorptionszeit mit steigender Temperatur zu erkennen.

Ein Vergleich mit den Sorptionsgrenzen weiterer Sorbentien bei 800 °C, wie dieser in Abbildung 5.2 dargestellt ist, zeigt, dass lediglich das verwendete Bentonit zur *KCl*-Reduktion nicht geeignet ist. Klinoptilolith und Kaolin hingegen zeigen eine im Vergleich zum Bauxit verbesserte *KCl*-Sorption und erreichen eine Reduktion der *KCl*-Konzentration bis auf 0,005 ppmv. Bei Verwendung des Kaolins liegt zudem noch eine erheblich verbesserte Aufnahmekapazität vor, da auch nach 100 Stunden Versuchsdauer die 0,1 ppmv-Grenze nicht dauerhaft überschritten wird.

Wie in den Abbildungen 5.3 und 5.4 zu erkennen ist, nimmt die Aufnahmekapazität des Kaolins bei 850 °C deutlich ab, legt aber bei 900 °C wieder zu. Klinoptilolith und Bauxit weisen hingegen stetig sinkende Kapazitäten auf, sind aber dennoch zur *KCl*-Reduktion unter 0,1 ppmv geeignet.

Neben der *KCl*-Aufnahme an Klinoptilolith wird auch die an KlinMon, an PC sowie die *KCl*-Aufnahme an Klin85 überprüft. Der Vergleich der erreichbaren *KCl*-

5.1. Experimentelle Untersuchungen der KCl -Sorption

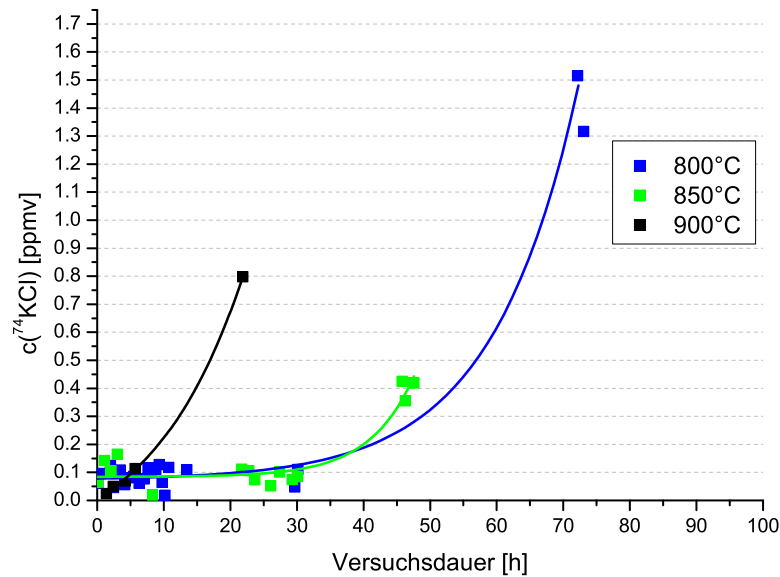


Abbildung 5.1.: Verläufe der KCl -Konzentration unter Verwendung eines Bauxitsorbents bei 800 °C, 850 °C und 900 °C

Konzentrationen weist mit Ausnahme des Klin85 auch den übrigen natürlichen Zeolithen eine ausreichende KCl -Reduktion unter 0,1 ppmv zu (s. Abb. 5.5). Dabei werden KCl -Konzentrationsreduktionen bis auf 0,008 ppmv erreicht. Die Verläufe der KCl -Konzentrationen in Abbildung 5.5 zeigen ferner, dass der Klinoptilolith die größte KCl -Kapazität unter den natürlichen Zeolithen aufweist.

Die synthetischen A-Zeolithe Na und Ca weisen vor dem Erhitzen eine spezifische Oberfläche von 381 m²/g auf. Da nicht bekannt ist, wie schnell sich die zeolithische Struktur zersetzt, ist eine erhöhte KCl -Aufnahme vielleicht dennoch erreichbar. Der Verlauf der KCl -Aufnahme bei 900 °C zeigt allerdings keine erhöhte Kapazität im Vergleich zu den bereits untersuchten Sorbentien (s. Abb. 5.6). Mit erreichbaren Reduktionen der KCl -Konzentration von bis zu 0,078 ppmv belegen die Messungen aber die Eignung der synthetischen A-Zeolithe zur KCl -Reduktion unter 0,1 ppmv.

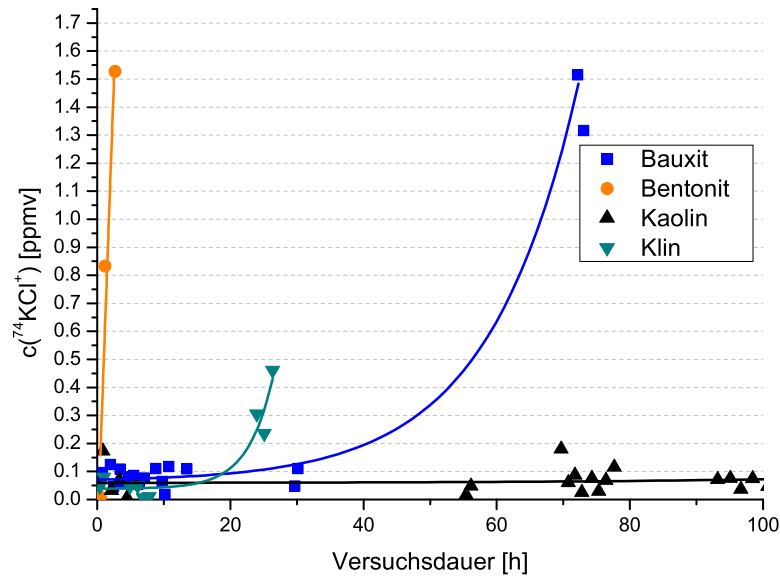


Abbildung 5.2.: Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung von Bauxit, Kaolin und Klinoptilolith bei 800 °C

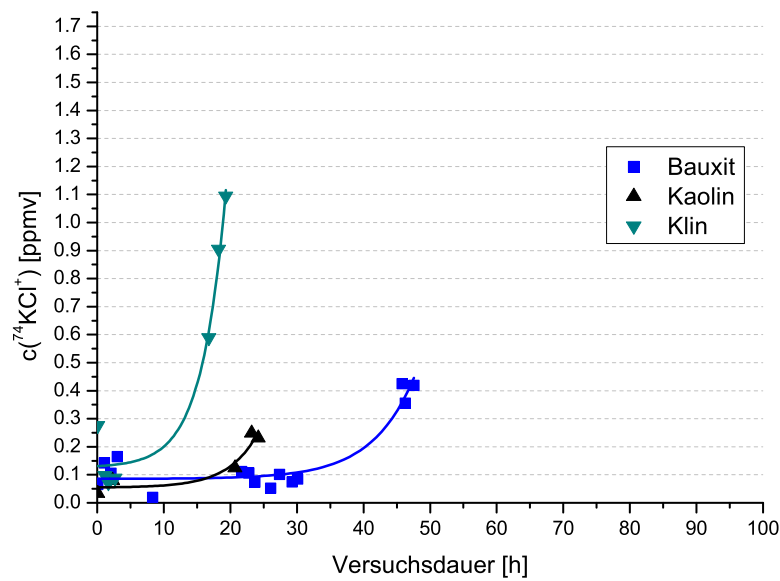


Abbildung 5.3.: Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung von Bauxit, Kaolin und Klinoptilolith bei 850 °C

5.1. Experimentelle Untersuchungen der KCl -Sorptions

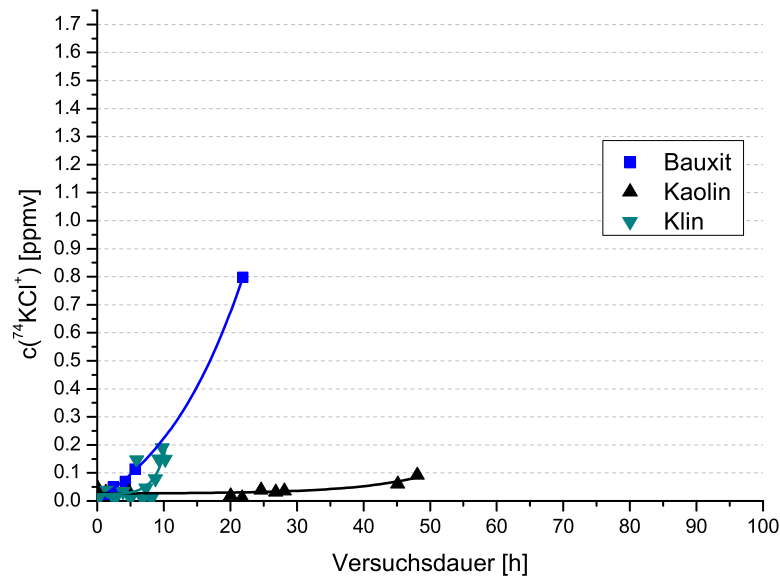


Abbildung 5.4.: Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung von Bauxit, Kaolin und Klinoptilolith bei 900 °C

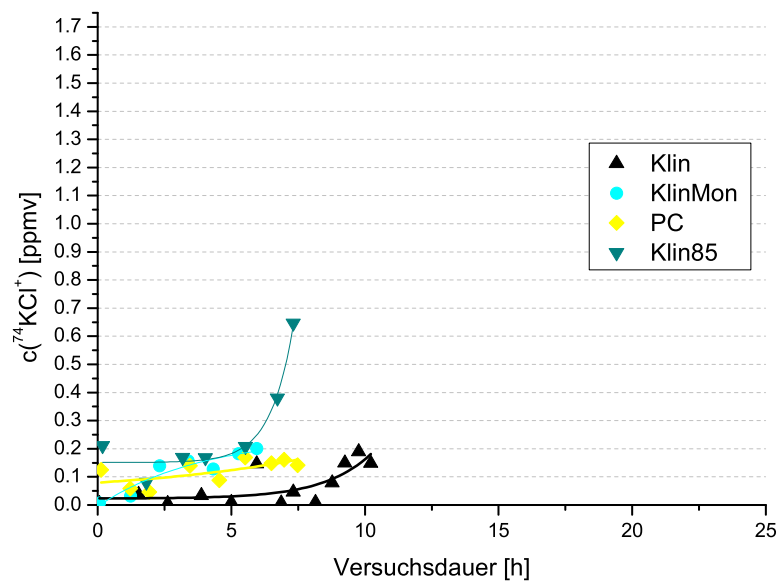


Abbildung 5.5.: Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung von Klinoptilolith, KlinMon, PC und Klin85 bei 900 °C

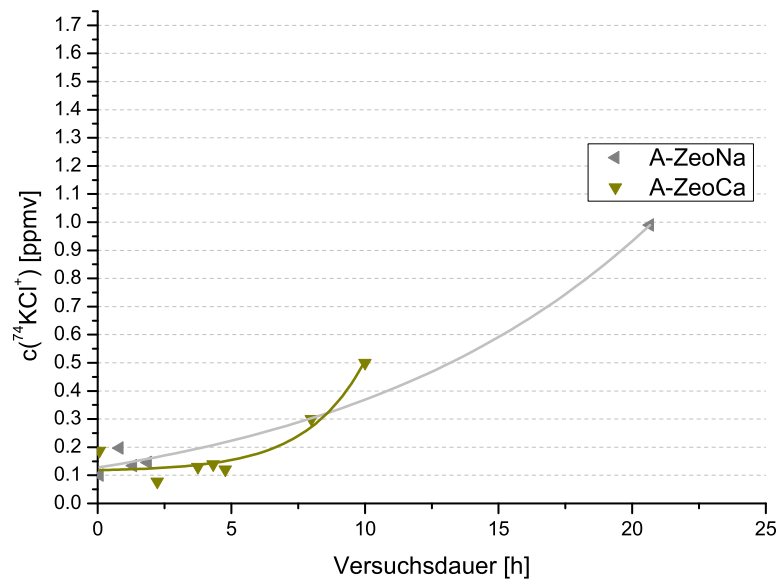


Abbildung 5.6.: Verläufe der KCl -Konzentration bei Verwendung eines A-Zeolithen Na und eines A-Zeolithen Ca bei 900 °C

5.2. Diskussion der *KCl*-Sorption

Anhand der durchgeführten *KCl*-Sorptionsuntersuchungen konnten die Sorptionsgrenze des Bauxits auf 0,025 ppmv, die des Kaolins auf 0,007 ppmv, die des Klinoptilolithen auf 0,005 ppmv, die des KlinMon-Gemisches auf 0,008 ppmv, die des PC-Zeolithen auf 0,046 ppmv, die des A-Zeolithen Na auf 0,0095 ppmv sowie die des A-Zeolithen Ca auf 0,078 ppmv bestimmt werden. Die Eignung dieser Sorbentien zur *KCl*-Reduktion unter 0,1 ppmv ist somit nachgewiesen. Bei Verwendung des Klin85 sowie des Bentonits wird die *KCl*-Grenzkonzentration allerdings überschritten. Während bei der *KCl*-Sorption an Klin85 mit erreichten 0,15 ppmv die 0,1 ppmv lediglich geringfügig überboten wird, wird diese bei der *KCl*-Einbindung an Bentonit deutlich verfehlt.

Stellvertretend für die übrigen Sorbentien ist in Abbildung 5.7 das XRD-Spektrum eines bei 850 °C in *KCl*-haltiger Atmosphäre ausgelagerten Kaolins angegeben.

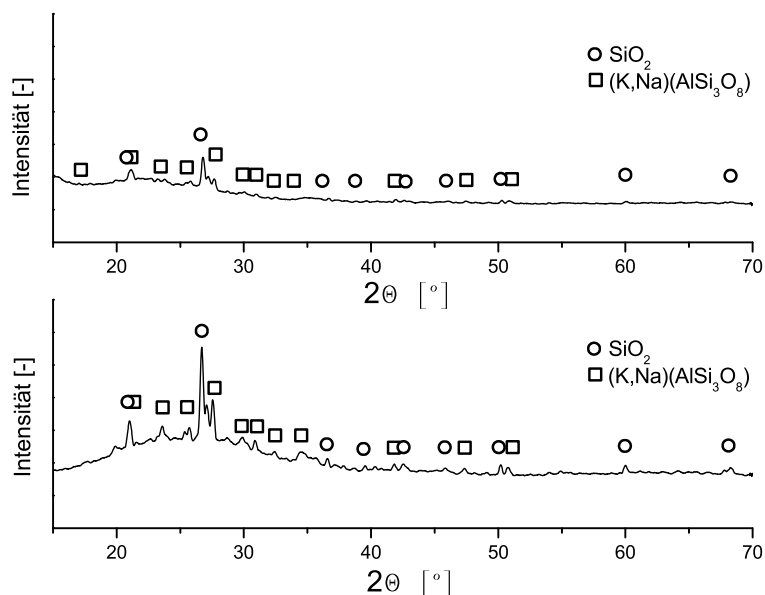


Abbildung 5.7.: XRD-Spektren des unbeladenen und beladenen Kaolins

Neben einer Quarzphase ist eine alkalihaltige Alumosilikatphase (Sanidine) detektierbar. Die Unterschreitung der geforderten *KCl*-Konzentration von 0,1 ppmv bei gleichzeitiger Einbindung des Kaliums in die alumosilikatische Struktur ist daher nachgewiesen. Ein Vorteil und weiterer Hinweis auf die Chemisorption ist, dass die *KCl*-Konzentration im Gas nach dem Entfernen der *KCl*-Quelle direkt auf die Gleichgewichtskonzentration sinkt, welche sich aus dem jeweiligen Dampfdruck der gebildeten Alumosilikatphase ergibt (s. Abb. 5.8).

Somit ist eine Funktionalität der sorptiven *KCl*-Heißgasreinigung an alumosilikatischen Sorbentien unter Vergaserbedingungen bis 900 °C belegt.

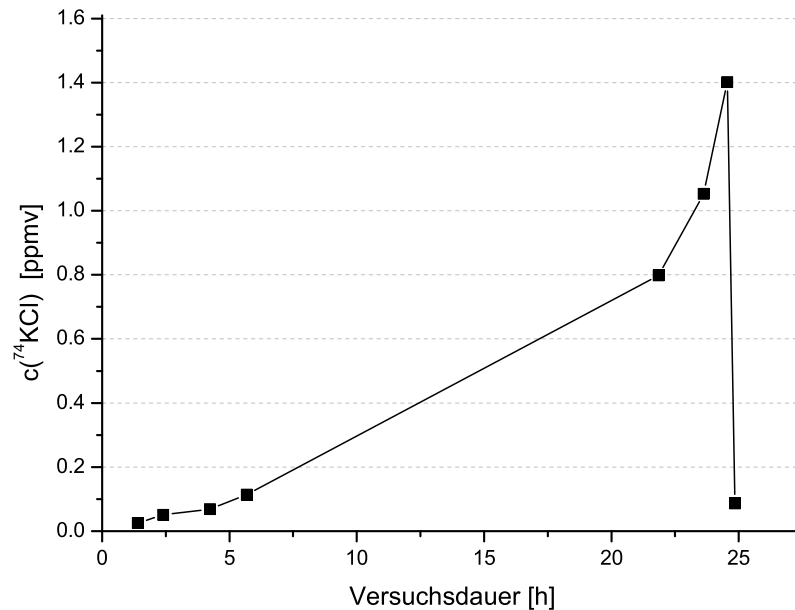


Abbildung 5.8.: Konzentrationsverlauf während der KCl -Einbindung an Bauxit bei 900 °C mit anschließender Entnahme der KCl -Quelle

Wie in Kapitel 4.6.1 bereits beschrieben, wird die Alkalieinbindung an Alumosilikaten durch HCl inhibiert. Ferner wird in Kapitel 4.6.1 diese Inhibierung der sorptiven Alkaliheißgasreinigung mittels Simulation quantifiziert. Ein erster Abgleich von simulierten und experimentell bestimmten KCl -Sorptionsgrenzen wird durch die vorliegenden Messergebnisse ermöglicht. Wie die Gewichtsabnahme der KCl -Quelle belegt, beträgt die KCl -Eingangskonzentration 20 ppmv. Da KCl nahezu vollständig sorbiert wird, ergibt sich eine äquivalente HCl -Konzentration (s. Gl. 2.30). Die simulierte KCl -Sorptionsgrenze bei 850 °C und einer gleichzeitigen HCl -Konzentration von 20 ppmv beträgt 0,01 ppmv. Dieser Wert wird während der experimentellen Untersuchungen bei 850 °C deutlich überschritten (s. Abb. 5.3). Da die Konzentration von 0,01 ppmv in der Nähe der Detektionsgrenze des MBMS liegt, sind allerdings weitere Untersuchungen zur experimentellen Quantifizierung des HCl -Einflusses auf die KCl -Sorptionsgrenze notwendig. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass in den Rechnungen reine Alumosilikate verwendet wurden und sich auch nur reine Alkalialumosilikate bilden konnten. Die verwendeten Sorbentien sind heterogene, größtenteils natürliche Mineralien, sodass wahrscheinlich auch die gebildeten K -Alumosilikate keine Reinphasen sind. Leichte Verunreinigungen sind zwar mittels XRD nicht detektierbar, haben aber einen deutlichen Einfluss auf den Dampfdruck.

6. H_2S -Sorption bei 600–900 °C unter reduzierenden Bedingungen

Wie in Kapitel 2.5.1 bereits gezeigt, sind die im Temperaturbereich über 800 °C bisher durchgeführten Untersuchungen lediglich für verdünnte Synthesegase gültig. Somit sind die Sorptionsgrenzen bei Güssing- und Värnamo-Bedingungen nicht bekannt. Im Anschluss werden daher die Sorptionsgrenzen verschiedener H_2S -Sorbentien in den Güssing-Synthesegasen beschrieben sowie Ansätze zur Optimierung der H_2S -Sorption vorgestellt. Zur Validierung der in Kapitel 4.4 bereits vorgestellten Simulationsergebnisse werden schließlich sämtliche Messergebnisse mit den Ergebnissen der Simulation verglichen.

6.1. H_2S -Sorption an Ca - und Cu -basierten Sorbentien

Die H_2S -Sorptionsgrenzen von Ca - und Cu -basierten Sorbentien in unverdünnten Synthesegasen sind noch unbekannt. Da deren entschwefelnde Eigenschaften bereits mehrfach nachgewiesen wurden, sind die folgenden Untersuchungen zur H_2S -Sorption auf die Bedingungen eines realen Synthesegases (Synthesegas aus Wood Pellets Güssing unter Güssing-Bedingungen) fokussiert.

6.1.1. Erweiterung der H_2S -Einbindungsuntersuchungen zur Simulationsvalidierung

Die Ergebnisse der Simulation in Kapitel 4.6.1 lassen vermuten, dass sich eine verringerte H_2S -Sorptionstemperatur fördernd auf die H_2S -Sorption auswirkt. Ferner begünstigt eine erniedrigte H_2O -Konzentration die H_2S -Sorption an Ca -basierten Sorbentien und eine verringerte H_2 -Konzentration die H_2S -Sorption an Cu -basierten Sorbentien. Wie in Kapitel 2.3.1 hergeleitet, hängt die H_2O -Konzentration eines Synthesegases sowohl von dessen H_2/C -Verhältnis als auch von dessen ROC ab. Da die Untersuchungen auf die Begebenheiten eines Synthesegases (Synthesegas aus Wood Pellets Güssing) fokussieren, sind das H_2/C -Verhältnis und der ROC gekoppelt und hängen von der Menge des zugegebenen Vergasungsmediums (Wasser) ab.

Zur Prüfung der simulierten sorptionsrelevanten Einflüsse werden daher in sämtlichen H_2S -Sorptionsuntersuchungen die Ofentemperatur sowie die Wasserzugabe variiert. Die Ofentemperatur wird bei den Ca -basierten Sorbentien von 600 °C bis 900 °C und bei den Cu -basierten Sorbentien von 700 °C bis 900 °C in 100 °C-Schritten erhöht. Zu Beginn jeder Untersuchung werden diejenigen Bedingungen nachgestellt, welche sich

6.1. H_2S -Sorption an Ca - und Cu -basierten Sorbentien

aus der Vergasung von Wood Pellets Güssing mit $0,6 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{Biomasse}$ unter Güssing-Bedingungen ergeben. Im Güssing-Synthesegas liegt ein H_2/C -Verhältnis von 1,56 und ein ROC von 0,409 vor (s. Abb. 6.1).

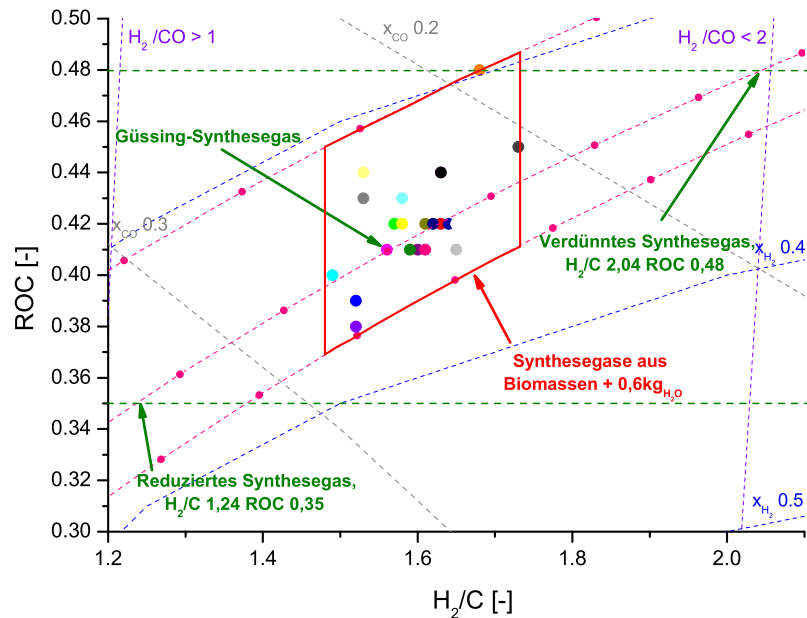


Abbildung 6.1.: Synthesegaszusammensetzungen aus Wood Pellets Güssing in Abhängigkeit der Wasserzugabe

Bei der H_2S -Sorption an Ca -basierten Sorbentien werden die Einbindungsuntersuchungen auf das Synthesegas mit einem H_2/C -Verhältnis von 1,24 und einem ROC von 0,35 erweitert. Dieses Synthesegas entspricht in etwa demjenigen aus Olive Husk und wird im Folgenden als reduziertes Synthesegas bezeichnet. Bei der H_2S -Sorption an Cu -basierten Sorbentien werden die Einbindungsuntersuchungen auf das Synthesegas mit einem H_2/C -Verhältnis von 2,04 und einem ROC von 0,48 ausgeweitet. Dieses Synthesegas entspricht in etwa demjenigen aus Olive Pruning Weathered und wird im Folgenden als verdünntes Synthesegas bezeichnet.

Die durchzuführenden Untersuchungen orientieren sich somit an dem ROC -Bereich, welcher durch die in Tabelle 2.4 bereits vorgestellten Biomassen abgedeckt wird. Um die unterschiedlichen Synthesegaszusammensetzungen erreichen zu können, muss Abbildung 6.1 zufolge der Stom des Vergasungsmediums auf $0,36 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{Biomasse}$ bzw. $0,97 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{Biomasse}$ variiert werden. Zum Erhalt einer äquivalenten Gaszusammensetzungen im Versuchsaufbau wird ebenfalls der Wasservolumenstrom variiert. Infolgedessen verschieben sich die eingehenden Gaszusammensetzungen zu 42 mol-% CO , 30 mol-% H_2 , 14 mol-% Ar , 14 mol-% H_2O für das reduzierte Synthesegas sowie zu 31

mol-% CO , 21 mol-% H_2 , 10 mol-% Ar , 38 mol-% H_2O für das verdünnte Synthesegas. Die H_2S -Eingangskonzentration steigt entsprechend auf 420 ppmv bzw. sinkt auf 310 ppmv. Thermodynamischen Berechnungen mit FactSage zufolge ergibt sich aus den eingeleiteten Gasen bei 850 °C für das reduzierte Synthesegas eine Zusammensetzung mit 35,4 mol-% CO , 36,5 mol-% H_2 , 14 mol-% Ar , 7,4 mol-% H_2O und 6,7 mol-% CO_2 sowie für das verdünnte Synthesegas eine Zusammensetzung mit 18,2 mol-% CO , 33,7 mol-% H_2 , 10 mol-% Ar , 25,4 mol-% H_2O und 12,7 mol-% CO_2 .

