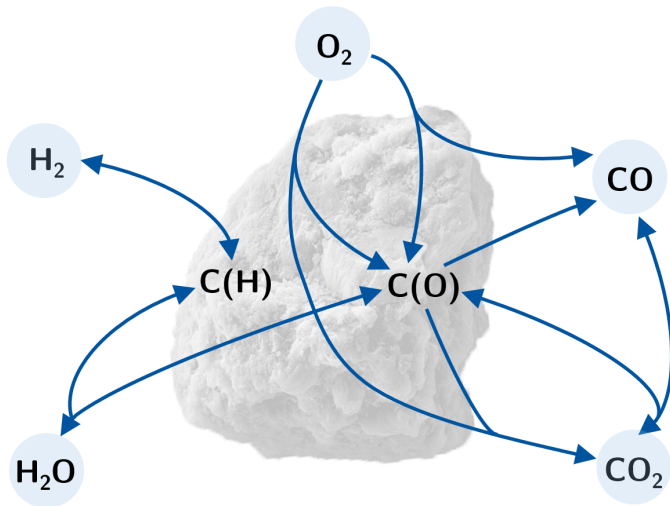


Thobias Kreitzberg

Heterogene Reaktionskinetik alternativer Festbrennstoffe



Heterogene Reaktionskinetik alternativer Festbrennstoffe

Heterogeneous Reaction Kinetics of Alternative Solid Fuels

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

vorgelegt von
Thobias Kreitzberg

Berichter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer

Tag der mündlichen Prüfung:

26. Februar 2021

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der
Universitätsbibliothek online verfügbar.

Kurzfassung

Zur Erreichung des in dem *Übereinkommen von Paris* ausgerufenen 1,5 °C-Ziels sind einschneidende Maßnahmen zur drastischen Reduktion der weltweiten CO₂-Emissionen unabdingbar. Einen Beitrag zur Realisierung dieser Ziele können *Carbon Capture & Utilization* sowie *Carbon Capture & Storage* Technologien liefern, bei denen das in Verbrennungsprozessen gebildete CO₂ entweder stofflich weiterverarbeitet und genutzt (CCU) oder verpresst und gelagert (CCS) wird. Eine Voraussetzung zur erfolgreichen Anwendung dieser Verfahren ist das grundlegende Verständnis der thermochemischen Konversionsvorgänge der in diesem Zusammenhang eingesetzten Brennstoffe. Mit den experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur heterogenen Umsetzung kohlenstoffhaltiger Festbrennstoffpartikel aus alternativen Rohstoffen liefert diese Arbeit einen Beitrag zur Verwirklichung dieser technischen Prozesse. Neben einem biogenen Brennstoff aus torrefiziertem Buchenholz wird zudem ein Ersatzbrennstoff bestehend aus Reststoffen analysiert. Als Vertreter der fossilen Brennstoffe wird als Referenz ebenso Rheinische Braunkohle in die Untersuchungen dieser Arbeit einbezogen.

Die Konversion der Brennstoffe wird experimentell in einem dafür speziell konzipierten Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab in einem Temperaturbereich von 450 °C bis 1200 °C und Gasatmosphären bestehend aus jeweils 20 Vol.-% Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf bei atmosphärischem Absolutdruck durchgeführt. Die Untersuchungen offenbaren deutliche Diskrepanzen der Umsatzgeschwindigkeit des Ersatzbrennstoffs und Buchenholzes bei der Konversion mit CO₂ und H₂O im Temperaturbereich 700–1000 °C, während für höhere Temperaturen eine Annäherung der Reaktionsraten beobachtet werden kann. Als maßgebliche Ursache für dieses Verhalten werden unterschiedliche Stofftransportwiderstände der beiden Brennstoffen identifiziert. Die Versuchsergebnisse werden zur Extraktion kinetischer Parameter für ein eindimensionales Partikelmodell genutzt, um so ein prädiktives Tool für die Vorhersage der thermochemischen Konversion in komplexen Gasgemischen zu erhalten.

Abstract

To achieve the 1,5 °C goal proclaimed in the *Paris Agreement*, drastic measures for the reduction of worldwide CO₂ emissions are indispensable. A contribution to the realization of these goals can be made by *Carbon Capture & Utilization* and *Carbon Capture & Storage* technologies, in which CO₂ formed in combustion processes is either further processed and utilized (*CCU*) or compressed and stored (*CCS*). For the successful application of these processes sound understanding of the thermochemical conversion processes of the fuels used in this context is a fundamental requirement. With the experimental and theoretical investigations on the heterogeneous conversion of carbonaceous solid fuel particles from alternative raw materials, this work contributes to the realization of these technical processes. In addition to a biogenic fuel made of torrefied beech wood, a surrogate fuel consisting of residues is analyzed. As a representative of fossil fuels, Rhenish lignite is also included as a reference in the investigations of this work.

The conversion of these fuels is carried out experimentally in a specially designed lab-scale fluidized bed reactor in a temperature range from 450 °C to 1200 °C and gas atmospheres consisting of 20 Vol.-% oxygen, carbon dioxide and water vapour at atmospheric pressure. The investigations reveal clear discrepancies in the rate of conversion of the surrogate fuel and beech wood during conversion with CO₂ and H₂O in the temperature range 700–1000 °C, while for higher temperatures convergence of both reaction rates is observed. Different mass transfer resistances are identified for both fuels as the main reason. The experimental results are used to extract kinetic parameters for a detailed one-dimensional particle model, in order to obtain a predictive tool for thermochemical conversion of alternative fuels in complex gas mixtures.

Danksagung

Diese Dissertation ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung der RWTH Aachen in der Zeit von Juli 2014 bis April 2020 entstanden.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Professor Reinhold Kneer für das zu jeder Zeit in mich gesetzte Vertrauen und für die Ermöglichung dieser Arbeit bedanken. Herrn Professor Scherer danke ich für die Übernahme des Korreferats und Herrn Professor Jupke für sein Fungieren als Vorsitzender der Prüfungskommission. Herrn Dr. Bernd Hillemacher danke ich für das Herstellen wertvoller Kontakte zur Industrie.

Den Kolleginnen und Kollegen am WSA gilt ein ganz besonderer Dank, die dort stets für eine angenehm heitere und lockere Atmosphäre gesorgt haben. Nennen möchte ich hier vor allem das „Team-Wirbelschicht“ bestehend aus Stefan Pielsticker und Benjamin Gövert sowie das fulminante „Büro 303“ mit Matthias Höfler und Georg Henning Möller. Zudem möchte ich allen aktiven und ehemaligen Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstatt sowie der EDV-Abteilung des WSA meinen Dank aussprechen, die zum Erfolg der mit dieser Arbeit in Verbindung stehenden Experimente wesentlich beigetragen haben. Auch den Kolleginnen des Sekretariats möchte ich herzlich für ihren täglichen Einsatz danken. Bei Kurt Nährich bedanke ich mich für die Organisation des wöchentlichen Kicks am Aachener Königshügel, der für einen wohltuenden sportlichen Ausgleich gesorgt hat.

Ferner danke ich allen Mitgliedern des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanzierten Projektes SFB/TRR 129 „Oxyflame“ für den exzellenten wissenschaftlichen Austausch und die außerordentliche Hilfsbereitschaft, besonders von Christin Pflieger und Carsten Wedler. Ein weiterer wichtiger Grundpfeiler dieser Dissertation wurde durch das Forschungskonsortium des Projektes „HVI-GasTech“ gebildet, welches von der Helmholtz-Gemeinschaft gefördert wurde. Mein Dank gilt dem gesamten Kollegium dieses Projektes. Vor allem während der

frühen Entstehungsphase dieser Dissertation habe ich durch den so entstandenen Kontakt zu Philipp Stoesser viel lernen dürfen. Danke dafür!

Weiterhin möchte ich den zahlreichen Studierenden danken, die mit dem Fleiß, den sie in ihre Projekt-, Bachelor- und Masterarbeiten gesteckt haben, einen essentiellen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Hervorheben möchte ich hier Philipp Achtelik, Jan Adams, Christian Axt, Marius Berkemeier, Carl Bormann, Marius Doraji, Andre Kindsvater, Johannes Verweyen, Frederik Voß und Danlin Zhang.

Mein größter Dank gilt meiner gesamten Familie: Insbesondere meiner Frau Cathrin, ohne deren bedingungslose Unterstützung und unendliche Liebe das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Meinem Sohn Leo, der es selbst in den frustrierendsten Phasen der Anfertigung dieser Arbeit geschafft hat, mir ein Lächeln auf die Lippen zu zaubern. Meinen Eltern, die mich auf allen Wegen ermutigt, unterstützt und das Studium als Grundstein dieser Arbeit ermöglicht haben. Dafür danke ich euch von Herzen.

Publikationsliste

Diese Dissertation beinhaltet Teile folgender zuvor publizierter Forschungsarbeiten, die stellenweise ohne Zitierung verwendet werden:

Haustein, H. D.; Kreitzberg, T.; Gövert, B. M.; Massmeyer, A.; Kneer, R. Establishment of kinetic parameters of particle reaction from a well-stirred fluidized bed reactor. *Fuel* 2015, 158, 263–269.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.038>

Diese Veröffentlichung beinhaltet erste Charakterisierungen des experimentellen Aufbaus des Wirbelschichtreaktors und Ergebnisse zur CO₂-Vergasungsreaktion von pyrolysierten, biogenen Feststoffpartikeln.

Mueller, A.; Haustein, H. D.; Stoesser, P.; Kreitzberg, T.; Kneer, R.; Kolb, T. Gasification Kinetics of Biomass- and Fossil-Based Fuels: Comparison Study Using Fluidized Bed and Thermogravimetric Analysis. *Energy & Fuels* 2015, 29, 6717–6723.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01123>

In dieser Publikation wurden Reaktionsraten zur CO₂-Vergasung von fossilen und biogenen Partikeln miteinander verglichen, die in verschiedenen Versuchsaufbauten vermessen wurden. Ein wesentliches Ergebnis dieser Studie ist, dass die thermische Historie eines Partikels einen maßgeblichen Einflussfaktor auf die Konversionsgeschwindigkeit darstellt.

Kreitzberg, T.; Haustein, H. D.; Gövert, B. M.; Kneer, R. Investigation of Gasification Reaction of Pulverized Char Under N₂ /CO₂ Atmosphere in a Small-Scale Fluidized Bed Reactor. *Journal of Energy Resources Technology* 2016, 138, 042207.
<https://doi.org/10.1115/1.4032791>

Das hier genannte Paper vergleicht zwei häufig verwendete kinetische Ansätze zur Modellierung der CO₂-Vergasungsreaktion: Den Ansatz n -

ter-Ordnung und den *Langmuir-Hinshelwood*-Ansatz. Gemessene Reaktionsraten werden mit beiden Ausdrücken mit geringen Abweichungen voneinander treffend wiedergegeben. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der *Langmuir-Hinshelwood*-Ansatz der Charakteristik der Reaktion besser entspricht.

Kreitzberg, T.; Gövert, B. M.; Pielsticker, S.; Kneer, R. CO₂ and H₂O Gasification under Chemically and Diffusion Controlled Conditions. In 33rd Annual International Pittsburgh Coal Conference 2016, Cape Town, South Africa, August 8-12, 2016.

In diesem Konferenzbeitrag konnte demonstriert werden, dass das Modell nach *Thiele* zur Modellierung von Reaktionsraten der H₂O- und CO₂-Vergasung unter Regime II Bedingungen geeignet ist. Die Einflüsse der Partikelgröße ebenso wie der Temperatur auf die Reaktivität werden mit diesem Modell erfasst.

Gövert, B. M.; Pielsticker, S.; Kreitzberg, T.; Habermehl, M.; Hatzfeld, O.; Kneer, R. Measurement of reaction rates for pulverized fuel combustion in air and oxyfuel atmosphere using a novel fluidized bed reactor setup. *Fuel* 2017, 201, 81–92.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.009>

Diese Veröffentlichung beinhaltet experimentelle Ergebnisse zur Verbrennung fossiler Brennstoffpartikel sowohl unter synthetischer Luft- als auch unter Oxyfuel-Atmosphäre.

Stoesser, P.; Schneider, C.; Kreitzberg, T.; Kneer, R.; Kolb, T. On the influence of different experimental systems on measured heterogeneous gasification kinetics. *Applied Energy* 2018, 211, 582–589.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.037>

In dieser Veröffentlichung wird die Interpretation reaktionskinetischer Messdaten, die aus unterschiedlichen Messsystemen stammen, hinterfragt und analysiert. Es zeigt sich, dass jede betrachtete Messapparatur einen spezifischen Korridor in Bezug auf die einstellbaren Randbedingungen (T , p_i) aufweist, in dem die heterogene Reaktionskinetik zuverlässig detektierbar ist. Ein Verlassen dieses Korridors führt zu Messdaten, die

zwar Systemcharakteristika widerspiegeln, jedoch unbrauchbar für die Bestimmung von Konversionsraten sind.

Kreitzberg, T.; Wirch, N.; Bormann, C.; Pielsticker, S.; Hatzfeld, O., Kneer, R. Thermally induced changes in microstructure and reactivity of biogenic and fossil fuel particles. *Applied Energy* 2019, 254.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113607>

In diesem Journal-Beitrag wird der thermische Einfluss auf Struktur und Reaktivität fossiler und biogener Brennstoffpartikel analysiert. Es wird demonstriert, dass die Wärmeeinwirkung eine mikroskopisch detektierbare Umstrukturierung der Kohlenstoffmatrix von amorph zu turbostratisch hervorruft, die möglicherweise für die gemessene Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit mit zunehmender Dauer der Wärmeeinwirkung mitverantwortlich ist.

Kreitzberg, T.; Phounglamcheik, A.; Haugen, N. E. L.; Kneer, R.; Umeki, K. A Shortcut Method to Predict Particle Size Changes during Char Combustion and Gasification under regime II Conditions. *Combustion Science and Technology* 2019.
<https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1678919>

Das oben genannte Paper liefert ein einfach anzuwendendes Short-Cut Modell zur Vorhersage der Partikelgrößenänderung während der heterogenen Konversion unter Regime II. Das Modell wird mit Experimenten in einem Flachflammenbrenner und in der Theorie mit einem Schalenmodell validiert.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	XIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Kohlenstoffhaltige Festbrennstoffe	7
2.1.1 Biogene, holzartige Brennstoffe	7
2.1.2 Rheinische Braunkohle	9
2.1.3 Ersatzbrennstoffe aus Siedlungsabfällen	11
2.2 Verbrennungs- und Vergasungsprozesse	12
2.3 Heterogene Kinetik fester Brennstoffe	16
3 Experimentelle Arbeiten und Auswertemethodik	33
3.1 Brennstoffcharakterisierung	33
3.1.1 Herkunft und Präparation der Brennstoffe	34
3.1.2 Elementare Brennstoffzusammensetzung	35
3.1.3 Morphologie und Partikelstruktur	40
3.2 Experimenteller Aufbau	54
3.2.1 Wirbelschichtreaktor	55
3.2.2 Gaszufuhrsystem	57
3.2.3 FTIR-Messsystem und Spektrenauswertung	60
3.2.4 Versuchsdurchführung	63
3.3 Auswertemethodik	66
3.3.1 Bilanzgleichungen der Reaktionen	66
3.3.2 Strömungsmechanische Systemanalyse	73
4 Schalenmodell	79
4.1 Formulierung des Schalenmodells	79
4.1.1 Heterogener Reaktionsmechanismus	81

4.1.2	Stoffmengenbilanz gasförmiger Spezies	90
4.1.3	Energiebilanz	94
4.2	Numerische Implementierung des Modells	98
4.2.1	Rechengitter	100
4.2.2	Diskretisierungsschema	101
5	Theoretische und experimentelle Analyse der Reaktionskinetik	105
5.1	Einteilung der Reaktionsregime	105
5.2	Kalibrierung des Schalenmodells	120
5.3	Ergebnisse des Schalenmodells	129
6	Zusammenfassung	139
	Literatur	143
A	Anhang	157
A.1	Feste Brennstoffe	157
A.2	Versuchsaufbau und -auswertung	161
A.3	Modellierungsdetails	162

Nomenklatur

Abkürzungen

a	Jahr
a.u.	Willkürliche Einheit, engl.: arbitrary unit
AI	Alkali-Index
an	Analysenfeucht
ATR	engl.: attenuated total reflectance
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CBK	engl.: Carbon Burnout Kinetics
CBK/E	engl.: Carbon Burnout Kinetics/Extended
CFD	engl.: computational fluid dynamics
DAE	Distributed-Activation-Energy(-Modell)
DAE	engl.: <i>Dubinin-Astakhov</i> equation
DFT	Dichtefunktionaltheorie, engl.: density functional theory
DGL	Differentialgleichung
FBR	Wirbelschichtreaktor, engl.: fluidized bed reactor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
G/F	Gas/Feststoff
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gtoe	Gigatonne Öleinheiten, engl.: giga tons oil equivalent
Hg	Quecksilber
LH	<i>Langmuir-Hinshelwood</i>
MCT	engl.: mercury cadmium telluride
Mech.	Mechanismus
MFC	Massendurchflussregler, engl.: mass flow controller
MOL	Linienmethode, engl.: method of lines
MPS	Mechanisch-physikalische Stabilisierung
Por.	Porosimetrie
Pykno.	Pyknometrie
Pyr.	Pyrolysiert

Nomenklatur

RBK	Rheinische Braunkohle
RDF	Ersatzbrennstoff, engl.: refuse derived fuel
REM	Rasterelektronenmikroskop
SDG	engl.: sustainable development goals
SDS	engl.: sustainable development scenario
TBH	Torrefiziertes Buchenholz
Torr.	Torrefiziert
TPD	engl.: temperature programmed desorption
Vol.-%	Volumenprozent
waf	Wasser- und aschefrei
wf	Wasserfrei
WSR	Wirbelschichtreaktor
WTA	Wirbelschicht-Trocknung mit interner Abwärmenutzung

Konstanten

g	Erdbeschleunigung	$9,81 \text{ m s}^{-2}$
N_{av}	<i>Avogadro</i> -Konstante	$6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
π	Kreiszahl	$3,1416$
\mathcal{R}	Universelle Gaskonstante	$8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
σ	<i>Stefan-Boltzmann</i> -Konstante	$5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$

Dimensionslose Kennzahlen

Ar	<i>Archimedes</i> -Zahl	$\Delta \rho \rho g L^3 \eta^{-2}$
Nu	<i>Nußelt</i> -Zahl	$\alpha d_p \lambda^{-1}$
Pr	<i>Prandtl</i> -Zahl	$\mu c_p \lambda^{-1}$
Re	<i>Reynolds</i> -Zahl	$u \rho L \eta^{-1}$
Sc	<i>Schmidt</i> -Zahl	$\mu \rho^{-1} D^{-1}$
Sh	<i>Sherwood</i> -Zahl	$\beta d_p D^{-1}$

Griechische Formelzeichen

α	Parameter der Faltungsfunktion	$\text{s}^{1/2}$
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
β	Parameter der Faltungsfunktion	$\text{s}^{-1/2}$

β	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
ϵ	Porosität	—
η	Dynamische Viskosität	Pa s
η	Effektivitätsfaktor	—
Γ	Effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Ω	Kollisionsintegral	—
ϕ	<i>Thiele</i> -Modul	—
Ψ	Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung	mol kJ^{-1}
ψ	Porenstrukturparameter	—
ρ	Massendichte	kg m^{-3}
σ	Kollisionsdurchmesser	m
σ	Standardabweichung	fallabhängig
τ	Tortuosität	—
θ	Oberflächenbedeckungsgrad	—
ξ	Anteil frischer Kohlenstoffzentren	—
ξ	Kohlenstoffdichte	mol m^{-2}

Tiefgestellte Indizes

0	Anfangszustand
<i>i</i>	Laufindex
ab	Abgeführt
ads	Adsorption
alu	Aluminiumoxid
app	Scheinbar (engl.: apparent)
b	Bulk
b	Rückwärts (engl.: backward)
c	Kohlenstoff
D	Deaktivierungsprozess
d	Konversion der deaktivierten Zentren
des	Desorption
eff	Effektiv
ex	(Partikel-)extern
exp	Experimentell
f	Vorwärts (engl.: forward), frei, frisch
H	Wasserstoff

Nomenklatur

I	Regime I
II	Regime II
in	(Partikel-)intern
k	<i>Knudsen</i>
kond	Kondensation
konv	Konvektion
l	Labil
mf	Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit
min	Mineralien
mod	Modell
O	Sauerstoff
p	Partikel
r	Reaktion
s	Stabil
str	Strahlung
waf	Wasser- und aschefrei
zu	Zugeführt
ü	Übergang

Hochgestellte Indizes

-	Mittelwert
^	Lokal
o	Standardbedingungen
f	Diffusiver Stoffstrom
p	Druckgetriebener Stoffstrom

Lateinische Formelzeichen

A	Parameter der <i>Antoine</i> -Gleichung	—
A	Äußere Partikeloberfläche	m ²
B	Parameter der <i>Antoine</i> -Gleichung	K
B	Permeabilität	m ²
C	Parameter der <i>Antoine</i> -Gleichung	K
c	Molare Konzentration	mol m ⁻³
c _p	Spezifische isobare Wärmekapazität	J kg ⁻¹ K

D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d	Durchmesser	m
E	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
f	Korrekturfaktor	—
G	<i>Gibbs</i> -Energie bzw. freie Enthalpie	J mol^{-1}
H	Enthalpie	J mol^{-1}
J	Flächenbezogener Stoffstrom	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante	—
k	Geschwindigkeitskonstante	reaktionsabhängig
L	Länge	m
\dot{m}	Massenstrom	kg s^{-1}
M	Molekulargewicht	kg mol^{-1}
m	Masse	kg
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol s^{-1}
n	Reaktionsordnung	—
p	Druck	Pa
\dot{Q}	Wärmestrom	W
R	spezifische Reaktionsrate	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
r	Reaktionsrate	s^{-1}
r	Radius	m
S	Entropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S_r	Reaktionsoberfläche	m^2
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
u	Geschwindigkeit	m s^{-1}
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
V	Volumen	m^3
W	Stofftransportwiderstand	s m^{-1}
w	Massenanteil	—
X	Kohlenstoffumsatz	—
x	Molanteil in der Flüssigphase	—
x	Ortskoordinate	m
y	Molanteil in der Gasphase	—

1 Einleitung

Im September 2015 verabschiedeten die Mitgliedstaaten der Vereinten Nationen in der Agenda 2030 ihre Absichten für eine nachhaltige globale Entwicklung. Aufgeteilt auf 17 Schwerpunktthemen (*sustainable development goals, SDGs*) wird darin das Bestreben nach weltweiter ökonomischer, ökologischer und sozialer Nachhaltigkeit formuliert. Neben der Bekämpfung von Hunger und Armut oder der Sicherstellung von Bildung und Gesundheit gehört die Eindämmung des Klimawandels, die Reduzierung der Luftverschmutzung sowie die Bereitstellung eines sicheren und sauberen Energieversorgungssystems zu den zentralen Punkten der vereinbarten Zielsetzungen.

Ein Szenario zur Realisierung der drei zuletzt genannten Punkte ist im *World Energy Outlook 2019* [61] ausgearbeitet (*sustainable development scenario, SDS*). Es basiert im Wesentlichen auf den folgenden drei Säulen:

1. Gesicherte Energieversorgung für die Weltbevölkerung bis 2030
2. Erzielung einer drastischen Reduzierung der Luftverschmutzung
3. Erreichung der im *Übereinkommen von Paris* vereinbarten Klimaziele

Punkt 1 zielt sowohl auf die Bereitstellung elektrischer Energie als auch auf die Ermöglichung eines Zugangs zu sauberen Kochgelegenheiten^a für die gesamte Menschheit bis zum Jahr 2030 ab. Mit heutigem Stand haben beispielsweise weniger als 50 % der Bevölkerung subsaharischer Länder Afrikas Zugriff auf Elektrizität und weniger als 20 % Zugang zu einer sauberen Kochstelle [61]. Durch die Installation kleinskaliger Photovoltaikanlagen einerseits und die Verwendung von Flüssiggas sowie den Einsatz verbesserter Küchenherde, die eine vollständige Oxidation der Rauchgase gewährleisten, andererseits soll nach dem *SDS* eine signifikante Verbesserung bezüglich Punkt 1 erreicht werden.

^aIn vielen Entwicklungsländern Afrikas und Asiens sind Menschen auf die Nutzung von Biomasse, Kohle oder Kerosin zum Kochen in geschlossenen Räumen angewiesen und atmen die entstehenden Rauchgase ein, wodurch jährlich etwa 2,5 Mio. Menschen sterben.

Punkt 2 betrifft die Verbesserung der globalen Luftqualität. Weltweit sterben vor allem in Entwicklungsländern jährlich ca. 3 Mio. Menschen vorzeitig an Erkrankungen, die auf Schadstoffe in der Atemluft zurückgeführt werden können. Die in diesem Zusammenhang am häufigsten vorkommenden Emissionen sind Stickoxide (NO_x), Schwefeldioxid (SO_2) sowie lungengängiger Feinstaub. Durch die Reduzierung der Nutzung von Kohle in Kraftwerken sowie der im Verkehrssektor und der Industrie verursachten Schadstoffe soll nach dem *SDS* die Anzahl an Todesopfern deutlich verringert werden.

Schließlich wird im oben genannten Punkt 3 die Freisetzung klimaschädlicher Gase, allen voran die Emission von CO_2 , adressiert. Aufbauend auf dem 1997 beschlossenen *Kyoto-Protokoll* wurden drei Monate nach Verabschiedung der *sustainable development goals*, im Dezember 2015, die Ziele zur Minimierung des Klimawandels im *Übereinkommen von Paris* konkretisiert. Darin wurde festgehalten, die anthropogene Erwärmung des Weltklimas seit Beginn der Industrialisierung bis zum Jahr 2100 auf maximal 2°C zu begrenzen und weitere Anstrengungen zu unternehmen, diesen Wert möglichst unterhalb von $1,5^\circ\text{C}$ zu halten. Diese Abmachung trat im November 2016 in Kraft und wurde bis zum heutigen Zeitpunkt von 191 Staaten (von insgesamt 197)^b weltweit ratifiziert [112].

Um auf dieses Ziel hinzuwirken, wurden von Regierungen zahlreiche energiepolitische Beschlüsse gefasst. Im sogenannten *Stated Policies Scenario* wird der Primärenergiebedarf und die resultierenden CO_2 -Emissionen bis zum Jahr 2040 unter Voraussetzung dieser bereits getroffenen Vereinbarungen prognostiziert. In Abbildung 1.1a ist das Ergebnis dieser Prognose graphisch dargestellt und nach Energiequellen sortiert. Darin ist zu erkennen, dass der Bedarf an Primärenergie von heute bis zum Jahr 2040 um etwa 20 % auf 17,7 Gtoe pro Jahr (Gtoe: Gigatonnen Öleinheit) ansteigt. Obwohl gleichzeitig der Anteil erneuerbarer Energiequellen von 15 % auf 21 % wächst, nehmen die jährlichen CO_2 -Emissionen im selben Zeitraum kontinuierlich zu und erreichen im Jahr 2040 35,6 Gt. Bei dieser Entwicklung der CO_2 -Emissionen kann das ausgerufenen $1,5^\circ\text{C}$ -Ziel mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht erreicht werden [99].

Der Primärenergiebedarf sowie die CO_2 -Emissionen des *SDS*, welches mit den Zielsetzungen des *Übereinkommens von Paris* konform ist, sind in Abbildung 1.1b

^bDie Staaten Eritrea, Iran, Irak, Libyen, Türkei und Jemen haben den Vertrag unterzeichnet, jedoch bis heute nicht ratifiziert.

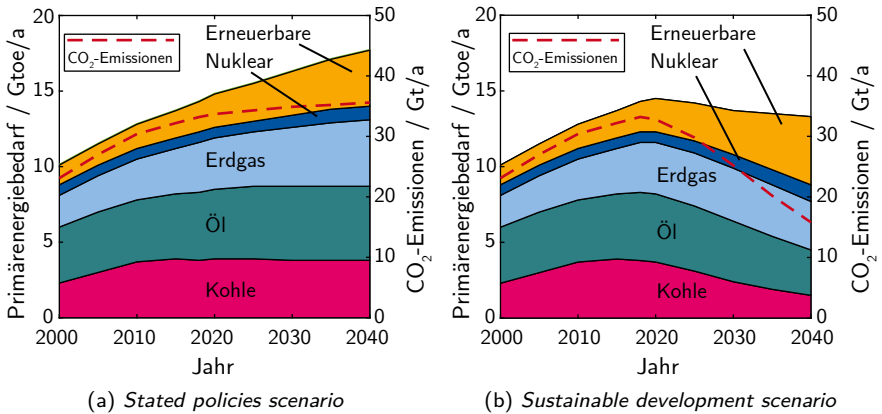


Abbildung 1.1: Globaler Primärenergiebedarf und CO₂-Emissionen [61].

illustriert. Hier erreichen die CO₂-Emissionen im Jahr 2020 ein Maximum und werden von dort an bis 2040 um über 50 % reduziert. Dies geht mit einer leichten Reduktion des gesamten Primärenergiebedarfs und einem Ausbau des Anteils erneuerbarer Energien auf ca. ein Drittel bei gleichzeitiger Reduktion der Nutzung von Kohle und Erdöl einher. Ab dem Jahr 2070 sinken die CO₂-Emissionen in diesem Szenario auf einen Netto-Null Wert. Im Vergleich zum *Stated Policies Scenario* müssen im Jahr 2050 zur Erreichung des 1,5°C-Ziels etwa 26 Gt CO₂ eingespart werden. Entsprechende Möglichkeiten zur Realisierung sind in Abbildung 1.2 zu sehen. Sie zeigt, dass neben Effizienzsteigerungen und der vermehrten Nutzung erneuerbarer Energiequellen der Einsatz von *Carbon Capture, Utilization & Storage*-Technologien eine wichtige Rolle spielt. Hierbei wird CO₂ abgeschieden und gespeichert oder weiterverwendet. Da Strom aus erneuerbaren Energien natürlichen Fluktuationen unterworfen ist und bisher keine Technologie zur großflächigen Speicherung der benötigten elektrischen Energiemengen wirtschaftlich verfügbar ist, wird der Bedarf an Verbrennungskraftwerken in naher Zukunft bestehen bleiben. Auch in der Stahlindustrie, welche große Wärmeströme benötigt, sind mögliche Alternativen zur Verbrennung kohlenstoffhaltiger Festbrennstoffe, wie die Nutzung von regenerativ erzeugtem Wasserstoff, bisweilen

1 Einleitung

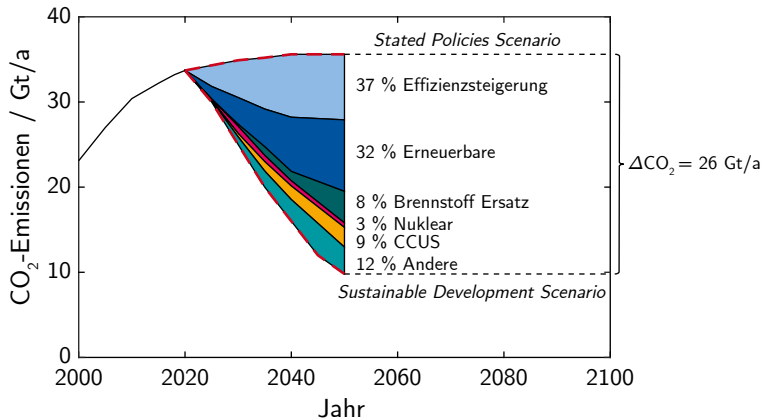


Abbildung 1.2: CO₂-Emissionen nach Szenarien und Reduktionsoptionen [61].

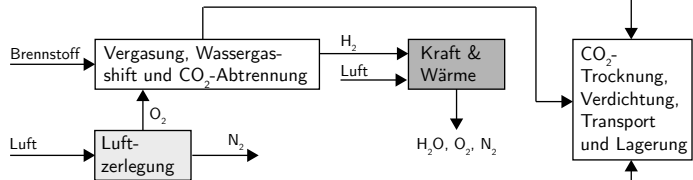
kaum im Einsatz. Aus diesen Gründen ist eine weitere Effizienzsteigerung solcher Verbrennungsprozesse, eine Substitution fossiler mit regenerativen (biogenen) Brennstoffen sowie die Weiterentwicklung von *Carbon Capture, Utilization & Storage*-Technologien unabdingbar.

Eine Option, dieses Ziel zu erreichen, bietet das sogenannte Oxyfuel-Verfahren, bei dem feste Brennstoffe in einer Atmosphäre aus Sauerstoff und rezirkuliertem Rauchgas anstelle von Luft verbrannt werden. Aufgrund der Abwesenheit von Stickstoff bestehen die gebildeten Rauchgase im Wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid und kondensierbarem Wasser. Dadurch werden ideale Bedingungen für eine anschließende Sequestrierung des CO₂ erzielt, was somit letztlich zu einer nahezu emissionsfreien Stromerzeugung führt. Weitere mögliche Verfahren stellen sogenannte *Pre- und Post-Combustion Capture*-Verfahren dar, deren Grundkonzepte in Abbildung 1.3 zu sehen sind. Alle drei Verfahren haben beim Einsatz von Festbrennstoffen gemein, dass die thermochemische Konversion in einer heißen Gasatmosphäre den Hauptprozessschritt darstellt. In vielen Fällen ist an dieser Stelle die heterogene Konversion, also die Reaktion von O₂, CO₂ und H₂O mit dem Feststoff, geschwindigkeitsbestimmend. Aus diesem Grund ist die fundierte Kenntnis über den Ablauf für die Dimensionierung und Auslegung technischer Brennkammern eine essentielle Voraussetzung.

Post-Combustion Capture



Pre-Combustion Capture



Oxyfuel Combustion

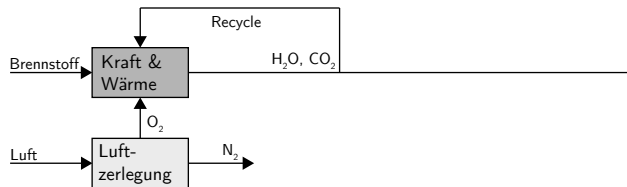


Abbildung 1.3: Prinzipien der CO₂-Abscheidung in Kraftwerken, nach [65].

Zur Begegnung dieses Wissensbedarfs liefert die vorliegende Arbeit grundlegende experimentelle und theoretische Untersuchungen zur thermochemischen Konversion dreier Festbrennstoffe, insbesondere zur heterogenen Reaktionskinetik von Kohlenstoff mit Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff. Dabei steht die Erweiterung des grundlegenden Verständnisses der thermischen Konversion im Fokus, um so den Transfer von empirischen zu wissenschaftsbasierten Modellen und Simulationen zu fördern.

Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den folgenden Punkten:

- Entwicklung eines Messsystems zur Untersuchung der heterogenen Reaktionskinetik pulverisierter Festbrennstoffe
- Charakterisierung der ausgewählten Brennstoffe und Vermessung der Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff

- Erarbeitung eines Modells zur Beschreibung der Stoff- und Wärmetransportprozesse sowie der heterogenen Reaktionsvorgänge am Einzelpartikel

Diese Punkte werden in insgesamt sechs Kapiteln bearbeitet: Nach der Einleitung folgt in Kapitel 2 die Erläuterung der grundlegenden physikochemischen Vorgänge am Partikel, die während der heterogenen Konversion ablaufen.

In Kapitel 3 werden zunächst die ausgewählten Brennstoffe hinsichtlich ihrer für die heterogene Reaktionskinetik relevanten Eigenschaften mit verschiedenen Messtechniken charakterisiert und miteinander verglichen. Neben optischen Messmethoden wie Licht- und Elektronenmikroskopie sowie ATR-Infrarotspektroskopie kommen dabei sowohl Elementar- als auch Ascheanalysen zum Einsatz. Weiterhin wird in Kapitel 3 der in Vorstudien konzipierte Versuchsstand beschrieben und erläutert. Hierbei handelt es sich um einen Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab, welcher für die Vermessung der thermochemischen Konversion fester Brennstoffe optimiert wurde. Zuletzt erfolgt im selbigen Kapitel die Dokumentation der durchgeführten Experimente.

Kapitel 4 beinhaltet die Erarbeitung eines eindimensionalen Partikelmodells, welches mithilfe von Stoff- und Energiebilanzen die Konversion eines einzelnen Partikels unter den herrschenden Versuchsbedingungen berechnet. Die Annahmen und Grundlagen dieses Modells werden in Abschnitt 4.1 präsentiert, während im Anschluss in Abschnitt 4.2 die numerische Implementierung beleuchtet wird. Da in dieser Betrachtung eine radiale Diskretisierung des Partikels in einzelne Schalelemente erfolgt, wird in diesem Kontext vom „Schalenmodell“ gesprochen.

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse werden in Kapitel 5 aufbereitet, analysiert und diskutiert. In Abschnitt 5.1 erfolgt zunächst die Einteilung der Reaktionsregime, unter denen die Messdaten erlangt werden. Dazu wird ein vereinfachtes Reaktionsmodell herangezogen, mit dem die experimentellen Daten verglichen und reaktionskinetische Parameter extrahiert werden. Dieses Modell basiert auf phänomenologisch-empirischen Gleichungen und erfasst dadurch nicht alle wesentlichen Effekte der thermochemischen Konversion, ist jedoch aufgrund seiner simplen Struktur und numerischen Effizienz für die Implementierung in CFD-Codes geeignet. In Abschnitt 5.2 werden die für das Schalenmodell benötigten kinetischen Parameter mithilfe der experimentell gewonnenen Daten ermittelt und mit Werten der Literatur verglichen.

Schließlich erfolgt in Kapitel 6 eine Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit.

2 Grundlagen

Kapitel 2 liefert in drei Unterabschnitten die fundamentalen Überlegungen, welche für die Einordnung dieser Arbeit in einen wissenschaftlichen Kontext notwendig sind. Zunächst werden in Kapitel 2.1 die in dieser Arbeit behandelten Gruppen kohlenstoffhaltiger Festbrennstoffe allgemein charakterisiert und klassifiziert. Darauf aufbauend wird in Kapitel 2.2 eine Übersicht der ablaufenden Prozesse gegeben, welche bei der thermochemischen Konversion der Festbrennstoffe auftreten. Kapitel 2.3 vermittelt die grundlegenden Wissensbausteine für die Modellierung der heterogenen Reaktionskinetik, die dann in Kapitel 3 experimentell untersucht und später in Kapitel 4 theoretisch modelliert wird.

2.1 Kohlenstoffhaltige Festbrennstoffe

2.1.1 Biogene, holzartige Brennstoffe

Holzartige Brennstoffe bestehen im Wesentlichen aus den drei makromolekularen Hauptbestandteilen Cellulose, Polyose (auch Hemicellulose genannt) und Lignin, welche zusammen die Zellwände bilden. In Summe nehmen diese Komponenten etwa 97–99 Gew.-% der Gesamttrockenmasse des Holzes ein [32]. Der restliche Anteil setzt sich aus niedermolekularen Substanzen zusammen, die in organische (z. B. Fette, Harze, Gerbstoffe) und anorganische Nebenbestandteile (Mineralien) eingeordnet werden können. Da in dieser Arbeit Buchenholz als Vertreter der lignocellulosehaltigen, biogenen Brennstoffe genauer betrachtet wird, werden dementsprechend in den folgenden Beschreibungen Bezüge zum Buchenholz geliefert.

Cellulose ist ein Polysaccharid (Mehrfachzucker) und dient als Gerüstsubstanz, die im Holz durch Ausbildung von Mikrofibrillen entscheidend zur Zugfestigkeit beiträgt. Von allen in der Natur vorkommenden organischen Substanzen ist Cellulose die am weitesten verbreitete. Chemisch gesehen handelt es sich

dabei um ein unverzweigtes Biopolymer, bestehend aus n Verknüpfungen des Disaccharids (Zweifachzucker) Cellobiose. Cellobiose, Summenformel $C_{12}H_{20}O_{10}$, wiederum besteht aus zwei β -1,4-glycosidisch verbundenen Glucosemolekülen. Die *Haworth*-Projektion der Cellobiose ist in Abbildung 2.1 zu finden. Durch

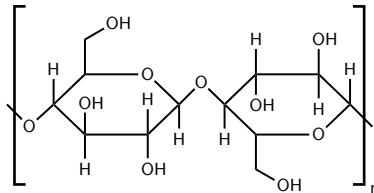


Abbildung 2.1: Molekulare Struktur von Cellobiose in *Haworth*-Projektion.

Wasserstoffbrückenbindungen sind die linearen Cellobioseketten, die aus bis zu 15.000 Glucosemonomeren bestehen können, mit benachbarten Molekülsträngen verbunden und bilden so ein dreidimensionales Gerüst [32]. Im Buchenholz trägt Cellulose typischerweise etwa 43,3 Gew.-% zur Gesamtmasse bei [66] (vgl. Tab. 2.1).

Tabelle 2.1: Zusammensetzung von Buchenholz in Gew.-%, [32].

Polyose	Cellulose	Lignin	Mineralien
31,8	43,3	24,4	0,5

Polyose verstärkt die von der Cellulose gebildeten Fibrillen, indem es diese umhüllt und quervernetzt. Ähnlich wie Cellulose ist auch Polyose ein langkettiger Mehrfachzucker, dessen Kettenlänge im Allgemeinen jedoch deutlich kürzer ist. Ferner unterscheidet sich der molekulare Aufbau dahingehend, als dass er nicht in demselben Maße wie bei Cellulose definiert ist: Es treten sowohl Hexosen (Glucose, Mannose, Galactose) als auch Pentosen (Xylose, Arabinose) auf. Der Anteil von Polyose im Buchenholz liegt bei rund 31,8 Gew.-% [32].

Der dritte Hauptbestandteil, Lignin, ist im Gegensatz zur Cellulose und Polyose kein Polysaccharid, sondern ein stark vernetztes aromatisches Makromolekül,

zusammengesetzt aus den drei Phenylpropanoiden *p*-Cumarylalkohol, Sinapylalkohol und Coniferylalkohol (vgl. Abb. 2.2). Die Moleküle sind größtenteils über

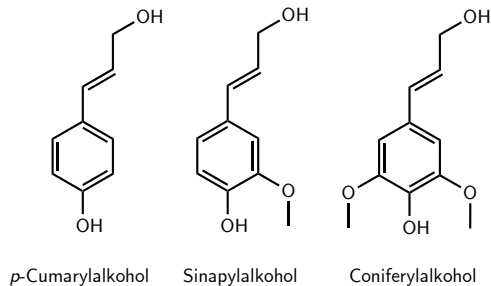


Abbildung 2.2: Molekulare Struktur der Grundbausteine des Lignins.

Aryletherverbindungen miteinander verknüpft. Deren Anteile variieren stark je nach Art des Holzes. In Abbildung A.1 im Anhang ist eine Modellvorstellung eines Ligninmoleküls für Buchenholz dargestellt, dessen Anteil etwa 24,4 Gew.-% beträgt. Lignin bildet eine sogenannte Kittsubstanz, welche das Gerüst aus Cellulose und Polyose verstärkt. Während Cellulose und Polyose vor allem für die Zugfestigkeit entscheidend sind, sorgt das eingelagerte Lignin für die Druckfestigkeit des Holzes [75].

2.1.2 Rheinische Braunkohle

Historisch gesehen entstand Kohle aus abgestorbenen Pflanzenbestandteilen, deren natürlicher Zersetzungsprozess durch Überschwemmung oder die Bedeckung durch anorganische Sedimente und dem damit verbundenen Abschluss von Luftsauerstoff unterbrochen wurde. Erhöhte Drücke und Temperaturen führten so zur geochemischen Umwandlung der Pflanzenmasse zunächst zu Torf, später zu Braunkohle, Steinkohle und schließlich zu Anthrazit. Die Entstehung der heutigen rheinischen Braunkohle ist demnach als Zwischenschritt des sogenannten Inkohlungsprozesses anzusehen und begann vor etwa 30 Mio. Jahren im Süden der niederrheinischen Bucht. Industriell wird diese dort in einem Gebiet, welches durch das Städtedreieck Aachen, Mönchengladbach und Köln aufgespannt wird, seit dem Ende des 19. Jahrhunderts abgebaut. Seither wird Braunkohle vom

Menschen zur Erzeugung von Wärme und später zur Elektrifizierung genutzt. Die ursprüngliche Menge des dort ansässigen Braunkohlevorrats wird auf etwa 55.000 Mio. t geschätzt [44]. Jährlich werden davon heute ca. 86 Mio. t gefördert (2018) [54].

Durch petrographische Untersuchungen der Kohle können verschiedene Strukturen identifiziert werden, welche ihren Ursprung in bestimmten pflanzlichen Grundbausteinen haben. Insbesondere handelt es sich dabei um Cellulose, Lignin, Harze und Wachse, deren Abbauprodukte in der Kohle als Macerale lichtmikroskopisch auffindbar sind. Die Macerale werden in die Gruppen Liptinit, Inertinit, Carbagilit und Huminit (Braunkohlen) bzw. Vitrit (Steinkohlen) zusammengefasst. [72]

Rheinische Braunkohle besteht, wie alle anderen Kohlen auch, aus einer komplexen dreidimensionalen makromolekularen Struktur, die sich neben den mineralischen Bestandteilen im Wesentlichen aus den drei Atomen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zusammensetzt. *Hüttinger* [60] hat die in Abb. 2.3 dargestellte Molekülstruktur mit der Summenformel $C_{270}H_{240}N_3S_1O_{90}$ für Rheinische Braunkohle postuliert. Demnach besteht diese aus einem makromolekularen

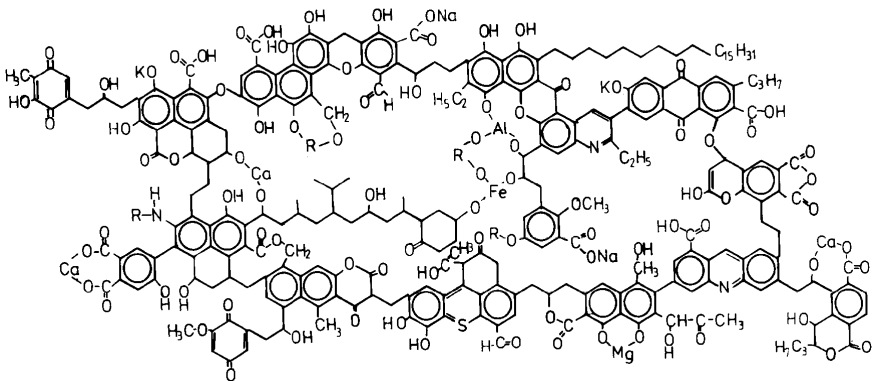


Abbildung 2.3: Molekulare Struktur Rheinischer Braunkohle, *Hüttinger* [60].

C6-Ringsystem, welches aromatische und nicht-aromatische Elemente enthält. Die C6-Ringe sind meist zu Clustern mit einer Größe von zwei bis sechs Einheiten zusammengeschlossen. Diese sind z. B. über Etherbindungen oder aliphatische

Seitenketten miteinander verknüpft. Daran angeschlossen kann eine Vielzahl sauerstoffbeinhaltender funktioneller Gruppen wie Hydroxyl-, Carbonyl- oder Carboxylgruppen identifiziert werden.

2.1.3 Ersatzbrennstoffe aus Siedlungsabfällen

In der Bundesrepublik Deutschland fielen im Jahr 2018 rund 44,4 Mio. t haushaltstypische Siedlungsabfälle an, was einer Menge von 536 kg pro Einwohner entspricht. Davon wurden knapp 13,3 Mio. t beispielsweise in Müllheizkraftwerken oder in Drehrohröfen zur Zementherstellung energetisch verwertet. Etwa 30,6 Mio. t, wie etwa Glas und Aluminium, wurden stofflich recycelt. Die restlichen knapp 0,5 Mio. t wurden entweder durch Beseitigungsverfahren entsorgt oder in Deponien verklappt.

Zu den haushaltstypischen Siedlungsabfällen zählen solche aus privaten Haushalten und hausmüllähnliche Abfälle aus Gewerben wie Arztpraxen, Verwaltungsgebäuden, Schulen, Kindergärten und Krankenhäusern. Zudem werden ebenso Sperrmüll, Marktabfälle, Bioabfälle und Wertstoffe wie Glas und Papier den Siedlungsabfällen zugeordnet. Ihre Zusammensetzung kann je nach Herkunft (z. B. städtisch oder ländlich) und Jahreszeit erheblichen Schwankungen unterworfen sein. Die über das Jahr 2018 gemittelte Herkunftsverteilung der deutschlandweit angefallenen haushaltsähnlichen Siedlungsabfälle ist in dem Tortendiagramm in Abbildung 2.4 dargestellt [105]. Darin ist zu erkennen, dass die größte Fraktion mit 30,4 % von Hausmüll gebildet wird. Reststoffe aus der Biotonne sowie biologisch abbaubare Garten- und Parkabfälle (einschließlich Friedhofsabfälle) bilden in Summe 22,4 %. Einen weiteren großen Anteil nehmen Papier, Pappe und Kartonagen mit rund 17 % ein, gefolgt von Verpackungen und recycelbaren Wertstoffen (12 %).

Da Hausmüll, auch häufig als Restmüll bezeichnet, wie in Abbildung 2.4 gezeigt den größten Anteil der Siedlungsabfälle bildet, sollen dessen Bestandteile im Folgenden genauer betrachtet werden: Am Beispiel einer Studie der Stadt Leipzig (2013) liefern organische Reststoffe, die vor allem aus Küchen- und Gartenabfällen bestehen, mit 42,0–48,9 % den größten Beitrag zum Hausmüll. Weitere prominente Anteile des Hausmülls stellen Glas (7,7–8,4 %), Papier (1,68–7,3 %) und Kunststoff-Verpackungen (3,5–8,6 %) sowie Hygieneprodukte (4,9–6,8 %) dar.

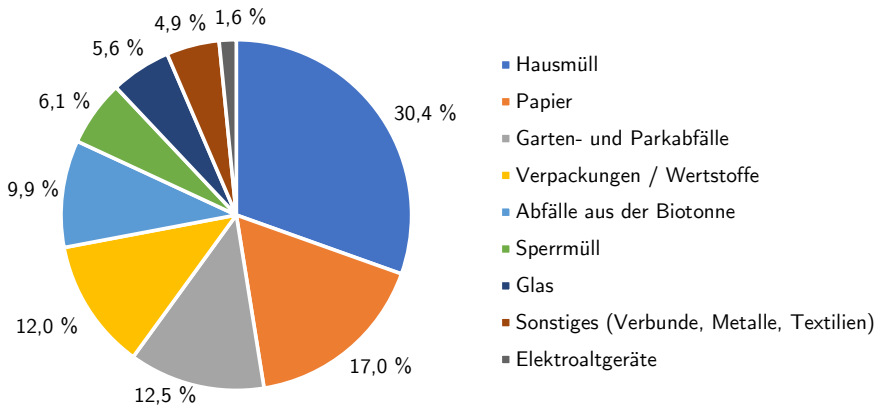


Abbildung 2.4: Haushaltstypische Siedlungsabfälle (Deutschland, 2018) [105].

2.2 Verbrennungs- und Vergasungsprozesse

Die physikalischen und chemischen Vorgänge, die während der thermochemischen Konversion kohlenstoffhaltiger Festbrennstoffe ablaufen, lassen sich in mehrere Phasen gliedern, die im Folgenden genauer betrachtet werden sollen. Abbildung 2.5 gibt in diesem Zusammenhang einen Überblick über die primären Prozesse und markiert die Temperaturen, ab denen diese eine wichtige Rolle spielen. Unabhängig von ihrer Herkunft und Klassifizierung werden kohlenstoffhaltige, feste Brennstoffe häufig anhand einer sogenannten Immediat- oder Kurzanalyse charakterisiert. Diese basiert auf Differenzwägungen der Brennstoffprobe vor und nach einer Wärmebehandlung für eine definierte Zeitspanne t bei einer festen Temperatur T . Dadurch wird der Gehalt an gebundenem Wasser ($t = 3 \text{ h}$, $T = 106 \text{ °C}$ [20]), die Menge an flüchtigen Bestandteilen ($t = 7 \text{ min}$, $T = 900 \text{ °C}$ unter Luftabschluss [22]) und der Anteil an mineralischen Verbindungen ($t = 1 \text{ h}$, $T = 815 \text{ °C}$ [21]) bestimmt. Der fixe Kohlenstoffgehalt ergibt sich dann aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewicht der Probe und den kumulierten Anteilen von Wasser, flüchtigen Bestandteilen und Mineralien.

Die thermochemische Konversion eines festen Brennstoffs beginnt, unabhängig von der technischen Umsetzung, mit der Erhitzung des rohen Brennstoffs ausgehend von seiner initialen Temperatur. Ab 30 °C setzt bereits die Verdunstung des

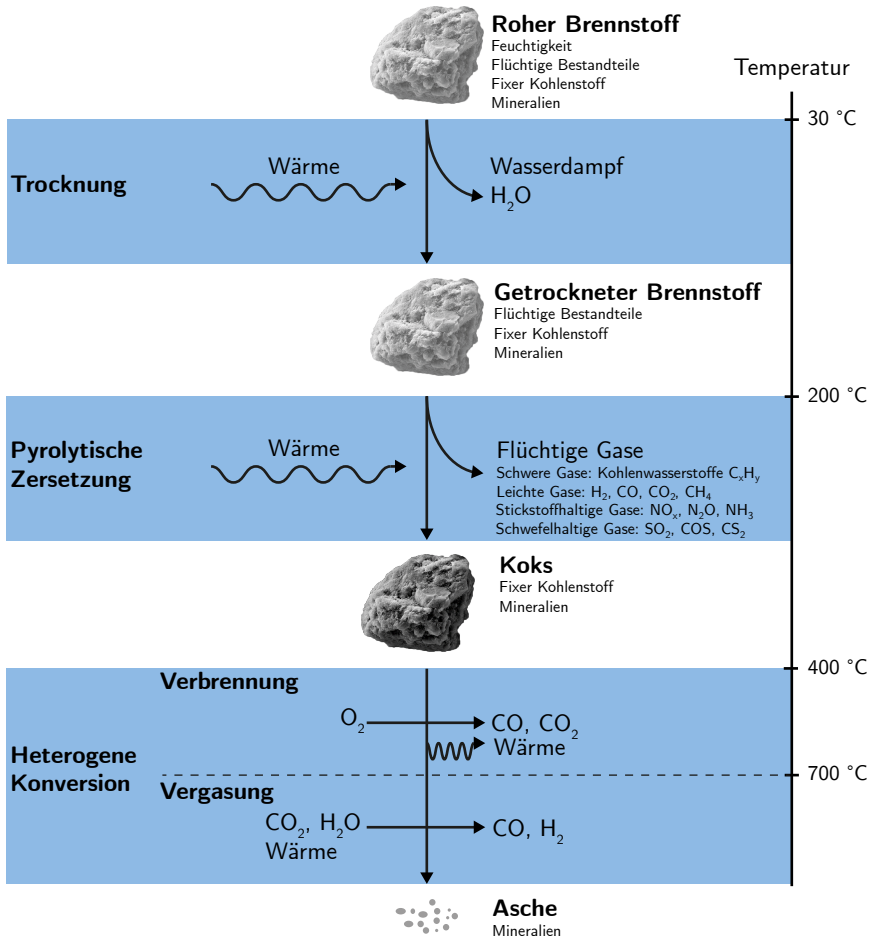
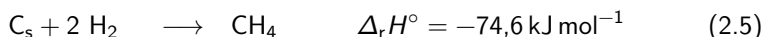
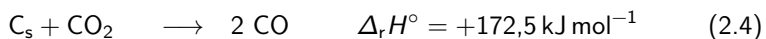
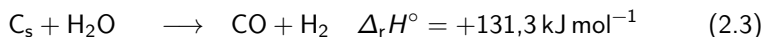
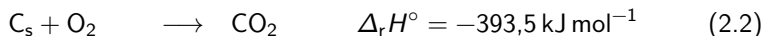
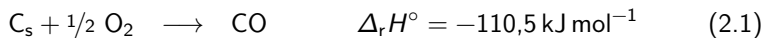


Abbildung 2.5: Phasen der thermochemischen Konversion fester Brennstoffe.

gebundenen Wassers und die damit einhergehende Trocknung des Brennstoffs ein. Bei weiterer Erhitzung auf circa 200 °C beginnt die pyrolytische Zersetzung: Chemische Bindungen in Makromolekülen dissoziieren aufgrund der thermischen Anregung zu kleineren Molekülbruchstücken und gasen als flüchtige Bestandteile aus dem Brennstoff [66]. Welche Gasarten in welchem Umfang während der Pyrolyse freigesetzt werden, hängt stark vom verwendeten Brennstoff und den genauen Prozessbedingungen (z. B. Temperatur, Aufheizrate) ab. Im Allgemeinen handelt es sich vor allem um leichte, bei Raumtemperatur gasförmige Produkte, wie H₂, CO, CO₂, CH₄ und kurzkettige Kohlenwasserstoffe, z. B. Ethen und Ethin. Gleichzeitig tritt jedoch auch eine Vielzahl verschiedener langkettiger und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Teer und Benzol aus. Diese liegen bei Raumtemperatur als ein zähflüssiges Kondensat vor, welches Pyrolyseöl genannt wird. Weitere Komponenten, die bei der Pyrolyse in geringerem Umfang vorkommen, sind stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen wie NO_x, N₂O und NH₃ sowie SO₂, COS und CS₂. Nach Abschluss der Pyrolyse bleibt ein kohlenstoffreicher Feststoff zurück, der als Koks bezeichnet wird.

