

Pedro Miguel D'Jesús Montilva

Die Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser

Untersuchung des Einflusses
von Prozessvariablen und
Edukteigenschaften



Pedro Miguel D'Jesús Montilva

Die Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser

Untersuchung des Einflusses von Prozessvariablen und Edukteigenschaften

Die Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser

Untersuchung des Einflusses von Prozessvariablen und
Edukteigenschaften

von
Pedro Miguel D'Jesús Montilva



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2007

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2007
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-161-3

**Die Vergasung von realer Biomasse
in überkritischem Wasser:
Untersuchung des Einflusses von Prozessvariablen
und Edukteigenschaften**

Zur Erlangung
des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(Dr.-Ing.)

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen
der Universität Karlsruhe (T.H.)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Ing. Pedro Miguel D'Jesús Montilva
aus Mérida, Venezuela

Referent: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki
Korreferent: Prof. Dr. Eckard Dinjus

Tag des Kolloquiums: 13. April 2007

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2002-2005 am Institut für Technische Chemie-Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren des Forschungszentrums Karlsruhe und am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH).

Zuerst möchte ich mich bei Gott bedanken. Er hat mir die Motivation gegeben und dieser Beitrag zur der Nutzung von Erneuerbarenergie ermöglicht.

Danke schön möchte ich Ihnen sagen, liebe Frau Prof. Dr. B. Kraushaar-Czarnertzki. Seit unserem ersten ausgetauschten Email (damals noch auf Englisch) waren Sie sehr freundlich und ehrlich. Sie haben die Betreuung meiner Doktorarbeit sehr freundlich übernommen. Mit Ihren konstruktiven Anregungen und mit Ihrer wesentlichen Beitrag zur Diskussion der erzielten Ergebnissen führten Sie dazu, dass diese Arbeit gestalten werden konnte.

Herrn Prof. Dr. E. Dinjus möchte ich herzlich bedanken. Sie haben mir die Gelegenheit gegeben, diese Arbeit an Ihrem Institut durchzuführen zu dürfen. Sie waren auch sehr offen für Diskussionen und haben die Korreferats kritisch übernommen.

Lieber Herr Dr. N. Boukis, ohne Sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich habe es wirklich genossen, mit Ihnen drei Jahre lang zusammen zu arbeiten. Sie waren immer hilfbereit und diskussionfreudig, wenn ich zu Ihnen gekommen bin.

An meinen Studenten: Frau Dipl.-Ing. Jana Stahl, Fr. Msc. Vilailuck Siruwongrungsom, Herr Dipl.-Ing Cristian Artiel Garcia, Herrn Msc. Alain Dominguez und Herrn Msc. Denny Budisulistyo, die in Rahmem ihrer Masterthesis, Studien- und Diplomarbeiten wichtige Beiträge zu dieser Arbeit geliefert haben, richte ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

Frau Dr.-Ing. O. Aschenbrenner, meine Ortrudcita. Mit Dir bin ich gewachsen. Du bist immer da gewesen, wenn ich irgendwelche Hilfe brauchte. Du warst eine ausgezeichnete Kollegin und bist eine wahre Freundin.

Frau Dr.-Ing. D. Serendyska, Frau Dr.-Ing. F. Mesri, Frau Dr. G. Akgul, „meine Kleinen“. Das Leben hat uns zusammengebracht. Ihr seid meine gute Freundinin. Mit Euch habe ich viel von Leben gelernt. Ihr habt Salz zu diese 3 Jahren gegeben.

An alle meine Freunde der KHG, Tusuy, Straba, etc, die andere Einblicke des Lebens mir geschenkt haben, möchte ich speziell danken.

Y a mi familia, que aunque estando tan lejos, siempre estuvieron presentes. Este trabajo se los dedico a ustedes, porque con la educación recibida en casa pude venir a Alemania a culminar un objetivo en mi vida.

INHALTVERZEICHNIS

INHALTVERZEICHNIS	I
SYMBOLVERZEICHNIS	V
Griechische Symbole	v
I. EINLEITUNG	1
1.1 Ausgangssituation	1
1.2 Aufgabenstellung	3
II. ÜBERKRITISCHES WASSER	4
2.1 Definition und Bedeutung	4
2.1.1 Überkritisches Fluid	4
2.1.2 Vorteile von Wasser	5
2.2 Eigenschaften von Wasser (von Umgebungs- zu überkritischen Bedingungen)	5
2.3 Anwendungen des überkritischen Wassers	6
2.3.1 Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium	6
2.3.2 Überkritisches Wasser als Reaktant	6
III. ENERGETISCHE NUTZUNG VON BIOMASSE	8
3.1 Biomasse als Energieträger	8
3.1.1 Ziel der energetischen Nutzung von Biomasse	8
3.1.2 Perspektiven der Biomassennutzung	8
3.1.3 Bereitstellung der Biomasse	9
3.2 Energetische Pflanzen	9
3.2.1 Mais	10
3.2.1.1 Maissilage	10
3.2.1.2 Maisstärke	11
3.2.2 Grünschnitt	11
3.3 Verfahren zur Energiegewinnung aus Biomasse	11
3.3.1 Biodiesel	12
3.3.2 Bioethanol	12
3.3.3 Biogas	13
3.3.4 Synthesegas	13
3.3.5 Wasserstoff	14
3.4 Grundlagen der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser	14
3.4.1 Edukte	15
3.4.2 Chemische Reaktionen	15
3.4.3 Thermodynamik	17
3.4.4 Merkmale des Prozesses	17
3.4.5 Stand der Technik	18
3.4.5.1 Einfluss der Prozessvariablen	18
3.4.5.2 Einfluss der Eduktvorbereitung	19

Inhaltsverzeichnis

3.4.5.3 Pilot-Anlage VERENA	21
3.4.6 Wirtschaftlichkeit und Energieeffizienz der Vergasung in überkritischem Wasser	22
IV. METHODIK	23
4.1 Abgrenzung der Arbeit	23
4.2 Methodische Vorgehensweise	23
V. EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE	25
5.1 Beschreibung der Laboranlage KORFU	25
5.1.1 Förderungssystem	25
5.1.2 Reaktor	25
5.1.2.1 Reaktormaterial	25
5.1.2.2 Horizontale Konfiguration des Reaktors	26
5.1.2.3 Umbau des Reaktors zu einer vertikalen Konfiguration mit externem Vorwärmer	26
5.1.3 Phasentrennung	27
5.2 Vorbereitung der Edukte	28
5.2.1 Maisstärke	28
5.2.2 Klee-Grünschnitt	28
5.2.3 Maissilage	29
5.2.4 Apparaturen zur Biomassezerkleinerung	29
5.3 Analysemethoden zur Bestimmung der Reaktionsvariablen	30
5.3.1 Gasphase	30
5.3.1.1 Zusammensetzung der Gasphase	30
5.3.1.2 Durchfluss des Gasprodukts	31
5.3.2 Flüssigphase	31
5.3.2.1 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts des Abwassers	31
5.3.2.2 Identifizierung von Schadstoffen im Abwasser	31
5.3.2.2 Bestimmung des Volumenstroms der Flüssigprodukte	31
5.3.3 Feststoff	32
5.3.3.1 Zusammensetzung der Feststoffe	32
5.3.3.2 Weender-Analyse und Trockenmasse der Biomasseproben	32
5.3.3.3 Bestimmung des Brennwertes der Biomasseproben	33
5.3.3.4 Bestimmung der Transporteigenschaften der Biomasseedukte	33
5.3.3.5 Partikelgrößenverteilung der angesetzten Biomasseedukte	34
5.4 Durchführung der Versuche	34
5.4.1 Aktivierung des Reaktors	34
5.4.2 Befüllung des Druckbehälters	34
5.4.3 Versuchsdurchführung	35
5.5 Versuchsauswertung	36
5.5.1 Bestimmung der operationalen Verweilzeit	36
5.5.2 Bestimmung der Reaktionstemperatur	38
5.5.3 Bestimmung des Reaktionsdruckes	39
5.5.4 Bestimmung der Gasausbeute und -Produktion	39
5.5.5 Auswertung der katalytischen Aktivität der Reaktorwand	40
VI. VORVERSUCHE ZUR VERFAHRENTWICKLUNG	41
6.1 Vorversuche mit Xanthan in überkritischem Wasser	41
6.2 Verhinderung der Verstopfung durch verfahrenstechnische Maßnahmen	41
6.2.1 Einfluss des Temperaturprofils auf die Feststoffbildung	42
6.2.2 Einfluss des Druckes auf die Feststoffbildung	45

6.2.3 Verweilzeit	46
6.2.4 Verwendung von Additiven	47
6.3 Korrosion und Einfluss der Reaktorwand in der Vergasung von Biomasse	48
6.3.1 Korrosion	48
6.3.2 Einfluss der Reaktorwand	50
VII. EINFLUSS DER PROZESSVARIABLEN	53
7.1 Einfluss des Druckes auf die Vergasung von Biomasse	53
7.1.1 Einfluss des Druckes auf die Gasproduktion	53
7.1.2 Einfluss des Druckes auf die Gaszusammensetzung	55
7.1.3 Einfluss des Druckes auf den Kohlenstoffgehalt des Abwassers	56
7.1.4 Unterkritischer Druck	57
7.2 Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Biomasse	59
7.2.1 Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Maisstärke	59
7.2.2 Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Grünschnitt	60
7.2.3 Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Maissilage	61
7.2.3.1 Gasausbeute als Funktion der Temperatur	61
7.2.3.2 Gaszusammensetzung als Funktion der Temperatur	62
7.2.3.3 Kohlenstoffgehalt des Abwassers als Funktion der Temperatur	65
7.2.3.4 Feststoffbildung als Funktion der Temperatur	66
7.2.3.5 Nutzung von Katalysatoren zur Senkung der benötigten Temperatur	67
7.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von Biomasse	68
7.3.1 Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von Maisstärke	68
7.3.2 Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von Maissilage	69
7.3.2.1 Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit	69
7.3.2.2 Gaszusammensetzung als Funktion der Verweilzeit	71
7.3.2.3 Kohlenstoffgehalt des Abwassers als Funktion der Verweilzeit	73
7.3.2.4 Feststoffbildung als Funktion der Verweilzeit	74
VIII. EINFLUSS DER EDUKTEIGENSCHAFTEN	76
8.1 Einfluss von Kaliumionen auf die Vergasung von Biomasse	76
8.1.1 Maisstärke	76
8.1.2 Frische Biomasse	78
8.2 Effekt der Partikelgröße auf die Vergasung von Biomasse	79
8.2.1 Gasausbeute als Funktion der Partikelgröße	79
8.2.2 Gaszusammensetzung als Funktion der Partikelgröße	82
8.3 Einfluss der Biomasseart auf die Vergasung von Maissilage	82
8.3.1 Einfluss der Anbaubedingungen auf die Vergasung von Maissilage	83
8.3.2 Einfluss der Maissorte auf die Vergasung von Maissilage	86
Gavott	89
8.4 Einfluss der Biomassekonzentration im Reaktionsgemisch auf die Vergasung von Maissilage	89
8.4.1 Gasausbeute und Kohlenstoffgehalt des Abwassers als Funktion der Trockenmasse des Eduktes	90
8.4.2 Gaszusammensetzung als Funktion der Trockenmasse des Eduktes	92
8.5 Wiederverwendung von Prozessabwasser	94
IX. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	95
Ausblick	98

X. LITERATURVERZEICHNIS	100
XI. ANHANG	108
11.1 Temperaturprofile	108
11.2 Analysenmethoden zur Bestimmung der Reaktionsvariablen	110
11.2.1 Gaschromatographie	110
11.2.2 Analyse zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Abwasser	111
11.2.3 Analyse zur Identifizierung und Quantifizierung von Schadstoffen im Abwasser	112
11.2.4 Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung der Feststoffe	113
11.2.5 Analyse zur Bestimmung der Viskosität und Partikelgrößenverteilung	116
11.3 Ergebnisse der Vergasung von Biomasse	116
11.3.1 GC-MS	116
11.3.2 Versuche mit alter Reaktorkonfiguration zur Untersuchung der Aufheizungsrate	118
11.4 Empirische Anpassung der Versuchsergebnisse	118
11.4.1 Anpassung der Versuchsergebnisse bezogen auf Reaktionsordnung Null	119
11.4.1.1 Anpassung der Reaktionskinetik als Funktion der Temperatur	119
11.4.1.2 Anpassung der Reaktionskinetik als Funktion der Biomassekonzentration	124
11.4.2 Anpassung der Reaktionskinetik bezogen auf Reaktionsordnung Eins	126

SYMBOLVERZEICHNIS

c:	Konstante der empirischen Anpassung
C₁:	Konstante für die Anpassung von c als Funktion der Temperatur
C₂:	Konstante für die Anpassung von c als Funktion der Temperatur
C_i:	Konzentration des Gases i [Vol.-%]
E_a:	Aktivierungsenergie [J/molK]
E_{a,i}:	Aktivierungsenergie der Komponente i [J/molK]
k_R:	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [min ⁻¹]
k:	Pre-exponentialle Koeffizient [min ⁻¹]
m_w:	Massenstrom des Wassers am Reaktoreinlauf [g/min]
m_B:	Massenstrom des Biomasseeduktes am Reaktoreinlauf [g/min]
M:	Molekulargewicht des Kohlenstoffes [g/mol]
P:	Gasproduktion bei Umgebungsbedingungen [l (NTP) gas/ g C in Biomasse]
p_a:	Umgebungsdruck [Pa]
p_c:	Druck am kritischen Punkt (C) [für Wasser p _c =221 bar]
p_h:	Druck hinter dem Reaktor [bar]
p_v:	Druck vor Reaktor [bar]
R:	Universale Gaskonstante [J/molK]
T_a:	Umgebungstemperatur [K]
T_c:	Temperatur am kritischen Punkt (C) [für Wasser T _c =374 °C]
T_i:	Temperatur des Differentials „i“ [°C]
T_m:	Maximale Reaktionstemperatur [°C]
TC:	Kohlenstoffanteil des Abwassers [ppm]
TS:	Biomassenkonzentration im Reaktorzulauf [Gew.-%]
V:	Reaktorvolumina [l]
V_i:	Volumen des Differentials „i“ [l]
Ṃ:	Volumenstrom bei Umgebungsbedingungen [l/min]
Ṃ_i:	Volumenstrom im Differential „i“ [l/min]
w:	Kohlenstoffanteil der Biomasseedukte im Reaktorzulauf [Gew.-%]
Y:	Gasausbeute [g C in Gas/ g C in Edukt]
Y5:	Gasausbeute bei 5 Gew.-% Biomassekonzentration [g C in Gas/ g C in Edukt]

Griechische Symbole

α_i:	Anzahl der Kohlenstoffatome im Gas i
ΔH^o₂₉₈	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
Δp:	Druckdifferenz [bar]
ε:	Dielektrizitätskonstante
ρ:	Dichte [kg/m ³]
ρ_i:	Dichte des Wassers in Differential „i“ [kg/m ³]
η:	Viskosität [kg/m.s]
τ:	Verweilzeit [min]
τ_i:	Verweilzeit in Differential „i“ [min]

I. EINLEITUNG

1.1 Ausgangssituation

Der Energiebedarf ist in den letzten Jahren ständig gewachsen und wird voraussichtlich um 54 % von 383 EJ in Jahr 2001 auf 591 EJ in Jahr 2025 zunehmen [1]. Zur Deckung dieser Nachfrage bei gleichzeitiger Verminderung der Umweltbelastung durch den anthropogenen CO₂-Anteil in der Atmosphäre, der durch den Verbrauch von fossilen Brennstoffen freigesetzt wird, ist Biomasse als Energiequelle von Bedeutung.

Biomasse ist in großen Mengen vorhanden. Daher kann die Abhängigkeit von den Erdölproduzenten vermindert werden. Außerdem kann die Energie aus Biomasse wirtschaftlich im Energiemarkt, der aktuell von hohen Erdölpreisen gekennzeichnet ist, wettbewerbsfähig sein [2].

Die in Biomasse enthaltene Energie kann durch verschiedene Verfahren gewonnen werden und ist CO₂-neutral. Umwandlungsverfahren zur Energiegewinnung aus Biomasse werden auf biologischen, physikalischen und thermischen Wegen durchgeführt. Beispiele von Umwandlungsprozessen sind anaerobe Gärung (Biogasanlage), Verbrennung von Biomasse-Öl hergestellt durch Pyrolyse oder Verflüssigung, Veresterung von pflanzlichen Ölen (Biodiesel), Vergasung und anschließende Fischer-Tropsch-Synthese, etc.

Ein Großteil der Restbiomasse fällt als nasses Edukt an. Von allen Alternativen zur Energiegewinnung aus nasser Biomasse (Feuchtigkeit über 40%) hat die Vergasung im überkritischen Wasser den höchsten Wirkungsgrad [3], da mit der traditionellen Vergasung bei hohen Wassergehalten aufgrund der nötigen Trocknung der Biomasse nur sehr geringe Wirkungsgrade erzielt werden können.

Das 21. Jahrhundert ist als die Ära der Gase charakterisiert [4]. Wasserstoff ist das Hauptprodukt der Biomassevergasung in überkritischem Wasser. Durch die Verbrennung von Wasserstoff entsteht nur Wasser als Nebenprodukt. Deshalb ist Wasserstoff aus erneuerbaren Ressourcen, z.B. Biomasse, als der geeignetste und umweltfreundlichste Brennstoff in diesem Jahrhundert bewertet worden [5].

Der kritische Punkt von Wasser liegt bei etwa 374 °C und 221 bar. Wasser ist billig, ungiftig und durch Senkung der Temperatur einfach vom Gasprodukt abtrennbar. Eigenschaften wie dielektrische Konstante, Dichte, etc. kann man durch Änderung der Temperatur und des Druckes regulieren. Die Anzahl von Wasserstoffbrücken nimmt bei überkritischen Bedingungen stark ab. Aus diesen Gründen wird die Vergasung von nasser Biomasse in überkritischem Wasser begünstigt.

I. Einleitung

Ab 600 °C zeigt überkritisches Wasser Oxidationseigenschaften. Sauerstoff vom Wasser reagiert dann mit dem Kohlenstoff der Biomasse hauptsächlich zu CO₂ [6]. Wasserstoff wird sowohl von Wasser als auch von der Biomasse freigesetzt. Die Reaktion ist nicht vollständig; deshalb werden CO, Methan und geringe Mengen anderer Kohlenwasserstoffe gebildet. Die CO-Bildung ist durch die höhere Temperatur unterdrückt, weil die Wasser-Gas-Shift-Reaktion unter überkritischen Bedingungen begünstigt wird [7].

Wegen des hohen Prozessdruckes wird durch die Vergasung in überkritischem Wasser Kompressionsarbeit für die Speicherung des Gasprodukts gespart. Da die in Biomasse vorhandenen anorganischen Begleitstoffe (K, Na, Si, N, Cl, etc) mit dem Abwasser abgetrennt werden, erfolgt die Gaskonditionierung nur durch Anwendung einer Waschkolonne zur Abtrennung des gebildeten CO₂. Damit kann Wasserstoff neben Methan und geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe in einem einstufigen Verfahren produziert werden. Außerdem wird die Bildung von Teeren und Ruß bei überkritischen Bedingungen unterdrückt.

Mehrere Berichte über die Vergasung von Modellsubstanzen sind in der Literatur auffindbar. Lee et al. [8] untersuchten den Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit auf die Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser. Sie fanden, dass die Gasausbeute sehr stark mit steigender Temperatur ab 660 °C erhöht wird und in der untersuchten Verweilzeitspanne kein Unterschied in der erzielten Gasausbeute auftrat. Hao et al. [9] stellten in der Vergasung von Glucose einen vernachlässigbaren Effekt des Druckes fest. Der Effekt der Konzentration wurde bei der Reformierung von Methanol untersucht. Konzentrationserhöhung führte zum Anstieg des CO-Gehalts und zur entsprechenden Abnahme des Wasserstoffanteils im Gasprodukt [10]. In der Vergasung von Glucose bei 600 °C wurde eine Zunahme der Methankonzentration beobachtet [11].

Der Effekt der Zusammensetzung der Mischungen von Modellsubstanzen wurde auch untersucht. Die Gasausbeute sinkt bei Mischungen, die Lignin enthalten [12], und hängt von der Ligninsorte ab [13]. Zur Verbesserung der Vergasung von ligninhaltiger Biomasse wurde die Nutzung von Katalysatoren untersucht. Ruthenium-Katalysatoren zeigten eine höhere Aktivität als andere Metalle [14]. Osada et al. [15] erzielten 30 % Ligninumsatz bei 400 °C an einem Ruthenium-Katalysator. Die Katalysatoren werden in Anwesenheit von Katalysatorgiften wie Schwefel, Chlor, und Metallen deaktiviert [16,17].

Technische Hürden, wie z. B. die Förderung von feststoffhaltigen Edukten mussten vor der Durchführung der Laboruntersuchung mit realer Biomasse überwunden werden. Antal et al.[18] untersuchten zuerst die Vergasung von Biomasse. Sie benutzten Maisstärke als

Verdickungsmittel für Biomasse wie Sägemehl und Kartoffelreste. Sie ermittelten vollständige Umsätze bei 700 °C mit der Nutzung von Aktivkohle als Katalysator.

Im Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren, wird dieses Verfahren seit mehreren Jahren erforscht. Einerseits wird versucht, den Mechanismus der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser zu erklären. Kruse et al. [19] identifizierten Schlüsselsubstanzen, die in der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser als Intermediaten auftauchen. In neuen Arbeiten wurden die Einflüsse der Aufheizungsrate, der Zugabe von Additiven und der Biomassekonzentration auf die Bildung von Intermediaten untersucht [20-22]. Der Temperaturbereich dieser Untersuchungen liegt unter 500 °C. Andererseits werden neuere Reaktorkonzepte zur Optimierung des Verfahrens entwickelt. Hochdruckanlagen im Labormaßstab wurden für diesen Zweck entwickelt. Im Jahr 2003 wurde die weltweit einzige Pilot-Anlage mit einem Durchsatz von 100 kg/h in Betrieb genommen. Die Anlage wurde mit den gewonnenen Daten der Vergasung von Modellschubstanzen für die Vergasung von realer Biomasse ausgelegt.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die kinetische Untersuchung und Bewertung der Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser mit einer Labor-Hochdruckanlage zum Zweck der Simulation und Optimierung des Verfahrens.

In Rahmen des Projektes ReFuelNet [23] wurde Maissilage als Biomasse für die Untersuchungen ausgewählt. Maissilage ist ein stabiles Edukt, das über lange Zeiträume abgelagert werden kann. Mais wird weltweit unter vielen klimatischen Bedingungen angebaut.

In der vorliegenden Arbeit wird über den Einfluss der Prozessvariablen (Temperatur, Druck, Verweilzeit) und der Vorbereitung des Eduktes (Konzentration, Zerkleinerungsgrad, Zusatz von Additiven, Herkunft) auf die Gasausbeute berichtet. Die Versuche wurden zuerst in einem kontinuierlichen horizontalen Rohrreaktor durchgeführt, der zur Verbesserung der erzielten Gasausbeute und zur Verminderung der Feststoffbildung im Rahmen dieser Arbeit modifiziert wurde.

II. ÜBERKRITISCHES WASSER

2.1 Definition und Bedeutung

2.1.1 Überkritisches Fluid

Ein Fluid ist „überkritisch“, wenn Druck und Temperatur seine kritischen Werte überschreiten, die durch den sogenannten kritischen Punkt (C) gegeben sind, in dem die Dampfdruckkurve endet, wie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Wenn ein Fluid den kritischen Zustand erreicht hat, ist es nicht mehr möglich, mit Druckerhöhung das Fluid zu verflüssigen. Ab dem kritischen Punkt entsteht ein einphasiger, homogener Bereich, in dem die Stoffeigenschaften zwischen denen der Gas- und Flüssigphase liegen.

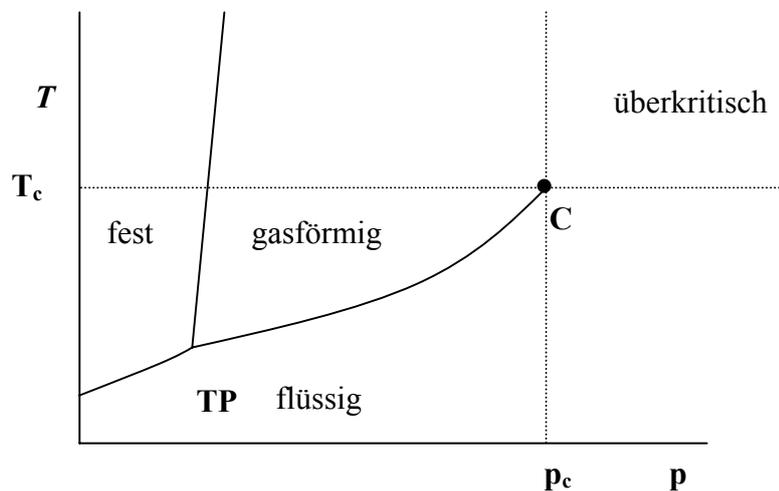


Abb.2.1 Phasendiagramm eines reinen Stoffes

Bei einem Druck $p < p_c$ und einer Temperatur von $T < T_c$ ist der Stoff oberhalb der Dampfdruckkurve gasförmig und unterhalb dieser Kurve flüssig. Am Tripelpunkt (TP) stehen alle Aggregatzustände, d.h Flüssig-, Gas- und Feststoffphase, miteinander im Gleichgewicht. Die Eigenschaften eines Fluides sind oberhalb seines kritischen Punkts deutlich anders als in der Gasphase und hängen zudem stark von Druck und Temperatur ab. Diese Eigenschaften und deren Variabilität erlauben die Entwicklung von neuen Verfahren.

Überkritische Fluide bieten zahlreiche Vorteile gegenüber anderer Lösungsmitteln, weil die Dichten flüssigkeitsähnlich sind. Zudem liegen die für den Stofftransport verantwortlichen Größen wie Viskosität und Diffusionskoeffizienten eher im Bereich von Gasen, was zu einem schnelleren Stofftransport führt. Daher kann die Nutzung von zusätzlichen Lösungsmitteln oder Edukten durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen in der chemischen Synthese vermieden werden. Beispielsweise ist CO_2 ein gutes Lösungsmittel wegen seiner niedrigen

kritischen Temperatur in Extraktions- und Kristallisationsprozessen zur Erzeugung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Wirkstoffen [24]. Mit der Anwendung von überkritischen Fluiden als Reaktionsmedium können höhere Umsätze erzielt und/oder Verfahrensschritte reduziert werden [25]. Außerdem ist die Abtrennung der überkritischen Fluide vom Produkt durch Druckabbau häufig einfach realisierbar.

2.1.2 Vorteile von Wasser

Wasser ist das universelle Lösungsmittel, weil es billig, ungiftig und einfach abtrennbar ist. Die zahlreichen Quellen, die einfache Handhabung und das etablierte Versorgungssystem führen zur Entscheidung für Wasser als Reaktionsmedium und Edukt in vielen chemischen Prozessen. Durch Änderung des Druckes und der Temperatur sind die Eigenschaften von überkritischem Wasser gut zu kontrollieren. Wasser ist wahrscheinlich der am besten untersuchte polare Stoff überhaupt.

2.2 *Eigenschaften von Wasser (von Umgebungs- zu überkritischen Bedingungen)*

Wasser, das wichtigste Lösungsmittel in der Natur, zeigt bedeutende Eigenschaften als Reaktionsmedium bei überkritischen Bedingungen, bei denen es sich im Vergleich zu Umgebungsbedingungen anders verhält. In der Natur spielt überkritisches Wasser eine wichtige Rolle in geochemischen Prozessen wie in der Bildung von Mineralvorkommen.

In der Nähe des kritischen Punkts variieren einige Eigenschaften stark. Die spezifische Wärmekapazität z. B. geht am kritischen Punkt gegen unendlich. Überkritisches Wasser zeigt eine niedrigere Viskosität, die zu hohen molekularen Schwingungen führt. Außerdem ermöglicht eine niedrige Viskosität die Kombination von hoher Lösungsmitteldichte und schnellem Stofftransport, was diffusionslimitierte Reaktionen beschleunigt. Die Anzahl der Wasserstoffbrücken sinkt bei überkritischen Bedingungen [26].

Die Dielektrizitätskonstante (ϵ) sinkt mit steigender Temperatur und steigt mit zunehmender Dichte. Bei überkritischem Wasser beträgt ϵ zwischen 10 und 25, Werte, die typisch für polare Lösungsmittel sind, jedoch nicht so extrem polar wie unter Umgebungsbedingungen ($\epsilon = 80$). Damit werden unpolare Substanzen besser gelöst. Die meisten organischen Substanzen können mit überkritischem Wasser gemischt werden. Die Löslichkeit von unpolaren Gasen wie Sauerstoff und Wasserstoff nimmt mit der Temperatur zu, und oberhalb des kritischen Punktes sind sie vollständig mischbar. Dagegen sinkt die Löslichkeit von Salzen bei überkritischen Bedingungen. Säuren und Basen liegen in überkritischem Wasser weitgehend

II. Überkritisches Wasser

dissoziiert vor. Zudem werden ionische Substanzen mit steigendem Druck besser gelöst [27], was eine Folge zunehmende Dichte.

Das Ionenprodukt K_w steigt bis 10^{-11} bei 523,2 K und fällt ab auf 10^{-19} bei 673,2 K und 10^{-22} bei 773,2 K. Wegen der starken Änderung von ϵ und K_w werden bei Temperaturerhöhung radikalische gegenüber ionischen Reaktionswegen dominant [28].

2.3 Anwendungen des überkritischen Wassers

In den vergangenen Jahrzehnten sind die Eigenschaften des überkritischen Wassers und dessen Anwendung in chemischen Prozessen ausführlich untersucht worden. Überkritisches Wasser ist sowohl als Reaktionsmedium wie auch als Edukt von Bedeutung.

2.3.1 Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium

Das Lösungsvermögen des Wassers ist eine Funktion der Dichte. Bei überkritischen Bedingungen können z.B. Alkane in überkritischem Wasser leicht gelöst werden. Diese Eigenschaft des Wassers führt dazu, dass verschiedene Reaktionen in überkritischem Wasser stattfinden können.

Das SCWO (*Supercritical Water Oxidation*) Verfahren ist ein Beispiel der Anwendung von überkritischem Wasser als Reaktionsmedium. Organische Schadstoffe beispielweise können mit diesem Verfahren oxidativ abgebaut werden [29,30].

Durch Partialoxidation in überkritischem Wasser können auch schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe entschwefelt werden. [31].

Mit der Anwendung von überkritischem Wasser können Edelmetalle von gebrauchten Katalysatoren wiedergewonnen werden [32]. Aktivkohle kann auch durch Oxidierung in überkritischem Wasser regeneriert werden, da die Schadstoffe desorbiert werden. Auch wird überkritisches Wasser als Co-Lösungsmittel verwendet, z.B. in säure-katalysierten Reaktionen [33]

2.3.2 Überkritisches Wasser als Reaktant

Außer für die oben genannten Anwendungen kann überkritisches Wasser auch als Reaktant eingesetzt werden. Wasser ist wegen der verminderten Anzahl an Wasserstoffbrücken in der Nähe und oberhalb des kritischen Punktes sehr reaktiv; dann kann sich Spaltung oder Hydrolyse der mit Wasser reagierenden Moleküle ergeben.