6.1.2. Experimentelle Untersuchung der H_2S -Sorption

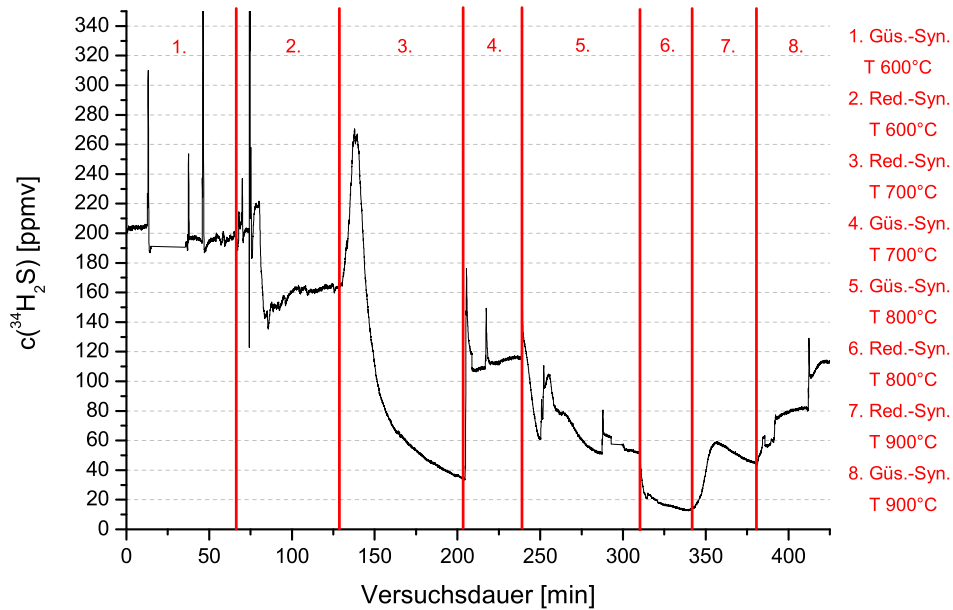
Bei sämtlichen Untersuchungen zur H_2S -Einbindung wurden die nachgestellten Synthesegase, wie in Kapitel 3 bereits beschrieben, durch eine Sorbentschüttung geleitet. Das H_2S -Signal des gereinigten Gases wurde dabei mittels Massenspektrometrie erfasst. Da das H_2S -Molekül gut auf Oberflächen adsorbierte, ergaben sich aufgrund des geringen Gesamtgasvolumenstroms (0,2 l/min (i. N.)) erhebliche Verzögerungen beim Beginn einer Messung. Die Messsignalaufnahme wurde gestartet, sobald sich ein eingeschwungenes Signal ergab, d. h., dass die Messung bis zu drei Stunden nach dem Beginn der Gasdurchströmung begann.

Wie bereits erwähnt sind die Untersuchungen auf die Bestimmung der erreichbaren H_2S -Konzentrationen in einem realen Synthesegas (Synthesegas aus Wood Pellets Güssing bei Güssing-Bedingungen) ausgerichtet. Daher wird der Einfluss der sorptionsrelevanten Parameter Sorptionstemperatur, H_2C -Verhältnis und ROC untersucht. Für die Untersuchungen bedeutet dies, dass eine Sorptionstemperatur-, eine ROC - oder eine H_2C -Variation erst nach Erreichen eines eingeschwungenen Signals durchgeführt wurde. Das Vorgehen zur Variation dieser Parameter wird in Kapitel 6.1.1 eingehender beschrieben. In Abbildung 6.2 ist der Verlauf eines H_2S -Messsignals, mit einem Masse zu Ladungsverhältnis (m/z) von 34, exemplarisch für die Sorption an Hüttenkalk angegeben. Zur Überprüfung eventuell ablaufender Nebenreaktionen wird bei sämtlichen Untersuchungen das m/z 60 Signal, welches dem Hauptisotop des COS entspricht, ebenfalls aufgezeichnet. An dieser Stelle sei bereits vorweggenommen, dass bei sämtlichen Messungen das m/z 60 Signal lediglich das Rauschen des Untergrunds detektiert.

Die erreichbaren H_2S -Konzentrationen, welche sich aus den eingeschwungenen m/z 34 Signalen ergeben, sind in Abbildung 6.3 für verschiedene Ca -basierte Sorbentien wie Dolomit, Klin85, Hüttenkalk und Sorbacal angegeben.

Unabhängig von der Zusammensetzung des nachgestellten Synthesegases ergibt sich bei 800 °C die höchste H_2S -Reduktion. Die Zusammensetzung des reduzierten Synthesegases (H_2/C 1,24 und ROC 0,35) wirkt sich fördernd auf die H_2S -Sorption an Ca -basierten Sorbentien aus, womit die simulierte Tendenz bestätigt wird. Im Güssing-Synthesegas (H_2/C 1,56 und ROC 0,409) ist bei Verwendung des Sorbacals oberhalb von 700 °C eine niedrigere H_2S -Konzentration erreichbar, als beim Einsatz der natürlich vorkommenden Sorbentien Dolomit und Klin85. Dies ist im reduzierten Synthesegas (H_2/C 1,24 und ROC 0,35) nicht zu beobachten. Im Vergleich zum Klin85 und Sorbacal wirkt sich die Zusammensetzung des reduzierten Synthesegases (H_2/C 1,24 und ROC 0,35) besonders förderlich auf die H_2S -Sorption an Dolomit aus. Ferner ist auffällig, dass bei Verwendung des Hüttenkalks unter sämtlichen Bedingungen die geringste H_2S -Konzentration gemessen wird.

In Abbildung 6.4 sind die erreichbaren H_2S -Konzentrationen bei Verwendung des Cu -Olivins dargestellt. Aus den bereits dargelegten Gründen werden diese Untersuchungen im Güssing-Synthesegas (H_2/C 1,56 und ROC 0,409) sowie im verdünnten Synthesegas (H_2/C 2,04 und ROC 0,48) durchgeführt.

Abbildung 6.2.: Verlauf des m/z 34-Signals während der H_2S -Sorptions an Hüttenkalk

Die Zusammensetzung des verdünnten Synthesegases (H_2/C 2,04 und ROC 0,48) bewirkt eine verbesserte H_2S -Reduktion durch das Cu -Olivin, sodass die simulierte Tendenz auch hier bestätigt wird. Mit steigender Temperatur sinkt die H_2S -Aufnahme unabhängig von der vorliegenden Synthesegaszusammensetzung. Bei 900 °C wird schließlich die H_2S -Eingangskonzentration des Gases von 360 ppmv erreicht, so dass keine H_2S -Reduktion mehr gemessen wird. Im Güssing-Synthesegas ist das Cu -Olivin stets dem Hüttenkalk sowie dem Sorbacal unterlegen.

Zur Untersuchung der Cu -Olivinalterung wird dieses bei 800 °C zyklisch mit dem nachgestellten Synthesegas aus Wood Pellets Güssing und einem Luftstrom von 2 l/min (i. N.) überströmt. Dies soll die Beladung bzw. Regeneration des Cu -Olivins nachstellen, wie sie bei der Zirkulation zwischen Vergaser und Brennkammer im Güssing-Prozess auftritt. Die Regeneration wird beendet, sobald das SO_2 -Signal des Massezu-Ladungsverhältnisses (m/z) 64 nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden ist. Bedingt durch den hohen Luftvolumenstrom und der geringen Schüttungsmasse (Reduktion auf 3g) wird eine beschleunigte Regeneration ermöglicht. Diese dauert etwa 30 Minuten. Die Untersuchungen zur Alterung des Cu -Olivins ergeben für den zehnten Zyklus eine verbleibende H_2S -Beladung von 240 ppmv im Synthesegas. Dies entspricht in etwa der H_2S -Konzentration des ersten Zyklus (s. Abb. 6.4). Ein Alterungseffekt ist daher bei dieser Anzahl von Zyklen noch nicht zu erkennen.

6.1. H_2S -Sorptions an Ca - und Cu -basierten Sorbentien

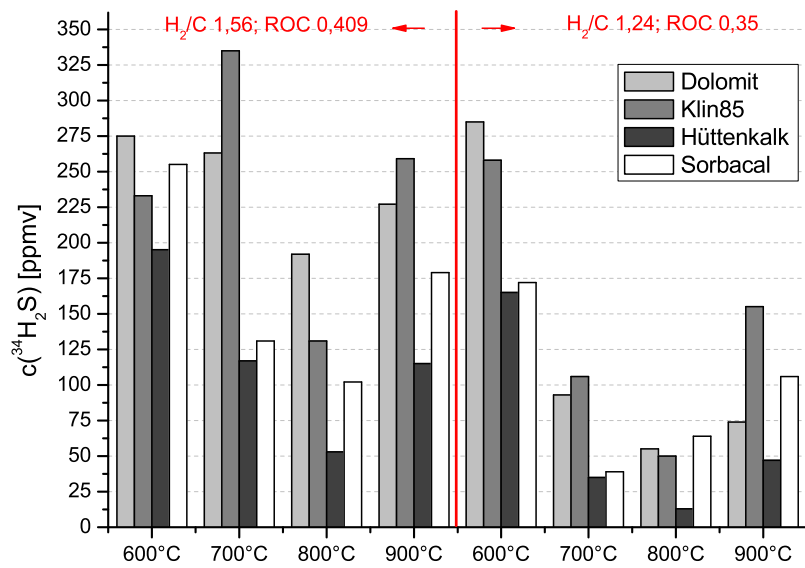


Abbildung 6.3.: Erreichbare H_2S -Konzentrationen für verschiedene Sorbentien bei variierenden Bedingungen

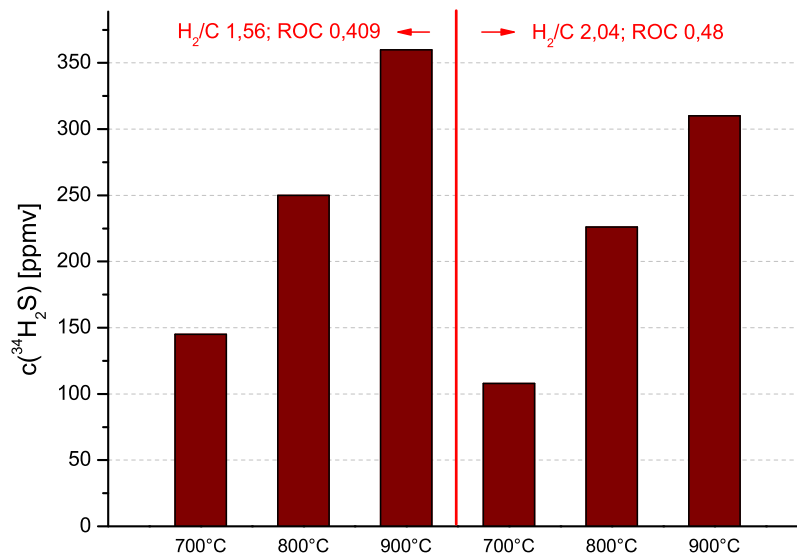


Abbildung 6.4.: Erreichbare H_2S -Konzentrationen für Cu -Olivin bei variierenden Bedingungen

6.1.3. Diskussion der H_2S -Sorption

Die in Abbildung 6.3 dargestellte verbesserte H_2S -Sorption der Ca -basierten Sorbentien im reduzierten Synthesegas (H_2/C 1,24 und ROC 0,35) beruht auf der Verringerung der H_2O -Konzentration. Als Reaktionsprodukt des H_2S -Einbindungsmechanismus, welcher in Gleichung 2.31 beschrieben wird, nimmt die H_2O -Konzentration des Synthesegases direkt Einfluss auf die H_2S -Sorption.

Der deutlich erkennbare Anstieg der im Synthesegas verbleibenden H_2S -Konzentration, welcher sich infolge des Temperaturabfalls von 800 °C auf 600 °C ergibt, geht auf die einsetzende Carbonatisierung zurück. Wie Abbildung 4.29 zeigt, ist der Beginn der Carbonatisierung vom ROC des Synthesegases abhängig, sodass deren hemmender Einfluss je nach ROC variiert. Die Abnahme der H_2S -Sorption bei 900 °C ist schließlich auf die sinkende Gleichgewichtskonstante K_{CaO} , welche in Abbildung 4.28 wiedergegeben ist, zurückzuführen.

Im Verhältnis zu den natürlich vorkommenden H_2S -Sorbentien Dolomit und Klin85 fällt die H_2S -Reduktion bei Verwendung des Sorbacals geringer aus. Daher scheinen bei den natürlich vorkommenden H_2S -Sorbentien sorptionsstützende Effekte aufzutreten. Das Calcium des Dolomits liegt zum größten Teil in carbonatischer Form vor, sodass eine H_2O -Reduktion eine verstärkte Calcinierung zur Folge hat. Diese unterstützt die H_2S -Einbindung, da durch das austretende CO_2 eine diffusionsbestimmte H_2S -Sorption verhindert wird. Mit Blick auf die chemische Zusammensetzung des Klin85 (s. Tab. 3.3) scheint eine Verbesserung der H_2S -Sorption aufgrund einer unterstützenden alumosilikatischen Matrix möglich.

Die außergewöhnlich hohe H_2S -Einbindung des Hüttenkalks scheint ebenfalls auf eine stabilisierende Matrix rückführbar zu sein. Im Vergleich zum Klin85 enthält der Hüttenkalk noch erhebliche Anteile von Eisen und Magnesium, welche weitere aktive Komponenten neben dem Calcium darstellen. Ferner weist der Klin85 mit insgesamt über 3 wt-% einen wesentlich höheren Anteil an Alkalien auf. Diese verzerren das alumosilikatische Gitter, sodass die Eigenschaften dieser Matrix andere sind als die der Hüttenkalk-Matrix. Aufgrund der immensen Anzahl an Elementen im Hüttenkalk wird eine exakte Zuordnung allerdings erheblich erschwert, sodass dies in eingehenderen Untersuchungen zweifelsfrei geklärt werden muss.

Um die Güte der gemessenen H_2S -Reduktionen bestimmen zu können, werden diese in Abbildung 6.5 den simulierten Werten gegenübergestellt.

Die Messwerte sind den H_2S -Konzentrationen zugeordnet und stimmen farblich jeweils mit der Synthesegaszusammensetzung überein. Da die H_2O -Konzentration der Messwerte stets der Gleichgewichtskonzentration entspricht, stellen die ablesbaren H_2O -Konzentrationen der Messwerte lediglich ein Maß zur Bewertung der Sorption dar.

Mit einer Ausnahme werden die H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen stets unterboten. So entspricht die bei Verwendung von Hüttenkalk erreichte H_2S -Reduktion derjenigen, die sich bei Verwendung eines reinen CaO -Sorbents in einem Synthesegas mit lediglich 3,5 mol-% H_2O ergibt. Da auch das Sorbocal, welches zu über 98 wt-% aus CaO besteht, die H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen unterbietet, scheinen bereits geringe

6.1. H_2S -Sorption an Ca - und Cu -basierten Sorbentien

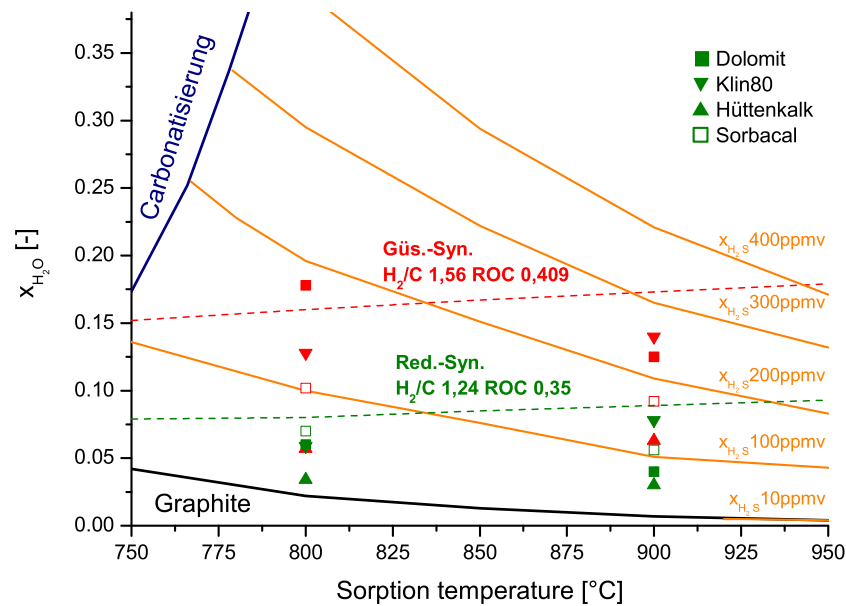


Abbildung 6.5.: Vergleich der H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen mit den Messwerten der Ca -Sorbentien

Spuren von Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 und MgO eine Sorptionssteigerung bzw. Sorbentstabilisierung zu bewirken. Der Einfluss der spezifischen Sorbentoberfläche wirkt sich bei den durchgeführten Untersuchungen nicht markant aus.

Der Vergleich der Cu -Olivinmesswerte mit den H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen (s. Abb. 6.6) zeigt eine annähernde Übereinstimmung. Allerdings sind lediglich die Messwerte bei 800 $^{\circ}C$ aussagekräftig, da die H_2S -Konzentrationen bei 900 $^{\circ}C$ den Eingangskonzentrationen entsprechen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die bei der Simulation detektierten Einflüsse der Sorptionstemperatur, des H_2/C -Verhältnisses und des ROC auf die sorptive H_2S -Einbindung durch experimentelle Untersuchungen bestätigt werden können. So wirkt sich infolge des vorliegenden Einbindungsmechanismus (s. Gl. 2.31) die reduzierte Synthesegaszusammensetzung (H_2/C 1,24 ROC 0,35) unterstützend auf die H_2S -Sorption an Ca -basierten Sorbentien aus. Die H_2S -Aufnahme an Cu -basierten Sorbentien verbessert sich hingegen im verdünnten Synthesegas (H_2/C 2,04 und ROC 0,48) aufgrund des veränderten Einbindungsmechanismus (s. Gl. 4.10).

Auch der Temperatureinfluss wirkt sich, je nach verwendetem Sorbent, unterschiedlich aus. So wird die H_2S -Sorption an Ca -basierten Sorbentien bei Temperaturen unterhalb von 750 $^{\circ}C$ durch die einsetzende Carbonatisierung beeinträchtigt. Oberhalb der Carbonatisierungstemperatur sinkt die H_2S -Sorption infolge der sich verschiebenden Gleich-

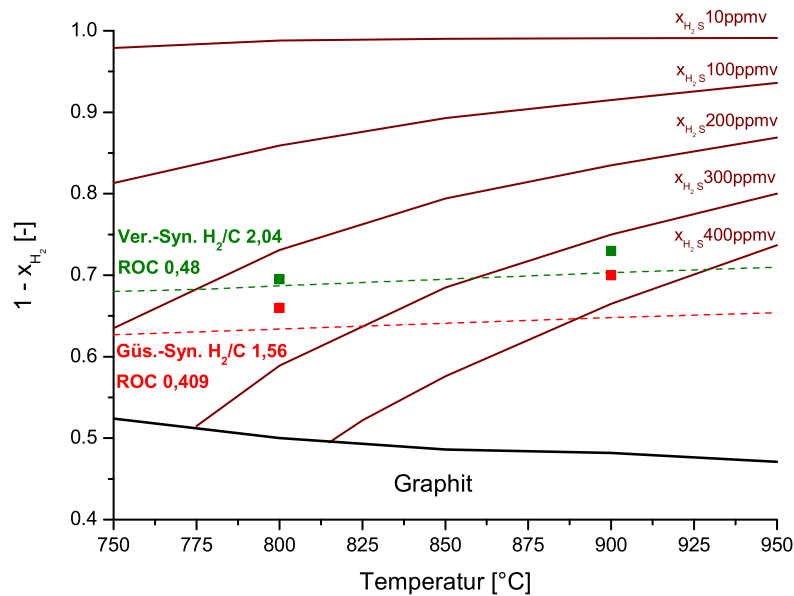


Abbildung 6.6.: Vergleich der H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen mit den Messwerten des Cu -Olivins

gewichtslage. Somit ergibt sich für Ca -basierte Sorbentien die optimale Einsatztemperatur wenige Grad oberhalb der Carbonatisierungstemperatur. Die H_2S -Reduktion durch Cu -basierte Sorbentien sinkt mit steigender Temperatur.

Zur sorptiven Heißgasreinigung im Güssing-Vergaser sind Cu -basierte Sorbentien wie das Cu -Olivin ungeeignet. Allerdings nimmt die H_2S -Einbindung an Cu -basierten Sorbentien mit steigendem ROC zu. Daher ist eine experimentelle Überprüfung der Sorptionsgrenze unter Värnamo-Bedingungen sinnvoll, zumal gezeigt werden konnte, dass die simulierten H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen meist unterboten werden können. Auch bei den Untersuchungen zur H_2S -Sorption an Ca -basierten Sorbentien werden die simulierten H_2S -Gleichgewichtskonzentrationen teilweise deutlich unterboten. Zur Klärung des verbesserten H_2S -Einbindungsmechanismus bei der Verwendung von Hüttenkalk sind weitere Untersuchungen notwendig. Zudem steht dieser bedingt durch die Stahlgewinnung ausreichend und kostengünstig zur Verfügung.

Da der im Güssing-Prozess geforderte H_2S -Grenzwert von 1 ppmv allerdings noch nicht unterboten werden konnte, folgt eine Optimierung der sorptiven Heißgasreinigung unter Güssing-Bedingungen.

6.2. Ansätze der Sorbentoptimierung

Im Rahmen der bisher durchgeführten Untersuchungen konnte im Güssing-Synthesegas (H_2/C 1,56 und ROC 0,409) eine H_2S -Reduktion auf 50 ppmv sowie im reduzierten Synthesegas (H_2/C 1,24 ROC 0,35) bis auf 15 ppmv erreicht werden. Da für den dauerhaften Betrieb einer SOFC allerdings ein Grenzwert von 1 ppmv vorgegeben ist, werden nun unterschiedliche Ansätze zur Optimierung der sorptiven H_2S -Heißgasreinigung untersucht.

Beim ersten Ansatz sollen die aktiven Ca - und Cu -Komponenten in eine aluminosilikatische Matrix eingetragen werden, um zum einen eine parallel ablaufende Physisorption zusätzlich zur Chemisorption zu erreichen und zum anderen ein Multisorbent (Alkali- und Schwefelsorption) zu erhalten. Als aluminosilikatische Matrix dient dabei ein A-Zeolith, welcher in Kapitel 5 bereits erfolgreich als Alkalisorbent getestet wurde. Das Auftragen der aktiven Komponenten wird durch einen Ionentausch erreicht, wie dieser in Kapitel 6.2.1 beschrieben wird.

Die sorptive H_2S -Aufnahme durch einen A-Zeolithen in Kaltgasen wurde bereits mehrfach großtechnisch angewendet [173]. Allerdings belegen weitere Untersuchungen eine Hemmung der H_2S -Sorptions durch hohe CO_2 - und H_2O -Konzentrationen in Gasen bis 450 °C [201, 202]. Weiterhin ist die Bedeutung der Ca -Ionen eines ionengetauschten A-Zeolithen bei der H_2S -Sorptions in Kaltgasen nicht eindeutig geklärt [203, 204]. Die Auswirkung von Ca -Ionen im Gitter eines A-Zeolithen auf die sorptive H_2S -Heißgasreinigung ist daher ebenfalls bisher unklar.

Neben einer verbesserten sorptiven H_2S -Aufnahme soll eine Stabilisierung des CaS im Ca -getauschten A-Zeolithen untersucht werden. Die Sorbentstabilisierung soll dabei vom geringen Volumen der einzelnen zeolithischen Zelle ausgehen, welche beim A-Zeolith einen Durchmesser von lediglich 1 nm aufweist. Bedingt durch das geringe Volumen soll eine Recarbonatisierung des CaS zum größeren $CaCO_3$ verhindert werden. Eine Unterdrückung der Recarbonatisierung ist für die Sorbentausschleusung von Bedeutung, da nicht feststeht, wann und wo im Prozess das Sorbent die Carbonatisierungstemperatur unterschreitet.

Beim zweiten Ansatz wird die Stabilisierung von BaS - und SrS -Phasen in einer Mischphase untersucht. Wie die Ergebnisse der simulierten H_2S -Einbindung an stabilisierten Ba - und Sr -Sorbentien aus Kapitel 4.6.3 zeigen, ist im Falle einer unterdrückten Carbonatisierung eine deutliche Verringerung der im Synthesegas verbleibenden H_2S -Konzentration zu erwarten.

Da bereits gezeigt werden konnte, dass CaO bei Temperaturen oberhalb von 750 °C nicht carbonatisiert, wird eine Lösung von BaO bzw. SrO in einer CaO -Phase angestrebt. Das CaO - BaO -Phasendiagramm in Abbildung 6.7 zeigt allerdings nur eine geringe Löslichkeit für BaO oberhalb von 1500 °C. Daher wird nachfolgend eine Mischung aus 90 mol-% CaO und 10 mol-% BaO zur H_2S -Sorptions verwendet.

