

Zur katalytischen Vergasung von Biomasse

vom Fachbereich 15 – Maschinenbau –
der Universität Kassel
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor – Ingenieurs
genehmigte Dissertation

von

Fabio Emiro Sierra Vargas
aus Bogotá (Kolumbien)

Kassel 2006
D34

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. W. Klose
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Heinisch

Tag der mündlichen Prüfung : 8 Dezember 2006

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachgebiet Thermodynamik des Instituts für Thermische Energietechnik der Universität Kassel angefertigt.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die finanzielle Unterstützung während meiner Forschungsarbeiten am Institut für Thermische Energietechnik möchte ich der Universidad Nacional de Colombia danken.

Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing Wolfgang Klose danke ich für die interessante Themenstellung, die gewährte Freiheit bei der inhaltlichen Gestaltung bei , der Planung und Durchführung der experimentellen Arbeiten, sowie für sein stets große Interesse am Fortschritt dieser Dissertation.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing R. Heinisch gebührt Dank für die hilfreichen Diskussionen und für die Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Wolfgang Wiest für die stete aktive Unterstützung der Arbeiten, die zahlreichen anregenden Diskussionen, die tatkräftigen Ideen beim experimentellen Arbeiten und seine außerordentlich wertvolle Hilfe zum Verständnis des Vergasungsprozess.

Ich danke den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern insbesondere die Mitarbeiterinnen im Sekretariat des Instituts für Thermische Energietechnik für die fachliche und organisatorische Hilfe.

Abschließend gilt mein größter Dank jedoch meiner Liebe Fabiola, meiner Familie und Freunden, dass sie auch in bisweilen schwierigen Zeiten der Arbeit die dauerhafte Geduld mit mir behalten haben, außerordentlich wertvolle Hilfe und Unterstützung geleistet haben.

KURZFASSUNG

Nicht nur wegen des stetig wachsenden Weltenergiebedarfs und der Kosteneinsteigerung der fossilen Brennstoffe, sondern auch wegen der schädlichen Wirkung der produzierten Emissionen wird die Verwendung der Biomasse als wichtiges Mittel für den partiellen Ersatz fossiler Brennstoffe betrachtet. In den letzten Jahren finden die Technologienentwicklung und die Betriebsbedingungen der Vergasungsprozesse besonderes Interesse. Ziel der Forschung zur Biomassevergasung ist, es ein besseres Verständnis des Einflusses der verschiedenen Prozess- und Stoffparameter auf die Vergasungskinetik zu erlangen, um wirtschaftliche, umweltfreundliche und höher verfügbare Energieressourcen zu erreichen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist das Studium des Einflusses mineralischer Stoffe auf den Vergasungsprozess von Biomasse, um Grundlagen zur Verbesserung der Technologie durch experimentelle Methoden zu gewinnen. Als Katalysator wird der mineralische Anteil oder Asche, Dolomit und Braunkohlenkoks den Kaffeeschalen, Ölpalmschalen oder Buchenholz zugemischt. Als Vergasungsmittel wird Wasserdampf benutzt. Als experimentellen Anlagen werden eine Thermowaage und ein Drehrohrreaktor eingesetzt.

Zur Vergasung im Drehrohrreaktor werden Versuche mit Gemischen aus Dolomit und Buchenholz durchgeführt. Variierte Versuchsparameter sind der Massestrom, die Wasserdampfkonzentration, die Temperatur, der Kalzinierungsgrad des Dolomits, die Kontaktzeit zwischen Gas und Partikeln und die Verweilzeit. Durch die Variation des Massestroms werden unterschiedliche Schütthöhen erreicht, wodurch das Verhältnis zwischen aktiver und passiver Zone in der Schüttung verändert wird. Die Prozessvariablen werden so eingestellt, dass längs der Reaktorlänge als Bewegungsformen Stürzen, Stürzen-Gleiten und diskontinuierliches Gleiten auftreten. Zur Variation der Kontaktzeit zwischen den Partikeln und der Gasatmosphäre wird ein Einbau mit sechs ebenen Wendablechen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche belegen, dass der katalytische Einfluss des Dolomits einen bedeutenden Effekt bei der Verminderung der Teerbelastung der Produkte hat. Die Wendableche führen zu einer Steigerung der Gaserzeugung unter bedeutender Verminderung des Teergehalts, besonders in Anwesenheit von Dolomit.

In der gegenwärtigen Untersuchung wird die neuronale Netz-Methode benutzt, um die Beziehungen zwischen den Variablen, die den Prozess beeinflussen, zu analysieren.

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Literaturübersicht	5
2.1 Geschichte und Perspektiven der Biomassevergasung	5
2.2 Vergasung der Biomasse	7
2.3 Teerabscheidung	10
2.4 Effekt des Katalysators	17
2.5 Vergasern	21
3. Grundlagen der Reaktions- Verfahrenstechnik	23
3.1 Vergasungsanlage	23
3.2 Stoffecharakterisierung	24
3.3 Katalysatoren und katalytischer Effekt	27
3.4 Reaktionsmodelle der Partikel	28
3.5 Reaktionsmechanismen	33
3.6 Vergasungsprozess	36
3.6.1 Trocknung	37
3.6.2 Pyrolyse	37
3.6.3 Vergasungsreaktionen	38
3.7 Reaktionskinetik	39
4. Vergasungsanlage	45
4.1 Thermogravimetrische Analyse	45
4.2 Drehrohrreaktor	48
4.3 Bewegung der Partikel im Drehrohrreaktor	53
4.4 Stoff- und Energietransport	56
5. Experimentelle Untersuchung	61
5.1 Versuche in Thermogravimetrische Analyse - TGA	61
5.1.1 Durchführung der Versuche	61
5.1.2 Auswertungsmethode	64
5.1.3 Versuchsplan	65
5.1.4 Pyrolyseversuche	69
5.1.5 Vergasungsversuche der Rohstoffe	71
5.1.6 Versuche von Gemischen aus Braunkohlenkoks und Biomasse	75

5.1.7 Biomasse-Vergasungsversuche katalysiert mit Dolomit	84
5.1.8 Produkte der Vergasung	90
5.2 Vergasungsversuche im Drehrohrreaktor DRR	91
5.2.1 Verweilzeit und Schüttbetthöhe	91
5.2.2 Durchführung der Versuche	93
5.2.3 Versuchsplan	95
5.2.4 Ergebnisse	97
5.2.5 Diskussion der Ergebnisse	100
5.2.6 Charakteristika des Feststoffs	109
6. Identifikation mittels neuronalem Netzwerk	113
6.1 Struktur des neuronalen Netzes	114
6.2 Lernmethoden	119
6.3 Fehlerrückführung Lernregel	121
6.4 Identifikation, Modellierung und Simulation	122
6.5 Softwarehinweise	123
6.6 Identifizierung der Parameter der thermogravimetrischen Versuche	125
6.7 Modellierung der Versuche im Drehrohrreaktor	128
7. Zusammenfassung	133
Literaturverzeichnis	135

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Größen	Definition	Einheit
A	Fläche		L^2	m^2
a_p	Temperaturleitfähigkeit		Gl. 3.14	m^2 / s
a	Aschegehalt		$\frac{m_a}{m}$	1
c	Kohlenstoffgehalt		$\frac{m_c}{m}$	1
c	Konzentration		$\frac{n}{V}$	mol / m^3
c_p	Isobare spezifische Wärmekapazität		$\frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$	$J / mol K$
D	Gasdiffusionskoeffizient		Gl. 3.6	m^2 / s
De	Effektive Diffusionskoeffizient		S. 57	m^2 / s
D_i	Rohrinnendurchmesser		$2R_i$	m
E	Energie			J
E_A	Aktivierungsenergie		Gl. 3.24	kJ / mol
F	Fehlerfunktion		Gl.6.7	1
f	Füllungsgrad		$\frac{A_s}{A_R}$	1
g_0	Erdbeschleunigung		d^2r/dt^2	m/s^2
H_0	Brennwert		DIN 51 900	MJ / kg
H_u	Heizwert		DIN 51 900	MJ / kg
h	Wasserstoffgehalt		$\frac{m_h}{m}$	1
k	Reaktionsgeschwindigkeit skoeffizient		Gl. 3.23	$mol / m^3 s$
k_0	Präexponentieller Faktor		Gl. 3-24	1/s
L	Länge		BG	m
M_i	Molmasse des Stoffes i		$\frac{m_i}{n_i}$	g / mol
m	Masse		BG	kg
\dot{m}	Massenstrom		$\frac{m}{t}$	kg / s
n	Rohrdrehzahl		$\frac{\omega}{2\pi}$	1/s
n	Stickstoffgehalt		$\frac{m_n}{m}$	1
n_i	Stoffmenge		BG	mol
o	Sauerstoffgehalt		$\frac{m_o}{m}$	1
P	Druck		$\frac{\vec{F}}{A}$	Pa
q	Reaktionsmassenstrom		$\frac{dm_i}{dt}$	1 / s

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
q_{Σ}	Quellesterm	Gl. 3.3	$\text{mol} / \text{m}^3 \text{ s}$
q_E	Quellesterm in die Energiebilanz	Gl. 3.9	$\text{kJ} / \text{m}^3 \text{ s}$
R	Universelle Gaskonstante	8,3145	$\text{J} / \text{mol K}$
r	Homogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{dm}{dt}$	kg / s
R_i	Reaktionsstrom	$\frac{dn_i}{dt}$	kmol/s
R	Rohrinnen Radius	BG	m
s	Schwefelgehalt	$\frac{m_s}{m}$	1
T	Temperatur	BG	K
t	Zeit	BG	s
t_v	Verweilzeit	Gl. 4.2	s
V	Volumen		m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{V}{t}$	m^3 / s
\vec{w}	Geschwindigkeit		m / s
w	Massenanteil	$\frac{m_i}{m}$	1
w	Wassergehalt	$\frac{m_w}{m}$	1
w	Gewichtkoeffiziente	Gl. 6.3	1
x_i	Stoffmengenanteil	$\frac{n_i}{n}$	1
β	Brenwert des Stoffs in Bezug auf der Biomassestrom	wH_o	kJ / g
ξ	Brennwert des Stoffs in Bezug auf den Brennwert der Biomasse	$\frac{\beta}{H_{o,BM}}$	1
φ	Rohrneigungswinkel		1
λ	Wärmeleitfähigkeitkoeffizient	Gl. 3.14	$\text{W} / \text{m K}$
λ	Adsorptionsenthalpie	Bild3.11	J
θ	Dynamischer Schüttwinkel	Bild 4.6	1
θ	Schwellwert	Gl. 6.1	1
η	Nutzungsgrad	Gl.3.2	1
ρ	Dichte	$\frac{m}{V}$	kg / m^3
φ	Rohrneigungswinkel		1
$\vec{\varphi}$	Transportfluß	Gl.3.4	$1 / \text{m}^2 \text{ s}$
φ	Sigmoidal -Aktivierungsfunktion	Gl. 6.6	1
κ	Aufheizgeschwindigkeit	$\frac{dT}{dt}$	K / s
ω	Winkelgeschwindigkeit	$\frac{d\psi}{dt}$	$1 / \text{s}$
Ψ	Winkelkoordinate		1

Tiefgestellte Indizes

Symbol	Bedeutung
<i>a</i>	Asche
<i>waf</i>	wasser- und aschefrei
<i>wf</i>	Wasserfrei
<i>BM,0</i>	Anfangs vorhandene organische Substanz
<i>BH</i>	Buchenholz
<i>BKK</i>	Braunkohlenkoks
<i>Dol</i>	Dolomit
<i>E</i>	Edukt, Energie
<i>eff</i>	Effektiver Wert
<i>FL</i>	Flüssigkeit
<i>FOS</i>	organische Feststoff
<i>i</i>	Zähler für Stoffart, Eingabedaten
<i>I</i>	Eingabedatenvektor
<i>j</i>	Zähler für Reaktion, Zähler der verborgenen Neuronen
<i>G</i>	Gasförmiger Stoff
<i>K</i>	Ausgabedatenvektor
<i>k</i>	Ausgabedaten
<i>KS</i>	Kaffeeschalen
<i>S</i>	Schüttung
<i>P</i>	Produkte
<i>ÖP</i>	Ölpalmschalen
<i>Teer</i>	Teer

KAPITEL 1

EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Biomasse ist nach Erdöl und Kohle der dritte primäre Energieträger in der Welt [1]. Die Biomasse trägt zu ca. 14% zur Deckung des Weltenergiebedarfs bei und ist die wichtigste energetische Ressource in Entwicklungsländern, weil sie dort ca. 35% des Energiebedarfs deckt, vor allem in ländlichen Gebieten [2].

Nicht nur wegen des stetig wachsenden Weltenergiebedarfs und der Kostensteigerung der fossilen Brennstoffe, sondern auch wegen der schädlichen Wirkung der produzierten Emissionen wird die Verwendung der Biomasse als wichtiges Mittel für den partiellen Ersatz fossiler Brennstoffe betrachtet. Die Biomasse besteht überwiegend aus gebundenem Wasser- und Kohlenstoff und kann wegen ihrer Zusammensetzung als Energieträger genutzt werden. Die ökologische Motivation zur energetischen Nutzung der Biomasse sind ihr niedriger Stickstoff- und Schwefelgehalt und, für manche, ihr niedriger Aschegehalt auch gegenüber fossilen Brennstoffen, was Umweltvorteile bezüglich der Emission von NO_x , SO_x und Staub hat [1], [3].

Verschiedene Prozesse werden für die Verwendung der Biomasse eingesetzt, hauptsächlich zur Verbrennung oder zur Herstellung von flüssigem, festem oder gasförmigem Brennstoff. In den letzten Jahren finden die Technologienentwicklung und die Betriebsbedingungen der Vergasungsprozesse besonderes Interesse. Ziel ist wirtschaftliche, umweltfreundliche und höher verfügbare Energieressourcen zu erreichen. Die von verschiedenen landwirtschaftlichen und industriellen Aktivitäten produzierten Lignocellulosen und Cellulosen sind wegen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften und ihrer niedrigen Kosten ein bedeutender Energieträger. Das Holz hat große Bedeutung, weil es zu niedrigem Preis produziert, verarbeitet, umgewandelt und genutzt werden kann [4].

Bioorganische Reststoffe werden bis jetzt nicht umfassend als Energieträger genutzt, obwohl sie in vielen Ländern in großem Umfang vorhanden sind. Wegen der auf Land- und Forstwirtschaft basierenden Ökonomie in Entwicklungsländern könnten die Biomassereste eine gute Energiealternative sein. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Plantagen als Energiequellen zu kultivieren. Gasförmiger Brennstoff aus Biomasse kann ein alternativer Brennstoff für Gebiete sein, die nicht an das zentrale Energieversorgungssystem angebunden sind und wo zurzeit Dieselmotoren eingesetzt werden müssen. Nach De Groot und Shafizadeh [5] kann die Biogasverwendung große Vorteile als Ersatzbrennstoff haben, besonders in

Gebieten, wo der Zugang zu Brennstoff schwierig ist und wo Diesel gegenüber der Biomasse teuer ist. Die Energieerzeugungsanlagen können angepasst werden, um flüssige oder gasförmige fossile Brennstoffe parallel mit Biogas zu nutzen.

Reste der Wein-, Öl-, Zuckerrohr-, Kaffee-, Textilien-, Papierproduktion und Holzverarbeitung sind die häufigsten für die Energieproduktion eingesetzten Rohstoffe. Die energiewirtschaftliche Bedeutung der Biomasse liegt darin, dass diese gegenüber den stark fluktuierenden regenerativen Energiequellen Sonne und Wind in Angebot und Verwendung sowohl zeitlich als auch örtlich präzise planbar ist [3], [6].

Ziel der Forschung zur Biomassevergasung ist, ein besseres Verständnis des Einflusses der verschiedenen Prozess- und Stoffparameter auf die Vergasungskinetik zu erlangen [7]. Autoren wie Corella et al. [8], verweisen darauf, dass, obwohl die Vergasung eine viel versprechende Alternative ist, bis heute viele Probleme ungelöst sind. Ein großes Hindernis für die Verwendung des Brenngases ist der bei dem Vergasungsprozess gebildete Teer. Teere und Staub aus der Vergasung blockieren Leitungen, was den Dauerbetrieb kommerzieller Vergaser erschwert.

Diese Teere sind zu dem toxisch, korrosiv und stellen einen hohen Anteil an Energie dar, der nicht genutzt wird. Vielfältige Methoden zur Zersetzung der Teere in Stoffe mit niedrigem Molekulargewichte sind erforscht worden, unter ihnen finden sich die thermische und katalytische Zersetzung bei hohen Temperaturen. Die mineralischen Elemente der Asche oder zugegebene mineralische Stoffe können katalytisch wirken [9]. Unter anderen verfügbaren Katalysatoren hat Dolomit positive Ergebnisse als Katalysator in Biomassevergasungsuntersuchungen geliefert, auch wegen seiner niedrigen Kosten [10].

Die klassischen Untersuchungsmethoden zur Feststoffumwandlung, d.h. Pyrolyse und Vergasung, beruhen auf der Verfolgung des Masseverlustes einer Probe bei programmierter Aufheizung unter Umströmung mit dem Vergasungsmittel. Diese wird als thermogravimetrische Analyse TGA bezeichnet.

Während des Vergasungsprozesses im Drehrohrreaktor laufen Parallel- und Sekundärreaktionen wie in einem industriellen Produktionssystem ab. Die Drehrohrreaktoren bieten gute Möglichkeiten für die Durchführung der Pyrolyse und Vergasung wegen ihrer einfacher Betriebsweise und Flexibilität hinsichtlich der Einsatzbedingungen und ihres ununterbrochenen Betriebs mit verschiedenen Materialien. Trotzdem werden nicht viele Arbeiten über das Thema gefunden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist das Studium des Einflusses mineralischer Stoffe bei dem Vergasungsprozess von Biomasse als Grundlage zur Verbesserung der Technologie mit

experimentellen Methoden. Als Katalysator wird der mineralische Anteil oder Asche, Dolomit und Braunkohlenkoks den Kaffeeschalen, Ölpalmschalen oder Buchenholz zugemischt. Als Vergasungsmittel wird Wasserdampf benutzt. Die experimentellen Anlagen sind eine Thermowaage und ein Drehrohrreaktor. In der gegenwärtigen Untersuchung soll die neuronale Netz-Methode benutzt werden, um die Beziehungen zwischen den Variablen, die den Prozess beeinflussen, zu analysieren. Mit dieser Methode werden vereinfachte Abhängigkeiten ermittelt, die den Prozess charakterisieren.

Um den Vergasungsprozess und den Einfluss der Variablen zu analysieren, werden die Menge und der Verbrennungsgrad des Dolomits, die maximale Temperatur des reagierendes Materials, die Verweilzeit der Biomasse im Drehrohrreaktor, die Kontaktzeit des festen Stoffes mit der gasförmigen Phase, die Betthöhe und die Dampfmenge in der aktivierenden Atmosphäre variiert werden. Die Bestimmung des Einflusses der Verweilzeit, der Materialbewegung, des Füllungsgrads im Drehrohrreaktor beim Vergasungsprozess und der Prozesstemperatur sind die Hauptziele der vorliegenden Untersuchung.

Bis heute ist nichts über die Reinigung von durch Biomassevergasung mit Wasserdampf in einem Drehrohrreaktor erzeugten Gasen mit kalziniertem Dolomit veröffentlicht worden, was Ziel der vorliegenden Arbeit ist.

KAPITEL 2

LITERATURÜBERSICHT

2.1 Geschichte und Perspektive der Biomassevergasung

Einige der Ursachen, für steigende Ölpreise in jüngster Zeit sind der Anstieg der Nachfrage nach Energieressourcen, die Verknappung der Ölreserven in vielen Ländern und die geopolitische Unsicherheit. Der Ölpreis hat einen historischen Höchststandrekord aufgrund der erwähnten Ursachen erreicht. Mit einem weiteren Anstieg muß gerechnet werden. Nach Wolf [11] ist die weltweite Energiewirtschaft auf die Nutzung fossiler Brennstoffe ausgerichtet. Weniger als 25% des Weltenergiebedarfs wird derzeit durch regenerative Energie (Wind-Solar-, Wasserkraft und Biomasse) gedeckt. Aus diesen Gründen wird die Vergasung von Biomasse eine wettbewerbsfähige Alternative werden.

Mendis [12] berichtet in seinem Überblick über die Biomassevergasung, dass die Vergasung fester Brennstoffe eine alte Technik ist. Seit dem XIII. Jahrhundert sind die grundlegenden Prinzipien der Biomassezersetzung bekannt. Die Vergasung des organischen Materials zur Produktion von brennbaren Gasen geht auf das XVII. Jahrhundert zurück. Die Generatoren benutzte man am Anfang für die Beleuchtung der Wohnung. In dieser Zeit entwickelten Dean Cleyton und Thomas Shirley gleichzeitig und unabhängig Arbeiten in diesem Bereich. Die ersten Patente für eine Vergasungsausrüstung wurden von Robert Gardener 1788 und von John Barber 1791 angemeldet. [13]

1792 entwickelte Murdock einen Vergaser, der mit Kohle funktionierte. 1812 wurde die erste Gesellschaft der Kohlevergasung in London gegründet. Am Ende des XVIII. Jahrhunderts führte Lebon die ersten Versuche zur Holzvergasung durch. Die ersten kommerziellen Anwendungen wurden 1830 realisiert. 1840 baute Bischof den ersten kommerziellen Vergaser für Torf und Kohle. Mit einer verbesserten Version begann Siemens 1857 den Verkauf der Vergaser. Die erste große Anwendung war die öffentliche Beleuchtung mit Gas, das aus Kohle und Biomasse erzeugt wurde. 1878 begründete Dawson die erste Energieerzeugungsanlage, um einen Verbrennungsmotor zu betreiben. Der erste mit Gas betriebene Verbrennungsmotor wurde 1881 erprobt. Im Jahr 1900 ging bereits das erste Heizkraftwerk in Betrieb, um elektrische Energie und Heizenergie in England zu erzeugen [14].

In Bezug auf die grundlegenden Reaktionen, die während der Vergasung ablaufen, veröffentlichte Boudouard 1900 Grundlegendes zur Theorie des chemischen Gleichgewichtes

zwischen Kohle, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Untersuchungen zu den Wirkungen von Temperatur und Druck während des Vergasungsprozesses wurden von Rhead (1911), Langmuir (1915) und Dent (1929) detailliert ausgearbeitet [15].

Anfang des XX. Jahrhundert machte J.W. Parker in Schottland die ersten Experimente mit erzeugtem Gas, um ein Fahrzeug anzutreiben. In den zwanziger Jahren des XX. Jahrhundert wurde Gas benutzt, um Lastwagen und Traktoren in Europa zu betreiben [13]. Diese Systeme erhielten keine breite Akzeptanz, hauptsächlich wegen des Problems der Gaserzeugung; das erzeugte Gas erfüllte nicht die Anforderungen der Motoren. Die in dieser Zeit vergasteten Materialien waren Kohle und Reste von Erdöl.

Die Vergasung der Biomasse erhielt wegen des Mangels an fossilen Brennstoffen während des zweiten Weltkrieges eine breite Anwendung. Anthrazit und Holzkohle wurden benutzt, um Benzin und Diesel zu ersetzen. Die Vergasungssysteme fanden während dieser Periode in Europa, Asien, Lateinamerika und Australien großes Interesse. Nach dem zweiten Weltkrieg wurden diese Projekte wegen des niedrigen Ölpreises und des großen Angebots an Öl auf dem Energiemarkt aufgegeben. Zwischen 1957 und 1963 wurden in Schweden Versuche von einer Gruppe von Wissenschaftlern zur Optimierung der Vergaser durchgeführt, um sie in der Autoindustrie zu benutzen [12], [13].

In den siebziger Jahren traten mehrere Phänomene auf, die das Interesse an der Untersuchung und der Entwicklung alternativer Energie in Ländern, die keine Energieressourcen haben, steigerten. Einige Phänomene waren die Ölpreiskrise von 1973, die Entwicklung des technischen Wissens über alternative Energie und die Zunahme der Ölbevorratung in verschiedenen Ländern weltweit. Das Interesse an der Nutzung der Brenngase kam mit der Ausbreitung von Biomassevergäsern zusammen. Die Hersteller von Gasmotoren und Brennstoffzellen waren besonders an der Entwicklung von Teer- und Partikelabscheidung interessiert.

Die Technik der Biomassevergasung zur Energieversorgung wurde in Entwicklungsländern als eine relativ wirtschaftliche Alternative wahrgenommen. Anfang der achtziger Jahre wurden von mehr als 15 Firmen kleine Holzvergaser für Kraftanlagen (ca. 250 kW) angeboten. Zusätzlich starteten, basierend auf örtliche Technologien, Entwicklungsländer wie die Türkei, China, Philippinen, Brasilien, Indonesien und Indien, Vergaserimplementierungsprogramme. Eine große Anzahl von Vergasungssystemen zu Tests und Demonstrationen wurden wegen des Interesses der Entwicklungsländer finanziert [12], [16], [17].

Während der achtziger Jahre wurden viele Biomassevergaser zur Versorgung von Oxidationsreaktoren mit Brenngas verkauft. In jüngster Zeit ist in Kohlekraftwerke diese

Technologie als Zusatzfeuerung angewandt worden. Beispiele dieser Technik sind Zeltweg in Australien und Lathi in Finnland.

Die Entwicklungs- und Energieverbrauchperspektiven der Biomasse als Energiequelle sind in Bild 2.1 dargestellt.

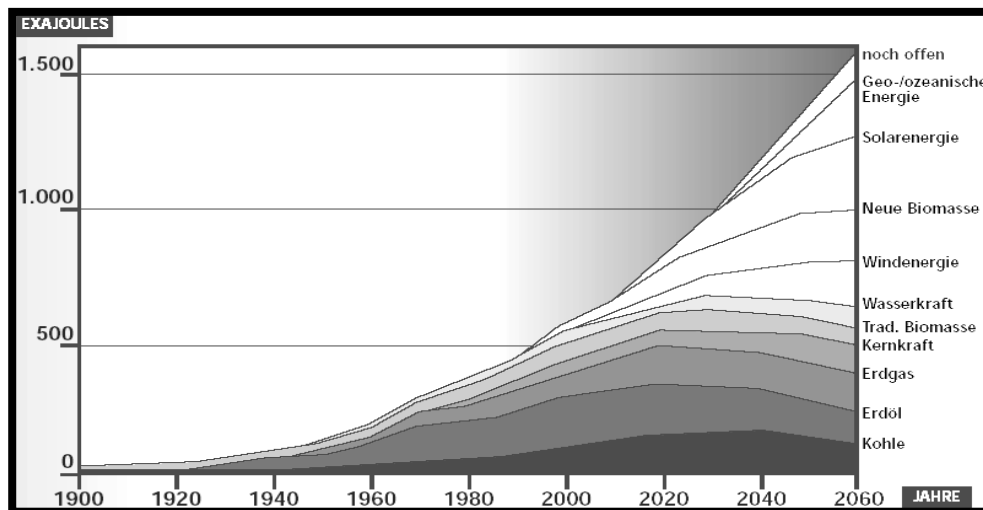


Bild 2.1 Weltenergieverbrauch (Szenario: nachhaltiges Wachstum). [18]

2.2 Vergasung der Biomasse

Die Biomasse kann direkt als Brennstoff oder als Sekundärbrennstoff, d.h. Pyrolysat und Brenngas, verwendet werden. Diese Brennstoffe werden durch Pyrolyse oder Vergasung produziert. Sie werden zur Stromerzeugung, für Heizenergie oder als chemische Produkte benutzt. Dazu werden Plantagen, Restholz, Gras und andere biogene Stoffe benutzt [19].

Bei der Vergasung werden bei hohen Temperaturen feste und flüssige Produkte der Pyrolyse mit einem Vergasungsmittel umgewandelt. Die produzierten Gase sind im Wesentlichen CO , CO_2 , H_2 und Kohlenwasserstoffverbindungen. Die produzierte Wasserstoffmenge kann durch katalytische Umwandlung der flüssigen Stoffe erhöht werden. Die Qualität des erzeugten Gases wird nach seinem Brennwert und den Teer- und Partikelanteil bewertet. Die Menge des erzeugten Synthesegases (CO , H_2) dient zur Prozessbewertung. Diese gasförmigen Brennstoffe werden hauptsächlich für Energieerzeugung in Anlagen mit Gasmotoren, Gasturbinen und möglicherweise zukünftig in Brennstoffzellen benutzt. Von dieser Art von erneuerbarer Energie wird ein höherer Beitrag zur dezentralen preisgünstigen Stromerzeugung erwartet.

Bei mittleren Temperaturen (mehr als 200 °C) beginnt die Biomassepyrolyse. Dieser Prozess wird durch komplizierte Mechanismen beschrieben. Verschiedene Autoren haben

Pyrolysemodelle vorgestellt. Die bekanntesten Modelle sind die von Shafizadeh [20], Claudet [21] und Di Blasi [22].

Nach der Pyrolyse reagiert das Pyrolysat mit dem Vergasungsmittel bei hoher Temperatur (600- 900°C) um gasförmigen Brennstoff zu erzeugen. In Bild 2.2 wird ein erweitertes Modell von Shafizadeh [20] als einfacher Vergasungsmechanismus dargestellt, bei dem die Zersetzung und die Umwandlung der Cellulose in Anwesenheit des Vergasungsmittels vorgestellt sind:

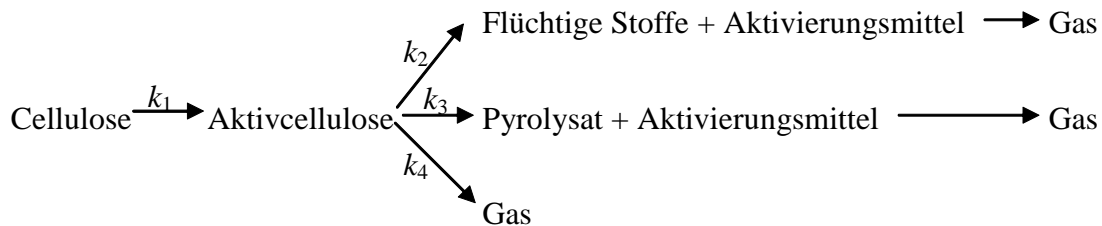


Bild 2.2 Erweitertes Modell der Biomassevergasung von Shafizadeh

Claudet [21] hat für die verschiedenen Schritte des Vergasungsprozesses folgendes Modell vorgeschlagen. In Bild 2.3 wird dieses Modell dargestellt.

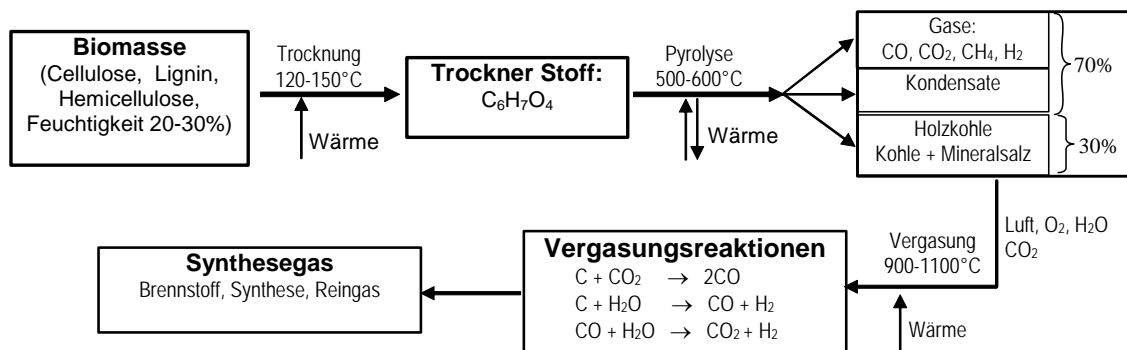


Bild 2.3 Vorgeschlagenes Modell der Biomassevergasung von Claudet.

Di Blasi [22] stellt ein zweistufiges Halb-Globalmodell auf, in dem zuerst eine primäre Degradation der Biomasse vorkommt und danach eine sekundäre Degradation des produzierten Pyrolysats. Die primären Reaktionen werden als endotherme und die sekundären Reaktionen als exotherme Prozesse modelliert.

Untersuchungen der Pyrolyse und der Vergasung der verschiedenen Biomasse sind in unterschiedlichen Institutionen weltweit durchgeführt worden, darunter können als wesentliche Untersuchungen mit verschiedenen Biomassen und Holz Di Blasi[23], Antal [24], Bilbao [25] und Gerdes[26] genannt werden.

Di Blasi [23] untersuchte die Charakteristika der Pyrolyse für verschiedene Holzarten wie Tanne, Fichte und Kiefer bei Temperaturen zwischen 600 – 950 K, um die Daten durch mathematische Modellierung zu bewerten, wobei die Transportphänomene und die Kinetik der Reaktionen ermittelt werden.

Antal [24] und Bilbao [25] untersuchten experimentell die Pyrolyse von lignocellulösen Materialien mit verschiedenen Charakteristika in Thermogravimetrischen Analysen (TGA). Antal fand, dass die Zersetzung der Cellulose durch Reaktionen erster Ordnung für hohe und niedrige Temperatur dargestellt werden kann. Bilbao bestimmte mit Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 2–53 K/min die verschiedenen kinetischen Parameter der Bildung von CO₂ und H₂ aus der Biomasseumwandlung. Er schreibt den ersten Masseverlust der Hemicellulosezersetzung, den zweiten und größten Masseverlust der Cellulosezersetzung und den dritten langsamen und unterbrochenen Masseverlust der Ligninzersetzung zu.

Gerdes [26] hat eine Untersuchung über die Pyrolyse von Buchenholz in einer Laborwirbelschichtanlage durchgeführt. Er präsentiert ausführlich die Schritte der Partikelzersetzung von Cellulose und Lignin während der Erwärmung der Biomasse und die Zusammensetzung der erzeugten Gase und Ölfractionen.

Die Zusammensetzung des Produktes der Biomassezersetzung hängt von der Aufheizgeschwindigkeit, von der Verweilzeit, dem Vergasungsmittel, der Reaktionstemperatur und dem Betriebsdruck ab [27], [28].

Einer der wichtigsten Parameter bei Vergasungsprozessen ist das Vergasungsmittel. Die Vergasung mit Wasserdampf kann technisch zur Erzeugung von Synthesegas eingesetzt werden. Nach Delgado et al. [29] entstehen bei der Vergasung mit Wasserdampf Gase mit Brennwerten von 10 bis 16 MJ/m³ und mit 30-60% H₂ in der Gasmischung. Außerdem ist der Wasserdampf das beste Vergasungsmittel für die Reaktionen von Teer und leichten Kohlenwasserstoffen zur Bildung von H₂ und CO. Buekens [30] berichtet, dass die Biomassevergasung mit Wasserdampf große Mengen von H₂ bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C erzeugt.

Wölki [14] stellt einen guten Überblick über die Forschung der letzten Jahre in Bezug auf die Vergasung mit CO₂ und H₂O als Vergasungsmittel in Thermowaagen und Laboratoriumsausrüstungen dar. In Bezug auf die Reaktortemperatur berichten die meisten Veröffentlichungen, dass die Vergasungstemperatur über 700 bis 1000°C, in einigen Fällen bis 1800°C erreicht.

Die Autoren stimmen überein, dass ein geringer Anstieg der Temperatur bei Vergasungsprozessen eine starke Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit verursacht. Ein Anstieg der Vergasungstemperatur bewirkt eine Steigerung der erzeugten Gasquantität und eine Verminderung des Teer.

Ein anderer studierter Parameter in Vergasungsprozessen ist der Gasdruck im Reaktor. Im Allgemeinen wird ein Ansteigen der Umwandlungsgeschwindigkeit beobachtet, wenn der Partialdruck des Vergasungsmittels erhöht wird. Die meisten Vergasungsforschungen werden bei Umgebungsdruck durchgeführt [7]. Für die Modellierung des Vergasungsprozesses werden die Masse-, Energie-, Stoff und Impulsbilanz sowie Reaktionskinetikparameter benutzt [31].

2.3 Teerabscheidung

Die Teere sind organische Stoffe, bestehen aus aromatischen Verbindungen, die bei thermischer Zersetzung erzeugt werden. Die Teere verursachen Verkokungen und verschmutzen das Gas, was die Gasnutzung in Gasturbinen, Verbrennungsmotoren und Brennstoffzellen schwierig macht.

In jedem Vergasungsprozess entstehen gefährliche karzinogene Teere, die bei den meisten Anwendungen ausgeschlossen werden sollen. Die Teere stellen das größte Problem bei der Gasnutzung dar. Der Teergehalt der Gase variiert nach Prozess zwischen 1 und 180 g/m³ und zwischen 0,1 und 10 % der Masse, was die Nutzung schwierig macht.

Die Teerzusammensetzung der verschiedenen Vergasertypen, wie Gegenstrom-, Gleichstrom- oder Wirbelschichtvergaser, weisen großen Unterschiede auf. Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3 stellen die Teergehalte verschiedener Vergaserarten (Gleichstrom-, Gegenstrom- und Wirbelschichtvergaser) dar. Die Versuche wurden unter Umgebungsdruck im Luftstrom durchgeführt. Andere Vergasungsmittelbedingungen sind in der Tabelle vermerkt.

Die verschiedenen Definitionen von Teer, die Probenentnahme und die Teerbehandlung, die vor der Analyse erfolgt, machen den Vergleich von Ergebnissen schwierig, die von unterschiedlichen Forschern berichtet werden. Trotzdem kann man über die Ergebnisse sagen, dass Gegenstromvergaser die größten Teeranteile aufweisen (Teergehalt ≈ 100 g/m³), dass die Gleichstromvergaser das reinste Gas produzieren (Teergehalt ≈ 1 g/m³) und die Wirbelschichtvergaser mittlere Wert erreichen (Teergehalt ≈ 10 g/m³). Bei der Biomassevergasung hängen die erzeugten Teermengen nicht von der Herkunft des Ausgangsmaterials ab. In den Arbeiten, in denen Wasserdampf als Vergasungsmittel benutzt

wird, misst Aznar[33] 30 g/m^3 bis 50 g/m^3 Teer und Corella[34] misst 4 % bis 8 % des dosierten Stoffs.

Die Teermenge eines bestimmten Vergasers ist eine Funktion des Temperatur-Zeit-Verlaufs, dem die Partikeln und das Gas unterworfen sind, der Position des Eintritts des Ausgangsstoffs in den Reaktor, der Partikelbewegung, der Verteilung der Partikelgrößen, der Gasatmosphäre (O_2 , Wasserdampf, CO_2), der Geometrie des Bettes, der Probenahme und der Teeranalysenmethode. Milne et al. [32] berichteten über die Zusammensetzung der produzierten Teere in jedem Vergasertyp. Tabelle 2.4 stellt die Ergebnisse dar.

Die Schwierigkeit der Forschung, um die Teeranteile im erzeugten Gas zu bestimmen, besteht darin, dass die Teerzusammensetzung stark von der Vergasungstemperatur, der Reaktorkonstruktion, der Biomassezusammensetzung und dem Prozess abhängt.

In der Literatur gibt es nicht genügend Daten, um eine umfassende Vergleichsforschung der Teerbildung als Funktion des Vergasertyps abzuleiten. Nicht alle Forscher und Betreiber der Vergasungstechnologie besitzen geeignete Anlagen zur Analyse. Die größte Schwierigkeit beim Vergleich der berichteten Teerwerte sind die verschiedenen Arten der Analysetechnik, die benutzt worden sind, um die mit verschiedenen Methoden und Behandlungen erfassten Teere zu charakterisieren. Gegenwärtig wird versucht, Kriterien durch technische Regeln zusammenzubringen, um den Vergleich- und die Quantifizierung der Teere zu erleichtern, die wegen des Mangels von allgemeinen Prinzipien schwierig ist.

Viel Forschung wurde durchgeführt, um die Entwicklung, Zerstörung, Ablagerung, Krackung, Umwandlung, Reformierung und Veränderung der Teere während der Vergasung zu beschreiben. Häufig wird berichtet, dass die thermische Krackung der Teere in CO und H_2 und andere leichte Gase bei hoher Temperatur möglich ist. Das ist für primäre Produkte der Pyrolyse gültig, aber nicht für kondensierte tertiäre Produkte, deren Molekulargewicht mit der Reaktionstemperatur zunimmt.

Die Teere können durch mechanische Mittel abgetrennt, durch thermische Krackung oder katalytische Vergasung vermindert werden.

Tabelle 2.1 Teergehalt in Gleichstromvergäsern. [32]

Teermenge	Vergaser	Bedingungen	Teer	Referenz
1-15 g/Nm ³ 12 % der Masse		Max. Berichtet		Baker et al. 1988 Bain 1995
10-100 g/Nm ³		Wertebereich	Siedlungstemperatur großer als 150°C	Baker et al. 1986, Brown et al. 1986b
Ca. 100 g/Nm ³		Wertebereich		Buhler 1994
58 g/Nm ³		Wertebereich	Hoher Kohlenwasserstoff	Bui et al. 1994
10-100 g/Nm ³		Wertebereich		Pedersen 1994
2-30% der Masse		Wertebereich		Philp 1986
10-20% des Gases		Wertebereich		Reed and Gaur 1988
10-100g/Nm ³		Wertebereich		Rensfelt and Ekstrom 1988
2-10 g/Nm ³		Wertebereich		Stassen 1995, Stassen 1993a
0.23 % des Gases 0.09 % von Gasmole	GE Kohlvergaser mit Holzschnitzel	20 bar 13,5 bar	Teere und Öl	Furman et al. 1993
6.7 g/Nm ³	U.K.	nicht Spezifiziert		BTG 1995b
8 % der Masse	PNL	Wasserdampf / Sauerstoff		Baker et al. 1984
25 % der Flüssigkeit	Rome, Georgia		Kondensate unter 371 °C	Hart 1983
7.0 g/Nm ³	Haarboore			Kristensen 1996
80-160 g/Nm ³ 30-45	Bioneer		Destillation bei 75°C Rückstand bei 105°C	Kurkela et al. 1989a
41-43 g/Nm ³	Labor	Torf		Leppälahti et al. 1992
58 g/Nm ³	Wellman		Abholen bei -50°C	McLellan 1996
50 g/Nm ³	Volund			Pedersen et al. 1996
50-100 g/Nm ³	Bioneer			Salo 1990
9.8 g/Nm ³	Labor	900° - 910°C		Simell et al. 1995a
10-40 g/Nm ³ 50-100 g/Nm ³ 10-20g/Nm ³	Bioneer	Gemahlte Stroh, forest Abfall, solid Torf MSW		Ståhlberg et al. 1989
50 g/Nm ³		Typisch	gravimetrisch gemessene Kondensate	Susanto and Beenackers 1996
23-46 g/Nm ³	Hudson Bay		kondensierbare Kohlenwasserstoffe	Weisgerber 1979
0.5 % Vol.	Proler	Drehrohrreaktor	Benzen	Niessen et al. 1996
8.0 g/Nm ³	Kohle	Unterschiedliche Vergaser		Ham et al. 1985
0.3-0.7 g/Nm ³	Kohle		FID	Nelson 1987

Tabelle 2. 2. Teergehalt in Gegenstromsvergasern. [32]

Teermenge	Vergaser	Bedingungen	Teer	Referenz
0.5 g/Nm ³		Typisch		Bain 1995
Weniger als 1% der Masse		Wertebereich		Baker et al. 1988
0.05-0.5 g/Nm ³		Wertebereich		Baker et al. 1986
0.1-0.5 g/Nm ³ 0.78 0.85-2.8 1.3	Wamsler HTV-JUCH Ensofor	Wertebereich, Zitat vomBuhler, 1994. für gut DD.		Beenackers and Maniatis 1996
0.05-0.5 g/Nm ³		Wertebereich		Brown et al. 1986b
2 g/Nm ³		Mittelwert		Bui et al. 1994
0.5-5 g/Nm ³		Typischer Wert		Kurkela et al. 1989a; Reed et al. 1987
0.2-0.4 %		Typischer Wert	schwere Kohlenwasserstoff- Fraktionen	National Academy of Sciences 1983
0.1-5 g/Nm ³		Wertebereich		Pedersen 1994
0.1-1 g/Nm ³	Stratified	Typischer Wert		Reed 1997b
0.3-1 g/Nm ³	Running well	Normal Wert		Rensfelt 1985
0.01-4 g/Nm ³	Small 3rd world	Wertebereich		Stassen and Knoef 1995
0.1-3 g/Nm ³		Sehr Klein		Stassen 1995
0.4-1.4 g/Nm ³		Typischer Wert		Susanto and Beenackers 1996
1.4-1.8% der Masse 7.4-9.2	Forintek Prototype		Teer Total Kondensate	Aiken and McDonald 1983
6.1% der Masse	BC Research		verdunstet Aceton bei 30°C	Aiken et al. 1983
0.6-1.3 g/Nm ³	Reed lab gasifier			Babu 1991
0.025 g/Nm ³	CEMAGREF		Kondensierbare Kohlenwasserstoffe	Becker 1988
1.0-2.4 g/Nm ³				Borisov et al. 1998
0.3-0.6 g/Nm ³	Imbert			GENGAS 1979
7,700-23,000 ppm	NREL 1t/d	Sauerstoff, Holzchips		Reed et al. 1987
20,000 ppm	Syngas Inc.	Sauerstoff, Holz		Reed et al. 1987
0.61 g/Nm ³	Gotland Gengas			Liinanki et al. 1985
0.04-0.1 g/Nm ³	Open core			Mukunda et al. 1994b
0.8 g/Nm ³	Buck Rogers			Reed and Gaur 1998

Tabelle 2. 3. Teergehalt in Wirbelschichtvergasern. [32]

Teermenge	Vergaser	Bedingungen	Teer	Referenz
0.4 vol %		Typisch		Bain 1996
4 % der Masse 15 4.3 1.5 Wenig als 1% der Masse		Dampfblasen " Sauerstoffblasen " Mischung	600-750°C 600°C 750°C 850°C 1000°C	Baker et al. 1988
2-10 g/Nm ³	Flugstrom	Wertebereich		Baker et al. 1986
2-10 g/Nm ³ 8-30 g/Nm ³	Flugstrom	Wertebereich Wertebereich		Brown et al. 1986b
10% der Masse	Typische	Typische Werte Wasserdampf		Corella et al. 1991b
8.5 g/Nm ³ 5		Teer Benzen		Kurkela et al. 1993b
4.7-5.4 g/Nm ³	Typische	Peat		Leppälähti 1992
7-10 g/Nm ³		Literatur, zirkulierende Wirbelschicht		Rensfelt and Ekström 1988
0.32-6 g/Nm ³		Typical Range		Susanto and Beenackers 1996
0.7-2.9 % der Masse 4-35 g/Nm ³	Biosyn Atmospheric	Typischer Bereich Teer + Flüchtige		Abatzoglou 1996
5 g/Nm ³ 5 g/Nm ³ 3 g/Nm ³	Biosyn AFBG Atmosphärisch Biosyn	RDF Holz		Abatzoglou et al. 1997a Abatzoglou 1997b
4% der Masse	3rd gen. Zaragoza	Unter Vorschub		Aznar et al. 1995a
Großer als 30g/Nm ³	Zaragoza	Nur Wasserdampf		Aznar et al. 1990
35-195 g/Nm ³	Zaragoza	Nur Wasserdampf Oberteil Vorschub	Total organischen Kohleanalysator	Aznar et al. 1992
7 g/Nm ³	3rd gen. Zaragoza	Turbulent-Bett		Aznar et al. 1997b
21.2 g/Nm ³	3rd gen. Zaragoza	Schnell-Fließbett		Aznar et al. 1995b
30-50 g/Nm ³	3rd gen. Zaragoza			Aznar et al. 1996a
30-70 g/Nm ³	Greve		C _x H _y	BTG 1994
0.5-1% von Brennstoff	Battelle PDU		Kondensierbaren	Bain and Overend 1996
67 g/Nm ³ 84	Greve, zirkulierend	Sorghum RDF	Kondensate	Barducci et al. 1996
2 g/Nm ³ oder mehr	KTH	Optimierung		Corella 1996
8-10 g/Nm ³	Biosyn, Luft	200kPa, 800°C		Black 1989
1.9 mg/l 2.4 1.8 2.6	Top feed	700°C, 0.4 MPa 1.5 900°C, 0.4 1.5		Brage et al. 1995
21 g/Nm ³ 21.2 g/Nm ³	Lund Complutense	Literatur		Brown 1996
100 g/Nm ₃	Kopf, Dampf	750°C		Corella et al. 1989a
8-4 % der Masse	Dampf	650°C-780°C 780°C		Corella et al. 1989b
15% der Masse 3 % der Masse	Kopf Boden	750° C		Corella et al. 1988b

Tabelle 2.4 Vergleich produzierter Teere gemäß Vergasertyp. [32]

Item	Vergaser	Gegenstrom	Gleichstrom	Wirbelschicht	Wirbelschicht mit gemischtem Strom
Sauerstoffgehalt		hoch	niedrig	niedrig	niedrig
hohes Molekular-Gewichtteergehalt		hoch	niedrig	niedrig	niedrig
Heteroatomiger Teergehalt		niedrig	hoch	niedrig	niedrig

Die kalte Reinigung kann mit nassen Systemen (Wäscher, Nassenelektrofilter) oder durch trockene Systeme (Schütttschichtfilter, Schlauchfilter und Filterkraftabschneider) durchgeführt werden.

Die thermische Gasreinigung wird besonders für Gase, die in Gasturbinen oder Brennstoffzellen benutzt werden, verwendet. Der thermochemische Teerumsetzungsprozess kann in vier Kategorien eingeteilt werden:

1. Wenn die Teere hohen Temperaturen (höher als 1200°C) unterworfen werden, werden sie zerstört. Nach Bridgwater [35] sind die Möglichkeiten zur thermischen Zerstörung der Teere: die Steigerung der Verweilzeit in der Gasphase und direkter Kontakt mit einer heißen Oberfläche. Die Beheizung der Oberfläche braucht viel thermische Energie, was negativ für die Leistungsfähigkeit des Prozesses ist und in den meisten Fällen keine totale Zerstörung der Teere bewirkt. Diese Methoden sind aufwendig und teuer.
2. Durch teilweise Oxidation mit Luft oder Sauerstoff über 1200°C werden die Teere zerstört. Nachteil des Prozesses ist, dass die Menge von CO₂ im Produkt erhöht und damit die Leistung vermindert.
3. Durch Wasserdampfnutzung, wobei leichtere Produkte durch chemische Reaktionen erzeugen werden. Bei Wasserdampfzusatz hat sich gezeigt, dass die Menge der Teere vermindert, die Phenolproduktion erhöht und die Konzentration anderer sauerstoffhaltiger Moleküle vermindert werden. Nur ein geringer Effekt auf der aromatischen Molekülerzeugung ist festzustellen, so dass die erzeugten Teere durch Katalysatoren einfacher umgewandelt werden.
4. Katalytische Prozesse, wobei Katalysatoren entweder mit der Biomasse vermischt werden, oder in einem sekundären Reaktor der Kontakt zwischen Gasen und Katalysator sichergestellt wird, um die Reaktionen der Teerumsetzung zu ermöglichen.

Die thermische Gasreinigungsmethode ist eher zu empfehlen als die nasse Reinigung, weil sie die Teere zerstört. Außerdem steht ihre chemische Energie zur Stromproduktion zur Verfügung. Die Auswahl der Reinigung hängt von der spezifischen Anwendung und von den Ergebnissen der ökonomischen Verwertung ab. Viele Untersuchungen haben das Studium der Bildung, Zerstörung, Entfernung, Umwandlung, Beseitigung, die Reformierung, und Modifikation von Teer während der Vergasung zum Inhalt. Boldhar et al. [36] geben einen Überblick über die Technik der Gasreinigung.

Bild 2.4 stellt schematisch die unterschiedlichen Strategien und verfügbare Technik zur Gasreinigung dar, die kommerziell oder in Demonstrationsanlagen benutzt werden.

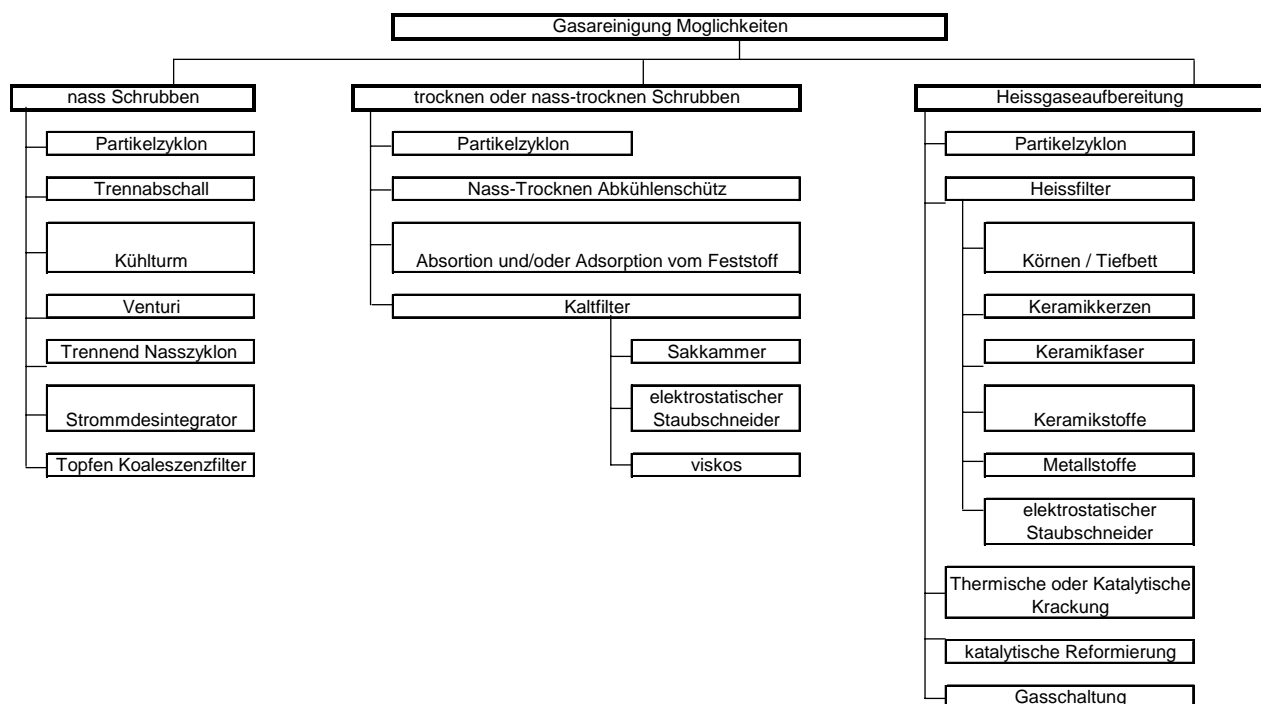


Bild 2.4 Gasreinigungstechniken [32].

Abhängig von der Anwendung muss der Teergehalt auf 50 bis maximal 500 mg/m^3 reduziert wird. Die Nutzung in Brennstoffzellen erfordert eine fast vollständige Eliminierung. Deshalb ist es wichtig, die gebildeten Teere in den Vergasern durch primäre Maßnahmen wie Reaktorkonstruktion, Prozessführung, thermochemische Konversion und physikalische Trennung abzubauen. Trotzdem sind diese Maßnahmen nicht ausreichend, um ein teerfreies Gas herzustellen. Deswegen werden neue Alternativen weiter erprobt, um sie ganz zu eliminieren [32].