Sofern Sauerstoff in der Gasatmosphäre um den Brennstoff vorhanden ist, spielt hier ab etwa 400 °C die heterogene Verbrennung eine zunehmend wichtige Rolle. Dieser exotherme Prozess läuft entsprechend der Reaktionsgleichungen 2.1 und 2.2 ab. Dabei wird der im Brennstoff vorhandene Kohlenstoff unter Freisetzung von Wärme zu gasförmigem CO und CO₂ oxidiert.

Heterogene Vergasungsreaktionen von Kohlenstoff mit Wasserdampf (Gl. 2.3) bzw. Kohlenstoffdioxid (Gl. 2.4) laufen bei dieser Temperatur aufgrund der ungünstigen Lage des chemischen Gleichgewichts nicht ab. Sie treten erst ab Temperaturen über 700 °C in Erscheinung. Die exotherme Vergasungsreaktion von Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Methan (Gl. 2.5) ist bei tiefen Temperaturen kinetisch und bei hohen Temperaturen thermodynamisch gehemmt. Sie spielt bei den meisten technischen Anwendungen eine untergeordnete Rolle.



Als fester Reststoff der thermochemischen Konversion bleibt schließlich Asche, d. h. die unverbrannten mineralischen Bestandteile des ursprünglichen Brennstoffs, bestehen.

Je nach Partikeltemperatur finden die pyrolytische Zersetzung und die oben beschriebenen heterogenen Reaktionen auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen statt. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 2.6 verdeutlicht, in dem die intrinsische Reaktionszeit für einen Umsatz von 98 % von Pyrolyse, Verbrennung (Reaktionen 2.1–2.2) und Vergasung (Reaktionen 2.3–2.4) als Funktionen der Temperatur aufgetragen sind. Für Verbrennung und Vergasung wurde jeweils

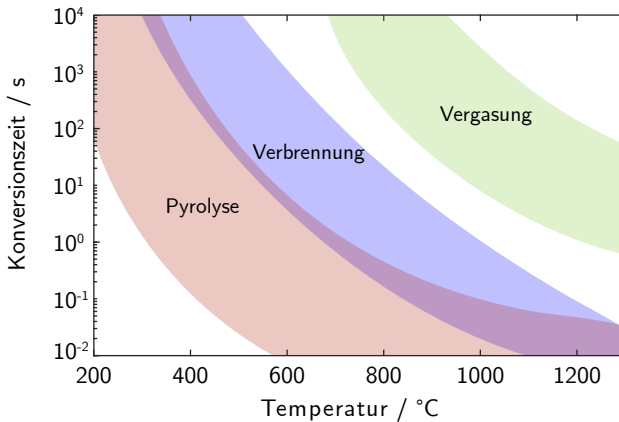


Abbildung 2.6: Typische Zeitskalen von Pyrolyse [33, 45, 88, 89, 94, 96, 97, 107, 110, 116, 117, 123], Verbrennung [2, 15, 19, 40, 63, 67, 102] und Vergasung [4, 5, 17, 38, 49, 52, 69, 70, 86, 98] von fossilen, biogenen und auf Reststoffen basierenden Brennstoffen. Für weitere Informationen vgl. Anhang A.3 und Gl. A.7.

ein Partialdruck des reagierenden Gases von $p_i = 0,2$ bar angenommen. Die farbig markierten Bereiche sind das Ergebnis einer Literaturrecherche und zeigen, dass sich die publizierten Zeiten eines spezifischen Konversionsprozesses bei gleicher Temperatur um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Diese Differenzen können beispielsweise auf Unsicherheiten der Messmethode oder Abweichungen in den Messbedingungen, wie etwa der Partikelauflheizrate, zu-

rückgeführt werden. Neben diesen genannten Punkten stellen Unterschiede in den Brennstoffeigenschaften den wahrscheinlich maßgeblichsten Einflussfaktor auf die Konversionszeit dar. Die hier gezeigten Konversionszeiten beziehen sich auf die rein intrinsische Reaktionszeit, berücksichtigen demnach keine potenziell auftretenden Stofftransportlimitierungen. Für weiterführende Informationen zu Quellen und Berechnungen vgl. Anhang A.3 und Gl. A.7.

2.3 Heterogene Kinetik fester Brennstoffe

Anders als bei homogenen Gasphasenreaktionen sind bei der heterogenen, thermochemischen Konversion fester Brennstoffe neben der intrinsischen Reaktionskinetik eine Reihe physikalischer Stofftransportphänomene involviert, welche die Umsatzrate maßgeblich beeinflussen können. Eine entscheidende Charakteristik heterogen ablaufender Reaktionen ist, dass das gasförmige Edukt mit einer Oberfläche in Kontakt gebracht werden muss, auf der sich der feste Reaktionspartner, nämlich Kohlenstoff, befindet. Folgerichtig wird dieser Reaktionstyp auch als Oberflächenreaktion bezeichnet. Die für heterogene Reaktionen zur Verfügung stehende Oberfläche poröser Brennstoffe setzt sich häufig aus externen und internen Anteilen zusammen. In viele Fällen wird der Großteil dieser Oberfläche durch eine komplexe Struktur interner Porenkanäle gebildet. Die externe Partikeloberfläche stellt hingegen in der Regel einen geringen Anteil dar. Heterogene Reaktionen finden demnach sowohl im Inneren als auch auf der äußeren Oberfläche des Partikels statt, sodass der Stofftransport des Edukts in das Partikel einen essentiellen Beitrag zur Reaktionskinetik liefert. Im Allgemeinen lassen sich folgende fünf Reaktionsteilschritte abstrahieren:

1. Konvektiver Stoffübergang des Eduktgases an die Partikeloberfläche
2. Diffusion des Eduktgases durch die Partikelporen
3. Reaktion des Eduktgases an der Brennstoffoberfläche zum Produktgas
4. Porendiffusion der Produktgase zur Partikeloberfläche
5. Konvektiver Stoffübergang des Produktgases in die freie Gasphase

Als initialer Schritt wird der konvektive Stoffübergang des Eduktgases von der freien ("Bulk") Gasphase an die Partikeloberfläche angesehen. Von dort aus findet

der diffusive Transport des Gases durch die Porenkanäle ins Innere des Partikels statt, wo die eigentliche heterogene, intrinsische Reaktion stattfindet. Die so gebildeten Produktgase diffundieren durch den porösen Brennstoff zurück an die äußere Oberfläche und werden konvektiv in die Gasphase freigesetzt.

Da die hier aufgelistete Prozesskette sequenziell aufeinander aufbaut, können einzelne Schritte die Gesamtkinetik limitieren. Je nachdem, welcher Vorgang den begrenzenden Teilschritt darstellt, können drei verschiedene Regime identifiziert werden: Handelt es sich bei diesem um die intrinsische Reaktion selbst (3.), wird die Reaktion Regime I zugeschrieben. Bei Limitierung durch eine Kombination aus Eduktgasdiffusion (2.) und Reaktion (3.) findet die Konversion unter Regime II statt. Eine Begrenzung der Gesamtkinetik durch den konvektiven Stoffübergang des reagierenden Gases (1.) führt schließlich zur Zuordnung zu Regime III.

Abbildung 2.7 visualisiert die qualitativen Eduktgaskonzentrationen im Partikel und in der Grenzschicht zwischen äußerer Partikeloberfläche und der freien Gasphase für die drei unterschiedlichen Reaktionsregime. Für die unter Regime I

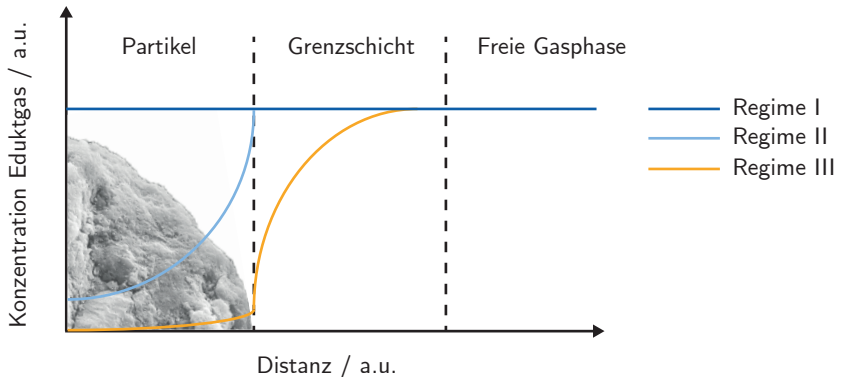


Abbildung 2.7: Charakteristische radiale Konzentrationsprofile des Eduktgases für verschiedene Reaktionsregime.

geltenden Bedingungen sind die Widerstände der Stofftransportprozesse (1.–2., 4.–5.) bedeutend geringer als die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit (3.). Daher ist das Eduktgas in der Grenzschicht und dem Partikel homogen verteilt. Bezüglich Regime II bildet sich innerhalb des Brennstoffs ein Konzentrationsgradient aus.

In diesem Fall liegen die intrinsische Reaktion und der Transportwiderstand der intrapartikulären Diffusion auf einem ähnlichen Niveau. Letztlich ist in Regime III durch die Limitierung des externen, konvektiven Stoffübergangs ein Gradient des Eduktgases in der Grenzschicht zu beobachten. Die Reaktion findet für diesen Fall überwiegend auf der externen Partikeloberfläche statt.

Aufgrund der Tatsache, dass sich die Temperaturabhängigkeiten von Konvektion, Diffusion und Reaktion signifikant voneinander unterscheiden, hat die Temperatur einen maßgeblichen Einfluss auf das Auftreten unterschiedlicher Reaktionsregime. Beim Auftragen der logarithmischen Umsatzrate über der reziproken Temperatur ergeben sich so drei lineare Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen (vgl. Abbildung 2.8 links). Die charakteristischen Temperaturen an

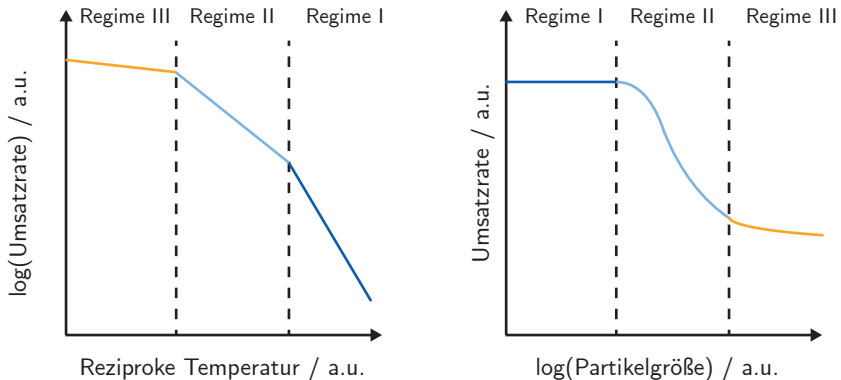


Abbildung 2.8: Qualitative Abhängigkeit der Umsatzrate von der Reaktionstemperatur (links) und dem initialen Partikeldurchmesser (rechts) und Einteilung in Reaktionsregime [42, 100].

den Übergangsstellen der Regime sind von vielen Parametern abhängig, wie beispielsweise dem Reaktionstyp, der Brennstoffsorte, dem Partikeldurchmesser, dem Partialdruck der reagierenden Komponente und dem Absolutdruck. Daher können diese nicht pauschal angegeben werden.

Der qualitative Einfluss des initialen Partikeldurchmessers auf die Umsatzrate und die entsprechende Einteilung in Reaktionsregime ist in Abbildung 2.8 rechts dargestellt: Die intrinsische Kinetik ist unabhängig vom initialen Partikeldurch-

messer. Folglich hat die Größe des Brennstoffkorns unter Regime I keinen Einfluss auf die Umsatzrate. Diffusions- und Konvektionswiderstände hingegen wachsen mit zunehmendem Partikeldurchmesser, wodurch die Umsatzrate sinkt.

Intrinsische Reaktionskinetik

In dieser Arbeit wird die Kinetik der in Kapitel 2.2 bereits genannten Reaktionen der Gase H_2O , CO_2 und O_2 mit festem Kohlenstoff (Gleichungen 2.1–2.5) betrachtet. Deren Reaktionsgleichungen lassen sich zu folgendem allgemeinen Schema abstrahieren:



RO stellt darin ein gasförmiges Molekül dar, welches sich aus Sauerstoff O und einem Rest R zusammensetzt, während C_s festen Kohlenstoff symbolisiert. Aus der Reaktion entstehen gasförmiges Kohlenmonoxid CO und ein ebenfalls gasförmiger Rest R. Im Falle der heterogenen Wassergasreaktion (Gl. 2.3) gilt z. B. $\text{R} = \text{H}_2$, sodass aus Kohlenstoff und Wasserdampf Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet werden.

Die intrinsische Kinetik beschreibt die Geschwindigkeit dieses Reaktionsablaufs, losgelöst von jeglichen Stofftransportprozessen wie in etwa intrapartikulärer Diffusion oder Konvektion. Die Kinetik der hier betrachteten heterogenen Gas-/Feststoff-Reaktionen umfasst generell mehrere Teilreaktionen, die sich in Abhängigkeit des Reaktionstyps grundsätzlich voneinander unterscheiden. Nichtsdestotrotz lassen sich Gemeinsamkeiten im Reaktionsablauf feststellen, der sich für viele Modellvorstellungen in folgende Schritte gliedern lässt:

1. Dissoziation des Gasmoleküls RO
2. Chemisorption von Sauerstoff an der Oberfläche zu einem C(O)-Komplex
3. Oberflächenreaktion des chemisorbierten C(O)-Komplexes
4. Desorption des chemisorbierten C(O)-Komplexes zu CO

Eine häufig verwendete Reaktionsgleichung zur mathematischen Beschreibung der oben beschriebenen Teilschritte in einem zusammenfassenden simplen Ausdruck ist der Ansatz n -ter Ordnung:

$$R_c = k_i \cdot p_i^n \quad (2.7)$$

Hier ist p_i der Partialdruck der reagierenden gasförmigen Spezies und n deren Reaktionsordnung. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k wird über den in Gleichung 2.8 genannten *Arrhenius*-Ausdruck beschrieben:

$$k_i = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\Re T}\right) \quad (2.8)$$

Darin ist k_0 der präexponentielle Faktor, E die Aktivierungsenergie, \Re die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

Obwohl der Ansatz n -ter Ordnung vollkommen losgelöst von jeglicher physikochemischen Modellvorstellung der ablaufenden Elementarreaktionen ist, kommt er in vielen Publikationen zur Untersuchung heterogener Reaktionskinetik zur Anwendung (z. B. [5, 69, 102]). Dabei wird davon ausgegangen, dass es eine konstante scheinbare Aktivierungsenergie E und Reaktionsordnung n der Globalreaktion gibt, die weder eine Funktion der Temperatur noch des Partialdrucks der reagierenden Spezies ist. Die oben genannten Teilreaktionen 1.–4. besitzen jedoch im Allgemeinen unterschiedliche Aktivierungsenergien. Unter gewissen Umständen können einzelne Teilreaktionen als geschwindigkeitsbestimmende Schritte identifiziert werden. In Abhängigkeit von Temperatur und Partialdruck des Eduktgases kann dieser dominierende Teilschritt jedoch wechseln. Die scheinbare Aktivierungsenergie und effektive Reaktionsordnung hängen also vom betrachteten Temperatur- und Druckbereich ab. Der Ansatz n -ter Ordnung kann demnach nur für bestimmte Randbedingungen zulässig sein und verlässt bei der Extrapolation aus dem experimentell untersuchten Gebiet schnell seine Zuverlässigkeit bei der Vorhersage von Kohlenstoff-Umsatzraten.

Um diese Problematik zu überwinden, wurden bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts mechanistische Ansätze entwickelt, welche die Beschreibung von heterogenen Gas-/Feststoff-Reaktionen zulassen. In diesem Zusammenhang sind besonders die Arbeiten von *Irving Langmuir* und *Cyril Hinshelwood* hervorzuheben. Erstgenannter erhielt 1932 für seine Forschung im Bereich der Oberflächenchemie den Nobelpreis. *Langmuir* entwickelte ein Konzept zur Bestimmung des Bedeckungsgrads θ einer durch Gasadsorption belegten Oberfläche. Dabei treten die Adsorptionsvorgänge an der Oberfläche bevorzugt an sogenannten aktiven Zentren auf, von denen eine endliche Anzahl zur Verfügung steht. Dadurch bildet sich eine monomolekulare Schicht aus adsorbierten Molekülen. Die Geschwindigkeit R_{ads} , mit der die Adsorption abläuft, ist vom Partialdruck des Adsorbats p_i , dem Anteil an freien aktiven Zentren auf der Oberfläche θ_f sowie

einer Geschwindigkeitskonstanten k_{ads} abhängig. Da ein aktives Zentrum nur die Zustände frei oder belegt annehmen kann, gilt der Zusammenhang $\theta_f = 1 - \sum \theta_i$. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist proportional zum Produkt aus dem Anteil an bedeckten Zentren θ_i und der Geschwindigkeitskonstanten k_{des} :

$$R_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} (1 - \theta_i) p_i \quad (2.9)$$

$$R_{\text{des}} = k_{\text{des}} \theta_i \quad (2.10)$$

Eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichungen 2.9 und 2.10 ist die vollkommene energetische Gleichwertigkeit aller aktiven Zentren. Ferner wird angenommen, dass es keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten Zentren, ob belegt oder frei, gibt. Für einen stationären Zustand, d.h. $\theta_i \neq f(t)$, müssen Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten identisch sein. Durch Gleichsetzen von 2.9 und 2.10 lässt sich folgender Ausdruck für den Bedeckungsgrad θ_i ableiten:

$$\theta_i = \frac{k_{\text{ads}} p_i}{k_{\text{des}} + k_{\text{ads}} p_i} = \frac{k_{\text{ads}}/k_{\text{des}} p_i}{1 + k_{\text{ads}}/k_{\text{des}} p_i} = \frac{K p_i}{1 + K p_i} \quad (2.11)$$

Gleichung 2.11 wird als *Langmuir*-Adsorptionsisotherme bezeichnet, weil mit ihr der Bedeckungsgrad θ_i einer Oberfläche für eine bestimmte Temperatur in Abhängigkeit des Adsorbat-Partialdrucks bestimmt werden kann. Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$ ergibt die Gleichgewichtskonstante K . In Abbildung 2.9 ist der mit Gleichung 2.11 berechnete Bedeckungsgrad für verschiedene Gleichgewichtskonstanten über dem Druck aufgetragen. Das Diagramm veranschaulicht, dass der Bedeckungsgrad mit steigendem Partialdruck zunimmt und asymptotisch gegen einen maximalen Wert von $\theta_i = 1$ konvergiert, der einer vollständigen monomolekularen Belegung der Oberfläche entspricht. Weiterhin ist zu erkennen, dass eine Abnahme der Gleichgewichtskonstanten K auch zu einer Reduktion des Bedeckungsgrads führt. Da die Aktivierungsenergie der Adsorption in der Regel kleiner ist als die der Desorption ($E_{\text{ads}} < E_{\text{des}}$), sinkt K mit steigender Temperatur.

Die Formulierung des Bedeckungsgrads über Gleichung 2.11 ist besonders in der heterogenen Katalyse ein häufig verwendeter Ansatz. Da die thermochemische Konversion kohlenstoffhaltiger Brennstoffe in den Grundzügen ähnlich zu heterogen katalysierten Prozessen ist, wird das Konzept häufig in diesem Zusammenhang angewendet und bildet die Grundlage vieler der in den folgenden Abschnitten vorgestellten Ansätze.

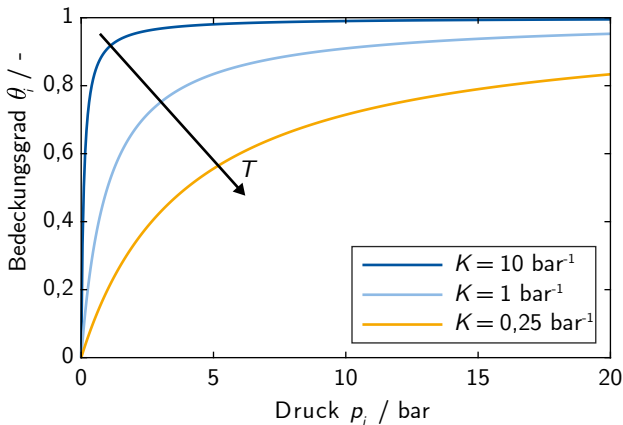


Abbildung 2.9: Bedeckungsgrad θ_i in Abhängigkeit des Partialdrucks p_i (Gl. 2.11).

Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf

Die heterogene Reaktion von festem Kohlenstoff mit Wasserdampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Gl. 2.3) ist eine endotherme Gleichgewichtsreaktion, deren Gleichgewichtslage stark temperaturabhängig ist. Abbildung 2.10 stellt die Gleichgewichtszusammensetzung aus gasförmigen Produkten und Edukten in Abhängigkeit der Temperatur dar. Dabei spiegeln die dunkelblauen Linien das Gleichgewicht der H_2O -Vergasungsreaktion wider, während die hellblauen Linien die CO_2 -Vergasungsreaktion repräsentieren, welche im nächsten Abschnitt behandelt wird. Die Verläufe wurden mithilfe thermodynamischer Daten der beteiligten Spezies berechnet; Details dazu sind in Anhang A.3 aufgeführt. Das Gleichgewicht ist bei Systemdrücken von $p = 1 \text{ bar}$ und $p = 20 \text{ bar}$ aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass eine Zunahme der Temperatur einen Anstieg der Produktanteile im Gasgemisch verursacht: Bei $T = 400 \text{ °C}$ besteht die Gleichgewichtszusammensetzung zu 6% aus CO und H_2 , wohingegen dieser Wert bei $T = 800 \text{ °C}$ auf 97% anwächst. Ein Vergleich der beiden Druckstufen offenbart ferner, dass bei gleichen Temperaturen der niedrigere Druck die Produktbildung begünstigt. Diese Trends sind im Einklang mit dem von *Le Chatelier* geprägten Prinzip des kleinsten Zwanges: Temperaturerhöhungen verschieben das Gleichgewicht einer

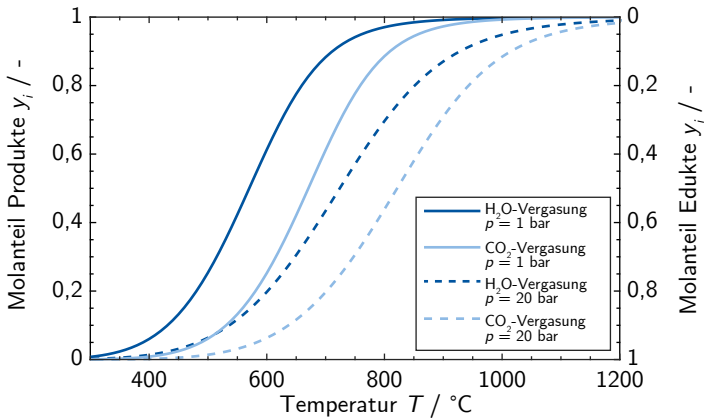


Abbildung 2.10: Gleichgewichte der Reaktionen von C_s mit H_2O und CO_2 .

endothermen Reaktion auf die Seite der Produkte, während ein Druckanstieg bei einer Reaktion mit Molzahlvermehrung den genau gegenteiligen Effekt hat, also eine Verschiebung zu den Edukten hervorruft.

Die ersten mechanistischen Studien zur Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenstoff wurden von *Gadsby* [34] dokumentiert und führten zu den in Tab. 2.2 gelisteten Mechanismen I und II. In beiden Ansätzen wird die Gesamtreaktion (Gl. 2.3) in drei Teilreaktionen aufgesplittet. In Mechanismus I stellt die Reaktion $R_{I,1}$ den sogenannten Sauerstoffaustauschmechanismus dar. Dabei wird über die entsprechende Hinreaktion das durch die Dissoziation von Wasserdampf entstehende Sauerstoffradikal an ein freies aktives Zentrum C_f gebunden und formt dort einen Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplex $C(O)$. Dieser Komplex kann über die entsprechende Rückreaktion mit Wasserstoff zu Wasserdampf und einem freien aktiven Zentrum C_f zurückreagieren. Die Desorptionsgeschwindigkeit $R_{I,3}$ stellt die Rate dar, mit der Kohlenstoff in die Gasphase konvertiert und ist somit mit der Umsatzgeschwindigkeit des Brennstoffpartikels gleichzusetzen.

Tabelle 2.2: Mechanismen der Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf.

#	Teilreaktion	Reaktionsgleichung
I Gadsby [34]		
I.1	$C_f + H_2O \rightleftharpoons C(O) + H_2$	$R_{I,1} = k_{1f}\theta_f p_{H_2O} - k_{1b}\theta_O p_{H_2}$
I.2	$C_f + H_2 \rightleftharpoons C(H_2)$	$R_{I,2} = k_{2f}\theta_f p_{H_2} - k_{2b}\theta_{H_2}$
I.3	$C(O) + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{I,3} = k_3\theta_O$
II Gadsby [34]		
II.1	$C_f + H_2O \rightleftharpoons C(H_2O)$	$R_{II,1} = k_{1f}\theta_f p_{H_2O} - k_{1b}\theta_{H_2O} p_{H_2}$
II.2	$C_f + H_2 \rightleftharpoons C(H_2)$	$R_{II,2} = k_{2f}\theta_f p_{H_2} - k_{2b}\theta_{H_2}$
II.3	$2 C_b + C(H_2O) \rightarrow CO + H_2 + C_f$	$R_{II,3} = k_3\theta_{H_2O}$
III Tilghman & Mitchell [109]		
III.1	$2 C_f + H_2O \rightleftharpoons C(OH) + C(H)$	$R_{III,1} = k_{1f}\theta_f^2 p_{H_2O} - k_{1b}\theta_{OH}\theta_H$
III.2	$C(OH) + C_f \rightleftharpoons C(O) + C(H)$	$R_{III,2} = k_{2f}\theta_{OH}\theta_f - k_{2b}\theta_O\theta_H$
III.3	$2 C_f + H_2 \rightleftharpoons 2 C(H)$	$R_{III,3} = k_{3f}\theta_f^2 p_{H_2} - k_{3b}\theta_H^2$
III.4	$C(O) + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{III,4} = k_4\theta_O$

Werden die Bedeckungsgrade θ_i mithilfe einer *Langmuir*-Adsorptionsisotherme beschrieben, ergibt sich für Mechanismus I der folgende Ausdruck für die Kohlenstoff-Umsatzrate (Gl. 2.12):

$$H_2O\text{-Mechanismus I: } R_c = \frac{\frac{k_{1f}k_3}{k_{1b}+k_3} p_{H_2O}}{1 + \frac{k_{1f}}{k_{1b}+k_3} p_{H_2O} + \frac{k_{2f}}{k_{2b}} p_{H_2}} \quad (2.12)$$

In Mechanismus I wird der experimentell vielfach nachgewiesene [5, 18] verlangsamende Effekt von Wasserstoff auf die Reaktionsrate durch zwei verschiedene Mechanismen berücksichtigt: Zum einen wird ein Teil der $C(O)$ -Komplexe mit Wasserstoff durch die Rückreaktion von $R_{I,1}$ zu Wasserdampf abgebaut. Infolgedessen sinkt die Konzentration an adsorbierten $C(O)$ -Komplexen θ_O , was eine

inhibierende Wirkung auf die Desorption von C(O) zu CO (R_3) ausübt. Zum anderen führt Reaktion $R_{1,2}$ aufgrund einer partiellen Blockierung der aktiven Zentren durch die Chemisorption von Wasserstoff an aktive Zentren zu einer Verlangsamung von Teilreaktion $R_{1,1}$. Letztlich sinkt dadurch auch hier der Anteil von θ_O und somit die Geschwindigkeit von Reaktion $R_{1,3}$. Auf unterschiedliche Weise führen beide Mechanismen also zu dem gleichen Ergebnis: einer Reduzierung der Kohlenstoff-Umsatzrate R_c .

In vielen Anwendungsfällen wird angenommen, dass die inhibierende Wirkung von Wasserstoff entweder durch die Rückreaktion mit chemisorbiertem Sauerstoff zu Wasserdampf oder durch die Blockierung der aktiven Zentren durch die Adsorption von Wasserstoff verursacht wird, nicht aber durch beide Effekte parallel [73]. Für erstere Annahme wird Mechanismus I durch das Vernachlässigen von Reaktion $R_{1,2}$ zu Ansatz Ia reduziert und Gl. 2.12 vereinfacht sich zu 2.13, die als *Langmuir-Hinshelwood*-Gleichung für die H_2O -Vergasung bekannt ist:

$$\text{H}_2\text{O-Mechanismus Ia: } R_c = \frac{k_{1f} p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_{1f}/k_3 p_{\text{H}_2\text{O}} + k_{1b}/k_3 p_{\text{H}_2}} \quad (2.13)$$

Gadsby überliefert neben Mechanismus I eine weitere Variante, in der Wasserdampf im ersten Reaktionsschritt nicht dissoziiert, sondern molekular an Kohlenstoff chemisorbiert (vgl. Tab. 2.2, Mech. II). Erst während der Desorption zerfällt das Molekül zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Dieser Mechanismus II wurde in frühen Studien zur Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf häufig diskutiert. Heute ist allerdings der initiale Reaktionsschritt, bei dem Wasserdampf aufgespalten wird, weitgehend akzeptiert. Formal führt dieser Ansatz zur identischen Kohlenstoff-Umsatzrate wie Mechanismus I in Gleichung 2.12.

Ein anderer Reaktionsansatz wurde von *Tilghman und Mitchell* [109] begründet und ist durch Mechanismus III in Tab. 2.2 gegeben. Dieser Ansatz fußt ursprünglich auf den Veröffentlichungen von *Blackwood* [10], der die Reaktion von Kohlenstoff und Wasserdampf bis zu Drücken von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 50$ bar experimentell untersucht hat. Auf Grundlage dieser Messergebnisse wurde ein Mechanismus abgeleitet, in dem Wasserdampf zunächst radikalisch zu H und OH dissoziiert, welche anschließend an zwei verschiedene aktive Zentren zu C(H) und C(OH) chemisorbieren. Der C(OH)-Komplex wird durch die Oberflächenreaktion $R_{III,2}$ mit einem freien aktiven Zentrum zu C(O) und C(H) umgesetzt. Die Desorptionen von C(O) zu CO und von 2 C(H) zu H_2 sind ähnlich zu den bereits in den Mechanismen I und II enthaltenen Reaktionen. Unterschied ist die Annahme,

dass hier Wasserstoff radikalisch und nicht molekular an den Kohlenstoff chemisorbiert. Unter der Annahme, dass die Oberflächenkomplexe $C(H)$ und $C(OH)$ sehr kurzlebig sind, vereinfacht sich Mechanismus III zu Mechanismus I [18].

Reaktion von Kohlenstoff mit Kohlenstoffdioxid

Bei der thermochemischen Konversion von Kohlenstoff in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid entstehen pro Molekül CO_2 zwei Moleküle CO (Gl. 2.4). Ähnlich wie bei der H_2O -Vergasungsreaktion handelt es sich auch hier um eine endotherme Gleichgewichtsreaktion mit Molzahlvermehrung in der Gasphase. Die Lage des Gleichgewichts verhält sich somit qualitativ wie das der H_2O -Vergasung (vgl. Abb. 2.10): Ein Temperaturanstieg verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Reaktionsprodukte, wohingegen sich ein Druckanstieg zugunsten der Edukte auswirkt. Im Vergleich zur H_2O -Vergasung ist ein Anstieg der Molanteile seitens der Produkte bei höheren Temperaturen zu verzeichnen: Die CO_2 -Vergasungsreaktion bildet bei $T = 670^\circ C$ ein Gleichgewicht, welches zu gleichen Anteilen aus Edukten und Produkten besteht ($y_{Edukte} = y_{Produkte} = 0,5$). Demgegenüber liegt dieser charakteristische Punkt bei der H_2O -Vergasungsreaktion bei einer Temperatur von $T = 570^\circ C$. Dieses Gleichgewicht wurde zuerst von dem französischen Chemiker *Octave Leopold Boudouard* beschrieben und ist deshalb nach ihm benannt. Auch die CO_2 -Vergasungsreaktion selbst wird in einschlägiger Literatur häufig als *Boudouard-Reaktion* bezeichnet.

Analog zum Mechanismus I der H_2O -Vergasung bildet sich der in Tab. 2.3 präsentierte Mechanismus I der CO_2 -Vergasungsreaktion: Die Globalreaktion wird dabei erneut in zwei Teilreaktionen aufgesplittet, welche aus einer reversiblen Adsorption ($R_{1,1}$) und einer Desorption ($R_{1,2}$) bestehen. Die Reaktion $R_{1,1}$ bildet dabei wie auch bei der H_2O -Vergasung Hin- und Rückreaktion des Sauerstoffaustauschmechanismus. Durch die Hinreaktion wird ein von Kohlenstoffdioxid stammendes Sauerstoffatom unter Bildung von Kohlenmonoxid an ein freies aktives Kohlenstoffzentrum chemisorbiert. Die Rückreaktion kehrt diesen Prozess um, d.h. der gebildete Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplex $C(O)$ reagiert mit CO zurück zu CO_2 und legt dabei ein aktives Zentrum frei. Ähnlich wie Wasserstoff bei der H_2O -Vergasung übt hier CO somit einen inhibierenden Effekt auf die Konversionsrate R_c aus. Dieser Mechanismus ist auf Arbeiten von *Gadsby et al.* [35] zurückzuführen, wurde von vielen Forschergruppen adaptiert und für moderate CO_2 -Partialdrücke $p_{CO_2} < 1$ bar bestätigt [28].

Tabelle 2.3: Mechanismen der Reaktion von Kohlenstoff mit Kohlenstoffdioxid.

#	Teilreaktion	Reaktionsgleichung
I: Gadsby [35]		
I.1	$C_f + CO_2 \rightleftharpoons C(O) + CO$	$R_{I,1} = k_{1f}\theta_f p_{CO_2} - k_{1b}\theta_O p_{CO}$
I.2	$C(O) + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{I,2} = k_2\theta_O$
II: Hüttinger [59]		
II.1	$C_f + CO_2 \rightleftharpoons C(O)_I + CO$	$R_{II,1} = k_{1f}\theta_f p_{CO_2} - k_{1b}\theta_{O_I} p_{CO}$
II.2	$C(O)_I + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{II,2} = k_2 \theta_{O_I}$
II.3	$C(O)_I \rightleftharpoons C(O)_s$	$R_{II,3} = k_{3f} \theta_{O_I} - k_{3b} \theta_{O_s}$
II.4	$C(O)_s + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{II,4} = k_4 \theta_{O_s}$
III: Tilghman & Mitchell [109]		
III.1	$C_f + CO_2 \rightleftharpoons C(O) + CO$	$R_{III,1} = k_{1f}\theta_f p_{CO_2} - k_{1b}\theta_O p_{CO}$
III.2	$C(O) + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{III,2} = k_2 \theta_O$
III.3	$C_b + CO_2 + C(O) \rightarrow 2 CO + C(O)$	$R_{III,3} = k_3 \theta_O p_{CO_2}$
III.4	$CO + C_f \rightleftharpoons C(CO)$	$R_{III,4} = k_{4f}\theta_f p_{CO} - k_{4b}\theta_{CO}$
III.5	$CO + C(CO) \rightarrow CO_2 + C_f + C_b$	$R_{III,5} = k_5 \theta_{CO} p_{CO}$
IV: Blackwood & Ingeme [9]		
IV.1	$C_f + CO_2 \rightarrow C(O) + CO$	$R_{IV,1} = k_{1f}\theta_f p_{CO_2}$
IV.2	$C(O) + C_b \rightleftharpoons CO + C_f$	$R_{IV,2} = k_{2f} \theta_O - k_{2b} p_{CO}$
IV.3	$C_b + CO_2 + C(O) \rightarrow 2 CO + C(O)$	$R_{IV,3} = k_3 \theta_O p_{CO_2}$
IV.4	$CO + C_f \rightleftharpoons C(CO)$	$R_{IV,4} = k_{4f}\theta_f p_{CO} - k_{4b}\theta_{CO}$
IV.5	$CO + C(CO) \rightarrow CO_2 + C_f + C_b$	$R_{IV,5} = k_5 \theta_{CO} p_{CO}$
IV.6	$CO_2 + C(CO) \rightarrow 2 CO + C(O)$	$R_{IV,6} = k_6 \theta_{CO} p_{CO_2}$

Mithilfe einer *Langmuir*-Adsorptionsisotherme lässt sich folgender Ausdruck für die Kohlenstoff-Umsatzrate R_c ableiten:

$$\text{CO}_2\text{-Mechanismus I: } R_c = \frac{k_{1f} p_{\text{CO}_2}}{1 + k_{1f}/k_2 p_{\text{CO}_2} + k_{3f}/k_{3b} p_{\text{CO}}} \quad (2.14)$$

Ein erweiterter Mechanismus (II) für die CO_2 -Vergasungsreaktion wird von *Hüttinger* vorgeschlagen [59]. Dieser ist an den zuvor beschriebenen Mechanismus I angelehnt, jedoch kann hier der gebildete C(O)-Komplex von einer labilen Form (l) reversibel in eine stabile Form (s) überführt werden. Beide Typen des Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexes desorbieren mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten zu CO, wobei die der labilen Form größer ist als die der stabilen. In TPD-Experimenten (Temperature Programmed Desorption, TPD) wurde beobachtet, dass die Desorption von CO in verschiedene Phasen unterteilt werden kann, was zu der Grundidee des Mechanismus führte. Dieser Ansatz findet bisweilen keine weitreichende Anwendung, weshalb die Menge an experimentell validierten kinetischen Parametern gering ist.

Tilghman und Mitchell [109] haben für die Reaktion von Kohlenstoff mit CO_2 einen fünfstufigen Reaktionspfad vorgeschlagen (vgl. Tab. 2.3, III). Neben der bereits in I inkludierten Gleichgewichtsreaktion $R_{\text{III},1}$ (Dissoziation von CO_2 zu CO, Chemisorption des freigewordenen Sauerstoffs an C) und der Desorption $R_{\text{III},2}$ beinhaltet dieser Mechanismus eine durch den C(O)-Komplex induzierte Adsorption von CO_2 durch Teilreaktion III.3. Ferner wird hier die Bildung eines chemisorbierten C(CO)-Komplexes erlaubt ($R_{\text{III},4}$), welcher mit CO zu CO_2 reagiert ($R_{\text{III},5}$). Diese Reaktion III.5 wurde aufgrund einer DFT-Studie aufgestellt (Dichtefunktionaltheorie, DFT), in der die Bildung von Intermediaten wie zyklischen Ethern, Carbonylen, Lactonen, Ketonen und Carbonaten aus der Reaktion von adsorbiertem C(CO) und CO aus der Gasphase beobachtet wurde [29], von denen dann CO_2 abgespalten wird. Mechanismus III basiert auf dem von *Blackwood und Ingeme* [9] postulierten Ansatz (vgl. Tab. 2.3, IV). Der Unterschied zu diesem ist lediglich der Verzicht auf die Reaktion von CO_2 mit dem chemisorbierten C(CO)-Komplex (Ansatz IV, Reaktion IV.6). In der Arbeit von *Tilghman und Mitchell* [109] wurde durch eine Sensitivitätsanalyse gezeigt, dass für $p_{\text{CO}_2} = 1$ bar über einen weiten Temperaturbereich der Pfad über die Reaktionen III.1 und III.2 die Hauptroute der Kohlenstoffkonversion mit CO_2 darstellt, wohingegen Teilreaktionen III.3–III.5 eine untergeordnete Rolle einnehmen.

Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff

Die heterogene Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoff (Gl. 2.1 & 2.2) wurde aufgrund ihrer immensen Bedeutung für technische Verbrennungsprozesse in einer Vielzahl wissenschaftlicher Studien untersucht (z. B. [50, 58, 88]). Nichtsdestotrotz herrscht Uneinigkeit über den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus [57]. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Vergasungsreaktionen handelt es sich hier um eine exotherme Reaktion. Ihr Gleichgewicht liegt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Temperaturen jenseits von 2000 K weit auf der Produktseite, weshalb Rückreaktionen in den meisten publizierten Mechanismen vernachlässigt werden. Die Besonderheit dieser Reaktion im Vergleich zu den endothermen Vergasungsreaktionen ist, dass das Verhältnis der gebildeten Reaktionsprodukte CO_2/CO nicht stöchiometrisch festgelegt, sondern stark temperaturabhängig ist: Während im niederen Temperaturbereich überwiegend CO_2 entsteht, nimmt der Anteil von CO mit steigender Temperatur deutlich zu [12].

Tab. 2.4 gibt einen Überblick zu publizierten Reaktionsmechanismen der Oxidation kohlenstoffhaltiger Festbrennstoffe. Der dort gelistete zweistufige Ansatz I besteht aus einer dissoziativen Chemisorption von Sauerstoff zu $\text{C}(\text{O})$ und anschließender Desorption zu CO . Somit wird folgende Umsatzrate für Mechanismus I abgeleitet:

$$\text{O}_2\text{-Mechanismus I: } R_c = \frac{k_1 p_{\text{O}_2}}{1 + k_1/k_2 p_{\text{O}_2}} \quad (2.15)$$

Ein Nachteil dieses Ansatzes ist, dass die Bildung von CO_2 nicht berücksichtigt wird. Dieser Aspekt wird in dem von *Hurt* verwendeten Dreischritt-Mechanismus (vgl. Tab. 2.4, II) adressiert, welcher unter anderem im CBK/E-Modell (Carbon Burnout Kinetics/Extended, CBK/E) zur Anwendung kommt [87]. Im initialen Reaktionsschritt dissoziiert Sauerstoff und wird an zwei freien Kohlenstoffzentren adsorbiert. Diese desorbieren in der Folge entweder zu Kohlenmonoxid ($R_{\text{II},2}$) oder reagieren mit Sauerstoff weiter zu Kohlenstoffdioxid ($R_{\text{II},3}$). Die Kohlenstoff-Umsatzrate des Mechanismus II lautet wie folgt:

$$\text{O}_2\text{-Mechanismus II: } R_c = \frac{k_2 p_{\text{O}_2}^2 + k_3 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2} + k_3/2k_1} \quad (2.16)$$

In einer Studie von *Mitchell* [83] wird neben der Bildung von $\text{C}(\text{O})$ die Formation von $\text{C}_2(\text{O}_2)$ -Komplexen berücksichtigt, was eine weitere Route der CO_2 -Bildung darstellt (vgl. Tab. 2.4, III). Ähnliche Detailtiefe erreicht der von *Geier* [37]

Tabelle 2.4: Mechanismen der Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoff.

#	Teilreaktion	Reaktionsgleichung
I: Essenhigh [30]		
I.1	$C_f + 1/2 O_2 \rightarrow C(O)$	$R_{I,1} = k_1 \theta_f p_{O_2}$
I.2	$C(O) + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{I,2} = k_2 \theta_O$
II: Hurt [57]		
II.1	$2 C_f + O_2 \rightarrow 2 C(O)$	$R_{II,1} = k_1 \theta_f p_{O_2}$
II.2	$C(O) + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{II,2} = k_2 \theta_O$
II.3	$C_f + C_b + O_2 + C(O) \rightarrow CO_2 + C(O) + C_f$	$R_{II,3} = k_3 \theta_O p_{O_2}$
III: Mitchell [83]		
III.1	$2 C_f + O_2 \rightarrow C(O) + CO$	$R_{III,1} = k_1 \theta_f^2 p_{O_2}$
III.2	$2 C_f + O_2 \rightarrow C_2(O_2)$	$R_{III,2} = k_2 \theta_f^2 p_{O_2}$
III.3	$C_f + C_b + O_2 + C(O) \rightarrow CO_2 + C(O) + C_f$	$R_{III,3} = k_3 \theta_f \theta_O p_{O_2}$
III.4	$C_f + C_b + O_2 + C(O) \rightarrow CO + 2 C(O)$	$R_{III,4} = k_4 \theta_f \theta_O p_{O_2}$
III.5	$C_b + C_2(O_2) \rightarrow CO_2 + 2 C_f$	$R_{III,5} = k_5 \theta_{O_2}$
III.6	$C(O) + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_{III,6} = k_6 \theta_O$
IV: Geier [37]		
IV.1	$2 C_f + O_2 \rightarrow 2 C(O)$	$R_{IV,1} = k_1 \theta_f^2 p_{O_2}$
IV.2	$C_f + C_b + O_2 \rightarrow CO + C(O)$	$R_{IV,2} = k_2 \theta_f p_{O_2}$
IV.3	$C_f + C_b + O_2 + C(O) \rightarrow CO_2 + C(O) + C_f$	$R_{IV,3} = k_3 \theta_f \theta_O p_{O_2}$
IV.4	$C_f + C_b + O_2 + C(O) \rightarrow CO + 2 C(O)$	$R_{IV,4} = k_4 \theta_f \theta_O p_{O_2}$
IV.5	$C_b + C(O) \rightarrow CO + C_f$	$R_{IV,5} = k_5 \theta_O$
IV.6	$C_b + 2 C(O) \rightarrow CO_2 + 2 C_f$	$R_{IV,6} = k_6 \theta_O^2$

verwendete Ansatz, wobei hier die Bildung von CO_2 durch die Oberflächenreaktion zweier $\text{C}(\text{O})$ -Komplexe untereinander erzielt wird.

Die in Tab. 2.4 aufgeführten Mechanismen haben gemein, dass alle freien aktiven Zentren C_f im Sinne der Ad- und Desorptionsvorgänge zunächst vollkommen gleichwertig sind. Das bedeutet, es wird nicht differenziert, in welcher chemischen Umgebung die Kohlenstoffatome eingebettet sind. In einem von *Radovic* [95] publizierten Ansatz zur Oxidation von Graphen hingegen wird zwischen Kohlenstoffatomen in der Ebene und am Rand des Graphengitters unterschieden. Andere Ansätze, wie etwa der von *Campbell und Mitchell* [13], unterscheiden die Bildung von mobilen (ionisch gebundenen) und immobilen (kovalent gebundenen) Sauerstoff-Komplexen in einem Reaktionsmechanismus aus insgesamt elf Teilschritten.

Eine weitere Option, die Heterogenität der Oberfläche und damit die energetisch verschiedenen Bindungstypen auf einer Partikeloberfläche zu simulieren, ist die Nutzung eines Modells mit verteilten Aktivierungsenergien (engl.: Distributed Activation Energy Model, DAEM). Dabei wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie, mit der die *Arrhenius*-Geschwindigkeitskonstanten k_i der Desorptionsraten gebildet werden, einer definierten Verteilung unterworfen sind. Mithilfe der sogenannten temperaturprogrammierten Desorption von CO konnte in mehreren Studien experimentell gezeigt werden, dass die Verteilung der Aktivierungsenergien über die Partikeloberfläche mit einer Gauß-Normalverteilung treffend approximiert wird [24, 76]. In Abbildung 2.11 sind die aus TPD-Messergebnissen errechneten Aktivierungsenergieverteilungen von *Haynes* [50] und *Ma* [76] zu sehen. Beide Ergebnisse wurden an synthetisch hergestellten Koksen erzielt, welche frei von potenziell katalytisch wirkenden mineralischen Bestandteilen sind. Es ist zu erkennen, dass die Messergebnisse durch daran gefittete Normalverteilungen über einen weiten Bereich gut wiedergegeben werden. Die zugrunde liegende Formel zur Bestimmung der Normalverteilung lautet:

$$\psi(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.17)$$

Darin sind σ die Standardabweichung und \bar{E} der Erwartungswert der Verteilungsfunktion. Eine weitere wichtige Erkenntnis aus den Arbeiten der Forschungsgruppe um *Du et al.* [24] ist in diesem Zusammenhang, dass die Verteilung der Aktivierungsenergien auf der Oberfläche während des Konversionsprozesses nahezu

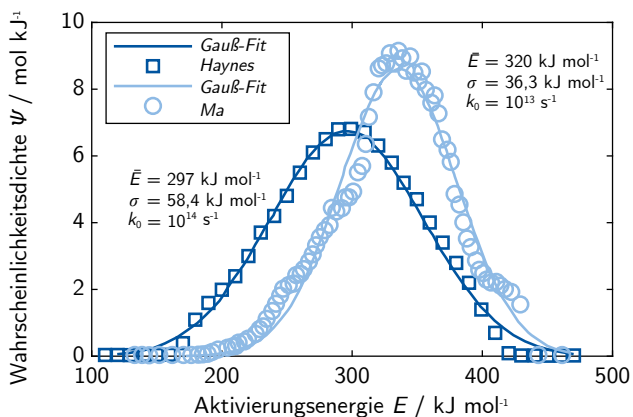


Abbildung 2.11: Wahrscheinlichkeitsdichte der CO-Desorptions-Aktivierungsenergie (Haynes [50], Ma [76] und Normalverteilung (Gl. 2.17)).

konstant bleibt. Dieser Befund wird dadurch begründet, dass ein abgespaltenes CO-Molekül durch eine neue Kohlenstoffverbindung mit derselben Aktivierungsenergie ersetzt wird. Daher ist die Normalverteilung im Allgemeinen keine Funktion des Reaktionsfortschritts und wird näherungsweise als konstant erachtet [76].

Chemisch werden die beobachteten Aktivierungsenergieverteilungen darin begründet, dass die auf der Oberfläche gebundenen C(O)-Komplexe mit unterschiedlichen Bindungstypen und somit auch verschiedenen Bindungsenergien vorliegen. Das Aufbrechen dieser Verbindungen bedarf daher in Abhängigkeit des Bindungstyps einer entsprechenden Energie, der Aktivierungsenergie. Beispiele solcher sauerstoffbeinhaltender funktioneller Gruppen sind Carboxyle, Hydroxyle, Lactone, Chinone, Carbonsäureanhydride und Hydroperoxide [23] (vgl. Anhang A.2). *Montoya et al.* haben mit DFT-Berechnungen die Aktivierungsenergie der CO-Desorption von Chinonen sowie labilen Carbonylverbindungen ermittelt und Ergebnisse von $E = 396 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Chinone) [84] bzw. $E = 133\text{--}211 \text{ kJ mol}^{-1}$ (labile Carbonyle) [85] publiziert. Diese deutlich unterschiedlichen Werte legen nahe, dass Partikeloberflächen eher breite Spektren als fixe Werte von Aktivierungsenergien der CO-Desorption vorweisen.

Heterogene Kinetik fester Brennstoffe

3 Experimentelle Arbeiten und Auswertemethodik

Kapitel 3 beinhaltet insgesamt drei Abschnitte: In Kapitel 3.1 werden die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe charakterisiert und hinsichtlich ihrer wichtigsten Eigenschaften für die Reaktionskinetik analysiert. Darauf basierend liegt der Fokus in Abschnitt 3.2 auf der Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Versuchsdurchführung zur Vermessung der heterogenen Reaktionskinetik. Schließlich folgen in Abschnitt 3.3 detaillierte Erläuterungen bezüglich der angewendeten Auswerteprozedur der gewonnenen Messdaten.

3.1 Brennstoffcharakterisierung

In den folgenden Unterkapiteln werden die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe zunächst im Hinblick auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Anwendung verschiedener Analysemethoden genauer betrachtet. Vorbereitend auf die experimentellen und theoretischen reaktionskinetischen Untersuchungen in den Kapiteln 4 und 5 zielen diese Analysen auf Eigenschaften der Brennstoffe ab, die potenzielle Einflüsse auf die heterogene Reaktionskinetik der Partikel mit den Gasen O_2 , CO_2 und H_2O haben können. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden bei der Modellierung in Kapitel 4 aufgegriffen und miteinbezogen.

Sektion 3.1.1 beinhaltet allgemeine Informationen zur Herkunft und Vorbereitung der Proben. In Abschnitt 3.1.2 wird die Brennstoffzusammensetzung vorgestellt. Anhand dieser kann unter anderem das Vorhandensein potenziell katalytisch aktiver mineralischer Bestandteile nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen zur Morphologie und Beschaffenheit der Brennstoffe werden in Abschnitt 3.1.3 präsentiert. Hier erfolgt die Betrachtung der Partikelgrößenverteilung und -oberflächentopologie durch licht- und elektronenmikroskopische

Aufnahmen. Weiterhin wird die molekulare Oberflächenstruktur mithilfe der Infrarotspektroskopie untersucht und interpretiert.

3.1.1 Herkunft und Präparation der Brennstoffe

Die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe sind so ausgewählt, dass sie drei verschiedenen Brennstoffklassen zuzuordnen sind: Rheinische Braunkohle ist als Vertreter der konventionellen, fossilen Brennstoffe selektiert und fungiert als Referenzbrennstoff. Torrefiziertes Buchenholz repräsentiert die Gruppe der biogenen Brennstoffe und zählt damit zu den nachwachsenden Rohstoffen. Bei dem dritten Brennstoff handelt es sich um einen so genannten RDF (engl.: Refuse Derived Fuel, RDF), der einen aus einer kohlenstoff- bzw. heizwertreichen Abfallfraktion bestehenden Ersatzbrennstoff darstellt.

Die Braunkohleprobe stammt aus einem Abbaug Gebiet des Rheinischen Braunkohlereviere und liegt gemahlen und vorgetrocknet als feines Pulver vor. Die Trocknung erfolgte nach dem WTA-Verfahren (Wirbelschicht-Trocknung mit interner Abwärmennutzung) und wurde von der RWE AG durchgeführt.

Das ebenfalls vorgetrocknete und ansonsten naturbelassene Buchenstammholz mit der Bezeichnung „Type KL 2-16“ wurde von der *Günter Springer Spanholz GmbH & Co. KG* bezogen. Die Späne hatten im Anlieferungszustand eine Größenverteilung im Bereich von etwa 6–10 mm. Zur Torrefizierung wurde ein mit Heißluft betriebener Schneckenröster verwendet. Die über fünf Thermolemente gemittelte Temperatur der Torrefizierung betrug 290 °C bei einer mittleren Partikelverweilzeit von 30 min. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsstands ist *Ohliger et al.* [91] zu entnehmen. Nach der Torrefizierung wurden die Späne mit einer Schneidmühle zu feinem Pulver gemahlen.

Der Ersatzbrennstoff RDF besteht aus einer heizwertreichen, nicht-recyclbaren Fraktion von Siedlungsabfällen. Durch mechanische und physikalische Verfahren werden die Abfälle vorgetrocknet, sortiert und in einem mehrstufigen Behandlungsprozess zu RDF aufbereitet. Der in dieser Arbeit verwendete Brennstoff wurde von der Firma *ALBA Group Europe* bereitgestellt und mit deren hauseigenem Verfahren der mechanisch-physikalischen Stabilisierung (MPS) vorbereitet [3]. Dabei wird der Abfall zunächst in der Grobaufbereitung zerkleinert, entschrottet und fraktioniert. Metalle wie Eisen, Aluminium und Kupfer werden in diesem Schritt abgetrennt. Im Anschluss erfolgen die Heißgastrocknung und Feinaufbereitung, bei der Glas, Sand und Steine durch Sieb- und Sichtungsprozesse abgeschieden

werden. Das Produkt dieses Verfahrens ist der hochkalorische „Fluff“, der zur energetischen Verwertung genutzt werden kann und in den folgenden Abschnitten dieser Arbeit als Ersatzbrennstoff RDF bezeichnet wird.

Zur Vermessung der heterogenen Reaktionskinetik der verschiedenen Brennstoffe ist es wichtig, Pyrolyse und heterogene Konversion sauber voneinander zu unterscheiden. Je nach Bedingung können diese Prozesse auf sehr ähnlichen Zeitskalen ablaufen. Da die Untersuchung der Flüchtigensfreisetzung kein Bestandteil dieser Arbeit ist und um einer möglichen Missinterpretation der Ergebnisse vorzubeugen, wurden die Proben vor Durchführung der reaktionskinetischen Untersuchungen bereits pyrolysiert. Die Pyrolyse der Braunkohle, des torrefizierten Buchenholzes und des Ersatzbrennstoffs RDF wurde in einem Muffelofen durchgeführt. Dazu wurden die Partikel in einen würfelförmigen Becher aus hochtemperaturbeständigem Stahl mit einer Kantenlänge von 100 mm gegeben. Die Würfeloberseite wurde mit einem aufgelegten Blech vor Luftzutritt geschützt. Der Becher wurde dann für etwa 30 min in dem auf 800 °C vorgeheizten Ofen platziert. Dieser Arbeitsschritt wurde von der Firma *thyssenkrupp Industrial Solutions* durchgeführt. Die so gewonnenen Kokse wurden im Anschluss mit einer Analysensiebmaschine der Firma *Retsch* in verschiedene Größenklassen vorfraktioniert. Im Folgenden wird ausschließlich die Fraktion 125–160 µm für alle durchgeführten Untersuchungen verwendet. Fotografien der Brennstoffe sind in Abbildung 3.1 zu sehen.

3.1.2 Elementare Brennstoffzusammensetzung

In Tabelle 3.1 sind die Immediat- und Elementaranalysen der drei Brennstoffe zusammengefasst. Die Werte sind dabei für die Zustände „roh“, „torr.“ (torrefiziert) sowie „pyr.“ (pyrolysiert) angegeben.

Die rheinische Braunkohle besitzt im rohen Zustand mit 69,3 % den höchsten Kohlenstoff- und mit 24,3 % den niedrigsten Sauerstoffgehalt der drei Brennstoffe. Ihr moderater Ascheanteil von 5,91 % reiht sich zwischen Buchenholz (0,76 %) und RDF (23,2 %) ein.

