

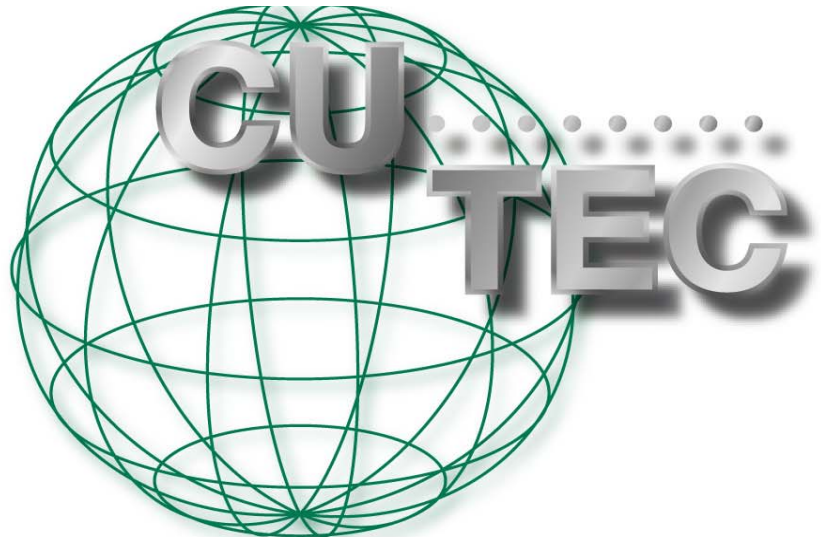
PYRATOR DEMONSTRATOR

Fördermittelgeber: NBank

Bearbeiter: Dipl.-Geoökol, Dipl.-Ing. Stefan Martin
Dipl.-Ing. Milan Davidovic

Antrags-Nr.: 80008449

07. Mai 2007



Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
– CUTEC-Institut GmbH –
Leibnizstr. 21 + 23
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel. (05323) 933-0
Fax (05323) 933-100
Internet: www.cutec.de

0. Inhaltsverzeichnis

<u>0. Inhaltsverzeichnis</u>	2
1. Zielstellung des Forschungsprojektes	3
2. Verwendete Anlagentechnik	4
2.1 Gaserzeuger	4
2.2 Umbaumaßnahmen durch REW	5
2.3 Aufbau des PYRATORs in der CUTEC-Versuchshalle	8
2.4 Verwendete Gasanalysetechnik.....	14
3. Grundlagen der Pyrolyse und Vergasung	18
4. Versuchsprogramm, Gasreinigung, Analytik	22
5. Ergebnisse und Auswertung	25
5.1 Massen- und Energiebilanz	25
5.2 Pyrolysegas.....	27
5.2.1 Gaszusammensetzung	27
5.2.2 Temperatureinfluss	32
5.2.3 Einfluss Feuchtegehalt und Additivstoffe.....	33
5.3 Feste und flüssige Pyrolyserückstände.....	36
5.3.1 Fester Pyrolyserückstand	36
5.3.2 Teere und Wasser.....	36
5.4 Effizienz der Pyrolyse/Vergasung.....	39
5.4.1 Kohlenstoff-Umsatzgrad.....	39
5.4.2 Kaltgaswirkungsgrad	39
5.4.3 Heizwert des Pyrolysegases.....	40
6. Zusammenfassung	41
7. Optimierungspotenzial	42
8. Anhang	44
9. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	45
10. Literaturverzeichnis	46

1. Zielstellung des Forschungsprojektes

Die aktuellen energie- und umweltpolitischen Rahmenbedingungen sehen eine drastische Erhöhung des Anteils der regenerativen Energieträger an der Energieversorgung der Bundesrepublik Deutschland vor. Damit soll ein wesentlicher Beitrag zum Klimaschutz und zur Ressourcenschonung geleistet werden. Dabei besitzt die energetische Verwertung von Biomassen ein großes und schnell nutzbares Potenzial.

Die bisher genutzten Verfahren zur Wärme- und Dampferzeugung durch eine Verbrennung der Biomasse sind allerdings nicht in der Lage, höherwertige Energieformen wie Kraftstoffe oder elektrischen Strom mit einem auch in Zukunft zufriedenstellenden Wirkungsgrad bereitzustellen. Dafür sind Verfahren, die ein Brenn- oder Synthesegas produzieren, besser geeignet. Besonders trifft dies zu, wenn zugleich eine dezentrale Nutzung der Biomasse an ihrem Anfallort gefordert wird, um lange Transportwege von Gütern mit niedriger Dichte zu vermeiden.

Die hier näher betrachtete Umwandlung der Biomasse im sog. „PYRATOR“ lässt sich als Kombination aus einer Pyrolyse mit nachgeschalteter Vergasung in einem Festbettreaktor mit Durchmischung des Gutes charakterisieren. Der gesamte Prozess wird allotherm, also durch Zufuhr der erforderlichen Zersetzungsenergie von außen, geführt. Dadurch vermeidet man eine Verdünnung des entstehenden Brenngases durch nicht brennbare Komponenten, wie Stickstoff und Kohlendioxid. Das Produktgas ist deshalb heizwert- und wasserstoffreich, was es für eine höherwertige Verwendung besonders geeignet macht. Insbesondere ist im hier betrachteten Zusammenhang eine spätere Nutzung in Gasmotoren oder in Brennstoffzellen vorgesehen. Diese wurde allerdings für die Durchführung des Forschungsvorhabens zunächst ausgeklammert und eine entsprechende Eignung des Gases durch Interpretation von Analysen zu prognostizieren versucht.

Der Apparat „PYRATOR“ ist keine Neuentwicklung, sondern wurde vom Lizenzgeber NRP - Natur Rohstoff Pyrolyse GmbH entworfen. Die niedersächsische Firma REW hat

- die Weiterentwicklung dieser Technik für nachwachsende Rohstoffe zum marktfähigen Produkt sowie
 - den Vertrieb, die Planung, den Bau und den Service
-

dieser Anlagen in der Größenordnung von ca 700 t/a im Fokus.

Im Forschungsprojekt sollen

- das Reengineering des Gaserzeugers auf nachwachsende Rohstoffe durch Fa. REW,
- der Aufbau und die Anbindung an die im CUTEC-Institut vorhandenen Anlagen zur Nachverbrennung und Gasreinigung durch CUTEC und
- anschließend Untersuchungen am Gaserzeuger durch das CUTEC-Institut

durchgeführt werden.

Im Forschungsvorhaben ist zu ermitteln, welche Gaseigenschaften sich als Funktion von Biomasseart, Verfahrensparametern und Gasreinigung einstellen. Ferner sind Aussagen zu treffen über den Betriebsmittelverbrauch und Anpassungen der Anlagentechnik im Hinblick auf das Ziel, ein wasserstoffreiches Gas mit hoher Ausbeute zu erzeugen. Die Gaseigenschaften sollen möglichst für Gasmotoren zur Wärme- und Stromerzeugung geeignet eingestellt werden. Als besonderen zusätzlichen innovativen Effekt ist die Möglichkeit einer Konditionierung des Gases zur Nutzung in Brennstoffzellen (insbesondere SOFC-Systeme) zu prüfen.

2. Verwendete Anlagentechnik

2.1 Gaserzeuger

Das Herzstück der Anlage ist ein bisher für Blockheizkraftwerke (Abk. BHKW) entwickelter Gaserzeuger (s. Abb. 2-1).

Die Biomasse wird an Pos. 1 der Anlage zugeführt und durch eine motorisch angetriebene Förderschnecke (Pos. 2) transportiert und getrocknet, bevor sie in den Zersetzungsraum (Pos. 3) eintritt. Hier erfolgt zunächst eine Pyrolyse des Einsatzgutes mit anschließender Dampfreformierung (Wasserdampf aus der Guttrocknung), so dass ein Produktrohgas mit hohem Wasserstoffanteil (bis ca. 50 Vol.-%) entsteht. Die Förderspindel im Zersetzungsraum bewegt und mischt das Gut, wobei die Verweilzeit über die Drehzahl der Spindel einstellbar ist. Asche und Koks aus dem Prozess werden an Pos. 4 abtransportiert. Das Rohpyrolysegas strömt über den Heißkanal Pos. 7 und eine Förderschnecke in den Adsorber, der zur Schadstoff-Grobabscheidung (Störstoffe wie Metalle, Kondensate etc.) dient. Das Produktgas verläßt die Anlage an Pos. 9.

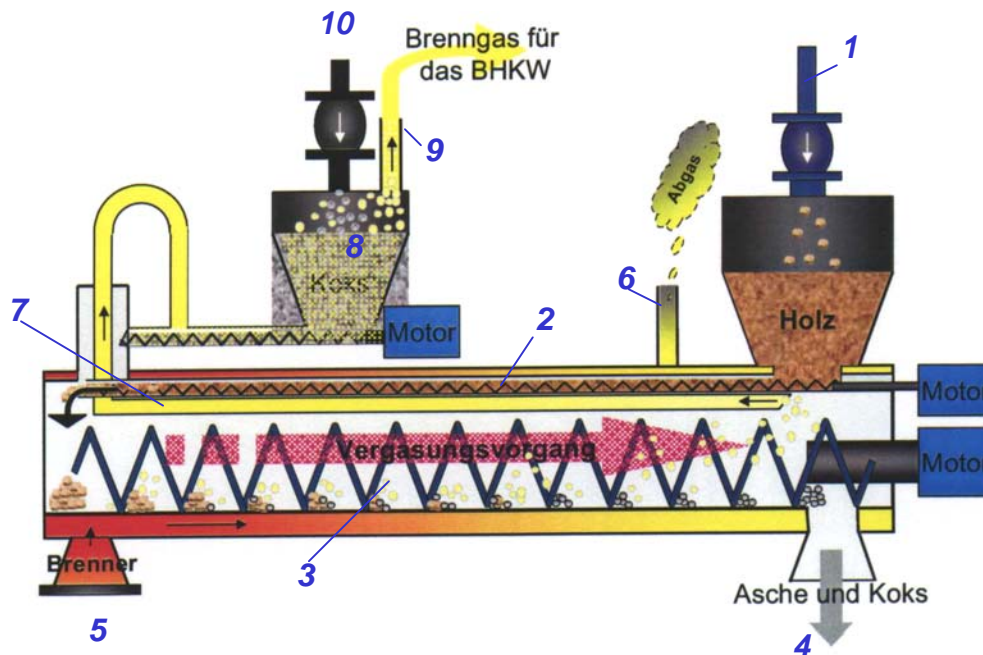


Abb. 2-1: Schematischer Aufbau eines PYRATORS

1: Biomasseinput, 2: Biomasseförderung und -trocknung, 3: Zersetzungsraum, 4: Asche- und Koksaustrag, 5: Brenner und anschließender Wärmeübertrager (Doppelrohr), 6: Abgasaustritt, 7: Produktrohgasableitung, 8: Adsorber, 9: Produktgasaustritt, 10: Kokseintritt

Innovative Idee der Anlage ist es, durch die Spindel im Zersetzungsraum für Transport und Mischung von Edukt und Produkt zu sorgen (Aufhebung des Nachteils von Festbetten = keine Durchmischung) bei einer Verweilzeit des Feststoffs im Minutenmaßstab (Aufhebung des Nachteils von Wirbelschichten = Verweilzeit im Sekundenmaßstab). Durch eine gute Vermischung bei langer Reaktionszeit kann die Maximaltemperatur im Bereich 750 bis 1000 °C gehalten werden (→ Aufhebung der Schwierigkeit des Flugstromreaktors = teure Materialien).

2.2 Umbaumaßnahmen durch REW

Die Anlage musste komplett neu auf die Tauglichkeit für komplexe Biomassen umkonstruiert werden. Durch diese unvorhergesehenen Anforderungen ergaben sich folgende konstruktive Problemstellungen:

- spannungsarme Gesamtkonstruktion,
- Trennung von Pyrolyse und Vergasung,
- Heißluftführung und
- neue Wärmeisolierung .

Zwei Füllstandsensoren bereiteten Probleme. Im Materialtrichter wurde eine geführte Mikrowelle installiert. Hier gab es infolge von Anbackungen erhebliche Messfehler, so dass das Verfahren nicht geeignet ist. Dann wurde ein neuer Vibrationsfüllstandsmelder eingebaut, der in Verbindung mit trockenen Inputmaterial (z.B. Spelzen, Sonnenblumenschalen usw.) nicht funktionierte. Als dritte Variante haben wir einen kapazitiven Füllstandsensor eingebaut, hier musste eine Kalibrierung auf verschiedene Biomassen vorgenommen werden, was für die Praxis nicht ausreichend ist. Derzeit ist ein Flügelrad-Füllstandsensor eingebaut, der sich für den Betrieb am sinnvollsten herausgestellt hat.

Koksfilter:

Die Schneckenwelle des Koksfilters hat sich mit einem Staub- und Kondensatgemisch zugesetzt. Durch Erhöhung der Fördermenge konnte dieser Effekt überwiegend vermieden werden, da sich so ein Selbstreinigungseffekt einstellt. Für längere Versuche muss Dolomitkalk und oder schwerer Koks zugemischt werden, da die Reinigungswirkung sonst nicht ausreichend ist. Bei bestimmten Materialien bilden sich im Einfülltrichter der Koksschnecke Brücken. Hier wurde ein pneumatischer Schieber eingebaut. Dadurch kam aber zuviel Material in die Förderschnecke, so dass der Druckanstieg sich erhöhte. Teilweise hat sich das Material im Gasdom aufgeschoben, hier wurde die Auslassöffnung vergrößert. Weil die Auslassöffnung vergrößert wurde, konnte durch den Inputtrichter Wasserdampf mit angesaugt werden, was zu großen Kondensatmengen führte. Hier ist weiter an der Ursache zu arbeiten, wobei eine Kondensatpumpe kurzfristig bei der Kondensatlogistik helfen kann.

Vorteile Koksfilter: Das durch die Abkühlung des Synthesegases entstehende Kondensat wird unmittelbar zurückgeführt und kann, insbesondere bei trockenen Biomassen zur H₂-Produktion und als Vergasungsmittel (Oxidation) genutzt werden. Die fühlbare Wärme des Synthesegases kann zur Aufheizung der Biomasse im Gegenstrom genutzt werden.

Nachteile Koksfilter: Das Koksfilter mit der entsprechenden Prozessschnecke ist schwierig auf unterschiedliche Biomassen, die wiederum mehr oder weniger für Adsorption geeignet sind, einzustellen. Das Koksfilter ist prozesstechnisch schwer zu führen, da die Rückkoppeleffekte nicht bekannt sind. Verschiedene Biomassen mit dem Staub beladenen Synthesegas im Gegenstrom zu fahren, ist prozesstechnisch problematisch. Des Weiteren ist die Kühlleistung bei hohen Gasmengen nicht ausreichend.

Sonstige Umbaumaßnahmen:

- Erneuerung der Dichtungen im hinteren Bereich des Materialtrichters
- Stabilisierung der Serviceklappe der Doppelschnecke
- Nacharbeit und Beseitigung der Undichtigkeiten an der Hot-Pipe
- Nacharbeit und Beseitigung von Undichtigkeiten am Schacht oben im Heißbereich.
- Überprüfung der Sicherheitstechnik, Überdruckventil

Gasreinigung:

Wir konnten feststellen, dass das Koksfilter sehr schwer auf die verschiedenen Anforderungen hinsichtlich verschiedener Biomassen einstellbar ist. Als Lösung der Gasreinigung konnte ein neues Konzept aufgebaut werden, so dass das Koksfilter lediglich beim An- und Abfahren zur Gasreinigung dient und bei Erreichen der Gastemperatur über ein neu entwickeltes und mitgeliefertes Keramikfilter erfolgt. Zur Vorheizung des Keramikfilters sollen die selbst erzeugten Rauchgase verwendet werden. Dieses Konzept ist in der Praxis noch nicht am Pyrator erprobt worden.

SPS und Regelung:

Es konnten die in Abbildung 2-2 dargestellten Aktoren erfolgreich mit dem neuen von der CUTEC vorgeschlagenen SIEMENS Bedienerpanel im Hand- und Automatikbetrieb angesteuert werden.