Milne et al. [32] gaben gemäß der Endnutzung den erlaubten Teerwert für Stirling-Motor, Wasserdampfkessel, Diesel-Motor, Aero- und Industriegasturbine, u.a. an. Tabelle 2.5 stellt die maximal erlaubten Teergehalte für die bewerteten Aggregate dar. Außerdem identifizierten

sie die Reaktionsregime und charakterisierten die gasförmigen Elemente und die Herkunft der meisten Reaktionen, die in der Dampf- und Festphase ablaufen. Sie fassen die Literaturangaben, der in den letzten 30 Jahren entwickelten Arbeiten über der Herkunft, die Aufstellung, Analyse und Behandlung der Teere zusammen. Zusätzlich werden Empfehlungen über die Anforderungen, standardisierten Analysen und zum Forschungsbedarf dargestellt.

2.4 Effekt des Katalysators

Es ist bekannt, dass Katalysatoren als Zusatzstoffe oder Rohasche die Umwandlung der Cellulose der Biomasse beeinflusst [20]. Die Katalyse ist eine nützliche Methode, um die hohen Molekulargewichte zu erniedrigen. Um den bei der Biomassevergasung produzierten Teer zu entfernen, werden derzeit verschiedene Katalysatoren untersucht. Das Hauptproblem der Katalysatoren, die normalerweise in anderen Prozessen genutzt werden, sind ihre hohen Kosten. Deswegen werden günstigere Materialien mit katalytischer Aktivität gesucht.

Die Wirkung des Katalysators ist sehr unterschiedlich je nach Ort des Katalysators im selben Reaktor oder in einem zweiten oder dritten Reaktor, da sich die Atmosphäre um die Katalysatoren verändert. Der Effekt eines Katalysators hängt von den Bedingungen ab, unter denen der Katalysator benutzt wird, wie die Vergasungsanlage, die Imprägnierungsmethode, die Katalysatorquantität und Ort. Als Folge kann das Katalysatorverhalten nicht aus Ergebnissen vorheriger Arbeiten mit anderen Katalysatoren in anderen Systemen vorausgesagt werden.

Eine Interpretation und ein Vergleich der Ergebnisse ist sehr schwierig, weil weder genügend Normen zur Bestimmung der Teerzusammensetzung noch genügend einheitliche Kriterien über die Teerzerstörung und Teerentfernung vorhanden sind.

Häufig benutzte Katalysatoren basieren auf Nickel, obwohl sie sehr teuer sind. Wegen des niedrigen Preises von Dolomit wird immer wieder mit kalzinierten Dolomiten oder mit ähnlichen Materialien wie Kalzit oder Magnesit experimentiert [29].

Unter denselben Versuchsbedingungen haben Katalysatoren, die auf Nickel basieren, 8 bis 10 Mal höhere Aktivität als Dolomite, sie sind aber teurer und werden einfacher deaktiviert. Die Beseitigung der Teere am kalzinierten Dolomit erfolgt wesentlich durch Reaktionen mit Wasser und CO₂ [37].

Die Katalysatoren sind erforscht worden, um die Teere bei niedrigeren Temperaturen als für nicht katalytische thermische erforderlich umzusetzen. Jüngste Untersuchungen gelten

Dualsystemen mit Katalysatoren wie Dolomit, die als Träger für Katalysatoren hoher Aktivität dienen.

Ekström et al [38] berichteten, wie die mit verschiedenen Dolomitgehalten katalysierte Vergasung bei Temperaturen zwischen 750 und 800°C Teer und Pyrolysat aus Biomasse fast vollständig umsetzt, wobei eine höhere Erzeugung von CH₄, C₂H₄ und H₂ beobachtet wird.

Es ist nachgewiesen, dass die Nutzung von geeigneten Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserdampfs mit Pyrolysat steigert und/oder diese an den sekundären Reaktionen teilnehmen kann, um so die Erzeugung der unerwünschten Teere zu vermindern.

Die Reaktion der Teere mit Wasser in Anwesenheit von Katalysatoren ergibt mehr Wasserstoff und CO, außerdem liefert die Reaktion der Teere mit Wasserstoff leichtere Kohlenwasserstoffe. So verbessert der Katalysator das gewonnene Gas und erlaubt die Teergehalte im Gas zu vermindern und die erzeugte Gasmenge zu steigern [39]. Im Allgemeinen sind die verwendeten Katalysatoren kommerziell, manche werden in Laboratorien besonders für den Prozess konditioniert.

Walker [40] berichtet, dass das Kalzium der wichtigste *in situ* Katalysator ist, um die Kohlenvergasung unter Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Wasserdampfumgebung zu beschleunigen.

In Untersuchungen von Garcia [39] wird beobachtet, dass die Erzeugung aller Gase im Vergasungsprozess der Biomasse mit Wasser steigt, wenn ein Katalysator benutzt wird (in diesem Fall basierend auf Ni). Dies wird durch die Teilnahme des Wasserdampfs an Reaktionen des Gasphase und der Festphase verursacht.

Günstig ist es, Dolomit im Vergasungsreaktor selbst zu verwenden, ohne einen zweiten Reaktor zu benutzen. Obwohl vielfältige Institutionen diese Methode benutzt haben, existieren keine Details über die optimale Menge an Dolomit in der Mischung mit Biomasse im Reaktor oder der Dosierung und über die Änderung des Gases, wenn Dolomit hinzugefügt wird.

Tabelle 2.5 Teerbelastungen für die Endnutzung des Gases [32].

Endnutzung des Gases	Teer Belastungen mg/Nm ³ , ppmw	Referenz
Direktkopplung Verbrennung	Groß Grenzwerte	Baker et al. 1986
"Stadtgas" für lokale Verteilung (weniger km)	50 – 500 ppmw	Reed et al. 1987
Äußerer Verbrennungssysteme		
Stirling Motor	Größer als für integrierte Schaltungsmotor	Cuda und Ziak. 1995 Johansson et al. 1996
Wasserdampf Motor	Fast Gleich als für Kessel	
Fotovoltaik	Unbekannt	Broman und Marks 1995 Coultis und Benner 1994
Thermoelektrische Systeme	Unbekannt	
Katalytische Oxidation	Unbekannt	Järas und Johansson 1996
Äußerer Verbrennung Turbine	Unbekannt	Kuenh 1995 Evans und Zaradic 1996
Verbrennungsmotor		
Diesel und Otto	Max. 100mg/Nm ³	BTG 1995
	50 - 100 mg/Nm ³	BTG 1995
	Weniger als 100 mg/Nm ³ Vorzugswerte 50 mg/Nm ³	Beenakers und Maniatis 1996
	Weniger als 20 - 500 mg/Nm ³	Corella 1995
	Über 30 mg/Nm ³	Bridgewater 1995
	10 - 50 mg/Nm ³	Brown et al. 1986
	Weniger als 10 mg/Nm ³	Bui et al. 1994
	Weniger als 30 mg/Nm ³	Das 1985
	Total verschmutzen weniger als 10mg/Nm ³	Kaupp 1984
Weniger als 50mg/Nm ³	Mukunda et al. 1994	
Direkt aufgeheizt Aero-Gas-Turbine	Unbekannt	
Direkt aufgeheizt Industrie-Gas-Turbine	Teere sind nicht ein größeres Problem in der Wasserdampfphase	Bridgewater 1995
	Toleranz für Kondensationsteere 0.05 - 0.5 ppm	Brown 1996
	Tar und Naphtalene 0.5 mg/Nm ³	Aigner 1996
	Weniger als 5 mg/Nm ³	BTG 1995
Verdichter	50 -500 mg/Nm ³	Reed et al. 1987
Brennstoffzelle		
Kfz-Brennstoffzelle äußeres Reformieren	C ₂ H ₆ - nicht Maßhaltig; C ₂ H ₄ - Weniger als 0.25 Vol%; C ₂ H ₂ weniger als 0.2 Vol%, Benzen - 0.5%; Aromaten- 0.5 Vol%	Klinger und Kennedy 1987
	Total verschmutzen weniger als 80ppb gesättigte Kohlenwasserstoffe - weniger als 12Vol%; Alkene weniger als 0.2Vol%; Aromaten - Weniger als 0.5 Vol%	Anonymous 1997 Bossart et al. 1990
Kfz-Brennstoffzelle -inneres Reformieren	Benzen - weniger als 1 Vol%; Naphtalin - weniger als 0.5Vol%	Ratcliff und Czernik 1997

Kalziniertes Dolomit im Vergasungsbett wirkt als Katalysator „in Situ“ für viele chemische Reaktionen. Die Erhöhung der Wasserstoffmenge könnte aus der Zerstörung „in Situ“ der Teere (durch Reformierung, Krackung, u. a.) oder aus der durch Dolomit verursachten Reaktionen von CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) gebildet werden. Die C_n-Kohlenwasserstoffe

werden wegen der Zerstörung der Teere in Anwesenheit von H₂O und CO₂ reduziert, was einige leichte Kohlenwasserstoffe erzeugt. Diese Reaktionen können durch Anwendung von Dolomit katalysiert werden, somit entsteht eine Verwandlung von komplexen Kohlenwasserstoffen in leichtere Kohlenwasserstoffmoleküle. Es wurde beobachtet, dass die erzeugte Pyrolysatmenge auch in geringen Umfang steigt [37].

Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren zu vergleichen, ist sehr schwer, denn jeder benutzt unterschiedliche Begriffe, um die Aktivität und den Zeitraum des Kontakts des Gases mit dem Dolomit zu charakterisieren.

Andere Untersuchungen zeigen die gute Wirksamkeit des Dolomits als Katalysator für die Zerstörung der Teere bei der Biomassevergasung. Autoren, die das Thema bearbeitet haben, sind Asadullah et al. [41], Nokkösämäki et al. [42], Delgado et al. [29],[43], Orio et al. [44], Corella [45], Corella et al. [8], Alden et al. [46]. Aldén et al. studierten den katalytischen Effekt des Dolomits in der Teerabscheidung aus Holzpyrolyse. Bei ca. 900 °C wird die 99.9% des produzierten Naphthalehns umgewandelt. Die Ergebnisse zeigen, dass das mit *Glanshammar* Dolomit gereinigt Gas zur Nutzung in Motoren geeignet ist.

Dayton [10] hat 2002 eine breite Literaturübersicht über das Thema der Teerzersetzung durch Katalysatoren veröffentlicht. In dieser Arbeit stellt Dayton eine Zusammenfassung von verschiedenen Untersuchungen dar, mit der Schlussfolgerung, dass Dolomit ein hervorragender Katalysator für die Verminderung der Teere aus Biomassevergasung ist.

Unter den Arbeiten, die als Hauptthema die Gasreinigung haben, finden sich: Corella et al. [47], Caballero et al [48], Narváez et al. [49], Lundberg et al. [50] und Bolhard [36]. Eine systematische Studie über die Wirkungsweise von verschiedenen Substanzen auf die Wasserdampfvergasung wird in Tabelle 2.6 dargestellt. Die Tabelle enthält die durch den Katalysator bewirkte Steigerung bezogen auf die Werte ohne Katalysator.

Tabelle 2.6 Effekt verschiedener Katalysatoren auf die Kohlenvergasung. [51]

Substanz	Steigerung der Kohlenvergasungsgeschwindigkeit. %	Substanz	Steigerung der Kohlenvergasungsgeschwindigkeit. %
KCl	66	TiO ₂	22
K ₂ CO ₃	62	Al ₂ O ₃	22
LiCO ₃	40	NiSO ₄ x 6H ₂ O	21
NaCl	31	MnO ₂	21
Pb ₃ O ₄	30	CoO	21
BaO	28	Cu ₂ O	21
B ₂ O ₃	28	Raney Nickel Akt. Mischung	20
PbO ₂	27	NiO	20
Bi ₂ O ₃	26	Raney Nickel	19
Cr ₂ O ₃	26	Ni	19
Sb ₂ O ₅	26	MoO ₃	19
ZnO	26	V ₂ O ₅	19
SrO	25	ZnBr ₂	17
NiCl ₂ x 6H ₂ O	24	Ni ₂ O ₃	14
MgO	23	Raney Nickel nicht Aktiv Spray	10
Fe ₃ O ₄	23	SnO ₂	10
CuO	22	Ca(OH) ₂	9
ZrO ₂	22	Fe	6
CrO ₃	22		

2.5 Vergaser

Jüngste Untersuchungen in verschiedenen Ländern haben die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Konstruktion industrieller Vergaser fokussiert. Die in Europa und Amerika gebauten Vergaser sind zu 75% Gleichstrom-, zu 20% Wirbelschicht-, zu 2,5% Gegenstrom- und zu 2,5% andere Systeme (z.B. Drehrohrreaktor). Darüber hinaus gibt es nicht genug Informationen über Kosten, Emissionen, Leistungen und Nutzungsdauer [19].

In Veröffentlichungen von Jürgen [52], Hoppe [53], Brain [54], Maniatis [19], Kleinhappl [55] und Bierter und Gaegauf [14] u. a. werden der Stand der Vergasungstechnik betrachtet. Diese Autoren berichten über die Charakteristika der Anlagen im Betrieb und insbesondere über die erzeugte Gasqualität der verschiedenen Vergaserarten.

Chen [56] Schinkel und Klose [57], Wiest [58], Jensen [59], Gerdes [26], Schotte [7], Hiller [60], Perron und Bui [61], Schneider [3], Di Blasi [62], Beenackers [63], Brown et al. [64] Ruggeiro und Manfrida [65], Asadullah [66], Di-Blasi [67], und Alfons et al. [68]

untersuchten die Simulation des Reaktorverhaltens unter Stationärenbedingungen oder im variierenden Betrieb, um die Anlagen zu verallgemeinern, zu optimieren und ihre Kommerzialisierung zu erleichtern. Sie fokussieren auf die mathematische Analyse und die Vergasermodellierung. Rensfelt [69] und Morris und Waldheim [70] stellen die Nutzungscharakteristika verschiedener Vergasungsanlagen und ihrer jeweilige Erzeugungskapazität dar. Hiller [60] stellt die Nachteile und Vorteile des Vergasungsprozesses dar.

Drehrohrreaktoren können eine wichtige Rolle als Biomassevergaser spielen. Obwohl die Drehrohrreaktoren nicht in großem Umfang für Untersuchungen eingesetzt werden, bieten sie technische Vorteile gegenüber anderen Vergasertypen. Der heutige technische Einsatz von Drehrohrreaktor erstreckt sich von der Trocknung über das Brennen von Zement und seit neuerer Zeit, auf Grund der guten verfahrenstechnischen Beherrschbarkeit, auch zur thermischen Müllverwertung und Kalzinierung von radioaktivem Abfall und Petrolkoks. So decken diese Reaktoren einen sehr breiten Einsatz ab, wie Schmidt [71] berichtet.

Besonders die Arbeiten von Henein [72], Perron und Bui [61], [73], Alexander et al. [74] und Blumberg und Schlünder [75] über transversale Bewegung, Wiest [58] über Pyrolyse der Biomasse, Schinkel [76] über Modellierung der Biomassepyrolyse, Boateng [77] und Heydenrych [78] über Stoffübergang und Bettbewegung der Partikeln in Aktiv- und Passivzonen, Sai et al [79] über Prognose der Geschwindigkeitsprofile entlang der Rohrachse, Lebas [80] über Verweilzeit, Partikelbewegung und Schüttungshöhe, und Sudah et al. [81] über Charakterisierung der Mischungsprozesse stellen einen umfassenden Überblick über das Thema der Modellierung, Wärme- und Stoffübertragungsmechanismen in Drehrohrreaktoren dar.

KAPITEL 3

GRUNDLAGEN DER REAKTIONS- UND VERFAHRENSTECHNIK

Die Zusammensetzung der gewonnenen Produkte der Biomassevergasung hängt von der Anlagekonstruktion und den Betriebsbedingungen des Vergasungsprozesses ab.

Das Studium der Biomassevergasung d.h. die Umwandlungen, Kinetik, Transportphänomene und Änderungen der Stoffeigenschaften in einem Vergaser umfasst Untersuchungen der Stoffeigenschaften der Biomasse, das Vergasungsmodell von Partikeln, die Ansätze für Masse- und Energietransport zwischen den Phasen und der Ausdrücke für die Strömung von festem Material und Gas sowie der Produkteigenschaften.

3.1 Vergasungsanlage

In den Vergasern wird das Material in ein festes oder mobiles Bett dosiert. Die Vergasungsanlage kann autotherm oder allotherm sein. In den allothermen Reaktoren wird die erforderliche Energie von außen geliefert, um die Anlage auf der Reaktionstemperatur zu halten. In autothermen Reaktoren wird die notwendige Energie, um die Anlagen bei Reaktionstemperatur zu halten, aus der Energie der exothermen Reaktionen genommen. Die meisten Forschungen nutzen allotherme Anlagen, in denen die Wärmezufuhr durch elektrische Beheizung zur Verfügung gestellt wird. Bild 3.1 stellt die Zusammenwirkungen chemischer und physikalischer Einflussgrößen für die Auslegung eines Mehrphasenreaktors dar.

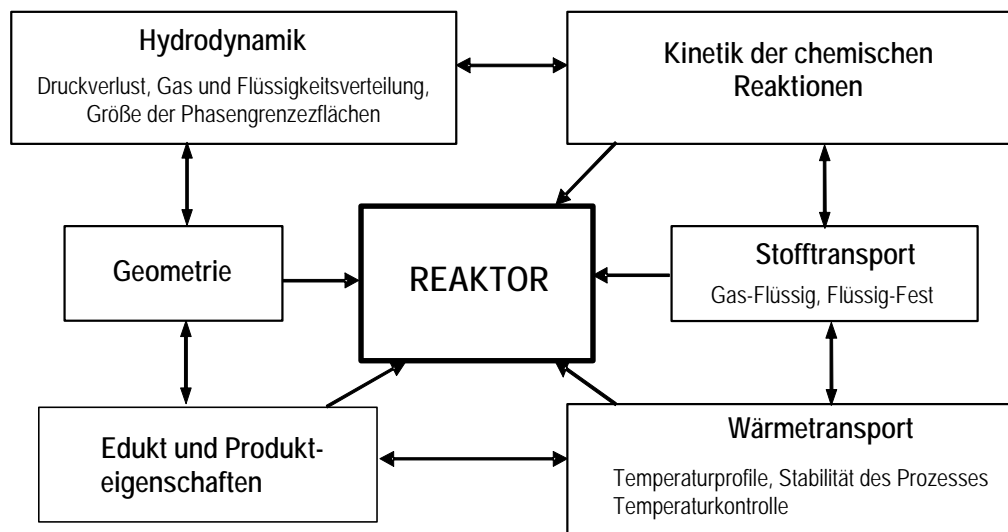


Bild. 3.1 Zusammenwirkungen chemischer und physikalischer Einflussgrößen für die Auslegung eines Reaktors.[82]

Im Folgenden wird einen kurzen Überblick über die Charakteristika der Vergaser vorgestellt:

- Die Gegenstromvergaser systeme weisen die folgenden Charakteristika auf: kleine Leistungen, niedriger Partikelgehalt, niedriger Teergehalt, begrenzte Skalierbarkeit. Das System ist für kleine Leistungseinheiten geeignet.
- Die Wirbelschichtsysteme eignen sich für große Leistung, direkte und indirekte Beheizung, Synthesegasproduktion, und weisen einen mittleren Teergehalt im Gas sowie große Partikelbelastungen auf.

Um den Vergasungsprozess im einem Reaktor zu beschreiben, werden vier Aspekte benötigt:

- Materialbewegung im Reaktor
- Wärmeübertragung
- Stoffübertragung zwischen dem Gas und dem Feststoff
- Chemische Reaktionen.

Für die gesamte Vergasungsanlage der biogenen Stoffe werden nicht nur der Vergaser sondern auch die notwendigen Aggregate für die Dosierung der Ausgangstoffe und die Entnahme der Produktgase benötigt. Diese schließen Trichter, Kühler, Gasanalytoren, Regelung des Systems, Temperatur- und Druckmessgeräte und Datenaquisitionssysteme usw. ein.

3.2 Stoffescharakterisierung

Ein geeignetes Verständnis der Biomasseeigenschaften ist notwendig, um ihre Nutzung als Ausgangstoff für die Vergasung auszuwerten.

Die in dieser Untersuchung eingesetzten Biomassen bestehen aus Cellulose, Hemicellulose, Lignin und mineralischen Bestandteilen. Die Anteile jeden dieser Hauptbestandteile hängen von der Natur der Spezies ab. Wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der genauen molekularen Struktur eines Stoffes wird die Elementar- und Kurzanalyse verwendet.

Die Elementaranalyse ist eine Methode zur Bestimmung der Masseanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in organischen Stoffen. Der Schwefelgehalt von Biomasse, mit Ausnahme einzelner Pflanzenarten, ist sehr gering. Der Masseanteil von Sauerstoff wird aus der Differenz bestimmt. Bei der Kurzanalyse werden der Wassergehalt, der Aschegehalt und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der Edukte und festen Produkte bestimmt. Die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte wird mittels Gasanalytoren oder durch Chromatographie bestimmt.

Wassergehalt: Die Bestimmung des Wassergehalts dient der Ermittlung der Zusammensetzung der Rohsubstanz, die aus der Brennstoffsubstanz und den Ballaststoffen (Wasser und Asche) besteht. Seine Bestimmung erfolgt nach DIN 51718 mit Hilfe eines Trockenschanks bei 106 °C. Die Trocknungstemperatur wurde zwischen 100 °C und 110 °C international standardisiert. Nach Art der Bindung und der analytischen Bestimmungen wird beim Wassergehalt der Brennstoffe zwischen grober und hygroskopischer Feuchtigkeit unterschieden. Die grobe Feuchtigkeit ist das Wasser, das bei der Lagerung der Brennstoffe an der Luft bei Raumtemperatur verdunstet. Die hygroskopische Feuchtigkeit ist die Feuchtigkeit, die beim Trocknen der lufttrockenen Brennstoffe bei 106 °C (Genauigkeit: ±2 K) zusätzlich entweicht.

Aschegehalt: Asche stammt aus den Mineralstoffen der Biomasse. Sie stellt den Verbrennungsrückstand der ursprünglich im Brennstoff vorhandenen mineralischen Verbindungen bei einer Veraschungstemperatur von 815°C dar. Die Bestimmung des Aschegehaltes erfolgt nach DIN 51719.

Flüchtige Bestandteile: Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen dient als technische Kenngröße der vergleichenden Betrachtung verschiedener Brennstoffe. Die Bestimmung erfolgt nach DIN 51720.

Entsprechend der Kurzanalyse können die verschiedenen Bestandteile des Stoffs unterschieden werden. Bild 3.2 stellt die genormten Bezugzustände aus DIN 51700 der Biomasse dar.

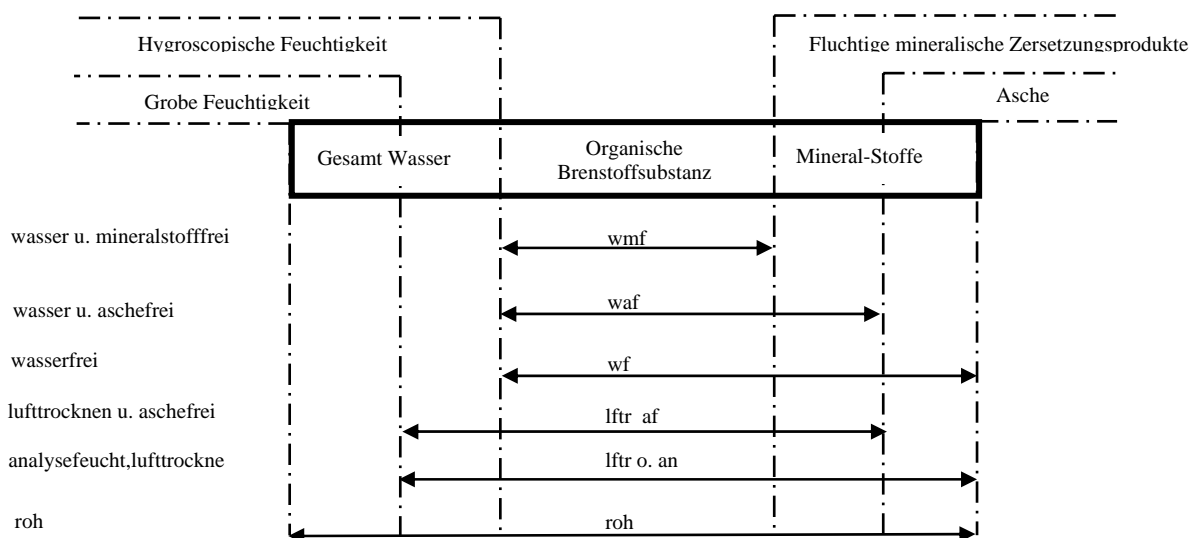


Bild 3.2 Schematische Darstellungen der Bezugzustände. [83].

Für diese Untersuchung wurden Buchenholz, Ölpalmschalen und Kaffeeschalen als Stoffe ausgewählt, die zuerst ungemischt und danach in einer Mischung mit Braunkohlenkoks oder

Dolomit vergast worden sind. Die Charakterisierung der benutzten Materialien gemäß der DIN Normen ist in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials der Pyrolyse und der Vergasung

Element	Einheit	Buchenholz	Kaffeeschalen	Ölpalmschalen	Braunkohlenkoks	Dolomit
n_{waf}	1	0,001	0,002	0,003	0,004	0,00
c_{waf}	1	0,483	0,497	0,526	0,964	0,27
h_{waf}	1	0,062	0,062	0,060	0,003	0,00
$O_{waf, diff}$	1	0,454	0,438	0,411	0,030	0,73
w	1	0,092	0,073	0,079	0,021	0,00
a_{wf}	1	0,004	0,007	0,021	0,095	0,87

Atomzahlverhältnisse: Die Bestimmung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlenstoff ermöglicht eine Darstellung, in der die hier untersuchten Stoffe eingeordnet werden können. Das Van-Krevelen-Diagramm wird für die qualitative Stoffcharakterisierung benutzt. Die verschiedenen Biomassenarten sind in der oberen, rechten Seite platziert, was einem hohen Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt entspricht. Wenn die Biomasse den verschiedenen thermochemischen Umwandlungen untergezogen wird, wird eine große Menge dieser zwei Elemente freigesetzt und der Kohlenstoffgehalt des Materials steigt an. Die Produkte sind in der unteren, linken Seite des Diagramm verschoben worden; ihr Brennwert ist im Vergleich zum Brennwert der Ausgangsbiomasse erhöht. Bild 3.3 stellt die verschiedenen Biomassen, wie Buchenholz, Kaffeeschalen und Ölpalmschalen sowie Braunkohlenkoks, die in dieser Arbeit benutzt werden, dar.

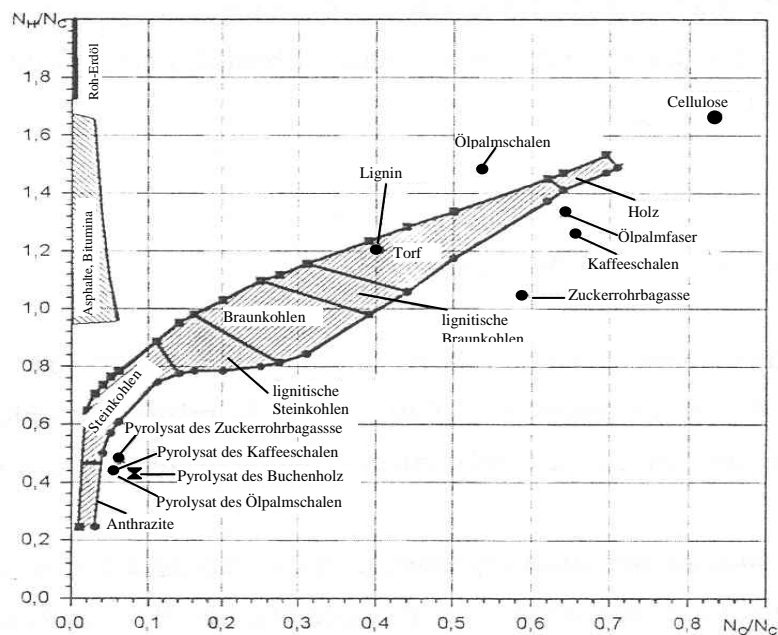


Bild 3.3 Van-Krevelen-Diagramm [84]

Der Brennwert stellt eine charakteristische Größe von Brennstoffen dar. Der Brennwert wird nach DIN 51900 durch Verbrennung einer Probe in Sauerstoff in einer kalorimetrischen Bombe bestimmt. Er lässt sich mit einer Zahlenwertgleichung nach Boie [85] aus den Elementeanteilen berechnen. Die angegebene Korrelation ist:

$$\frac{H_{o,wf}}{\frac{MJ}{kg}} = 34,83c_{wf} + 115,84h_{wf} + 10,47s_{wf} + 6,28n_{wf} - 10,80o_{wf} \quad (3-1)$$

Diese Korrelation wird für die Biomasse, Pyrolysat und Teer verwendet.

Tabelle 3.2 stellt die H_o -Werte für die benutzten Stoffe dar.

Tabelle 3.2 H_o - Werte

	Einheit	Buchenholz	Kaffeeschalen	Ölpalmschalen	Braunkohlenkoks	Dolomit
$H_{o,waf}$	MJ/kg	19,087	19,763	20,83	22,591	0,00

Die charakteristischen Werte der untersuchten Stoffe, sowie die Eigenschaften der Vergasungsprodukte sind in Kapitel 5 dargestellt.

3.3 Katalysatoren und katalytischer Effekt

Ein Katalysator ist ein Stoff, der in kleinen Substanzmengen einer Reaktion zugesetzt, diese beschleunigt und in seiner Art und Menge während der Reaktion im wesentlichen unverändert bleibt. Der Katalysator kann jedoch lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit verändern, jedoch nicht die Lage des Gleichgewichts. Dennoch kann durch den Einsatz eines geeigneten Katalysators die gewünschte Reaktion der möglichen Reaktionen gegenüber den unerwünschten beschleunigt und somit die Selektivität zum Zielprodukt verbessert werden [86].

Der Effekt verschiedenartiger Substanzen mit katalytischer Aktivität auf die Beschleunigung der Biomasseumsetzungsgeschwindigkeit und auf die Verbesserung der erhaltenen Produkte ist seit vielen Jahren bekannt, besonders durch die Arbeiten von Kröger und Pichler in den dreißiger Jahren[87]. Sie fanden, dass Alkali, Erdalkali, Metalle und ihre Verbindung benutzt werden können, um die Umwandlungsgeschwindigkeit für die Vergasung mit Wasserdampf und Wasserstoff definitiv zu erhöhen.

Entsprechend der Herkunft des Dolomits ist es zur Zeit nicht möglich, eine Korrelation zwischen dem Gehalt von CaO - MgO und der Reaktivität zu erhalten.

Für die Katalysatorvorbereitung sind zahlreiche Methoden wie die Kristallisierung, der Niederschlag, die Zerkleinerung und die Kalzinierung bekannt. Um den Dolomit zu brennen ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$), wird er auf Temperaturen über 900°C erhitzt. Während der Dolomit gebrannt wird, trennt sich das CO_2 von dem Karbonat. Aus diesem Prozess ergibt sich eine Mischung von CaO und MgO .

Die Charakteristika des benutzten Dolomits in der vorliegenden Arbeit sind:

Name:	Dolomit
Bestandteile:	CaO 53% min, 58% max.; MgO 37,2% min, 41% max.
Art:	Weichbranddolomit
Hersteller:	Rheinkalk HDW GmbH & Co KG.
Größe:	0 – 2 mm
Schüttdichte:	$0,9 \text{ g/cm}^3$.
Kalzinierungsgrad:	87 % für Versuche im Drehrohrreaktor 98 % für Versuche in der Thermowaage

3.4 Reaktionsmodelle der Partikel

Im Vergasungsprozess laufen die Reaktionen gleichzeitig und konsekutiv in den Partikeln des organischen Materials ab. Das betrifft sowohl die unbehandelte Biomasse als auch das Pyrolysat in Anwesenheit des Vergasungsmittels oder der gasförmigen Produkte.

In heterogenen Systemen, in denen die Edukte in verschiedener Phase vorliegen, spielen die Transportgeschwindigkeit und die Wärmeübertragung eine wichtige Rolle. Die Diffusion des Vergasungsmittels durch die Grenzschicht und durch die Ascheschicht auf der Partikeloberfläche ist für die Reaktionsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Wenn ein Temperaturprofil in der Partikel auftritt, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten ortsabhängig.

Gemäß dem Wildergger-Agarwahl-Modell läuft der Vergasungsprozess einer Partikel in verschiedenen Phasen ab. Die Umwandlung der einzelnen Phasen hängt von den Feststoffeigenschaften (Wassergehalt, Karbonisierungsgrad, Porenstruktur, Durchmesser der Partikel) und den Prozessbedingungen (Temperatur, Strömung- und Druck) ab. Bild 3.4 stellt das Modell dar.

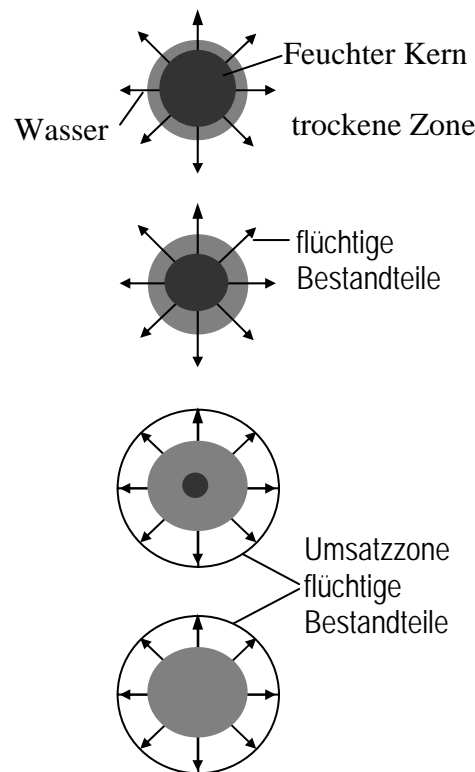


Bild 3.4 Modelle von Wildergger - Agarwahl [7].

Nach Bearns und Althapp läuft die heterogene Reaktion in folgenden Phasen ab:

1. Erwärmung und Trocknung: Der Wärmetransport von der Oberfläche in das Innere des Korns ermöglicht die Erwärmung der Partikel, was zur Folge hat, dass die Feuchtigkeit aus dem Inneren austritt.
2. Entgasung (Pyrolyse): Wenn die Partikeltemperatur ca. 550 K (277 °C) erreicht, bilden sich die flüchtigen Bestandteile und treten aus der Partikel heraus.
3. Umsetzung der Entgasungsprodukte: Mit dem Anfang der homogenen Gasphasenreaktionen beginnt die Umwandlung der flüchtigen Komponenten. Mit steigender Temperatur endet die Trocknung; die Entgasungsreaktionen und die homogene Vergasung laufen weiter.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Pyrolysats in einer reaktiven Umgebung ist von der Temperatur, der Partikelstruktur, den Eigenschaften des Pyrolysats und den Eigenschaften des Gases abhängig. Die Vergasungsgeschwindigkeit wird nicht nur von der chemischen Kinetik sondern auch von den Transportphänomenen innerhalb und außerhalb der Partikeln beeinflusst.

Nach Abschluss der Umwandlung durch Entgasung finden die heterogenen Reaktionen der Gas-Feststoffphasen statt. Sie wird in fünf Stufen untergliedert [7]:

1. Diffusion des Vergasungsmittels durch die Grenzschicht zur äußeren Partikeloberfläche.
2. Diffusion zur inneren Feststoffoberfläche durch die Poren der Partikel und Asche.
3. Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption.
4. Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte durch die Poren der Partikel.
5. Diffusion von der äußeren Partikeloberfläche durch die Grenzschicht in den Gasraum.

Bild 3.5 stellt diese Stufen in Form der Konzentrationsverläufe dar.

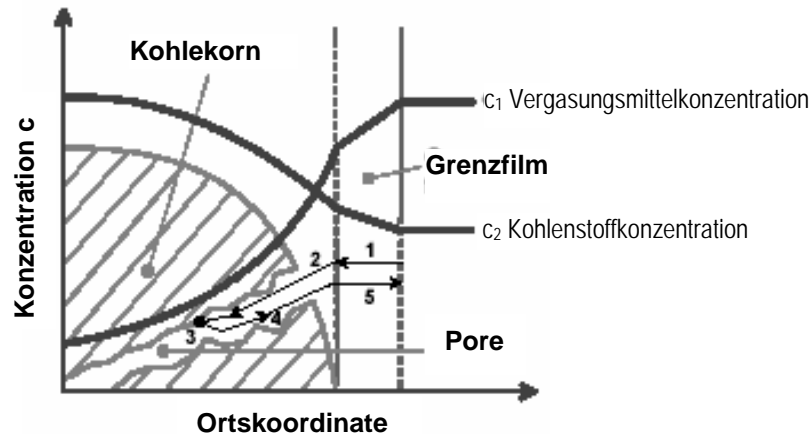


Bild3.5 Stufe der heterogene Reaktionen in Innen der Partikeln.[7]

Die heterogenen Reaktionen der Vergasung finden an der Oberfläche der Partikeln statt. Entsprechende Reaktionsmechanismen sind von verschiedenen Forschern ermittelt worden, die Zersetzung- bzw. Reaktionsmodelle der Partikeln vorgeschlagen haben.

Für den Ablauf einer katalysierten Reaktion lassen sich folgende Teilschritte formulieren[88]:

1. Adsorption einer oder mehrerer Komponenten an der Oberfläche des Katalysators.
2. Reaktion der adsorbierten Spezies mit dem Katalysator zu einem Zwischenprodukt.
3. Reaktion des Zwischenprodukts mit adsorbierten oder nicht adsorbierten Komponenten zum Produkt.
4. Desorption des Produktes von der Oberfläche des Katalysators.

Der erste Teilschritt ist in vielen Fällen eine Chemisorption. Dabei werden durch die Wechselwirkungen mit den Katalysatormolekülen die Bindungen der adsorbierten Moleküle gelockert und ihre Reaktivität erhöht. Sind die Bindungen der adsorbierten Moleküle durch starke Wechselwirkungskräfte mit der Katalysatoroberfläche nahezu gelöst, kann man von einer dissoziativen Chemisorption sprechen. Die Katalysatoroberfläche unterliegt jedoch Umorientierungen. In vielen Fällen verändert sich die Struktur während der Reaktion.

Das Pyrolysat wird, je nach Bedingungen, auf zwei Wegen umgesetzt, die sich maßgeblich durch den Ort der Reaktion unterscheiden. Bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt der

Umsatz überwiegend im Porensystem der Partikel, was mit zunehmendem Abbrand eine Aufweitung der Poren und damit eine Abnahme der Partikeldichte bewirkt. Bei Steigerung der Temperatur kann durch die schnellere Umsetzung des Stoffes immer weniger Vergasungsmittel in das Porensystem transportiert werden. Folglich brennt das Korn an seiner äußeren Oberfläche ab.

Aus diesen beiden Extremen lassen sich zwei Modelle ableiten, das Shrinking-Core-Modell und das Shrinking-Partikel-Modell.

Im Shrinking-Partikel-Modell (Bild 3.6) findet eine Schrumpfung der Partikel statt, so dass mit zunehmendem Abbrand die scheinbare Dichte des Korns konstant bleibt. Dieses Modell wird besonders angewendet, wenn das Material wenig Asche enthält.

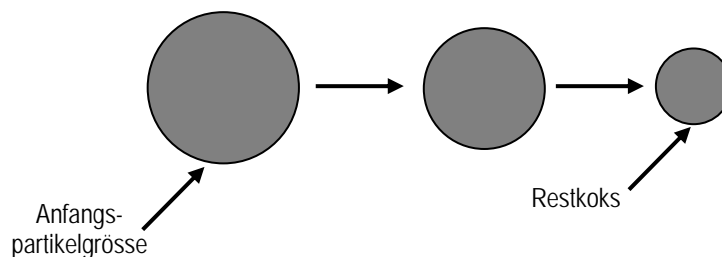


Bild 3.6 Shrinking-Partikel-Modell [7].

Im Shrinking-Core-Modell (Bild 3.7), bleibt der Teilchendurchmesser während der Reaktionen konstant. Der externe Teil der Partikel wird durch die Asche eingekapselt. Dies bedeutet, dass eine abbrennende Partikel eine feststehende Ascheschicht ausbildet und dementsprechend einen während des gesamten Umwandlungsverlaufes konstanten Durchmesser aufweist.

Um die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Partikel bewerten zu können, wird der Porennutzungsgrad η als Verhältnis zwischen der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit unter den äußeren Bedingungen an der Kornoberfläche gebildet.

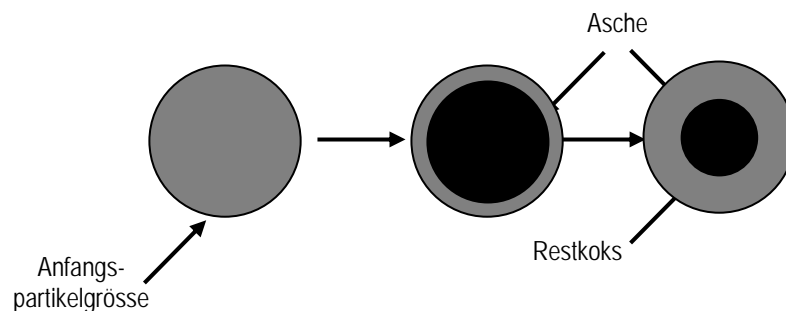


Bild 3.7 Shrinking-Core-Modell [7]

Die chemische Reaktion ist im unteren Temperaturbereich gegenüber der Transportgeschwindigkeit sehr langsam und wirkt damit als limitierender Faktor. Im oberen

Temperaturbereich wird die effektive Geschwindigkeit durch die nur mäßig ansteigende Transportgeschwindigkeit im Partikel begrenzt, obwohl sich für die chemische Reaktion um eine vielfache höhere Geschwindigkeiten errechnen.

In diesem Fall wird die effektive Reaktivität definiert als:

$$r_{eff} = \eta r = \eta r(c_o, T_o) \quad (3-2)$$

r ist die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche des Kornes.

c_o ist die Konzentration an der äußeren Oberfläche des Kornes.

T_o ist die Temperatur an der äußeren Oberfläche des Kornes.

Bild 3.8 stellt die Konzentrationsverläufe des Reaktanden einer heterogenen Reaktion einer Partikel unter verschiedenen Regimen dar.

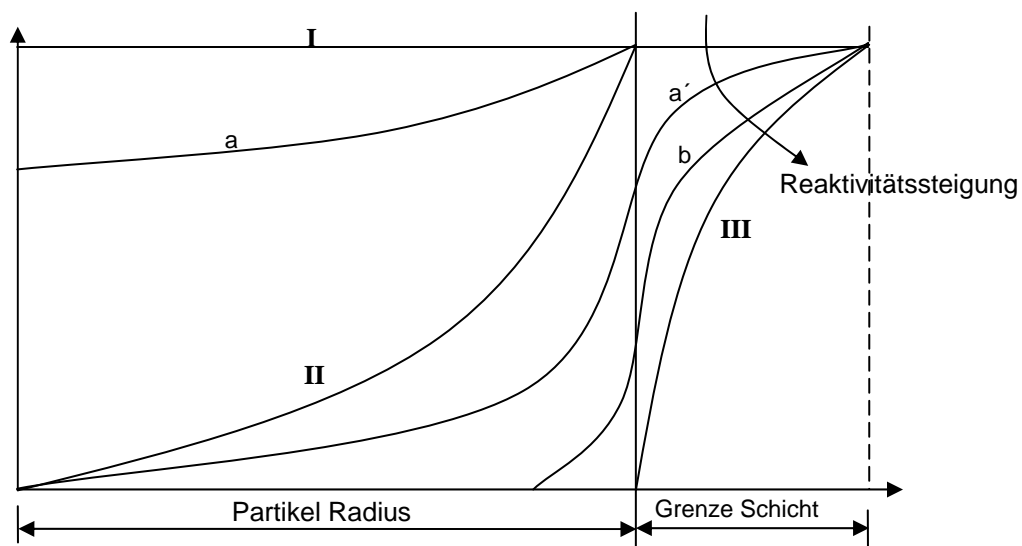


Bild 3.8 Konzentrationsverläufe des Reaktanden einer heterogenen Reaktion einer Partikel unter verschiedenen Regimen [56].

Wenn die chemische Reaktion langsamer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit, bleibt die Eduktkonzentration in der Gasphase und in der Partikel konstant. Dieser Fall, als Shrinking-Partikel modelliert, wird durch die Kurve I im oberen Bild beschrieben. Mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit wird die Diffusionsgeschwindigkeit in der Partikel langsamer als die chemische Reaktionsgeschwindigkeit.

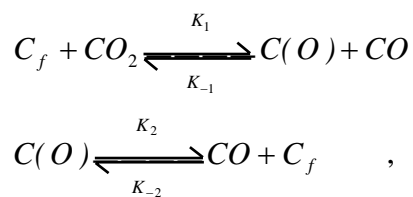
Kurve III zeigt den Verlauf nach dem Shrinking-Core-Modell. In diesem Prozess tendiert die Konzentration des Edukt-Gases innerhalb und an der Grenze des Partikels zu Null. Für diesen

Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche der Partikel viel schneller als die Diffusion. In der Praxis werden die wahrscheinlichsten Fälle zwischen der Kurve a' und b erwartet, wobei die Diffusion im Korn und in den Poren die Umsatzgeschwindigkeit beeinträchtigt. Wenn die Partikel niedrigen Temperaturen unterworfen wird, bestimmt die chemische Reaktion den Umsatz, bei mittlerer Temperatur (Zone II) wird der Umsatz durch die Porendiffusion begrenzt und bei hoher Temperatur wird der Umsatz durch die Diffusion der Grenzschicht bestimmt. Die Reaktionen a' und b befinden sich im Übergangsbereich zwischen den extremen Fällen.

3.5 Reaktionsmechanismen

▪ *Vergasung mit CO₂*

Die heterogene Reaktion zwischen dem Pyrolysat und CO₂ wird nach dem Langmuir-Hinshelwood Reaktionsmechanismus wie folgt beschrieben:

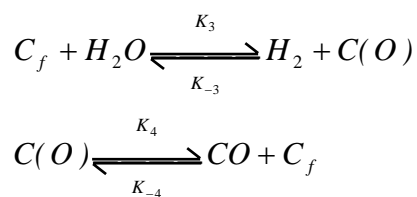


wobei C(O) ein adsorbierter CO-Komplex ist.

C_f freier Platz der aktivierten Kohlenstoffe.

▪ *Vergasung mit Wasserdampf*

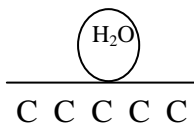
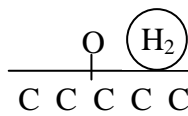
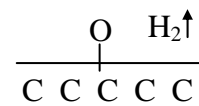
Der veröffentlichte Mechanismus für die Pyrolysatvergasung mit Wasserdampf lautet:



Die Reaktionen laufen so ab, dass die endothermen Reaktionen (Wassergas und Boudouard-Reaktion) mit der exothermen Reaktion der Methanbildung gekoppelt sind. Diese gegenseitige Beziehung zwischen exothermen und endothermen Reaktionen erlaubt eine höhere Effizienz [89].

Nach dem Wicke-Rossberg-Modell läuft die heterogene Wassergasreaktion in mehreren Folgenreaktionen ab. Der durch Grenzfilm- und Porendiffusion die Kohlenstoffoberfläche

erreichte Wasserdampf wird dort zunächst adsorbiert. Es erfolgt dann eine Reaktion mit dem Kohlenstoff, wobei das Wassermolekül in Wasserstoff und Sauerstoff zerfällt. Der Sauerstoff wird durch den Kohlenstoff als Oberflächenoxid gebunden, während der Wasserstoff in einem physikalisch adsorbierten Zustand verbleibt. Am Ende erfolgen eine Desorption des Wasserstoffs und eine Abspaltung des Oberflächenoxides, entweder als CO oder in einer neuen Reaktion mit Wasserdampf in Form von CO₂ und H₂. Innerhalb dieser Reaktionskette ist der Zerfall des adsorbierten Wassermoleküls geschwindigkeitbestimmend. Somit hängt die Geschwindigkeit der Vergasung von der Konzentration des Wasserdampfs auf der Oberfläche ab [41]. Bild 3.9 stellt die oben genannten Wassergasreaktionen dar.

1. H₂O – Adsorption2. H₂O – Zerfall3. H₂ – Desorption

4. CO – Abspaltung

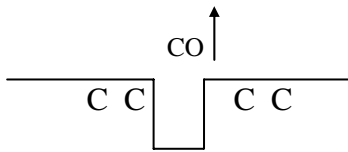
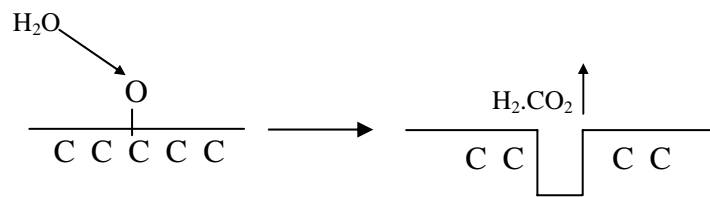
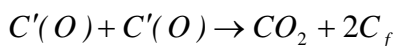
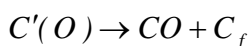
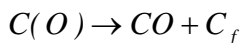
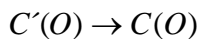
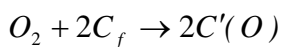
4a. Reaktion mit H₂O

Bild 3.9 Elementarschritte bei der Wasserdampfvergasung an der Kohlenstoffoberfläche. [51]

- **Vergasung mit Sauerstoff oder Luft**

Ein möglicher Mechanismus nach Laurendeau (1978) lautet:



Abhängig von der Sauerstoffmenge tritt mehr oder weniger CO und CO₂ auf. Bei ausreichend großen Mengen an Sauerstoff findet eine Vollverbrennung statt. Diese Reaktionsmechanismen sind sehr wichtig in autothermen Vergasern, wo die Exothermie dieser Reaktionen verwendet sind, um die Vergasungsreaktionen zu erhalten. Man muss beachten, dass überflüssiger Sauerstoffzusatz, eine energiearme Gasmischung ergibt.

Durch den Vergleich der verschiedenen Vergasungsmittel wird beobachtet, dass

$$r_{c,Luft} \gg r_{c,H_2O} > r_{c,CO_2} > r_{c,H_2} \tag{3.3}$$

ist.

Aktivitätsmechanismus des Katalysators

Den Spezialfall einer heterogenen Reaktion stellt die heterogene Katalyse dar. Dort wird ein Feststoff mit katalytischen Eigenschaften mit gasförmig vorliegenden Reaktanden in Kontakt gebracht. Die Ursache der heterogenen Katalyse beruht auf der Fähigkeit, durch Sorption eine Verdichtung der reagierenden Moleküle an der Oberfläche zu erreichen.

Beobachtet man die Reaktionen, die zwischen zwei unter homogenen und nicht katalysierten Bedingungen reagierenden Gasen und der Reaktion an der Oberfläche, so ist die experimentelle Aktivierungsenergie kleiner als die wahre Energie. Diese Differenz ist die Adsorptionsenthalpie. Im Fall der heterogen katalysierten Reaktion soll der Reaktand die Aktivierungsenergie der Adsorption E_{AD} erreichen. Danach ist der Reaktand (E_g) an der Oberfläche adsorbiert. Während dieses Adsorptionsprozesses wird der Reaktand die Adsorptionsenthalpie λ abgegeben. Zunächst muss der adsorbierte Reaktand (E_{id}) die Aktivierungsenergie E_O erreichen, um den aktivierten Zustand zu erreichen, wo die Reaktionen, bis zu dem energetischen Niveau des adsorbierten Produktes (P_{fad}) laufen werden. Danach hat das adsorbierte Produkt die Desorptionsaktivierungsenergie (E_D) erreicht, um das Produkt in der gasförmigen Phase freizulassen. Folglich ist die scheinbare Aktivierungsenergie (E_A) die energetische Beschränkung, die der Reaktand überschreiten muss, um in dem Produkt umzuwandeln. Aufgrund der Sorptionsenthalpie wird die Aktivierungsenergie bei einer katalysierten Reaktion (E_O) gegenüber die Aktivierungsenergie bei einer nichtkatalysierte Reaktion (E_H) herabgesetzt, wodurch die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei bestimmter Temperatur höher wird. [90]. Bild 3.10 stellt ein Schema des hypothetischen Reaktionsmechanismus zwischen Reagenz – Katalysator und Produkt und Bild 3.11 stellt der Effekt des Katalysators auf die Aktivierungsenergie dar.

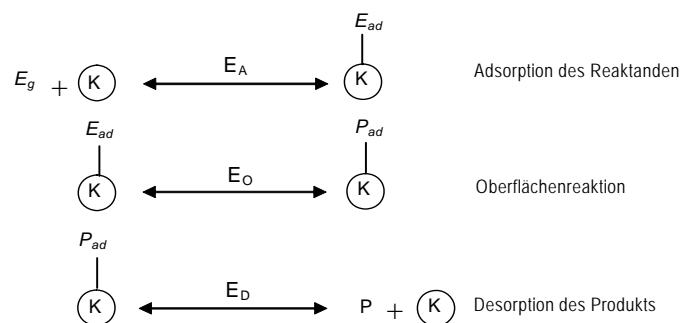
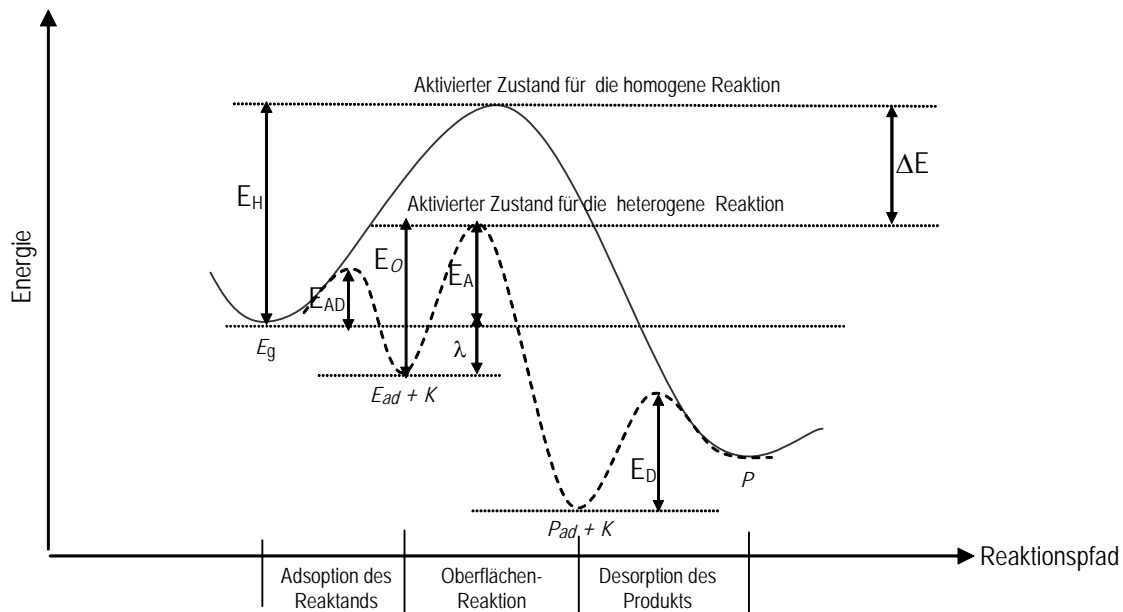


Bild3.10 Katalytischen Mechanismus. [83].



λ , ist die Adsorptionsenthalpie.

Bild3.11 Effekt des Katalysators auf die Aktivierungsenergie. [90].

Im Fall von zwei Reaktanden, von denen nur einer, stark adsorbiert ist und einen großen Teil der Oberfläche bedeckt ist, der Ansatz für die scheinbare Aktivierungsenergie $E_{ap}^* = E_v^* - \lambda_B + \lambda_A$.