Bei Betrachtung der Zusammensetzung des rohen Buchenholzes stechen vor allem der hohe Sauerstoff- (43,9 %) sowie die marginalen Stickstoff- und Schwefelanteile hervor. Zudem nehmen flüchtige Bestandteile mit 84,4 % einen signifikanten Anteil der Partikel ein, während der Mineraliengehalt mit 0,76 % im Vergleich

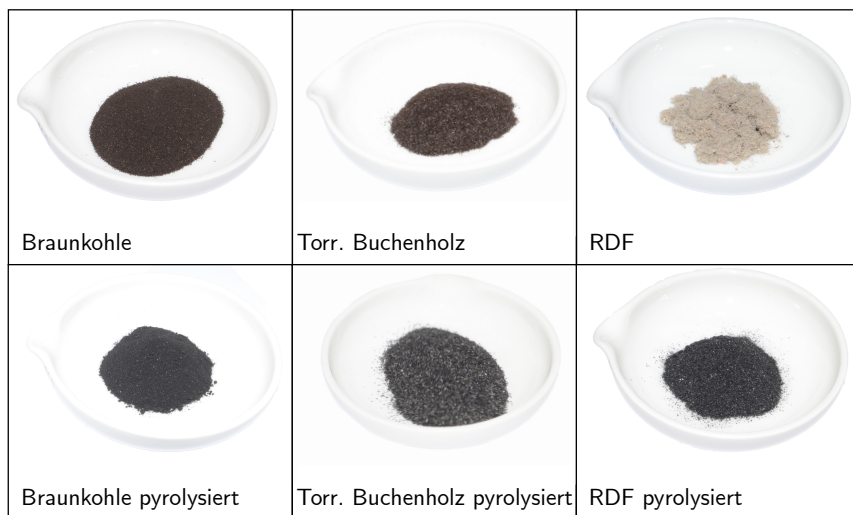


Abbildung 3.1: Fotografien der gemahlene Brennstoffe. Der Schaleninnendurchmesser beträgt $d = 5,9$ cm.

zu den anderen beiden Brennstoffen als gering einzustufen ist. All diese genannten Merkmale sind typische Eigenschaften lignocellulosehaltiger Biomassen [72].

Der rohe Ersatzbrennstoff RDF zeichnet sich besonders durch einen beachtlichen Ascheanteil von 23,2 % aus. Ferner weist dieser Brennstoff den höchsten Stickstoffanteil (2,02 %) der drei Brennstoffe auf. Kohlenstoff- und Fluchtigengehalt ähneln mit 53,2 % bzw. 83,6 % stark denen des rohen Buchenholzes.

Für alle Brennstoffe zeigt sich durch die thermische Behandlung der Pyrolyse (und Torrefizierung) eine deutliche Zunahme des Kohlenstoff- und Aschegehalts, während der Anteil an flüchtigen Bestandteilen sowie der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt sinken. So bestehen nach der Pyrolyse alle drei Brennstoffe im wasser- und aschefreien Zustand (waf) zwischen 94,1–96,9 % – und damit fast ausschließlich – aus Kohlenstoff. Durch die Freisetzung der flüchtigen Komponenten steigt der Mineraliengehalt im Ersatzbrennstoff RDF auf 60 %.

Tabelle 3.1: Brennstoffzusammensetzung, sowie Heiz- und Brennwerte.

Komponente	Basis	Buchenholz			Braunkohle		RDF	
		roh	torr.	pyr.	roh	pyr.	roh	pyr.
C	waf ^a	49,9	59,0	95,6	69,3	96,9	53,2	94,1
H	waf	6,08	5,78	1,08	4,89	1,00	7,03	1,13
N	waf	0,15	0,26	0,62	0,83	1,05	2,02	2,34
S	waf	0,07	0,06	0,06	0,63	0,48	0,62	0,91
O	waf	43,9	34,9	2,68	24,3	0,56	37,2	1,50
Asche	wf ^b	0,76	1,45	3,03	5,91	9,03	23,2	60,0
Feuchtigkeit	an ^c	7,70	1,61	0,98	10,5	2,20	5,01	3,21
Flüchtige	waf	84,4	69,8	4,35	57,7	6,45	83,6	15,4
Heizwert in MJ/kg	an	20,5			21,1		15,1	
Brennwert in MJ/kg	an	21,8			22,2		16,6	

^a wasser- und aschefrei.

^b wasserfrei.

^c analysenfeucht.

Um den Inkohlungsgrad^a fester Brennstoffe zu klassifizieren, findet häufig das so genannte *Van-Krevelen*-Diagramm [113] Anwendung. Darin sind die atomaren Verhältnisse von Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) und Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) gegeneinander aufgetragen. In Abbildung 3.2 ist ein solches Diagramm dargestellt. Darin sind Bereiche einer Auswahl prominenter Brennstoffsorten in verschiedenen Farben markiert.

Die rohen Ausgangszustände der hier untersuchten Brennstoffe sind durch Kreise symbolisiert und vorwiegend im oberen rechten Abbildungsquadranten, d.h. bei hohen O/C- und H/C-Verhältnissen, wiederzufinden. Buchenholz liegt dort in der typischen Region biogener Brennstoffe. Durch die Torrefizierung verschieben sich dessen O/C- und H/C-Verhältnisse dicht an die Zusammensetzung des Buchenholzlignins [31] (vgl. Markierung in Abbildung 3.2). Es ist zu erkennen, dass

^aDie Inkohlung ist der Umwandlungsprozess organischer, pflanzlicher Substanzen über Torf hin zur Braunkohle, zur Steinkohle und letztlich zum Anthrazit. Der Inkohlungsgrad ist ein Maß des Fortschritts dieses Prozesses, wobei sich ein hoher Inkohlungsgrad durch hohe Kohlenstoff- bei gleichzeitig niedrigen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalten auszeichnet.[72]

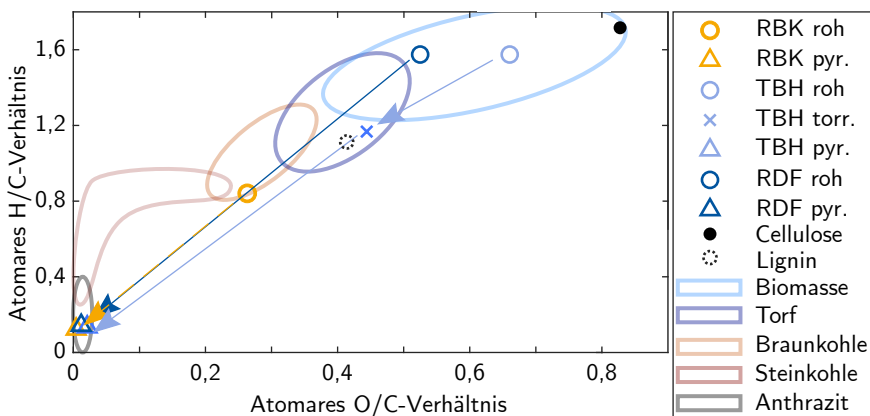


Abbildung 3.2: Van-Krevelen-Diagramm [113] der untersuchten Brennstoffe. Bezogen auf einen wasser- und aschefreien (waf) Zustand.

sowohl H/C- als auch O/C-Verhältnisse aller Brennstoffe durch die thermische Behandlung der Pyrolyse einer signifikanten Reduktion unterworfen sind. Folgerichtig befinden sich die Pyrolysate der Brennstoffe im linken unteren Bereich des Diagramms. Während Braunkohle, RDF und Buche im rohen Ausgangszustand unterschiedliche H/C- und O/C-Verhältnisse aufweisen und somit im Diagramm weit entfernt positioniert sind, führt die Pyrolyse zu einer Homogenisierung: Die drei Pyrolysate zeigen eine äußerst ähnliche elementare Zusammensetzung, liegen im Diagramm daher dicht beisammen.

Weiterhin werden die in den rohen Brennstoffen auftauchenden Mineralien genauer betrachtet. Die Begriffe Asche und Mineralien werden im Folgenden dieser Arbeit als synonyme Bezeichnungen für den festen, anorganischen Verbrennungsrückstand der Proben verwendet. Tabelle 3.2 zeigt die prozentualen Anteile und die Dichte verschiedener anorganischer Verbindungen. Den größten Posten der Braunkohle bildet mit 37,1 % Calciumoxid, gefolgt von Magnesiumoxid (18,7 %) und Eisenoxid (17,9 %). Weitere wichtige Bestandteile sind Schwefeltrioxid (11,9 %) und Aluminiumoxid (5,20 %). Alle anderen Verbindungen stellen

in Summe weniger als 10 % der mineralischen Bestandteile in der Braunkohle dar. Auch im Buchenholz ist Calciumoxid mit 41,3 % der mengenmäßig größte mineralische Vertreter. Zudem sind nennenswerte Mengen an Kaliumoxid (20,7 %), Magnesiumoxid (11,8 %) und Siliziumoxid (10,7 %) vorhanden. Über die Hälfte der mineralischen Komponenten im Ersatzbrennstoff RDF bestehen aus Siliziumoxid (54 %). Calciumoxid und Aluminiumoxid folgen an zweiter und dritter Stelle mit 19 % bzw. 8,29 %.

Bestimmte mineralische Verbindungen können katalytische Effekte auf die heterogene Reaktionskinetik ausüben. Insbesondere alkalische Oxide aus der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems wie Kaliumoxid (K_2O), Natriumoxid (Na_2O), Magnesiumoxid (MgO) und Calciumoxid (CaO) haben, wie in mehreren Studien gezeigt worden ist, einen beschleunigenden Effekt auf die Umsatzgeschwindigkeit des festen Kohlenstoffs mit den gasförmigen Reaktionspartnern CO_2 , H_2O und O_2 [64, 93, 124]. Weiterhin wird diese Eigenschaft auch Eisenoxid (Fe_2O_3) zugesprochen. Andere Verbindungen, die ebenfalls in den mineralischen Bestandteilen fester Brennstoffe vorhanden sein können, haben im Hinblick auf die Reaktionskinetik eine untergeordnete Rolle oder verhalten sich überwiegend inert, wie beispielsweise Siliziumoxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3). Eine weiterführende Übersicht, in der die bisweilen erzielten Forschungsergebnisse bezüglich der katalytischen Aktivität mineralischer Komponenten auf die heterogene Umsetzung kohlenstoffhaltiger Partikel zusammengefasst ist, kann der Arbeit von *Nzihou et al.* [90] entnommen werden.

Um das katalytische Aktivitätspotenzial der mineralischen Verbindungen eines Brennstoffes einordnen zu können, wird der Alkali-Index (AI) [101] verwendet. Bei der Berechnung dieses Wertes wird das Verhältnis aus den jeweiligen Summen der oben genannten katalytisch aktiven bzw. inaktiven Komponenten gebildet und mit dem gesamten Ascheanteil des Brennstoffes w_{\min} (in Gew.-%) multipliziert (vgl. Gl. 3.1).

$$\text{Alkali-Index} = w_{\min} \cdot \frac{Na_2O + K_2O + CaO + MgO + Fe_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (3.1)$$

Nach diesem Schema wurde der Alkali-Index für die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe berechnet und in Tabelle 3.2 aufgeführt. Mit einem Wert von 55,7 besitzt Braunkohle den mit Abstand größten Alkali-Index der drei Brennstoffe, welcher in etwa fünfmal so groß wie der des Ersatzbrennstoffs RDF (AI=11,2) und rund siebenmal so groß wie der des Buchenholzes (AI=7,98) ist. Die Alkali-Indizes

der Biomasse und des Abfallbrennstoffes sind demnach auf einem ähnlichen Niveau. Dabei kompensiert der Ersatzbrennstoff RDF die im Verhältnis geringen Anteile katalytisch aktiver Komponenten durch seinen insgesamt hohen Ascheanteil w_{\min} (vgl. Tab. 3.1). Das Buchenholz andererseits besitzt relativ gesehen hohe Anteile an katalytischen Komponenten, hier ist jedoch der Aschegehalt w_{\min} insgesamt gering.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die untersuchten Brennstoffe im rohen Anlieferungszustand auf Grundlage der hier durchgeführten Analysen deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung aufweisen. Wie im *Van-Krevelen*-Diagramm gezeigt wurde, verschwinden diese Differenzen durch die pyrolytische Vorbehandlung der Brennstoffe in Bezug auf die atomaren O/C- und H/C-Verhältnisse. Die ermittelten Alkali-Indizes der Proben deuten insbesondere für die Braunkohle auf ein hohes katalytisches Potenzial bezüglich der heterogenen Reaktivität hin. Neben der hier bereits diskutierten rein elementaren Zusammensetzung verbleibt die Frage nach der morphologischen und molekularen Struktur der Brennstoffe. Dieser Aspekt soll in den folgenden Unterkapiteln erörtert werden, um so für die Interpretation und Modellierung der heterogenen Umsetzung fundierte Kenntnisse bereitzustellen.

3.1.3 Morphologie und Partikelstruktur

Zur Inspektion der äußeren Partikelstruktur wurden verschiedene mikroskopische Untersuchungen durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt vorgestellt werden: Mithilfe eines Lichtmikroskops wurden Aufnahmen mehrerer Partikel angefertigt, um auf dieser Basis deren Größenverteilungen statistisch abgesichert ableiten zu können. Des Weiteren wurde ein Rasterelektronenmikroskop verwendet, um einen detaillierten Überblick der Partikelmorphologie und Oberflächentopologie zu erlangen. Mittels Quecksilberporosimetrie wurde ferner die Porosität der Partikel vermessen. Durch eine Technik der Infrarotspektroskopie wurde abschließend die Partikeloberfläche im Hinblick auf die Oberflächenbindungstypen charakterisiert.

Mikroskopische Untersuchungen

Ziel der mikroskopischen Partikeluntersuchungen ist das Sammeln von Informationen zum einen zur Größenverteilung (Lichtmikroskopie) und zum anderen zur Form, Oberflächenbeschaffenheit und makroskopischen Porosität (Raster-

Tabelle 3.2: Mineralische Komponenten und Alkali-Index der Brennstoffe.

	Dichte g cm ⁻³	Braunkohle Gew.-%	Torr. Buchenholz Gew.-%	RDF Gew.-%
SiO ₂	2,65	3,10	10,7	54,0
Al ₂ O ₃	3,95	5,20	3,50	8,29
Fe ₂ O ₃	5,24	17,9	2,70	2,18
CaO	3,34	37,1	41,3	19,0
MgO	3,58	18,7	11,8	1,85
Na ₂ O	2,27	3,27	1,71	4,31
K ₂ O	2,35	1,37	20,7	2,88
BaO	5,72	0,35	0,46	0,22
SrO	4,70	0,39	0,13	0,04
TiO ₂	4,23	0,20	0,27	1,09
Mn ₂ O ₃	4,50	0,34	1,54	0,05
SO ₃	1,92	11,9	2,19	1,66
P ₂ O ₅	2,30	0,16	3,01	1,75
Alkali-Index		55,7	7,98	11,2

elektronenmikroskopie). Diese Informationen sind zur Interpretation gemessener Reaktionsraten von Interesse, besonders bei Bedingungen unter Regime II, bei denen Stofftransportprozesse eine wichtige Rolle spielen.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem *Olympus SZ 40* Stereomikroskop durchgeführt. Zur Dokumentation wurde eine digitale Spiegelreflexkamera (*Nikon D800E*) über den Bajonettverschluss an einen Fototubus-Aufsatz (*Olympus SZ-PT*) mit dem Mikroskop verbunden. Um die Maße der Bildpixel einer Längeneinheit zuordnen zu können, wurden zunächst Kalibrieraufnahmen mit einer USAF-Auflösungstesttafel^b für fixe Vergrößerungsstufen angefertigt. Im Anschluss wurden für alle drei Kokse Bilder von etwa 1000 Partikeln angefertigt, welche dann digital in *Matlab* ausgewertet wurden. Nach Erfassung der Partikelkonturen mithilfe der in *Matlab* integrierten Funktion *regionprops* wurde die darin eingeschlossene Pixelanzahl durch die Längen/Pixel-Kalibrierung

^bEin von der U.S. Air Force genormtes Testbild zur Überprüfung des Auflösungsvermögens diverser Optiken. Dieses Bild beinhaltet verschiedene Streifen, deren Breite genau definiert ist und die für die Kalibrierung der lichtmikroskopischen Aufnahmen geeignet sind.

in eine projizierte Oberfläche umgerechnet. Diese Oberfläche wurde dann mit der eines geometrisch ähnlichen Objekts gleichgesetzt, wodurch ein äquivalenter Durchmesser d und ein äquivalentes Volumen V für jedes detektierte Partikel abgeleitet werden konnte.

Die projizierten Oberflächen der Braunkohlepartikel offenbaren eine hohe Sphärizität. Daher wurden die äquivalenten Durchmesser und Volumen mit der Form eines Kreises bzw. einer Kugel approximiert. Das pyrolysierte Buchenholz und der Ersatzbrennstoff RDF zeigen hingegen eine eher stäbchenförmige Kontur, weshalb hier eine rechteckige Fläche und ein zylindrisches Volumen angenommen wurden. Mit den so gewonnenen Informationen zu Durchmesser und Volumen konnten Partikelgrößenverteilungen abgeleitet werden. Die entsprechenden Histogramme mit Dichteverteilungen q_3 und Summenverteilungen Q_3 sind in Abb. 3.3 für die Kokse der drei Brennstoffe dargestellt. Die darin enthaltenen Diagramme zeigen ferner gefittete Gauß-Verteilungen, anhand derer die Modalwerte an den Positionen der Hochpunkte abgelesen werden können. Hier ergeben sich Werte von $\bar{d}_p = 168 \mu\text{m}$ (RBK), $\bar{d}_p = 132 \mu\text{m}$ (TBH) und $\bar{d}_p = 137 \mu\text{m}$ (RDF). Die Modalwerte des Buchenholzes und des Ersatzbrennstoffes liegen demnach sehr dicht beisammen, während die Braunkohle einen leicht erhöhten Wert aufweist. Für die heterogene Umsetzung der Partikel 4–5 bedeutet dies, dass für die Braunkohle leicht erhöhte diffusive und konvektive Stofftransportwiderstände (bei ansonsten identischen Bedingungen) zu erwarten sind. Die Standardabweichungen, welche durch den Parameter c in den Gauß-Verteilungen wiedergegeben sind, offenbaren mit $c = 32,3 \mu\text{m}$ (RBK), $c = 27,2 \mu\text{m}$ (TBH) und $c = 31,5 \mu\text{m}$ (RDF) für alle drei Partikelarten eine ähnliche Größenordnung.

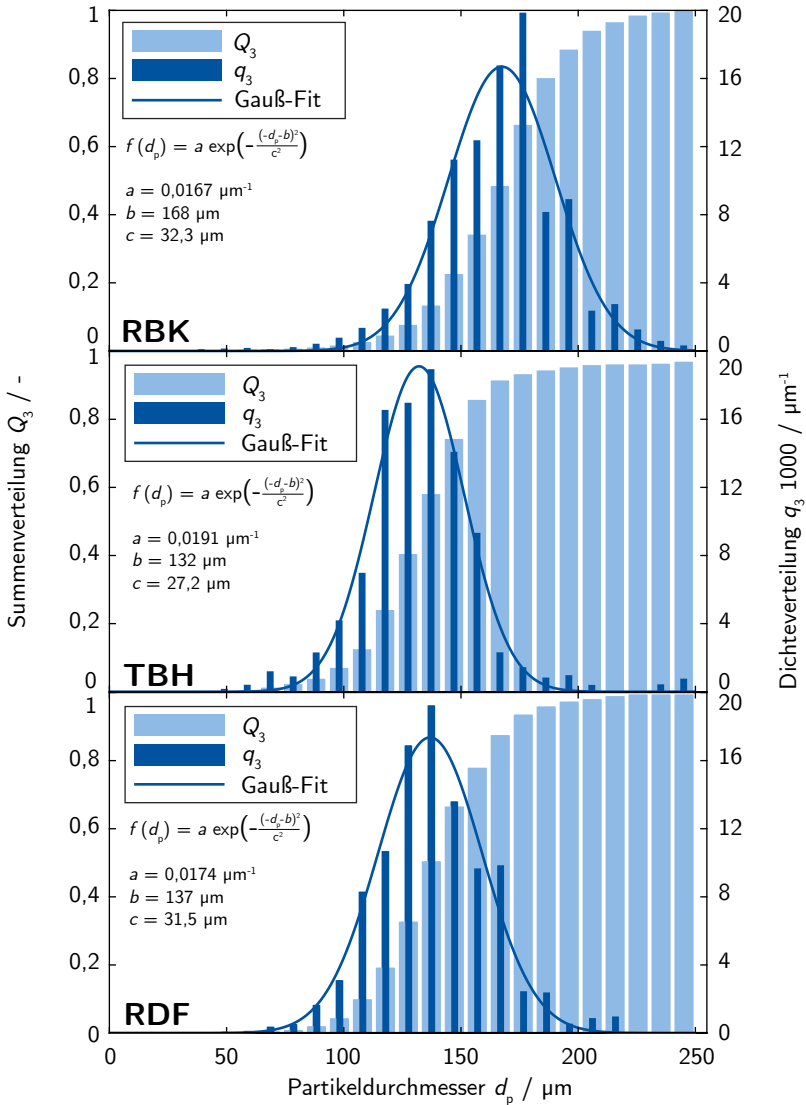


Abbildung 3.3: Partikelgrößenverteilung der pyrolysierten Brennstoffe: Summenverteilung Q_3 , Dichteverteilung q_3 , sowie gefittete Gauß-Verteilung.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Brennstoffpartikel wurden vom Autor mit einem *JEOL 7400F* am *Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen* (Forschungszentrum Jülich) aufgenommen.

Abbildung 3.4 zeigt Aufnahmen in 50- (links) bzw. 1000-facher (rechts) Vergrößerung mehrerer Partikel der verkokten Brennstoffe. Die Braunkohlepartikel (Abb. 3.4 oben) weisen vorwiegend rundliche Konturen mit einer ähnlichen Größenverteilung auf. Das Bild in 1000-facher Vergrößerung des einzelnen Partikels offenbart Details der Oberflächenmorphologie: Die äußere Oberfläche des Braunkohlepartikels wirkt insgesamt glatt mit einzelnen, deutlich kleineren, abgelösten Fragmenten. Porenöffnungen sind in den gezeigten Vergrößerungen nicht zu erkennen. Aufnahmen der unpyrolysierten Braunkohlepartikel sind in Abbildung A.4 im Anhang zu finden.

In Abbildung 3.4 (mittig) sind Aufnahmen des pyrolysierten Buchenholzes dargestellt. Links sind mehrere Partikel bei 50-facher Vergrößerung zu sehen. Dabei wird die stäbchenartige Partikelform erkenntlich, welche sich deutlich von der Form der rundlichen Braunkohlepartikel unterscheidet (vgl. Abb. 3.4 oben). Die 1000-fache Vergrößerungsansicht offenbart die komplexe Struktur der Buchenholzpartikel: Zellwände mit einer Dicke von etwa $1\ \mu\text{m}$ formen kanalartige Gefäßöffnungen, so genannte Tracheiden, die einen typischen Durchmesser von $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ aufweisen. Diese dienen Laubbäumen zum Wasser- und Nährstofftransport von der Wurzel zur Baumkrone. Auf den Innenseiten der Tracheiden befinden sich wiederum vereinzelt kleinere Öffnungen, die Tüpfel, welche einen Stoffaustausch in benachbarte Zellen ermöglichen. Ihre Größenordnung liegt bei $1\ \mu\text{m}$ (vgl. Abb. A.5 im Anhang). Abbildung A.5 im Anhang zeigt zudem Vergrößerungen des torrefizierten Buchenholzes vor dem Prozess der Pyrolyse.

REM-Aufnahmen des Ersatzbrennstoffes RDF sind, ebenfalls in 50- und 1000-facher Vergrößerung, in Abbildung 3.4 (unten) zu sehen. Im Bild links offenbart sich eine stark heterogene und anisotrope Erscheinung der RDF-Partikel. Während die zuvor diskutierten Aufnahmen von Braunkohle und Buchenholz eine weitestgehend isotrope Morphologie aufweisen, unterscheiden sich die RDF-Partikel untereinander deutlich in Form und Oberflächenbeschaffenheit: Es sind Strukturen mit glatter Oberfläche und rundlicher Erscheinung vorhanden, die äußerlich den Braunkohlepartikeln ähneln. Gleichzeitig tauchen stäbchenförmige Teilchen auf, die an das Buchenholz erinnern. Zudem kommen faserartige Elemente hinzu, die vor allem im rohen Ausgangsmaterial überwiegen (vgl. Abbildung A.4 im Anhang, untere Zeile).

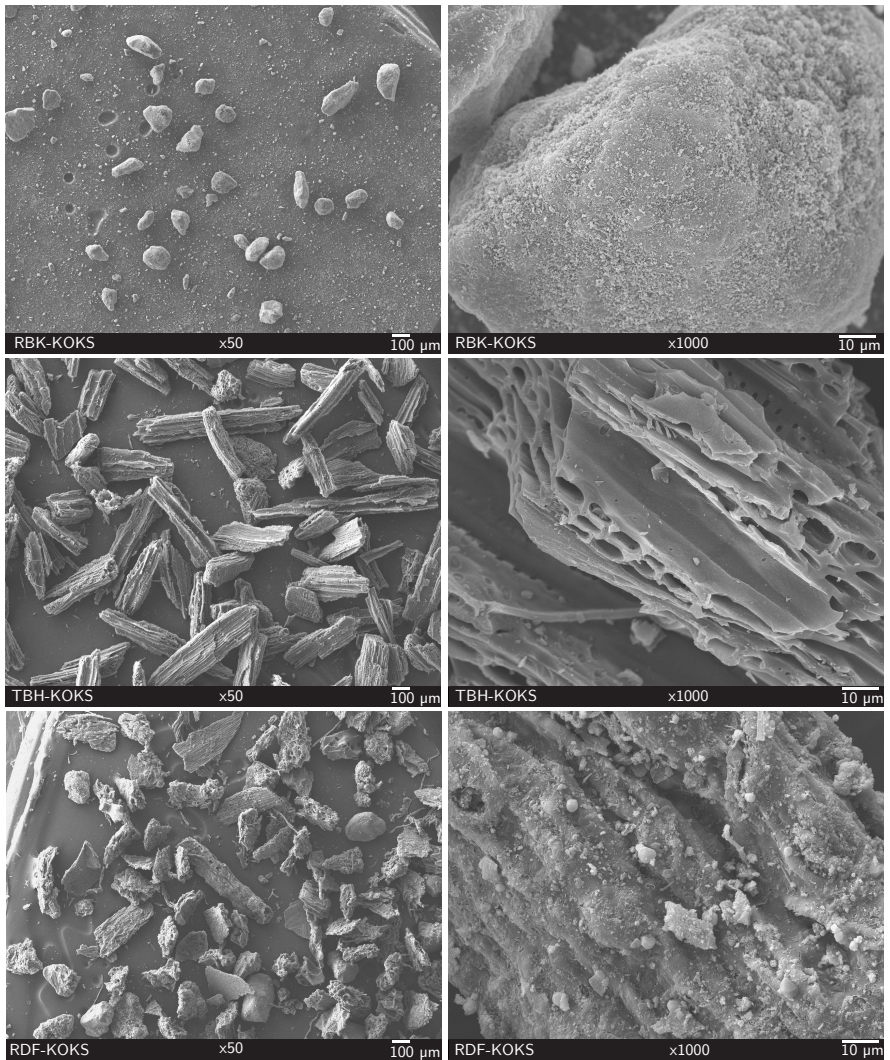


Abbildung 3.4: REM-Aufnahmen der verkokten Brennstoffe. Links: 50-fache Vergrößerungen; rechts: 1000-fache Vergrößerungen.

Quecksilberporosimetrie

Eine Methode, das Porenvolumen und die Porengrößen eines Feststoffs zu charakterisieren, bietet die Quecksilberporosimetrie. Hierbei wird zunächst eine bekannte Masse des Probenmaterials in ein definiertes Behältervolumen gegeben. Anschließend wird in dieses Behältnis Quecksilber gepresst, wobei der Fülldruck p stetig erhöht wird. Dabei wird die Eigenschaft des Quecksilbers, Oberflächen aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung nicht zu benetzen, ausgenutzt. Bei niedrigen Fülldrücken dringt das Quecksilber somit ausschließlich in die Partikelzwischenräume ein und umschließt die äußeren Partikeloberflächen, ohne in die Poren einzuströmen, da die Oberflächenspannungskraft der Intrusion entgegenwirkt. Auf diese Weise kann beispielsweise das Lückenvolumen zwischen den Partikeln bestimmt werden, um in Kombination mit der eingewogenen Partikelmasse und dem Behältervolumen eine Schüttdichte (englisch: bulk density ρ_{bulk}) der Partikelschüttung zu ermitteln. Die Flüssigkeit tritt mit zunehmendem Druck langsam in die Porenöffnungen ein. Anhand des bekannten eingedrückten Quecksilbervolumens können so Rückschlüsse auf das Porenvolumen der Feststoffe gezogen werden. Ferner kann unter der Annahme einer perfekt zylindrischen Porengeometrie mit der Formel von *Washburn* (Gl. 3.2) [118] der Fülldruck p einem bestimmten Porendurchmesser d_{pore} zugeordnet werden (Gl. 3.2). Diese Formel entspringt dem Kräftegleichgewicht zwischen der Kapillar- und Druckkraft und gibt so den Zusammenhang des kleinsten passierbaren Porendurchmesser d_{pore} und des dafür notwendigen Fülldrucks p wieder:

$$d_{\text{pore}}(p) = - 4 \cos(\theta) \frac{\sigma}{p} \quad (3.2)$$

Dabei beträgt der Kontaktwinkel θ für viele Oberflächen etwa 140° . Die Oberflächenspannung von Quecksilber σ beläuft sich bei 20°C auf $0,48 \text{ N m}^{-1}$. Der nutzbare Druckbereich der meisten verfügbaren Analysegeräte von $0,016\text{--}400 \text{ MPa}$ limitiert diese Technik daher auf Poren mit einem Durchmesser von $3,7 \text{ nm}$ bis $92 \mu\text{m}$. Das bedeutet, dass diese Messtechnik für die Charakterisierung von Makro- ($d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$) und den Großteil der Mesoporen ($2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$) geeignet ist, während Mikroporen ($d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$) nicht erfasst werden können.

Abbildung 3.5a zeigt die gewonnenen Messdaten der Hg-Porosimetrie für die drei pyrolysierten Brennstoffe. Die Messungen wurden von der Firma *Porotec GmbH* durchgeführt. In dem Diagramm sind die intrudierten Volumen über dem Fülldruck aufgetragen. Der erste Anstieg der Messkurve bis zu einem

Druck von etwa 0,03 MPa resultiert vom Einfließen des Quecksilbers in die Zwischenräume der Partikelschüttung. Bei weiterer Druckerhöhung bildet sich zunächst ein Plateau, bis das Volumen ab circa 0,4 MPa erneut anwächst. Diese zweite Volumenzunahme ergibt sich aus dem Eindringen des Quecksilbers in Makro- und Mesoporen. Beim Buchenholz ist ein dritter Anstieg bei 100 MPa zu erkennen, dessen Ursprung in den nachfolgenden Ausführungen interpretiert wird.

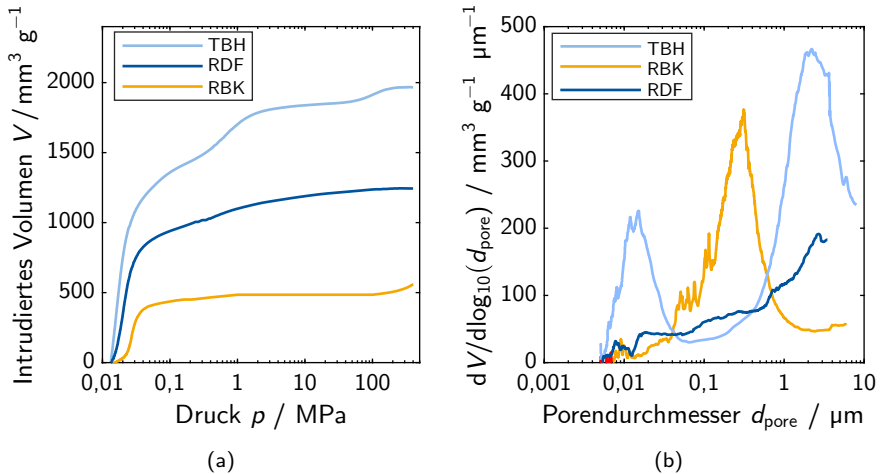


Abbildung 3.5: Intrudiertes Volumen in Abhängigkeit des Druckes bei der Quecksilberporosimetrie (a) und interne Porenverteilung (b) (Gl. 3.2).

Das experimentell ermittelte, intrudierte Volumen kann mit Gleichung 3.2 und dem bekannten Fülldruck in eine differentielle Änderung des Porenvolumens in Abhängigkeit des Porendurchmessers umgerechnet werden. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.5b gezeigt. Die Kurven offenbaren, welcher Porengrößenbereich den größten Volumenanteil ausmacht. Die Braunkohle zeigt einen ausgeprägten Peak, welcher sein Maximum bei $d_{\text{pore}} = 320 \text{ nm}$ hat und sich über einen Bereich von 40–1000 nm erstreckt. Im Fall des Buchenholzes ergeben sich gleich zwei Maxima an den Rändern des hier gezeigten Bereichs und zwar bei $d_{\text{pore}} = 2,2 \mu\text{m}$ (rechts) und $d_{\text{pore}} = 15 \text{ nm}$ (links). Das linke Maximum im Bereich der Mesoporen

ist für den Anstieg des intrudierten Volumens bei 100 MPa in Abbildung 3.5a verantwortlich. Das rechte Maximum wird von Makroporen verursacht, welche bereits in den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen im vorherigen Abschnitt (vgl. Abb. 3.4) identifiziert werden konnten. Das differentielle Volumen des Ersatzbrennstoffs RDF weist einen Hochpunkt bei Poren mit einem Durchmesser von etwa $2,7\ \mu\text{m}$ auf. Für kleinere Poren nimmt die Kurve nahezu monoton ab.

Die absoluten Peakhöhen sind maßgeblich für die intrudierten Volumen und legen nahe, dass der Ersatzbrennstoff im Bereich der Meso- und Makroporen deutlich weniger Hohlräume aufweist als die anderen beiden Brennstoffe und somit eine geringere Porosität besitzt. Weiterhin wird geschlossen, dass für das Buchenholz ein niedrigerer intrapartikulärer, diffusiver Transportwiderstand zu erwarten ist als für Braunkohle und RDF.

Partikeldichte und spezifische Oberfläche

Die Dichte pulverisierter Festbrennstoffe kann, je nachdem auf welches Volumen die Partikelmasse bezogen wird, unterschiedlich definiert werden: So gibt die Bulk- bzw. Schüttdichte ρ_{bulk} das Verhältnis aus der Masse einer Partikelschüttung und dem von dieser eingenommenen Volumen an. In diesem Fall wird nicht nur der Feststoff selbst, sondern auch die Partikelporen und die mit Gas gefüllten Partikelzwischenräume zum Volumen dazugerechnet. Bei der scheinbaren Partikeldichte ρ_{app} wird die Masse eines einzelnen Partikels durch die Summe aus der vom Feststoff und von den intrapartikulären Porenkanälen eingenommenen Volumen dividiert. Hier werden sowohl offene als auch möglicherweise vorhandene geschlossene Porenkanäle miteinbezogen. Da sich dieses gesamte Volumen gedanklich wie das einer dünnen, um das Partikel gewickelten Hülle vorgestellt werden kann, wird diese Dichte in englischsprachiger Literatur häufig als *envelope density* (deutsch: Hülldichte) bezeichnet. Die wahre (englisch: *true*) Partikeldichte ρ_{true} berücksichtigt hingegen nur das Volumen des Feststoffs und der geschlossenen, von außen nicht zugänglichen, Porenkanäle. Die Schüttdichten ρ_{bulk} der pyrolysierten Brennstoffe wurden mit der zuvor beschriebenen Methode der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Das Buchenholz hat hier mit $389\ \text{kg m}^{-3}$ den niedrigsten Wert, was auf die stäbchenartige Form der Partikel und das damit verbundene große Lückenvolumen zurückzuführen ist. Die rundlichen Braunkohlepartikel erreichen

folgerichtig mit 737 kg m^{-3} die größte Schüttdichte der drei Brennstoffe (vgl. Tab. 3.3).

Tabelle 3.3: Physikalische Eigenschaften der Brennstoffe.

Größe	Einheit	Methode	Braunkohle		Buchenholz		RDF	
			roh	pyr.	torr.	pyr.	roh	pyr.
S_g	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	CO ₂ -DAE	177	553	106	529	27	122
d_p	μm	Mikroskopie	-	168	-	132	-	137
ρ_{bulk}	kg m^{-3}	Hg-Poro.	-	737	-	389	-	616
ρ_{app}	kg m^{-3}	Hg-Poro.	-	1368	-	1347	-	2070
ρ_{true}	kg m^{-3}	He-Pykno.	-	1883	-	1796	-	2275
ρ_{min}	kg m^{-3}		-	3535	-	3115	-	2874
ρ_c	kg m^{-3}		-	1056	-	1254	-	401
ϵ	%	-	-	27,4	-	25,0	-	9,0

Weiterhin wurden die wahren Partikeldichten ρ_{true} mittels Helium-Pyknometrie durch die Firma *Porotec GmbH* bestimmt. Die scheinbare Dichte des Kohlenstoffs ρ_c ist eine wichtige Größe für nachfolgende modellbasierte Untersuchungen der Reaktionskinetik und wird über den Zusammenhang:

$$\rho_c = \rho_{\text{app}} - w_{\text{min}} \cdot \rho_{\text{min}} \quad (3.3)$$

ermittelt. Darin sind ρ_{min} die Dichte der im Brennstoff vorhandenen Mineralien (vgl. Tab. 3.2) und w_{min} deren Massenanteil. Die so berechneten Werte sind ebenfalls in Tabelle 3.3 zusammengetragen und es wird deutlich, dass TBH und RBK mit 1254 kg m^{-3} bzw. 1056 kg m^{-3} ähnlich hohe Kohlenstoffdichten aufweisen, wohingegen für den Ersatzbrennstoff RDF mit 401 kg m^{-3} ein signifikant niedrigerer Wert dokumentiert wird. Dieser Zusammenhang wird primär auf den hohen Aschegehalt im RDF zurückgeführt (vgl. Tab. 3.1).

Die Porosität ϵ gibt den Volumenanteil des Partikels an, welcher durch mit Gas gefüllte Hohlräume gebildet wird und ist durch die Gleichung

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{app}}}{\rho_{\text{true}}} \quad (3.4)$$

definiert. Im Einklang mit den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie zeigt sich hier das bereits vermutete Ergebnis: Braunkohle und Buchenholz sind mit 27,4 % und 25,0 % deutlich poröser als der Ersatzbrennstoff (9,0 %).

Da es sich bei den in dieser Arbeit betrachteten Reaktionen um Oberflächenreaktionen handelt, sind quantitative Kenntnisse über die zur Verfügung stehenden Brennstoffoberflächen eine wichtige Kenngröße. Für alle drei Brennstoffe wurden daher CO₂-Adsorptionsmessungen angefertigt, um die spezifische Brennstoffoberflächen S_{g0} zu bestimmen. Diese Arbeiten wurden extern an der Ruhr-Universität Bochum am Lehrstuhl für Thermodynamik (*Prof. Roland Span*) von Herrn *Dr. Carsten Wedler* durchgeführt. Entsprechende Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Diese offenbaren zunächst, dass die Pyrolyse zu einer bedeutenden Zunahme der spezifischen Oberfläche S_{g0} führt: Im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen haben die Pyrolysate eine um den Faktor 3,12, 4,99 bzw. 4,52 (Braunkohle, Buchenholz, RDF) höhere Oberfläche. Zudem wird erkenntlich, dass die pyrolysierten Braunkohle- und Buchenholz-Proben mit 553 und 529 m² g⁻¹ eine ähnlich große Oberfläche aufweisen, während die des pyrolysierten Ersatzbrennstoffs mit 122 m² g⁻¹ bedeutend kleiner ist.

ATR-Infrarotspektroskopie

Zur Charakterisierung der Brennstoffoberflächen wurden Messungen mit ATR-Infrarotspektroskopie (englisch: Attenuated Total Reflection, ATR) angefertigt. Die Experimente wurden vom Autor am Lehrstuhl für Technische Chemie (Prof. Martin Muhler) der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Bei dem verwendeten FTIR-Spektrometer handelt es sich um ein *Nicolet 6700* der Firma *Thermo Fisher Scientific*, welches mit einem *SMART iTX* Probenhalter und einem monolithischen Germanium ATR-Kristall ausgestattet ist. Die zu analysierenden Proben werden dabei mit einem Stempel auf die Oberfläche des Kristalls gepresst, welcher anschließend mit dem Infrarotlicht bestrahlt wird. An der Phasengrenzfläche zwischen Kristall und Probe wird der Infrarotstrahl gebrochen. Aufgrund des hohen Brechungsindex von Germanium ist es möglich, eine totale Reflexion zu erzielen. An der Probenoberfläche bildet sich eine sogenannte evaneszente Welle, welche die Probe zu einer gewissen Eindringtiefe penetriert. Ein Teil der elektromagnetischen Energie dieser Welle wird von der Probenoberfläche absorbiert und in kinetische Schwingungsenergie umgewandelt. Die spektralen Bereiche, in denen die Probenoberfläche absorbiert, sind charakteristisch für Schwingungsarten bestimmter chemischer Verbindungen, wodurch letztlich Rückschlüsse auf den molekularen Aufbau der Brennstoffoberfläche gezogen werden können. Diese Infor-

mationen sind für die Interpretation der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeiten im späteren Verlauf dieser Arbeit nützlich.

Abbildungen 3.6a und 3.6b zeigen die logarithmischen, reziproken Reflexionspektren der drei Brennstoffe. Die sichtbaren Absorptionsbanden können grob vier verschiedenen Klassen zugeordnet werden, nämlich den Hydroxylgruppen ($3600-3000\text{ cm}^{-1}$), den aliphatischen Verbindungen ($3000-2700\text{ cm}^{-1}$), den sauerstoffbeinhaltenden funktionellen Gruppen und aromatischen Verbindungen ($1800-1000\text{ cm}^{-1}$) sowie den mineralischen und aromatischen Verbindungen bei tiefen Wellenzahlen ($900-700\text{ cm}^{-1}$) [74], vgl. Tabelle 3.4. Alle vier Brennstoffe (roh und torrefiziert) in Abbildung 3.6a zeigen einen breiten Absorptionsbereich im Intervall $3600-3000\text{ cm}^{-1}$, welcher der Streckschwingung von Hydroxylgruppen (O-H) zugrunde liegt. Diese Absorptionsbande ist bei Braunkohle und Buchenholz stark ausgeprägt. Für den Ersatzbrennstoff RDF ist Absorption in diesem Bereich ebenfalls erkennbar, jedoch im Vergleich zu den anderen drei Proben am schwächsten.

In Richtung abnehmender Wellenzahlen folgen zwei Peaks bei 2920 cm^{-1} und 2848 cm^{-1} , welche von symmetrischen und asymmetrischen Methylen-Streckschwingungen (CH_2) stammen [74]. Diese Banden sind für alle drei rohen Partikelarten gut identifizierbar, die deutlichste Absorption weist hier die Rheinische Braunkohle auf. In den Spektren des Buchenholzes sind, anders als bei Braunkohle und RDF, beide Signale breiter und überlagern einander, was auf aliphatische CH_2 -Gruppen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung hindeutet.

Zwischen 2850 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} liegt bei allen Brennstoffen ein breiter Bereich ohne signifikante Absorptionsbanden. Absorptionen in der Umgebung einer Wellenzahl von 1702 cm^{-1} lassen auf das Vorhandensein nicht-konjugierter Carbonylschwingungen ($\text{C}=\text{O}$) schließen [25] und sind vornehmlich bei der Braunkohle nachweisbar. Verursacht durch Streckschwingungen aromatischer $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen, zeigt die Braunkohleprobe ferner bei 1610 cm^{-1} eine deutlich erkennbare Absorptionsbande, welche höchstwahrscheinlich von größeren Ringclustern stammt. Dies deutet auf eine erhöhte Aromatizität der Braunkohle hin und ist ein typisches Merkmal vieler fossiler fester Brennstoffe. Neben der Braunkohle offenbart auch das torrefizierte Buchenholz in diesem Bereich eine erkennbare Absorptionsbande, während RDF und rohes Buchenholz nur sehr schwache Absorbanz aufweisen.

Entsprechend des hohen Sauerstoffgehalts der Buchenholz- und RDF-Proben (vgl. Tabelle 3.1) zeigen diese Brennstoffe weitere durch sauerstoffhaltige Ver-

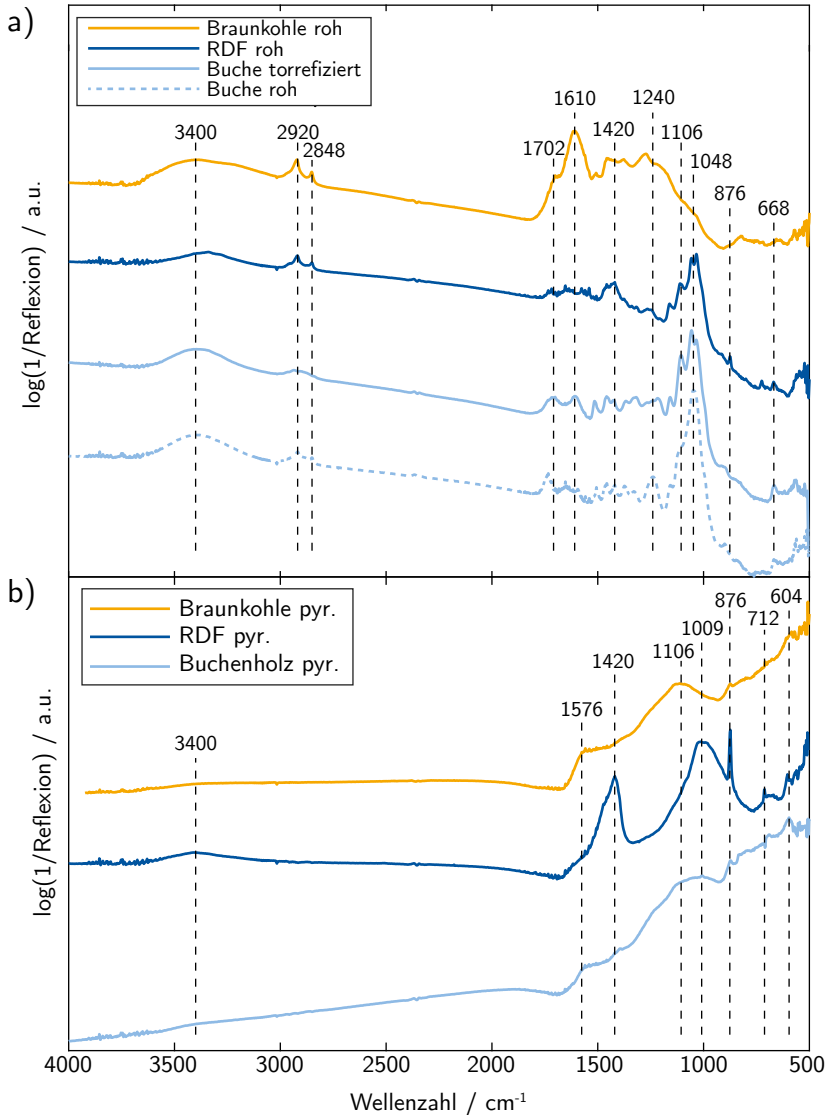


Abbildung 3.6: ATR-IR Spektren der rohen und torrefizierten (a), sowie pyrolysierten (b) Brennstoffe.

bindungen verursachte Banden: Dazu gehören insbesondere die markanten C-O-Streckschwingungsbanden, welche bei 1106 cm^{-1} und 1048 cm^{-1} liegen. Auffällig ist, dass für RDF im Bereich $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ein sehr ähnliches Absorptionsprofil wie für die biogenen Brennstoffe gemessen wurde. Da diese Banden typisch für Cellulose und Lignin sind, den Hauptbestandteilen von Holz, könnte dies auf einen erhöhten Anteil holzartiger Strukturen oder auch auf Papier und Pappreste im Abfallbrennstoff hinweisen.

Abbildung 3.6b beinhaltet die ATR-IR Spektren der pyrolysierten Partikel. Hier fällt unmittelbar auf, dass die Banden der Hydroxylgruppen ($3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) und aliphatischen Verbindungen ($3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$) fast gänzlich verschwunden sind. Auch die Intensitäten der Carbonylbanden sind bei den pyrolysierten Brennstoffen deutlich abgeschwächt. Dies ist insbesondere für RDF und den biogenen Brennstoff gut zu erkennen: Die markante Bande um 1048 cm^{-1} ist nach der Pyrolyse nur noch als leichte Schulter zu bemerken. Im Gegensatz dazu zeigen vor allem Braunkohle und Buchenholz eine Intensitätszunahme der Bande um eine Wellenzahl von 1576 cm^{-1} , was vermutlich mit der Streckschwingung aromatischer C=C-Bindungen einhergeht [16]. Diese Befunde sind im Einklang

Tabelle 3.4: Zuordnung der Absorptionsbanden zu Molekülschwingungen [74].

Bereich	Zuordnung	Wellenzahl	Schwingung
$3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$	Hydroxylgruppen	3400	–OH
$3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$	Aliphatische Strukturen	2920	$\text{R}_2\text{--CH}_2$
		2848	$\text{R}_2\text{--CH}_2$
$1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$	Sauerstoffbeinhaltende funktionelle Gruppen und aromatische Strukturen	1734	C=O
		1702	C=O
		1610–1502	C=C
		1420	C-H
		1240	C–O
		1106	C–O
		1048	C–O
$900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$	Mineralische Verbindungen und aromatische Strukturen	876	C=C

mit der Brennstoff-Elementaranalyse (Tabelle 3.1) und den Erkenntnissen des *Van-Krevelen*-Diagramms (Abbildung 3.2): Der Pyrolyseprozess geht mit einer signifikanten Reduktion der Sauerstoff- und Wasserstoffatome einher, was für alle drei Brennstoffe zu beobachten ist. Die ATR-Spektren legen nahe, dass dies unter anderem auf eine Abspaltung sauerstoffbeinhaltender funktioneller Verbindungen, wie etwa Hydroxyl- und Carbonylgruppen, sowie aliphatischer Strukturen zurückzuführen ist.

Beim pyrolysierten RDF stechen außerdem eine sehr ausgedehnte Bande um 1009 cm^{-1} und ein scharfer Peak bei 876 cm^{-1} hervor. Beide sind nicht eindeutig zuordenbar: Im Bereich von 1009 cm^{-1} absorbieren potenziell sowohl symmetrische C-O-Streckschwingungen von Alkyletherverbindungen als auch Si-O. Aufgrund des hohen Gehalts an mineralischem Siliziumoxid und des geringen organisch gebundenen Sauerstoffanteils im Brennstoff (vgl. Tabelle 3.1 & 3.2) liegt eine Zuordnung zu SiO_2 potenziell näher [53, 120]. Die Bande bei 876 cm^{-1} könnte ebenfalls vom Siliziumoxid stammen [53], eine Zuschreibung zu aromatischen C-H-Deformationsschwingungen wäre jedoch auch denkbar [74].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass beim TBH und RBK (roh) Adsorptionsbanden detektiert wurden, die auf typische funktionelle Gruppen fossiler und biogener Feststoffe hindeuten. Bei Untersuchung des RDFs wurden Banden gemessen, welche ihren Ursprung in Cellulose oder lignocellulosehaltigen Bestandteilen haben könnten. Durch die Pyrolyse verschwinden vor allem solche Absorptionsbanden, die sauerstoffbeinhaltenden funktionellen Gruppen entsprechen. Beim pyrolysierten RDF stechen weiterhin Banden hervor, die wahrscheinlich auf den hohen Anteil mineralischer Komponenten im Brennstoff zurückzuführen sind.

3.2 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau zur Messung der Reaktionsraten besteht aus drei Hauptkomponenten: einem Gaszufuhrsystem mit thermischen Massendurchflussreglern und einer Wasserdosiereinheit, einem Wirbelschichtreaktor (FBR) sowie einem Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektrometer zur Analyse der Abgaszusammensetzung. Das Wirbelbett im Reaktor wird kontinuierlich durch einen definierten Gasstrom fluidisiert. Dieser Wirbelschicht wird eine zuvor abgewogene Probenmenge über ein Schleusensystem zudosiert, während die gasförmigen Reaktionsprodukte im Abgas mittels FTIR-Spektrometrie stetig analysiert werden. Ein wichtiges Merk-

mal dieses Versuchsaufbaus ist der diskontinuierliche Versuchsbetrieb: Die Proben werden batchweise eingebracht und verweilen in der Wirbelschicht, bis der Kohlenstoff mit den Reaktionsgasen vollständig umgesetzt ist. Gegenüber einem stationär arbeitenden Prozess hat dies den Vorteil, dass mit nur einem Versuch der komplette Reaktionsverlauf untersuchbar ist.

3.2.1 Wirbelschichtreaktor

Eine schematische Darstellung des Wirbelschichtreaktors ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Dieser besteht aus zwei konzentrischen, ineinander gesteckten Keramikrohren, welche in einer Edelstahlkonstruktion mit Stopfbuchsenpackungen aus Graphit eingespannt sind. Die Rohre haben Innendurchmesser von $d_i = 55$ mm bzw. $d_i = 70$ mm und Außendurchmesser von $d_a = 65$ mm bzw. $d_a = 80$ mm, wodurch ein 2,5 mm breiter Ringspalt zwischen den Rohren entsteht. Zur Beheizung ist der Reaktor in die Decke eines Kammerofens (*Nabertherm N1000*, 51 kW Heizleistung) eingelassen, sodass die Keramikrohre in den Innenraum des Ofens ragen, während die Edelstahlkonstruktion auf dem Ofendach aufliegt. Der Ofen ist auf eine maximale Kammertemperatur von 1553 K regelbar. Im inneren Keramikrohr befindet sich das namensgebende Wirbelbett, bestehend aus inerten Al_2O_3 -Partikeln, die auf einer porösen Sinterquarzglasfritte aufliegen. Die Betthöhe beträgt im nicht fluidisierten Zustand 30 mm. Im durchströmten Betrieb steigt diese auf etwa 70 mm an, was durch einen transparenten Nachbau des Systems aus Acrylglas nachgewiesen wurde. Die Fritte, auch Distributor genannt, ist mit einem feuerfesten Zweikomponentenkleber am unteren Ende des Keramikrohres fixiert. Da die Porendurchmesser dieses Distributors im Bereich von 40–100 μm liegen, ist er für Gase gut durchlässig. Die darauf befindlichen nahezu sphärischen Aluminiumoxidpartikel, gesiebt auf eine Größenverteilung zwischen 125–160 μm , können ihn hingegen nicht passieren. In das Wirbelbett ist von oben ein Thermoelement vom Typ S zur kontinuierlichen Temperaturmessung eingetaucht (Unsicherheit: ± 1 K, Toleranzklasse I). Über dem Wirbelbett befindet sich des Weiteren ein kleineres keramisches Rohr mit einem Innendurchmesser von $d_i = 6$ mm, durch welches das Abgas den Reaktor über die Edelstahlkonstruktion nach oben verlässt. Um ein Ausblasen der Aluminium- und zudosierten Brennstoffpartikel zu vermeiden, ist dieses Rohr mit einem Quarzglasfilter versehen. Der Raum über dem Abgasrohr ist mit einem aus feuerfesten Steinen bestehenden Packungsmaterial gefüllt. Dadurch wird verhindert, dass

sich ein nicht durchströmtes Totvolumen über der Wirbelschicht bildet, in das ein Teil der Ab- und Fluidisierungsgase hineindiffundieren könnte. Angetrieben von einem leichten Reaktorüberdruck von typischerweise 10 mbar wird das Abgas über eine Probenahmeleitung und einen Filter in den FTIR-Gasanalysator geleitet und gelangt anschließend in ein Abzugssystem. Das gesamte Abgassystem ist auf 453 K erwärmt, um unerwünschte Kondensation von Wasser und Teeren zu vermeiden.