Von besonderem technischen Interesse ist die Hydrolyse von Nitrilen, Estern und Ethern. Die Hydrolysereaktionen werden häufig durch Zusatz von Säuren katalysiert. In überkritischem Wasser ist ein Katalysatorzusatz häufig überflüssig. Die Reaktionen können wesentlich

umweltfreundlicher gestaltet werden. Hydrolyse ist eine sehr effektive Methode zum Abbauen von Kunststoffen, z.B. können Polymere zu wiederverwendbaren Säuren und Glycolen hydrolysiert werden [34].

Überkritisches Wasser kann auch in Umlagerungs- oder Eliminierungsreaktionen, die normalerweise sauer katalysiert sind, einen katalytischen Effekt zeigen. Z.B. bei der Herstellung von Perlon tritt die Beckmann-Umlagerung als Zwischenreaktion auf, die in überkritischem Wasser vollständig durchgeführt werden kann [25]. Wasserabspaltung aus Alkoholen ist zum Erzeugen von Doppelbindungen erwünscht. Die Bildung von tert.-Buten aus tert.-Butanol ist in überkritischem Wasser mit vollständigem Umsatz möglich [25]

Bei der Behandlung von gebrauchtem Polyurethan mit überkritischem Wasser werden die Monomere abgespalten, die für die weitere Produktion neuer Kunststoffe aus Polyurethan verwendet werden können [25]. Biomasse kann auch in überkritischem Wasser gespalten werden. Das Verfahren der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und wird im Kapitel III ausführlicher erläutert.

III. ENERGETISCHE NUTZUNG VON BIOMASSE

3.1 Biomasse als Energieträger

Als Biomasse ist die aus Pflanzen stammende organische Materie definiert. Biomasse entsteht durch die Photosynthesereaktion von in Luft vorhandenem CO₂ mit Wasser in Anwesenheit von Sonnenlicht. Biomasse ist ein Energiespeicher. Die eingestrahlte Sonnenenergie wird in Form von chemischer Energie in der Biomasse gespeichert. Neben der Bereitstellung von Nahrungs- und Futtermitteln sollte die Landwirtschaft daher die Funktion eines Rohstoff- und Energieproduzenten übernehmen, um die Umweltbelastung durch den anthropogenen CO₂-Anteil in der Atmosphäre zu vermindern, der durch den Verbrauch von fossilen Brennstoffen freigesetzt wird.

3.1.1 Ziel der energetischen Nutzung von Biomasse

Der Energieverbrauch wird in den nächsten 25 Jahren weiter steigen [1]. Zudem werden die fossilen Energiequellen langsam aufgebraucht. Der Erdölpreis ist in den letzten Jahren ständig gestiegen und hat zur Zeit Rekordniveau erreicht. Es ist zu erwarten, dass die 100 \$-Grenze pro Barrel überschritten wird. Außerdem befinden sich die Erdölquellen vor allem in politisch instabilen Ländern. Deshalb sollten andere Energiequellen benutzt werden.

Bei der Energieerzeugung kann man mit verschiedenen Prozessen die fossilen Brennstoffe ersetzen [35]. Während mit Photovoltaik, Wind- und Wasserkraft nur Strom mit mehr oder weniger großen Angebotsschwankungen erzeugt werden kann, stellt Biomasse speicherfähige Sonnenenergie für alle Bereiche des Energiemarktes ohne Angebotsschwankungen entweder direkt oder nach biologischen, chemischen oder physikalischen Umwandlungen als Gas oder Flüssigkeit zur Verfügung. Von allen Energiequellen kann nur die Biomasse den nötigen Kohlenstoff als Rohstoff der Chemieindustrie liefern. Die energetische Nutzung von Biomasse führt auch zur Einschränkung des Treibhauseffekts, weil das als Nebenprodukt entstandene CO₂ wieder durch das Wachstum neuer Biomasse verbraucht wird.

3.1.2 Perspektiven der Biomassenutzung

Die Perspektiven der Biomassenutzung stehen in Zusammenhang mit politischen Maßnahmen. Im Rahmen der EU-Vereinbarung 2001/77/EK muss 20,1% des Stroms im Jahr 2010 aus erneuerbaren Energiequellen erzeugt werden. Im Jahr 2010 müssen (nach Anordnung der EU) 5,7 % der Brennstoffe aus Biomasse hergestellt werden [36], in 2020 sollte dieser Anteil 20 % betragen. Das geschätzte Energiepotential der Biomasse ist bei der

aktuellen Produktion mit 39 EJ/a gering im Vergleich zu einem globalen Energieverbrauch von 400 EJ/a [37]. Aber dieses Potential kann mit dem Anbau von so genannten Energiepflanzen steigen. Von der in Biomasse gespeicherten Energie wird nur 1 % als Nahrung für die Weltbevölkerung verwendet. Der Rest könnte energetisch genutzt werden.

In Deutschland beträgt das Potential der Biomassenutzung etwa 2000 PJ [38]. Das entspricht 24 % des Energiebedarfs. Der größte Anteil dieses Potentials stammt aus der Landwirtschaft. Die Bioabfälle der Kommunen und die organischen Abfälle aus der Lebensmittelversorgung können ebenfalls in Betracht gezogen werden.

3.1.3 Bereitstellung der Biomasse

Die geforderten ökologischen Landnutzungsformen müssen eine hohe Effizienz in der Flächenproduktivität (hohe Erträge bei niedrigem Energieaufwand) haben, um zusätzlich zur Deckung des Nahrungs- und Futterbedarfs noch Energie und Wertstoffe bereitstellen zu können. Mit einem Zweikultursystem kann man hohe Flächenerträge mit geringem Energieaufwand erzielen. Bei einem Zweikultursystem handelt es sich um die Ernten von zwei Kulturen pro Jahr. Eine Zweifachnutzung wird möglich, da die Ausreife der Erstkulturen nicht abgewartet und somit Vegetationszeit für den Anbau einer Zweitkultur gewonnen wird. Beispiele für überwinterte Kulturen sind Raps und Winterleguminosen. Als Folgekultur können die hochproduktiven Pflanzen Mais, Sonnenblumen und Gräser angebaut werden[39]. Die Grenze zwischen trockenen und feuchten Biomassen, die als Energieträger Verwendung finden sollen, ist ein Wassergehalt von 15 %. Biomassen mit einem Wassergehalt von < 15 % sind lagerstabil. Steigt der Wassergehalt über diese Grenze, verrotten diese Biomassen. Sie können nur mit Hilfe von Milchsäurebakterien unter anaeroben Bedingungen in Form von Silage konserviert werden. Anaerobe Verhältnisse setzen hohe Verdichtung voraus. Daher muss das Material stark zerkleinert und ausreichend feucht sein (>50% Wassergehalt) [40].

3.2 Energetische Pflanzen

Als Sonnenenergiespeicher tragen Pflanzen zur Sicherung der Energieversorgung gemeinsam mit anderen erneuerbaren Energiequellen bei. Neben der gespeicherten Energie enthalten die Pflanzen eine hohe Zahl an industriell verwertbaren Inhaltsstoffen, die bisher aus fossilen Rohstoffen hergestellt werden. Weltweit speichert die jährlich heranwachsende Pflanzenmasse zehnmal mehr Sonnenenergie, als die Weltbevölkerung an Energie benötigt [40]. Nur ca. 1 % der gespeicherten Energie wird als Nahrungsmittel verwendet. Deshalb konkurriert die Nutzung von energetischen Pflanzen als Energiequelle nicht mit der Nahrungsmittelversorgung.

3.2.1 Mais

Mais (*Zea Mays*) ist eine C₄ Pflanze, die aufgrund von Besonderheiten im biochemischen Stoffwechsel in der Lage ist, mit wenig Wasser das CO₂ sehr effektiv zu assimilieren. Die Maispflanze stellt im Vergleich zu anderen Getreidearten relativ geringe Ansprüche an den Boden, jedoch höhere Ansprüche an das Klima und die Wasserversorgung [41]. Mais ist ein Sommergetreide. Die Aussaat erfolgt von Mitte April bis Anfang Mai. Zur Erzeugung von 1 kg Trockensubstanz braucht der Mais ca. 300 l Wasser. Der Transpirationskoeffizient von Mais ist zwar niedriger als der von anderen Pflanzen, aber Mais reagiert sehr empfindlich auf Wassermangel während der Blüte [42].

Heute wird Mais weltweit angebaut, und ist in vielen Ländern ein Grundnahrungsmittel. In der Milchviehfütterung ist Maissilage das am häufigsten verwendete Futtermittel. Im Jahr 2004 wurden, laut Statistik der FAO (Nahrungsmittel und Landwirtschaft Organisation), 705 Millionen Tonnen Mais weltweit produziert. In Deutschland wurden 2004 etwa 1,7 Mio. Hektar mit Mais angebaut, 70 Prozent davon wird für Silomais verwendet.

Man kann zwischen zwei großen Gruppen unterscheiden: Silomais und Körnermais. Der Silomais hat einen hohen Gesamttrockenmasse- und Stärkeertrag; der Körnermais hat einen höheren und sichereren Kornertrag. Eine Silomaisart zeichnet sich durch hohe Energiedichte aus.

Ein anderes Merkmal zur Differenzierung der Maissorten ist die Reife der Maispflanze. Die Reifebestimmung einer Maissorte wird durch eine Reifezahl beschrieben. Das weltweite Maissortiment wird durch diese dreistellige Zahl in neun Reifegruppen von 100 bis 900 untergliedert. Die Hunderterstelle kennzeichnet die Reifegruppen, während die Zehnerziffer zur weiteren Unterteilung innerhalb der Reifegruppe herangezogen wird. Die Differenz von 10 Reife-Einheiten gibt unter mitteleuropäischen Verhältnissen im allgemeinen einen Reifeunterschied von 1-2 Tagen oder 1-2 % im Trockensubstanzgehalt der Körner zum Zeitpunkt der Reife wieder [43].

3.2.1.1 Maissilage

Mais als Futtermittel wird in Form von Maissilage eingesetzt. Die Herstellung des silierten Mais erfolgt durch einen Gärungsprozess der Maispflanze. Mit dieser Konservierungsart kann man die Maissilage als Futtermittel mehrere Monate lang benutzen. Die Beständigkeit der Maissilage ist auf die Bildung von organischen Säuren durch Mikroorganismen (Milchsäurebakterien) zurückzuführen, welche bei einem pH-Wert von 4 die Zellatmung, die Buttersäurebildung und die Eiweißspaltung auf ein Minimum reduzieren und somit das

Erntegut haltbar machen. Zur Verbesserung des Gärverlaufs und zur Hemmung von Gärschädlingen werden gelegentlich Siliermittel (saure Salze, Milchsäurebakterien, etc) eingesetzt. Bei der Maissilageherstellung ist der Einsatz von Siliermitteln aufgrund der guten Gärfähigkeit von Mais durch seinen hohen Zuckergehalt nicht zwingend nötig. Die Silierfähigkeit von Mais steigt mit zunehmender Reife.

Der geerntete Mais wird in Stücken von 6-8 mm zerkleinert, um eine gute Verdichtung zu bewirken. Die Verdichtung ist nötig zur Schaffung anaerober Verhältnisse für die Milchsäurebakterien. Der Silo muss zur Verhinderung der Bildung von Schimmelpilzen und Hefen luftdicht verschlossen werden. Nach drei bis vier Wochen ist der Gärungsprozess beendet; dann kann die Maissilage als Futtermittel oder wie in dieser Arbeit als Rohstoff in der Wasserstoff- und Methanherzeugung eingesetzt werden.

3.2.1.2 Maisstärke

Stärke ist der Stoff, in dem Pflanzen ihre überschüssige Energie als Reserve speichern. Die Stärkemoleküle liegen in den Stärkekörnern in zwei verschiedenen Erscheinungsformen vor: zu 80 % als Amylopektin und zu 20 % als Amylose. Bei der Herstellung von Maisstärke wird das Korn mittels Durchsiebung gereinigt. Weitere Verunreinigungen werden mit Hilfe eines Magneten entfernt. Die Körner weicht man mit gegenströmendem Wasser, das 0,10 % SO_2 beinhaltet, bei 48-52 °C während 30-40 Stunden. SO_2 bekämpft das Wachstum von Verderbungsorganismen und maximiert die Stärkeausbeute. SO_2 reagiert auch mit der Eiweißmatrix und zerlegt die Glutelin. Typischerweise beträgt der pH-Wert des Weichungswassers 4,0. Nach der Weichung wird das Korn zur Stofftrennung gemahlen. Durch mechanischen Abrieb wird das Öl extrahiert und in einem Hydrozyklon getrennt. Die Restkörner werden gepresst, um die Stärke zu gewinnen.

3.2.2 Grünschnitt

Gras, Klee und andere Grünschnitte können ebenfalls zur Erzeugung von Wasserstoff genutzt werden. Aus Gras kann auch eine Silage hergestellt werden, die für das ganze Jahr als Rohstoff für Energieerzeugung verwendet werden könnte. Zur Nutzung von Grünschnitt als Energiequelle muss man die Partikeldurchmesser in einer Zerkleinerungsanlage auf die Anforderungen des Prozesses reduzieren.

3.3 Verfahren zur Energiegewinnung aus Biomasse

Die in der Biomasse enthaltene Energie kann durch verschiedene Verfahren umgewandelt werden. Die Biomasse kann direkt verbrannt oder in hochwertige Kraftstoffe umgewandelt

III. Energetische Nutzung von Biomasse

werden. Die Auswahl des Verfahrens hängt von der Feuchtigkeit der Biomasse ab. Im Fall von Holz kann man direkt verbrennen oder vergasen. Feuchtere Biomasse ist mit anderen Verfahren zu verarbeiten.

Biomasseverbrennung ist eine kommerziell verfügbare Technik und bringt nur geringe Risiken für die Investoren. Das Produkt ist Wärme, die für Stromerzeugung benutzt werden kann. Die Energieeffizienz zur Stromerzeugung beträgt nur 15 % für kleine Anlagen und maximal 30 % für große Anlagen [44]. Emissionen und Asche sind technische Probleme.

Zwei Wege sind für die Verarbeitung der Biomasse in hochwertige Brennstoffe möglich: chemische und thermische Verfahren. Bei der chemischen Umwandlung geht es um die Bildung von flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen durch Fermentation der Biomasse mit Hilfe eines Enzyms oder durch Reaktion mit anderen Substanzen. In der thermischen Umwandlung wird die zugeführte Wärme für die Spaltung des Biomassemoleküls verwendet. Mit den verschiedenen Umwandlungsverfahren können die folgenden Produkte aus Biomasse hergestellt werden.

3.3.1 Biodiesel

Biodiesel wird mittels Umesterung hergestellt. Bei diesem Verfahren lässt man neues oder gebrauchtes pflanzliches Öl, tierisches Fett oder Schmalz mit Methanol reagieren, um sogenannte Fettsäuremethylester zu erzeugen. Als Rohstoff für Biodiesel ist Raps die geeignete Pflanze mit einem Ölgehalt von 40 bis 45 %. In einer Ölmühle wird aus der Rapssaat Öl gewonnen; der Rückstand geht als Rapsschrot in die Futtermittelindustrie. In der Umesterungsanlage tauschen während der einfachen chemischen Reaktion zwischen Rapsöl und Methanol in Gegenwart eines Katalysators Glycerin und Methanol den Platz, und es entstehen drei einzelne Fettsäuremethylester-Moleküle und ein Glycerin-Molekül. Diese Fettsäuremethylester haben ähnliche Cetanzahlen wie Diesel.

3.3.2 Bioethanol

Von allen regenerativen Kraftstoffen weist Bioethanol weltweit die größte Verbreitung auf [45]. Bioethanol wird durch die Fermentation (Gärung) zucker- und stärkehaltiger Pflanzen gewonnen. Neben stärkehaltigen Pflanzen (Weizen, Roggen, Mais) sind Zuckerrohr und -rüben die am häufigsten verwendeten Ausgangsmaterialien für die Ethanolproduktion. Während zuckerhaltige Pflanzen direkt vergoren werden, muss bei Getreide, Mais und Kartoffeln die Stärke zunächst enzymatisch in Zucker umgewandelt werden. Bei einer Temperatur von 90 °C wird das zerkleinerte Getreide mit Hilfe eines Verflüssigungsenzymes zu einer Maische umgesetzt. Die verflüssigte Maische wird anschließend bei einer

Temperatur von ca. 55 - 60 °C mit technischen Verzuckerungsenzymen versetzt und die vorhandene Stärke in Zucker umgewandelt. Hefe wird für die Fermentation/Gärung verwendet. Die Hefe entwickelt bei der Gärung aus dem Zucker der Maische Kohlendioxid und Alkohol. Die Gärdauer beträgt 72 - 96 Stunden. Die jetzt saure Maische (pH 4,0) besitzt einen Alkoholgehalt von maximal 12-18 Vol.-%. Für die Herstellung reinen Bioethanols ist die Verwendung einer Rektifikationskolonne notwendig.

3.3.3 Biogas

Biogas entsteht beim bakteriellen Abbau von organischem Material bei 30-65 °C, z.B. von Pflanzen, Gülle, Mist, Hausmüll oder Klärschlamm. Der Abbau muss unter Luftausschluss erfolgen (anaerobe Gärung). Biogas besteht zu 50 bis 70 Vol.% aus Methan; der Rest setzt sich aus Kohlendioxid und kleinen Mengen von Verunreinigungen, z.B. Schwefelwasserstoff zusammen. Der Abbau der Biomasse vollzieht sich in mehreren aufeinanderfolgenden Gärungsphasen, nämlich die Hydrolyse, die Fettsäurebildung, die Essigsäurebildung und die Methanbildung, an denen unterschiedliche Mikroorganismen beteiligt sind. Bei der Biogasherstellung kann der Nettoenergiegewinn aus Biomasse nur ca. 50 % betragen [46].

3.3.4 Synthesegas

Bei der Vergasung von Biomasse unter Zugabe eines Vergasungsmittels wie Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf wird ein Gasgemisch bei Temperaturen zwischen 600 und 1500°C erzeugt, das sich aus den Komponenten CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ und höheren Kohlenwasserstoffen sowie kondensierbaren aromatischen Verbindungen (Teere) zusammensetzt. Die Teere können unter 300-400°C auskondensieren und schwerwiegende Schäden in den "Downstream"-Prozessen verursachen. Darüber hinaus enthält das Produktgas geringe Mengen von unerwünschten Verunreinigungen, wie z.B. Staub, Schwefelverbindungen, Ammoniak, Halogene, etc., die zum Teil als Katalysatorgifte gelten und die Syntheseprozesse beeinträchtigen. Mehrere Biomassevergasungsanlagen haben Pilotstadium erreicht, einige wenige sind bereits im nahekommerziellen Stadium, inklusive der Methanolsynthese [47]. Die entwickelten Vergasungsverfahren lassen sich anhand der Bauart in Festbett-, Wirbelschicht-, Flugstrom-, Drehrohrvergasung, etc. einteilen [44]. Aus durch Vergasung hergestelltem Synthesegas können hochwertige Kraftstoffe (Reinstdiesel, Biomethanol, MTBE, DME, etc) durch die Fischer-Tropsch-Synthese in Anwesenheit von einem Katalysator (Cu, Fe oder Co) gewonnen werden. Ausgangsstoffe für die Vergasung stellen vor allem lignocellulosehaltige Materialien wie Stroh und Holz dar.

3.3.5 Wasserstoff

Wasserstoff wird als der Kraftstoff der Zukunft bezeichnet, weil durch seine Verbrennung nur Wasser als Nebenprodukt freigesetzt wird. Verschiedene Prozesse können für die Herstellung dieses hochwertigen Stoffes eingesetzt werden. Die meisten Prozesse sind zweistufige Verfahren, weil zuerst Zwischenprodukte hergestellt werden müssen, die als Ausgangsstoffe in der Wasserstoffherstellung verwendet werden können. Danach folgt die Aufbereitung des Synthesegases, um den CO-Anteil mit Wasser in der Wasser-Gas-Shift-Reaktion zu Wasserstoff reagieren lassen. Diese Gasaufbereitung findet bei niedriger Temperatur in Anwesenheit eines metallischen Katalysators statt.

Bioethanol und Biogas (Methan) können mit Wasserdampf reformiert werden. Auch aus höheren Kohlenwasserstoffen kann man Wasserstoff durch Reformierung erzeugen. Temperatur und Druck der Reformierung hängen von den eingesetzten Ausgangsstoffen ab. Die Methanreformierung wird bei einer Temperatur zwischen 750-850 °C in einem Festbettröhrenreaktor mit einer Ni-Katalysatorschüttung durchgeführt. Das Gasprodukt ist wasserstoffreich, aber für weitere Benutzung des Wasserstoffs muss der Gasstrom konditioniert werden [48].

Durch die Pyrolyse von Biomasse entsteht ein Bio-Öl, das in einer katalytischen Dampfreformierung bei 750-850 °C zu Wasserstoff umgewandelt wird [49]. Mit der Verwendung von Bio-Ölen als Ausgangsstoffen für die Wasserstoffherstellung kann man eine Speicherung des Wasserstoffs in flüssiger Form sicherstellen. Die Pyrolyseöle werden dezentral hergestellt und in einen zentralen Vergaser [50] oder in einen Dampfreformer [49] eingespeist.

Spezielle Grünalgen, die das Enzym Hydrogenase besitzen, sind in der Lage Wasserstoff zu produzieren. Die durch die Photosynthese gewonnene Energie wird mit Hilfe des Enzyms Hydrogenase zur Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff verwendet.

Wasserstoff kann auch durch das hier untersuchte einstufige Verfahren direkt aus Biomasse hergestellt werden. In überkritischem Wasser wird die Biomasse in Wasserstoff, Methan und CO₂ reformiert. In Abschnitt 3.4 wird dieser Prozess weiter beschrieben.

3.4 Grundlagen der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser

Ein Großteil der Biomasse fällt als nasses Produkt an. Im Vergleich zu anderen Technologien zur Gewinnung des Energiegehalts nasser Biomasse zeigt die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser den höchsten Wirkungsgrad, wenn die Feuchtigkeit über 40 % liegt [3]. Calzavara et al. [51] berechneten die Energieeffizienz der Wasserstoffherzeugung aus

nasser Biomasse, diese betrug 60 % ohne Energierückgewinnung. Mit Energierückgewinnung erreichte die Energieausbeute einen Wert von 90 %. Diese Effizienzen sind zu hoch eingeschätzt, weil der Wärmeverlust in der Anlage nicht berücksichtigt wurde und weil die Wasserstoffausbeute zu hoch eingeschätzt wurde.

3.4.1 Edukte

Das Spektrum potentieller Edukte für die Wasserstoff-Produktion aus nasser organischer Materie ist breit. Aus wirtschaftlicher Sicht sind Abfallbiomasse und organisch belastete Abwässer oder Schlämme am interessantesten. Der Anbau von Energiepflanzen könnte dazu beitragen, die Menge an regenerativ erzeugter organische Materie signifikant zu steigern. Diese Art von Pflanzen kann direkt in den Prozess eingespeist werden. Produkte der Biomasseverarbeitung wie z.B. Bioethanol können auch mit diesem Verfahren vergast werden. In Tabelle 3.1 findet man Biomassebeispiele, die als Edukte für die Vergasung in überkritischem Wasser eingesetzt werden können.

Tabelle 3.1 Edukte der Vergasung in überkritischem Wasser [52]

Restbiomasse	Organische Abfälle	Brennstoffe aus Biomasse	Energetische Pflanzen
Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie (Traubentrester, Stallmist)	Papier-, Pharmazeutische und chemische Industrie (Klärschlamm)	Bioethanol Biodiesel Methanol Synthetische Brennstoffe Holzessig	Algen Mais (Maissilage) Raps Gras

3.4.2 Chemische Reaktionen

Ohne Zusatz von Sauerstoff reagieren organische Substanzen mit überkritischem Wasser. Über 600 °C zeigt überkritisches Wasser starke Oxidationseigenschaften. Der Sauerstoff in Wasser verbindet sich mit dem Kohlenstoff der Biomasse. CO₂ entsteht hauptsächlich wegen der höheren Dichte des überkritischen Wassers im Vergleich zu Wasserdampf [6]. Die CO-Bildung wird bei höheren Temperaturen gehemmt, weil die CO Konversion durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion begünstigt wird [7]. Wasserstoff wird sowohl aus der Biomasse als auch aus dem Wasser freigesetzt.



III. Energetische Nutzung von Biomasse



Die Reformierung der Biomasse durch Reaktion (3.1) ist nicht vollständig. Daher wird auch CO gebildet (s. Reaktion 3.2), das mit Wasser in der Wasser-Gas Shift-Reaktion (3.3) zu Wasserstoff reagieren kann. Methan bildet sich durch die Methanisierung von CO oder CO₂, wodurch ein Teil des gebildeten Wasserstoffs verbraucht wird.

Im Fall der Biomasseverarbeitung sind zahlreiche Reaktionen an der Vergasung beteiligt. Mit Modellkomponenten wie Glucose kann man verschiedene Reaktionen nachweisen. Kruse et al. [19] haben verschiedene Reaktionen in der Vergasung von Biomasse beobachtet. Nach ihren Angaben hydrolysiert ein Molekül von Cellulose zu Glucose (s. Abbildung 3.1). Bei Temperaturen unter dem kritischen Punkt des Wassers können Furfurale als Zwischenprodukt entstehen, die weiter zu Phenolen reagieren. Daraus können sich höhere Kohlenwasserstoffe bilden. Bei höheren Temperaturen tritt der Abbau der Glucose auf. Säuren und Aldehyde werden gebildet, die weiter zu Gasen abgebaut werden.

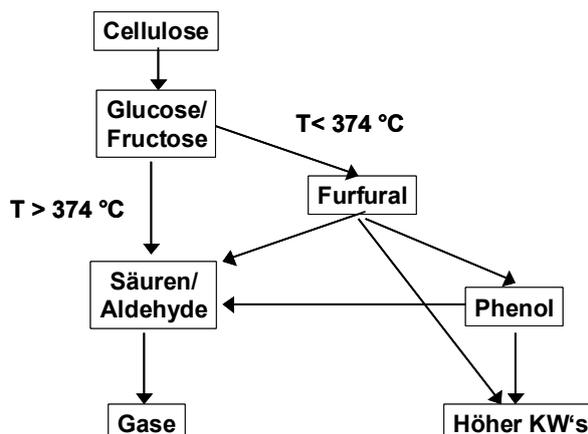


Abb.- 3.1 Schematische Darstellung des Abbaus von Cellulose in überkritischem Wasser[53]

In Abb. 3.1 kann man sehen, welche wichtige Rolle die Temperatur für die Zusammensetzung des Produktstromes spielt. Bei nahkritischen Bedingungen könnte man Öle bilden, die als Brennstoffe geeignet sind. Wenn man den genauen Ablauf der Reaktionen kennt, kann man die Produkte durch Wahl der Prozessbedingungen beeinflussen. Im Fall der Nutzung der realen Biomasse wird die Bestimmung der Reaktionspfade allerdings unmöglich, da die Biomasse aus sehr vielen chemischen Substanzen besteht.

3.4.3 Thermodynamik

Die ersten Arbeiten über die Thermodynamik des Verfahrens der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser sind vor kurzem erschienen [6, 20]. Feng et al. [6] untersuchten die Thermodynamik in der Vergasung von Cellulose (20 Gew.-%) in überkritischem Wasser. Sie führten eine thermodynamische Modellierung mit der SAFT-Gleichung durch. Der Effekt des Prozessdruckes auf die Vergasung von Cellulose kann bei den untersuchten Bedingungen (240-350 bar) vernachlässigt werden. Aber der Effekt der Temperatur muss auf jeden Fall berücksichtigt werden. Diese ersten Berechnungen sind allerdings auf Modellsubstanzen begrenzt. Thermodynamische Modelle für reale Biomasse sind noch in der Entwicklungsphase. Tang et al. [54] schlugen ein thermodynamisches Modell für die Vergasung von Methanol, Glucose, Cellulose und reale Biomasse basierend auf der Peng-Robinson-Zustandsgleichung vor. Für Cellulose und reale Biomasse haben sie die Gleichgewichtskonzentrationen mit den thermodynamischen Daten von Glucose berechnet, da keine thermodynamischen Daten für diese Stoffe vorhanden sind. Für die Gleichgewichtbestimmung haben sie angenommen, dass nur drei Reaktionen (Methanisierung, Wassergasshift-Reaktion und die direkte Bildung von Wasserstoff aus Biomasse) bei dem untersuchten Verfahren stattfinden. Ihre Ergebnisse zeigten daher eine zu hohe Methankonzentration und einen zu niedrigen Wasserstoffanteil im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen bei der Vergasung von Methanol. Im Fall von realer Biomasse und Biomassemodellkomponenten konnten die experimentellen Ergebnisse nur sehr ungenau wiedergegeben werden

3.4.4 Merkmale des Prozesses

Bei der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser handelt es sich um ein einstufiges Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff und Methan direkt aus zerkleinerter Biomasse. Wegen der hohen Betriebsdrücke ist es möglich, komprimierten Wasserstoff zu produzieren. Die Komprimierungsarbeit ist aufgrund des Druckaufbaus durch Förderung der flüssigen Biomasseprodukte mittels einer Hochdruckpumpe sehr gering. Die Dichte des überkritischen Wassers ist bei 600 °C und 250 bar um etwa eine Größenordnung höher als die Dichte von Wasserdampf bei 250 °C und 10 bar. Dies führt zu einer erhöhten Raum-Zeit-Ausbeute. Die Reforming-Reaktion wird in überkritischem Wasser wegen der erhöhten Wärmeleitfähigkeit und höheren Temperaturen begünstigt [55]. Nasse Biomasse kann mit der Vergasung in überkritischem Wasser energetisch günstig umgesetzt werden. Der Wirkungsgrad in der normalen Vergasung (bei niedrigen Drücken und höheren Temperaturen) beträgt nur 10 %,

wenn die Feuchtigkeit der Biomasse um 80 % liegt [56].

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass die Teer- und Rußbildung wegen der höheren Wasserstoffpartialdrücke verringert wird [57]. Durch die höhere Wasserkonzentration im Eduktstrom sinkt die CO-Ausbeute [6]. Das gebildete CO₂ kann in einer Waschkolonne abgetrennt werden [58]

3.4.5 Stand der Technik

Zahlreiche Literaturstellen beschäftigen sich mit der Vergasung von Modellsubstanzen. Nur wenige Berichte über reale Biomasse wurden berichtet. Die ersten Ergebnisse in diesem Bereich wurden von Modell et al. [59] im Jahr 1978 publiziert. Die ersten Experimente wurden in Satzreaktoren durchgeführt; danach wurden kontinuierliche Reaktoren entwickelt. Zur Untersuchung der Vergasung von realen Biomassen wurde am ITC-CPV eine Pilot-Anlage gebaut [60] und im Jahr 2003 in Betrieb genommen (s. 3.4.4.3).

Im Folgenden wird über den Einfluss der Prozessvariablen (Temperatur, Druck und Verweilzeit) und der Eduktvorbereitung (Konzentration, Zusammensetzung der Biomasse, Zugabe von Additiven und Partikeldurchmesser) auf die Vergasung von Biomasse und -Modellkomponenten in überkritischem Wasser berichtet.