Die Adsorptionsenthalpie des stärksten adsorbierten Reaktanden wird zur wahren Aktivierungsenergie addiert, um die Verminderung der Adsorptionsenthalpie des anderen Reaktanden zu kompensieren. Wenn λ_B höher als λ_A , ist die scheinbare Aktivierungsenergie höher als die wahre Energie und es kann sein, dass die Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie höher sind als bei der homogenen Reaktion. Auf Grund dessen wird die Geschwindigkeit einer katalysierten Reaktion geringer als eine nicht-katalysierte Reaktion sein. In diesem Fall wirkt der stark adsorbierten Reaktand als Hemmstoff.

3.6 Vergasungsprozess

Der Vergasungsprozess von Biomasse besteht aus drei Schritten: Trocknung, Pyrolyse und Reaktionen der Vergasung. Sie können entweder in einem einstufigen oder einem zweistufigen Prozess erfolgen. Bei einstufigen Prozessen finden alle Schritte hintereinander im Reaktor statt. Die Produkte der Trocknung (Wasser) und die Pyrolyseprodukte (Pyrolysat, Kondensate(Teere) und Reaktionswasser) bleiben bis zum Schluss des Prozesses im Reaktor. Während des Prozesses reagieren die Produkte mit dem Vergasungsmittel.

In der ersten Stufe des zweistufigen Prozesses erfolgen die Trocknung und die Pyrolyse bei niedrigen Temperaturen (zwischen 400 und 500 °C). In der zweiten Stufe wird bei höheren Temperaturen (höher als 700 °C) mit dem Vergasungsmittel der Umsatz erzielt.

3.6.1 Trocknung

Die Partikel Trocknung verläuft ohne chemische Reaktion und wird durch den Wärmetransport bestimmt, bei dem die anwesende Feuchtigkeit verdampft wird.

Die Trocknungsgeschwindigkeit hängt von folgenden Faktoren ab [30]:

- Temperatur, Menge und Feuchtigkeit.
- Transport des Wassers in der Partikel.
- Physikalisch- chemische Beschaffenheit der Bindung des Wassers an der Partikel
- Bei hoher Temperatur auch durch Strahlungswärmeübertragung

3.6.2 Pyrolyse

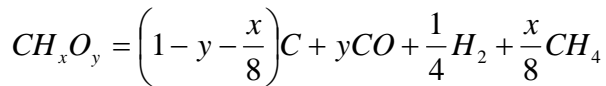
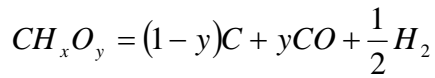
Die Pyrolyse von Biomasse läuft nach einer Vielzahl unbekannter konkurrierenden Parallel – und Folgereaktionen ab.

Es gibt die Niedertemperaturpyrolyse (bis 500 °C), Mitteltemperaturpyrolyse (500-800 °C) sowie die Hochtemperaturpyrolyse über (800°C). Üblicherweise liegen die bei der Pyrolyse zu überwindenden Bindungsenergien im Bereich von 330-380 kJ/mol für C-C-Einfachbindungen und bei Werten um 400-600 kJ/mol (und höher) für C-H-Bindungen [26].

Die Bestimmung der kinetischen Parameter der Reaktionen ist wegen der zahlreichen Reaktionen nicht einfach. Zur Zersetzung der Biomasse kann nur ein äquivalentes Modell der chemischen Kinetik der Reaktionen aufgestellt werden, wie in Kapitel 2 beschrieben worden ist. Dieses Modell wird aus der qualitativen Beachtung der Zersetzung der Materialien, die am Prozess teilnehmen, erhalten. Ein aufgestelltes Modell der Biomassenpyrolyse wird durch drei parallele charakteristische Reaktionen mit Koeffizienten und unterschiedlichen Aktivierungsenergien wiedergegeben.

Das flüssige Produkt setzt sich aus Wasser und einer organischen Flüssigkeit mit hohem Sauerstoffgehalt zusammen. Abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit spricht man von Pyrolyseöl (niedrigviskos) oder Teer (hochviskos). Der feste Teil ist das Pyrolysat, das im Wesentlichen aus Kohlenstoff und Asche besteht. Das erzeugte Gas besteht überwiegend aus CO₂, CO, H₂ und CH₄.

Modell nach Jüntgen [51] für die Zersetzung eines organischen Stoffes aus (C, H, O):



3.6.3 Vergasungsreaktionen

Die Beschreibung der Reaktionen erfordert die Bestimmung der Stöchiometrie, der Kinetik und des Mechanismus.

Am Gesamtvorgang der Biomassevergasung sind zwei Reaktionstypen beteiligt: zunächst die heterogenen Reaktionen, bei denen das primäre Vergasungsmittel aber auch die Produktgase mit dem Feststoff reagieren, zum anderen die homogenen Reaktionen in der Gasphase, in denen sich die primären gasförmigen Reaktionsprodukte sowohl untereinander als auch mit dem Vergasungsmittel umsetzen. Die Zusammensetzung des letztlich gewonnenen Produktgases hängt von dem Zusammenspiel aller dieser Reaktionen ab. Obwohl Biomasse eine sehr komplexe, molekulare Struktur besitzt, in der vor allem die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auftreten, ist eine Diskussion der Grundreaktionen der Biomassevergasung möglich, wobei in erster Näherung zweckmäßigerweise nur das Hauptelement, der Kohlenstoff, und in zweiter Näherung die der Vergasung vorausgehende Pyrolyse berücksichtigt wird [51]. In der Tabelle 3.3 sind die wichtigsten heterogenen und homogenen Reaktionen zusammengestellt, die als Basisreaktionen zur Darstellung der komplexen Kohlevergasungsreaktion benutzt werden können.

Die Vergasungsreaktionen beschreiben die Umsetzung von kohlenstoffhaltigem Material mit einem oder mehreren der folgenden Gase: Wasserdampf, Sauerstoff oder CO_2 . Die Vergasungsreaktionen können exotherm oder endotherm sein. [91].

Die Vergasungsreaktionen haben beträchtliche Reaktionsenthalpien, was Temperaturgradienten innerhalb der reagierenden Partikel erzeugen.

Bei der Vergasung kommen besonders folgende summarische Reaktionen vor:

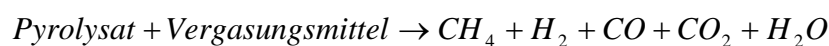


Tabelle 3.3 Grundreaktionen des Kohlenträgerstoffes bei der Vergasung [60].

	Reaktion	Formel	Gl. Nummer	Prozess	ΔH kJ/mol
1	Heterogene Oxidation	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	R1	Verbrennung	-393
		$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	R2	Teilverbrennung	-110
2	Heterogene Gleichgewichte	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	R3	Bouduard	+172
		$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	R4	Heterogene Wassergasreaktion	+131
		$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	R5	Hydrierende Vergasung	-75
3	Homogene Oxidation	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	R6	CO-Oxidation	-283
		$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	R7	Methanisierung	-206
		$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	R8	Wasserstoff-Oxidation	-242
		$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	R9	Methan-Oxidation	-519
4	Homogene Gleichgewichte	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	R10	Wassergas-Reaktion	-41
		$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	R11		-206

3.7 Reaktionskinetik

Basieren auf der allgemeinen Bilanzgleichung in differentieller Form:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \vec{\varphi} + q_{\Sigma} \quad (3.3)$$

mit der die zeitliche Änderung einer Konzentration c durch einen Transportfluss $\vec{\varphi}$ und einen Quelleterm q_{Σ} beschrieben wird, ergeben sich nach Einsetzen der Stoffmengenkonzentration folgende Bilanzgleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \vec{\varphi}_i + r_{i,\Sigma} \quad (3.4)$$

In Gleichung (3.4) wird die zeitliche Änderung der Stoffmengenkonzentration einer Komponente i betrachtet. Der Transportterm in Gleichung (3.3) kann aufgespalten werden, da der Mengentransport über die Systemgrenzen auf verschiedene Art stattfinden kann. Wegen der vorhandenen Druckunterschiede im Bilanzgebiet kann eine resultierende Geschwindigkeit \vec{w} beobachtet werden. Dieser führt zu dem konvektiven Transportfluss $\vec{\varphi}_K$. Aufgrund eines Konzentrationsgradienten findet ein molekularer Transport (Stoffdiffusion) statt, woraus ein diffusiver Transportfluss $\vec{\varphi}_D$ resultiert.

Der Transportfluss $\vec{\varphi}$ setzt sich folglich Additive zu

$$\vec{\varphi}_i = \vec{\varphi}_{K_i} + \vec{\varphi}_{D_i} \quad (3.5)$$

zusammen.

Mit

$$\vec{\varphi}_D = -(D_i \nabla c_i) \quad (3.6)$$

und

$$\vec{\varphi}_K = \vec{w} c_i \quad (3.7)$$

folgt unter Berücksichtigung aller Koordinatenrichtungen durch den Nabla-Operator für die zeitliche Stoffmengeänderung einer Komponente i:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla(D_i \nabla c_i) - \nabla(\vec{w} c_i) + \sum_{j=1}^m r_{ij} \quad (3.8)$$

Analog lässt sich für die Energiebilanzgleichung folgende Form beschreiben

$$\frac{\partial c_E}{\partial t} = -\nabla \vec{\varphi} + q_E \quad (3.9)$$

In Gleichung (3.9) wird die zeitliche Änderung der Energiekonzentration beschrieben.

Für die Energiekonzentration c_E gilt:

$$c_E = \bar{c}_p \rho T \quad (3.10)$$

wodurch die allgemeine Energiebilanz ergibt:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \vec{\varphi} + q_E \quad (3.11)$$

Der konduktive Transportfluss mit dem Ansatz nach Fourier

$$\varphi_L = -a_p \nabla \left(\bar{c}_p \rho T \right) \quad (3.12)$$

und der konvektive Transportfluss durch:

$$\vec{\varphi}_K = \vec{w} c_p \rho T \quad (3.13)$$

in der Energiebilanzgleichung beschreiben. Für die isobare Temperaturleitfähigkeit:

$$a_p = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (3.14)$$

Mit der Annahme, dass die Stoffwerte ρ und c_p in Gleichung (3-12) konstant sind, gilt:

$$\varphi_L = -\lambda \nabla T \quad (3.15)$$

Der zur Energiebilanz gehörender Quellterm, die Energiequellichte

$$q_E = \sum_{j=1}^m (-\Delta_r H_{o,j} r_j) \quad (3.16)$$

setzt sich aus der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H_o(T)$ und der äquivalenten Reaktionsgeschwindigkeit r_j zusammen.

Die allgemeine Energiebilanzgleichung nimmt unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.12) – (3-16) folgende Form an:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) - \nabla(\rho \vec{w} \bar{c}_p T) + \sum_{j=1}^m (-\Delta_r H_{o,j} r_j) \quad (3.17)$$

Für die Beschreibung des Quellterms in der Stoffmenge- und Energiebilanzgleichung werden einige Grundlagen zum Begriff Reaktionsgeschwindigkeit erläutert.

Basierend auf dem Reaktionsstrom R_i , der durch die zeitliche Stoffmengeänderung

$$R_i = \frac{dn_i}{dt} \quad (3.18)$$

definiert wird, kann die homogene Reaktionsgeschwindigkeit.

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.19)$$

und die heterogene Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i

$$r_{iA} = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.20)$$

unterschieden werden. Bei der homogenen Reaktionsgeschwindigkeit ist der Reaktionsort das Volumen V des Reaktionsgemisches, bei der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit wird auf

die Phasengrenzfläche oder auf die Oberfläche der Partikel bzw. des Katalysators A bezogen (Oberfläche der Partikel bzw. des Katalysators = innere + äußere Oberfläche).

Für die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs chemischer Reaktionen und besonders für die Elementarreaktionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit als Produkt einer Temperaturfunktion und einer Konzentrationsfunktion beschrieben werden.

$$r = k(T) f(c_i) \quad (3.21)$$

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von der Konzentration der in der Reaktion anwesenden Stoffe kann durch folgenden Ansatz ausgedrückt werden.

$$r = k c_A^a c_B^b \dots c_J^j \quad (3.22)$$

oder

$$r = k \prod_{j=1}^m c_j^{n_j} \quad (3.23)$$

a, b, ...c, sind dabei nicht notwendig auf stöchiometrische Koeffizienten bezogen. Die Reaktionsordnung ist der Exponent der Konzentrationen. Für diesen Fall hat die Reaktion eine gesamt Ordnung n. k ist der von Temperatur abhängige Faktor im formalkinetischen Ansatz. Für die Mehrheit dieser Reaktionen gilt, dass dieser Faktor sich mit dem Arrhenius-Ansatz beschreiben lässt:

$$k = k_o e^{-E_A/RT} \quad (3.24)$$

oder

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E_A}{RT} \quad (3.25)$$

Der präexponentielle Faktor k_o ist der theoretische begrenzte Wert des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei unendlicher Temperatur. Im Bild 3.12 ist die Konvergenz des zweiten Faktors $\exp(-E_A/RT)^{-1}$ in Beziehung auf verschiedene Aktivierungsenergiewerte dargestellt. Im Bild beobachtet man, wie bei Verminderung der Aktivierungsenergie die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt.

Zur Erklärung der Kinetik der Vergasung setzt man voraus, dass eine Sequenz von elementaren Reaktionen existiert, wobei nur die zudosierten Reaktanden und die erzeugten Produkte berücksichtigt werden. Zwischenprodukte und Übergangkomplexe können nicht gemessen werden, weshalb sie im Ansatz nicht berücksichtigt werden.

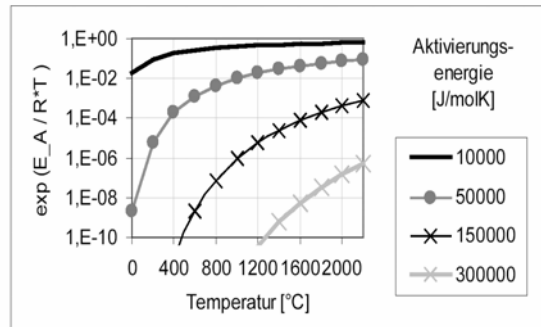


Bild3.12 Konvergenz des exponentiellen Anteils des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient über der Temperatur bei Variation der Aktivierungsenergie. [3]

Die kinetischen Parameter für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe sind für Pyrolyse in Tabelle 3.4 und für Vergasung an Wasserdampf als Vergasungsmittels in Tabelle 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.4 Kinetische Parameter der Pyrolyse der untersuchten Stoffe [92].

	Hemicellulose		Cellulose		Lignin	
Biomasse	E_{A1} (kJ/mol)	k_{01} (1/s)	E_{A2} (kJ/mol)	k_{02} (1/s)	E_{A3} (kJ/mol)	K_{03} (1/s)
Buchenholz	159,64	$5,8 \cdot 10^{10}$	209,44	$6,0 \cdot 10^{13}$	60,00	0,9
Kaffeeschalen	291,16	$3,2 \cdot 10^{25}$	150,00	$2,0 \cdot 10^{10}$	43,50	2,0
Ölpalmschalen	226,99	$1,27 \cdot 10^{20}$	233,31	$4,5 \cdot 10^{17}$	86,01	$5,0 \cdot 10^3$

Tabelle 3.5 Kinetische Parameter der Vergasung der untersuchten Stoffe [92].

	Buchenholz		Kaffeeschalen		Ölpalmschalen	
Vergasungsmittel	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O
Ordnung	0,52	0,67	0,29	0,61	0,45	-
E_{A1} (kJ/mol)	186,51	166,76	177,54	140,15	233,26	-
k_{01} (1/s)	$1,28 \cdot 10^5$	$2,66 \cdot 10^4$	$6,71 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^3$	$4,66 \cdot 10^6$	-

KAPITEL 4

VERGASUNGSANLAGE

Verschiedene Reaktoren und Vergaser werden verwendet, um die Vergasungskinetik zu erforschen. Es werden Forschungsarbeiten im Labormassstab mittels Thermogravimetrischer Analysen (TGA) und im Technikum in ein- oder mehrstufigen Pilotanlagen von Wirbelschichtvergäsern, Festbettvergäsern, Drehrohrreaktoren, u. a. unterschieden. Die mehrstufigen Anlagen werden gebaut, um die Pyrolyse in der ersten Stufe und die Vergasung in der zweiten Stufe zu realisieren. Zur Gasreinigung werden auch weitere Reaktionsstufen eingesetzt.

4.1 Thermogravimetrische Analyse

Diese klassische Forschungsmethode basiert auf der Messung der Probenmasse unter spezifischen Temperatur- und Strömungsbedingungen. Sie arbeitet mit Feststoffen, welchen als einzelnes Korn oder als Schüttung untersucht werden.

Die Analyse in Thermowaagen erlaubt, die kinetischen Parameter von Prozessen in verschiedenen Inert-Atmosphären für die Pyrolyse oder Wasserdampf, CO₂ oder Sauerstoff für die Vergasung zu bestimmen; sekundäre Reaktionen werden minimiert. Obwohl die Thermogravimetrische Analyse als Forschungsmethode häufig benutzt wird, hat sie einige Nachteile. In Vergleich mit technisch wichtigen Prozessen zur Biomasseumwandlung ist die Aufheizgeschwindigkeit in der Thermowaage niedrig, umströmt das Vergasungsmittel die Schüttung anstelle der Durchströmung und die Schüttung kann nicht bewegt werden.

Die Thermogravimetrische Anlage besteht aus unterschiedlichen Systemen: Dem Reaktor, einem Waagesystem, Gastransport, Wasserdampf-Sättiger, Gasanalysatoren und Mess-System mit Datenerfassung. Ein Schema der Versuchsanlage ist in Bild 4.1 dargestellt.

Reaktor: Für die Versuche in der Thermowaage wird ein Reaktor aus Quarzglas benutzt. Der Reaktor misst 900 mm in der Länge, 50 mm äußerer Durchmesser und 2 mm Wanddicke und ist in senkrechter Richtung installiert. Der Reaktor wird in einem Rohrofen der Fa. Heraeus, Modell ROF 750 mit 2,6 kW elektrischer Leistung installiert. Dort werden Temperaturen bis 1050 °C, erreicht. Die Aufheizgeschwindigkeit und die maximal gewünschte Temperatur werden durch ein PID- Temperaturregler, Fa. Eurotherm, Modell 818P geregelt. Um einen schnelleren Austritt der Gase der Pyrolyse und Vergasung zu haben,

ist ein Kegel über dem Tiegel angeordnet. Mit diesem werden homogene Sekundärreaktionen reduziert. Ein Tiegelträger wird für die Platzierung der Probe in Inneren des Reaktors benutzt. Der Träger besteht aus einem dünnen Quarzrohr. Mit einer Kette wird der Träger an die Waage gehängt. In Inneren des Tiegelträgers wird ein NiCr/Ni-Thermoelement mit 1 mm Durchmesser eingesetzt.

Waagesystem: Um den Massenverlust während der Versuch zu messen, wird eine Waage benutzt, an der die Probe im Tiegel hängt. Der Tiegel besteht aus Quarzglas und hat ein Volumen von ca. 20 cm³ und ca. 30 mm Höhe (Analysenwaage Fa. BOSCH, Modell SAE 200 mit einen Waagebereich von ca. 210 g und einer Präzision 0,0001 g). Der Messfehler, der bei den Messungen auftritt, ist kleiner als 0,2 %.

Gastransport: Das Trägergas wird von unten und oben dem Reaktor zugeführt. Der unten zudosierte Stickstoff kann zwei Wege nehmen, entweder direkt zum Reaktor oder durch den Wasserdampfsättiger. Beim zweiten Weg bildet sich eine Mischung aus der gewünschten Menge an Stickstoff und Wasserdampf. Die Wasserdampfkonzentration wird durch die Temperatur des Sättigers festgelegt. Von oben wird dem Reaktor Stickstoff zugeführt, um den Eintritt von Umgebungsluft und den Austritt von gasförmigen Produkten zu vermeiden. Als Trägergas wird Stickstoff 4.8 der Fa. Westfalen-Gas AG verwendet. Durch die obere Leitung des Reaktors wird ein Stickstoffvolumenstrom von 0,5 l/min zugeführt, und durch die untere Leitung wird Stickstoff bzw. eine Mischung von Wasserdampf und Stickstoff von 1,5 l/min zugeführt. Die Dosierung des Gases wird mittels zweier Massendurchflussreglern der Fa. Brooks Instruments, Modell 5850, für eine Dosierung von 0 bis 4000 ml/min und von 0 bis 2000 ml/min geregelt. Am Austritt des Reaktors wird die flüchtige Phase durch einen Schlauch aus Teflon zu einem Liebig-Kühler geleitet. Der Kühler wird kontinuierlich mit Wasser bei 1 °C gekühlt. Das erzeugte Kondensat wird in einem Glasbehälter gesammelt. Um Verunreinigungen und Feuchtigkeit in den Gasanalysatoren zu vermeiden, wird ein U-förmiger Filter benutzt. Dieser wird mit zwei filtrierenden Glaswollestücken in einen Kryostatbad auf 2 °C gekühlt, um die restliche flüssige Fraktion des gasförmigen Stroms zu kondensieren.

Wasserdampf-Sättiger: Wasserdampf als Vergasungsmittel wird durch einen Wasserdampf-Sättiger zudosiert. Der Wasserdampf-Sättiger ist ein Eigenbau des Institutes für Thermische Energietechnik. Der Apparat besteht aus einer Wasserdosierung, einem Verdampfer, einem thermostatisierten Sättiger mit einem Behälter für Kondensat und einer isolierten Leitung, die den Sättiger mit dem Reaktor verbindet. Mit zwei Zweiwegeventilen kann der Sättiger umgangen werden. Um Kondensation an der Reaktorgrundfläche zu vermeiden, wird die Verbindung zum Reaktor zusätzlich beheizt. Der Wasserbehälter des Sättigers hat eine

Inertgasversorgung an der oberen Seite, um das Wasser auf konstantem Druck zu halten. Ein Präzisionsventil an der Austrittsleitung der unteren Seite stellt einen konstanten Wassermassenstrom zur Verfügung. Die Sättigungstemperatur wird in Abhängigkeit der gewünschten Konzentration des Wasserdampfs unter Berücksichtigung des Umgebungsdrucks eingestellt. Der Sättiger wird mittels Messung der Volumenstromtemperatur am Austritt des Verdampfers kontrolliert.

Gasanalytoren und Mess-System: Um die Gaszusammensetzung zu messen, hat die Thermowaage Online-Gasanalytoren der Fa. Maihak für H_2 , CO , CO_2 , CH_4 und O_2 . Der THERMOR 610 – Analysator misst die Wasserstoffkonzentration in einem Messbereich von 0 bis zu 1,5%. Der MULTOR 610- Analysator misst die Kohlenstoffmonoxid-, Methan- und Sauerstoff-Anteile in einem Messbereich von 0 bis 5% für Kohlenmonoxid und Methan und 0 bis 25% für Sauerstoff. Der UNOR 610 Analysator misst den Kohlendioxid-Anteil in einem Messbereich von 0 bis 5%. Alle Messungen erfolgen mit einer Genauigkeit von 0,001 %. Entsprechend den Konstruktionsbedingungen der Gasanalytoren wird ein Volumenstrom von ca. 0,7 l/min gefördert. Die andere Fraktion fließt durch einen Bypass und wird mit den Gasen aus den Gasanalytoren dem Gaszähler zugeführt. Der Gasstrom wird durch einen Trommel-Gaszähler, Fa. Ritter, Modell TG3, gemessen. Dieser hat einen Messbereich von 0 bis 6 l/min und eine Genauigkeit von 0,2%. Die Probetemperatur wird durch das vorher genannt NiCr/Ni -Thermoelement gemessen. Das Temperatursignal wird mit Hilfe von zwei Kontakten übertragen.

Datenerfassung: Die Daten der Gasanalytoren, das Thermoelementsignal und das Waagensignal werden durch einen HP-Datenlogger Modell 34970A erfasst. Die Daten können zwischen 2 und 10 Sekunden mittels der Software HP Vee im PC gespeichert werden.

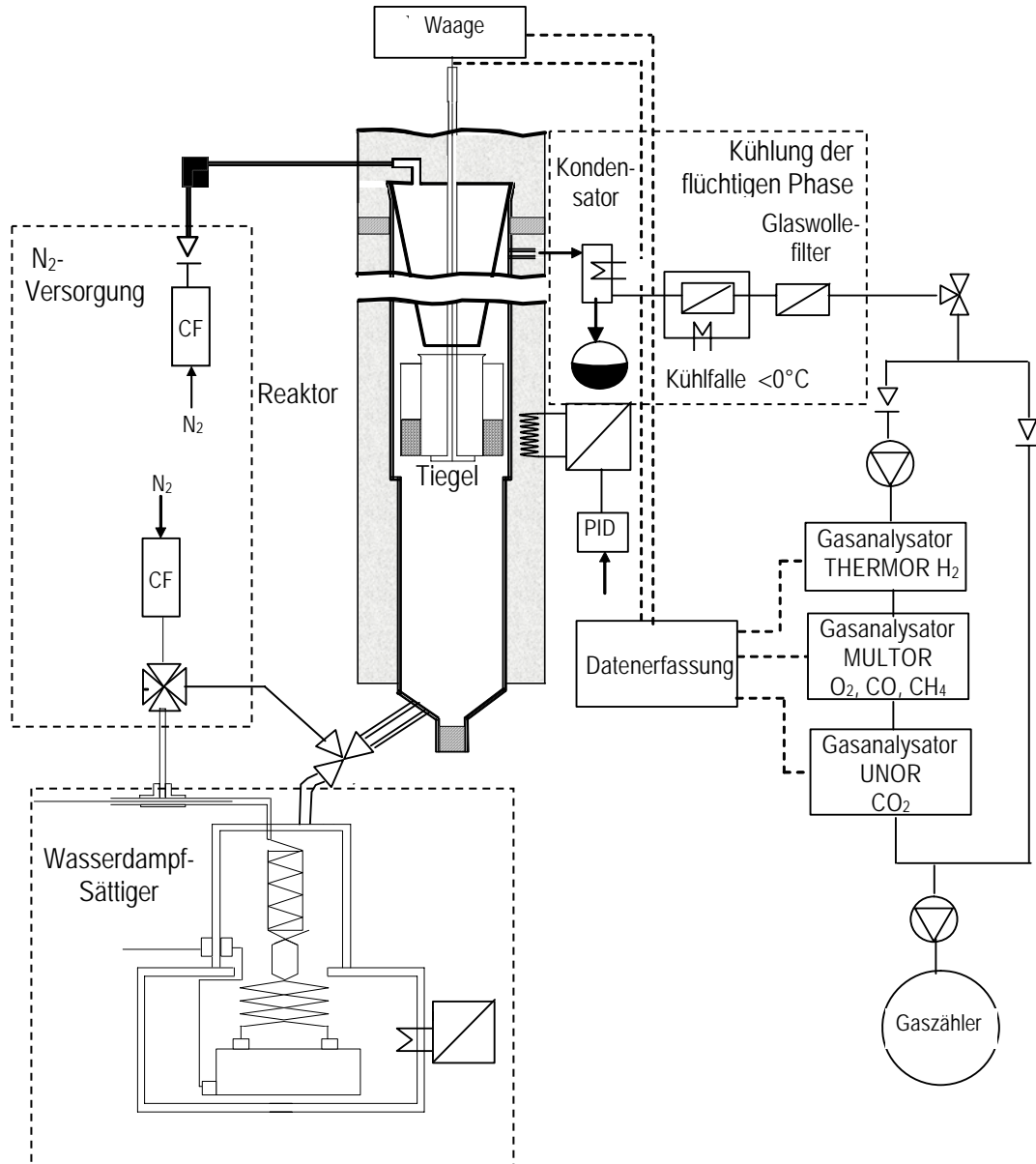


Bild 4.1 Skizze der Versuchsanlage mit allen Systemen

4.2 Drehrohrreaktor

Im Institut für Thermische Energietechnik in Kassel werden Pyrolyseprozesse im Drehrohrreaktor experimentell untersucht und modelliert. Wiest [58], und Klose und Wiest [93], [94] beschreiben ein Modell der Pyrolyse vom Mais; betrachtet werden nur Veränderungen in axialer Richtung. Schinkel [76] modellierte die Reaktionen und die Transportvorgänge im aktiven Bett und in der Gasphase. Er berücksichtigte Änderungen in radialer und axialer Richtung.

Der bei den Versuchen benutzter Drehrohrreaktor ist 2500 mm lang und steht auf einer Plattform, die geneigt werden kann. Der Drehrohrreaktor besteht aus verschiedenen Systemen: Dosierung, Heizung, Produktsammlung, Gasreinigung, Prozesskontrolle, Datenerfassung, Temperaturmessung, Neigungs- und Drehungssystem, Inertgaslieferung und Sicherheitssystem. Das erzeugte Gas wird kontinuierlich, mittels eines Erdgasbrenners verbrannt. Die Bildern 4.2 und 4.3 stellen die Skizze der Versuchsanlage und der Analysen- und die Messtechnik dar.

Das Dosierungssystem besteht aus einem Vorratsbehälter und einer Förderschnecke. Der Vorratsbehälter hat ein Fassungsvermögen von ca. 0,0315 m³. Dieser kann ca. 10 kg einer Mischung von Buchenholz (Korngröße 2-4 mm), Dolomit (Korngröße kleiner als 2 mm) und Wasser, entsprechend der Schüttdichte des eingesetzten Materials, aufnehmen. Die Füllstandskontrolle erfolgt visuell über ein Schauglas. Der Trichter wird mit Silikon luftdicht verschlossen. Die Dosierung der Biomasse erfolgt mit einer Förderschnecke. Die Förderschnecke (Außendurchmesser 18 mm) fördert einen konstanten Volumenstrom durch ein Rohr (Innendurchmesser 21 mm), das in dem Reaktionsrohr endet. Ein Rüttler verdichtet das Material, verhindert Brückenbildung und sorgt für eine gleichmäßige Befüllung der Schnecke. Die Menge des dosierten Materials kann zwischen 0 und 2000 g/h variiert werden, durch ein mittels einer Kette an die Förderschnecke gekoppelten Getriebes.

Heizungssystem: Im Inneren des Rohrs aus hitzebeständigem austenitischem Stahl (Werkstoff Nr. 1.4828) laufen die Trocknung, Pyrolyse und Vergasungsreaktionen ab. Das Rohr hat einen Innendurchmesser von 129 mm und eine Länge ca. 1925 mm (kalt). Es wird auf einer Länge von 1100 mm in zwei Zonen elektrisch beheizt. Das Heizsystem des Drehrohrreaktors besteht aus zwei Heizzonen mit je 10 kW. Diese beheizen das Rohr von außen. Im Inneren des Rohres kann die Temperatur maximal 850°C erreichen. Außerdem wird ein elektrischer Widerstand am Kopf des Drehrohrreaktors installiert, um durch Begleitheizung eine Abkühlung und Kondensation der Flüssigkeit vor den Kondensatoren zu vermeiden.

Produktsammlungssystem: Am Schluss des Drehrohrreaktors wird der Reaktorkopf installiert. Dort sind die Ausgangsleitungen für die gasförmigen Produkte und das Pyrolysat. Das Pyrolysat fällt in einen Behälter, der mittels eines 100 mm Rohres mit dem Reaktorkopf verbunden ist. Der Behälter hat drei Kammern, eine für jede Phase des Versuchs. Im Gasaustritt passieren die Gase einen Quarzwollefilter, in dem Dolomit- und Pyrolysatpartikeln abgeschieden werden. Danach gehen die Gase durch ein Kühlersystem zur

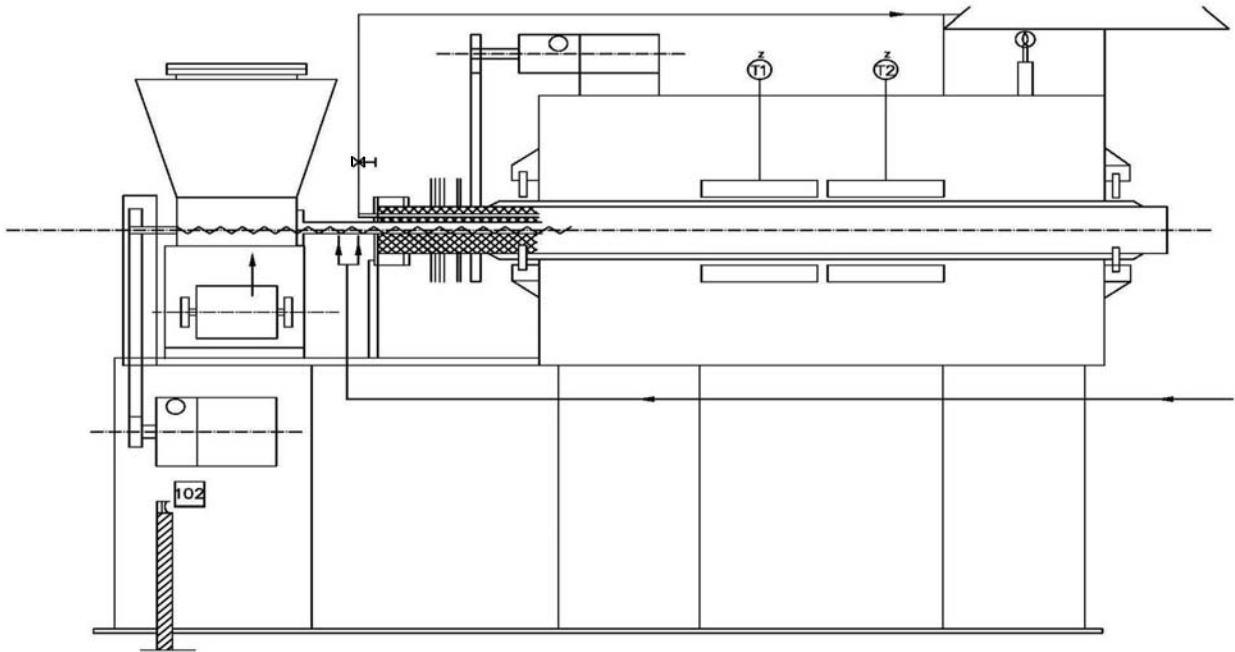


Bild 4.2 Skizze der Versuchsanlage, Drehrohrreaktor und Dosierungssystem.

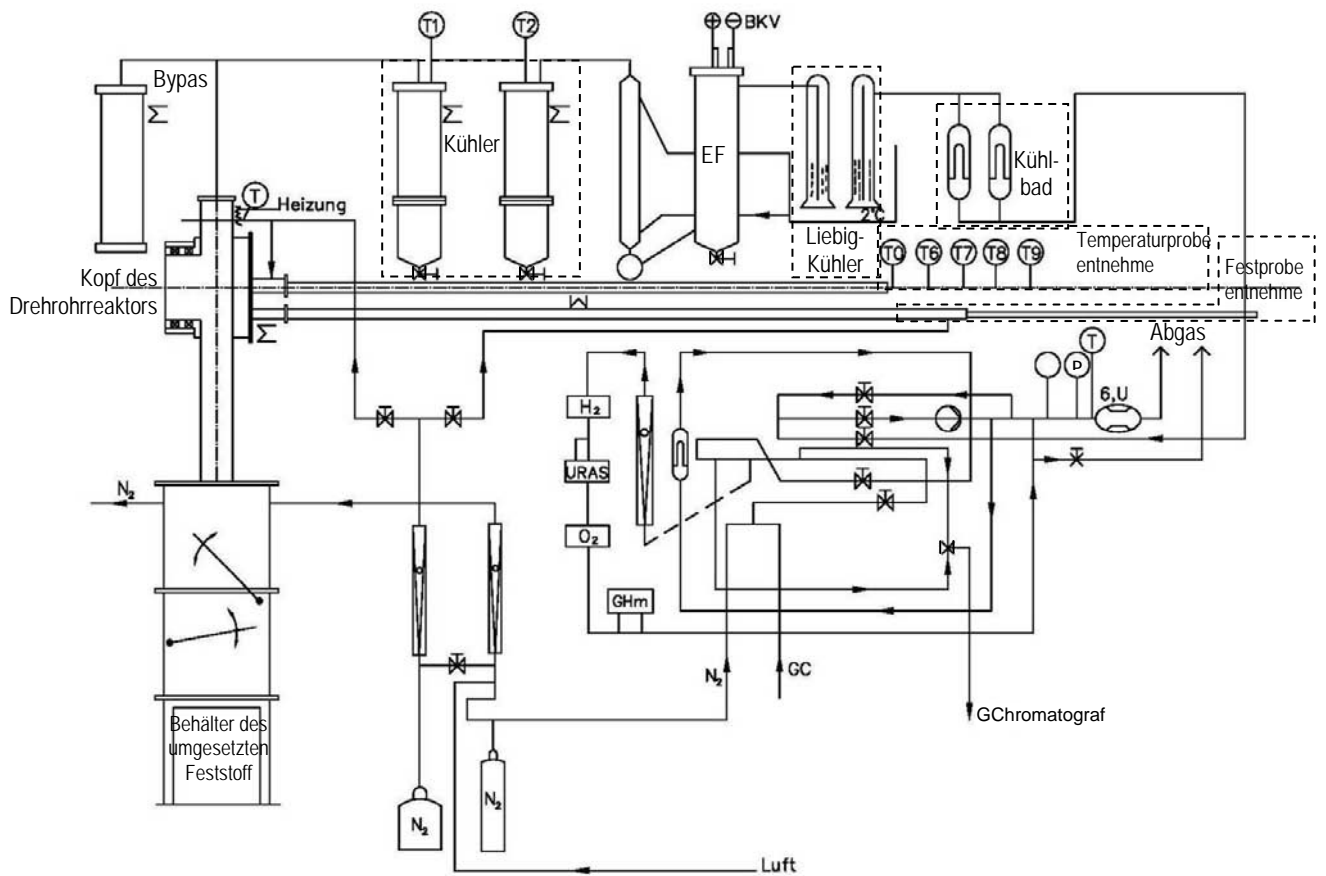


Bild 4.3 Skizze der Versuchsanlage, Produktaufbereitung und Analyse sowie Messtechnik

Kühlung und Kondensation. Das Kühlersystem besteht aus zwei Edelstahlkondensatoren und einem Glaskühler. Durch die Kondensatoren fließt Wasser mit einer Eintrittstemperatur von ca. 18°C. Durch den Glaskühler fließt Wasser mit einer Eintrittstemperatur von ca. 2°C. Hier werden restliches Reaktionswasser und eine kleine Menge des Teers gesammelt. Am Reaktorkopf befinden sich die Anschlüsse der Probeentnahmesonde. Diese Probenentnahmesonde wird benutzt, um Proben der Materialverteilung längs der Schüttung im Rohr zu entnehmen.

Gasreinigungssystem: Nach den Kühlern gehen die Gase durch den Elektrofilter, der zur Aerosolabscheidung dient. Dieser wird mit 12 kV versorgt. Nach dem Elektrofilter wird das Gas in einer Glasflasche mit Glaskugeln bei ca. 2 °C mit anschließenden Glasgasesfiltern weiter gereinigt.

Gasanalysensystem: Das Online-Gasanalysensystem besteht aus einem NDIR-Analysator (Fa. Hartmann & Braum, Typ Uras 10E) , um die Konzentration der erzeugten Gase CH₄, CO₂ und CO zu messen; aus einem Wasserstoffanalysator (Fa. Leybold, Typ Hydros 100), einem Sauerstoffanalysator (Fa. Leybold, Typ Oxinos 100) und einem Kohlenwasserstoff-Analysator (Modell Bermath Atomic 3002). Parallel wird die Gaszusammensetzung (O₂, H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ und C₄H₁₀) gaschromatographisch mit einem Gaschromatographen (Shimadzu GC-15) bestimmt.

Regelungssystem: Um den Prozess zu kontrollieren und zu regeln, werden die Temperatur- und der Druck gemessen und überwacht. Die Temperaturen der Zonen 1 und 2 werden durch einen PID-Regler (Fa. Eurotherm) kontrolliert, gemäß der vor dem Versuch programmierten Prozesstemperatur. Der Druck soll zwischen 0 und 20 mbar über dem Luftdruck gehalten werden. Ein Betriebsdruck im Drehrohrreaktor unter Umgebungsdruck muss vermeiden werden, um den Eintritt von Luft in den Ofen und damit die Verbrennung des Materials zu verhindern.

Der Druck wird durch ein Nadelventil kontrolliert. Das Drucksignal wird im oberen Teil des Reaktorkopfs mit einem Druckaufnehmer (Fa. Halstrup) gemessen, welche das Signal nach der Datenerfassungssystem schickt.

Datenakquisitionssystem: Die Messdaten sind die Temperaturen aus der ersten und zweiten Heizzone, die fünf Temperaturen entlang dem Innenrohr (um das Temperaturprofil des Betts zu bestimmen), die Temperatur des ersten und zweiten Kondensators, die Gastemperatur bei dem Gaszähler, der Druck im Drehrohrreaktor und im Gaszähler. Außerdem werden die Signale der Gasanalysatoren und des Gaszählers genommen. Diese Messdaten werden von

einem Datenaquisitionssystem HP34970A erfasst, digitalisiert und von dort an einem Personal Computer übergeben. Mit Hilfe der Software HP-Vee der Fa. Hewlet Packard werden die Daten gespeichert und die Prozessüberwachung während des Versuchs realisiert.

Temperaturmess-System: Am Reaktorkopf wird das Temperatursensorsystem installiert. Der Temperaturfühler kann längs des Rohrs axial und radial bewegt werden, so dass die Temperatur an jeder Stelle der Schüttung gemessen werden kann. Die Temperaturen werden durch fünf NiCr Ni-Thermoelemente gemessen, die auf verschiedenen Radien (zwischen 0 und 0,9 Radius des Rohres) platziert sind. (Bild 4.4).

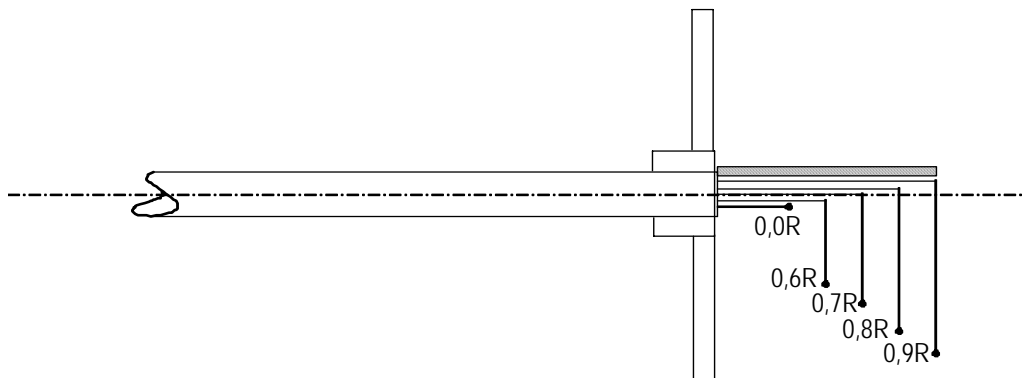


Bild 4.4 Skizze der Temperaturfühler des Drehrohrreaktors.

Neigungs- und Drehungssystem: Mit einem stufenlosen Getriebe kann die Drehzahl des Reaktors zwischen $0,7$ und 7 min^{-1} variiert werden. Die Neigung des Rohrs kann durch zwei Spindeln, bis zu 15° Maximalwinkel, eingestellt werden.

Inertgassystem: Stickstoff wird in das Rohr transportiert, um die Anwesenheit von Sauerstoff im Ofen zu vermeiden. Der Stickstoff wird auch an die Dosierungszone und Eintritte, in den Reaktorkopf und in der Probenentnahme gefördert. Der Strom wird mittels zweier Schwebekörperdurchflussmesser kontrolliert und zwischen 0 und 20 l/min variiert. Während des Prozesses wurden ca. 3 l/min gefördert.

Sicherheitssystem: Parallel zum Gasaufbereitungssystem ist ein Bypass installiert, der im Fall der Verstopfung geöffnet werden kann. Wenn eine Verstopfung am Gasaustritt des Reaktorkopfs auftritt, wird der Bypass mittels eines Handventils geöffnet.

4.3 Bewegung der Partikeln im Drehrohrreaktor

Um den Vergasungsprozess im Drehrohrreaktor zu verstehen, ist es nötig zuerst die Bewegung der Partikeln in Reaktor zu bestimmen. Die ersten Modelle der Partikelbewegung in einem Drehrohrreaktor wurden von Saeman (1951) [92] aufgestellt. Er stützte sich auf die Messungen von Sullivan in 1927 [93].

Die Art der Partikelbewegung im Drehrohrreaktor kann mit den Partikeleigenschaften, der Reaktorkonstruktion, der Drehgeschwindigkeit, dem Füllungsgrad, der Neigung des Drehrohrreaktors und der Strömung des Materials bedeutend variieren.

Nach der Identifizierung der Materialbewegung im Bett müssen die Reaktionsmechanismen, sowie die Stoff- und Energieübertragung während des Prozesses untersucht werden. Die genaue Bewegung der Teilchen im Reaktor und im Bett ist sehr komplex, weil sie von vielen Variablen des Materials (Größe, Form, Dichte, Zersetzungsgrad) und des Vergasers (Material des Rohres, Drehgeschwindigkeit, Geometrie) abhängt. Aus diesem Grund haben einige Wissenschaftler Modelle mit mehr oder weniger Annahmen aufgestellt.[88].

Um die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor zu erhöhen, werden Wendebliche im Reaktor installiert. Diese Ausrüstung erhöht die Oberfläche und die Zeit für den Kontakt zwischen den Partikeln und dem gasförmigen Vergasungsmittels. Die Vergasungsreaktionen hängen stark vom Kontakt zwischen den Biomasse- oder Pyrolysatpartikeln und dem Aktivierungsmittel ab. Sherrit et al. [94] berichten über die Partikelbewegung in einem Drehrohrreaktor. Sie haben zwölf Bleche in „L-Form“ eingesetzt. Untersuchungen zum Einfluss der Bleche auf die chemischen Reaktionsvorgänge finden sich bis jetzt nicht in der Literatur. In der vorliegenden Arbeit wird die Wirkung der Bleche in Inneren des Drehrohrreaktors analysiert.

Transversalbewegung: Henein et al. [95] führten den Begriff *Schüttungscharakteristikdiagramm* ein, um die Bewegungsart als Funktion des Füllungsgrades, der Drehgeschwindigkeit und des Durchmessers des Drehrohrreaktors zu identifizieren. Unterschiedliche Bewegungsarten der Schüttung werden anhand des Füllungsgrades und der Froude-Zahl $Fr = \frac{\omega^2 R}{g_0}$ klassifiziert. Entsprechend den Betriebsbedingungen des Drehrohrreaktors werden verschiedene charakteristische Bewegungsformen der Schüttung angegeben, die die Stoff- und Wärmeübertragung innerhalb des Drehrohrs beeinflussen.

Die Bewegungsarten sind Gleiten, Stürzen, Rollen, Kaskaden, Katarakt und Zentrifugierung. Bild 4.5 stellt das entsprechende Diagramm dar, und Bild 4.6 zeigt die Transversalen Bewegungsformen .

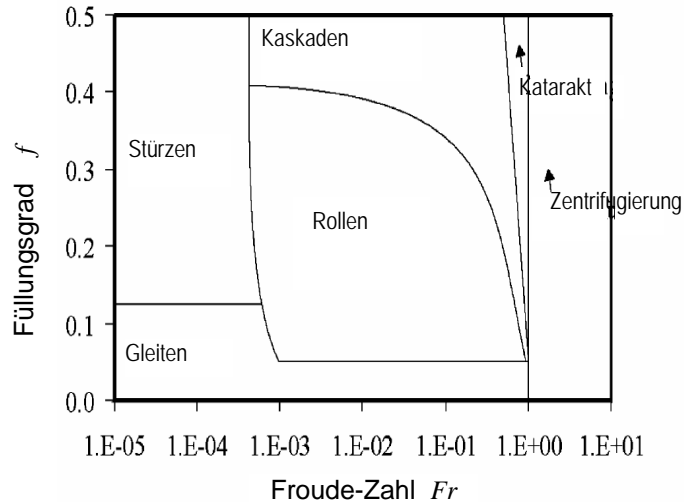


Bild 4.5 Charakteristisches Schüttungsdiagramm. [95]

Beim Rollen wird die Bettoberfläche kontinuierlich erneuert, während beim Stürzen die Erneuerung in festen Intervallen erfolgt. Das Gleiten ist für die Stoff- und Wärmeübertragung unerwünscht, weil das Bett sich wie ein Feststoff verhält, so dass ausschließlich diffusive Transport stattfindet.

Beim Rollen erreichen die Partikeln eine maximale Höhe und fallen darum. Dies führt zu einem ununterbrochenen Kreislauf des Materials. Dies lässt eine schnelle Erneuerung der Partikeln auf der freien Oberfläche zu. Die in die aktive Schicht transportierten Partikeln treten unregelmäßig entlang der Fallstrecke an die freie Bettoberfläche. Der zufällige Eintritt der Partikeln verursacht eine gute Mischung. Wegen der typischen Kontinuität des Rollens bleibt die Neigung des Bettes für verschiedene Drehgeschwindigkeiten und Füllungsgrade unverändert. In diesem Fall ist es möglich, eine dynamische Bilanzbedingung für die Schüttung aufzustellen, wenn geeignete Angaben zu Massenstrom, Drehgeschwindigkeit und Korngröße vorliegen. Für die Rollen wird ein konstanter Ruhewinkel θ , aus der Schüttungsoberfläche und der Horizontalen gebildet. (Bild 4.6).

Einige Modelle werden für die Berechnung der axialen und radialen Bewegung der Partikeln im Drehrohrreaktor vorgeschlagen. Obwohl viele Forschungen über die Wärmeübertragung im Festbett und Modelle des Stofftransports existieren, sind Reaktionsprozesse in den nicht

untersucht worden. Im Allgemeinen werden die Stoffübertragung und die Reaktionen behandelt, als ob sie nur an der Oberfläche der aktiven Schicht abliefern.

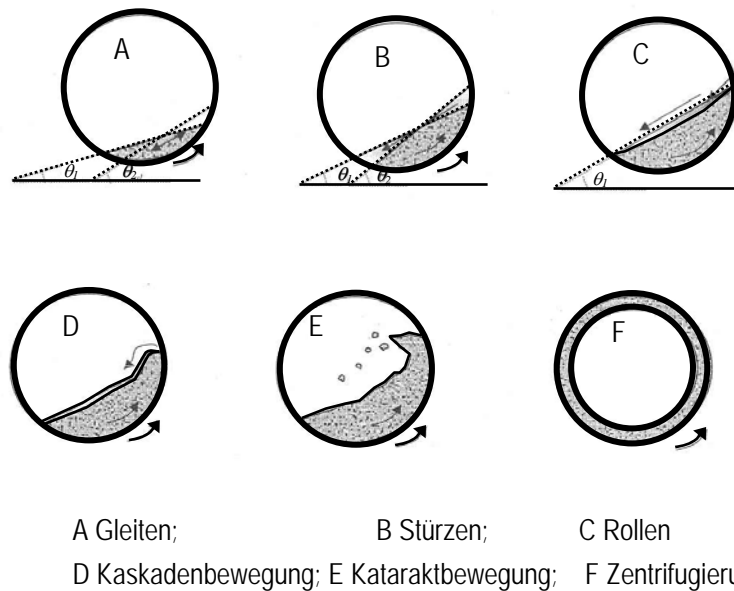


Bild 4.6 Bewegungsarten in einem Drehrohrreaktor.

Die Partikeln bewegen sich in einer konzentrischen Bewegung bezüglich der Rohrwände in der passiven Schicht bis zur Bettoberfläche. Danach fallen sie innerhalb der aktiven Schicht. Diese Bewegung wiederholt sich immer wieder entlang der axialen Richtung.

Lebas [87] maß die Zeit, die eine Partikel in der aktiven Schicht verbleibt. Sein Ergebnis besagt, dass dieser Zeitraum zwischen 15 und 30 % der Zykluszeit variiert. Auch hat er gefunden, dass sich die Zeit mit der Drehgeschwindigkeit nicht ändert und dass das Verhältnis der Geschwindigkeit des fallenden Partikels zur Drehgeschwindigkeit proportional ist.

Bild 4.7 zeigt einen Querschnitt des Reaktors, in dem die passive und die aktive Zone für die Rollenbewegung beobachtet werden können. Dort zeigt d die Dicke der aktiven Zone bei einer x und h Distanz des Zylinderzentrums.

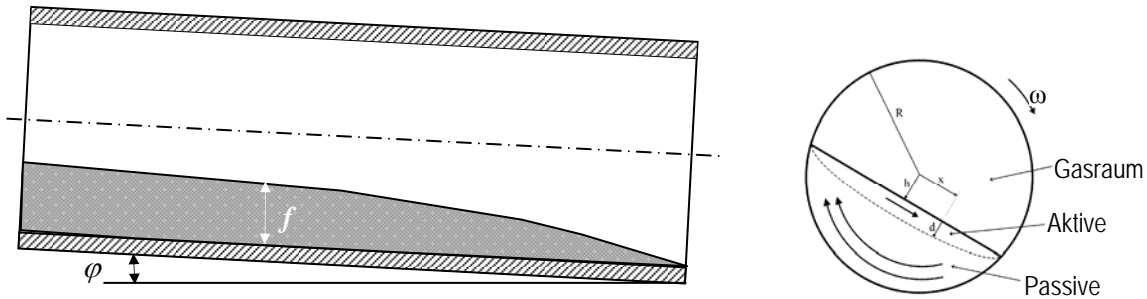


Bild 4.7 passive und aktive Zone des Bettes ins Drehrohrreaktors. [85].

Axialbewegung: Henein [79], [95] benutzte verschieden Materialien, Drehgeschwindigkeit des Rohres und unterschiedliche Füllungsgrade zur Charakterisierung dieser Bewegung im Drehrohrreaktor. Die Arbeiten von Saeman [92] und Perron [64], [69] zeigen den Materialtransport in jedem Zyklus und entlang der axialen Richtung im Drehrohrreaktor. Für Rohre mit einem Füllungsgrad kleiner als 5% ist die Variation der Betthöhe entlang des Rohres, wegen des Materialaustritts verlässigbar und ihre Auswirkung sehr klein. Verweilzeitmodelle für den rollenden Transport werden bei verschiedenen Forschern untersucht. Nach Saeman [92] ist die Verweilzeit für diesen Fall:

$$t_v = \frac{L \sin \theta}{2\pi R n \varphi} \quad (4-2)$$

Sullivan [93] entwickelte einen ähnlichen Ansatz für Drehrohrreaktoren mit geringen Füllungsgrad:

$$t_v = \frac{1,77 L \theta^{1/2}}{2 R n \varphi} \quad (4-3)$$

Andere Modelle wurden von Bayard, Friedman, Ronco, Perry, Zablotny mit ähnlichen Ergebnissen vorgestellt. [88]. Mit diesen Korrelationen kann die Verweilzeit berechnen werden, und bei bekanntem Temperaturprofil auch die Berechnung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Partikeln erfolgen.

4.4 Stoff- und Energietransport

Gleichzeitig mit der Partikelbewegung strömt das Gas in Inneren des Drehrohrreaktors durch die freien Räume. Die Stoffübertragung ist sowohl bei den physikalischen Prozessen (Trocknen, Verdampfen) wichtig, als auch in Gas-Feststoff-Reaktionssystemen mit hoher

Reaktionsgeschwindigkeit (Pyrolyse, Vergasung). Die Reaktionen des Feststoffes mit der gasförmigen Umgebung laufen hauptsächlich in der aktiven Schicht ab.

Henein et al [95] maßen die Partikelgeschwindigkeit in der aktiven Schicht sowie deren Dicke. Sie fanden, dass die aktive Schicht in Betten, in denen die Schütthöhe viel größer ist als der Partikeldurchmesser, verhältnismäßig dünn ist. In den meisten Fällen ist die aktive Schicht kleiner als acht Partikeldurchmesser. Die Bewegung der Partikeln in der aktiven Zone verursacht eine Verbesserung des Stofftransports. Der größte Teil des Materials bewegt sich in der passiven Schicht.