Nr.	Bezeichnung	Typ
1	Ventil Wasser	
2	Ventil Luft	
3	Sicherheitsventil	
4	Brenner 1	WL5/2-B
5	Brenner 2	WL5/2-B
6	Brenner 3	WL5/2-B
7	Brenner 4	WL5/2-B
8	Brenner 5	WL5/2-B
9	Seitenkanalverdichter	Asynchron-Drehstrommotor
10	Material-Input	Asynchron-Drehstrommotor
11	Pyrolyse-Schnecke	Asynchron-Drehstrommotor
12	Vergaser-Schnecke	Asynchron-Drehstrommotor
13	Koksschnecke	Asynchron-Drehstrommotor
14	Ascheaustrag	Asynchron-Drehstrommotor

15	Koksschieber	Vario Schieber
16	Material-Inputschieber	Vario Schieber
17	Asche-Outputschieber	Vario Schieber

Abb. 2-2: Aktorenliste

Um die natürlichen Schwankungsbereiche der Input-Biomasse (Feuchtegehalt, Körnung, spez. Gewicht, Rheologie, Anzahl C-Mole pro Volumina usw.) durch entsprechende Regelungstechnik abzubilden, insbesondere die Regelung der Vergaser- und Pyrolyseschneckendrehzahl sowie der Wasser- und Luftzudosierung, wurde ein erstes Konzept entwickelt, s. Abbildung 2-3.

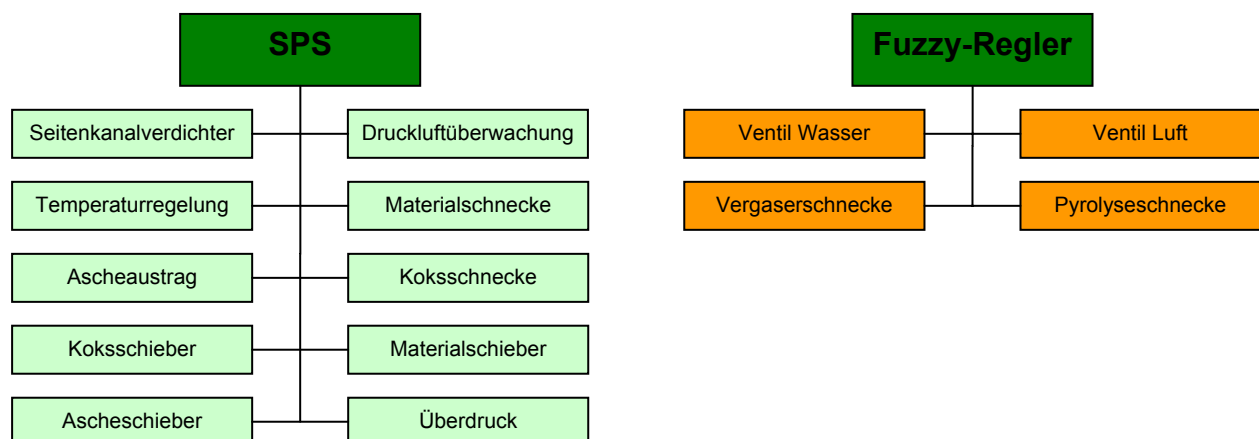


Abb. 2-3: SPS und Fuzzy-Regler

2.3 Aufbau des PYRATORs in der CUTEC-Versuchshalle

Die Aufstellung und Ausrichtung des PYRATORs in der CUTEC-Versuchshalle sowie dessen Einbindung in die vorhandene Hallen-Infrastruktur erforderte aufwändige Erweiterungsarbeiten:

- Heizölversorgung der Ölbrenner,
- Druckluft- und Wasserversorgung,
- Abgasleitung für die Ölbrenner,
- korrosionsfeste Produktgasrohrleitungen,
- Wärmeisolation und elektrische Beheizung von Rohrleitungen,
- Einhausung und Absaugung,
- Anpassung der verwendeten Wäscher,
- Erweiterung der messtechnischen Ausstattung.

Versorgung mit Heizöl, Druckluft und Wasser

Die Ölbrenner wurden mit mit Heizöl und Biodiesel (Rapsölmethylester) befeuert. Dieses ist in 200 L-Fässern bevorratet worden, die bei Bedarf betankt werden konnten. Damit die Ölpumpen der Brenner nicht zu große Förderhöhen zu überbrücken hatten wurde eine Fassunterkonstruktion gebaut, auf der das Ölfass mit einem Kran gehoben wurde. Mittels Kranwaage ist das Fass in regelmäßigen Zeitabständen gewogen worden, um den Ölverbrauch für die Energiebilanz zu bestimmen.

Die Druckluft war für die Steuerung der Eintrags- und Austragsschieber erforderlich und wurde für die Dauer des Versuchsbetrieb mittels Schlauchleitung angeschlossen. Eine Wasserleitung (zwecks Wassereindüsung in den Pyrolyse- oder Vergasungsraum) ist ebenfalls mit Schlauch verlegt worden, kam aber nicht zum Einsatz.

Abgasleitung für die Ölbrenner

Angepasst an den maximal zu erwartenden Abgasvolumenstrom von $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ kam ein normales DN 100 Rohr zum Einsatz, welches direkt zur vorhandenen Brennkammer verlegt wurde. Durch den Unterdruck in der Brennkammer sind die Abgase der Ölbrenner abgesaugt worden. Damit keine unzulässigen Über- oder Unterdrücke an den Brennern entstehen konnten, wurde eine Regelklappe in die Rohrleitung eingesetzt. Für die Bilanzierung der Versuche und die Einstellung der Regelklappe wurde folgende messtechnische Ausstattung der Brennerabgasleitung eingesetzt:

- Druckmessung (Differenzdruck zur Umgebung): $\pm 10 \text{ mbar}$,
- Temperaturmessung mit NiCrNi-Thermoelement,
- Volumenstrommessung mit Staudrucksonde (Prandtlrohr) und Differenzdruckmessumformer 0-500 Pa

Aus Gründen der Arbeitssicherheit erhielt die Rohrleitung eine zweischichtige, insgesamt 100 mm dicke Wärmeisolation, die auf eine Abgastemperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelegt wurde.

Produktgasrohrleitungen

An das Material und die Ausführung der Produktgasrohrleitungen wurden erheblich höhere Anforderungen gestellt, da mit korrosiven und kondensierbaren Gaskomponenten sowie Flugstaub zu rechnen war und die Temperatur bei Falschlufzutritt in das brennbare Gas bis zu $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ hätte betragen können.

Deshalb ist die gesamte Leitung in Edelstahl mit Durchmesser 110 mm ausgeführt worden. Aus Sicherheitsgründen wurden mehrere Gaswege verlegt, damit stets eine sichere Ableitung der brennbaren und gesundheitsschädlichen Gase gewährleistet war. Den PYRATOR verlässt zunächst eine Sammelleitung, in der die messtechnische Ausrüstung zur Bilanzierung der Versuche untergebracht ist:

- Temperaturmessung mit NiCrNi-Thermoelement,
- Volumenstrommessung mit Staudrucksonde (Pitotrohr) und Differenzdruckmessumformer 0-100 Pa,
- Gasentnahmesonde für die kontinuierliche Gasanalyse,
- Gasentnahmestutzen für die diskontinuierliche Analyse von kondensierbaren Bestandteilen des Gases.

Die Sammelleitung teilt sich nach einem T-Stück, das zur Aufnahme der Wärmedehnungen mit Kompensatoren bestückt wurde, in ein Rohr zur Brennkammer und ein Rohr zur Gasreinigung. Das ursprüngliche Konzept sah vor, dass beide Wege auch gleichzeitig benutzt werden konnten, um z.B. bei hoher Durchsatzleistung des Gaserzeugers die Gasreinigung nicht zu überlasten. Damit eine entsprechend anpassungsfähige Verteilung auf die beiden Gaswege durchgeführt werden konnte, sind hochtemperaturfeste, vollständig dichtende Klappen eingesetzt worden. Damit sich keine Kondensate in der Rohrleitung bilden, wurde eine elektrische Begleitheizung eingebaut, die die Rohrwandtemperatur ständig über 400 °C halten und beim Anfahren der Anlage die Vorwärmung der Rohre übernehmen sollte. Das Material dieser Begleitheizung musste aber aus o.g. Gründen für eine zulässige Temperatur von 1000 °C ausgelegt werden. Zur Begrenzung von Wärmeverlusten und Oberflächentemperaturen ist schließlich eine 100 mm dicke zweischichtige Wärmeisolation aufgebracht worden. Der beschriebene heiße Teil der Rohrleitungen führt einerseits bis zur Brennkammer, andererseits bis zum Wasserwäscher, der ersten Stufe der Gasreinigung.

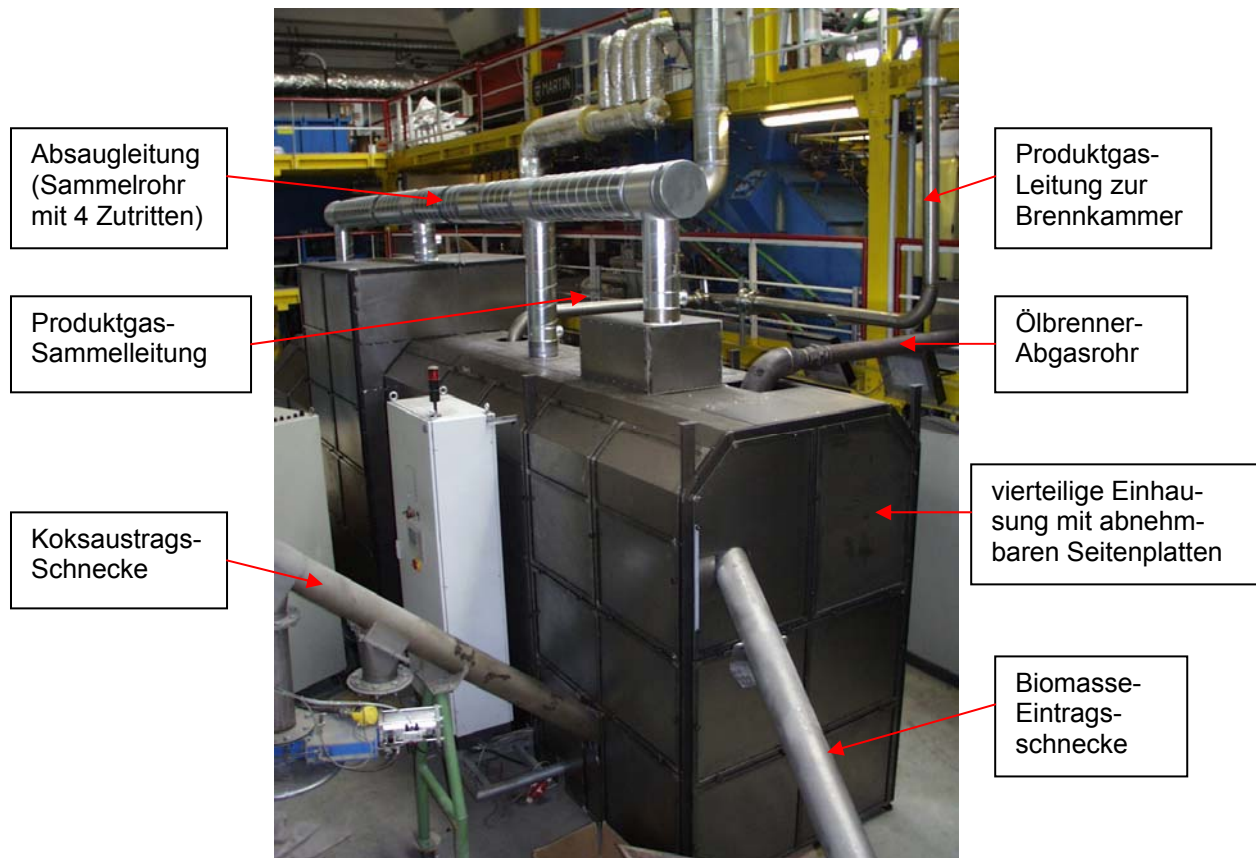


Abb.2-4: PYRATOR im Technikum der CUTEC (Eingehauster Apparat mit diversen Ver- und Entsorgungsrohrleitungen)

Alle Rohrleitungen nach dem Wasserwäscher konnten wegen des nun geringeren Volumenstroms (Abkühlung und Dampf-Kondensation im Wäscher) mit erheblich kleinerem Durchmesser von 2" und in verzinkter Ausführung erstellt werden. Wegen der Nutzung bereits vorhandener Apparate (Wasserwäscher, RME-Wäscher, Brennkammer), die allerdings in der Versuchshalle sehr weit auseinander stehen, mussten diese Rohrleitungen entsprechend lang gebaut werden.

Nach Abschluss der Umbauarbeiten standen drei Wege für das Produktgas zur Verfügung:

1. Direkteinleitung in eine Brennkammer,
2. Reinigung in einem Wasser-Wäscher mit anschließender Verbrennung und
3. zweistufige Reinigung in einem Wasser- und in einem RME-Wäscher mit anschließender Verbrennung.

Einhausung und Absaugung

Um ein Austreten von explosionsfähigen und gesundheitsschädlichen Gasen in die Versuchshalle sicher auszuschließen, wurde der gesamte Gaserzeuger mit einem Blechmantel umhaust. Wegen der großen Länge und den unterschiedlichen Höhen des Pyrators ist diese Einhausung vierteilig ausgeführt worden. Jedes Teil ist aus einem selbsttragenden Grundgerüst aufgebaut, dessen Öffnungen mit überwiegend abnehmbaren, rahmenverstärkten Blechtafeln verkleidet sind. Dadurch ist das Gewicht jedes Teilstücks so begrenzt worden, dass die Montage am Gaserzeuger auch ohne Hilfe eines Krans (der in einigen Teilen der Versuchshalle nicht positionierbar ist) vorgenommen werden konnte. Damit während des Versuchsbetriebs alle relevanten Teile des Pyrators zugänglich blieben, ist die Blechverkleidung mit abnehmbaren Platten ausgeführt worden.

Die Absaugung der Gase unter der Einhausung übernahm ein vorhandenes, saugstarkes Gebläse, dessen Saugleitung lediglich verlängert werden musste. Damit alle Teile des Gaserzeugers gleich stark davon betroffen waren, wurde diese Leitung oberhalb der Pyrator-Längsachse geführt und kleinere Abzweigungen in die Kopfteile der vier Einhausungsteile geleitet. Für die Anpassung der Volumenströme in den vier Einzelleitungen waren diese jeweils mit einer Klappe versehen.

Als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme wurde zur Ortung von Gasaustritten eine Gaswarnanlage für H₂ (0 – 100% UEG) und CO (0 – 300 ppm) in die Sammelleitung installiert. Das Bedienungspersonal war mit Personenschutzmeldern für CO ausgestattet.

Anpassung der verwendeten Wäscher

Für die Gasreinigung wurden zwei im CUTEC-Bestand vorhandene Waschkolonnen eingesetzt: Ein Wasserwäscher mit Füllkörperkolonne (Abb. 2-5) und ein RME-Wäscher mit Packungskolonne (Abb. 2-6).

Der Wasserwäscher diente hauptsächlich der Abscheidung von Flugstaub, Wasserdampf und einem Teil der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe. Da das Produktgas am Eintritt in den Wäscher ca. 400 °C heiß ist, findet hier auch das Quenchen auf Umgebungstemperatur statt. Dadurch wird eine große Wärmemenge in den Waschwasserkreislauf eingetragen, die nach einigen Stunden Versuchsbetrieb zu einer unzulässigen Erhöhung der Wassertemperatur führt. Deshalb war ein zusätzlicher Plattenwärmetauscher (Medientrennung zwischen verschmutztem Waschwasser und Kühlwasser) zu installieren und das Kühlwasser in einen Kreislauf mit Luftkühler zu integrieren. Ferner musste der Waschwasserkreislauf durch Einbau einer geeigneten Pumpe für das stark mit

Pyrolyseöl und Teer verschmutzte Waschwasser nachgerüstet werden. Für den Betrieb des RME-Wäschers sind ebenfalls einige Veränderungen vorgenommen worden:

- Ausstattung mit Plattenwärmetauscher und Kühlwasserkreislauf mit Luftkühler,
- Nachrüstung einer RME-tauglichen Pumpe,
- Einbau eines Seitenkanalverdichters in der Ausgangsleitung als Saugzug.