3.4.5.1 Einfluss der Prozessvariablen

Temperatur

In 1978 meldeten Modell et al. [59] ein Patent für dieses Verfahren an. In dieser Arbeit kann man den Effekt der Temperatur bei der Vergasung von Glucose in nahkritischem und überkritischem Wasser erkennen. Festreststoff oder Ruß wurden nicht gebildet. Die Gasphase enthielt 18 Vol.-% (NTP) Wasserstoff unter nahkritischen Bedingungen.

Lee et al. [8] erforschten den Einfluss der Temperatur zwischen 510-750 °C auf die Vergasung von Glucose. Sie fanden, dass die Vergasung ab 660°C stark ansteigt. Sie erzielten einen vollständigen Glucoseumsatz bei 700°C. Die Aufheizungsrate zeigte auch einen Einfluss auf die Vergasung von Glucose. Höhere Aufheizungsraten führen zu einer verbesserten Gasausbeute, da die Bildung von Teer und Ruß unterdrückt wird [20, 61]. Antal et al. [18] zeigten bei der Vergasung von Stärke und Sägemehl, dass eine bessere Wasserstoffausbeute (mol H₂/ mol Biomasse) bei hohen Temperaturen erzielt wurde. Sie erreichten 95 % Gasausbeute (g C in Gas/ g C in Biomasse) bei Temperaturen größer als 650 °C.

Druck

Hao et al. [9] untersuchten den Effekt des Druckes in der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser. Sie fanden, dass der Druck keinen Einfluss hat.

Matsumura et al. [62] erforschten die Vergasung von Aktivkohle. Sie beobachteten, dass eine Änderung des Druckes von 255 bar auf 345 bar die Zusammensetzung des Gases nicht beeinflusst.

Kruse et al. [19] untersuchten die Vergasung von Pyrocatechol in überkritischem Wasser. Sie zeigten, dass die Wasserstoffbildung durch Drucksenkung begünstigt wird.

Verweilzeit

Nur zwei Arbeiten beschäftigen sich mit dieser Prozessvariable. Die Gasausbeute bleibt konstant bei langer Verweilzeit, wie Lee et al. [8] beobachteten. Bei kürzeren Verweilzeiten wurde eine Senkung des Biomasseumsatzes beobachtet [9].

3.4.5.2 Einfluss der Eduktvorbereitung

Konzentration

Der Einfluss der Konzentration auf das Verfahren der Vergasung von Biomasse und von Modellkomponenten in überkritischem Wasser wurde auch untersucht. Boukis et al. [64] variierten die Methanolkonzentration in einem Rohrreaktor bei 600 °C. Sie fanden, dass die Senkung des Methanolanteils zu einer höheren Gasausbeute führt. Taylor et al. [10] berichteten in seinen Untersuchungen der Vergasung von Methanol in einem Rohreaktor, dass die CO-Konzentration im Gasprodukt steigt und die von Wasserstoff mit steigender Methanolkonzentration sinkt. In der Vergasung von Ethanol bei 700 °C wurde mehr Methan gebildet [10]. Diese Versuche mit Alkoholen zeigten, dass steigende Eduktkonzentration die Wasserstoffausbeute sinkt. Im Fall der hochmolekularen Modellkomponenten wie Glucose beeinträchtigt die zunehmende Biomassekonzentration auch die Vergasungseffizienz in einem Rohrreaktor. Yu et al. [11] fanden, dass die Wasserstoffausbeute sinkt und die Methanausbeute mit zunehmender Glucosekonzentration bei einer konstanten Temperatur von 600 °C steigt, was auch den Ergebnissen von der Vergasung von Alkoholen entspricht.

Im Gegensatz dazu erzielten Kruse et al. [21] höhere Umsätze bei höherem Trockensubstanzanteil in der Vergasung von Hipp-Babynahrung (eine Mischung aus Karotte und Kartoffel) in einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor bei 500 °C. Wenn ein Satzreaktor verwendet wurde, sank die Vergasungseffizienz mit steigender Biomassekonzentration. Um diesen Ergebnisse von [21] besser zu verstehen und mit den Ergebnissen in einem Rohrreaktor zu vergleichen, muss die Reaktionskinetik der Vergasung

III. Energetische Nutzung von Biomasse

von Biomasse bestimmt werden. Damit kann der Einfluss der Konzentration unabhängig von der Reaktorkonfiguration beschrieben werden.

Berichte über den Einfluss der Biomassekonzentration bei der Vergasung von realer Biomasse wie Maissilage sind in der Literatur nicht vorhanden. Die Biomassekonzentration in der Vergasung von biogenen Substanzen wie Maisstärke oder Holzessig wurde nur in [18] und in [65] variiert. Ein Anstieg der Konzentration von Maisstärke von 8,9 zu 13,1 Gew.-% führte zur Senkung der Gasausbeute von 0,83 auf 0,81 [18]. Bei zunehmenden Holzessigkonzentrationen wird auch hier weniger Wasserstoff produziert [65].

Biomassezusammensetzung

Pflanzen bestehen aus verschiedenen Stoffen. Die Hauptkomponenten sind Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Cellulose ist ein Glucosepolymer mit einem Molekulargewicht von etwa 100000. Hemicellulose ist eine Mischung von Polysacchariden, die aus Zucker (Glucose, Manose, Xylose, etc) aufgebaut sind. Lignin ist eine amorphe Komponente mit hohem Molekulargewicht. Der Celluloseanteil ist mit 40-50 Gew. -% am höchsten. Der Hemicelluloseanteil liegt bei 20-40 Gew.-% und der Rest sind Lignin und Aschekomponenten (Metalloxide, Salze, etc) [37].

Der Einfluss der Zusammensetzung der Modellsubstanzen auf die Gasausbeute wurde in den Arbeiten [12-15,63] untersucht. Die Gasproduktion sinkt für die Mischungen, die Lignin beinhalten [12]. Diese Abnahme ist unabhängig von der Ligninart [13]. Wenn man die Dichte des Wassers und die Konzentration des zugegebenen Phenols in der Vergasung von Lignin erhöht wird, dann nimmt der Umsatz zu [14].

Zugabe von Additiven

Die Zugabe von Kaliumsalzen bei der Reaktion von Biomassemodellkomponenten mit überkritischem Wasser begünstigte die CO-Umsetzung durch die Wasser-Gas Shift Reaktion. Damit wird die Wasserstoffausbeute verbessert [19]. Die Zugabe von Alkalisalzen verhinderte die Koksbildung [66]. Der Effekt zusätzlicher Alkalisalze ist bei der Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser aufgrund des bereits vorhandenen Alkaligehalts weniger ausgeprägt [67].

Partikeldurchmesser

Für die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser wurden keine Literaturangaben über den Einfluss der Partikelgröße gefunden. In der Wasserdampfreformierung von Mandelschalen wurde beobachtet, dass die Reduzierung des Partikeldurchmessers den Umsatz verbessert [68].

3.4.5.3 Pilot-Anlage VERENA

Wichtige Einflussgrößen können in den Laborversuchen nicht untersucht werden, sondern müssen im Pilotmaßstab erforscht werden. Die Pilot-Anlage VERENA (Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe) ist die erste kontinuierliche Anlage für den Prozess der Biomassevergasung in überkritischem Wasser weltweit. Die Anlage verfügt über die nötigen Komponente, so dass reale feststoffhaltige Biomasse in der Anlage bis zum Produktgas umgesetzt werden kann. Mit dieser Anlage können experimentelle Daten zur Erstellung von Massen- und Energiebilanzen gewonnen werden. Damit kann das Verfahren optimiert werden. Der maximale Durchsatz beträgt 100 kg/h Eduktstrom. Das Material des Reaktors ist bis maximal 700 °C und 350 bar belastbar.

In Abbildung 3.2 ist ein Fließbild der Anlage VERENA dargestellt. Ein Eduktvorbereitungssystem für die Zerkleinerung der Biomasse und die Verdünnung mit Wasser ist verfügbar. Die Biomasse kann in großen Stücken eingespeist werden und mit einem Zerkleinerungssystem auf akzeptable Partikelgröße reduziert werden. Nach der geeigneten Vorkonditionierung wird die Biomasse mit einer Hochdruck-Pumpe auf den Betriebsdruck gebracht. Da es sich um eine wässrige Suspension handelt, ist der erforderliche Energieaufwand gering. Der Eduktstrom wird durch das Reaktionsprodukt aufgeheizt. Die nötige Reaktionswärme wird in einem Vorwärmer durch Wärmeabführung aus einem Rauchgasstrom zugeführt.

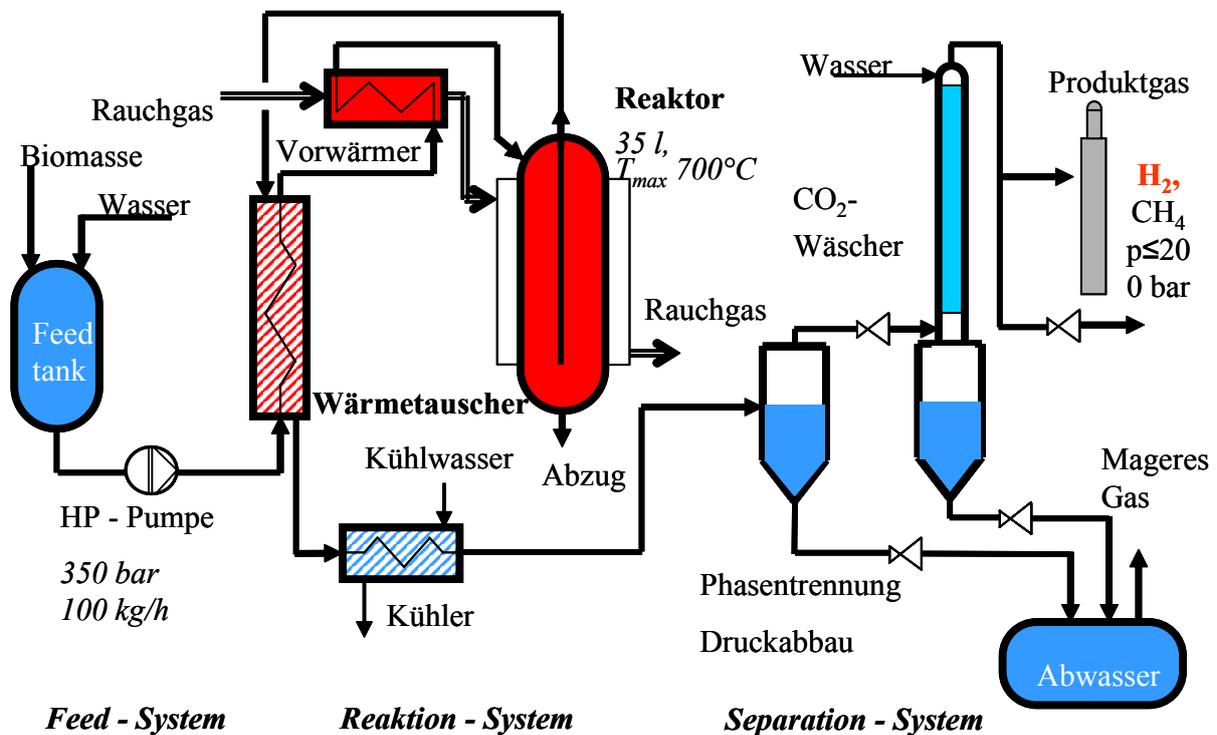


Abb. 3.2 Fließbild der Pilot-Anlage VERENA.

III. Energetische Nutzung von Biomasse

Die ersten Ergebnisse der Pilot-Anlage wurden in [69] publiziert. Die Methanolreformierung ergab vollständige Umsätze bei einer Temperatur von 560 °C und eine geschlossene Massenbilanz. Die Energiebilanz ist in [70] aufgetragen. Der Energiebedarf betrug 35 kWh, aber die benötigte Energieleistung des Brenners (um Rauchgas zu erzeugen) war 70 kWh. Da es sich um eine Pilot-Anlage handelt, sind die Wärmeverluste hoch.

Biomasseprodukte wie Holzessig wurden auch in der Pilotanlage bei 620 °C und 270 bar mit einer Gasausbeute von 97 % vergast [69].

3.4.6 Wirtschaftlichkeit und Energieeffizienz der Vergasung in überkritischem Wasser

Das Verfahren der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser befindet sich noch im Entwicklungsstadium. Noch viele technische Herausforderungen sind in den nächsten Jahren zu überwinden. Die ersten Wirtschaftlichkeitsberechnungen kann man schon in der Literatur finden. Matsumura et al. [71] führten eine wirtschaftliche Evaluation des Produktgases (Methan als Zielprodukt) dieses Prozesses in Japan durch. Sie ermittelten, dass der Preis des produzierten Methans durch die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser 1,83 mal höher als der Preis von Erdgas war.

Im Fall der Wasserstoffherstellung kann man verschiedene Studien finden. Hemmes et al.[72] verglichen die verschiedenen möglichen Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff. Sie zeigten, dass bei der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser die höchsten Wasserstoffkosten von allen thermochemischen Umwandlungsverfahren auftreten. Diese höheren Preise kommen dadurch zustande, dass kleine Anlagen (68 MWth) berücksichtigt wurden. Für dieses Szenario betragen die Preise 10 EURO/GJ Wasserstoff, wenn die Biomasse nichts kostet. Die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser ist nur konkurrenzfähig mit der Wasserstoffherzeugung aus Erdgas, wenn die Biomassekosten negativ sind, was nur im Fall der Abfallentsorgung zu erwarten ist. Im Vergleich zu biotechnologischen Verfahren erzielt die Vergasung in überkritischem Wasser niedrigere Herstellungskosten.

IV. METHODIK

4.1 Abgrenzung der Arbeit

Die Simulation des Verfahrens ist das langfristige Ziel dieses Projekts. Dafür sind Stoffdaten nötig, die in der Literatur nicht vorhanden sind und die auch im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden können. Die Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser ist ein weitgehend noch unerforschtes Gebiet. Die hier vorgestellte Arbeit ist eine explorative Untersuchung, in der mit realer Biomasse erstmals Einflüsse von Prozessvariablen und Eduktvorbereitung umfasst werden.

Die Experimente werden in einer Hochdruckanlage durchgeführt. Die Wärmezufuhr bei höheren Durchflüssen limitiert die untersuchte Verweilzeitspanne. Daher werden sehr kurze Verweilzeiten nicht untersucht.

4.2 Methodische Vorgehensweise

In dieser Arbeit wurde die Einflüsse zweier Arten von Variablen untersucht. Auf der einen Seite stehen die direkt während der Versuche variierbaren Einstellungen wie Temperatur, Druck und Verweilzeit, die in die Gruppe Prozessvariablen eingeteilt werden können. Andererseits sind Einflüsse der vor dem Reaktionssystem einstellbaren Parameter von Bedeutung, wie z. B. die Konzentration der Biomasse, die Art der einzuspeisenden Biomasse, die Zugabe von Additiven und der Partikeldurchmesser.

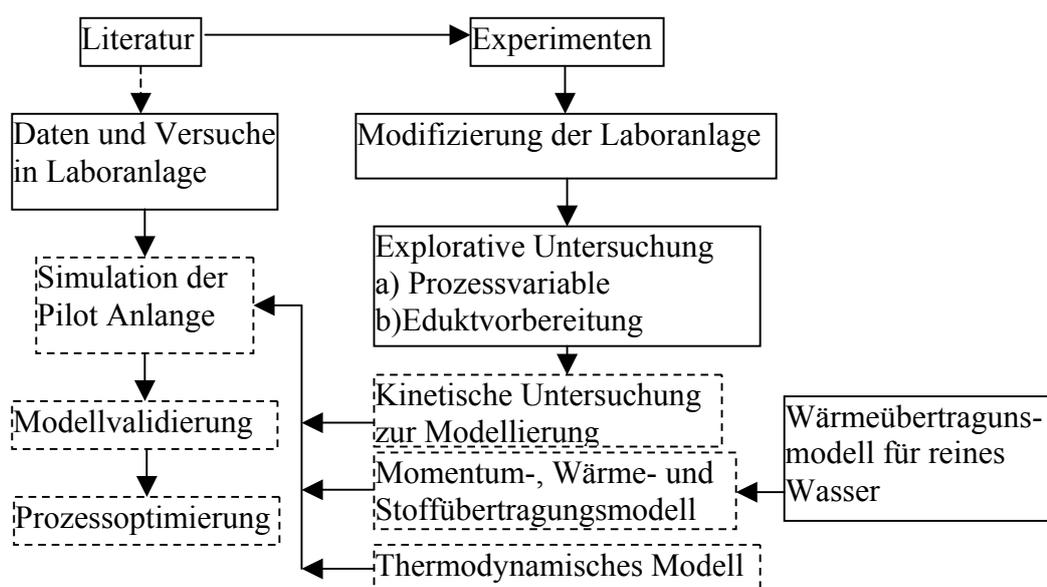


Abb. 4.1 Methodologische Vorgehensweise zur Optimierung des Verfahrens SCWG (Kasten mit voller Linie: abgeschlossene Arbeit; mit gestrichener Linie: offene Punkte)

In der Literatur wird über die Einflüsse der Prozessvariablen und teilweise über den Effekt der Edukteigenschaften berichtet. Hier ist zu erwähnen, dass nur wenige Literaturstellen sich mit der Nutzung von realer Biomasse beschäftigen. Daher werden neue Daten in dieser Arbeit für eine spätere Simulation und Optimierung des Prozesses gewonnen. Die durchgeführte Arbeit wird in Abbildung 4.1 skizziert. Nach der Literaturrecherche erfolgte die Untersuchung der Vergasung von realer Biomasse in einer vorhandenen Anlage, die zur Verbesserung der Ergebnisse modifiziert wurde (s. Kapitel 5.1.2.3). Mit der neuen Reaktorkonfiguration wurden die Einflüsse der Prozessvariablen und der Edukteigenschaften untersucht, die jeweils in Kapitel VII und Kapitel VIII diskutiert werden. Die ermittelten Daten werden für die kinetische Anpassung verwendet. In Anhang 11.4 werden zwei empirische Ansätze zur Modellierung des Verfahrens vorgestellt. Für die exakte Bestimmung der Reaktionskinetik muss jedoch eine andere Reaktorkonfiguration entwickelt werden.

Es bestehen in der Literatur [6, 54] thermodynamische Modelle, die nur auf Modellsubstanzen begrenzt sind. Die Anwendung eines Modells für reale Biomasse wurde noch nicht getestet. Ein Wärmeübertragungsmodell wurde in Rahmen einer Masterthesis zwecks der Simulation und Optimierung der Pilot-Anlage VERENA entwickelt [73]. Dieses Modell gilt nur für reines Wasser. Modelle für Strömungs- und Konzentrationsprofilen müssen noch bestimmt werden. Da Daten und Anlagen zur Bestimmung und Anpassung dieser Modelle fehlen, bleibt die Frage der Optimierung des Verfahrens für zukünftige Arbeiten offen.

V. EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE

5.1 Beschreibung der Laboranlage KORFU

Zur Durchführung der Versuche stand eine Hochdruckanlage, im folgenden als KORFU (Konversion realer Feststoffe agrarwirtschaftlichen Ursprungs) bezeichnet, im ITC-CPV zur Verfügung. Die Versuchsanlage kann in drei Teile gegliedert werden: Förderungssystem, Reaktor, Phasentrennung.

5.1.1 Förderungssystem

Die Feststoffförderung wird mit einem Druckbehälter (3,5 l), der auch als Kolbenpumpe fungiert, realisiert. Als Kraftübertrager dient flüssiges Wasser, das mittels einer HLPC-Pumpe (Bischoff) gefördert wird. Das Wasser wird aus einem Kunststoffbehälter bei Umgebungsdruck angesaugt und entweder in den hinteren Teil des Druckbehälters oder direkt zum Reaktor gepumpt. Die Bestimmung der geförderten Wassermenge erfolgt mit einer am Steuerprogramm gekoppelten Waage (Sartorius, max. 5500 g).

5.1.2 Reaktor

In dieser Arbeit wurde zwei Reaktorkonfigurationen verwendet: ein horizontaler Reaktor mit integriertem Vorwärmer und ein vertikal angebrachter Rohrreaktor mit vorgeschaltetem Vorwärmer.

5.1.2.1 Reaktormaterial

Inconel 625 (NiCr22Mo9Nb) wurde als Reaktorwerkstoff eingesetzt. Diese Nickel-Basis-Legierung mit kubisch-flächenzentriertem Gitter wird auch im SCWO-Verfahren als Reaktorwerkstoff verwendet. Die physikalischen Eigenschaften der Legierung 625 sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Sie weist eine konstante Belastbarkeit im Bereich zwischen 25 und 800 °C auf. Über 800 °C sinkt die Zugfestigkeit deutlich ab.

Der Einfluss von Temperatur, Druck, pH-Wert und Konzentration von Sauerstoff sowie der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat auf das Korrosionsverhalten wurde von Kritzer [74] untersucht. Inconel 625 zeigte eine bessere Korrosionsresistenz als Edelstahl. Aus diesem Grund wurde die Nickel-Basis-Legierung in der Konstruktion der Hochdruckanlage verwendet. Allerdings wird das im Inconel 625 enthaltene Chrom bei höheren Temperaturen (>500 °C) zu Chromat oxidiert. Chrom kann demnach die Legierung nicht mehr schützen.

Tabelle 5.1 Eigenschaften des Reaktorwerkstoffs Inconel 625 bei 20 °C [73]

Größe	Einheit	Wert
Dichte	kg/m ³	8450
Schmelzbereich	°C	1290-1350
Spezifische Wärmekapazität	J/K kg	400
Ausdehnungsbeiwert	10 ⁻⁶ /K	14,1 (T = 20-500 °C)
Elastizitätsmodul	kN/mm ²	210
Dehngrenze Rp0,2	N/mm ²	430-500
Zugfestigkeit	N/mm ²	875

5.1.2.2 Horizontale Konfiguration des Reaktors

Ein 170 mm langer Rohrreaktor (Innendurchmesser: 8mm) mit gewickelten Heizungen wurde für die erste Versuche verwendet. Sechs Heizungen mit verschiedenen Leistungen (500-750W), die in drei Teilen gegliedert kontrolliert werden können, wurden zur Deckung der nötigen Reaktionswärme benutzt. Damit konnten verschiedene Temperaturprofile bestimmt werden. Sinag et al. [20] haben den Einfluss der Aufheizungsrate untersucht. Sie stellten fest, dass die Bildung von Koks und teerartigen Kohlenwasserstoffen bei hohen Aufheizungsraten in einem Satz-Reaktor vermindert und die Gasausbeute verbessert wird. Eine schnellere Aufheizung kann in KORFU mit Hilfe eines Volumenverdrängers gewährleistet werden. Der Verdränger besteht aus einem 250 mm langen Rohr mit 6,35 mm Durchmesser auf den ersten 150 mm. Der Spalt wird auf den letzten 100 mm des Verdrängers auf 0.5 mm reduziert, um eine schnellere Aufheizungsrate zu ermöglichen.

Da die ersten Versuchsergebnisse mit dem horizontalen Rohrreaktor zu viele Schwankungen in der Bestimmung der Gaszusammensetzung zeigten, werden in dieser Arbeit nur die Versuche zu Einfluss des Druckes und Additivzugabe diskutiert.

5.1.2.3 Umbau des Reaktors zu einer vertikalen Konfiguration mit externem

Vorwärmer

Die aufgetretenen Schwankungen in der Bestimmung der Zusammensetzung des Gasprodukts in den Versuchen mit dem horizontalen Rohrreaktor sind möglicherweise auf die Konfiguration der Anlage zurückzuführen. Durch die Spaltungsreaktion der Biomasse in überkritischem Wasser bilden sich sowohl Feststoffe und Korrosionsprodukte, die wegen der geringen Durchflüsse nicht ausgetragen werden können. Infolgedessen verstopft der Reaktor, und der stationäre Zustand wird nicht erreicht. Deshalb ist die horizontale Reaktorkonfiguration für diese Versuche nicht geeignet. Die Verstopfung war im

Reaktorbereich mit der höchsten Aufheizungsrate zu beobachten. Es wurde beobachtet, dass am Ende dieses Bereichs sich die gebildeten Feststoffe, die die Verstopfung verursachten, abgelagerten. Langsamere Aufheizungsrate sind daher zur Verminderung der Feststoffbildung zu untersuchen.

Um die Austragung der entstehenden Feststoffe zu gewährleisten, wurde ein neues Reaktorkonzept (s. Abbildung 5.1) entwickelt, das aus einem horizontal liegenden Vorwärmer (250 mm lang und 8 mm Innendurchmesser) und einem senkrechten Reaktor besteht (1000 mm lang und 8 mm Innendurchmesser). Beide Teile sind aus Inconel 625 gebaut. Ein Abscheider wurde zur Feststoffabtrennung hinter dem Reaktor eingebaut. Dieser Reaktor sollte zur Optimierung der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser dienen, weil in dieser neuen Anlage Temperaturprofile besser eingestellt werden können. Somit können auch langsamere Aufheizungsraten eingestellt werden. Durch die Abtrennung und Quantifizierung der gebildeten Feststoffe lässt sich die Massenbilanz im Reaktionssystem besser schließen.

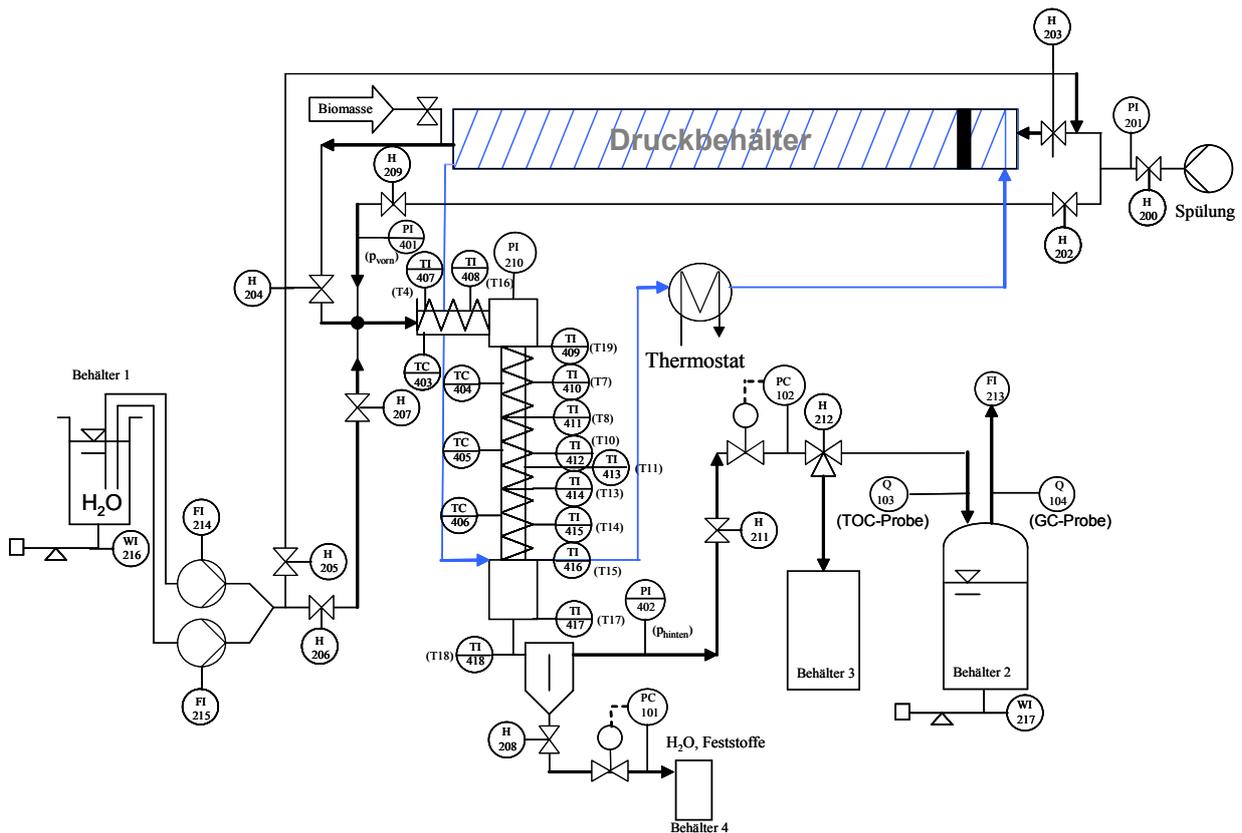


Abb. 5.1. Hochdruckanlage für die Untersuchung der Vergasung in überkritischem Wasser

5.1.3 Phasentrennung

Eine vollständige Phasentrennung wird durch Druckerniedrigung erreicht. Die Arbeitsdruckregelung wird mit einem Druckregelventil (Tescom) gewährleistet. Der

Druckregler wird auf den Betriebsdruck eingestellt. Die Regelungsparameter wurden für die zu messenden Durchflüsse angepasst, damit eine stabile Regelung verfügbar war. Die Steuerung erfolgte durch ein am ITC-CPV entwickeltes Steuerprogramm auf der Basis der Software PARAGON. Durch die Entspannung erfolgt die Trennung des Produktgases vom Abwasser. Die erste Trennung geschah in einer Gasmaus, an der Gasproben gezogen werden konnten. Der Produktstrom wurde in einen Glasbehälter (2,5 l / 5 l) eingespeist. Der Behälter verfügte über einen Gasablauf, mit dem auch Gasproben genommen werden konnten.

5.2 Vorbereitung der Edukte

Als Edukte in der vorliegenden Arbeit wurden Maisstärke, Klee-Grünschnitt und Maissilage ausgewählt. Die Vorbereitung der Edukte wird im Folgenden dargestellt.

5.2.1 Maisstärke

Maisstärke (Carl Roth GmbH) wurde mit Wasser verdünnt, bis die erwünschte Konzentration erreicht wurde. Beide Substanzen wurden mit Hilfe eines Rührers (Heidolph) durchgemischt. In den Experimenten zur Bestimmung des Kaliumeinflusses wurde eine Mischung aus Wasser, Maisstärke und Kaliumsalz (KHCO_3) angesetzt. Durch Erhitzung der Mischung bis 97 °C konnte ein Gel gebildet werden, das in den Druckbehälter eingespeist werden kann.

5.2.2 Klee-Grünschnitt

Grünschnitt wurde von der Wiese des Institutes geerntet. Für die erforderliche Zerkleinerung wird ein Fleischwolf (s. 5.3.4) verwendet. Die Reduzierung der Partikelgröße geschieht in drei Stufen. Zuerst wird eine 4 mm Lochscheibe eingesetzt. Darauf folgt eine erneute Zerkleinerung mit einer Lochscheibe von 3 mm. Zuletzt wird die kleinste verfügbare Scheibe von 2 mm benutzt.

Um Edukte aus realer Biomasse vorbereiten zu können, wurde ein Verdickungsmittel (Xanthan, Carl Roth GmbH) eingesetzt, um die Phasenabtrennung durch Sedimentation im Zulauf zu vermeiden. Durch Variation des Mischungsverhältnisses konnte der optimale Gehalt an Verdickungsmittel bestimmt werden, der den stabilen Zustand der Suspension während der Versuchsdauer gewährleisten kann. Das optimierte Massenverhältnis der Mischung lag bei 20 Teile Biomasse (trocken) pro Teil Verdickungsmittel.