Die Gas-Feststoff-Reaktionen laufen in der aktiven Zone, in der passiven Zone und an der Phasengrenze zwischen Schüttung und Gasraum ab. Heydenrych [90] erläutert die Reaktionen und Gasströmung in der aktiv und passiv Zonen. Das Gas bewegt sich kreisförmig durch die Lücken bis zur Oberfläche der Schicht. Entsprechend dem Bettfüllungsgrad und der Péclet-Zahl, können verschiedene Konzentrationsprofile auftreten. Bild 4.8 stellt die Konzentrationsprofile für verschiedene Füllungsgrade, k/ω und konstante Péclet-Zahl $Pe = \frac{\omega R^2}{De}$ dar.

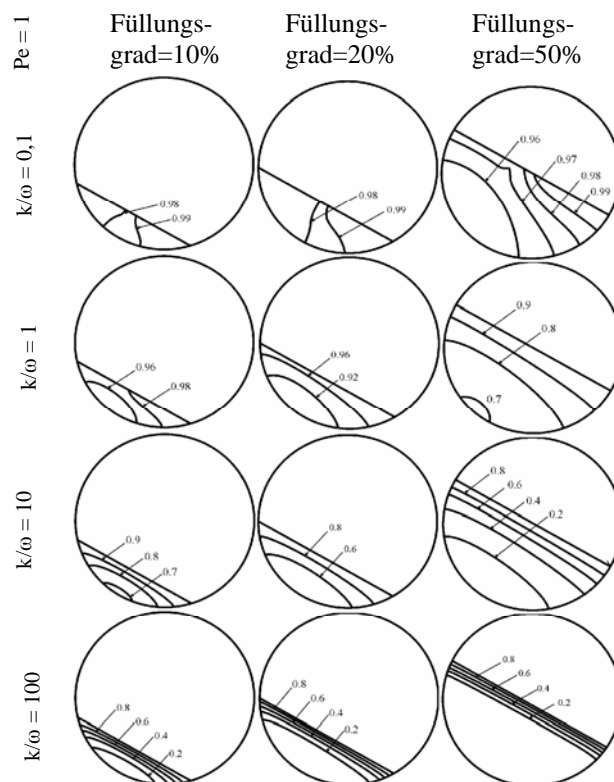


Bild 4.8 Konzentrationsprofile für verschiedenen Füllungsgrad und verschiedenen k/ω . [85].

Nach Heydenrych hängt der Nutzungsgrad von Füllungsgrad und dem Verhältnis k/ω ab, worin k der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient ist für eine Reaktion 1. Ordnung. Bild 4.9 stellt die Nutzungsgrad für verschiedenen k/ω dar.

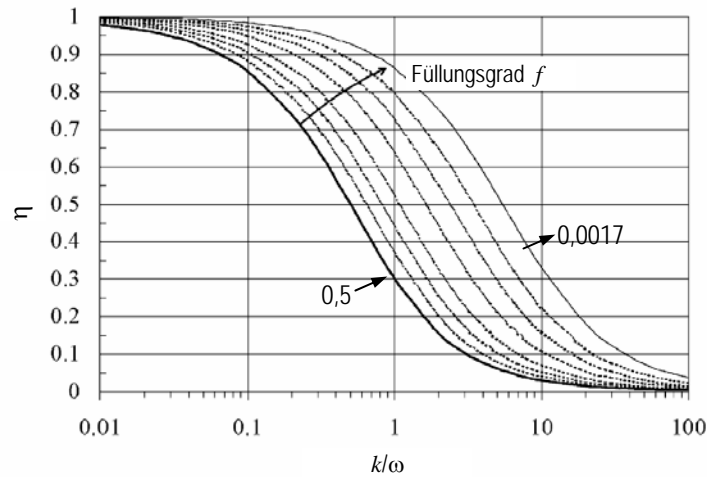


Bild 4.9 Nutzungsgrad für verschiedenartigen k/ω . [85].

Die Umwandlung der Biomasse erfolgt in den ersten Zentimetern des Reaktors, wo die Temperatur bis auf die maximale Temperatur ansteigt. Dann beginnen die Reaktionen des Wassers und der flüchtigen Reaktionsprodukte mit dem Pyrolysat und untereinander. Obwohl das Material schnell in der ersten Zone des Drehrohrreaktors reagiert, wird ein langer Drehrohrreaktor verwendet, um eine vollständige Vergasung zu erreichen.

Für allotherme Vergasung erfolgt der Energietransport im Drehrohrreaktor zwischen der festen Phase, der Gasphase und der Wand des Reaktors und zwischen der festen und der gasförmigen Phase. Die verschiedenen Wärmeübertragungsmechanismen in Inneren des Drehrohrreaktors sind in Bild 4.10 dargestellt.

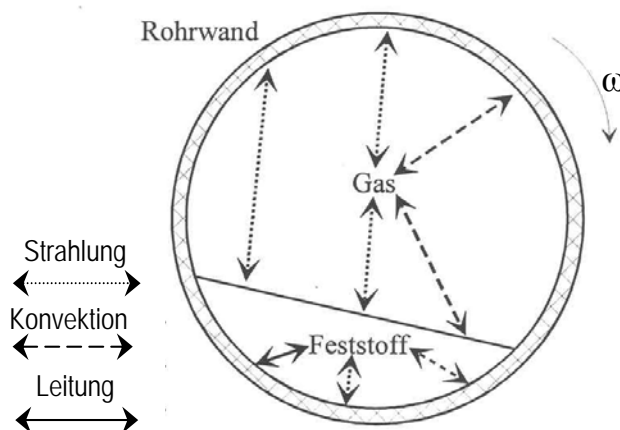


Bild 4.10 Wärmeübertragungsmechanismen im Drehrohrreaktor.

KAPITEL 5

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG

Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Stoffzusammensetzung, Reaktionstemperatur und der Profilform der Schüttung auf den Vergasungsprozess, besonders auf den Teergehalt der erzeugten Produkte, untersucht. Pyrolyse- und Vergasungsversuche wurden in der Thermowaage durchgeführt und der partielle Vergasungsprozess wurde im Drehrohrreaktor experimentell untersucht. Die Prozessvariablen wurden so eingestellt, dass die Partikeln am Anfang des Drehrohrreaktors eine Kaskaden-Bewegung, in der Mitte eine Roll-Bewegung und am Ende eine Sturz-Bewegung ausführen.

Die Versuche in der Thermowaage wurden mit Buchenholz, Kaffeeschalen und Ölpalmschalen durchgeführt, die mit Braunkohlenkoks (BKK) bzw. Dolomit bedeckt waren. In den Versuchen in der Thermowaage wurde mit vollständig kalziniertem Dolomit (98%) bedeckte Biomasse eingesetzt. Die Versuche im Drehrohrreaktor wurden mit 86,5% und für einen bestimmten Versuch mit 98% kalziniertem Dolomit durchgeführt.

5.1. Versuche in Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Wie in Kapitel zwei erläutert, dominiert bei Temperaturen über 700°C die Reaktion des Pyrolysats mit den Vergasungsmitteln den Prozess. Die Vergasungsversuche werden bis zur vollständigen Veraschung der Probe durchgeführt. Für vollständigen Umsatz ist je nach Stoff- und Prozessbedingungen eine unterschiedliche Versuchsdauer erforderlich.

5.1.1 Durchführung der Versuche

Zur Probenvorbereitung wird das Material zunächst mit einer Mühle (Fa. Fritsch) auf die gewünschte Korngröße zerkleinert, d. h. für Buchenholz und Ölpalmschalen auf 2 bis 3 mm, Braunkohlenkoks auf weniger als 0,5 mm und die Kaffeeschalen und der Dolomit werden im Anlieferungszustand benutzt. Bei einigen Versuchen wird die Biomasse auf weniger als 0,5 mm zerkleinert.

Die Mischungskomponenten werden in einem Behälter gewogen und gemischt. Danach wird die Mischung in den Tiegel eingewogen.

Die Charakteristika des eingesetzten Buchenholzes KI2/16 sind:

Marke:	Räuchergold
Hersteller:	J-Rettenmaier und Söhne, Räucherspanwerk.
Größe:	< 10mm
Schüttdichte:	0,39 g/cm ³

Die Kaffeeschalen- und Ölpalmschalen waren organische Reststoffe der Agrarindustrie aus Kolumbien und Malaysia.

Der gemahlene Stoff wird entsprechend der Versuchsplanung mit Braunkohlenkoks bzw. Dolomit und einer geringen Wassermenge gemischt. Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, haben mineralische Anteile der Stoffe einen katalytischen Effekt auf die thermische Umwandlung der Biomasse. Um den genauen Aschegehalt der Mischung bezüglich der Biomasse zu bestimmen, wurden die Werte der Elementaranalyse (siehe Tabelle 3.1) verwendet.

Um den gleichen Aschegehalt zu erreichen, beträgt das Verhältnis zwischen der Masse des Dolomits und der Masse des Braunkohlenkokes 1/10. Für die Versuche, in denen Braunkohlenkoks benutzt wurde, wurde das Verhältnis $m_a/m_{BM,waf}$ kleiner als 0,025 bestimmt. Bei Versuchen mit Dolomit wurden Verhältnisse $m_a/m_{BM,waf}$ zwischen 0,05 und 1 eingestellt. Tabelle 5.1 stellt die Mischungsverhältnisse für die Versuche in der Thermowaage sowie für die Versuche im Drehrohrreaktor dar.

Tabelle 5.1 Gehalte der mineralischen Bestandteile aus Masse BKK (m_{BKK}) bzw. Masse Dolomit (m_{Dol}) zur Masse Biomasse ($m_{BM,waf}$).

$m_a/m_{BM,waf}$	Verhältnis für die Versuche in der thermogravimetrischen Anlage									
	0,002	0,011	0,023	0,05	0,12	0,32	0,33	0,5	0,67	1
m_{BKK}/m_{BM}	0,024	0,124	0,24							
m_{Dol}/m_{BM} ²				0,05	0,12			0,5	0,67	
	Verhältnis für die Versuche im Drehrohrreaktor									
m_{Dol}/m_{BM}					0,12 ¹	0,33 ¹	0,36 ²		0,98 ¹	1,09 ¹

¹ Kalzinierungsgrad des Dolomits 0,865

² Kalzinierungsgrad des Dolomits 0,990

Nach dem Einwiegen der Mischung wird die Probe konzentrisch an einem Quarzrohr in den Reaktor eingehängt. Die Wasserdampf- und Stickstoffversorgung sowie die Gasaustrittsleitung werden angeschlossen. Anschließend wird der Temperatursensor im Träger installiert.

Das Temperatur-Zeit-Programm wird im PID-Regler gespeichert. Dieses wurde in drei Teilschritten programmiert. Zunächst wurden für die Trocknung bei 120°C die Versuchsdauer mit 120 min eingestellt, damit die Probe bei ca. 112°C trocknen kann. Danach wurde für die Aufheizung der Proben eine konstante Aufheizgeschwindigkeit bis zur Endtemperatur des Versuchs festgelegt. Im letzten Schritt wurde die Probe auf der Maximaltemperatur während 120 min gehalten.

Anschließend wird der Nullpunkt der Gasanalytoren mit einem Stickstoffvolumenstrom von 0,7 l/min eingestellt. Die Gase sollen teer- und wasserfrei bei maximal 45°C zur Gasanalyse strömen. Um dies sicherzustellen, wird das Gas durch ein U-Rohr geleitet, das mit einem Quarzwollfilter gepackt ist und mit Eiswasser gekühlt wird.

Zur Inertisierung wird die gesamte Anlage 10 min lang mit Stickstoff gespült. Das Spülgas ist an zwei Stellen zuzuführen. Der kalte Reaktor wird mit einem Spülgasvolumenstrom von 0,5 l/min durch den konischen Einsatz und von unten mit 1,5 l/min inertisiert.

Zur Einstellung der Wasserdampfkonzentration wird entsprechend dem Umgebungsdruck die Sättigungstemperatur berechnet und im Regler des Sättigers eingestellt. Die Wasserdampfleitung ist mit der unteren Verbindung des Reaktors gekoppelt. Wenn das System inertisiert ist, wird die Waage tariert und die Heizung angeschaltet. Wenn die Trocknungsphase abgeschlossen ist, wird das Ventil umgestellt, um den Stickstoff mit Wasserdampf zu mischen. Bei dieser Mischung wird die Konzentration des Vergasungsmittels festgelegt. Danach wird bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1, 3 oder 10 K/min, entsprechend dem Versuchsprogramm, aufgeheizt. Wenn keine Änderung der Masse mit der Zeit beobachtet wird, wird die Heizung abgeschaltet und der Versuch beendet.

Wenn die Probe auf Umgebungstemperatur abgekühlt ist, wird der Tiegel mit dem Reststoff bzw. der Asche gewogen. Bei der Pyrolyse wird das Pyrolysat im Tiegel verascht und durch Differenzwägung die Pyrolysatmasse sowie der Aschegehalt bestimmt. Bei Totalvergasung wird die Asche durch Differenzwägung bestimmt. Der umgesetzte organische Stoff und der Wassergehalt der Probe wird durch den beobachteten Masseverlust berechnet.

5.1.2 Auswertungsmethode

Um den Pyrolyse- vom Vergasungsprozess zu unterscheiden, wurden die Daten der Messung in zwei Teile, einen unter 500°C (Pyrolyse) und einen zweiten über 500°C (Vergasung), getrennt ausgewertet.

Die Methode zur Berechnung der Masse der Produkte ist:

- In der Versuchsdatei wird die Masseänderung bei 120 °C registriert. Diese wird als Wassergehalt des Materials betrachtet. Obwohl nach Norm als Trocknungstemperatur 105°C verwendet wird, wurde die Anlage auf 120°C während 120 min geregelt, um die vollständige Trocknung der Partikeln sicherzustellen. Bei dieser Temperatur treten noch keine Pyrolysereaktionen auf.
- Ein Mittelwert der Daten wird in Temperaturintervallen von 1 K gebildet.

Die Umwandlung von Biomasse bzw. Pyrolysat während der zwischen t+1- und t-Zeitraum im Verlauf des Prozesses wird entsprechend der folgende Gleichung bestimmt:

$$\Delta w_t = (w_{t+1} - w_t) \quad (5-1)$$

wobei

$$w_{BM,waf} = \frac{m_{i,waf}}{m_{BM0,waf}} \quad (5.2)$$

die normierte Masse ist.

Für Versuche mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit $\kappa = \frac{dT}{dt}$ kann der Reaktionsmassenstrom in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die zum Vergleich der Versuche mit verschiedenen Reaktionsparametern dient, wird mit Gleichung (5.3) berechnet.

$$q_i = \frac{r_i}{\kappa} = \frac{\Delta w_i}{\Delta T} \quad (5-3)$$

Im Verlauf des Versuchs kann die Gaserzeugung von CO, CO₂, H₂, CH₄, und O₂ als Funktion der Reaktionstemperatur beobachten werden. Um die Masse der erzeugte Gase zu jeder Zeit zu berechnen, muss man den Feststoffverlust betrachten und, die Anteile der Gase, den Druck und die Temperatur, bei welchen die Gase ausgetreten sind, und den Gasstrom messen.

Die erzeugte Gasmasse pro Temperaturintervall ist für jedes Gas:

$$q_{G,i} = \frac{\Delta w_{G,i}}{\Delta T} = \frac{1}{\kappa} \frac{P x_i \dot{V} M_i}{m_{BM,waf} R T} \quad (5-4)$$

Die Summe für jedes Gas für den gesamten Prozess ist daraus:

$$w_i = \sum q_i \Delta T \quad (5-5)$$

und die Summe aller Gase ist:

$$w_G = \sum_{i=1}^n w_{G,i} \quad (5-6)$$

Durch Differenz wird die Menge der Kondensate erhalten.

Wegen des diskontinuierlichen Messsignals des Messvolumenstroms ist eine Korrelation zweiter Ordnung erforderlich, Gleichung (Gl. 5-7), um den momentanen Gasvolumenstrom als Funktion der Temperatur auszuwerten. Die Konstanten a_0 , a_1 und a_2 werden durch die Messung des Volumenstroms bei drei verschiedenen Temperaturen mittels der empirische Gleichung $\dot{V}_i = T_i^2 a_2 + T_i a_1 + a_0$ berechnet.

5.1.3 Versuchsplan

Die Prozessbedingungen wurden zur Bestimmung der Einflüsse verschiedener Parameter auf die Biomassevergasung variiert. Versuchsparameter waren das Braunkohlenkoks- bzw. Dolomitmischungsverhältnis in der Probe, die Aufheizgeschwindigkeit, die Korngröße, die Schütthöhe und die Wasserdampfkonzentration in der Gasphase.

Pyrolyseversuche wurden für die unbehandelte Biomasse bei einer Aufheizgeschwindigkeit 3 K/min und einer Endtemperatur von 1050 °C durchgeführt. Diese Versuche dienen der Berechnung der Pyrolysatmasse jeder Biomasse.

Für die untersuchte Biomasse wurden Vergasungsversuche mit Korngrößen kleiner als 0,5 und zwischen 2 und 3 mm, und mit Schütthöhen von 5 mm und 15 mm (25 mm für Buchenholz) durchgeführt, um den Transporteinfluss zu untersuchen. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde zu 1, 3 und 10 K/min gewählt, die Endtemperatur wurde zu 850 °C festgelegt. Die Versuchspläne für die untersuchten Stoffe sind in den Bildern 5.1, 5.2 und 5.3 dargestellt.

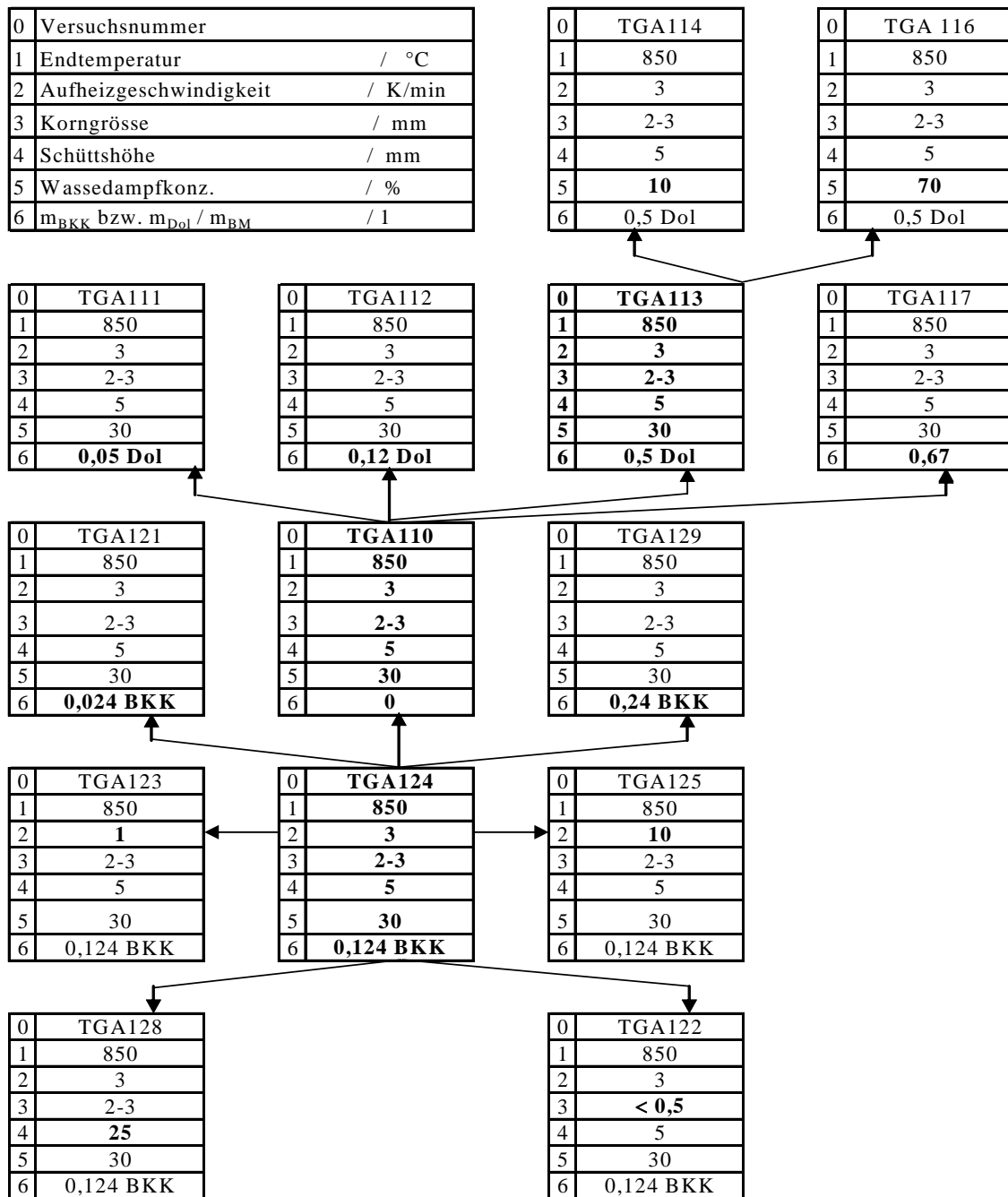


Bild 5.1 Versuchsplan für Buchenholz



Bild 5.2 Versuchsplan für Kaffeeschalen

0	Versuchsnummer	
1	Endtemperatur	/ °C
2	Aufheizgeschwindigkeit	/ K/min
3	Korngrösse	/ mm
4	Schüttshöhe	/ mm
5	Wassedampfkonz.	/ %
6	m_{BKK} bzw. $m_{\text{Dol}} / m_{\text{BM}}$	/ 1

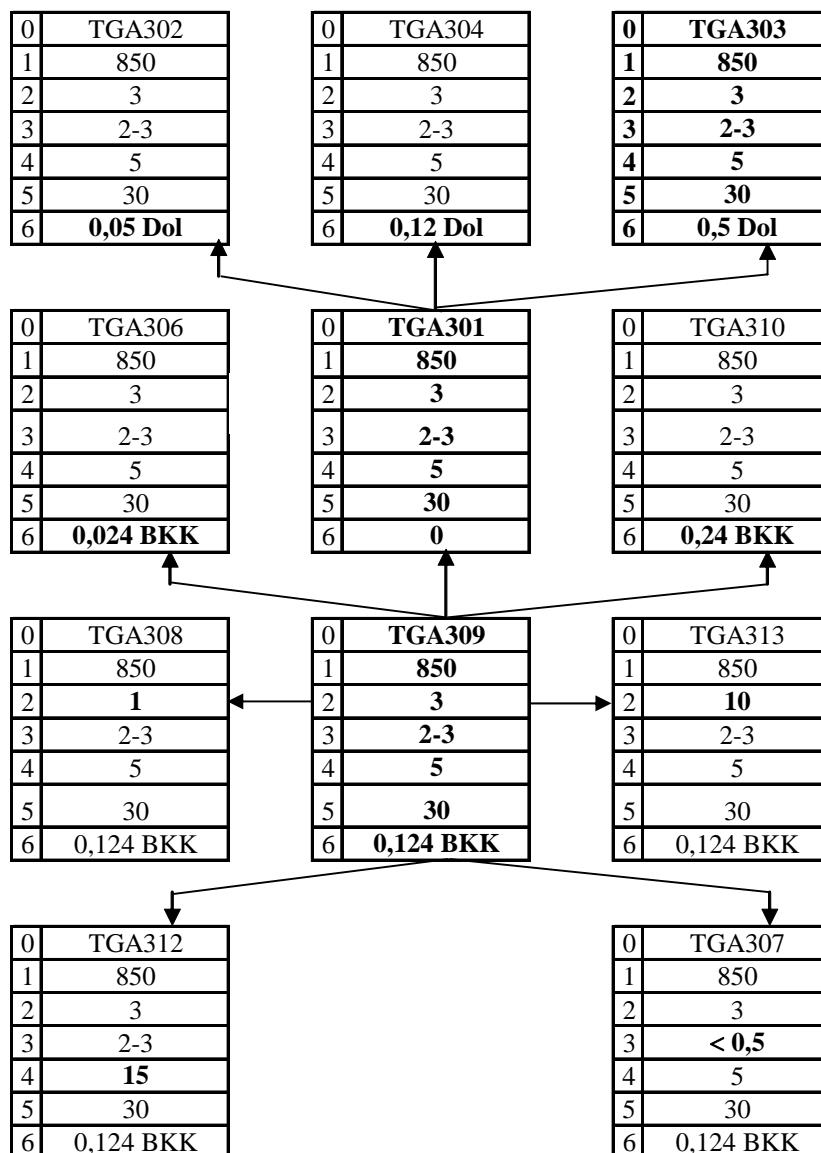


Bild 5.3 Versuchsplanung für Ölpalmschalen

5.1.4 Pyrolyseversuche

Pyrolyseversuche wurden bei unterschiedlicher Endtemperatur für die drei Rohbiomassen durchgeführt. In der gegenwärtigen Arbeit wird vorausgesetzt, dass die Pyrolysephase bis 500 °C läuft und danach die Vergasung. In Tabelle 5.2 sind die Masseanteile der Produkte bei 500 °C und die Endtemperatur dargestellt. Die Pyrolyse von Buchenholz wurde bei 465 °C (TGA101), 650 °C (TGA102) und 1050 °C (TGA103) beendet. Für Kaffeeschalen und Ölpalmschalen wurden Versuche nur bis 1050 °C (TGA 201) und (TGA300) durchgeführt.

Tabelle 5.2 Produkte der Pyrolyseversuche.

	Temperatur /°C				
	465	500	650	500	1050
Stoff	Buchenholz				
Versuch Nr.	TGA101	TGA102		TGA103	
w_{FOS}	0,295	0,305	0,255	0,300	0,200
w_{FL}	0,595	0,572	0,600	0,580	0,653
w_{H_2}	0,002	0,002	0,003	0,002	0,006
w_{CO}	0,035	0,039	0,050	0,038	0,053
w_{CH_4}	0,003	0,005	0,011	0,005	0,010
w_{CO_2}	0,070	0,077	0,081	0,074	0,077
Stoff	Kaffeeschalen				
Versuch Nr.				TGA201	
w_{FOS}				0,309	0,210
w_{FL}				0,568	0,660
w_{H_2}				0,003	0,008
w_{CO}				0,038	0,055
w_{CH_4}				0,007	0,013
w_{CO_2}				0,075	0,078
Stoff	Ölpalmschalen				
Versuch Nr.				TGA300	
w_{FOS}				0,329	0,212
w_{FL}				0,542	0,631
w_{H_2}				0,002	0,008
w_{CO}				0,030	0,048
w_{CH_4}				0,008	0,016
w_{CO_2}				0,090	0,095

Um die möglichen Effekte des Dolomits bei der Pyrolyse des Buchenholzes zu analysieren, wurden die in der Tabelle 5.3 gezeigten Versuche durchgeführt.

Tabelle 5.3 Pyrolyseversuche mit Gemischen aus Buchenholz und Dolomit.

Versuchsnummer	$m_{\text{Do}}/m_{\text{BM}}$	Schütt- höhe mm	Kalziniierungsgrad des Dolomits	Δw_1 (120– 500 °C)	Δw_2 (500– 950 °C)
	1		1	1	1
TGA101 ¹	0	5	-	0,732	
TGA102 ²	0	5	-	0,74	0,03
TGA104 ²	0,33	5	0,99	0,64	0,05
TGA105	0,33	5	0,865	0,63	0,13
TGA106	0,33	15	0,99	0,636	0,138
TGA107	1	5	0,865	0,55	0,22
TGA108	1	5	0,99	0,55	0,20
TGA109	1	15	0,99	0,57	0,22
TGA109 ³	-	5	-	0	0

¹ Endtemperatur 500°C

² Endtemperatur 650°C

³ Pyrolyse des Reststoffes des Versuchs TGA109.

Bild 5.4 stellt den Pyrolyseversuch 109 dar. In diesem Experiment wurden CO und CO₂ zwischen 600 und 815 °C erzeugt. Diese Gase entstehen bei der Pyrolyse des Buchenholzes ohne Mischung nicht. Ein möglicher Mechanismus für dieses Ergebnis ist, dass in der ersten Phase der Pyrolyse (zwischen 250 und 500 °C) das gebildete CO₂ mit dem kalzinierten Dolomit zum Karbonat reagiert. Über 600 °C spaltet sich CO₂ des Karbonats ab, ein Teil reagiert mit dem Koks zu CO und der Rest strömt frei heraus.

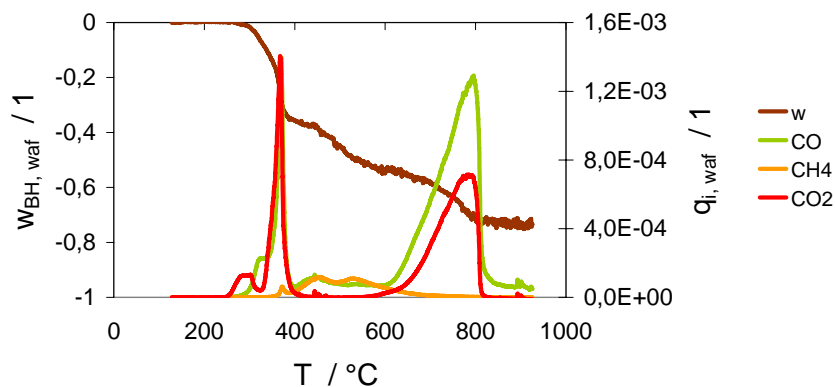


Bild 5.4 Pyrolyseversuch mit Gemischen aus Buchenholz und Dolomit. Versuch TGA109.

Tabelle 5.4 stellt die erzeugten Gase für die Versuche TGA102 und TGA109 dar. Die Analyse zeigt eine Verminderung des gemessenen CO₂ bei 500 °C. Dieses Ergebnis zeigt, dass ein Teil des erzeugten CO₂ mit dem Dolomit zum Karbonat reagiert, hat wie vorher erwähnt wurde.

Tabelle 5.4 Vergleich der Pyrolyseversuche des Buchenholzes mit und ohne Dolomit.

Versuchsnummer	w_{CO}	w_{CO_2}	w_{CH_4}	w_{H_2}
TGA102	0,039	0,077	0,005	0,002
TGA109	0,036	0,031	0,008	0,002

5.1.5 Vergasungsversuche der Rohstoffe

Im Folgenden ist der Verlauf der Vergasungsversuche für das unbehandelte Buchenholz sowie die Kaffeeschalen und Ölpalmschalen dargestellt. Tabelle 5.5 stellt die Versuchsbedingungen dar.

Tabelle 5.5 Vergasungsbedingungen der Versuche mit Rohstoffen.

Versuchsnummer	Biomasse	Aufheizgeschwindigkeit κ	Korngröße	Schütthöhe	Endtemperatur
		K/min	mm	mm	°C
TGA110	Buchenholz	3	2-3	5	850
TGA200	Kaffeeschalen	3	Unbehandelt	5	850
TGA301	Ölpalmschalen	3	2-3	5	850

Die Bilder 5.5, 5.6 und 5.7 stellen die Verläufe der Standardversuche für alle Rohstoffe dar.

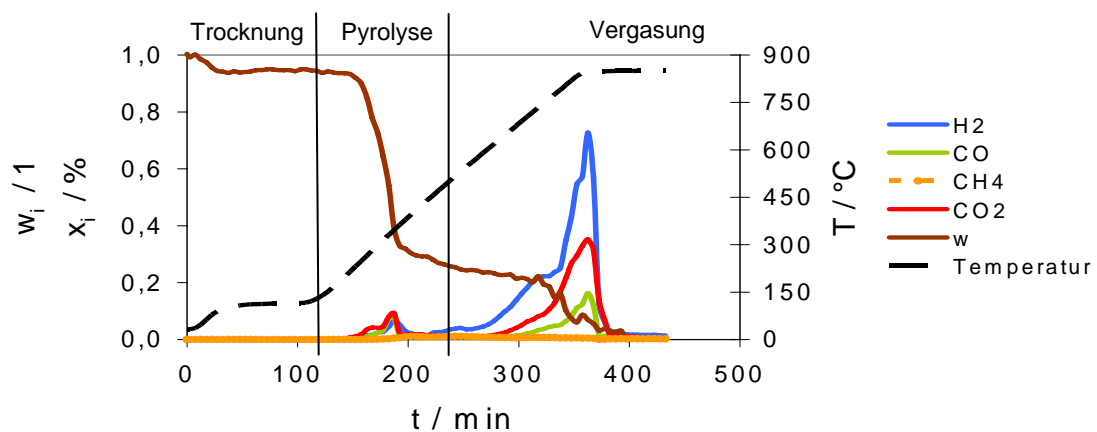


Bild 5.5 Vergasung von Buchenholz. Versuch TGA110.

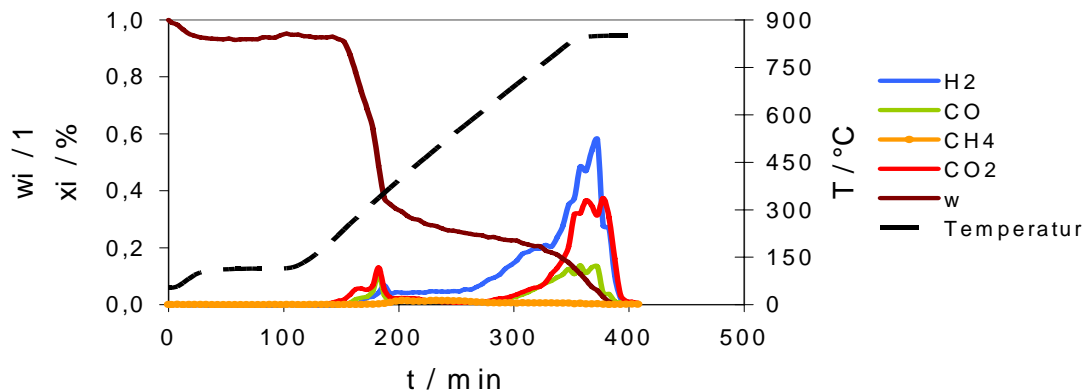


Bild 5.6 Vergasung von Kaffeeschalen. Versuch TGA200

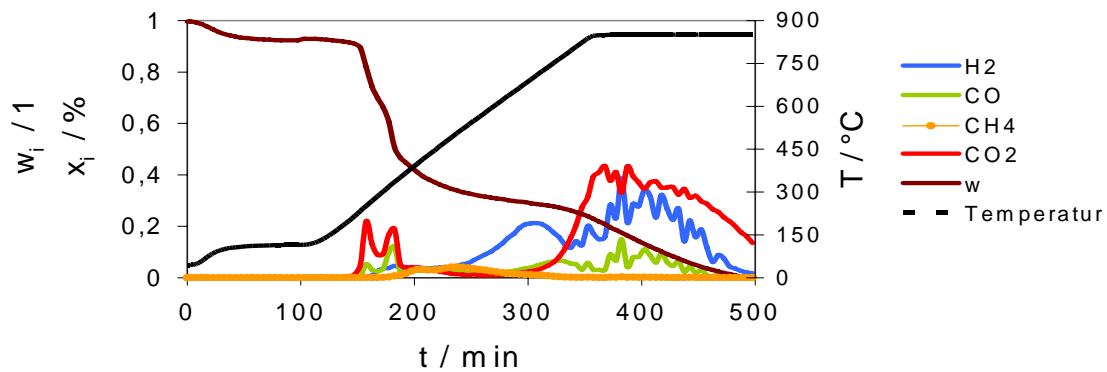


Bild 5.7 Vergasung von Ölpalmschalen. Versuch TGA301

Aus den Diagrammen lässt sich schließen, dass bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 K/min die Vergasung des Buchenholzes schneller als die der Kaffeeschalen und Ölpalmschalen ist. Der langsamste Prozess ist unter gleichen Bedingungen die Ölpalmschalenvergasung. Die Umwandlung des Buchenholzes dauert ca. 270 min, die der Kaffeeschalen ca. 280 min und für Ölpalmschalen ca. 400 min für gleiche Bettschütthöhen d.h. ca. 5 mm. Als Vergasungszeit wurde die Zeit nach Trocknung bis zum Ende des Versuchs berechnet. Die organische Masse der Versuche war 0,769g für Buchenholz, 0,941g für Kaffeeschalen und 1,815 g für Ölpalmschalen. Man muss dabei berücksichtigen, dass die grobe Dichte der bei experimentellen Bedingungen untersuchten Ölpalmschalens größer als die Dichte der anderen zwei erforschten Stoffe ist.

Ergebnisse

Bild 5.8 stellt für der Versuche TGA110 für Buchenholz, TGA200 für Kaffeeschalen und TGA301 für Ölpalmschalen, die Massenänderung und den Reaktionmassenstrom dar. Die

Ergebnisse dieser Versuche werden benutzt, um die Wirkung der Anwesenheit anderer organischer oder mineralischer Stoffe (Braunkohlenkoks- bzw. Dolomit) im Vergasungsprozess vergleichend zu diskutieren.

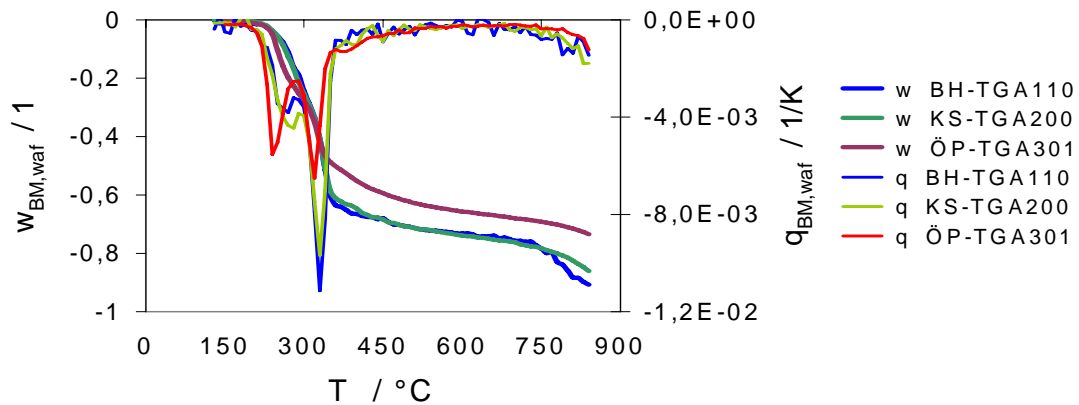


Bild 5.8 Masseänderung und Reaktionsmassenstrom für die Versuche TGA110, TGA200 und TGA301

Bis 500°C ist ein großer Teil der wasser- und aschefreien Biomasse umgewandelt (ca. 78 % für Buchenholz, ca. 71 % für Kaffeeschalen und ca. 64 % für Ölpalmschalen). Dies wird als Pyrolysephase betrachtet. Während dieser Phase werden die drei Hauptbestandteile der Biomasse (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) pyrolysiert. Aus dem Reaktionsmassenstrom des Feststoffs sind eindeutig drei Peaks für jeden Stoff zu erkennen. In Tabelle 5.6 sind die zugehörigen Temperatur- und Reaktionsgeschwindigkeitsdaten für jede Biomasse im Reaktionsgeschwindigkeitmaximum jedes Peaks aufgelistet.

Tabelle 5.6 Reaktionstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit des Biomasseanteils

Stoffe	Hemicellulose		Cellulose		Lignin	
	$q_{\text{waf}} / 1/\text{K}$	$T / ^\circ\text{C}$	$q_{\text{waf}} / 1/\text{K}$	$T / ^\circ\text{C}$	$q_{\text{waf}} / 1/\text{K}$	$T / ^\circ\text{C}$
Buchenholz	0,004	269	0,011	333	--	--
Kaffeeschalen	0,005	273	0,010	330	0,001	398
Ölpalmschalen	0,006	245	0,006	318	0,001	378

Es wird beobachtet, dass die Pyrolyse für Buchenholz und Kaffeeschalen ähnlich verläuft, während bei Ölpalmschalen die Hemicellulose bei niedrigerer Temperatur reagiert. Bei weiterer Aufheizung und unter längerer Verweilzeit der Probe im Reaktor läuft der Prozess zur Vergasung des erzeugten Pyrolysats. Die drei Stoffe werden bei der programmierten Endtemperatur von 850 °C nicht vollständig umgesetzt. Für Buchenholz beträgt die Umwandlung 95% der Masse, für Kaffeeschalen 88% und für Ölpalmschalen nur ca. 73%.

Entsprechend der Masseänderung zwischen 500 °C und dem Ende des Prozesses (Vergasung) sind in Tabelle 5.7 der Umsatz der verschiedenen Produkte je 1 mol C für jede Biomasse dargestellt.

Tabelle 5.7 Umwandlungsgleichungen für Biomassevergasung.

Stoff	Umwandlungsgleichungen	$\Delta_r H^\circ_{\text{Reak}}$ /kJ/mol
Buchenholz	Für 1 mol C wurden bei der Vergasung gemessen: $H_2 = 1,04$; $CO = 0,177$; $CH_4 = 0,038$; $CO_2 = 0,46$	
	Identifizierte Umwandlungsgleichungen $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131
	$0,2CO + 0,6H_2 \rightarrow 0,2CH_4 + 0,2H_2O$	-41
	$0,6CO + 0,6H_2O \rightarrow 0,6H_2 + 0,6CO_2$	-24,6
	Vorstehende Reaktion aus der Summierung des Versuchsbedingungen $C + 1,4H_2O \rightarrow 0,2CO + 0,6CO_2 + H_2 + 0,2CH_4$	65,2
Kaffeeschalen	Für 1 mol C wurden bei der Vergasung gemessen: $H_2 = 1,04$; $CO = 0,177$; $CH_4 = 0,038$; $CO_2 = 0,46$	
	Identifizierte Umwandlungsgleichungen $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131
	$0,25CO + 0,75H_2 \rightarrow 0,25CH_4 + 0,25H_2O$	-52,5
	$0,5CO + 0,5H_2O \rightarrow 0,5H_2 + 0,5CO_2$	-20,5
	Vorstehende Reaktion aus der Summierung des Versuchsbedingungen $C + 1,25H_2O \rightarrow 0,25CO + 0,5CO_2 + 0,75H_2 + 0,25CH_4$	59
Ölpalmschalen	Für 1 mol C wurden bei der Vergasung gemessen: $H_2 = 0,55$; $CO = 0,142$; $CH_4 = 0,027$; $CO_2 = 0,71$	
	Identifizierten Umwandlungsgleichungen $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131
	$0,16CO + 0,48H_2 \rightarrow 0,16CH_4 + 0,16H_2O$	-33
	$0,7CO + 0,7H_2O \rightarrow 0,7H_2 + 0,7CO_2$	-28,7
	Vorstehende Reaktion aus der Summierung des Versuchsbedingungen $C + 1,54H_2O \rightarrow 0,14CO + 0,7CO_2 + 1,22H_2 + 0,16CH_4$	69,3

5.1.6 Versuche von Gemischen aus Braunkohlenkoks und Biomasse

Die organischen Anteile des Braunkohlenkoks werden bei der Auswertung der Vergasungsversuche abgezogen, um nur die Zersetzung des aus Biomasse erzeugten Pyrolysats zu erhalten. Bild 5.9 stellt den Verlauf der Braunkohlenkoksvergasung (TGA-BKK) unter folgenden Prozessbedingungen dar: Aufheizgeschwindigkeit 3 K/min, Korngröße < 0,5 mm, Schütthöhe 5 mm, Wasserdampfkonzentration 30%. Entsprechend der beigemischten Braunkohlenkoks-Masse für jeden Versuch kann damit temperaturabhängig die abzuziehende Braunkohle-Masse bestimmt werden.

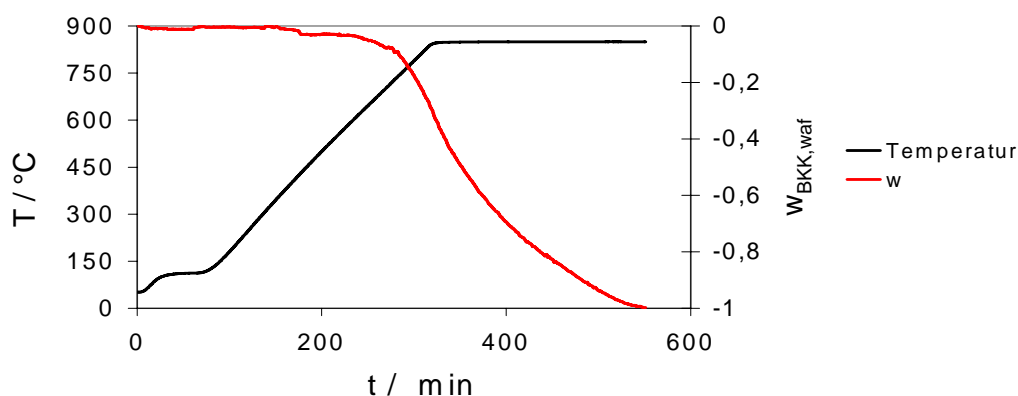


Bild 5.9 Vergasung des Braunkohlenkoks.

Die vollständige Vergasung des Braunkohlenkoks dauert ca. 438 min. Im Vergleich zur Vergasung der Biomasse braucht der Braunkohlenkoks eine größere Verweilzeit. Die Versuchsbedingungen für jede untersuchte Mischung sind in Tabelle 5.8 dargestellt.

Tabelle 5.8 Versuchsbedingungen für die Gemische aus Braunkohlenkoks und Biomasse.

Versuchsnummer	Biomasse	Aufheizgeschwindigkeit κ	Korngröße	Schütthöhe	Endtemperatur	$m_{\text{BKK}}/m_{\text{BM}}$
		K/min	mm	mm	°C	1
TGA-121	Buchenholz	3	2-3	5	850	0,024
TGA-122	Buchenholz	3	0,5	5	850	0,124
TGA-123	Buchenholz	1	2-3	5	850	0,124
TGA-124	Buchenholz	3	2-3	5	850	0,124
TGA-125	Buchenholz	10	2-3	5	850	0,124
TGA-128	Buchenholz	3	2-3	25	850	0,124
TGA-129	Buchenholz	3	2-3	5	850	0,240
TGA-205	Kaffeeschalen	1	<0,5 ¹	5	850	0,124
TGA-206	Kaffeeschalen	3	<0,5¹	5	850	0,124
TGA-207	Kaffeeschalen	3	<0,5 ¹	5	850	0,240
TGA-209	Kaffeeschalen	3	<0,5 ¹	15	850	0,124
TGA-210	Kaffeeschalen	3	0,5	5	850	0,124
TGA-211	Kaffeeschalen	10	<0,5 ¹	5	850	0,124

Versuchsnummer	Biomasse	Aufheizgeschwindigkeit κ	Korngröße	Schütthöhe	Endtemperatur	$m_{\text{BKK}}/m_{\text{BH}}$
		K/min	Mm	mm	°C	1
TGA-306	Ölpalmschalen	3	2-3	5	850	0,024
TGA-307	Ölpalmschalen	3	0,5	5	850	0,124
TGA-308	Ölpalmschalen	1	2-3	5	850	0,124
TGA-309	Ölpalmschalen	3	2-3	5	850	0,124
TGA-310	Ölpalmschalen	3	2-3	5	850	0,240
TGA-312	Ölpalmschalen	3	2-3	15	850	0,124
TGA-313	Ölpalmschalen	10	2-3	5	850	0,124

¹ Dicke der Schalen

Die Bilder 5.10, 5.11 und 5.12 stellen den Verlauf der Standardversuche mit Braunkohlenkoks für Buchenholz, Kaffeeschalen und Ölpalmschalen dar. (Versuche TGA124, TGA206 und TGA309).

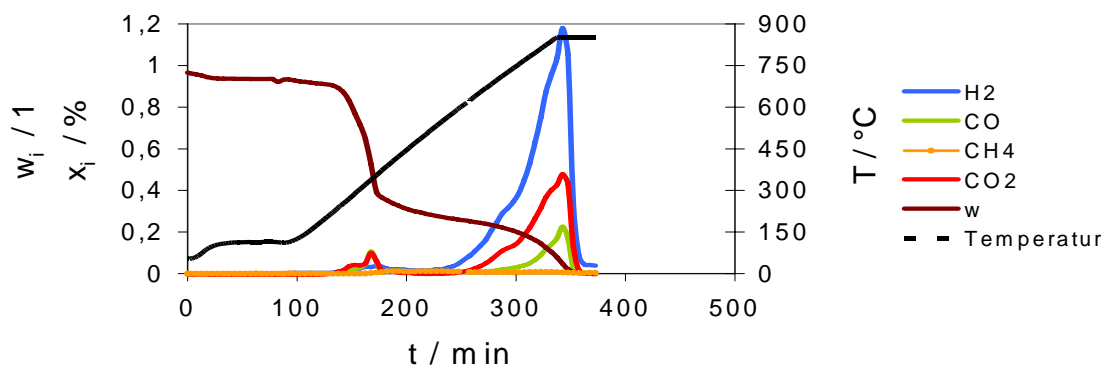


Bild 5.10 Vergasung des mit Braunkohlenkoks gemischten Buchenholzes. Standardversuch TGA124

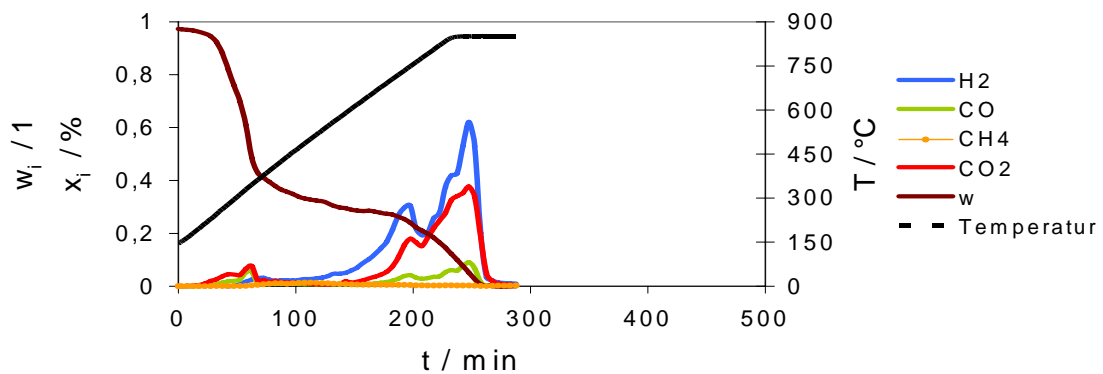


Bild 5.11 Vergasung der mit Braunkohlenkoks gemischten Kaffeeschalen. Standardversuch TGA206.

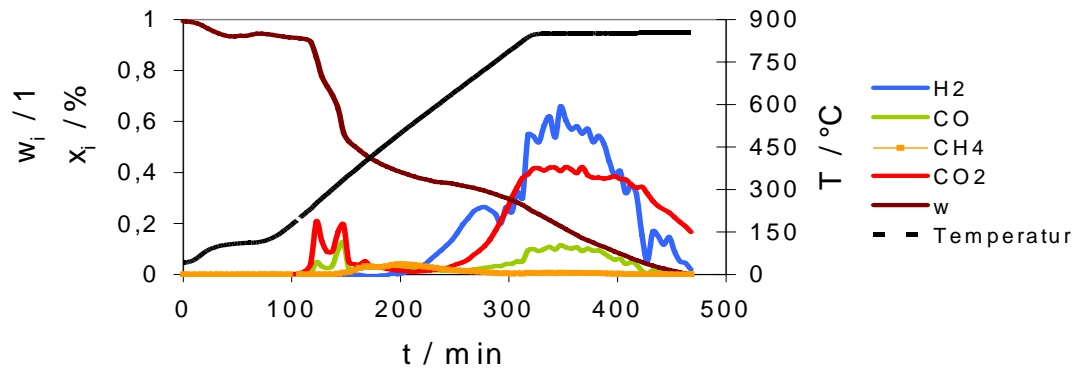


Bild 5.12 Vergasung der mit Braunkohlenkoks gemischte Ölpalmschalen. Standardversuch TGA309.

Bei gleichen Versuchsbedingungen verkürzt sich die Zeit für die Vergasung von Buchenholz auf ca. 266 min, von Kaffeeschalen auf ca. 275 min und von Ölpalmschalen auf ca. 390 min.

Ergebnisse

Bild 5.13 stellt Ergebnisse der Masseänderung und des Reaktionsmassesstromes für die Versuche TGA124, TGA206 und TGA309 dar.

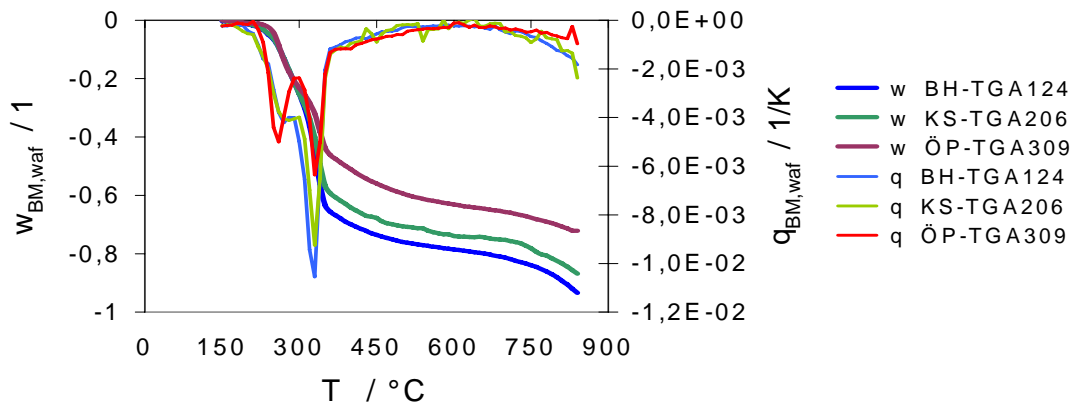


Bild 5.13 Ergebnisse der Versuche TGA124, TGA206 und TGA309 entsprechend der Masseänderung und des Reaktionsmassesstromes.

Tabelle 5.9 stellt die zugehörigen Temperatur- und Reaktionsgeschwindigkeitdaten für jede Biomasse dar, wenn die Maximalreaktion stattfindet. Die Daten wurden für die Standardversuche für jeden Stoff entnommen. Die Buchenholzumwandlung bei 850°C beträgt ca. 96 %. Auch bei den Kaffeeschalen und Ölpalmschalen werden bei der Endtemperatur von 850°C keine Totalumwandlung erreicht. Für Kaffeeschalen beträgt die Umwandlung 88 % und für Ölpalmschalen nur ca. 74%. Im Vergleich zur Vergasung mit

unbehandelter Biomasse ist zu beobachten, dass keine Änderung der Reaktionstemperatur und des maximalen Reaktionstroms für Pyrolyse- und Vergasungsphase stattfindet.

Tabelle 5.9 Reaktionstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit des Biomasseanteils

Stoffe	Hemicellulose		Cellulose		Lignin	
	$q_{\text{wat}} / 1/\text{K}$	$T / ^\circ\text{C}$	$q_{\text{wat}} / 1/\text{K}$	$T / ^\circ\text{C}$	$q_{\text{wat}} / 1/\text{K}$	$T / ^\circ\text{C}$
Buchenholz	0,004	272	0,010	326	0,001	385
Kaffeeschalen	0,004	274	0,009	330	0,001	394
Ölpalmschalen	0,005	257	0,006	331	0,001	397

Einfluss der Parameter

Braunkohlenkoksgehalt: Zur Auswertung der Wirkung des Braunkohlenkoksgehaltes in der Mischung werden Versuche mit einem entsprechenden Mischungsverhältnis von 0, 0,1, 0,125 und 0,24 für jeden Stoff untersucht. Bild 5.14 a, 5.14b und 5.14c stellen die Ergebnisse dar. Für die drei Biomassen wird eine Verminderung des Reaktionstroms mit steigendem Braunkohlenkoksgehalt im Gemisch festgefunden.