Zur Bildung einer CaO - SrO -Lösungsphase sind Abbildung 6.8 zufolge sämtliche CaO - SrO -Mischungen oberhalb von 900 °C geeignet. Da erhöhte Randlöslichkeiten existier-

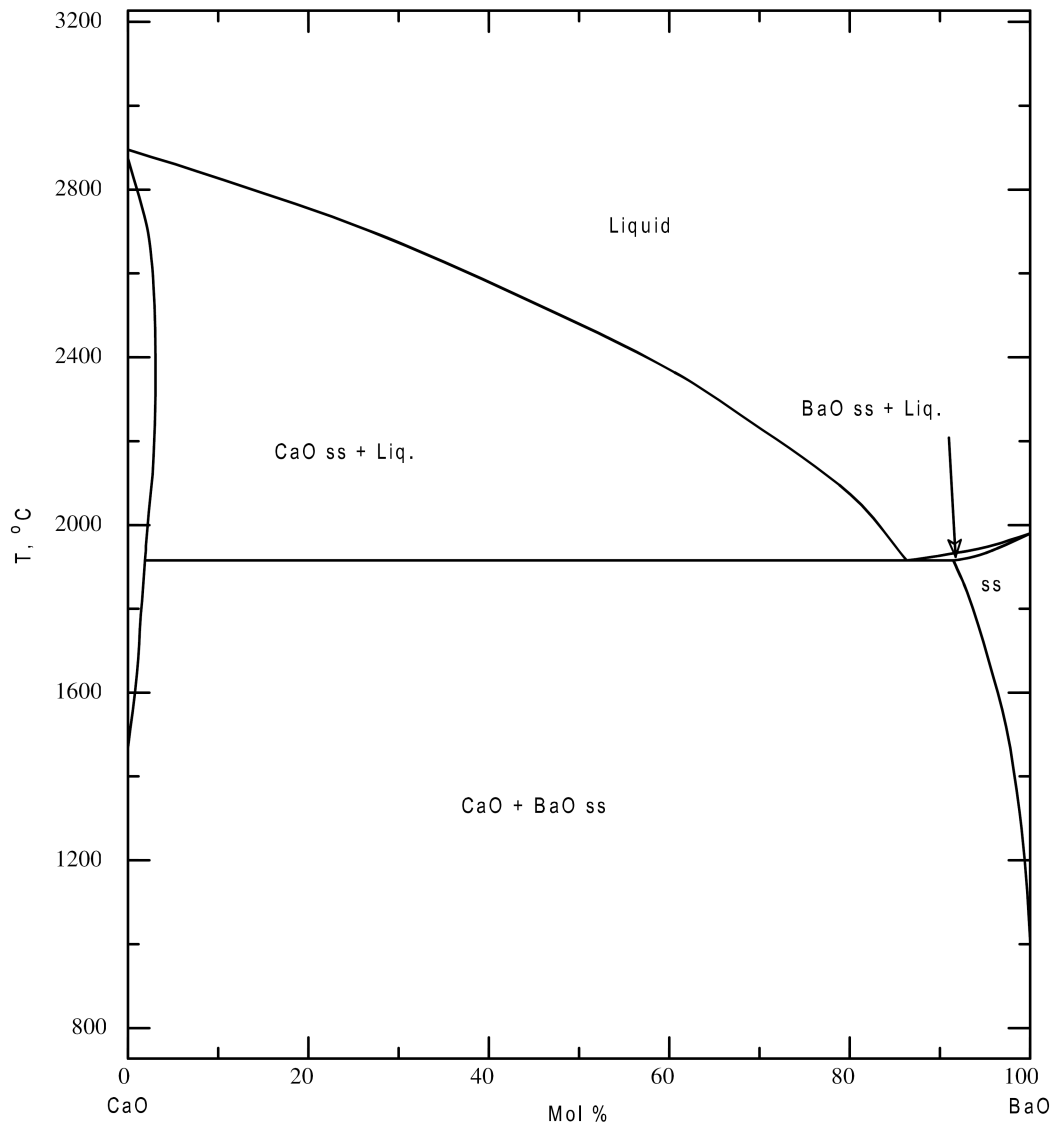


Abbildung 6.7.: *CaO-BaO*-Phasendiagramm [205]

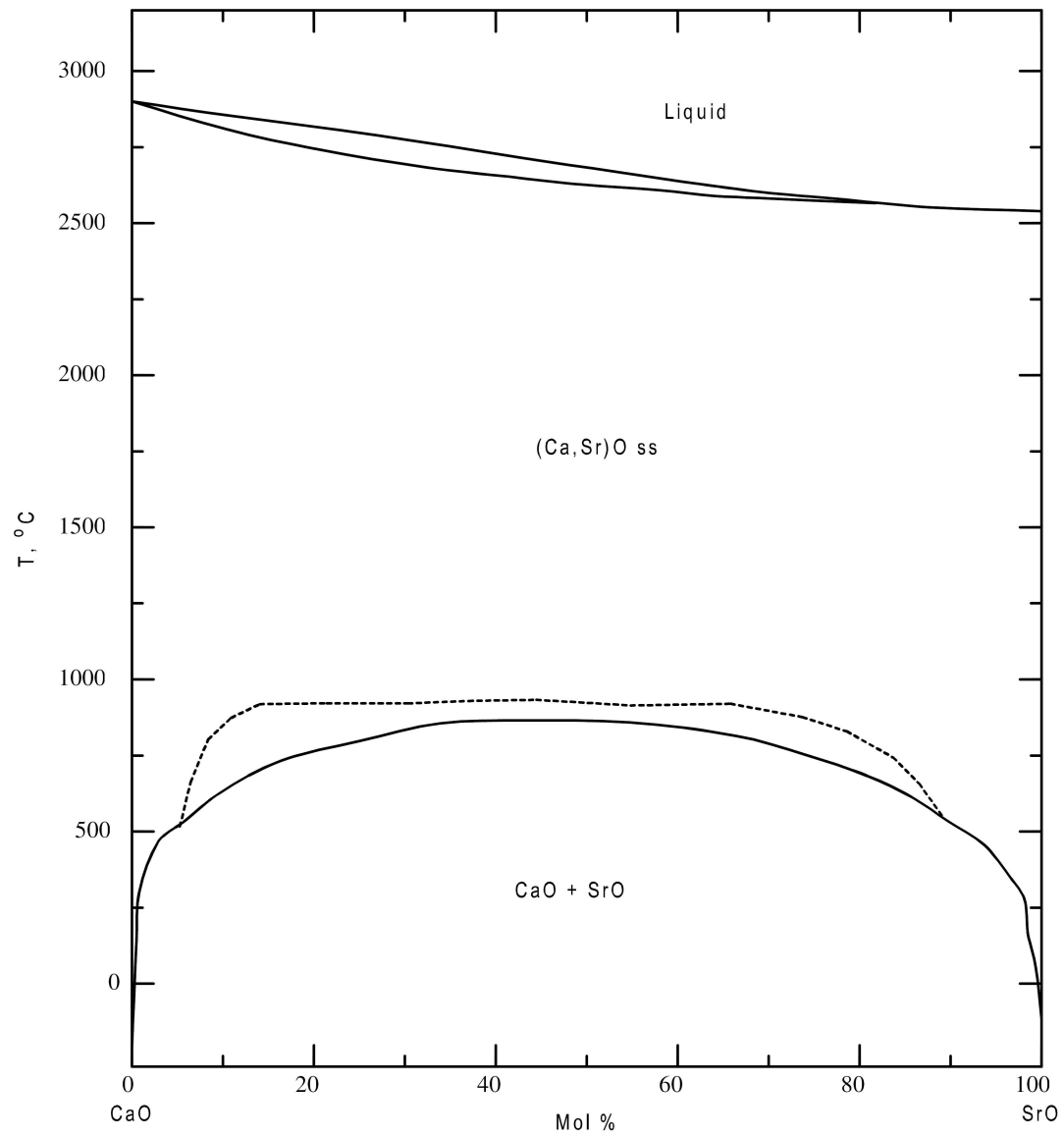


Abbildung 6.8.: CaO-SrO -Phasendiagramm [205]

en, werden Mischungen aus 90 mol-% CaO und 10 mol-% SrO und 10 mol-% CaO und 90 mol-% SrO zur H_2S -Sorption verwendet.

Im Anschluss an die folgende Beschreibung der Sorbentvorbereitung (s. Kap. 6.2.1) werden die Ergebnisse der Sorbentstabilisierung (s. Kap. 6.2.2) vorgestellt und diskutiert.

6.2.1. Optimierte H_2S -Sorbentien und deren Vorbereitung

Untersuchungen an A-Zeolithen haben gezeigt, dass mit dem Ionentausch von Na zu Ca eine Schädigung des Zeolithgitters einhergeht [206, 207]. Daher ist auf die Konzentration der Tauschlösung zu achten.

Zum Ionentausch von Na nach Ca bzw. Na nach Cu wird der A-Zeolith bei Raumtemperatur in eine 2 molare $CaCl_2$ - bzw. $Cu(NO_3)_2$ -Lösung gegeben und diese für 80 Stunden gerührt.

Die Mischphasen werden aus $CaCO_3$ - $SrCO_3$ - bzw. $CaCO_3$ - $BaCO_3$ -Mischungen hergestellt. Zunächst werden dazu Mischungen aus 90 mol-% $CaCO_3$ mit 10 mol-% $BaCO_3$ bzw. 90 mol-% $CaCO_3$ mit 10 mol-% $SrCO_3$ sowie 10 mol-% $CaCO_3$ mit 90 mol-% $SrCO_3$ gemörsert. Anschließend werden die Mischungen mit destilliertem Wasser angerührt und zu Körnern mit einem Durchmesser von 2-4 mm geformt. Im Anschluss werden die Mischungen in einen Platintiegel eingefüllt und im Muffelofen mit 10K die Minute bis auf 1600 °C erhitzt. Sind die 1600 °C erreicht, werden die Proben für 10 Stunden an Luft ausgelagert. Die Auslagerung von Carbonaten bei 1600 °C soll eine gesteigerte Reaktivität durch die einsetzende Zersetzung unter Bildung feiner, reaktiver Oxidpartikel bei einer gleichzeitig hohen Kinetik bewirken. Nach Ablauf der 10 Stunden und dem Abkühlen auf Raumtemperatur (es ist keine Kühlung am Ofen angebracht) werden die Proben bis zum Beginn der sorptiven Untersuchungen trocken gelagert. Die BET-Messungen ergeben für alle drei Mischphasen eine spezifische Oberfläche von unter 0,1 m²/g.

6.2.2. Messung an optimierten H_2S -Sorbentien

Die Untersuchungen zur Optimierung der sorptiven H_2S -Einbindung unter Güssing-Bedingungen werden im Versuchsaufbau durchgeführt, wie dieser in Kapitel 3.11 beschrieben wird. Die Vorgehensweise entspricht dabei der in Kapitel 6.1.1 beschriebenen. Es wird der Einfluss der Sorptionstemperatur sowie der H_2O -Konzentration im Synthesegas auf die H_2S -Sorption untersucht. Die H_2O -Konzentration wird vom H_2C -Verhältnis sowie dem ROC des Synthesegases vorgegeben, sodass diese sorptionsrelevant sind.

In Abbildung 6.9 sind die H_2S -Konzentrationen bei Einsatz der Zeolithe und variierender Sorptionstemperatur und Synthesegaszusammensetzung wiedergegeben. Da der Ca -getauschte A-Zeolith einem Ca -basierten Sorbent entspricht, werden die Untersuchungen im Güssing-Synthesegas (H_2/C 1,56 ROC 0,409) sowie im reduzierten Synthesegas (H_2/C 1,24 ROC 0,35) durchgeführt. Der Cu -getauschte A-Zeolith entspricht

6.2. Ansätze der Sorbentoptimierung

einem *Cu*-basierten Sorbent, sodass diese Untersuchungen auf das verdünnte Synthesegas (H_2/C 2,04 und ROC 0,48) erweitert werden. Zur Untersuchung des durch den Ionentausch bedingten Einflusses wird zusätzlich die H_2S -Aufnahme eines nicht ionengetauschten A-Zeolithen *Na* im Güssing-Synthesegas (H_2/C 1,56 ROC 0,409) und im reduzierten Synthesegas (H_2/C 1,24 ROC 0,35) gemessen.

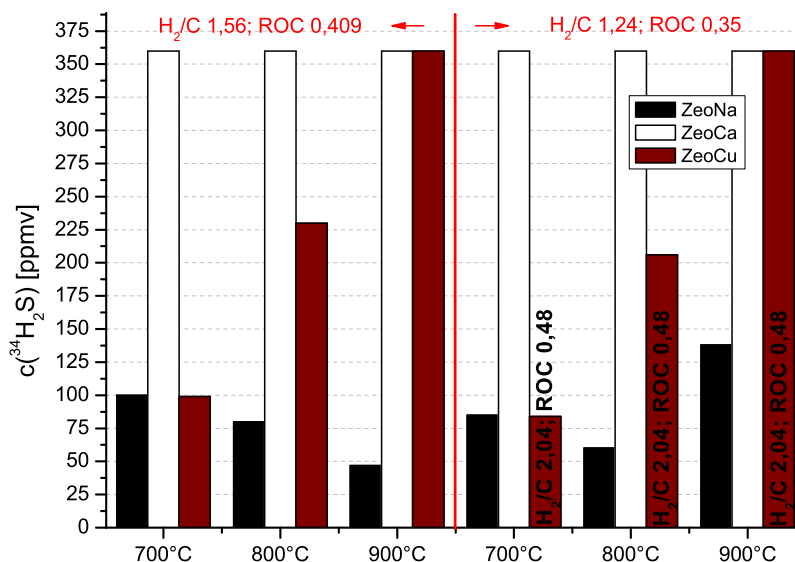


Abbildung 6.9.: Im Gas verbleibende H_2S -Konzentrationen bei Verwendung von A-Zeolithen mit unterschiedlichen Ionen

Die Messergebnisse der H_2S -Sorption an den A-Zeolithen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Art der getauschten Ionen. Während die Verwendung des *Cu*-getauschten A-Zeolithen eine geringe Steigerung der H_2S -Rückhaltung gegenüber dem *Cu*-Olivin aufweist, ist beim *Ca*-getauschten Zeolithen keine H_2S -Rückhaltung messbar.

Da die H_2S -Rückhaltung der nicht getauschten A-Zeolithe stets derjenigen, der ionengetauschten A-Zeolithe entspricht oder diese übersteigt, wirkt sich die Präsenz einer aktiven Komponente im A-Zeolith nicht sorptionssteigernd aus. Mit steigender Temperatur mindert der *Cu*-Ionentausch die H_2S -Rückhaltung, während der *Ca*-Ionentausch diese vollkommen blockiert. Bei Verwendung eines A-Zeolithen ist eine H_2S -Reduktion bis auf 50 ppmv erreichbar.

Die Messergebnisse der H_2S -Sorptionen an der 90*Ca*10*Ba*-, 90*Ca*10*Sr*- sowie der 10*Ca*90*Sr*-Schüttung sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

Die H_2S -Sorption am 90*Ca*10*Ba*-Sorbent weist bei 700 °C im Güssing-Synthesegas (H_2/C 1,24 ROC 0,35) mit 58 ppmv sowie im reduzierten Synthesegas (H_2/C 1,56

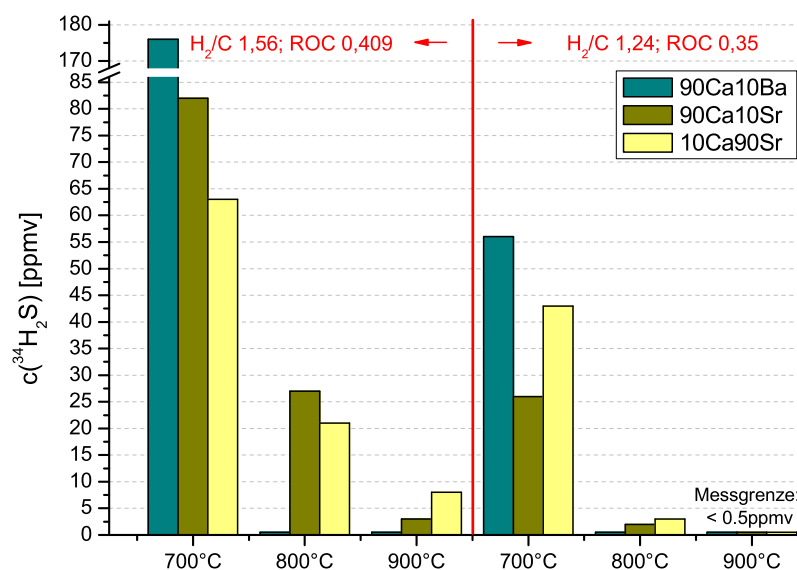


Abbildung 6.10.: Erreichbare H_2S -Reduktion bei stabilisierten BaO - und SrO -Sorbentien

ROC 0,409) mit 176 ppmv die höchsten im Gas verbleibenden H_2S -Konzentrationen auf. Dies ändert sich mit steigender Temperatur. Ab ca. 760 °C ist das m/z 34 Signal unabhängig von der Synthesegaszusammensetzung nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden. Die Detektionsgrenze des verwendeten Massenspektrometers entspricht einer H_2S -Konzentration von 0,5 ppmv.

Bei Verwendung des $90Ca10Sr$ -Sorbents sowie des $10Ca90Sr$ -Sorbents ist ebenfalls mit steigender Sorptionstemperatur eine Abnahme der im Synthesegas verbleibenden H_2S -Konzentrationen zu beobachten. Allerdings fällt diese geringer aus als beim $90Ca10Ba$ -Sorbent. So betragen die H_2S -Konzentrationen in Abhängigkeit der Synthesegaszusammensetzung zwar bereits bei 700 °C lediglich zwischen 82 und 25 ppmv, allerdings wird die Detektionsgrenze von 0,5 ppmv lediglich bei 900 °C im reduzierten Synthesegas unterschritten. Das Absinken unter das Untergrundniveau geschieht bei ca. 820 °C.

Generell wirkt sich die reduzierte Synthesegaszusammensetzung (H_2/C 1,24 ROC 0,35) fördernd auf die H_2S -Sorption am $90Ca10Sr$ -Sorbent und dem $10Ca90Sr$ -Sorbent aus. Der Einfluss der Sr -Konzentration auf die H_2S -Einbindung ist hingegen gering und nicht eindeutig zuweisbar.

6.2.3. Diskussion der optimierten H_2S -Sorbentien

Da die erreichten H_2S -Konzentrationen des Cu -ionengetauschten A-Zeolithen in etwa denen des Cu -Olivins entsprechen, scheinen die Cu^{2+} -Ionen im Gitter des A-Zeolithen für die H_2S -Sorption zugänglich zu sein (s. Abb. 6.9). Allerdings wirkt sich die gleichzeitige Verzerrung des Gitters sorptionshemmend aus, wie an der physisorptiven H_2S -Aufnahme des Na A-Zeolithen zu erkennen ist. Diese übertrifft die chemisorptive H_2S -Aufnahme der ionengetauschten A-Zeolithe.

Der Ionentausch mit Ca^{2+} -Ionen blockiert die H_2S -Aufnahme vollkommen. LUTZ et al. [208, 209] zufolge wird die hydrothermale Zersetzung des Zeolithgitters durch einen Ca -Ionentausch beschleunigt, sodass die H_2S -Aufnahme unterbunden wird. Weiterhin ist offensichtlich, dass das Ca so stark alumosilikatisch gebunden ist, dass es nicht für die H_2S -Einbindung zur Verfügung steht.

Die angestrebte Stabilisierung des CaS in einem ionengetauschten A-Zeolithen kann nicht erreicht werden, da das Zeolithgitter infolge des Ionentauschs zerfällt. Da bei Verwendung eines A-Zeolithen eine H_2S -Konzentration von 50 ppmv nicht unterboten werden kann, ist dessen Eignung als Doppelsorbent (Alkali- und Schwefelsorbent) lediglich in Synthesegasen mit hoher H_2S -Belastung sinnvoll.

Eine ausreichende Optimierung der H_2S -Sorption unter Güssing-Bedingungen durch die Verwendung eines A-Zeolithen ist daher nicht erreichbar.

Im Gegensatz dazu kann bei Verwendung des 90 Ca 10 Ba -Sorbents die geforderte H_2S -Konzentration von 1 ppmv im Güssing-Synthesegas sowie im reduzierten Synthesegas ab einer Temperatur oberhalb von 760 °C dauerhaft unterboten werden. Zur eingehenden Klärung der Ursache sind die XRD-Spektren des 90 Ca 10 Ba -Sorbents sowohl vor als auch nach der H_2S -Sorption in Abbildung 6.11 angegeben.

Dem XRD-Spektrum des 90 Ca 10 Ba -Sorbents im Ausgangszustand ist zu entnehmen, dass die Bildung einer CaO - BaO -Mischphase nicht bzw. nicht im hohen Maße (Detektionsgrenze XRD ca. 5 wt-%) stattgefunden hat oder sich gebildete Mischphasen beim Abkühlen wieder zersetzt haben. Da Abbildung 6.7 auch lediglich geringe Randlöslichkeiten im CaO - BaO -System angibt, ist die Bildung von Lösungsphasen also nicht vollkommen auszuschließen.

Das XRD-Spektrum des beladenen 90 Ca 10 Ba -Sorbents weist die Existenz einer BaS -sowie einer CaS -Phase nach. Die vorangegangenen Untersuchungen mit Ca -basierten Sorbentien belegen eine erreichbare H_2S -Konzentration von minimal 15 ppmv, sodass die Kombination der beiden Sulfidphasen oder lediglich das BaS die hohe H_2S -Aufnahme bewirkt. Auch wenn die hohe H_2S -Aufnahme nicht direkt auf das CaO zurückzuführen ist, so ist dessen Präsenz doch dafür entscheidend. Sobald eine Temperatur von 760 °C unterschritten wird, ist eine deutliche Reduzierung der H_2S -Aufnahme zu beobachten. Sowohl die durchgeführte Simulation (s. Kap. 4.6.1) als auch die bisher durchgeführten Untersuchungen (s. Kap. 6.1.2) zeigen eine einsetzende Carbonatisierung des CaO in diesem Temperaturbereich. Somit scheint eine stabilisierende Wirkung des CaO äußerst wahrscheinlich.

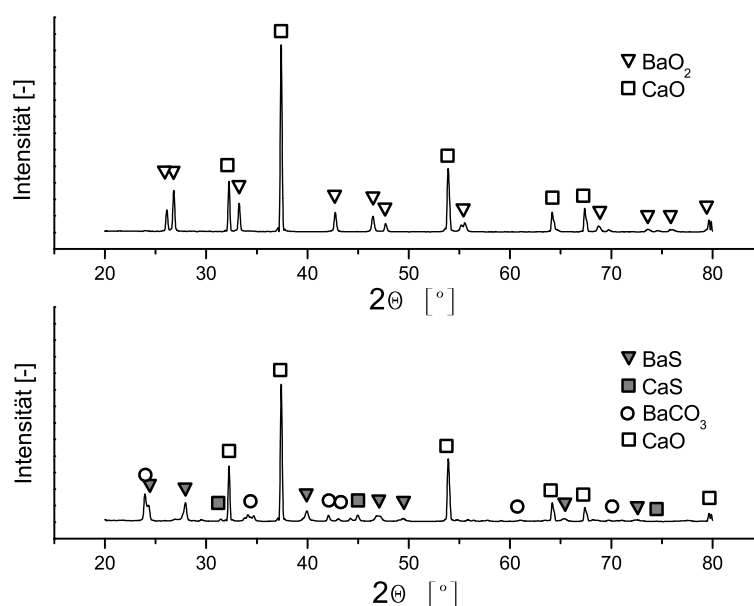


Abbildung 6.11.: XRD-Spektren des unbeladenen und beladenen 90Ca10Ba-Sorbents

Allerdings weist die Präsenz einer $BaCO_3$ -Phase im beladenen Sorbent (s. Abb. 6.11) eine nicht vollkommene BaS -Stabilisierung nach. Die Bildung der $BaCO_3$ -Phase während des Abkühlens scheint aufgrund der parallelen Spülung mit Argon unwahrscheinlich.

Die XRD-Spektren der 90Ca10Sr- und 10Ca90Sr-Sorbentien (s. Abb. 6.12 und 6.13) weisen die Existenz einer CaO - SrO -Mischphase nach.

Das beladene 90Ca10Sr-Sorbent weist als einzige Sulfidphase eine SrS -Phase auf. Da die erreichten H_2S -Konzentrationen die der ausschließlich Ca -basierten Sorbentien deutlich unterschreiten, ist die SrS -stabilisierende Wirkung der CaO - SrO -Mischphase direkt nachgewiesen. Diese bewirkt allerdings, wie schon die Simulationsergebnisse in Kapitel 4.6.3 vorhersagen, eine wesentlich schwächere H_2S -Einbindung als die CaO - BaO -Mischphase.

Der Vergleich, der gemessenen mit den simulierten H_2S -Konzentrationen ist in Abbildung 6.14 für das 90CaO10BaO-, das 90CaO10SrO- und das 10CaO90SrO-Sorbent dargestellt.

Da sowohl die Messwerte als auch die simulierten Werte des 90CaO10BaO-Sorbents bei 800 °C die Detektionsgrenze des Massenspektrometers von 0,5 ppmv unterschreiten, ist ein Vergleich nicht möglich. Bei 900 °C unterschreiten die Messwerte des 90CaO10BaO-Sorbents weiterhin die Detektionsgrenze. Da der simulierte Wert für das Güssing-Syn-

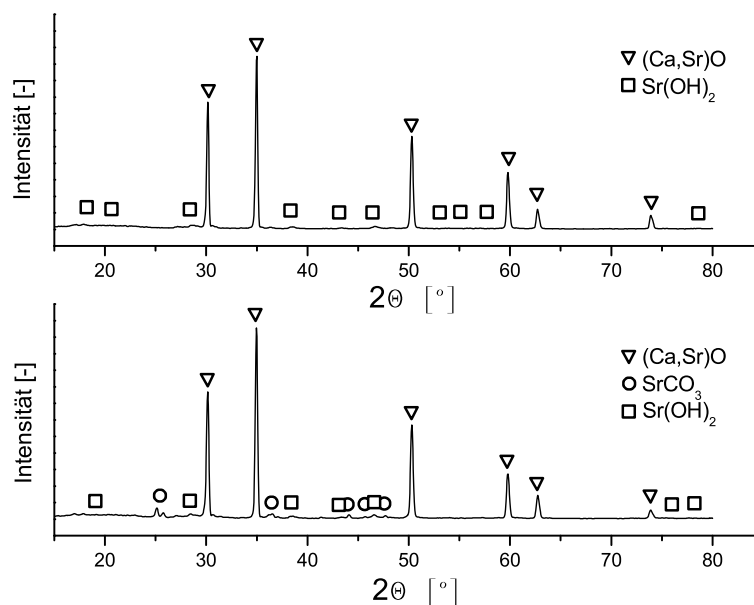


Abbildung 6.12.: XRD-Spektren des unbeladenen und beladenen 90Ca10Sr-Sorbents

thesegas aber die H_2S -Konzentration von 0,5 ppmv überschreitet, kann dieser experimentell unterboten werden.