Das Verdickungsmittel wird mit Hilfe eines Mixers (Ultra-Turrax T25, Ika Labortechnik) in Wasser homogenisiert. Die feuchte Biomasse wird langsam zu der Mischung Wasser-Xanthan zugegeben. Während der Zugabe wird immer durchgemischt. Die fertige Suspension wird unter Verwendung einer Schlauchpumpe (Ika Labortechnik) in den Druckbehälter eingespeist.

5.2.3 Maissilage

Für die Untersuchung der Vergasung von Maissilage wurden fünf verschiedene Maissorten eingesetzt. Die Silierung des Mais der Charge I und Charge II wurde von der Universität Kassel durchgeführt. Die Maissilage Charge I stammte aus dem Jahr 2002, die Charge II aus dem darauffolgenden Jahr. Die Landesanstalt für Pflanzenbau Forchheim (LAP) stellte drei Maispflanzen für die Silierung bereit. Die Pflanzen unterschieden sich in der so genannten Reifezahl. Die Eigenschaften der verschiedenen Biomassen können der Tabelle 5.2 entnommen werden. Doge war die grünste Pflanze. Der Kolbenanteil war sehr gering und der Massenertrag sehr hoch. Von den drei untersuchten Pflanzen war die Sorte Doge diejenige mit dem größten Wachstum im Hinblick auf die Gesamthöhe der Pflanzen.

Table 5.2. Eigenschaften der Maispflanzen

Maissorte	Reifezahl	Ernte	Farbe	Region
Doge	700	2004	Grün	Karlsruhe
Mikado	500	2004	Gelb	Karlsruhe
Gavott	240	2004	Braun	Karlsruhe
Charge 1	-	2002	Grün-Gelb	Kassel
Charge 2	-	2003	Braun-Gelb	Kassel

Vor der Einspeisung in die Laboranlage wird die Maissilage mit Hilfe einer Schneidemühle (Fleischwolf) mit der gleichen Prozedur wie im Fall der Grünschnitte (s. 5.1.2) weiter zerkleinert. Zur besseren Homogenisierung der Mischung wurde die Maissilage langsam zum Wasser zugegeben und gleichzeitig mit dem Ultra-Turrax (T25, Ika Labortechnik) gemischt. Das Verdickungsmittel Xanthan wurde zur Mischung Maissilage-Wasser unter fortlaufendem Betrieb des Ultra-Turrax zugefügt.

5.2.4 Apparaturen zur Biomassezerkleinerung

Um den Einfluss des Partikeldurchmessers untersuchen zu können, muss man den Zerkleinerungsgrad variieren. Dafür wurden vier Zerkleinerungsapparaturen benutzt:

- a) **Ein Fleischwolf (Bizerba FW-N22/2)** wurde verwendet, um die Biomasse in kleinere Stücke zu zerkleinern. Der maximale Durchsatz beträgt 350 kg/h für den gröberen Zerkleinerungsgrad. Drei Lochscheiben wurden benutzt. Bei der kleinsten Lochscheibe (2 mm) stieg die Temperatur der Biomasse und die Förderkapazität sank. Es bestand die Gefahr, dass die Biomasse innerhalb der Löcher austrocknet und verstopft. Als Gegenmaßnahme konnte man Wasser zugeben. Die Zerkleinerung erfolgte in drei Stufen. Zuerst wurde die Lochscheibe 4 mm verwendet. Nach einer

ersten Zerkleinerung konnte man die Lochscheibe 3 mm einsetzen. Zuletzt wurde die Biomassenprobe zweimal unter Einsatz der kleinsten Lochscheibe 2 mm zerkleinert.

- b) **Grindomix (Retsch GM 200)** ist eine Messermühle, die für die Zerkleinerung von Nahrungsmitteln verwendet wird. Die Zerkleinerungsmenge beträgt 500 ml pro Ansatz. Die Korngröße des zugegebenen Materials darf nicht größer als 40mm sein. Die feinsten Partikel können 0,3 mm messen. Wegen dieser Beschränkung wurde die Biomasse mit dem Fleischwolf vorher zerkleinert.
- c) **Macerator (Seepex 25-I-1-F12-2)** ist eine Schneidemühle mit variierbarem Scherendisk. Der Zerkleinerungsgrad hängt von der Spalte im Scherendisk und der Durchflussgeschwindigkeit ab. Der Macerator befindet sich in der Pilotanlage und hat einen maximaler Durchsatz von 150 m³/h. Der Macerator wird für die Ansetzung der Biomasseprodukte der Versuche in der Pilotanlage verwendet.
- d) **Kolloidmühle (PUC N100/E/RD/15kW)** wird für die weitere Zerkleinerung des Maceratorprodukts verwendet. Die Schneidspalt kann von 0,04 mm bis 1,2 mm variiert werden. Die Kolloidmühle wurde zwar verwendet, um feinere Partikel zu bilden, aber dadurch, dass die eingesetzte Biomasse einen großen Teil von Rohfaser enthält, konnte der Spalt maximal auf 0,7 mm eingestellt werden.

5.3 Analysemethoden zur Bestimmung der Reaktionsvariablen

5.3.1 Gasphase

Zur Auswertung der Ergebnisse müssen die Zusammensetzung und der Durchfluss des Gasprodukts bestimmt werden.

5.3.1.1 Zusammensetzung der Gasphase

Die zu messende Gaszusammensetzung wird off-line durch zwei Gas-Chromatographen der zentralen Analytikabteilung, einem für Wasserstoff geeigneten (HP-5880 A Series) und einem für die anderen im Gasprodukt anwesenden Komponenten (HP-6890 Series), bestimmt (für weitere Beschreibung s. Anhang 11.2).

Für die Bestimmung der Gaszusammensetzung werden die Signale des Wärmeleitfähigkeits- (WLD) und des Flammenionisationsdetektors (FID) ausgewertet. Jedes Signal kommt nach einer substanzspezifische Retentionszeit. Die zentrale Analytikabteilung hat die Retentionszeit und die Eichkurve für alle zumessenden Stoffe bestimmt. Diese Werte werden täglich mit einem Eichgas überprüft und nach Bedarf kalibriert.

5.3.1.2 Durchfluss des Gasprodukts

Der Volumenstrom des Gasprodukts (bei 1 atm und 25 °C) wurde mit einem Gasmeter (Ritter) gemessen. Die Genauigkeit des Gasmeters beträgt 0,2 %. Um die Messgenauigkeit sicherzustellen, musste die Wassermenge im Gasmeter konstant gehalten werden.

5.3.2 Flüssigphase

Die flüssigen Abfallströme enthalten Reste von Kohlenwasserstoffen. Der Anteil von Kohlenstoff, die das Abwasser enthält, muss zwecks der Bilanzierung bestimmt werden.

5.3.2.1 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts des Abwassers

Biomasse reagiert unter Prozessbedingungen mit Wasser nicht nur zu Gasen, sondern auch zu flüssigen, mit Wasser unmischbaren Nebenprodukten. In dem Reaktorabwasser finden sich die flüssigen Nebenprodukte. Für die Bilanzierung des Kohlenstoffs innerhalb der Anlage, wurde der Kohlenstoffgehalt der Flüssigprodukte mit einem TOC-Messgerät (DC-190 Rosemount-Dohrman, s. Anhang 11.2) off-line bestimmt. Die Flüssigproben werden vorfiltriert, da Partikel größer als 4,5 µm die Kapillaren des TOC-Messgeräts verstopfen könnten. Deshalb kann man mit dieser Methode nur den löslichen Kohlenstoffanteil in der Flüssigphase bestimmen.

Die Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes (löslich + unlöslich) wurde mit dem Küvetten-Test LCK 381 (Dr. Lange GmbH, Düsseldorf, D, Messbereich 60-735 mg/l, s. Anhang 11.2) bei der zentralen Analytikabteilung durchgeführt.

5.3.2.2 Identifizierung von Schadstoffen im Abwasser

Die Identifizierung der Komponenten des Abwassers wurde mit Hilfe eines GCD (HP G1800A, s. Anhang 11.2) durchgeführt. Die Quantifizierung der im Abwasser anwesenden Kohlenwasserstoffe konnte nur teilweise mit der vorhandenen Apparatur ermittelt werden. Der Phenolanteil im Reaktorabwasser wurde mit der Methode LCK 346 und mit dem Spektralphotometer CADAS-200 (Dr. Lange GmbH, s. Anhang 11.2) gemessen. ICP-AES diente in dieser Arbeit zur Analyse der gelösten Metallionen im Reaktorabwasser.

5.3.2.2 Bestimmung des Volumenstroms der Flüssigprodukte

Der Einsatzdurchfluss lässt sich mit einer Waage (Sartorius 5500 g) und einer Stoppuhr messen. Der Durchfluss wird online berechnet und im Bildschirm angezeigt. Der Massenstrom am Ablauf kann mit dem gleichen System gemessen werden.

5.3.3 Feststoff

Als Feststoffe betrachtet man den gebildeten Koks und die eingespeiste Biomasse. Die Beschreibung der Biomasseprodukte ist sehr wichtig für die Auswertung der Ergebnisse dieser Arbeit. Deshalb wurde die Zusammensetzung der Biomasse mittels Elementaranalyse und Weenderanalyse bestimmt. Für diese beide Analysen wurden die Biomasseproben bei 105 °C 24 h lang getrocknet. Viskosität, Brennwert und andere Eigenschaften wurden auch untersucht.

5.3.3.1 Zusammensetzung der Feststoffe

Die Zusammensetzung der Feststoffprobe kann mit einer Elementaranalyse mittels des Analysators Vario ELIII (Elementar Analysensysteme GmbH, s. Anhang 11.2) ermittelt werden. Die Zusammensetzung der Oberfläche des in Reaktorwand abgelagerten Feststoffen wurde für Korrosionsanalysen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, s. Anhang 11.2) untersucht. Die Bestimmung der Metallionen der Restfeststoffe und der Biomasseproben wurde mit einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, s. Anhang 11.2) durchgeführt. In Tabelle 5.3 sind die ermittelten Zusammensetzungen der untersuchten Biomasseproben aufgelistet.

Tabelle 5.3. Elementaranalyse (in Gew.%) der Biomasseproben (trocken)

Edukt	C	O	H	N	K	S	Si	Ca	P	Cl	Fe	Mg
Maisstärke	44,44	49,34	6,22									
Grünschnitt	44,90	43,30	6,8	2,20	1,10	0,30	0,17	0,64	0,32	0,12	0,15	
Charge 1	43,40	46,70	6,17	1,02	0,98	0,93	0,35	0,20	0,14	0,13	0,01	
Charge 2	45,1	45,0	6,61	0,8	1,14	0,19	0,48	0,18	0,16	0,20	0,02	0,119
Doge	44,3	42,8	6,30	1,05	3,20	0,30	0,55	0,38	0,30	0,74	0,05	
Mikado	44,2	43,6	6,30	0,80	2,80	0,26	0,51	0,44	0,24	0,77	0,05	
Gavott	44,9	44,6	6,40	0,95	1,64	0,28	0,38	0,25	0,24	0,33	0,02	

5.3.3.2 Weender-Analyse und Trockenmasse der Biomasseproben

Die Weender-Analyse ist ein standardisiertes Verfahren zur Ermittlung der Inhaltstoffe von Futtermitteln. Mit dieser Methode kann man Rohasche, Rohfaser, Rohprotein, Rohfett und stickstofffreie Extraktstoffe in den Biomasseproben quantifizieren. Die Analysen wurden in der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA Karlsruhe) durchgeführt. Tabelle 5.4 zeigt die ermittelte Zusammensetzung der Biomasse.

Table 5.4. Weender-Analyse, Trockensubstanz und Brennwert der Biomasseproben

Maissilage	% Rohasche	% Rohfaser	% Rohprotein	%DM	Brennwert (KJ/kg)
Doge	5.0	22.5	7.8	24.0	18448
Mikado	4.9	23.1	6.5	26.2	18614
Gavott	3.4	16.4	7.5	37.4	19149
Charge 1	3.9	18.8	7.1		
Charge 2	4.5	17.5	7.8	38.0	18301

Für die Bestimmung der Trockenmasse der Biomasseproben wurde die feuchte Biomasse in einem Glasbecher mit bekanntem Gewicht eingewogen und in einen Trockenschrank bei 105 °C eingesteckt. Nach 24 h Trocknen wurde der Glasbecher mit der Biomasseprobe erneut gewogen. Mit beiden Eingaben kann die Trockenmasse durch Differenz bestimmt werden. Die gleiche Prozedur wurde für die Bestimmung der Konzentration der Biomasseedukte angewendet.

5.3.3.3 Bestimmung des Brennwertes der Biomasseproben

Die in der Biomasseprobe enthaltene Energie wird durch ein Verbrennungskalorimeter (1341 Parr Instrument) bestimmt. An der Temperaturerhöhung von 1 kg Wasser durch die Verbrennung von in Tabletten gepressten Biomasseproben (1 g) lässt sich der Brennwert berechnen, da die nötige Energie für die Aufheizung des Wassers durch die Verbrennung der Biomasseprobe gewonnen wird. Für jede Biomasseprobe wurde der Brennwert dreimal bestimmt. Die gemittelten Brennwerte sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

5.3.3.4 Bestimmung der Transporteigenschaften der Biomasseedukte

Zur Untersuchung der Förderungsfähigkeit der angesetzten Biomasseedukte (Suspension aus Wasser, Biomasse und Xanthan) wurde die Viskosität dieses Gemischs gemessen. Für die Bestimmung der Viskosität der Biomasseedukte wurden zwei Methoden angewendet. Für die fließfähigeren Edukte ($\mu < 10000$ mPa.s) wurde ein Kapillarviskosimeter Rheotest PK 1.1 (RHEOTEST Messgeräte Medingen GmbH) benutzt. Für höhere Viskosität wurde das Rotationsviskosimeter Viscotester 6L (Haake GmbH) verwendet. Aber dieser lieferte keine repräsentative Werte, da die Faser in der Biomasseprobe die Rotationsgeschwindigkeit beeinflussen. In Tabelle 5.5 wird die gemessene Viskosität und Dichte als Funktion der Eduktkonzentration für die Maissilage Gavott gezeigt. Die Dichte wurde mit einem 50 ml graduierten Zylinder und eine Waage bestimmt.

Tabelle 5.5 Dichte und Viskosität als Funktion der Konzentration

Konzentration (Gew.-%)	Dichte (g/cm ³)	Viskosität (mPas)
7.5	0,9664	150,5
10	1,0280	210
15	1,0387	3760
20	1,0776	180400

5.3.3.5 Partikelgrößenverteilung der angesetzten Biomasseedukte

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen erfolgte im Laserlichtbeugungsspektrometer HELOS des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe, im Bereich 4,5-1750 µm unter Verwendung der Suspensionszelle SUCELL

5.4 Durchführung der Versuche

Jeder Versuch wird innerhalb eines Arbeitstags durchgeführt. Die Aktivierung der Anlage (s.u.) erfolgte nur bei der erstmaligen Verwendung eines unbenutzten Reaktors. Die Versuchszeit hängt von den untersuchten Bedingungen ab. Bei höheren Durchflüssen (größer als 5 g/min) werden stationäre Gaszusammensetzung und -menge schon nach einer Stunde ermesssen.

5.4.1 Aktivierung des Reaktors

Die Reaktorwand zeigt eine katalytische Aktivität bei der Vergasung von Biomassemodellkomponenten in überkritischem Wasser [10,67]. Um diesen Effekt zu verstärken, wurde die Reaktorwand mit 3 Gew.-% H₂O₂ in Wasser bei 600 °C und 250 bar aktiviert [65]. Durch die Aktivierung werden Cr und Mo von der Reaktorwand gelöst. Vor den H₂O₂-Behandlungen ist die Ni Konzentration geringer als 10 %. Nach der Aktivierung mit H₂O₂ bildet sich eine Schicht aus NiO auf der Wand. Die Auflösung von Cr und Mo bewirkt einen um eine Größenordnung höheren Ni-Gehalt. Die Reaktoroberfläche ändert sich nicht in ihrer Morphologie, aber sie ist katalytisch aktiver.

5.4.2 Befüllung des Druckbehälters

Das angesetzte Edukt wird in einen Druckbehälter mit Hilfe einer Schlauchpumpe (Janke& Hunkel GmbH) eingespeist. Bevor der Schlauch an der Befüllungsleitung festgeschraubt wird, muss die Luft innerhalb des Schlauches durch Evakuieren entfernt werden, damit keine Luft in den Reaktor eindringt. Die Befüllung ist beendet, wenn kein Wasser mehr durch die Abführleitung aus dem Druckbehälter fließt. Danach wird zur Bestimmung der Trockenmasse eine Probe des Eduktes genommen

5.4.3 Versuchsdurchführung

Im Betrieb mit reinem Wasser werden die Bedingungen des Versuches eingestellt. Hierfür wird zunächst in kaltem Zustand der Druck aufgebaut. Bei Erreichen des Enddrucks wird die Dichtigkeit der Anlage geprüft. Der Reaktor ist dicht, wenn die Eingangs- und Ausgangswaage die gleichen Massendurchflüsse anzeigen. Die Anlage wird dann langsam auf Temperatur (10 K/min) gebracht, damit der Reaktor nicht geschädigt wird. Die maximale Heizleistung wird per Computer gesteuert und begrenzt und hängt von der aktuellen Reaktortemperatur ab.

Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht ist und der Massendurchfluss konstant bleibt, kann der Reaktordurchfluss von Wasser auf Edukt durchströmung geschaltet werden. Der stationäre Zustand der Vergasung (konstante Gasmenge und -zusammensetzung) wird je nach Durchfluss nach maximal drei Stunden Versuchsdauer erreicht. Während des Versuches werden Gas- und Flüssigproben jede 40 Minuten genommen und die gemessenen Temperaturen und Drücke protokolliert.

Am Ende des Experimentes wird der Betrieb auf Wasserdurchfluss umgeschaltet, um während der Nacht den Rohrreaktor zu spülen. Der Reaktor muss gespült werden, um Effekte der am Reaktorwand abgelagerte Feststoffe zu vermeiden. Durch Nutzung einer Hochdruckpumpe mit einer höheren Förderkapazität kann die Reaktoroberfläche von abgelagerten Feststoffen freigespült werden. Die Reaktorspülung erfolgte nach Abkühlung der Anlage bei 200 °C. Das Sperrventil zum Abzug wird nur während die Spülung aufgemacht. Während der Spülung öffnet das Abzugsventil nach dem Abscheider jede Minute. Dadurch wird der Reaktordruck schlagartig auf Umgebungsdruck entspannt und die in Reaktor und Abscheider abgelagerten Feststoffe abgeführt. Die Spülung erfolgt, bis ein klares Abwasser im Abzugsbehälter aufgefangen wird.

Zur Untersuchung der Einflüsse von Prozessvariablen und Edukteigenschaften wurden die Versuchsbedingungen variiert. In Tabelle 5.6 sind die untersuchten Parameter aufgelistet.

Tabelle 5.6 Übersicht über die untersuchten Versuchsbedingungen

Variable	Untersuchter Bereich
Druck, p (bar)	200-400
Temperatur, T (°C)	300-700
Massenstrom ein, \dot{m}_B (g/min)	1-30
Konzentration C , (Gew.-%)	2,5-20
Additiv, K^+ (ppm)	100-3000
Partikeldurchmesser, d_p (μm)	400-1000
Maissorte	Doge, Mikado, Gavott, Kassel I und II

5.5 Versuchsauswertung

In den folgenden Kapiteln wird der Einfluss der Prozessvariablen und der Eduktvorbereitung auf die Gasausbeute (Y), Gasproduktion (P) und den Kohlenstoffgehalt des Abwassers diskutiert. Die Prozessvariablen Temperatur, Druck und Verweilzeit werden direkt gemessen (Druck), ermittelt (Temperatur) und von anderen Messgrößen bestimmt (Verweilzeit).

5.5.1 Bestimmung der operationalen Verweilzeit

Zur Ermittlung der operationalen Verweilzeit (für weitere Angabe wird nur Verweilzeit genannt) innerhalb des Reaktors wird das Temperaturprofil bei verschiedenen Reaktionsbedingungen gemessen. Die Verweilzeit hängt mit der Temperatur zusammen, da der Volumenstrom wegen Temperaturänderungen innerhalb der Hochdruckanlage variiert.

Für die Temperaturprofilmessungen wurde eine 1/16'' Kapillare entlang der Reaktorachse angebracht. Durch die Kapillare wurde das Thermoelement T15 durchgezogen, um die innere Temperatur entlang des Reaktors zu bestimmen. Die Messungen erfolgten nur bei Durchfluss von reinem Wasser. Während der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser musste wegen der höheren Korrosion der Kapillare auf Temperaturprofilmessungen verzichtet werden. Zur Regelung der Temperatur während den Versuchen mit Biomasse wurden Thermoelementen entlang der äußeren Reaktorwand angebracht, da keine innere Temperatur während der Vergasungsversuche gemessen werden konnte. Diese Temperaturen waren nahezu gleich wie die gemessene innere Temperatur. In Anhang 11.2 werden die verwendete Thermoelemente und deren Funktion, sowie die gemessenen Temperaturprofile aufgelistet.

Die Heizungssollwerte (T6, T9, T12 und T5) wurden variiert, bis ein möglichst isothermer Bereich entlang des Reaktors erreicht wurde. In Abbildung 5.3 werden zwei Temperaturprofile gezeigt. Abbildung 5.3-a stellt den Verlauf der inneren Temperatur innerhalb des horizontalen Reaktors dar. Es kann hier die schnellere Aufheizung beobachtet werden. Heizung 1 und 3 wurden auf 730 °C eingestellt, wenn die gewünschte Temperatur von 700 °C innerhalb des Reaktors erreicht werden sollte. In Abbildung 5.3-b erkennt man die in der zweiten Reaktorkonfiguration erwünschte langsamere Aufheizung, die durch Einstellung der Vorwärmertemperatur (T5) auf 400 °C erreicht wurde. Die Sollwerte T6, T9 und T12 waren jeweils 680 °C, 720 °C, 690 °C. Mit diesen Werten konnte man ein lineares Temperaturprofil ermitteln. Mit den gemessenen Temperaturprofilen kann man die Dichte des Wassers entlang des Reaktors bestimmen.

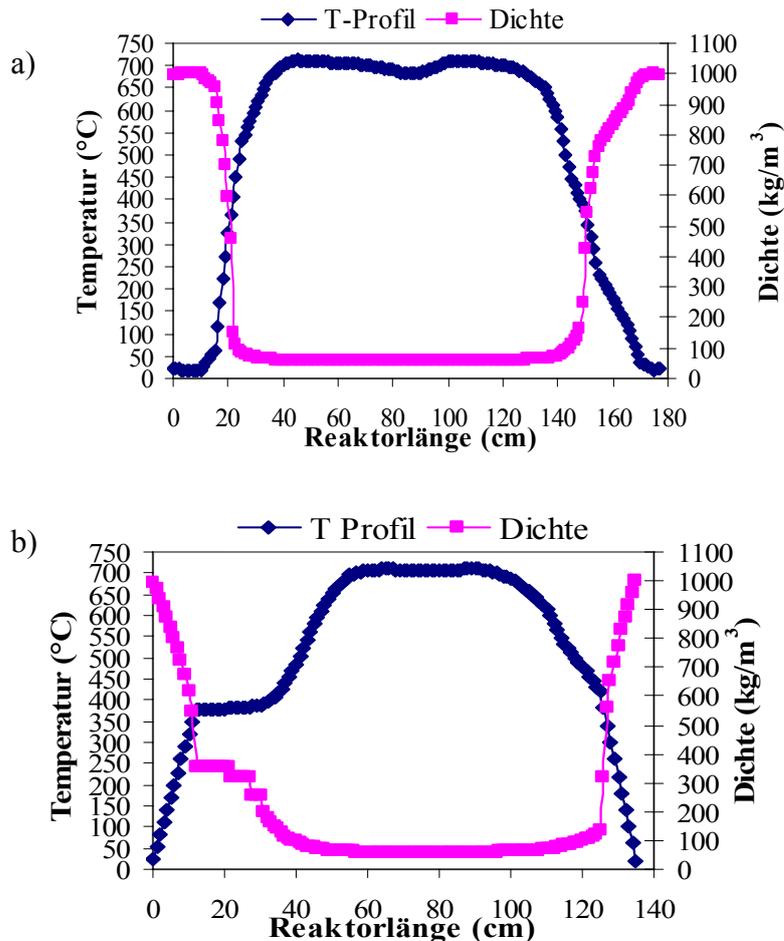


Abb. 5.3. Temperaturprofile für a) horizontaler Reaktor b) Vertikal angebrachter Reaktor

Die Änderung der Dichte entlang des Reaktors führt zu einer Variation des Volumenstroms bei konstantem Massenstrom. Mit der Massenerhaltung und der Dichte kann die Verweilzeit als die Summe der (Teil-)Verweilzeit innerhalb von einem Differential von Volumen. Angenommen wird, dass die Temperatur innerhalb des Differentials konstant bleibt. Die Summe der Teilverweilzeiten (τ_i) im ganzen Reaktionssystem (Vorwärmer + Reaktor) wird in der Diskussion der Versuchsergebnisse als Verweilzeit bezeichnet. Ihre Berechnung ist in Gleichung (5.1) dargestellt.

$$\tau = \sum_i \tau_i = \sum_i \frac{V_i}{\dot{V}_i} = \frac{1}{\dot{m}_w} \sum_i V_i \cdot \rho_{w,i}(T_i) \quad (5.1)$$

Gleichung (5.1) berücksichtigt die Dichteänderung innerhalb des Reaktors. Mit den gemessenen Temperaturprofilen wurde die Dichte für jeden Reaktorabschnitt ermittelt. Dadurch kann man Teilverweilzeiten bestimmen. Für alle Verweilzeitberechnungen wurde reines Wasser als Edukt angenommen, da keine Stoffdaten der verwendeten Biomasseproben vorhanden sind und auch da die angesetzten Edukte stark im Wasser verdünnt sind

(Wasseranteil > 95 % bei der Untersuchung der Prozessvariablen).

Die hier berechnete Verweilzeit bezieht sich auf ein ideales Strömungsprofil, in dem keine axiale Geschwindigkeitsgradienten vorkommen. Die Reaktion zwischen Biomasse und überkritischem Wasser verläuft nicht ideal, sondern ergibt auch feste Nebenprodukte. Außerdem führen die anorganische Stoffe in der Biomasse zur Korrosion des Reaktors. Diese Art von Rückständen werden an Reaktorwand abgelagert und führen möglicherweise zu Wirbelbildung und zur Vermischung von Reaktionsedukten und –Produkten. Dadurch kommt es zu einer breiten Verweilzeitverteilung.

Zur besser Untersuchung dieser Einflüsse sollten Tracer-Versuche zur Ermittlung von Verweilzeitverteilungen durchgeführt werden. Die Hochdruckanlage KORFU ist für die Verweilzeituntersuchungen nicht geeignet. Aus diesem Grund wird eine gemittelte operationelle Verweilzeit für Wasser als reines Edukt für die Auswertung der Versuche angewendet.

Da die Bestimmung der Verweilzeit fehlerbehaftet sein kann, werden die Versuchsergebnisse bei der Diskussion der Einflüsse von Prozessvariablen Temperatur und Druck, und von Edukteigenschaften bei gleichem Massenstrom im Reaktoreinlauf (\dot{m}_B) statt bei gleicher Verweilzeit verglichen.

5.5.2 Bestimmung der Reaktionstemperatur

Die Temperatur variiert innerhalb des Reaktors. Da die angesetzten Edukte bis zum 95 % im Wasser verdünnt sind, kann man die mit Wasser gemessene innere Temperatur als die Reaktionstemperatur für die Umsetzung von Biomasse in überkritischem Wasser bezeichnen.

Während der Messung des Temperaturprofils mit Wasser hat sich gezeigt, dass keine Temperaturgradienten zwischen die innere Temperatur und aussere Temperatur der Reaktorwand vorkommen. Deshalb werden die gemessenen aussere Temperaturen bei der Durchführung der Versuche als Kontrollwerten des inneren Temperaturprofils benutzt.

Die Eingabe der Temperatur als Funktion der genauen Position des Thermoelements in der Reaktorachse ergeben die in 5.6.1 angezeigten Temperaturprofile. Diese zeigen, dass mindesten drei Viertel der Reaktionszone bei konstanter Temperatur steht. Diese Isotherme Zone bleibt für jeden Durchfluss nahezu konstant. Die Temperatur der Isotherme Reaktionszone (T_m) wird in der Diskussion als Reaktionstemperatur bezeichnet.

5.5.3 Bestimmung des Reaktionsdruckes

Der Druck wird direkt gemessen, wie in Abb. 5.1 angezeigt wird. Für das Regelungssystem wird der Druck am Reaktorablauf benutzt. Der Druckunterschied zwischen Zu- und Ablauf der Anlage beträgt weniger als 5 bar und die Variation durch das Regelungssystem war maximal 20 bar. Trotz hoher Druckschwankung bleiben die gemessenen Reaktorszulauf und -ablaufdurchfluss im Durchschnitt nahezu konstant.

5.5.4 Bestimmung der Gasausbeute und -Produktion

Das Gasprodukt besteht hauptsächlich aus Methan, Wasserstoff, CO₂, CO und Ethan. Die Bestimmung der Gaszusammensetzung erfolgt unter Umgebungsbedingungen. Daher kann die ideale Zustandsgleichung zur Ermittlung der Gasausbeute verwendet werden. Die Gasausbeute wird als das Verhältnis zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Gasphase und dem mit der Biomasse in das Reaktionssystem eingeführten Kohlenstoff definiert. Die Bestimmung der Gasausbeute ist von Bedeutung, weil mit dieser Variablen die Effizienz der Biomasseumsetzung diskutiert werden kann. Gleichung 5.2 gibt die Gasausbeute als Funktion der Gaszusammensetzung (C_i) und der Kohlenstoffkonzentration (w) in der Biomasse wieder.

$$Y = \frac{\sum_i \alpha_i \cdot C_i \frac{p_a \cdot V}{R \cdot T_a} \cdot M}{w \cdot m_B} \quad (5.2)$$

Die Gaszusammensetzung wird mit einem Gaschromatographen gemessen (s. 5.4.1.1). C_i ist der Durchschnitt von allen gemessenen Konzentrationen des Gases „i“ (Methan, Ethan, etc) im stationären Zustand (bei konstanter Temperatur, Gasmenge und Druck). Der Volumenstrom des produzierten Gases (V) ist der Durchschnitt von allen gemessenen Gasmengen in einer Zeiteinheit (normalerweise 40 min) bei stationärem Zustand. α_i beträgt eins im Fall von CO, CO₂ und Methan; zwei für Ethan und Ethen, drei für Propan und Propen und vier für Isobutan und n-Butan.

Für die Auswertung der Versuche, in denen die Gaszusammensetzung nicht richtig gemessen werden konnte, wird die Gasproduktion berechnet, die in Gleichung (5.3) definiert ist.

$$P = \frac{V}{w \cdot m_B} \quad (5.3)$$

Die Gasproduktion stellt die produzierte Menge an Gas als eine Funktion des Kohlenstoffgehalts der Biomasse dar.

Wasserstoff ist das Zielprodukt. Die Wasserstoffausbeute kann auch in gleicher Form wie Gleichung 5.2 definiert werden, aber in dieser Arbeit wird die Wasserstoffkonzentration im Produktgas für die Diskussion der Ergebnisse verwendet.