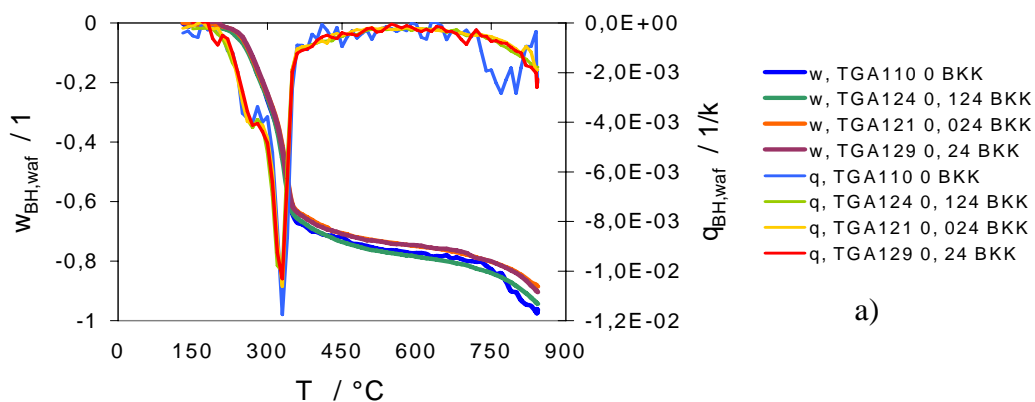


Bild5.14 Wirkung der Braunkohlenkoksgehaltes auf a) Buchenholz

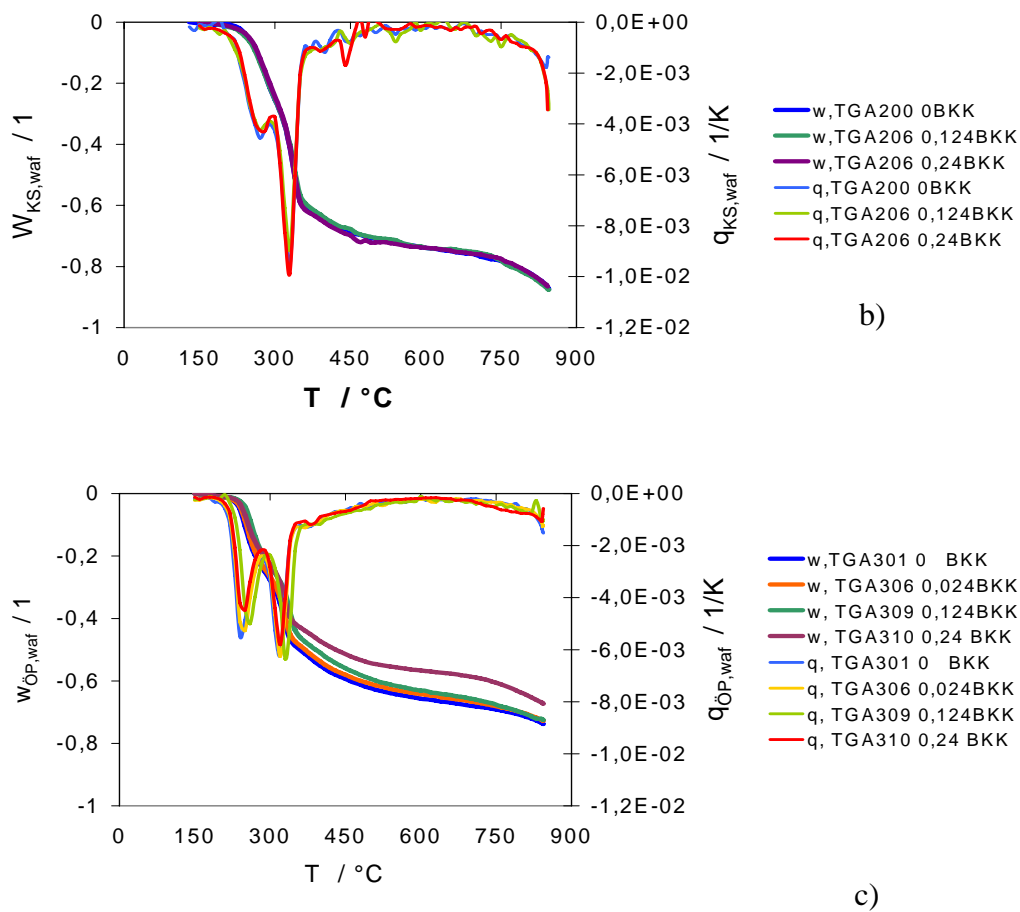


Bild 5.14. Wirkung der Braunkohlenkoksgehaltes auf b) Kaffeeschalen und c) Ölpalmschalen.

Tabelle 5.10 stellt die Umwandlung der Biomasse für die Pyrolysephase Δw_1 (120 – 500 °C) und die Vergasungsphase Δw_2 (500-850 °C) dar. Bild 5.15 zeigt die Biomasseänderung in Bezug auf den steigenden Braunkohlenkoksgehalt.

Tabelle 5.10 Umsatzgrad der Biomasse in der Pyrolyse und Vergasungsphase

	$m_{BKK}/m_{BM,waf}$	Umsatzgrad			Reaktionszeit
	1	Δw_1	Δw_2	$\Delta w_1 + \Delta w_2$	t / min
TGA110	0,000	-0,801	-0,195	-0,996	270
TGA121	0,024	-0,739	-0,188	-0,927	256
TGA124	0,124	-0,790	-0,118	-0,908	266
TGA129	0,240	-0,730	-0,270	-1,000	273
TGA200	0,000	-0,715	-0,167	-0,882	280
TGA206	0,124	-0,756	-0,176	-0,932	275
TGA207	0,240	-0,723	-0,145	-0,868	289
TGA301	0,000	-0,631	-0,120	-0,751	400
TGA306	0,024	-0,604	-0,113	-0,717	375
TGA309	0,124	-0,571	-0,102	-0,673	390
TGA310	0,240	-0,493	-0,097	-0,590	461

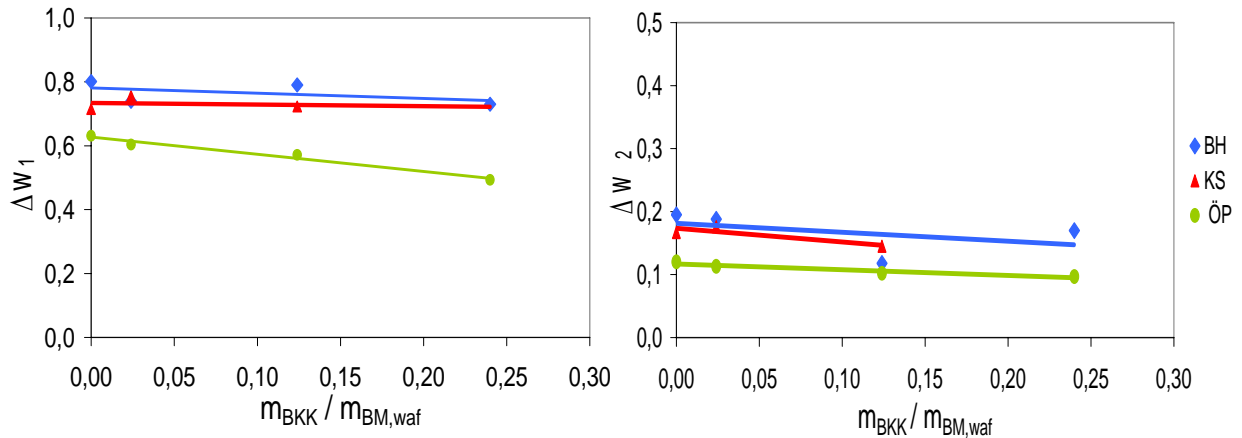


Bild 5.15 Umsatzgrad der Gemische aus Biomasse mit Braunkohlenkoks in Pyrolyse und Vergasungsphase.

Aufheizgeschwindigkeit: In den Bildern 5.16 a, 5.16b und 5.16c sind die Messergebnisse der Versuche für die drei Gemische mit variiertem Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt. Die Gemische wurden mit Verhältnis von 0,124 $m_{\text{BKK}}/m_{\text{BM}}$ vorbereitet. Es ist zu beobachten, dass bei niedriger Aufheizgeschwindigkeit sich bei der Pyrolyse die Peaks der Masseströme zu niedrigeren Temperaturen verschieben. Die Vergasungsreaktion beschleunigt sich mit steigender Aufheizgeschwindigkeit. Für Buchenholz und Kaffeeschalen ist bei 1 K/min Aufheizgeschwindigkeit schon bei 850 °C die Totalvergasung erreicht.

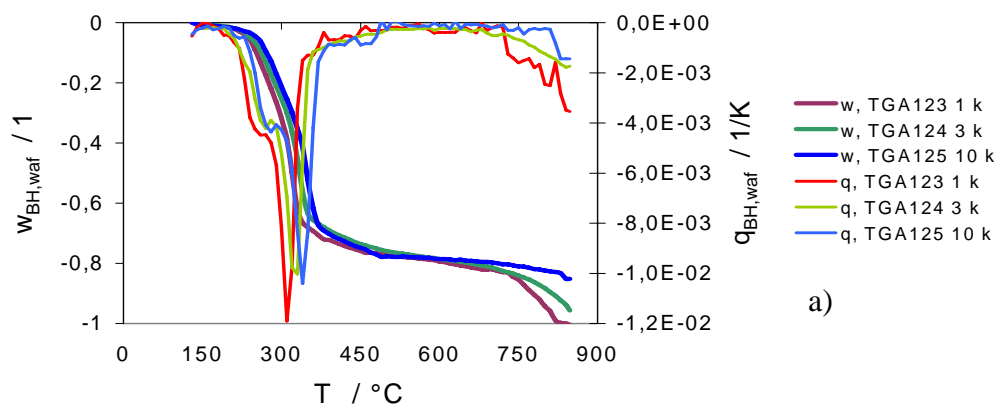


Bild 5.16 Wirkung der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gemische. a) Buchenholz.

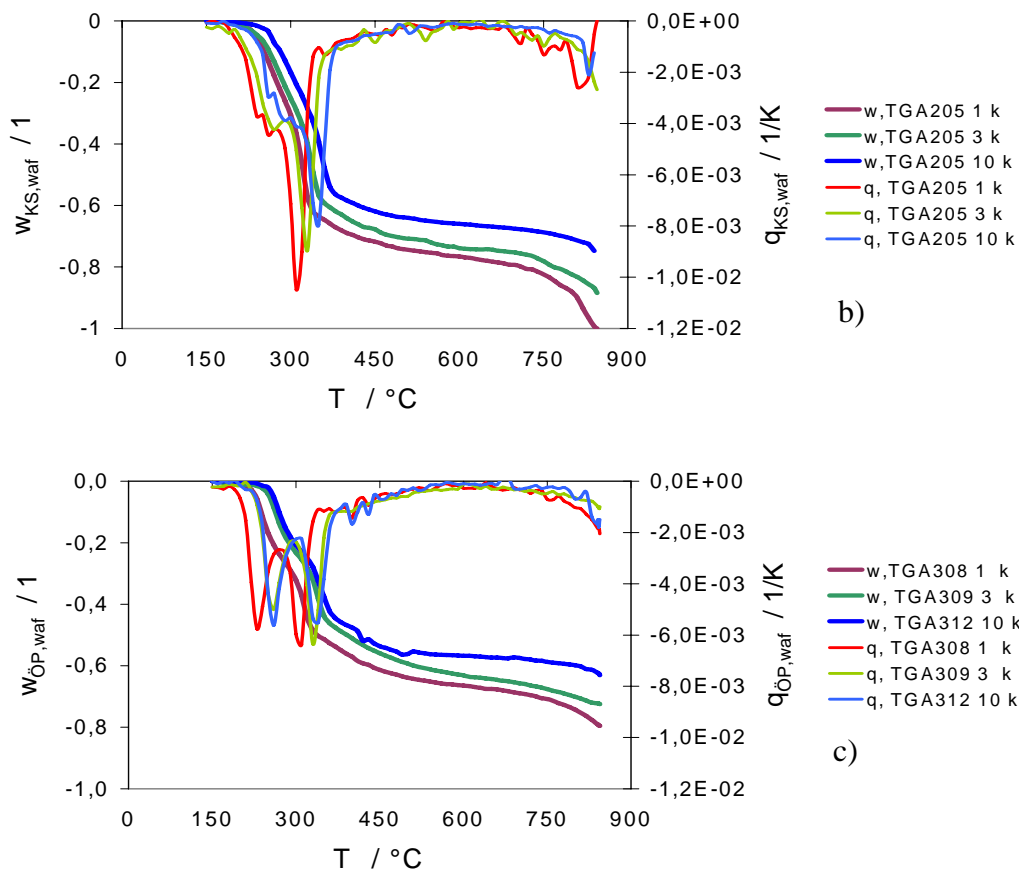


Bild 5.16 Wirkung der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gemische b) Kaffeeschalen und c) Ölpalmschalen.

In Tabelle 5.11 wird die Umwandlung für die drei Biomassen bei der Pyrolyse- und Vergasungsphase angegeben. Bild 5.17 zeigt der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit in der Masseänderung. Es kann analysiert werden, dass ein grösserer Einfluss dieses Parameters nicht auftritt.

Tabelle 5.11 Umsatzgrad der Gemische gemäss die Wirkung von Aufheizgeschwindigkeit.

	Aufheiz- geschw.	Umsatzgrad			Reaktionszeit
	κ / K/min	Δw_1	Δw_2	$\Delta w_1 + \Delta w_2$	t / min
TGA123	1	-0,769	-0,231	-1	730
TGA124	3	-0,805	-0,103	-0,908	266
TGA127	10	-0,75	-0,25	-1	74
TGA205	1	-0,752	-0,248	-1	730
TGA206	3	-0,756	-0,176	-0,932	275
TGA211	10	-0,697	-0,121	-0,818	128
TGA308	1	-0,605	-0,131	-0,736	785
TGA309	3	-0,571	-0,102	-0,673	390
TGA313	10	-0,565	-0,06	-0,625	142

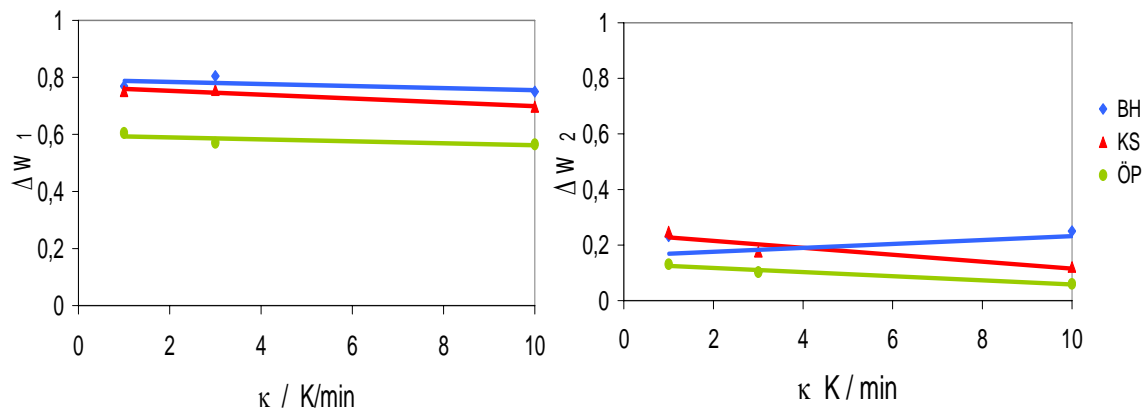


Bild 5.17 Umsatzgrad bei Variation der Aufheizgeschwindigkeit für Gemische aus Biomasse mit Braunkohlenkoks bei Pyrolyse und Vergasungsphase

Transportphänomene: Die Bilder 5.18a, 5.18b und 5.18c stellen die Versuche für unterschiedliche Schütthöhe und Korngröße dar, um die Transportphänomene zu analysieren. Für die drei Biomassen wurde eine Korngröße kleiner als 0,5 mm gewählt. Die Veränderung der Schütthöhe wurde für Buchenholz zu 25mm und für Kaffeeschalen und Ölpalmschalen zu 15 mm variiert.

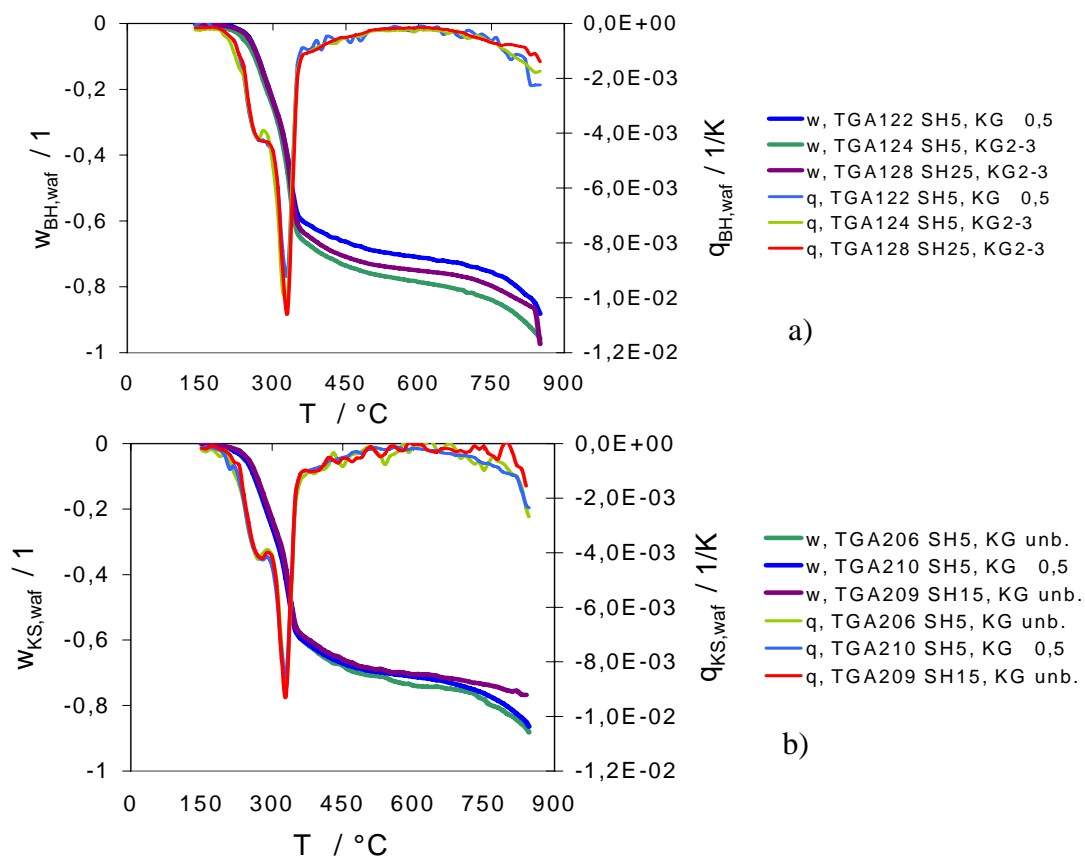


Bild 5.18 Wirkung der Transportphänomene auf die Gemische a) Buchenholz und b) Kaffeeschalen

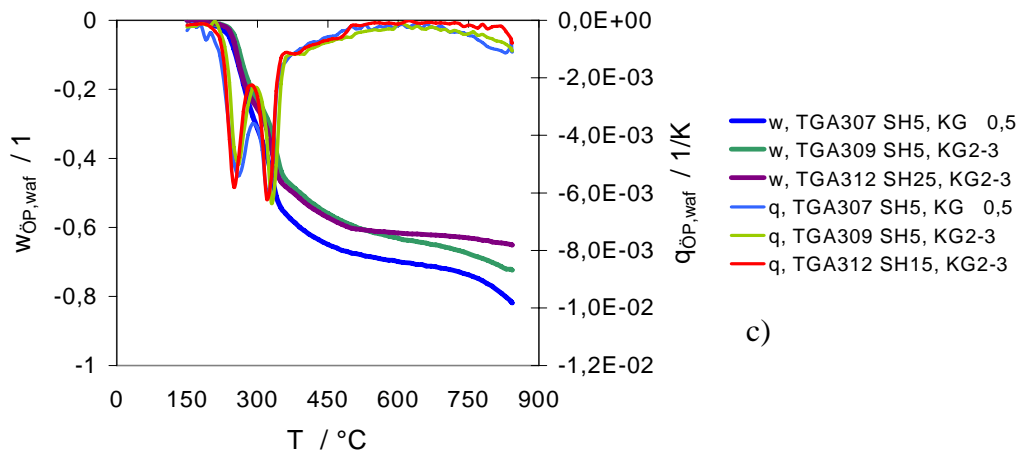


Bild 5.18 Wirkung der Transportphänomene auf die Gemische für c) Ölpalmschalen.

Aus dem Versuchsverlauf jeder Biomasse wird bemerkt, dass eine kleinere Wirkung auf das Pyrolysaterzeugung durch die Variation der Korngröße verursacht wird. In Bezug der Variation der Schütthöhe zeigen die Ergebnisse an, dass mit der Erhöhung der Schütthöhe der Massenstrom und die Massenänderung gehemmt werden. Diese Ergebnisse sind mit der Literatur in Übereinstimmung dass, je grösser die Schütthöhe der Probe oder die Korngröße der Partikel, je grösser die Temperaturänderung zwischen der Oberfläche und den Inneren der Partikel ist. Die Sekundärreaktionen könnten eine bedeutende Rolle auf die steigende Pyrolysaterzeugung spielen, was erklärt, dass mit größerer Schütthöhe größere Pyrolysatsmengen auftreten. Tabelle 5.12 zeigt die Masseänderung für die Pyrolyse und Vergasung gemäß dem Effekt der Transportphänomene. In Bild 5.19 weisen die Tendenz der Wirkung der Transportphänomene auf die Probe auf Pyrolyse und Vergasung hin.

Tabelle 5.12 Umsatzgrad für die Gemische gemäs der Wirkung der Transportphänomene.

	Bedingungen	Umsatzgrad			Reaktionszeit
	1	Δw_1	Δw_2	$\Delta w_1 + \Delta w_2$	t / min
TGA128	SH 25	-0,756	-0,073	-0,829	311
TGA124	SH 5,KG2-3	-0,805	-0,103	-0,908	266
TGA122	KG <5	-0,734	-0,193	-0,927	298
TGA209	SH 25	-0,74	-0,06	-0,8	353
TGA206	SH 5,KG <0,5	-0,756	-0,176	-0,932	275
TGA210	KG <5	-0,734	-0,163	-0,897	248
TGA312	SH 25	-0,585	-0,046	-0,631	481
TGA309	SH 5,KG2-3	-0,571	-0,102	-0,673	390
TGA307	KG <5	-0,629	-0,155	-0,784	347

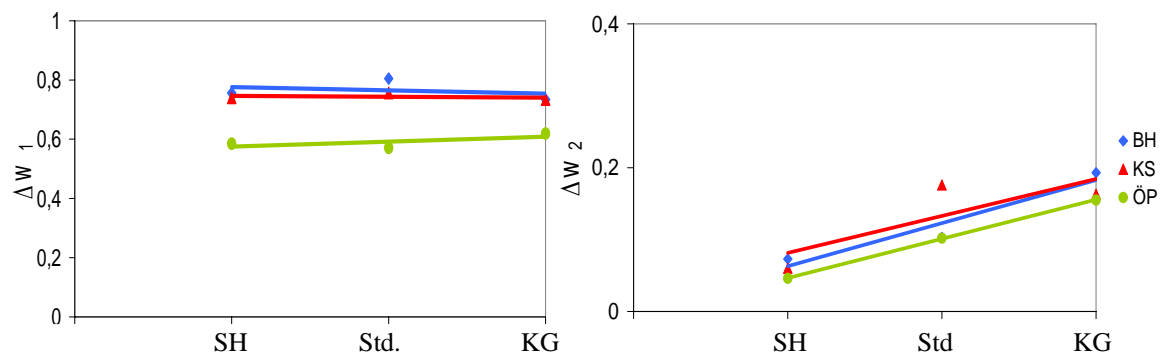


Bild 5.19 Umsatzgrad der Transportphänomene für Gemische aus Biomasse mit Braunkohlenkoks in Pyrolyse und Vergasungsphase

5.1.7 Biomasse -Vergasungsversuche katalysiert mit Dolomit

Um den katalytischen Effekt eines mineralischen Anteils in der Probe zu untersuchen, werden unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Dolomit mit Biomasse eingesetzt. Die Versuchsbedingungen der Versuchsreihen mit Dolomit (Buchenholz, Kaffeeschalen und Ölpalmschalen) werden in Tabelle 5.13 angegeben.

Tabelle 5.13 Versuchsbedingungen für untersuchten gemischte mit Dolomit Biomasse.

Versuchsnummer	Biomasse	Aufheizgeschwindigkeit κ	Wasserdampfkonzentration	Korngröße	Schütthöhe	Endtemperatur	$m_{\text{DOI}}/m_{\text{BH}}$
		K/min	%	Mm	mm	°C	1
TGA-111	Buchenholz	3	30	2-3	5	850	0,050
TGA-112	Buchenholz	3	30	2-3	5	850	0,120
TGA-113	Buchenholz	3	30	2-3	5	850	0,500
TGA-114	Buchenholz	3	30	2-3	5	850	0,500
TGA-116	Buchenholz	3	30	2-3	5	850	0,500
TGA-117	Buchenholz	3	30	2-3	5	850	0,670
TGA-202	Kaffeeschalen	3	30	<0,5 ¹	5	850	0,050
TGA-203	Kaffeeschalen	3	30	<0,5 ¹	5	850	0,120
TGA-204	Kaffeeschalen	3	30	<0,5 ¹	5	850	0,500
TGA-302	Ölpalmschalen	3	30	2-3	5	850	0,050
TGA-303	Ölpalmschalen	3	30	2-3	5	850	0,500
TGA-304	Ölpalmschalen	3	30	2-3	5	850	0,120

¹ Dicke der Schalen

Bildern 5.20, 5.21 und 5.22 stellen das Verlauf des Standardversuchs für Buchenholz TGA113, Kaffeeschalen TGA204 und Ölpalmschalen TGA303 für den Vergasungsprozess dar.

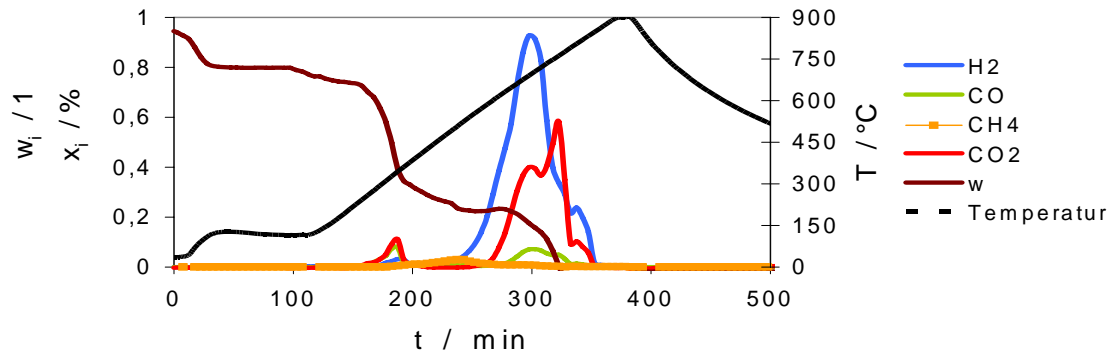


Bild 5.20 Vergasung des Gemischs aus Dolomit mit Buchenholz. Standardversuch TGA113.

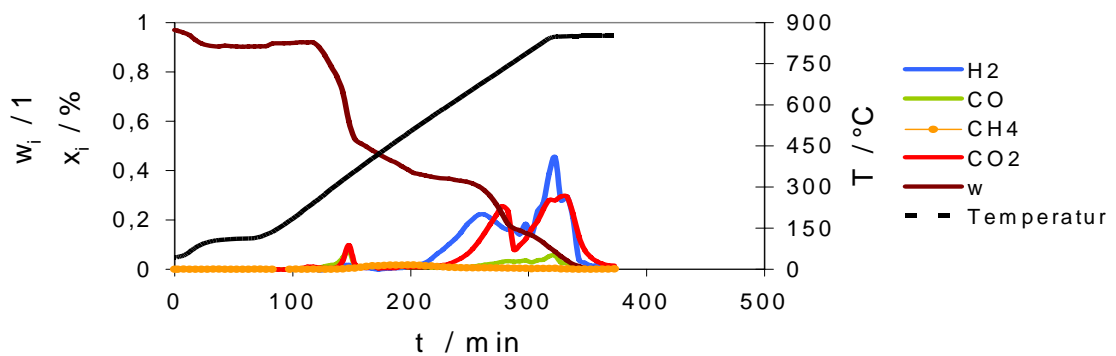


Bild 5.21 Vergasung des Gemisches aus Dolomit mit Kaffeeschalen. Standardversuch TGA204.

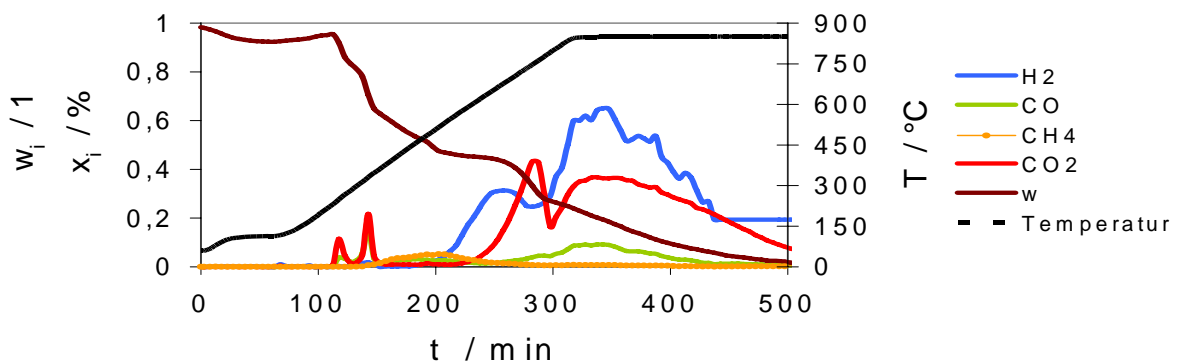


Bild 5.22 Vergasung des Gemisches aus Dolomit mit Ölpalmschalen. Standardversuch TGA303.

Ergebnisse

In Bild 5.23 sind die Ergebnisse der Umwandlung der Gemische für die drei Biomassen mit einem Dolomitverhältnis 0,12 dar.

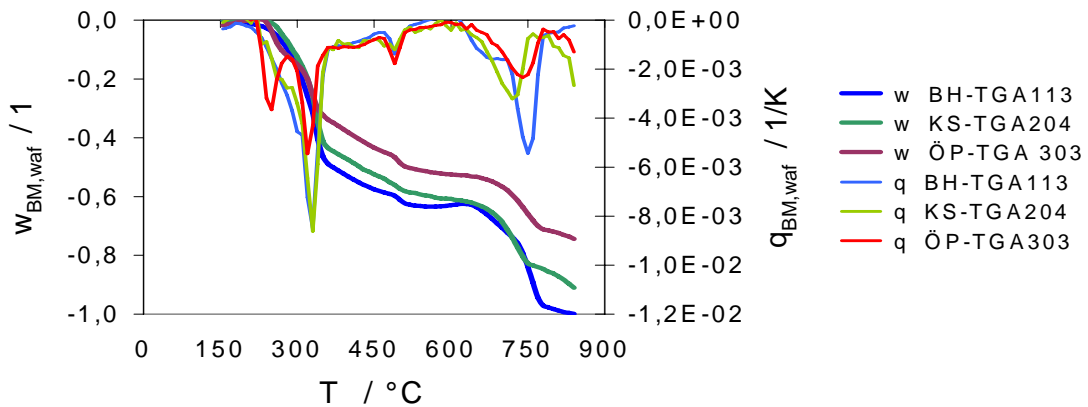


Bild 5.23 Ergebnisse der Masseänderung und der Reaktionsmassenstrom der Gemische.
Versuche TGA113, TGA204 und TGA303.

Tabelle 5.14 zeigt die zu gehörigen Temperatur- und Reaktionsgeschwindigkeitdaten für jede Biomasse bei Maximalreaktion. Die Daten werden von dem Standardversuch für jeden Stoff genommen. Bei 850 °C wird das Buchenholz vollständig umgewandelt. Bei gleicher Temperatur reagierten ca. 93 % Kaffeeschalen und ca. 75% Ölpalmschalen. Im Vergleich zur Vergasung mit unbehandelter Biomasse ist zu beobachten, dass Dolomit eine Verschiebung der Reaktionstemperatur und des maximalen Reaktionsmassenstromes bewirken. Zwischen 750 °C und 800 °C tritt eine schnellere Umwandlung der Biomasse auf, die für die Fälle der Biomasse- Braunkohlenkoks - Mischung nicht bemerkt wird. Bei ca. 500 °C wird ein Peak festgestellt, der nur für diese Vergasungsart beobachtet ist. Für die Reaktion bei dieser Temperatur wird ein Gas nicht erzeugt, möglicherweise ist es eine Abspaltung des Wassers, das Dolomit vorher adsorbiert hat, aufgetreten.

Tabelle 5.14 Reaktionstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit des Biomasseanteils.

Stoffe	Hemicellulose		Cellulose		Lignin	
	$q_{waf}/1/K$	$T/°C$	$q_{waf}/1/K$	$T/°C$	$q_{waf}/1/K$	$T/°C$
Buchenholz	0,004	290	0,009	310	0,002	360
Kaffeeschalen	0,003	290	0,009	310	0,002	360
Ölpalmschalen	0,004	230	0,006	310	0,002	360

In Bild 5.24 ist die Verlauf der Dolomitreaktion mit 0,865 Kalzinierungsgrad in einer Wasserdampf-Stickstoffatmosphäre dargestellt, wo dieses Phänomen auftritt. Dort wird eine Zunahme der Masse zwischen 150 und 500 °C beobachtet. Danach tritt ein Masseverlust bei 500 °C auf, der nicht als Gas detektiert wurde: vermutlich H₂O. Zwischen 500 und 710 °C wird ein Massenverlust als CO₂- Abspaltung gemessen.

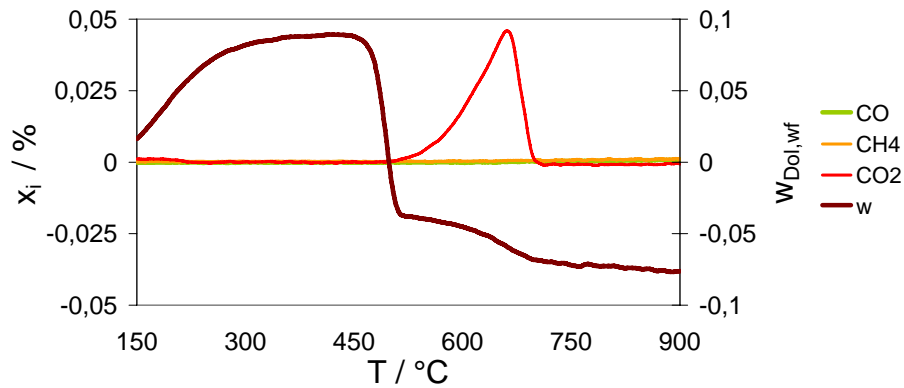


Bild 5.24 Abspaltung des Kohlendioxid aus Dolomit.

Einfluss der Parameter

Dolomitgehalt: Bildern 5.25a, 5.26b und 5.26c werden der Einfluss von Dolomit auf die Pyrolyse und Vergasung von Buchenholz, Kaffeeschalen und Ölpalmschalen in Form der Masseverluste über der Temperatur dargestellt. Aus den Versuchen ist feststellen, dass mit steigender Variation der Dolomitgehalt als ein steigender hemmender Effekt bei der Pyrolysephase bemerkt wird. In Bezug auf die Vergasungsphase wird beobachtet, dass mit der Steigerung des Dolomitgehaltes eine Beschleunigung der Reaktion zwischen 700 °C und 800 °C läuft.

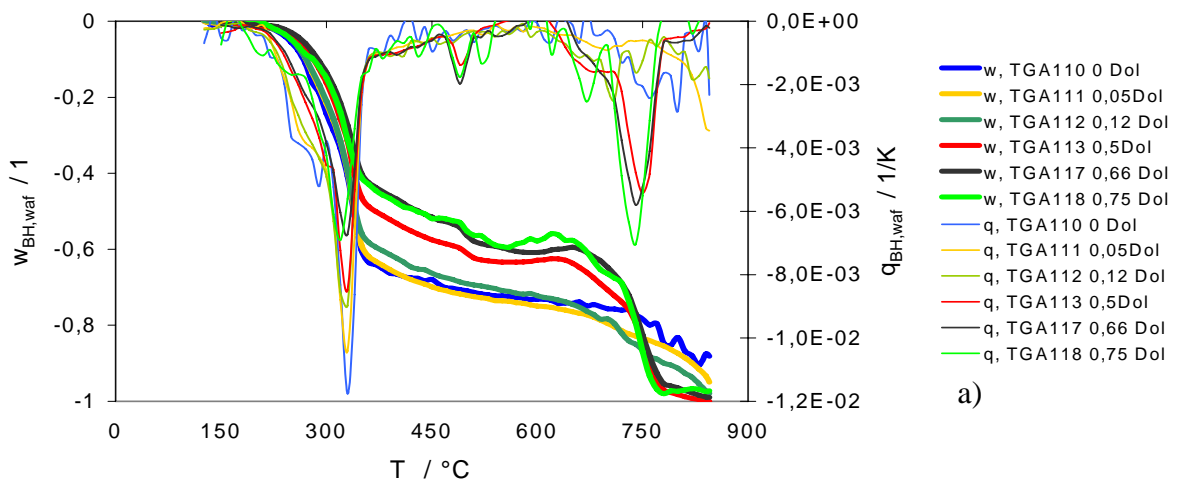


Bild 5.25 Einfluss der Dolimitmenge bei der Vergasung des Biomasse. a)Buchenholz

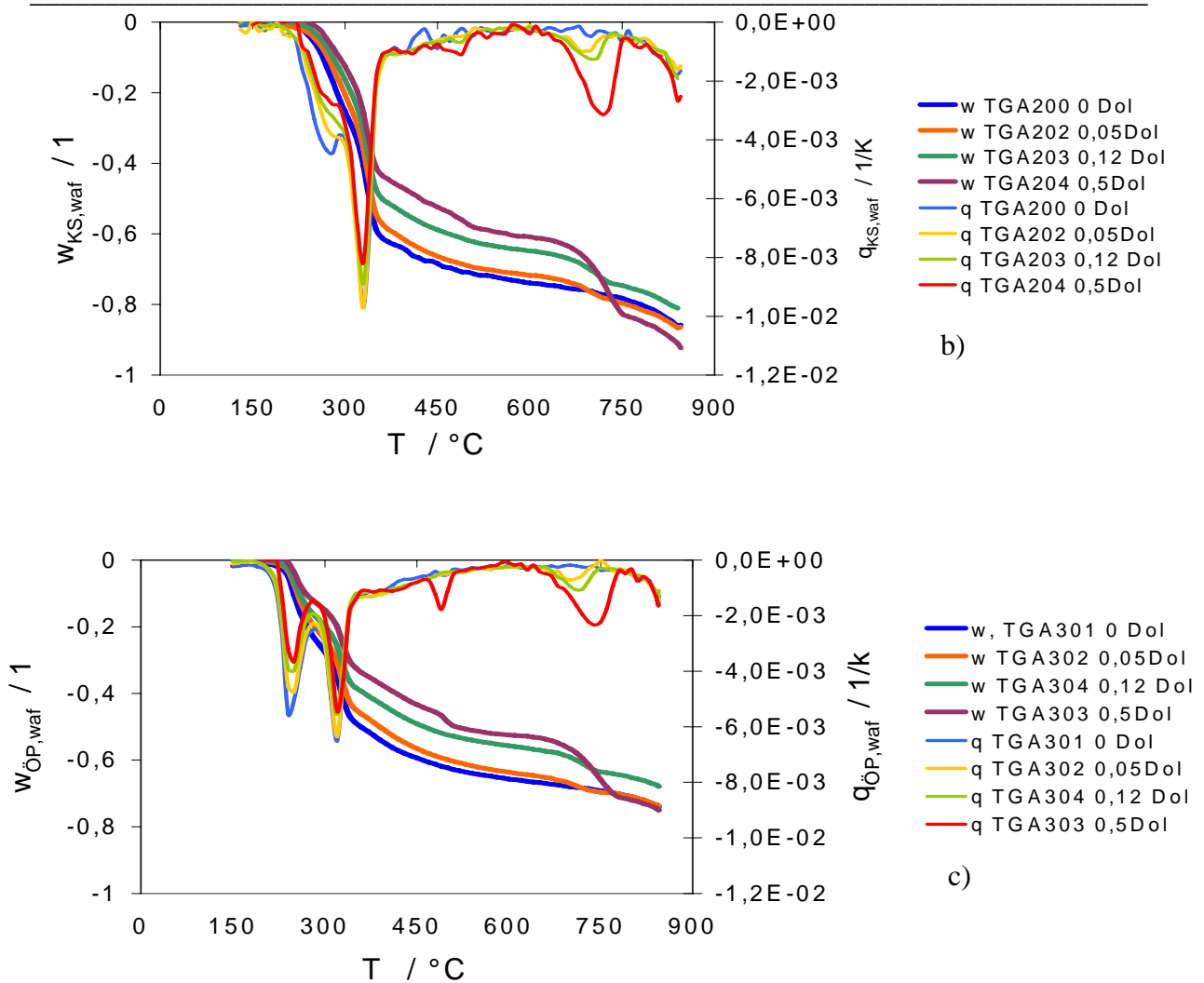


Bild 5.25 Einfluss der Dolimitmenge bei der Vergasung des Biomasse. b) Kaffeeschalen und c) Ölpalmschalen.

Tabelle 5.15 zeigt die Masseumwandlung bei Pyrolyse und Vergasung für die drei Biomassen. Bild 5.26 stellt dem Umsatzgrad der Gemische, bei dem der hemmende Effekt bei der Pyrolyse und die beschleunigende Wirkung bei der Vergasung durch Dolomit beobachtet wird.

Tabelle 5.15 Umsatzgrad die Gemische gemäss die Wirkung des Dolomitsgehaltes.

	$m_{DoI}/m_{BM,waf}$	Umsatzgrad			Reaktionszeit
	1	Δw_1	Δw_2	$\Delta w_1 + \Delta w_2$	t / min
TGA110	0	-0,78	-0,22	-1	270
TGA111	0,05	-0,715	-0,285	-1	230
TGA112	0,12	-0,647	-0,353	-1	236
TGA113	0,5	-0,619	-0,381	-1	281
TGA118	0,66	-0,573	-0,427	-1	283

	$m_{Dol}/m_{BM,waf}$	Umsatzgrad			Reaktionszeit
	1	Δw_1	Δw_2	$\Delta w_1 + \Delta w_2$	t / min
TGA200	0	-0,715	-0,167	-0,882	280
TGA202	0,05	-0,688	-0,192	-0,88	278
TGA203	0,12	-0,6	-0,2	-0,8	251
TGA204	0,5	-0,568	-0,349	-0,917	263
TGA301	0	-0,631	-0,12	-0,751	400
TGA302	0,05	-0,599	-0,144	-0,743	418
TGA304	0,12	-0,524	-0,155	-0,679	410
TGA303	0,5	-0,475	-0,273	-0,748	542

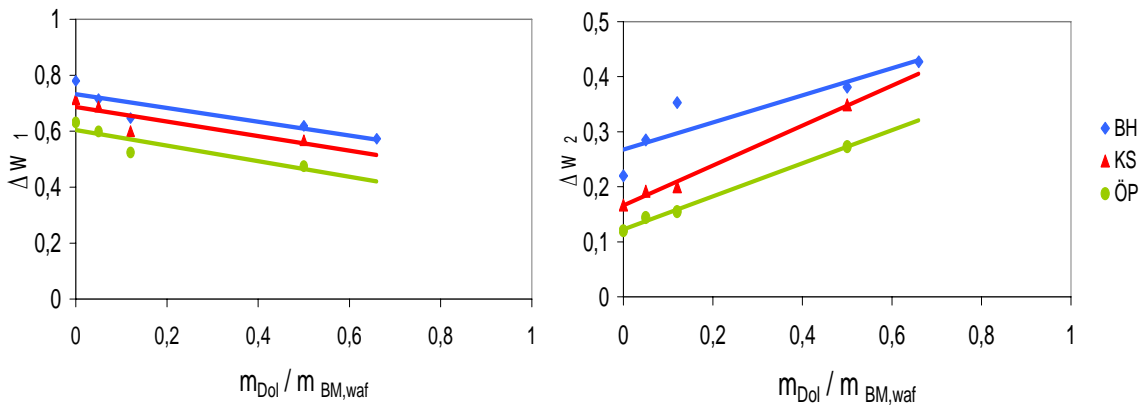


Bild 5.26 Umsatzgrad der Gemische aus Biomasse mit Dolomit in Pyrolyse und Vergasungsphase

Einfluss der Wasserdampfkonzentration: Versuche mit 10% (TGA114), 30% (TGA113) und 70% (116) Wasserdampfanteils in der reagierende Atmosphäre wurden für Gemische von Buchenholz und Dolomit durchgeführt, um die Wirkung der Wasserdampfkonzentration zu untersuchen. Bild 5.27 stellt die Ergebnisse dar.

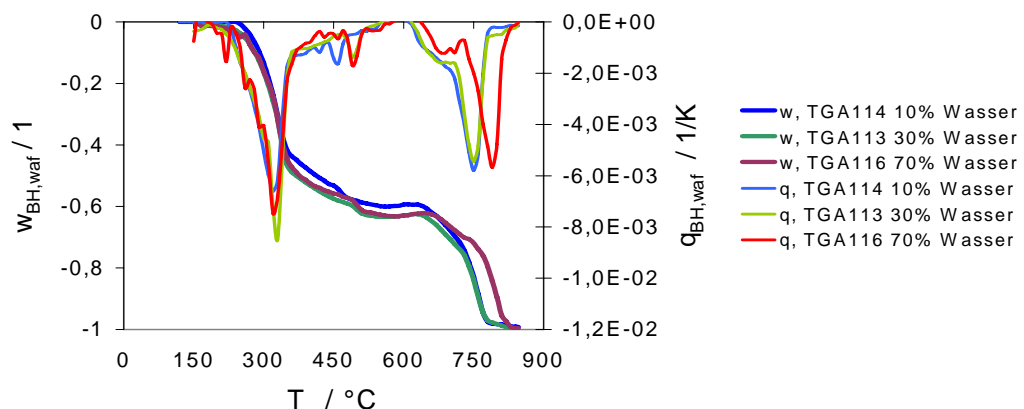


Bild 5.27 Einfluss der Wasserdampfkonzentration

Aus den Versuchen kann man entnehmen, dass für 10% und 30% der Wasserkonzentration keine Einflüsse von Wasserdampf auf der Produktbildung in der Pyrolyse und auch in der

Vergasungsphase festgestellt wurden. Bei 70% Wasserkonzentration wird eine Verschiebung der Masseänderung zu höheren Temperaturen nachgewiesen. Dieser Effekt könnte auf eine Abkühlung der reagierenden Atmosphäre durch den höherer Volumenstrom des Wasserdampfs zurückgeführt werden.

5.1.8 Produkte der Vergasung

Tabelle 5.16 stellt den Massenanteil der Produkte bei 500 °C und Endtemperatur für Standardvergasungsversuche für die drei Biomasse, der Gemische mit Braunkohlenkoks und der Gemische mit Dolomit dar. Die CO₂-Erzeugung zeigt die Anwesenheit von sekundären Reaktionen zwischen das erzeugte CO und H₂O ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) wie in 5.1.5 erwähnt.

Taballe 5.16 Erzeugte Produkte in den Vergasungsversuchen.

	Temperatur /°C					
	500		850		850	
Stoff	Buchenholz		Buchenholz + BKK		Buchenholz + Dolomit	
Versuch No.	TGA110		TGA124		TGA113	
w_{FOS}	0,291	0,048	0,295	0,044	0,389	0,000
w_{FL}	0,558	0,558	0,578	0,578	0,505	0,505
w_{H_2}	0,004	0,042	0,003	0,063	0,002	0,068
w_{CO}	0,040	0,133	0,045	0,142	0,038	0,103
w_{CH_4}	0,007	0,020	0,007	0,021	0,009	0,022
w_{CO_2}	0,101	0,483	0,072	0,592	0,057	0,793
Stoff	Kaffeeschalen		Kaffeeschalen + BKK		Kaffeeschalen + Dolomit	
Versuch No.	TGA200		TGA206		TGA204	
w_{FOS}	0,291	0,124	0,294	0,116	0,427	0,074
w_{FL}	0,556	0,556	0,560	0,560	0,470	0,470
w_{H_2}	0,004	0,026	0,003	0,039	0,009	0,049
w_{CO}	0,037	0,122	0,034	0,101	0,035	0,093
w_{CH_4}	0,007	0,017	0,007	0,018	0,009	0,021
w_{CO_2}	0,105	0,304	0,102	0,578	0,049	0,547
Stoff	Ölpalmschalen		Ölpalmschalen + BKK		Ölpalmschalen + Dolomit	
Versuch No.	TGA301		TGA309		TGA303	
w_{FOS}	0,378	0,259	0,407	0,275	0,516	0,248
w_{FL}	0,460	0,460	0,447	0,447	0,387	0,387
w_{H_2}	0,008	0,026	0,000	0,018	0,005	0,032
w_{CO}	0,034	0,080	0,032	0,068	0,032	0,071
w_{CH_4}	0,009	0,021	0,009	0,021	0,011	0,025
w_{CO_2}	0,112	0,249	0,105	0,330	0,049	0,364

5.2 Vergasungsversuche im Drehrohrreaktor (DRR)

5.2.1 Verweilzeit und Schüttbetthöhe

Um den Einfluss der Verweilzeit und der Schütthöhe zu untersuchen, wurden 12 Versuche unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden die Dosierung, der Rohrneigungswinkel, die Rohrdrehzahl und die Partikelgröße variiert. Die Versuche wurden mit Massenströmen zwischen 0,22 und 0,56 g/s, den Rohrneigungswinkeln 0,57, 1,43 und 2,65°, Rohrdrehzahlen von 0,0025 bis 0,097 1/s und Partikelgrößen von 2-3 und 3-5mm durchgeführt. Außerdem wurden Wehre mit Innendurchmessern 70 und 92 mm am Austritt des Reaktors eingesetzt, um deren Einfluss zu bestimmen. Zur Bestimmung des Füllungsgrads wurde bis zum stationären Zustand der Schüttung Material ins kalte Rohr dosiert. Danach wurde der Drehrohrreaktor abgeschaltet und der im Reaktor vorhandene Stoff wurde alle zehn Zentimeter gewogen und seine Dichte bestimmt. Aus diesen Werten wurden der Füllungsgrad und das Bettprofil berechnet. Um die Verweilzeit zu bestimmen, wurden im stationären Zustand dreißig gefärbte Partikeln am Anfang der Schüttung aufgegeben. Die Partikeln wurden am Ende des Rohrs entnommen, und ihre Verweilzeit wurde während der Strecke längs des Reaktors gemessen. Der Mittelwert wird als Verweilzeit betrachtet. Tabelle 5.17 stellt die Bedingungen, den berechneten Füllungsgrad und die Verweilzeit jedes Versuchs dar. Bild 5.28 stellt die berechneten Profile der Schüttung für alle Versuche dar.

Tabelle 5.17 Parameter zur Bestimmung der Füllungsgrad und Verweilzeit.

Name	Massenstrom \dot{m}	Drehzahl n	Rohr- neigung φ	Korn- größe	Innerer Durchmesser der Wehre D_i	Froude- Zahl $\cdot 10^{-3}$	Mittelwert der Füllungs- grad f	Gemessene Verweilzeit t_M	Theoretische Verweilzeit t_v
	g/s	1/s	°	mm	mm	1	mm	min	Min
DVZ - 1	0,22	0,062	1,432	3-5	ohne	1,4	0,087	38	30
DVZ - 2	0,35	0,024	1,432	2-3	ohne	0,56	0,206	57	75
DVZ - 3	0,35	0,024	1,432	3-5	ohne	0,56	0,238	61	75
DVZ - 4	0,35	0,062	0,57	3-5	ohne	1,4	0,187	35	73
DVZ - 5	0,35	0,062	1,432	2-3	ohne	1,4	0,112	24	29
DVZ - 6	0,35	0,062	1,432	2-3	92	1,4	0,165	37	-
DVZ - 7	0,35	0,062	1,432	3-5	ohne	1,4	0,128	21	29
DVZ - 8	0,35	0,062	1,432	3-5	70	1,4	0,238	48	-
DVZ - 9	0,35	0,062	1,432	3-5	92	1,4	0,150	38	29
DVZ - 10	0,35	0,062	2,65	3-5	ohne	1,4	0,085	10	16
DVZ - 11	0,35	0,087	1,432	3-5	ohne	1,9	0,107	15	21
DVZ - 12	0,56	0,062	1,432	3-5	ohne	1,4	0,167	21	29

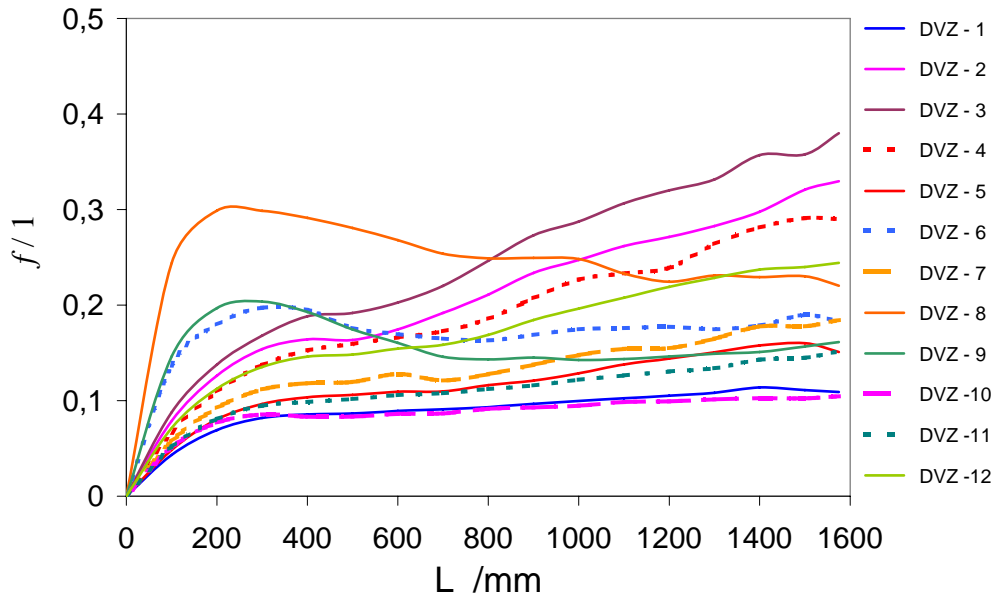


Bild 5.28 Füllungsgrad

In den Versuchen wurde beobachtet, dass die Schüttungsbewegung entsprechend der Änderung der Betthöhe längs des Reaktors variiert. Die Bewegungen werden vom Anfang bis zum Ende des Rohrs als Rollen und Stürzen stattfinden. Bei Steigerung der Drehzahl oder der Dosierung wird der Anteil der Sturz-Bewegung entlang des Reaktors größer. Die Wehre verursachen eine höhere und gleichmäßigere Schüttung. Eine Steigerung des Rohrneigungswinkels reduziert die Verweilzeit des Stoffes im Reaktor. Gemäß der berechneten Füllungsgrade und der Froude-Zahlen $Fr = \frac{\omega^2 R}{g_0}$ werden die Bewegungsart der verschiedenen Versuche im Bild 5.29 dargestellt. Die farbigen Punkte zeigen die gewählten Bedingungen für die Vergasungsversuche im Drehrohrreaktor an.