Die Messwerte des 90CaO10SrO- und des 10CaO90SrO-Sorbents für 800 °C in Güssing-Synthesegasen weisen, infolge der Carbonatisierung (T_{carb}), erhöhte H_2S -Konzentrationen auf, sodass diese nicht in Abbildung 6.14 dargestellt sind. Die Messwerte für das reduzierte Synthesegas stimmen hingegen bei 800 °C mit dem simulierten Wert annähernd überein. Bei 900 °C unterschreiten die gemessenen H_2S -Konzentrationen die simulierten Werte unabhängig von der Synthesegaszusammensetzung.

Somit können die simulierten Werte für das 90CaO10BaO-, 90CaO10SrO- sowie für das 10CaO90SrO-Sorbent im betrachteten Temperaturbereich experimentell unterboten werden, sobald die Carbonatisierungstemperatur ausreichend überschritten wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Stabilisierung der BaS-Phase im 90Ca10Ba-Sorbent das Unterbieten der vorgegebenen H_2S -Konzentration von 1 ppmv ermöglicht wird. Aufgrund des geringen Bariumanteils im Sorbent scheint dessen Herstellung zu relativ geringen Preisen möglich, sodass eine großtechnische Anwendung nicht von vornherein auszuschließen ist.

Des Weiteren könnte die einsetzende Carbonatisierung im 90Ca10Ba-Sorbent unterhalb von 760 °C eine Regenerierbarkeit des Sorbents ermöglichen. Hierzu müssen weiterführende Untersuchungen zeigen, inwiefern sich die CaS- und BaS-Phasen vollständig zu Carbonaten umsetzen. Sollte eine schnelle, vollständige Regenerierung des 90Ca10Ba-

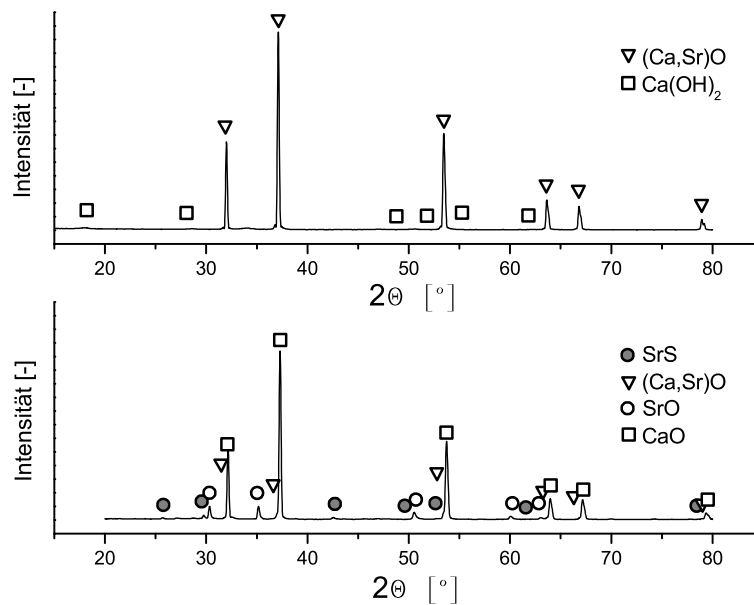


Abbildung 6.13.: XRD-Spektren des unbeladenen und beladenen 10Ca90Sr-Sorbents

Sorbents bei Temperaturen unterhalb von 760 °C möglich sein, so ist ein Unterschreiten dieser Temperatur zu verhindern, solange sich das Sorbent noch im Prozess befindet. Ein weiterer Ansatz zur Sorbentregenerierung liegt in der Erhöhung des Bariumanteils. Wie die XRD-Analyse des 10Ca90Sr-Sorbents in einem nicht luftdicht verschlossenen Probenhalter zeigt (s. Abb. 6.15), reagiert dieses bei Raumtemperatur innerhalb von nur wenigen Minuten mit der Feuchtigkeit der Luft zu $Sr(OH)_2$.

Ferner müssen weitere Untersuchungen zeigen, wann die obere Grenztemperatur der drei untersuchten Sorbentien erreicht wird, bei der eine Abnahme der H_2S -Rückhaltung einsetzt. Somit ließe sich der Anwendungsbereich dieser Sorbentien auf höhere Temperaturen erweitern.

Abschließend muss noch geprüft werden, ob sich ein erhöhter $BaOH$ -Partialdruck einstellt, wie es bei der Simulation in Kapitel 4.6.3 angezeigt wird.

6.2. Ansätze der Sorbentoptimierung

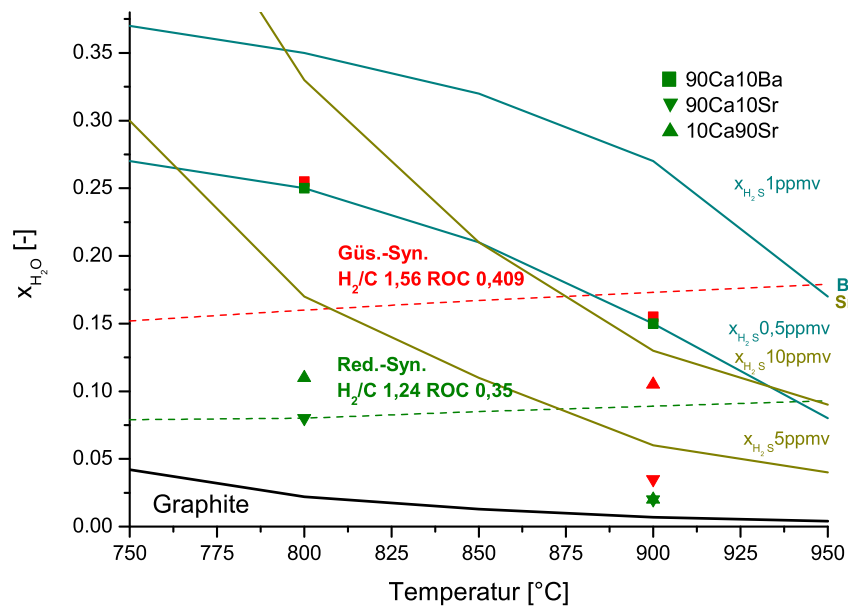


Abbildung 6.14.: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den H_2S -Sorptionsmessungen

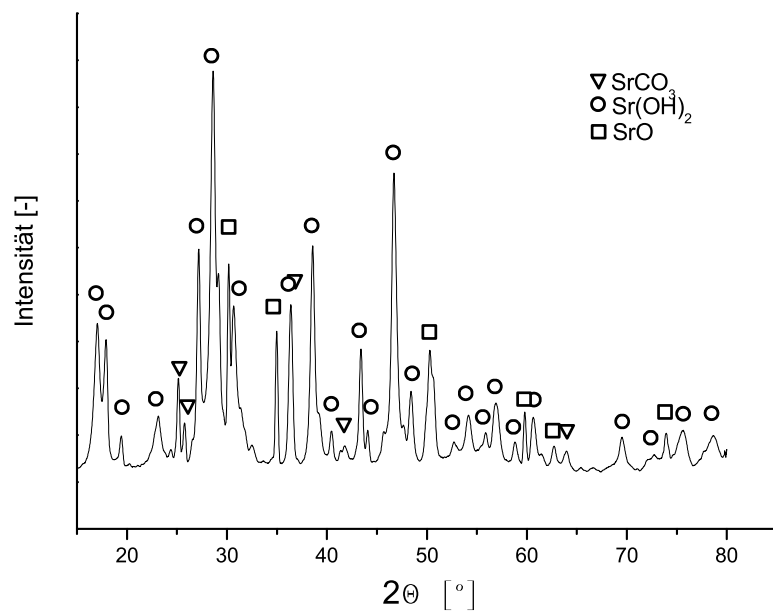


Abbildung 6.15.: XRD-Spektren des beladenen 10Ca90Ba-Sorbents nach Luftkontakt

7. Heißgasreinigungskonzept für den Güssing- und den Värnamo-Prozess

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Heißgasreinigungskonzepts (HGR-Konzepts) für den Güssing- und den Värnamo-Prozess. Aus diesem Grund wurden die Potenziale der sorptiven KCl - sowie der sorptiven H_2S -Heißgasreinigung zunächst theoretisch abgeschätzt (s. Kap. 4) und anschließend experimentell überprüft (s. Kap. 5 und 6). Im Folgenden werden nun die Heißgasreinigungskonzepte für den Güssing- sowie den Värnamo-Prozess vorgestellt.

7.1. Ein HGR-Konzept für den modifizierten Güssing-Prozess

Im Rahmen des UNIQUE-Projekts wird der Produktgasauslass am Güssing-Vergaser modifiziert (s. Abb. 2.20). Ferner wird das Synthesegas isotherm vom Vergaser direkt in eine SOFC-Brennstoffzelle (*Solid Oxide Fuel Cell*) eingeleitet, sodass die Heißgasreinigung im Güssing-Vergaser (850 °C, atmosphärischer Druck) durchgeführt werden muss.

Die Simulationen zur Spurstofffreisetzung aus über 20 verschiedenen Biomassen (s. Kap. 4.3.1) belegen, dass das Kaliumchlorid (KCl) die höchste Alkaliverunreinigung darstellt. Sowohl die Simulationen (s. Kap. 4.4.1) als auch die experimentellen Untersuchungen (s. Kap. 5) zur sorptiven KCl -Heißgasreinigung an alumosilikatischen Sorbentien (Bauxit, Kaolin, Zeolithe) unter den Bedingungen im Güssing-Vergaser bestätigen eine erreichbare KCl -Konzentration von unter 0,1 ppmv. Allerdings wurde die sorptionsrelevante HCl -Inhibierung noch nicht ausreichend experimentell quantifiziert. Den Simulationen zufolge beträgt die HCl -Grenzkonzentration unter Güssing-Bedingungen 33 ppmv. Diese bezieht sich allerdings auf die $NaCl$ -Einbindung. Laut Simulation gibt die im Güssing-Synthesegas verbleibende $NaCl$ -Konzentration die erreichbare Kondensationstemperatur vor. Die HCl -Grenzkonzentration von 33 ppmv wird lediglich bei Verwendung von chlorarmen Hölzern unterboten. Zur Erweiterung des verwendbaren Biomassenspektrums sowie zum Schutz der Brennstoffzelle (s. Grenzwerttabelle 2.7) muss daher noch eine wirksame HCl -Reduktion im Güssing-Synthesegas erreicht werden. Die Verwendung des von FUJITA et al. [185] entwickelten Hydrogrosulars stellt hier einen ersten Ansatz zur Entwicklung eines HCl -Heißgassorbents dar.

Die Simulationen zur Spurstofffreisetzung zeigen ferner, dass der Schwefelwasserstoff (H_2S) die höchste Schwefelverunreinigung darstellt. Weiterhin belegen die Simulations-

7.1. Ein HGR-Konzept für den modifizierten Güssing-Prozess

ergebnisse zur sorptiven H_2S -Einbindung (s. Kap. 4.4.1), dass die angestrebte H_2S -Konzentration von unter 1 ppmv lediglich durch die Stabilisierung von Metallsulfiden erreicht werden kann. Dies deckt sich mit den experimentellen Untersuchungen, sodass die H_2S -Konzentration von 1 ppmv unter Güssing-Bedingungen lediglich bei Verwendung der CaO - BaO -Mischphase unterschritten werden kann. Die Stabilisierung des Bariumsulfids (BaS) führt zu H_2S -Konzentrationen $< 0,5$ ppmv. Weitere Untersuchungen müssen allerdings noch klären, inwieweit die simulierte $BaOH$ -Konzentration von 1 ppmv während der H_2S -Sorption auftritt.

Grundsätzlich gilt, dass die unter Güssing-Bedingungen für das Synthesegas geforderten KCl - sowie H_2S -Reinheiten durch die sorptive Heißgasreinigung an Bauxit, Kaolin und Zeolithe bzw. an der CaO - BaO -Mischphase erreicht werden können.

7.2. Ein HGR-Konzept für den Värnamo-Prozess

Da der Värnamo-Prozess stromabwärts des Vergasers einen Heißgasfilter (ca. 900 °C) sowie einen Kaltgasfilter (ca. 300 °C) aufweist (s. Abb. 2.21), können zum einen die Einflüsse der Biomasseasche auf die Sorbentien vernachlässigt und zum anderen die sorptive Gasreinigung auf zwei Gasfilter bei unterschiedlichen Bedingungen aufgeteilt werden.

Die Simulationen zur sorptiven Heißgasreinigung weisen dem Värnamo-Prozess infolge des Druckanstiegs zwar eine verbesserte Alkalieinbindung zu, allerdings ergeben sich dennoch erhöhte Kondensationstemperaturen bedingt durch die frühere Überschreitung der Sättigungsdampfdrücke (s. Kap. 4.6.2). Durch die sorptive Alkalieinbindung können die Kondensationstemperaturen dennoch im Synthesegas aus hölzernen Biomassen auf 583 °C und im Synthesegas aus grasartigen Biomassen auf 692 °C reduziert werden. Da die 700 °C im Värnamo-Prozess erst direkt vor dem Kaltgasfilter unterschritten werden, sind diese Reduktionen der Kondensationstemperaturen ausreichend. Die *HCl*-Inhibierung der Alkalieinbindung ist im Värnamo-Prozess daher zu vernachlässigen. Da, den Abbildungen 2.17 und 2.18 zufolge, die *HCl*-induzierte Korrosion weiterhin droht, ist eine *HCl*-Reduktion notwendig. DOU et al. [75] haben die Funktionalität einer aufeinanderfolgenden sorptiven Alkali- und *HCl*-Gasreinigung bei ähnlichen Temperaturen bereits nachgewiesen.

Die experimentelle Quantifizierung der beschriebenen Simulationsergebnisse steht noch aus. Ferner müssen weitere Untersuchungen die *HCl*-Verträglichkeit des Reformers klären.

Die Simulationsergebnisse der *H₂S*-Einbindung ergeben für die Verwendung eines *Cu*-basierten Sorbents bei gleichzeitiger Temperatursenkung auf unter 800 °C eine erreichbare *H₂S*-Konzentration von 80 ppmv. Für die stabilisierten Mischphasen wird eine Senkung der erreichbaren *H₂S*-Konzentration auf 14 ppmv (s. Abb. 4.38) angegeben. Da Untersuchungen von ALBERTAZZI et al. [200] belegen, dass die *H₂S*-Verträglichkeit des Reformers durch eine Temperaturerhöhung sowie die Zugabe von Sauerstoff auf bis zu 100 ppmv gesteigert werden kann, ist die beschriebene Reduktion der *H₂S*-Konzentration ausreichend. Zu beachten ist allerdings, dass die *H₂S*-Sorption an den Mischphasen durch die Verschiebung der Carbonatisierung zu höheren Temperaturen beeinträchtigt werden könnte (s. Kap. 6). Andererseits unterbieten die in dieser Arbeit experimentell gemessenen *H₂S*-Konzentrationen die Simulationsergebnisse größtenteils, sodass eine experimentelle Überprüfung sinnvoll erscheint.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zeigen, dass die sorptive *KCl*- und *H₂S*-Heißgasreinigung im Värnamo-Prozess ausreichend ist. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen ergeben sich verschiedene Punkte für die Sorbentzugabe im Värnamo-Prozess (s. Abb. 7.1).

Da die *KCl*-Sorbentien nicht regenerierbar sind, ist die erste Zugabestelle auszuwählen, welche sich vor dem Heißgasfilter befindet. Für den Fall, dass ein ebenfalls nicht

7.2. Ein HGR-Konzept für den Värnamo-Prozess

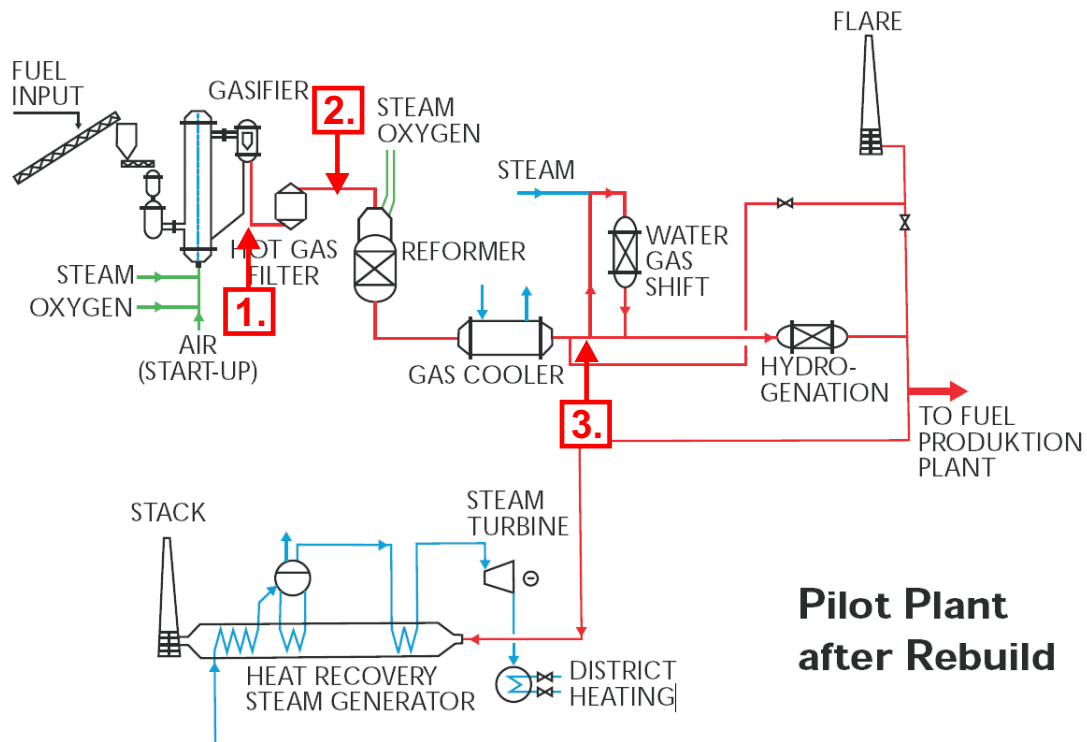


Abbildung 7.1.: Fließbild des Värnamo-Prozesses mit potenziellen Sorbentzugabestellen

regenerierbares Ca -Sorbent zur H_2S -Sorption verwendet wird, ergibt sich dieselbe Zugabestelle.

Wird allerdings ein regenerierbares Cu -Sorbent zur H_2S -Sorption eingesetzt, so sollte die Möglichkeit der Regenerierung im Prozess vorgesehen werden. Dies könnte durch den Einbau eines Wechselbettes oder einer zirkulierenden Wirbelschicht realisiert werden. Ein solcher Einbau müsste an der zweiten Zugabestelle erfolgen, welche sich zwischen Heißgasfilter und Reformer befindet.

Da bisher kein HCl -Sorbent zur Heißgasreinigung von Värnamo-Synthesegasen bei Temperaturen oberhalb von $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ bekannt ist, ist dieses an der dritten Zugabestelle dem Prozess zuzugeben. Für eine eventuelle Feinentschwefelung ist diese Zugabestelle, welche sich im Anschluss an den Wärmetauscher befindet, ebenfalls geeignet.

8. Zusammenfassung

Zur Verbesserung des Gesamtwirkungsgrads der Biomassevergasung werden zunehmend Bemühungen unternommen, die Reinigung des Produktgases auf dem Temperaturniveau des Vergasers durchzuführen. Da die Grenzen der sorptiven Heißgasreinigung ($T > 800\text{ °C}$) in Biomassesynthesegasen noch weitgehend unbekannt sind, sollte das Potenzial der sorptiven Heißgasreinigung im Rahmen der vorliegenden Arbeit abgeschätzt werden. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen sollten ferner Heißgasreinigungskonzepte sowohl für die allotherme, wassergestützte Biomassevergasung bei 850 °C und 1 bar (Güssing-Prozess) als auch für die autotherme, wasser- und sauerstoffgestützte Biomassevergasung bei 950 °C und 18 bar (Värnamo-Prozess) entwickelt werden.

Zu Beginn dieser Arbeit waren die Fließbilder der Biomassevergasungsprozesse sowie die Zusammensetzung verschiedener Biomassen bekannt. Um die Quantität der zu reduzierenden Synthesegasverunreinigungen abschätzen zu können, wurden zunächst die Zusammensetzungen der Synthesegase bei den jeweiligen Vergasungsbedingungen mittels Simulation bestimmt. Zur brennstoffunabhängigen Darstellung der Simulationsergebnisse wurde ferner eine Kennzahlanalyse durchgeführt. Dabei wurde die Abhängigkeit der Synthesegaszusammensetzung vom H_2/C -Verhältnis sowie vom *ROC* (*Relative Oxygen Content*) des Synthesegases festgestellt. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass unter den gewählten Bedingungen das Kaliumchlorid (*KCl*) die höchste Alkali-verunreinigung und der Schwefelwasserstoff (H_2S) die höchste Schwefelverunreinigung darstellen.

Anschließend wurden die bisher unbekannten *KCl*- und H_2S -Sorptionsgrenzen verschiedener, teils bereits ausgiebig erforschter Sorbentien bestimmt. Zur Validierung der Simulationsergebnisse wurden diese abschließend mit experimentell gemessenen Werten abgeglichen.

Die Simulationsergebnisse für die Biomassevergasung unter Güssing-Bedingungen weisen ein enges Spektrum an Synthesegaszusammensetzungen auf (33-38 mol-% H_2 , 21-26 mol-% CO , 15-20 mol-% H_2O und 9-12 mol-% CO_2). Lediglich das Synthesegas aus Olive Pruning Weathered weicht in der Zusammensetzung deutlich von den restlichen Synthesegasen ab. Die Betrachtung der Synthesegaszusammensetzung in Abhängigkeit des H_2/C -Verhältnisses und des *ROC* verdeutlicht die Ursache dieser Abweichung. Der hohe Sauerstoffanteil des Olive Pruning Weathered in Kombination mit dessen niedrigen Kohlenstoff- und Wasserstoffanteilen verursachen eine Erhöhung des *ROC*. Dadurch findet eine Verschiebung der Synthesegaszusammensetzung hin zu CO_2 und H_2O statt. Der Grund für diese Verschiebung der Brennstoffzusammensetzung ist die einsetzende Verwitterung.

8. Zusammenfassung

Die Freisetzung der Spurstoffe aus den Biomassen ist hingegen unabhängig vom H_2/C -Verhältnis und vom ROC des Synthesegases. Vielmehr besteht eine Abhängigkeit von den Verhältnissen weiterer Spurstoffe (Cl , K , Na , Si , Ca , S).

Durch die Simulation der sorptiven KCl -Heißgasreinigung wird deutlich, dass Biomassen zwar wesentlich weniger $NaCl$ als KCl freisetzen, der höhere $NaCl$ -Partialdruck über dem aluminosilikatischen Sorbent allerdings eine höhere $NaCl$ -Konzentration im gereinigten Synthesegas bewirkt. Die erreichbare Kondensationstemperatur hängt somit vom $NaCl$ -Gehalt des gereinigten Synthesegases ab. Des Weiteren gelingt es, den Einfluss der HCl -Inhibierung auf die Alkalisorption an Aluminosilikaten genauer zu quantifizieren. So bewirkt eine HCl -Konzentration von 33 ppmv unter Güssing-Bedingungen eine nach der Heißgasreinigung im Synthesegas verbleibende $NaCl$ -Konzentration von 0,1 ppmv. Dies entspricht der vorgegebenen Alkaligrenzkonzentration, welche daher lediglich von Biomassen eingehalten wird, die eine geringere HCl -Emission als 33 ppmv aufweisen. Die erreichbaren Kondensationstemperaturen variieren je nach Chlorgehalt der Biomasse zwischen 530 °C für hölzerne und 630 °C für grasartige Biomassen. Die Simulationsergebnisse zur H_2S -Sorption im Güssing-Prozess an Ca - und Fe -basierten Sorbentien verdeutlichen den hemmenden Einfluss des H_2O -Gehalts. Da der H_2O -Gehalt vom H_2/C -Verhältnis sowie vom ROC des Synthesegases beeinflusst wird, besteht eine Abhängigkeit der erreichbaren H_2S -Reduktion von der verwendeten Biomasse. Da die erreichbare H_2S -Reduktion für Ca -basierte Sorbentien bei Güssing-Bedingungen auf 200 ppmv begrenzt ist, kann der Grenzwert von 1 ppmv nicht unterschritten werden. Auch die Verwendung von Fe - und Cu -basierten Sorbentien zeigt keine Verringerung der erreichbaren H_2S -Konzentration. Daher wird eine Optimierung der H_2S -Sorption simuliert. Die Optimierung der H_2S -Sorption beruht auf der Stabilisierung von BaS sowie SrS in einer Mischphase. Zur Simulation dieser Stabilisierung wird sowohl das $BaCO_3$ als auch das $SrCO_3$ aus der Datenbank gestrichen. Die Ergebnisse der simulierten Sorbentstabilisierung weisen auf eine mögliche Unterschreitung der 1 ppmv H_2S -Grenzkonzentration hin.

Um die sorptiv erreichbaren KCl - und H_2S -Konzentrationen experimentell zu bestimmen, wurden synthetisch zusammengemischte Synthesegase durch Sorbentschüttungen geleitet. Die Sorbentschüttungen befanden sich in einem Al_2O_3 -Rohr, welches wiederum in einen Mehrzonen-Rohrofen eingeführt war. Die erreichten KCl - und H_2S -Reduktionen wurden mittels Massenspektrometrie erfasst. Da das KCl hochtemperaturkondensierend ist, wurden die KCl -Messungen mit einem Molekularstrahlmassenspektrometer (MBMS) durchgeführt.

Die experimentellen Untersuchungen belegen eine KCl -Reduktion unter 0,1 ppmv für Bauxit, Kaolin und Zeolithe im Temperaturbereich bis 900 °C.