5.5.5 Auswertung der katalytischen Aktivität der Reaktorwand

Die Ablagerung von Feststoffen an der Reaktorwand, die durch Verkokung der Biomasse und Auflösung des Reaktormaterials durch Korrosion gebildet werden, kann möglicherweise die Reaktion von Biomasse mit Wasser katalytisch beeinflussen. Zur Untersuchung dieser Aktivität werden Versuche mit frischen und korrodierten Reaktoren bei gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Auswertung der katalytischen Aktivität erfolgt durch den Vergleich zwischen den ermittelten Gasausbeuten bei der Nutzung von beiden Reaktoren.

VI. VORVERSUCHE ZUR VERFAHRESENTWICKLUNG

Die Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser ist ein neues Forschungsgebiet. Bevor man die Einflüsse der Prozessvariablen und der Edukteigenschaften auf die Vergasung von realer Biomasse untersucht, müssen Vorversuche zur Evaluierung und weiteren Entwicklung der Versuchsanlage durchgeführt werden. Damit können die Einschränkungen bei der Versuchsdurchführung besser definiert werden.

6.1 Vorversuche mit Xanthan in überkritischem Wasser

Für das Ansetzen von Biomasseedukte wird Xanthan zur Stabilisierung der Suspension verwendet. Xanthan ist ein Polymer aus Kohlenwasserstoffringen, das auch mit überkritischem Wasser abgebaut wird. Ein Versuch wurde mit Xanthan in überkritischem Wasser bei 700 °C und 250 bar durchgeführt. Abbildung 6.1 zeigt die Gaszusammensetzung des Gasprodukts nach der Xanthan-Umsetzung. Es kann hier beobachtet werden, dass Xanthan in Wasserstoff, Methan und CO₂ umgesetzt wird. Die Gaszusammensetzung erreicht nach 8 Stunden konstante Werte und bleibt stabil bis Versuchende.

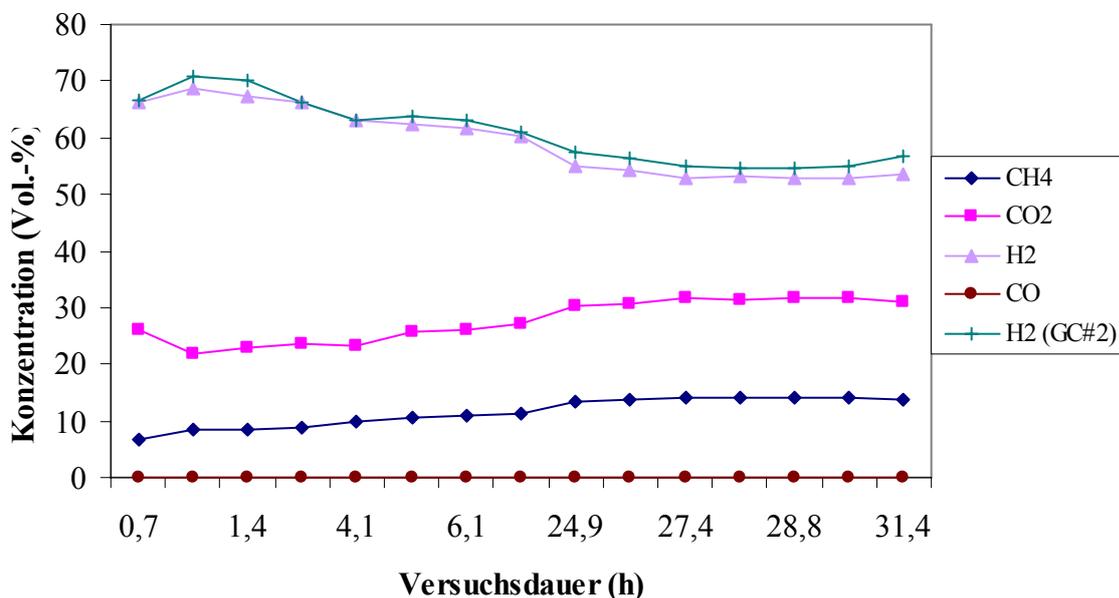


Abb. 6.1 Gaszusammensetzung als Funktion der Versuchsdauer für die Vergasung von 0,25 % Xanthan in überkritischem Wasser bei 700 °C, $\dot{m}_B = 3\text{g/min}$ und 250 bar

6.2 Verhinderung der Verstopfung durch verfahrenstechnische Maßnahmen

Antal et al. [18] mussten ihre Experimente mit Stärke-Sägemehl wegen Verstopfung unterbrechen. Xu et al [75] berichteten über eine Verstopfung bei der Vergasung von realer

Biomasse nach 2h Betrieb, die nach ihren Angaben auf den hohen Aschegehalt in der Biomasse zurückzuführen sei. Dieses Problem muss vor einer kommerziellen Ausführung der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser gelöst werden.

In dieser Arbeit kam es auch während den ersten Versuchen zur Verstopfung der Anlage. Wenn man den Reaktionsablauf kennt, kann durch verfahrenstechnische Maßnahmen die Feststoffbildung verhindert werden. Hochmolekulare Oxygenate werden bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punkts von Wasser (374 °C) gebildet. Wenn die Verweilzeit in diesem Temperaturbereich zu lang ist, kann dies zu Koksbildung führen, wodurch der Reaktor zugesetzt werden kann. Auch der Druck spielt bei der Bildung von hochmolekularen Oxygenaten eine Rolle (s. Kapitel 7.1). Temperatur, Verweilzeit und Druck sind drei Prozessvariablen die gesteuert werden können, um die Verstopfung innerhalb des Reaktors zu vermeiden. Zusätzlich wird auch die Nutzung von Additiven erwogen.

6.2.1 Einfluss des Temperaturprofils auf die Feststoffbildung

Der Einfluss des Temperaturprofils (Aufheizungsrate) auf die Gasausbeute und die Bildung von Feststoffen innerhalb des Reaktors, die zu Verstopfung führen kann, muss für die Vergasung von realer Biomasse untersucht werden.

In dieser Arbeit wurden zwei Reaktoren mit verschiedener Konfiguration eingesetzt: Ein horizontaler Reaktor mit schnellerer Aufheizung (der Temperaturanstieg erfolgt in kurzer Verweilzeit) und ein Senkrechtreaktor mit Vorwärmer und mit insgesamt langsamer Aufheizungsrate.

Der Effekt der Aufheizungsrate auf die Vergasung von Biomasse wurde in einer vorhandenen Hochdruckanlage untersucht. In dem horizontalen Reaktor wurde die Biomasse innerhalb von 30 s von Umgebungstemperatur auf Reaktionstemperatur ($T_{\max} = 700 \text{ °C}$) aufgeheizt. Zur Gestaltung einer schnelleren Aufheizung wurde der Reaktordurchmesser durch einen Verdränger reduziert. Der Spalt lag bei 0,5 mm, durch die die Biomasse durchströmte.

Trotz der kurzen Verweilzeit bei unterkritischer Temperatur wurden koksähnliche Feststoffe in dieser Zone gefunden, nachdem der Reaktor nach einer Verstopfung geöffnet wurde. Die Verstopfung lag in der schnelleren Aufheizungszone. Die Position der im Reaktor abgelagerten Feststoffe ist vermutlich einerseits auf den engen Querschnitt und andererseits auf die Spaltungsreaktionen, die schnell Koks bilden, zurückzuführen. Eine andere Erklärung könnte die Bildung und Ablagerung von Korrosionsprodukten in der Aufheizungszone sein (weitere Diskussion in 6.3).

In der Literatur findet man neue Berichte, die sich mit dem Einfluss der Aufheizungsrate auf die Vergasung von Biomasse beschäftigen. Sinag et al. [20] untersuchten den Einfluss der

Aufheizungsrate auf die Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser. Sie bestimmten die Gas- und Flüssigprodukte als Funktion von zwei verschiedenen Aufheizungsleistungen (1 und 3 K/min). Bei den Versuchen mit geringer Aufheizungsleistung (1K/min) fanden sie eine Verschlechterung der Gasproduktion und eine verstärkte Bildung von flüssigen Intermediären, die zur Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe führen kann, obwohl die Verweilzeit bei der Zieltemperatur von 500 °C gleich war. Sie erklärten diese Abnahme der Gasausbeute mit der Bildung von stabilen Intermediaten, die zu höheren Kohlenwasserstoffen weiter reagieren. Niedrige Aufheizungsraten bedeuten längere Verweilzeit bei unterkritischen Bedingungen und deswegen mehr typische unterkritische Produkte (Phenole, Furfurale, etc), die durch ionischen Mechanismus gebildet werden.

Matsumura et al. [61] untersuchten die Vergasung von Glucose und Kohle in überkritischem Wasser. Sie berichten von einem Anstieg des Kohlenstoffumsatzes bei schnellerer Aufheizungsrate. Bei 8 K/s Aufheizungsrate und 673 K Endtemperatur bestimmten sie eine Gasausbeute von 0,2, die mit Erhöhung der Aufheizungsrate auf 29 K/s bei gleicher Endtemperatur auf 0,3 ansteigt. Bei höheren Vergasungstemperaturen beobachteten sie den gleichen Effekt der Aufheizungsrate.

Die Aufheizungsrate beeinflusst auch die Auflösung der Biomasse in überkritischem Wasser und somit die Anwesenheit einer homogenen Phase oder die Abwicklung von heterogenen Reaktionen, wie Hashaiekh et al. [76] in einer Anlage mit Fenster bei 100 bar beobachteten. Sie fanden, dass bei langsamer Aufheizungsrate die Cellulose zu in Wasser unlöslichen Hydrierungsprodukten umgesetzt wurde. Eine höhere Aufheizungsrate führte zur vollständigen Auflösung der Zwischenprodukte in überkritischem Wasser. Das heißt also, dass bei der schnelleren Aufheizungsrate die Vergasungsreaktionen in einer homogenen Phase abgewickelt werden können; damit steigt die Gasausbeute, da der Stofftransport keine Hemmung der Reaktion verursacht.

In Experimenten zur Bestimmung des Einflusses der Aufheizungskurve auf die Vergasung von Glucose wurden drei verschiedene Aufheizungsprozeduren (mit oder ohne Unterbrechung der Aufheizungsphase) untersucht [77]. Im Gegensatz zu dem in [20] und [61] berichteten Effekt der Aufheizungsrate wurde in [77] nach Änderung des Aufheizungswegs kein Unterschied in den Reaktionsprodukten gefunden. In Versuchen mit thermischer Gravimetrie bei der Vergasung von Kohle in überkritischem Wasser wurde fast kein Einfluss der Aufheizungsrate gefunden [78]. Insofern ist nicht klar, woran es liegt, dass Verstopfung innerhalb des Reaktors auftritt.

Zur Verminderung der Feststoffbildung muss die Aufheizungsrate optimiert werden. Aus

VI Vorversuche zur Verfahrensentwicklung

diesem Grund und zur besseren Handhabung der gebildeten Feststoffe wurde eine neue Hochdruckanlage entwickelt. Der Reaktor wurde senkrecht positioniert, damit einerseits die Strömung in Radialrichtung durch die Schwerkraft nicht beeinflusst wurde und andererseits die gebildeten Feststoffe besser abzutrennen waren. Auch wurde ein Vorwärmer installiert, um eine bessere Temperatureinstellung zu gewährleisten.

Im Senkrechtreaktor erfolgte die Aufheizung in zwei Schritten; zuerst von Umgebungstemperatur auf 400 °C in einem Vorwärmer mit einer Verweilzeit von 2,3 min (bei 3 ml/min). Dann wurde das Einsatzgemisch innerhalb von 50 s auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Anlage verstopfte nur bei Einsatz von Maissilage Kassel I. Die Feststoffablagerung befand sich hierbei in der zweiten Aufheizungszone (von 400 °C auf Reaktionstemperatur). Vermutlich liegt es daran, dass die Spaltungsreaktionen und somit die Koksbildung in diesem Temperaturbereich stattfinden. Eine andere Vermutung bezieht sich auf die gebildeten Korrosionsprodukte, die in diesem Temperaturbereich entstehen (weitere Diskussion in 6.3). Bei der Untersuchung von anderen Chargen der Maissilage traten bei gleicher Eduktkonzentration keine Verstopfungen auf. Die Zusammensetzung der Biomasse unterscheidet sich für die einzelnen Chargen. Der Einfluss der Biomassenart auf das Verfahren der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser wird in Kapitel 7.3 weiter behandelt.

Um den Effekt der Aufheizungsrate weiter zu untersuchen, wurde die Vorwärmertemperatur erhöht. Tabelle 6.1 zeigt die erreichte Versuchsdauer als Funktion der Vorwärmertemperatur. Bei einer Temperatur von 400 °C musste der Versuch nach anderthalb Stunden wegen Feststoffablagerung abgebrochen werden. Die Betriebsdauer wird mit Anstieg der Temperatur verlängert, bis bei 600 °C Vorwärmertemperatur keine Verstopfung mehr auftritt.

Tabelle 6.1 Einfluss der Vorwärmertemperatur auf die Vergasung von 10 Gew.-% Maissilage (Doge) bei 250 bar, 700 °C und $\dot{m}_B = 5$ g/min

Vorwärmertemperatur (°C)	Versuchsdauer (h)	Δp (bar)	Y (g/g)
400	1,33	69	0,75
500	3,30	47	0,85
600	>4,40	11	0,87

Die Gasausbeute steigt auch mit zunehmender Vorwärmertemperatur, da die Verweildauer im Bereich mit höherer Temperatur verlängert wird. Der Effekt der Temperatur wurde in Kapitel 6.2 diskutiert. Bei höheren Temperaturen werden mehr frei Radikale gebildet, die die

Entstehung von Gasen bewirken [79]. In dieser Hinsicht sind höhere Vorwärmertemperaturen zur Verhinderung von Feststoffbildung von Bedeutung.

6.2.2 Einfluss des Druckes auf die Feststoffbildung

Der Druck beeinflusst den Reaktionsablauf. Bei hohem Druck werden ionische Reaktionen bevorzugt [22]. Bei niedrigem Druck bilden sich mehr freie Radikale und somit steigt die Gasausbeute [80].

In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse des Druckeinflusses auf die Versuchsdauer bei der Vergasung von 10 Gew.-% Maissilage aufgelistet. Mit Änderung des Druckes bleibt die Gasproduktion konstant. Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers sinkt mit steigendem Druck (s. Kapitel 7.1.3). Bei 250 bar wurde der Versuch aufgrund der Feststoffablagerung nach 2,67 h unterbrochen. Wenn der Betriebsdruck auf 350 bar eingestellt wurde, konnte man den ganzen Versuch ohne Unterbrechung fahren. Für eine längere Versuchsdauer sind allerdings keine Ergebnisse vorhanden, die die Verhinderung der Feststoffbildung aufgrund des erhöhten Druckes beweisen können. Bei 350 bar werden die Doppelbindungen vermutlich durch den hohen Wasserstoffpartialdruck gesättigt. Darum wird die Polymerbildung gehemmt.

Tabelle 6.2. Einfluss des Druckes auf die Versuchsdauer bei 700 °C, $\dot{m}_B = 5 \text{ g/min}$ und 10 Gew.-% Maissilage

P (bar)	Versuchsdauer (h)	TC (ppm)	P (l/g)
250	2,67	1653	2,13
350	> 3,72	1571	2,13

In der Literatur wurde berichtet, dass die Feststoffbildung bei der Vergasung von Pyrocatechol mit steigendem Druck sinkt [19]. Ein Druckanstieg von 200 auf 400 bar führt zu einer Abnahme der Feststoffbildung von 1,11 Gew.-% auf 0,06 Gew.-%. Auch variiert die Zusammensetzung der gebildeten Feststoffe. Bei niedrigerem Druck bestehen diese hauptsächlich aus Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt sinkt mit dem Druck von 66,10 Gew.-% bei 200 bar auf 1,09 Gew.-% bei 400 bar. Die Reststoffe sind Metallkomponente aus dem Reaktormaterial. Der Effekt des Druckes auf die Feststoffbildung ist stärker, wenn die Temperatur von 700 °C auf 600 °C reduziert wird [19]. Bei längerer Verweilzeit bilden sich mehr Feststoffe. Bei 200 bar beträgt die Feststoffausbeute 7,96 Gew.-%. Sie sinkt auf 4,34 Gew.-% bei 300 bar und auf 0,25 Gew.-% bei 400 bar. Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers nimmt mit steigendem Druck bei der Vergasung von Glucose ab [81]. Bei der Vergasung von

Alylphenolen wurde eine anfängliche Zunahme der Flüssigproduktausbeute bei niedriger Dichte festgestellt [14]. Die gebildeten Flüssigkeiten werden mit weiterer Erhöhung der Dichte (ab $0,1\text{g/cm}^3$) abgebaut. Ab $0,2\text{g/cm}^3$ tritt keine weitere Zersetzung der Flüssigprodukte auf und die Ausbeute bleibt konstant. Ein Anstieg der Wasserdichte vermehrt die Anzahl von aktiven funktionellen Gruppen beim Abbau von Biomasse, die auch die Umsetzung zu kleinen Molekülen verbessern [63]. Im Gegensatz dazu wird die Konzentration der Zwischenprodukte (Phenol, Methoxyphenol und Pyrocatechol), die Ausgangsstoffe für die Bildung von Feststoffe sind, in der Umwandlung von Vanillin mit zunehmendem Druck bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht [67], was auf eine Zunahme der Reaktionen mit frei Radikal zurückzuführen ist [103].

Mit einer hohen Vorwärmertemperatur und hohem Druck konnten Versuche bei höheren Konzentrationen [15 Gew.-%] ohne Feststoffablagerung durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Versuchen werden in Kapitel 7.4 (Einfluss der Konzentration) diskutiert.

6.2.3 Verweilzeit

Im Zusammenhang mit der Aufheizungsrate spielt die Verweilzeit eine wichtige Rolle bei der Vermeidung von Feststoffbildung. Bei der Auslegung einer Anlage für das Verfahren der Vergasung in überkritischem Wasser kann die Verweilzeit in verschiedenen Temperaturbereichen von Bedeutung sein. Abbildung 3.1 (S.21) zeigt, dass bei Temperaturen unter $374\text{ }^\circ\text{C}$ ionische Reaktionspfade bevorzugt werden und dadurch hochmolekulare Stoffe gebildet werden. Eine lange Verweilzeit bei dieser Temperatur führt zur Polymerisation der gebildeten Intermediären [82]. Auch wurden bei langen Verweilzeiten mehr Rückstände bei der Vergasung von Pyrocatechol gefunden [19].

In Rahmen dieser Arbeit wurde der Effekt der Verweilzeit auf die Feststoffbildung untersucht. Bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und 250 bar kam es bei niedrigen Durchflüssen zu Verstopfungen der Anlage vermutlich aufgrund von Polymerisierungsreaktionen. In Tabelle 6.3 sind diese Ergebnisse eingetragen. Aus dem Druckverlust (Δp) ist hier ersichtlich, dass bei höheren Durchflüssen keine Feststoffablagerung auftrat, obwohl mehr Biomasse durch die Anlage gefördert wurde. Das gleiche Phänomen findet man bei höheren Konzentrationen. Bei der Vergasung von 10 Gew.-% Maissilage konnte bei höheren Durchflüssen ($> 10\text{ g/min}$) ein Durchsatz von 2000 g bis zur Abbruch des Versuches erreicht werden. Bei niedrigen Durchflüssen mussten die Versuche sehr schnell abgebrochen werden und es wurden nur maximal 800 g des Eduktes umgesetzt, bis die Druckdifferenz über 10 bar stieg und somit das Reaktionssystem als verstopft betrachtet wurde.

Tabelle 6.3 Einfluss des Massenstroms auf die Versuchsdauer bis zum Auftreten einer Verstopfung bei der Vergasung von Maissilage (TS 5 Gew.-%) bei 700 °C und 250 bar.

\dot{m}_B (g/min)	Versuchsdauer (h)	Kumulativer Biomassedurchsatz (g)	p_v (bar)	p_h (bar)	Δp (bar)
2	8.67	1034	241	237	4
2	9.00	1044	245	235	10
3	2.33	427	264	213	51
3	6.67	1132	257	233	24
4	6.00	1432	249	240	9
4	4.17	1013	256	231	25
5	6.50	2023	256	238	18
5	4.33	1264	262	239	23
6	3.33	1191	310	233	77
7	4.35	1827	259	241	18
7	3.25	1326	255	232	23
8	3.00	1437	262	240	22
10	5.67	3312	246	242	4

Bei dem niedrigsten untersuchten Durchfluss von 2 g/min beobachtet man in Tabelle 6.3 auch keine Verstopfung. Der Grund dafür ist nicht klar. Es kann sein, dass die in niedrigen Temperaturbereich entstandenen hochmolekularen Oxygenaten wegen der langen Verweilzeiten in einer hohen Temperaturzone umgesetzt wurden. Gronwald et al[83] zersetzten Kunststoffe (Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, und PVC) in überkritischem Wasser. Sie fanden, dass mit Verweilzeitverlängerung mehr niedrigsiedende Komponenten (Aromaten) gebildet werden.

Die Verweilzeit beeinflusst die Produkte der Biomassevergasung (s. Kapitel 6.3). Der Zusammenhang von Verweilzeit und Verstopfung muss noch weiter untersucht werden und hängt auch von der eingesetzten Biomasse ab, wie in Kapitel 7.3 gezeigt wird.

6.2.4 Verwendung von Additiven

Neben den Prozessvariablen (T, p und τ) können die in Abbildung 3.1 gezeigten Reaktionspfade durch Verwendung von Additiven/Katalysatoren gesteuert werden. Die Verwendung von Additiven wurde in dieser Arbeit nur auf Kaliumsalze begrenzt. Der Effekt von Kalium auf die Vergasung von Biomasse wird ausführlicher in Kapitel 7.1 diskutiert. Im Hinblick auf die Feststoffbildung, die zu Verstopfung führen kann, wurde kein Effekt erkannt. Allerdings wird vermutet, dass Kalium die Oberfläche des Reaktors korrodiert (s. Kapitel 6.3) und die Bildung von Korrosionsprodukten kann auch zur Verstopfung führen.

6.3 Korrosion und Einfluss der Reaktorwand in der Vergasung von Biomasse

6.3.1 Korrosion

Der in dieser Arbeit benutzte Reaktor wurde aus Inconel 625 gebaut (s. Kapitel 5.1.2.1). Kritzer [74] untersuchte den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Korrosion in Anwesenheit von Sauerstoff sowie der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat. Er fand, dass diese Art von Reaktorwerkstoffen in sauren wässrigen Hochtemperatur-Hochdruck-Lösungen einer starken Korrosion unterliegt. Chrom, ein Bestandteil des Reaktormaterials, wird in Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Säuren bei 380-450 °C aufgelöst. Damit verliert die Legierung an Stabilität und entspricht nicht mehr den Sicherheitsanforderungen. Eine sauerstofffreie HCl-Lösung bewirkt keine Korrosion. Dagegen wird der Reaktor stark angegriffen beim Kontakt mit H₂SO₄. Korrosion des Reaktors durch Salze ist weniger ausgeprägt [74]. In Korrosionsuntersuchungen in [18] wurden Mg, Ca, K und Si an der Oberfläche des Reaktors identifiziert. Diese Metalle werden als Teil der Biomasse in das Reaktionssystem eingeführt.

Tabelle 6.4 Mineralische Elemente im Abwasser bei der Vergasung von 15 Gew.-% Maissilage (Gavott) bei 700 °C, 350 bar und $\dot{m}_B = 3$ g/min.

Element	Reaktor	Biomasse	Beide	Abwasser µg/l	
				22.02.05	24.02.05
Na		X		7,50	9,00
Ni	x			<0,2 ^e	-
Mg		X		17,50	17,50
Mn			X	0,70	0,65
Mo	x			2,50	2,50
K		X		570,00	570,00
Ti	-	-	-	<0,1 ^e	-
W	x			<0,5 ^e	-
Ca		X		11,50	10,90
Cr	x			<0,1 ^e	-
Si			X	75,40	73,60
Fe			X	0,20	0,23
P			X	60,5	51,3
Co	x			<0,1 ^e	-
Zn		X		0,06	0,07

In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse des Abwassers im Vergleich zur Elementarzusammensetzung der Biomasse für zwei verschiedene Versuche dargestellt. Hier ist ersichtlich, dass die Bestandteile der Biomasseaschen nur teilweise mit dem Abwasser ausgetragen werden. Man kann auch Nickel, Molybdän und Chrom im Reaktorauslauf identifizieren, was ein Beweis für die Korrosion und Auflösung des Reaktormaterials ist.

Tabelle 6.5 Vergleich zwischen der Elementarzusammensetzung der Biomasse und der Rückstände nach der Vergasung von Maissilage (Gavott) bei 700 °C , 250 bar $\dot{m}_B=3,0$ g/min

Element	Biomasse (Gew.-%)	Reaktorrückstand (Gew.-%)
C	45,1	65,2
O	45,0	12,9
Ni	-	5,4
Si	0,483	4,06
H	6,60	3,90
N	0,80	2,10
Cr	-	1,65
K	1,14	0,927
Mg	0,119	0,889
Fe	0,0170	0,759
Ca	0,182	0,654
P	0,160	0,585
Na	-	0,332
S	0,190	0,290
Mo	-	0,121
Cl	0,203	0,0745
Mn	0,0023	0,0534
Nb	-	0,0370
W	-	0,0292
Zn	0,0019	0,0160
Ti	-	0,0125

Zusätzlich wurden die Ablagerung von Feststoffen an der Reaktorwand (Rückstand) analysiert und mit der eingespeisten Biomasse verglichen, wie in Tabelle 6.5 dargestellt ist. Hier kann beobachtet werden, dass im Reaktorrückstand mehr Kohlenstoff gefunden wurde. In der ersten Analyse nach der Verstopfung des horizontalen Reaktors wurde nur 9 % von Kohlenstoff in den Rückständen gemessen. In Tabellen 7.4 und 7.6 ist die Bildung von Feststoff jeweils als Funktion der Temperatur und Verweilzeit dargestellt. In beiden Tabellen

erkennt man eine hohe Nickelkonzentration. Nickel wird offensichtlich von der Reaktoroberfläche gelöst. Auch werden hier Elemente, die nur mit der Biomasse in das Reaktionssystem eingeführt werden, gefunden, oder Komponenten, die sich sowohl in der Biomasse wie auch im Reaktormaterial befinden.

Die im Abwasser und in den ausgefallenen Feststoffen gefundenen Reaktorkomponenten werden durch starke Korrosion freigesetzt, der die Hochdruck- und –temperatur-Reaktorzone während der durchgeführten Versuche in Anwesenheit von Biomasse unterlag. Der Reaktor hatte nach 1800 Betriebsstunden ein Leck, obwohl das Reaktormaterial davon nur 280 h in Kontakt mit Biomasse war. Während der übrigen 1520 h wurde der Reaktor zu Reinigungszwecken mit reinem, überkritischem Wasser betrieben. Weitere Untersuchungen von neuen Materialien oder neuen Prozessvarianten, wie z.B. die Voreinigung der Biomasse (Entfernung von mineralischen Elementen) sind nötig.

6.3.2 Einfluss der Reaktorwand

In früheren Arbeiten untersuchten Boukis et al. [64] den Einfluss der Reaktorwand (Inconel 625) auf die Methanolreformierung. Sie zeigten, dass die Gasausbeute aufgrund der Änderung der Zusammensetzung an der Reaktoroberfläche verbessert wurde, wenn der Reaktor mit einer Lösung von 3% H_2O_2 bei 600 °C vorbehandelt wurde. Sie stellten eine Deckungsschicht aus NiO an der Reaktorwand fest. Chrom und Molybdän, die Komponenten des Reaktormaterials sind, wurden im Abwasser identifiziert. Die Konzentration dieser Metalle stieg mit der Temperatur. Bei 600 °C betrug der Metallgehalt im Abwasser sieben bis zehnmal mehr als bei 500 °C. Die Ablösung von Cr und Mo aus der Reaktorwand führt zu einer erhöhten Konzentration an Ni in der Reaktoroberfläche. Während der Vergasung von Methanol werden die gebildeten Nickeloxide aufgrund der reduzierenden Atmosphäre in Nickel umgewandelt. Diese Änderung der Zusammensetzung an der Reaktorwand bewirkt eine Verbesserung der Wasserstoffausbeute in der Reformierung von Methanol [64].

Hack et al. [84] untersuchten den Effekt der Reaktorwandaktivierung bei der Reformierung von Ethanol und Methanol in einem Reaktor aus einer Ni/Mo/Cr/Fe Legierung (C-276). Sie testeten verschiedene Aktivierungsverfahren und stellten fest, dass die Reformierung von Methanol sehr stark von der Oberfläche abhängt. Oberflächenbehandlungen mit H_2O_2 , Ethanol und NH_4OH zeigten keinen Effekt auf die Aktivität des Reaktors. Der Einsatz von HNO_3 beeinträchtigte die Reaktionsgeschwindigkeit. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Reaktorbehandlung mit HCl erzielt.

Antal et al. [18] untersuchten die Reaktoroberfläche bei der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser. Das dabei verwendete Reaktormaterial Hastelloy C-276 ist eine

Legierung aus Ni, Mo, Cr, Co and anderen Metallen. Sie untersuchten verschiedene Biomasseedukte und stellten eine Abnahme der Gasausbeute aufgrund von Koksbildung fest, der an der Reaktoroberfläche abgelagert wird und damit der katalytische Effekt des Reaktors vermindert wird, da der gebildete Koks den Transport der Edukte auf die aktiven Zentren der Reaktorwand verhindert. Sie untersuchten auch die Rückstände der Vergasung und fanden Nickel und andere Metalle, die nur aus dem Reaktormaterial stammen konnten. Diese Metalle haben wahrscheinlich eine katalytische Aktivität für die Vergasungsreaktionen [20].

Die Zusammensetzung der Reaktorwand ändert sich aufgrund der Korrosion mit der Biomassekontaktzeit. Yu et al. [11] untersuchten den Einfluss der Korrosion auf die Vergasung von Glucose. Sie beobachteten eine fünffache Zunahme der Wasserstoffausbeute bei Verwendung eines schon korrodierten Reaktors. Diese Zunahme ist ein Beweis für die katalytische Aktivität der Reaktorwand bei der Vergasung von Modellkomponenten. Bei der Ethanolreformierung wurde auch ein katalytischer Effekt von Edelstahl und Kupfer demonstriert [117], wenn ein Edelstahldraht in einen Quarzreaktor eingeführt wurde. Bei der Umwandlung von Ameisensäure beeinflusst die Reaktorwand stark die erzielten Ergebnisse [85].

Der Effekt der Reaktorwand wurde auch in dieser Arbeit untersucht. Der Reaktor wurde mit 3 Gew.-% H_2O_2 bei 600 °C und 250 bar behandelt wegen des starken Effektes auf die in [64] untersuchte Methanolreformierung. Zwei Versuche bei gleichen Reaktionsbedingungen (650 °C, 250 bar und 5 ml/min) sind in Tabelle 6.12 aufgelistet. Die gezeigten Ergebnisse weichen nur um 2,1 % voneinander ab. In [64] wurde gezeigt, dass die Reaktorbehandlung mit H_2O_2 nur eine äußere Schicht der Oberfläche ändert (ca. 10 μm). Dadurch, dass der Reaktor während der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser Korrosion unterliegt, wird die äußere modifizierte Wandschicht für die ablaufenden Reaktionen schließlich abgetragen. Da die Biomasse viele Salze enthält, die vermutlich auch eine katalytische Aktivität haben, kann der Effekt der Wand auf die Vergasung von Biomasse vernachlässigt werden.