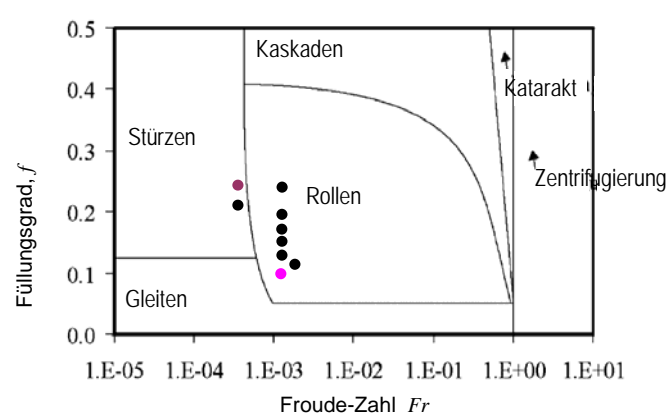


Bild 5.29 Bewegungsart Karte

5.2.2 Durchführung der Versuche

In Bild 5.30 ist der Ablauf eines Experiments im Drehrohrreaktor dargestellt.

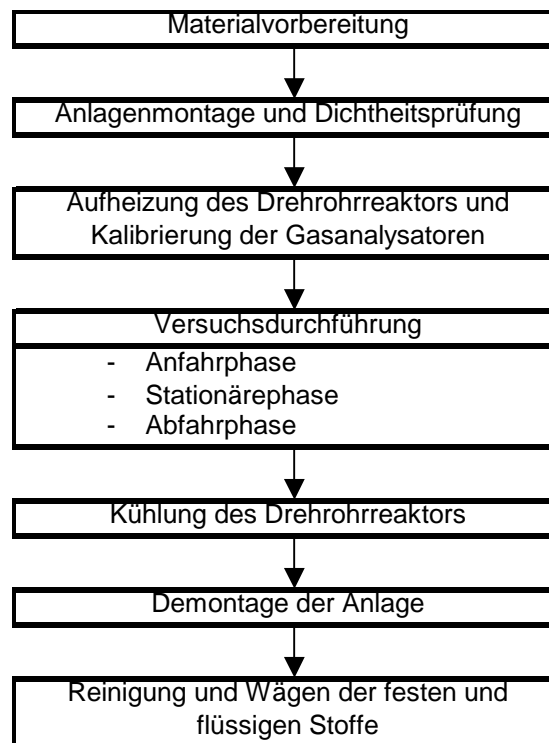


Bild 5.30 Ablauf eines Experiments im Drehrohrreaktor

Materialvorbereitung: Das Buchenholz wird mittels einer Schneidmühle gemahlen und die Fraktion zwischen 2 und 3 mm ausgesiebt. Der gemahlene Stoff wird in einen Behälter mit Dolomit und Wasser, entsprechend den ausgewählten Parametern, für jeden Versuch gemischt. Die Mischung wird in dem Vorratsbehälter vorgelegt. Danach wird der Behälter dicht verschlossen.

Anlagemontage und Dichtheitsprüfung: Diese bestehen aus folgenden Schritten:

- Reaktorkopf, Behälter für Pyrolysat, Probenahmesystem, Temperatursensoren, Kondensatoren, Kühler und Filter werden montiert.
- Dichtheitsprüfung: Mit 2 l/min Luftstrom muss ein Überdruck von mindestens 50 mbar im Inneren des Drehrohrreaktors erreicht werden.

Kalibrierung der Gasanalysatoren und Aufheizung des Drehrohrreaktors:

- Die Gasanalysatoren und der Gaschromatograph werden an die Gasentnahmeleitung des Drehrohrreaktors angeschlossen. Sie werden mit drei verschiedenen Prüfgasen

(Analysezertifikat mit einer Messunsicherheit von $\pm 2\%$) kalibriert. Tabelle 5.18 stellt die Zusammensetzung der Kalibriersgase dar.

Tabelle 5.18 Zusammensetzung der Kalibriersgase.

Gas	Scotty II %	MG N21 %	MG mix %
C ₂ H ₂	1		
CO ₂	1		14,8
CO	1		36,9
C ₂ H ₆	1	1	
C ₂ H ₄	1		
CH ₄	0,99	10	10,3
N ₂	94,01	86	
Propan		1	
Butan		1	
H ₂		1	38,0

- 4 l/min Stickstoff werden durch einen Anschluss im Reaktorkopf und einem Rückanschluss zugeführt. Diese Inertisierung vermeidet die unerwünschte CO-Bildung und die Verbrennung des Reststoffes im Inneren des Drehrohrreaktors während der Aufheizung.
- Die Drehung und die Beheizung des Drehrohrreaktors werden gestartet.

Versuchsdurchführung: Wenn der Reaktor die erwünschte Temperatur erreicht hat, wird mit dem Materialeintrag begonnen. Der Versuch kann in drei Phasen eingeteilt werden: Die Anfahrphase beginnt mit der Stoffdosierung und läuft, bis der stationäre Zustand erreicht ist. Während dieser Phase wird ein konstantes Schüttungsprofil erreicht. Wenn das Material zu reagieren beginnt, wird ein Druckanstieg wegen der Erhöhung des Gasvolumenstroms beobachtet. Die Pumpe muss zur Regelung des Druckes angeschaltet werden. Der Druck muss manuell zwischen 15 und 25 mbar über den Umgebungsdruck geregelt werden. Während der ersten Phase werden höhere Konzentrationen an C_nH_m und H₂ erzeugt. Nach der ersten Phase (ca. 75 min) wird die untere Klappe des Pyrolysatbehälters geschlossen, um das Pyrolysat aus der ersten Phase abzutrennen. Außerdem werden die Kondensate entnommen und gesichert.

Danach beginnt die stationäre Phase, in der das Material während 4 Stunden zudosiert wird, bis der Vorratsbehälter fast leer ist. In dieser Phase bleibt die Schüttungshöhe konstant. Im Laufe dieser Phase wird das Temperaturprofil des Bettes gemessen. Während des Versuchs werden Gaschromatogramme aufgezeichnet. Am Ende der zweiten Phase wird die obere Klappe des Pyrolysatbehälters geschlossen, um das Pyrolysat aus der zweiten Phase abzutrennen. Außerdem werden die in dieser Phase erzeugten Kondensate entnommen.

Die Abfahrphase dauert eine Stunde, bis das Rohr leer ist. Danach wird die elektrische Heizung ausgeschaltet.

Kühlung des Drehrohrreaktors: Der Drehrohrreaktor läuft mit einem Volumenstrom von 2,0 l/min Stickstoff für ca. 14 Stunden, bis die Temperatur in Reaktor kleiner als 100 °C ist.

Demontage, Reinigung und Wägen der festen und flüssigen Stoffe: Nach dem Versuch wird die Anlage demontiert und gereinigt. Um die Massebilanz zu erstellen, müssen die übrigen Stoffe im Vorratsbehälter und in der Förderschnecke, sowie das restliche Pyrolysat in Rohr, Kopfteil und Quarzwollefilter gewogen werden. Außerdem müssen alle Kondensate, das Pyrolysat aus den verschiedenen Teilen des Pyrolysatbehälters und das Material der Feststoffprobe gewogen werden. Durch Differenzwägen der Anlagenteile vor und nach der Reinigung werden die Reststoffe in den Kondensatoren, Bypass, Glaskühler, und Filter berechnet.

5.2.3 Versuchsplan

In Rahmen der vorliegende Arbeit werden 14 Versuche im Drehrohrreaktor durchgeführt. Die Parameter sind: die Reaktortemperatur, das Mischungsverhältnis von Buchenholz und Dolomit, der Füllungsgrad, die Kontaktzeit zwischen Gas und Pyrolysat, der Wassergehalt in der gasförmigen Atmosphäre, die Verweilzeit des Stoffs im Reaktor und der Kalzinierungsgrad des Dolomits, und werden variiert. Im Inneren des Rohrs werden Wendableche installiert, um die sogenannte Kontaktzeit zu variieren. Diese Ausrüstung besteht aus 6 Blechen. Jedes Blech formt ein kleines Bett im unteren Teil des Rohrs, das durch die Rotation anschließend von oben durch das Rohr fällt. Die Schüttung in den Wendablechen hat eine kleinere Höhe als die ohne Bleche, die Kontaktzeit zwischen Partikel und gasförmigen Umgebung ist höher, weil es mehr Kontaktoberfläche gibt. Bild 5.31 zeigt die Blechaurüstung im Inneren des Drehrohrreaktors.



Bild 5.31 Blick in das Drehrohr mit Wendeblechen

Bild 5.32 stellt den Versuchsplan für die Versuche im Drehrohrreaktor dar.

Versuchsnummer	
Gemischdosierung	/ g/s
$m_{Do}/m_{BM,waf}$	/ 1
$m_w / m_{BM,waf}$	/ 1
Temperatur	/ °C
Verweilzeit	/ min
Füllungsgrad	/ 1
Wendebleche	

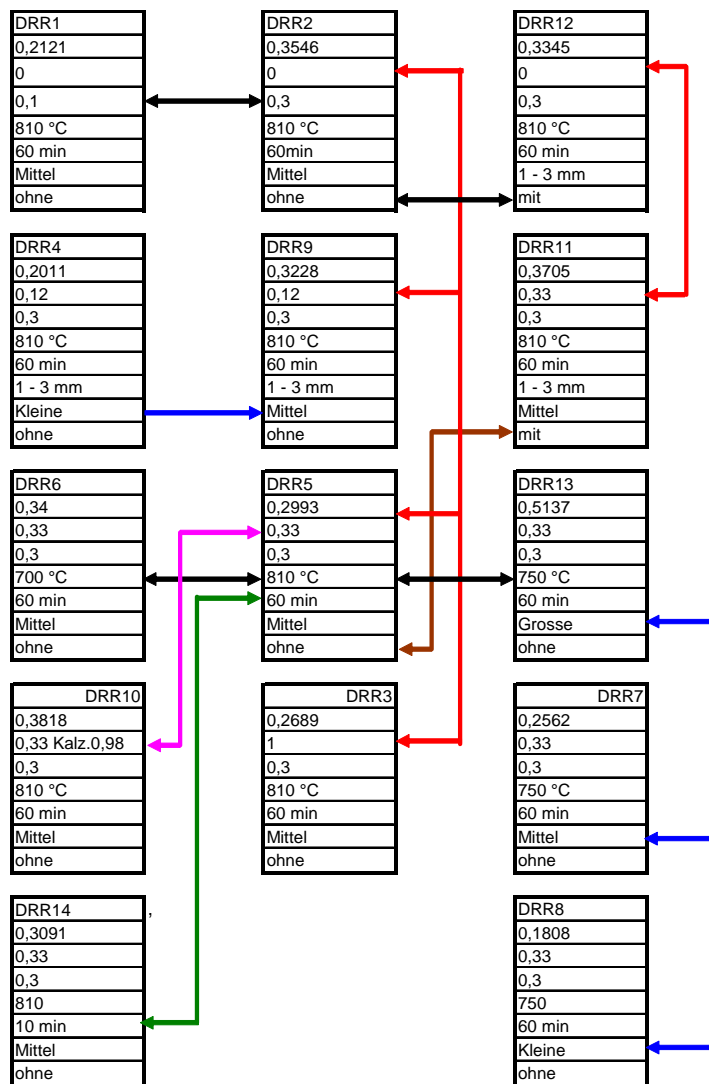


Bild 5.32 Versuchsplan im Drehrohrreaktor

Bild 5.33 stellt der Verlauf des Standardversuches (DRR5) dar.

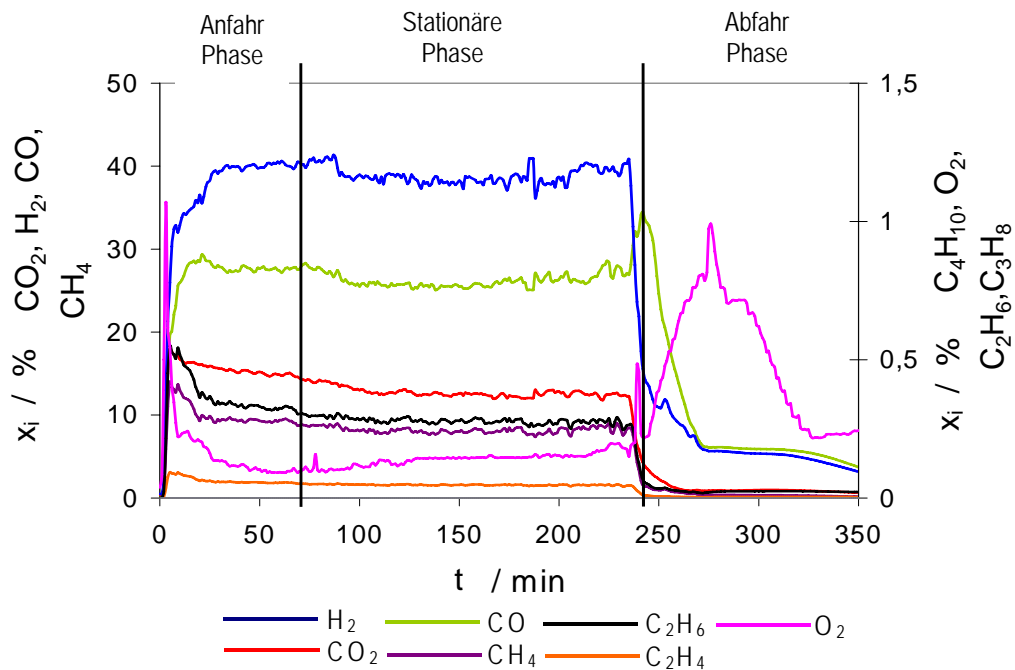


Bild 5.33 Verlauf des Standardversuches DRR5

5.2.4 Ergebnisse

Um die Massenbilanz zu berechnen, werden Kurz- und Elementaranalysen des Buchenholzes, der Mischung und des produzierten Pyrolysats gemacht. Die Massenbilanz wird insgesamt sowie für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erstellt.

Entsprechend der Elementaranalyse wird das wasser- und aschefreie Buchenholz durch die Summenformel $\text{CH}_{1,53}\text{O}_{0,7}$ beschrieben. Der Dolomit enthält laut Brennstoffanalyse eine Menge organischer Stoffe, die als CO_2 ausgewiesen wird. Der Grund dafür ist, dass der Dolomit nicht zu 100 % kalziniert ist.

Mit den in der Schüttung gemessenen Temperaturen wird das Temperaturprofil längs des Zylinders bestimmt. Dieses Profil ist in Bild 5.34 für den Standardversuch DRR5 dargestellt. Aus dem Temperaturprofil der verschiedenen Versuche folgt, dass auf den ersten 20 cm eine große Aufheizgeschwindigkeit auftritt. Am Anfang des Drehrohrreaktors wird eine Aufheizgeschwindigkeit von 150 bis 200 K/min erreicht, wobei die Trocknung und Pyrolysereaktionen erfolgen. Auf den ersten 10 cm erreicht die Temperatur zwischen 550 und 680 °C. Die Profiltemperatur hängt vom Füllungsgrad, der Stoffdosierung, dem Wassergehalt in der Mischung, der axialen Geschwindigkeit der Schüttung und der Betriebstemperatur des

Reaktors ab. Große Temperaturunterschiede finden auf den ersten 45 cm statt; sie betragen bis 150 K. Zwischen 50 cm und 115 cm sind die Temperaturen für die verschiedenen Versuche ähnlich. Auf den letzten 45 cm fällt die Temperatur auf 380 °C ab. Wie in Kapitel 4 erwähnt war, befindet sich am Reaktorkopf eine elektrische Heizung, um die Kondensierung der flüssigen Stoffe zu vermeiden. Diese Temperatur wird auf 400 °C geregelt. Mit der Temperatursonde wird die Temperatur der Schüttung als auch im Gasraum gemessen. Die Temperaturen sind in der Mitte des Rohres und bei 0,6, 0,7, 0,8 und 0,9 R gemessen worden, um die Profiltemperatur zu bestimmen. Die Temperatur an der Wand des Rohres und an die Oberfläche des aktiven Zone ist größer als im Inneren der Schüttung, was Transportphänomene verursacht und deswegen unterschiedlichen Zusammensetzung der Produkte gemäß dem Füllungsgrad erzeugt.

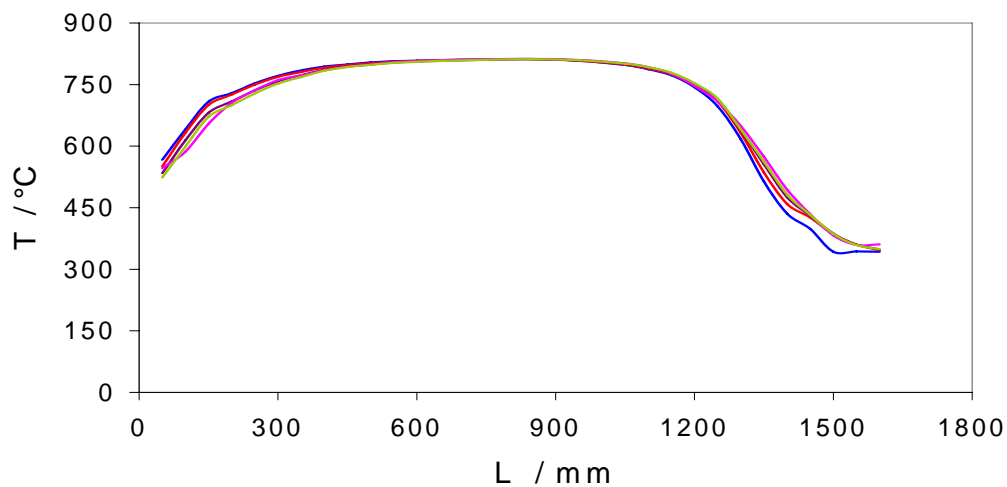


Bild 5.34 Temperaturprofil entlang des Zylinders für den Standardversuch DRR5.

Die Tabelle 5.19 und Tabelle 5.20 geben die Berechnung der Edukte und der Produkte sowie die Elementbilanz und die berechnete Energie für die durchgeführten Versuche an.

Tabelle 5.19 Versuchsergebnis und Massenbilanz DRR1 – DRR7

	Versuchsnummer	Einheit	DRR1	DRR2	DRR3	DRR4	DRR5	DRR6	DRR7
Zugeführte Stoffe	$m_{\text{BH,waf}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	$m_{\text{w,E}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	0,113	0,431	0,539	0,514	0,417	0,464	0,373
	$m_{\text{a,E}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	0,005	0,005	1,032	0,122	0,309	0,326	0,298
	$m_{\text{CO}_2,\text{Dol}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	0,000	0,000	0,168	0,018	0,051	0,051	0,053
Produkte	$m_{\text{w,P}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	0,199	0,452	0,533	0,382	0,350	0,471	0,372
	$m_{\text{Teer}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	0,012	0,011	0,002	0,004	0,003	0,009	0,003
	$m_{\text{FOS}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	0,168	0,133	0,408	0,165	0,199	0,313	0,230
	$m_{\text{G}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	0,728	0,809	0,759	0,963	0,891	0,702	0,797
	$m_{\text{a,P}} / m_{\text{BH,waf}}$	1	0,005	0,004	1,071	0,123	0,282	0,284	0,258

	Versuchsnummer	Einheit	DRR1	DRR2	DRR3	DRR4	DRR5	DRR6	DRR7
Gase	$m_{CO} / m_{BH,waf}$	1	0,327	0,354	0,353	0,408	0,412	0,206	0,293
	$m_{CO_2} / m_{BH,waf}$	1	0,261	0,314	0,289	0,406	0,326	0,369	0,366
	$m_{H_2} / m_{BH,waf}$	1	0,020	0,024	0,050	0,046	0,043	0,032	0,039
	$m_{CH_4} / m_{BH,waf}$	1	0,086	0,082	0,067	0,079	0,079	0,069	0,071
	$m_{C_2H_4} / m_{BH,waf}$	1	0,030	0,029	0,000	0,021	0,026	0,014	0,021
	$m_{C_2H_6} / m_{BH,waf}$	1	0,003	0,004	0,000	0,005	0,005	0,009	0,005
	$m_{C_3H_8} / m_{BH,waf}$	1	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,005	0,001
	$m_{C_4H_{10}} / m_{BH,waf}$	1	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Elemente-bilanz	$C_{waf,E} / m_{BH,waf}$	1	0,485	0,517	0,473	0,505	0,493	0,507	0,464
	$O_{waf,E} / m_{BH,waf}$	1	0,553	0,807	1,135	0,903	0,854	0,871	0,805
	$h_{waf,E} / m_{BH,waf}$	1	0,074	0,106	0,147	0,118	0,112	0,114	0,106
	$C_{waf,P} / m_{BH,waf}$	1	0,465	0,447	0,436	0,461	0,454	0,466	0,440
	$O_{waf,P} / m_{BH,waf}$	1	0,555	0,817	1,133	0,902	0,834	0,900	0,821
	$h_{waf,P} / m_{BH,waf}$	1	0,070	0,100	0,127	0,111	0,104	0,109	0,102
	Energie	$H_{o,waf,BH}$	kJ/g	19167	19167	19167	19167	19167	19167
$H_{o,G}$		kJ/g	17304	16430	18943	16867	18168	16789	17388
$H_{o,FOS,waf}$		kJ/g	33550	34140	5220	27040	22160	20950	19500
β_G		kJ/g	12596	13286	14376	16248	16194	11792	13854
β_{FOS}		kJ/g	5630	4540	2130	4460	4400	6550	4480
$\beta_G + \beta_{FOS}$		kJ/g	18226	17826	16506	20708	20594	18342	18334
ξ_G		1	0,657	0,693	0,750	0,848	0,845	0,615	0,723
ξ_{FOS}		1	0,294	0,237	0,111	0,233	0,230	0,342	0,234
$\xi_G + \xi_{FOS}$		1	0,951	0,930	0,861	1,080	1,074	0,957	0,957

Tabelle 5.20 Versuchsergebnis und Massenbilanz DRR8 – DRR14

	Versuchsnummer	Einheit	DRR8	DRR9	DRR10	DRR11	DRR12	DRR13	DRR14
Zugeführte Stoffe	$m_{BH,waf} / m_{BH,waf}$	1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	$m_{w,E} / m_{BH,waf}$	1	0,405	0,394	0,344	0,448	0,447	0,482	0,418
	$m_{a,E} / m_{BH,waf}$	1	0,309	0,111	0,323	0,316	0,003	0,330	0,310
	$m_{CO_2,Dol} / m_{BH,waf}$	1	0,048	0,018	0,009	0,053	0,000	0,044	0,043
Produkte	$m_{w,P} / m_{BH,waf}$	1	0,331	0,360	0,328	0,298	0,416	0,472	0,387
	$m_{Teer} / m_{BH,waf}$	1	0,002	0,002	0,002	0,000	0,008	0,010	0,008
	$m_{FOS} / m_{BH,waf}$	1	0,234	0,152	0,168	0,210	0,128	0,292	0,205
	$m_G / m_{BH,waf}$	1	0,863	0,882	0,845	0,968	0,869	0,745	0,865
	$m_{a,P} / m_{BH,waf}$	1	0,241	0,087	0,265	0,404	0,005	0,293	0,223
Gase	$m_{CO} / m_{BH,waf}$	1	0,341	0,365	0,402	0,412	0,314	0,296	0,370
	$m_{CO_2} / m_{BH,waf}$	1	0,383	0,372	0,309	0,429	0,408	0,325	0,321
	$m_{H_2} / m_{BH,waf}$	1	0,046	0,039	0,043	0,058	0,031	0,034	0,035
	$m_{CH_4} / m_{BH,waf}$	1	0,076	0,078	0,079	0,053	0,091	0,072	0,098
	$m_{C_2H_4} / m_{BH,waf}$	1	0,009	0,020	0,009	0,011	0,015	0,008	0,026
	$m_{C_2H_6} / m_{BH,waf}$	1	0,008	0,008	0,003	0,004	0,003	0,006	0,010
	$m_{C_3H_8} / m_{BH,waf}$	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,003	0,000
	$m_{C_4H_{10}} / m_{BH,waf}$	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
Elemente-bilanz	$C_{waf,E} / m_{BH,waf}$	1	0,468	0,464	0,433	0,496	0,483	0,497	0,461
	$O_{waf,E} / m_{BH,waf}$	1	0,820	0,825	0,777	0,871	0,852	0,898	0,823
	$h_{waf,E} / m_{BH,waf}$	1	0,107	0,108	0,102	0,114	0,112	0,118	0,108
	$C_{waf,P} / m_{BH,waf}$	1	0,445	0,436	0,452	0,454	0,445	0,480	0,502
	$O_{waf,P} / m_{BH,waf}$	1	0,833	0,811	0,768	0,821	0,825	0,936	0,858
	$h_{waf,P} / m_{BH,waf}$	1	0,104	0,108	0,101	0,111	0,104	0,112	0,112

	Versuchsnummer	Einheit	DRR8	DRR9	DRR10	DRR11	DRR12	DRR13	DRR14
Energie	$H_{o,waf,BH}$	kJ/g	19167	19167	19167	19167	19167	19167	19167
	$H_{o,G}$	kJ/g	17478	17747	17891	16675	16017	17042	18712
	$H_{o,FOS,waf}$	kJ/g	17400	25120	24200	25300	34700	18440	21340
	β_G	kJ/g	15087	15651	15120	16138	13919	12691	16178
	β_{FOS}	kJ/g	4070	3820	4060	5310	4440	5380	4370
	$\beta_G + \beta_{FOS}$	kJ/g	19157	19471	19180	21448	18359	18071	20548
	ξ_G	1	0,787	0,817	0,789	0,842	0,726	0,662	0,844
	ξ_{FOS}	1	0,212	0,199	0,212	0,277	0,232	0,281	0,228
	$\xi_G + \xi_{FOS}$	1	0,999	1,016	1,001	1,119	0,958	0,943	1,072

5.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Entsprechend den Parametervariationen werden die Versuchen verglichen und dargestellt.

Beeinflussung durch den Dolomitgehalt in der Mischung

Bild 5.35 zeigt die Ergebnisse der Versuche, wo bei der Dolomitgehalt in der Mischung mit der Biomasse variiert war. Kleine Dolomitmenge in der Mischung ($m_{DOL}/m_{BM} < 35\%$) verursacht eine Steigerung der Gaserzeugung. In gleiche Weise steigt der erzeugte organische Feststoff an, aber sein Energiegehalt ist niedriger bei Erhöhung des Dolomitmenge. Dies kann mit der Bildung der Karbonate aus CaO und MgO des Dolomits erklärt sein, unter der Voraussetzung, dass der feste Rückstand mit dem gasförmigen Stoff an dem Austritt des Reaktors, wo die Temperatur niedriger als 600° ist, reagiert, d.h. der kalzinierte Dolomit mit das CO_2 reagiert zu $CaCO_3$ und $MgCO_3$. Diese Wirkung wird im folgenden Abschnitt verbreit. Bild 5.35 stellt die Ergebnisse dar. Der Gegenwärtige Effekt wird für den Flüssigstoff beobachtet. Seine Bildung nimmt bis $m_{DOL}/m_{BH,waf}$ von 0,4 ab und dann zu. Diese Beobachtung verursacht möglicherweise in die Tat, dass weniger Fesstoff mit dem zugeführten Wasser reagiert. Bezüglich Teer gibt es eine bedeutend abnehmende Wirkung mit der Erhöhung des Dolomitgehalts in der Mischung. Dieser katalytische Effekt verursacht in die hemmende Effekt der Dolomit bei der Pyrolyse und die Reaktionen zwischen der Kohlenwassermoleküle und Wasser, dass an der Oberfläche der Katalysator laufen.

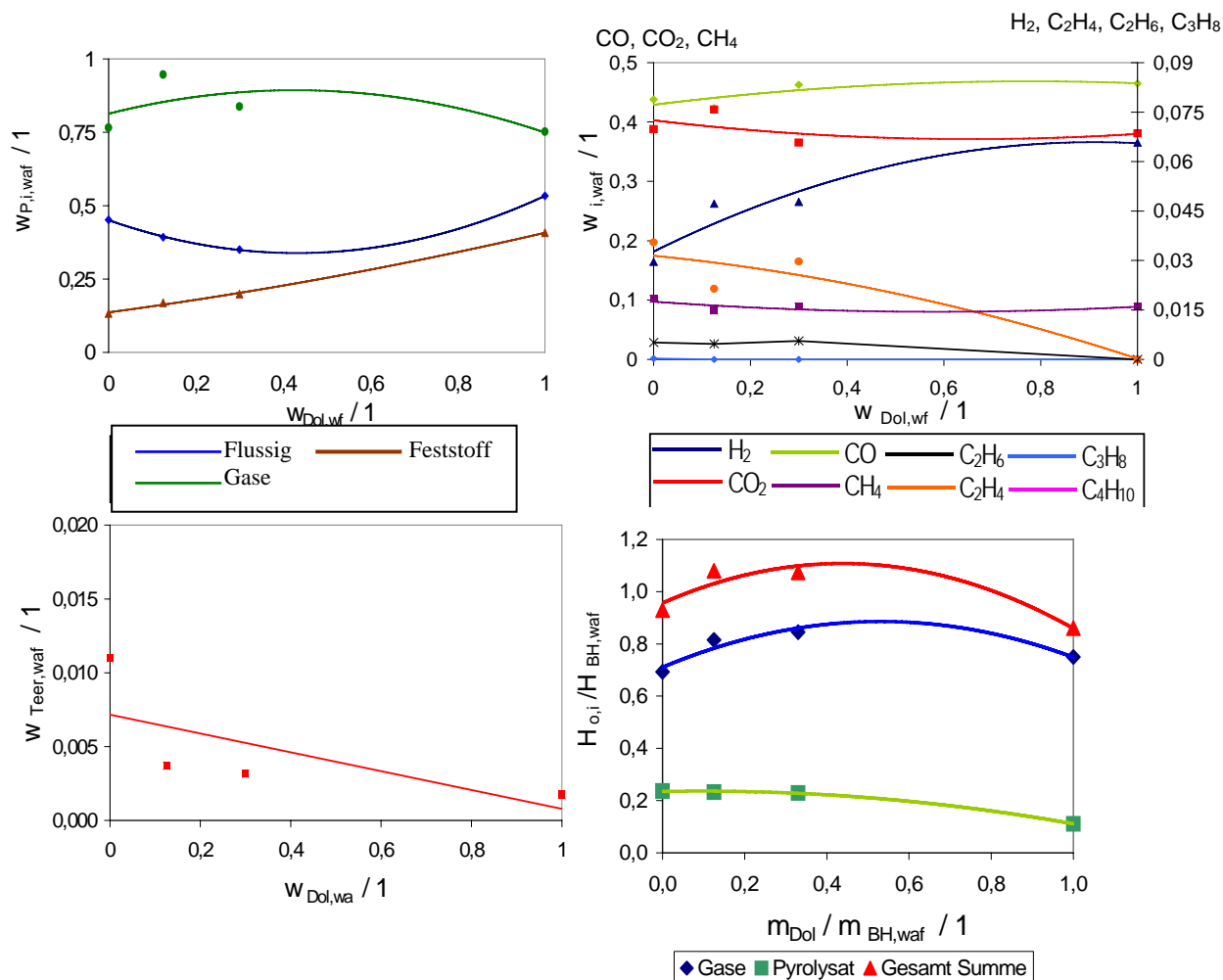


Bild 5.35 Vergleiche der Vergasungsprodukte und des Brennwertes in Abhängigkeit von Dolomitgehalt in der Mischung. Versuche DRR2, DRR3, DRR4 und DRR55

Effekt der Temperatur: Die Ergebnisse der Versuchen DRR 5, DRR6 und DRR13 werden im Bild 5.36 dargestellt. Die Gaserzeugung steigt mit der Erhöhung der Temperatur, während die flüssigen Stoffe und der organische Feststoff abnehmen. Gleichzeitig vermindert sich die Teererzeugung mit der Erhöhung der Temperatur. Es wird beobachtet, dass die CO-Bildung steigt und die CO₂-Bildung abnimmt. Dieses verursacht die Erhöhung des Brennwertes des Gases. Der Brennwert des organischen Feststoffs nimmt mit der Temperaturerhöhung leicht ab.

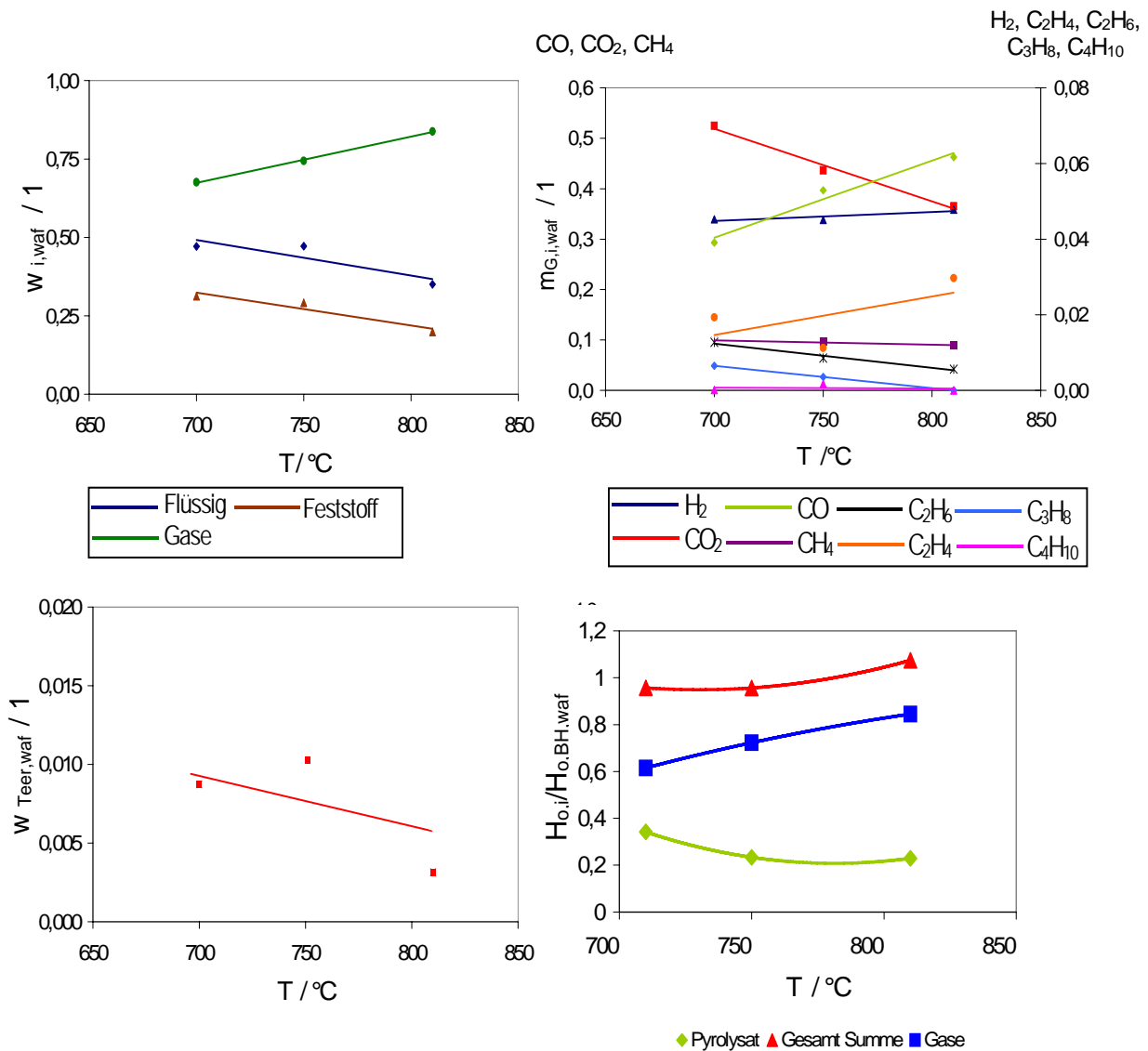


Bild5.36 Vergleich der Vergasungsprodukte und des Brennwertes mit der Reaktionstemperatur. Versuche DRR5, DRR6 und DRR13.

Effekt der Schütthöhe: Die Erhöhung der Dosierung verursacht ein größere Schütthöhe im Inneren des Rohrreaktors. Je größer die Schütthöhe, desto größer wird die Passivzone des Bettes. Diese verursacht mehrere sekundäre Reaktionen, wie in Kapitel 4 erwähnt wurde. Die Versuche DRR 7, DRR8 und DRR13 werden für die Untersuchungen dieses Parameters bei $750\text{ }^\circ\text{C}$, $0,33\text{ m}_{\text{Dol}} / \text{m}_{\text{BM}}$ durchgeführt. Hier ist zu beobachten, dass der organische Feststoffanteil zunimmt. Der Brennwert des Gases nimmt mit der zunehmender Dosierung ab und der erzeugte Teer zu. (Bild 5.37 stellt die Ergebnisse dar). Die Wirkung der Schütthöhe wird auch in dem Versuchen DDR4 und DRR9 untersucht. Diese Versuche wurden mit 0,12 Dolomitgehalt und bei $810\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Effekt ist ähnlich, wie in der vorhergenannten Auswertung. (Bild 5.38).

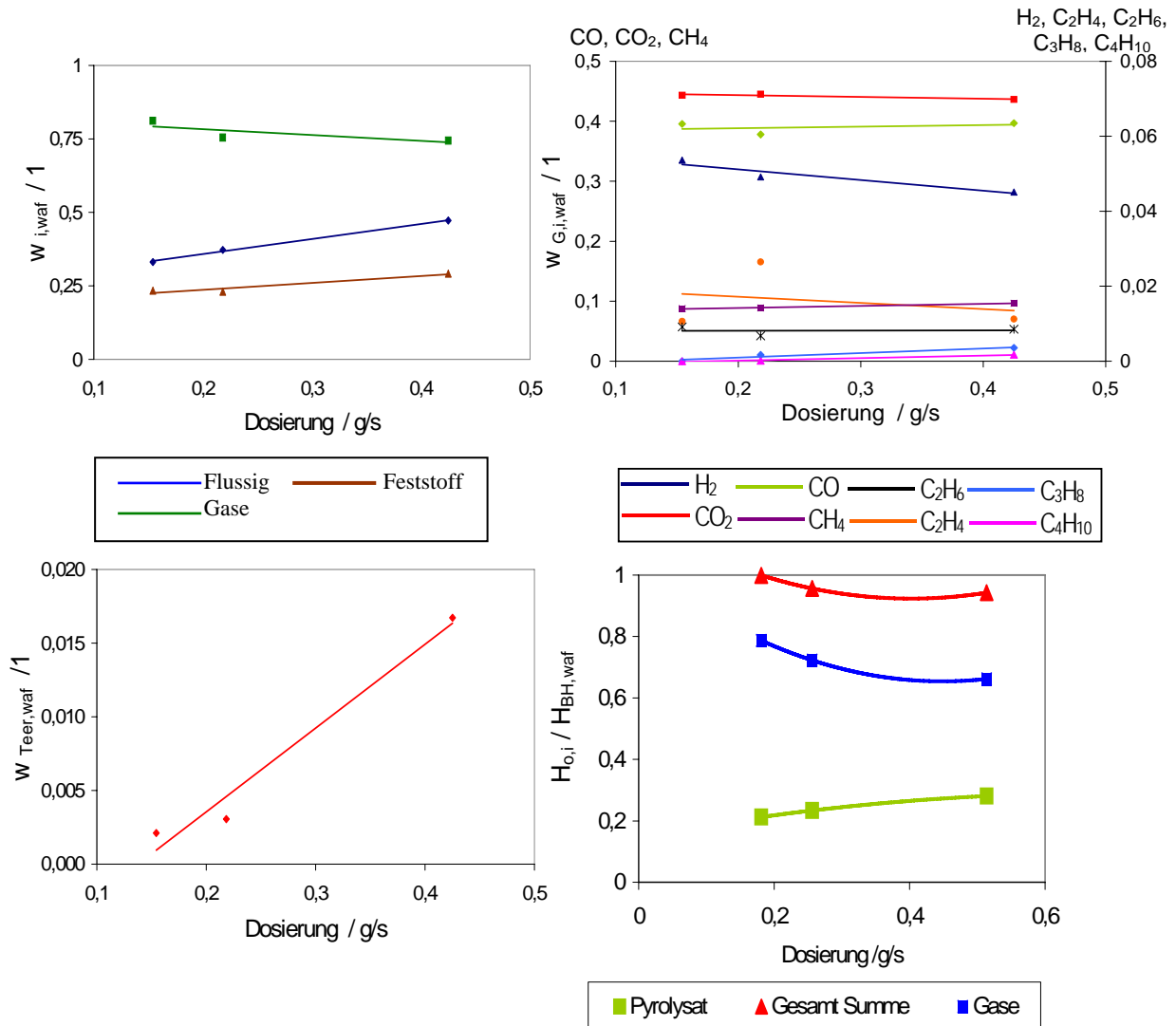


Bild5.37 Vergleich der Vergasungsprodukte und des Brennwertes in Abhängigkeit von der Schütthöhe. Versuche DRR7, DRR8 und DRR13

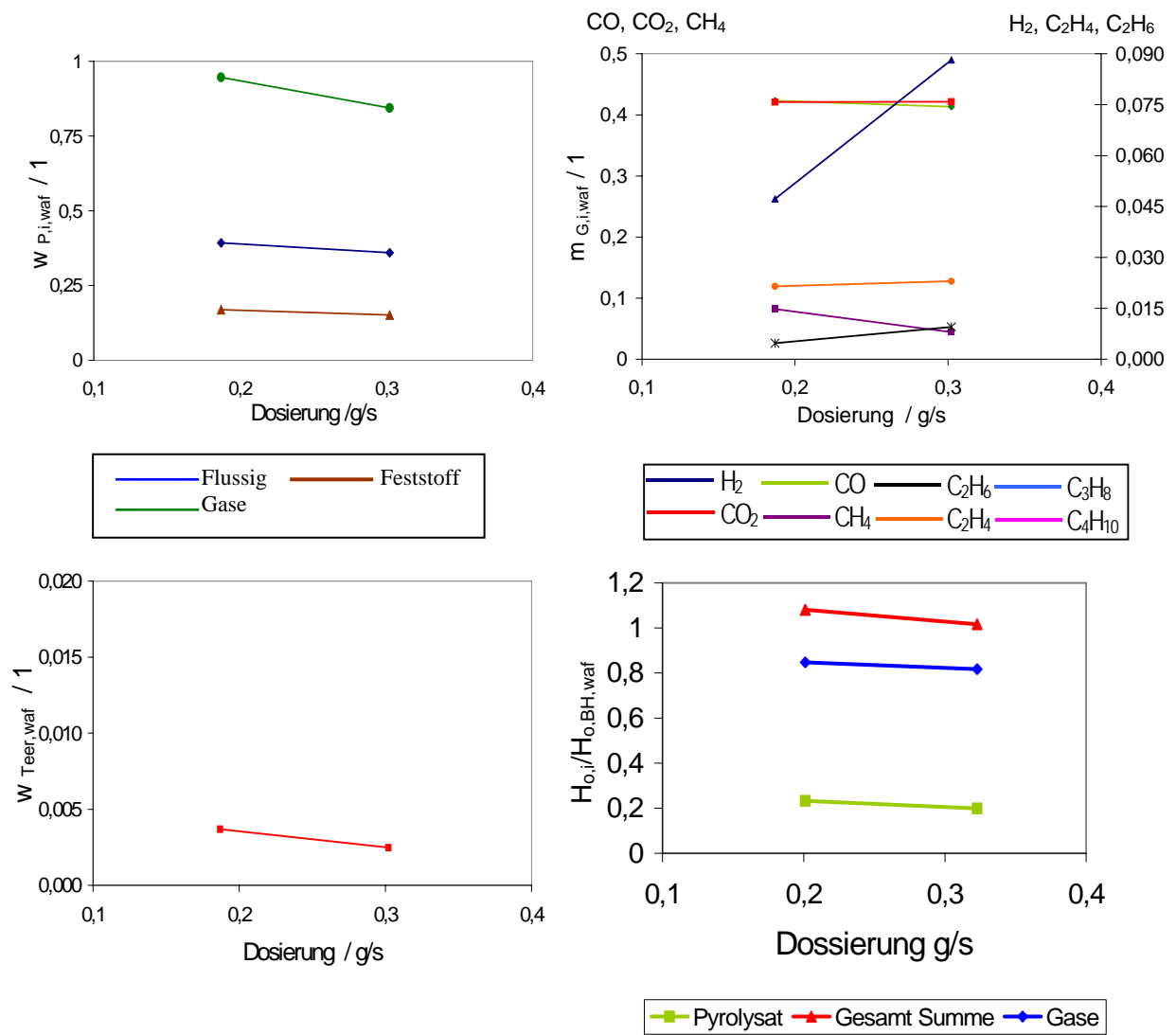


Bild 5.38 Vergasungsprodukte und des Brennwertes in Abhängigkeit von der Schütthöhe. (Versuche DRR4 und DRR9).

Einfluss der Wasserdampfkonzentration: Die Versuche DRR1 und DRR2 wurden mit 10% und 30% Wassergehalt in der reagierenden Atmosphäre durchgeführt. Eine besondere Wirkung ist nicht zu bemerken. Nur die Kondensate (Flüssigstoff) nahmen zu. Nur eine kleine Menge des dosiertes Wassers reagiert im Prozess. Bild 5.39 zeigt die Ergebnisse der Versuche.

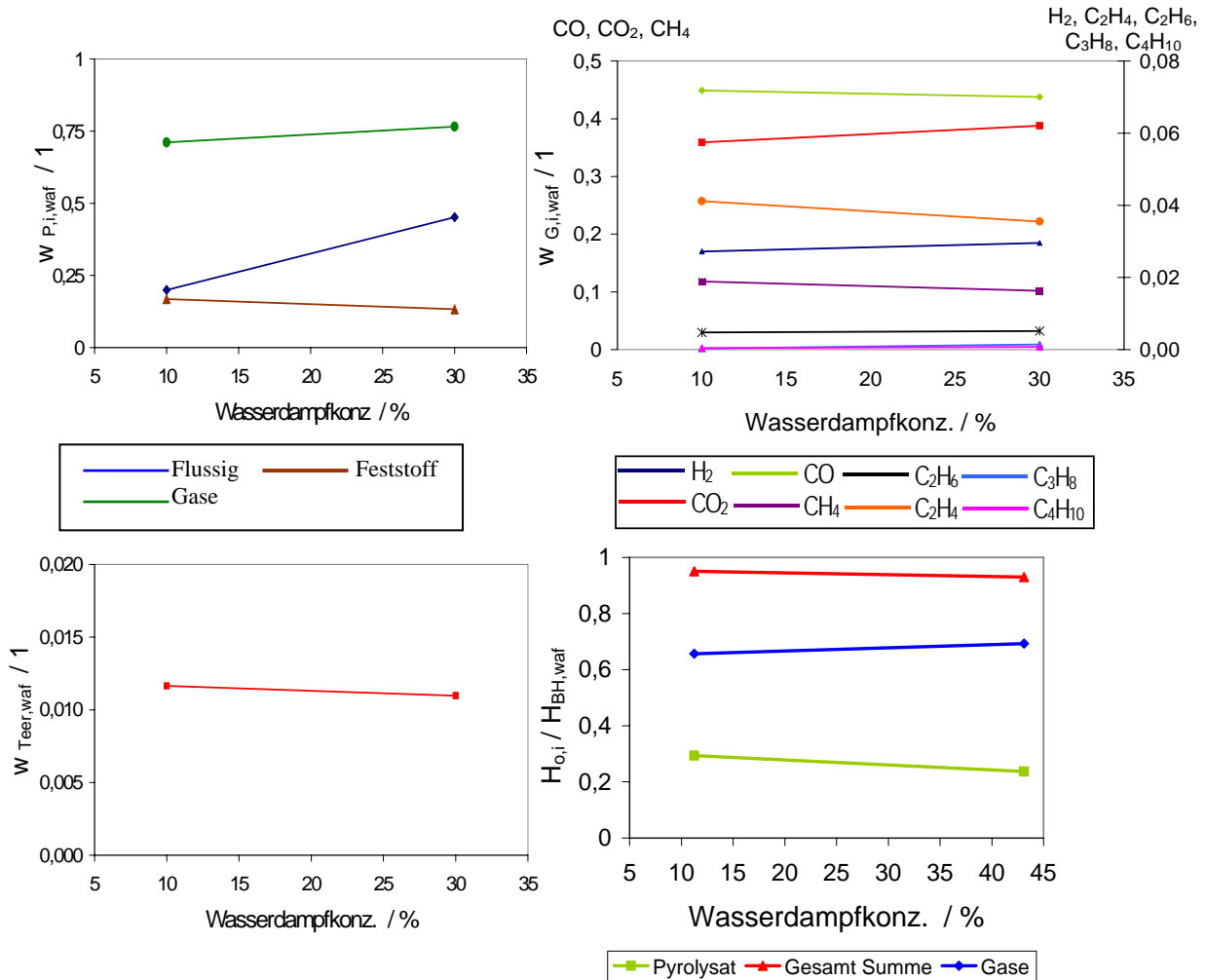


Bild 5.39 Vergleiche der Vergasungsprodukte und Brennwertes in Abhängigkeit von der Waserdampfkonzentration in der Gasatmosphäre. (Versuche DRR1 und DRR2).

Einfluss der Kontaktzeit: Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden Wendableche im Innern des Rohres installiert, (Kapitel 4). Während der Drehung des Rohres bilden sich auf den Blechen Betten mit kleinen Schütthöhen, die auf Grund der Drehung des Reaktors dann fallen, und eine Kaskaden-Bewegung bilden. Diese Bewegung verursacht längere Kontakte zwischen den Partikeln und dem Vergasungsmittel. In diesem Fall wird festgestellt, dass die Teerbildung, verglichen mit den Versuchen ohne Bleche, vermindert wurde. Versuche mit und ohne Dolomit wurden durchgeführt, um den Einfluss des Dolomits zu beobachten. Die Ergebnisse sind in Bildern 3. 40 und 3.41 dargestellt. Die Versuche mit Dolomit zeigen einen größeren Effekt als die ohne Dolomit.

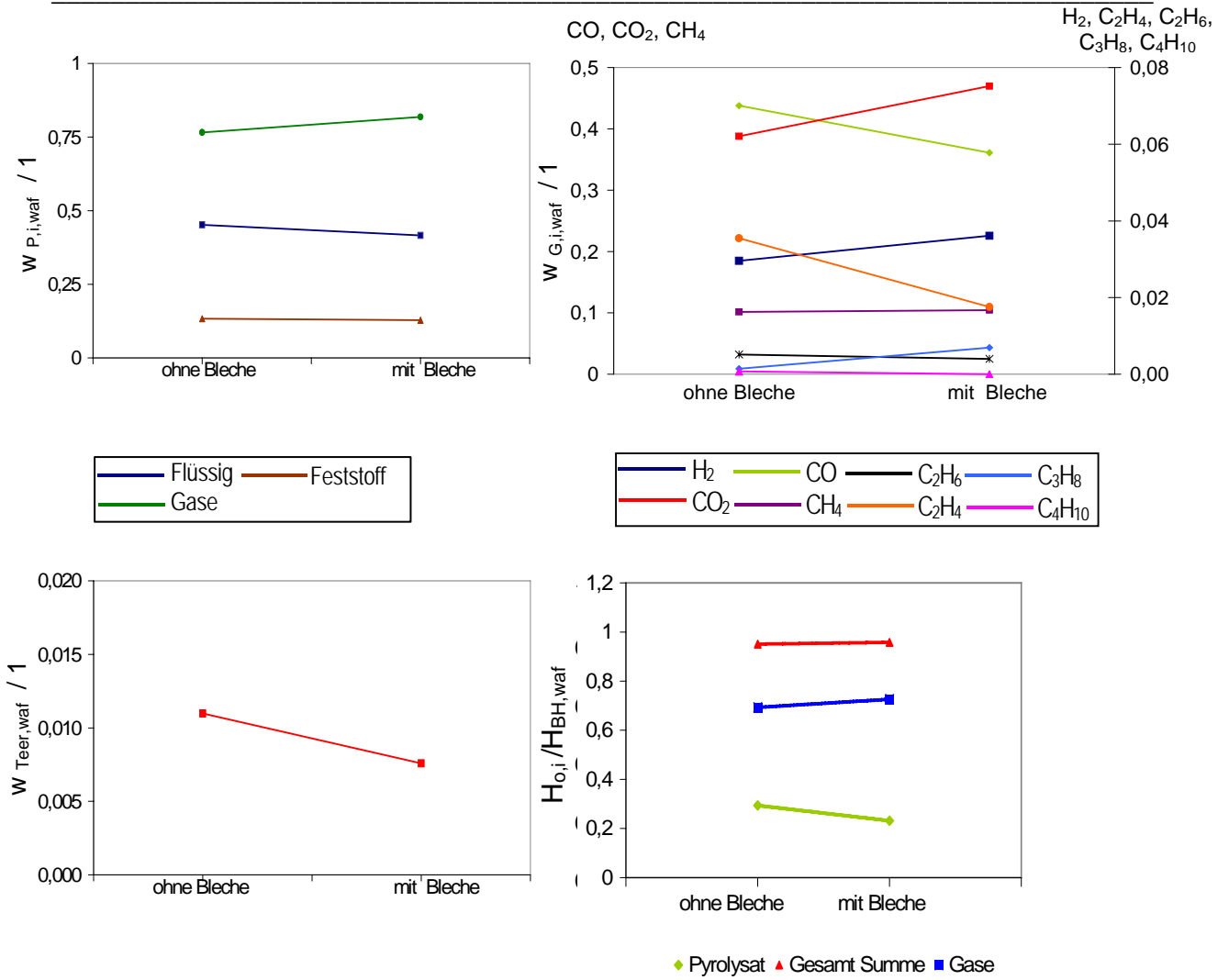


Bild 5.40 Vergleich der Vergasungsprodukte und die Brennwerths mit dem Kontakt der Partikeln mit der Gasatmosphäre (mit und ohne Wendobleche). (Versuche DRR2 und DRR12).