Zu Beginn der H_2S -Sorptionsuntersuchungen werden die erreichbaren H_2S -Konzentrationen von Cu -basierten (Cu -Olivin) sowie Ca -basierten (Dolomit, Klin85, Hüttenkalk und Sorbacal) Sorbentien bestimmt. Während die experimentell ermittelte H_2S -Konzentration des Cu -Olivins weitgehend mit den simulierten Werten übereinstimmt, unterbieten die Ca -basierten Sorbentien die simulierten Werte größtenteils deutlich. Die geringsten H_2S -Konzentrationen aller Ca -basierten Sorbentien erreicht der Hüt-

tenkalk. Bei 800 °C weist der Hüttenkalk im Güssing-Synthesegas mit 50 ppmv eine zur Simulation um über 100 ppmv geringere H_2S -Konzentration auf. Ferner zeigen die experimentellen Ergebnisse eine erreichbare H_2S -Reduktion auf 15 ppmv für Hüttenkalk bei reduziertem Wassergehalt. Aufgrund der hohen Anzahl an Elementen im Hüttenkalk konnte der Grund für die verbesserte H_2S -Rückhaltung nicht zweifelsfrei geklärt werden. Da Hüttenkalk in ausreichender Menge vorhanden ist, bietet dieser eine kostengünstige Alternative.

In Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen kann die geforderte H_2S -Konzentration von 1 ppmv bei Verwendung eines Cu - bzw. Ca -basierten Sorbents nicht erreicht werden. Daher werden zwei unterschiedliche Ansätze der Sorbentstabilisierung geprüft. Zum einen wird die Stabilisierung des Calciumsulfids (CaS) bzw. des Kupfersulfids (Cu_2S) in einer zeolithischen Struktur angestrebt, welche allerdings misslingt. Zum anderen wird die bereits simulierte Stabilisierung des BaS sowie des SrS in einer Mischphase geprüft. Während der Sorption an einer Bariummischphase wird die Detektionsgrenze des Massenspektrometers ($< 0,5$ ppmv) ab einer Temperatur oberhalb von ca. 760 °C unterschritten. Zur Stabilisierung des BaS wird eine CaO - BaO -Mischphase aus 90 mol-% $CaCO_3$ und 10 mol-% $BaCO_3$ bei 1600 °C gegläht. Die Stabilisierung des SrS erfolgt ebenfalls in einer CaO - SrO -Mischphase. Mit 3 ppmv übersteigt allerdings die minimal im Güssing-Synthesegas erreichbare H_2S -Konzentration der CaO - SrO -Mischphase die der CaO - BaO -Mischphase.

Die vorgestellten Ergebnisse zur sorptiven Heißgasreinigung im Güssing-Synthesegas belegen die Unterschreitung der geforderten Grenzkonzentrationen. Somit besteht das Heißgasreinigungskonzept des Güssing-Prozesses aus der Zugabe eines KCl -Sorbents (Bauxit, Kaolin, Zeolithe) bzw. der Zugabe eines H_2S -Sorbents (CaO - BaO -Mischphase) in den Vergaser. Allerdings müssen Wechselwirkungen zwischen der Biomasse und den Sorbentien, die Auswirkung der HCl -Inhibierung auf die KCl -Sorption sowie die Präsenz von $BaOH$, wie diese durch die Simulation vorgegeben ist, noch geprüft werden. Ferner sollten diese Untersuchungen zeigen, inwiefern sich der höhere Partialdruck des $NaCl$ über alumosilikatischen Sorbentien wirklich auswirkt. Zur Erweiterung des verwendbaren Biomassenspektrums sowie zum Schutz von Anlagenteilen vor der HCl -induzierten Korrosion ist weiterhin eine wirksame HCl -Reduktion im Güssing-Synthesegas notwendig. Die Verwendung des von FUJITA et al. [185] entwickelten Hydrogrossulars stellt hier einen ersten Ansatz zur Entwicklung eines HCl -Heißgassorbents dar.

Ein Vergleich der im Güssing-Prozess erzeugten Synthesegase mit den im Värnamo-Prozess erzeugten Synthesegasen zeigt, dass eine Erhöhung der Temperatur und des Drucks lediglich zu geringen Veränderungen führt. Werden hingegen andere Vergasungsrandbedingungen verändert, indem z. B. die Existenz einer in der Asche gebundenen Kohlenstoffphase bei der Simulation berücksichtigt wird, so ist eine deutliche Veränderung in der Synthesegaszusammensetzung zu beobachten. Ferner wirkt sich eine Variation des Drucks sowie der Vergasungsrandbedingungen auf die Spurstofffreisetzung im Värnamo-Prozess aus.

8. Zusammenfassung

Die Simulationen zur sorptiven Heißgasreinigung im Värnamo-Prozess weisen zwar eine verbesserte Alkalieinbindung an alumosilikatischen Sorbentien infolge des Druckanstiegs nach, allerdings ergeben sich dennoch erhöhte Kondensationstemperaturen bedingt durch die frühere Überschreitung der Sättigungsdampfdrücke. Die erreichbaren Reduktionen der Kondensationstemperaturen betragen je nach verwendeter Biomasse zwischen 583 °C in Synthesegasen aus hölzernen Biomassen und 692 °C in Synthesegasen aus grasartigen Biomassen und liegen damit deutlich unter dem Schmelzpunkt des Alkalichlorids, sodass eine trockene Filtration möglich ist.

Für die H_2S -Einbindung geben die Simulationsergebnisse bei der Verwendung von Cu -basierten Sorbentien eine erreichbare H_2S -Konzentration von 80 ppmv an. Diese Reduktion der H_2S -Konzentration ist für den Reformer des Värnamo-Prozesses ausreichend. Wie die Untersuchungen von ALBERTAZZI et al. [200] belegen, kann die H_2S -Verträglichkeit des Reformers durch eine Temperaturerhöhung sowie die Zugabe von Sauerstoff auf bis zu 100 ppmv gesteigert werden. Bei Verwendung einer stabilisierten Mischphasen verringert sich die erreichbare H_2S -Konzentration auf 14 ppmv. Allerdings ist die Verschiebung der Carbonatisierung zu höheren Temperaturen zu beachten. Wie die Messergebnisse unter Güssing-Bedingungen belegen, beeinträchtigt diese auch die H_2S -Sorption an den stabilisierten Mischphasen. Da die gemessenen H_2S -Konzentrationen die Simulationsergebnisse allerdings größtenteils deutlich unterbieten, erscheint eine experimentelle Überprüfung sinnvoll.

Aufgrund der Kombination aus Heißgasfilter und Kaltgasfilter sind die per Simulation ermittelten erreichbaren Alkalikonzentrationen ausreichend, um die Bildung von alkali-haltigen Belägen im Värnamo-Prozess zu unterbinden. Die HCl -Inhibierung der Alkalieinbindung ist im Värnamo-Prozess zu vernachlässigen. Da eine ausreichend sorptive HCl -Einbindung unter den Bedingungen des Kaltgasfilters bereits mehrfach experimentell belegt ist, ist lediglich die HCl -Verträglichkeit des Reformers noch zu überprüfen.

Literaturverzeichnis

- [1] N.N., World Energy Outlook 2004.
- [2] N.N., Branchenprognose, 10.2009.
- [3] Lewandowski, I., Biomasseentstehung. Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken, Verfahren., Springer-Verlag: Berlin, 2001, S. 35-54.
- [4] Scheffer, K., Die Bedeutung der Biomasse für ein Versorgungskonzept mit regenerativen Energien, Kasseler Symposium Energie-Systemtechnik, Kassel, 2000.
- [5] Wander, P.R., Altafini, C.R., Barreto, R.M., Assesment of a small sawdust gasification unit, Biomass & Bioenergy, 2004, 27, S. 467-476.
- [6] Kloster, R., Thermodynamische Analyse und Optimierung von Gas-/Dampfturbinen-Kombi-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung, VDI Fortschrittsberichte Düsseldorf, 1999.
- [7] Pruschek, R. et al., Zukünftige Kohlekraftsysteme, VGB Kraftwerkstechnik 1996, 76, (6), S. 7.
- [8] Weinzierl, K., Kohlekraftwerke der Zukunft, VGB Kraftwerkstechnik 1994, 74, (2), S. 109-114.
- [9] Dayton, D.C., Chum, H.L., Symposium on Biomass Fuels: An Introduction, Energy & Fuels, 1996, 10, (2).
- [10] Ståhl, K., Biomass IGCC at Värnamo, Sweden - Past and Future, GCEP Energy Workshop, Stanford University, USA, 2004.
- [11] Ståhl, K., CHRISGAS Project- Clean Hydrogen-Rich Gas Through Biomass Gasification an Hot Gas Upgrading, 14th European Biomass Conference and Exhibition, Paris, 2005.
- [12] Homepage des UNIQUE-Projekts: www.uniqueproject.eu, Stand Januar 2010.
- [13] Porbatzki, D., Freisetzung anorganischer Spezies bei der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe, Dissertation RWTH Aachen, Jülich, 2008.
- [14] Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren, Eds. Berlin, Heidelberg, New York, 2000, S. 1-32.

- [15] Prestele, H., Heimische Pflanzenarten und deren Eignung als Energie- und Rohstoffpflanzen, Technologie- und Förderzentrum (im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe), Straubing, 2007.
- [16] Pieprzyk, B., Erneuerbare Energien - Vorhersage und Wirklichkeit (Vergleich von Prognosen und Szenarien mit der tatsächlichen Entwicklung erneuerbarer Energien. Deutschland - Europa- Welt), Kurzgutachten, 05.2009, BMU/Argentur für Erneuerbare Energien.
- [17] N.N., BMU/Argentur für Erneuerbare Energien, 09.2009.
- [18] Deimling, S., Kaltschmitt, M., Biogene Festbrennstoffe als nachwachsende Energieträger, Leitfaden Bioenergie, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), Gülzow, 2000.
- [19] N.N, Analyse und Evaluierung der thermo-chemischen Vergasung von Biomasse, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Landwirtschaftsverlag GmbH: 2006, Vol. 29.
- [20] Knoef, H.A.M., Handbook Biomass Gasification, BTG Biomass technology group, Enschede, Netherlands, 2005.
- [21] Hofbauer, H. et al., „Biomass CHP Plant Güssing - A Success Story“, Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Strasbourg, France, 2009.
- [22] Jabob, A. et al., Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: Influence of chlorides on evaporation rates, Enviromental Science & Technology, 1996, 30, (11), S. 3275-3283.
- [23] Takaoka, M. et al., The behaviour of heavy metals and phosphorus in an ash melting process, Water Science and Technology, 1997, 36, (11), S. 275-282.
- [24] Yun, Y.S., Ju, J.S., Operation performance of a pilot-scale gasification/melting process for liquid and slurry-type wastes, Korean Journal of Chemical Engineering, 2003, 20, (6), S. 1037-1044.
- [25] Hofbauer, H., Rauch, R., „Progress in Thermochemical Biomass Conversion“, A.V. Bridgwater Ed., Blackwell Science Ltd, 2001.
- [26] Albertazzi, S. et al., The technical feasibility of biomass gasification for hydrogen production, Catalysis Today, 106, 2005, S. 297-300.
- [27] Melgar, A. et al., Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process, Energy Conversion & Management, 2007, 48, S. 59-67.
- [28] Trinaut, F.V. et al., Characterization of the combustion of biomass producer gas in a constant volume combustion bomb, Fuel, 2010, 89, S. 724-731.

- [29] Zainal, Z.A. et al., Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different Biomass materials, *Energy Conversion & Management*, 2001, 42, S. 1499-1515.
- [30] Ruggiero, M., Manfrida, G., AN EQUILIBRIUM MODEL FOR BIOMASS GASIFICATION PROCESSES, *Renewable Energy*, 1999, 16, S. 1106-1109.
- [31] Altafini, C.R., Wander, P.R., Barreto, R.M., Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model, *Energy Conversion & Management*, 2003, 44, S. 2763-2777.
- [32] Jayah, T.H. et al., Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying, *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25, S. 459-469.
- [33] Fernando, R., Coal gasification, IEA Clean Coal Center, London, ISBN 978-92-9029-459-7, 2008.
- [34] Björkman, E., Strömberg, B., Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions, *Energy & Fuels*, 1997, 11, S. 1026-1032.
- [35] Olsson, J.G., Pettersson, B.C., Alkali Metal Emission from Filter Ash and Fluidized Bed Material from PFB Gasification of Biomass, *Energy & Fuels*, 1998, 12, S. 626-630.
- [36] Zevenhoven, R., Kilpinen, P., Control of pollutants in flue gases and fuel gases (2nd ed.), Helsinki University of Technology Espoo, Finland, ISBN 951-22-5527-8, 2002.
- [37] Marschner, H., Mineral nutrition of higher plants (2nd ed.), Academic Press, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sidney, Tokyo, 1995.
- [38] Wegge, S., Grabke, H.J., Einflüsse von Silicium und Kohlenstoff auf die Sulfidierung von Eisen, *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 1992, 43, (9), S. 437-446.
- [39] Kofstad, P., High Temperature Corrosion, Elsevier Verlag, London, 1988
- [40] Kofstad, P., Akesson, G., Sulfate-Induced High-Temperature Corrosion of Nickel, *Oxidation of Metals*, 1980, 14, (4), S. 301-323.
- [41] Leyens, C. et al., In Hot Corrosion of Nickel-Base Alloys in Biomass-Derived Fuel Simulated Atmosphere, United States, 1999, S. 12 pages.
- [42] Bryers, R.W., Fireside slagging, fouling and high temperature corrosion of heat-transfer surfaces due to impurities in steam-raising fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1996, 22, S. 29-120.

- [43] Bartholomew, C.H., Mechanism of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 212, S. 17-60.
- [44] Bain, R.L. et al., Evaluation of Catalyst Deactivation during Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Syngas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, S. 7945-7956.
- [45] Ashrafi, M. et al., Experimental Study of Model Biogas Catalytic Steam Reforming: 2. Impact of Sulfur on the Deactivation and Regeneration of Ni-Based Catalysts, *Energy & Fuels*, 2008, 22, (6), S. 4190-4195.
- [46] Lisi, L. et al., Single and Combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 50, S. 251-258.
- [47] Nielsen, H.P. et al., Deposition of Potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: a pilot-scale study, *Fuel*, 2000, 79, S. 131-139.
- [48] Bansal, N. P., *Handbook of Glass Properties*, Academic Press Inc., London, 1986.
- [49] Cummer, K.R., Brown, R.C., Ancillary equipment for biomass gasification, *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23, S. 113-128.
- [50] Oakey, J.E., Fantom, I.R., Hot gas cleaning - materials and performance, *MATERIALS AT HIGH TEMPERATURES*, 1997, 14, (3), S. 337-345.
- [51] Babu, S.P., *BIOMASS GASIFICATION FOR HYDROGEN PRODUCTION - PROCESS DESCRIPTION AND RESEARCH NEEDS*, Gas Technology Institute.
- [52] Bandi, A., Verfahrensübersicht: Gasreinigungsverfahren, FVS Fachtagung, 2003, Session II, S. 124-131.
- [53] Davidsson, K.O., Korsgren, J.G., Pettersson, J.B.C., The effect of fuel washing techniques on alkali release from biomass, *Fuel*, 2002, 81, S. 137-142.
- [54] Steenari, B.M., Lindqvist, O., HIGH-TEMPERATURE REACTION OF STRAW ASH AND THE ANTI-SINTERING ADDITIVES KAOLIN AND DOLOMITE, *Biomass and Bioenergy*, 1998, 14, S. 67-76.
- [56] Nordin, A., Optimization of Sulfur retention in ash when cocombusting high sulfur fuels and biomass fuels in a small pilot scale fluidized bed, *Fuel*, 1995, 74, S. 615-622.
- [57] Wiinikka, H. et al., Influence of TiO_2 Additive on Vaporization of Potassium during Straw Combustion, *Energy & Fuels*, 2009, 23, (11), S. 5367-5374.
- [58] Lippert, T.E. et al., Development of Hot Gas Cleaning Systems for Advanced, Coal-Based Gas Turbine Cycles, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1993, 115, S. 658-664.

- [59] Nieminen, M., HIGH-TEMPERATURE CLEANING OF BIOMASS-DERIVED FUEL GAS, Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, Copenhagen, Denmark, 24-27 June 1996, S. 1080-1085.
- [60] Douglas, H., CONTROL OF GASEOUS CONTAMINANTS IN IGCC PROCESSES, AN OVERVIEW, Proceedings Twelfth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 11-15 September 1995, S. 1047-1052.
- [61] Toonssen, R., Woudstra, N., Verkooijen, A.H.M., Exergy analysis of hydrogen production plants on biomass gasification, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2008, 33, S. 4074-4082.
- [62] Gangwal, S.K., Gupta, R., McMichael, W.J., Hot-gas cleanup-sulfur recovery technical, environmental and economic issues, Heat Recov. Syst. CHP., 15, (2), S. 205-214.
- [63] Punjak, W.A., Shadman, F., Aluminosilicate Sorbents for Control of Alkali Vapors during Coal Combustion and Gasification, Energy & Fuels, 1988, 2, S. 702-708.
- [64] McLaughlin, J., The removal of volatile alkali salt vapours from hot coal derived gases, University of Surry, 1990.
- [65] Uberoi, M., Punjak, W.A., Shadman, F., THE KINETICS AND MECHANISM OF ALKALI REMOVAL FROM FLUE GASES BY SOLID SORBENTS, Prog. Energy Combust. Sci., 1990, 16, S.205-211.
- [66] Wilson, K.B. et al., Moving Granular Bed Filter Development Program, U.S. Department of Energy's Morgantown Energy Technology Center, Proceedings Advanced Coal-FiredPower Systems '96, Review Meeting, Morgantown, USA, 16-18 July 1996.
- [67] McDaniel, H.M. et al., MOVING GRANULAR-BED FILTER FOR MULTI-CONTAMINANT CONTROL, Proceedings Twelfth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 11-15 September 1995, S. 237-242.
- [68] Rieger, M., Mönter, D., Schulz, R.A., Removal of Alkali from High Temperature Gases: Sorbent Reactivity and Capacity, High temperature Gas Cleaning, Vol. II, A. Dittler et al., (Eds.), Karlsruhe, Germany, 1999, S. 760-771.
- [69] Zheng, Y., Jensen, P.A., Jensen, A.D., A kinetic study of gaseous potassium capture by coal minerals in a high temperature fixed-bed reactor, Fuel, 2008, 87, S. 3304-3312.
- [70] Turn, S.Q. et al., A review of sorbent materials for fixed bed alkali getter systems in biomass gasifier combined cycle power generation applications, Journal of the Institute of Energy, 1998, 71, S. 163-177.

- [71] Lee, S.H. D., Johnson, I., Removal of Gaseous Alkali Metal Compounds from Hot Flue Gas by Particulate Sorbents, *Journal of Engineering for Power*, 1980, 102, S. 397-402.
- [72] Turn, S.Q. et al., An Experimental Investigation of Alkali Removal from Biomass Producer Gas Using a Fixed Bed of Solid Sorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, S. 1960-1967.
- [73] Dou, B. et al., Adsorption of alkali metal vapor from high-temperature coal-derived gas by solid sorbents, *Fuel Processing Technology*, 2003, 82, S. 51-60.
- [74] Li, Y. et al., Study on Alkali-Metal Vapor Removal for High-Temperature Cleaning of Coal Gas, *Energy & Fuels*, 2005, 19, S. 1606-1610.
- [75] Dou, B. et al., Single and Combined Removal of HCl and Alkali Metal Vapor from High-temperature Gas by Solid Sorbents, *Energy & Fuels*, 2007, 21, (2), S. 1019-1023.
- [76] Tran, K.Q. et al., On application of surface ionization detector for the study of alkali capture by kaolin in a fixed bed reactor, *Fuel*, 2004, 83, S. 807-812.
- [77] Dayton, D. C. et al., Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion, *Energy & Fuels*, 1998, 13, S. 860-870.
- [78] Dayton, D.C., French, R.J., Milne, T.A., Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 1. Application of Molecular Beam/Mass Spectrometry to Switchgrass Combustion, *Energy & Fuels*, 1995, 9, S. 855-865.
- [79] Dayton, D.C., Frederick Jr., W.J., Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 2. Black Liquor Combustion at 1100°C, *Energy & Fuels*, 1996, 10, S. 284-292.
- [80] Nimlos, M.R., Milne, T.A., Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous Wastes. 1. Catalytic Steam Re-Forming of Chlorinated Hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, 1992, 26, (3), S. 545-552.
- [81] Krishnan, G.N. et al., Vaporization Of Alkali And Trace Metal In Coal Gasification And Combustion Systems, U.S. Department of Energy's Morgantown Energy Technology Center, 1993.
- [82] Wolf, K.J. et al., Alkali Sorption in Second-Generation Pressurized Fluidized-Bed Combustion, 2004, *Energy & Fuels*, 18, S. 1841-1850.
- [83] Escobar, I., Müller, M., Alkali Removal at about 1400°C for the Pressurized Pulverized Coal Combustion Combined Cycle. 2. Sorbent and Sorption Mechanisms, *Energy & Fuels*, 2007, 21, (2), S. 735-743.

- [84] Weber, C., Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen, Dissertation RWTH-Aachen, 2008.
- [85] Tran, K.Q. et al., A kinetic study of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector, *Fuel*, 2005, 84, S. 169-175.
- [86] Westmoreland, P.R., Harrison, D.P., Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases, *Environmental Science & Technology*, 1976, 10, (7), S. 659-661.
- [87] Karvan, O., Sirkecioglu, A., Atakül, H., Investigation of nano-CuO/mesoporous SiO_2 materials as hot gas desulphurization sorbents, *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, S. 1452-1458.
- [88] Jung, S.Y. et al., H_2S removal and regeneration properties of $Zn-Al$ -based sorbents with various promoters, *Catalysis Today*, 2006, 111, S. 217-222.
- [89] Garcia, E. et al., Kinetic Study of High-Temperature Removal of H_2S by Novel-Metal Oxide Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, S. 846-853.
- [90] Dolan, M.D. et al., Glass-Based Processing of Mixed-Oxide Desulfurization Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, S. 10498-10503.
- [91] Kwon, K.C., Crowe, E.R., Gangwal, S.K., REACTIVITY OF METAL OXIDE SORBENTS FOR REMOVAL OF SULFUR COMPOUNDS FROM COAL GASES AT HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE, *SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 1997, 32, (1-4), S. 775-792.
- [92] Yang, H. et al., Breakthrough Characteristics of Reformate Desulfurization Using ZnO Sorbents for Logistic Fuel Cell Power Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, (24), S. 10064-10070.
- [93] Chang, L.P. et al., Study on the Stability of Sorbents Removing H_2S from Hot Coal Gas, *Energy & Fuels*, 2009, 23, (2), S. 762-765.
- [94] Yoon, Y. et al., A Study of a Regeneration Reaction for Desulfurization Sorbents Using Natural Manganese Ore, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2004, 37, (7), S. 835-841.
- [95] Wakker, J.P., Gerritsen, A.W., Moulijn, J.A., High Temperature H_2S and COS Removal with MnO and FeO on $\gamma-Al_2O_3$ Acceptors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, S. 139-149.
- [96] Atakül, H. et al., Removal of H_2S from fuel gases at high temperatures using $MnO/\gamma-Al_2O_3$, *Fuel*, 1995, 74, (2), S. 187-191.
- [97] Guo, B. et al., PERFORMANCE OF CERIUM OXIDES FROM DIFFERENT PRECURSORS AND ITS REDUCTION AND DESULFURIZATION BEHAVIOUR, *Proceedings GCHT-7*, 23-25 June 2008.

- [98] Fan, H.L., Li, C.H., Xie, K.C., Testing of Iron Oxide Sorbent for High-Temperature Coal Gas Desulfurization, *Energy Sources*, 2005, 27, S. 245-250.
- [99] Kyotani, T. et al., Removal of H_2S from hot gas in the presence of Cu-containing sorbents, *Fuel*, 1989, 68, S. 74-79.
- [100] Tsukada, M., Dry gas cleaning in coal gasification systems for fuel cells using composite sorbents, *Powder Technology*, 2008, 180, S. 232-238.
- [101] Park, N.K. et al., Two-stage desulfurization process for hot gas ultra cleanup in IGCC, *Fuel*, 2006, 85, S. 227-234.
- [102] Yasyerli, S. et al., Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber, *Chemical Engineering and Processing*, 2002, 41, S. 785-792.
- [103] Ko, T.H. et al., High temperature removal of hydrogen sulfide using an N-150 sorbent, *Journal of Hazardous Materials B*, 2004, 114, S. 145-152.
- [104] Park, N.K. et al., The preparation of a high surface area metal oxide prepared by a matrix-assisted method for hot gas desulfurization, *Fuel*, 2005, 84, S. 2165-2171.
- [105] Bu, X. et al., New development of zinc-based sorbents for hot gas desulfurization, *Fuel Processing Technology*, 2007, 88, S. 143-147.
- [106] Sasaoka, E. et al., Catalytic Activity of ZnS Formed from Desulfurization Sorbent ZnO for Conversion of COS to H_2S , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, S. 1102-1106.
- [107] Pineda, M. et al., Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactor, *Fuel*, 2000, 79, S. 885-895.
- [108] Sánchez-Hervás, J.M., Otero, J., Ruiz, E., A study sulphidation and regeneration of Z-Sorb III sorbent for H_2S removal from simulated ELCOGAS IGCC syngas, *Chemical Engineering Science*, 2005, 60, S. 2977-2989.
- [109] Mojtahedi, W., Abbasian, J., H_2S Removal from Coal Gas at Elevated Temperature and Pressure in Fluidized Bed with Zinc Titanate Sorbents. 1. Cyclic Tests, *Energy & Fuels*, 1995, 9, S. 429-434.
- [110] Mojtahedi, W., Abbasian, J., H_2S Removal from Coal Gas at Elevated Temperature and Pressure in Fluidized Bed with Zinc Titanate Sorbents. 2. Sorbent Durability, *Energy & Fuels*, 1995, 9, S. 782-787.
- [111] Mojtahedi, W., Konttinen, J., Gangwal, S.K., Zinc Sulfate Formation During Regeneration of Zinc Titanate Sorbents, *High Temperature Gas Cleaning*, Dittler, A., Hemrer, G., Kasper, G., Eds., G. Braunems GmbH: Karlsruhe, Deutschland, 1999, S. 570-577.