Der Effekt der Reaktoraktivierung auf die Vergasung von Maissilage wurde in dieser Arbeit untersucht. In Tabelle 6.12 werden auch zwei Versuchsergebnisse mit und ohne Reaktoraktivierung aufgetragen. Beide wurden mit frischen Reaktoren bei gleichen Reaktionsbedingungen (500°C, 250 bar und 3 ml/min) durchgeführt. Die Wasserstoffkonzentration und die Gasproduktion bleiben nahezu konstant und sind unabhängig von der Reaktorbehandlung. In dieser Hinsicht kann auf die Reaktoraktivierung mit H_2O_2 verzichtet werden, da in der Vergasung von realer Biomasse die Reaktoroberfläche eine vernachlässigbare Wirkung auf die Gasproduktion und Gaszusammensetzung aufgrund

VI Vorversuche zur Verfahrensentwicklung

der in der Biomasse anwesenden Metalle hat. Interessant wäre es, das Ergebnis zu sehen, wenn man die Biomasse vor der Vergasung aufreinigen würde, damit der Effekt des Metallgehalts unterdrückt wird. Versuche in Abwesenheit von Salzen sollten in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden, um den Effekt der Reaktoroberfläche gründlich zu untersuchen und somit auch das Korrosionsrisiko zu reduzieren.

Tabelle 6.6 Einfluss der oxidativen Behandlung der Reaktorwand auf die Vergasung von Maissilage (Kassel II) bei gleichen Reaktionsbedingungen (T, p und \dot{m}).

Datum	T (°C)	Aktivierung (3% H ₂ O ₂ 600 °C)	\dot{m}_B (g/h)	P (l Gas/ g C)	H ₂ (Vol.-%)
05.05.04	650	Ja	297,04	2,25	30,91
21.06.04	650	Ja	300,53	2,30	28,21
07.07.04	500	Ja	181,31	0,87	10,11
11.09.04	500	Nein	180,80	0,85	12,34

In folgenden Kapiteln VII und VIII wird über die Einflüsse von Prozessvariablen und Edukteigenschaften berichtet. Die in nächsten Kapitel vorgestellten Versuche wurden nach Erreichen der Stationärschubspannung und vor Auftritt einer Verstopfung (z.B. bei höherer Konzentrationen, s. Kapitel 8.4) ausgewertet.

VII. EINFLUSS DER PROZESSVARIABLEN

Bei der Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser sind viele Fragen offen. Zur Optimierung des Verfahrens müssen die Prozessvariablen untersucht werden. Als Prozessvariablen werden im Rahmen dieser Arbeit die Kenngrößen des Verfahrens bezeichnet, die direkt mit der Reaktion zusammenhängen, wie z.B. die Reaktortemperatur, der Betriebsdruck und die Verweilzeit.

7.1 Einfluss des Druckes auf die Vergasung von Biomasse

7.1.1 Einfluss des Druckes auf die Gasproduktion

Zur Bestimmung des Druckeinflusses auf die Vergasung von Biomasse wurde der Betriebsdruck von 250 bis 400 bar variiert. In dieser Versuchsreihe wurde die horizontale Konfiguration des Hochdruckreaktors verwendet. In Abbildung 7.1 ist die Gasproduktion als Funktion des Druckes bei konstanter Reaktionstemperatur und Massenstrom aufgetragen. Die Gasproduktion bleibt mit steigendem Druck nahezu konstant. Daher kann der Effekt des Druckes in der Kinetikbetrachtung der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser vernachlässigt werden, wenn der Druck den kritischen Punkt (221 bar) überschreitet.

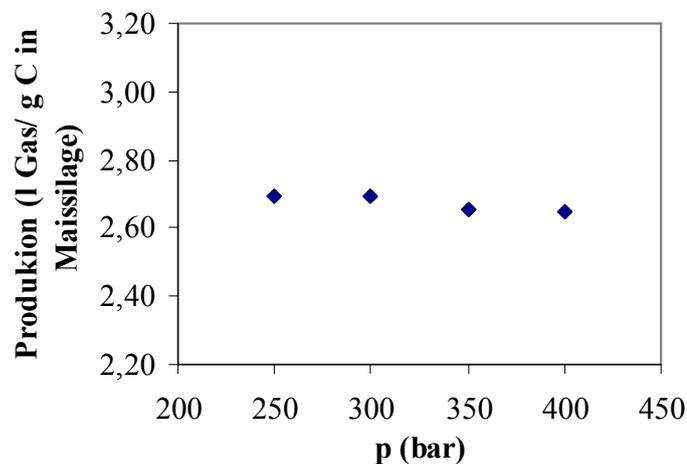


Abb. 7.1 Einfluss des Druckes auf die Gasproduktion

bei $T_{\max} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{m}_B = 3 \text{ g/min}$ und 5 Gew.-% Maissilage (Kassel I)

Der Druckeinfluss wurde auch für das frische Biomasseedukt Grünschnitt untersucht. Bei einem Druckanstieg von 250 bar auf 300 bar steigt die Gasproduktion von 2,49 auf 2,61 l Gas/ g C in Grünschnitt bei konstanter Temperatur von 625 °C leicht an.

Der Druckeinfluss auf die Biomassevergasung wurde auch in Versuchen mit dem vertikalen Reaktor untersucht. In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse der Druckvariation aufgelistet. Es ist

VII. Einfluss der Prozessvariablen

hier ersichtlich, dass die Gasproduktion leicht mit steigendem Druck zunimmt. Wenn man die Gasausbeute vergleicht, findet man eine vernachlässigbare Zunahme der Gasausbeute mit steigendem Druck.

Tabelle 7.1 Einfluss des Druckes auf die Vergasung von Maissilage in überkritischem Wasser bei 700 °C, $\dot{m}_B = 5$ g/min und 5 Gew.-% Maissilage (Kassel I)

p (bar)	P (l/g C)	Y
250	2,66	0,96
350	2,79	0,99

Theoretische Berechnungen untermauern diese Befunde. Feng et al. [6] wendeten die SAFT Gleichung zur Bestimmung der freien Enthalpie der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser an. Sie stellten fest, dass die freie Enthalpie nur eine geringe Änderung mit dem Druck zeigt. Offenbar ist die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser nahezu unabhängig vom Druck, wenn man den Druck von 240 auf 350 bar in dem Temperaturbereich 600-750 °C erhöht [6].

Bei dem Vergleich zwischen den Versuchsergebnissen bei der Vergasung realer Biomasse und bei der Vergasung von Modellsubstanzen, wenn die Reaktion sich in thermodynamischem Gleichgewicht befindet, erkennt man ebenfalls einen vernachlässigbaren Einfluss des Druckes. Bei der Vergasung von Biomassemodellsubstanzen zeigte es sich, dass die Gasproduktion bei gleicher Verweilzeit und 400 °C mit dem Druck leicht sinkt [84].

Im Gegensatz dazu kann man einen Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit beim Abbau von Dihydroxyketonen erkennen [86]. Durch Druckerhöhung von 300 bar auf 400 bar wird die Geschwindigkeitskonstante verdoppelt. Weitere Abbaureaktionen werden durch Druckerhöhung bei einer Temperatur von 400 °C beschleunigt. Dagegen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung von Cellobiose mit steigendem Druck ab [87]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten fallen ebenfalls bei der Zersetzung von Glucose in überkritischem Wasser von $21,6 \text{ s}^{-1}$ auf $15,8 \text{ s}^{-1}$, wenn der Druck von 300 auf 400 bar erhöht wird [88]. Diese Abnahme im gesamten Glucoseabbau ist auf die Umwandlung der Glucose zur Fructose zurückzuführen, die durch Erhöhung des Druckes gehemmt wird.

Der Effekt des Druckes auf die Gasproduktion ist bei höherer Temperatur gering, da die Reaktion in überkritischem Wasser durch die Temperatur kontrolliert wird (s. Kapitel 7.2).

7.1.2 Einfluss des Druckes auf die Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung in der Vergasung von Maissilage ist in Tabelle 7.2 als Funktion des Druckes aufgelistet.

Tabelle 7.2 Gaszusammensetzung als Funktion des Druckes bei 700 °C, $\dot{m}_B = 3$ g/min und 5 Gew.-% Maissilage (Gavott)

P (bar)	CH ₄ (Vol.-%)	CO ₂ (Vol.-%)	H ₂ (Vol.-%)	CO (Vol.-%)	TC (ppm)
250	19,59	42,37	28,78	0,72	1875
350	28,51	38,13	21,98	0,83	1320

Die gezeigten Konzentrationen sind jeweils Mittelwerte von mindestens drei Gasanalysen. Der Methananteil steigt im Mittel mit zunehmendem Druck. Der CO₂- und Wasserstoffanteil nehmen mit steigendem Druck ab. Vermutlich wird die Methanisierungsreaktion zwischen CO₂ und Wasserstoff bei höherem Druck beschleunigt. Die CO-Konzentration steigt mit dem Druck, was auf die Hemmung der Wassergas-Shift Reaktion zurück zu führen ist.

In [19] wurden thermodynamische Berechnungen des Gleichgewichtes in der Vergasung von Pyrocatechol durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Effekt des Druckes sehr gering ist. Die Wasserstoffausbeute sinkt mit zunehmendem Druck; die Methanausbeute steigt. Die Konzentration der anderen Gase variiert leicht mit dem Druck. Die gemessenen Methanausbeuten weichen vom berechneten Gleichgewicht ab und sind nahezu unabhängig von Druck. Für die Gase CO und CO₂ fanden die Autoren keinen Einfluss des Druckes.

In der Literatur wurde bei der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser zwar festgestellt, dass die gesamte Gasausbeute unabhängig vom Druck ist, wenn dieser von 256 auf 345 bar steigt, aber die Methanausbeute nimmt mit steigendem Druck zu [89]. Bei niedriger Temperatur und höherem Druck wird die Methanisierung beschleunigt [90]. Mehr Methan wird bei der Vergasung von Biomasse bei hohem Druck produziert [85].

Im Gegensatz dazu bringt die Veränderung der Reaktionsbedingungen bei der Vergasung von Aktivkohle bei 600 - 650 °C und Drücken von 255 bis 345 bar keine Variation der erzielten Produktpalette [62]. Keine Änderung der Gaszusammensetzung mit steigendem Druck wurde auch bei der Kohlevergasung in überkritischem Wasser beobachtet, wenn der Druck von 230 auf 340 bar erhöht wird [91]. Eine weitere Erhöhung des Druckes wirkt sich jedoch auf die Zusammensetzung des Gases mit einem Anstieg der Methankonzentration aus. In [92] wurde kein Zusammenhang zwischen der Methanbildung und dem Druck bei der Vergasung von Aktivkohle beobachtet.

VII. Einfluss der Prozessvariablen

Xu et al. [93] fanden ebenfalls in ihren Untersuchungen zum Einfluss des Druckes auf die mit Aktivkohle katalysierte Vergasung von Glucose bei 600 °C, dass der Kohlenstoffumsatz zwar mit steigendem Druck konstant bleibt, aber die Wasserstoffausbeute steigt. Gleichzeitig sinkt die CO-Ausbeute von 2,84 auf 2,15 (mol/mol) mit steigendem Druck von 255 auf 345 bar. Bei der Umsetzung von CO in überkritischem Wasser ohne Katalysatoreinsatz wurde eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Dichte beobachtet [81]. Druckvariationen im Bereich von 250-450 bar zeigten nur einen vernachlässigbaren Effekt auf die Gaszusammensetzung und den Kohlenstoffumsatz bei der Methanolreformierung in überkritischem Wasser [64]. Bei der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser blieben die Vergasungseffizienz und die Gaszusammensetzung für zwei verschiedene Temperaturen bei einem Druckanstieg von 250 bar auf 300 bar konstant [9].

Keine Druckabhängigkeit der CO-Umsetzung durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion in überkritischem Wasser wurde bei 400 °C beobachtet. Jedoch zeigt der Druck bei 380 °C einen merklichen Einfluss aufgrund der Dichteerhöhung [7].

Im Fall von realer Biomasse, wie z.B. pflanzliche Biomasse (Babynahrung), sinken die Methan-, Wasserstoff-, CO-, CO₂- und Ethanausbeute mit steigendem Druck [22], wenn das Gleichgewicht nicht erreicht wird. Die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen (> C₃) steigt mit zunehmendem Druck an. Ein hoher Druck verhindert die Bildung von Teer und Ruß durch Polymerisierung, weil vermutlich die Doppelbindungen der Intermediate mit dem entstehenden Wasserstoff gesättigt werden. Diese Moleküle könnten auch mit dem entstehenden Wasserstoff zu Methan reagieren. Somit sinkt die Wasserstoffausbeute bei höherem Druck, wie Tabelle 7.2 zeigt.

7.1.3 Einfluss des Druckes auf den Kohlenstoffgehalt des Abwassers

In Tabelle 7.2 ist auch der Kohlenstoffgehalt des Abwassers (TC) eingetragen. Es kann beobachtet werden, dass der TC-Gehalt bei Versuche mit steigendem Druck etwas abnimmt, was den für Modellkomponenten publizierten Daten entspricht. Eine leichte Abnahme des TC-Gehalts im Reaktorabwasser wurde damit begründet, dass bei höherem Druck die Feststoffbildung verringert wird [19]. Die Acetaldehyd- und die Formaldehydekonzentration steigen bei der Zersetzung von Glycerol in überkritischem Wasser mit zunehmendem Druck an [79]. Diese Produkte werden bevorzugt durch einen ionischen Mechanismus gebildet, der bei hohem Druck begünstigt wird.

Der Effekt des Druckes ist auf die Änderung der Eigenschaften des Wassers zurückzuführen. Das Ionenprodukt bleibt mit steigendem Druck nahezu konstant; die dielektrische Konstante steigt mit zunehmendem Druck. Damit herrschen ionische Reaktionen bei höherem Druck vor

[22]. Bei höheren Temperaturen läuft die Gasbildung über Reaktionspfade mit freien Radikalen ab.

Der Effekt des Druckes wurde in [81] folgendermaßen erläutert. Die Eigenschaften des Wassers werden durch Dichteänderung beeinflusst. Wasser ist Reaktionskollisionspartner in mehreren Reaktionen. Mit Erhöhung der Dichte steigt die Kollisionswahrscheinlichkeit und somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktionspfaden mit freien Radikalen beschleunigt. Der Anstieg wird bei weiterer Dichteerhöhung verlangsamt, bis eine maximale Grenzreaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Eine weitere Zunahme des Druckes bewirkt keine Änderung des Reaktionsverlaufs mehr, bis ein so genannter *Falloff*-Druck erreicht wird, ab dem diffusionslimitierte Reaktionspfade auftreten. Dann sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Druck. Das Ionenprodukt des überkritischen Wassers steigt mit dem Druck an, und Wasser wird ein Reaktionsmedium mit basisch/saurer katalytischer Aktivität.

7.1.4 Unterkritischer Druck

Bei einer Temperatur von 600 °C wurde der Druck in der Vergasung von Maissilage in einem Versuch bei 200 bar eingestellt. In Tabelle 7.3 sind die Ergebnisse aufgeführt. Hier kann beobachtet werden, dass der Druck einen geringen Einfluss auf die Reaktionsprodukte hat, was auch bei überkritischen Bedingungen beobachtet wurde. Die Wasserstoffkonzentration sinkt bei Anstieg des Druckes.

Tabelle 7.3 Einfluss des Druckes auf die Vergasung von Maissilage in überkritischem Wasser bei 600 °C, $\dot{m}_B = 8 \text{ g/min}$ und 5 Gew.-% Maissilage (Gavott).

p (bar)	P (l/g)	Y	TC (ppm)	CH ₄ (Vol.-%)	CO ₂ (Vol.-%)	H ₂ (Vol.-%)	C ₂ H ₆ (Vol.-%)	CO (Vol.-%)
200	1,45	0,57	4358	13,58	50,07	26,14	2,26	3,49
250	1,34	0,53	4451	13,62	52,81	24,00	1,15	4,49

In der Literatur findet man, dass in nahkritischem Wasser der Druck keine Rolle spielt, wenn die Temperatur unter dem kritischen Punkt liegt [22]. Bei der Holzzersetzung in nah- und überkritischem Wasser wurde eine leichte Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Druck bei 300 °C gefunden. Dieser Effekt des Druckes kann vernachlässigt werden [80]. Bei der Methanolreformierung wurde der Druck bei einer Temperatur von 700 °C zwischen 34 und 276 bar variiert [94]. Bei Anstieg des Druckes sinken die Wasserstoff-, CO- und CO₂-Ausbeute und die Methanproduktion nimmt zu.

VII. Einfluss der Prozessvariablen

Niedrigere Drücke als 200 bar wurden zwar nicht untersucht, aber es konnte bei unerwünschten Drucksenkungen bei schlechter Funktion des Druckreglers beobachtet werden, dass die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen (vermutlich durch Polymerisierung der Biomassezwischenprodukte) gefördert wird, was zu einer Verstopfung der Hochdruckanlage führte. In der Literatur wurde keine Angabe über ähnlichen Beobachtungen bei hoher Temperatur gefunden. Bei hohem Betriebsdruck reagiert möglicherweise der entstehende Wasserstoff mit den Doppelbindungen der Zwischenprodukte (Furfuralen, etc), die Ausgangsstoffe für Polymerbildung sind, somit werden die Polymerisierungsreaktionen bei höheren Drücken verhindert, und es entsteht stattdessen Methan durch die Spaltung der Zwischenprodukte. Experimente bei Drücken niedriger als 200 bar sollten zur Bestimmung des unteren Grenzdruckes für die Vergasung von Biomasse in Hochdruckwasser noch durchgeführt werden.

Die Wahl des Druckes hängt von den gewünschten Zielprodukten ab. Für höhere Methanausbeuten sind niedrige Temperatur und hoher Druck günstig [89]. Um hohen Umsatz zu erzielen, müssen wegen der niedrigen Temperaturen Katalysatoren verwendet werden [95-100]. Diese Katalysatoren müssen weiter entwickelt werden, um die Deaktivierung zu verringern [101].

Niedrigen Drücken wurden bei dem Abbau von CFC113 in nah- und überkritischem Wasser untersucht [102]. Der Druck wurde zwischen 1 und 500 bar bei einer Temperatur von 400 °C variiert. Bei Umgebungsdruck findet keine Reaktion statt. Wenn der Druck 80 bar erreicht, beträgt die Zerstörung des CFC113 weniger als 10 %. Die Abbauausbeute steigt steil von 40 % auf 80 % an, wenn der Druck von 150 bar auf 200 bar erhöht wird. Von 200 bar bis 350 bar steigt die Gasausbeute linear. Ab 350 bar nimmt die Gasausbeute kaum noch zu.

Die Umsetzung von Glycin in nah- und überkritischem Wasser wurde in [103] berichtet. Bei 350 °C änderten die Autoren den Druck von 150 bis 400 bar. Niedriger Druck (150–200 bar) führte zur Bildung von Oligomeren, die ab 250 bar zersetzt werden. Aus diesem Grund muss der Druck zur Hemmung der Oligomerisierung über 200 bar eingestellt werden.

Der Betriebsdruck spielt beim Auftreten von Verstopfungen eine wichtige Rolle. Ein minimaler Druck, der noch bestimmt werden muss, ist nötig, um die Koks- und Polymerbildung aus der eingespeisten Biomasse zu vermeiden. Der Betriebsdruck muss für den störungsfreien Ablauf des Verfahrens optimiert werden, wie im Abschnitt 6.2.2 diese technische Herausforderung diskutiert wurde.

7.2 Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Biomasse

Die Wasserstoffherzeugung aus Biomasse in überkritischem Wasser verläuft über endotherme Reaktionen, die sehr stark durch die Temperatur beeinflusst werden. Die bevorzugten Mechanismen hängen von der Temperatur ab. Bei niedriger Temperatur treten ionische Reaktionsmechanismen auf, dabei werden höhere Kohlenwasserstoffe gebildet. Bei hoher Temperatur steigt die Bildung von freien Radikalen an, dadurch wird die Biomasse in hochwertige Gase umgewandelt [81].

7.2.1 Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Maisstärke

Die ersten Versuche zur Feststellung des Temperatureffekts mit einem aus Biomasse stammenden Edukt wurden in dieser Arbeit mit Maisstärke durchgeführt. In Abbildung 7.2 ist die Gasausbeute bei der Vergasung von Maisstärke als Funktion der Temperatur dargestellt.

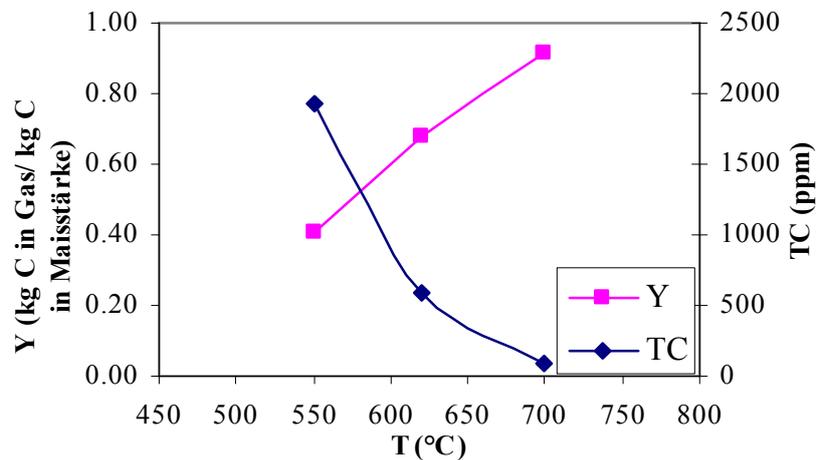


Abb. 7.2 Einfluss der Temperatur auf die Gasausbeute (Y) und den Kohlenstoffgehalt des Abwassers (TC) für die Vergasung von 5 Gew.-% Maisstärke bei 250 bar, $\dot{m}_B = 3 \text{ g/min}$, 500 ppm K^+

In Abbildung 7.2 lässt sich der wichtige Effekt der Temperatur auf die Vergasung von Maisstärke erkennen. Ein Anstieg der Reaktionstemperatur führt zu einer Verbesserung des Kohlenstoffumsatzes. Bei 550 °C beträgt die Gasausbeute lediglich 40 %. Bei 700 °C erreicht die Gasausbeute Werte über 90 %. Antal et al [18] bestimmten eine Gasausbeute von 91 % bei der Vergasung von 10,4 Gew.-% Maisstärke an Aktivkohle bei 650 °C. Für niedrigere Temperaturen findet man in den publizierten Berichten keine vergleichbaren Experimente für Maisstärke.

Der TC-Gehalt im Abwasser ändert sich auch mit der Temperatur. Durch Anstieg der Temperatur von 550 °C auf 700 °C werden die Restkohlenwasserstoffe des Abwassers vergast; dadurch wird der Reaktorauslauf klarer und reiner.

VII. Einfluss der Prozessvariablen

Diesen starken Effekt der Temperatur kann man auch bei der Vergasung von Modellsubstanzen feststellen. Die Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser ergab 80 % Gasausbeute ohne Verwendung eines Katalysators bei 600 °C. Mit der Nutzung von Aktivkohle stieg die Gasausbeute auf 100 %. Bei 500 °C betrug sie nur 51 % [92].

In [9] wurde auch der Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Glucose untersucht. Eine Gasausbeute von 30 % bei 500 °C und vollständige Umsätze bei 650 °C mit klarem Abwasser wurden ermittelt. Bei Temperaturen unter 600 °C wurde das Abwasser gelblich und eine dunkelbraune Ölschicht befand sich auf dem Abwasser.

Bei der Reformierung von Alkoholen in überkritischem Wasser kann auch ein starker Effekt der Temperatur beobachtet werden. Es zeigte sich ein Anstieg der Gasausbeute auf das Vierfache bei Temperaturerhöhung von 550 °C auf 700 °C bei der Reformierung von Methanol in überkritischem Wasser [10]. Eine Verbesserung der Gasausbeute von 20 % bei 400 °C auf vollständige Umsätze bei 600 °C konnte bei der Reformierung von Methanol beobachtet werden [64].

Eine Abweichung der Gasausbeute und der Zusammensetzung des Gasprodukts bei der Vergasung von Sägemehl im Vergleich zur Vergasung von Modellkomponenten wurde in [9] festgestellt. In diesem Fall sinken die Gasausbeute und die Wasserstoffproduktion bei gleichen Reaktionsbedingungen. Deshalb muss die Vergasung von realer Biomasse wie in dieser Arbeit weiter untersucht werden.

7.2.2 Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Grünschnitt

Als reales frisches Biomasseedukt wurde Grünschnitt in die Hochdruckanlage mit horizontalem Reaktor eingespeist. In Abbildung 7.3 sind die Ergebnisse der Temperaturvariation dargestellt. Die Temperatur hat auch einen starken Einfluss auf die Vergasung von realer Biomasse. Die Gasausbeute steigt von 0,62 auf 0,88 und die Kohlenstoffkonzentration im Abwasser sinkt von 1017 ppm auf 333 ppm, wenn die Temperatur von 625 °C auf 700 °C erhöht wird. Die Kurven von Abbildung 7.2 und 7.3 weisen zwar den gleichen Verlauf auf, aber die Vergasung von frischer Biomasse erreicht eine niedrigere Gasausbeute im Vergleich zur chemisch einfacheren Maisstärke, da Grünschnitt weitere Komponenten (z.B. Lignin, Salze, etc) enthält, die nicht oder schlechter vergast werden.

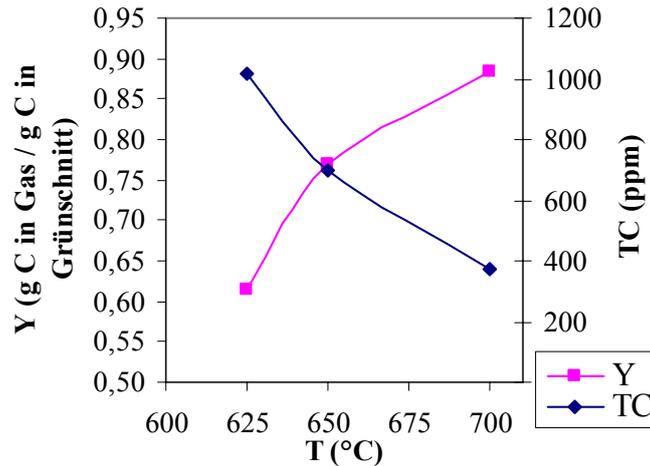


Abb. 7.3 Einfluss der Temperatur auf die Gasausbeute (Y) und den Kohlenstoffgehalt des Abwassers (TC) in der Vergasung von 5 Gew.-% Grünschnitt bei 250 bar und $\dot{m}_B = 3$ g/min

7.2.3 Einfluss der Temperatur auf die Vergasung von Maissilage

7.2.3.1 Gasausbeute als Funktion der Temperatur

In dieser Arbeit wurde der Effekt der Temperatur auf die Vergasung von Maissilage ausführlicher untersucht. In Abbildung 7.4 ist die Gasausbeute als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck aufgetragen. Es ist hier ersichtlich, dass ein Anstieg der Temperatur bei der Vergasung von Maissilage zu einer Erhöhung der Gasausbeute von annähernd null bei 300 °C ($Y < 10$ %) auf vollständigen Kohlenstoffumsatz bei 700 °C führt. Die Steigung der Kurve ändert sich mit der Temperatur. Im unteren Temperaturbereich (300-400 °C) steigt die Gasausbeute sehr langsam an. Ab 500 °C nimmt die Gasausbeute stark mit der Temperatur zu, da vermutlich mehr frei Radikale gebildet werden.

Der Verlauf der Ausbeute-Kurve mit steigender Temperatur in Abbildung 7.4 ist mit der in [8] für Glucose gemessenen Gasausbeute vergleichbar. Hier steigt die Gasausbeute bei der Vergasung von Glucose von 10 % bei 510 °C auf 100 % bei 750 °C [8]. Der Kohlenstoffumsatz stieg von 18 % bei 450 °C auf 82 % bei 700 °C bei der Vergasung von Glucose unter Anwendung eines Mikroreaktors [77]. Ein weiterer Anstieg der Temperatur führte zu keiner Verbesserung der Gasausbeute.

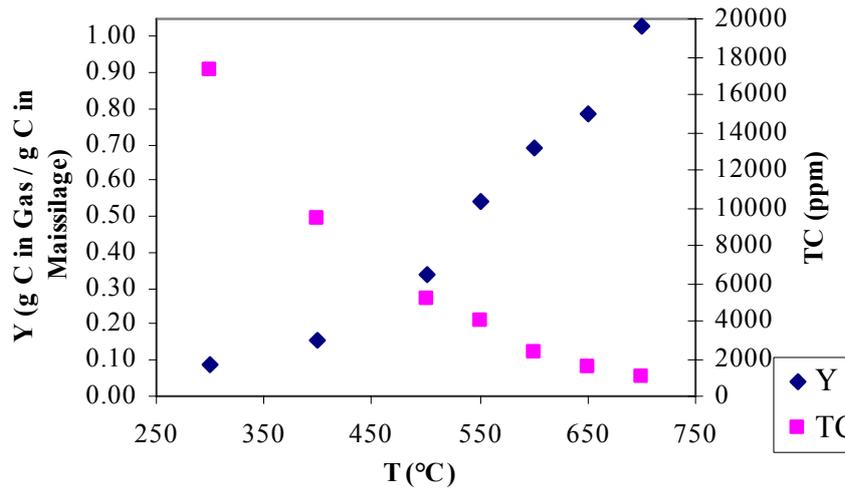


Abb. 7.4 Einfluss der Temperatur auf die Gasausbeute (Y) und den Kohlenstoffgehalt des Abwassers (TC) bei der Vergasung von 5 Gew.-% Maissilage (Kassel II) bei 250 bar und $\dot{m}_B=3$ g/min

7.2.3.2 Gaszusammensetzung als Funktion der Temperatur

Im Folgenden wurde der Effekt der Temperatur auf die Gaszusammensetzung in der Vergasung von Maissilage untersucht. In Abbildung 7.5 sind die Ergebnisse der Temperaturvariation dargestellt. Fast keine Wasserstoffproduktion ist bis etwa 500 °C erkennbar. Bei dieser Temperatur liegt der CO-Anteil bei etwa 15 Vol.-%. Bei höheren Temperaturen sinkt die CO-Konzentration und erreicht bei 700 °C weniger als 1 Vol.-%. Die Konzentration von Methan, Ethan und Wasserstoff steigen mit zunehmender Temperatur. Der CO₂-Anteil im Gasprodukt sinkt mit steigender Temperatur.