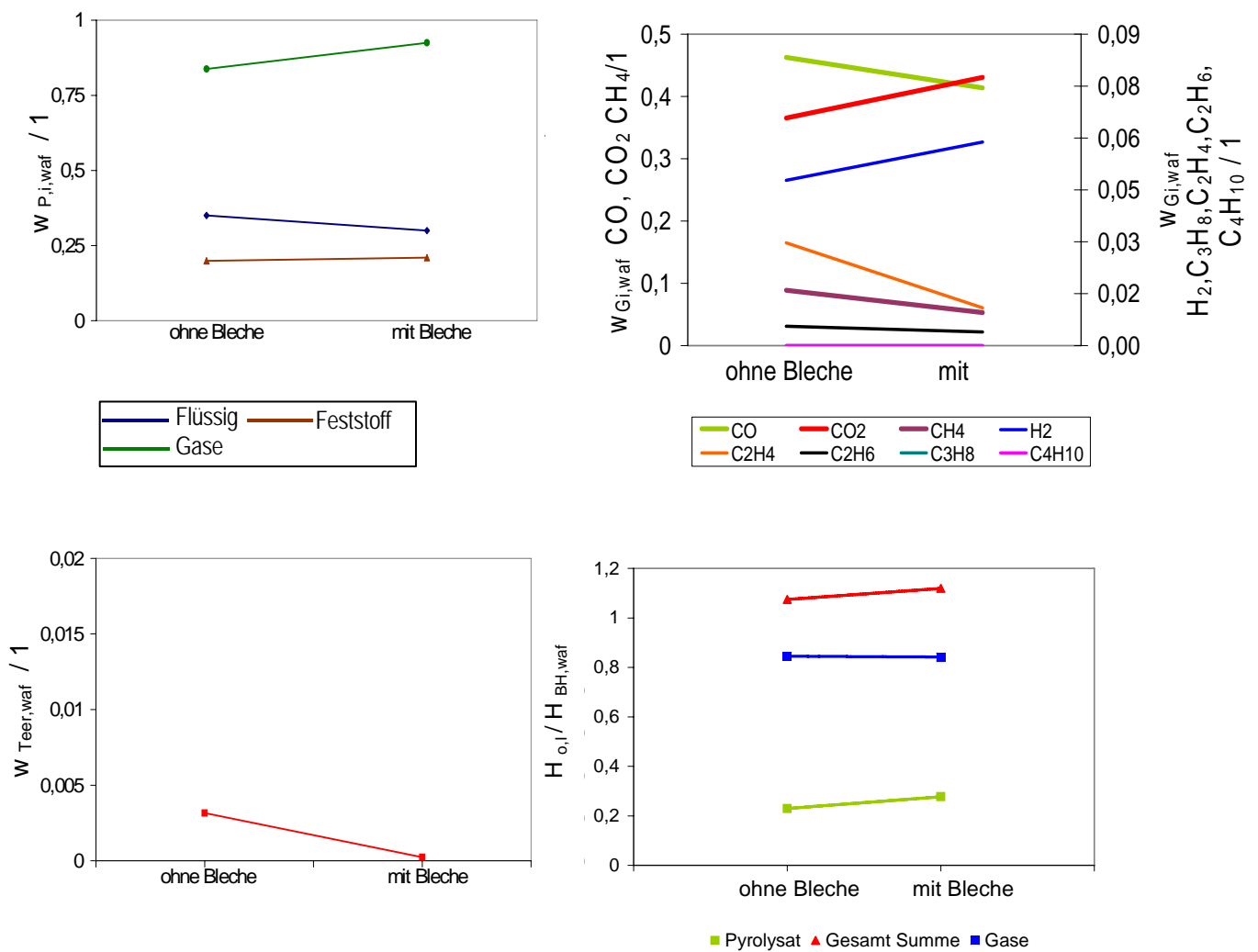


Bild 5.41 Vergleich der Vergasungsprodukte und des Brennwertes mit dem Kontakt der Partikeln mit der Gasatmosphäre (mit und ohne Wendebleche). Bedingungen: Dolomitgehalt $0,33 m_{Dol} / m_{BH,waf}$. (Versuche DRR5 und DRR11).

Einfluss des Kalzinierungsgrads des Dolomits: Versuche wurden mit 0,865 (DRR5) und mit 0,99 (DRR10) Kalzinierungsgrad des Dolomits durchgeführt, um den Einfluss zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigen keinen besonderen Effekt dieses Parameters. (Bild 5.42).

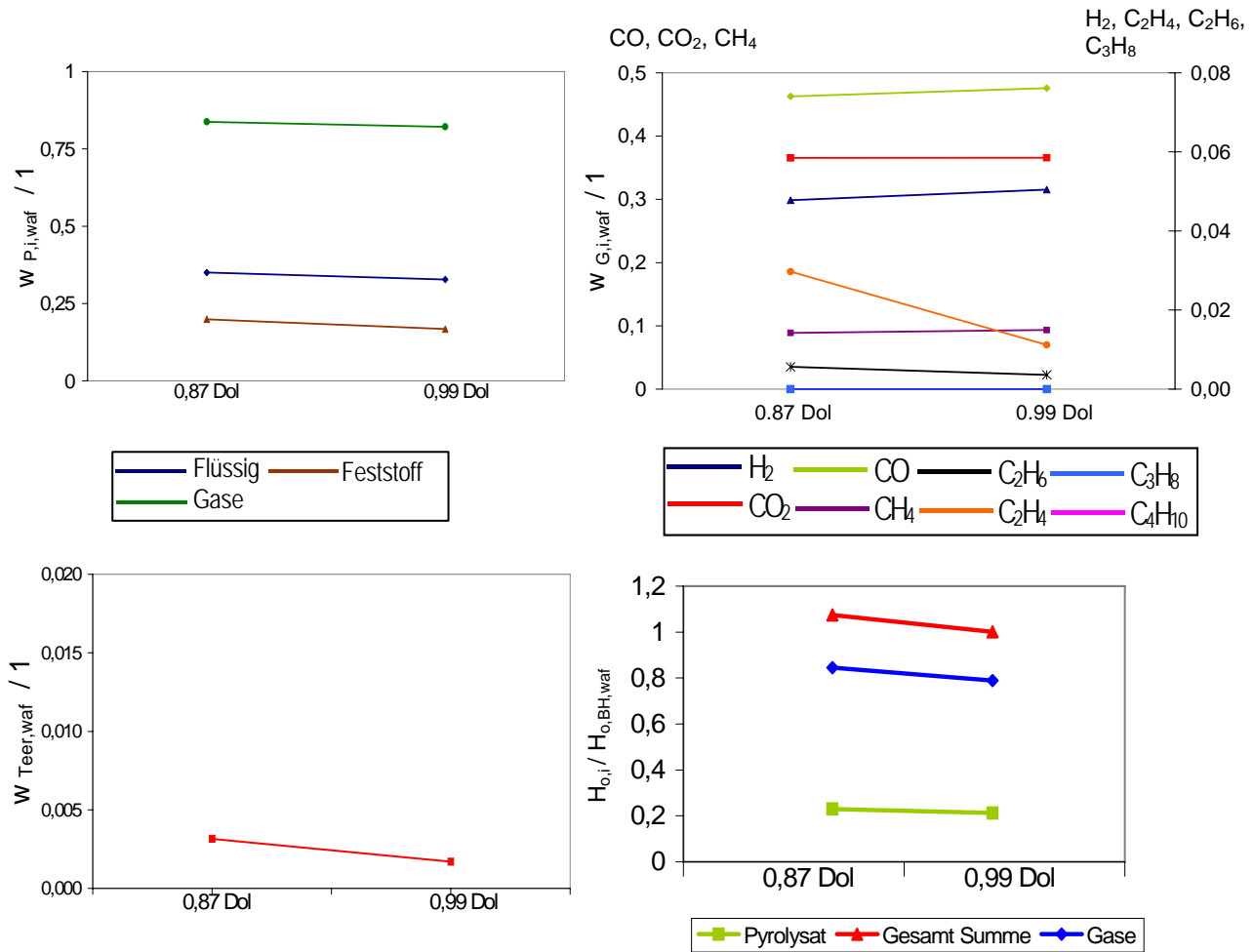


Bild 5.42 Vergleich der Vergasungsprodukte und des Brennwertes in Abhängigkeit vom Kalzinierungsgrad des Dolomits.(Versuchen DRR5 und DRR10).

Effekt der Verweilzeit: Wenn die Verweilzeit erhöht wird, wird die Teerbildung vermindert. Der Grund dafür ist, dass Teer durch längere Verweilzeit mit Wasser an der Oberfläche der Partikel reagiert. Eine bedeutende Wirkung in der Produkterzeugung und im Brennwert war nicht beobachten. Bild 5.43 stellt die Ergebnisse dar.

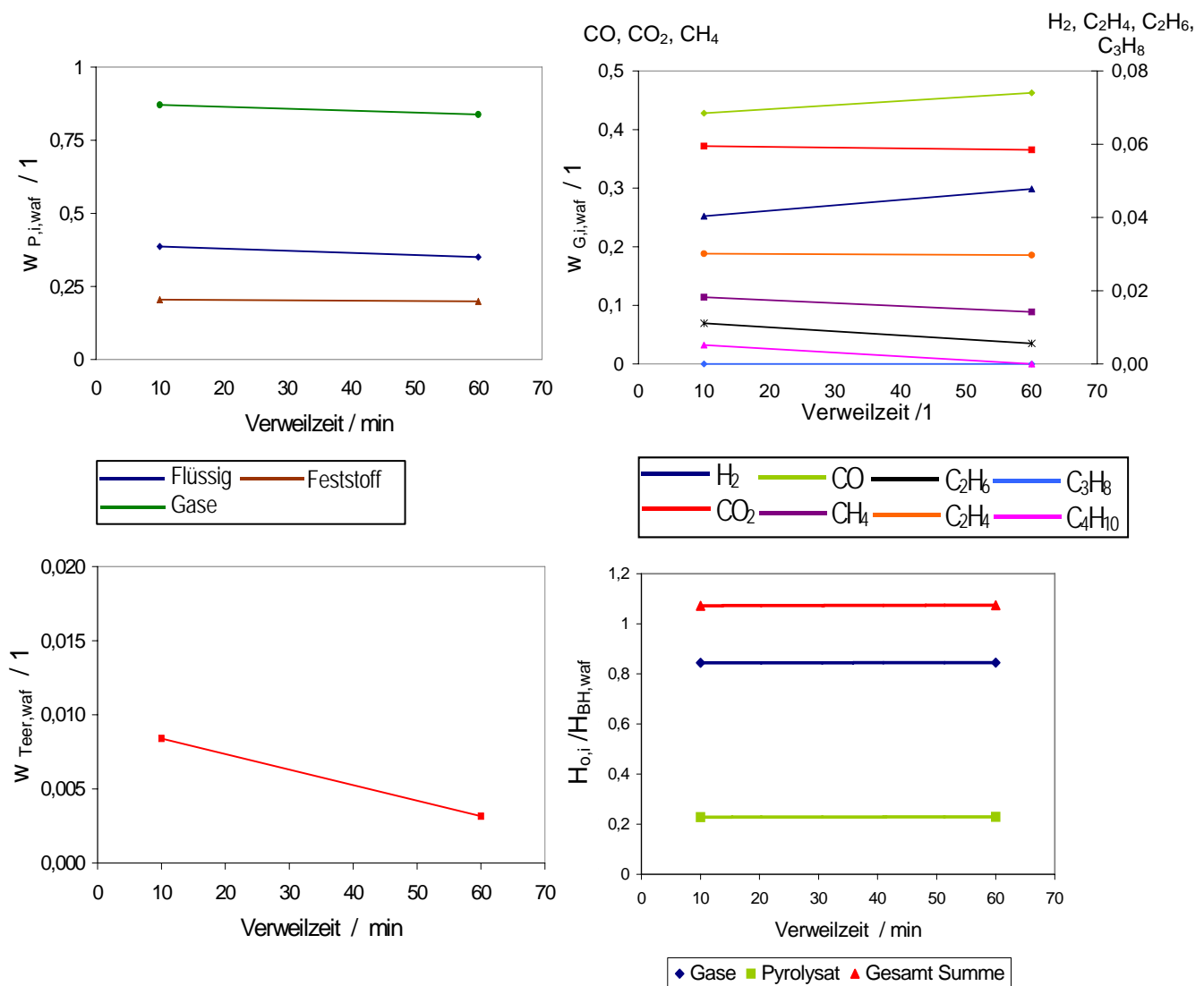


Bild 5.43 Vergleich der Vergasungsprodukte und des Brennwertes in Abhängigkeit von der Verweilzeit. (Versuche DRR5 und DRR14).

5.2.6 Charakteristika des Feststoffs

In der Thermowaage wird bei einer Feststoffprobe aus dem Drehrohrreaktor bei einer Temperatur über 700 °C eine Bildung von CO in inerter Atmosphäre beobachtet. Das zeigt, dass in dem Reststoff Carbonat vorhanden ist, das sich aus CaO, MgO und CO₂ gebildet hat. Das CO₂ reagiert mit dem restlichen Kohlenstoff zu CO. Eine Analyse auf flüchtige Bestandteile ergibt, dass mit der Erhöhung der Menge des Dolomits höhere Werte entsprechend dem produzierten CO₂ aus der Kalzinierung, sich ergeben.

Die Brennwertanalyse wurden für festen Rückstand der Versuche mit $m_{DOL}/m_{BH} = 1$ und 0,33 (DRR3 und DRR5) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass der feste Rückstand der

Versuche mit $m_{\text{DOL}}/m_{\text{BH}} = 1$ nur einen geringen Brennwert hat, woraus zu folgern ist, dass weniger verbrennbarer Kohlenstoff vorliegt. Bei Flüssig-Bestandteil-Analyse von Proben der Versuche ohne Dolomite werden Masseverluste um 5% gemessen. Dieser Wert ist normal für Pyrolysate mit hohem Kohlenstoffgehalt. Höherer Masseverlust kann durch Zersetzung der Carbonate verursacht werden.

Eine Probe des Restfeststoffes des Versuchs DRR5 wurde wie folgt untersucht: (Die Probe besteht aus 0,96g Asche und 0,72 g organischem Feststoff).

Im ersten Schritt wurde die Probe unter inerter Atmosphäre bis 915 °C und mit 3 K/min aufgeheizt; CO und CO₂ wurden zwischen 650 und 830 °C erzeugt. Die umgewandelte Masse betrug 54,3% des organischen Feststoffs der Probe. In der Annahme, dass der Restfeststoff aus Karbonaten und Kohlenstoff besteht, könnten die CO- und CO₂-Bildung damit erklärt werden und das CO₂ aus dem Karbonat über 600°C abgespalten wird. Ein Teil dieses CO₂ reagiert mit dem Kohlenstoff zu CO. Im zweiten Schritt wurde die Probe in innerer Atmosphäre noch mal aufgeheizt. Die Masse zeigte keine Änderung. Während des dritten Schritts wurde die Probe unter CO₂- Atmosphäre aufgeheizt. In diese Phase wurde beobachtet, dass die Masse der Probe zwischen 300 und 700 °C um 0,3 g zugenommen hatte und zwischen 700 und 900 °C wurde CO gemessen. Am Ende dieses Versuchs zeigte sich eine Erhöhung um 0,08 g gegenüber der Anfangsmasse. Der Grund für die Erhöhung der Masse liegt in der Bildung des CaCO₃ und MgCO₃ aus dem Dolomit durch Reaktionen zwischen Dolomit und CO₂ der gasförmigen Atmosphäre. Ein Masseverlust trat auf Grund der Vergasung des Kohlenstoffs der Probe auf. Im letzten Schritt wurde die Probe in innerer Atmosphäre noch einmal untersucht. Dort wurde das CO₂ aus dem Karbonat zwischen 650 und 900 °C abgespalten. (Bild 5.44 stellt die Ergebnisse des Versuchs dar).

Pyrolyseversuche wurden für den Restfeststoff aus den Versuchen DRR2, DRR3, DRR4, DRR6, DRR7 und DRR8 unter den Bedingungen des Versuchs DRR5 mit ähnlichen Ergebnissen durchgeführt.

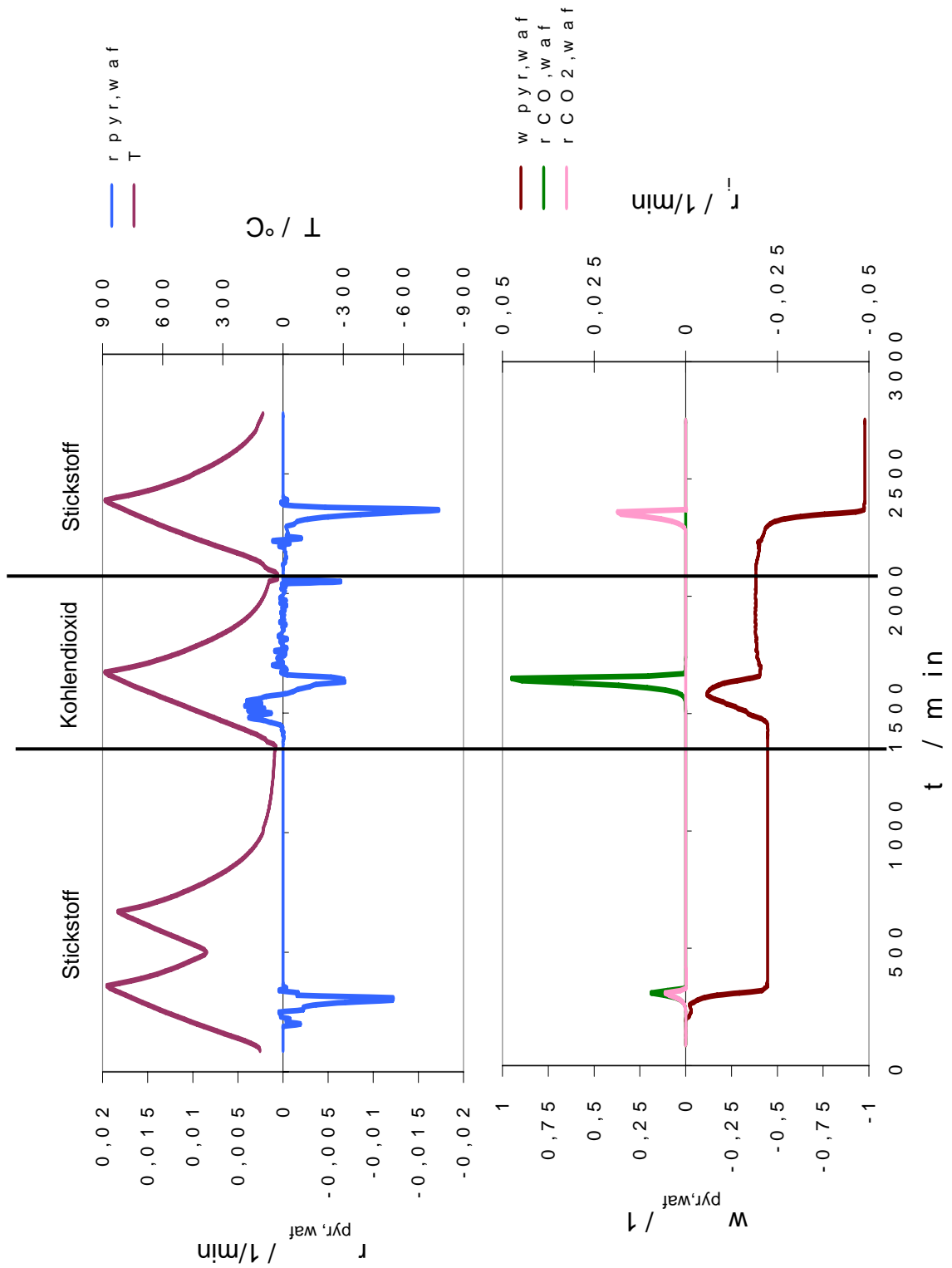


Bild 5.44 Charakterisierung der Restfeststoff des Versuchs DRR5.

Eine Brennwertbestimmung wurde für den Restfeststoff der Versuche DRR3 und DRR5 durchgeführt und mit der Auswertung mit der Boie-Korrelation verglichen. Die Ergebnisse sind:

Tabelle 5.21 Vergleich gemessene und theoretische Brennwertbestimmung

Versuchsnummer	$H_{o,waf}$ gemäß Boie-Korrelation	Gemessener $H_{o,waf}$
DRR3	14734	14660
DRR5	5210	4600

Die Brennwertanalyse zeigt, dass die Nutzung der Korrelation von Boie geeignet ist, um die Brennwerte für die Restfeststoffe aller Versuche zu ermitteln.

KAPITEL 6

IDENTIFIKATION MITTELS NEURONALEM NETZWERK

Die üblichen Methoden zur Prozessdatenanalyse werden nahezu ausschließlich für lineare Probleme konzipiert und angewandt. Nach Alfons et al.[71] werden diese Methode klassifiziert gemäß ihrer Komplexität als:

1. Gleichgewichtsmodelle: Berechnung der Gaszusammensetzung unter Annahme einer festen Reaktionstemperatur und Gleichgewicht in allen Reaktionen.
2. Kinetikfreie-Modelle: Der Reaktor wird in verschiedene Zonen aufgeteilt. Die Gaszusammensetzung in der Vergasungszone wird von den Gleichgewichtsdaten aus der Reaktionstemperatur in jeder Zone durch eine unabhängige Energiebilanz berechnet.
3. Stationärer Zustand-Modelle: Es wird keine Zeitabhängigkeit betrachtet, wo die Derivatzeit nicht bezeichnend ist. Die Gas- und Feststofftemperatur können gleich oder verschieden sein.
4. Semitransiente Modelle: Die Transienten werden durch einen "*pseudo stationären Zustand*" berechnet auf Basis der Ergebnisse des Modells für den Stationäre Zustand.
5. Transiente Modelle: Diese bilden das System durch ein System von Differentialgleichungen ab. Die transienten Modelle basieren auf der Masse-, Energie- und Impulsbilanz. Der Nachteil dieser Modelle ist die große Anzahl partieller Differentialgleichungen, deren Lösung aufwendig und schwierig ist.

Obwohl die meisten veröffentlichten Forschungen sich auf die deterministische Modellierung mit Differentialgleichung-Systemen konzentrieren, haben einige Forscher der Systemidentifizierung über das gute Potenzial neuronaler Netze für die Modellierung von nicht linearen Strukturen publiziert. [96]

Die Simulation neuronaler Netze ist eine in den vierziger Jahren entstandene Teildisziplin der künstlichen Intelligenz, die für die Identifizierung von linearen und nichtlinearen Systemen geeignet ist. Künstliche neuronale Netze sind an die Funktionsweise des menschlichen Gehirns angelehnte informationsverarbeitende Systeme. Zu den wichtigsten

Eigenschaften neuronaler Netze gehören ihre Lernfähigkeit, die Parallelität und ihre Robustheit auf Grund der verteilten Repräsentation von Information. Damit eignen sie sich vor allem zum Einsatz in der Mustererkennung und in der Klassifizierung aber auch zur Prognose und Approximation. Es existiert eine Vielzahl verschiedener Modelle für die verschiedensten Anwendungsarten. Ein Überblick über einige relevante Anwendungen ist in Kinnebrock [101] und Nauck et al [102] gegeben.

In schwierigen Analyse-Situationen werden die neuronale Netze als ein statistisches Analyseinstrument benutzt. Sie können sowohl lineare als auch nichtlineare Abhängigkeiten modellieren, und dies ohne dass ein Funktionstyp vorgegeben werden muss. Sie können eingesetzt werden, wenn:

1 nichtlineare Zusammenhänge zwischen mehreren unabhängigen und einer oder mehreren abhängigen Variablen zu erwarten sind, und

2. die Daten mit klassischen Methoden analysieren wollen, es aber nichtlineare und nicht linearisierbare Abhängigkeiten gibt, nicht jedoch eine theoretische Begründung für die Angabe eines Funktionstyps zur Schätzung einer nichtlinearen Regression. Außerdem kann es gleichzeitig mehrere Variablen sowie Einflussgrößen und deren Wechselwirkungen beinhalten, unabhängig davon in welcher Höhe diese erfasst werden. [97], [98], [99], [100].

Es werden zwei Schritte in der Identifizierung eines System unterschieden: 1. die Auswahl des eigenen Modells und 2. die Parameteranpassung des Modells, so dass die Fehler zwischen dem Modell und der Anlage klein werden. Die Modellauswahl hängt von der Detailliertheit der Messung des Systemzustandes ab, d.h. ob alle Variable oder nur die Ausgabe gemessen sind. Wenn alle Zustandvariablen verfügbar sind, genügt ein mehrschichtiges Perzeptron-Netz, um ein dynamisches System zu modellieren. Wenn nur die Eingabe- und Ausgabegröße gemessen werden kann, kann man durch einige Ausnahmen den Prozess modellieren. In diesem Fall werden die vorheriger gemessenen Daten durch ein mehrschichtiges Perzeptron-Netz eingesetzt.

Bei der Entscheidung für eine neuronale Modellierung ist zu beachten, dass der Identifikationsprozess aufwändiger als bei klassischen Analysemethoden verläuft und vom Anwender ein höheres Maß an Erfahrung und Experimentierfreude erfordert.

6.1 Struktur des neuronalen Netzes

In der vorliegenden Arbeit wird ein mehrschichtiges Perzeptron-Netz benutzt, wegen ihrer geeigneten Charakteristika für die Simulation durch überwachtes Lernen. In dem untersuchten Vergasungsprozess sind die Eingabevariable und die Ausgangsvariable bekannt

Das Rekursive mehrschichtiges Perzeptron-Netz wurde als eine nichtlineare Modellierungsstruktur entwickelt und zu Beginn mittels eines statischen Lernalgorithmus, der aus dem Standard-Fehlerrückführungs bzw. Backpropagation-Algorithmus hervorgeht, trainiert. [103].

Ein neuronales Netz kann als ein flexibler Operator aufgefasst werden, der einen Vektor x der Dimension I (Eingabedaten) auf einen Vektor y der Dimension K (Ausgabedaten) abbildet. Neuronale Netze sind nur Netze von Funktionen. Neuronale Netze bestehen aus einer endlichen Anzahl netzartig verbundener Einheiten, den so genannten Neuronen (auch Einheit oder Knoten genannt). [104], [100]. Das Neuronale Netz ist nur innerhalb des durch die Beispiele gegebenen Raumes gültig und für eine Extrapolation über dieses Gebiet hinaus nicht unbedingt geeignet. [105].

Diese Möglichkeiten besitzt ein neuronales Netz allerdings nur, wenn der Netzkonstrukteur sicherstellt, dass sowohl die Architektur eines Netzes (Topologie) als auch der Identifikationsvorgang überhaupt dazu geeignet ist, ein komplexes Problem zu modellieren.

Bild 6.1 zeigt die Skizze eines künstlichen Neurons, angelehnt an die Abläufe in einer Nervenzelle. Es besitzt ein lokales Gedächtnis und kann lokalisierte Informationsverarbeitungen vornehmen. Im Allgemeinen erhält jedes Neuron verschiedene Eingabedaten und einen Ausgabewert.

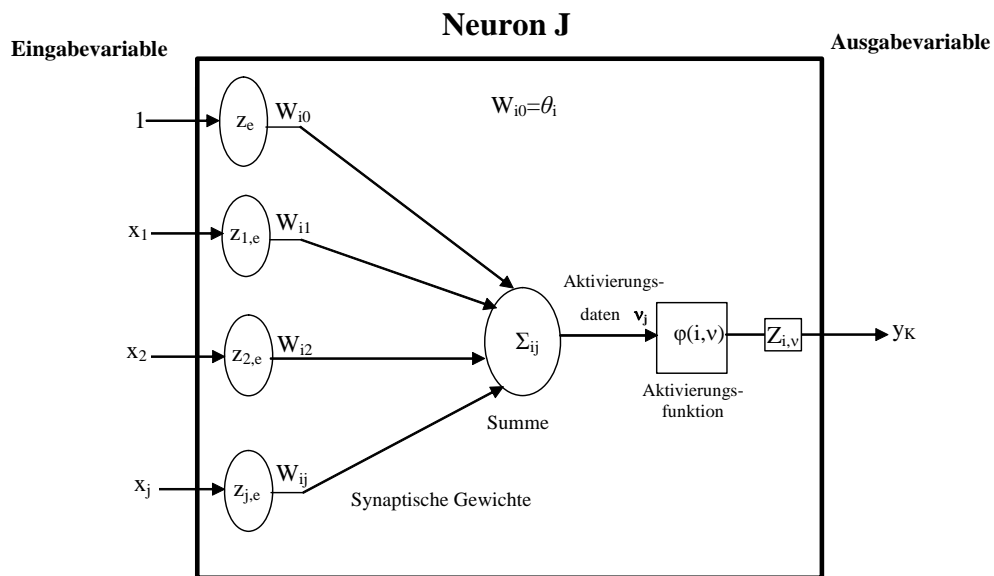


Bild 6.1 Arbeitsweisen eines Neuron. [105].

Die Eingabedaten werden in jedem Neuron verarbeitet und die Ausgabedaten wie folgt umgewandelt mit den Beziehungen: [105].

$$v_j = \sum W_{ij} \cdot z_{i,e} + \theta_i \quad \text{Gl. 6.1}$$

$$z_{i,v} = \varphi(v_j) \quad \text{Gl. 6.2}$$

wobei:

v_j die Aktivierungsdaten sind und

$\varphi(\cdot)$ die Aktivierungsfunktion ist.

Dabei bezeichnen $z_{i,e}$ den Input für Neuron **J** und $z_{i,v}$ den Ausgang von Neuron **J**. W_{ij} stellt das synaptische Gewicht von Neuron j nach Neuron **J** dar, θ_i ist der Schwellwert und v_j sind die Aktivierungsdaten, die somit die Stärke der Bindung zwischen den Neuronen impliziert. Der Schwellwert θ_j entscheidet, ob die eingegangene Aktivierung ausreichend ist, um am Ausgang einen Wert $z_{i,a} > 0$ an die nachfolgenden Neuronen abzugeben. Bei der Programmierung wird der Schwellwert θ_j wie ein synaptisches Gewicht mit einem fiktiven, fest zugeordneten Eingabewert $x_0=1$ behandelt, was eine elegantere Formulierung des Trainingsalgorithmus erlaubt. Die synaptischen Gewichte werden im Term in den Aktivierungsdaten v_j aufsummiert und durch die Aktivierungsfunktion in das Ausgangssignal umgewandelt. [105].

Die Neuronen lassen sich in beliebig vielen Schichten anordnen. Grundsätzlich besteht ein solches neuronales Netz aus einer Eingabeschicht und einer Ausgabeschicht. Zwischen der Eingabeschicht (das ist die Schicht mit den Eingang-Neuronen) und der Ausgabeschicht (das ist die Schicht mit den Ausgang-Neuronen) können sich eine oder mehrere verborgene Schichten mit einer Anzahl verborgener Neuronen befinden, s. Bild 6.2. Die Eingabeneuronen haben die Aufgabe, die Eingabedaten ($z_{i,e}$) auf die Neuronen der zweiten Schicht zu verteilen. Die Ausgabeneuronen erzeugen das Ergebnis in Form der Ausgabedaten ($z_{i,a}$). Verborgene Neuronen haben nur eine indirekte Verbindung zur Umwelt, denn sie erhalten ihre Eingaben von anderen verborgenen Neuronen oder von den Eingang-Neuronen.

An der Netzfunktion wird zugleich der Sinn linearer Konnektoren deutlich. Während über die verborgene Schichten bei Wahl einer stetigen, nichtlinearen Aktivierungsfunktion $\varphi(x)$ nicht lineare Zusammenhänge modelliert werden können, sind die linearen Konnektoren in der Lage, im Sinne einer gewichteten Summe direkt lineare Abhängigkeiten zu erfassen. Rechnet man mit ausgeprägten Linearitäten in den Daten, so führen lineare Konnektoren zu einer schnelleren und zuverlässigeren Konvergenz bei der nichtlinearen Optimierung der Netzfunktion.

Wenn die verborgenen Schichten mit ausreichend vielen verborgenen Neuronen ausgestattet ist, kann das neuronale Netz selbstständig, d.h. durch eine günstige Wahl der Netzgewichte beliebige nicht lineare Funktionen abbilden [104]. Durch der Veränderung der Netzgewichte ergibt sich die Anzahl und Art der ineinander geschachtelten Funktionen der Netzfunktion. Während bei der klassischen nichtlineare Regression ein abgeschlossener Funktionsausdruck vorgegeben werden muss, findet damit das neuronaler Netz selbstständig die günstigste Parametrisierung zur Abbildung systematischer Datenmuster.

Die Grundstruktur eines neuronalen Netzes, d.h. wie viele Neuronen in welcher Weise miteinander verbunden sind und gemeinsam kommunizieren, bestimmt wesentlich das Verhalten des Systems. Im Allgemeinen werden zum Aufbau neuronaler Netze hierarchische Grundstrukturen verwendet. Dabei werden die Neuronen in Schichten angeordnet, wobei Neuronen derselben Schicht keine Verbindung miteinander aufzeigen. Jede Schicht kann eine unterschiedliche Anzahl an Neuronen aufzeigen. Die Aktivierungen der Neuronen sind meist

auf das Intervall [0-1] beschränkt. Vorwiegend wird normalerweise eine sigmoide Aktivierungsfunktion (nicht linear, monoton steigend, differenzierbar) gewählt, um die Fähigkeiten des Lernverfahrens voll ausschöpfen zu können. [106]. Bild 6.2 stellt ein mehrschichtiges Perzeptron-Netz mit drei Schichten dar: eine Eingabeschicht, eine verborgene Schicht und eine Ausgabeschicht.

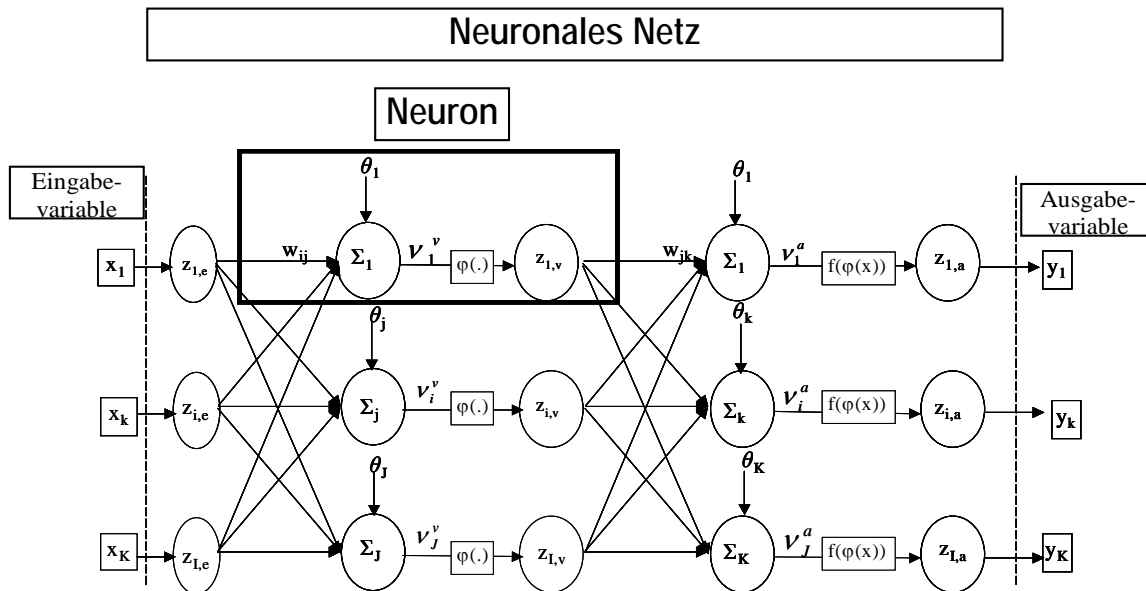


Bild 6.2 mehrschichtiges Perzeptron-Netz mit einer verborgenen Schicht.

Durch das Hinzufügen weiterer ineinander geschachtelter Funktionen kann die Netzfunktion auch Netze mit mehreren verborgenen Schichten definieren. Jede Schicht könnte dabei eigene Ausgabe-, Propagierungs- und Aktivierungsfunktionen festlegen. Ein neuronales Netz kann man als ein Netz von Funktionen betrachten. Aus diesem Grund kann man z.B. ein „Feed-Forward-Netz“ mit nur einer verborgenen Schicht durch folgende Netzfunktion definieren:

$$z_{i,a} = f \left(\sum_{j=1}^J w_{jk} \cdot \varphi_j \left(\sum_{i=1}^I w_{ij} \cdot z_{i,e} + w_j \theta_j \right) + w_k \theta_k \right) \quad \text{Gl. 6.3}$$

Wo $f(\cdot)$ und $\varphi(\cdot)$ Sigmoidalefunktionen sind

$$z_{i,e} = f(x_i) \quad \text{Gl. 6.4}$$

$$y_k = f(z_{i,a}) \quad \text{Gl. 6.5}$$

Eine externe Eingabe $z_{i,e}$ in ein neuronales Netz erfolgt durch spezifische Datenmuster, die vom Netz gelernt werden sollen. Die Netzausgabe $z_{i,a}$ ist gemäß (Gl. 6.3) abhängig von den externen Eingaben sowie den Gewichten w_{ij} der Verbindungen zwischen den Neuronen.

Die Netzfunktion (Gl. 6.3) und die parametrisierenden Funktionen (Gl.6.4 und 6.5) legen fest, dass die unabhängige Eingabevariable eine einfache Identitätsfunktion $f(x_i) = y_k$ definiert und somit die abhängige Ausgabevariable (y_k) bestimmt.

Die Eingabe in die verborgenen Neuronen definiert den aktuellen Funktionswert der jeweiligen verborgenen Neuronen, der auch als Aktivierungszustand definiert wird. Die Aktivierungsfunktion $\varphi(x)$ bestimmt nun für jedes verborgene Neuron einen neuen Aktivierungszustand in Abhängigkeit der aktuellen Aktivierung. In Bild 6.2, entspricht J der Anzahl der Neuronen in der verborgenen Schicht. Gewöhnlich wird für $f(z)$ und $\varphi(z)$ eine Sigmoidal-Funktion verwendet, sodass sich die Aktivierungszustände asymptotisch einem maximalen bzw. minimalen Wert annähern. Bild 6.3 stellt die Sigmoidalfunktion und ihre Ableitung dar.

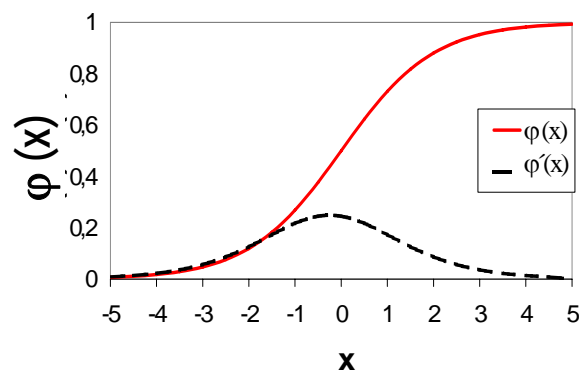


Bild 6.3 Die Sigmoidalfunktion und ihre Ableitung

Die Sigmoidalfunktion wird als

$$\varphi(x) = \frac{1}{1 + \exp^{-x}} \quad \text{Gl.6.6}$$

berechnet.

In Abhängigkeit vom neuen Aktivierungszustand eines verborgenen Neurons ergibt sich eine Ausgabe, die durch die Ausgabefunktion der verborgenen Neuronen bestimmt wird. Üblich ist, dass die Ausgabe mit dem erreichten Aktivierungszustand des Verborgens-Neurons

gleichgesetzt wird. Als Ausgabefunktion der verborgenen Neuronen somit, wie in Netzfunktion (Gl. 6.3), ebenfalls die Identitätsfunktion $f(\varphi(z)) = \varphi(z)$ gewählt wird.

Je nachdem, welche Propagierungs-, Aktivierungs- und Ausgabefunktion für die einzelnen Neuronen eines Netzes definiert werden, wie viele Neuronen in wie vielen Schichten eingesetzt werden und welche Verbindungsstruktur zwischen diesen Neuronen besteht, besitzt ein neuronales Netz unterschiedliche Eigenschaften.

6.2 Lernmethoden

Wie ein Netz in der Reproduktionsphase arbeitet, hängt von seiner Struktur und von den Werten seiner inneren Parameter ab.

Lernen in neuronalen Netzen ist die Modifikation der gewichteten Verbindungen zwischen den Neuronen, also die Transformation der Strukturmatrix der Gewichte W . Sie besteht aus dem Aufbau neuer bzw. den Abbau alter Verbindungen durch $w_{i,j} \neq 0$ bzw. $w_{i,j} = 0$.

Ziel des Lernverfahrens ist es, Netzgewichte zu finden, die die Fehler (F) minimieren. Nach dem Training werden unbekannte Vektoren in das Netz eingegeben in der Erwartung, dass das Ergebnis das simulierte System gut abbildet. Das Netz soll automatisch erkennen, ob eine neue Eingabe einem Eingabevektor der Trainingsmenge ähnlich ist, und dann eine ähnliche Ausgabe erzeugen. Der Fehler wird durch

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \|z_{i,a} - z_{i,a,r}\|^2 \quad \text{Gl. 6.7}$$

bestimmt.

Die Lernregel der Fehlerrückführung dient dazu, ein lokales Minimum der Fehlerfunktion F zu finden. Das Netz wird mit zufälligen Gewichten initialisiert. Danach wird der Gradient der Fehlerfunktion in Abhängigkeit der gegenwärtigen Gewichte berechnet. Neue Gewichte werden durch eine Korrektur entsprechend des Gradienten bestimmt. Die folgenden Abschnitte zeigen, dass die Lernregel der Fehlerrückführung eigentlich nur aus der

wiederholten Anwendung der Kettenregel der Differentialrechnung besteht und beschreiben sie für den speziellen Fall eines Netzes mit zwei Neuronenschichten.

Grundsätzlich kann man zwei Arten des Lernens unterscheiden: Lernen der Struktur und Lernen der Kennwerte. Meist ist die Struktur eines Netzes (Anzahl und Typ der Neuronen, Verbindungen der Neuronen untereinander und die Anzahl seiner Schichten) unveränderlich vorgegeben, so dass Strukturanpassungen in den Lernvorgang gewöhnlich nicht einbezogen werden.[105].

Die Bestimmung der Abbildungsvorschrift erfolgt durch ein Optimierungsverfahren der im neuronalen Netz enthaltenen Parameter an eine endliche Zahl von Beispielen. Dieser Vorgang ist der **Lernprozess** des neuronalen Netzes. [105].

Die Gewichte der Neuronen gehören zu den Kennwerten, diese werden beim Lernen geändert. Der Lernvorgang besteht aus einzelnen Lernschritten; bei jedem Lernschritt werden die Gewichte w_{ij} um einen bestimmten Betrag δw_{ij} gemäß

$$w_{ij}^{neu} = w_{ij}^{alt} + \delta w_{ij} \quad \text{Gl.6.8}$$

geändert. Die Zahlenwerte δw_{ij} sind durch die jeweilige Lernregel bestimmt. Normalerweise sind viele Lernschritte nötig, damit das Netz das gewünschte Verhalten zeigt. Das Lernen kann überwacht oder unüberwacht sein. [105].

Überwachtes Lernen oder „*Lernen mit Lehrer*“ bedeutet, dass man das gewünschte Verhalten des Netzes genau kennt; dadurch lässt sich ein Fehlverhalten gezielt korrigieren. In allen voranstehend genannten Netzwerktopologien werden die Netze auf einen im Voraus bekannten Zielausgang hintrainiert. Die Methoden des überwachten Lernens können ein rückwärts oder ein vorwärts gekoppeltes Netz sein. Unter den vorwärts gekoppelten Methoden findet sich die so genannte Fehlerrückführung, die in dieser Arbeit verwendet wird, weil durch die experimentelle Phase die Eingabe- und Ausgabedaten gemessen wurden. Die Reaktionswerte während des Prozesses unbekannt sind.

6.3 Fehlerrückführung Lernregel

Heute sind neuronale Netze als ein wichtiges Werkzeug im Bereich der Musterklassifizierung und für die Kontrolle dynamischer Systeme etabliert, nicht zuletzt wegen der Berechnungsfähigkeit des Lerns mit Fehlerrückführung und der Flexibilität der in drei Schichten vorwärtsgekoppelten Netze zur Approximation nicht linearer Systeme. [96].

Obwohl unter der Bezeichnung Fehlerrückführung vor allem ein spezielles Lernverfahren verstanden wird (Rumelhart 1986), wird diese Bezeichnung häufig auch für so genannte Mehrschichtperzeptronen oder Multilayerperzeptronen (Nauck 1996) verwendet, die jenem Verfahren in den meisten Fällen zugrunde liegen. [106].

Die Verwendung einer stetigen, nichtlinearen Aktivierungsfunktion in einem neuronalen Netz ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Lernen in einem neuronalen Netz ist gleich bedeutend mit der Veränderung der Gewichte zwischen Neuronen. Diese Gewichtsänderung zwischen zwei Neuronen soll dabei vom Grad ihrer Beteiligung an einer gewünschten Netzausgabe abhängig gemacht werden. Hierzu muss die Netzfunktion (Gl.6.1) stetig differenzierbar sein, denn nur dann ist ein Gradientenverfahren möglich. Eine sehr nützliche Vereinfachung für die Sigmoidfunktion ist es, die Ableitung wie folgt:

$$\frac{\partial F(z)_j}{\partial net_j} = F'(z)_j = F(z)_j \cdot (1 - F(z)_j) \quad \text{Gl. 6.9}$$

darzustellen.

Zur Lösung des Optimierungsproblems muss somit die Netzfehlerfunktion partiell nach den Gewichten abgeleitet werden. Die Fehlerrückführung-Lernregel ist erforderlich, wodurch die verschachtelte Netzfunktion die Gewichtsänderungen der verborgenen-Neuronen nicht in einfacher Weise analytisch bestimmt werden können. Der Konvergenz und das Programm zur Rechnung der Fehlerrückführung-Lernregel wird in Kinnebrock [101] beschrieben.

6.4 Identifikation, Modellierung und Simulation

Ziel der Systemidentifikation ist es somit, sowohl Abweichung als auch Varianz der Prognose so klein wie möglich zu halten. Dieses erreicht man, wenn die Funktion gerade ausreichend

parametrisiert ist, damit das Rauschen in den Daten nicht modelliert wird, aber der systematische Anteil in den Beobachtungen erfasst werden kann.

Die neuronale Modellierung kann man in vier Phasen unterteilen:

Die erste Phase (Vorbereitungsphase) widmet sich einer möglichst günstigen Vorabtransformation der Daten (Pre-Processing) sowie der Auswahl von Prädiktoren, die für die neuronale Analyse und Prognose am besten geeignet erscheinen. So sollte man darauf achten, dass die Daten in einem ungefähr gleichen Intervall skaliert werden. Geeignete Prädiktoren bzw. günstige Variablen-Lags (bei der Analyse von Zeitreihen) findet man durch Korrelationsanalysen.

In einer zweiten Phase (Spezifikationsphase) wird zunächst die neuronale Basistopologie näher spezifiziert. In der Spezifikationsphase soll der Parameterraum der Basistopologie auf einen für die Optimierungsphase Erfolg versprechenden Teilraum eingeschränkt werden. Zu diesem Zweck gibt es mittlerweile mehrere unterschiedliche Methoden, die jeweils unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und demgemäß zu verschiedenen Spezifikationen führen. In der Praxis werden zur Spezifikation meistens Informationskriterien und die Kreuz-Validierung eingesetzt. Hier versucht man, den resultierenden Fehler bei einer Anwendung des Modells auf unbekannte Daten zu bestimmen. Eine Schätzung dieses Fehlers erhält man, indem man die Daten, die zur Modellanpassung verwendet werden, in zwei Teilmengen unterteilt. Eine Datenmenge aller Beobachtungen könnten per Zufall ausgewählt und nicht zur Schätzung des Modells herangezogen werden. Diese Teilmenge bezeichnet man als Validierungsmenge. Die restlichen Beobachtungen werden als Trainingsmenge bezeichnet und zur Modellschätzung verwendet. Nach dieser Aufteilung trainiert man die zu beurteilende Netztopologie mit den Daten der Trainingsmenge, erstellt eine Prognose für die Daten der Validierungsmenge und berechnet ein geeignetes Gütemaß zur Beurteilung der Generalisierungsfähigkeit des Netzes.

In der dritten Phase (Optimierungsphase) wird die spezifizierte Basistopologie einer Modelloptimierung unterzogen, die das optimale Netz zur Datenanalyse und Prognose liefert.

Die abschließende vierte Phase (Diagnosephase) dient der Diagnose des Prognosenetzes.

Der eigentliche und bedeutsame Vorteil einer neuronalen Modellierung ist und bleibt ihre Flexibilität, die den Modellkonstrukteur in die Lage versetzt, auch ohne Vorgabe eines Funktionsausdruckes komplexe und evtl. dem Problem angemessener Funktionen zu identifizieren, die dann bessere Generalisierungen erlauben.

In statistischen Anwendungen neuronaler Netze (z.B. zur Beschreibung und Prognose von Prozessen) überwiegt mittlerweile eine funktionale Darstellung, so dass sich der konnektionistische Lernbegriff im Wesentlichen auf das Problem einer nichtlinearen Funktionsoptimierung bezieht bzw. die Transformation der Strukturmatrix als ein statistisches Schätzproblem betrachtet wird.

Schätz- bzw. Optimierungsziel ist es, die Differenz zwischen der Netzausgabe (dem Funktionswert der Netzfunktion) und einer gewünschten Ausgabe, die durch tatsächlich beobachtete Datenwerte vorgegeben wird, durch die ständige Veränderung der Strukturmatrix W zu minimieren. Die Abweichung der Netzausgabe vom gewünschten Zielwert definiert die Netzfehlerfunktion, wobei zumeist die quadrierte Abweichung zwischen Netzausgabe und gewünschter Ausgabe als Fehlermaß verwendet wird. Weber [100].

6.5 Softwarehinweise

Module oder eigenständige Programme zur Berechnung neuronalen Netze werden mittlerweile von allen großen Herstellern statistischer Software angeboten. Für die neuronale Modellierung werden inzwischen anwenderfreundliche Softwareprodukte angeboten. Mit diesen Programmen können neuronale Netze in überschaubarer Zeit berechnet werden.

Für die Simulation der Thermowaage- und Drehrohrreaktorprozesse wird das Programm NNmodel32 der Firma Neural Fusion benutzt. Das Programm nutzt mehrschichtiges Perzeptron-Netz und einen Fehlerrückführungs-Lernregel-Algorithmus als Lernmethode.

Wegen des großen Anteils von Parametern, sind die Netze individuell simuliert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird für jeden eingesetzten Feststoff beobachtet. Das Training

wird durch Messungen mit änderungszeitlichen Daten getan. Das erlaubt, den Masseverlust und die Gasbildung zu bestimmen.

Der Programmablauf ist wie folgt:

Die Eingabedaten oder unabhängigen Variablen experimenteller Daten werden in das Netz in die Eingangsschicht eingelesen, die Ausgabedaten oder abhängige Variablen werden auf die Ausgangsschicht ausgegeben.

Die Eingabedaten werden mit einer Funktion, die den Bereich der Eingabedaten von den echten Werten auf den linearen Teil der neuronalen Gleichung (d.h. $0,2 < I < 0,8$ in $0,5$ zentriert) bringt, ungerechnet.

Die Funktion zwischen der verborgenen Schicht und der Ausgangsschicht ist die Sigmoidfunktion:

$$\varphi(j) = \frac{1}{1 + e^{-\sum_i W_{ij} z_i + W_j \theta_j}} \quad \text{Gl. 6.9}$$

Wo

z_i der Ausgang einer Neuron der vorherige Schicht ist, W_{ij} die verstellbar Schwelle für das Neuron ist, i der Eingangsmenge zur der Neuron von der vorherigen Schicht ist und j das laufende Neuron bedeutet.

Das Netztraining umfasst die Einführung eines Gewichts mit einer kleinen und zufälligen Zahl. Dann wird Reihe für Reihe die Eingangsvariable in die Eingangsschichtneuronen eingelesen, und eine Ausgabevariable wird in der Ausgangsschicht berechnet. Das erste berechnete Ergebnis wird mit dem Trainingswert des Ausgangsneuron verglichen. Die Differenz ist das Fehler-Signal. Wenn die Fehler kleiner sind als der zulässige Fehler, ist der Lernprozess zu Ende. Wenn der Fehler höher ist als zulässig, werden die Gewichte geändert, um diesen zu reduzieren. Jedes Gewicht der Verbindungen zwischen der Ausgangsschicht und der verborgenen Schicht wird proportional zum Fehlersignals und dem ersten Differenzial einer nicht linearen Fehlerfunktion geändert.

Der Vergleich mit experimentellen Daten wird immer wieder wiederholt, bis das Netz geeignet trainiert ist. Die Netz-Funktion kann durch minimale Fehlerquadratsumme, als ein Training mit Zeitbegrenzung, als maximale Anzahl von Optimierungsschritten, oder als ein Minimum der Gesamtfehler bestimmt werden.

Zunächst wird mit einer kleinen Neuronen-Zahl in der verborgenen Schicht begonnen und sukzessive erhöht (normalerweise 2 oder 3), bis der zulässige Fehler-Wert unterschritten wird.

Um das Verhalten der abhängigen Variablen mit den Messwerten zu vergleichen, wird eine grafische Auswertung entwickelt.

6.6 Identifizierung der Parameter der thermogravimetrischen Versuche

Zur Identifizierung der Parameter der thermogravimetrischen Versuche wird ein überwachendes mehrschichtiges Perzeptron-Netz mit Fehlerrückführungsalgorithmus als Lernmethode programmiert. Die aktivierende Funktion ist die Sigmoidal-Funktion. In der vorliegenden Arbeit wurde ein NARMAX-Modell d.h. eine Parallel-Struktur benutzt. Bild 6.4 stellt eine Skizze der benutzten Matrix dar. Für die Programmierung des Netzes wurde ein Algorithmus mit fünf parallelen Netzen, eines für jedes Produkt gebildet.

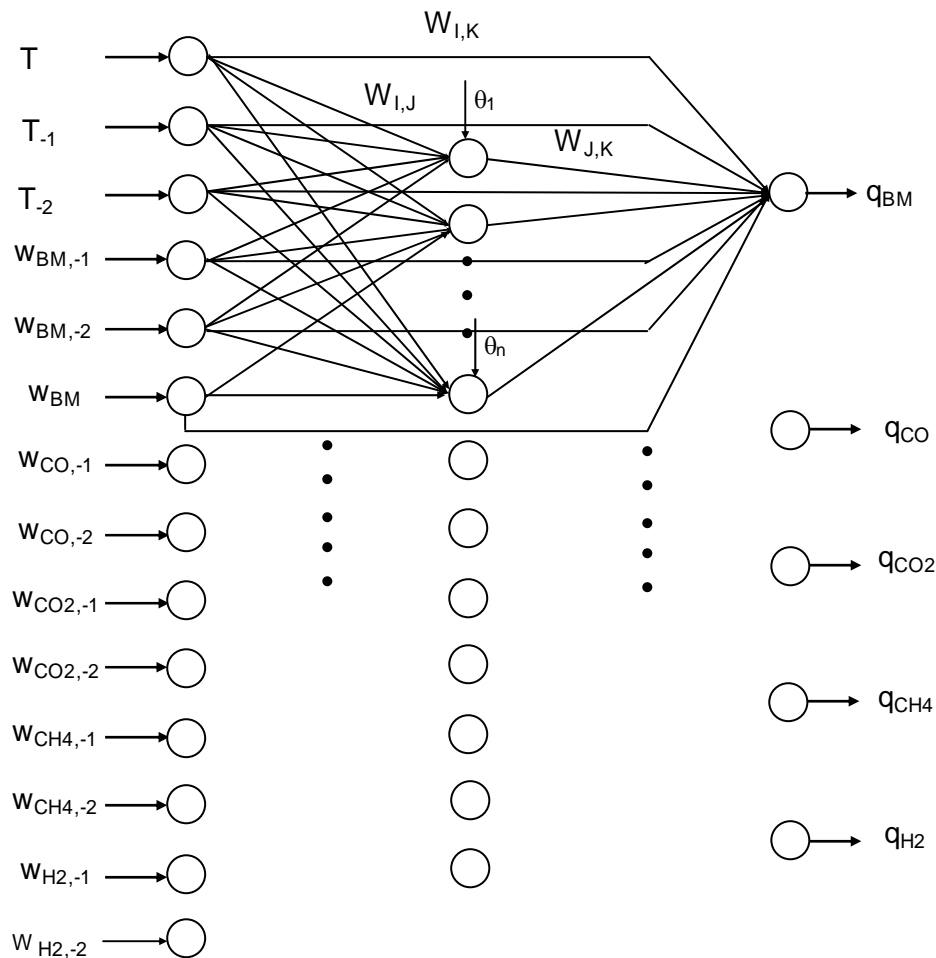


Bild 6.4 Topologie des Netzes für thermogravimetrischer Versuche

Der Eingabe-Vektor ($Z_{i,e}$) besteht aus der Reaktionstemperatur und den reagierende Feststoff bzw. den Summe der erzeugten Gase. Der Ausgabe-Vektor ($Z_{i,a}$) besteht aus den Werte für die Umwandlungsgeschwindigkeit der Biomasse (q_{BM}) und den Bildungsgeschwindigkeiten aller Gase (q_{CO} , q_{CO2} , q_{CH4} , q_{H2}).