Der Saugzugventilator wurde erforderlich, da der Druckverlust beider Waschkolonnen zu groß wurde und aus sicherheitstechnischen Gründen keine Überdrücke in den Wäschern gefahren werden sollten.

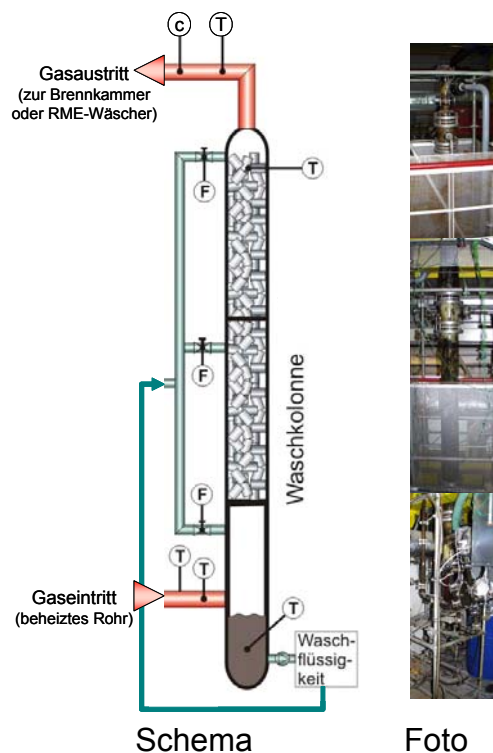


Abb. 2-5: Wasser-Waschkolonne



Abb. 2-6: RME-Waschkolonne

Erweiterung der messtechnischen Ausstattung

Die messtechnische Ausstattung umfasste neben den erwähnten Druck-, Temperatur- und Volumenstrommessungen vor allem eine leistungsfähige kontinuierliche Gasanalytik mit robuster Messgasaufbereitung. Diese wurde überwiegend im Produktgas nach den Wäschern eingesetzt, um Probleme mit den teerreichen Kondensaten zu vermeiden. Beim anfänglichen Betrieb mit direkter Einleitung des Gases in die Brennkammer musste zwangsläufig das Rohgas beprobt werden, wobei ein zusätzlicher Vorkühler zum Einsatz kam, der den größten Teil der Kondensat- und Staubfracht aufnehmen sollte.

Im Folgenden sind die eingesetzten Analysengeräte und –verfahren genauer beschrieben.

2.4 Verwendete Gasanalysetechnik

Kontinuierliche Gasanalyse

Die kontinuierliche Messung der einzelnen Gaskomponenten erfordert den Einsatz unterschiedlicher Messprinzipien, welche kurz aufgeführt sind.

Paramagnetismus (Komponente O₂)

Aufgrund der im Vergleich zu anderen Gasen stark ausgeprägten paramagnetischen Eigenschaften führen die durch ein Magnetfeld geleiteten Sauerstoffmoleküle eine gerichtete Bewegung aus. Dieser Effekt wird in Verbindung mit einer geeigneten Messeinrichtung zur selektiven Bestimmung der Sauerstoffkonzentration (Q1007) im Gasstrom genutzt.

IR-Photometrik (Komponenten CO, CO₂ und CH₄)

Die meisten gasförmigen Stoffe absorbieren Infrarotlicht in charakteristischen Wellenlängenbereichen. Ein Infrarotphotometer nutzt diesen Effekt, indem es die Konzentration der zu messenden Komponente anhand ihres spezifischen Absorptionsspektrums ermittelt. Die IR-Komponenten CO, CO₂ und CH₄ (Q1006, Q1008, Q1009) werden mit Hilfe dieses Prinzips in einem zweiten Analysator gemessen.

Wärmeleitfähigkeit (Komponente H₂)

Wasserstoff weist gegenüber anderen Gasen eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Der Wasserstoffanteil im Gas wird über einen Heizdraht mit temperaturabhängigem Widerstand gemessen, da dieser je nach Wasserstoffkonzentration im zu analysierenden Gasstrom unterschiedlich stark abgekühlt wird. Mit Hilfe dieses Prinzips kann in einem weiteren Analysator der Wasserstoffgehalt (Q1010) bestimmt werden.

Kondensatanalyse:

Das Ziel der diskontinuierlichen Kondensatanalyse ist die gravimetrische Erfassung der im Rohgas enthaltenen kondensierbaren Bestandteile. Die Bestimmung dieser erfolgt in Anlehnung an das Tar Protocol /1/. Dabei handelt es sich um einen Richtlinienvorschlag zur Analyse und Probenahme von Teer und Partikeln in Gasen aus Vergasungsanlagen. Im Folgenden sollen unter dem Begriff Kondensat sämtliche, sich bei Abkühlung des staubfreien Rohgases von >300°C auf Raumtemperatur verflüssigenden, bzw. verfestigenden Rohgasbestandteile verstanden werden. Dazu gehören Wasser und organische Verbindungen, sog. Teere. Unter den Sammelbegriff Teer fallen höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Aromaten und Naphtene. Aufgrund des Analysenprinzips sind darin Stoffgruppen definiert, deren Siedetemperatur über der des bei der Probenahme verwendeten Lösungsmittels (z.B. Toluol) liegt. Benzol ist beispielsweise definitionsgemäß kein Teerbestandteil.

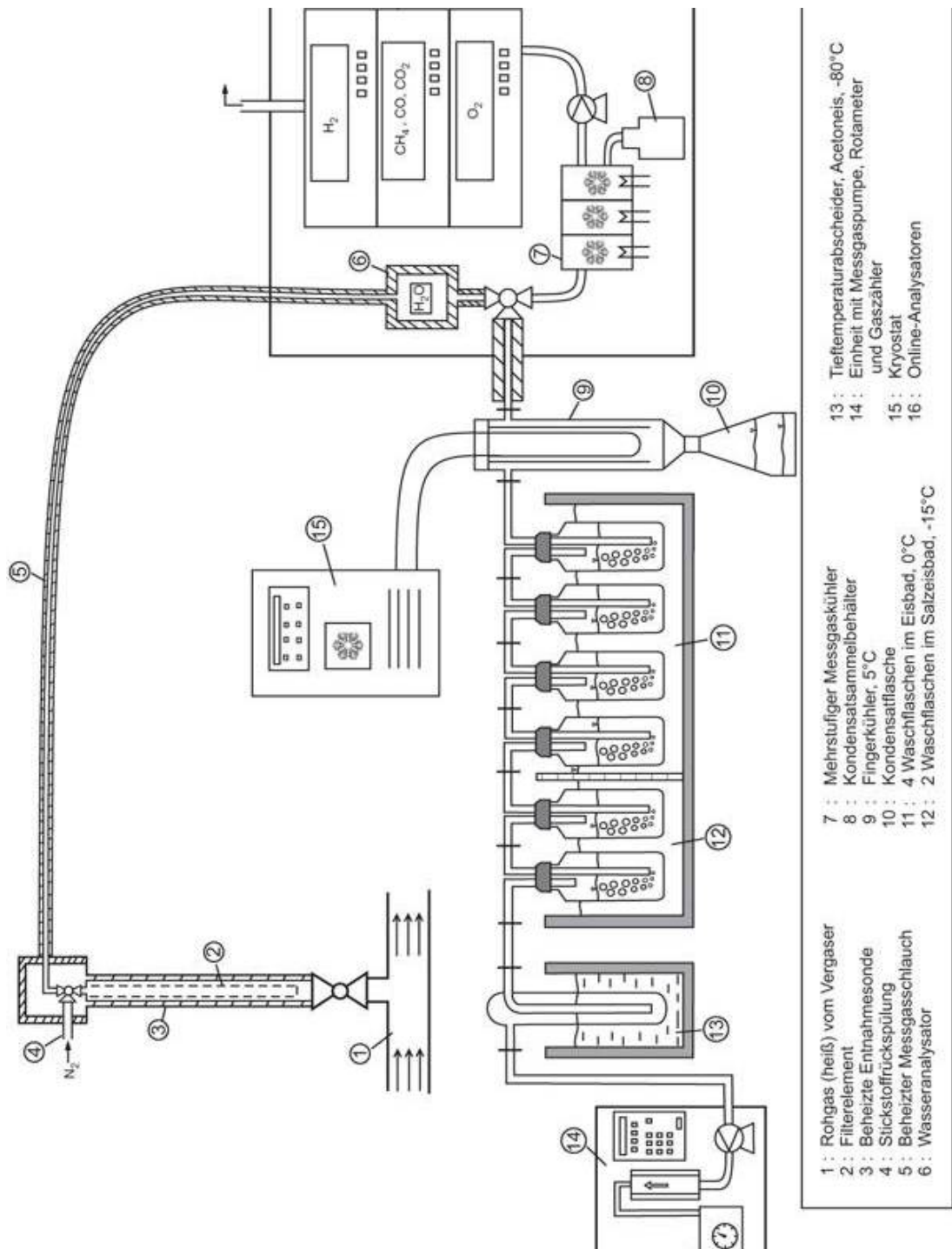


Abb. 2-7: Schematische Darstellung der Messgasaufbereitung, Onlineanalyse und Teerprobenahmeapparat

Das eingesetzte System zur Kondensatprobenahme und die Anordnung im Verbund mit der Onlineanalyse sind in Abb. 2-7 schematisch dargestellt. Aus dem heißen Rohgas (1) wird unmittelbar nach Austritt aus dem Vergaser ein Teilstrom, sog. Messgas, entnommen. Innerhalb der beheizten Entnahmesonde (3) wird das Messgas über ein Filterelement (2) entstaubt. Das Filter ist über einen Stickstoffanschluss (4) rückreinigbar. Über einen beheizten Schlauch (5) gelangt das Messgas in den Analysenschrank. Nach Durchströmen des Wasseranalysators (6) wird das Gas im Regelfall über die Kühlstufe (7) zu den Online-Analysatoren (16) geführt.

Zum Zwecke der Kondensatprobenahme wird der Messgasstrom hinter der Wassersonde (6) über einen Dreiwegehahn auf die Probenahmeapparatur (vgl. Abb. 2-8) umgeleitet. Diese besteht aus mehreren Stufen. Zunächst erfolgt die Abkühlung des Gases an einem Vorkühler bzw. Fingerkühler (9). Dort kondensieren Teere und v.a. Wasser zum Großteil aus und werden in einer Sammelflasche (10) aufgefangen. Darin wird zu Beginn der Probenahme eine kleine Menge Lösungsmittel (Toluol) vorgelegt. Dies dient zur leichteren Lösbarkeit der teilweise festen Teere. Nach dem mittels Kryostat (15) gekühlten Fingerkühler wird das Gas in einer Reihe von toluolgefüllten Waschflaschen weiter abgekühlt und von Kondensatresten befreit. 4 Waschflaschen (11) werden im Eisbad (0°C), weitere 2 Flaschen (12) im Salzeisbad (ca. -15°C) gekühlt. Ein mit Acetoneis (-80°C) gekühlter Tieftemperaturabscheider (13) dient als Polzeifilter und schützt Messgaspumpe und Gaszähler (14) vor möglicherweise verschleppten Toluoldämpfen oder Kondensatresten.

Die Dauer der Kondensatprobenahme beträgt etwa eine Stunde. An (14) kann der Messgasvolumenstrom mittels Rotameter eingestellt werden. Begrenzender Faktor hierbei ist die Temperatur nach Vorkühler und das Übersäumen der Waschflaschen. Üblicherweise werden ca. 400 L_N trockenes Messgas abgezogen. Nach Beendigung der Probenahme wird das Kondensat-Toluol-Gemisch aus dem Vorkühler und den Waschflaschen zu einer Sammelprobe vereinigt.



Abb. 2-8: Probenahmesystem zur Kondensatbestimmung

Im Labor erfolgt zunächst die Abtrennung der wässrigen Phase in einem Scheidetrichter. Masse und Dichte der Wasserphase werden bestimmt. Die Dichte lässt Rückschlüsse auf den Salzgehalt bzw. den Gehalt an ionenbildenden Spurenkomponenten im Rohgas zu. Bezieht man nun die ermittelte Wassermasse auf den während der Probenahme abgesaugten Messgasstrom, erhält man den Rohgaswassergehalt in $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}_{\text{N}}^3 \text{PG}$. Die verbleibende Toluollösung wird bei etwa 60°C unter Vakuum in einem Rotationsverdampfer mehrfach eingengt und das verbleibende Konzentrat (=Teer) gravimetrisch erfasst. Analog zum Wassergehalt erhält man die Teerkonzentration in $\text{g}_{\text{Teer}}/\text{m}_{\text{N}}^3 \text{PG}$. Aufgrund der Analysenmethode repräsentiert der ermittelte Wert alle Teerverbindungen, deren Siedepunkte über dem des Lösungsmittels Toluol liegen. Kondensierte Kohlenwasserstoffe mit niedrigeren Siedepunkten gehen beim Abdampfen verloren. Erfahrungsgemäß ist dieser Anteil aber zu vernachlässigen.

3. Grundlagen der Pyrolyse und Vergasung

Unter Pyrolyse versteht man die Zersetzung organischer Stoffe unter Luftabschluss ($\lambda=0$). Hierbei kommt es zu einer Abspaltung flüchtiger Bestandteile (CO , H_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O , $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ etc.); zurück bleibt ein fester Pyrolyserückstand. Die bei der thermischen Zersetzung von Biomasse entstehenden langkettigen Kohlenwasserstoffe ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$), welche bei niedrigen Temperaturen kondensieren, werden als Teere bezeichnet und stellen für die nachfolgende energetische Nutzung ein erhebliches Problem dar. Somit lassen sich die Pyrolyseprodukte einteilen in Pyrolysekoks, Brennstoffasche, Kondensate und Permanentgas (teer- und wasserfrei). Der Heizwert des entstehenden Gases hängt in starkem Maße von der Gaszusammensetzung, und hier insbesondere vom Methangehalt, ab (Tab. 1).

Tab 1: Heizwerte von H_2 , CO , CH_4

Gas	Heizwert H_u (MJ/Nm ³)
H_2	10,8
CO	12,6
CH_4	35,9

Unter Vergasung versteht man die thermische Umsetzung organischer Stoffe mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Vergasungsmittels in ein brennbares, heizwertreiches Gas. Der Vergasungsprozess ist endotherm. Bei der autothermen Vergasung erfolgt die Zuführung der erforderlichen thermischen Energie durch eine partielle Oxidation der Biomasse. Als Vergasungsmittel kommen meist Luft oder Sauerstoff zum Einsatz. Der Einsatz von Luft als Vergasungsmittel führt zu einer Verdünnung des entstehenden Rohgases durch Stickstoff, wodurch nur ein energetisch minderwertiges Schwachgas mit geringem Heizwert erzeugt werden kann. Um einen hohen Heizwert zu erreichen sollte die Vergasung nach Möglichkeit mit reinem Sauerstoff, oder durch Zufuhr der benötigten Energie von außen (allotherme Vergasung) durchgeführt werden.

Wie bei der Pyrolyse lassen sich die bei der Vergasung entstehenden Produkte in einen festen Pyrolyserückstand, ein Permanentgas und kondensierbare Bestandteile (Teere, Wasser) einteilen. Die Vergasung erfolgt bei unterstöchiometrischer Sauerstoffzufuhr ($0 < \lambda < 1$). Damit lässt sich die Vergasung zwischen der Pyrolyse ($\lambda=0$) und der Verbrennung ($\lambda > 0$) einordnen. Zwischen der Vergasung und der Verbrennung besteht nur ein gradueller, jedoch kein wesensmäßiger Unterschied [1]. Die Vergasung kann als unvollkommene Verbrennung angesehen werden. Das wesentliche Merkmal der Vergasung ist die räumliche und zeitliche Trennung zwischen der Erzeugung und der Verwertung des Produktgases. Aus thermodynamischer Sicht macht es keinen Unterschied, ob die Biomasse direkt verbrannt wird, oder ob der „Umweg“ über die Vergasung gewählt wird. Jedoch

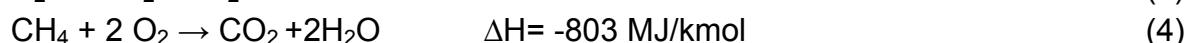
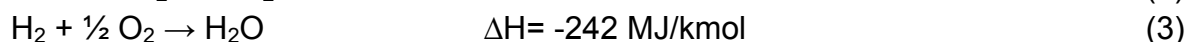
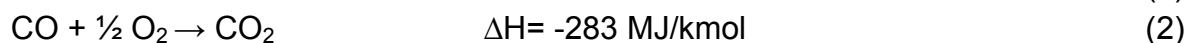
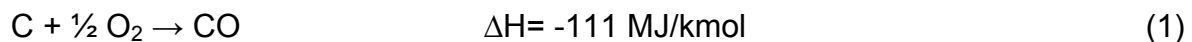
besitzt die Vergasung das Potential einer hohen Ausnutzung der im Gas gespeicherten Energie, da der Exergieanteil sehr hoch ist [2].