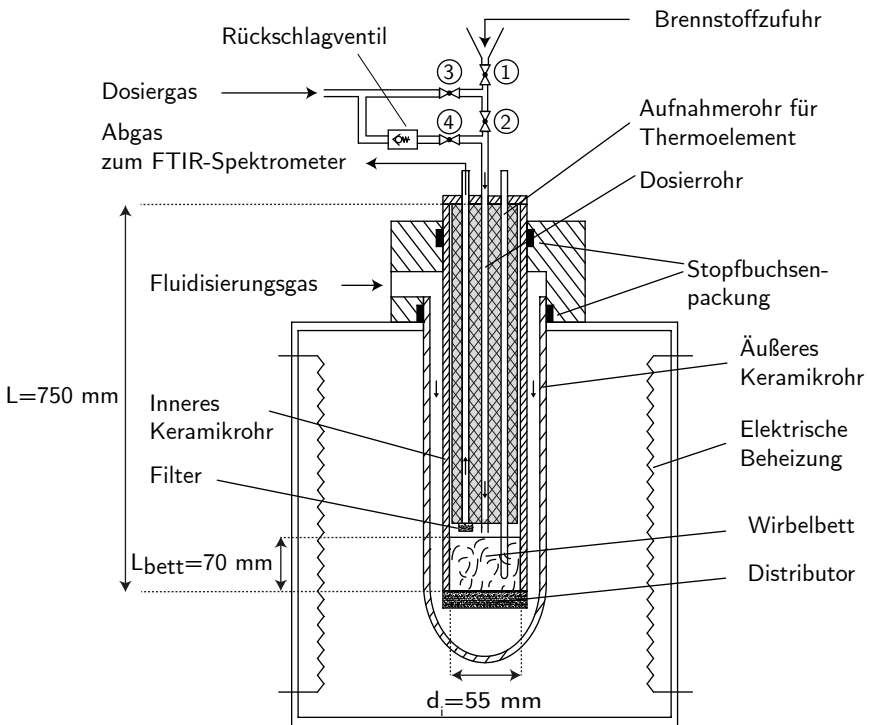


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

3.2.2 Gaszufuhrsystem

Die gewünschte Zusammensetzung des Fluidisierungsgasgemisches wird durch ein Gaszufuhrsystem bereitgestellt, welches in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt ist. In dieser Arbeit werden drei verschiedene Versuchstypen mit dementsprechend

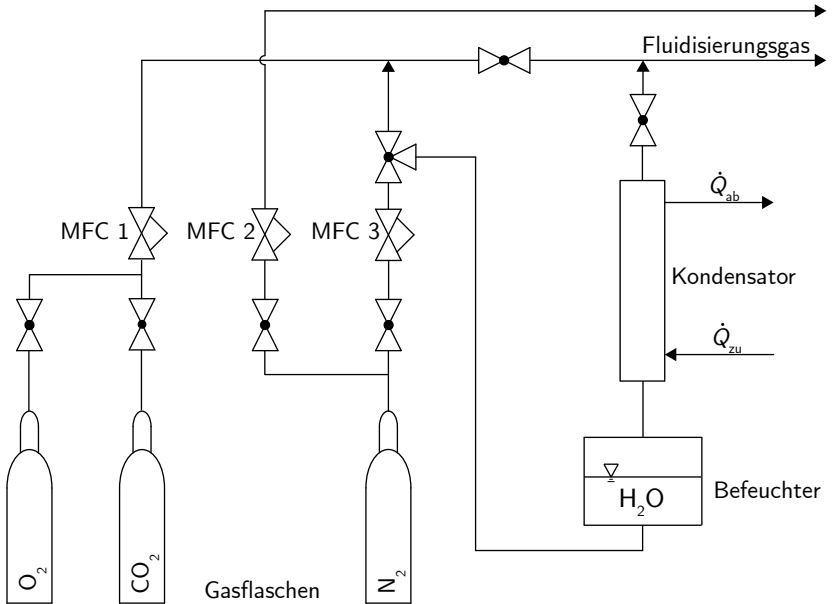


Abbildung 3.8: Gaszufuhrsystem des experimentellen Aufbaus.

drei verschiedenen Gasmischarten durchgeführt:

- CO₂-Vergasung: CO₂ - N₂
- H₂O-Vergasung: H₂O - N₂
- Verbrennung: O₂ - N₂

Diese Gemische werden durch das in Abbildung 3.8 gezeigte Gaszufuhrsystem bereitgestellt. Die Massenströme des Fluidisierungs- und des Dosiergases werden

dabei durch drei unabhängige thermische Massenstromregler vom Typ *Vögtlin red-y smart* (MFC 1-3, Abb. 3.8) kontrolliert. Deren Genauigkeit beziffert der Hersteller auf $\pm 0,5\%$ vom Messwert zuzüglich $\pm 0,3\%$ vom Endwert, welcher für MFC 1 & 2 bei 125 l h^{-1} und für MFC 3 bei 375 l h^{-1} liegt. Gasmischungen für Versuche zur CO_2 -Vergasung und zur Verbrennung werden aus Flaschen (50 Liter, 200 bar) bereitgestellt. Ein Flaschendruckminderer reduziert den Vordruck in den daran angeschlossenen Leitungen unmittelbar auf 3 bar. Die Reinheit der Gase beträgt 99,998 % für Stickstoff bzw. 99,5 % für Sauerstoff sowie Kohlenstoffdioxid.

Zur Erzeugung eines Wasserdampfstroms für Versuche der H_2O -Vergasung wird eine eigens für den Versuchsstand konzipierte Wasserdosiereinheit verwendet, in der ein Trägergasstrom aus Stickstoff mit einem Wasserdampfanteil beaufschlagt wird. Die Wasserdosiereinheit besteht im Wesentlichen aus zwei Komponenten, nämlich einem Befeuchter und einem Kondensator. Der Trägergasstrom wird über einen der Massenstromregler (MFC 3) durch ein Gaseinleitungsrohr in einen mit entmineralisiertem Wasser befüllten 2000 ml Dreihalsrundkolben geführt. Eine elektrisch betriebene Heizhaube erhitzt das Wasser im Rundkolben auf etwa $95\text{ }^\circ\text{C}$. Das Gaseinleitungsrohr endet unterhalb der Wasseroberfläche im Kolben, sodass der Stickstoffstrom durch das Wasser perlt. Der mittlere der drei Aufsätze am Rundkolben ist mit einem Intensivkühler verbunden, welcher in dem Aufbau als Kondensator fungiert. Dieser besteht aus einem doppelwandigen Glasrohr mit einer Mantellänge von 400 mm, ähnlich einem klassischen Liebigkühler. Zur Erhöhung der Oberfläche ist zusätzlich im Inneren des Rohres eine Kühlspirale eingesetzt, sodass in Summe eine effektive Wärmeübertragungsfläche von etwa 1400 cm^2 zur Verfügung steht. Kühlspirale und Mantel des Kühlers werden von Wasser durchströmt, welches durch ein Umwälzthermostat (*Julabo F32-EH*) gepumpt und temperiert wird. Der mit Wasserdampf gesättigte Gasstrom tritt von unten in den vertikal ausgerichteten Kondensator ein und wird abgekühlt, wodurch der Sättigungsdampfdruck des Wassers sinkt. Das so auskondensierende Wasser tropft gravitationsgetrieben in den Rundkolben zurück. Für die untersuchten Gasvolumenströme konnte experimentell nachgewiesen werden, dass der Unterschied zwischen der Temperatur des Gasstroms am Kondensatoraustritt und der justierten Temperatur im Umwälzthermostat unter etwa $0,5\text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Daher wird die Kondensationstemperatur T_{kond} mithilfe der im Umwälzthermostat eingestellten Temperatur angenähert.

Um die notwendige Kondensationstemperatur T_{kond} für einen gewünschten Molanteil Wasserdampf im Gasstrom abzuschätzen, wird der Sättigungsdampfdruck von Wasser p_s (in bar) mithilfe der *Antoine*-Gleichung (Gl. 3.5)

$$\log_{10}(p_s) = A - \frac{B}{T_{\text{kond}} - C} \quad (3.5)$$

berechnet. Die stoffspezifischen Konstanten A , B und C sind für einen bestimmten Temperaturbereich definiert. Sie wurden Quelle [11] entnommen und sind in Tabelle 3.5 gelistet.

Tabelle 3.5: Parameter der *Antoine*-Gleichung (Gl. 3.5) zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks p_s von Wasser [11].

Temperaturbereich	A / -	B / K	C / K
273,15 – 303,15 K	5,40221	1838,675	31,737
304,15 – 330,15 K	5,20289	1733,926	39,485
331,15 – 360,15 K	5,0768	1659,793	45,854

Durch Division des Sättigungsdampfdrucks p_s mit dem absoluten Druck im Reaktor p_{reak} ist der Molanteil dann durch den Zusammenhang

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_s}{p_{\text{reak}}} \quad (3.6)$$

gegeben. Der sich somit ergebende Molanteil des Wasserdampfs im Gasstrom $y_{\text{H}_2\text{O}}$ ist in Abbildung 3.9 als Funktion der Kondensationstemperatur T_{kond} geplottet.

Da die tatsächliche Kondensationstemperatur wie oben beschrieben leicht von der im Thermostat eingestellten Temperatur abweichen kann und auch der Druck im Reaktor je nach Betriebsbedingungen leichten Schwankungen unterworfen ist, wurde im Praxisbetrieb des Versuchsstands der Wasseranteil vor Versuchsbeginn mit FTIR-Spektrometrie gemessen und ggf. durch Korrektur der Temperatur des Umwälzthermostats nachjustiert. Der befeuchtete Gasstrom verlässt den Kondensator schließlich über einen auf 180 °C beheizten Schlauch, um weiteres Auskondensieren des Wassers zu verhindern.

Der Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} erhöht sich durch die Wasserdosiereinheit entsprechend Gl. 3.7.

$$\dot{V}_{\text{ges}} = \frac{1}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2} \quad (3.7)$$

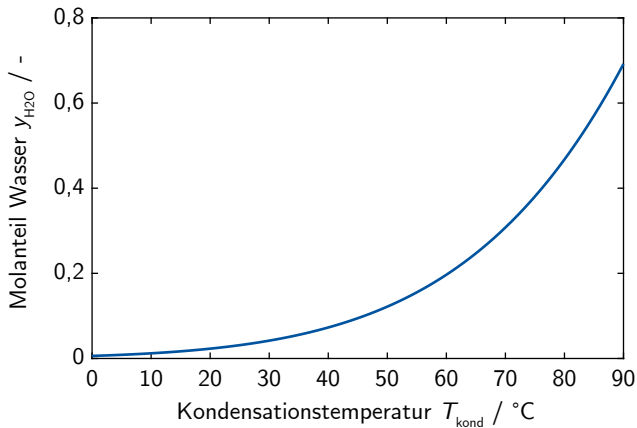


Abbildung 3.9: Molanteil Wasser $y_{\text{H}_2\text{O}}$ im Gasstrom in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur T_{kond} .

Der Volumenstrom des Wassers $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ wird mithilfe des Gesamtvolumenstroms wie folgt gebildet:

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \dot{V}_{\text{ges}} \quad (3.8)$$

3.2.3 FTIR-Messsystem und Spektrenauswertung

Die Messungen der Gaskonzentrationen im Abgas wurden mittels FTIR-Spektrometrie vorgenommen. Bei dem hier verwendeten Messgerät handelt es sich um ein *Gasmet DX-2000*. Der darin verbaute, thermoelektrisch gekühlte MCT-Detektor (englisch: mercury cadmium telluride, MCT) deckt einen nutzbaren Wellenzahlbereich von $900\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ ab. Die Multipass-Gasmesszelle ist im Messbetrieb auf eine Temperatur von 453 K beheizt, hat ein Volumen von 220 ml und eine optische Weglänge von 2 m . Die spektrale Auflösung der detektierten Messspektren beträgt $7,72\text{ cm}^{-1}$. Während einer Messung werden kontinuierlich Spektren aufgenommen und ausgewertet. Die maximale effektive Abtastrate des Messgeräts liegt bei $0,56\text{ Hz}$. Als IR-Strahlungsquelle wird ein Siliciumcarbid basierter

Glühstab eingesetzt. Um zu verhindern, dass der Infrarotstrahl auf seinem Weg zur Messzelle und dem Detektor mit dem natürlicherweise in der Umgebungsluft vorkommenden Gasen wie Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid interagiert, wird das Gehäuse des Messgeräts kontinuierlich mit einem Stickstoffstrom von etwa 1 l min^{-1} gespült. Bedienung des FTIR-Spektrometers und Auswertung der aufgenommenen Spektren zur Berechnung der Gaskonzentrationen erfolgten über die proprietäre Software *Calcmeter* von *Gasmeter*. Die Software nutzt mitgelieferte Referenzspektren der Reingase in verschiedenen Konzentrationen und gleicht diese mit den detektierten Messspektren ab, um daraus die Zusammensetzung des Gases in der Messzelle zu ermitteln. Dazu müssen jeder Gasspezies Wellenzahlbereiche zugeordnet werden, die für die Spektrenauswertung in Betracht gezogen werden sollen. Daher wird im Folgenden ein genauerer Blick auf die Absorbanzcharakteristika der relevanten Gase geworfen.

Für die hier durchgeführten Experimente ist die Messung der Konzentrationen von CO_2 , H_2O und CO im Abgas von primärer Bedeutung. In Abbildung 3.10 sind gemessene Absorbanzspektren von CO_2 (links) bzw. H_2O (rechts) in N_2 bei Normaldruck und 453 K dargestellt. Dort offenbaren sich die charakteristischen Absorptionsbanden der beiden Gase, welche für CO_2 in Bereichen von etwa $3800\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ und $2200\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Die dunkelblaue Linie gibt die Absorbanz bei 20 % Kohlenstoffdioxid in Stickstoff wieder, welche repräsentativ für die CO_2 -Vergasung ist, da bei diesem Versuchstyp eine entsprechende CO_2 -Konzentration in der Messzelle zu erwarten ist. Die hellblaue Linie entspricht 0,4 % Kohlenstoffdioxid in Stickstoff. Diese CO_2 -Konzentration ist für die Experimente zur Luftverbrennung und H_2O -Vergasung von Relevanz. Auffällig ist, dass die Peak-Absorbanz bei $2200\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$ für beide Konzentrationen in ähnlicher Größenordnung liegt, während im Bereich von $3800\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ ein deutlicher Unterschied zu erkennen ist.

Die Absorbanzbanden von Wasserdampf sind im Vergleich zu denen des Kohlenstoffdioxids deutlich breiter und befinden sich bei $3000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ und $1200\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 3.10b). Die Konzentration von 20 % Wasserdampf in Stickstoff entspricht den Bedingungen der Versuche zur H_2O -Vergasung.

Wie Abbildung 3.11 zeigt, besitzt Kohlenstoffmonoxid einen Absorptionsbereich für Wellenzahlen von $2000\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$. Bei genauer Betrachtung wird deutlich, dass dieser Bereich tatsächlich aus zwei einzelnen, dicht beieinander liegenden Absorptionsbereichen besteht: Einer mit Peak bei etwa 2180 cm^{-1} und der zweite bei 2110 cm^{-1} . Der Konzentrationsbereich von 0,1–1 Vol.-% ist für alle in dieser

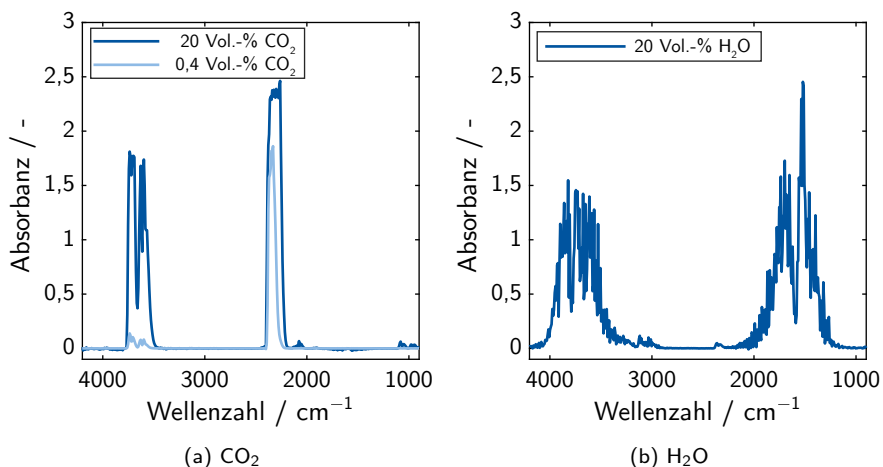


Abbildung 3.10: Absorbanz von CO₂ (links) und H₂O (rechts) bei Normaldruck und einer Temperatur von 453 K.

Arbeit untersuchten Reaktionen relevant, da CO stets ein Reaktionsprodukt darstellt und dessen Konzentration im Abgasstrom in selbiger Größenordnung liegt.

Abbildungen 3.10 und 3.11 verdeutlichen, dass bei einer parallelen Auswertung der drei hier gezeigten Gase speziesübergreifend überlappende Wellenzahlbereiche auftreten können: So absorbieren beispielsweise sowohl Wasserdampf als auch Kohlenstoffdioxid bei 3800–3500 cm⁻¹. Aus diesem Grund ist es wichtig, in Abhängigkeit des zu analysierenden Gasgemisches die ausgewerteten Wellenzahlbereiche entsprechend anzupassen. Die in dieser Arbeit analysierten Regionen sind in Tabelle 3.6 aufgeführt.

Es bleibt anzumerken, dass H₂O und CO₂ durchaus auch in infraroten Wellenzahlbereichen außerhalb des hier gezeigten Intervalls von 4200–900 cm⁻¹ absorbieren, welche jedoch aufgrund spezieller Eigenschaften der verbauten Komponenten im genutzten FTIR-Spektrometer nicht analysiert werden können. Da homonukleare, zweiatomige Gase nicht infrarot-aktiv sind, d.h. keine Infrarotstrah-

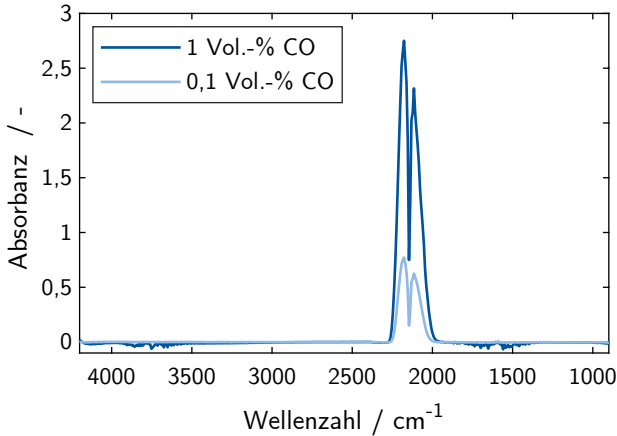


Abbildung 3.11: Absorbanz (skaliert) von CO bei Normaldruck und einer Temperatur von 453 K.

Tabelle 3.6: Analysebereiche der Spezies H₂O, CO₂ und CO

Spezies	Analysebereich 1	Analysebereich 2	Analysebereich 3
H ₂ O	1570 - 1646	2800 - 2850	3940 - 4175
CO ₂	926 - 1117	1981 - 2280	3300 - 3580
CO	895 - 1380	2000 - 2200	2540 - 2590

lung absorbieren, können außerdem die ebenfalls im Produktgas auftretenden Gase O₂, N₂, und H₂ nicht detektiert werden.

3.2.4 Versuchsdurchführung

Vor den Versuchen wurden definierte Mengen der Brennstoffproben mit einer Feinwaage (*Sartorius Secura 225d*) abgewogen. Je nach Versuchsbedingungen liegt die abgewogene Menge in einem Bereich von 1–30 mg. Für schnell ablaufende

Reaktionen, d.h. bei hohen Temperaturen, wurden geringere Brennstoffmengen verwendet als bei langsam fortschreitenden Reaktionen, um die Konzentrationen der gebildeten Reaktionsprodukte im Abgas für alle Versuche auf einem möglichst ähnlichen Level zu halten. Die Gasatmosphäre im Wirbelbett wird über den Durchfluss der Massenstromregler und ggf. durch die Temperatur des Thermostats dem Versuchstyp entsprechend eingestellt. Die Temperatur des Wirbelbetts wird durch das darin eingetauchte Thermoelement überwacht und über die Ofenregelung angepasst. Wenn sich Betttemperatur und Gasatmosphäre im Reaktor in einem stabilen, stationären Zustand befinden, kann der Brennstoffdosiervorgang beginnen:

Bevor die Partikel dem Reaktor zugeführt werden, sind die Kugelhähne 1–3 geschlossen und 4 geöffnet (vgl. Abb. 3.12). Der kontinuierlich durch Kugelhahn

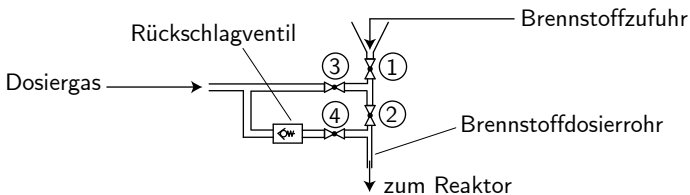


Abbildung 3.12: Dosiersystem des Wirbelschichtreaktors.

4 in den Reaktor fließende Dosiergasstrom beträgt 20 % des gesamten Gasvolumenstroms bestehend aus Dosier- und Fluidisierungsgas. Durch Öffnen von Kugelhahn 1 werden die Partikel der Brennstoffzufuhr zudosiert (vgl. Abb. 3.7). Danach wird Kugelhahn 1 wieder geschlossen, sodass sich die Partikel zwischen den Kugelhähnen 1 und 2 befinden. Im Anschluss wird Ventil 3 geöffnet. Um die Partikel nun durch das Dosierrohr in das Wirbelbett zu befördern, muss zuletzt Ventil 2 geöffnet werden. Das Dosiergas strömt nun durch 3, da der Druckverlust in der Leitung vor 4 durch das eingebaute Rückschlagventil (vgl. Abb. 3.8) um etwa 50 mbar größer ist als durch 3. Dosiergas und Schwerkraft treiben die Partikel durch das Dosierrohr in die Wirbelschicht. Der Dosiergasstrom hat den Effekt, dass die Partikel beim Transport durch das Dosierrohr inertisiert werden und erst bei Erreichen des Wirbelbetts heterogen reagieren. Somit wird gewährleistet, dass die Reaktionen in einer definierten Atmosphäre und unter kontrollierten Bedingungen stattfinden. Des Weiteren verhindert der

Dosiergasstrom eine Akkumulation stagnierender Gase im Rohr, die so unter Umständen nicht vom FTIR detektiert werden und das Messergebnis verfälschen könnten. Nachdem die Partikel die Wirbelschicht erreicht haben, reagieren diese heterogen mit den Reaktionsgasen. Die dabei freigesetzten Produktgase werden mit dem Gasstrom durch den Filter zur Gasmesszelle des FTIRs geleitet und kontinuierlich analysiert. Sobald die Partikel vollständig abreagiert sind, d.h. die gemessene Produktgaskonzentration unter einen festgelegten Schwellenwert gefallen ist, kann ein neuer Versuch gestartet werden. Auf diese Art und Weise wurden für die drei Versuchstypen Messungen bei verschiedenen Reaktortemperaturen durchgeführt. Die entsprechende Messmatrix ist in Tabelle 3.7 dargestellt. Jeder dort aufgeführte Messpunkt wurde zwischen drei und zehn Mal wiederholt.

Tabelle 3.7: Übersicht der durchgeführten Messungen

Temperatur	Buchenholz	Braunkohle	RDF
450 °C	■	■	■
500 °C	■	■	■
550 °C	■	■	■
600 °C	■	■	■
650 °C	■	■	■
700 °C	■	■ ◇ ●	■ ◇ ●
750 °C	■	■	■
800 °C	◇ ●	◇ ●	■ ◇ ●
850 °C	■	◇ ●	◇ ●
900 °C	◇ ●	◇ ●	◇ ●
950 °C		◇ ●	
1000 °C	◇ ●	◇ ●	◇ ●
1050 °C		◇ ●	●
1100 °C	◇ ●	◇	◇
1150 °C		●	
1200 °C	◇		◇

◇ CO₂-Vergasung ● H₂O-Vergasung ■ Verbrennung

3.3 Auswertemethodik

Ziel der Versuchsauswertung ist, mithilfe der im Abgasstrom online gemessenen Molanteile $y_{\text{CO}}(t)$ und $y_{\text{CO}_2}(t)$ die differentielle Kohlenstoff-Umsatzrate $\partial X/\partial t$ zu bestimmen. Durch zeitliche Integration dieser Größe kann anschließend auf den Verlauf des Kohlenstoff-Umsatzes $X(t)$ geschlossen werden. Im Folgenden werden die Bilanzgleichungen vorgestellt, die für die Auswertung der untersuchten Reaktionen notwendig sind.

3.3.1 Bilanzgleichungen der Reaktionen

Unter der Annahme, dass CO und CO₂ die einzigen beiden gebildeten gasförmigen und kohlenstoffhaltigen Spezies sind, führt eine stoffmengenbasierte Kohlenstoffbilanz um den Reaktor zu Gleichung 3.9. Deren Herleitung ist ferner in Abbildung 3.13 illustriert.

$$\frac{dn_c}{dt} = \underbrace{(y_{\text{CO}_2,0} \dot{n}_{\text{zu}} - y_{\text{CO}_2}(t) \dot{n}_{\text{ab}})}_{\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2}} + \underbrace{(y_{\text{CO},0} \dot{n}_{\text{zu}} - y_{\text{CO}}(t) \dot{n}_{\text{ab}})}_{\Delta \dot{n}_{\text{CO}}} \quad (3.9)$$

Der in den Reaktor eintretende Stoffstrom \dot{n}_{zu} sowie die Anteile der einzelnen Gasspezies sind quantitativ durch die aufgezeichneten Werte der thermischen Massenstromregler zu jedem Zeitpunkt des Versuchsablaufs bekannt und nahezu konstant. Die zeitabhängigen Molanteile im Ablaufstrom $y_{\text{CO}}(t)$ und $y_{\text{CO}_2}(t)$ werden in der Gaszelle des FTIR-Spektrometers ermittelt. Die Größe des austretenden Stoffmengenstroms \dot{n}_{ab} wird nicht direkt messtechnisch erfasst, kann aber aus einer Gesamtstoffmengenbilanz um den Reaktor mit der nachfolgenden, allgemein gültigen Formel abgeleitet werden:

$$\dot{n}_{\text{zu}} - \dot{n}_{\text{ab}} = \Delta \dot{n}_{\text{CO}} + \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} + \Delta \dot{n}_{\text{O}_2} + \Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta \dot{n}_{\text{H}_2} + \Delta \dot{n}_{\text{N}_2} \quad (3.10)$$

Da Stickstoff an keiner der hier betrachteten Reaktionen teilnimmt, kann davon ausgegangen werden, dass $\Delta \dot{n}_{\text{N}_2} = 0$ gilt. Die restlichen Ausdrücke $\Delta \dot{n}_i$ sind von der untersuchten Reaktion abhängig und können je nach Versuchstyp verschiedenartig substituiert werden. In den nachfolgenden Unterabschnitten folgen dazu entsprechende Erläuterungen.

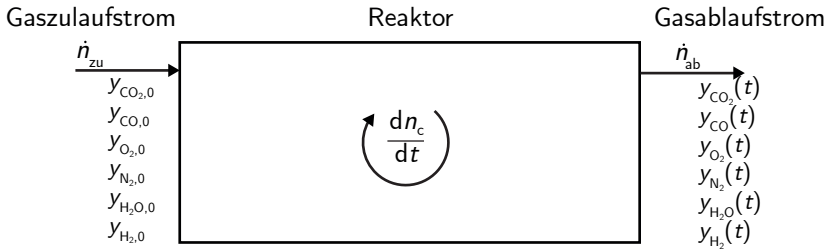


Abbildung 3.13: Prinzip der Bilanz zur Bestimmung der Kohlenstoff-Umsatzrate.

Um die Stoffmenge des Kohlenstoffs im Reaktor n_c in den dimensionslosen Umsatz X zu transformieren, wird der Zusammenhang

$$n_c = (1 - X) \frac{m_{c,0}}{M_c} \quad (3.11)$$

angewendet. Einsetzen in Gleichung 3.9 führt schließlich zu:

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{M_c}{m_{c,0}} \cdot [\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} + \Delta \dot{n}_{\text{CO}}] \quad (3.12)$$

In Gl. 3.12 ist M_c die molare Masse von Kohlenstoff und $m_{c,0}$ die anfängliche Kohlenstoffmasse der in den Reaktor dosierten Brennstoffprobe. Abbildung 3.14 zeigt exemplarisch die aus einem Experiment bei der CO_2 -Vergasung von torrefiziertem Buchenholz berechneten Umsatzraten und -verläufe. Darin wird deutlich, dass die Umsatzrate zu Beginn des Experiments bei etwa $t = 50$ s schnell auf ein Maximum von $dX/dt = 0,0105 \text{ s}^{-1}$ ansteigt und anschließend asymptotisch gegen die Nulllinie konvergiert. Das Integral $X(t)$ der Umsatzrate ist eine monoton steigende Kurve, die gegen den Endwert $X = 1$ („vollständige Konversion“) strebt. Qualitativ sind diese Verläufe typisch für den Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Es bleibt anzumerken, dass für die Berechnung der in Abbildung 3.14 gezeigten Kurve durch Gl. 3.12 für $m_{c,0}$ die insgesamt im FTIR detektierte Kohlenstoffmasse verwendet wurde, was typischerweise 80–98 % der eindosierten Kohlenstoffmenge entspricht. Dieses Vorgehen ist äquivalent zu einer Normierung der Kurve auf den Endwert von $X(t = t_{\text{end}})$ und insbesondere für das Fitting

von Reaktionsmodellen an die gemessenen Werte von Vorteil. Abweichungen der detektierten und tatsächlich eindosierten Masse sind auf Messungenauigkeiten, z.B. in Brennstoffanalysen, Spektrenauswertungen und Probenwägungen, sowie auf Brennstoffablagerungen im Dosiersystem zurückzuführen.

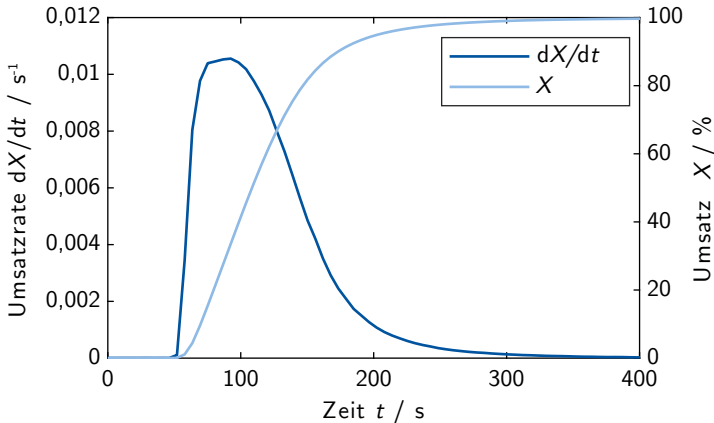


Abbildung 3.14: CO₂-Vergasungsexperiment von TBH bei $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

CO₂-Vergasung

Bei der CO₂-Vergasung besteht das in den Reaktor eintretende Feedgas \dot{n}_{zu} aus Kohlenstoffdioxid und Stickstoff. Im Reaktor wird CO₂ mit festem Kohlenstoff C_s gemäß Gleichung 3.13 zu CO umgesetzt.



Demnach reagiert ein Molekül CO₂ pro zwei gebildeten Molekülen CO ab. Die Differenzen der ein- und austretenden Stoffströme $\Delta\dot{n}_{CO_2}$ und $\Delta\dot{n}_{CO}$ können somit aus der Reaktionsstöchiometrie wie folgt definiert werden:

$$\Delta\dot{n}_{CO_2} = 1/2 y_{CO}(t) \dot{n}_{ab} \quad (3.14)$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}} = -y_{\text{CO}}(t) \dot{n}_{\text{ab}} \quad (3.15)$$

Einsetzen der Gleichungen 3.14 und 3.15 in die Gesamtstoffmengenbilanz (Gl. 3.10) liefert so bereits einen vollständig bestimmten Ausdruck für \dot{n}_{ab} , denn die Änderungen der Wasserstoff-, Sauerstoff- und Wasserdampfströme sind bei der CO_2 -Vergasung allesamt null ($\Delta \dot{n}_{\text{O}_2} = \Delta \dot{n}_{\text{H}_2} = \Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 0$):

$$\dot{n}_{\text{ab}} = \dot{n}_{\text{zu}} \cdot \frac{1}{1 - 1/2 y_{\text{CO}}(t)} \quad (3.16)$$

Durch die ablaufende Reaktion nimmt der durch den Reaktor fließende Stoffstrom also genau um den Faktor $1/(1-1/2 y_{\text{CO}}(t))$ zu. Schließlich kann nach Übertragung der Größen $\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2}$ (Gl. 3.14), $\Delta \dot{n}_{\text{CO}}$ (Gl. 3.15) und \dot{n}_{ab} (Gl. 3.16) in die Ausgangsbilanz (Gl. 3.9) Gleichung 3.17 abgeleitet werden, in der die Umsatzrate nur noch von Konstanten und Messgrößen abhängt:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_C}{m_{C,0}} \cdot \frac{y_{\text{CO}}(t)}{2} \cdot \underbrace{\left(\frac{\dot{m}_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \right)}_{\substack{\dot{n}_{\text{zu}} \\ \dot{n}_{\text{ab}}}} \cdot \frac{1}{1 - 1/2 y_{\text{CO}}(t)} \quad (3.17)$$

Wobei m_i die Massenströme der Feedgase angibt, unterteilt in die Spezies N_2 und CO_2 .

In Abbildung 3.15a sind die zeitlichen Verläufe der gemessenen Molanteile von CO und CO_2 für ein Experiment mit torrefiziertem Buchenholz bei $T = 1000^\circ\text{C}$ dargestellt. Darin wird ersichtlich, dass der Molanteil des Eduktgases CO_2 im Rahmen üblicher Schwankungen einen konstanten Wert bei circa 19,5% aufweist. Das gebildete Kohlenmonoxid steigt unmittelbar nach Beginn der Reaktion steil an und durchläuft ein Maximum bei etwa 6600 ppm. Im weiteren Verlauf nimmt der Molanteil von CO wieder ab, bis er schließlich asymptotisch abklingt.

H₂O-Vergasung

Bei der H_2O -Vergasung besteht der Eintrittsstrom \dot{n}_{zu} aus Stickstoff und Wasserdampf. Hier reagiert fester Kohlenstoff mit Wasserdampf zu je einem Molekül Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Gl. 3.18):



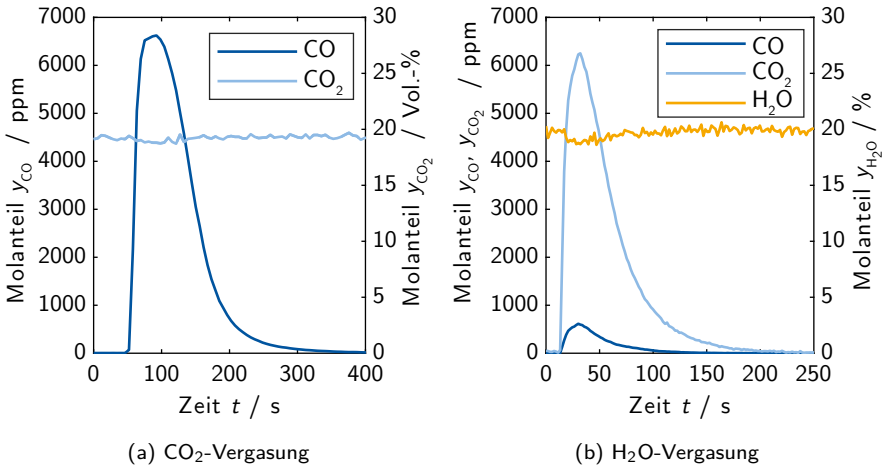
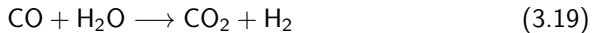


Abbildung 3.15: Gemessene Molanteile von CO, CO₂ und H₂O im Abgas bei der CO₂- und H₂O-Vergasung von TBH bei $T = 1000^\circ\text{C}$.



Demnach steigt, ähnlich wie auch bei der CO₂-Vergasung, der den Reaktor verlassende molare Fluss \dot{n}_{ab} im Vergleich zum eintretenden Strom \dot{n}_{zu} an. Ein Teil des produzierten Kohlenmonoxids wird aufgrund der unweigerlich stattfindenden homogenen Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 3.19) mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgewandelt. Infolgedessen müssen für die Kohlenstoffbilanz sowohl die zeitabhängigen Molanteile von CO₂ als auch von CO berücksichtigt werden. Die Änderung des molaren Flusses von Wasserdampf wird durch die Bildung von Wasserstoff kompensiert ($\Delta\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = -\Delta\dot{n}_{\text{H}_2}$). Da der eintretende Stoffmengenstrom kein Kohlenmonoxid enthält, ist auch hier Gleichung 3.15 gültig. Für $\Delta\dot{n}_{\text{CO}_2}$ ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta\dot{n}_{\text{CO}_2} = -y_{\text{CO}_2}(t) \dot{n}_{\text{ab}} \quad (3.20)$$

Einsetzen in 3.12 liefert die Bilanzgleichung für die H₂O-Vergasungsreaktion:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_C}{m_{C,0}} \cdot \left(y_{CO}(t) + y_{CO_2}(t) \right) \cdot \underbrace{\left(\frac{\dot{m}_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{\dot{m}_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right)}_{\dot{n}_{zu}} \cdot \underbrace{\frac{1}{1 - y_{CO}(t) - y_{CO_2}(t)}}_{\dot{n}_{ab}} \quad (3.21)$$

Beispielhaft sind die zeitlichen Verläufe von y_{CO} , y_{CO_2} und y_{H_2O} in Abbildung 3.15b bei einem Experiment mit torrefiziertem Buchenholz dargestellt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass der Großteil des Kohlenmonoxids zu Kohlenstoffdioxid shiftet: Der maximale detektierte Molanteil von CO₂ liegt bei 6250 ppm, während CO mit weniger als einem Zehntel (615 ppm) davon auftritt.

Verbrennung mit O₂

Die Umsetzung des festen Kohlenstoffs in Gemischen aus Stickstoff und Sauerstoff verläuft primär über die heterogenen Reaktionen 3.22 und 3.23 zu CO und CO₂. Aufgrund des hohen Überschusses an O₂ verbrennt ein Großteil des gebildeten CO entsprechend Gleichung 3.24 in der Gasphase weiter zu CO₂.



Die direkte Oxidation von Kohlenstoff zu CO₂ (Gl. 3.23) konserviert die Stoffmenge in der Gasphase auf Seiten der Edukte und Produkte, sodass diese Reaktion keine Änderung des Stoffstroms \dot{n} verursacht. Im Gegensatz dazu führt die Bildung von CO aufgrund der Stöchiometrie von Reaktion 3.22 zu einer Zunahme des Stoffstroms. Für die Änderungen der Stoffströme der einzelnen Komponenten ergeben sich die Gleichungen 3.25-3.27.

$$\Delta \dot{n}_{CO_2} = -y_{CO_2}(t) \dot{n}_{ab} \quad (3.25)$$

$$\Delta \dot{n}_{CO} = -y_{CO}(t) \dot{n}_{ab} \quad (3.26)$$

$$\Delta \dot{n}_{O_2} = \left(1/2 y_{CO}(t) + y_{CO_2}(t) \right) \dot{n}_{ab} \quad (3.27)$$

Einsetzen der Gleichungen 3.25-3.27 in die Gesamtstoffmengenbilanz (Gl. 3.10) liefert den gesuchten Ausdruck für \dot{n}_{ab} , sodass ein Einsetzen von $\Delta\dot{n}_{CO_2}$ und $\Delta\dot{n}_{CO}$ in die Kohlenstoffbilanz (Gl. 3.12) schließlich zu Gleichung 3.28 führt:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_C}{m_{C,0}} \cdot \left(y_{CO}(t) + y_{CO_2}(t) \right) \cdot \underbrace{\left(\frac{\dot{m}_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{\dot{m}_{O_2}}{M_{O_2}} \right)}_{\dot{n}_{zu}} \cdot \underbrace{\frac{1}{1 - 1/2 y_{CO}(t)}}_{\dot{n}_{ab}} \quad (3.28)$$

Abbildung 3.16 veranschaulicht typische Molanteilverläufe von CO und CO₂ bei der Verbrennung. Der Unterschied zu den zuvor diskutierten Versuchstypen ist einerseits, dass das Experiment aufgrund einer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei $T = 600^\circ\text{C}$ durchgeführt wird und andererseits, dass die Molanteile von O₂ durch dessen IR-Inaktivität nicht aufgezeichnet werden können.

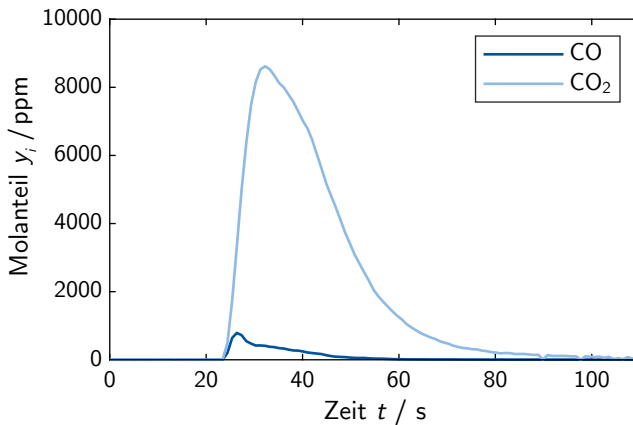


Abbildung 3.16: Molanteile bei Verbrennung von TBH ($T = 600^\circ\text{C}$, $y_{O_2} = 0,2$).

3.3.2 Strömungsmechanische Systemanalyse

Die in dieser Arbeit berechneten Reaktionsraten basieren stets auf den zeitlichen Konzentrationsprofilen der freigesetzten Produktgase, die in der FTIR-Gasmesszelle detektiert werden. Zur korrekten Interpretation dieser Messwerte bedarf es eines grundlegenden Verständnisses der gegebenen strömungsmechanischen Effekte in den durchströmten Komponenten des Versuchsaufbaus. Infolgedessen wird in diesem Abschnitt eine transiente, eindimensionale Modellierung der Strömungs- und Mischungsprozesse des Gastransports vom Ort der Reaktion im Reaktorvolumen bis hin zur Gasmesszelle durchgeführt.

Dazu wird das System in fünf konsekutiv durchströmte Bereiche zerlegt:

1. Reaktionsvolumen (Wirbelschicht)
2. Rohrleitung I
3. Feinfilter
4. Rohrleitung II
5. Gasmesszelle (FTIR)

Diese Abschnitte sind in Abbildung 3.17 grafisch wiedergegeben. Die Reaktionsgase werden im Reaktionsvolumen des Wirbelschichtreaktors gebildet und mischen sich dort mit dem Feedgasstrom und inerten Dosiergas. Die Temperatur wird in diesem Bereich, der insgesamt ein Volumen von $V = 300$ ml einnimmt, als homogen angenommen. Von dort aus strömt der gesamte Gasstrom über Rohrleitung I (Länge $L = 2,4$ m, Innendurchmesser $d_i = 6$ mm) aus dem heißen Reaktor in den Feinfilter. Etwa 0,7 m der Leitung liegen innerhalb des Reaktors, während sich 1,7 m außerhalb davon in Form eines Heizschlauchs befinden. Der daran angeschlossene Filter hat eine konstante Temperatur von $T = 180$ °C und ein durchströmtes Volumen von $V = 19$ ml. Eine weitere Rohrleitung (Länge $L = 0,5$ m, Innendurchmesser $d_i = 4$ mm), die auf $T = 180$ °C temperiert ist, führt das Gas schließlich zur FTIR-Gasmesszelle. Auch diese ist konstant auf $T = 180$ °C beheizt und ihr Volumen beträgt $V = 220$ ml.

Die Bereiche Reaktionsvolumen, Feinfilter und Gasmesszelle werden als ideal durchmischte, isotherme Rührkessel modelliert (Gl. 3.29). Das bedeutet, dass

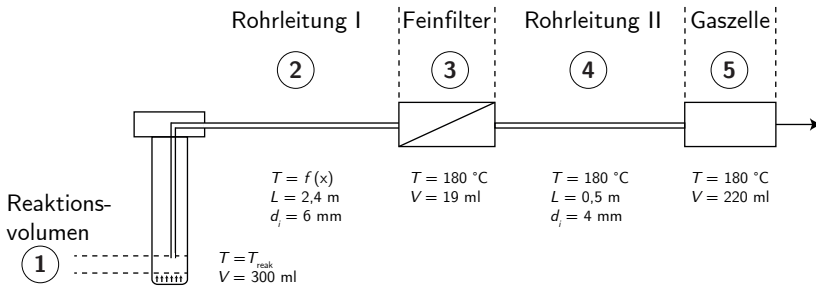


Abbildung 3.17: Teilbereiche des Versuchsaufbaus.

die Molanteile der Gasspezies in diesen Abschnitten ausschließlich einer zeitlichen Änderung unterworfen sind, da aufgrund der idealen Durchmischung keine örtlichen Gradienten auftreten.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\dot{V}_{\text{ges}}}{V} (c_{i,0}(t) - c_i(t)) \quad (3.29)$$

Darin sind V das Volumen des betrachteten Teilbereichs und $c_i = y_i p_{\text{ges}} / \gamma R T$ die darin befindliche molare Gaskonzentration der Spezies i . Des Weiteren sind \dot{V} der eintretende Gesamtvolumenstrom und $c_{i,0}$ die zeitabhängige Konzentration der Komponente i am Eintritt. Da keine chemische Reaktion stattfindet, ist der Volumenstrom am Ein- und Auslass identisch. Gleichung 3.29 wird bei einem Gasmisch aus n Spezies $(n - 1)$ -mal gelöst. Stickstoff ist in jedem betrachteten Gemisch als Inertgas vorhanden und wird verwendet, um die Gesamtstoffbilanz zu schließen, d.h. $y_{\text{N}_2} = 1 - \sum y_i$. Dadurch wird implizit angenommen, dass das gesamte Gassystem näherungsweise isobar arbeitet, d.h. Druckgradienten vernachlässigbar klein sind.

Die beiden Rohrleitungen I und II werden durch ein ideales Strömungsrohr charakterisiert. Der Stofftransport unterliegt folgender Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \Gamma_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - u \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3.30)$$

Hier sind u die Strömungsgeschwindigkeit und Γ_i der effektive Diffusionskoeffizient von Spezies i im Gasgemisch. In axialer Richtung von Rohrleitung I sind Temperaturgradienten zu erwarten; dementsprechend wird neben den $(n - 1)$ Stoffmengenbilanzen aus Gleichung 3.30 simultan eine daran gekoppelte Energiebilanzgleichung entlang der Rohrleitung gelöst, um den Temperaturverlauf der Gasströmung zu bestimmen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - u \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{4Nu\lambda}{\rho c_p d^2} (T_w - T) \quad (3.31)$$

Da die Strömungsbedingungen in den Rohrleitungen für alle untersuchten Fälle laminar sind ($Re < 2300$) und der thermische bzw. hydrodynamische Anlauf in den Rohrleitungen im Verhältnis zur Gesamtröhrlänge kurz ist, wird für die *Nu-Belt*-Zahl näherungsweise ein konstanter Wert von $Nu = 3,66$ angenommen [62]. Die in Gl. 3.31 auftauchenden, temperaturabhängigen Stoffeigenschaften des Gasgemischs (Wärmeleitfähigkeit λ , Dichte ρ , spezifische isobare Wärmekapazität c_p) sind im Anhang in den Tabellen A.4–A.9 aufgeführt. Die Rohrwandtemperatur T_w verändert sich in axialer Richtung, d.h. $T_w = f(x)$. Die Werte wurden experimentell durch Einführen eines Thermoelements in das Dosierrohr auf verschiedenen Höhen vermessen und dienen für die Berechnung als Interpolationsgrundlage. Ergebnisse der Temperaturmessungen können *Pielsticker et al.* [94] entnommen werden und sind zudem in Abbildung A.7 im Anhang illustriert.

Mit den Gleichungen 3.29–3.31 wird der Gastransport einer willkürlichen, aufgeprägten Umsatzrate simuliert. Dabei werden die berechneten Gaskonzentrationen am Austritt eines Teilbereichs als Rand- bzw. Anfangsbedingung an den darauffolgenden Bereich weitergereicht. Bei dieser Berechnung wird von einer Reaktortemperatur von $T = 1000^\circ\text{C}$ und einem Normvolumenstrom von $\dot{V} = 150 \text{ l h}^{-1}$ ausgegangen. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 3.18a zu sehen. Die orangene Kurve in dem Diagramm gibt die tatsächliche Kohlenstoff-Umsatzrate der aufgeprägten Reaktion wieder. Die blauen Linien entsprechen den scheinbaren Umsatzraten, die aus einer Kohlenstoffbilanz der simulierten Gaskonzentrationen im Reaktionsvolumen bzw. in der Gaszelle errechnet wurden (Gl. 3.17). Anders ausgedrückt entspricht die orangene Linie einem Signal und die hell- bzw. dunkelblaue Kurve zeigt die resultierende Antwort des Systems an einem spezifischen Ort.

Es wird ersichtlich, dass die scheinbaren Umsatzraten von der tatsächlichen signifikant abweichen: Der Maximalwert liegt bei den scheinbaren Umsatzraten

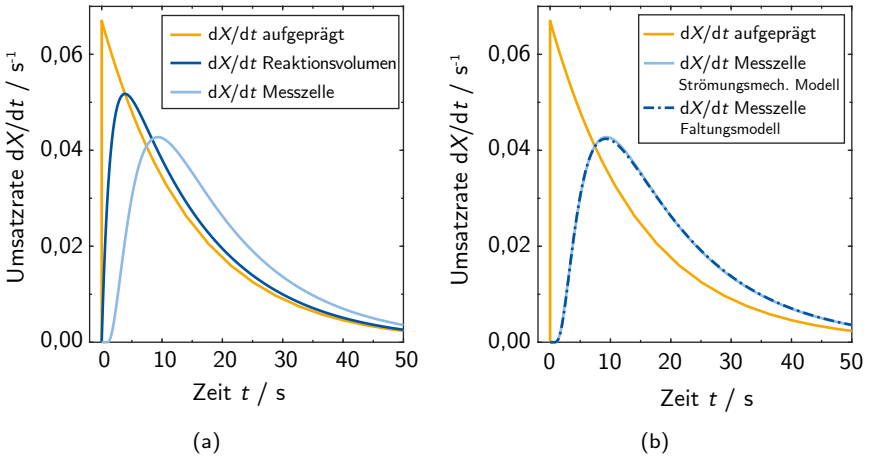


Abbildung 3.18: (a) Aufgeprägte und mit Gl. 3.30–3.31 und 3.12 strömungsmechanisch berechnete, scheinbare Umsatzraten dX/dt im Reaktor und Gasmesszelle; (b) Aufgeprägter Umsatzverlauf und Vergleich der strömungsmechanischen (Gl. 3.30–3.31 und 3.12) und faltungsbasierten (Gl. 3.32) Modellprognosen in der Messzelle.

deutlich unterhalb der aufgeprägten Rate. Ferner zeichnen sich erstere durch einen verzögerten und breiteren Anstieg aus. Ursächlich für diese Unterschiede sind die vollständige Rückvermischung der Strömung im Reaktionsvolumen, dem Filter und der Gaszelle sowie die axiale Dispersion in den Rohrleitungen, welche durch den Term $\Gamma_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$ in Gleichung 3.30 hervorgerufen wird.

Der beschriebene Rückvermischungseffekt erschwert die Rekonstruktion der tatsächlichen Umsatzraten aus den scheinbaren, gemessenen Werten. Abhilfe bietet theoretisch die sogenannte Entfaltung der Daten durch numerische Rücktransformation der Messwerte. Diese Variante ist jedoch numerisch instabil und führt in vielen Fällen zu Oszillationen in den berechneten Daten [1]. Daher wird in dieser Arbeit ein anderes Verfahren angewendet, in dem die Antwort des

Systems auf ein aufgeprägtes Signal (hier $\frac{dX}{dt}$) durch Multiplikation mit einer Faltungsfunktion F bestimmt wird.

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt}(t_i) &= \frac{dX}{dt}(t_i) \cdot F(t_i) \\ &+ \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{dX}{dt}(t_{j+1}) - \frac{dX}{dt}(t_j) \right] \cdot F(t_i - t_j) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Wobei die Faltungsfunktion F durch Gleichung 3.33 wie folgt definiert ist [1]:

$$F(t) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{Erfc} \left(\frac{\alpha - 2\beta t}{2\sqrt{t}} \right) + \exp(2\alpha\beta) \operatorname{Erfc} \left(\frac{\alpha + 2\beta t}{2\sqrt{t}} \right) \right\} \quad (3.33)$$

Die Werte der Parameter α und β sind systemspezifisch und zudem von den eingestellten Randbedingungen, wie z.B: Reaktortemperatur und Gasvolumenstrom, abhängig. Sie wurden numerisch durch Anpassen der mithilfe der Transferfunktion vorhergesagten Antwort (Gl. 3.32) an die mittels des strömungsmechanischen Modells in Kombination mit der Kohlenstoffbilanz (Gl. 3.30–3.31 und 3.12) berechneten Werte bestimmt. Entsprechende Ergebnisse für α und β sind in Tabelle A.1 im Anhang in Abhängigkeit der Randbedingungen zusammengetragen.

In Abbildung 3.18b werden ausgehend von einer aufgeprägten Umsatzratenkurve (orange) die prognostizierten Umsatzverläufe des strömungsmechanischen Modells mit dem Faltungsmodell verglichen. Es ist zu erkennen, dass das Faltungsmodell (gestrichelte Linie) aus Gleichung 3.32 die mit der strömungsmechanischen Berechnung prognostizierten Umsatzraten (hellblaue Linie) ausgesprochen gut wiedergibt. Daher wird im Folgenden dieser Arbeit das (im Vergleich zur Rücktransformation der gemessenen Werte) numerisch deutlich stabilere und schneller auszuführende Faltungsmodell immer dann angewendet, wenn ein reaktionskinetisches Modell mit den experimentellen Umsatzraten abgeglichen wird.

4 Schalenmodell

In Kapitel 4 wird das sogenannte Schalenmodell vorgestellt, mit dem die heterogene Umsetzung eines Kokspartikels beschrieben wird. Dieses Modell basiert auf Stoffmengen- und Energiebilanzen, welche für ein einzelnes sphärisches Brennstoffkorn gelöst werden. Das Partikel wird dazu namensgebend radial in diskrete Elemente (*Schalen*) unterteilt. Da das Partikel porös ist, besteht jedes dieser Elemente aus einem festen und einem gasförmigen Teil. Dementsprechend werden in jeder Schale sowohl Gleichungen für die Berechnung der Umsetzung des festen Kohlenstoffs durch die heterogenen Reaktionen als auch für die Beschreibung des Stofftransports der Gasphasenspezies gelöst.

Die Erläuterungen zum Modell sind dabei in zwei Abschnitte gegliedert: Zunächst werden in Kapitel 4.1 die Struktur und physikalischen Gleichungen des Modells erklärt. Darauf aufbauend wird in Kapitel 4.2 die numerische Implementierung erörtert.

4.1 Formulierung des Schalenmodells

In den nachfolgenden Abschnitten werden die einzelnen Elemente des Modells schrittweise vorgestellt, um so einen vollständigen Überblick über die Struktur zu geben. Kapitel 4.1.1 stellt zunächst den dem Modell zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus vor. Anschließend folgen in Kapitel 4.1.2 Erläuterungen zur Berechnung der Gaskonzentrationen im Partikel und in dem daran angrenzenden Gasraum. Während im Partikel dazu infinitesimale Stoffmengenbilanzen aufgestellt werden, wird die umgebende Gasatmosphäre integral bilanziert. Diese Vereinfachung ist für die Berechnung kleiner Partikel zulässig, da hier keine maßgeblichen internen Temperaturgradienten zu erwarten sind (vgl. [83]). Zur Bestimmung der transienten Partikeltemperatur während der Konversion wird schließlich unter Abschnitt 4.1.3 eine integrale Energiebilanz präsentiert. Das

Schema des Modells mit den relevanten Bilanzräumen ist in Abbildung 4.1 illustriert.

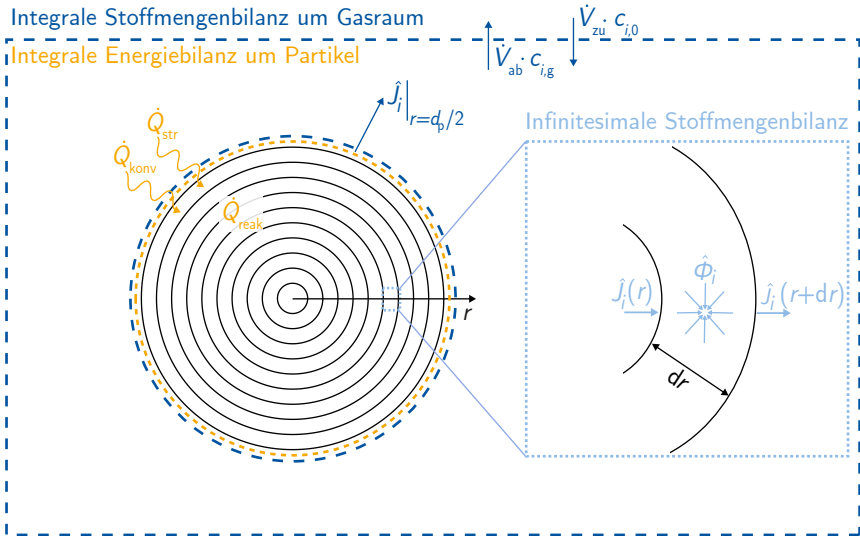


Abbildung 4.1: Schema des Schalenmodells

Das vorliegende Kapitel beinhaltet eine Vielzahl verschiedener Größen, die sich sowohl auf einen globalen, über das gesamte Partikel integrierten Zustand beziehen können, als auch auf einen lokalen, einzelne Schalelemente betreffenden. Zwischen diesen wird durch die Kennzeichnung mit (lokal) bzw. ohne (global) einem Zirkumflex "^^" differenziert. In diesem Sinne bezeichnet die Variable \hat{X} beispielsweise den lokalen Kohlenstoffumsatz in einer einzelnen Schale, wohingegen X den globalen Konversionsfortschritt des gesamten Partikels angibt. Der Index i gibt an, dass sich die jeweilige Größe auf eine spezifische Gasart bezieht.