Ziel der Identifizierung des Vergasungsprozesses in der Thermogravimetrie ist es, ein neuronales Netz zu programmieren, so dass, bei Eingabe der Reaktionstemperatur die in dem Reaktor bleibende organische Masse ausgegeben wird. Der Strukturmatrix der Gewichte nach dem Training für die Versuche TGA113 und TGA309 sind in Tabelle 6.1 und 6.2 dargestellt. Die Ergebnisse der Simulation sind in Bild 6.5 und Bild 6.6 für die Versuche TGA113 und TGA309, als Beispiel, dargestellt.

Tabelle 6.1 Struktur der Gewichtematrix TGA 113

W _{i,j}											
	VN1	VN2	VN3	VN4	VN5	VN6	VN7	VN8	VN9	VN10	VN11
T	-1,96E-01	-4,86E+01	2,87E+00	-3,77E-01	1,64E+01	5,37E+00	2,66E+00	1,48E+00	1,27E+00	-3,62E+00	-1,15E+01
T-1	-3,15E-01	-4,93E+01	6,19E+00	9,36E-01	1,41E+01	6,69E+00	3,47E+00	1,36E+00	1,07E+00	-4,95E+00	-1,11E+01
T-2	-1,02E+00	-4,86E+01	5,72E+00	1,16E+00	1,49E+01	5,97E+00	4,78E+00	-7,66E-01	1,39E+00	-5,12E+00	-9,98E+00
w-1	-3,48E+00	2,16E+01	-1,86E+01	-1,28E+01	-1,76E+01	-1,27E+01	-6,19E+00	-4,30E+00	-3,62E+00	-4,06E-01	2,46E+00
w-2	5,51E+00	4,61E+01	-1,80E+01	-1,39E+01	-1,52E+01	-1,03E+01	7,64E+00	-6,56E+00	-2,97E+00	6,58E-01	4,48E+00
w	-1,59E+01	1,70E+01	-1,93E+01	-1,32E+01	-2,58E+01	-1,35E+01	-1,48E+01	1,76E+00	-3,29E+00	-2,76E+00	-9,72E-01
Theta	4,96E+00	-5,43E+00	-2,31E+00	-4,21E-01	-1,47E-01	-8,14E-01	2,71E+00	4,74E-01	3,14E-01	-6,73E-02	8,95E-01

W _{j,k}												
q	VN1	VN2	VN3	VN4	VN5	VN6	VN7	VN8	VN9	VN10	VN11	Theta
q	6,24E+00	1,22E+00	9,46E+00	-4,06E+00	2,39E+00	-3,83E+00	5,82E+00	3,70E+00	2,73E+00	-3,10E+00	-6,22E+00	5,71E+00

W _{i,k}	
	q
T	-8,43E+00
T-1	-7,70E+00
T-2	-8,11E+00
w-1	1,22E+00
w-2	2,96E+00
w	-3,35E+00

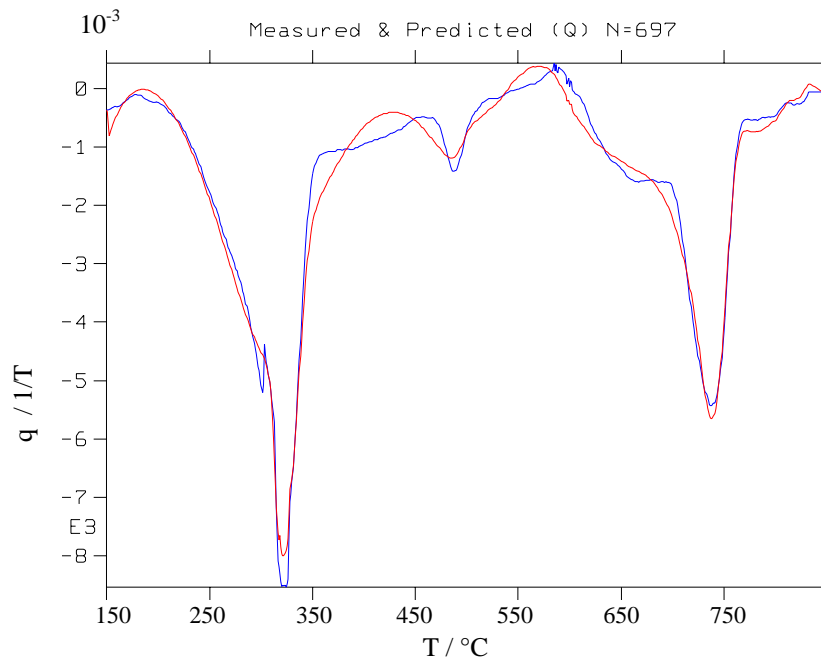


Bild 6.5 Ergebnisse der Identifizierung der Massenumwandlung für TGA113.

Tabelle 6.2 Struktur der Gewichtematrix TGA 309

W _{I,J}					
	VN1	VN2	VN3	VN4	VN5
T	1,16E+01	-2,16E+01	-9,23E-01	-7,50E-02	8,08E+00
T-1	9,86E+00	-2,09E+01	-2,83E+00	-3,48E+00	6,85E-01
T-2	8,15E+00	-2,13E+01	-6,45E+00	-5,96E+00	-2,55E-01
w	9,00E+00	9,52E+00	2,63E+01	4,74E+01	-1,80E+01
w-1	-2,20E+01	-5,97E+01	-4,46E+00	-8,20E+00	-8,70E-01
w-2	2,93E+00	4,43E+01	-2,71E+01	-4,31E+01	8,18E+00
Theta	2,71E+00	2,49E+01	3,98E+00	4,18E+00	-1,02E+00

W _{J,K}						
	VN1	VN2	VN3	VN4	VN5	Theta
q	8,45E+00	4,88E+00	8,89E+00	9,38E+00	6,78E+00	8,04E+00

W _{I,K}	
	q
T	-5,50E+00
T-1	-6,22E+00
T-2	-7,43E+00
w	-3,60E+00
w-1	-9,80E+00
w-2	-7,45E+00

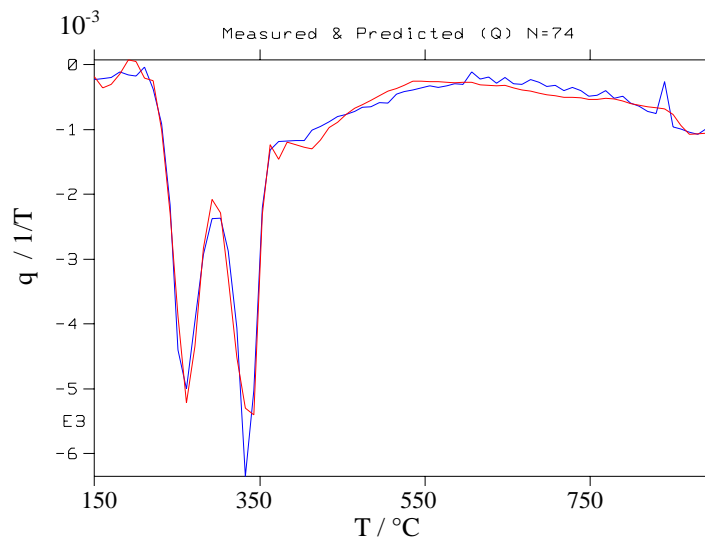


Bild 6.6 Ergebnisse der Identifizierung der Massenumwandlung für TGA309.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte.

Eine Identifikation der Vergasung in der Thermogravimetrie mit einem solchen Netz ist also möglich, das Training ergibt jedoch für jeden Versuch eine andere Koeffizientenmatrix, so dass eine allgemein gültige Netzgenierierung zur Modellierung nicht gelingt.

6.7 Modellierung den Versuche im Drehrohrreaktor.

Für die Identifizierung des Vergasungsprozesses im Drehrohrreaktor wurden zwei neuronale Netze programmiert. Eines berechnet das Temperaturprofil im Inneren des Reaktors während des Prozessverlaufs und das andere die Schätzung der Produktbildung. Als Eingabedaten zum Training des Netzes für das Temperaturprofil wurden die gemessenen Daten der Versuche DRR1, DRR2, DRR4, DRR5, DRR6, DRR7, DRR8, DRR9, DRR10, DRR13 und DRR14 benutzt. Die Ergebnisse sind die Temperaturen T00R, T06R, T07R, T08R und T09R. Das neuronale Netz hat die gleichen Charakteristika wie das für die Thermogravimetrie. Die Topologie des Netzes ist in Bild 6.7 dargestellt. Als Beispiel wurde das Netz für die Bedingungen des Versuchs DRR5 berechnet. Die Ergebnisse sind in Bild 6.8 dargestellt.

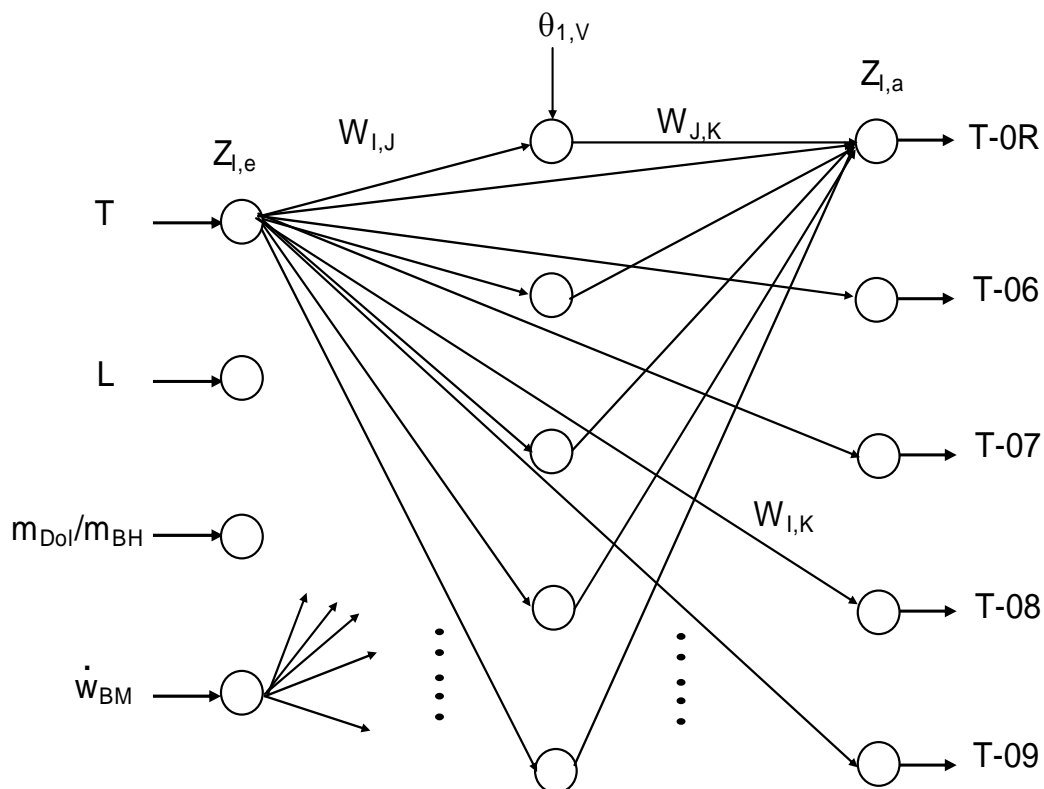


Bild 6.7 Topologie neuronaler Netz für die Temperaturprofilidentifizierung.

Die Struktur der Gewichtematrix ist in Tabelle 6.3 dargestellt.

Tabelle 6.3 Struktur der Gewichtematrix.

Z _{i,e}	W _{I,J}				
	VN ₁	VN ₂	VN ₃	VN ₄	VN ₅
L	-2,60E+01	-5,09E+00	-1,63E+01	-3,49E+01	-4,60E+01
T	-5,05E-01	-5,20E-02	-1,54E+01	3,29E+01	4,30E-01
mDol	2,11E-01	-5,55E+00	3,49E+01	-1,33E+01	-1,44E+00
wBM	7,38E-01	-3,41E+00	-3,66E+01	-2,43E+01	7,54E-02
Theta	1,79E+01	4,84E+00	4,21E+00	2,00E+00	1,15E+01

	W _{J,K}					
	T09R	T08R	T07R	T06R	T00R	Theta
VN1	2,73E+00	2,75E+00	2,87E+00	2,96E+00	2,76E+00	-3,37E+00
VN2	1,27E+00	1,20E+00	1,19E+00	6,57E-01	1,36E-01	-3,28E+00
VN3	-1,41E-01	-1,79E-01	-1,81E-01	-1,69E-01	-2,95E-01	-3,47E+00
VN4	-2,89E-01	-3,18E-01	-3,30E-01	-2,29E-01	-2,96E-01	-3,18E+00
VN5	-1,17E+00	-1,29E+00	-1,32E+00	-1,25E+00	-1,35E+00	-1,82E+00

Z _{i,a}	W _{I,K}				
	T09R	T08R	T07R	T06R	T00R
L	1,32E+00	1,33E+00	1,61E+00	1,53E+00	6,00E-01
T	9,53E-01	9,26E-01	8,94E-01	8,38E-01	5,57E-01
mDol	6,22E-01	5,71E-01	5,86E-01	3,54E-01	-1,05E-01
wBM	7,34E-02	-4,38E-02	-1,62E-01	-3,47E-01	-6,52E-01

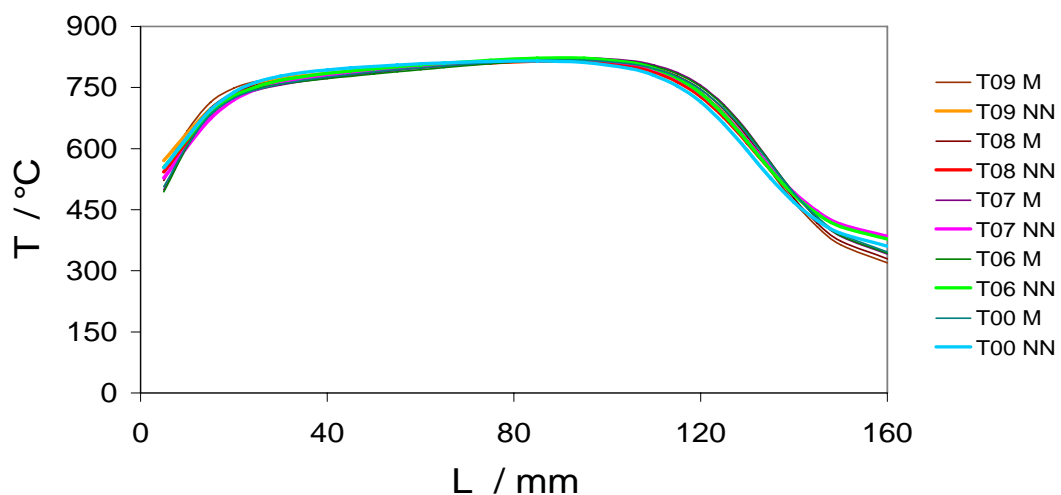


Bild 6.8 Ergebnisse der Identifizierung der Temperaturprofile im Drehrohrreaktor. Versuch DRR5.

Hier werden zwar ebenfalls alle experimentellen Daten zum Netztraining verwendet, doch gelingt hier die Abbildung aller Temperaturprofile mit einer Gewichtematrix mit einen Korrelationskoeffizienten $R > 0,98$.

Zur Identifizierung des Vergasungsprozesses wurden als Eingabe die variierten Parameter entsprechend dem Versuchsplan, d.h. die Betriebstemperatur des Reaktors (T), der Dolomitanteil in der Mischung ($m_{\text{Dol}}/m_{\text{BH}}$), die gemessene Verweilzeit der Partikeln (t_v), der Massenstrom der Biomasse ($w_{\text{BM,waf}}$), der Kalzinierungsgrad des Dolomits, der Einsatz von Wendblechen und das als Vergasungsmittel dosierte Wasser (W) verwendet. Wenn der Dolomit nicht vollständig gebrannt ist, bildet ein Teil seiner Masse Karbonat; bei Aufheizung über $600\text{ }^\circ\text{C}$ wird durch Abspaltung CO_2 freigesetzt, wie in Kapitel 5 beschrieben. Dieses CO_2 wurde auch als Parameter benutzt. Die Ausgabedaten sind die Massenströme aller Gase, des organische Feststoffs, der erzeugten Flüssigkeit und des erzeugten Teers. Mit Wendblechen war die genaue Zeit des Partikelkontakts mit der gasförmigen Atmosphäre nicht messbar. Für das Training des neuronalen Netzes wurde „1“ für den Versuch ohne Blechen und „2“, für den Versuch mit Blechen verwendet. Diese Werte symbolisieren die maximale und minimale Kontaktzeit. Die Ergebnisse der Auswertung aller Versuche wurden als Eingabedaten des neuronalen Netzes benutzt. Die Topologie des Netzes ist in Bild 6.9 dargestellt. Das Netz besteht aus sechs Neuronen in der verborgenen Schicht.

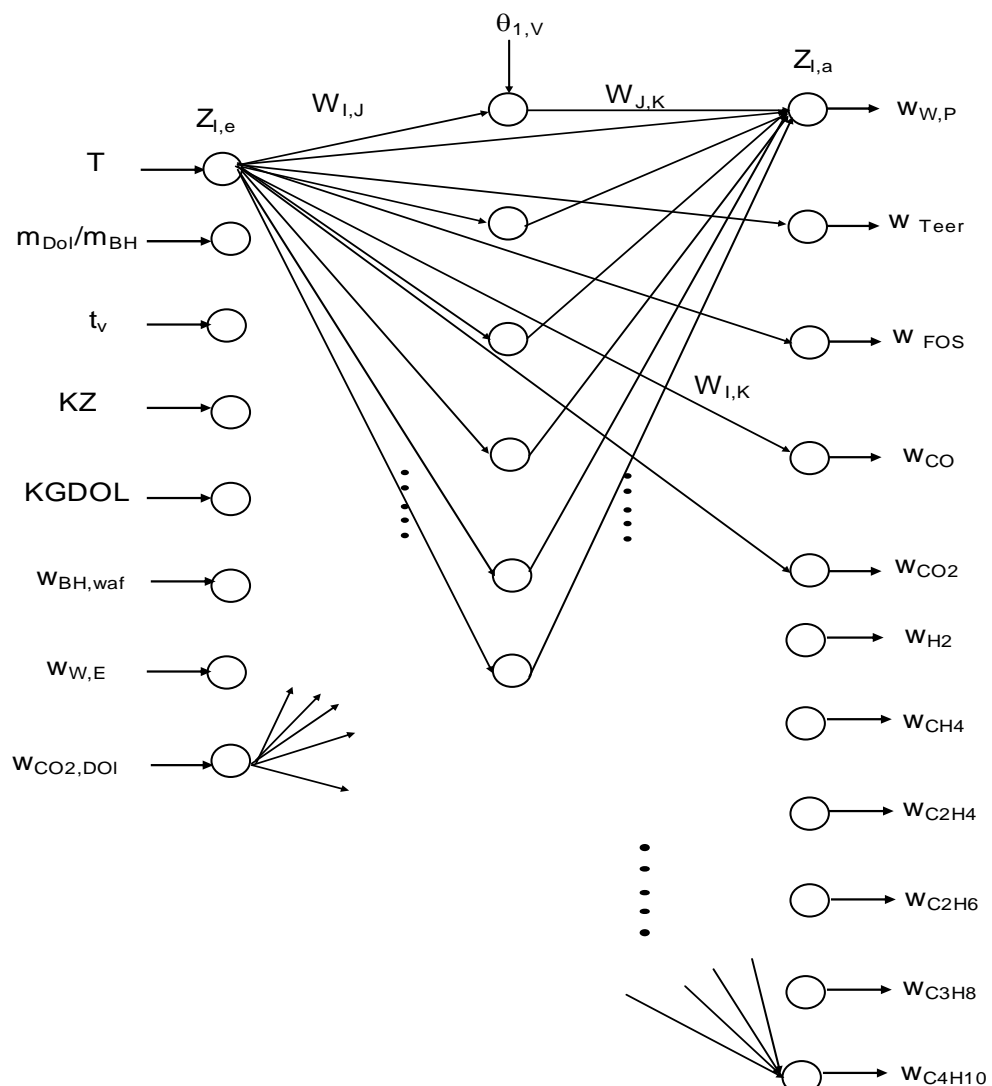


Bild 6.9 Topologie des neuronalen Netzes für den Vergasungsprozess.

In Tabelle 6.4 sind die Gewichte für die Identifizierung des Prozesses aufgelistet.

Tabelle 6.4 Strukturmatrix des neuronalen Netzes für den Vergasungsprozess.

		W _{I,J}					
	VN1	VN2	VN3	VN4	VN5	VN6	
T	6,59E+00	6,82E+00	-2,49E+01	-1,56E+01	-3,59E+00	9,26E+00	
m _{Dol} /m _{BH}	3,23E+00	1,87E+01	2,93E+00	1,63E+01	-1,24E+00	-2,20E+01	
tv	-1,59E+00	8,62E+00	1,76E+01	-7,59E+00	-4,11E+00	3,64E+00	
KZ	-5,97E+00	-4,27E+00	3,47E+00	-1,64E+00	-1,07E+00	-6,86E+00	
KGDOL	-2,48E+00	4,01E+00	2,58E+00	2,70E+00	4,64E-01	5,89E+00	
\dot{w}	3,66E-01	-5,42E+00	-2,12E+00	8,93E-01	-2,61E+00	-9,83E+00	
w _{W,E}	-7,98E+00	-2,95E+01	-2,07E+01	-3,32E+00	-2,53E+00	2,88E+00	
W _{CO2,DOL}	8,27E-03	2,29E+01	1,60E+01	1,70E+01	7,64E-01	-2,24E+01	
Theta	3,79E-01	3,11E-01	1,30E+00	1,20E+00	-4,79E-01	6,57E-01	

		W _{J,K}						
	VN1	VN2	VN3	VN4	VN5	VN6	Theta	
w _{WP}	-8,67E-01	-9,92E-01	7,52E-02	1,54E+00	1,79E+00	-1,13E+00	-4,35E-01	
w _{TEER}	2,36E+00	-1,93E+00	-4,24E-01	-1,12E+00	-1,65E+00	1,21E+00	2,57E+00	
w _{FOS}	1,30E+00	1,66E-01	-4,39E-01	1,99E-01	-6,08E-01	1,08E+00	-2,44E+00	
w _{CO,waf}	-3,07E-02	4,65E-01	5,74E-01	-3,22E+00	-9,49E-01	1,69E+00	-2,91E+00	
w _{CO2,waf}	-2,05E+00	1,97E+00	-1,09E+00	1,23E+00	9,79E-01	5,88E-02	-3,22E-01	
w _{H2,waf}	-1,55E+00	1,93E+00	-8,01E-01	-4,86E-01	-1,33E+00	1,04E+00	-2,70E+00	
w _{CH4,waf}	3,13E+00	-2,07E+00	-1,42E-01	-3,92E-01	-2,30E-01	-3,85E+00	3,67E+00	
w _{C2H4,waf}	1,84E+00	-1,70E+00	5,18E+00	-4,44E+00	5,08E-01	5,30E-01	-1,69E+00	
w _{C2H6,waf}	8,60E-01	1,92E+00	-1,57E+00	1,96E+00	3,87E-01	-3,24E+00	2,66E+00	
w _{C3H8,waf}	4,49E+00	-2,69E+00	1,16E+00	1,42E-01	8,17E-01	-4,38E+00	-1,38E+00	
w _{C4H10,waf}	1,46E-01	-1,03E-01	-8,61E-01	-1,81E-01	-9,74E-01	2,02E-01	3,26E+00	

		W _{I,K}										
	w _{WP}	w _{TEER}	w _{FOS}	w _{CO,waf}	w _{CO2,waf}	w _{H2,waf}	w _{CH4,waf}	w _{C2H4,waf}	w _{C2H6,waf}	w _{C3H8,waf}	w _{C4H10,waf}	
T	1,95E+00	-8,43E-01	-2,17E-01	-1,37E+00	-4,45E-01	1,19E+00	1,03E-01	7,99E-01	-4,16E+00	2,16E+00	-2,91E-01	
m _{Dol} /m _{BH}	-4,18E-01	-8,19E-01	2,31E+00	-3,52E-01	2,58E-01	-2,45E+00	1,95E+00	3,64E-01	5,37E-01	3,29E-01	3,74E-01	
tv	1,93E+00	1,71E+00	4,60E-01	3,20E+00	6,66E-02	-4,42E-02	6,93E-01	-6,17E-01	2,68E+00	1,45E+00	-2,09E-01	
KZ	-2,96E+00	-5,42E-01	2,14E+00	-6,47E-01	-1,81E+00	3,51E+00	-3,29E+00	-5,40E-01	7,63E-01	-2,11E-01	1,36E+00	
KGDOL	4,58E-01	-1,24E+00	3,04E+00	-8,94E-03	-1,05E+00	-5,65E-02	-5,41E-01	-8,33E-01	9,73E-01	-1,91E+00	9,96E-04	
\dot{w}	-6,28E-01	2,88E+00	2,17E+00	-1,95E-01	-1,96E+00	-1,95E+00	2,09E+00	-8,42E-01	3,44E+00	-1,47E+00	-5,03E+00	
w _{WE}	-1,47E+00	-4,89E-01	-1,13E+00	-4,29E-01	3,08E+00	-4,73E+00	-2,08E+00	-8,55E-01	2,27E+00	1,90E+00	1,22E+00	
W _{CO2,DOL}	-8,17E-04	1,57E+00	-4,51E-02	-1,66E+00	8,83E-01	-4,52E+00	-4,75E-02	-2,34E-01	4,98E-01	4,35E-02	-3,98E-01	

Als Beispiel der Ergebnisse der Nutzung des identifizierten Prozesses mittels des neuronalen Netzes zeigen die Bilder 6.10 und 6.11 die Simulationsergebnisse für die CO- und CO2-

Erzeugung mit Variation der Temperatur (T) zwischen 700 und 810 °C und des Dolomitgehalts unter folgende Bedingungen: Verweilzeit (t_v) 60 min, Massenstrom ($w_{BM,waf}$) 0,33 g/s Kalzinierungsgrad des Dolomits (KGDOL) 0,865, Kontaktzeit (KZ = 1, ohne Wendobleche), Wasserversorgung ($w_{W,E}$) 0,45, CO_2 aus Karbonat des Dolomits ($w_{CO_2,DOL}$) 0,018. (Die Werte des CO und CO_2 sind 1000 mal multipliziert. Die roten Punkte zeigen den gemessenen Wert im Versuch).

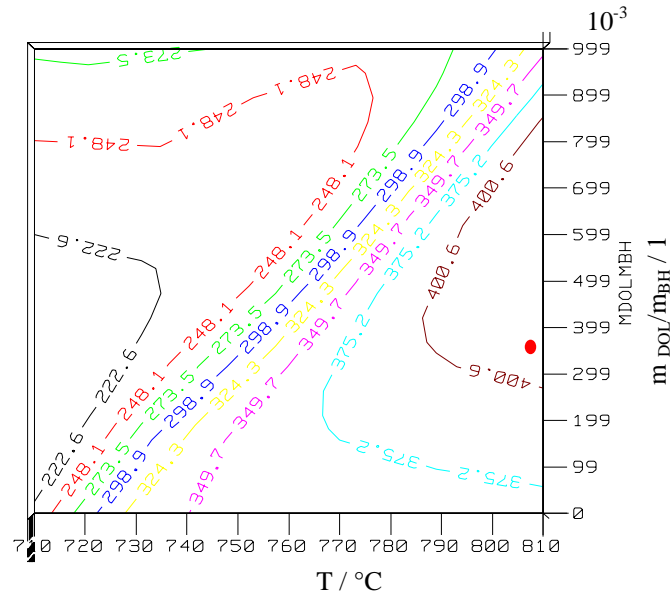


Bild 6.10 Ergebnisse der CO -Identifizierung des Vergasungsprozess.

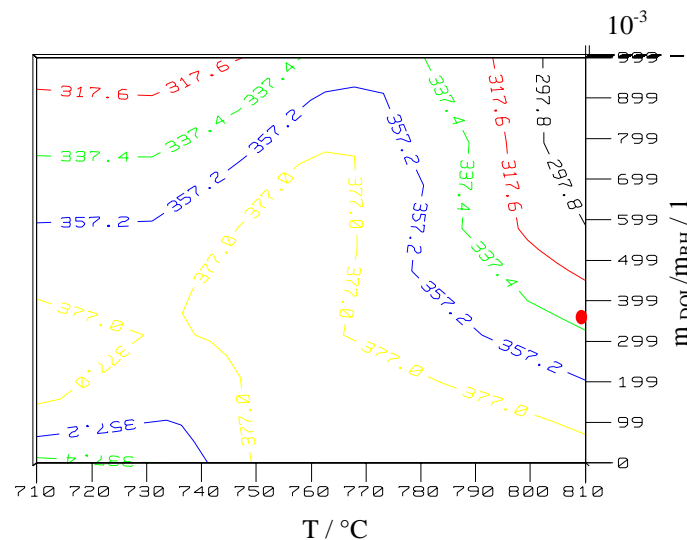


Bild 6.11 Ergebnisse der CO_2 -Identifizierung des Vergasungsprozess.

Im Ergebnis lässt sich feststellen, dass die durch das neuronale Netzwerk berechneten Werte die gemessenen Werte gut wiedergeben (größer als 98%).

KAPITEL 7

ZUSAMMENFASSUNG

Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Stoffzusammensetzung, der Reaktionstemperatur und des Schüttungsprofils auf den Vergasungsprozess, besonders auf den Teergehalt der erzeugten Produkte, untersucht. Pyrolyse- und Vergasungsversuche wurden in der Thermowaage, der partielle Vergasungsprozess außerdem im Drehrohrreaktor experimentell untersucht.

Um neben dem Dolomit Braunkohlenkoks als Katalysator für die Vergasung von Biomasse zu verwenden, wurden Versuche mit Kaffeeschalen, Buchenholz und Ölpalmschalen in einer thermogravimetrischen Apparatur durchgeführt. Als Parameter wurden der Anteil von Braunkohlenkoks bzw. Dolomit in der Mischung, die Aufheizgeschwindigkeit, die Korngröße, die Schütthöhe und die Wasserdampfkonzentration in der Vergasungsatmosphäre variiert. Die Ergebnisse zeigen für die Versuche mit Dolomit während der Pyrolysephase einen hemmenden Effekt auf den Reaktionsstrom und einen katalytischen Effekt in der Vergasung. Die Verwendung von Braunkohlenkoks hat nur einen hemmenden Effekt auf den Reaktionsstrom in der Pyrolysephase; in der Vergasungsphase lässt sich kein signifikanter Einfluss beobachten. Dieser Effekt während der Pyrolysephase kann darauf zurückgeführt werden, dass die Bedeckung der Biomasse mit Braunkohlenkoks bzw. Dolomit das Entweichen der Produkte der thermischen Zersetzung behindert und dadurch verstärkt Sekundärreaktionen unter Feststoffbildung ablaufen.

Entsprechend dem Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit war beobachtet worden, dass bei niedriger Aufheizgeschwindigkeit sich bei der Pyrolyse die Peaks der Reaktionsströme zu niedrigeren Temperaturen verschieben. Die Versuche mit erhöhter Schütthöhe lassen erkennen, dass Sekundärreaktionen unter Feststoffbildung stattfinden.

Die Experimente in der Thermogravimetrie erlauben, keine Rückschlüsse auf die wahre Reaktionsgeschwindigkeit und die wahren Reaktionen der verschiedenen Komponenten der Biomassen wegen der Komplexität des Reaktionsprozesses. Unter gleichen Bedingungen benötigen Ölpalmschalen eine längere Zeit als die anderen beiden Stoffe für die vollständige Vergasung.

Zur Vergasung im Drehrohrreaktor wurden Versuche mit Gemischen aus Dolomit und Buchenholz durchgeführt. Variierte Versuchsparameter waren der Massenstrom, die Wasserdampfkonzentration, die Temperatur, der Kalzinierungsgrad des Dolomits, die Kontaktzeit zwischen Gas und Partikel und die Verweilzeit.

Durch die Variation des Massenstroms wurden unterschiedliche Schütthöhen erreicht, was das Verhältnis zwischen aktiver und passiver Zone in der Schüttung variiert. Die Prozessvariablen wurden so eingestellt, dass längs der Reaktorlänge die Bewegungsformen Stürzen, Stürzen-Gleiten und diskontinuierliche Gleiten auftreten. Zur Variation der Kontaktzeit zwischen den Partikeln und der Gas-Atmosphäre wurde ein Einbau mit sechs ebenen Wendablechen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche belegen, dass der katalytische Einfluss des Dolomits einen bedeutenden Effekt bei der Verminderung der Teerbelastung der Produkte hat. Die Wendableche führten zu einer Steigerung der Gaserzeugung unter bedeutender Verminderung des Teergehalts, besonders in Anwesenheit von Dolomit. Die Erhöhung der Dosierung verursachte eine größere Schüttungshöhe in dem Reaktor. Je größer die Schüttungshöhe, desto größer wird die Passivzone des Bettes. In der gesamten Schüttung ist eine Zunahme des festen Rückstands zu beobachten. Der Brennwert des Gases nimmt mit der zunehmenden Dosierung ab, und der erzeugte Teer nimmt zu. In Bezug auf den Effekt der Verweilzeit wird beobachtet, dass, wenn die Feststoffverweilzeit erhöht wird, die Teerbildung vermindert wird. Bezüglich des Kalzinierungsgrads des Dolomits und der Wasserdampfkonzentration zeigen die Ergebnisse keinen besonderen Einfluss dieser Parameter bei der Biomassevergasung.

Zur Identifizierung der Parameter in der Thermogravimetrie wird ein überwachendes mehrschichtiges Perzeptron-Netz mit Fehlerrückführung-Algorithmus als Lernmethode programmiert. Die aktivierende Funktion war die Sigmoidal-Funktion. Die Topologie des Netzes besteht aus einer Parallel-Struktur. Für die Identifizierung des Vergasungsprozesses im Drehrohrreaktor wurden zwei neuronale Netze programmiert. Mittels des eines wird das Temperaturprofil im Inneren des Reaktors berechnet. Der Bildung sämtlicher, im Experiment gemessenen Produkte werden mit dem anderen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung (größer als 98%) zwischen dem tatsächlichen und den erlernten Ergebnissen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bieten eine gute Grundlage für weitere Arbeiten. Für eine zukünftige Verbesserung der Gasqualität ist es notwendig, noch andere Untersuchungen über die Nutzung des Dolomits, anderer Katalysatoren und verschiedener Wendableche durchzuführen, so dass eine industrielle Anwendung des Prozesses möglich wird. Die Identifizierung des Prozesses mittels neuronales Netzes dient als Grundlage für zukünftige Arbeiten über Modellierung und Regelung des Vergasungsprozesses in Drehrohrreaktoren. Da jedoch ein neuronales Netz nur empirisch korreliert, können Veränderungen der Geometrie ein neues Anlernen des Netzes bedeuten, d.h. das entwickelte Netz kann nur für Biomassepilotanlagen verwendet werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [01] VAMVUKA, D. et al.: *Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite*. **In:** Fuel **82** Elsevier Applied Science, (2002), S. 1949 – 1960.
- [02] BAIN, R. L. et al.: *Biomass-fired power generation*. **In:** Conference Biomass Usage For Utility And Industrial Power, Snowbird, UT, Engineering Foundation, N.Y., (1996).
- [03] SCHNEIDER, M.: *Experimentelle und mathematische Modellierung der Festbettvergasung am Beispiel der Gleichstromvergasung von Holzhackschnitzeln*. Technische Universität Dresden, Dissertation, (2003).
- [04] HILLIS, W.E.: Wood and Biomass Ultrastructure. **In:** Overend R. P.: *Book Fundamentals of Thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science, (1985), S. 1-33.
- [05] DE GROOT, W. F.; SHAFIZADE, F.: Kinetics of Wood gasification by carbon dioxide and steam. **In:** Overend R. P.: *Book Fundamentals of Thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science, (1985), S.
- [06] GROUX, B. et al.: Pyrolysis process for recycling forest and agricultural wastes for recuperating biomass energy. **In:** Ferrero, G. L. et al (Hrsg): *Pyrolysis and Gasification*. Elsevier Applied Science, (1989), S. 559-561.
- [07] SCHOTTE, E.: *Untersuchungen zur Vergasung und Verbrennung. Verfahrens- und Systemtechnik*. Universität Magdeburg, Dissertation, (2003).
- [08] CORELLA, J. et al.: Fluidized bed steam gasification of biomass with dolomite and with a commercial catalyst. **In:** Ferrero, G. L. et al (Hrsg): *Pyrolysis and Gasification*. Elsevier Applied Science, (1989), S.754-765.
- [09] DE GROOT, W.F. et al. : The influence of natural and added catalysts in the gasification of wood chars. **In:** Ferrero, G. L. et al (Hrsg): *Pyrolysis and Gasification*. Elsevier Applied Science, (1989), S. 327-341.
- [10] DAYTON, D.: *A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction Milestone Completion Report*. Available electronically at <http://www.osti.gov/bridge>. (2004).
- [11] WOLF, B. *Basisstrategie zum Aufbau einer solaren Stoff- und Energiewirtschaft*. **In:** 118. Jahrgang, **12** (2002), S. 581-584.
- [12] MENDIS, M. S.: Biomass gassification: past experiences and future prospects in developing countries. **In:** Ferrero, G. L. et al (Hrsg): *Pyrolysis and Gasification*. Elsevier Applied Science, (1989), S. 111-128.
- [13] NUSSBAUMER, T. et al. *Energie aus Holz* Bundesamt für Energiewirtschaft (1997), S.15-18.
- [14] BIERTER, W.; GAEGAUF, CH.: *Holzvergasung*. Karlsruhe. (1982).
- [15] WÖLKI, M. *Über die wahre Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von Biomassepyrolysat mit Kohlendioxid und Wasserdampf*. Universität Kassel, Dissertation, (2004).
- [16] RODRIGUEZ, M et al. *Co-firing of natural gas and Biomass gas in biomass integrated gasification/combined cycle systems*. **In:** Energy **28** www.elsevier.com/locate/ces, (2003). S. 1115–1131.
- [17] ANDRIES, J. und TIMMERS, C.: *Small scale decentralized generation of cooking gas, electricity and heat in China and Brasil using thermal gasification of biomass: solving generic problems*. **In:** DGMK Tagungsberich. (2002), S. 235-242.

- [18] VAHRENHOLT, F. *Forschungswerbung Sonnenenergie*. Deutschland, (1999) S.98-99.
- [19] MANIATIS, K.: *Progress in biomass gasification: an Overview*. In: www.europa.eu.int/comm/energy/res/sectors/doc/bioenergy Directorate General for Energy and Transport, European Commission, Brussels, Belgium. (2002)
- [20] SHAFIZADEH, F.: Pyrolytic Reactions and products of Biomass. In: Overend R. P.: *Book Fundamentals of Thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science, (1985), S. 183-217.
- [21] CLAUDET, G.: *Produire du carburant par transformation thermo-chimique de la biomasse*. In: CLEFS CEA **44** (Hiver 2000-2001) S.16-20.
- [22] DI BLASI, C.: *Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation*. In: Chem. Eng. Sci., **51** (1996), S. 1121-1132.
- [23] DI BLASI, C. et al.: *Pyrolytic Behavior and Products of Some Wood Varieties*. In: Combustion and Flame **124** (2001), S. 165–177.
- [24] ANTAL, M. J.J. et al. *Cellulose Pyrolysis Kinetics Revisited*. In: Ind. Eng. Chem. Res. **37** (1998), S. 1267-1275.
- [25] BILBAO, R. et al. *Kinetics and Modelling of Gas formation on the thermal decomposition of powdery Cellulose and Pine sawdust*. In: Ind. Eng. Chem. Res. **34** (1995), S. 786 – 793.
- [26] GERDES, CH.: *Pyrolyse von Biomasse-Abfall*. Universität Hamburg, Dissertation, (2001).
- [27] SORUM L et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes In: Fuel 80 Elsevier Applied Science, (2001) S. 1217-1227
- [28] ALTHAPP, A; et al. *Bedeutung und Inhalt reaktionskinetischer Untersuchungen kohlenstoffhaltiger Materialien*. In: Freiburger Forschungshefte **A-591** (1978), S.7-23.
- [29] DELGADO, J.; et al.: *Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning*. In: Ind. Eng. Chem. Res. **36** (1997), S. 1535-1543.
- [30] BUEKENS, A.and SCHOETERS, J.: Modelling Biomass Gasification. In: Overend R. P.: *Book Fundamentals of Thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science, (1985), S.
- [31] DI BLASI, C.: *Kinetic and heat transfer control in the slow and flash pyrolysis of solids*. In: Ind. Eng. Chem. Res **35** (1996), S. 37-46.
- [32] MILNE, T.A.; EVANS R.J.; ABATZOGLOU, N.: *Biomass Gassifier "Tars" their nature, formation and Conversion*. National Renewable Energy Laboratory. Golden, Colorado, (1998).
- [33] AZNAR, M.P. et al.: *Recent Advances in AFB Biomass Gasification Pilot Plant with Catalytic Reactors in a downstream Slip Flow*. 2nd. Symposium VTT "New Catalyst for Clean Environment" Espoo.(1996).
- [34] CORELLA, J. et al.: Steam gasification in fluidized bed. Effect of the type of feedstock. In: Ferrero, G. L. et al (Hrsg): *Pyrolysis and Gasification*. Elsevier Applied Science, (1989), S.618-623.
- [35] BRIDGWATER, A.V.: *The technical and economic feasibility of Biomass gasification for power gasification*. In: Fuel **74**. Elsevier Applied Science, (1995), S. 631-653.
- [36] BOLDHARD, M.; JÖRG, K.: Gasreinigung- Stand der Technik. In: Internationale Tagung *Biomasse-Vergasung-Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung?* Leipzig, (2003), S. 84-107.
- [37] OLIVARES, A.; et al.: *Biomass Gasification Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite*. In: Ind. Eng. Chem. Res., **36**. (1997), S. 5220-5226.
- [38] EKSTRÖM, C. et al.: Catalytic conversion of tars, carbon black and methane from

- pyrolysis /gasification of biomass. **In:** Overend R. P.: *Book Fundamentals of Thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science, 1985. S.601-619.
- [39] GARCÍA, L. et al.: *Catalytic Steam Gasification of Pine Sawdust. Effect of Catalyst Weight/Biomass Flow Rate and Steam/Biomass Ratios on Gas Production and Composition*. **In:** Energy & Fuels **13** (1999), S. 851-859.
- [40] WALKER, P.L.Jr.: Char properties and gasification. **In:** Overend R. P.: *Book Fundamentals of Thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science, (1985). S.485-509.
- [41] ASADULLAH, M.; *Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst*. **In:** www.elsevier.com/locate/apcata Applied Catalysis **246** (2003), S.103–116.
- [42] NOKKOSMAKI, M.I.; et al.: *A novel test method for catalysts in the treatment of biomass pyrolysis oil*. **In:** www.elsevier.com/locate/apcata Catalysis Today **45** (1998), S. 405-409.
- [43] DELGADO, J.; et al.: *Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness*. **In:** Ind. Eng. Chem. Res. **35** (1996), S. 3637-3643.
- [44] ORIO, A.; et al.: *Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air*. **In:** Ind. Eng. Chem. Res., **36** (1997), S. 3800-3808.
- [45] CORELLA, J.; et al.: *Biomass Gasification in Fluidized Bed: Where To Locate the Dolomite To Improve Gasification?*. **In:** Energy & Fuels **13** (1999), S. 1122-1127.
- [46] ALDEN, H.; et al.: Conversion of tar in pyrolysis gas from wood using a fixed dolomite bed. **In:** Bridgwater, A.A. and Kuestler (Hrsg). *Research in thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science. (1988).
- [47] CORELLA, J.; et al.: *Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed: Reforming of the Gas Composition with Commercial Steam Reforming Catalysts*. **In:** Ind. Eng. Chem. Res. **37** (1998), S. 4617-4624.
- [48] CABALLERO, M. A. et al.: *Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam-Oxygen Mixtures. 1. Hot Gas Upgrading by the Catalytic Reactor*. **In:** Ind. Eng. Chem. Res. **36** (1997), S. 5227-5239.
- [49] NARVÁEZ, I. et al.: *Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas*. **In:** Ind. Eng. Chem. Res. **35** (1996), S. 2110-2120.
- [50] LUNDBERG, H.; et al.: *Biomass gasification for energy production*. Altener – Programme Biomass Event, Jyväskylä, Finland, (1997). S. 1-16.
- [51] JÜNTGEN, H.; VAN HEEK, K. H.: *Kohlenvergasung*. München. Karl Thiemig, (1981).
- [52] JÜRGEN, K.: Wirbelschichtvergasung Stand der Technik. **In:** *Internationale Tagung Biomasse-Vergasung-Der Königweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung?* Leipzig, (2003), S. 71-83
- [53] HOPPE, JENS. *Nichtisotherme Pyrolyse und anschließende Vergasung von Buchenholz in Wasserdampfatosphäre*. Universität Kassel, (1994).
- [54] BRAIN, R. L.: *Biomass Gasification Overview*. www.msenergy.ms Presentation of the National Renewable Energy Laboratory. U.S.A., (2004).
- [55] KLEINHAPPL, M.: Festbett-Vergasung-Stand der Technik. **In:** *Internationale Tagung Biomasse-Vergasung-Der Königweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung?* Leipzig, (2003), S. 45-70
- [56] CHEN, J. S.: *Kinetic engineering modelling of co-current model bed gasification reactors for carbonaceous materials*. Cornell University, Dissertation, (1986).
- [57] SCHINKEL, A. P.; KLOSE,W.: *Wärmetransportbestimmte Carbonisierung von Biomasse im Drehrohrreaktor*. **In:** Chemie Ingenieur Technik. **74** (2002), S. 350-355.

- [58] WIEST, W.: *Zur Pyrolyse von Biomasse in Drehrohrreaktor*. Universität Gh. Kassel, Dissertation, (1988).
- [59] JENSEN, S.: *Zur Modellierung eines indirekt beheizten Festbettbiomassvergasers*. Universität Gh. Kassel, Dissertation, (2001).
- [60] HILLER, A.: *Beiträge zur energetischen Nutzung von Biomassen in ZWSF Anlagen*. Universität Dresden, Dissertation, (2004).
- [61] PERRON, J.; BUI, R.T.: *Rotary cylinders : solid transport prediction by dimension and rheological analysis*. **In:** The Canadian journal of chemical engineering, **68** (1990), S. 61-68.
- [62] DI BLASI, C.: *Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers*. **In:** www.elsevier.com/locate/ces Chem. Eng. Sc. **55** (2000) S. 2931-2944.
- [63] BEENACKERS, A.A.C.M.: *Biomass gasification in moving beds, a review of European technologies*. **In:** Renewable Energy **16** (1999) 1180-1186.
- [64] BROWN, A. L.; et al.: *Design and Characterization of an Entrained Flow Reactor for the Study of Biomass Pyrolysis Chemistry at High Heating Rates*. **In:** Energy & Fuels **15** (2001), S. 1276-1285.
- [65] RUGGEIRO, M.; MANFRIDA, G.: *An equilibrium Model for biomass gasification process*. **In:** Renewable Energy **16** (1999), S. 1106 – 1109.
- [66] ASADULLAH, M.: *Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst*. **In:** www.elsevier.com/locate/apcata Applied Catalysis **246** (2003), 103–116.
- [67] DI BLASI, C.: *Heat transfer mechanisms and multi-step kinetics in the ablative Pyrolysis of cellulose*. Chem. Eng. Sc. **51** (1996) S. 2211-2220.
- [68] ALFONS, P.; et al.: *Modelling of biomass gasification*. **In:** Book Fundamentals of Thermochemical biomass conversion. **In:** Overend R. P.: *Book Fundamentals of Thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science, (1985).
- [69] RENSFELT, E.; MORRIS, M.; WALDHEIM, L.: *Projekt Arbre, UK-A wood fuelled combined cycle demonstration plant*. **In:** *Internationale Tagung Biomasse-Vergasung-Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung?* Leipzig, (2003), S. 204-224.
- [70] MORRIS, M.; WALDHEIM, L.: *Efficient power generation from Wood gasification*. Seminar Gasification for the Future Noordwijk, The Netherlands, (2000), 11-13.
- [71] SCHMIDT, DIETRICH.: *Messung und Berechnung von Temperaturprofilen im indirekt beheizten Drehrohr zur Pyrolyse von Biomasse*. Universität Kassel. Diplomarbeit II. 1997.
- [72] HENEIN, H. et al.: *Experimental study of Transverse bed motion in rotary kilns*. **In:** Metall. Trans. B. **14B**. (1983), S. 191-205.
- [73] PERRON, J. R.; BUI. T.: *Rotary cylinders: Transverse bed motion prediction by Rheological Analysis*. **In:** The Canadian journal of chemical engineering, **70** (1992), S. 223-231.
- [74] ALEXANDER, A.; et al.: *Scaling surface velocities in rotating cylinders as a funktion of vessel radius, rotation rate and particle size*. **In:** Powder Technology **126** (2002), S. 174-190.
- [75] BLUMBERG; W und SCHLÜNDER E.U. *Trasnversale Schütgutbewegung und konvektiver Stoffübergang in Drehrohren. Teil 2: Mit Hubschaufeln*. **In:** Chemical Engineering and Processing **35** (1996), S. 405-411.
- [76] SCHINKEL, A. P.: *Zur Modelierung der Biomassepyrolyse im Drehrohrreaktor*. Universität Kassel, Dissertation, (2002).
- [77] BOATENG, A.A.: *Boundary layer modelling of granular flow in the transverse plane of a partially filled rotating cylinder*. **In:** International Journal Multiphase Flow, **24** (1998), S. 499-521.

- [78] HEYDENRYCH, M. D.: *Modelling of Rotary kilns*. Twente University, Dissertation, (2001).
- [79] SAI; P.S.T. et al. *Prediction of axial velocity profiles and solids Hold-up in a rotary kiln*. **In:** The Canadian Journal of chemical engineering, **70** (1992), S. 438-443.
- [80] LEBAS, E et al.: *Experimental study of residence time, particle movement and bed depth profile in rotary kilns*. **In:** The Canadian Journal of chemical engineering **73** (1995), S. 173-180.
- [81] SUDAH, O.; et al.: *Quantitative characterization of mixing processes in rotary calciners*. **In:** Powder Technology **126** (2002), S. 166-173.
- [82] BATTSENGEL, B.: *Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger heterogen-katalysierter Reaktionssysteme*. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. Dissertation, (2002).
- [83] KLOSE, W.: *Technical report*, ITE. Universität Kassel, (2003).
- [84] VAN KREVELEN, D.W. et al.: *Psychochemical aspects of the pyrolysis of coal and related compounds*. **In:** Fuel **30** (1951), S. 253-259.
- [85] BOIE, W.: *Vom Brennstoff zum Rauchgas*. Teubner, (1957).
- [86] KRÄMER, A.: *Der heterogene katalysierte Partialoxidationen*. Technische Universität Darmstadt, Dissertation, (2001).
- [87] KRÖGER und PICHLER.: *Die Vergasung von Kohlenstoff durch Luft, Kohlendioxid und Wasserdampf, und ihre Beeinflussung durch anorganische Katalysatoren*. **In:** Chemie **52** (1939), S. 129-1391.
- [88] BOND G.C.; *Heterogeneous catalysis: Principles and Applications*. Oxford University Press, 1987.
- [89] PRINS, M. J.; et al.: *Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis*. **In:** www.elsevier.com/locate/ces Chem. Eng. Sc. **58** (2003), S. 1003 – 1011.
- [90] DROGUETT, S.: *Elementos de catálisis heterogenea*. Washington, OEA, (1983).
- [91] LEVENSPIEL, O.: *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverté, (1997).
- [92] GÓMEZ MEJÍA, A.: *Investigación del proceso de gasificación de biomasa*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, tesis de grado, (2002).
- [93] KLOSE, W.; WIEST, W.: *Veredlung von Maispflanzen im Drehrohrreaktor*. **In:** DGMK-Fachtagung *Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen*, Velen / Westf. (1996). S. 211-218.
- [94] KLOSE, W. UND WIEST, W.: *CO₂ Neutral Carbon Production from Biomass by Carbonization*. **In:** Kemal et al. (Hrsg): *Changing scopes in mineral processing*, Balkema, (1996). S. 485-488.
- [95] SAEMAN, W. C.: *Passage of solids through rotary kilns. Factors affecting time of passage* **In:** Chemical Engineering Progress, **47** (1951), S. 508-513.
- [96] SULLIVAN, J.D.; et al.: *Passage of solid Particles through rotary cylindrical kilns*. **In:** Journal U.S. Bureau of Mines, Technical Paper. (1927).
- [97] SHERRIT, RICHARD et al.: *The movement of solids through flighted rotating drums. Part I: Model Formulation*. **In:** The Canadian journal of chemical engineering **71**, (1993). S. 337-346.
- [98] HENEIN, H.; et al.: *The modelling of transverse solids motion in rotary kilns*. **In:** Metallurgical transactions B, **14B**, (1983) S. 207-220.
- [99] PARLOS; ALEXANDER; et al.: *Application of the Recurrent Multilayer Perceptron in Modeling complex process dynamics*. **In:** IEEE Transactions on Neural Networks. Vol.5, **2**, (1994) S 255-266.
- [100] KINNEBROCK, W.: *Neuronale Netze*. Oldenburg, Munchen, (1992).
- [101] NAUCK, DETLEF; et al.: *Neuronale Netze und Fuzzi-Systeme*. Vieweg, Wiesbaden, 1994.

-
- [102] PARISI, DANIEL; et al.: *Approximation by Neural network of the effectiveness factor in a catalyst with deactivation*. In: Chemical Engineer Technology. 25 (2002) S.1183-1186
- [103] NARENDRA, KUMPATI: *Identification and control of Dynamical Systems Using Neural Networks*. In: IEEE Transactions on Neural Network. 1, (1990).S.4-27.
- [104] HECHT-NIELSEN, ROBERT; *Theory of the Backpropagation neural networks*. San Diego, In: IEEE, I. (1989). S. 593-605.
- [105] WEBER, R.; *Datenanalyse mittels neuronaler Netze am Beispiel des Publikumserfolgs von Spielfilmen*. In: Zeitschrift für Medienpsychologie, 13 (2001), S. 164-176.
- [106] PARLOS, ALEXANDER, et al.; *Application of the Recurrent Multilayer Perceptron in Modeling complex process dynamics*. In: IEEE Transactions on Neural Network. 5 (2), (1994).S. 255-266.
- [107] ROJAS, RAUL; *Theorie der Neuronalen Netze: Eine systematische Einführung*. Springer-Lehrbuch. (1996).
- [108] TYULYUKOVSKIY, EDUARD: *Identifikation von mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe mit dem Eindruckversuch*. Universität Karlsruhe, Dissertation, (2005).
- [109] NARENDRA, KUMPATI: *Adaptive Control Using Neural Networks*. In: Neural Networks for Control . Massachusetts Institute of Technology. (2000) S. 115-142
- [110] HOFFMAN, NORBERT; *Kleines Handbuch Neuronaler Netze*. Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden, (1993).
- [111] HILERA, JOSE; *Redes neuronales artificiales. Fundamentos, modelos y aplicaciones*. Alfaomega, Bogotá, (2000).