Bei der Erhitzung eines kohlenstoffhaltigen Energieträgers laufen im Einzelnen folgende Reaktionen ab:

Trocknung ($T < 200^\circ\text{C}$): Bei Temperaturen unter 200°C findet zunächst eine Verdampfung des Brennstoffwassers statt. Der entstehende Wasserdampf reagiert in einer späteren Phase mit dem entstehenden Pyrolysekoks, wodurch es zu einer Zunahme des Wasserstoffgehaltes kommt; ein weiterer Teil entweicht mit dem entstehenden Produktgas.

Pyrolyse ($200\text{-}500^\circ\text{C}$): In diesem Temperaturbereich kommt es zu einer thermischen Zersetzung der bereits getrockneten Biomasse. Die Verteilung des entstehenden Produktspektrums (Pyrolysekoks, Pyrolysegas und kondensierbare Bestandteile) hängt in hohem Maße ab von der Pyrolysetemperatur, der Aufheizgeschwindigkeit und der Größe der Brennstoffpartikel. Im Vergleich zu den Gas/Feststoffreaktionen (Gl.5-7) verläuft die Pyrolyse extrem schnell.

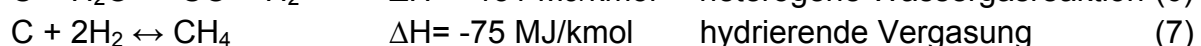
Oxidation: ($>500^\circ\text{C}$): An der Eintrittsstelle des sauerstoffhaltigen Vergasungsmittels findet zunächst eine Verbrennung der oxidierbaren Pyrolysegasbestandteile und des Pyrolysekokes statt. Die wichtigsten Oxidationsreaktionen sind:



Die Oxidationsreaktionen liefern die Energie für die nachfolgenden endothermen Reduktionsreaktionen. Die partielle Oxidation des Kohlenstoffs zu Kohlenmonoxid trägt zudem zu einer Erhöhung des Heizwertes des Produktgases bei.

Reduktion ($>500^\circ\text{C}$): Im weiteren Verlauf reagieren die bei der Pyrolyse freigesetzten gasförmigen Komponenten mit dem Pyrolysekoks unter Reduktion in heterogenen Gas/Feststoffreaktionen.

Die wichtigsten heterogenen Gas/Feststoffreaktionen sind:



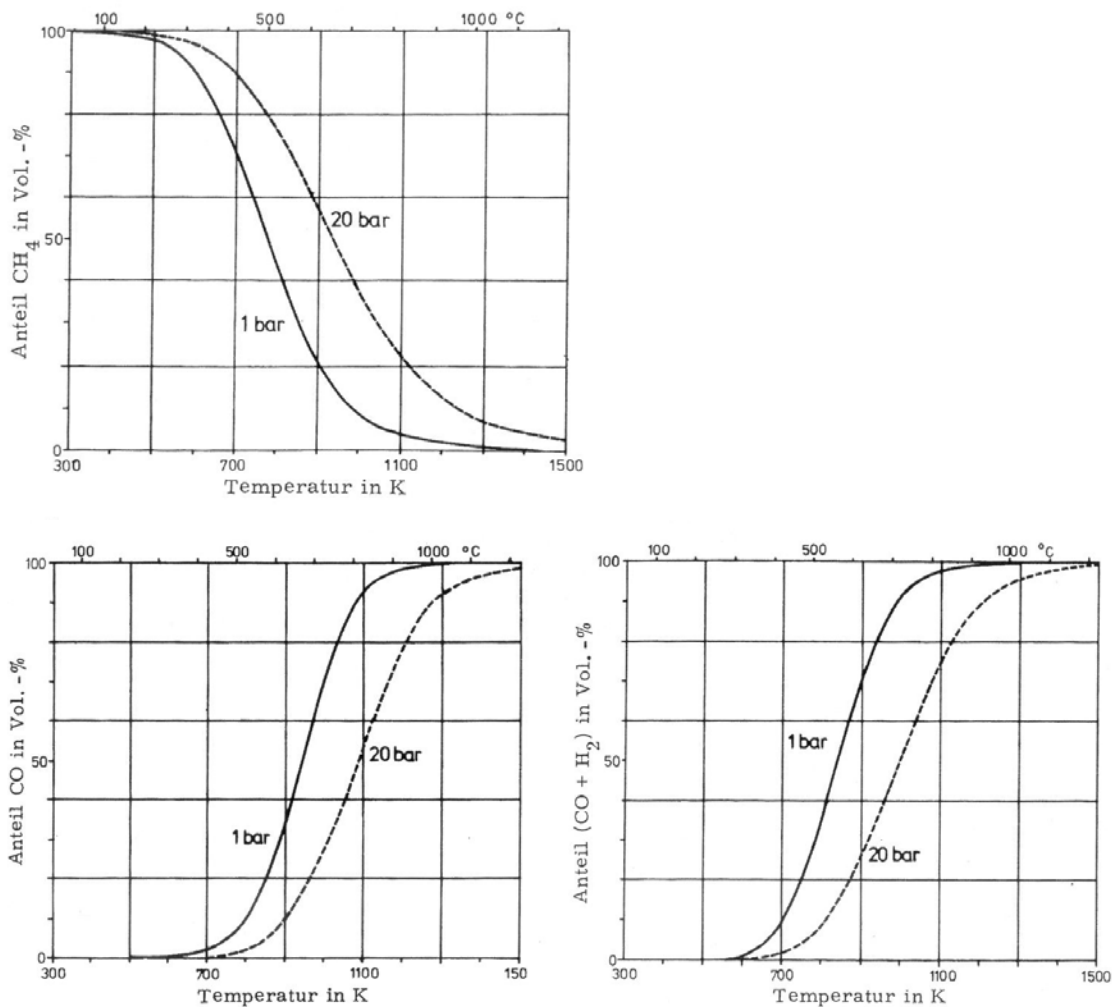


Abb. 1: Druck- und Temperaturabhängigkeit der heterogenen Vergasungsgleichgewichte (oben: hydrierende Vergasung, unten links: Boudouard-Reaktion, unten rechts: heterogene Wassergas-Reaktion)

Die Abhängigkeit von Druck und Temperatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Während sich die Boudouard (Gl. 5) - und die heterogene Wassergasreaktion (Gl. 6) mit zunehmender Temperatur auf die rechte Seite verschieben, verschiebt sich das Methanisierungs-Gleichgewicht (Gl. 7) mit steigender Temperatur nach links. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Druck. Mit steigendem Druck nimmt die Ausbeute an CO und H₂ ab, während die Methankonzentration zunimmt. Es ist zu beachten, dass die Reduktion von CO₂ und H₂O durch den bei der Pyrolyse entstandenen Pyrolysekoks zu CO und H₂ auch dann stattfinden kann, wenn kein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel eingesetzt wird (Pyrolysebedingungen). Weiterhin muss die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Gas/Feststoffreaktionen berücksichtigt werden. Insbesondere bei niedrigen Pyrolyse/Vergasungstemperaturen kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich das chemische Gleichgewicht einstellt.

Ist der Sauerstoff vollständig verbraucht und die Kohlenstoffkonversion in die Gasphase abgeschlossen, können die drei heterogenen Vergasungsgleichgewichte (Gl. 5-7) auf zwei homogene Gasphasenreaktionen (Gl. 8,9) reduziert werden [3]:

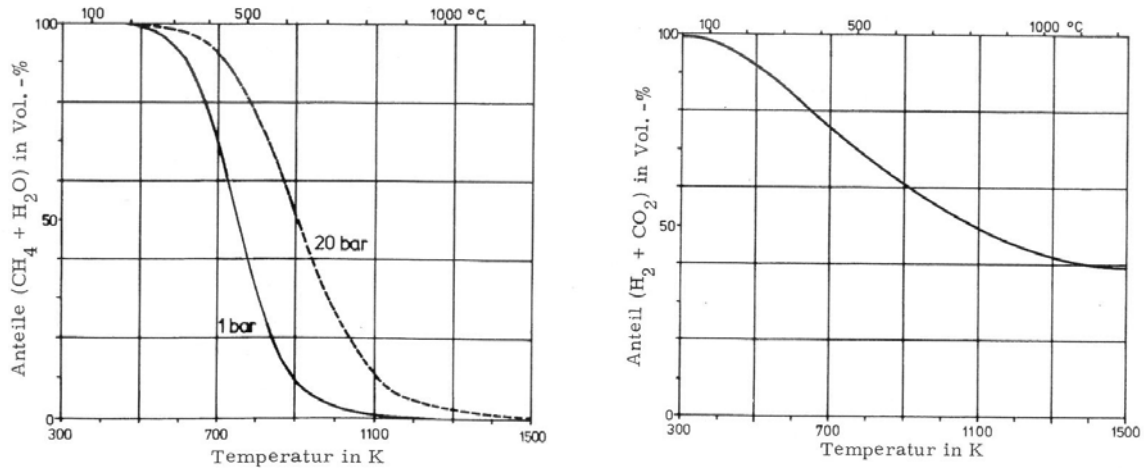


Abb. 2: Druck- und Temperaturabhängigkeit der homogenen Vergasungsgleichgewichte (links: homogene Methanbildungsreaktion, rechts: homogene Wassergasreaktion („Wassergas-Shiftreaktion“))

4. Versuchsprogramm, Gasreinigung, Analytik

Versuchsprogramm

Nach Beendigung umfangreicher Montage- und Inbetriebnahmearbeiten und einem erfolgreichen Testversuch mit trockenen Sägespänen (siehe Zwischenbericht) wurden am Clausthaler Umwelttechnik-Institut (CUTEC) weitere Versuchskampagnen am Pyrator durchgeführt. Ziel war es, ein möglichst teearmes, wasserstoffreiches Pyrolysegas für die anschließende energetische Nutzung zu erzeugen. Wichtige Kenngrößen zur Beurteilung des Vergasungserfolges sind der Kaltgaswirkungsgrad und der Kohlenstoffumsatzgrad. Der Kohlenstoffumsatzgrad gibt den Kohlenstoffanteil der Einsatzbiomasse an, der während der Pyrolyse/Vergasung in die Gasphase überführt wird.

$$\eta_c = \frac{\dot{n}_{C, Gasphase}}{\dot{n}_{C, Biomasse}} \quad \text{Kohlenstoff-Umsatzgrad} \quad (10)$$

Bei den hier durchgeführten Versuchen war der Kohlenstoffumsatzgrad nur über die Analyse des festen Pyrolyserückstandes zugänglich, da sich der C-Gehalt des Gases aufgrund der Teerbildung nur schwer bestimmen lässt. Die Effizienz der Vergasung wird durch den Kaltgaswirkungsgrad beschrieben. Diese Kennzahl bezieht die im kalten Nutzgas (=Permanentgas) chemisch gebundene Energie auf die chemisch gebundene Energie des Einsatzstoffes.

$$\eta_c = \frac{\dot{m}_{\text{Permanentgas}} \cdot h_{u, \text{Permanentgas}}}{\dot{m}_{\text{Biomasse}} \cdot h_{u, \text{Biomasse}}} \quad \text{Kaltgaswirkungsgrad} \quad (11)$$

Um die für die energetische Nutzung des erzeugten Pyrolysegases (BHKW, Brennstoffzelle) erforderlichen optimalen Betriebsparameter zu finden wurden insgesamt 12 verschiedene Versuchseinstellungen getestet, die in nachfolgender Tabelle zusammengefasst sind:

Tab 2: Versuchseinstellungen

Versuch Nr.	Biomasse, Massenstr.	Biomasse, tr (%)	H ₂ O-Gehalt (%)	Additivstoff, (%)	Temperatur Vergaser-raum
1	Holzspäne, 31,3 kg/h	70	30	-	810 °C
2	Holzspäne, 31,3 kg/h	70	30	-	930 °C

3	Holzspäne, 32,8 kg/h	50	50	-	821 °C
4	Holzspäne, 35 kg/h	63	27	Branntkalk, 10	811 °C
5	Holzspäne, 32,4 kg/h	48	44	Branntkalk, 8	819 °C
6	Holzspäne, 27,6 kg/h	72	18	Dunit, 10	824 °C
7	Strohpellets, 30,9 kg/h	91	9	-	804 °C
8	Sonnenblum enspelzen, 25,4 kg/h	91	9	-	806 °C
9	Holzspäne, 21,5 kg/h	79	11	Branntkalk, 10	954 °C
10	Holzspäne, 36 kg/h	66	26	Branntkalk, 8	948 °C
11	Holzspäne, 28,9 kg/h	66	26	Branntkalk, 8	972 °C
12	Holzspäne, 50 kg/h	66	26	Branntkalk, 8	968 °C

Gasreinigung

Zur Entfernung von unerwünschten Bestandteilen im erzeugten Pyrolyse-Rohgas wurde das Gas zunächst durch eine Wasserkolonne und anschließend durch einen Rapsmethylester(RME)-Wäscher geleitet. Während im Wasserwäscher vorwiegend saure Gasbestandteile (HCl, NO_x etc.) absorbiert werden, kommt es bei der Durchströmung des RME-Wäschers bevorzugt zu einer Abscheidung von Teerverbindungen. Zur Feinreinigung wurde ein Aktivkohlefilter eingesetzt. Um einen sicheren Ausbrand des Kohlenmonoxids zu gewährleisten wurde das gereinigte Gas in einer Nachbrennkammer nachverbrannt und anschließend über einen Kamin ins Freie geleitet.

Analytik

Um die Teerabscheidung quantitativ beurteilen zu können, wurden Teerprobenahmen sowohl im Rohgas als auch im Reingas durchgeführt. Die Gaszusammensetzung im Reingas wurde durch Online-Analyse erfasst und aufgezeichnet. Bei den Versuchseinstellungen Nr. 6-10 (siehe Tab. 2) wurden zusätzlich

diskontinuierliche Gasproben gezogen und von einem externen Labor untersucht. Die eingesetzten Biomassen und der feste Pyrolyserückstand wurden im CUTEC-Labor analysiert (Wassergehalt, C-Gehaltsbestimmung, Heizwertbestimmung).