- [112] Konttinen, J.T., Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M.M., Hot Gas Desulfurization with Zinc Titanate Sorbents in a Fluidized Bed. 1. Determination of Sorbent Particle Conversion Rate Model Parameters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, S. 2332-2339.
- [113] Lew, S., Sarofin, A.F., Flytzani-Stephanopoulos, M., Sulfidation of Zinc Titanate and Zinc Oxide Solids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, S. 1890-1899.
- [114] Uemiya, S., Kobayashi, T., Kojima, T., Desulfurization behavior of Ca-based absorbents under periodically changing condition between reducing and oxidizing atmosphere, *Energy Conversion and Management*, 2001, 42, S. 2029-2041.
- [115] Akiti Jr., T.T. et al., Development of an advanced calcium-based sorbent for desulfurizing hot coal gas, *Advances in Environmental Research*, 2001, 5, S. 31-38.
- [116] Andánez, J. et al., Utilization of Calcium Acetate and Calcium Magnesium Acetate for H_2S Removal in Coal Gas Cleaning at High Temperatures, *Energy & Fuels*, 1999, 13, S. 440-448.
- [117] Hartman, M. et al., Reaction Between Hydrogen Sulfide and Limestone Calcines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, S. 2392-2398.
- [118] Wu, S., Uddin, M.A., Sasaoka, E., Effect of Pore Size Distribution of Calcium Oxide High-Temperature Desulfurization Sorbent on Its Sulfurization and Consecutive Oxidative Decomposition, *Energy & Fuels*, 2005, 19, S. 864-868.
- [119] Sotirchos, S.V., Smith, A.R., Performance of Porous CaO Obtained from the Decomposition of Calcium-Enriched Bio-Oil as Sorbent for SO_2 and H_2S Removal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, S. 1340-1348.
- [120] de Diego, L.F. et al., Factors Affecting the H_2S Reaction with Noncalcined Limestones and Half-Calcined Dolomites, *Energy & Fuels*, 1999, 13, S. 146-153.
- [121] Riepe, T., Abscheidung von Schwefelwasserstoff durch Calciumverbindungen im Temperaturbereich von 600 bis 1000°C, *VDI Fortschrittsberichte Reihe 3, Verfahrenstechnik Nr. 210*, Düsseldorf, Deutschland, 1990.
- [122] Fenouil, L.A., Lynn, S., KINETIC AND STRUCTURAL STUDIES OF CALCIUM-BASED SORBENTS FOR HIGH-TEMPERATURE COAL-GAS DESULFURIZATION, *Fuel Science & Technology Int'l.*, 1996, 14, (4), S. 537-557.
- [123] Fenouil, L.A., Towler, G.P., Lynn, S., Removal of H_2S from Coal Gas Using Limestone: Kinetic Considerations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33, S. 265-272.
- [124] Hartman, M. et al., Thermal Dissociation and H_2S Reactivity of Czech Limestone, *Chem. Pap.*, 2003, 57, (5), S. 309-316.

- [125] Agnihotri, R., Chauk, S.S., Mahuli, S.K., Fan, L.S., Mechanism of CaO reaction with H_2S : Diffusion through CaS product layer, Chemical Engineering Science, 1999, 54, S. 3443-3453.
- [126] Katalambula, H., Escallón, M.M., Takeda, S., Influence of Ca-Based Sorbent Particle Size on the Occurrence of Solid-Solid Reaction of the Coal-Derived Gas, Energy & Fuels, 2001, 15, S. 317-323.
- [127] Katalambula, Bawagan, A., M.M., Takeda, S., Mineral attachment to calcium-based sorbent particles during in situ desulfurization in coal gasification process, Fuel Processing Technology, 2001, 73, S. 75-93.
- [128] Jagtap, S.B., Wheelock, T.D., Regeneration of Sulfided Calcium-Based Sorbents by a Cyclic Process, Energy & Fuels, 1996, 10, S. 821-827.
- [129] Adánez, J. et al., Regeneration of Sulfided Dolomite with Steam and Carbon Dioxide, Energy & Fuels, 2001, 15, S. 85-94.
- [130] Álvarez-Rodríguez, R., Clemente-Jul, C., Oxidation of the sulphurised dolomite produced in the desulphurisation of the gasification gases, Fuel, 2009, 88, S. 2507-2519.
- [131] Furimsky, E., Yumura, M., Solid Adsorbents for Removal Hydrogen Sulphide from Hot Gas, Science & Technology, 1986, 39, (4), S. 163-172.
- [132] Hartman, M., Svoboda, K., Trnka, O., Essential Factors in Removing Carbonyl Sulfide from Coal Gas with Lime and Limestone, Chem. Papers, 2000, 54, (5), S. 302-306.
- [133] Kontinnen, J., Mojtahedi, W., Gasifier gas desulphurisation at high temperature and pressure, Kemia-Kemi, 20, (9-10), S. 847-851.
- [134] van der Ham, A.G.J. et al., Proposal for a Regenerative High-Temperature Process for Coal Gas Cleanup with Calcined Limestone, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, S. 1487-1495.
- [135] van der Ham, A.G.J., Evaluation of Comments on Our Paper „Proposal for a Regenerative High-Temperature Process for Coal Gas Cleanup with Calcined Limestone“ by M. Hartman and O. Trnka, Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, S. 6209.
- [136] Hesink, A.B.M., High temperature coal gas desulphurisation - Applying calcareous sorbents and fluidised bed contactors, University of Twente, Enschede, 1994.
- [137] Cheah, S., Carpenter, D. L., and Magrini-Bair, K.A., Review of Mid- to High-Temperature Sulfur Sorbents for Desulfurization of Biomass- and Coal-derived Syngas, Energy & Fuels, 2009, 23, S. 5291-5307.

- [138] Vamvuka, D., Arvanitidis, C., Zachariadis, D., Flue Gas Desulfurization at High Temperature: A Review, *Environmental Engineering Science*, 2004, 21, (4), S. 525-545.
- [139] Abad, A. et al., Hot Coal-Gas Desulfurization with Calcium-Based Sorbents in a Pressurized Moving-Bed Reactor, *Energy & Fuels*, 2004, 18, S. 1543-1554.
- [140] Ben-Silmane, R., Hepworth, M.T., Desulfurization of Hot Coal-Derived Fuel Gases with Manganese-Based Regenerable Sorbents. 3. Fixed-Bed Testing, *Energy & Fuels*, 1995, 9, S. 372-378.
- [141] Wang, Z., Flytzani-Stephanopoulos, M., Cerium Oxide-Based Sorbents for Regenerative Hot Reformate Gas Desulfurization, *Energy & Fuels*, 2005, 19, S. 2089-2097.
- [142] Gasper-Galvin, L. D., Atimtay, A.T., Gupta, R.P., Zeolite-Supported Metal Oxide Sorbents for Hot-Gas Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37, S. 4157-4166.
- [143] Atimtay, A.T., Gasper-Galvin, L.D., Poston, J.A., Novel Supported Sorbent for Hot Gas Desulfurization, *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, (7), S. 1295-1303.
- [144] Álvarez-Rodríguez, R., Clemente-Jul, Carmen, Hot gas desulphurisation with dolomite sorbent in coal gasification, *Fuel*, 2008, 87, S. 3513-3521.
- [145] Bakker, W.J.W., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., A high capacity manganese-based sorbent for regenerative high temperature desulfurization with direct sulfur production. Conceptual process application to coal gas cleaning, *Chemical Engineering Journal*, 2003, 96, S. 223-235.
- [146] Hu, Y. et al., Capture of H_2S by limestone under calcination conditions in a high-pressure fluidized-bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 2006, 61, S. 1854-1863.
- [147] Li, Z., Flytzani-Stephanopoulos, M., $Cu-Cr-O$ and $Cu-Ce-O$ Regenerable Oxide Sorbents for Hot Gas Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, S. 187-196.
- [148] Yi, K.B., Podlaha, E.J., Harrison, D.P., Ceria-Zirconia High-Temperature Desulfurization Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, S. 7086-7091.
- [149] Zeng, Y. et al., High temperature gas desulfurization with elemental sulfur production, *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, S. 3007-3017.
- [150] Flytzani-Stephanopoulos, M., Sakbodin, M., Wang, Z., Regenerative Adsorption and Removal of H_2S from Hot Fuel Gas Streams by Rare Earth Oxides, *Science*, 2006, 312, S. 1508-1510.
- [151] Heil, H., Über eine neue Ionenquelle, *Zeitschrift für Physiker*, 1943, 120, (3-4), S. 212-226.

- [152] Walcher, W., Über eine Ionenquelle für massenspektrometrische Isotopentrennung, Zeitschrift für Physik, 1944, 122, (1-4), S. 62-85.
- [153] Wolf, K.J. et al., Hochdruckmassenspektrometrie zur Analyse von Hochtemperaturgasen und Dämpfen, Abschlussbericht für das Forschungsvorhaben ET 9804, 2000.
- [154] Wolf, K.J. et al., Investigations on the influence of additives for SO_2 reduction during high alkaline biomass combustion, Energy & Fuels, 2005, 19, (3), S. 820-824.
- [155] Paul, W., Ein Einfaches Massenspektrometer Zur Bestimmung Von Isotopenmischungsverhältnissen, Angewandte Chemie, 1945, 58, (5-8), S. 44.
- [156] Paul, W. et al., Der Elektrische Massenfilter Als Massenspektrometer Und Isotopentrenner, Zeitschrift Für Physik, 1958, 152, (2), S. 143-182.
- [157] Paul, W., Steinwedel, H., Ein Neues Massenspektrometer Ohne Magnetfeld, Zeitschrift Für Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences, 1953, 8, (7), S. 448-450.
- [158] Campargue, R., Lebehôt, A., In MBMS Sampling from Highly Heated Gas Mixtures (1000-3000K) and Weakly Ionized RF Plasmas (800-2800K) or Laser Plasmas, Application of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, USA, October 11-14, 1994, Milne, T.A., Ed. NREL, S. 33-42.
- [159] Kantrowitz, A., Grey, J., A High Intensity Source for Molecular Beam. 1. Theoretical, Review of Scientific Instruments, 1951, 22, (5), S. 328-332.
- [160] Miller, T.A., Chemistry and Chemical Intermediates in Supersonic Free Jet Expansions, Science, 1984, 223, (4636), S. 545-553.
- [161] Campargue, R., High Intensity Supersonic Molecular Beam Apparatus, Review of Scientific Instruments, 1964, 35, (1), S. 111 ff.
- [162] Stearns, C.A., In High Pressure Mass Spectrometric Sampling of High Temperature Molecules, Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases, Gathersburg, USA, 1978, National Bureau of Standards Special Publication.
- [163] Scoles, G., Atomic and molecular beam methods, Oxford University Press: New York, 1988.
- [164] Wegener, P.P., Molecular beams and low density gasdynamics, Marcel Dekker, Inc., New York: USA, 1974.
- [165] Knuth, E.L., Direct Sampling Studies of Combustion Process, Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement, 1973, S. 44.

- [166] Miller, D.R., In Principles of Free Jets, Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, USA, 1994, NREL-CP-433-7748.
- [167] Anderson, J.B., Separation of Gas Mixtures in Free Jets, Aiche Journal, 1967, 13, (6), S. 1188 ff.
- [168] Campargue, R. Aerodynamic Separation Effect on Gas and Isotope Mixtures Induced by Invasion of Free Jet Shock Wave Structure, Journal of Chemical Physics, 1970, 52, (4), S. 1795 ff.
- [169] Wolf, K.J., Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung, Dissertation RWTH Aachen, Jülich, 2003.
- [170] Bier, K., Schmidt, B., Zur Form der Verdichtungsstöße in frei expandierenden Gasstrahlen, Zeitschrift für angewandte Physik, 1961, 13, (11).
- [171] Campargue, R., Progress in Overexpanded Supersonic Jets and Skimmed Molecular-Beams in Free-Jet Zones of Scilence, Journal of Physical Chemistry, 1984, 88, (20), S. 4466-4474.
- [172] Campargue, R. et al., In Aerodynamic separation methods, France 1975, Societe Francaise de l'Energie Nucleaire, Clamart, France, CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (France).
- [173] Kast, W., Adsorption aus der Gasphase - Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim Deutschland, ISBN 3-527-26719-0, 1988.
- [174] Bettke, W., Über die thermische Stabilität von mit Bentonit verformtem synthetischem Na-Zeolith des Typs A, Silikattechnik, 1975, 20, Heft 12, S. 407-410.
- [175] Turn, S.Q., Chemical Equilibrium Prediction of Potassium, Sodium, and Chlorine Concentrations in the Product Gas from Biomass Gasification, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46, (26), S. 8928-8937.
- [176] Kuramochi, H., Wu, W., Kawamoto, K., Prediction of the behaviors of H_2S and HCl during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation, Fuel, 2005, 84, S. 377-387.
- [177] Eriksson, G., Hack, K., ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria, Metallurgical Transactions, 1990, 21B, S. 1013-1023.
- [178] Pelton, A.D. et al., F*A*C*T Thermochemical Database for Calculations in Materials Chemistry at High Temperatures, High Temperature Science, 1990, 26, S. 231-249.

- [179] Valerio, A. et al., Chemical characterisation of biomass feedstocks for the gasifier test, 2009, Internal report of UNIQUE-Project.
- [180] Zhang, Y. et al., Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace, *Fuel*, 2010, 89, S. 302-309.
- [181] Chrysoidou, D., Studies of Alkali Vapor Removal from Hot Gases at 650°C by Aluminosilicate Sorbents, University of Surrey, 1996.
- [182] Lee, S.H.D., Myles, K. Measurement of Alkali Vapor in PFBC Flue Gas and its Control by a Fixed Granular Bed of Activated Bauxite. Gas Cleaning at High Temperatures, ChemicalE Symposium Series, No.99, EFCE Event No. 340, ISBN 0 85295 200 7, 1986, S. 149-166.
- [183] Abbasian, J., Wangerow, J.R., Hill, A.H., EFFECT OF HCL ON SULFIDATION OF CALCIUM OXIDE, *Chemical Engineering Science*, 1993, 48, (15), S. 2689-2695.
- [184] Fujita, S. et al., Synthesis of hydrogarnet from molten slag and its hydrogen chloride fixation performance at high temperature, *J Mater Cycles Wate Manag*, 2002, 4, S.70-76.
- [185] Fujita, S. et al., Reaction of Hydrogrossular with Hydrogen Chloride Gas at High Temperature, *Chem. Mater.*, 2001, 13, S. 2523-2527.
- [186] Fujita, S. et al., A New Technique to Remove Hydrogen Chloride Gas at High Temperature Using Hydrogrossular, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, S. 1023-1027.
- [187] Depner, H, Jess, A., Kinetics of nickel-catalyzed purification of tarry fuel gases from gasification and pyrolysis of solid fuels, 1999, *Fuel*, 78, S. 1369-1377.
- [188] Kiel, J.H.A. et al., Dry Halogen Removal Process for IGCC Concepts and Techno-Economic Studies in Integrated HTGC Systems, Final report EC-Joule II contract JOU2/CT93/0431 - Integrated Hot Fuel Gas cleaning for advanced gasification combined cycle processes, 1997.
- [189] Krishnan, G.N., Gupta, R., Ayala, R., Development of Disposable Sorbents for Chloride Removal From High-Temperature Coal-Derived Gases, *Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 94 - Advances in IGCC abd PFBC, Review Meeting*, Vol 1, S. 478-489.
- [190] Dou, B., Gao J., Sha, X., A Study on the reaction kinetics of *HCl* removal from high-temperature coal gas, *Fuel Processing Technology*, 2001, 72, S. 23-33.
- [191] Dou, B. et al., *HCl* Removal and Chlorine Distribution in the Mass Transfer Zone of a Fixed-Bed Reactor at High Temperature, *Energy & Fuels*, 2006, 20, S. 959-963.

- [192] Dou, B. et al., High-Temperature *HCl* Removal with Sorbents in a Fixed-Bed Reactor, *Energy & Fuels*, 2003, 17, S. 874-878.
- [193] Duo, W. et al., KINETICS OF *HCl* REACTIONS WITH CALCIUM AND SODIUM SORBENTS FOR IGCC FUEL GAS CLEANING, *Chemical Engineering Science*, 1996, 51, (11), S. 2541-2546.
- [194] Weinell, C.E., et al., Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31, S. 164-171.
- [195] Verdone, N., De Filippis, P., Reaction kinetics of hydrogen chloride with sodium carbonate, *Chemical Engineering Science*, 2006, 61, S. 7487-7496.
- [196] Nunokawa, M., Kobayashi, M., Akiho, H., HALIDE COMPOUND REMOVAL FROM HOT GASIFICATION FUEL GAS WITH SODIUM BASED SORBENT, *Proceedings GCHT-7*, 23-25 June 2008.
- [197] Li, Y., Wu, Y., Gao, J., Study on a New Type of *HCl*-Removal Agent for High-Temperature Cleaning of Coal Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, S. 1807-1811.
- [198] Chauk, S.S. et al., Kinetics of High-Pressure Removal of Hydrogen Sulfide Using Calcium Oxide Powder, *AIChE Journal*, 2000, 46, (6), S. 1157-1167.
- [199] Sun, P. et al., Co-capture of *H₂S* and *CO₂* in a Pressurized-Gasifier-Based Process, *Energy & Fuels*, 2007, 21, (2), S. 836-844.
- [200] Albertazzi, S., et al., Preliminary Selection of Key Points and Species Giving Rise to Catalyst Degradation, *CHRISGAS-Projekt Deliverable D100*, 2005.
- [201] Lutz W., Sickow, M., Bülow, M., Adsorption of hydrogen sulphide on molecular sieves, *Gas Separation & Purification*, 1990, 4, S. 190-196.
- [202] Wolf, F., Höse, W., Fürtig, H., Zur Sorption von Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan an zeolithischen Molekularsieben - Teil II: Dynamische Adsorption von Schwefelwasserstoff aus verschiedenen gasförmigen Medien, *Chem. Techn.*, 1975, 27, (9), S. 541-543.
- [203] Förster, H., Schuldt, M., Infrared Spectroscopic Study of the Adsorption of Hydrogen Sulfide on Zeolites NaA and NaCa, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, 52, (2), S. 380-385.
- [204] Wolf, F., Höse, W., Fürtig, H., Zur Sorption von Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan an zeolithischen Molekularsieben - Teil I: Statische Adsorption von Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan, *Chem. Techn.*, 1975, 27, (6), S. 362-364.
- [205] van der Kemp et al., Binary alkaline earth oxide mixtures: Estimation of the excess thermodynamic properties and calculation of the phase diagrams, *Calphad*, 1994, 18, S. 255-267.

- [206] Oka, H. et al., Solid-state defects in calcined CaA zeolite, *Zeolites*, 1997, 19, S. 455-457.
- [207] Lutz, W. et al., Crystal Destruction of Zeolite NaA during Ion Exchange with Magnesium and Calcium Ions, *Crystal Res. & Technol.*, 1983, 18, (4), S. 513-518.
- [208] Fichtner-Schmittler, H. et al., Hydrothermal damage of ion-exchanged A-type zeolite cation-directed mechanisms of phase transformation, *Zeolites*, 1992, 12, S. 750-755.
- [209] Lutz, W. et al., Zeolite NaCaA as a Desulphurization Adsorbent - Modification of its Thermal and Hydrothermal Stability, *Cryst. Res. Technol.*, 1989, 24, (2), S. 161-165.

A. Anhang

A.1. Zusammensetzung der Steinkohle ST-N-1

Tabelle A.1.: Chemische Analyse der Steinkohle ST-N-1 [wt-%]

<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>
85,4	1,4	6,2	1,7	0,7	0,1	0,3	0,8	1,7	0,7

A.2. Spurstofffreisetzung bei Biomassevergasung unter Güssing-Bedingungen

Almond Shells ENEA

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
KOH	$1.62E-04$
CH ₄	$1.22E-04$
H ₂ S	$9.05E-05$
KCl	$5.22E-05$
K	$1.59E-05$
NH ₃	$1.23E-05$
NaOH	$4.55E-06$
Na	$3.09E-06$
Zn	$2.85E-06$
COS	$1.90E-06$
NaCl	$1.46E-06$
(KOH) ₂	$2.33E-07$
KCN	$1.29E-07$
HCN	$1.15E-07$
H ₂ CO	$9.99E-08$
Fe(OH) ₂	$4.55E-08$
HCl	$4.49E-08$
H	$2.57E-08$

Almond Shells Uni. Aq.

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
KOH	$1.59E-04$
CH ₄	$1.27E-04$
H ₂ S	$8.40E-05$
KCl	$8.34E-05$
K	$1.62E-05$
NH ₃	$1.22E-05$
NaOH	$5.95E-06$
Na	$4.19E-06$
NaCl	$3.11E-06$
COS	$1.84E-06$
Zn	$1.75E-06$
(KOH) ₂	$2.23E-07$
KCN	$1.40E-07$
HCN	$1.23E-07$
H ₂ CO	$1.02E-07$
HCl	$7.04E-08$
Fe(OH) ₂	$4.24E-08$
H	$2.55E-08$

A.2. Spurstofffreisetzung bei Biomassevergasung unter Güssing-Bedingungen

Pine Seed Shells

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
CH ₄	$1.90E-04$
H ₂ S	$4.09E-05$
HCl	$3.49E-05$
KCl	$2.02E-05$
NH ₃	$1.32E-05$
Zn	$1.04E-05$
COS	$9.36E-07$
NaCl	$2.99E-07$
HCN	$1.74E-07$
H ₂ CO	$1.17E-07$
KOH	$6.49E-08$
H	$2.61E-08$
Fe(OH) ₂	$1.07E-08$

Hazel Nut Shells

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
CH ₄	$1.64E-04$
KOH	$1.54E-04$
KCl	$7.59E-05$
H ₂ S	$7.04E-05$
K	$1.81E-05$
NH ₃	$1.27E-05$
NaOH	$2.12E-06$
Na	$1.72E-06$
COS	$1.64E-06$
Zn	$1.12E-06$
NaCl	$1.04E-06$
(KOH) ₂	$2.10E-07$
KCN	$2.00E-07$
HCN	$1.58E-07$
H ₂ CO	$1.12E-07$
HCl	$5.77E-08$
Fe(OH) ₂	$3.18E-08$
H	$2.57E-08$

Wood Pellets Güssing

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
CH ₄	$1.36E-04$
H ₂ S	$7.68E-05$
KOH	$2.40E-05$
KCl	$2.09E-05$
NH ₃	$1.24E-05$
NaOH	$9.87E-06$
NaCl	$8.55E-06$
Na	$7.19E-06$
K	$2.53E-06$
COS	$1.70E-06$
Zn	$1.01E-06$
HCN	$1.31E-07$
HCl	$1.13E-07$
H ₂ CO	$1.05E-07$
Fe(OH) ₂	$3.96E-08$
H	$2.56E-08$
KCN	$2.32E-08$
NaH	$1.47E-08$

Wood Chips Güssing

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
CH ₄	$1.18E-04$
KOH	$1.17E-04$
H ₂ S	$1.04E-04$
KCl	$4.11E-05$
NH ₃	$1.20E-05$
K	$1.15E-05$
NaOH	$2.31E-06$
COS	$2.26E-06$
Na	$1.57E-06$
Zn	$9.42E-07$
NaCl	$8.06E-07$
(KOH) ₂	$1.21E-07$
HCN	$1.16E-07$
H ₂ CO	$9.97E-08$
KCN	$9.43E-08$
HCl	$4.85E-08$
Fe(OH) ₂	$4.54E-08$
H	$2.54E-08$

Wood Chips TUV

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
H ₂ S	$1.38E-04$
KOH	$1.37E-04$
CH ₄	$1.19E-04$
KCl	$2.93E-05$
K	$1.34E-05$
NH ₃	$1.21E-05$
COS	$2.93E-06$
Zn	$2.31E-06$
NaOH	$1.40E-06$
Na	$9.48E-07$
NaCl	$2.99E-07$
(KOH) ₂	$1.66E-07$
HCN	$1.14E-07$
KCN	$1.07E-07$
H ₂ CO	$9.94E-08$
Fe(OH) ₂	$4.60E-08$
HCl	$2.99E-08$
H	$2.56E-08$
HS	$1.22E-08$

Willow Wood Chips

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
CH ₄	$1.18E-04$
KOH	$1.17E-04$
H ₂ S	$1.04E-04$
KCl	$4.11E-05$
NH ₃	$1.20E-05$
K	$1.15E-05$
NaOH	$2.31E-06$
COS	$2.26E-06$
Na	$1.57E-06$
Zn	$9.42E-07$
NaCl	$8.06E-07$
(KOH) ₂	$1.21E-07$
HCN	$1.16E-07$
H ₂ CO	$9.97E-08$
KCN	$9.43E-08$
HCl	$4.85E-08$
Fe(OH) ₂	$4.54E-08$
H	$2.54E-08$
H	$2.54E-08$

Pellets UPT

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
CH ₄	$1.45E-04$
H ₂ S	$4.47E-05$
KCl	$2.77E-05$
KOH	$2.25E-05$
NH ₃	$1.27E-05$
K	$2.41E-06$
NaCl	$1.65E-06$
NaOH	$1.34E-06$
Zn	$1.15E-06$
Na	$9.95E-07$
COS	$9.56E-07$
HCl	$1.59E-07$
HCN	$1.34E-07$
H ₂ CO	$1.06E-07$
Fe(OH) ₂	$3.84E-08$
H	$2.60E-08$
KCN	$2.24E-08$

Turkey Oak

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
KOH	$1.61E-04$
CH ₄	$1.48E-04$
H ₂ S	$6.99E-05$
KCl	$2.89E-05$
K	$1.73E-05$
NH ₃	$1.28E-05$
Zn	$3.47E-06$
NaOH	$2.18E-06$
Na	$1.63E-06$
COS	$1.50E-06$
NaCl	$3.91E-07$
(KOH) ₂	$2.28E-07$
KCN	$1.63E-07$
HCN	$1.36E-07$
H ₂ CO	$1.07E-07$
Fe(OH) ₂	$3.77E-08$
H	$2.60E-08$
HCl	$2.32E-08$