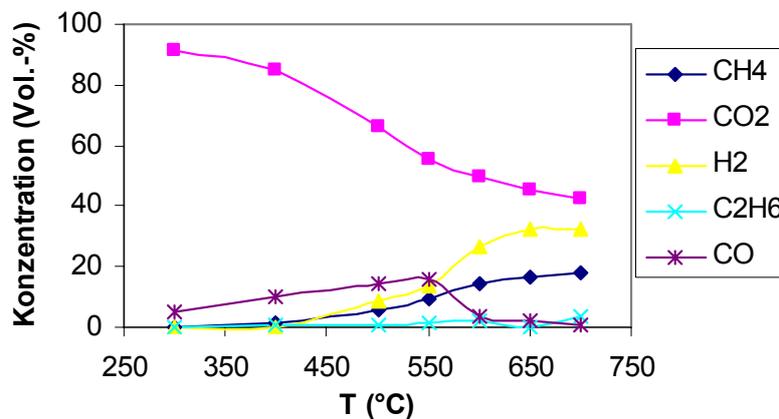


Abb. 7.5 Einfluss der Temperatur auf die Gaszusammensetzung bei der Vergasung von 5 Gew.-% Maissilage (Kassel II) bei 250 bar und $\dot{m}_B=3$ g/min

Der Einfluss der Temperatur auf die Gaszusammensetzung bei der Vergasung von Modellsubstanzen wurde in mehreren Arbeiten untersucht. Über einen Anstieg der Wasserstoff- und Methankonzentration mit entsprechender Abnahme des CO-Anteils im Gasprodukt wird in [9] berichtet. Der CO-Gehalt lag um 25 % bei 500 °C und sank auf 7 % bei 650 °C. Die Methankonzentration steigt ab Temperaturen von 650 °C [10]. In der Vergasung von Methanol zeigte sich, dass die CO Konzentration des Gasprodukts mit steigender Temperatur sinkt [64].

Die anfängliche Zunahme der CO-Konzentration mit der Temperatur, bis eine Temperatur von 550 °C erreicht wird, kann folgendermaßen erklärt werden. Die Wasser-Gas-Shift Reaktion ist eine endotherme Reaktion, dadurch wird durch Erhöhung der Temperatur die Reaktion in Richtung CO-Bildung verlagert. Daher steigt der CO-Anteil mit gleichzeitiger Senkung der CO₂-Konzentration, das durch die Reaktion mit dem entstehenden Wasserstoff verbraucht wird.

Ein Absinken der CO-Konzentration ab 550 °C ist auch in Abbildung 7.5 ersichtlich. Bei niedrigen Temperaturen und Drücken steigt zwar die Wasserstoffproduktion in Anwesenheit eines Katalysators, aber die Wasserstoffproduktion durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion wird in überkritischem Wasser favorisiert. Für die Abnahme der CO-Konzentration können unterschiedlichen Reaktionen verantwortlich sein. Der Vorgang ist komplex und lässt sich nicht einer Reaktion zuordnen. Aber es ist bekannt, dass die Oxidationseigenschaften des überkritischen Wassers ab 600 °C stark werden [6]. Untersuchungen der Wasser-Gas-Shift-Reaktion in überkritischem Wasser ohne Katalysator zeigten, dass der CO-Umsatz mit Temperaturzunahme erhöht wird, weil die Reaktion zur Wasserstoffbildung kinetisch limitiert ist [7]. Der CO-Umsatz nahm von 8 % auf 20 % bei einem Temperaturanstieg von 508 °C auf 593 °C zu [104]. Bei der Vergasung von Glucose wurde eine konstante CO Produktion im Temperaturbereich von 510-660 °C beobachtet [8]. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte zu einer zunehmenden CO-Umsetzung, dadurch, dass eine schnellere Wasser-Gas-Shift-Reaktion bei Temperaturen ab 660 °C abläuft [8]. Das Gleichgewicht wird bei den untersuchten Bedingungen nicht erreicht. In diesem Hinblick sollte der Effekt der Temperatur auf das Gleichgewicht der Wasser-Gas-Shift-Reaktion weiter untersucht werden.

Der Einfluss der Temperatur kann auch durch eine Analyse der Thermodynamik wiedergegeben werden. In Abbildung 7.6 ist die Zusammensetzung nach eigenen thermodynamischen Berechnung dargestellt. Die Gleichgewichtskonzentrationen wurden mit einem Gibbs'schen Reaktormodel in ASPEN PLUS [105] bestimmt. Aus der Abbildung kann

VII. Einfluss der Prozessvariablen

man ableiten, dass ab einer Temperatur von 750 °C nahezu keine wesentlich Änderung der Gaszusammensetzungen mehr auftritt.

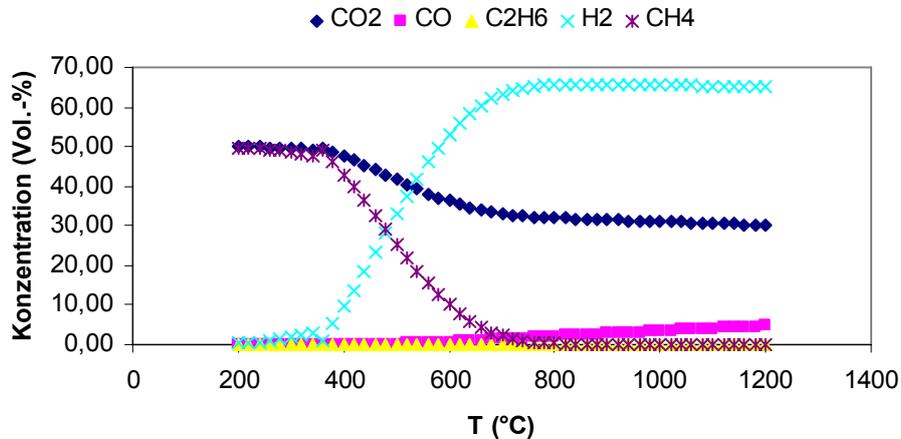


Abb. 7.6 Thermodynamisches Gleichgewicht der Vergasung von 5 Gew.-% Glucose in überkritischem Wasser bei 250 bar (ASPEN PLUS, Gibbs Reaktor, Peng-Robinson)

Wenn man die experimentellen Ergebnisse von Abbildung 7.5 mit dem berechneten Gleichgewicht von Abbildung 6.6 vergleicht, erkennt man Unterschiede im Kurvenverlauf in der Methanproduktion. In den hier vorgestellten Versuchsergebnissen wurde eine Zunahme der Methankonzentration mit der Temperatur beobachtet. Die Methanumsetzung in überkritischem Wasser ist kinetisch limitiert [90], da Methan sehr stabil ist [8,81]. Ab 650 °C wurde in der Literatur ebenfalls mehr Methan im Gasprodukt gefunden [10].

Zur Erklärung der Gasbildung wurde in Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen, Reaktionspfade vorzuschlagen. In Abbildung 7.7 sind die möglichen Reaktionen für die Entstehung der Gasprodukte dargestellt. Zwischenprodukte und somit auch die Reaktionen zur Bildung dieser Zwischenprodukte sind nicht auf der Abbildung gezeigt. Die Biomasse reagiert zuerst zu Intermediaten, bevor CO und Wasserstoff gebildet werden [106]. CO kann durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion mit Wasser zum Wasserstoff und CO₂ umgewandelt werden oder mit Wasserstoff zu Methan reagieren. Von der Biomasse kann Wasserstoff direkt durch die Reformierung hergestellt werden. Wegen der hohen Temperaturen können Spaltreaktionen auftreten, in denen sich Gase direkt aus der eingespeisten Biomasse bilden. CO₂ entsteht durch die direkte Reformierung von Biomasse und durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion und wird in der Methanisierung und bei der Ethanbildung bei hohen Temperaturen verbraucht. Allerdings wird auch bei niedrigen Temperaturen CO₂ in der Gasphase gemessen. Dieses CO₂ kommt vermutlich von der Decarboxylierungsreaktion der Biomasse in Anwesenheit von überkritischem Wasser.

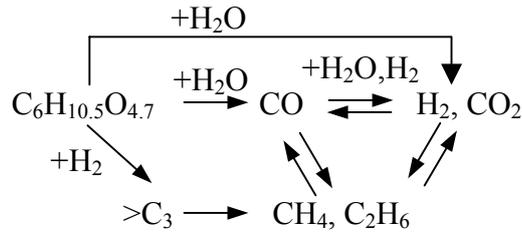


Abb. 7.7 Reaktionsschema der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser

7.2.3.3 Kohlenstoffgehalt des Abwassers als Funktion der Temperatur

Die Temperatur beeinflusst den Verlauf der in Abbildung 7.7 gezeigten Reaktionen. Bei niedrigen Temperaturen werden weniger freie Radikale gebildet. Dadurch entstehen weniger Gase und die Kohlenstoffkonzentration des Abwassers steigt bei Temperaturabsenkung wie in Abbildung 7.4 gezeigt wird.

Neben der Kohlenstoffgehaltbestimmung wurde das Reaktorabwasser mit einem GC-MS analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Anhang 11.3 aufgelistet. Aromaten werden bei allen Temperaturen im Reaktorabwasser gefunden. Bei niedrigen Temperaturen steigt die Anzahl von Kohlenwasserstoffen, was auf die erste Hydrolyse und Pyrolyse der Biomasse und die fehlende Bildung von freien Radikalen zurückzuführen ist.

Biomasse wird bei niedriger Temperatur zwar nicht vergast, aber schon umgewandelt. Der Abbau von Cellulose beginnt bei 180 °C [107]. Ab 333 °C löst sich Cellulose vollständig unter Farbänderung in Hochdruckwasser auf [76]. Die Auflösung beginnt bei 285 °C. Ab 310 °C wird keine Cellulose mehr gefunden, und eine gelbe Lösung wird gebildet. Die Hydrolyse der Biomasse wird in Anwesenheit eines sauren Mediums, z.B. überkritischem Wasser, wegen des erhöhten Ionenprodukts beschleunigt. Die in Biomasse enthaltenen Salze und Metalle können die Hydrolyse der Biomasse verbessern und die anderen Reaktionspfade beeinflussen [22]. Bei unterkritischen Temperaturen werden mehr Ringe mit fünf Kohlenstoffatomen gebildet, die weiter zu höheren Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden. [22]

Alargov et al. [103] untersuchten die Umwandlung von Glycin ab 250 °C bei 400 bar. Zwischen 250 °C und 350 °C steigt die Oligomerbildung. Nach Erreichen des kritischen Punkts werden die gebildeten Oligomeren abgebaut. Daher sinkt die Anzahl der Kohlenwasserstoffe im Abwasser. Sinag et al. [108] identifizierten so genannten Schlüsselkomponenten bei der Vergasung von Glucose als Funktion der Temperatur. Sie fanden eine Abnahme der Essig-, Ameisensäure und Acetaldehyd-Konzentration mit zunehmender Temperatur. Dagegen wird der Phenolanteil bei steigender Temperatur erhöht.

VII. Einfluss der Prozessvariablen

7.2.3.4 Feststoffbildung als Funktion der Temperatur

In Tabelle 7.4 wird die Bildung der Rückstände als Funktion der Temperatur aufgetragen. Ein globaler Trend kann hier nicht erkannt werden. Der Kohlenstoffgehalt der Rückstände variiert als Funktion der Temperatur. Zuerst steigt und danach sinkt er erwartungsgemäß mit der Temperatur, da bei Temperaturerhöhung die Gasausbeute zunimmt. Die Temperatur beeinflusst auch den Kaliumgehalt im Rückstand. Aufgrund der abnehmenden Löslichkeit des Kaliums in überkritischem Wasser steigt die Kaliumkonzentration. Bei erhöhter Temperatur findet man auch mehr Molybdän und Silizium in den abgezogenen Rückständen. Der Nickelgehalt scheint zu sinken mit steigender Temperatur. Nickel, Molybdän und Chrom werden wegen Korrosion aus der Reaktorwand gelöst (s. Kapitel 6.3).

Tabelle 7.4 Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Rückstände bei der Vergasung von Maissilage (5 Gew.-%) bei $\dot{m}_B = 3$ g/min und 250 bar.

T (°C)	550	600	650	700
C (Gew.-%)	35,9	45,7	40,3	31,4
O (Gew.-%)	19,2	21,0	16,2	21,3
Ni(Gew.-%)	15,8	3,73	14,3	13,0
K (Gew.-%)	5,08	5,81	5,06	7,36
Cr (Gew.-%)	4,73	1,29	4,27	3,93
Si (Gew.-%)	4,17	4,55	3,97	5,11
Mo (Gew.-%)	2,64	2,81	4,38	6,30
H (Gew.-%)	1,90	3,00	1,70	1,70
Ca (Gew.-%)	1,81	3,59	2,14	1,89
Mg (Gew.-%)	1,67	2,31	1,65	1,89
P (Gew.-%)	1,46	2,52	1,63	1,43
Na (Gew.-%)	1,14	1,06	0,832	0,845
Fe (Gew.-%)	1,07	0,573	0,992	0,977
S (Gew.-%)	0,990	0,390	0,590	0,690
Nb (Gew.-%)	0,811	0,0488	0,702	0,576
N (Gew.-%)	0,800	0,800	0,700	0,500
Cl (Gew.-%)	0,701	0,752	0,479	1,00
Ti (Gew.-%)	0,0535	0,0239	0,0509	0,0450
Mn (Gew.-%)	0,0474	0,0455	0,0462	0,0403
Zn (Gew.-%)	0,0363	0,0344	0,0315	0,0250

Bei gleichem Druck und gleicher Verweilzeit sinkt die Menge der im Reaktor gefundenen Reststoffe mit zunehmender Temperatur bei der Vergasung von Glucose [19]. Auch die Zusammensetzung der Feststoffe ändert sich. Temperaturerhöhung bewirkt eine Abnahme des Kohlenstoffgehalts in den Reststoffen aber auch eine Zunahme des Ni-Gehalts. Dieser Effekt der Temperatur auf die Korrosion wird in Kapitel 6.5 diskutiert.

Eine Verminderung der Rückstände von 54,9 auf 15,2 Gew.-% und ein Anstieg der Ölproduktion von 12,8 auf 56 Gew.-% wurde bei der Polymerdegradation in überkritischem Wasser beobachtet, wenn die Temperatur von 450 °C auf 490 °C erhöht wurde [83]. Der gleiche Effekt der Temperatur auf die Feststoffbildung wurde in [109] berichtet.

7.2.3.5 Nutzung von Katalysatoren zur Senkung der benötigten Temperatur

Um die Vergasungstemperatur herabzusetzen, wurde in verschiedenen Arbeiten die Anwendung von Katalysatoren untersucht [14,96,110-113]. Die Vergasung von Biomasse mittels eines Katalysators findet bei nahkritischer Temperatur statt. Die Entwicklung eines katalytischen Verfahrens (Ru-C Katalysator) für 350 °C und 200 bar wurde in [90,95-100] beschrieben. Die Nutzung von Edelmetallen zur Verbesserung des Ligninumsatzes wurde in [14] bei 400 °C untersucht. Ruthenium-Katalysatoren waren aktiver als andere Metalle. Der erzielte Umsatz für Lignin betrug 30 % bei 400°C mit Methan als Hauptprodukt [15]. Eine Zunahme der Wasserstoffausbeute durch die Verwendung von ZrO₂ bei 400 °C wurde im Vergleich zu den erzielten Ausbeuten in Abwesenheit eines Katalysators festgestellt [109].

Die Verwendung eines Katalysators ändert auch die Zusammensetzung des Gasprodukts. Wie in [82] beschrieben wird, kann auch der Einsatz von Aktivkohle eine hohe Gasausbeute und starke Senkung des CO Gehalts in der Gasphase bewirken. Der Katalysator zeigt keinen Effekt bei der Vergasung von Glycerol. Der Effekt eines Katalysators ist unterschiedlich und hängt vom Edukt und vom Katalysator selbst ab [111].

In sämtlichen Arbeiten wurde eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet. Einerseits wurden die untersuchten Materialien in überkritischem Wasser instabil [89], andererseits wurden die Katalysatoren während der Vergasung von Biomasse verkocht [112]. Die meisten Arbeiten beschäftigten sich mit der Anwendung eines Katalysators in der Vergasung von Biomassemodellkomponenten. Ein Problem stellt die Anwesenheit von Katalysatorgiften wie Schwefel in den eingespeisten Edukten dar. Die Deaktivierung des Katalysators bei dem Abbau von Abwasser ist auf den anwesenden Schwefel zurückzuführen [101]. Außerdem enthält die Biomasse andere Elemente, die auch die Aktivität des Katalysators beeinträchtigen können. Daher wird in dieser Arbeit auf die Nutzung eines Katalysators verzichtet.

7.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von Biomasse

Um den Prozess der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser zu optimieren, muss die Verweilzeit im Reaktor variiert werden. Die Beschreibung des Effektes der Verweilzeit in diesem Prozess ist nötig, um ein Scale-up für kommerzielle Anlagen zu ermöglichen.

Der Biomasseabbau umfasst viele Reaktionen. Beispielsweise wird Cellulose zuerst hydrolysiert. Die entstehende Glucose kann weiter zu löslichen Zwischenprodukten abgebaut werden. Ein Teil der Zwischenprodukte reagiert durch Reformierung zu Wasserstoff und CO₂. Andere Komponenten werden zuerst in CO umgewandelt, das durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion weiter zu Endprodukten umgesetzt wird. In diesem Sinn muss der Verweilzeiteinfluss zur Kontrolle der Endprodukte untersucht werden.

7.3.1 Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von Maisstärke

In Tabelle 7.5 sind die Ergebnisse der Vergasung von Maisstärke als Funktion von Massenstrom, Temperatur und Druck aufgelistet. Eine Verdoppelung des Biomassedurchsatzes senkt die Gasproduktion und erhöht den Kohlenstoffgehalt im Reaktorablauf. Der Einfluss der Verweilzeit ist stärker bei niedrigen Temperaturen, da die Vergasung von Biomasse kinetisch limitiert ist.

Tabelle 7.5 Einfluss des eingehenden Massenstroms auf die Vergasung von Maisstärke in überkritischem Wasser

\dot{m}_B (g/min)	T (°C)	p (bar)	TC (ppm)	P (L (N ₂ P)/g)
1,5	700	300	25	2,64
3,0	700	300	97	2,30
1,0	550	250	944	1,88
3,0	550	250	2057	1,48

In der Literatur findet man wenige Arbeiten, die sich mit der Verweilzeit beschäftigen. Eine Abnahme der Phenolkonzentration und des Kohlenstoffgehalts des Abwassers wurde bei der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser bei 500 °C mit Verlängerung der Verweilzeit beobachtet. Phenol wird durch Reaktionen mit freien Radikalen zu Säuren und Aldehyden umgewandelt [108]. Es zeigte sich ein steigender Umsatz von Alkylphenolen in überkritischem Wasser mit zunehmender Verweilzeit in Anwesenheit eines Ruthenium-Katalysators bei 400 °C [14]. Nach 60 Minuten betrug der Umsatz 60 %. Bei der Vergasung von Lignin hängt der Effekt der Verweilzeit bei einer diskontinuierlichen Reaktionsführung von dem Reaktionsmedium ab [110].

Antal et al. [18] variierten den Durchsatz in der Vergasung von Maisstärke bei 650 °C an einem Katalysator. Sie berichteten, im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen, eine Zunahme der Gasausbeute mit steigendem Durchfluss (sinkender Verweilzeit). Der Unterschied liegt möglicherweise daran, dass in den Versuchen in [18], die Katalysatortemperatur zwar konstant war, aber im Reaktoreingang wurde bei kürzerer Verweilzeit höhere Temperaturen gemessen, da aufgrund der höheren Durchflüsse die eingestellten Heizungstemperaturen erhöht werden musste.

Die Gasausbeute blieb mit Änderung der Verweilzeit bei der Vergasung von Glucose nahezu konstant [8]. An einem Katalysator zeigte eine Änderung der Verweilzeit keinen Einfluss auf den gesamten Kohlenstoffumsatz bei der Vergasung von Glucose [93]. Der fehlenden Einfluss der Verweilzeit ist wahrscheinlich auf den untersuchten Bereich zurückzuführen, der möglicherweise nur lange genug Verweilzeiten zum Erreichen des maximalen Wertes der Gasausbeute umfasst.

Viele Modellkomponenten wurden untersucht, aber diese Daten können nicht ohne weiteres auf reale Biomassen übertragen werden. Aus diesem Grund ist es nötig, den Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von realer Biomasse zu messen.

7.3.2 Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von Maissilage

7.3.2.1 Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit

Abbildung 7.8 zeigt den Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von Maissilage bei konstantem Druck und Temperatur. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass mit einer Verdopplung der Verweilzeit von 1 min auf 2 min die Gasausbeute von 0,65 auf 0,92 verbessert wird. Die Gasausbeute steigt mit der Verweilzeit bis der maximale Kohlenstoffumsatz erreicht wird. Ab diesem Punkt tritt keine Verbesserung der Gasausbeute auf, da der gesamte vergasbare Biomasseanteil bei 700 °C umgesetzt wurde. Der optimale Betriebspunkt liegt bei der Verweilzeit, mit der die höchste Gasausbeute beim gleichzeitig größtmöglichen Durchsatz erreicht wird. In diesem Fall liegt die optimale Verweilzeit bei ca. 2 min.

VII. Einfluss der Prozessvariablen

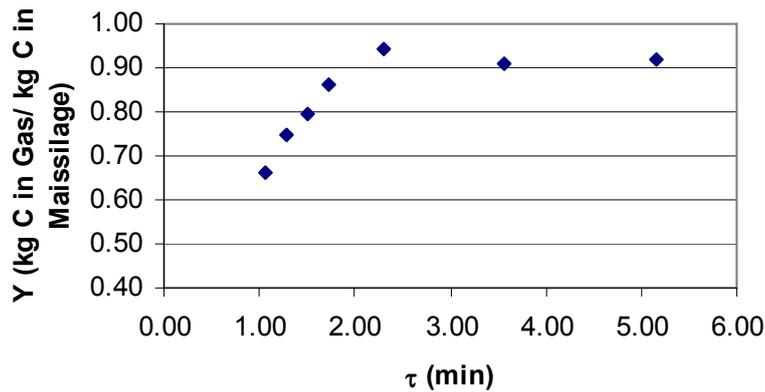


Abb. 7.8 Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit (τ) bei 700 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage (Kassel I)

Eine Verweilzeit von 3,7 min reicht aus für vollständigen Umsatz von Glucose in überkritischem Wasser bei 650 °C. Die Halbierung der Verweilzeit verschlechtert die Gasausbeute um 20 % [9]. Diese Senkung der Gasausbeute mit kürzerer Verweilzeit ist vergleichbar mit den in Abbildung 6.8 vorgestellten Ergebnissen.

In Fall von realer Biomasse sind wenige Beiträge zum Effekt der Verweilzeit in der Literatur auffindbar. Einerseits zeigte sich bei der Vergasung von Babynahrung (als Musterbiomasse mit nahezu konstanter Zusammensetzung) , dass der Umsatz bei längerer Verweilzeit steigt [57]. Andererseits konnte die Verweilzeitabhängigkeit der Gasausbeute bei der Vergasung von realer Biomasse vernachlässigt werden. Damit wurden höhere Durchsätze ohne Senkung der erzielten Gasausbeute eingestellt [18].

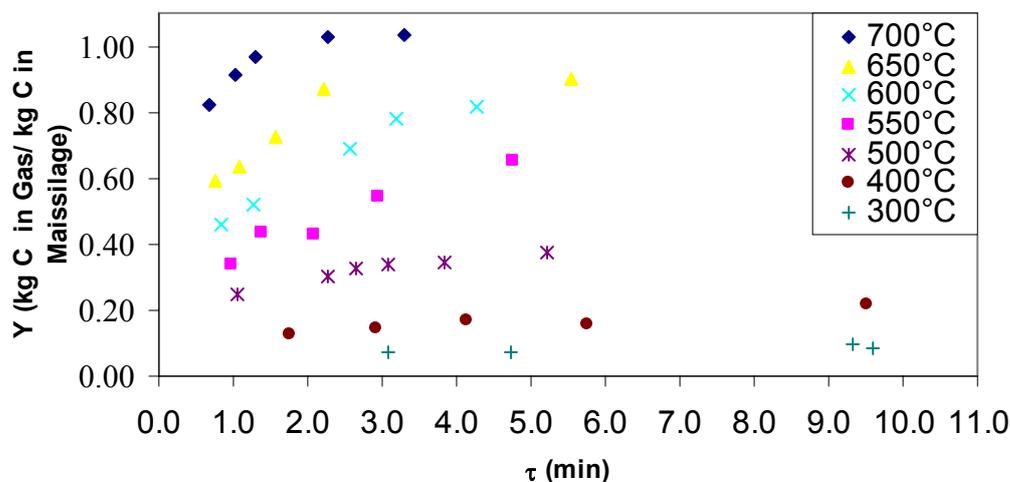


Abb. 7.9 Gasausbeute als Funktion der Temperatur und der Verweilzeit bei 250 bar und Maissilagekonzentration von 5 Gew.-% (Sorte: Kassel II).

Die bisher diskutierten Versuche zeigen eine Abhängigkeit der Gasausbeute von der Verweilzeit bei 700 °C und bei 5 Gew-% Maissilage. Ferner muss der Einfluss der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. In Abbildung 7.9 sind die Ergebnisse der Verweilzeitvariation bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Hier ist der Effekt der Verweilzeit bei allen Temperaturen erkennbar. Bei jeder untersuchten Temperatur tritt mit zunehmender Verweilzeit ein nahezu linearer Anstieg der Gasausbeute bis zu einem maximalen erreichbaren Umsatz auf.

Für eine genaue Untersuchung sind noch kürzere Verweilzeiten nötig. Dieses Vorhaben konnte mit der vorhandenen Anlage wegen der limitierten Wärmezufuhr nicht realisiert werden. Ab einem Durchfluss von $\dot{m}_B = 20$ g/min wird die Reaktionstemperatur aufgrund fehlender Heizungsleistung nicht erreicht. Ein anderes Problem für den Betrieb bei hohen Durchflüssen liegt bei der mangelnden Kühlleistung des Kühlsystems, da die Überschreitung der maximalen Temperatur im Abscheider (100 °C) zu Undichtigkeit der Hochdruckanlage führt.

In Abbildung 7.9 kann man erkennen, dass fast vollständige Umsätze bei 700 °C ab 1,5 min Verweilzeit erzielt werden. Bei Verlängerung der Verweilzeit werden Gasausbeute über 1,0 gemessen. Die Abweichung von dem maximalen sinnvollen physikalischen Wert von 1,0 sind auf die aufgetretenen Messfehler zurückzuführen. Die Fehlerquellen der Versuche im Rahmen dieser Arbeit waren die Druckschwankungen, die Temperaturgradienten, die Messung der Gasmenge, die Bestimmung der Gaszusammensetzung und die Ermittlung des Kohlenstoffgehalts der angesetzten Edukte.

Der Einfluss der Verweilzeit auf die Gasausbeute hängt mit der Temperatur zusammen. Bei höheren Temperaturen ist die Ausbeute sensibler zur Verweilzeitänderung als bei niedrigerer Temperatur. Wenn die Temperatur auf 500 °C reduziert wird, weist die Verweilzeit keinen starken Einfluss auf die Gaserzeugung auf. Bei 400 °C bleibt die Gasausbeute fast unverändert mit Verweilzeitvariation. In den Versuchen in nahkritischem Wasser (300 °C) kann der Einfluss der Verweilzeit auf die Vergasung von Maissilage vernachlässigt werden, weil noch keine Vergasungsreaktion stattfindet.

7.3.2.2 Gaszusammensetzung als Funktion der Verweilzeit

Die stattfindenden Reaktionen und somit die Produktpalette hängen von der eingestellten Verweilzeit und von den schon diskutierten Prozessvariablen Temperatur und Druck ab. Diese verschiedenen Reaktionspfade können für eine optimierte Produktpalette (in dieser

VII. Einfluss der Prozessvariablen

Arbeit Wasserstoff als Zielprodukt) durch Variation der Prozessvariablen optimiert werden. In Abbildung 7.10 ist die Zusammensetzung des Gasprodukts als Funktion der Verweilzeit aufgetragen. Bei Verweilzeiten länger als 1,5 min bleibt die Gaszusammensetzung konstant, wie in Abbildung 7.10 zu sehen ist. Bei kürzeren Verweilzeiten sinken die Methan- und Ethankonzentration. Gleichzeitig steigen der Wasserstoff- und der CO-Anteil im Gasprodukt. Der Anstieg der Wasserstoffkonzentration und die gleichzeitige Abnahme der Gasausbeute bei kürzerer Verweilzeit führt zu einer nahezu konstanten Wasserstoffausbeute.

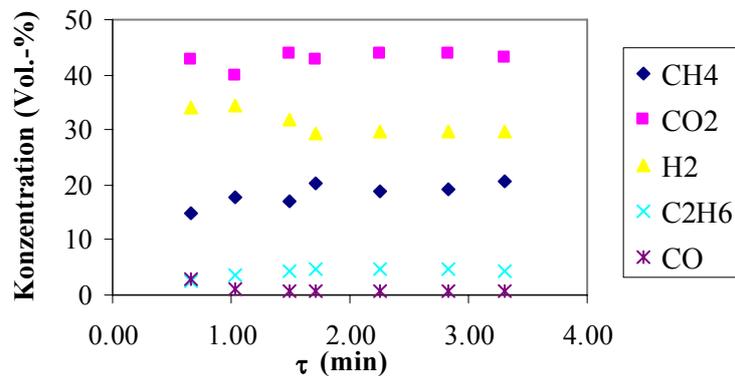


Abb. 7.10 Einfluss der Verweilzeit auf die Gaszusammensetzung in der Vergasung von 5 Gew.-% Maissilage (Kassel I) bei 700 °C und 250 bar.

Der gleiche Effekt der Verweilzeit auf die CO-Konzentration wie in dieser Arbeit wurde in [9, 93,114] bei der Vergasung von Glucose beobachtet. Der CO-Anteil sinkt für verschiedene Biomassen mit zunehmender Verweilzeit. Bei der Vergasung von Pyrocatechol bei 600 °C und 250 bar ändert sich die Zusammensetzung des Produktgases leicht mit der Verweilzeit [85]. Die Wasserstoffkonzentration fällt von 66 Vol.-% auf 63 Vol.-%, wenn die Verweilzeit von 30 s auf 120 s verlängert wurde. Währenddessen steigt die Methankonzentration an.

Bei der Methanolreformierung bleibt die Wasserstoffausbeute mit Änderung der Verweilzeit bei Temperaturen niedriger als 600 °C konstant [64]. Bei 600 °C sinkt die Wasserstoffausbeute mit längerer Verweilzeit aufgrund der Methanisierungsreaktion. Die Methanisierungsreaktion ist kinetisch limitiert und braucht daher längere Verweilzeiten [90].

Eine Zunahme der Wasserstoff-, CO₂-, und CO-Ausbeute und eine Abnahme der Methanproduktion wurden bei kürzerer Verweilzeit bei der Methanolreformierung beobachtet [94], was den Ergebnissen in Abbildung 7.10 entspricht.

Im Fall von aus Biomasse stammenden Produkten wie Maisstärke liegt der Einfluss der Verweilzeit im gleichen Rahmen wie bei den Ergebnissen in Abbildung 7.10. Bei Änderung

des Massenstroms am Reaktorzulauf von 1,0 bis 4,0 g/min steigt die Wasserstoffkonzentration von 38 auf 48 Vol.-%, wenn die Verweilzeit entsprechend reduziert wird [75]. Gleichzeitig sinken der Methan- und CO₂-Anteil im Gasprodukt.

7.3.2.3 Kohlenstoffgehalt des Abwassers als Funktion der Verweilzeit

In Abbildung 7.11 ist der TC-Gehalt im Abwasser als Funktion der Verweilzeit und der Temperatur dargestellt. Der Einfluss der Verweilzeit auf die im Abwasser gefundenen Nebenprodukte entspricht dem umgekehrten Effekt der Verweilzeit auf die Gasausbeute. Beide Kurven erreichen einen maximalen/minimalen Wert bei langer Verweilzeit (s. Abbildungen 7.9 und 7.11).