4.1.1 Heterogener Reaktionsmechanismus

Um die Reaktionen von gasförmigem Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und Sauerstoff mit festem Kohlenstoff zu modellieren, wurden die in der Literatur diskutierten Mechanismen bereits in Kapitel 2.3 miteinander verglichen. Aus den dort erwähnten Ansätzen wird hier ein globaler Mechanismus abgeleitet, welcher in Tabelle 4.1 aufgelistet ist. Dabei wurde vor allem auf eine physikalisch sinnvolle Detailtiefe bei gleichzeitig vertretbarer Komplexität Wert gelegt. So soll zum einen eine Gültigkeit des Modells erzielt werden, die sich über einen weiten Parameterbereich erstreckt (z. B. Temperatur und Partialdruck der reagierenden Spezies). Zum anderen sollen die numerischen Kosten in einem solchen Rahmen gehalten werden, dass die kinetischen Parameter mit überschaubarem experimentellen Aufwand ermittelt werden können. Die einzelnen Reaktionsgleichungen und deren Herkunft werden nachfolgend näher erläutert.

Tabelle 4.1: Gleichungen und Raten des verwendeten Reaktionsmechanismus.

Nr.	Reaktionsgleichung	Reaktionsrate
R.1f	$3 C_f + H_2O \rightarrow C(O) + 2 C(H)$	$R_{1f} = \xi^3 k_{1f} \hat{p}_{H_2O} \hat{\theta}_f^3$
R.1b	$C(O) + 2 C(H) \rightarrow 3 C_f + H_2O$	$R_{1b} = \xi^3 k_{1b} \hat{\theta}_O \hat{\theta}_H^2$
R.2f	$C(H) + C(H) \rightarrow H_2 + 2 C_f$	$R_{2f} = \xi^2 k_{2f} \hat{\theta}_H^2$
R.2b	$H_2 + 2 C_f \rightarrow C(H) + C(H)$	$R_{2b} = \xi^2 k_{2b} \hat{p}_{H_2} \hat{\theta}_f^2$
R.3f	$CO_2 + C_f \rightarrow C(O) + CO$	$R_{3f} = \xi k_{3f} \hat{p}_{CO_2} \hat{\theta}_f$
R.3b	$C(O) + CO \rightarrow CO_2 + C_f$	$R_{3b} = \xi k_{3b} \hat{p}_{CO} \hat{\theta}_O$
R.4	$C(O) + C_b \rightarrow CO + C_f$	$R_4 = \xi k_4 \hat{\theta}_O$
R.5	$2 C_f + O_2 \rightarrow C(O) + CO$	$R_5 = \xi^2 k_5 \hat{p}_{O_2} \hat{\theta}_f^2$
R.6	$C_f + C_b + C(O) + O_2 \rightarrow CO_2 + C(O) + C_f$	$R_6 = \xi^2 k_6 \hat{p}_{O_2} \hat{\theta}_f \hat{\theta}_O$

Die Modellierung der Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff verläuft über die Reaktionen R.1, R.2 und R.4 in Tabelle 4.1. Dieser Ansatz basiert auf dem von *Tilghman und Mitchell* publizierten

Mechanismus (vgl. Tab. 2.2, Mechanismus III) [109]. Unterschiedlich ist jedoch, dass in dieser Arbeit auf die Bildung eines C(OH)-Komplexes verzichtet wird, sodass Wasserdampf in einem einzigen Reaktionsschritt dissoziiert und an Kohlenstoff chemisorbiert, was zur Bildung eines C(O)- und zweier C(H)-Komplexe führt. In der Arbeit von *Tilghman und Mitchell* wurde dieser Prozess auf zwei separate Reaktionen aufgeteilt, während diese hier zu Reaktion R.1f zusammengefasst sind. Diese Entscheidung wurde getroffen, da vermutet wird, dass der C(OH)-Komplex ein kurzlebiges Intermediat darstellt [18]. Zwei an Kohlenstoff chemisorbierte Wasserstoffatome C(H) können zu Wasserstoff desorbieren und so zwei freie aktive Zentren freilegen (R.2f). Beide Reaktionen R.1f und R.2f sind reversibel, d. h. sie können durch die Rückreaktionen R.1b bzw. R.2b umgekehrt werden. Dadurch wird dem in mehreren Studien nachgewiesenen inhibierenden Einfluss von Wasserstoff auf die Reaktionsrate von Kohlenstoff mit Wasserdampf Rechnung getragen. Der in Reaktion R.1f gebildete Sauerstoff-Kohlenstoff-Komplex C(O) desorbiert durch Reaktion R.4 zu Kohlenmonoxid. Reaktionen R.1, R.2 und R.4 bilden so den Mechanismus zur Beschreibung der Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf ab.

Die Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Kohlenstoff wird durch die Reaktionen R.3 und R.4 aus Tabelle 4.1 wiedergegeben. Der Ursprung dieser Idee ist in dem von *Gadsby* publizierten Mechanismus zu finden [35] (vgl. Tabelle 2.3, Mechanismus I). Dieser ist der mit Abstand am häufigsten verwendete Ansatz zur Modellierung der CO₂-Vergasung und trifft in einschlägiger Literatur auf weitreichende Akzeptanz, solange die Partialdrücke von CO₂ moderat sind. Der erste Teilschritt wird durch R.3f dargestellt, wobei CO₂ zu CO und O dissoziiert. Der atomare Sauerstoff chemisorbiert an ein aktives Zentrum und bildet so einen C(O)-Komplex. Dieser Schritt ist reversibel und kann über R.3b rückgängig gemacht werden, wodurch die Inhibierung der Reaktion durch die Präsenz von CO abgebildet wird. Durch Reaktion R.4 wird der entstandene C(O)-Komplex irreversibel in die Gasphase desorbiert.

Die Oxidation von Kohlenstoff mit Sauerstoff wird mithilfe der Reaktionen R.4–R.6 nachempfunden, welche weitestgehend dem Ansatz von *Hurt* entsprechen [57] (vgl. Tabelle 2.4, Mechanismus II). Mithilfe dieser Teilschritte kann sowohl die Bildung des temperaturabhängigen CO/CO₂-Verhältnisses treffend erfasst werden als auch die vielfach dokumentierte veränderliche effektive Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks [57]. Die Reaktion wird durch die Chemisorption von Sauerstoff an ein aktives Zentrum zu C(O) bei

gleichzeitiger Bildung eines CO-Moleküls initiiert (R.5). Im Anschluss erfolgt entweder die Desorption von C(O) zu CO über R.4 oder die Oberflächenreaktion mit Sauerstoff zu CO₂ (R.6).

Der komplette heterogene Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 4.2 grafisch dargestellt und zeigt die verschiedenen möglichen Reaktionspfade. Wichtige Merkmale sind, dass die Reaktionen von Kohlenstoff mit Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid reversibel sind, angedeutet durch die entsprechenden Pfeilrichtungen. Die Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff ist hingegen irreversibel angenommen, was im Einklang mit der Lage des chemischen Gleichgewichts bei den Bedingungen technischer relevanter Prozesse ist. Freie aktive Kohlenstoffzentren können durch Chemisorption von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen besetzt werden. Reaktion R.4 ist für alle betrachteten Reaktionstypen relevant, da es die zentrale Desorptionsreaktion von C(O) zu CO darstellt.

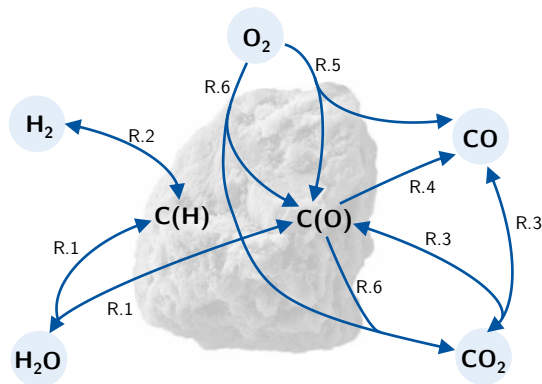


Abbildung 4.2: Pfade des verwendeten heterogenen Reaktionsmodells.

Formulierung der Reaktionsraten

Tabelle 4.1 beinhaltet neben den stöchiometrischen Teilreaktionen auch die entsprechenden Formulierungen zur Berechnung der einzelnen Reaktionsraten (rechte Spalte). Die Raten bilden sich jeweils durch Multiplikation des Produkts aus dem lokalen Partialdruck \hat{p}_i der beteiligten gasförmigen Komponenten und

der Oberflächenspezies ($\xi\hat{\theta}_i$) mit einer temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_i . Jede dieser Gleichungen besitzt die Einheit Mol pro Oberfläche und Zeit ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Die Nettoreaktionsraten R_i der Gleichgewichtsreaktionen R.1–R.3 ergeben sich durch Subtraktion der Rückwärtsreaktion $R_{i\text{b}}$ von der Vorwärtsreaktion $R_{i\text{f}}$, sodass $R_i = R_{i\text{f}} - R_{i\text{b}}$ gilt. Anhand der Stöchiometrien der Reaktionen R.1–R.6 (vgl. Tab. 4.1) können weiterhin die Nettoreaktionsraten der einzelnen gasförmigen und adsorbierten Spezies abgeleitet werden, die im späteren Verlauf der Modellbildung von Interesse sind:

$$R_{\text{CO}_2} = -R_3 + R_6 \quad (4.1)$$

$$R_{\text{CO}} = +R_3 + R_4 + R_5 \quad (4.2)$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = -R_1 \quad (4.3)$$

$$R_{\text{H}_2} = +R_2 \quad (4.4)$$

$$R_{\text{O}_2} = -R_5 - R_6 \quad (4.5)$$

$$R_{\theta_{\text{O}}} = +R_1 + R_3 - R_4 + R_5 \quad (4.6)$$

$$R_{\theta_{\text{H}}} = +2R_1 - 2R_2 \quad (4.7)$$

Die in jeder Reaktionsrate auftauchenden Geschwindigkeitskonstanten k_i werden wie in Kapitel 2.3 erläutert über den *Arrhenius*-Ansatz (vgl. Gl. 2.8) ausgedrückt. Den Aktivierungsenergien E_i der Reaktionen sind dabei konstante Werte zugeordnet. Ausnahme bildet die Desorptionsreaktion R.4: Wie in Kapitel 3.1 durch ATR-IR-Technik gezeigt wurde, ist die molekulare Oberflächenstruktur der untersuchten Proben hochgradig inhomogen. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass chemisorbierte Sauerstoffatome ($\text{C}(\text{O})$) in sehr unterschiedlichen chemischen Umgebungen gebunden werden und somit ein breites Spektrum an Bindungsenergien und Stabilitäten aufweisen [76]. Daher ist die Aktivierungsenergie der Desorptionsreaktion einer Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung $\Psi(E)$ unterworfen, wie sie exemplarisch in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Durch Integration des Produkts aus Verteilungsfunktion $\Psi(E)$ (Gl. 2.17) und Geschwindigkeitskonstante $k_4(E)$ über alle Aktivierungsenergien kann eine effektive Reaktionsrate $k_{4,\text{eff}}$ berechnet werden:

$$k_{4,\text{eff}} = \int_0^\infty \Psi(E) \underbrace{k_{04} \exp\left(-\frac{E}{\mathfrak{R}T}\right)}_{k_4(E)} dE \quad (4.8)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten der Vorwärtsreaktionen k_{if} werden aus den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten mit einem Least-Squares-Fit-Verfahren bestimmt, dessen Ergebnisse in Kapitel 5 vorgestellt werden. Auch für die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen k_{ib} bietet sich dieses Fit-Verfahren an. Ein solches Vorgehen würde jedoch die Problematik einer thermodynamischen Inkonsistenz eröffnen, da die Lage der chemischen Gleichgewichte vollständig außer Acht gelassen würde. Abhilfe liefert die Formulierung von k_{ib} über folgende Beziehung zu den Gleichgewichtskonstanten K_i :

$$K_i = \frac{k_{if}}{k_{ib}} \Rightarrow k_{ib} = \frac{k_{if}}{K_i} \quad (4.9)$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_i können wiederum mithilfe der *Gibbs*-Energie ΔG berechnet werden:

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G}{\mathcal{R}T}\right) \quad (4.10)$$

Dabei bildet sich ΔG aus den molaren Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ und -entropien $\Delta_r S$ entsprechend:

$$\Delta G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (4.11)$$

Die Werte der Reaktionsenthalpien und -entropien wurden für jede Reaktion individuell mithilfe der Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ und den Entropien S gemäß:

$$\Delta_r H = \sum_{\text{Produkte}} \Delta_f H - \sum_{\text{Edukte}} \Delta_f H \quad (4.12)$$

$$\Delta_r S = \sum_{\text{Produkte}} S - \sum_{\text{Edukte}} S \quad (4.13)$$

berechnet. Die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ und Entropien S der Oberflächenkomplexe $C(O)$ und $C(H)$ wurden in der Arbeit von *Tilghman* [109] abgeschätzt und sind daraus entnommen, während die der gasförmigen Spezies und von Graphit (C_f) aus einschlägigen Tabellenwerken stammen und im Anhang in den Tabellen A.4–A.11 aufgeführt sind. Die so bestimmten Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ und -entropien $\Delta_r S$ sind in Abbildung 4.3 als Funktionen der Temperatur dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Enthalpien aller sechs Reaktionen nur schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeiten aufweisen. Zudem wird deutlich, dass die Reaktionen R.1–R.4 endotherm sind ($\Delta_r H > 0$). Für R.5 und

R.6 ist das Gegenteil der Fall: Diese Reaktionen verhalten sich stark exotherm ($\Delta_r H < 0$). Die Reaktionsentropien $\Delta_r S$ sind bis auf die von Reaktion R.1 in dem betrachteten Temperaturintervall stets positiv. Auch hier offenbart sich mit Ausnahme der Reaktionen R.1 und R.2 im Allgemeinen eine eher geringe Temperaturempfindlichkeit.

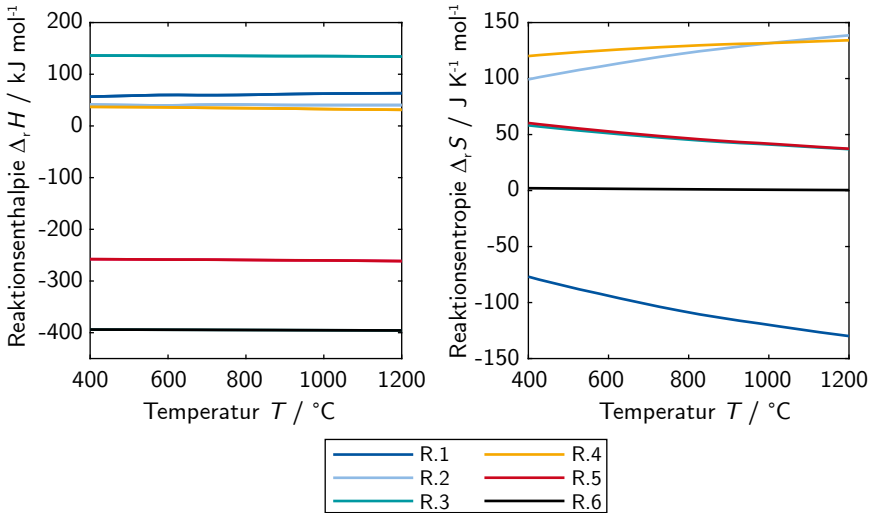
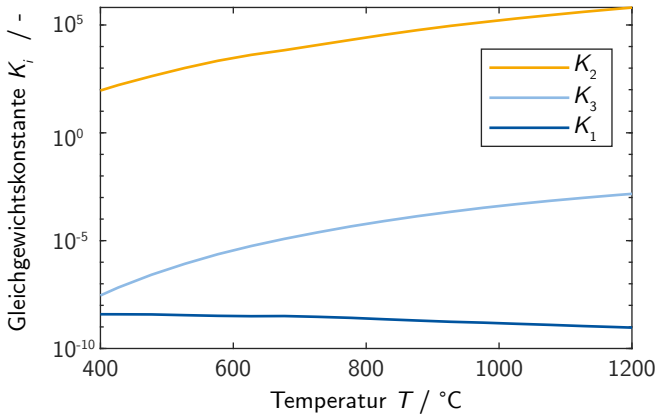


Abbildung 4.3: Enthalpien $\Delta_r H$ und Entropien $\Delta_r S$ der Reaktionen R.1–R.6.

Die mit den Gleichungen 4.10–4.12 berechneten Gleichgewichtskonstanten sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Gleichgewichtskonstanten K_2 und K_3 steigen über den kompletten Temperaturbereich exponentiell an (logarithmische Skalierung in Abb. 4.4). Für K_1 ist mit steigender Temperatur eine leichte Abnahme zu verzeichnen. Die Gleichgewichtskonstante des Gesamtreaktionspfads der H_2O -Vergasung über R.1 und R.2 ($K_{12} = K_1 \cdot K_2$) zeigt jedoch durch die starke Zunahme von K_1 einen ansteigenden Trend. Dies ist im Einklang mit dem zu erwartenden Verhalten der beiden endothermen Vergasungsreaktionen mit CO_2 und H_2O , deren Gleichgewichtslagen mit zunehmender Temperatur zugunsten der Produkte verschoben werden.

Abbildung 4.4: Gleichgewichtskonstanten K_i der Reaktionen R.1–R.3.

Entwicklung der Partikeloberfläche

Die chemischen Reaktionen finden im Gegensatz zur Wärmeübertragung durch Konvektion und Strahlung sowohl auf der äußeren als auch auf der internen, durch Porenkanäle gebildeten, Oberfläche des Partikels statt. Die gesamte Partikeloberfläche S_r , welche sich aus beiden genannten Anteilen zusammensetzt, verändert sich mit Fortschritt der Reaktion kontinuierlich und wird mithilfe des sogenannten Random-Pore-Modells (RPM) [7] berechnet.

$$S_r = \sum \hat{S}_r = \sum \underbrace{\hat{m}_{c,0} (1 - \hat{X})}_{\hat{m}_c} \underbrace{S_{g,0} \sqrt{1 - \psi \ln(1 - \hat{X})}}_{\hat{S}_g} \quad (4.14)$$

Darin ist $\hat{m}_{c,0}$ die in der jeweiligen Schale zum Zeitpunkt $t = 0$ befindliche Kohlenstoffmasse. $S_{g,0}$ ist die initiale, massenspezifische Oberfläche des Partikels, welche zu Beginn der Reaktion in jeder Schale identisch ist, d. h. $S_{g,0} \neq f(r)$. Der dimensionslose Strukturparameter ψ ist brennstoffabhängig und nimmt laut einschlägiger Literatur zumeist Werte im Bereich zwischen 0 und 10 an. Die lokale

Oberflächenveränderung in einer Schale ist in Abb. 4.5 als Funktion des Umsatzes \hat{X} für verschiedene Werte von ψ dargestellt. Für $\psi \leq 2$ nimmt die Oberfläche mit steigendem Umsatz kontinuierlich ab, während für Werte von $\psi > 2$ zunächst ein Oberflächenwachstum beobachtet wird, bis ein Maximum erreicht ist. Im Weiteren Konversionsverlauf nimmt auch hier die Oberfläche monoton ab. Mit wachsendem ψ steigt auch der Wert des Oberflächenmaximums und verschiebt sich zu höheren Umsätzen \hat{X} . Die beschriebene Oberflächenzunahme zu Beginn der Reaktion wird mit dem Wachstum der Porenkanäle begründet. Im späteren Reaktionsverlauf überwiegt der Zusammenschluss mehrerer kleiner Poren zu wenigen großen, was zu einer Abnahme der Oberfläche führt. Aus den Gleichungen 4.14 und 4.17 lässt sich die zeitliche Änderung der Oberfläche bestimmen [47]:

$$\frac{d\hat{S}_r}{dt} = \hat{S}_r \left(\frac{S_{g,0} \hat{m}_{c,0} \psi (1 - \hat{X})^2}{2 \hat{S}_r^2} - 1 \right) \hat{S}_g M_c \hat{R}_c \quad (4.15)$$

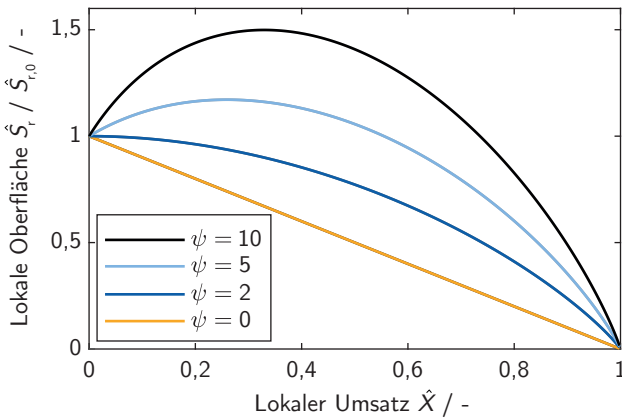


Abbildung 4.5: Normierte Reaktionsoberfläche \hat{S}_r als Funktion des Umsatzes \hat{X} .

Umsatzgleichung des festen Kohlenstoffs

Die Konversion des Brennstoffpartikels, sprich die Umsetzung von festem Kohlenstoff in einen gasförmigen Zustand in Form von CO oder CO₂, erfolgt ausschließlich durch die Reaktionen R.4, R.5 und R.6, sodass für die lokale Kohlenstoffumsatzrate \hat{R}_c gilt:

$$\hat{R}_c = \hat{R}_4 + \hat{R}_5 + \hat{R}_6 \quad (4.16)$$

Mithilfe von \hat{R}_c kann die lokale Massenänderungsrate des Kohlenstoffs in jeder Schale des Partikelmodells wie folgt bestimmt werden:

$$\frac{d\hat{m}_c}{dt} = -M_c \hat{R}_c \hat{S}_r \quad (4.17)$$

wobei M_c die molare Masse von Kohlenstoff und \hat{S}_r die lokal zur Verfügung stehende reaktive Oberfläche sind. Weiterhin gibt \hat{m}_c die lokale Masse des Kohlenstoffs an. Durch Summierung der Umsatzraten in jeder einzelnen Schale wird die Gesamtmassenabnahme hergeleitet:

$$\frac{dm_c}{dt} = -M_c \sum \hat{R}_c \hat{S}_r \quad (4.18)$$

Die Summe \sum wird in nachfolgenden Formulierungen erneut vorkommen und symbolisiert die Summierung lokaler Größen über alle Schalenelemente des Modells. Auf eine gesonderte Indexierung der Größen auf einzelne Schalenelemente wird verzichtet. Mit der Beziehung $m_c = m_{c,0} \cdot (1 - X)$ folgt schließlich der Ausdruck für die Umsatzrate dX/dt :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_c}{m_{c,0}} \sum \hat{R}_c \hat{S}_r \quad (4.19)$$

Stoffmengenbilanz der Oberflächenspezies

Die Oberfläche des Kokspartikels besteht aus einer definierten Anzahl Kohlenstoffzentren. Dabei wird stets angenommen, dass deren Verteilungsdichte einen konstanten Wert von $\xi = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2}$ besitzt [109]. Durch Ablauf der heterogenen Reaktionen interagieren die anfänglich freien aktiven Zentren C_f mit den Reaktionsgasen zu Oberflächenkomplexen C(O) und C(H). Zur Berechnung der Reaktionsraten ist es notwendig, den dimensionslosen Bedeckungsgrad der

Oberfläche θ_i für beide Spezies zu bestimmen. Daher wird für jedes Schalenelement eine Stoffmengenbilanz der ausgebildeten Oberflächenkomplexe und freien verfügbaren Zentren berechnet:

$$\frac{d\hat{N}_i}{dt} = \hat{R}_i \cdot \hat{S}_r \quad (4.20)$$

Darin ist \hat{N}_i die auf der Oberfläche befindliche Molzahl von Spezies i und \hat{R}_i deren netto Bildungsrate. Diese kann auf Grundlage der Stöchiometrien der einzelnen Spezies dem Reaktionsmechanismus in Tabelle 4.1 entnommen werden. Die Reaktionsraten beider Oberflächenkomplexe R_{θ_O} und R_{θ_H} sind in den Gleichungen 4.6 und 4.7 bereits zuvor beschrieben worden. Durch Ersetzen der Oberflächenmolzahl mit $\hat{N}_i = \xi \theta_i S$ in Gleichung 4.20 und Anwenden der Produktregel ergibt sich schließlich:

$$\frac{d(\xi \hat{\theta}_i \hat{S}_r)}{dt} = \xi \hat{S}_r \frac{d\hat{\theta}_i}{dt} + \xi \hat{\theta}_i \frac{d\hat{S}_r}{dt} = \hat{R}_i \hat{S}_r \quad (4.21)$$

$$\frac{d\hat{\theta}_i}{dt} = \frac{\hat{R}_i}{\xi} - \frac{\hat{\theta}_i}{\hat{S}_r} \frac{d\hat{S}_r}{dt} \quad (4.22)$$

Durch Lösen von Gl. 4.22 ergeben sich θ_O und θ_H . Die Schließbedingung $\theta_f = 1 - \theta_O - \theta_H$ führt zum Anteil freier aktiver Zentren.

4.1.2 Stoffmengenbilanz gasförmiger Spezies

Eine eindimensionale, infinitesimale Stoffmengenbilanz entlang der radialen Koordinate eines sphärischen Partikels führt für jede betrachtete gasförmige Spezies i ($i = \{\text{CO}_2, \text{CO}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{O}_2\}$) zu folgender Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \hat{c}_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \hat{J}_i \right) + \hat{\phi}_i \quad (4.23)$$

Alle drei in Gl. 4.23 auftauchenden Terme haben die Einheit $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$. Deren physikalische Bedeutung wird im Folgenden aufgeschlüsselt.

Die zeitliche Ableitung der Stoffmengenkonzentration $\partial \hat{c}_i / \partial t$ kennzeichnet die Akkumulation von Spezies i im bilanzierten Schalenelement. Formelmäßig kann die Konzentration \hat{c}_i über das ideale Gasgesetz durch den Ausdruck $\hat{c}_i = \frac{\hat{p}_i}{\mathfrak{R}T}$ ersetzt werden.

Der erste Summand rechts in Gl. 4.23 beschreibt einen radial durch den porösen Feststoff fließenden, flächenbezogenen Stoffstrom \hat{J}_i von Spezies i . Dieser setzt sich aus der Summe der beiden Anteile \hat{J}_i^f und \hat{J}_i^p zusammen:

$$\hat{J}_i = \hat{J}_i^f + \hat{J}_i^p \quad (4.24)$$

Dabei berücksichtigen die Summanden \hat{J}_i^f und \hat{J}_i^p verschiedene Transporteffekte:

- Der erste Term beschreibt einen durch den Konzentrationsgradienten getriebenen Fluss von Spezies i durch das Multikomponentengasgemisch und wird formelmäßig analog zum 1. Fick'schen Gesetz gebildet, d.h. durch Multiplikation des effektiven Diffusionskoeffizienten $\hat{\Gamma}_i$ und des Konzentrationsgradienten $\partial \hat{c}_i / \partial r$:

$$\hat{J}_i^f = -\hat{\Gamma}_i \frac{\partial \hat{c}_i}{\partial r}$$

- Der zweite Term stellt einen durch den lokalen Druckgradienten $\frac{\partial \hat{p}}{\partial r}$ hervorgerufenen viskosen Strom von Komponente i dar. Die Geschwindigkeit u wird dabei durch das Darcy-Gesetz ausgedrückt [78]:

$$\hat{J}_i^p = \hat{\Gamma}_i \frac{\hat{c}_i}{D_{ik}} u \quad \text{mit} \quad u = -\frac{B}{\eta} \frac{\partial \hat{p}}{\partial r}$$

B ist die Permeabilität des porösen Kokspartikels und η die dynamische Viskosität des Gasgemischs. Die Permeabilität B ist eine experimentell schwer zugängliche Größe; somit sind validierte Werte für feste Brennstoffe rar. Gleichzeitig unterscheiden sich publizierte Werte je nach Brennstoff teilweise um mehrere Größenordnungen: Während *Grønli und Melaaen* [41] $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ für Holz angeben, fand *Huang* [56] $1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ für Ölschiefer.

In beiden Termen taucht der effektive Diffusionskoeffizient $\hat{\Gamma}_i$ auf, welcher entsprechend Gl. 4.25 bestimmt wird [36].

$$\hat{\Gamma}_i = \frac{\hat{\epsilon}}{\tau} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\hat{y}_j}{D_{ij}} + \frac{1}{\hat{D}_{ik}} \right)^{-1} \quad (4.25)$$

Die darin enthaltenen Diffusionskoeffizienten werden nach Gl. 4.26 und 4.27 berechnet [8].

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2(\Re T)^3}{\pi} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)} \frac{1}{N_{av} \rho \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}} \quad (4.26)$$

$$\hat{D}_{ik} = \frac{\hat{d}_{\text{pore}}}{3} \sqrt{\frac{8\Re T}{\pi M_i}} \quad (4.27)$$

Die Formulierung der binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} stammt aus der kinetischen Gastheorie von *Chapman-Enskog* und wurde für nicht-polare, monoatomische Gase hergeleitet. In der Bestimmungsgleichung der *Knudsen*-Diffusionskoeffizienten \hat{D}_{ik} taucht der lokale Porendurchmesser \hat{d}_{pore} auf. Dieser wächst mit fortschreitender Konversion und wird mit einer Approximation von *Wheeler* [76, 121] folgendermaßen ausgedrückt:

$$\hat{d}_{\text{pore}} = d_{\text{pore},0} \frac{\hat{\epsilon} \rho_{\text{app},0} S_{g,0}}{\epsilon_0 \hat{\rho}_{\text{app}} \hat{S}_g} \quad (4.28)$$

Die lokale Partikelporosität $\hat{\epsilon}$ wird mithilfe der scheinbaren $\hat{\rho}_{\text{app}}$ und wahren Dichte ρ_{true} ausgedrückt, sodass $\hat{\epsilon} = 1 - \hat{\rho}_{\text{app}}/\rho_{\text{true}}$ gilt [83]. Die dimensionslose Tortuosität τ^a wird mit einem konstanten Wert von $\tau = 3$ angenommen [108]. Weiterführende Erläuterungen zum Berechnungsverfahren der Diffusionskoeffizienten und entsprechende Abbildungen, welche deren Temperaturabhängigkeit wiedergeben, können Anhang A.3 entnommen werden.

Der zweite Summand in Gl. 4.23 ist $\hat{\phi}_i$ und bildet die auf der Partikeloberfläche ablaufenden chemischen Reaktionen ab. Dieser verhält sich für Spezies i wie eine Quelle oder Senke, je nachdem ob diese Komponente gebildet oder verbraucht wird.

$$\hat{\phi}_i = \hat{S}_g \hat{\rho}_c \hat{R}_i \quad (4.29)$$

Dabei kennzeichnet die Größe \hat{R}_i die netto Reaktionsrate von Spezies i (vgl. Gleichungen 4.1–4.5). Die massenspezifische Oberfläche \hat{S}_g verändert sich in jedem Schalenelement entsprechend des Random-Pore-Modells, vgl. Gl. 4.14. Die

^aDie Tortuosität stellt ein Maß für die Gewundenheit des Diffusionswegs dar und entspricht definitionsgemäß dem Verhältnis des effektiven Transportwegs zur Schichtdicke des porösen Mediums L_{eff}/L . [27]

lokale, scheinbare Kohlenstoffdichte $\hat{\rho}_c$ verhält sich antiproportional zum lokalen Kohlenstoffumsatz \hat{X} und wird wie folgt ausgedrückt:

$$\hat{\rho}_c = \rho_{c,0} \left(1 - \hat{X}\right) \quad (4.30)$$

wobei $\rho_{c,0}$ die anfängliche Dichte vor Beginn der Reaktion ist. Einsetzen der erläuterten Terme für \hat{J}_i , \hat{S}_g und $\hat{\rho}_c$ in Gl. 4.23 führt schließlich zu folgender Gleichung zur Beschreibung des radialen Konzentrationsprofils \hat{c}_i der einzelnen Gasspezies:

$$\frac{\partial \hat{c}_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \hat{f}_i \left(\frac{\partial \hat{c}_i}{\partial r} + \frac{\hat{c}_i B}{\hat{D}_{ik} \eta} \frac{\partial \hat{p}}{\partial r} \right) \right] + \hat{R}_i S_{g,0} \rho_{c,0} \sqrt{1 - \psi \ln(1 - \hat{X})} (1 - \hat{X}) \quad (4.31)$$

Zur Lösung von Gl. 4.31 ist die Formulierung physikalisch sinnvoller Randbedingungen an den Positionen $r = 0$ und $r = d_p(t)/2$ notwendig. Als Konsequenz der Annahme eines sphärischen Partikels muss der Stoffstrom jeder Spezies aus Symmetriegründen im Zentrum bei $r = 0$ zu null gesetzt werden. Dies führt zur ersten Randbedingung (Gl. 4.32 I). Auf der äußeren Partikeloberfläche bei $r = d_p(t)/2$ wird der Stoffstrom \hat{J}_i mit dem externen Stofftransport über die Grenzschicht gleichgesetzt. Dieser wird aus dem Produkt des Stoffübergangskoeffizienten β_i und der Konzentrationsdifferenz zwischen der Partikeloberfläche und der freien Gasphase definiert (Gl. 4.32 II). Die Bestimmung von β_i erfolgt über die Analogie zur Wärmeübertragung und ist daher in Abschnitt 4.1.3 im Zusammenhang zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α mit aufgeführt.

$$\text{I: } \hat{J}_i \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{II: } \hat{J}_i \Big|_{r=d_p(t)/2} = \beta_i (c_{i,o} - c_{i,g}) \quad (4.32)$$

Da der Durchmesser des Partikels mit fortschreitender Konversion abnimmt, handelt es sich bei Gl. 4.32 II um eine bewegliche Randbedingung. Sobald der lokale Umsatz am äußersten Schalenelement einen Wert von $\hat{X} = 0,999$ erreicht, gilt dieses als vollständig umgesetzt. Der Durchmesser schrumpft in dem Zuge um den Wert $2\Delta r$ und die Randbedingung wird entsprechend auf die nächste Schale verschoben.

Über das äußerste Schalenelement ist das reagierende Brennstoffkorn stets im Stoffaustausch mit der umgebenden Gasatmosphäre. Um die Wechselwirkung zwischen den Gasvolumen in der Wirbelschicht und im Partikel zu beschreiben, wird

für jede Gasart eine instationäre Bilanz im Reaktor angefertigt. In dieser werden sowohl Freisetzung und Verbrauch der Gase durch die heterogenen Reaktionen berücksichtigt als auch der Gastransport durch zu- und ablaufende Gasströme in die Reaktionszone. Zu diesem Zweck wird die Reaktionszone, wie bereits in Kapitel 3.3.2 beschrieben, als ideal durchmischter Rührkessel modelliert:

$$V \frac{\partial c_i}{\partial t} = \dot{V}_{\text{zu}} c_{i,0} - \dot{V}_{\text{ab}} c_i + A_p \hat{J}_i \Big|_{r=d_p(t)/2} \quad (4.33)$$

In Gleichung 4.33 symbolisiert \dot{V} die zu- bzw. abströmenden Gesamtvolumenströme. Der Verbrauch oder Zufluss von Gasspezies i durch heterogene Reaktionen wird aus dem Produkt der äußeren Partikeloberfläche A_p und dem flächenbezogenen Stoffstrom \hat{J}_i im äußersten Schalenelement dargestellt.

4.1.3 Energiebilanz

In dem hier vorgestellten Ansatz wird davon ausgegangen, dass sich der Feststoff im thermischen Gleichgewicht mit dem Gas innerhalb der Poren befindet. Des Weiteren wird angenommen, dass die Wärmeleitung im Partikel im Vergleich zur Konvektion sehr schnell ist, sodass innere Temperaturgradienten vernachlässigt werden können. Daher ist es nicht notwendig, eine Energiebilanz für jede Schale aufzusetzen. Stattdessen wird eine makroskopische Energiebilanz über das gesamte Partikel gelöst, um den zeitlichen Temperaturverlauf $T_p(t)$ zu berechnen (Gl. 4.34). Dabei wird sowohl der Strahlungsaustausch des Brennstoffpartikels mit dem Wirbelbett und der Reaktorrohrwand berücksichtigt (\dot{Q}_{str}) als auch die konvektive Wärmeübertragung zwischen Gasstrom und Partikel (\dot{Q}_{konv}). Weiterhin werden Reaktionswärmen der heterogenen Reaktionen im Modell erfasst (\dot{Q}_{reak}). Im Folgenden wird die mathematische Beschreibung dieser in Gleichung 4.34 auftretenden Terme genauer erläutert.

$$\frac{dQ_p}{dt} = \dot{Q}_{\text{str}} + \dot{Q}_{\text{konv}} + \dot{Q}_{\text{reak}} \quad (4.34)$$

Die innere Energie des Partikels Q_p wird dabei wie folgt beschrieben:

$$Q_p = m_{p,0}(1 - X)c_p T_p \quad (4.35)$$

Dabei ist $m_{p,0}$ die initiale Partikelmasse und X der globale Kohlenstoffumsatz. Um die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des Brennstoffpartikels

c_p im Modell zu erfassen, wird diese in einen wasser- und aschefreien ($c_{p,waf}$) sowie mineralischen Anteil ($c_{p,min}$) unterteilt. Der wasser- und aschefreie Teil wird durch die Formel von *Merrick* [81] (Anhang Gl. A.14) wiedergegeben. Dabei fließt die Elementarzusammensetzung der Partikel aus Tabelle 3.1 in die Berechnung mit ein. Der mineralische Anteil wird mithilfe der von *Berman und Brown* [6] (Anhang Gl. A.15) aufgestellten Polynomfunktion bestimmt. Hierbei werden die Wärmekapazitäten von den in der Ascheanalyse mengenmäßig dominierenden Spezies (Tabelle 3.2) separat bestimmt und anschließend aufaddiert. Die Summe der beiden Anteile ergibt dann die Wärmekapazität c_p des Partikels (vgl. Gl. 4.36).

Abbildung 4.6 zeigt die so berechneten Verläufe der Wärmekapazitäten in Abhängigkeit von der Partikeltemperatur. Darin ist zu erkennen, dass die Wärmekapazität generell mit der Temperatur steigt. Die größten Werte der drei betrachteten Brennstoffe besitzt das pyrolysierte Buchenholz TBH, was im Wesentlichen mit dessen geringem Ascheanteil zu begründen ist: Die Wärmekapazitäten der mineralischen Bestandteile $c_{p,min}$ sind für alle drei Brennstoffe deutlich geringer als die der wasser- und aschefreien Anteile, vgl. Abb. 4.6. Die Wärmekapazität des Buchenholzes entspricht durch den geringen Ascheanteil ($w_{min} = 3\%$) in guter Näherung der des wasser- und aschefreien Anteils. Im Kontrast dazu führt der hohe Ascheanteil des Ersatzbrennstoffs RDF ($w_{min} = 60\%$) dazu, dass die Wärmekapazität deutlich unterhalb des wasser- und aschefreien Anteils liegt und im Vergleich zu den anderen Brennstoffen die geringsten Werte offenbart.

$$c_p = (1 - w_{min}) c_{p,waf} + w_{min} c_{p,min} \quad (4.36)$$

Der Strahlungswärmestrom \dot{Q}_{str} in Gl. 4.34 ist wie folgt implementiert:

$$\dot{Q}_{str} = \sigma A_p (\epsilon_p^{-1} + \epsilon_{ws}^{-1} - 1)^{-1} (T_p^4 - T_{ws}^4) \quad (4.37)$$

Darin sind ϵ_{ws} und ϵ_p die Emissivitäten der Wirbelschicht beziehungsweise des Partikels und σ die *Stefan-Boltzmann*-Konstante. Die Oberfläche, welche für den Wärmeaustausch des Partikels durch Strahlung und Konvektion zur Verfügung steht, ist durch den Ausdruck $A_p = \pi d_p(t)^2$ gegeben. Da der Partikeldurchmesser $d_p(t)$ eine zeitabhängige Größe ist, wird dieser in jedem Zeitschritt neu berechnet.

Der konvektive Wärmestrom \dot{Q}_{konv} ist in Gl. 4.38 definiert:

$$\dot{Q}_{konv} = \alpha A_p (T_p - T_g) \quad (4.38)$$

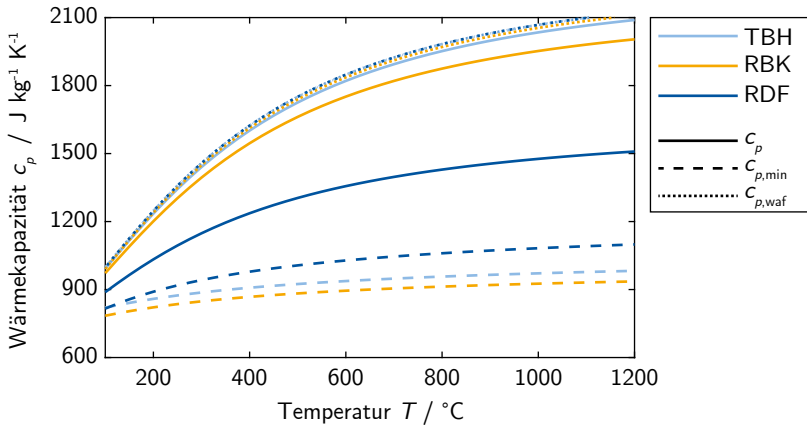


Abbildung 4.6: Wärmekapazität der pyrolysierten Brennstoffpartikel in Abhängigkeit von der Temperatur. Berechnete Werte nach Gl. 4.36, A.14 und A.15.

Zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten α wird eine für die Bedingungen in der Wirbelschicht angepasste *Nu*-Belt-Korrelation benötigt. In dieser Arbeit wird eine von *Gunn* [43] aufgestellte Funktion verwendet, welche die *Nu*-Zahl in Abhängigkeit der *Reynolds*- (*Re*) und *Prandtl*-Zahl (*Pr*) sowie der Wirbelbettporosität ε ausdrückt. Die entsprechende Formel ist in Gleichung 4.39 zu finden. Die Bettporosität ε ist von der tatsächlichen Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr des Wirbelbetts und der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit abhängig. Sie wird über eine von *Gövert* [39] aufgestellte Funktion bestimmt. Die entsprechenden Gleichungen sind im Anhang zu finden.

$$Nu = (7 - 10 \varepsilon + 5 \varepsilon^2) Re^{0,2} Pr^{0,3} + (1,33 - 2,4 \varepsilon + 1,2 \varepsilon^2) Re^{0,7} Pr^{0,3} \quad (4.39)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient ist damit nach Gleichung 4.40 zu berechnen.

$$\alpha = \frac{Nu \lambda_g}{d_p(t)} \quad (4.40)$$

Wobei λ_g die Wärmeleitfähigkeit des Fluidisierungsgases ist, welches die Partikel umgibt. Auf Grundlage der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung

kann die *Nußelt*-Korrelation durch Ersetzen der *Reynolds*- mit der *Schmidt*-Zahl Sc in eine *Sherwood*-Korrelation umgeschrieben werden, was zu Gl. 4.41 führt.

$$Sh_i = (7 - 10 \varepsilon + 5 \varepsilon^2) Sc_i^{0,2} Pr^{0,3} + (1,33 - 2,4 \varepsilon + 1,2 \varepsilon^2) Sc_i^{0,7} Pr^{0,3} \quad (4.41)$$

Mithilfe der so berechneten *Sherwood*-Zahl Sh kann der Stoffübergangskoeffizient β wie in Gl. 4.42 beschrieben berechnet werden.

$$\beta_i = \frac{Sh_i D_i}{d_p(t)} \quad (4.42)$$

Darin ist D_i der Diffusionskoeffizient von Spezies i im Gasgemisch.

Die somit berechneten *Nußelt*- und *Sherwood*-Zahlen sind in Abbildung 4.7 für verschiedene Gasgemische bei einem Normvolumenstrom von 300 L h^{-1} als Funktionen der Temperatur dargestellt. Beide dimensionslose Kennzahlen zeigen eine schwache Temperaturabhängigkeit. Die *Nußelt*-Zahl bewegt sich in einem Intervall von $Nu=3,26-3,44$, während der Wertebereich der *Sherwood*-Zahl bei $Sh=3,77-3,87$ liegt.

Die heterogenen Reaktionen induzieren im Partikel einen globalen Wärmestrom \dot{Q}_{reak} . Dieser wird durch Summierung der zu- bzw. abgeführten Reaktionswärmen über alle Reaktionen R.1–R.6 (Index j) und Schalenelemente gebildet:

$$\dot{Q}_{\text{reak}} = \sum_{r=1}^6 \hat{S}_r \hat{R}_n \Delta_r h_n \quad (4.43)$$

Nach erfolgter Beschreibung der Modellstruktur schließen im nächsten Kapitel Erklärungen zur numerischen Implementierung an.

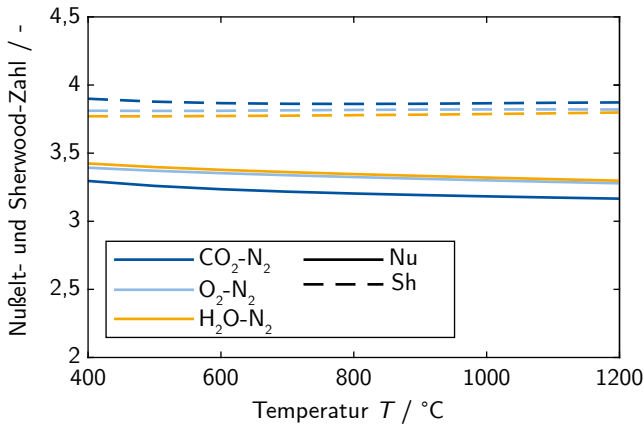


Abbildung 4.7: *Nu*- und *Sherwood*-Zahlen in Abhängigkeit der Wirbelschichttemperatur. Berechnet für jeweils 20 Vol.-% von CO_2 , H_2O und O_2 in N_2 und einem Normvolumenstrom von $\dot{V} = 300 \text{ L h}^{-1}$.

4.2 Numerische Implementierung des Modells

Das in Kapitel 4.1 vorgestellte Modell besteht im Wesentlichen aus einem System miteinander gekoppelter partieller und gewöhnlicher Differentialgleichungen. Dabei beschreiben die partiellen Differentialgleichungen den Stofftransport der gasförmigen Moleküle innerhalb des Partikels, mit deren Hilfe die Gaskonzentrationen in Abhängigkeit der Zeit t und des Ortes r im Partikel bestimmt werden. Die gewöhnlichen Differentialgleichungen werden zum einen benötigt, um ortsabhängige (lokale) Größen im Partikel zu berechnen, welche keinem Stofftransport unterworfen sind. Dazu zählen der Bedeckungsgrad $\hat{\theta}$, der lokale Kohlenstoffumsatz \hat{X} und die lokale Oberfläche \hat{S}_r . Zum anderen kommen acht gewöhnliche ortsunabhängige (globale) Differentialgleichungen hinzu: Die Energiebilanz um das Partikel, die globale Kohlenstoffbilanz sowie je eine Stoffmengenbilanz der sechs betrachteten gasförmigen Moleküle im Raum um das Partikel.

Insgesamt tauchen im Modell somit folgende Gleichungstypen auf:

- 6 partielle (parabolische) Differentialgleichungen
 - Stoffmengenbilanzen der gasförmigen Spezies innerhalb des Partikels für: CO_2 , CO , N_2 , H_2O , H_2 , O_2 (Gl. 4.23)
- 4 gewöhnliche, lokale Differentialgleichungen
 - Stoffmengenbilanzen der Oberflächenkomplexe: $\text{C}(\text{O})$, $\text{C}(\text{H})$ (Gl. 4.22)
 - Lokale Kohlenstoffbilanz (Gl. 4.17)
 - Oberflächenentwicklungsgleichung (Gl. 4.15)
- 8 gewöhnliche, globale Differentialgleichungen
 - Globale Energiebilanz um das Partikel (Gl. 4.34)
 - Globale Kohlenstoffbilanz des Partikels (Gl. 4.18)
 - Stoffmengenbilanzen der Spezies im Gasvolumen um das Partikel: CO_2 , CO , N_2 , H_2O , H_2 , O_2 (Gl. 4.33)

Die partiellen Differentialgleichungen bestehen aus Ableitungen sowohl nach dem Ort r als auch nach der Zeit t . Zur Integration mit einem numerischen Standardwerkzeug, wie etwa der in *Matlab* implementierten ODE-Solver-Familie, werden die partiellen Differentialgleichungen zuvor mit der sogenannten Linienmethode (engl.: Method of Lines, MOL) zu gewöhnlichen Differentialgleichungen transformiert [103]. Das Rechengebiet wird dazu in ein Gitter mit N diskreten Punkten unterteilt. Die in den partiellen Differentialgleichungen auftauchenden örtlichen Ableitungen $\partial/\partial r$ werden nach dem Finiten-Differenzen-Verfahren diskretisiert, um deren Werte auf jedem Gitterpunkt berechnen zu können. Dadurch werden die sechs partiellen Differentialgleichungen zu $6N$ gewöhnlichen überführt, die nun ausschließlich Ableitungen nach der Zeit t enthalten. Die vier gewöhnlichen, lokalen Differentialgleichungen werden ebenfalls auf jedem diskreten Gitterpunkt kalkuliert; jede dieser insgesamt zehn Gleichungen muss also zu jedem Zeitschritt N -mal berechnet werden. Das gesamte Modell besteht dann somit aus $10N + 8$ gewöhnlichen Differentialgleichungen, die in *Matlab* R2019b (Version 9.7) implementiert und mit der dort bereitgestellten Funktion *ode15s* zeitlich integriert werden. Weiterführende Details zur numerischen Implementierung des Modells werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

4.2.1 Rechengitter

Das Rechengebiet, auf dem das zuvor beschriebene Modell gelöst werden soll, besteht aus N Gitterpunkten, welche in N Schalen positioniert sind. Die Punkte werden mit der Laufvariable j indexiert und sind auf dem Rechengebiet äquidistant verteilt. So besitzen alle Schalen die identische Breite Δr . Die Anzahl von Gitterpunkten N wird an die Randbedingungen des zu lösenden Problems angepasst. Für Rechnungen unter Regime I Bedingungen sind die Konzentrationsgradienten innerhalb des Partikels gering und eine Gitterzahl von $N = 20$ liefert bereits zufriedenstellende Ergebnisse. Für Berechnungen unter Regime II oder III hingegen ist ein feineres Gitter notwendig, um glatte Lösungen zu erzielen. In diesem Fall werden 80–100 Stützstellen verwendet. Schematisch ist das Rechengitter in Abbildung 4.8 dargestellt.

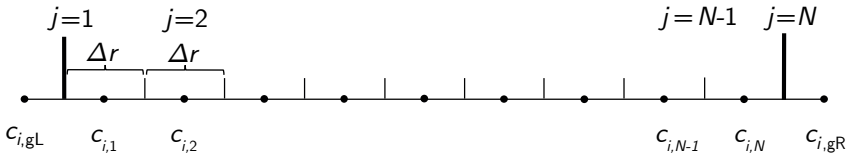


Abbildung 4.8: Diskretisierungsschema des Schalenmodells.

Aufgrund der sphärischen Gestalt des modellierten Partikels nimmt das Schalenvolumen \hat{V}_j (Schale j) nach außen hin kubisch zu. Die einzelnen Volumina der Schalen werden dementsprechend nach Gleichung 4.44 berechnet. Da die Dichte des Kohlenstoffs ρ_c und die massenspezifische Oberfläche S_g im gesamten Partikel als homogen verteilte Größen angenommen werden, sind die Massen und Oberflächen in jeder Schale direkt proportional zum Schalenvolumen \hat{V} (vgl. Gl. 4.45 und Gl. 4.46).

$$\hat{V}_j = \frac{4}{3} \pi (j \cdot \Delta r)^3 \tag{4.44}$$

$$\hat{m}_c = \hat{V} \cdot \rho_c \tag{4.45}$$

$$\hat{S}_r = \hat{m} \cdot S_g \tag{4.46}$$

4.2.2 Diskretisierungsschema

Um die Stofftransportgleichung 4.23 zu N gewöhnlichen Differentialgleichungen zu transformieren, werden die örtlichen Ableitungen mit dem Finite-Differenzen-Verfahren diskretisiert. Zu diesem Zweck wird der zentrale Differenzenquotient für jede gasförmige Spezies i auf jedem Rechengitterpunkt j angewendet (Gl. 4.47):

$$\frac{\partial \hat{c}_{i,j}}{\partial r} \approx \frac{\hat{c}_{i,j+1} - \hat{c}_{i,j-1}}{2\Delta r} \quad (4.47)$$

Da zur Bildung des zentralen Differenzenquotienten auf dem Gitterpunkt j Informationen an den Stellen $j + 1$ und $j - 1$ abgefragt werden, muss für die Formulierung auf den Rändern des Rechengebietes ($j = 1$ und $j = N$) ein abweichendes Verfahren verwendet werden. Aus diesem Grund werden links und rechts angrenzend an das Rechengitter fiktive „ghost cells“ definiert. Die Konzentrationen an diesen Stellen werden links vom Rechengebiet mit $c_{i,\text{gL}}$ und rechts mit $c_{i,\text{gR}}$ bezeichnet. Deren Bestimmung erfolgt nicht über die numerische Integration der Differentialgleichungen, sondern über die Aufstellung geeigneter Randbedingungen:

Da am linken Rand aufgrund der Symmetrie des Problems für den Fluss $\hat{J}_i = 0$ gilt (vgl. Abschnitt 4.1.2, Gl. 4.32 I), müssen die Ableitungen der Konzentrationen \hat{c}_i und des Druckes \hat{p} an der Stelle $r = 0$ ebenfalls null werden. Dementsprechend wird die Konzentration der linken ghost cell mit der an Position $N = 2$ gleichgesetzt, sodass $c_{i,\text{gL}} = \hat{c}_i(N = 2)$. Damit werden bei der Bildung des zentralen Differenzenquotienten die Ableitungen am linken Rand null.

Am rechten Rand wird der Fluss \hat{J}_i mit dem zwischen Fluid und Partikel konvektiv übertragenen Stoffstrom gleichgesetzt (vgl. Abschnitt 4.1.2, Gl. 4.32 II). Dadurch wird eine Bestimmungsgleichung für $c_{i,\text{gR}}$ erhalten, sodass der zentrale Differenzenquotient auch am rechten Rechenrand vollständig definiert ist.

Besondere Aufmerksamkeit gilt weiterhin der Diskretisierung des Flussterms \hat{J}_i . In Gleichung 4.23 ist dieser formelmäßig folgendermaßen eingebettet:

$$\frac{\partial \hat{c}_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \hat{J}_i \right) + \hat{\phi}_i$$

Die äußere Ableitung wird zunächst durch Anwendung der Produktregel auf den Flussterm \hat{J}_i und r^2 verteilt, sodass sich Gleichung 4.48 ergibt:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \hat{J}_i(r) \right) = \frac{2}{r} \hat{J}_i(r) + \frac{\partial \hat{J}_i(r)}{\partial r} \quad (4.48)$$

Um die verbleibende örtliche Ableitung des Flussterms \hat{J}_i zu behandeln, wird dieser zunächst in die Summanden \hat{J}_i^f und \hat{J}_i^p (vgl. Abschnitt 4.1.2) zerlegt:

$$\frac{\partial \hat{J}_i(r)}{\partial r} = \frac{\partial \hat{J}_i^F}{\partial r} + \frac{\partial \hat{J}_i^P}{\partial r} \quad (4.49)$$

Der Diffusionskoeffizient \hat{r}_i taucht in dem Ausdruck von \hat{J}_i^F auf und ist eine Funktion des Ortes r . Folglich muss die örtliche Ableitung $\partial/\partial r$ sowohl auf den Konzentrationsgradienten als auch auf den Diffusionskoeffizienten angewendet werden. Prinzipiell könnte erneut die Produktregel Anwendung finden. In der Studie von *Versypt und Braatz* [115] wurde jedoch gezeigt, dass die Erhaltung der selbst-adjungierten Form, wie sie in Gl. 4.51 gezeigt ist, numerisch stabiler ist als das Auftrennen der Ableitung auf die beiden Produkte. Daher wird die Differenzierung hier durch Anwendung des zentralen Differenzenquotienten auf das eingeklammerte Produkt aus dem globalen Diffusionskoeffizienten und dem Konzentrationsgradienten in Gleichung 4.50 durchgeführt:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \hat{J}_i^f}{\partial r} \right]_j &= \frac{\partial}{\partial r} \left[\hat{r}_i \frac{\partial \hat{c}_i}{\partial r} \right]_j \approx \frac{\hat{r}_{i,j+1/2} \frac{\hat{c}_{i,j+1} - \hat{c}_{i,j}}{\Delta r} - \hat{r}_{i,j-1/2} \frac{\hat{c}_{i,j} - \hat{c}_{i,j-1}}{\Delta r}}{\Delta r} \\ &\approx \frac{\hat{r}_{i,j+1} (\hat{c}_{i,j+1} - \hat{c}_{i,j})}{2\Delta r^2} \\ &\quad + \frac{\hat{r}_{i,j} (\hat{c}_{i,j+1} - 2\hat{c}_{i,j} + \hat{c}_{i,j-1})}{2\Delta r^2} \\ &\quad + \frac{\hat{r}_{i,j-1} (\hat{c}_{i,j-1} - \hat{c}_{i,j})}{2\Delta r^2} \end{aligned} \quad (4.50)$$

Da die Werte an den Positionen $j + 1/2$ und $j - 1/2$ nicht bekannt sind, werden diese durch die arithmetischen Mittel der benachbarten Punkte approximiert, sodass $\hat{r}_{i,j+1/2} \approx (\hat{r}_{i,j} + \hat{r}_{i,j+1})/2$ und $\hat{r}_{i,j-1/2} \approx (\hat{r}_{i,j} + \hat{r}_{i,j-1})/2$ gilt.