A.2. Spurstofffreisetzung bei Biomassevergasung unter Güssing-Bedingungen

Oak

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
KOH	$1.51E-04$
CH ₄	$1.33E-04$
KCl	$1.16E-04$
H ₂ S	$9.72E-05$
K	$1.56E-05$
NH ₃	$1.24E-05$
Zn	$5.63E-06$
NaOH	$5.21E-06$
NaCl	$3.98E-06$
Na	$3.72E-06$
COS	$2.10E-06$
(KOH) ₂	$2.01E-07$
KCN	$1.38E-07$
HCN	$1.26E-07$
H ₂ CO	$1.03E-07$
HCl	$1.02E-07$
Fe(OH) ₂	$4.11E-08$
H	$2.57E-08$

Poplar

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
H ₂ S	$2.55E-04$
KOH	$1.37E-04$
CH ₄	$1.36E-04$
KCl	$5.72E-05$
K	$1.43E-05$
NH ₃	$1.25E-05$
Zn	$5.81E-06$
COS	$5.53E-06$
NaOH	$4.17E-06$
Na	$3.01E-06$
NaCl	$1.73E-06$
(KOH) ₂	$1.67E-07$
KCN	$1.29E-07$
HCN	$1.28E-07$
H ₂ CO	$1.04E-07$
HCl	$5.48E-08$
Fe(OH) ₂	$4.02E-08$
H	$2.57E-08$
HS	$2.24E-08$

Olive Pruning Fresh

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
KOH	$1.63E-04$
H ₂ S	$1.39E-04$
CH ₄	$1.18E-04$
KCl	$2.81E-05$
K	$1.57E-05$
NH ₃	$1.22E-05$
NaOH	$1.02E-05$
Na	$6.79E-06$
COS	$2.89E-06$
Zn	$2.02E-06$
NaCl	$1.75E-06$
(KOH) ₂	$2.35E-07$
KCN	$1.23E-07$
HCN	$1.11E-07$
H ₂ CO	$9.87E-08$
Fe(OH) ₂	$4.71E-08$
H	$2.56E-08$
HCl	$2.45E-08$
NaH	$1.39E-08$
HS	$1.23E-08$

Olive Pruning Weathered

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
KOH	$1.65E-04$
CH ₄	$4.82E-05$
H ₂ S	$4.28E-05$
KCl	$3.10E-05$
K	$1.12E-05$
NaOH	$1.03E-05$
NH ₃	$9.69E-06$
Na	$4.85E-06$
Zn	$3.13E-06$
NaCl	$1.93E-06$
COS	$8.71E-07$
(KOH) ₂	$2.40E-07$
H ₂ CO	$7.17E-08$
Fe(OH) ₂	$6.41E-08$
HCN	$5.64E-08$
KCN	$4.79E-08$
HCl	$3.51E-08$
H	$2.38E-08$

A.2. Spurstofffreisetzung bei Biomassevergasung unter Güssing-Bedingungen

Olive Husk

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
CH ₄	$2.33E-04$
KOH	$1.56E-04$
H ₂ S	$7.61E-05$
KCl	$5.82E-05$
K	$2.14E-05$
NH ₃	$1.39E-05$
Zn	$1.96E-06$
COS	$1.73E-06$
NaOH	$1.17E-06$
Na	$1.11E-06$
NaCl	$4.35E-07$
KCN	$2.96E-07$
(KOH) ₂	$2.15E-07$
HCN	$2.04E-07$
H ₂ CO	$1.24E-07$
HCl	$3.85E-08$
H	$2.65E-08$
Fe(OH) ₂	$2.32E-08$
KH	$1.11E-08$

Core Kenaf

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
H ₂ S	$2.27E-04$
KCl	$1.75E-04$
KOH	$1.61E-04$
CH ₄	$1.41E-04$
K	$1.70E-05$
NH ₃	$1.27E-05$
Zn	$5.49E-06$
NaCl	$4.92E-06$
COS	$4.82E-06$
NaOH	$4.56E-06$
Na	$3.33E-06$
(KOH) ₂	$2.30E-07$
KCN	$1.54E-07$
HCl	$1.42E-07$
HCN	$1.30E-07$
H ₂ CO	$1.05E-07$
Fe(OH) ₂	$3.95E-08$
H	$2.59E-08$
HS	$1.98E-08$

Switchgrass

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
H ₂ S	$2.66E-04$
KCl	$1.48E-04$
CH ₄	$1.37E-04$
KOH	$2.06E-05$
NH ₃	$1.27E-05$
COS	$5.49E-06$
NaCl	$5.13E-06$
Zn	$2.50E-06$
K	$2.11E-06$
HCl	$9.71E-07$
NaOH	$7.19E-07$
Na	$5.10E-07$
HCN	$1.23E-07$
H ₂ CO	$1.03E-07$
Fe(OH) ₂	$4.17E-08$
H	$2.60E-08$
HS	$2.32E-08$
KCN	$1.81E-08$

Rice Husk

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
H ₂ S	$1.43E-04$
CH ₄	$1.42E-04$
HCl	$6.44E-05$
KCl	$3.42E-05$
NH ₃	$1.28E-05$
COS	$2.95E-06$
Zn	$1.95E-06$
NaCl	$5.06E-07$
HCN	$1.27E-07$
H ₂ CO	$1.05E-07$
KOH	$7.09E-08$
H	$2.61E-08$
Fe(OH) ₂	$1.27E-08$
HS	$1.24E-08$

A.2. Spurstofffreisetzung bei Biomassevergasung unter Güssing-Bedingungen

Wheat Straw

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
H ₂ S	$3.14E-04$
HCl	$1.28E-04$
CH ₄	$9.51E-05$
KCl	$6.53E-05$
NH ₃	$1.12E-05$
Zn	$8.53E-06$
COS	$7.17E-06$
NaCl	$9.66E-07$
HCN	$1.03E-07$
H ₂ CO	$9.36E-08$
KOH	$7.35E-08$
HS	$2.87E-08$
H	$2.47E-08$
Fe(OH) ₂	$1.37E-08$

Corn Stover

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
KCl	$9.04E-04$
H ₂ S	$8.29E-04$
HCl	$5.55E-04$
CH ₄	$8.89E-05$
COS	$1.89E-05$
NH ₃	$1.10E-05$
NaCl	$9.99E-06$
Zn	$7.37E-06$
KOH	$2.39E-07$
HCN	$9.76E-08$
H ₂ CO	$9.13E-08$
HS	$7.62E-08$
CuCl	$2.62E-08$
H	$2.46E-08$
K	$2.14E-08$
Fe(OH) ₂	$1.87E-08$
ZnCl ₂	$1.52E-08$

Wood A

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
CH ₄	$8.85E-05$
H ₂ S	$6.70E-05$
KOH	$4.27E-05$
KCl	$3.50E-05$
NH ₃	$1.04E-05$
K	$3.64E-06$
Zn	$3.36E-06$
NaOH	$2.46E-06$
NaCl	$2.00E-06$
Na	$1.45E-06$
COS	$1.41E-06$
HCl	$1.29E-07$
H ₂ CO	$9.05E-08$
HCN	$8.23E-08$
Fe(OH) ₂	$5.38E-08$
H	$2.50E-08$
KCN	$2.16E-08$
(KOH) ₂	$1.61E-08$

Wood B

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
H ₂ S	$1.65E-04$
CH ₄	$1.07E-04$
KCl	$6.71E-05$
HCl	$4.54E-05$
NaCl	$1.54E-05$
NH ₃	$1.17E-05$
Zn	$4.95E-06$
COS	$3.60E-06$
KOH	$2.10E-07$
HCN	$1.08E-07$
H ₂ CO	$9.65E-08$
Fe(OH) ₂	$4.89E-08$
NaOH	$4.84E-08$
Na	$3.16E-08$
H	$2.52E-08$
K	$1.99E-08$
HS	$1.48E-08$

A.2. Spurstofffreisetzung bei Biomassevergasung unter Güssing-Bedingungen

Miscanthus

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
KCl	$5.90E-04$
H ₂ S	$3.73E-04$
CH ₄	$8.89E-05$
HCl	$8.37E-05$
Zn	$2.56E-05$
NaCl	$2.40E-05$
NH ₃	$1.13E-05$
COS	$7.82E-06$
KOH	$1.09E-06$
K	$9.41E-08$
HCN	$9.06E-08$
H ₂ CO	$8.99E-08$
NaOH	$4.44E-08$
Fe(OH) ₂	$3.99E-08$
HS	$3.37E-08$
Na	$2.66E-08$
H	$2.50E-08$

Straw 1997

Spezies	Stoffmengenanteil [-]
HCl	$8.3644E-04$
H ₂ S	$5.5102E-04$
KCl	$3.9163E-04$
CH ₄	$7.0837E-05$
NH ₃	$1.0829E-05$
COS	$1.0778E-05$
NaCl	$5.7962E-06$
Zn	$2.3784E-06$
H ₂ CO	$8.1723E-08$
KOH	$8.0387E-08$
HCN	$7.1834E-08$
HS	$5.0149E-08$
CuCl	$4.8410E-08$
H	$2.4847E-08$
Fe(OH) ₂	$1.6365E-08$
ZnCl ₂	$1.0893E-08$

A.3. Zusammensetzung diskutierter Biomasseaschen im Güssing-Vergaser

Angaben beziehen sich auf je 1 kg Biomasse.

Wood A, 850°C & 1bar

Spezies	Stoffmenge [mol/kg]
Ca ₂ SiO ₄ _gamma(olivine(s))	6.5034E - 03
CaO_lime(s)	3.7172E - 03
MgO_periclase(s)	3.7090E - 03
Ca ₃ Al ₂ O ₆ (s)	9.4020E - 04
FeO_wustite(s)	9.0351E - 04
CaO ₆ P ₂ (liq)	8.1902E - 04
CaTiO ₃ _perovskite-a(s)	6.4465E - 04
Na ₄ TiO ₄ (liq)	4.1500E - 04
(MgO)(Cr ₂ O ₃)_chromite(s)	4.8426E - 05
Cu(s)	3.1819E - 05
Ni(s)	6.9139E - 06
(CaO)(MoO ₃)_pawellite(s)	6.3460E - 06
Co(s ₂)	3.4436E - 06
CeCrO ₃ (s)	7.2421E - 07

Wood B, 850°C & 1bar

Spezies	Stoffmenge [mol/kg]
CaOMgOSiO2_monticelli(s)	$1.3716E-02$
FeO_wustite(s)	$1.0645E-02$
Ca2Al2SiO7_gehlenite(s)	$3.6630E-03$
KAlSiO4_kaliophilite(s2)	$3.5080E-03$
Ca3Si2O7_rankinite(s)	$3.0489E-03$
CaTiO3_perovskite-a(s)	$2.9474E-03$
Na2Ca2Si3O9(s)	$2.7870E-03$
CaO6P2(liq)	$9.7630E-04$
CaSiO3_wollastonite(s)	$5.4472E-04$
(MgO)(Cr2O3)_chromite(s)	$3.8484E-04$
Cu(s)	$1.1060E-04$
Ni(s)	$8.5873E-05$
(CaO)(MoO3)_pawellite(s)	$1.0507E-05$
Co(s2)	$8.5517E-06$
CeCrO3(s)	$5.7553E-06$

Miscanthus, 850°C & 1bar

Spezies	Stoffmenge [mol/kg]
K2Si2O5(s3)	$5.7673E-02$
MgSiO3_low-clinoensta(s)	$2.3198E-02$
KAlSi2O6_leucite(rhf(s2)	$1.9434E-02$
CaO6P2(liq)	$1.2780E-02$
CaOMgOSiO2_monticelli(s)	$9.1915E-03$
Na2Ca2Si3O9(s)	$5.1525E-03$
Fe2SiO4_fayalite(s)	$2.9438E-03$
CaTiO3_perovskite-a(s)	$1.0737E-03$
(MgO)(Cr2O3)_chromite(s)	$1.8306E-04$
Cu2S(s3)	$1.1293E-04$
MoO2(s)	$4.2867E-05$
CeCrO3(s)	$2.9352E-05$
Ni(s)	$1.7516E-05$
Co(s2)	$1.3951E-05$

Straw 1997, 850°C & 1bar

Spezies	Stoffmenge [mol/kg]
SiO2_quartz(h)(s2)	$2.6822E-01$
K2Si4O9(liq)	$2.0681E-01$
CaSiO3_wollastonite(s)	$6.5866E-02$
MgSiO3_low-clinoensta(s)	$2.9979E-02$
KAlSi2O6_leucite(rhf(s2)	$1.8725E-02$
CaO6P2(liq)	$8.8497E-03$
Na2Ca3Si6O16(s)	$5.1178E-03$
Fe2SiO4_fayalite(s)	$3.5601E-03$
CaTiO3_perovskite-a(s)	$1.1225E-03$
Ni(s)	$1.2820E-04$
(MgO)(Cr2O3)_chromite(s)	$9.5695E-05$
Cu2S(s3)	$3.1624E-05$
CeCrO3(s)	$1.5344E-05$
MoO2(s)	$1.1204E-05$
Co(s2)	$6.8993E-06$

Wood A, 900°C & 10bar

Spezies	Stoffmenge [mol/kg]
Ca2SiO4_gamma(olivine(s)	$6.5034E-03$
MgO_periclase(s)	$3.7090E-03$
CaO_lime(s)	$2.7552E-03$
K2Ca(CO3)2_fairchildi(s)	$9.7703E-04$
Ca3Al2O6(s)	$9.4020E-04$
FeO_wustite(s)	$8.9693E-04$
CaO6P2(liq)	$8.1902E-04$
CaTiO3_perovskite-a(s)	$6.2954E-04$
Na4TiO4(liq)	$4.3012E-04$
(MgO)(Cr2O3)_chromite(s)	$4.8426E-05$
Cu(s)	$3.1882E-05$
Ni(s)	$6.9098E-06$
(CaO)(MoO3)_pawellite(s)	$6.3460E-06$
Co(s2)	$3.4436E-06$
CeCrO3(s)	$7.2421E-07$

Wood B, 900°C & 10bar

Spezies	Stoffmenge [mol/kg]
CaOMgOSiO2_monticelli(s)	1.3716E-02
FeO_wustite(s)	1.0638E-02
KAlSiO4_kaliophilite(s2)	3.7071E-03
Ca2Al2SiO7_gehlenite(s)	3.5635E-03
Ca3Si2O7_rankinite(s)	3.3171E-03
CaTiO3_perovskite-a(s)	2.9474E-03
Na2Ca2Si3O9(s)	2.7565E-03
CaO6P2(liq)	9.7631E-04
(MgO)(Cr2O3)_chromite(s)	3.8484E-04
Cu(s)	1.1074E-04
Ni(s)	8.5870E-05
(CaO)(MoO3)_pawellite(s)	1.0507E-05
Co(s2)	8.5505E-06
CeCrO3(s)	5.7553E-06

Miscanthus, 900°C & 10bar

Spezies	Stoffmenge [mol/kg]
K2Si2O5(s3)	5.8143E-02
MgSiO3_low-clinoensta(s)	2.1142E-02
KCl(liq)	2.0111E-02
KAlSi2O6_leucite(rhf(s2)	1.9434E-02
CaO6P2(liq)	1.2780E-02
CaOMgOSiO2_monticelli(s)	1.0174E-02
Na2Ca2Si3O9(s)	5.1982E-03
Fe2SiO4_fayalite(s)	2.9406E-03
MgTiO3_geikielite(s)	1.0737E-03
Cu(s)	2.2598E-04
(MgO)(Cr2O3)_chromite(s)	1.8306E-04
MoO2(s)	4.2867E-05
CeCrO3(s)	2.9352E-05
Ni(s)	1.7512E-05
Co(s2)	1.3927E-05

Straw 1997, 900°C & 10bar

Spezies	Stoffmenge [mol/kg]
SiO2_tridymite(h)(s4)	$2.3429E-01$
K2Si4O9(liq)	$2.1531E-01$
CaSiO3_wollastonite(s)	$6.5925E-02$
MgSiO3_low-clinoensta(s)	$2.9979E-02$
KAlSi2O6_leucite(rhf(s2)	$1.8725E-02$
CaO6P2(liq)	$8.8497E-03$
Na2Ca3Si6O16(s)	$5.0983E-03$
Fe2SiO4_fayalite(s)	$3.5590E-03$
CaTiO3_perovskite-a(s)	$1.1225E-03$
Ni(s)	$1.2820E-04$
(MgO)(Cr2O3)_chromite(s)	$9.5695E-05$
Cu2S(s3)	$3.1678E-05$
CeCrO3(s)	$1.5344E-05$
MoO2(s)	$1.1204E-05$
Co(s2)	$5.4372E-06$

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Tabelle A.2.: Im Datensatz der thermodynamischen Modellrechnungen enthaltene chemische Spezies

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
1	H(g)	gas	34	Na2(g)	gas
2	H2(g)	gas	35	NaH(g)	gas
3	C(g)	gas	36	NaO(g)	gas
4	C2(g)	gas	37	NaOH(g)	gas
5	CH(g)	gas	38	(NaOH)2(g)	gas
6	CH2(g)	gas	39	Mg(g)	gas
7	CH3(g)	gas	40	MgH(g)	gas
8	CH4(g)	gas	41	MgN(g)	gas
9	C2H(g)	gas	42	MgO(g)	gas
10	C2H3(g)	gas	43	MgOH(g)	gas
11	N(g)	gas	44	Al(g)	gas
12	N2(g)	gas	45	Al2(g)	gas
13	NH3(g)	gas	46	AlH(g)	gas
14	CN(g)	gas	47	AlC(g)	gas
15	HCN(g)	gas	48	AlO(g)	gas
16	O(g)	gas	49	AlO2(g)	gas
17	O2(g)	gas	50	Al2O(g)	gas
18	O3(g)	gas	51	Si(g)	gas
19	OH(g)	gas	52	Si2(g)	gas
20	H2O(g)	steam	53	SiH(g)	gas
21	CO(g)	gas	54	SiC(g)	gas
22	C2O(g)	gas	55	SiC2(g)	gas
23	CO2(g)	gas	56	Si2C(g)	gas
24	HCO(g)	gas	57	SiO(g)	gas
25	H2CO(g)	gas	58	P(g)	gas
26	HCOOH(g)	gas	59	PH(g)	gas
27	NO(g)	gas	60	CP(g)	gas
28	N2O(g)	gas	61	PO(g)	gas
29	NO2(g)	gas	62	PO2(g)	gas
30	NO3(g)	gas	63	S(g)	gas
31	NCO(g)	gas	64	S2(g)	gas
32	Ne(g)	gas	65	S3(g)	gas
33	Na(g)	gas	66	HS(g)	gas

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
67	H ₂ S(g)	gas	113	CaH(g)	gas
68	H ₂ S ₂ (g)	gas	114	CaO(g)	gas
69	CS(g)	gas	115	CaOH(g)	gas
70	CS ₂ (g)	gas	116	Ca(OH) ₂ (g)	gas
71	CH ₃ SH(g)	gas	117	CaS(g)	gas
72	SO(g)	gas	118	CaCl(g)	gas
73	SO ₂ (g)	gas	119	CaCl ₂ (g)	gas
74	SO ₃ (g)	gas	120	Ti(g)	gas
75	SSO(g)	gas	121	TiO(g)	gas
76	COS(g)	gas	122	TiS(g)	gas
77	Na ₂ SO ₄ (g)	gas	123	TiCl(g)	gas
78	MgS(g)	gas	124	Cr(g)	gas
79	AlS(g)	gas	125	CrO(g)	gas
80	SiS(g)	gas	126	CrO ₂ (g)	gas
81	PS(g)	gas	127	CrO ₃ (g)	gas
82	Cl(g)	gas	128	CrOH(g)	gas
83	Cl ₂ (g)	gas	129	CrOOH(g)	gas
84	HCl(g)	gas	130	Cr(OH) ₂ (g)	gas
85	CCl(g)	gas	131	CrO ₂ OH(g)	gas
86	CHCl(g)	gas	132	CrO(OH) ₂ (g)	gas
87	ClO(g)	gas	133	Cr(OH) ₃ (g)	gas
88	ClO ₂ (g)	gas	134	CrO ₂ (OH) ₂ (g)	gas
89	COCl(g)	gas	135	CrO(OH) ₃ (g)	gas
90	NaCl(g)	gas	136	Cr(OH) ₄ (g)	gas
91	MgCl(g)	gas	137	CrO(OH) ₄ (g)	gas
92	AlCl(g)	gas	138	Cr(OH) ₅ (g)	gas
93	AlCl ₂ (g)	gas	139	Cr(OH) ₆ (g)	gas
94	OAlCl(g)	gas	140	CrS(g)	gas
95	SiCl(g)	gas	141	CrCl(g)	gas
96	SiCl ₂ (g)	gas	142	CrOCl(g)	gas
97	PCl(g)	gas	143	Fe(g)	gas
98	SCl(g)	gas	144	FeO(g)	gas
99	S ₂ Cl(g)	gas	145	Fe(OH) ₂ (g)	gas
100	Ar(g)	gas	146	Fe(CO) ₅ (g)	gas
101	K(g)	gas	147	FeS(g)	gas
102	K ₂ (g)	gas	148	FeCl(g)	gas
103	KH(g)	gas	149	Co(g)	gas
104	KCN(g)	gas	150	CoCl(g)	gas
105	KO(g)	gas	151	NaCoCl ₃ (g)	gas
106	KOH(g)	gas	152	CoAl ₂ Cl ₈ (g)	gas
107	(KOH) ₂ (g)	gas	153	KCoCl ₃ (g)	gas
108	K ₂ SO ₄ (g)	gas	154	CoFe ₂ Cl ₈ (g)	gas
109	KCl(g)	gas	155	Ni(g)	gas
110	KMgCl ₃ (g)	gas	156	NiH(g)	gas
111	Ca(g)	gas	157	NiO(g)	gas
112	Ca ₂ (g)	gas	158	Ni(OH) ₂ (g)	gas

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
159	Ni(CO) ₄ (g)	gas	204	Ba(OH) ₂ (g)	gas
160	NiS(g)	gas	205	BaS(g)	gas
161	NiCl(g)	gas	206	BaCl(g)	gas
162	NaNiCl ₃ (g)	gas	207	BaCl ₂ (g)	gas
163	NiFe ₂ Cl ₈ (g)	gas	208	BaAl ₂ Cl ₈ (g)	gas
164	Cu(g)	gas	209	BaFe ₂ Cl ₈ (g)	gas
165	Cu ₂ (g)	gas	210	BaMoO ₄ (g)	gas
166	CuO(g)	gas	211	Ce(g)	gas
167	CuS(g)	gas	212	Ce ₂ (g)	gas
168	CuCl(g)	gas	213	CeO(g)	gas
169	Zn(g)	gas	214	CeOH(g)	gas
170	ZnS(g)	gas	215	CeO ₂ H ₂ (g)	gas
171	ZnCl ₂ (g)	gas	216	CeO ₃ H ₃ (g)	gas
172	Sr(g)	gas	217	CeS(g)	gas
173	Sr ₂ (g)	gas	218	CeS ₂ (g)	gas
174	SrH(g)	gas	219	CeS ₂ (g)	gas
175	SrO(g)	gas	220	N ₂ H ₄ (liq)	liquid
176	Sr ₂ O(g)	gas	221	HN ₃ (liq)	liquid
177	SrOH(g)	gas	222	HCN(liq)	liquid
178	Sr(OH) ₂ (g)	gas	223	HOOH(liq)	liquid
179	SrS(g)	gas	224	Na(liq)	liquid
180	SrCl(g)	gas	225	C ₂ Na ₂ (liq)	liquid
181	SrCl ₂ (g)	gas	226	Na ₂ O(liq)	liquid
182	SrAl ₂ Cl ₈ (g)	gas	227	NaOH(liq)	liquid
183	KSrCl ₃ (g)	gas	228	Na ₂ CO ₃ (liq)	liquid
184	SrFe ₂ Cl ₈ (g)	gas	229	Mg(liq)	liquid
185	Mo(g)	gas	230	MgO(liq)	liquid
186	Mo ₂ (g)	gas	231	Al(liq)	liquid
187	MoO(g)	gas	232	Al ₂ O ₃ (liq)	liquid
188	MoO ₂ (g)	gas	233	MgAl ₂ O ₄ (liq)	liquid
189	MoO ₃ (g)	gas	234	Si(liq)	liquid
190	Mo ₂ O ₆ (g)	gas	235	SiO ₂ (liq)	liquid
191	Mo ₃ O ₉ (g)	gas	236	Mg ₂ Si(liq)	liquid
192	Mo ₄ O ₁₂ (g)	gas	237	S(liq)	liquid
193	Mo ₅ O ₁₅ (g)	gas	238	H ₂ S ₂ (liq)	liquid
194	MoOH(g)	gas	239	CS ₂ (liq)	liquid
195	Mo(CO) ₆ (g)	gas	240	SO ₃ (liq)	liquid
196	MoCl ₄ (g)	gas	241	H ₂ SO ₄ (H ₂ O)(liq)	liquid
197	Ba(g)	gas	242	Na ₂ S(liq)	liquid
198	Ba ₂ (g)	gas	243	Na ₂ SO ₃ (liq)	liquid
199	BaH(g)	gas	244	Na ₂ SO ₄ (liq)	liquid
200	BaO(g)	gas	245	MgSO ₄ (liq)	liquid
201	Ba ₂ O(g)	gas	246	AlS(liq)	liquid
202	Ba ₂ O ₂ (g)	gas	247	Al ₂ S ₃ (liq)	liquid
203	BaOH(g)	gas	248	SiS ₂ (liq)	liquid