5. Ergebnisse und Auswertung

5.1 Massen- und Energiebilanz

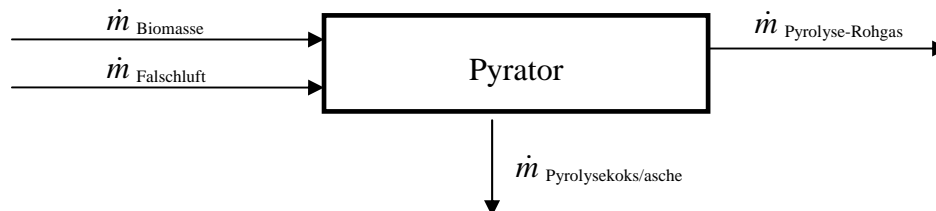


Abb. 3: Massenbilanz für die thermische Zersetzung ohne die Hilfsenergie Heizöl

Während der Pyrolyse der Biomasse wird diese umgesetzt in ein Pyrolyse-Rohgas und einen festen Pyrolyserückstand, der sich aus dem Pyrolysekoks und der Brennstoffasche zusammensetzt (Abb. 3). Während der Massenstrom des festen Pyrolyserückstandes direkt durch Wiegen der Austragsfässer zugänglich ist, muss der Rohgasmassenstrom auf der Grundlage des gemessenen Volumenstromes und der Dichte berechnet werden. Die Volumenstrommessung erfolgte mit einer im Rohgaskanal befindlichen Staudrucksonde. Diese Art der Messung ist bei staubbeladenen Gasen und hohen Temperaturen mit einem gewissen Fehler behaftet, der nach Herstellerangaben bei etwa 10 % liegt. Bei bekannter Rohgaszusammensetzung und unter Berücksichtigung von Druck p und Temperatur T des Rohgases kann der Rohgasmassenstrom nach folgender Formel berechnet werden:

$$\dot{m}_{\text{Pyrolyse-Rohgas}} = \rho(p, T) \cdot \dot{V}(p, T) = \frac{p \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot M_i}{R \cdot T} \cdot \dot{V}(p, T) \quad (12)$$

Tab 3: Massenströme

Versuch Nr.	Biomasse-Massenstrom (kg/h)	Pyrolysekoks/asche-Massenstrom (kg/h)	Pyrolyserohgas-Massenstrom (kg/h)	Massenbilanzfehler (%)
1	31.1	4.7	28.7	7.0
2	31.3	4.6	28.2	5.1
3	32.8	4.5	34.4	13.4
4	35,0	6.1	33.5	8.4
5	32.4	9.4	28.8	13.6
6	27.6	5.2	27.5	18.3
7	30.9	11.5	28.5	29.5

8	25.4	11.4	17.2	12.4
9	21.5	7.3	15.2	4.5
10	35.9	6.8	30.9	4.5
11	28.9	7.6	28.1	23.5
12	50.3	11.6	57.7	37.8

Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, sind die Output-Masseströme systematisch höher als der Input-Massenstrom. Dies ist auf den Eintritt von Falschlufft in den Pyrator zurückzuführen. Es hat sich gezeigt, dass der Pyrator an einigen Stellen undicht ist. Wenn der abgesaugte Volumenstrom größer ist als die durch Entgasung der Biomasse entstehende Rohgasmenge, entsteht im Vergaserraum ein Unterdruck, wodurch es zu einem Eintritt von Falschlufft in den Pyrator kommt. Die Verdünnung des Rohgasstromes durch den in der Luft vorhandenen Stickstoff wirkt sich ungünstig auf den Heizwert des Pyrolysegases aus. Eine Verdünnung des Pyrolysegases durch Luftstickstoff kann vermieden werden, wenn nur so viel Gas aus dem Pyrator abgesaugt wird, wie während des Pyrolysevorgangs entsteht. Dies erfordert eine Anpassung des abgesaugten Volumenstromes an den Biomassemassenstrom und die Art des Einsatzstoffes.

Der Fehler der Massenbilanz resultiert neben dem Falschluffeintritt v.a. aus dem Fehler der Volumenstrommessung und dem nicht berücksichtigten Flugkoksanteil im Rohgas.

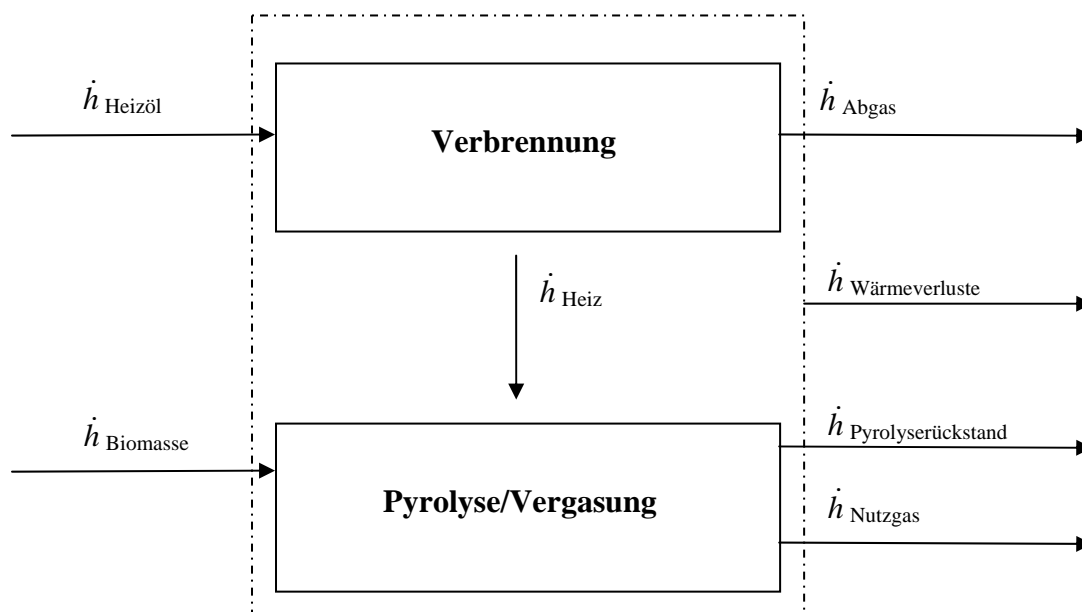


Abb. 4: Energiebilanz

Die für die Pyrolyse erforderliche Energie wurde durch eine indirekte Befeuerung des Pyrators mit leichtem Heizöl bereitgestellt. Die chemisch gebundene Energie der Biomasse wird überführt in den Heizwert und die fühlbare Wärme des Nutzgases und des Pyrolyserückstandes (fest und flüssig). Ein weiterer Teil der eingebrachten Energie geht in Form von Wärmeverlusten verloren. Da die Wärmeströme \dot{h}_{Abgas} und $\dot{h}_{Wärmeverluste}$ unbekannt sind, kann die genaue Menge an Energie, die in den Pyrator eingekoppelt wird, nicht angegeben werden. Der mittlere Biodieselvebrauch zur Befeuerung des Pyrators lag bei 3,6 l/h. Dies entspricht einem Enthalpiestrom von 120 MJ/h. Demgegenüber beträgt der mittlere Heizwert des Pyrolyserückstandes 154 MJ/h. Somit ist die chemisch gebundene Energie des festen Pyrolyserückstandes größer als die für die Pyrolyse erforderliche Energiemenge. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist eine Nutzung der Restenergie der Pyrolyserückstände anzustreben. So könnte durch eine Verbrennung des Pyrolysekokes und eine anschließende indirekte Beheizung des Pyrators mit dem entstehenden Verbrennungsgas eine deutliche Erhöhung der Energieeffizienz erzielt werden.

5.2 Pyrolysegas

5.2.1 Gaszusammensetzung

Das bei der Pyrolyse von Biomasse entstehende Rohgas enthält neben Staub und kondensierbaren Bestandteilen (Teere, Wasser) weitere Gaskomponenten wie CO, H₂, CH₄, CO₂, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₄, C₃H₆, C₂H₂. Die Letztgenannten bezeichnet man auch als Permanentgaskomponenten. Diese stehen nach Abkühlung und Reinigung des Gases für energetische Nutzungszwecke zur Verfügung. Hauptbestandteil des Pyrolyse-Rohgases ist H₂O (Abb. 5). In kleinen Mengen bilden sich Alkane, Alkene und Alkine.

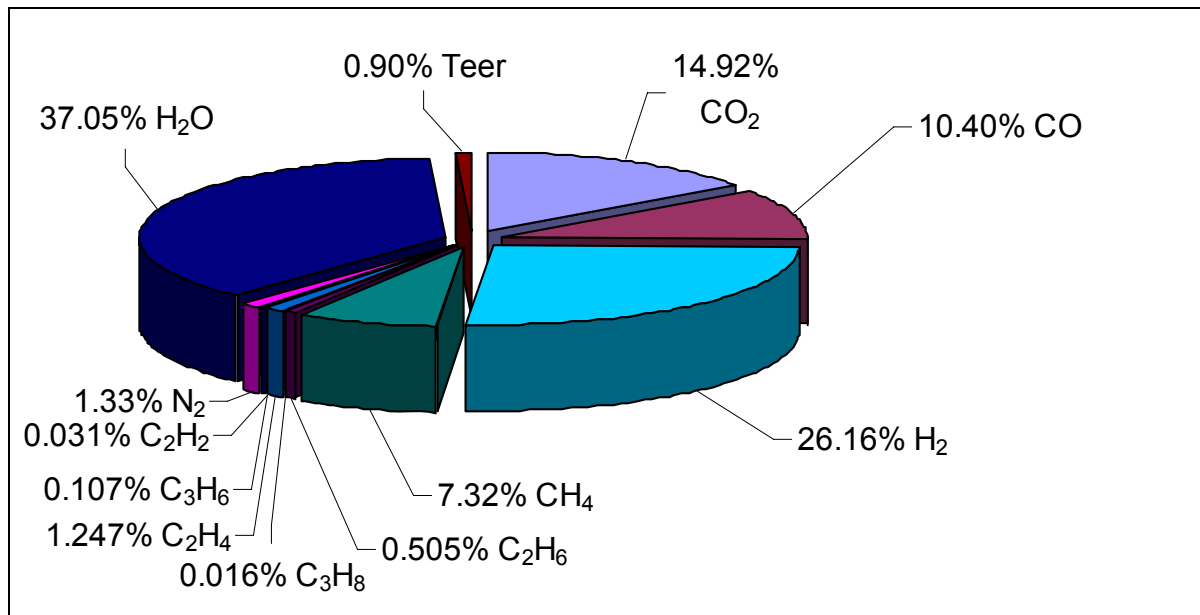


Abb. 5: Exemplarische Rohgaszusammensetzung (Versuch Nr. 10)

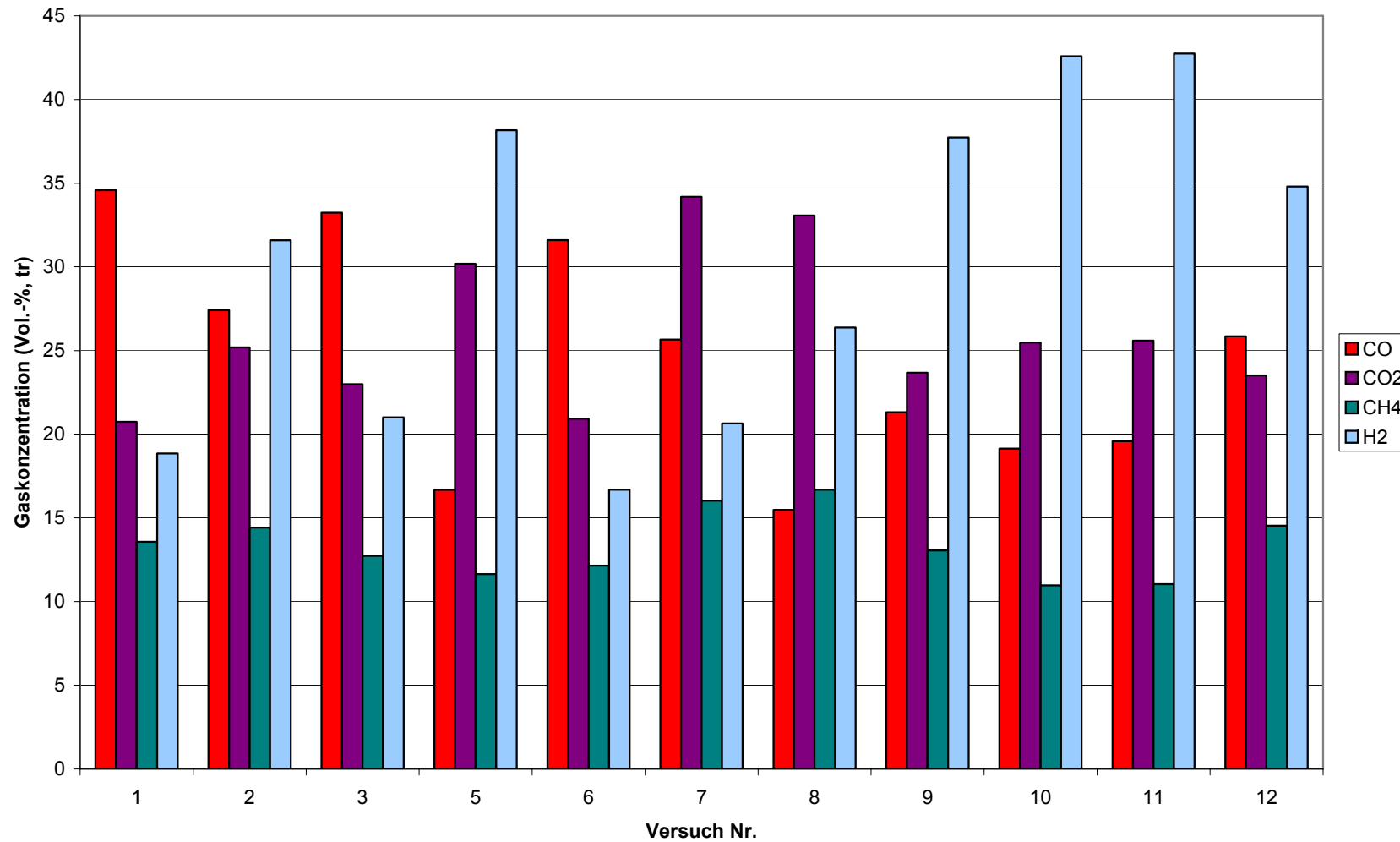


Abb. 6: Online-Analyse: Gaszusammensetzung des Permanentgases (Vol.-%, tr) bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen

Es hat sich gezeigt, dass die Gaszusammensetzung durch Änderung der Versuchsbedingungen in weiten Grenzen variiert werden kann (siehe Abb. 6). Insbesondere die Kohlenmonoxid- und Wasserstoffkonzentrationen können durch die Wahl geeigneter Versuchsparameter stark beeinflusst werden. Das H₂:CO-Verhältnis liegt zwischen 0,55 und 2,29. Durch die Befeuchtung der Einsatzbiomasse und Zudosierung von Branntkalk kann der Wasserstoffgehalt des Permanentgases signifikant erhöht werden. Während der H₂-Gehalt bei der Pyrolyse von trockenem Holz und niedrigen Temperaturen bei nur bei etwa 18 Vol.-% liegt, kann dieser durch Befeuchtung und Zudosierung von CaO (27 Ma.-%) auf bis zu 48 Vol.-% im Permanentgas gesteigert werden (siehe Zusatzversuch in Tab. A 4). Dieser Wert liegt deutlich über den typischen H₂-Konzentrationen in Pyrolysegasen, wie sie in der Literatur zu finden sind. Auf die möglichen Ursachen wird in Kapitel 4.2.3 näher eingegangen.

Gegenüber der Wasserstoffkonzentration weisen die Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen nur geringere Schwankungen auf. Die Methankonzentrationen sind eng mit der Teerbeladung des Gases korreliert. Mit zunehmendem Teergehalt steigen auch die Methangehalte an (Abb. 7).

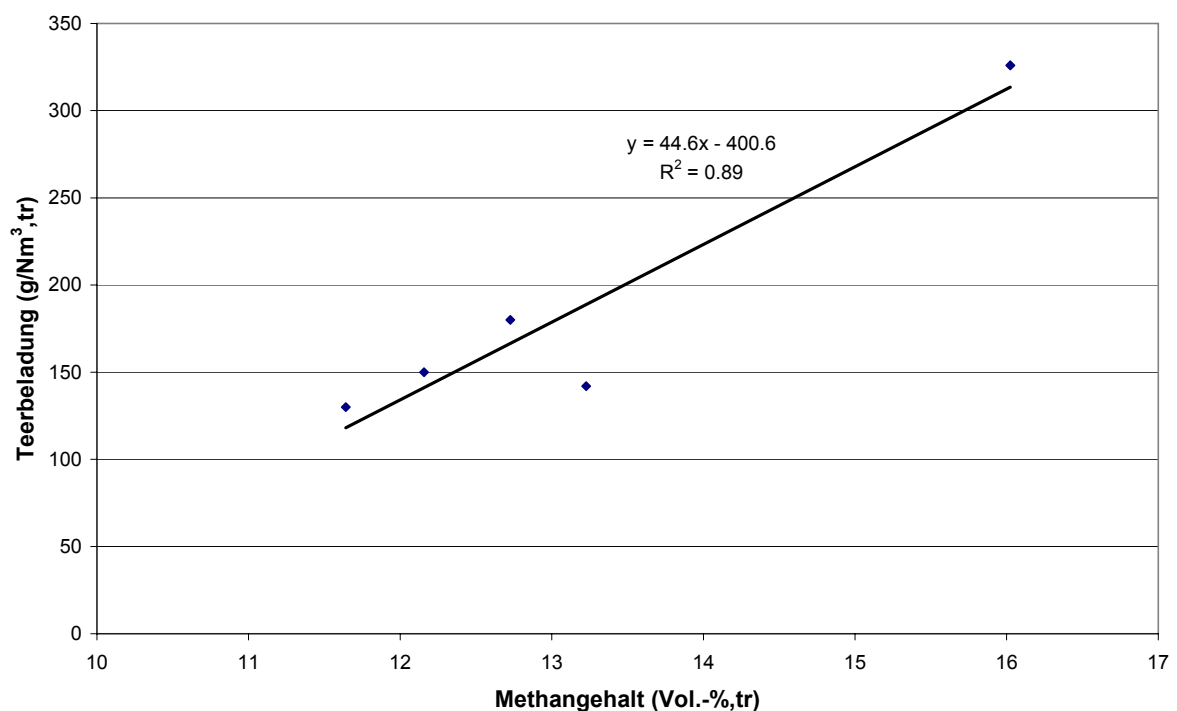


Abb. 7: Zusammenhang zwischen der Teerbeladung und der Methankonzentration des Pyrolysegases (Einsatzstoff Holz, mittlere Vergaserraumtemperatur: 814 °C)

Unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei Versuch Nr. 10 wurde bei Versuch Nr. 11 durch Verringerung der Drehzahl der Vergaserschnecke eine höhere Verweilzeit im Vergaserraum eingestellt. Durch die Erhöhung der Verweilzeit treten weder beim Teergehalt noch bei der Gaszusammensetzung nennenswerte Änderungen auf (vgl. Versuche 10 und 11, Abb. 6 und Abb. 12). Dies deutet darauf hin, dass die in den vorhergehenden Versuchen eingestellten Verweilzeiten bereits ausreichend groß waren, um ein Gleichgewicht zwischen der Gas- und der Feststoffphase zu erreichen.