Der zweite Summand in Gleichung 4.49, welcher den druckgetriebenen Anteil des Stoffstroms beschreibt, wird nach selbem Schema diskretisiert. Dabei tau-

chen mehrere vom Ort r abhängige Variablen auf, die zu einer Funktion $\hat{f}_i(r)$ zusammengefasst werden:

$$\frac{\partial \hat{J}_i^p}{\partial r} = \frac{B}{\eta} \frac{\partial}{\partial r} \left(\underbrace{\hat{r}_i \hat{c}_i}_{\hat{f}_i(r)} \frac{\partial \hat{p}}{\partial r} \right) \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \hat{J}_i^p}{\partial r} \right]_j &\approx \frac{B}{\eta} \left(\frac{\hat{f}_{i,j+1}(\hat{p}_{i,j+1} - \hat{p}_{i,j})}{2\Delta r^2} \right. \\ &\quad + \frac{\hat{f}_{i,j}(\hat{p}_{i,j+1} - 2\hat{p}_{i,j} + \hat{p}_{i,j-1})}{2\Delta r^2} \\ &\quad \left. + \frac{\hat{f}_{i,j-1}(\hat{p}_{i,j-1} - \hat{p}_{i,j})}{2\Delta r^2} \right) \end{aligned} \quad (4.52)$$

Der absolute Druck im Partikel \hat{p} wird mithilfe der idealen Gasgleichung und der Summe der einzelnen Gaskonzentrationen \hat{c}_i berechnet: $\hat{p} = \Re T \cdot \sum \hat{c}_i$. Wird nun die oben beschriebene Diskretisierung auf Gleichung 4.23 angewendet, ergibt sich Gl. 4.53. Zusammenfassend liegen dem Modell insgesamt schließlich die nachfolgenden Gleichungen 4.53–4.59 zu Grunde:

$$\left[\frac{\partial \hat{c}_i}{\partial t} \right]_j = \left[2 \frac{\hat{J}_i}{r} + \frac{\partial \hat{J}_i}{\partial r} + \hat{\phi}_i \right]_j \quad (4.53)$$

$$\left[\frac{\partial \hat{\theta}_i}{\partial t} \right]_j = \left[\frac{\hat{R}_i}{\xi} - \frac{\hat{\theta}_i}{\hat{S}_r} \frac{d\hat{S}_r}{dt} \right]_j \quad (4.54)$$

$$\left[\frac{d\hat{X}_i}{dt} \right]_j = \left[\frac{M_c}{\hat{m}_{c,0}} \hat{R}_c \hat{S}_r \right]_j \quad (4.55)$$

$$\left[\frac{d\hat{S}_r}{dt} \right]_j = \left[\left(\frac{S_{g,0} \hat{m}_{c,0} \psi (1 - \hat{X})^2}{2 \hat{S}_r^2} - 1 \right) M_c \hat{S}_r \hat{S}_g \hat{R}_c \right]_j \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{1}{m_{p,0}(1-X)c_p} \left(\sigma A_p \epsilon_{\text{ges}} (T_p^4 - T_{\text{ws}}^4) \right. \\ &\quad \left. + \alpha A_p (T_p - T_g) + \sum_{n=1}^6 \hat{S}_r \hat{R}_n \Delta_r h_n \right) \end{aligned} \quad (4.57)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_c}{m_{c,0}} \sum \hat{R}_c \hat{S}_r \quad (4.58)$$

$$\frac{dc_i}{dt} = \dot{V}_{zu} c_{i,0} - \dot{V}_{ab} c_i + A_p \hat{J}_i \Big|_{r=d_p(t)/2} \quad (4.59)$$

Für jeden Rechenzeitschritt dt werden die rechten Seiten der Gleichungen 4.53–4.59 berechnet und in einem Vektor der Länge $10N+8$ gesammelt. Dieser Vektor wird dann mithilfe der Funktion *ode15s* in *Matlab* zeitlich integriert, um so die Werte der Variablen \hat{c}_i , $\hat{\theta}_i$, \hat{X}_i , \hat{S}_r , T , X und c_i zu bestimmen. Sobald für den lokalen Kohlenstoffumsatz der äußersten Partikelschale $\hat{X} = 99,9\%$ gilt, wird die zeitliche Integration durch eine entsprechende Nebenbedingung gestoppt und das bisherige berechnete Ergebnis zwischengespeichert. Im Anschluss werden die Werte der Variablen aus den Gleichungen 4.53–4.59 des letzten berechneten Zeitschritts als Anfangsbedingung für eine erneute Integration verwendet, wobei das Rechengitter auf $N-1$ Stellen gekürzt wird. Gleichzeitig wird der Partikeldurchmesser um den Wert $2\Delta r$ reduziert. Dieser Ablauf wird wiederholt bis schließlich die innerste Schale ebenfalls zu 99,9% umgesetzt ist.

Je nach Bedingungen sind Rechenzeiten von etwa 60 Sekunden bis zu etwa 12 Stunden notwendig. Dabei werden Rechnungen mit geringen Gaskonzentrationsgradienten im Partikel (Regime I) deutlich schneller ausgeführt als solche mit stark ausgeprägten (Regime II & III).

5 Theoretische und experimentelle Analyse der Reaktionskinetik

In diesem Kapitel werden die erzielten experimentellen und theoretischen Ergebnisse vorgestellt. In Abschnitt 5.1 findet zunächst eine Zuordnung der experimentellen Versuchsbedingungen zu den Reaktionsregimen statt (vgl. Abschnitt 2.3). Dies geschieht mithilfe eines Ansatzes, in dem die heterogene Konversion als isothermer Prozess mit konstanter Reaktionsrate modelliert wird. Somit werden die Temperaturbereiche identifiziert, welche für die Extraktion der reaktionskinetischen Parameter aus den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Experimenten in Frage kommen. Diese gewonnenen Parameter werden anschließend in Kapitel 5.3 in das Schalenmodell implementiert und dort genutzt, um die thermochemische Konversion der Brennstoffpartikel unter verschiedenen Temperaturen und Gasatmosphären mit erhöhter Detailtiefe zu untersuchen.

5.1 Einteilung der Reaktionsregime

Zur Einteilung der erzielten Messergebnisse in die Reaktionsregime I und II werden die gemessenen Kohlenstoffumsatzraten dX_{exp}/dt numerisch an ein Reaktionsmodell angepasst, welches von einer konstanten (Einheit s^{-1}) Reaktionsrate r_{app} während der kompletten Konversion ausgeht:

$$\frac{dX_{\text{mod}}}{dt} = r_{\text{app}} \cdot (1 - X_{\text{mod}}) \sqrt{1 - \psi(1 - X_{\text{mod}})} \quad (5.1)$$

Darin ist r_{app} die scheinbare (engl.: apparent) Reaktionsrate, die als Regressionsparameter dient und über die Methode der kleinsten Quadrate für jedes durchgeführte Experiment zur Anpassung der Kurve an die gemessenen Werte va-

riert wird. Dies geschieht mit der in *Matlab* bereitgestellten Funktion *lsqcurvefit*. Mit dieser Solverfunktion wird das nicht-lineare Minimierungsproblem gelöst:

$$\min_{r_{\text{app}}} \left\| \frac{dX_{\text{mod}}}{dt} - \frac{dX_{\text{exp}}}{dt} \right\|_2^2 = \min_{r_{\text{app}}} \underbrace{\sum_i \left(\frac{dX_{\text{mod},i}}{dt}(r_{\text{app}}) - \frac{dX_{\text{exp},i}}{dt} \right)^2}_{\text{Res}} \quad (5.2)$$

Die Summe auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens addiert dabei für den ausgewählten Messbereich eines einzelnen Versuchs alle quadrierten Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Datenpunkten auf. Für jeden in Tabelle 3.7 definierten Versuch wird somit ein Wert für r_{app} ermittelt.

Der Porenstrukturparameter des Random-Pore-Modells [7] ψ wird zur Bestimmung ebenfalls variiert, um so für jeden der drei Brennstoffe einen charakteristischen Wert zu definieren. Im Gegensatz zur scheinbaren Reaktionsrate r_{app} wird dieser jedoch versuchsübergreifend angepasst, da es sich hier um einen brennstoffspezifischen Parameter handelt, welcher als unabhängig von den jeweiligen Versuchsbedingungen betrachtet wird. Formelmäßig bedeutet dies, dass die über alle j Experimente aufsummierten Residuen Res (vgl. Gl. 5.2) unter Variation von ψ minimiert werden sollen:

$$\min_{\psi} \sum_j \text{Res} \quad (5.3)$$

Die Ergebnisse dieser Parametervariation sind in Abbildung 5.1 zu sehen. Darin sind die berechneten Gesamtresiduen aller Versuche in Abhängigkeit des Strukturparameters ψ im Intervall $[0, 10]$ aufgetragen. Negative Werte werden nicht zugelassen, da für diesen Fall keine sinnvolle physikalische Interpretation existiert. Die Residuen sind für jede Partikelart auf den Wert bei $\psi = 0$ normiert. Für das torrefizierte Buchenholz TBH ist zu erkennen, dass ein Wert von $\psi = 2,60$ zu einem minimalen Gesamtresiduum führt. Für kleinere und größere ψ nimmt die aufsummierte Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Umsatzkurven zu. Dahingegen werden für die Rheinischen Braunkohle RBK die Abweichungen zwischen Modell und Experiment bei $\psi = 5,20$ minimal. Zuletzt offenbart der Ersatzbrennstoff RDF einen optimalen Wert bei $\psi = 1,05$.

Eine weitere Option zur Ermittlung des Porenstrukturparameters liefert ein „Einfrieren“ (Quenchen) der Reaktion bei verschiedenen Konversionsgraden X

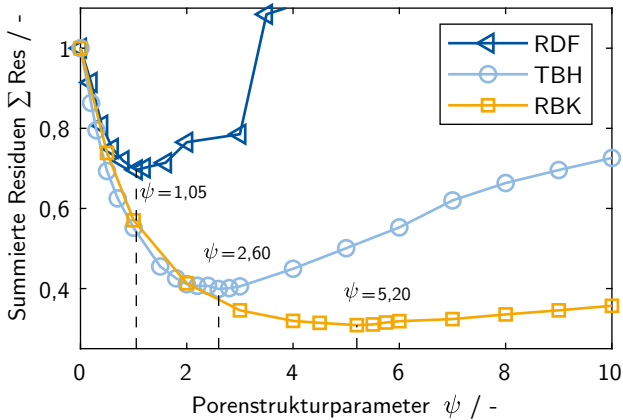


Abbildung 5.1: Einfluss des Porenstrukturparameters ψ auf die summierten Residuen zwischen Modell und Experiment.

und eine anschließende Bestimmung der Partikeloberfläche S_g , z.B. durch N_2 -Adsorptionsmessungen. Beim Vergleich mit der in Gleichung 4.14 vorhergesagten Oberfläche kann so auf ψ geschlossen werden. Diese Variante wurde beispielsweise von *Tilghman et al.* [109] erfolgreich angewendet, wird jedoch in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt, da das Abrechnen der Reaktion im Wirbelschichtreaktor bei einer bestimmten Konversion X mit hohem experimentellen Aufwand verbunden ist und sich das hier vorgestellte Verfahren als effizienter herauskristallisierte.

Nach der Modellvorstellung von *Bhatia* ist der Porenstrukturparameter wie folgt definiert [7]:

$$\psi = \frac{4\pi L_0(1 - \epsilon)}{S_{g,0}^2 \rho_{app}^2} \quad (5.4)$$

Durch Umstellen von Gleichung 5.4 und Berücksichtigung der oben bestimmten Werte für ψ wird die mittlere, volumenspezifische Porenlänge L_0 der Brennstoffe mithilfe der in Tabelle 3.3 gelisteten Werte für die Porosität ϵ , die spezifische Oberfläche $S_{g,0}$ und die Dichte ρ_{app} errechnet. Dabei ergeben sich Porenängen L_0 von $3,19 \cdot 10^3$, $4,25 \cdot 10^4$ bzw. $9,31 \cdot 10^4 \text{ m m}^{-3}$ (RDF, TBH, RBK). Daraus wird geschlussfolgert, dass die Porenstruktur des Ersatzbrennstoffs RDF vor allem durch

kurze Porenkanäle charakterisiert ist, was in einer insgesamt geringen spezifischen Oberfläche S_g mündet. Braunkohle und Buchenholz hingegen zeichnen sich im Vergleich dazu offenbar durch deutlich längere Poren aus.

Beispielhaft sind die gemessenen und regressierten Umsatzverläufe in Abbildung 5.2 dargestellt. Bei den experimentellen Daten handelt es sich um eine Versuchsreihe mit Proben der Rheinischen Braunkohle, welche bei verschiedenen Temperaturen in einer Atmosphäre bestehend aus 20 Vol.-% CO_2 in N_2 vermessen wurden. Das Diagramm zeigt deutlich die mit steigender Temperatur zunehmende Peakhöhe der Umsatzrate dX/dt sowie die abnehmende Versuchsdauer: Während bei $T = 800^\circ\text{C}$ etwa 690 s vergehen bis 99 % der Partikelmasse umgesetzt sind und eine maximale Umsatzrate von $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ detektiert wurde, sind es bei $T = 1100^\circ\text{C}$ nur noch 65 s bei einer Peakhöhe von $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dieses qualitative Verhalten ist in unterschiedlich starker Ausprägung charakteristisch für alle in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe und Reaktionstypen.

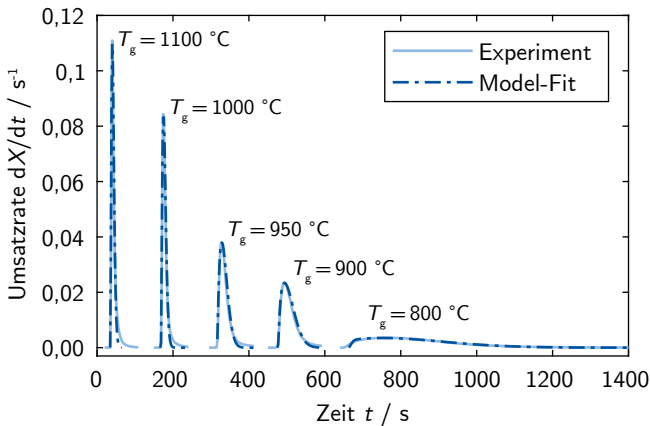


Abbildung 5.2: Umsatzverläufe der Rheinischen Braunkohle bei verschiedenen Temperaturen und 20 Vol.-% CO_2 in N_2 . Experiment und Random-Pore-Model-Fit (Gl. 5.1).

Die Modell-Regressionen des Random-Pore-Modells mit konstanter Reaktionsrate r_{app} (Gl. 5.1) bilden die maximale Umsatzrate und den Großteil des Um-

satzverlaufs treffend ab. Signifikantere Abweichungen entstehen im Wesentlichen gegen Ende der Konversion ab etwa $X > 90\%$. Tendenziell prognostizieren die Modell-Fits ein schnelleres Abklingen der Umsatzrate als sie in vielen Experimenten gemessen wurde. Verantwortlich für diesen Sachverhalt ist möglicherweise die sogenannte thermische Deaktivierung (engl.: thermal annealing oder auch thermal deactivation) der Brennstoffproben während des Reaktionsverlaufs. Dieser Effekt beruht auf einer thermisch induzierten Umstrukturierung des Kohlenstoffgefüges von einer ungeordneten, amorphen zu einer in Schichten geordneten, turbostratischen Form. Letztlich führt dies zu einer Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit r_{app} während des Umsatzverlaufs, was im Random-Pore-Model nicht berücksichtigt wird. In einer Vorveröffentlichung zu dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der messbare Einfluss der thermischen Deaktivierung auf die Umsatzgeschwindigkeit bei zuvor thermisch unbehandelten fossilen und biogenen Brennstoffproben bei Temperaturen von $800\text{ }^\circ\text{C}$ in Zeitspannen unter zehn Minuten liegt [71]. Da es sich bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Partikeln um Pyrolysate handelt, die bereits vorab mindestens zehn Minuten auf eine Temperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurden, ist es allerdings fraglich, ob bei einer erneuten Erhitzung der Proben tatsächlich eine weitere erhebliche Deaktivierung stattfindet.

Eine andere potenzielle Ursache für dieses Verhalten ist eine ungleiche Verteilung der Aktivierungsenergien im Partikel, die eine Verschiebung der mittleren Aktivierungsenergie zu höheren Werten während des Reaktionsverlaufs verursachen kann. Hiergegen spricht jedoch der Befund von *Du et al.* [24], demnach die mittlere Aktivierungsenergie während der Konversion trotz einer vorliegenden Verteilungsfunktion konstant ist (vgl. Abschnitt 2.3). Neben den zuvor diskutierten reaktionskinetischen Ursachen können auch schlecht durchspülte Totzonen im Reaktor für das beobachtete Verhalten verantwortlich sein. Allerdings wurde dieses Phänomen überwiegend für RBK und RDF beobachtet, sodass es ein brennstoffspezifisches Verhalten zu sein scheint.

Seitens der reaktionskinetischen Modellierung bestehen für die beiden erst genannten Erklärungen folgende Optionen:

Die thermische Deaktivierung wird typischerweise über einen Dreischritt-Mechanismus modelliert, bei dem die aktiven Kohlenstoffzentren in zwei Klassen unterteilt werden. Die erste Gruppe besitzt dabei eine höhere Reaktionsrate gegenüber dem gasförmigen Reaktionspartner als die zweite. Daher werden die aktiven Zentren der ersten Klasse als „frisch“ bezeichnet (Rate r_f), wohingegen solche der zweiten „deaktiviert“ genannt werden (Rate r_d). Schematisch ist dieses

beschriebene Prinzip in Abbildung 5.3 illustriert. Während das Brennstoffpartikel

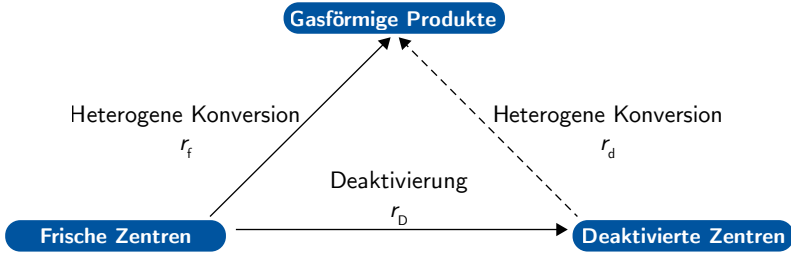


Abbildung 5.3: Schema des Dreischritt-Ansatzes zur Modellierung der thermischen Deaktivierung (nach *Senneca et al.* [104]).

hohen Temperaturen ausgesetzt ist, werden frische Zentren irreversibel in deaktivierte umgewandelt (Rate r_D), sodass die tatsächliche netto Reaktionsrate r_c mit andauernder Wärmeeinwirkung abnimmt und entsprechend Gleichung 5.5 berechnet wird:

$$r_c = r_d + \xi (r_f - r_d) \quad (5.5)$$

In Gleichung 5.5 sind r_f und r_d die Reaktionsraten der heterogenen Konversion der frischen und deaktivierte Zentren. Die Variable ξ ($0 \leq \xi \leq 1$) gibt den Anteil frischer aktiver Zentren an, welcher mit zunehmender Wärmeeinwirkung stetig abnimmt und nach folgender Differentialgleichung berechnet wird:

$$\frac{d\xi}{dt} = -r_D \xi^n \quad (5.6)$$

Alle in Gleichungen 5.5 und 5.6 auftauchenden Raten r_i werden über *Arrhenius*-Ausdrücke entsprechend Gl. 2.8 modelliert. In Abbildung 5.4 ist ein Vergleich der gemessenen Umsatzkurven mit den mittels RPM (Gl. 5.1) berechneten dargestellt. Die blaue Fläche zeigt dabei den Bereich $\pm 2\sigma$ um den Mittelwert von sieben wiederholten Experimenten mit RBK bei 950°C an. Die gestrichelten Linien sind Regressionen, die jeweils mit und ohne Berücksichtigung thermischer Deaktivierung durchgeführt worden sind. Es ist zu erkennen, dass bei Vernachlässigung der Deaktivierung am aufsteigenden Ast der Umsatzratenkurve gute Übereinstimmung von Experiment und Regression vorliegt. Auch der Maximalwert der

Umsatzrate wird mittig in der blau markierten Fläche getroffen. Am absteigenden Ast existieren hingegen Abweichungen, besonders gegen Ende der Reaktion für $t > 50$ s. Die Modellkurve konvergiert signifikant früher gegen die Nulllinie als der experimentelle Plot. Im Gegensatz dazu ist für den Fall, dass die thermische Deaktivierung im Modell inkludiert ist, über den kompletten Reaktionsverlauf betrachtet, eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Fit und Experiment zu verzeichnen.

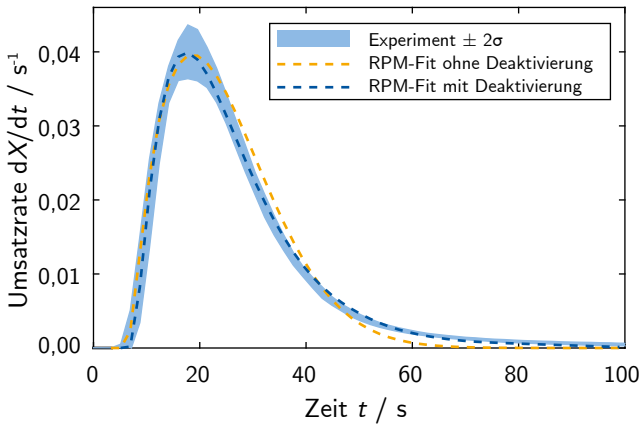


Abbildung 5.4: Vergleich der gemessenen Umsatzrate mit dem RPM-Fit (Gl. 5.1) jeweils mit und ohne Berücksichtigung thermischer Deaktivierung (Gl. 5.5). RBK, $T = 950$ °C, 20 Vol.-% CO_2 .

Eine andere Variante, die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu modellieren, bietet die Annahme einer normalverteilten Aktivierungsenergie der Reaktion r_c , welche sich im Verlauf des Konversionsfortschritts verändert: Da aktive Zentren mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie schneller reagieren und verbraucht werden als solche mit einer hohen, verschiebt sich E mit zunehmender Konversion X zu größeren Werten, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.5a zu erkennen, wo die effektive Aktivierungsenergie und die daraus berechnete Reaktionsrate r_c über

dem Umsatz X aufgetragen sind. Während E über die komplette Konversion zunimmt, sinkt r_c monoton. In Abbildung 5.5b wird die daraus resultierende

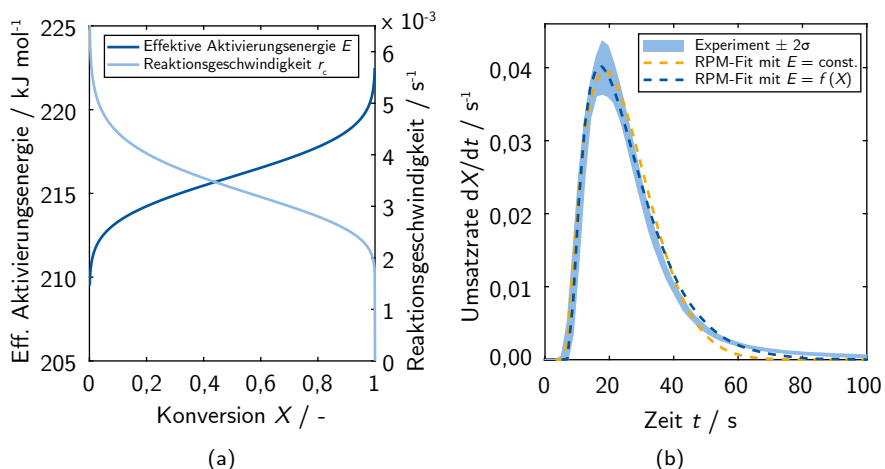


Abbildung 5.5: (a) Änderung der effektiven Aktivierungsenergie E_{eff} und der Reaktionsrate über der globalen Konversion X ; (b) Umsatzkurven aus Experiment und Modell mit konstanter und variabler Aktivierungsenergie (aus (a)). RBK, $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 Vol.-% CO_2 .

Umsatzkurve ($E = f(X)$) mit den jeweils zuvor genutzten experimentellen Daten und der Kurve mit konstantem E verglichen. Dabei wird der blau markierte Bereich von der Kurve mit variabler Aktivierungsenergie sichtbar besser getroffen.

Es ist wichtig hervorzuheben, dass beide hier präsentierten Möglichkeiten der Modellierung einer gänzlich anderen Vorstellung unterliegen, obwohl der Effekt auf die Reaktionsrate im hier gezeigten Beispiel prinzipiell derselbe ist. Im ersten Fall ist die Abnahme der Reaktivität nicht an den Reaktionsfortschritt selbst, sondern an einen thermisch bedingten Prozess gekoppelt. Das bedeutet, dass die Intensität der thermischen Deaktivierung stets mit einer Temperatur und der Dauer dieser Temperatureinwirkung verknüpft ist. Indessen ist im zuletzt beschriebenen Fall nur der Reaktionsfortschritt X bestimmend, unabhängig vom Temperaturniveau. In Vorstudien zu dieser Arbeit [71] wurde für Rheinische

Braunkohle und torrefiziertes Pappelholz experimentell gezeigt, dass die Intensität der Reaktivitätsabnahme mit zunehmender Temperatur deutlich anwächst – dies spricht für den Mechanismus der thermischen Deaktivierung. Die Tatsache, dass der beobachtete Effekt für die Verbrennungsreaktion auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau ebenfalls existiert, weist allerdings eher auf das Vorhandensein verteilter Aktivierungsenergien hin. Letztlich kann an dieser Stelle keine definitive Antwort auf die Frage des tatsächlich zugrundeliegenden chemisch-physikalischen Ursprungs gegeben werden. Es besteht jedoch die Vermutung, dass es sich um eine Überlappung beider Effekte handelt.

Zur Identifizierung der Reaktionsregime werden die berechneten Reaktionsraten für jeden untersuchten Reaktionstyp in einem *Arrhenius*-Diagramm, analog zur Abbildung 2.8 links, aufgetragen. Die gemessenen Reaktionsraten r_{app} werden ferner durch ein simples reaktionskinetisches Modell approximiert. Dazu wird die intrinsische Reaktionsrate r_c mit einem Effektivitätsfaktor η multipliziert:

$$r_{\text{app}} = \eta \cdot r_c \quad (5.7)$$

Wobei die intrinsische Kinetik hier über einen Ansatz n -ter Ordnung (vgl. Gl. 2.7) dargestellt wird:

$$r_c = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E}{\Re T}\right) p_i^n \quad (5.8)$$

Der Effektivitätsfaktor η in Gleichung 5.7, auch Porennutzungsgrad genannt, wird entsprechend der von *Thiele* [106] begründeten Theorie gebildet: Diese dimensionslose Kennzahl kann Werte im Intervall $[0, 1]$ annehmen und berücksichtigt den Einfluss des intrapartikulären Stofftransports, d.h. die Ausbildung von Eduktgasgradienten innerhalb des Partikels. Unter den Reaktionsbedingungen von Regime I nimmt η Werte an, die sehr nahe an 1 liegen. Dadurch entspricht die scheinbare, gemessene Reaktionsrate r_{app} weitestgehend der intrinsischen r_c . Unter Regime II gilt $\eta \ll 1$, wodurch die scheinbare Rate deutlich unterhalb der intrinsischen liegt. Formelmäßig wird der Effektivitätsfaktor für sphärische Partikel folgendermaßen ausgedrückt [55]:

$$\eta = \frac{f}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (5.9)$$

Hier stellt $f(\phi, n)$ einen von *Hong et al.* [55] aufgestellten Korrekturfaktor dar, der Fehler reduziert, die bei der Nutzung des Konzepts von *Thiele* für Reaktions-

ordnungen $n \neq 1$ entstünden. Die Berechnungsvorschrift von f ist im Anhang A.3 in Gleichung A.20 zu finden. Das *Thiele*-Modul ϕ entspricht der Formulierung:

$$\phi = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{r_c}{D_{\text{eff},i}} \frac{\rho_c}{M_c} \frac{\mathcal{R}T}{p_i}} \quad (5.10)$$

Darin sind d_p der mittlere Partikeldurchmesser, n die Reaktionsordnung, M_c die molare Masse von Kohlenstoff, p_i der Partialdruck der reagierenden Gasspezies und $D_{\text{eff},i}$ deren effektiver Diffusionskoeffizient im Partikel. Die effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigen den Gastransport durch die Porenstruktur über molekulare ($D_{m,i}$, Gl. 4.26) und *Knudsen*-Diffusion ($D_{k,i}$, Gl. 4.27):

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\epsilon}{\tau} \cdot \frac{1}{1/D_{m,i} + 1/D_{k,i}} \quad (5.11)$$

Der Tortuositätsfaktor τ wird in dieser Arbeit für alle Brennstoffe zu einem konstanten Wert von $\tau = 3$ abgeschätzt [108]. Die Porositäten ϵ sind ebenso wie die Dichten ρ_c und Partikeldurchmesser d_p in Tab. 3.3 im Abschnitt 3.1 aufgeführt.

Die Ergebnisse der experimentell gemessenen (scheinbaren) Reaktionsraten der CO_2 -Vergasung sowie das daran regressierte *Thiele*-Modell (Gl. 5.7) sind in Abbildung 5.6 zu sehen. Hier sind die scheinbaren Reaktionsraten r_{app} logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen. Für alle drei Brennstoffe ergibt sich für die experimentellen Daten qualitativ im Bereich niedriger Temperaturen (jeweils rechts der gestrichelten Linien) im Diagramm ein linearer Zusammenhang. Die Datenpunkte bei zunehmenden Temperaturen (jeweils links der gestrichelten Linien) liegen ebenfalls näherungsweise auf einer Geraden, deren Steigung jedoch niedriger ausfällt als bei tiefen Temperaturen. Zudem wird deutlich, dass sich mit Ausnahme der Datenpunkte bei $T = 700^\circ\text{C}$ der generelle Trend bezüglich der temperaturbezogenen Brennstoffreaktivität $r_{\text{tbh}} \ll r_{\text{rdf}} < r_{\text{rbk}}$ ableiten lässt. Dabei sind Braunkohle und der Ersatzbrennstoff RDF auf einem ähnlichen Niveau, wohingegen das Buchenholz über den gesamten untersuchten Temperaturbereich signifikant niedrigere Reaktionsraten aufweist: Zwischen 800°C und 900°C übersteigen die Raten von RDF und RBK die des Buchenholzes um einen Faktor von 8,9–10. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten von Braunkohle und RDF im Bereich von Temperaturen $T < 900^\circ\text{C}$ dicht beisammen liegen, für Temperaturen darüber hingegen divergieren.

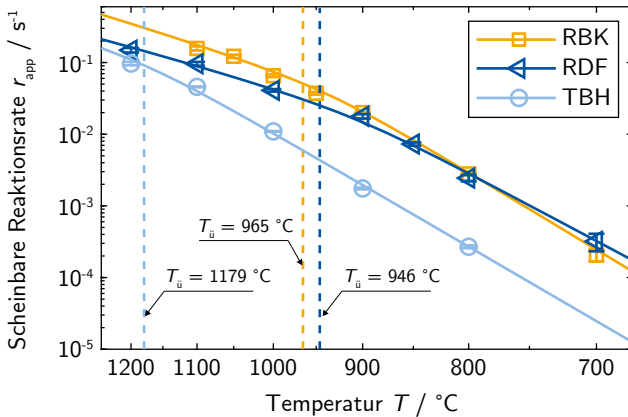


Abbildung 5.6: Gemessene Reaktionsraten (Symbole) und Fitfunktion (durchgezogene Linien, Gl. 5.7) der CO_2 -Vergasung.

Die Anpassung der Modellkurve an die gemessenen Datenpunkte mit dem *Thiele*-Modell geschieht numerisch durch Variation des präexponentiellen Faktors k_0 , der Aktivierungsenergie E und des mittleren Porendurchmessers d_{pore} . Während k_0 und E für jedes Reaktionsgas und jeden Brennstoff individuell bestimmt werden, ist der Porendurchmesser d_{pore} eine brennstoffspezifische Größe, die für jeden betrachteten Reaktionstyp identisch ist. Dementsprechend wird d_{pore} durch einen Fit über alle durchgeführten Experimenttypen (mit O_2 , CO_2 und H_2O als Reaktionsgas) je Brennstoff bestimmt. Tabelle 5.1 beinhaltet die so bestimmten Parameter für k_0 , E und d_{pore} ; die aufgeführten Reaktionsordnungen n wurden hier konstant gehalten. Grund hierfür ist, dass in dieser Arbeit keine extensive Variation der Reaktionsgaskonzentrationen durchgeführt worden ist, die für eine sichere Bestimmung von n notwendig wäre.

Die so erhaltenen Kurven im Diagramm treffen die experimentellen Daten mit mittleren Abweichungen von 8,0 %, 8,0 % und 12,9 % (RBK, RDF, TBH). Die Modellkurven konvergieren bei hohen und niedrigen Temperaturen gegen zwei Asymptoten (nicht im Bild gezeigt), welche durch einen Übergangsbereich im mittleren Temperaturbereich voneinander getrennt sind. Die Schnittpunkte der Asymptoten sind durch die gestrichelten Linien für jeden Brennstoff markiert.

Tabelle 5.1: Kinetische Parameter des *Thiele*-Modells.

Reaktionsgas	Parameter	Einheit	Buchenholz	Braunkohle	RDF
CO ₂	k_0	s ⁻¹ bar ⁻ⁿ	1,29 · 10 ⁶	1,54 · 10 ⁸	1,07 · 10 ⁷
	E	kJ mol ⁻¹	208	216	191
	n	-	0,4	0,4	0,4
H ₂ O	k_0	s ⁻¹ bar ⁻ⁿ	2,90 · 10 ⁷	1,67 · 10 ⁸	3,88 · 10 ⁹
	E	kJ mol ⁻¹	217	212	238
	n	-	0,5	0,5	0,5
O ₂	k_0	s ⁻¹ bar ⁻ⁿ	9,70 · 10 ⁷	8,50 · 10 ⁸	9,28 · 10 ⁸
	E	kJ mol ⁻¹	148	155	151
	n	-	0,6	0,6	0,6
	d_{pore}	nm	163	69,5	34,5

Diese Linien separieren die Bereiche des intrinsisch kontrollierten Regimes I (jeweils rechts) von dem durch Stofftransport limitierten Regimes II (jeweils links der Linie). Die Übergangstemperaturen $T_{\bar{u}}$, welche die Bereiche trennen, liegen für die Braunkohle und den Ersatzbrennstoff dicht beisammen bei $T_{\bar{u}} = 965$ °C (RBK) bzw. $T_{\bar{u}} = 946$ °C (RDF). Im Kontrast dazu befindet sich die Übergangstemperatur des Buchenholzes deutlich darüber bei $T_{\bar{u}} = 1179$ °C. Ursächlich hierfür ist die geringere Reaktivität des Buchenholzes, wodurch erst bei höheren Temperaturen Eduktgasgradienten im Partikel auftreten.

Die bei der Nutzung des *Thiele*-Modells verwendeten kinetischen Parameter sind in Tabelle 5.1 für die drei Reaktionstypen und Brennstoffe zusammengetragen. Bezüglich der beiden Vergasungsreaktionen mit CO₂ und H₂O liegen die Aktivierungsenergien für alle drei Partikelorten auf einem ähnlich hohen Niveau und zwar im Intervall von 191–238 kJ mol⁻¹. Die regressierten Porendurchmesser d_{pore} beeinflussen die *Knudsen*-Diffusionskoeffizienten $D_{k,i}$ und damit den Stofftransport im Partikel. Hier ergeben sich Größenordnungen im Bereich von 34,5–163 nm, was den Meso- und Makroporen^a zuzuordnen ist.

^aNach IUPAC-Definition werden Poren entsprechend ihrer Größe in die Kategorien Mikroporen ($d_{\text{pore}} \leq 2$ nm), Mesoporen ($2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50$ nm) und Makroporen ($d_{\text{pore}} \geq 50$ nm) eingeteilt.

Bei der Vergasungsreaktion von Wasserdampf mit festem Kohlenstoff (vgl. Abb. 5.7) ergibt sich grundsätzlich ein ähnliches Bild wie bei der Reaktion mit CO_2 : Auch hier offenbart das torrefizierte Buchenholz über den kompletten un-

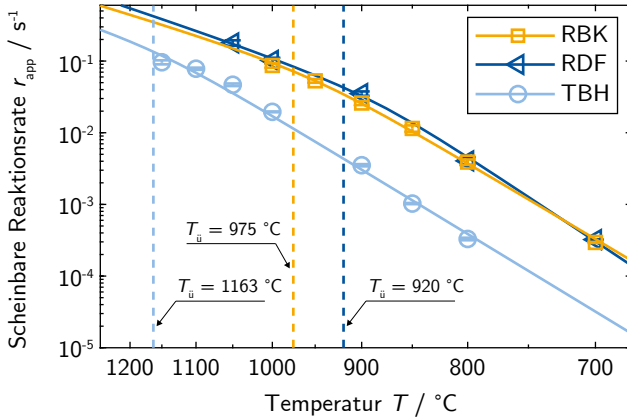


Abbildung 5.7: Gemessene Reaktionsraten (Symbole) und Fitfunktion (durchgezogene Linien, Gl. 5.7) der H_2O -Vergasung.

tersuchten Temperaturbereich die geringste Reaktivität der drei Brennstoffe. Die Reaktionsraten von Braunkohle und dem Ersatzbrennstoff RDF liegen mit geringen Abweichungen dicht beisammen. Auch die ermittelten Übergangstemperaturen kommen mit $T_{\bar{u}} = 920^\circ\text{C}$ (RDF), $T_{\bar{u}} = 975^\circ\text{C}$ (RBK) und $T_{\bar{u}} = 1163^\circ\text{C}$ (TBH) denen der CO_2 -Vergasung nahe. Die Trends der drei Brennstoffe zeigen einen nahezu parallelen Verlauf, welcher sich auch in den sich annähernden Aktivierungsenergien E der drei Brennstoffe widerspiegelt, die direkt proportional zur Steigung der Kurven sind: Diese betragen wie in Tabelle 5.1 gelistet $E = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$ (RDF), $E = 212 \text{ kJ mol}^{-1}$ (RBK) und $E = 217 \text{ kJ mol}^{-1}$ (TBH).

Abbildung 5.8 zeigt die unter einer Atmosphäre bestehend aus 20 Vol.-% O_2 in N_2 gemessenen Reaktionsraten der drei Brennstoffe. Während sich der untersuchte Temperaturbereich bei den Vergasungsreaktionen in einem Intervall zwischen 700°C und 1100°C befindet, ist dieser bei der hier betrachteten, deutlich schneller ablaufenden, Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion niedriger gewählt und liegt bei $450\text{--}850^\circ\text{C}$. In der Abbildung ist zu erkennen, dass auch für diesen Reaktionstyp

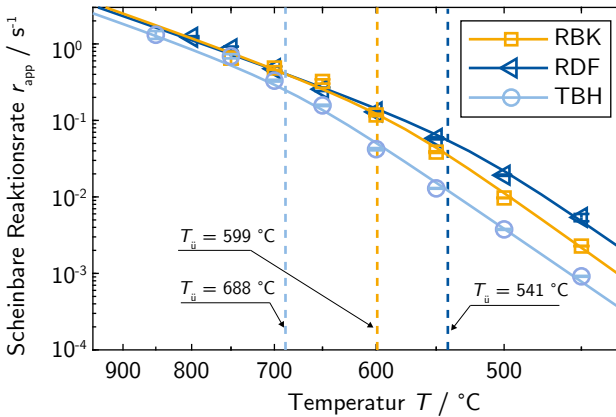


Abbildung 5.8: Gemessene Reaktionsraten (Symbole) und Fitfunktion (durchgezogene Linien, Gl. 5.7) bei der Verbrennung mit O_2 .

das Buchenholz temperaturbezogen die geringsten Reaktionsgeschwindigkeiten vorweist. Ersatzbrennstoff RDF und Braunkohle offenbaren im oberen Temperaturbereich ($T > 600\text{ °C}$) sehr ähnliche Reaktionsraten, wohingegen bei $T < 600\text{ °C}$ der Ersatzbrennstoff schneller abreagiert. Die ermittelten Übergangstemperaturen liegen mit $T_{\bar{u}} = 541\text{ °C}$ (RDF), $T_{\bar{u}} = 599\text{ °C}$ (RBK) und $T_{\bar{u}} = 688\text{ °C}$ (TBH) signifikant unterhalb von denen der Vergasungsreaktionen mit CO_2 und H_2O .

Das Säulendiagramm in Abbildung 5.9 vergleicht die initialen Reaktionsraten in Abhängigkeit der Brennstoffsorte und des Reaktionstyps bei einer Temperatur von $T = 800\text{ °C}$ und einem Partialdruck des reagierenden Gases i von jeweils $p_i = 0,2\text{ bar}$ in logarithmischer Darstellung. Es ist zu erkennen, dass die beiden Reaktionen mit CO_2 und H_2O brennstoffbezogen sehr ähnliche Raten aufweisen. Dabei liegt die Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasserdampf für alle drei Feststoffe oberhalb der mit Kohlenstoffdioxid. Die entsprechenden Verhältnisse r_{H_2O}/r_{CO_2} betragen 1,22, 1,39 bzw. 1,66 (TBH, RBK, RDF). Die drei rechten Säulen in Abbildung 5.9 spiegeln die Reaktionsraten bei der Konversion von Kohlenstoff mit Sauerstoff wider. Deren Werte liegen signifikant über denen der beiden Vergasungsreaktionen: Bezüglich des torrefizierten Buchenholzes ist die Umsatzgeschwindigkeit mit Sauerstoff im Vergleich zu der mit Kohlenstoffdioxid

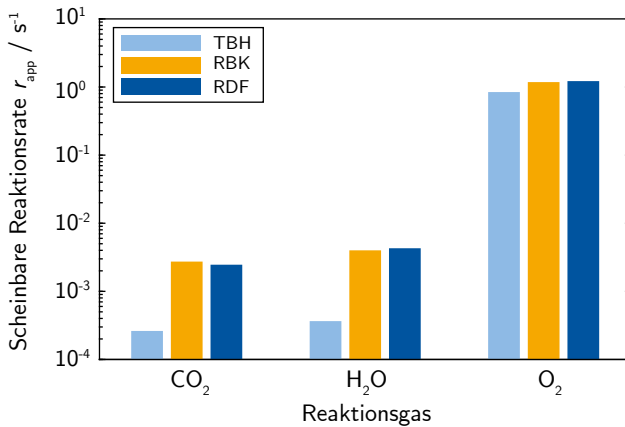


Abbildung 5.9: Vergleich der initialen Reaktionsraten bei $T = 800\text{ °C}$ und einem Anteil der reagierenden Gasspezies von 20 Vol.-% in N_2 .

um den Faktor 3133 höher. Für RBK und RDF ist dieses Verhältnis etwas niedriger und liegt bei 422 bzw. 500. Ein wichtiger anzumerkender Punkt in dieser Darstellung ist, dass die gemessenen Reaktionsraten der Vergasungsreaktionen bei $T = 800\text{ °C}$ intrinsisch kontrolliert ablaufen, d. h. unter Regime I, während die Verbrennungsreaktionen für diese Bedingungen diffusionskontrolliert sind, i.e. Regime II. Dies kann als Ursache dafür angesehen werden, dass die Reaktionsrate des Buchenholzes bei der Verbrennung vergleichbar mit denen der anderen beiden Brennstoffe ist: Da die Transition von Regime I zu Regime II bei RBK und RDF bereits im niedrigeren Temperaturbereich stattfindet (vgl. Abb. 5.8), nähern sich die Raten der drei Brennstoffe im oberen Temperaturbereich einander an. Konkret bedeutet dies, dass die Säulen der Reaktion mit CO_2 (links) und mit Wasserdampf (mittig) die intrinsische Kinetik abbilden, wohingegen die scheinbaren Reaktionsraten mit O_2 (rechts) von Stofftransporteffekten überlagert werden.

5.2 Kalibrierung des Schalenmodells

Nachdem in Abschnitt 5.1 die Einteilung der Reaktionsregime durch das Auftragen der experimentell ermittelten Reaktionsraten in einem *Arrhenius*-Diagramm erfolgt ist und die Messwerte mit einem kinetischen Ansatz mit konstanter Reaktionsrate wiedergegeben werden konnten, wird in diesem Kapitel die Kalibrierung des Schalenmodells vorgenommen. Dazu werden die kinetischen Parameter $k_{0,i}$ und E_i der Reaktionen R.1–R.6 für jeden Brennstoff mithilfe der experimentellen Daten bestimmt.

Für diesen Schritt wird das in Kapitel 4 vorgestellte Schalenmodell zunächst insofern vereinfacht, als dass keine Stofftransportlimitierungen durch Porendiffusion oder durch den konvektiven Stoffübergang auftreten, d.h. die Gaskonzentrationen im Partikel entsprechen zu jedem Zeitpunkt exakt denen in der Reaktionszone des Wirbelbetts. Numerisch bedeutet dies, dass alle Gleichungen zur Beschreibung des Stofftransports innerhalb des Partikels nicht berücksichtigt werden müssen. Da die Reaktion radial an jeder Position im Brennstoffkorn gleich schnell voranschreitet, können zudem lokale Unterschiede im Konversionsfortschritt \hat{X} und dem Bedeckungsgrad θ_i vernachlässigt werden. Die ursprünglich $10N+8$ Gleichungen reduzieren sich folglich auf 11. Dadurch wird die Rechenzeit signifikant von mehreren Minuten auf eine Größenordnung weniger Sekunden verringert. Mit diesen Vereinfachungen kann ein iteratives Fitverfahren praktikabel angewendet werden, um die einzelnen kinetischen Parameter zu bestimmen. Hierfür werden ausschließlich solche experimentellen Daten verwendet, die im vorherigen Abschnitt als Regime I-Bedingungen identifiziert wurden. Zur Erhöhung der Sicherheit der gefundenen Parameter wurde hierzu die in *Matlab* implementierte *MultiStart*-Funktion in Kombination mit *lsqcurvefit* verwendet: Dabei wird die Fitfunktion *lsqcurvefit* mindestens zehnmal von *MultiStart* mit unterschiedlichen Startwerten aufgerufen, um so die Wahrscheinlichkeit zu maximieren, ein globales Optimum der gesuchten Werte zu finden. Die Zielfunktion ähnelt dabei der bereits in Abschnitt 5.1 vorgestellten Gleichung 5.2. Der Unterschied ist jedoch, dass nicht die einzelne Reaktionsrate R_{app} zur Anpassung der berechneten Umsatzkurve an die experimentelle verändert wird, sondern je nach Reaktionstyp jeweils zwei der in Abschnitt 4.1.1 eingeführten Vorwärtsreaktionen R.1–R.6: Die Reaktionen R.1 und R.2 werden mithilfe der Messwerte der H₂O-Vergasung ermittelt, während für die Bestimmung der Reaktionen R.3 und R.4 Daten aus CO₂-Vergasungsexperimenten herangezogen werden. Die Versuche mit Sauerstoff

als reagierende Komponente dienen schließlich als Grundlage für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen R.5 und R.6.

Die normierten Geschwindigkeitskonstanten k'_i der Reaktionen R.1–R.6 sind in Abbildung 5.10 in drei verschiedenen Diagrammen über der Temperatur dargestellt. Wie bereits in Kapitel 5.1 sind die Skalierungen der Ordinaten und Abszissen logarithmisch bzw. reziprok zur Temperatur gewählt, um das exponentielle Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten über der Temperatur durch einen linearen Zusammenhang abbilden zu können. Die Symbole geben mit dem oben beschriebenen Fitverfahren ermittelte Punkte wieder, während die durchgezogenen und gestrichelten Linien linearen Regressionen entstammen, deren Steigungen proportional zu den Aktivierungsenergien E_i sind. Zur Normierung aller Geschwindigkeitskonstanten k_i auf die gemeinsame Einheit s^{-1} wurden diese entsprechend den in der jeweiligen Legende angegebenen Faktoren ρ_0 und ξ multipliziert.

Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf

In Abbildung 5.10a sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der H_2O -Vergasungsreaktion dargestellt. Unmittelbar auffällig ist, dass für beide Konstanten generell $\text{TBH} < \text{RBK} < \text{RDF}$ gilt, was im Einklang mit dem in Abbildung 5.7 sichtbaren Trend für die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf ist. Besonders bezüglich der Adsorptionsreaktion R.1 ergeben sich beim Buchenholz bei $800\text{--}900^\circ\text{C}$ deutlich niedrigere Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 als es bei den anderen beiden Brennstoffen der Fall ist. Im Vergleich zum Ersatzbrennstoff RDF umfassen diese Differenzen etwa zwei Größenordnungen. Die Steigungen der gestrichelten Linien korrelieren mit der Aktivierungsenergie E_1 und sind für TBH und RDF mit 246 kJ mol^{-1} bzw. 278 kJ mol^{-1} auf einem ähnlich hohen Niveau, während für RBK ein deutlich niedrigerer Wert zu verzeichnen ist (160 kJ mol^{-1}) (vgl. dazu Tab. 5.2). Bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten k_2 ergibt sich ein einheitlicheres Bild: Die Aktivierungsenergien betragen hier zwischen $139\text{--}178\text{ kJ mol}^{-1}$. Abgesehen von der Konstante k_1 beim Ersatzbrennstoff RDF werden die gefitteten Datenpunkte durch die linearen Regressionen mit geringen Abweichungen wiedergegeben. Vergleiche zu Daten aus der Literatur werden durch eine dünne Publikationsdichte bezüglich der Kinetik kleinschrittiger Mechanismen der H_2O -Vergasungsreaktion erschwert.

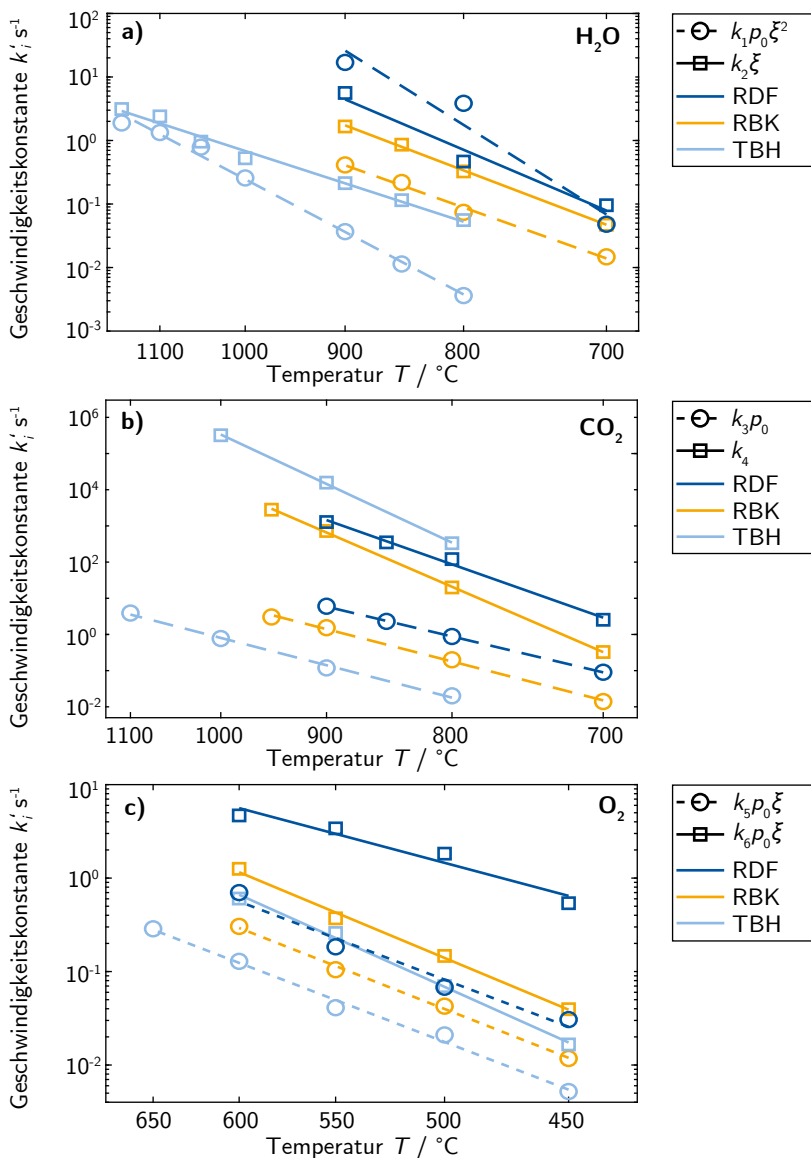


Abbildung 5.10: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 – k_6 .

Reaktion von Kohlenstoff mit Kohlenstoffdioxid

Abbildung 5.10b zeigt die gefitteten Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 , die mit Versuchen der CO_2 -Vergasung ermittelt wurden. Hier zeigt sich, dass die Trends der Adsorptionsreaktion R.3 im Allgemeinen eine niedrigere Steigung als die der Desorption R.4 haben, was zu dem Zusammenhang $E_3 < E_4$ führt. Insgesamt besitzt die Aktivierungsenergie von R.4 den höchsten Wert der hier untersuchten Reaktionen und weist demnach die größte Temperaturempfindlichkeit auf. Hervorzuheben ist, dass die Adsorption R.3 des torrefizierten Buchenholzes die niedrigsten Werte der drei Brennstoffe offenbart. Im Gegensatz dazu verläuft die Desorption R.4 am schnellsten. Da in Abbildung 5.9 gezeigt wurde, dass bei TBH die Vergasungsreaktionen deutlich langsamer ablaufen als bei RBK und RDF, kann geschlossen werden, dass diese beiden konsekutiv ablaufenden Reaktionen durch die Rate der Adsorption limitiert sein müssen. Ein Vergleich mit Aktivierungsenergien aus der Literatur liefert eine insgesamt gute Übereinstimmung mit den ermittelten Parametern: *Tilghman et al.* [109] publizierten für Kohle („Wyodak Coal“) $E_3 = 161 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_4 = 353 \text{ kJ mol}^{-1}$, während *Tsai* [111] $E_3 = 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_4 = 389 \text{ kJ mol}^{-1}$ („Illinois #6“) angibt. Für biogene Brennstoffe veröffentlichten *Koenig et al.* [68] $E_3 = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_4 = 350 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Koks aus Kokosnüssen). *Blackwood* und *Ingeme* [9] fanden Werte von $E_3 = 175 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_4 = 375 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ebenfalls Koks aus Kokosnüssen). Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien E_4 für TBH und RBK passen demnach mit $E_4 = 393 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $E_4 = 380 \text{ kJ mol}^{-1}$ gut zu den Literaturdaten, wohingegen die Aktivierungsenergien E_3 durchweg leicht oberhalb dieser angesiedelt sind (vgl. dazu Tab. 5.2). Der Ersatzbrennstoff liegt mit $E_4 = 298 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterhalb der publizierten Ergebnisse; eine mögliche Ursache stellt der hohe mineralische Anteil im RDF dar (vgl. Abs. 3.1.2, Tab. 3.1). Jedoch wurden für Abfallbrennstoffe keine dem hier gewählten Ansatz entsprechenden Daten gefunden, was einen tatsächlich aussagekräftigen Vergleich erschwert.

Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff

Letztlich sind in Abbildung 5.10c die Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 zur Beschreibung der Verbrennungsreaktion präsentiert. Beide Reaktionen zeigen ähnliche Aktivierungsenergien, die in einem engen Intervall von $109 - 127 \text{ kJ mol}^{-1}$

liegen. Einzig Reaktion R.6 des Ersatzbrennstoffs RDF hat mit 76 kJ mol^{-1} einen davon abweichend niedrigen Wert (vgl. Tab. 5.2). Gleichzeitig besitzt die Geschwindigkeitskonstante k_6 mit Abstand die größten Werte der drei Brennstoffe.

In einer Publikation von *Haugen et al.* [48] sind für die Aktivierungsenergien der Verbrennungsreaktion Werte von $E_5 = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_6 = 120 \text{ kJ mol}^{-1}$ postuliert („Wyodak Coal“). Leicht niedrigere Werte von $E_5 = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_6 = 106 \text{ kJ mol}^{-1}$ dokumentieren *Ma* und *Mitchell* [77] („Lower Kittanning Coal“). Die Kinetik nachwachsender Brennstoffe wurde z. B. in der Arbeit von *Campbell et al.* untersucht [14]. Dort wird eine Aktivierungsenergie von $E_6 = 109 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Mandelschalen berichtet. *Tilghman* und *Mitchell* ermittelten für Maisstroh [109] Werte von $E_5 = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_6 = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien liegen demnach in einem akzeptablen Abstand zu den in einschlägiger Literatur gefundenen Daten.