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
249	NaCl(liq)	liquid	294	Fe(liq)	liquid
250	MgCl2(liq)	liquid	295	Fe3C(liq)	liquid
251	AlCl3(liq)	liquid	296	FeO(liq)	liquid
252	SiCl4(liq)	liquid	297	Fe3O4(liq)	liquid
253	SiHCl3(liq)	liquid	298	Fe(CO)5(liq)	liquid
254	PCl3(liq)	liquid	299	FeS(liq)	liquid
255	SCl2(liq)	liquid	300	FeCl2(liq)	liquid
256	K(liq)	liquid	301	FeCl3(liq)	liquid
257	K2O(liq)	liquid	302	(FeO)2(TiO2)(liq)	liquid
258	KOH(liq)	liquid	303	Co(liq)	liquid
259	K2CO3(liq)	liquid	304	CoO(liq)	liquid
260	KAlO2(liq)	liquid	305	CoAl(liq)	liquid
261	K2SiO3(liq)	liquid	306	CoCl2(liq)	liquid
262	K2Si2O5(liq)	liquid	307	Ni(liq)	liquid
263	K2Si4O9(liq)	liquid	308	NiO(liq)	liquid
264	K2S(liq)	liquid	309	NiAl(liq)	liquid
265	K2SO3(liq)	liquid	310	NiSi(liq)	liquid
266	K2SO4(liq)	liquid	311	NiS(liq)	liquid
267	KAl(SO4)2(H2O)12(liq)	liquid	312	NiS2(liq)	liquid
268	KCl(liq)	liquid	313	NiCl2(liq)	liquid
269	Ca(liq)	liquid	314	Cu(liq)	liquid
270	CaO(liq)	liquid	315	Cu2O(liq)	liquid
271	CaO6P2(liq)	liquid	316	Cu2S(liq)	liquid
272	CaSO4(liq)	liquid	317	CuCl(liq)	liquid
273	CaCl2(liq)	liquid	318	(CuO)(Fe2O3)(liq)	liquid
274	Ti(liq)	liquid	319	(Cu2O)(Fe2O3)(liq)	liquid
275	TiC(liq)	liquid	320	Zn(liq)	liquid
276	TiN(liq)	liquid	321	ZnO(liq)	liquid
277	TiO(liq)	liquid	322	ZnCl2(liq)	liquid
278	TiO2(liq)	liquid	323	Sr(liq)	liquid
279	Ti2O3(liq)	liquid	324	SrO(liq)	liquid
280	Na4TiO4(liq)	liquid	325	Sr(OH)2(liq)	liquid
281	MgTi2O5(liq)	liquid	326	SrCl2(liq)	liquid
282	Al2TiO5(liq)	liquid	327	Mo(liq)	liquid
283	TiCl4(liq)	liquid	328	MoO3(liq)	liquid
284	K4TiO4(liq)	liquid	329	(Na2O)(MoO3)(liq)	liquid
285	CaTiO3(liq)	liquid	330	MoS2(liq)	liquid
286	Cr(liq)	liquid	331	Mo2S3(liq)	liquid
287	CrO(liq)	liquid	332	MoCl4(liq)	liquid
288	CrO3(liq)	liquid	333	Ba(liq)	liquid
289	Cr2O3(liq)	liquid	334	BaO(liq)	liquid
290	Na2CrO4(liq)	liquid	335	Ba(OH)2(liq)	liquid
291	CrCl2(liq)	liquid	336	BaCl2(liq)	liquid
292	CrCl3(liq)	liquid	337	Ce(liq)	liquid
293	K2CrO4(liq)	liquid	338	Ce2O3(liq)	liquid

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
339	CeAl ₂ (liq)	liquid	384	Na ₂ MgSi ₄ O ₁₀ (s)	solid
340	AlCeO ₃ (liq)	liquid	385	Na ₂ Mg ₂ Si ₆ O ₁₅ (s)	solid
341	CeCl ₃ (liq)	liquid	386	Al ₂ SiO ₅ (s)	solid
342	H ₂ O(liq)	liquid	387	Al ₂ SiO ₅ (s ₂)	solid
343	C(s)	graphite	388	Al ₂ SiO ₅ (s ₃)	kyanite
344	Na(s)	solid	389	(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₂ (s)	solid
345	NaH(s)	solid	390	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (s)	mullite
346	NaO ₂ (s)	solid	391	(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	solid
347	Na ₂ O(s)	solid-a	392	(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	solid
348	NaOH(s)	solid	393	(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	solid
349	Na ₂ CO ₃ (s)	solid_a	394	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (s)	solid
350	Mg(s)	solid	395	NaAlSiO ₄ (s)	nepheline
351	MgH ₂ (s)	solid	396	NaAlSi ₂ O ₆ (s)	solid
352	MgO(s)	solid	397	NaAlSi ₃ O ₈ (s)	solid
353	Mg(OH) ₂ (s)	solid	398	NaAlSi ₂ O ₆ H ₂ O(s)	solid
354	MgCO ₃ (s)	solid	399	NaAl ₃ Si ₃ O ₁₂ H ₂ (s)	solid
355	Al(s)	solid	400	Mg ₄ Al ₁₀ Si ₂ O ₂₃ (s)	solid
356	AlH ₃ (s)	solid	401	Na ₂ Mg ₃ Al ₂ Si ₈ O ₂₂ (OH)	solid
357	Al ₂ O ₃ (s)	gamma	402	P(s)	solid
358	Al ₂ O ₃ (s ₂)	delta	403	H ₃ PO ₄ (s)	solid
359	Al ₂ O ₃ (s ₃)	kappa	404	AlP(s)	solid
360	Al ₂ O ₃ (s ₄)	solid	405	SiP(s)	solid
361	Al(OH) ₃ (s)	solid	406	S(s)	solid
362	Al ₂ O ₃ (H ₂ O)(s)	solid	407	S(s ₂)	solid
363	Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₃ (s)	solid	408	SO ₃ (s)	solid
364	NaAlO ₂ (s)	solid-a	409	Na ₂ S(s)	solid
365	NaAl ₉ O ₁₄ (s)	solid	410	Na ₂ S ₂ (s)	solid
366	Na ₂ Al ₁₂ O ₁₉ (s)	solid	411	Na ₂ S ₂ (s)	solid_β
367	Al ₈ Mg ₅ (s)	beta	412	Na ₂ S ₃ (s)	solid
368	Si(s)	solid	413	Na ₂ S ₄ (s)	solid
369	Si ₂ H ₆ (s)	solid	414	Na ₂ SO ₃ (s)	solid
370	SiC(s)	solid_α	415	Na ₂ SO ₄ (s)	solid_iv
371	SiC(s ₂)	solid_β	416	Na ₂ SO ₄ (H ₂ O) ₁₀ (s)	solid
372	SiO ₂ (s)	solid	417	Na ₃ (OH)(SO ₄)(s)	solid
373	SiO ₂ (s ₂)	solid	418	MgS(s)	solid
374	SiO ₂ (s ₃)	solid	419	MgSO ₄ (s)	solid
375	SiO ₂ (s ₄)	solid	420	MgSO ₄ (H ₂ O)(s)	solid
376	SiO ₂ (s ₅)	solid	421	MgSO ₄ (H ₂ O) ₆ (s)	solid
377	SiO ₂ (s ₆)	solid	422	MgSO ₄ (H ₂ O) ₇ (s)	solid
378	SiO ₂ (s ₇)	solid	423	AlS(s)	solid
379	SiO ₂ (s ₈)	solid	424	Al ₂ S ₃ (s)	solid
380	H ₂ SiO ₃ (s)	solid	425	Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	solid
381	H ₄ SiO ₄ (s)	solid	426	SiS(s)	solid
382	Mg ₂ Si(s)	solid	427	SiS ₂ (s)	solid
383	MgSiO ₃ (s)	solid	428	P ₂ S ₃ (s)	solid

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
429	NH4Cl(s)	solid_low-t	474	K3Mg2Cl7(s)	solid
430	NaCl(s)	halite	475	KAlCl4(s)	solid
431	NaClO4(s)	solid_i	476	Ca(s)	solid_α
432	MgCl2(s)	solid	477	CaH2(s)	solid
433	Mg(OH)Cl(s)	solid	478	CaO(s)	lime
434	MgCl2(H2O)(s)	solid	479	CaO2(s)	solid
435	NaMgCl3(s)	perovskite	480	Ca(OH)2(s)	solid
436	Na2MgCl4(s)	solid	481	CaCO3(s)	solid
437	K(s)	solid	482	CaCO3(s2)	solid
438	KH(s)	solid	483	CaC2O4(H2O)(s)	solid
439	KO2(s)	solid	484	CaMg2(s)	solid
440	K2O(s)	solid	485	CaMg(CO3)2(s)	solid
441	K2O2(s)	solid	486	'Al2Ca'(s)	al2ca
442	KOH(s)	solid	487	Al4Ca(s)	al4ca
443	KOH(s2)	solid	488	CaAl2O4(s)	solid
444	K2CO3(s)	solid_a	489	CaAl4O7(s)	solid
445	KHCO3(s)	solid	490	Ca3Al2O6(s)	solid
446	KAlO2(s)	solid-a	491	(CaO)3(Al2O3)(H2O)6(s)	solid
447	K2SiO3(s)	solid	492	(CaO)4(Al2O3)(H2O)13(s)	solid
448	K2Si2O5(s)	solid-a	493	CaMg2Al16O27(s)	solid
449	K2Si2O5(s2)	solid-b	494	CaSi(s)	casi
450	K2Si2O5(s3)	solid-c	495	CaSiO3(s)	solid
451	K2Si4O9(s)	solid-a	496	Ca2SiO4(s)	solid
452	K2Si4O9(s2)	solid-b	497	Ca3SiO5(s)	solid
453	KAlSiO4(s)	solid	498	Ca3Si2O7(s)	solid
454	KAlSiO4(s2)	solid	499	(CaO)(SiO2)2(H2O)2(s)	solid
455	KAlSi2O6(s)	solid	500	(CaO)3(SiO2)2(H2O)3(s)	solid
456	KAlSi2O6(s2)	solid	501	(CaO)4(SiO2)6(H2O)5(s)	solid
457	KAlSi3O8(s)	solid	502	(CaO)5(SiO2)6(H2O)3(s)	solid
458	KAlSi3O8(s2)	solid	503	(CaO)6(SiO2)6(H2O)(s)	solid
459	KAlSi3O8(s3)	solid	504	(CaO)8(SiO2)6(H2O)3(s)	solid
460	KAl3Si3O10(OH)2(s)	solid	505	(CaO)10(SiO2)12(H2O)11(s)	solid
461	KAl7Si11O30(OH)6(s)	solid	506	(CaO)10(SiO2)12(H2O)21(s)	solid
462	KMg3AlSi3O10(OH)2	solid	507	(CaO)12(SiO2)6(H2O)7(s)	solid
463	KH2PO4(s)	solid	508	Na4CaSi3O9(s)	solid
464	K2S(s)	solid	509	Na2CaSi5O12(s)	solid
465	K2SO3(s)	solid	510	Na2Ca2Si3O9(s)	solid
466	K2SO4(s)	solid_α	511	Na2Ca3Si6O16(s)	solid
467	K3Na(SO4)2(s)	solid	512	CaOMgOSiO2(s)	solid
468	KAl(SO4)2(s)	solid	513	CaAl2SiO6(s)	solid
469	KAl(SO4)2(H2O)12(s)	solid	514	CaAl2Si2O8(s)	solid
470	KCl(s)	sylvite	515	CaAl2Si2O8(s2)	solid
471	KClO4(s)	solid_i	516	Ca2Al2SiO7(s)	solid
472	KMgCl3(s)	solid	517	Ca3Al2Si3O12(s)	solid
473	K2MgCl4(s)	solid	518	CaAl2Si2O7(OH)2(H2O)(s)	solid

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
519	CaAl ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂ (s)	solid	564	CrS(s)	solid-a
520	CaAl ₁₄ Si ₂₂ O ₆₀ (OH) ₁₂ (s)	solid	565	Cr ₂ S ₃ (s)	solid
521	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)(s)	solid	566	Cr ₃ S ₄ (s)	solid
522	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)(s ₂)	solid	567	Cr ₂ (SO ₄) ₃ (s)	solid
523	(CaO) ₂ (Al ₂ O ₃) ₂ (SiO ₂) ₈ (H ₂ O) ₇	solid	568	CrCl ₂ (s)	solid
524	CaS(s)	solid	569	K ₂ CrO ₄ (s)	solid
525	CaSO ₃ (s)	solid	570	K ₂ CrO ₄ (s ₂)	solid-b
526	CaSO ₄ (s)	solid	571	CaCr ₂ O ₄ (s)	beta
527	CaSO ₃ (H ₂ O) ₂ (s)	solid	572	Fe(s)	bcc
528	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂ (s)	solid	573	Fe(s ₂)	fcc
529	CaCl ₂ (s)	solid	574	Fe ₃ C(s)	solid-a
530	CaOCl ₂ (s)	solid	575	Fe ₃ C(s ₂)	solid-b
531	CaO(CaCl ₂) ₄ (s)	solid	576	FeO(s)	wustite
532	CaOHCl(s)	solid	577	Fe ₂ O ₃ (s)	hematite
533	CaCl ₂ (H ₂ O) ₆ (s)	solid	578	Fe ₂ O ₃ (s ₂)	solid
534	CaAlCl ₅ (s)	solid	579	Fe ₂ O ₃ (s ₃)	solid
535	K ₂ Ca(CO ₃) ₂ (s)	solid	580	Fe ₃ O ₄ (s)	solid
536	K ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₃ (s)	solid	581	Fe ₃ O ₄ (s ₂)	solid
537	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ (s)	solid	582	Fe ₃ O ₄ (s ₃)	solid
538	KCaCl ₃ (s)	solid	583	Fe ₃ O ₄ (s ₄)	solid
539	Ti(s)	solid_α	584	Fe(OH) ₂ (s)	solid
540	TiC(s)	solid	585	Fe(OH) ₃ (s)	solid
541	TiO(s)	solid_α	586	Fe ₂ O ₃ (H ₂ O)(s)	solid
542	TiO ₂ (s)	rutile	587	FeCO ₃ (s)	siderite
543	Na ₂ TiO ₃ (s)	solid-a	588	(Na ₂ O)(Fe ₂ O ₃)(s)	solid
544	MgTiO ₃ (s)	solid	589	(MgO)(Fe ₂ O ₃)(s)	solid
545	TiAl(s)	solid	590	FeAl ₃ (s)	solid
546	Al ₂ TiO ₅ (s)	tialite	591	FeAl ₂ O ₄ (s)	hercynite
547	SiTi(s)	siti	592	Al ₂ Fe ₂ O ₆ (s)	solid
548	TiS(s)	solid	593	FeSi(s)	solid
549	TiCl ₂ (s)	solid	594	FeSiO ₃ (s)	solid
550	K ₂ TiO ₃ (s)	solid	595	Fe ₂ SiO ₄ (s)	fayalite
551	CaTiO ₃ (s)	solid	596	FeS(s)	solid
552	Cr(s)	solid	597	FeS(s ₂)	solid
553	CrO ₂ (s)	solid	598	FeS(s ₃)	solid
554	CrO ₃ (s)	solid	599	FeS ₂ (s)	pyrite
555	Cr ₂ O ₃ (s)	solid	600	FeS ₂ (s ₂)	solid
556	Cr ₃ O ₄ (s)	solid	601	FeSO ₄ (s)	solid
557	Cr ₅ O ₁₂ (s)	solid	602	FeCl ₂ (s)	solid
558	Cr(CO) ₆ (s)	solid	603	NaFeCl ₄ (s)	solid
559	Na ₂ CrO ₄ (s)	solid-a	604	KFeCl ₃ (s)	solid
560	(Na ₂ O)(Cr ₂ O ₃)(s)	solid	605	CaFe ₂ O ₄ (s)	solid
561	(MgO)(Cr ₂ O ₃)(s)	chromite	606	FeTi(s)	solid
562	CrSi ₂ (s)	solid	607	Co(s)	solid
563	Cr ₃ Si(s)	solid	608	Co(s ₂)	solid

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
609	CoO(s)	solid	654	Ni3S4(s)	ni3s4_poly
610	Co3O4(s)	solid	655	NiSO4(s)	solid
611	Co(OH)2(s)	solid	656	NiSO4(H2O)(s)	solid
612	CoCO3(s)	sphero.ite	657	NiCl2(s)	solid
613	CoAl(s)	solid	658	NiCl2(H2O)2(s)	solid
614	CoAl3(s)	solid	659	NiAl2Cl8(s)	solid
615	Co2Al5(s)	solid	660	KNiCl3(s)	solid
616	CoSi(s)	solid	661	NiCaSi2O6(s)	ca-ni_pyroxene
617	Co2SiO4(s)	solid	662	NiTi(s)	solid
618	CoP(s)	solid	663	(NiO)(Cr2O3)(s)	solid
619	CoS(s)	solid	664	(NiO)(Fe2O3)(s)	solid-a
620	CoS2(s)	solid	665	(NiO)(Fe2O3)(s2)	solid-b
621	Co3S4(s)	linneite	666	NiFe2Cl8(s)	solid
622	CoSO4(s)	solid	667	Cu(s)	solid
623	CoSO4(s2)	solid	668	CuO(s)	tenorite
624	CoSO4(H2O)6(s)	solid	669	Cu2O(s)	solid
625	CoSO4(H2O)7(s)	bieberite	670	Cu(OH)2(s)	solid
626	CoCl2(s)	solid	671	CuCO3(s)	solid
627	CoCl2(H2O)2(s)	solid	672	CuC2O4(s)	solid
628	CoCl2(H2O)6(s)	solid	673	CuS(s)	covellite
629	Na2CoCl4(s)	solid	674	Cu2S(s)	chalcocite
630	CoAl2Cl8(s)	solid	675	Cu2S(s2)	solid-b
631	KCoCl3(s)	solid	676	Cu2S(s3)	solid-c
632	K2CoCl4(s)	solid	677	CuSO4(s)	solid
633	(CoO)(TiO2)(s)	solid	678	Cu2SO4(s)	solid
634	(CoO)(Cr2O3)(s)	solid	679	CuCl(s)	solid
635	(CoO)(Fe2O3)(s)	solid	680	CuCl2(s)	solid
636	CoFe2Cl8(s)	solid	681	CuCl2(H2O)2(s)	solid
637	Ni(s)	solid_fcc	682	CuFeS2(s)	solid
638	NiO(s)	solid	683	Zn(s)	solid
639	NiOOH(s)	solid	684	ZnO(s)	zincite
640	Ni(OH)2(s)	solid	685	Zn(OH)2(s)	gamma
641	NiO2(H2O)(s)	solid	686	ZnCO3(s)	smithso.te
642	NiCO3(s)	solid	687	ZnCO3(H2O)(s)	solid
643	MgNi2(s)	solid	688	ZnAl2O4(s)	solid
644	NiAl(s)	solid	689	Zn2SiO4(s)	willemite
645	NiSi(s)	solid	690	ZnS(s)	sphal.ite
646	Ni2Si(s2)	beta	691	ZnS(s2)	wurtzite
647	Ni2SiO4(s)	solid	692	ZnSO4(s)	solid_α
648	NiP2(s)	solid	693	ZnO(ZnSO4)2(s)	solid
649	NiS(s)	solid_α	694	ZnSO4(H2O)(s)	solid
650	NiS(s2)	solid_β	695	ZnCl2(s)	solid
651	NiS2(s)	solid-1	696	Sr(s)	fcc
652	Ni3S2(s)	solid_i	697	Sr(s2)	bcc
653	Ni3S2(s2)	solid_ii	698	SrH2(s)	solid

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
699	SrC2(s)	solid	744	(FeO)(MoO3)(s)	solid
700	Sr3N2(s)	solid	745	(SrO)(MoO3)(s)	solid
701	SrO(s)	solid	746	Ba(s)	solid
702	SrO2(s)	solid	747	BaH2(s)	solid
703	Sr(OH)2(s)	solid	748	BaC2(s)	solid
704	Sr(NO3)2(s)	solid	749	Ba3N2(s)	solid
705	Sr(NO3)2(H2O)4(s)	solid	750	BaO(s)	solid
706	Mg2Sr(s)	solid	751	BaO2(s)	solid
707	Mg17Sr2(s)	solid	752	Ba(OH)2(s)	solid_α
708	Mg23Sr6(s)	solid	753	Ba(OH)2(H2O)8(s)	solid
709	Mg38Sr9(s)	solid	754	Ba(NO3)2(s)	nitrobarit
710	Al2Sr(s)	solid	755	Ba(N3)2(H2O)(s)	solid
711	Al4Sr(s)	solid	756	(BaO)(Al2O3)(s)	solid
712	Al7Sr8(s)	solid	757	(BaO)3(Al2O3)(s)	solid
713	(SrO)(Al2O3)(s)	solid-a	758	(BaO)(SiO2)(s)	solid
714	(SrO)(Al2O3)(s2)	solid-b	759	(BaO)(SiO2)2(s)	solid
715	(SrO)(SiO2)(s)	solid	760	(BaO)2(SiO2)(s)	solid
716	(SrO)2(SiO2)(s)	solid	761	(BaO)2(SiO2)3(s)	solid
717	SrHPO4(s)	solid	762	BaS(s)	solid
718	SrS(s)	solid	763	BaSO4(s)	barite
719	SrSO4(s)	celestite	764	BaCl2(s)	solid
720	SrCl2(s)	solid	765	BaCl2(s2)	solid-2
721	SrCl2(s2)	solid	766	Ba(ClO2)2(s)	solid
722	SrCl2(H2O)(s)	solid	767	BaCl2(H2O)(s)	solid
723	SrCl2(H2O)2(s)	solid	768	BaCl2(H2O)2(s)	solid
724	SrCl2(H2O)6(s)	solid	769	Ba(ClO4)2(H2O)3(s)	solid
725	K2SrCl4(s)	solid	770	BaCa(CO3)2(s)	alstonite
726	KSr2Cl5(s)	solid	771	BaCa(CO3)2(s2)	barytoalcite
727	(SrO)(TiO2)(s)	solid	772	CaBaCl4(s)	solid
728	(SrO)2(TiO2)(s)	solid	773	(BaO)(TiO2)(s)	solid-a
729	(SrO)4(TiO2)3(s)	solid	774	(BaO)(TiO2)(s2)	solid-b
730	Mo(s)	solid	775	(BaO)2(TiO2)(s)	solid
731	MoO2(s)	solid	776	BaCrO4(s)	solid
732	MoO3(s)	solid	777	BaSrTiO4(s)	solid
733	Mo(CO)6(s)	solid	778	BaMoO3(s)	s1
734	(Na2O)(MoO3)(s)	solid-a	779	BaMoO4(s)	solid
735	(MgO)(MoO3)(s)	solid	780	Ce(s)	beta
736	MoSi2(s)	solid	781	Ce(s2)	gamma
737	MoS2(s)	solid	782	CeH2(s)	solid
738	MoS3(s)	solid	783	CeO2(s)	solid
739	Mo2S3(s)	solid	784	Ce2O3(s)	solid
740	MoCl4(s)	solid	785	MgCe(s)	solid
741	MoO2Cl2(s)	solid	786	CeAl2(s)	solid
742	(CaO)(MoO3)(s)	pawellite	787	AlCeO3(s)	solid(perovskite)
743	Fe3Mo2(s)	solid	788	Al11O18Ce(s)	solid

A.4. Phasendatenbank der thermodynamischen Simulationen

Nr.	Spezies	Phase	Nr.	Spezies	Phase
789	CeSi2(s)	solid			
790	CeS(s)	solid			
791	CeS2(s)	solid			
792	Ce2S3(s)	solid			
793	Ce3S4(s)	solid			
794	Ce2(SO4)3(s)	solid			
795	CeCl3(s)	solid			
796	Na3Ce5Cl18(s)	solid			
797	K2CeCl5(s)	solid			
798	K3CeCl6(s)	solid			
799	CeCrO3(s)	solid			

A.5. Einstellungen am MBMS

Linsensystem:

Kathode:

Emissionsspannung : -50 V
Emissionsstrom : 1,0 mA

Optik:

Ionenregion : 8 V
Extraktor : -22 V
Linsen 1/3 : 64 V
Linse 2 : -400 V
Eintrittslinse : -53 V
Austrittslinse : 10 V

Quadrupol:

Q1 pole reverse : reverse
Q1_delta_res : 100 %
mass_pgm : 20 %

SEV:

Dynodenpolarität : negativ
Dynodenspannung : 5000 V
Verstärker : 1830 V

Verstärker:

Typ : 1_Counting

Rezipient:

Öffnungen der Blende:

Eintrittsöffnung : 0,3 mm
Skimmer : 1,0 mm
Blende Kammer 2/3 : 1,5 mm

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Anstellung als Doktorand am Institut für Energieforschung (IEF-2) der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. LORENZ SINGHEISER für die Vergabe und die Möglichkeit der Durchführung meiner Doktorarbeit. Danken möchte ich auch Herrn Priv.-Doz. Dr. MICHAEL MÜLLER für die hervorragende Betreuung und die sehr schnelle Durchsicht dieser Arbeit.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des IEF-2 bedanken, die mich bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben. Im Besonderen bedanke ich mich bei Herrn MARC BLÄSING, und Herrn Dr. MICHAEL RIESS für die zahlreichen fruchtbaren Gespräche zum Thema Heißgasreinigung und die gute Zusammenarbeit am Molekularstrahlmassenspektrometer. Herrn TOBIAS MELCHIOR danke ich für die wertvolle Unterstützung beim Formatieren dieser Arbeit. Herrn GÜNTHER PÜTZ, Herrn DIETER KATH sowie Herrn Dipl.-Ing. EGON SEELBACH danke ich für die technische Unterstützung. Herrn Dipl.-Ing. DIETMAR KOBERTZ danke ich für die Materialbereitstellung.

Für das angenehme Arbeitsklima danke ich weiterhin Frau CRISTINA ASENSIO JIMENEZ Frau GIULIA CHIAVAROLI, Frau LAURA GARCIA, Herrn Thomas Hüttel, Herrn MINGSHUI MA, Frau Dr. ANNETT MÖBIUS, Herrn THOMAS NENTWIG, Herrn Dr. JAVIER PIRON ABELLAN, Herrn Dr. DOMINIC SCHLEHUBER, Herrn Dr. MARKO SUBANOVIC, Frau ANGELA TAMBURRO und Herrn MOSTAFA ZINI.

Den Mitarbeitern des CHRISGAS-, GreenSyngas- sowie des UNIQUE-Projekts, insbesondere Herrn STEFAN KOPPATZ (TU Wien), danke ich für die Unterstützung und den freundlichen Umgang.

Ein besonderer Dank geht letztlich an meine Eltern und meine Freundin Saskia, die mich die gesamte Zeit unterstützt haben.