Eine Erhöhung des Massendurchsatzes von 30 kg/h auf 50 kg/h führte zu einer Abnahme der H₂-Konzentration um 19 % und einer Erhöhung der Teerbeladung um 110 % (vgl. Versuche Nr. 10 und 12, Abb. 6 und Abb. 12).

Zur Beurteilung der Qualität des Pyrolysegases werden im Folgenden die Gaskomponenten Wasserstoff und Teer herangezogen. Während Wasserstoff ein erwünschtes Produkt der Vergasung ist, führt die Bildung von Teeren bei der energetischen Nutzung des Pyrolysegases zu Problemen und soll daher nach Möglichkeit verhindert werden. Für den Betrieb von Gasmotoren muss das Gas weitgehend frei von Ruß, Staub und Teerbestandteilen sein, um Verunreinigungen im Motor (Ventile, Brennraum) zu vermeiden. Für die Nutzung des Pyrolysegases in Motoren sollte der Teergehalt 100 mg Teer/m³ und der Partikelgehalt 50 mg/m³ nicht überschreiten [4]. Für die Nutzung in Brennstoffzellen liegen die Mindestanforderungen deutlich höher, hier sollte der Teer nach Möglichkeit vollständig eliminiert werden. Da die meisten Versuche, Holzvergaser am Markt zu etablieren, an den zu hohen Teergehalten scheitern, muss der Senkung des Teergehaltes oberste Priorität eingeräumt werden.

5.2.2 Temperatureinfluss

Wie aus Abb. 8 ersichtlich ist, nimmt die Teerbelastung des Rohgases mit zunehmender Temperatur ab. Durch Erhöhung der Vergaserraumtemperaturen auf über 930 °C kann der Teergehalt ohne Gasreinigungsmaßnahmen auf 67 g/Nm³ gesenkt werden. Auch die Wasserstoffgehalte des Permanentgases sind in starkem Maße von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur nimmt der Wasserstoffgehalt zu.

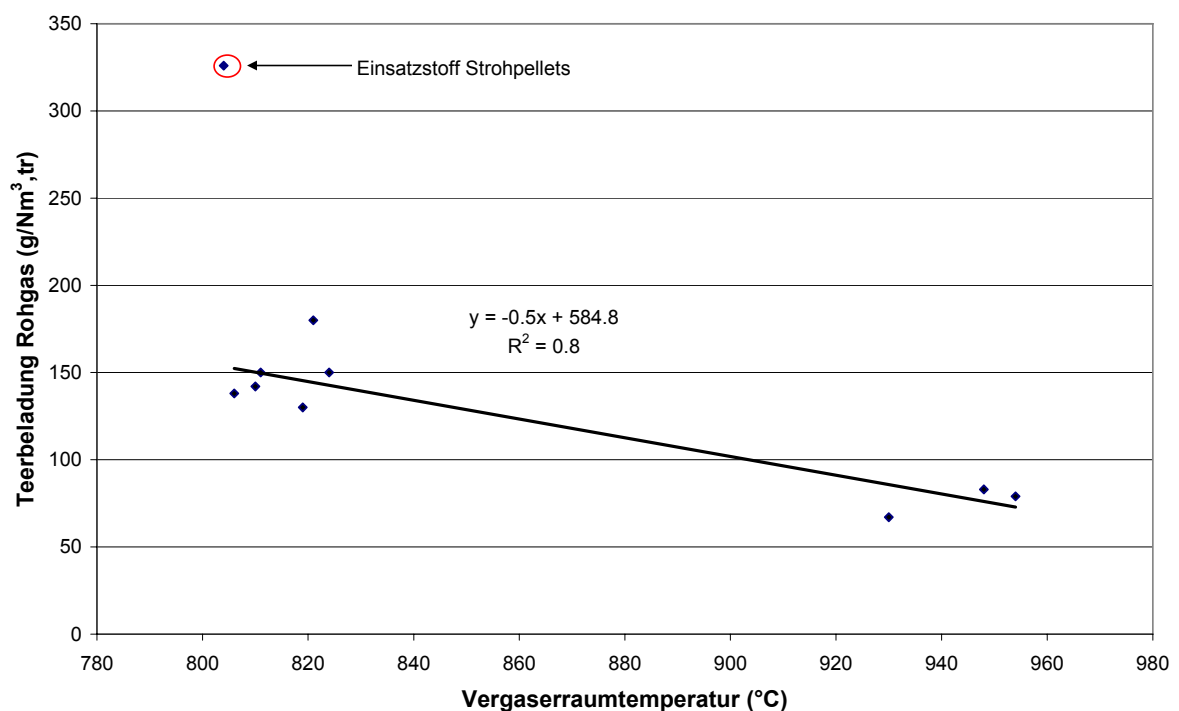


Abb. 8: Einfluss der Temperatur auf die Teerbelastung des Rohgases

5.2.3 Einfluss Feuchtegehalt und Additivstoffe

Im Rahmen der Versuche wurde überprüft, ob sich eine Erhöhung des Wassergehaltes der eingesetzten Biomasse positiv auf den Wasserstoffgehalt des Pyrolysegases auswirkt. Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier ist durch Erhöhung der H_2O -Konzentration in der Gasphase eine Verschiebung des homogenen Wassergasgleichgewichts („Wassergas-Shiftreaktion“) (Gl. 8) auf die Seite der Produkte zu erwarten. Die Erhöhung der H_2O -Konzentration in der Gasphase wurde durch eine Befeuchtung der eingesetzten Biomasse realisiert. Ein Vergleich der Versuchseinstellungen Nr. 1 und 3 zeigt, dass eine Erhöhung des Wassergehaltes der Einsatzbiomasse bei einer Vergaserraumtemperatur von ca. $815\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer geringfügigen Erhöhung des $H_2:CO$ -Verhältnisses (bei in etwa gleichbleibendem Kohlenstoffumsatzgrad und ohne Additiv) führt (Abb. 9). Einer Erhöhung des Kohlenstoffumsatzgrades, wie sie aufgrund des Boudouard-Gleichgewichtes (Gl. 5) zu erwarten wäre, steht möglicherweise eine kinetische Hemmung dieser heterogenen Gas/Feststoffreaktion entgegen.

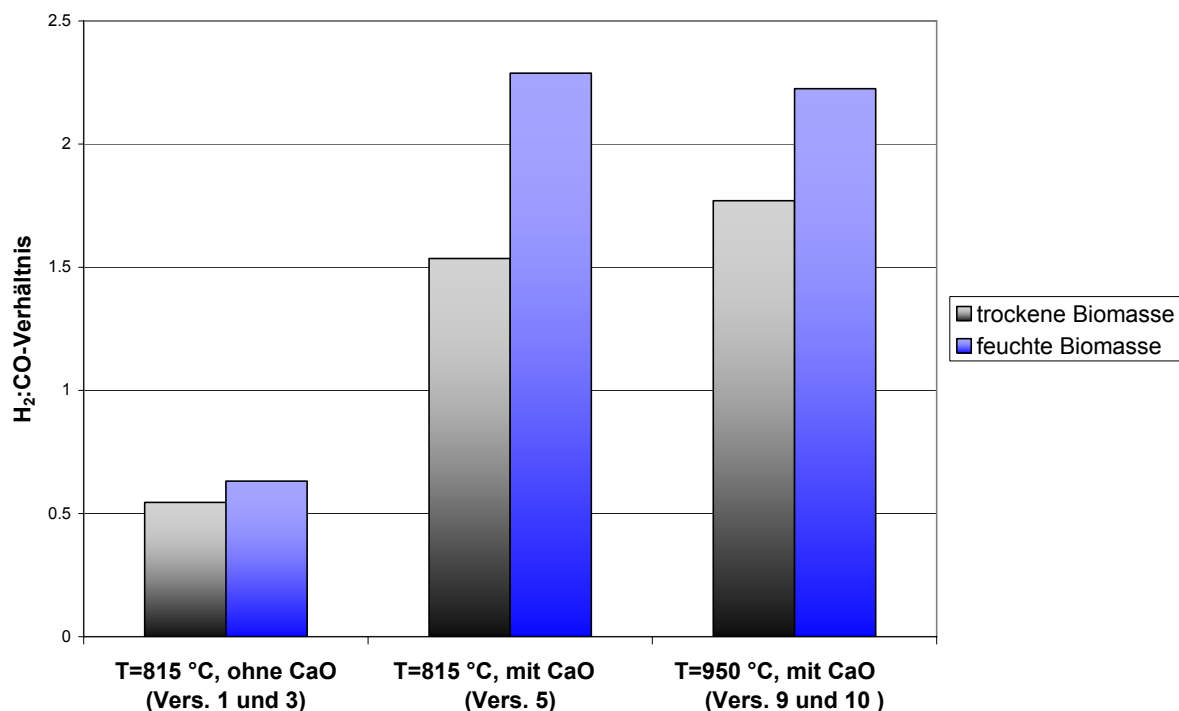


Abb. 9: Einfluss des Feuchtegehaltes der Biomasse auf das $H_2:CO$ -Verhältnis bei unterschiedlichen Temperaturen (mit und ohne CaO)

Bei den Versuchen, bei denen zusätzlich Branntkalk als Additivstoff eingesetzt wurde, führt die Befeuchtung der Biomasse zu einer deutlichen Zunahme des $H_2:CO$ -Verhältnisses im Pyrolysegas. Im Folgenden soll der Effekt der Biomassebefeuchtung bei Einsatz des Additivstoffes CaO bei zwei unterschiedlichen Temperaturen näher beleuchtet werden. Während durch die Befeuchtung der

Biomasse bei einer Vergaserraumtemperatur von etwa 815 °C das H₂:CO-Verhältnis um 47 % erhöht wird, steigt das H₂:CO-Verhältnis bei einer Vergaserraumtemperatur von 950 °C durch die Befeuchtung des Einsatzstoffes nur um 25 % (Abb. 9).

Für die Erhöhung des Wasserstoffgehaltes durch Befeuchtung und Zudosierung von Branntkalk kommen folgende Ursachen in Betracht:

- 1) Katalyse der Teercracking durch CaO → Abspaltung von H₂, CO, CO₂
- 2) Katalyse der Wassergas-Shiftreaktion (Gl. 8) durch CaO → Reaktion nähert sich dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand an.

Da die Zunahme des Wasserstoffgehaltes nicht mit einer Abnahme des Teergehaltes einhergeht, kann Hypothese 1 (bei den gewählten Versuchsbedingungen) verworfen werden. Die Tatsache, dass die Erhöhung des H₂:CO-Verhältniss durch Befeuchtung der Biomasse und Verwendung des Additivstoffes Branntkalk höher ausfällt als ohne Branntkalk deutet darauf hin, dass CaO die homogene Wassergas-Shiftreaktion katalysiert. Dadurch wird die Kinetik der Reaktion positiv beeinflusst, ohne dass das thermodyamische Gleichgewicht verändert wird. Der stärkere Anstieg des H₂:CO-Verhältnisses bei niedrigeren Temperaturen steht im Einklang mit der Tatsache, dass sich die Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shiftreaktion mit abnehmender Temperatur auf die Seite der Produkte verschiebt.

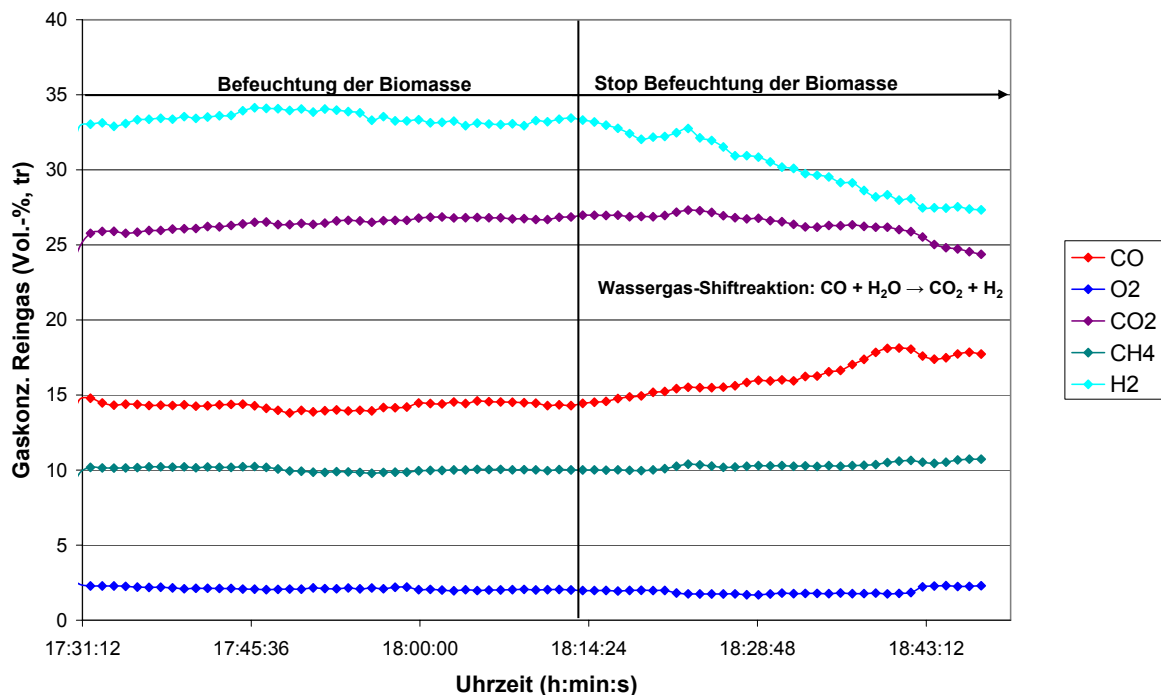


Abb. 10: Veranschaulichung der Wassergas-Shiftreaktion ($T_{\text{Vergaserraum}}=819$ °C, 10 Ma.-% CaO)

Ein weiteres Indiz für Hypothese 2 ist die Tatsache, dass sich neben dem $H_2:CO$ -Verhältnis auch das $CO_2:CO$ -Verhältnis erhöht:

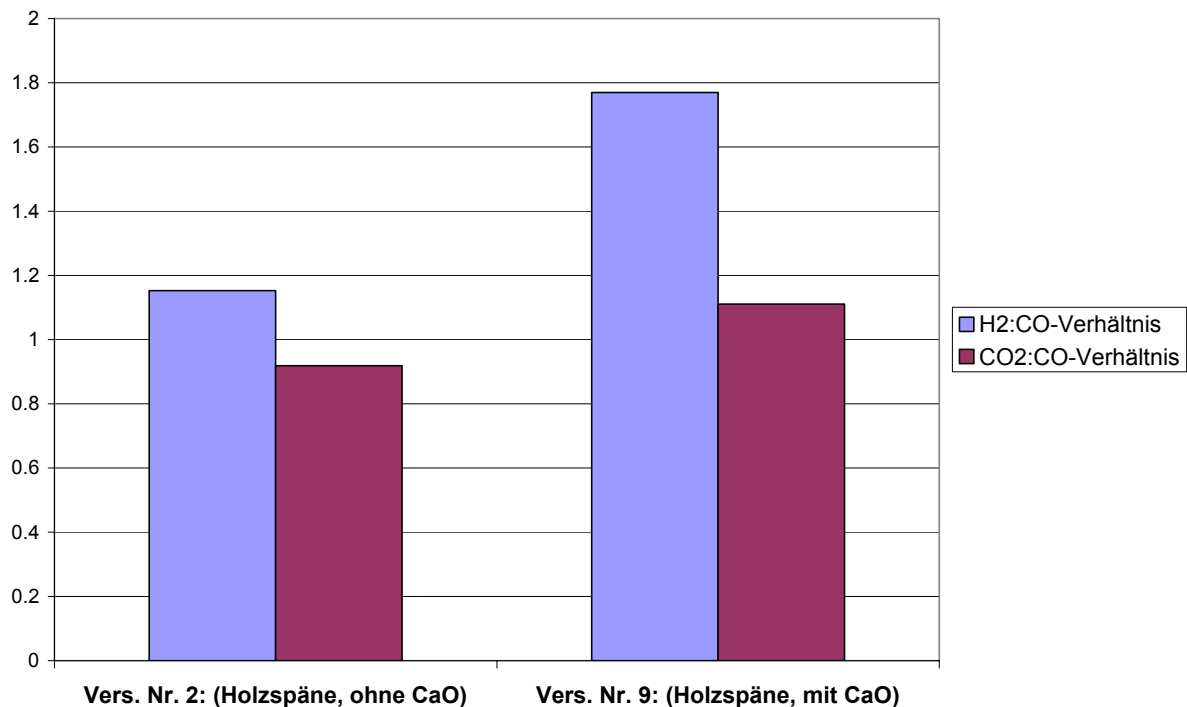


Abb. 11: Änderung des $H_2:CO$ - und $CO_2:CO$ -Verhältnisses bei Verwendung des Additivstoffes Branntkalk (CaO).