Die so ermittelten Parameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Da bezüglich

Tabelle 5.2: Kinetische Parameter des Schalenmodells.

	Parameter	Einheit	TBH	RBK	RDF
R.1	E_1	kJ mol^{-1}	246	160	278
	k_{01}	$\text{m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ mol}^{-2}$	$2,86 \cdot 10^{12}$	$4,75 \cdot 10^9$	$3,78 \cdot 10^{16}$
R.2	E_2	kJ mol^{-1}	139	171	178
	k_{02}	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$2,85 \cdot 10^9$	$6,44 \cdot 10^{11}$	$6,80 \cdot 10^{12}$
R.3	E_3	kJ mol^{-1}	221	214	198
	k_{03}	$\text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	$9,43 \cdot 10^2$	$5,01 \cdot 10^3$	$3,72 \cdot 10^3$
R.4	E_4	kJ mol^{-1}	393	380	298
	$E_{4,\text{eff}}$	kJ mol^{-1}	390	361	292
	k_{04}	s^{-1}	$4,02 \cdot 10^{21}$	$2,14 \cdot 10^{19}$	$1,21 \cdot 10^{16}$
	$k_{04,4,\text{eff}}$	s^{-1}	$3,19 \cdot 10^{21}$	$7,66 \cdot 10^{18}$	$8,86 \cdot 10^{15}$
	σ_4	kJ mol^{-1}	5,0	13	7,0
R.5	E_5	kJ mol^{-1}	108	112	107
	k_{05}	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$3,11 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^5$	$1,15 \cdot 10^5$
R.6	E_6	kJ mol^{-1}	127	118	76,0
	k_{06}	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$2,37 \cdot 10^6$	$1,16 \cdot 10^6$	$1,74 \cdot 10^4$

Reaktion R.4 eine Verteilung der Aktivierungsenergien angenommen wurde, die der Funktion $\Psi(E)$ gehorcht, sind in diesem Fall Erwartungswert E_4 sowie die zugehörige Standardabweichung σ_4 angegeben. Zudem sind auch die effektiven Aktivierungsenergien $E_{4,\text{eff}}$ und präexponentiellen Faktoren $k_{04,\text{eff}}$ aufgeführt (vgl. dazu Gl. 4.8).

Mithilfe der ermittelten kinetischen Parameter aus Tabelle 5.2 können die Reaktionspfade in Abhängigkeit verschiedener Randbedingungen analysiert werden. Dazu wird das reduzierte Schalenmodell, welches keine Stofftransportlimitierungen berücksichtigt, weiter vereinfacht: Die Energiebilanzgleichung findet in diesem Fall keine Berücksichtigung, sodass sich das Partikel während der Konversion isotherm verhält und stets $T_g = T_p$ gilt. Zunächst wird eine Gasatmosphäre angenommen, welche ähnlich der bei einer Verbrennung mit Luft ist: Sie besteht aus 18 Vol.-% Sauerstoff, 2 Vol.-% Kohlenstoffdioxid und 0,1 Vol.-% Kohlenmonoxid (Rest N_2) bei Temperaturen von $T_p = 400^\circ\text{C}$ und $T_p = 800^\circ\text{C}$. Das Resultat der entsprechenden Berechnungen ist in Abbildung 5.11 graphisch dargestellt. Die Illustration zeigt mithilfe von Pfeilen die Reaktionsrouten des Konversionsprozesses bei einem Umsatz von $X = 50\%$ an. Die Dicke der durchgezogenen blauen Pfeile ist dabei proportional zum Verhältnis der jeweiligen Reaktionsrate zur Gesamtkonversionsgeschwindigkeit, d.h. zu R_i/R_c . Gestrichelte Pfeile geben an, dass die Reaktionsrate dort weniger als 1% der Umsatzrate R_c beträgt. Die Abbildung veranschaulicht, dass bei allen drei Brennstoffen der Hauptreaktionspfad bei $T_p = 400^\circ\text{C}$ über die Reaktion R.6 verläuft. Durch diese reagiert Sauerstoff mit einem C(O)-Komplex zu CO_2 bei gleichzeitiger Bildung eines neuen C(O)-Komplexes. Die initiale Beladung der Brennstoffoberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff C(O) geschieht über Reaktion R.5, insgesamt beträgt deren Anteil etwa 10%, 40%, 31% (RDF, RBK, TBH). Reaktion R.6 hingegen macht 90%, 60% bzw. 69% (RDF, RBK, TBH) der Gesamtkonversion aus. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die Gleichgewichtsreaktion R.3 unter diesen Bedingungen netto in Richtung der Rückreaktion R.3b läuft. Dadurch reagiert CO aus der Gasphase mit chemisorbiertem Sauerstoff zu CO_2 . Dieser Sachverhalt lässt sich auf die Lage des *Boudouard*-Gleichgewichts zurückführen, welches bei einer Temperatur von 400°C deutlich auf der Seite des Edukts CO_2 liegt (vgl. dazu Kap. 2.3, Abb. 2.10). Beim torrefizierten Buchenholz ist R.3 im Vergleich zu den anderen Brennstoffen am ausgeprägtesten und beträgt etwa 14% der Gesamtkonversionsrate R_c . Insgesamt überwiegt für diesen betrachteten Fall also die Bildung von CO_2 als Hauptreaktionsprodukt, während geringere Mengen CO gebildet

werden. Dieser Zusammenhang ändert sich bei einer Temperaturerhöhung auf 800 °C, wie in der unteren Hälfte von Abbildung 5.11 zu sehen ist: Hier bilden die Reaktionen R.5 und R.4 bei allen Brennstoffen den wesentlichen Konversionspfad, wodurch somit CO als Hauptreaktionsprodukt der heterogenen Konversion entsteht. Dieser Befund passt zu der typischen Temperaturabhängigkeit des CO/CO₂-Bildungsverhältnisses bei Verbrennungsprozessen in Luftatmosphäre (vgl. [12]), welches exponentiell mit der Temperatur anwächst.

Neben den Berechnungen für eine Verbrennung in luftähnlicher Umgebung sind in gleicher Weise in Abbildung 5.12 Ergebnisse für eine Gasatmosphäre dargestellt, wie sie unter Oxyfuel-Bedingungen herrschen könnte. Hier wird ein Gemisch bestehend aus 25 Vol.-% Sauerstoff, 15 Vol.-% Wasserdampf, 0,1 Vol.-% Kohlenmonoxid und 0,1 Vol.-% Wasserstoff (Rest CO₂) bei Temperaturen von $T_p = 800\text{ °C}$ und $T_p = 1200\text{ °C}$ angenommen. Die Ergebnisse bei $T_p = 800\text{ °C}$ ähneln tendenziell denen bei gleicher Temperatur unter luftähnlicher Gasatmosphäre (vgl. Abb. 5.11). Der Hauptkonversionspfad verläuft erneut über die Reaktionen R.5 und R.4, während R.6 eine untergeordnete Rolle einnimmt. Indessen beginnen bei einer Temperaturerhöhung auf $T_p = 1200\text{ °C}$ die Adsorptionsreaktionen von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid im Verhältnis zur Reaktionsrate R_c zuzunehmen. Beim Ersatzbrennstoff RDF beispielsweise beträgt die Adsorptionsrate von Wasserdampf etwa 17 % und die von Kohlenstoffdioxid 18 %. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in den unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Reaktionen R.5 (Adsorption von Sauerstoff), R.1 (Adsorption von Wasserdampf) und R.3 (Adsorption von Kohlenstoffdioxid): Da die Aktivierungsenergien der Reaktionen R.1 und R.3 bei allen hier untersuchten Brennstoffen deutlich größer als die von Reaktion R.5 sind, steigen deren Reaktionsraten mit zunehmender Temperatur drastischer an (vgl. dazu Tab. 5.2). Aus diesem Grund kann diesen Reaktionen unter Oxyfuel-Bedingungen bei höheren Temperaturen eine größere Bedeutung zugeschrieben werden als bei niedrigen.

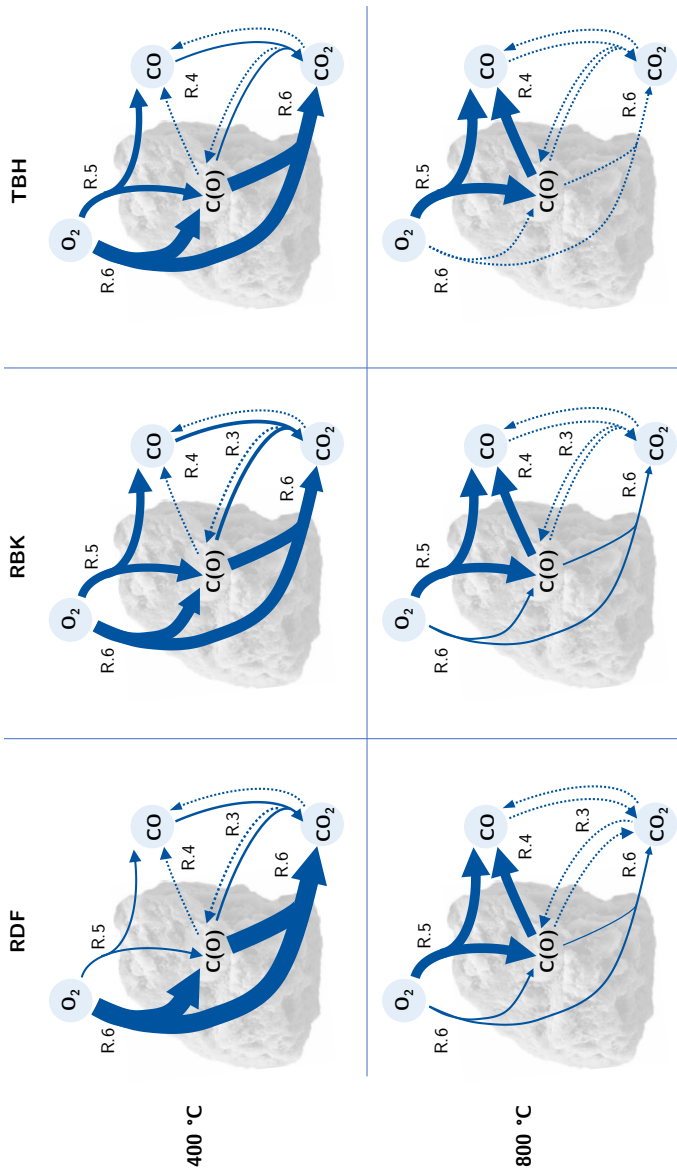


Abbildung 5.11: Reaktionspfade der Verbrennung in Luft.

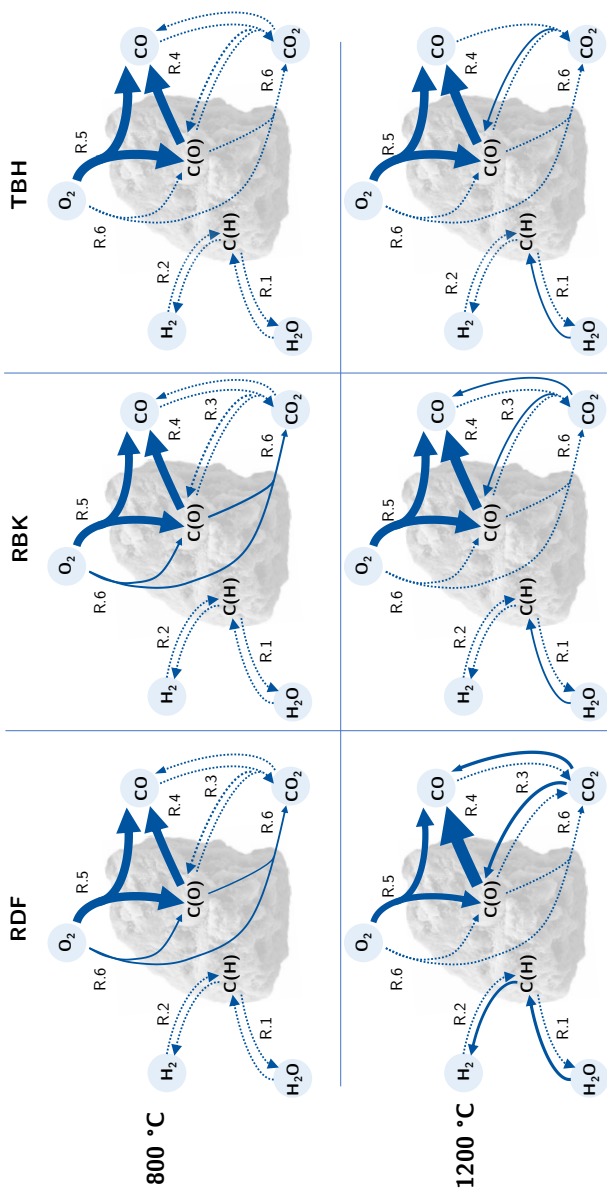


Abbildung 5.12: Reaktionspfade der Verbrennung in Oxyfuel-Atmosphäre.
128

5.3 Ergebnisse des Schalenmodells

Nach erfolgter Kalibrierung der kinetischen Parameter des Schalenmodells in Abschnitt 5.2 werden nachfolgend die somit berechneten Ergebnisse vorgestellt. Dabei werden zunächst die Verläufe der Partikeltemperaturen sowie Konversionsdauern betrachtet und für die unterschiedlichen Brennstoffe und Reaktionstypen gegenübergestellt. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem Vergleich der beiden alternativen Brennstofftypen TBH und RDF. Die gefundenen Unterschiede in den Konversionszeiten und Partikeltemperaturen werden daraufhin mit einer detaillierten Untersuchung des Zusammenspiels aus Reaktion und Stofftransport erklärt und auf physikalisch-chemische Zusammenhänge sowie spezielle Brennstoffeigenschaften zurückgeführt. Die für alle Rechnungen verwendeten, brennstoffspezifischen Parameter sind in Tabelle A.3 im Anhang A.3 aufgelistet. Weiterhin sind die temperaturabhängigen Eigenschaften der relevanten Reingase in den Tabellen A.4–A.10 zu finden. Die Berechnung der daraus ermittelten Gemischeigenschaften wie η_{mix} (Gl. A.8), λ_{mix} (Gl. A.9), ρ_{mix} (Gl. A.12) und $c_{p,\text{mix}}$ (Gl. A.13) ist ebenfalls im Anhang A.3 erläutert.

Partikeltemperatur

Die mithilfe des Schalenmodells berechneten Partikeltemperaturen T_p sind in Abbildung 5.13 für die CO_2 - (links) und H_2O -Vergasungsreaktion (rechts) über der globalen Konversion X aufgetragen. Dabei sind für jeden Brennstoff Rechnungen mit Gastemperaturen zwischen 800–1600 °C in Abständen von 200 K durchgeführt worden. Der dargestellte Temperaturverlauf ist auf den Wert der jeweiligen Gastemperatur T_g (in Kelvin) normiert. Für alle Berechnungen wurde ein konstanter Feedgasstrom bestehend aus 20 Vol.-% des reagierenden Gases (Rest: Stickstoff) angenommen.

In den Diagrammen wird deutlich, dass die Partikeltemperatur für alle betrachteten Fälle zunächst im Bereich sehr geringer Umsätze, d. h. für $X < 1\%$, steil ansteigt. Dieser initiale Aufheizvorgang ist durch den konvektiven Wärmeübergang vom Gas auf das Partikel und die Wärmestrahlung der Reaktorwand ($T_w = T_g$) dominiert. In Abhängigkeit von Gasatmosphäre und -temperatur dauert es zwischen 40–60 ms bis 90 % der Gastemperatur T_g erreicht sind, was einer mittleren Aufheizrate von $1,0 \cdot 10^4$ – $2,3 \cdot 10^4 \text{ K s}^{-1}$ entspricht.

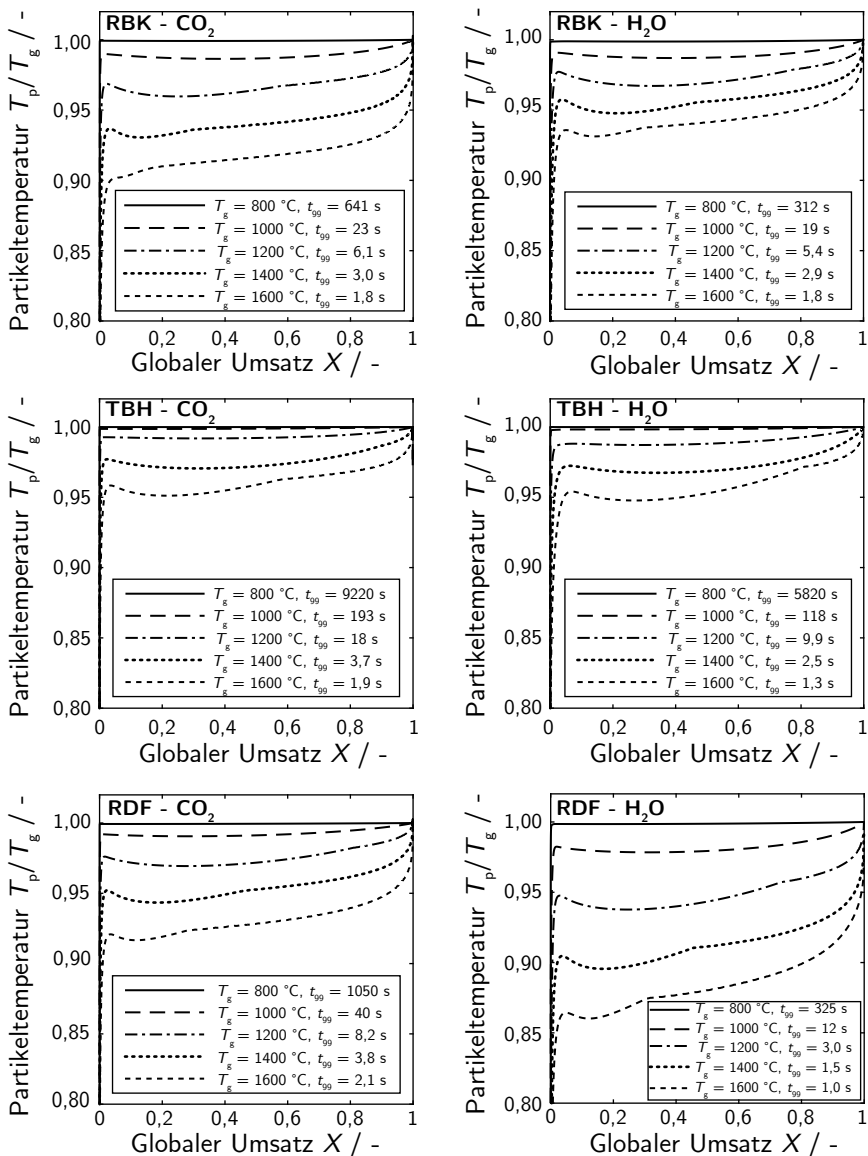


Abbildung 5.13: Normierte Partikeltemperatur T_p in Abhängigkeit des globalen Umsatzes X . Links: CO₂-Vergasung. Rechts: H₂O-Vergasung.

Während der Aufheizphase nähert sich die Partikeltemperatur ausgehend von der Umgebungstemperatur ($T_u = 25\text{ °C}$) je nach eingestellter Gastemperatur unterschiedlich dicht an diese an: Für Gastemperaturen von $T_g = 800\text{ °C}$ ist die durch die ablaufenden endothermen Vergasungsreaktionen abgeführte Wärme im Vergleich zu den konvektiven und radiativen Wärmeströmen gering. Daher entspricht die Partikeltemperatur mit Ausnahme des Aufheizvorgangs für diese Randbedingungen in guter Näherung der Gastemperatur. Dieser Befund gilt gleichermaßen für alle drei Brennstoffe, sowohl für die Reaktion von H_2O als auch für die von CO_2 mit festem Kohlenstoff (vgl. Abb. 5.13, durchgezogene Linien). Mit zunehmender Gastemperatur werden Abweichungen zwischen Gas- und Partikeltemperatur bemerkbar: Durch höhere Partikeltemperaturen laufen die heterogenen Reaktionen schneller ab, wodurch auch die Reaktionswärmeströme zunehmen. Bei $T_g = 1000\text{ °C}$ sind für RBK und RDF bereits deutliche Differenzen zwischen Gas- und Partikeltemperatur zu erkennen, wohingegen beim Buchenholz nur schwach ausgeprägte Unterschiede zu verzeichnen sind. Ursächlich hierfür ist die Tatsache, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der fossilen RBK und des Ersatzbrennstoffs RDF in ähnlicher Größenordnung bewegen, während das biogene Buchenholz deutlich langsamer abreagiert. Dieser Zusammenhang wird durch die in den Legenden verzeichneten t_{99} -Zeiten verdeutlicht, welche die Dauer bis zu einer Konversion von $X = 99\%$ angeben. Bei RBK und RDF liegen die Zeitspannen für $T_g = 1000\text{ °C}$ bei 12–40 s, beim TBH zwischen 118 s und 193 s (vgl. Abb. 5.13).

Bei einer Steigerung der Gastemperatur auf $T_g = 1600\text{ °C}$ werden die Reaktionswärmeströme größer und führen dazu, dass die Partikeltemperatur bei der H_2O -Vergasung von RDF im frühen Reaktionsstadium für $5\% < X < 20\%$ um bis zu 14 % unterhalb der Gastemperatur liegt, was einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 262\text{ K}$ entspricht (vgl. Abb. 5.13 unten rechts). Da die maximale Umsatzrate typischerweise in diesem Konversionsbereich oder leicht darüber zu finden ist, liegt dort für viele berechnete Fälle ein lokales Temperaturminimum vor, wie beispielsweise beim Ersatzbrennstoff RDF für beide Reaktionstypen deutlich zu sehen ist. Nachdem dieses Minimum durchschritten ist, steigt die Temperatur monoton an und strebt zu Reaktionsende zunehmend steil gegen die Gastemperatur. Leichte Änderungen der Steigungen im Temperaturverlauf in dieser Anstiegsphase sind auf einsetzende Änderungen des Partikeldurchmessers zurückzuführen, wodurch die konvektiven und radiativen Wärmeübergangsprozesse beeinflusst werden: Eine Abnahme des Partikeldurchmessers führt zu einem

einer schrumpfenden, für den Wärmeaustausch zur Verfügung stehenden, Oberfläche. Zum anderen verhalten sich die Wärmeübergangskoeffizienten α proportional zu $1/d_p$. Daher korreliert der konvektive Wärmestrom insgesamt mit $\sim d_p$ und der Strahlungswärmestrom mit $\sim d_p^2$ (vgl. Abschnitt 4.1.3 Gl. 4.38 & 4.37).

Für die Verbrennungsreaktion mit Sauerstoff ergibt sich im Hinblick auf den Verlauf der Partikeltemperatur während des Reaktionsfortschritts ein deutlich anderes Bild im Vergleich zu den Reaktionen mit CO_2 und H_2O . In Abbildung 5.14 sind die in diesem Zusammenhang erzielten Berechnungsergebnisse für TBH und RDF dargestellt. Die Exothermie der heterogenen Reaktion von Kohlenstoff mit

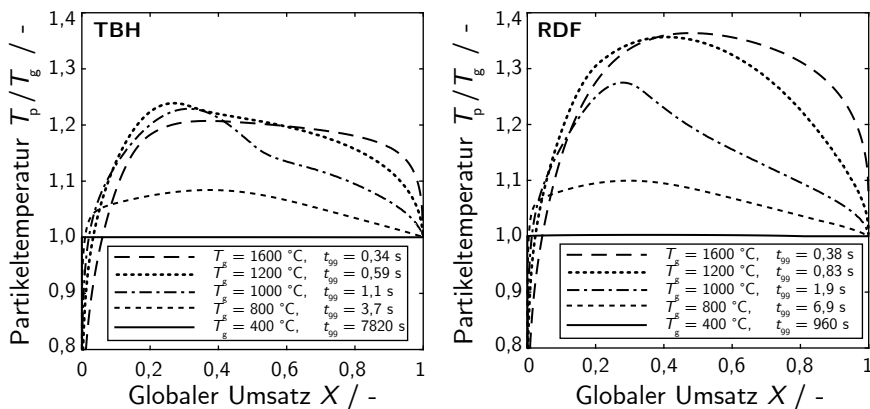


Abbildung 5.14: Normierte Partikeltemperatur T_p von TBH und RDF in Abhängigkeit von X bei der Verbrennung in 20 Vol.-% O_2 .

Sauerstoff führt dazu, dass die Partikel- die Gastemperatur bei beiden Brennstoffen nach der initialen Aufheizphase bereits für $T_g \geq 800^\circ\text{C}$ deutlich übersteigt (vgl. Abb. 5.14). Bei $X = 0,37$ (TBH) bzw. $X = 0,30$ (RDF) durchläuft diese ein Maximum, welches 90,4 K (TBH) bzw. 106,7 K (RDF) oberhalb der Gastemperatur liegt. Für höhere Konversionsgrade sinkt die Partikeltemperatur und nähert sich schließlich der des Gases an. Die Ausprägung des Temperaturmaximums steigt mit zunehmender Gastemperatur: Im Fall der höchsten hier betrachteten Gastemperatur von $T_g = 1600^\circ\text{C}$ beträgt die maximale Partikeltemperatur beim torrefizierten Buchenholz $T_p = 1988^\circ\text{C}$ und beim Ersatzbrennstoff RDF

$T_p = 2281\text{ °C}$. Gründe für die Differenzen zwischen den beiden Brennstoffen sind primär in den unterschiedlichen spezifischen isobaren Wärmekapazitäten c_p zu suchen: Wie bereits in Abschnitt 4.1.3, Abbildung 4.6 gezeigt ist die Wärmekapazität des Ersatzbrennstoffs aufgrund des hohen Anteils mineralischer Komponenten deutlich niedriger als die der anderen beiden Brennstoffe. Bei beispielsweise $T_p = 1200\text{ °C}$ besitzt das torrefizierte Buchenholz eine Wärmekapazität von $c_p = 2,09\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, wohingegen RDF mit $c_p = 1,51\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ rund 38 % unterhalb dieses Wertes liegt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die niedrigere Wärmekapazität beim RDF zu größeren Temperaturänderungen führt.

Auffällig ist ebenso die Tatsache, dass das torrefizierte Buchenholz im niedrigen Temperaturbereich bei allen Reaktionstypen mit Abstand die längsten Konversionszeiten für einen Umsatz von $X = 99\%$ benötigt, während diese im hohen Temperaturbereich kürzer sind oder nur geringfügige Unterschiede zu den anderen beiden Brennstoffen aufweisen (vgl. Abb. 5.13 TBH-CO₂ und RDF-CO₂). Dieser Befund wird mit dem Transitionsverhalten der Regime beider Brennstoffe begründet: Wie bereits Abbildungen 5.6–5.8 zeigen, findet der Übergang von Reaktionsregime I zu II beim Buchenholz (aufgrund der niedrigeren Reaktivität bei gleicher Temperatur) durchweg bei höheren Temperaturen statt. Mit diesem Übergang wird die Steigung der Reaktivität im *Arrhenius*-Diagramm etwa halbiert ($E_I \approx 2E_{II}$). Im Temperaturbereich von etwa 541–688 °C, in dem Buchenholz unter Regime I und der Ersatzbrennstoff unter Regime II reagiert, nähern sich dementsprechend beide Reaktionsraten einander an. Verstärkt wird der Effekt durch die niedrigeren Stofftransportwiderstände im Buchenholz im Vergleich zum Ersatzbrennstoff, wodurch die Transition beim TBH nicht nur bei höheren Temperaturen, sondern auch bei höheren absoluten Reaktionsraten zu beobachten ist. Besonders deutlich ist dieser beschriebene Zusammenhang in Abbildung 5.8 zu erkennen. Die angesprochenen Stofftransportwiderstände W werden in Abbildung 5.15 bei einer Gastemperatur von 800 °C exemplarisch für die verschiedenen Brennstoffe und Reaktionsbedingungen verglichen. Berechnet wurden diese bei einem globalen Umsatz von 30 % an der äußeren Partikeloberfläche durch Division der anliegenden Konzentrationsdifferenz mit dem flächenbezogenen Stoffstrom J_i . Für jeden Brennstoff individuell gilt demnach $W_{O_2} < W_{H_2O} < W_{CO_2}$. Ferner wird ersichtlich, dass die Größe der Stofftransportwiderstände reaktionsspezifisch stets der Reihe $W_{TBH} < W_{RBK} < W_{RDF}$ entspricht, was maßgeblich auf die unterschiedlichen initialen mittleren Porengrößen und Porositäten zurückzuführen ist. Das Diagramm zeigt weiterhin durch den schwarzen Strich innerhalb der Balken

welchen Anteil externe Konvektion (oberer Bereich) und interner Stofftransport (unterer Bereich) am Gesamtwiderstand einnehmen. Für die Vergasungsreaktionen mit CO_2 und H_2O dominiert demnach der auf innere Transportprozesse zurückzuführende Anteil. Bei der Verbrennung des Buchenholzes und der Braunkohle hingegen ist der Konvektionswiderstand bestimmend.

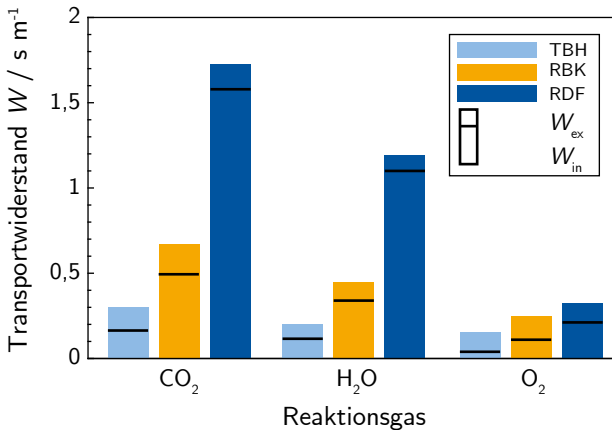


Abbildung 5.15: Stofftransportwiderstände W für verschiedene Reaktionen und Brennstoffe bei einer Gastemperatur von 800°C .

Anhand der in Abbildung 5.13 mit aufgeführten t_{99} -Werte wird deutlich, dass die Konversionszeiten mit steigender Temperatur abnehmen. Dieser Effekt ist für den Temperatursprung von 800°C auf 1000°C erheblich und führt je nach Brennstoff und Reaktionstyp zu Differenzen in den Umsatzdauern, die sich um Faktoren zwischen 16,8 und 49,3 unterscheiden. Bei weiterer Steigerung der Gastemperatur auf $T_g = 1200^\circ\text{C}$ wird die Konversionszeit zwar erneut reduziert, jedoch betragen die Faktoren hier nur noch 3,5–12. Die Steigung der Reaktionsgeschwindigkeit über der Temperatur nimmt demnach ab, was als ein Hinweis für die Transition von Regime I nach II interpretiert werden kann. Wie in Abschnitt 5.1 bereits gezeigt, sinkt durch den Wechsel der Reaktionsregime tatsächlich die Steigung der Reaktionsraten über der Temperatur (vgl. dazu z. B. Abb. 5.6). Im verwendeten Thiele-Modell wurde angenommen, dass die

Ursache hierfür in intrapartikulären Gradienten des Eduktgases zu suchen ist. Zur Überprüfung dieser Annahme werden im nächsten Abschnitt sowohl die radialen Molanteile der reagierenden Gase innerhalb des Partikels als auch die Differenzen der Molanteile von Partikeloberfläche zur umgebenden Gasphase überprüft.

Radiale Molanteile der Eduktgase

Am Beispiel des Ersatzbrennstoffes RDF und des torrefizierten Buchenholzes wird die Ursache für den Wechsel der Reaktionsregime nachfolgend näher untersucht. Dazu werden die Molanteile des jeweiligen Eduktgases, also hier CO_2 oder H_2O , über der radialen Partikelkoordinate bei einem globalen Umsatz von $X = 40\%$ aufgetragen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.16 illustriert. Im linken

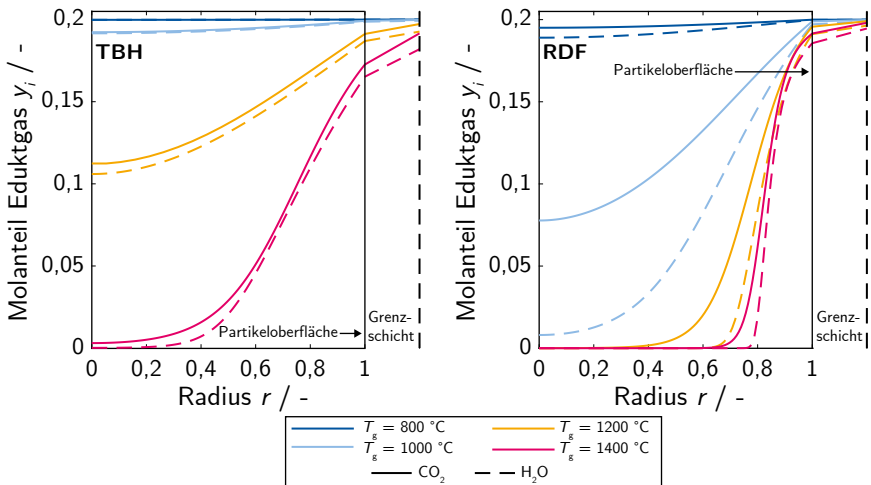


Abbildung 5.16: Radiale Molanteile der Eduktgase bei $X = 40\%$.

Diagramm ist der Molanteil von CO_2 (durchgezogen) und H_2O (gestrichelt) für verschiedene Gastemperaturen T_g als Funktion des Partikelradius vom torrefizierten Buchenholz abgebildet. Bei $T_g = 800^\circ\text{C}$ entsprechen die Molanteile im gesamten Partikel in guter Näherung denen in der umgebenden freien Gasphase. In diesem Fall läuft der diffusive Stofftransport im Partikel ausreichend schnell ab,

um die abreagierten Eduktgasmoleküle durch neu in das Partikel einströmende zu ersetzen. Bei $T_g = 1000\text{ °C}$ sind bereits Differenzen zwischen den Gaskonzentrationen im Partikel und Gasraum erkennbar, welche maximal 1,5 Mol-% betragen. Mit weiter zunehmender Gastemperatur bilden sich jedoch signifikante Gradienten des Molanteils der abreagierenden Gasspezies aus: Für $T_g = 1400\text{ °C}$ ist im Inneren des Partikels im Bereich $0 < r < 0,4$ weniger als 1,6 Mol-% CO_2 bzw. 0,6 Mol-% H_2O für die Reaktion verfügbar. Hier ist der Widerstand des diffusiven Stofftransports im Vergleich zur Reaktion so hoch, dass der äußere Rand schneller umgesetzt wird als das Zentrum des Partikels. Weiterhin ist zu erkennen, dass sichtliche Unterschiede zwischen freier Gasphase und Partikeloberfläche herrschen. Auch der konvektive Stoffübergang wirkt sich demnach limitierend auf die Konversion aus. Für beide Reaktionstypen sind die Konzentrationsverläufe insgesamt sehr ähnlich, wobei die Molanteile H_2O (gestrichelt) leicht unterhalb derer von CO_2 (durchgezogen) liegen. Diese Tatsache wird mit der bei gleicher Temperatur schneller ablaufenden H_2O -Vergasungsreaktion erklärt, wodurch die entstehenden Gradienten in den Molanteilen von Wasserdampf ausgeprägter sind als die von Kohlenstoffdioxid.

Im rechten Diagramm in Abbildung 5.16 sind die radialen Molanteile CO_2 und H_2O im Ersatzbrennstoff RDF dargestellt. Im Vergleich mit dem torrefizierten Buchenholz fällt zum einen auf, dass die Gradienten des Eduktgases bereits bei niedrigeren Temperaturen deutlicher ausgebildet sind. Zum anderen sind die Unterschiede beider Reaktionstypen stärker ausgeprägt: Da die H_2O -Vergasungsreaktion beim RDF im Vergleich zur CO_2 -Vergasung schneller abläuft, treten hier bei gleicher Temperatur steilere Eduktgasgradienten auf.

Die radialen Molanteil-Verläufe des Eduktgases Sauerstoff sind für verschiedene Temperaturen in Abbildung 5.17 zu sehen. Hier wurde zum Vergleich ein globaler Umsatz von $X = 20\%$ gewählt, da bei $X = 40\%$ als Folge der fortgeschrittenen Konversion auf den äußersten Schalenelementen bereits eine Reduktion des Partikeldurchmessers einsetzt. Wie schon bei den Vergasungsreaktionen, bestätigt sich auch hier, dass niedrige Temperaturen, also geringe Reaktionsgeschwindigkeiten, zu einer homogenen Ausbreitung des Eduktgases im Partikel führen. Anders als bei der Konversion mit CO_2 und H_2O sind bei $T_g = 800\text{ °C}$ für RDF und TBH jedoch bereits deutliche Gradienten im radialen Verlauf von O_2 zu erkennen, was mit der relativ zur Temperatur gesehen schnelleren Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoff zu begründen ist. Bei Gastemperaturen von $T_g = 1200\text{ °C}$ und darüber ist die Abnahme der Sauerstoffkonzentration in Richtung Partikelzen-

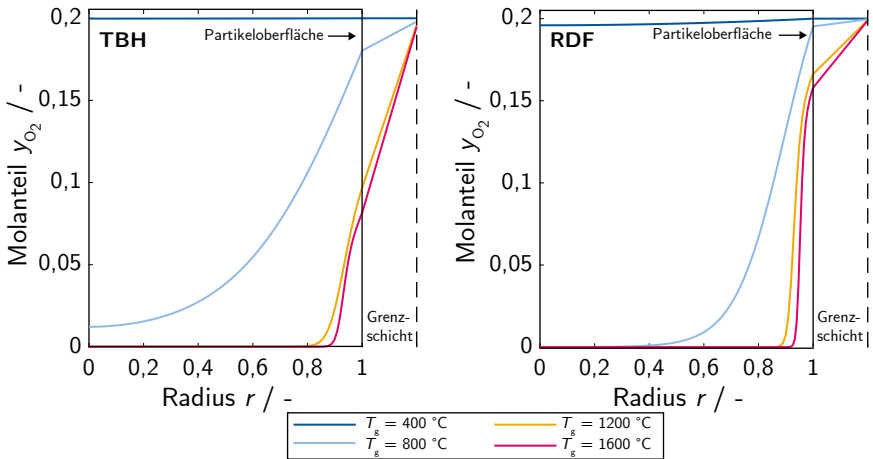


Abbildung 5.17: Radiale Sauerstoff-Molanteile bei einem Umsatz von $X = 20\%$.

trum so weit ausgeprägt, dass die Reaktion fast ausschließlich in einer dünnen äußeren Schicht um den Rand des Partikels voranschreitet. Für das torrefizierte Buchenholz erstreckt sich dieser Bereich von etwa $0,8 \leq r \leq 1$ und für den Ersatzbrennstoff von $0,9 \leq r \leq 1$. Dieser Unterschied wird auf die größeren Porenkanäle des Buchenholzes und dessen höhere Porosität ($d_{\text{pore}} = 163 \text{ nm}$, $\epsilon = 25\%$) im Vergleich zum Ersatzbrennstoff ($d_{\text{pore}} = 34,5 \text{ nm}$, $\epsilon = 9\%$) zurückgeführt, was in einem niedrigeren Transportwiderstand (TBH) mündet (vgl. Abb. 5.15).

Eine weitere Auffälligkeit in Abbildung 5.17 stellt die Differenz zwischen den Molanteilen in der freien Gasphase und der Partikeloberfläche dar, welche insbesondere für das Buchenholz bei Gastemperaturen von $T_g \geq 1200 \text{ °C}$ in Erscheinung tritt: Hier fällt der Molanteil des Sauerstoffs im Gasgemisch ausgehend von der Gasphase ($y_{O_2} = 19,6\%$) auf einen Wert von $y_{O_2} = 9,7\%$ ab. Beim RDF hingegen sind die Unterschiede zwischen umgebender Gasphase ($y_{O_2} = 19,9\%$) und Partikeloberfläche ($y_{O_2} = 16,6\%$) deutlich geringer.

Der konvektive Stofftransport hängt über die *Reynolds*-Zahl Re von den Strömungsbedingungen im Wirbelbett und über die *Schmidt*-Zahl Sc von den Eigenschaften des Fluidisierungsgases ab (vgl. Gl. 4.41). Als einzige brennstoffspezifische Größe geht der Partikeldurchmesser d_p in die Berechnung des Stoffüber-

gangskoeffizienten β ein. Hier unterscheiden sich Buchenholz ($d_p = 137 \mu\text{m}$) und Ersatzbrennstoff ($d_p = 132 \mu\text{m}$) um nur etwa 3,7 %, was die in Abbildung 5.17 gefundenen Unterschiede nicht plausibel erklärt.

Abbildung 5.18 verdeutlicht, dass die Kohlenstoffumsatzraten dX/dt (vgl. Gl. 4.18) bei einer Temperatur von $T_g = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ für beide Brennstoffe dicht beisammen liegen. Ein entscheidender Unterschied ist jedoch, dass die Kohlenstoffdichte des Buchenholzes mit $\rho_c = 1254 \text{ kg m}^{-3}$ mehr als dreimal so groß wie die des Ersatzbrennstoffs ist ($\rho_c = 401 \text{ kg m}^{-3}$, vgl. Tab. 3.3). Demnach wirkt die Senke für das Eduktgas lokal für gleiche Produkte aus Reaktionsrate und spezifischer Oberfläche beim Buchenholz deutlich stärker als beim RDF. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 4.29 nachzuvollziehen, in der die Bildung des Reaktionsterms für die gasförmigen Spezies innerhalb des Partikels beschrieben wird. Als Resultat entsteht also im Buchenholz bei gleichen Umsatzraten dX/dt , ausgelöst durch eine höhere Kohlenstoffdichte, ein stärkerer Verbrauch des Eduktgases. Hier sinken deswegen die Molanteile von der Gasphase hin zur Partikeloberfläche stärker ab.

Diese Unterschiede in den Verläufen der radialen Eduktgasmolanteile sind bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise $T_g = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht zu beobachten (vgl. Abb. 5.16). Dies liegt an der Tatsache, dass in diesem Temperaturbereich vor allem für die Vergasungsreaktionen die Umsatzraten des Buchenholzes deutlich unterhalb derer des RDF liegen, wie in Abbildung 5.18 zu erkennen ist.

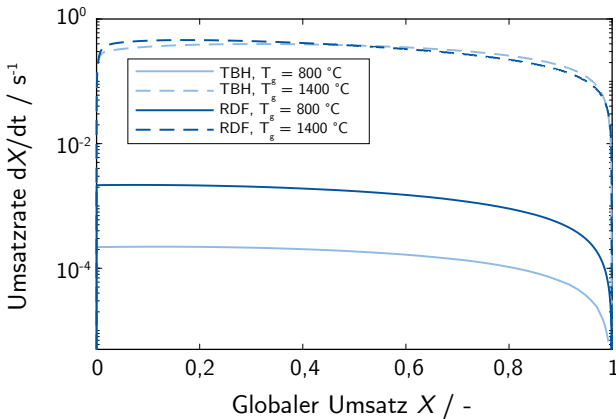


Abbildung 5.18: Umsatzraten dX/dt bei $T_g = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_g = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die thermochemische Umsetzung von Kokspartikeln, hergestellt aus Rheinischer Braunkohle, torrefiziertem Buchenholz und einem Ersatzbrennstoff aus Reststoffen, experimentell und modellgestützt untersucht. Fokus lag dabei auf den heterogenen Reaktionen des festen Kohlenstoffs mit Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid sowie Sauerstoff.

Nach den einleitenden Abschnitten 1 und 2 erfolgte in Kapitel 3.1 die Charakterisierung der Brennstoffpartikel hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen und optischen Eigenschaften. Die Proximat- und Immediatanalysen der Proben in ihrem unpyrolysierten Zustand legten zunächst signifikante Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung offen, die in einem *Van-Krevelen*-Diagramm graphisch dargestellt wurden. Darin wurde deutlich, dass die Freisetzung der flüchtigen Brennstoffbestandteile während der Pyrolyse zu Kokspartikeln mit sehr ähnlichen Kohlenstoffgehalten zwischen 94,1–96,9% (waf) und entsprechend niedrigen atomaren O/C- (0,004–0,021) und H/C-Verhältnissen (0,12–0,14) führte. Die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung wurden durch Untersuchungen der Brennstoffoberfläche mittels ATR-Infrarotspektroskopie näher inspiziert: Hier wurde gezeigt, dass die Brennstoffe im Ausgangszustand eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen aufweisen: Während Buchenholz und in Teilen auch der Ersatzbrennstoff typische Oberflächenbindungen lignocellulosehaltiger Stoffe besitzen, zeigt Braunkohle für fossile Brennstoffe charakteristische aromatische Absorptionsbanden. Indessen wurde festgestellt, dass die Pyrolyse mit Abspaltung funktioneller Gruppen einhergeht, wodurch insbesondere sauerstoffbeinhaltende Bindungen wie Hydroxyl- und Carbonylgruppen bei den Pyrolysaten deutlich schwächer ausgeprägt sind als bei den unbehandelten Brennstoffen. Während die Pyrolyse im Hinblick auf die elementare Zusammensetzung und die chemischen Bindungen auf der Partikeloberfläche augenscheinlich zu einer Angleichung der verschiedenen Brennstoffe führte, konnte mit verschiedenen optischen und physikalischen Messmethoden gezeigt werden, dass zwischen den Pyrolysaten deutliche strukturelle Unterschiede existieren: Zum einen zeigte

eine quantitative Analyse der Oberfläche, dass sich das pyrolysierte Buchenholz sowie die Rheinische Braunkohle durch eine hohe massenspezifische Oberfläche auszeichnen. Der reststoffbasierte Brennstoff besitzt dagegen diesbezüglich einen Wert, der im Vergleich zu den anderen Brennstoffen weniger als ein Viertel ausmacht. Zum anderen offenbarten Untersuchungen der wahren und scheinbaren Partikeldichten, dass sowohl der biogene als auch der fossile Brennstoff eine deutlich höhere Porosität aufweisen als der Ersatzbrennstoff. Weiterhin zeigte eine Analyse des Mineraliengehalts der Brennstoffe, dass besonders die Braunkohle einen großen Gehalt an potenziell katalytisch wirkender Komponenten hat, was sich in einem hohen Alkali-Index widerspiegelt.

Die Beschreibung des Versuchsaufbaus zur Vermessung der heterogenen Reaktionen des festen Kohlenstoffs mit Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff sowie die Auswertemethodik wurden in den Kapiteln 3.2 und 3.3 präsentiert. Das Messsystem besteht aus einem Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab in Kombination mit einem FTIR-Spektrometer zur kontinuierlichen Bestimmung der Konzentrationen im Abgas. Die Haupteigenschaften des Aufbaus bzw. der Messungen sind:

- Vermessung heterogener Reaktionen mit H_2O , CO_2 und O_2 im Temperaturbereich 450–1200 °C.
- Partikelauflöseraten von etwa $1 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^4 \text{ K s}^{-1}$ bei unbegrenzter Partikelverweilzeit im Wirbelbett.
- Maximal messbare Reaktionsgeschwindigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, entsprechend einer Konversionszeit von circa 15 s bei $X = 99\%$.

In Kapitel 4 wurde das erarbeitete Schalenmodell zur Beschreibung der Konversion eines einzelnen Brennstoffpartikels vorgestellt. Dieses zeichnet sich durch folgende wesentliche Eigenschaften aus:

- Berechnung der thermochemischen Konversion eines einzelnen Brennstoffpartikels auf Grundlage transients, eindimensionaler Stoffmengenbilanzen und einer globalen Energiebilanz. Berücksichtigung des partikelinternen Stofftransports durch diffusive und viskose, druckgetriebene Effekte.
- Integration der heterogenen Reaktionskinetik durch einen Reaktionsgas übergreifenden Reaktionsmechanismus, abgeleitet aus publizierten Ansätzen der Literatur.

-
- Implementierung einer beweglichen Randbedingung zur Erfassung der veränderlichen Wärme- und Stofftransportströme während der Konversion und des damit einhergehenden Schrumpfens des Partikels.

Die experimentellen Ergebnisse wurden in Kapitel 5.1 vorgestellt und mit einem vereinfachten Reaktionsmodell, dem Random-Pore-Model in Kombination mit dem Ansatz n -ter Ordnung, abgebildet. Dabei zeigte sich, dass das Modell im Allgemeinen gut zur Wiedergabe der experimentellen Daten geeignet ist. Jedoch treten besonders im späten Konversionsverlauf Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf. Diese Beobachtung wurde sowohl auf eine thermische Deaktivierung als auch auf verteilte Aktivierungsenergien im Brennstoffpartikel zurückgeführt und mathematisch mit einer Reduktion der Reaktionsrate modelliert. Zur Berücksichtigung intrapartikulärer Diffusion wurde der Ansatz von *Thiele* angewendet, mit dessen Hilfe eine Einteilung der experimentellen Datenpunkte in die Reaktionsregime I und II erfolgte, d. h. in einen intrinsisch kontrollierten und einen durch Stofftransportprozesse limitierten Bereich. Bezüglich der Brennstoffreaktivität zeigte sich dabei schließlich folgendes Bild:

Die Vergasungsreaktionen mit CO_2 und H_2O verlaufen für Braunkohle und den Ersatzbrennstoff auf einem ähnlichen kinetischen Niveau; Buchenholz reagiert hingegen im niederen Temperaturbereich um einen Faktor 10 langsamer als die anderen beiden Brennstoffe, was anhand des ermittelten Reaktionsmechanismus auf eine substanziell niedrigere CO_2 - und H_2O -Adsorptionsrate zurückzuführen ist, welche die Gesamtreaktionsrate limitiert. Ursächlich hierfür sind vermutlich Eigenschaften der Brennstoffoberfläche, insbesondere katalytische Effekte zum einen und die auftretenden chemischen Bindungstypen des Kohlenstoffs zum anderen. Im höheren Temperaturbereich gleichen sich die Reaktionsraten an, was primär durch niedrigere diffusive Transportwiderstände im torrefizierten Buchenholz und dem damit verbundenen Übergang hin zu Regime II bei höheren Temperaturen zu begründen ist.

Im Gegensatz dazu liegen die Umsatzgeschwindigkeiten der Sauerstoff involvierenden, heterogenen Reaktionen dichter beisammen, besonders unter Regime II-Bedingungen sind die Unterschiede gering. Die Konversion des torrefizierten Buchenholzes schreitet auch in diesem Fall am langsamsten voran, die Differenzen zum RDF betragen bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ rund 30 %. Im direkten Vergleich zu den Vergasungsreaktionen läuft die Verbrennung mit O_2 bei ebenfalls $800\text{ }^\circ\text{C}$ bis zu 3100-mal schneller ab.

Durch numerische Regressionen wurden aus den Experimenten kinetische Parameter sowohl für ein vereinfachtes Reaktionsmodell mit konstanter Reaktionsrate als auch für das eindimensionale Schalenmodell extrahiert. Während sich die Parameter des vereinfachten Modells vor allem für die Implementierung in CFD-Codes eignen, liefern die Parameter des Schalenmodells eine Grundlage für detaillierte reaktionskinetische Untersuchungen.

Ein wichtiger Befund dieser Arbeit ist, dass die quantitative Brennstoffoberfläche der untersuchten Proben keine direkte Prognose der Umsatzgeschwindigkeiten zulässt. Auch für eine relative Einordnung der Reaktivitäten der drei untersuchten Brennstoffe ist diese Größe ungeeignet: Während generell der Zusammenhang $S_{g,rdf} \ll S_{g,tbh} \approx S_{g,rbk}$ gilt, liegen die Konversionsgeschwindigkeiten des Ersatzbrennstoffs RDF stets in ähnlicher Größenordnung wie die der Braunkohle RBK. Gleichzeitig offenbarte das Buchenholz trotz hoher spezifischer Oberfläche im betrachteten Parameterraum die geringsten Umsatzgeschwindigkeiten.

Anders als die spezifische Oberfläche liefert der Alkali-Index einen Anhaltspunkt für die relative Einordnung der Konversionsgeschwindigkeiten der Brennstoffe und weist damit darauf hin, dass katalytische Effekte einen maßgeblichen Einfluss auf die heterogene Konversionsraten ausüben. Nichtsdestotrotz können mit dieser Kennzahl die einerseits signifikanten Unterschiede in der Umsetzung mit CO_2 bzw. H_2O und die andererseits ähnlich schnell ablaufenden Reaktionen mit O_2 nicht begründet werden. Dies wurde als Indiz aufgefasst, dass weitere Ursachen wie beispielsweise je nach Reaktionsgas selektiv reaktive funktionelle Gruppen und/oder selektiv agierende katalytische Mineralien zur Umsatzgeschwindigkeit beitragen. Schlussendlich werden als Resultat dieser Arbeit diese beiden genannten Faktoren, also die katalytische Aktivität mineralischer Komponenten sowie die Art der chemischen Bindungen, in denen der Kohlenstoff im Brennstoff vorliegt, als die wesentlichsten Einflussgrößen auf die intrinsische Reaktionskinetik angesehen. Diese intrinsische Reaktionskinetik bildet im Zusammenspiel mit den Partikel-internen und -externen Stofftransporteffekten letztlich die Globalkinetik, welche die thermochemische Konversion fester Brennstoffe umfassend beschreibt.

Literatur

- [1] Abad, A., Cardona, S. C., Torregrosa, J. I., López, F. und Navarro-Laboulais, J. „Flow Analysis Deconvolution for Kinetic Information Reconstruction“. In: *Journal of Mathematical Chemistry* 38 (2) (2005), S. 271–292. DOI: 10.1007/s10910-005-5422-8.
- [2] Adánez, J., Diego, L. F. de, García-Labiano, F., Abad, A. und Abanades, J. C. „Determination of Biomass Char Combustion Reactivities for FBC Applications by a Combined Method“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (20) (2001), S. 4317–4323. DOI: 10.1021/ie0102394.
- [3] Alba Group Europe. *Ein hocheffizienter und klimafreundlicher Brennstoff – Grüne Kohle. Ihr innovativer Spezialist für MPS-Technologie*. 2019. URL: <https://www.alba.info/unternehmen/anlagentechnik/restabfallrecycling-gruene-kohle/> (besucht am 26.03.2020).
- [4] Aranda, G., Grootjes, A. J., van der Meijden, C. M., van der Drift, A., Gupta, D. F., Sonde, R. R., Poojari, S. und Mitra, C. B. „Conversion of High-Ash Coal under Steam and CO₂ Gasification Conditions“. In: *Fuel Processing Technology* 141 (2016), S. 16–30. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.06.006.
- [5] Barrio, M. „Experimental Investigation of Small-Scale Gasification of Woody Biomass“. Dissertation. Norwegian University of Science and Technology, 2002.
- [6] Berman, R. G. und Brown, T. H. „Heat Capacity of Minerals in the System Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂: Representation, Estimation, and High Temperature Extrapolation“. In: *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89 (2-3) (1985), S. 168–183. DOI: 10.1007/BF00379451.

- [7] Bhatia, S. K. und Perlmutter, D. D. „A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control“. In: *AIChE Journal* 26 (3) (1980), S. 379–386. DOI: 10.1002/aic.690260308.
- [8] Bird, R. B., Stewart, W. E. und Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*. 2. Auflage. Wiley International Edition. Wiley, 2006.
- [9] Blackwood, J. D. und Ingeme, A. J. „The Reaction of Carbon with Carbon Dioxide at High Pressure“. In: *Australian Journal of Chemistry* 13 (2) (1960), S. 194–209. DOI: 10.1071/CH9600194.
- [10] Blackwood, J. D. und McGrory, F. „The Carbon-Steam Reaction at High Pressure“. In: *Australian Journal of Chemistry* 11 (1) (1958), S. 16–33. DOI: 10.1071/CH9580016.
- [11] Bridgeman, O. C. und Aldrich, E. W. „Vapor Pressure Tables for Water“. In: *Journal of Heat Transfer* 86 (2) (1964), S. 279–286. DOI: 10.1115/1.3687121.
- [12] Campbell, P. „Investigation into the Roles of Surface Oxide Complexes and their Distributions in the Carbon-Oxygen Heterogeneous Reaction Mechanism“. Dissertation. Stanford University, 2005.
- [13] Campbell, P. und Mitchell, R. E. „The impact of the distributions of surface oxides and their migration on characterization of the heterogeneous carbon–oxygen reaction“. In: *Combustion and Flame* 154 (1-2) (2008), S. 47–66. DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.11.002.
- [14] Campbell, P., Mitchell, R. E. und Ma, L. „Characterization of Coal Char and Biomass Char Reactivities to Oxygen“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (1) (2002), S. 519–526. DOI: 10.1016/S1540-7489(02)80067-0.
- [15] Cozzani, V. „Reactivity in Oxygen and Carbon Dioxide of Char Formed in the Pyrolysis of Refuse-Derived Fuel“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (4) (2000), S. 864–872. DOI: 10.1021/ie990534c.
- [16] Dandekar, A., Baker, R. und Vannice, M. A. „Characterization of Activated Carbon, Graphitized Carbon Fibers and Synthetic Diamond Powder Using TPD and DRIFTS“. In: *Carbon* 36 (12) (1998), S. 1821–1831. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00154-7.