Es muss beachtet werden, dass der Erhöhung des Wassergehalts zum Zwecke der Erhöhung der H_2 -Konzentration Grenzen gesetzt sind. Zum einen fördern hohe Wassergehalte ($> 45\%$) die Teerbildung (vgl. Versuche Nr. 1 und 3, Abb. 12). Zum anderen wirkt sich ein hoher Wassergehalt des Einsatzstoffes negativ auf den Heizwert der Einsatzbiomasse und den Kaltgaswirkungsgrad aus.

Beim Einsatz des Additivstoffes Dunit konnte kein nennenswerter Einfluss auf die Gaszusammensetzung beobachtet werden.

5.3 Feste und flüssige Pyrolyserückstände

5.3.1 Fester Pyrolyserückstand

Der feste Pyrolyserückstand setzt sich zusammen aus der Biomasseasche und dem nicht umgesetzten Kohlenstoffanteil der Biomasse. Die C-Gehalte des Pyrolyserückstandes schwanken zwischen 35,2 und 90,3 % in Abhängigkeit vom Additivstoffanteil, dem verwendeten Einsatzstoff und den Versuchsbedingungen (Tab. 4).

Tab 4: Kohlenstoff- und Aschegehalte der festen Pyrolyserückstände

Versuch Nr.	C-Gehalt (%)	Aschegehalt (%)	Versuch Nr.	C-Gehalt (%)	Aschegehalt (%)
1	90.3	1.9	7	69.8	24.2
2	88.0	1.9	8	77.1	18.1
3	88.5	2.2	9	57.4	26.4
4	48.5	30.0	10	42.1	38.1
5	56.0	27.0	11	53.2	30.3
6	42.3	46.6	12	35.2	41.4

5.3.2 Teere und Wasser

Ziel der Pyrolyse/Vergasung ist es, den Kohlenstoff der Einsatzbiomasse möglichst vollständig in die Gasphase zu überführen. Im Rohgas enthaltene kondensierbare Bestandteile wie Teere und Wasser sind dabei prinzipiell unerwünschte Nebenprodukte.

Ziel der Versuche war es unter anderem, durch geeignete Primärmaßnahmen ein möglichst teearmes Rohgas zu erzeugen. Hierzu wurde Branntkalk (CaO) als Additivstoff zudosiert. Der Einfluss von Branntkalk auf die Teerbeladung des Rohgases lässt keine eindeutige Aussage zu. Die Versuche 2, 9, 10 (alle bei $T_{\text{Vergaserraum}} > 930 \text{ °C}$) weisen ähnliche Teergehalte auf (siehe Abb. 12). Somit hat weder die Zudosierung von Branntkalk zum Einsatzstoff Holz (Versuche 2 und 9) noch die anschließende Befeuchtung der Holzspäne (Versuche 9 und 10) einen nennenswerten Einfluss auf die Teerbeladung. Auch durch eine Erhöhung der Verweilzeiten im Vergaserraum ändert sich die Teerbeladung nicht signifikant (Versuche 10 und 11). Demgegenüber ist bei einer Zudosierung von CaO bei einer geringeren Vergaserraumtemperatur von 815 °C eine leicht Abnahme der Teerbeladung des Rohgases von 150 auf 130 g/Nm^3 erkennbar (Versuche 4 und 5, Abb. 12).

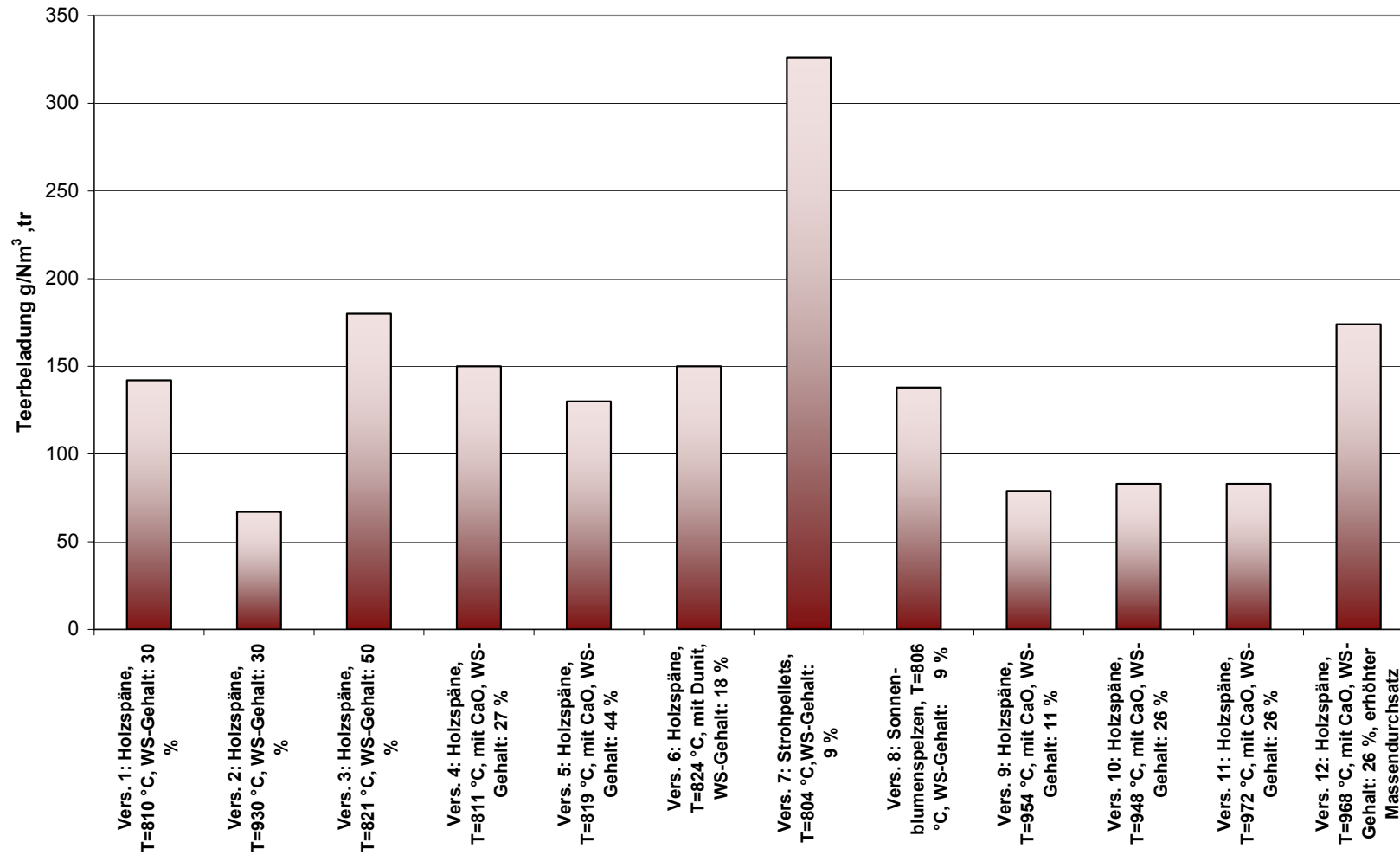


Abb. 12: Teerbelastungen des Rohgases bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen

Die höchsten Teergehalte (326 g/Nm^3) werden beim Einsatz von Strohpellets erreicht. Die gemessene Teerbeladung des Rohgases ist hier mehr als doppelt so hoch wie die mittlere Teerbeladung bei der Holzpyrolyse. Hohe Wassergehalte ($>45\%$) des Einsatzstoffes führen ebenso wie eine Erhöhung des Massendurchsatzes zu einer Zunahme der Teerbeladung des Rohgases. Wie bereits in Kap. 5.2.2 gezeigt werden konnte, nimmt der Teergehalt mit zunehmender Temperatur ab. Um eine weitergehende Verminderung der Teerkonzentration zu erreichen wurde das Gas im Gegenstrom durch zwei Wäscher (H_2O - und Rapsmethylesterwäscher) und einen Aktivkohle-Festbettadsorber geleitet. Damit ist es gelungen, die Teergehalte im Reingas bis auf 3 g/Nm^3 zu senken. Trotz der durchgeführten Reinigungsmaßnahmen liegen die Teergehalte noch über den Mindestanforderungen für die Nutzung des Gases in Blockheizkraftwerken. Um einen langzeitstabilen Betrieb zu gewährleisten ist eine weitergehende Gasreinigung zwingend erforderlich.

Mit zunehmendem Wassergehalt des Einsatzstoffes steigt auch der Wassergehalt im Pyrolyse-Rohgas (Abb. 13). Da hohe Wassergehalte im Rohgas für eine energetische Nutzung des Gases problematisch sind, sollte der Einsatz sehr feuchter Biomassen nach Möglichkeit vermieden werden.

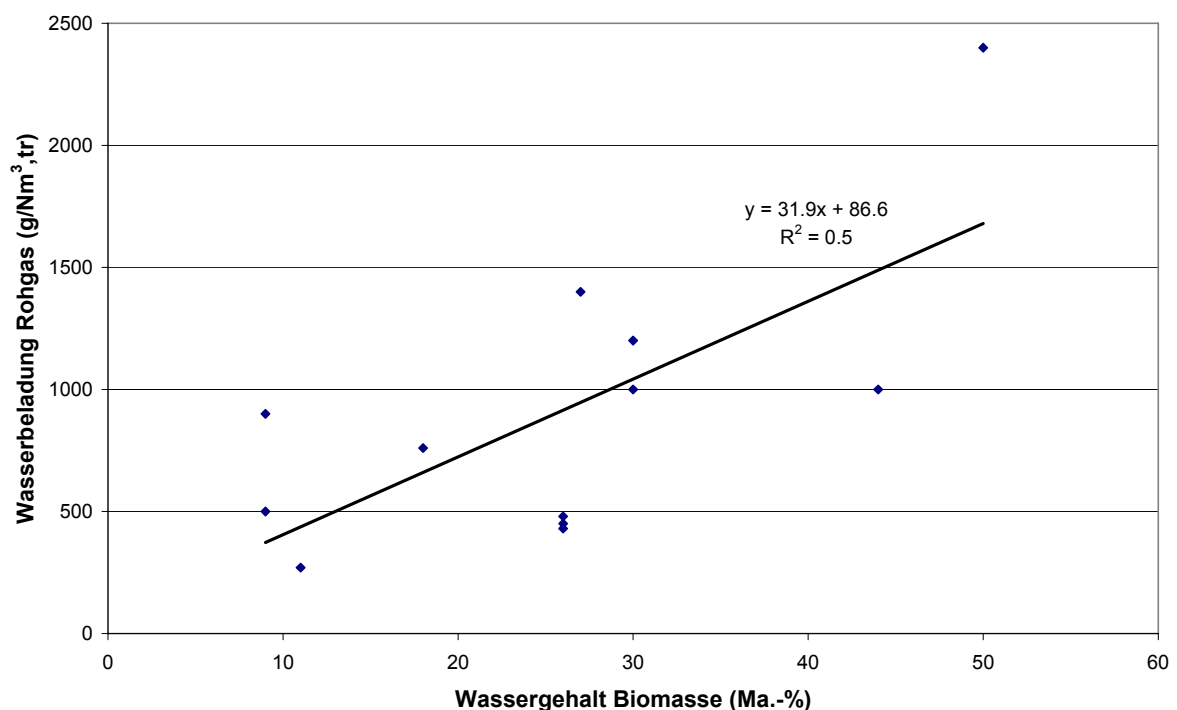


Abb. 13: Zusammenhang zwischen der Wasserbeladung des Rohgases und dem Wassergehalt des Einsatzstoffes

Der Einfluss des Additivstoffes CaO auf die Wasserbeladung des Rohgases wird bei einem Vergleich der Versuche 2 und 9 sowie 3 und 4 (Tab. A 3) deutlich. Beim

Einsatz von CaO sind die Wassergehalte im Rohgas deutlich niedriger als ohne CaO, trotz ähnlichen Wassergehalten der Einsatz-Biomasse und gleichen Vergaserraumtemperaturen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass Branntkalk die Wassergas-Shiftreaktion katalysiert und eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Wasserstoffes bewirkt.

5.4 Effizienz der Pyrolyse/Vergasung

5.4.1 Kohlenstoff-Umsatzgrad

Tab 5: C-Umsatzgrad

Versuch Nr.	C-Umsatzgrad (%)	Versuch Nr.	C-Umsatzgrad (%)
1	56	7	38
2	58	8	25
3	52	9	52
4	73	10	76
5	33	11	58
6	78	12	76

Aufgrund des Massenbilanzfehlers und des nicht näher bestimmten Flugkoksanteils im Rohgas, ist der nach Gl. 10 berechnete C-Umsatzgrad mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Darüber hinaus wird durch die Nichtberücksichtigung des im Flugkoks gebundenen Kohlenstoffes der C-Umsatzgrad systematisch überschätzt.

Der Kohlenstoffumsatzgrad ist gegenüber anderen Vergaserbauarten wie z. B. Wirbelschichtvergäsern vergleichsweise gering. Dies ist insbesondere auf den schlechteren Wärme- und Stoffübergang zurückzuführen. Durch eine Erhöhung der Verweilzeit der Biomasse im Vergaserraum des Pyrators konnte der C-Umsatzgrad nur geringfügig gesteigert werden (Versuche 9 und 11, Tab. 5). Eine signifikante Erhöhung des C-Umsatzgrades wurde dagegen durch eine Befeuchtung der Biomasse erzielt (Versuche 9 und 10, Tab. 5).

5.4.2 Kaltgaswirkungsgrad

Bei den Versuchen Nr. 6-10 wurden die Kaltgaswirkungsgrade aus der gemessenen Gaszusammensetzung (inkl. C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_2H_2) und dem bekanntem Enthalpiestrom des Biomassenstromes berechnet. Aufgrund des schlechten Kohlenstoffumsatzgrades werden im Durchschnitt nur etwa 17 % der Energie des

Einsatzstoffes in das Permanentgas überführt. Der höchste Kaltgaswirkungsgrad wird bei Versuch Nr. 10 (Einsatzstoff: Holzspäne, T=954 °C, 10 % CaO, Befeuchtung der Biomasse) erreicht (Abb. 14).