-
- [17] DeGroot, W. F. und Shafizadeh, F. „Kinetics of Gasification of Douglas Fir and Cottonwood Chars by Carbon Dioxide“. In: *Fuel* 63 (2) (1984), S. 210–216. DOI: 10.1016/0016-2361(84)90039-5.
- [18] Di Blasi, C. „Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2) (2009), S. 121–140. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.08.001.
- [19] Di Blasi, C., Buonanno, F. und Branca, C. „Reactivities of Some Biomass Chars in Air“. In: *Carbon* 37 (8) (1999), S. 1227–1238. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00319-4.
- [20] DIN 51718. *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2002. DOI: 10.31030/9226705.
- [21] DIN 51719. *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1997. DOI: 10.31030/7346447.
- [22] DIN 51720. *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2001. DOI: 10.31030/9065360.
- [23] Du, Z. „Kinetic Modeling of Carbon Oxidation“. Dissertation. Massachusetts Institute of Technology, 1990.
- [24] Du, Z., Sarofim, A. F. und Longwell, J. P. „Activation Energy Distribution in Temperature-Programmed Desorption: Modeling and Application to the Soot Oxygen System“. In: *Energy & Fuels* 4 (3) (1990), S. 296–302. DOI: 10.1021/ef00021a014.
- [25] Düdler, H., Wütscher, A., Stoll, R. und Muhler, M. „Synthesis and Characterization of Lignite-Like Fuels Obtained by Hydrothermal Carbonization of Cellulose“. In: *Fuel* 171 (2016), S. 54–58. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.12.031.
- [26] Dufour, A., Quartassi, B., Bounaceur, R. und Zoulalian, A. „Modelling intra-particle phenomena of biomass pyrolysis“. In: *Chemical Engineering Research and Design* 89 (10) (2011), S. 2136–2146. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.01.005.

- [27] Epstein, N. „On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media“. In: *Chemical Engineering Science* 44 (3) (1989), S. 777–779. DOI: 10.1016/0009-2509(89)85053-5.
- [28] Ergun, S. „Kinetics of the Reaction of Carbon with Carbon Dioxide“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 60 (4) (1956), S. 480–485. DOI: 10.1021/j150538a022.
- [29] Espinal, J. F., Montoya, A., Mondragón, F. und Truong, T. N. „A DFT Study of Interaction of Carbon Monoxide with Carbonaceous Materials“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (3) (2004), S. 1003–1008. DOI: 10.1021/jp0308211.
- [30] Essenhigh, R. H., Froberg, R. und Howard, J. B. „Combustion Behavior of Small Particles“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 57 (9) (1965), S. 32–43. DOI: 10.1021/ie50669a007.
- [31] Faix, O., Jakab, E., Till, F. und Szkely, T. „Study on Low Mass Thermal Degradation Products of Milled Wood Lignins by Thermogravimetry-Mass-Spectrometry“. In: *Wood Science and Technology* 22 (4) (1988), S. 323–334. DOI: 10.1007/BF00353322.
- [32] Fengel, D. und Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin und New York: Walter de Gruyter, 1989.
- [33] Font, R., Marcilla, A., Verdú, E. und Devesa, J. „Thermogravimetric Kinetic Study of the Pyrolysis of Almond Shells and Almond Shells Impregnated with CoCl_2 “. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 21 (3) (1991), S. 249–264. DOI: 10.1016/0165-2370(91)80001-0.
- [34] Gadsby, J., Hinshelwood, C. N. und Sykes, K. W. „The Kinetics of the Reactions of the Steam-Carbon System“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 187 (1009) (1946), S. 129–151. DOI: 10.1098/rspa.1946.0071.
- [35] Gadsby, J., Long, F. J., Sleightholm, P. und Sykes, K. W. „The Mechanism of the Carbon Dioxide-Carbon Reaction“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 193 (1034) (1948), S. 357–376. DOI: 10.1098/rspa.1948.0051.

- [36] García-Camprubí, M., Sánchez-Insa, A. und Fueyo, N. „Multimodal Mass Transfer in Solid-Oxide Fuel-Cells“. In: *Chemical Engineering Science* 65 (5) (2010), S. 1668–1677. DOI: 10.1016/j.ces.2009.11.006.
- [37] Geier, M., Shaddix, C. R. und Holzleithner, F. „A Mechanistic Char Oxidation Model Consistent with Observed CO₂/CO Production Ratios“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2) (2013), S. 2411–2418. DOI: 10.1016/j.proci.2012.07.009.
- [38] Gómez-Barea, A., Ollero, P. und Fernández-Baco, C. „Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 1. Experimental Investigation“. In: *Energy & Fuels* 20 (5) (2006), S. 2202–2210. DOI: 10.1021/ef050365a.
- [39] Gövert, B. „Char Combustion Kinetics Using a Micro Fluidized Bed Reactor“. Dissertation. RWTH Aachen University, 2018. DOI: 10.18154/RWTH-2019-00500.
- [40] Gövert, B., Pielsticker, S., Kreitzberg, T., Habermehl, M., Hatzfeld, O. und Kneer, R. „Measurement of Reaction Rates for Pulverized Fuel Combustion in Air and Oxyfuel Atmosphere Using a Novel Fluidized Bed Reactor Setup“. In: *Fuel* 201 (2017), S. 81–92. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.03.009.
- [41] Grønli, M. G. und Melaaen, M. C. „Mathematical Model for Wood Pyrolysis - Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions“. In: *Energy & Fuels* 14 (4) (2000), S. 791–800. DOI: 10.1021/ef990176q.
- [42] Guizani, C., Escudero Sanz, F. J. und Salvador, S. „Influence of Temperature and Particle Size on the Single and Mixed Atmosphere Gasification of Biomass Char with H₂O and CO₂“. In: *Fuel Processing Technology* 134 (2015), S. 175–188. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.031.
- [43] Gunn, D. J. „Transfer of Heat or Mass to Particles in Fixed and Fluidised Beds“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 21 (4) (1978), S. 467–476. DOI: 10.1016/0017-9310(78)90080-7.
- [44] Hager, H. „The Origin of the Tertiary Lignite Deposits in the Lower Rhine Region, Germany“. In: *International Journal of Coal Geology* 23 (1-4) (1993), S. 251–262. DOI: 10.1016/0166-5162(93)90051-B.

- [45] Hajaligol, M. R., Howard, J. B., Longwell, J. P. und Peters, W. A. „Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 21 (3) (1982), S. 457–465. DOI: 10.1021/i200018a019.
- [46] Hanley, H. J. M. und Ely, J. F. „The Viscosity and Thermal Conductivity Coefficients of Dilute Nitrogen and Oxygen“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2 (4) (1973), S. 735–756. DOI: 10.1063/1.3253131.
- [47] Haugen, N. E. L., Mitchell, R. E. und Tilghman, M. B. „A Comprehensive Model for Char Particle Conversion in Environments Containing O₂ and CO₂“. In: *Combustion and Flame* 162 (4) (2015), S. 1455–1463. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.015.
- [48] Haugen, N. E. L., Tilghman, M. B. und Mitchell, R. E. „The Conversion Mode of a Porous Carbon Particle During Oxidation and Gasification“. In: *Combustion and Flame* 161 (2) (2014), S. 612–619. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.09.012.
- [49] Hawley, M. C., Boyd, M., Anderson, C. und DeVera, A. „Gasification of Wood Char and Effects of Intraparticle Transport“. In: *Fuel* 62 (2) (1983), S. 213–216. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90201-6.
- [50] Haynes, B. S. und Newbury, T. G. „Oxyreactivity of Carbon Surface Oxides“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2) (2000), S. 2197–2203. DOI: 10.1016/S0082-0784(00)80629-3.
- [51] Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95. Auflage. CRC Press, 2014.
- [52] Hemati, M. und Laguerie, C. „Determination of the Kinetics of the Wood Sawdust Steam-Gasification of Charcoal in a Thermobalance“. In: *Entropie* 142 (29) (1988).
- [53] Himmelsbach, D. S., Hellgeth, J. W. und McAlister, D. D. „Development and Use of an Attenuated Total Reflectance/Fourier Transform Infrared (ATR/FT-IR) Spectral Database to Identify Foreign Matter in Cotton“. In: *Journal of agricultural and food chemistry* 54 (20) (2006), S. 7405–7412. DOI: 10.1021/jf052949g.

- [54] Hohmann, M. *Statistik der Kohlenwirtschaft: Braunkohlenförderung im Rheinland bis 2019*. URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/160027/umfrage/braunkohlenfoerderung-im-rheinland-seit-1950/> (besucht am 19.03.2020).
- [55] Hong, J., Hecker, W. C. und Fletcher, T. H. „Improving the Accuracy of Predicting Effectiveness Factors for m -th Order and Langmuir Rate Equations in Spherical Coordinates“. In: *Energy & Fuels* 14 (3) (2000), S. 663–670. DOI: 10.1021/ef9902193.
- [56] Huang, Y., Zhang, M., Lyu, J., Yang, H. und Liu, Q. „Modeling study on effects of intraparticle mass transfer and secondary reactions on oil shale pyrolysis“. In: *Fuel* 221 (2018), S. 240–248. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.076.
- [57] Hurt, R. H. und Calo, J. M. „Semi-Global Intrinsic Kinetics for Char Combustion Modeling“. In: *Combustion and Flame* 125 (3) (2001), S. 1138–1149. DOI: 10.1016/S0010-2180(01)00234-6.
- [58] Hurt, R. H. und Haynes, B. S. „On the Origin of Power-Law Kinetics in Carbon Oxidation“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2) (2005), S. 2161–2168. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.131.
- [59] Hüttinger, K. J. „Active Sites and Carbon Gasification Kinetics: Theoretical Treatment and Experimental Results“. In: *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*. Hrsg. von Lahaye, J. und Ehrburger, P. Bd. 67. Dordrecht: Springer, 1991, S. 163–173. DOI: 10.1007/978-94-011-3310-4.
- [60] Hüttinger, K. J. und Michenfelder, A. „Molecular Structure of a Brown Coal“. In: *Fuel* 66 (8) (1987), S. 1164–1165. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90319-X.
- [61] IEA - International Energy Agency. *World Energy Outlook 2019*. Paris: OECD Publishing, 2019. DOI: 10.1787/20725302.
- [62] Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L. und Lavine, A. S. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 6. Auflage. Wiley, 2007.

- [63] Janse, A. M. C., Jonge, H. G. de, Prins, W. und van Swaaij, W. P. M. „Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (10) (1998), S. 3909–3918. DOI: 10.1021/ie970705i.
- [64] Jones, J. M., Darvell, L. I., Bridgeman, T. G., Pourkashanian, M. und Williams, A. „An Investigation of the Thermal and Catalytic Behaviour of Potassium in Biomass Combustion“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2) (2007), S. 1955–1963. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.093.
- [65] Jordal, K., Anheden, M., Yan, J. und Strömberg, L. „Oxyfuel Combustion For Coal-Fired Power Generation with CO₂ Capture - Opportunities and Challenges“. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies - Vancouver, Canada I* (1) (2005), S. 201–209. DOI: 10.1016/B978-008044704-9/50021-5.
- [66] Kaltschmitt, M., Hartmann, H. und Hofbauer, H. *Energie aus Biomasse*. Springer Berlin, Heidelberg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-662-47438-9.
- [67] Kashiwagi, T. und Nambu, H. „Global Kinetic Constants for Thermal Oxidative Degradation of a Cellulosic Paper“. In: *Combustion and Flame* 88 (3-4) (1992), S. 345–368. DOI: 10.1016/0010-2180(92)90039-R.
- [68] Koenig, P. C., Squires, R. G. und Laurendeau, N. M. „Evidence for Two-Site Model of Char Gasification by Carbon Dioxide“. In: *Carbon* 23 (5) (1985), S. 531–536. DOI: 10.1016/0008-6223(85)90089-2.
- [69] Kojima, T., Assavadakorn, P. und Furusawa, T. „Measurement and Evaluation of Gasification Kinetics of Sawdust Char with Steam in an Experimental Fluidized Bed“. In: *Fuel Processing Technology* 36 (1-3) (1993), S. 201–207. DOI: 10.1016/0378-3820(93)90028-3.
- [70] Kreitzberg, T., Hausteine, H. D., Gövert, B. und Kneer, R. „Investigation of Gasification Reaction of Pulverized Char Under N₂/CO₂ Atmosphere in a Small-Scale Fluidized Bed Reactor“. In: *Journal of Energy Resources Technology* 138 (4) (2016). DOI: 10.1115/1.4032791.

- [71] Kreitzberg, T., Wirch, N., Bormann, C., Pielsticker, S., Hatzfeld, O., Mayer, J. und Kneer, R. „Thermally Induced Changes in Microstructure and Reactivity of Biogenic and Fossil Fuel Particles“. In: *Applied Energy* 254 (2019), S. 113607. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113607.
- [72] Krzack, S., Gutte, H. und Meyer, B. *Stoffliche Nutzung von Braunkohle*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2018. DOI: 10.1007/978-3-662-46251-5.
- [73] Laurendeau, N. M. „Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 4 (4) (1978), S. 221–270. DOI: 10.1016/0360-1285(78)90008-4.
- [74] Li, Q., Wang, Z., He, Y., Sun, Q., Zhang, Y., Kumar, S., Zhang, K. und Cen, K. „Pyrolysis Characteristics and Evolution of Char Structure during Pulverized Coal Pyrolysis in Drop Tube Furnace: Influence of Temperature“. In: *Energy & Fuels* 31 (5) (2017), S. 4799–4807. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00002.
- [75] Lohmann, U. und Annies, T. *Holz-Handbuch*. 5. Auflage. Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag, 2000.
- [76] Ma, L. „Combustion and Gasification of Chars in Oxygen and Carbon Dioxide at Elevated Pressure“. Dissertation. Stanford University, 2006.
- [77] Ma, L. und Mitchell, R. E. „Modeling Char Oxidation Behavior Under Zone II Burning Conditions at Elevated Pressures“. In: *Combustion and Flame* 156 (1) (2009), S. 37–50. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.06.015.
- [78] Maffei, T., Khatami, R., Pierucci, S., Faravelli, T., Ranzi, E. und Levendis, Y. A. „Experimental and Modeling Study of Single Coal Particle Combustion in O₂/N₂ and Oxy-fuel (O₂/CO₂) Atmospheres“. In: *Combustion and Flame* 160 (11) (2013), S. 2559–2572. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.06.002.
- [79] Mason, E. A. und Saxena, S. C. „Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures“. In: *Physics of Fluids* 1 (5) (1958), S. 361. DOI: 10.1063/1.1724352.
- [80] Mehl, J. B., Huber, M. L. und Harvey, A. H. „Ab Initio Transport Coefficients of Gaseous Hydrogen“. In: *International Journal of Thermophysics* 31 (4-5) (2010), S. 740–755. DOI: 10.1007/s10765-009-0697-9.

- [81] Merrick, D. „Mathematical Models of the Thermal Decomposition of Coal 2. Specific Heats and Heats of Reaction“. In: *Fuel* 62 (5) (1983), S. 540–546. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90223-5.
- [82] Millat, J. und Wakeham, W. A. „The Thermal Conductivity of Nitrogen and Carbon Monoxide in the Limit of Zero Density“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18 (2) (1989), S. 565–581. DOI: 10.1063/1.555827.
- [83] Mitchell, R. E., Ma, L. und Kim, B. „On the Burning Behavior of Pulverized Coal Chars“. In: *Combustion and Flame* 151 (3) (2007), S. 426–436. DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.07.014.
- [84] Montoya, A., Mondragón, F. und Truong, T. N. „First-Principles Kinetics of CO Desorption from Oxygen Species on Carbonaceous Surface“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 106 (16) (2002), S. 4236–4239. DOI: 10.1021/jp0144294.
- [85] Montoya, A., Truong, T.-T. T., Mondragón, F. und Truong, T. N. „CO Desorption from Oxygen Species on Carbonaceous Surface: 1. Effects of the Local Structure of the Active Site and the Surface Coverage“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (27) (2001), S. 6757–6764. DOI: 10.1021/jp0105721.
- [86] Nandi, S. P. und Onischak, M. „Gasification of Chars Obtained from Maple and Jack Pine Woods“. In: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Hrsg. von Overend, R. P., Milne, T. A. und Mudge, L. K. Dordrecht: Springer, 1985, S. 567–587. DOI: 10.1007/978-94-009-4932-4_32.
- [87] Niksa, S., Liu, G.-s. und Hurt, R. H. „Coal Conversion Submodels for Design Applications at Elevated Pressures. Part I. Devolatilization and Char Oxidation“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (5) (2003), S. 425–477. DOI: 10.1016/S0360-1285(03)00033-9.
- [88] Nsakala, N. Y., Essenhigh, R. H. und Walker, P. L. „Studies on Coal Reactivity: Kinetics of Lignite Pyrolysis in Nitrogen at 808°C“. In: *Combustion Science and Technology* 16 (3-6) (1977), S. 153–163. DOI: 10.1080/00102207708946801.

- [89] Nunn, T. R., Howard, J. B., Longwell, J. P. und Peters, W. A. „Studies of the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood“. In: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Hrsg. von Overend, R. P., Milne, T. A. und Mudge, L. K. Dordrecht: Springer, 1985, S. 293–314. DOI: 10.1007/978-94-009-4932-4_16.
- [90] Nzihou, A., Stanmore, B. und Sharrock, P. „A Review of Catalysts For the Gasification of Biomass Char, with Some Reference to Coal“. In: *Energy* 58 (2013), S. 305–317. DOI: 10.1016/j.energy.2013.05.057.
- [91] Ohliger, A., Förster, M. und Kneer, R. „Torrefaction of Beechwood: A Parametric Study Including Heat of Reaction and Grindability“. In: *Fuel* 104 (2013), S. 607–613. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.112.
- [92] Palčonok, G. I. „Heat and Mass Transfer to a Single Particle in Fluidized Bed“. Dissertation. Chalmers University of Technology, 1998.
- [93] Perander, M., DeMartini, N., Brink, A., Kramb, J., Karlström, O., Hemming, J., Moilanen, A., Konttinen, J. und Hupa, M. „Catalytic Effect of Ca and K on CO₂ Gasification of Spruce Wood Char“. In: *Fuel* 150 (2015), S. 464–472. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.02.062.
- [94] Pielsticker, S., Schlögel, K. U., Kreitzberg, T., Hatzfeld, O. und Kneer, R. „Biomass Pyrolysis Kinetics in a Fluidized Bed Reactor: Measurements and Plausibility Verification for Reaction Conditions“. In: *Fuel* 254 (2019), S. 115589. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.05.172.
- [95] Radovic, L. R. „Active Sites in Graphene and the Mechanism of CO₂ Formation in Carbon Oxidation“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (47) (2009), S. 17166–17175. DOI: 10.1021/ja904731q.
- [96] Reina, J., Velo, E. und Puigjaner, L. „Thermogravimetric Study of the Pyrolysis of Waste Wood“. In: *Thermochimica Acta* 320 (1-2) (1998), S. 161–167. DOI: 10.1016/S0040-6031(98)00427-4.
- [97] Rezaei, H., Yazdanpanah, F., Lim, C. J., Lau, A. und Sokhansanj, S. „Pyrolysis of Ground Pine Chip and Ground Pellet Particles“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94 (10) (2016), S. 1863–1871. DOI: 10.1002/cjce.22574.

- [98] Risnes, H., Sørensen, L. H. und Hustad, J. E. „CO₂ Reactivity of Chars from Wheat, Spruce and Coal“. In: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Hrsg. von Bridgwater, A. V. Oxford, UK: Blackwell Science Ltd, 2001, S. 61–72. DOI: 10.1002/9780470694954.ch4.
- [99] Rogelj, J., Luderer, G., Pietzcker, R. C., Kriegler, E., Schaeffer, M., Krey, V. und Riahi, K. „Energy System Transformations for Limiting End-of-Century Warming to Below 1.5 °C“. In: *Nature Climate Change* 5 (6) (2015), S. 519–527. DOI: 10.1038/nclimate2572.
- [100] Rossberg, M. und Wicke, E. „Transportvorgänge und Oberflächenreaktionen bei der Verbrennung graphitischen Kohlenstoffs“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 28 (3) (1956), S. 181–189. DOI: 10.1002/cite.330280309.
- [101] Sakawa, M., Sakurai, Y. und Hara, Y. „Influence of Coal Characteristics on CO₂ Gasification“. In: *Fuel* 61 (8) (1982), S. 717–720. DOI: 10.1016/0016-2361(82)90245-9.
- [102] Salatino, P., Senneca, O. und Masi, S. „Gasification of a Coal Char by Oxygen and Carbon Dioxide“. In: *Carbon* 36 (4) (1998), S. 443–452. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00228-5.
- [103] Schiesser, W. E. *The Numerical Method of Lines: Integration of Partial Differential Equations*. Academic Press, Inc., 1991.
- [104] Senneca, O., Russo, P., Salatino, P. und Masi, S. „The Relevance of Thermal Annealing to the Evolution of Coal Char Gasification Reactivity“. In: *Carbon* 35 (1) (1997), S. 141–151. DOI: 10.1016/S0008-6223(96)00134-0.
- [105] Statistisches Bundesamt. *Abfallbilanz 2018: Abfallaufkommen/-verbleib, Abfallintensität, Abfallaufkommen nach Wirtschaftszweigen*. 2018. URL: <https://www.destatis.de/> (besucht am 02.03.2021).
- [106] Thiele, E. W. „Relation Between Catalytic Activity and Size of Particle“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 31 (7) (1939), S. 916–920. DOI: 10.1021/ie50355a027.
- [107] Thurner, F. und Mann, U. „Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 20 (3) (1981), S. 482–488. DOI: 10.1021/i200014a015.

- [108] Tilghman, M. B., Haugen, N. E. L. und Mitchell, R. E. „Comprehensive Char Particle Gasification Model Adequate for Entrained-Flow and Fluidized-Bed Gasifiers“. In: *Energy & Fuels* 31 (3) (2017), S. 2164–2174. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02148.
- [109] Tilghman, M. B. und Mitchell, R. E. „Coal and Biomass Char Reactivities in Gasification and Combustion Environments“. In: *Combustion and Flame* 162 (9) (2015), S. 3220–3235. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.05.009.
- [110] Tolvanen, H., Kokko, L. und Raiko, R. „Fast Pyrolysis of Coal, Peat and Torrefied Wood: Mass Loss Study with a Drop-Tube Reactor, Particle Geometry Analysis, and Kinetics Modeling“. In: *Fuel* 111 (2013), S. 148–156. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.04.030.
- [111] Tsai, N. „Influence of High CO Concentration on the CO₂ Gasification of a Selected Coal Char“. Dissertation. Stanford University, 2000.
- [112] United Nations Treaty Collection. *Paris Agreement*. URL: https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-7-d&chapter=27&clang=_en (besucht am 01.03.2021).
- [113] van Krevelen, D. W. „Graphical-Statistical Method for the Study of Structure and Reaction Processes of Coal“. In: *Fuel* 29 (1950), S. 269–284.
- [114] Vargaftik, N. B. *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases: Pure Substances and Mixtures*. 2. Auflage. Berlin: Springer, 1975.
- [115] Versypt, A. N. F. und Braatz, R. D. „Analysis of Finite Difference Discretization Schemes for Diffusion in Spheres with Variable Diffusivity“. In: *Computers & chemical engineering* 71 (2014), S. 241–252. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2014.05.022.
- [116] Wagenaar, B. M., Prins, W. und van Swaaij, W. „Flash Pyrolysis Kinetics of Pine Wood“. In: *Fuel Processing Technology* 36 (1-3) (1993), S. 291–298. DOI: 10.1016/0378-3820(93)90039-7.
- [117] Ward, S. M. und Braslaw, J. „Experimental Weight Loss Kinetics of Wood Pyrolysis Under Vacuum“. In: *Combustion and Flame* 61 (3) (1985), S. 261–269. DOI: 10.1016/0010-2180(85)90107-5.

- [118] Washburn, E. W. „Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 7 (4) (1921), S. 115–116. DOI: 10.1073/pnas.7.4.115.
- [119] Weissenböck, G. „Ligninbiosynthese und Lignifizierung pflanzlicher Zellwände“. In: *Biologie in unserer Zeit* 6 (5) (1976), S. 140–147. DOI: 10.1002/biuz.19760060504.
- [120] Wen, B., Zhang, J.-J., Zhang, S.-Z., Shan, X.-Q., Khan, S. U. und Xing, B. „Phenanthrene Sorption to Soil Humic Acid and Different Humin Fractions“. In: *Environmental science & technology* 41 (9) (2007), S. 3165–3171. DOI: 10.1021/es062262s.
- [121] Wheeler, A. „Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores“. In: *Advances in Catalysis* 3 (1951), S. 249–327. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60109-1.
- [122] Wilke, C. R. „A Viscosity Equation for Gas Mixtures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 18 (4) (1950), S. 517–519. DOI: 10.1063/1.1747673.
- [123] Yu, J., Zhu, J.-h., Guo, F., Duan, Z.-k., Liu, Y.-y. und Xu, G.-w. „Reaction Kinetics and Mechanism of Biomass Pyrolysis in a Micro-Fluidized Bed Reactor“. In: *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 38 (6) (2010), S. 666–672. DOI: 10.1016/S1872-5813(11)60002-9.
- [124] Zhang, Y., Ashizawa, M., Kajitani, S. und Miura, K. „Proposal of a Semi-Empirical Kinetic Model to Reconcile with Gasification Reactivity Profiles of Biomass Chars“. In: *Fuel* 87 (4-5) (2008), S. 475–481. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.04.026.

A Anhang

A.1 Feste Brennstoffe

Im Anhang A.1 sind weiterführende Details zu den untersuchten Brennstoffpartikeln gesammelt.

Abbildung A.1 beinhaltet eine von *Weissenböck* [119] vorgeschlagene Zusammensetzung des Lignins von Buchenholz. Die drei Grundbausteine bilden sich aus den drei in Kapitel 2.1, Abbildung 2.2 vorgestellten Molekülen. Das hier gezeigte Beispiel setzt sich konkret aus 14 Molekülen Coniferylalkohol, 10 Molekülen Sinapylalkohol und einem Molekül *p*-Cumarylalkohol zusammen.

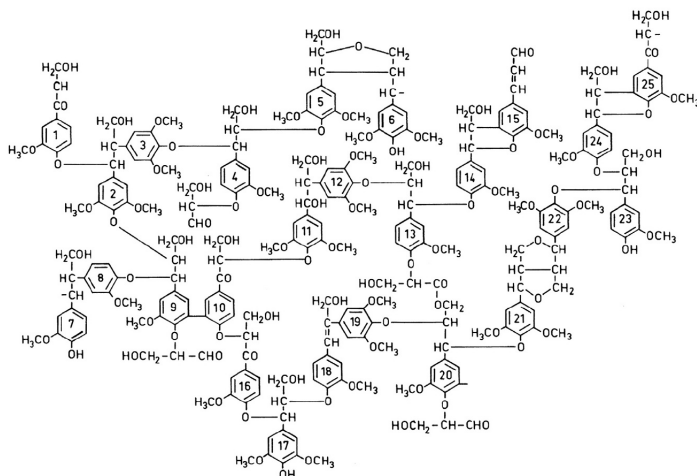


Abbildung A.1: Struktur des Buchenholzlignins nach *Weissenböck* [119].

Beispiele möglicher sauerstoffbeinhaltender funktioneller Gruppen auf kohlenstoffhaltigen Brennstoffoberflächen wurden von *Du* [23] postuliert und sind in Abbildung A.2 dargestellt.

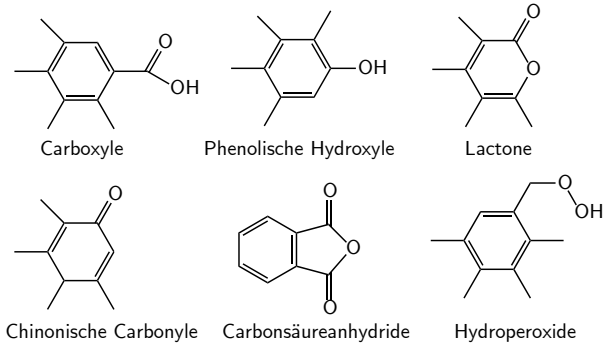


Abbildung A.2: Sauerstoffbeinhaltende funktionelle Gruppen.

Abbildung A.3 zeigt exemplarisch die Desorptionsreaktion von CO aus einer Semichinonverbindung [84].

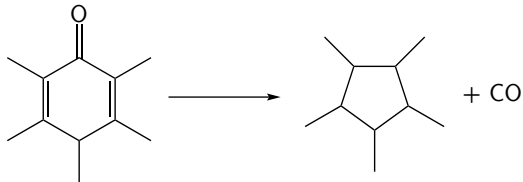


Abbildung A.3: Exemplarische Desorption von CO [84].

Die REM-Aufnahmen in Abbildung A.4 zeigen Details der unpyrolysierten Brennstoffpartikel. Abbildung A.5 beinhaltet Vergrößerungen eines Porenkanals.

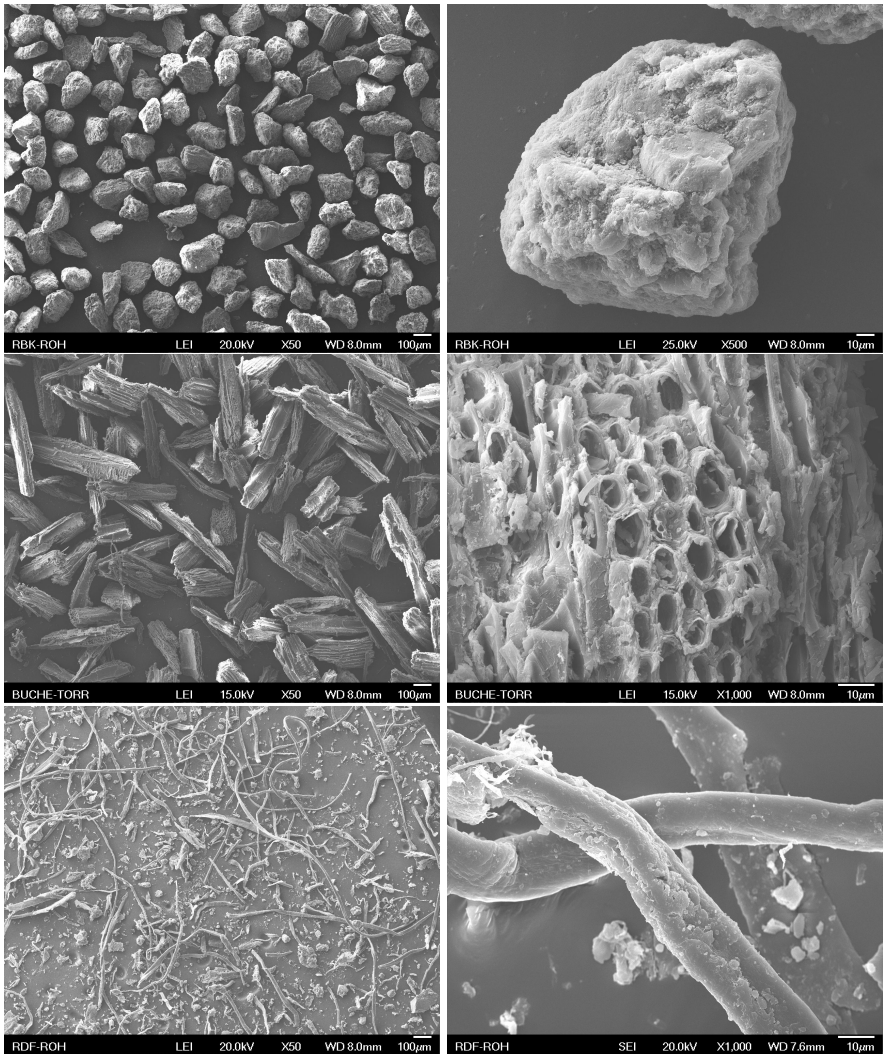


Abbildung A.4: REM-Aufnahmen der Braunkohle (oben), des torrefizierten Buchenholzes (mittig) und des Ersatzbrennstoffs (unten).

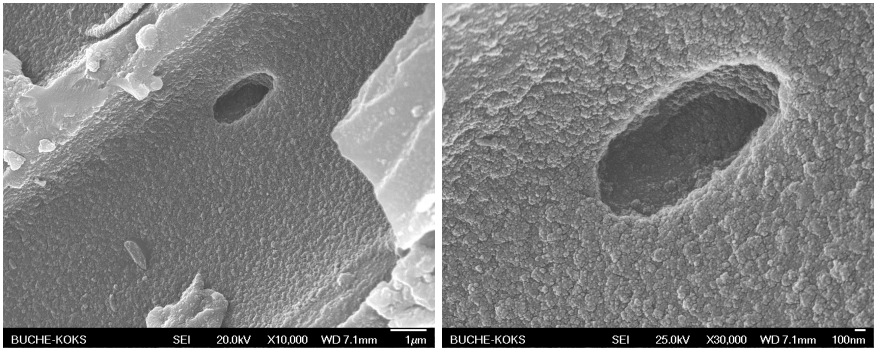


Abbildung A.5: REM-Aufnahmen des pyrolysierten Buchenholzes.



Abbildung A.6: Abfallbrennstoff RDF im ungemahlene Zustand.

A.2 Versuchsaufbau und -auswertung

Das axiale Temperaturprofil entlang des Reaktors wurde experimentell durch Einführen eines Thermoelements in das Dosierrohr auf diversen Höhen bestimmt. So wurden bei verschiedenen im Wirbelbett eingestellten Temperaturen T_{set} die in Abbildung A.7 dargestellten Temperaturverläufe gemessen.

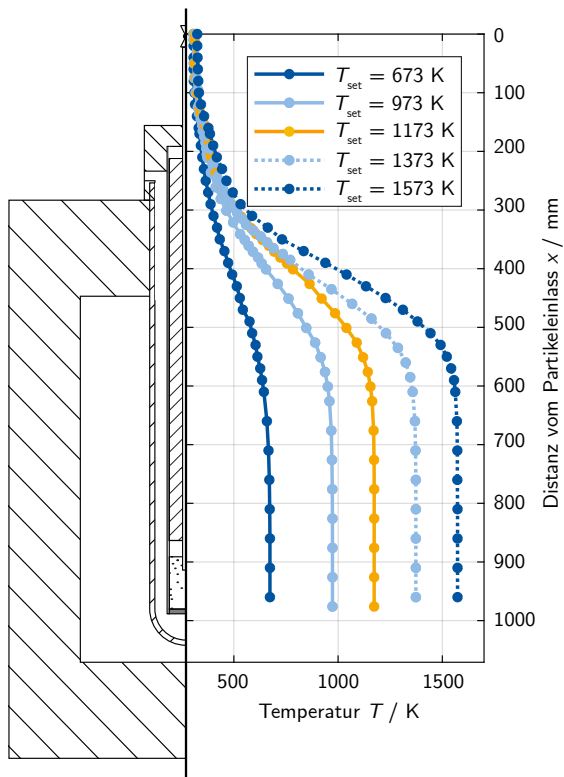


Abbildung A.7: Temperaturprofile entlang des Reaktors für verschiedene in der Wirbelschicht eingestellte Temperaturen T_{set} . [94]

Die Parameter der Faltungsfunktion α und β sind in Tabelle A.1 in Abhängigkeit des eingestellten Gasvolumenstroms und der Reaktortemperatur aufgelistet. Vergleiche dazu Kapitel 3.3, Gl. 3.33.

Tabelle A.1: Parameter zur Berechnung der Faltungsfunktion (Gl. 3.33) für verschiedene Versuchsbedingungen.

Volumenstrom L h^{-1}	Reaktortemperatur $^{\circ}\text{C}$	α $\text{s}^{1/2}$	β $\text{s}^{-1/2}$
100	700	6,9781	0,3616
100	800	6,8492	0,3672
100	850	6,8057	0,3711
100	1150	6,5125	0,3811
150	700	5,7129	0,4442
150	800	5,5925	0,4494
150	850	5,5455	0,4528
150	900	5,4975	0,4554
150	950	5,4556	0,4578
150	1000	5,4235	0,4613
150	1050	5,3811	0,4622
150	1100	5,3489	0,4648
150	1150	5,3073	0,4654
150	1200	5,2648	0,4667
200	1000	4,6895	0,5316
200	1050	4,6634	0,5346
200	1100	4,6208	0,5350
200	1150	4,5869	0,5357
200	1200	4,5515	0,5378

A.3 Modellierungsdetails

Der Anhang A.3 beinhaltet zusätzliche Informationen zu der in Kapitel 4 vorgestellten Modellierung.

Berechnung der Gleichgewichtslagen

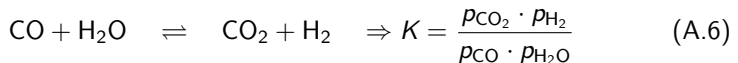
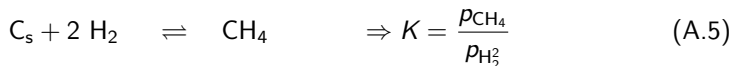
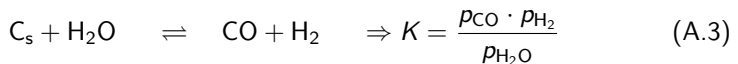
Für die Berechnung der Gleichgewichtslagen der heterogenen Reaktionen von Kohlenstoff mit H_2O (Gl. 2.3) und CO_2 (Gl. 2.4) in Abbildung 2.10 werden die Gleichgewichtskonstanten K wie folgt bestimmt:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{\mathcal{R}T}\right) \quad (\text{A.1})$$

Darin ist ΔG die *Gibbs*-Energie, welche über den Zusammenhang

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{A.2})$$

ermittelt wird. Die dafür benötigten Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ und absoluten Entropien S der beteiligten Spezies sind in den Tabellen A.4-A.10 gelistet. Bildungsenthalpien homonuklearer, zweiatomiger Moleküle (H_2 , O_2 , N_2) sowie reiner Feststoffe (C) sind per Definition null (vgl. Tab. A.7, A.8, A.9). Die absolute Entropie des Kohlenstoffs wurde durch die von Graphit approximiert (Tab. A.11). Die Gleichgewichtszusammensetzungen können durch Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K über das Massenwirkungsgesetz abgeleitet werden:



Die in Kapitel 2.2 vorgestellte Abbildung 2.6 zeigt in den farbig markierten Bereichen die aus publizierten intrinsischen Reaktionskinetiken berechneten Konversionszeiten von Pyrolyse- [33, 45, 88, 89, 94, 96, 97, 107, 110, 116, 117, 123], Verbrennungs- [2, 15, 19, 40, 63, 67, 102] und Vergasungsprozessen [4, 5, 17, 38, 49, 52, 69, 70, 86, 98]. In diesen zitierten Veröffentlichungen wurden dabei kinetische Parameter des Ansatzes n -ter Ordnung angegeben, mit deren Hilfe die Zeit für einen Umsatz von 98% mit Gleichung A.7 berechnet wurde. Die

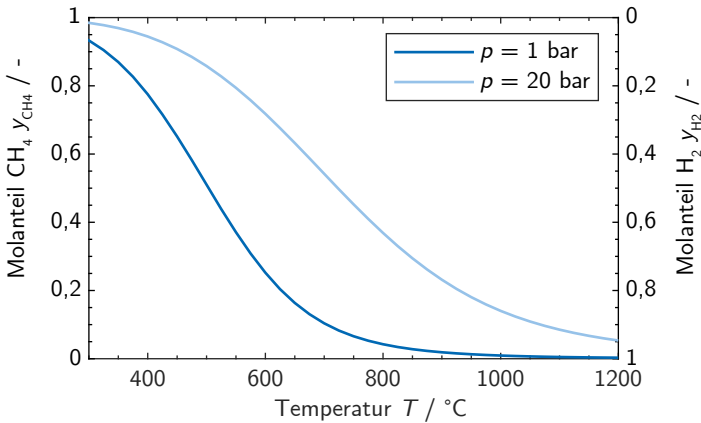


Abbildung A.8: Gleichgewichtslage der heterogenen Reaktion von festem Kohlenstoff mit Wasserstoff (Gl. 2.5) in Abhängigkeit der Temperatur bei Systemdrücken von $p = 1$ bar und $p = 20$ bar.

darin auftauchende Reaktionsgeschwindigkeit r_c entspricht für Vergasung und Verbrennung Gleichung 2.7. Im Falle der Pyrolyse wird die Reaktionsordnung zu $n = 0$.

$$X = 1 - \exp(-r_c t) \Rightarrow t_{98} = -\frac{\ln(1 - X_{98})}{r_c} \quad (\text{A.7})$$

Viskosität η_{mix} und Wärmeleitfähigkeit λ_{mix} von Gasgemischen aus n Spezies mit den Molanteilen y_i werden entsprechend der folgender Formeln berechnet [79, 122]:

$$\eta_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \eta_i}{\sum y_j \Phi_{ij}} \quad (\text{A.8})$$

$$\lambda_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum y_j \Phi_{ij}} \quad (\text{A.9})$$

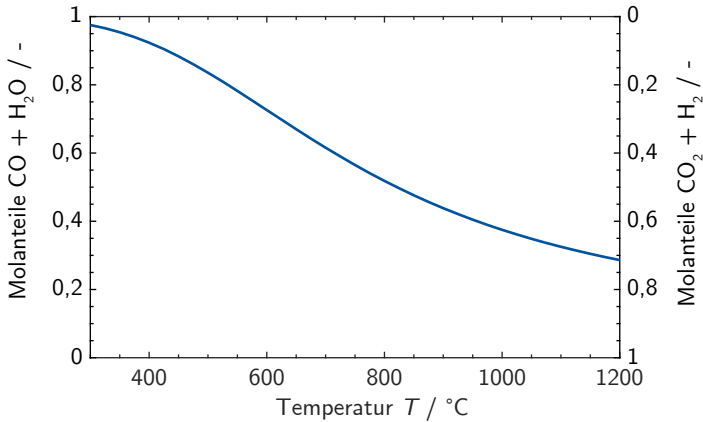


Abbildung A.9: Gleichgewichtslage der homogenen Gasphasen-Reaktion (Gl. A.6) von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit der Temperatur.

Darin sind die dimensionslosen Größen Φ_{ij} wie folgt definiert:

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{1/2} + \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2 \quad (\text{A.10})$$

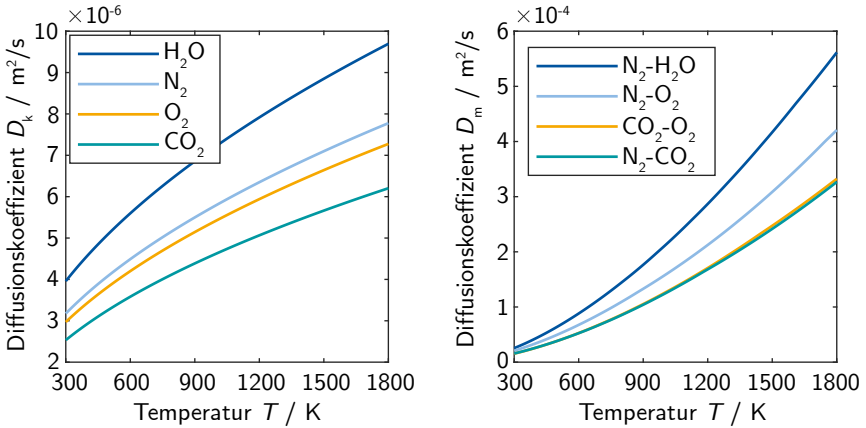
bzw.

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\Phi_i}{\Phi_j}\right)^{1/2} + \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2 \quad (\text{A.11})$$

Die Dichten ρ_{mix} und die isobaren Wärmekapazitäten $c_{p,\text{mix}}$ werden über folgende Mischungsregeln berechnet:

$$\rho_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n y_i \rho_i \quad (\text{A.12})$$

$$c_{p,\text{mix}} = \sum_{i=1}^n y_i c_{p,i} \quad (\text{A.13})$$



(a) Knudsen-Diffusionskoeffizienten bei einem Porendurchmesser von $d_p = 20$ nm. Berechnet nach Gleichung 4.27. (b) Binäre Diffusionskoeffizienten bei einem Absolutdruck von $p = 1$ bar. Berechnet nach Gleichung 4.26

Abbildung A.10: Knudsen- und binäre Diffusionskoeffizienten

Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben wird der Brennstoff zur Bestimmung der Wärmekapazität c_p in einen mineralischen und einen organischen Anteil aufgeteilt. Die Wärmekapazität des organische Anteils wird nach der Formel von Merrick [81] (Gl. A.14) berechnet. Darin ist R die universelle Gaskonstante und die Parameter θ_1 und θ_2 die charakteristischen Einsteintemperaturen. Die mittlere molare Masse \bar{M} des organischen Anteils des Brennstoffs wird über die Massenanteile w_i der fünf Atome Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel und deren Molaren Massen M_i bestimmt.

$$c_{p,\text{waf}} = \frac{R}{\bar{M}} \left[\frac{e^{\theta_1} \theta_1^2}{(e^{\theta_1} - 1)^2} + \frac{2e^{\theta_2} \theta_2^2}{(e^{\theta_2} - 1)^2} \right] \quad (\text{A.14})$$

$$\theta_1 = \frac{380}{T_p}, \quad \theta_2 = \frac{1800}{T_p}, \quad \frac{1}{\bar{M}} = \sum_{i=1}^5 \frac{w_i}{M_i}$$

Die Wärmekapazität des mineralischen Anteils berechnet sich nach der Formel von *Berman und Brown* [6] (Gl. A.15). Die dafür notwendigen Parameter a, b, c und d können Tabelle A.2 entnommen werden.

$$c_{p,\min} = \sum_{i=1}^n \left(a_i - \frac{b_i}{T_p} - \frac{c_i}{T_p^2} + \frac{d_i}{T_p^3} \right) / M_i. \quad (\text{A.15})$$

Tabelle A.2: Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen Wärmekapazität des mineralischen Anteils $c_{p,\min}$ im Brennstoff nach Gleichung A.15 [6].

Verbindung	a_i J mol ⁻¹ K ⁻¹	$b_i \cdot 10^{-2}$ J mol ⁻¹ K ^{-$\frac{1}{2}$}	$c_i \cdot 10^{-5}$ J K mol ⁻¹	$d_i \cdot 10^{-7}$ J K ² mol ⁻¹	M_i g mol ⁻¹
SiO ₂	87,781	5,0259	25,2856	36,3707	60,08
Al ₂ O ₃	155,390	8,5229	46,9130	64,0084	101,96
Fe ₂ O ₃	168,211	9,7572	-	17,3034	159,70
CaO	60,395	2,3629	-	9,3493	56,08
MgO	58,196	1,6114	14,0458	11,2673	40,32
TiO ₂	85,059	2,2072	22,5138	22,4979	79,87
Na ₂ O	95,148	-	51,0405	83,3648	61,98
K ₂ O	105,140	5,7735	-	-	94,20

Die Berechnung des Lückenvolumens bzw. der Bettporosität ε erfolgt mithilfe von Gleichung A.16 [39].

$$\varepsilon = \max \left(\varepsilon_{mf}, 1 - \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{1,273 - 0,5564 \cdot \exp \left(-\frac{u}{u_{mf}} \right)} \right) \quad (\text{A.16})$$

Die dafür benötigte minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} wird über Gl. A.17 nach *Palchonok* ermittelt [92]. Das Lückenvolumen ε_{mf} , welches beim Zustand der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit herrscht, wird über Gl. A.18 approximiert.

$$u_{mf} = \frac{Ar}{1400 + 5,22\sqrt{Ar}} \cdot \frac{\eta}{d_p \rho_g} \quad (\text{A.17})$$

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{alu}} = 0,68 \quad (\text{A.18})$$

Wobei ρ_g die Dichte des Fluidisierungsgases und \bar{d}_p der mittlere Durchmesser der Aluminiumoxidpartikel sind. $\rho_{alu} = 3950 \text{ kg m}^{-3}$ ist die Dichte der Aluminiumoxidpartikel des Wirbelbetts und $\rho_{alu} = 1030 \text{ kg m}^{-3}$ ist die apparente Dichte des Wirbelbetts. Die Archimedes-Zahl Ar bildet sich wie folgt:

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_{alu} - \rho_g) g}{\eta^2} \quad (\text{A.19})$$

Darin sind g die Erdbeschleunigung und η die dynamische Viskosität des Gases.

Der Korrekturfaktor f wurde von *Hong* [55] eingeführt, um den Fehler zu minimieren, der bei Verwendung des Effektivitätsfaktors η für Kinetiken mit Reaktionsordnung $n \neq 1$ entsteht:

$$f = \left(1 + \frac{\sqrt{1/2}}{2\phi^2 + \frac{1}{2\phi^2}} \right)^{1/2(1-n)^2} \quad (\text{A.20})$$

Darin sind ϕ das *Thiele*-Modul (Gl. 5.10) und n die Reaktionsordnung.

Im Kapitel 5.3 sind die Ergebnisse verschiedener numerischer Berechnungen des Schalenmodells präsentiert. Die dabei verwendeten brennstoffspezifischen Parameter sind in Tabelle A.3 zusammengefasst.

Tabelle A.3: Brennstoffparameter für die Berechnungen mit dem Schalenmodell.

	Symbol	Einheit	RBK	TBH	RDF
Initialer Partikeldurchmesser	d_p	μm	168	132	137
Initiale Brennstoffoberfläche	$S_{g,0}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	553	529	122
Initiale Kohlenstoffdichte	$\rho_{c,0}$	kg m^{-3}	1056	1254	401
Initiale Brennstoffporosität	ϵ_0	—	27,4	25,0	9,0
Initialer Porendurchmesser	$d_{pore,0}$	nm	69,5	163	34,5
Tortuosität	τ	—	3	3	3
Permeabilität [26]	B	m^2	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Porenstrukturparameter	ψ	—	5,20	2,60	1,05

In den Tabellen A.4–A.11 sind die Stoffeigenschaften der Gasarten CO_2 , H_2O , CO , N_2 , H_2 , O_2 und CH_4 in Abhängigkeit der Temperatur zusammengefasst.

Tabelle A.4: Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid bei $p = 1$ bar [51, 114].

T K	ρ kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	λ $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	c_p $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	S $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H$ kJ mol^{-1}
300	1,773	15,02	16,55	37,220	214,013	-393,511
400	1,326	19,70	24,30	41,328	225,305	-393,586
500	1,059	24,02	32,50	44,627	234,895	-393,672
600	0,8824	28,00	41,10	47,327	243,278	-393,791
700	0,7562	31,68	48,10	49,569	250,747	-393,946
800	0,6616	35,09	55,10	51,442	257,492	-394,133
900	0,5880	38,27	61,80	53,008	263,644	-394,343
1000	0,5292	41,26	68,10	54,320	269,299	-394,568
1100	0,4812	44,08	74,40	55,423	274,529	-394,801
1200	0,4411	46,76	80,30	56,354	279,393	-395,035
1300	0,4072	49,32	86,20	57,144	283,936	-395,265
1400	0,3781	51,77	92,10	57,818	288,196	-395,488
1500	0,3529	54,13		58,397	292,205	-395,702

Tabelle A.5: Eigenschaften von Wasserdampf bei $p = 1$ bar [51].

T K	ρ kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	λ $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	c_p $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	S $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H$ kJ mol^{-1}
400	0,5476	13,28	27,01	34,283	198,791	-242,845
500	0,4351	17,30	35,86	35,259	206,542	-243,822
600	0,3619	21,43	46,37	36,371	213,067	-244,751
700	0,3100	25,56	57,96	37,557	218,762	-245,620
800	0,2710	29,66	70,39	38,800	223,858	-246,424
900	0,2409	33,68	83,47	40,084	228,501	-247,158
1000	0,2167	37,62	97,09	41,385	232,792	-247,820
1100	0,1970	41,45	111,2	42,675	236,797	-248,410
1200	0,1806	45,19	125,6	43,932	240,565	-248,933
1300	0,1667			45,138	244,129	-249,392
1400	0,1548			46,281	247,516	-249,792
1500	0,1444			47,356	250,746	-250,139

Tabelle A.6: Eigenschaften von Kohlenmonoxid bei $p = 1$ bar [51, 82].

T K	ρ kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	λ $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	c_p $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	S $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H$ kJ mol^{-1}
300	1,1229	17,8	25,02	29,142	197,838	-110,519
400	0,8422	22,1	32,34	29,340	206,243	-110,121
500	0,6738	25,8	39,16	29,792	212,834	-110,027
600	0,5615	29,1	45,66	30,440	218,321	-110,157
700	0,4813		51,95	31,170	223,067	-110,453
800	0,4211		58,06	31,898	227,277	-110,870
900	0,3743		64,01	32,573	231,074	-111,378
1000	0,3369		69,61	33,178	234,538	-111,952
1100	0,3063		75,48	33,709	237,726	-112,573
1200	0,2807		81,05	34,169	240,679	-113,228
1300	0,2591		86,51	34,568	243,430	-113,904
1400	0,2406		91,88	34,914	246,005	-114,594
1500	0,2246		97,16	35,213	248,424	-115,291

Tabelle A.7: Eigenschaften von Stickstoff bei $p = 1$ bar [51].

T K	ρ kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	λ $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	c_p $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	S $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H$ kJ mol^{-1}
300	1,1231	17,94	25,74	29,125	191,788	0,000
400	0,8421	22,24	32,29	29,249	200,180	0,000
500	0,6736	26,06	38,43	29,580	206,738	0,000
600	0,5613	29,55	44,44	30,109	212,175	0,000
700	0,4811	32,79	50,42	30,754	216,864	0,000
800	0,4210	35,84	56,35	31,433	221,015	0,000
900	0,3742	38,74	62,07	32,090	224,756	0,000
1000	0,3368	41,50	67,64	32,696	228,169	0,000
1100	0,3063	44,18	73,08	33,241	231,311	0,000
1200	0,2808	46,75	78,35	33,723	234,224	0,000
1300	0,2592	49,24	83,47	34,147	236,941	0,000
1400	0,2407	51,66	88,43	34,517	239,485	0,000
1500	0,2246	54,01	93,27	34,842	241,878	0,000

Tabelle A.8: Eigenschaften von Wasserstoff bei $p = 1$ bar [51, 80].

T K	ρ kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	λ $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	c_p $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	S $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H$ kJ mol^{-1}
300	0,08077	8,96	186,6	28,849	130,858	0,000
400	0,06058	10,92	230,9	29,181	139,217	0,000
500	0,04847	12,76	270,9	29,260	145,738	0,000
600	0,04040	14,50	309,1	29,327	151,078	0,000
700	0,03463	16,12	346,5	29,440	155,607	0,000
800	0,03030	17,78	383,8	29,623	159,549	0,000
900	0,02693	19,35	421,6	29,880	163,052	0,000
1000	0,02424	20,88	460,2	30,204	166,217	0,000
1100	0,02204			30,580	169,113	0,000
1200	0,02020			30,991	171,791	0,000
1300	0,01865			31,422	174,288	0,000
1400	0,01732			31,860	176,633	0,000
1500	0,01616	28,11	664,1	32,296	178,846	0,000

Tabelle A.9: Eigenschaften von Sauerstoff bei $p = 1$ bar [46, 51].

T K	ρ kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	λ $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	c_p $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	S $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H$ kJ mol^{-1}
300	1,284	20,62	26,26	29,387	205,330	0,000
400	0,9622	25,75	33,65	30,109	213,873	0,000
500	0,7696	30,31	40,92	31,094	220,695	0,000
600	0,6413	34,50	48,02	32,095	226,454	0,000
700	0,5497	38,39	54,93	32,987	231,470	0,000
800	0,4809	42,07	61,54	33,741	235,925	0,000
900	0,4275	45,57	67,86	34,365	239,937	0,000
1000	0,3848	48,90	73,90	34,881	243,585	0,000
1100	0,3499	52,12	79,67	35,314	246,930	0,000
1200	0,3207	55,26	85,29	35,683	250,019	0,000
1300	0,2960	58,29	90,75	36,006	252,888	0,000
1400	0,2749	61,23	96,06	36,297	255,568	0,000
1500	0,2566	64,09	101,3	36,567	258,081	0,000

Tabelle A.10: Eigenschaften von Methan (CH₄) bei $p = 1$ bar [51].

T K	ρ kg m ⁻³	η μPa s	λ mW m ⁻¹ K ⁻¹	c_p J K ⁻¹ mol ⁻¹	S J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta_f H$ kJ mol ⁻¹
300	0,6443	11,13	34,19	35,765	186,590	-74,656
400	0,4826	14,18	49,80	40,631	197,501	-77,703
500	0,3859	16,92	68,34	46,627	207,202	-80,520
600	0,3215	19,41	88,80	52,742	216,246	-82,969
700	0,2756	21,68	110,4	58,603	224,821	-85,023
800	0,2411	23,76	132,5	64,084	233,008	-86,693
900	0,2143	25,70	154,7	69,137	240,852	-88,006
1000	0,1929	27,49	176,7	73,746	248,379	-88,996
1100	0,1754			77,919	255,607	-89,698
1200	0,1608			81,682	262,551	-90,145
1300	0,1484			85,067	269,225	-90,367
1400	0,1378			88,112	275,643	-90,390
1500	0,1286			90,856	281,817	-90,237

Tabelle A.11: Eigenschaften von Graphit (C) [51].

T K	c_p J K ⁻¹ mol ⁻¹	S J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta_f H$ kJ mol ⁻¹
300	8,610	5,793	0,000
400	11,974	8,757	0,000
500	14,537	11,715	0,000
600	16,607	14,555	0,000
700	18,306	17,247	0,000
800	19,699	19,785	0,000
900	20,832	22,173	0,000
1000	21,739	24,417	0,000
1100	22,452	26,524	0,000
1200	23,000	28,502	0,000
1300	23,409	30,360	0,000
1400	23,707	32,106	0,000
1500	23,919	33,749	0,000