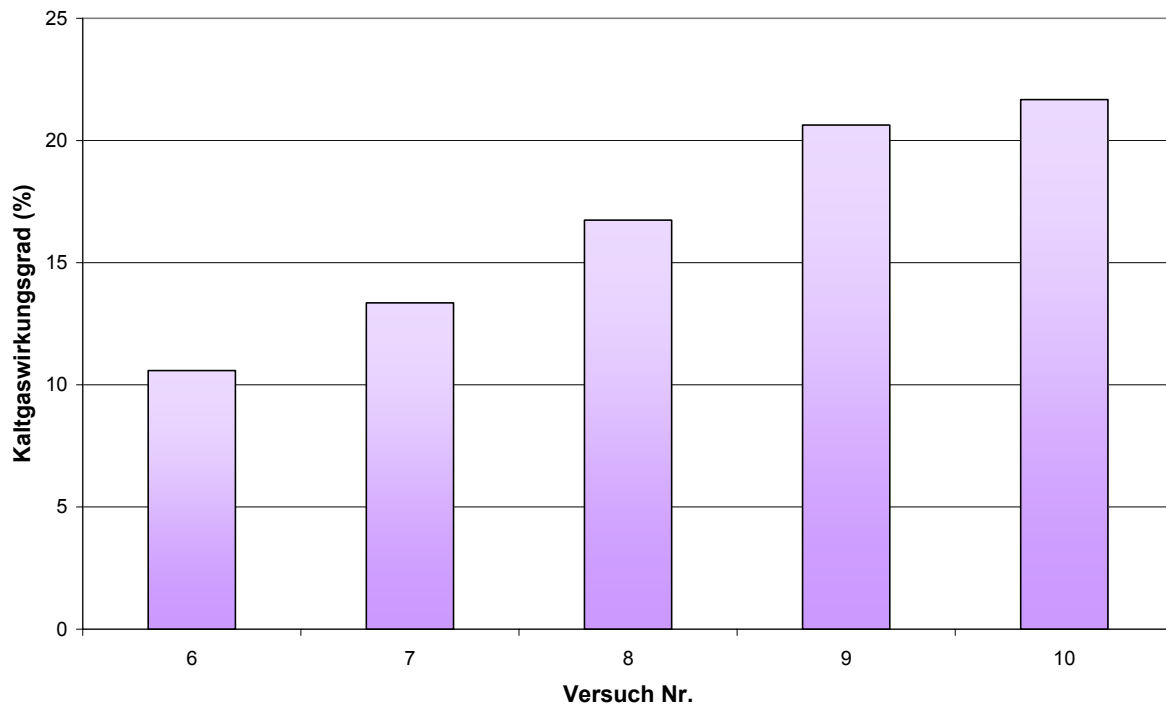


Abb. 14: Kaltgaswirkungsgrad

5.4.3 Heizwert des Pyrolysegases

Durch die Biomasse-Pyrolyse im Pyrator wird ein mittelkalorisches Nutzgas mit einem Heizwert von 12,8-15,6 MJ/Nm³ erzeugt. Damit liegt der Heizwert höher als bei der direkten, autothermen Vergasung mit Luft oder reinem Sauerstoff (4-6 MJ/Nm³ bzw. 10 bis 12 MJ/Nm³) [5].

Obwohl die Kohlenwasserstoffe C₂H₆, C₃H₈, C₂H₄, C₃H₆, C₂H₂ mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle spielen (< 5 Vol.-%) tragen sie aufgrund ihres hohen Heizwertes erheblich zum Gesamtheizwert des Permanentgases bei. Der Anteil der Kohlenwasserstoffe am Heizwert des Permanentgasstromes variiert zwischen 6 und 33 %.

6. Zusammenfassung

Die **Teerbelastung** des Rohgases variiert in Abhängigkeit vom Einsatzstoff und den Prozessbedingungen zwischen 67 g/Nm^3 und 326 g/Nm^3 . Durch absorptive und adsorptive Gasreinigung konnten die Teergehalte bis auf 3 g/Nm^3 gesenkt werden. Der Teergehalt des Rohgases hängt maßgeblich von folgenden Parametern ab:

- Pyrolysetemperatur: Abnahme des Teergehaltes mit zunehmender Temperatur
- Art des Einsatzstoffes: Besonders hohe Teergehalte bei halmgutartigen Einsatzstoffen wie Stroh
- Wassergehalt: Verstärkte Teerbildung bei hohen Wassergehalten (>45 %)
- Additivstoff Branntkalk (CaO): leichte Abnahme des Teergehaltes bei $T=815 \text{ }^\circ\text{C}$, keine signifikante Änderung des Teergehaltes bei hohen Vergaserraumtemperaturen ($T=930 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei der Pyrolyse von Biomasse im Pyrador können durch Zudosieren von Branntkalk (CaO) hohe **Wasserstoffgehalte** von bis zu 48 % erreicht werden. Die hohen Wasserstoffkonzentrationen bei Verwendung des Additivstoffes Branntkalk sind eine Folge des im Vergleich zu anderen Pyrolyse/Vergasungs-Apparaten niedrigen Kohlenstoffumsatzgrades. Außerdem werden hohe H_2 -Gehalte im Rohgas begünstigt durch:

- hohe Temperaturen im Vergaserraum
- allotherme Vergasung (Zufuhr der Energie von außen)
- geringe Luftüberschusszahlen → Falschlufzutritt sollte nach Möglichkeit verhindert werden!
- calciumreiche Biomassen (z.B. Sonnenblumenspelzen)
- Zudosierung von Branntkalk
- Befeuchtung der Biomasse

Der Einfluss des **Feuchtegehaltes** auf den Wasserstoffgehalt des Pyrolysegases muss differenziert betrachtet werden. Während ohne den Einsatz von Branntkalk nur ein geringer Effekt des Feuchtegehaltes auf die Wasserstoffkonzentration beobachtet werden kann, verursacht die Befeuchtung der Biomasse bei gleichzeitiger Zudosierung des Additivstoffes Branntkalk eine deutliche Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Pyrolysegas. Die Erhöhung des $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnisses durch Befeuchtung der Biomasse fällt bei niedrigen Temperaturen höher aus als bei hohen Temperaturen.

7. Optimierungspotenzial

Ein Problem beim Betrieb des Pyrators in der praktischen Anwendung stellt die unterschiedliche Qualität der Einsatzstoffe dar. Aus den Versuchen geht hervor, dass beim Einsatz unterschiedlicher Biomassen die Gaszusammensetzung und die Teergehalte erheblich variieren. Um ein Gas mit konstanter Zusammensetzung zu erzeugen und einen stabilen Betrieb des Pyrators zu gewährleisten, ist eine Anpassung der Prozessführung an den Einsatzstoff unumgänglich. Dies betrifft insbesondere die eventuell erforderliche Befeuchtung und den Einsatz von Additivstoffen. Das erzielbare $H_2:CO$ -Verhältnis ist stark von der Art und der chemische Beschaffenheit der Biomasse abhängig. Um bei calciumarmen Biomassen wie z. B. Holz hohe H_2 -Gehalte im Pyrolysegas zu erreichen empfiehlt sich der Einsatz des Additivstoffes Brannkalk (CaO), was allerdings mit erhöhten Kosten verbunden ist. Bei calciumreichen Biomassen wie z.B. Sonnenblumenspelzen muss entsprechend weniger CaO zudosiert werden.

Auch die Teergehalte weisen eine starke Abhängigkeit vom Einsatzstoff auf. Insbesondere bei den halmgutartigen Biomassen wie z.B. Strohpellets treten (auch bei erhöhten Temperaturen von 950 °C) sehr hohe Teergehalte im Rohgas auf. Für die Nutzung dieser Gase in dezentralen Blockheizkraftwerken ist eine entsprechend aufwendige Gasreinigung erforderlich. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es möglicherweise günstiger, sich auf den Einsatz von Biomassen, die wenig Teer produzieren (z.B. Holz), zu beschränken. In jedem Fall müssen für die energetische Nutzung des Gases in BHKW's weitergehende Reinigungsmaßnahmen ergriffen werden. Zur weiteren Senkung des Teergehaltes im Rohgas wird der Einsatz eines Nass-Elektrofilters empfohlen. Dieser eignet sich insbesondere deshalb, weil die im Pyrolysegas enthaltenen Teerverbindungen meist in Form feinverteilter Tröpfchen vorliegen und somit im elektrischen Feld abgeschieden werden können. Beim Betrieb des Pyrators muss ferner berücksichtigt werden, dass eine Erhöhung des Massendurchsatzes zu einer Zunahme der Teerbeladung des Rohgases führt, wie in den Versuchen gezeigt werden konnte. Für eine Nutzung des Gases in Gasmotoren müssen außerdem Maßnahmen zur Entstaubung des Rohgases getroffen werden.

Durch die in den Pyrator eintretende Falschluff werden die Gaszusammensetzung (insbesondere der H_2 -Gehalt) und der Heizwert des entstehenden Gases negativ beeinflusst. Dies kann durch eine Anpassung des abgesaugten Volumenstromes an die entstehende Rohgasmenge verhindert werden. Es darf nur soviel Gas abgesaugt werden, wie beim Pyrolysevorgang entsteht. Um dies zu erreichen ist es zweckmäßig eine automatische Regelung des Druckes (Regelgröße) im Pyratorinnenraum zu installieren.

Wie sich bei den Versuchen herausgestellt hat, kann die für die Pyrolyse erforderliche Energiemenge vollständig durch Nutzung der Restenergie der Pyrolyserückstände gedeckt werden. Dies sollte im Sinne einer höheren Energieeffizienz angestrebt werden.

8. Anhang

Tab. A 1: Gaszusammensetzung Permanentgas (Vol.-%, tr), K-UTEK-Analysewerte

Vers. Nr.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	N ₂	Rest
6	19.48	27.98	15.78	11.18	1.020	0.098	1.625	0.726	0.054	20.04	2.20
7	33.19	21.96	20.55	16.37	1.867	0.270	2.151	1.211	0.034	0.53	1.86
8	31.93	12.87	27.81	16.87	2.381	0.134	2.984	1.688	0.019	1.48	1.84
9	23.51	18.32	36.74	13.26	0.963	0.019	1.906	0.122	0.025	3.53	1.60
10	24.05	16.77	42.16	11.81	0.815	0.026	2.009	0.172	0.051	0.51	1.65

Tab. A 2: Gaszusammensetzung Rohgas (Vol.-%)

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	N ₂ + Rest	H ₂ O	Teer
6	13.18	19.25	8.10	8.01	0.781	0.083	1.165	0.581	0.036	9.55	37.79	1.47
7	15.25	10.09	9.44	7.52	0.858	0.124	0.988	0.556	0.016	1.10	51.44	2.62
8	19.40	7.82	16.89	10.25	1.446	0.081	1.813	1.026	0.012	2.01	37.79	1.47
9	17.41	13.58	27.22	9.83	0.713	0.014	1.412	0.090	0.019	3.81	24.89	1.02
10	14.92	10.40	26.16	7.32	0.505	0.016	1.247	0.107	0.031	1.33	37.05	0.90

Tab. A 3: Teerbeladung, Wasserbeladung und Gesamt-Kondensatmenge des Rohgases

Versuch Nr.	Teerbeladung Rohgas (g/Nm ³)	Wasserbeladung Rohgas (g/Nm ³)	Gesamt-Kondensatmenge (g/Nm ³)
1	142	1200	1342
2	67	1000	1067
3	180	2400	2580
4	150	1400	1550
5	130	1000	1130
6	150	760	910
7	326	900	1226
8	138	500	638
9	79	270	349
10	83	480	563
11	76	450	526
12	174	430	604

Tab. A 4: Gaszusammensetzung Permanentgas (Vol.-% tr), Zusatzversuch (9 kg Holzspäne + 4 kg CaO + 2 kg H₂O), K-UTEK-Analysewerte:

CO ₂	CO	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	Rest
18.888	13.764	48.521	1.447	13.856	1.052	0.030	2.240	0.166	0.036	0

9. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Schematischer Aufbau eines PYRATORS.....	5
Abb. 2-2: Aktorenliste.....	8
Abb. 2-3: SPS und Fuzzy-Regler.....	8
Abb.2-4: PYRATOR im Technikum der CUTEC (Eingehauster Apparat mit diversen Ver- und Entsorgungsrohrleitungen).....	11
Abb. 2-7: Schematische Darstellung der Messgasaufbereitung, Onlineanalyse und Teerprobenahmeapparatur.....	15
Abb. 2-8: Probenahmesystem zur Kondensatbestimmung.....	17
Tab 1: Heizwerte von H ₂ , CO, CH ₄	18
Abb. 1: Druck- und Temperaturabhängigkeit der heterogenen Vergasungs-gleichgewichte (oben: hydrierende Vergasung, unten links: Boudouard-Reaktion, unten rechts: heterogene Wassergas-Reaktion).....	20
Abb. 2: Druck- und Temperaturabhängigkeit der homogenen Vergasungs-gleichgewichte (links: homogene Methanbildungsreaktion, rechts: homogene Wassergasreaktion („Wassergas-Shiftreaktion“)).....	21
Tab 2: Versuchseinstellungen.....	22
Abb. 3: Massenbilanz für die thermische Zersetzung ohne die Hilfsenergie Heizöl.....	25
Tab 3: Massenströme.....	25
Abb. 4: Energiebilanz.....	26
Abb. 5: Exemplarische Rohgaszusammensetzung (Versuch Nr. 10).....	28
Abb. 6: Online-Analyse: Gaszusammensetzung des Permanentgases (Vol.-%, tr) bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen.....	29
Abb. 7: Zusammenhang zwischen der Teerbeladung und der Methankonzentration des Pyrolysegases (Einsatzstoff Holz, mittlere Vergaserraumtemperatur: 814 °C).....	30
Abb. 8: Einfluss der Temperatur auf die Teerbeladung des Rohgases.....	32
Abb. 9: Einfluss des Feuchtegehaltes der Biomasse auf das H ₂ :CO-Verhältnis bei unterschiedlichen Temperaturen (mit und ohne CaO).....	33
Abb. 10: Veranschaulichung der Wassergas-Shiftreaktion (T _{Vergaserraum} =819 °C, 10 Ma.-% CaO).....	34
Abb. 11: Änderung des H ₂ :CO- und CO ₂ :CO-Verhältnisses bei Verwendung des Additivstoffes Branntkalk (CaO)......	35
Tab 4: Kohlenstoff- und Aschegehalte der festen Pyrolyserückstände.....	36
Abb. 12: Teerbeladungen des Rohgases bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen.....	37
Abb. 13: Zusammenhang zwischen der Wasserbeladung des Rohgases und dem Wassergehalt des Einsatzstoffes.....	38
Tab 5: C-Umsatzgrad.....	39
Abb. 14: Kaltgaswirkungsgrad.....	40
Tab. A 1: Gaszusammensetzung Permanentgas (Vol.-%, tr), K-UTEC-Analysewerte.....	44
Tab. A 2: Gaszusammensetzung Rohgas (Vol.-%).....	44
Tab. A 3: Teerbeladung, Wasserbeladung und Gesamt-Kondensatmenge des Rohgases.....	44
Tab. A 4: Gaszusammensetzung Permanentgas (Vol.-% tr), Zusatzversuch (9 kg Holzspäne + 4 kg CaO + 2 kg H ₂ O), K-UTEC-Analysewerte:.....	44

10. Literaturverzeichnis

[1]: Rammler, E.: Verbrennungs- und Vergasungslehre, 6. Lehrbrief, Teubner-Verlag, 1963

[2]: Rösch, Chr.; Wintzer, D.: Vergasung und Pyrolyse von Biomasse. Monitoring "Nachwachsende Rohstoffe", 2. Sachstandsbericht, TAB Arbeitsbericht 49, 1996

[3]: Higman, C., van der Burgt, M.: Gasification , Elsevier, 2003, ISBN: 0-7506-7707-4

[4]: Nussbaumer T.: Neue Erkenntnisse zur thermischen Nutzung von Holz, Bundesanstalt für Energiewirtschaft Zürich, 1994

[5]: Scheoters, J.: The fluidized bed gasification of charcoal, Dissertation, Freie Universität Brüssel, 1983