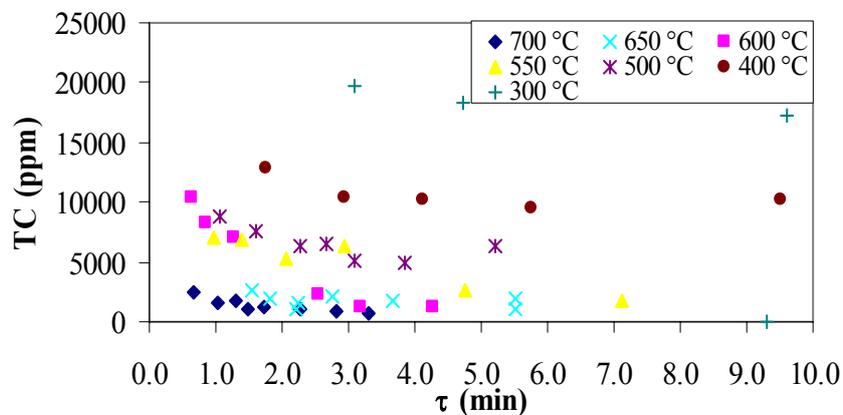


Abb. 7.11 Einfluss der Verweilzeit auf den Kohlenstoffgehalt des Abwassers als Funktion der Temperatur bei 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage (Kassel II)

Wenn man die Werte von beiden Kurve in der gleichen Einheit (ppm Kohlenstoff) vergleicht, erkennt man, dass die Kohlenstoffbilanz nicht geschlossen werden kann. Der Kohlenstoffgehalt in den eingespeisten Edukten (Maissilage 5 Gew.-%) beträgt 22540 ppm. Bei niedrigen Temperaturen (300 °C) bleibt fast der gesamte Kohlenstoff im Abwasser, wie in der Abbildung 7.11 gezeigt wird. Wenn der kritische Punkt überschritten wird, wird weniger Kohlenstoff im Abwasser nachgewiesen (s. Kurven 400 °C). Die Gasausbeute von Abbildung 6.9 ergibt bei 400 °C weniger als 5000 ppm Kohlenstoff im Form von CH₄, CO, CO₂ u.a in der Gasphase (umgerechnet von gemessener Gasausbeute). Im Abwasser wurde etwa 10000 ppm Kohlenstoff gemessen. Der Rest des Kohlenstoffgehalts der eingespeisten Maissilage muss als wasserunlösliche Spezies vorliegen und konnte nicht bestimmt werden. Für den „Verlust“ an Kohlenstoff kann es zwei Erklärungsversuche geben. Einerseits wird ein Teil des eingeführten Kohlenstoffs im Hochdruckteil abgelagert. Andererseits wurde mit dem TC-Detektor nur der lösliche Kohlenstoff im Abwasser gemessen, da eine Vorfiltrierung der

VII. Einfluss der Prozessvariablen

Abwasserprobe für diese Methode erforderlich war. Zur Messung des gesamten Kohlenstoffgehalts des Abwassers (ohne Vorfiltrierung) wurde die Dr. Lange-Methode (S. 5.3.2.1) benutzt, deren Anwendung wegen Kapazitätsgründen begrenzt war. Daher wurden nur wenige Proben mit dieser Methode gemessen. Mit dieser Methode konnte bis 54 % mehr Kohlenstoff im Abwasser nachgewiesen werden, der sich gebunden in unlöslichen Substanzen findet. So weist man fast den ganzen eingeführten Kohlenstoff in den Auslaufströmen nach und die Kohlenstoffbilanz wird zu 90 % geschlossen.

Die Kurven von 500, 550 und 600 °C liegen in der gleichen Größenordnung (zwischen 5000 und 10000 ppm). Dagegen kann man alle Gasausbeute-Kurven in Abbildung 7.9 voneinander unterscheiden. Somit bleibt der im Abwasser lösliche TC mit der Temperatur bei gleicher Verweilzeit unverändert, aber die Gasphasenzusammensetzung ändert sich, was vermutlich auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus aufgrund einer starken Bildung von freien Radikalen zurückzuführen ist. Bei 650 und 700 °C stimmen die im Abwassern gemessenen TC mit dem in der Gasphase fehlenden Kohlenstoff überein.

7.3.2.4 Feststoffbildung als Funktion der Verweilzeit

Die Bildung von Feststoffen ist stark von der Verweilzeit beeinflusst. Die Feststoffbildung steigt mit der Verweilzeit an, wenn eine diskontinuierliche Anlage benutzt wird. Bei 700 °C nahm der Feststoffanteil von 1,11 auf 2,84 Gew.-% zu, wenn die Verweilzeit vervierfacht wurde [19].

Der Einfluss der Verweilzeit auf die Feststoffbildung ist in einer kontinuierlichen Anlage schwierig und aufwendig zu bestimmen. Die Anlage sollte eigentlich nach jedem Versuch zerlegt und geöffnet werden, um die an der Wand abgelagerten Feststoffe zu bestimmen. Um diesen teuren und zeitaufwendigen Prozess zu vermeiden, wurde eine Hochdruckspülung nach jedem Versuch durchgeführt (s. 5.4.3). Die Quantifizierung der gebildeten Feststoffe waren mit dieser Methode allerdings weniger genau. Nach jeder Spülung wurde der Massenanteil der ausgetragenen Feststoffe bestimmt. Bei hohen Durchflüssen sinkt der Anteil an Nickel, Molybdän und Chrom im Rückstand, wie aus Tabelle 7.6 ersichtlich ist. Diese Elemente werden mit der Biomasse ins Reaktionssystem nicht eingeführt, sondern sie werden von der Reaktorwand wegen Korrosion herausgelöst (s. Kapitel 6.3). Die Kohlenstoffkonzentration der Rückstände nimmt bei kürzerer Verweilzeit zu. Bei längerer Verweilzeit wird mehr Kohlenstoff der Biomasse in Gase umgewandelt, dadurch sinkt der Kohlenstoffanteil der Rückstände.

Der gebildete Feststoffanteil nimmt mit steigender Verweilzeit zu. Bei langer Verweilzeit steigt das Verstopfungsrisiko aufgrund der möglichen Polymerisierungsreaktionen. Yoshida

und Oshima [82] wiesen Polymerisationsprodukte bei der Vergasung von Glucose und Lignin bei langen Verweilzeiten nach; eine weitere Diskussion hierzu kann in 6.4.3 gefunden werden.

Tabelle. 7.6 Zusammensetzung der gebildeten Feststoffe als Funktion des Durchflusses (\dot{m}_B)

Element / \dot{m}_B	3 (g/min)	5 (g/min)	8 (g/min)
C (Gew.-%)	31,4	26,6	44,5
O (Gew.-%)	21,3	20,0	15,9
Ni (Gew.-%)	13,0	13,2	9,56
K (Gew.-%)	7,36	9,12	7,45
Si (Gew.-%)	5,11	6,66	7,45
Mo (Gew.-%)	6,30	5,61	0,825
Cr (Gew.-%)	3,93	4,08	1,93
Ca (Gew.-%)	1,89	2,78	2,82
Mg (Gew.-%)	1,89	2,16	2,19
H (Gew.-%)	1,70	1,4	2,10
P (Gew.-%)	1,43	2,19	1,66
Na (Gew.-%)	0,845	1,46	1,35
Fe (Gew.-%)	0,977	1,03	0,715
S (Gew.-%)	0,690	1,19	0,590
Nb (Gew.-%)	0,576	0,641	0,264
N (Gew.-%)	0,500	0,500	0,900
Cl (Gew.-%)	1,00	1,25	1,37
Ti (Gew.-%)	0,0450	0,0466	0,0340
Mn (Gew.-%)	0,0403	0,0539	0,0448
Zn (Gew.-%)	0,0250	0,0340	0,0350

VIII. EINFLUSS DER EDUKTEIGENSCHAFTEN

Die Vergasung der eingespeisten Biomasse in überkritischem Wasser ist in Abhängigkeit der folgenden Parameter untersucht worden: Zusatz von Additiven, Variation der Partikelgröße, Art der Biomasse und Konzentration. Der Effekt der oben genannten Parameter auf die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser wird im Folgenden diskutiert.

8.1 Einfluss von Kaliumionen auf die Vergasung von Biomasse

8.1.1 Maisstärke

Die Nutzung von Additiven zur Reduzierung der Reaktionstemperatur und zur Verbesserung der Brenneigenschaften des Produktgases ist für die Vergasung von Biomasse von Bedeutung. In Abbildung 8.1 wird die Gasausbeute bei der Vergasung von Maisstärke als Funktion der Zugabe von Kaliumsalzen, hier KHCO_3 dargestellt. Maisstärke wurde für diese Untersuchungen verwendet, weil keine Metallionen, die möglicherweise einen katalytischen Effekt zeigen können, mit dem Edukt in das Reaktionssystem eingeführt werden. Durch Erhöhung des Kaliumgehalts von 0 auf 500 ppm wird die Gasausbeute von 0,82 auf 0,92 verbessert. Eine Zunahme der Kaliumkonzentration auf 3000 ppm zeigt nur noch einen geringen Einfluss auf die Vergasungsausbeute. Es kann auch beobachtet werden, dass der Kohlenstoffgehalt des Abwassers aufgrund des mit dem zunehmenden Kaliumsalz eingeführten Kohlenstoffes (in Form von CO_3^{2-}) zunimmt.

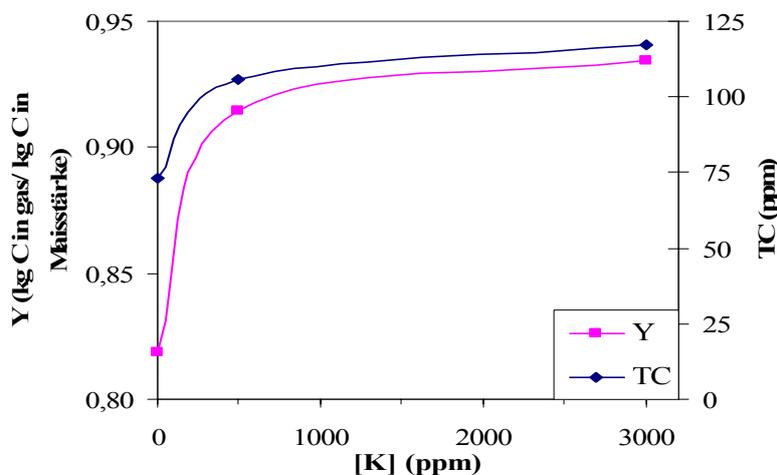


Abb.8.1 Einfluss der Kaliumkonzentration [K] auf die Gasausbeute (Y) in der Vergasung von Maisstärke bei 700 °C, 250 bar und $\dot{m}_B = 3$ g/min

Der Effekt von Kaliumsalz wurde in der Literatur in vielen Arbeiten berichtet. Die Wasserstoffausbeute nimmt mit der Zugabe von K_2CO_3 beim Methanolreforming zu [94]. Der Effekt von Kaliumsalz hängt von der Verweilzeit ab. Bei kürzerer Verweilzeit wird die Gasausbeute durch die Kaliumsalzzugabe beeinträchtigt, da die aus Kaliumsalzen gebildeten Korrosionsprodukte die Aktivität der Reaktorwand hemmen [97]. Eine verbesserte Wasserstoffausbeute bei gleichzeitiger Senkung des CO-Anteils im Gasprodukt wurde mit Alkalizugabe ebenfalls bei der Vergasung von Glucose festgestellt [39].

Bei der Vergasung von Dieselkraftstoff in überkritischem Wasser wurde eine Zunahme der Wasserstoffausbeute gefunden, wenn Kalium dotierte Katalysatoren benutzt wurden [115]. Der positive Effekt der Kaliumsalzzugabe kann mit der Bildung von Formiat erklärt werden. CO reagiert mit KOH zu Kaliumformiat ($HCOOK$), das weiter zu Wasserstoff und CO_2 abgebaut wird [108]. Die Methanbildung wird durch die Verwendung von Kalium gebremst. Eine starke Abnahme der Methanproduktion von $19 \mu\text{mol/s}$ auf $1 \mu\text{mol/s}$ wurde bei Zugabe von 0,68 Gew.-% KOH ermittelt [97].

Dagegen wurde die Methanausbeute durch Kaliumzusatz in der Vergasung von Glucose erhöht [108]. Der Unterschied ist vermutlich auf die Eduktart zurückzuführen. Methan ist ein sehr stabiles Molekül, das nur durch Zugabe von Additiven zu Wasserstoff und CO_2 umgesetzt wird [117]. Auch wird die Vergasung von Vanillin, als Modell für Lignin, mit der Zugabe von Kalium stark verbessert [67]. Eine Erniedrigung des CO-Gehalts in der Gasphase mit Zunahme der Kaliumkonzentration im Edukt und eine entsprechende Erhöhung der Wasserstoff und CO_2 -Ausbeute wurde bei der Vergasung von Pyrochatechol in überkritischem Wasser festgestellt [19]. Die Autoren erklärten diesen Anstieg mit der Beschleunigung der Wasser-Gas-Shift-Reaktion, da die Bildung von Intermediaten dieser Reaktion, wie z.B. Ameisensäure, bei der Verwendung von Alkalisalzen favorisiert wird. Der Effekt des Kaliumsalzzusatzes ist bei niedrigen Temperaturen stärker [108].

Zusatz von $KHCO_3$ bei der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser führt einerseits zur Reduzierung der Furfural-Konzentration; somit wird die Feststoffbildung aufgrund einer Polymerisation dieser Verbindung verhindert. Andererseits bewirkt die Zugabe von Salzen eine Erhöhung der Konzentration an Phenolen, die zu Substanzen mit höherem Molekulargewicht reagieren und damit zur Verstopfung der Anlage führen können [114].

Der Effekt der Alkalizugabe hängt vom Alkalityp ab. $NaCO_3$ -Zusatz wirkt ab $220 \text{ }^\circ\text{C}$ auf die Umwandlung von Mais katalytisch und damit wird der maximale Abbau bei niedrigerer Temperatur erreicht [118]. NaOH zeigte eine hohe Aktivität und daher eine vermehrte Wasserstoffbildung [111]. Der Grund dafür war die katalytische Bildung von HCHO als

VIII. Einfluss der Edukteigenschaften

Intermediat beim Abbau von Kohlenwasserstoffen, das weiter zu CO in Anwesenheit eines basischen Katalysators abgebaut wird. Lithiumhydroxid zeigt einen ähnlichen Effekt auf die Vergasung von Modellkomponenten [19]. Bei gleicher Menge von LiOH wird weniger Wasserstoff und mehr CO produziert als bei der Verwendung von Kaliumhydroxid. Bei der Umsetzung von Methan wird eine höhere Wasserstoffausbeute in Anwesenheit von KOH im Vergleich zu anderen Additiven wie Raney-Nickel, NaOH, etc erzielt [116].

8.1.2 Frische Biomasse

Reale Biomassen wie Grünschnitt und Maissilage enthalten etwa 1 Gew-% K⁺ (bezogen auf Trockenbiomasse, s. Tabelle 5.4). Bei der eingesetzten Edukt-Suspension sind dies etwa 500 ppm. Der Effekt von Kaliumsalz auf die Vergasung von realer Biomasse wurde auch hier untersucht. In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse des Kaliumsalzzusatzes bei der Vergasung realer Biomasse dargestellt. Hier ist ersichtlich, dass die Gasproduktion (P) nahezu konstant bleibt, wenn man bei gleichen Bedingungen und Biomasseart 100 ppm K⁺ zugibt.

Tabelle 8.1 Einfluss der Kaliumzugabe auf die Vergasung von realen Biomasse bei 250 °C, 3 ml/min und 5 Gew.-% Biomasse.

T (°C)	Edukt	[K ⁺] (ppm)	P (l gas/g C)	TOC (ppm)	H ₂ (Vol.-%)
625	Maissilage (Kassel I)	0	2,03	1706	23,20
625	Maissilage (Kassel I)	100	1,90	1630	28,75
700	Maissilage (Kassel I)	0	2.69	269	22,24
700	Maissilage (Kassel I)	100	2.59	688	22,93
700	Grünschnitt	0	3.22	408	41,20
700	Grünschnitt	100	3.12	370	39,21

In [96] wurde auch über eine Reduzierung der Gasausbeute mit zunehmender Kaliumkonzentration bei der Reformierung von Methanol berichtet. Dieser Effekt wurde als Beeinträchtigung der katalytischen Wirkung der Reaktorwand durch Anlagerung von Korrosionsprodukten, die wegen der niedrigen Reynoldszahl von der Reaktoroberfläche nicht ausgetragen werden, erklärt.

Der Effekt der Kaliumsalzzugabe auf die Vergasung von realen Biomasse kann bei höheren Temperaturen (700 °C) vernachlässigt werden, wie Tabelle 8.1 zu erkennen ist. Bei 625 °C wird die Wasserstoffausbeute von Kaliumsalzzugabe nur leicht beeinflusst. Es ist zu erwarten, dass die Zugabe von Kaliumsalz keinen Einfluss auf die Gasausbeute in der

Vergasung von realer Biomasse hat, da die frische Biomasse selbst K^+ und viele andere Salze enthält, die auch eine katalytische Aktivität besitzen. Daher ist dieser Effekt schwächer als die in [108] gefundene starke Wirkung von Kaliumsalz auf die Vergasung von Glucose. Es wurde berichtet, dass Kaliumsalz auf die Vergasung von Holz und Stroh keinen großen Einfluss hat, da solche realen Biomassen schon Kalium beinhalten [67]. Darüber hinaus weist die Anlage in Anwesenheit von Kaliumsalz in überkritischem Wasser Korrosion auf. Habicht et al. [119] untersuchten die Wirkung von Kaliumsalzen auf die Reaktoroberfläche. Sie berichteten einen Angriff auf die Reaktormaterialien bei Zusatz von 3000 ppm K_2CO_3 in überkritischem Wasser (700 °C, 400 bar). Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit bei der Vergasung von realer Biomasse auf weiteren Kaliumsalzzusatz verzichtet.

Noch zu untersuchen wäre die Vergasung von realer Biomasse nach einer Salzauswaschung [120]. Dann kann der Effekt von Kaliumsalz ohne die Wirkung von anderen Elemente untersucht werden, die auch eine katalytische Aktivität für die Vergasung von Biomasse haben könnten.

8.2 Effekt der Partikelgröße auf die Vergasung von Biomasse

8.2.1 Gasausbeute als Funktion der Partikelgröße

Maissilage wird durch anaerobe Gärung gebildet. Dafür wird die ganze Pflanze in Stücke geschnitten und in dieser Form in einem entsprechenden Behälter verdichtet eingelagert. Das Endprodukt bestand aus Stücken von ca. 2 cm Länge. Um ein pumpbares Edukt zu erzeugen, musste man die Biomasse mit den in Kapitel 5.2.4 vorgestellten Apparaturen noch feiner zerkleinern.

Bei großen Partikeln ist die Außer Oberfläche klein und der Transportweg innerhalb des Partikels länger, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird dadurch erniedrigt. Somit kann man erwarten, dass die Gasausbeute bei der Vergasung von Biomasse mit feineren Partikeln günstiger wird.

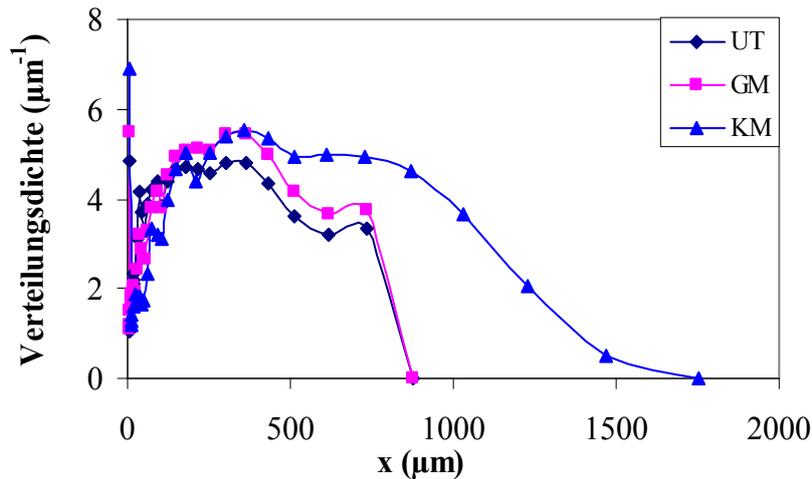


Abb.8.2 Partikelgrößenverteilung nach Zerkleinerung von Maissilage (Gavott) mit:
a) Fleischwolf/Ultra-Turrax (UT), b) Fleischwolf/Grindomix (GM), c) Kolloidmühle (KM)

In Abbildung 8.2 ist die Partikelgrößenverteilung für drei Edukte mit unterschiedlichem Zerkleinerungsgrad dargestellt. Vier verschiedene Zerkleinerungsanlagen wurden hier benutzt, um die Partikeldurchmesser von 2 cm zu reduzieren. Die Zerkleinerung erfolgte zuerst über einen Fleischwolf (bei Edukten UT und GM). Für die weitere Zerkleinerung des Edukts „UT“ wurde ein Ultra-Turrax verwendet. Bei der Vorbereitung von „GM“ wurde eine Schneidemühle Grindomix benutzt. Das Edukt „KM“ wurde mittels einer Kolloidmühle zerkleinert. Die Abbildung zeigt, dass die feinsten Partikel mit dem System Fleischwolf/Ultra-Turrax (UT) erzielt wurden, obwohl nach Angaben im Datenblatt der Zerkleinerungsapparatur Grindomix eine feinere Zerkleinerung bis 0,3 mm Partikeldurchmesser erreicht werden könnte. In diesem Fall wurde wegen des höheren Faseranteils in der behandelten Biomasse keine Verbesserung des Zerkleinerungsgrads ermöglicht. Dem Datenblatt der Kolloidmühle zufolge könnte die Partikeln bis 0,04 mm zerkleinert werden. Trotzdem war es nur möglich, den Mahlpalt bis 0,7 mm einzustellen; kleinere Mahlpalte der Kolloidmühle führten wegen der Faseranteile in der Maissilage zur Verstopfung der Mühle.

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Vergasung von Maissilage in überkritischem Wasser sollten hohe Temperaturen gewählt werden, um eine mögliche Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport feststellen zu können. Aber bei der höchsten untersuchbaren Temperatur von 700 °C ist die Reaktion bei der kürzesten einstellbaren Verweilzeit nahezu vollständig. Daher wurde die Temperatur bei 600 °C für die Bestimmung des Einflusses des Partikedurchmesser eingestellt.

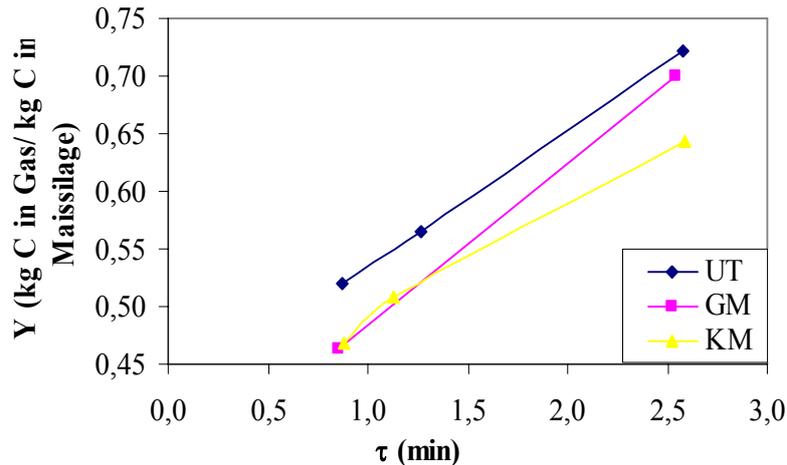


Abb. 8.3. Gasausbeute (Y) als Funktion der Verweilzeit (τ) für drei Partikelgrößenverteilungen: a) Ultra-Turrax (UT), b) Grindomix (GM), c) Kolloidmühle (KM) bei 600 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage (Gavott)

In Abbildung 8.3 werden die Ergebnisse der Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit für verschiedene Partikeldurchmesser dargestellt. Die Vergasung der feinsten Partikel, die durch die Verwendung des Systems Fleischwolf/Ultra-Turrax (UT) erzielt wurden, ergibt die höchsten Gasausbeuten. Die Gasausbeute sinkt bei der Verwendung der Schneidemühle Grindomix, da mit dieser Apparatur gröbere Partikel erzeugt wurden. In den Versuchen mit dem KM-Edukt konnte man Druckschwankungen beobachten, da die Partikel zu groß für die Laboranlage waren, so dass in diesen Versuchen im kalten Bereich Verstopfungen auftraten. Leitungen mit größerem Querschnitt könnten hier Abhilfe schaffen, aber es wurde darauf verzichtet, um schneller einen stationären Zustand bei niedrigeren Durchflüssen erreichen zu können.

In Abbildungen 8.2 und 8.3 kann man erkennen, dass eine Reduzierung der Partikelgröße die Gasausbeute um 20 % verbessert, was auf einen limitierenden Stofftransport bei der untersuchten Reaktionstemperatur von 600 °C zurückzuführen ist. Feinere Partikel konnten mit den verfügbaren Zerkleinerungsanlagen nicht hergestellt werden.

Rapagna und Latif [68] untersuchten diesen Einfluss bei der Vergasung von Mandelschalen mit Wasserdampf. Sie stellten eine Verbesserung der Gasausbeute bei Reduzierung der Partikelgröße fest. In überkritischem Wasser wurde dieser Effekt noch nicht untersucht. In überkritischem Wasser finden bei schnellerer Aufheizungsrate Reaktionen in homogener Phase statt [76]. Daher wirkt der Stofftransport nicht mehr limitierend. Bei langsamerer Aufheizung erfolgen heterogene Reaktionen, die durch den Stofftransport von Wasser im Inneren der Biomassepartikel gehemmt werden. Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen

VIII. Einfluss der Edukteigenschaften

kann man nicht eindeutig sagen, ob die Biomasse heterogen oder homogen umgesetzt wird. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse lassen einen Einfluss des Partikeldurchmessers erkennen, und wegen der langsameren Aufheizung im Vorwärmer eine heterogene Reaktion zwischen Wasser und Biomasse innerhalb des Vorwärmers vermuten.

8.2.2 Gaszusammensetzung als Funktion der Partikelgröße

Die Zusammensetzung des Gasprodukts ist nahezu unabhängig von der Partikelgröße, wie Abbildung 8.4 zeigt. Ein signifikanter Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Vergasung von Maissilage ist nicht erkennbar. Nur kleine Variationen der Wasserstoffkonzentration sind als Funktion der verschiedenen Edukte bei gleichen Reaktionsbedingungen zu sehen. Bei größeren Partikeln wird weniger Wasserstoff produziert. Der Methangehalt ist unabhängig von der Partikelgröße. Zur besseren Bewertung des Einflusses der Partikeldurchmesser sollten bei zukünftigen Versuchen die Biomasseprodukte feiner zerkleinert werden.

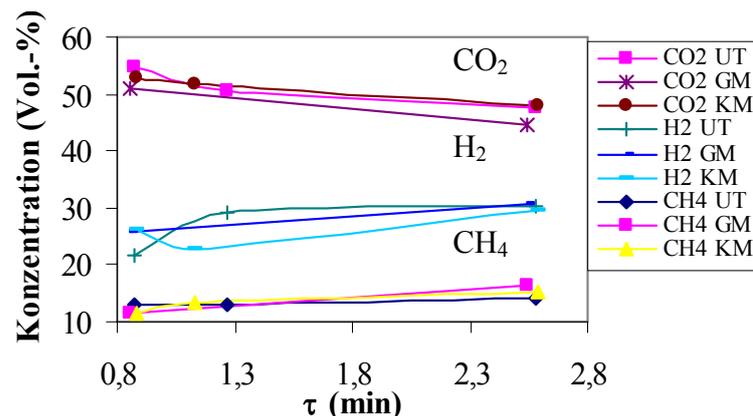


Abb. 8.4. Gaszusammensetzung als Funktion der Verweilzeit für drei Zerkleinerungsgrade der Maissilage a) Ultra-Turrax (UT), b) Grindomix (GM), c) Kolloidmühle (KM) bei 600 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage (Gavott)

8.3 Einfluss der Biomasseart auf die Vergasung von Maissilage

Aus der Literatur [121] ist bekannt, dass der Stärkeanteil in Maissilage von 1,2 bis 44,4 Gew.-% (Trockensubstanz) variieren kann. Diese Änderung in der Zusammensetzung der eingespeisten Biomasse kann zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten je nach Charge führen. Daher wurde der Einfluss der Biomassensorte auf die Vergasung von Maissilage untersucht.

Jede Biomasse reagiert in Anwesenheit von überkritischem Wasser anders. Der Effekt einer Kaliumsalzzugabe hängt auch von der Biomasseart ab [67]. Modellkomponenten wie Glucose und Pyrochatechol werden bei 600 °C vollständig vergast. Im Gegensatz dazu sinkt die Gasausbeute bei der Vergasung von realer Biomasse. Bei der Vergasung von Klärschlamm wurde der niedrigste Umsatz ermittelt [67]. Die Vergasung von Glucose ergab eine höhere Wasserstoffausbeute im Vergleich zur Vergasung von Cellulose bei 400 °C [122]. Aktivkohle ist sehr stabil in überkritischem Wasser [62]. Andere Komponenten, wie z.B. Methan, werden in überkritischem Wasser bei 650 °C kaum umgesetzt [116].

Bei der Vergasung von Maisstärke, Sägemehl, Kartoffelabfällen, Kartoffelstärke, Lignin, Glucose und Glycerol hing die Gasausbeute von der Biomasseart ab [18]. Die Gasausbeute der Kartoffelabfälle lag 10 % niedriger als für Kartoffelstärke. Die Feststoffbildung ist bei der Umsetzung von Lignin höher. Die Wasserstoffausbeute sinkt bei der Vergasung von Maisstärke im Vergleich zur Vergasung von Sägemehl in Maisstärke bei gleichen Reaktionsbedingungen [75]. Bei der Vergasung von Sägemehl, Reisstroh und einer Mischung von Cellulose und Lignin, die die gleiche Zusammensetzung wie Sägemehl und Reistroh hatte, wurden Unterschiede in den Gasprodukten erzielt, wenn man die realen Biomassen mit den entsprechenden Mischungen vergleicht [13]. Bei der Zersetzung von Cellulose und Chitin unter hydrothermalen Bedingungen (300-400°C) wurden unterschiedliche Reaktivitäten aufgrund der Variationen in der Intra- und Intermolekularstruktur beider Substanzen festgestellt [109]. Der Abbau von Cellulose war auch bei niedrigen Temperaturen sehr schnell. Die Chitinumwandlung wurde trotz überkritischer Bedingungen nicht verbessert.

In dieser Arbeit wurden fünf verschiedene Maissorten verwendet. Zwei Maissilagesorten kamen von der Universität Kassel und wurden in verschiedenen Jahren angebaut. Damit kann man den Effekt der Anbaubedingungen untersuchen. Die anderen drei Sorten unterscheiden sich genetisch und wurden bei gleichen klimatischen Bedingungen angebaut.

8.3.1 Einfluss der Anbaubedingungen auf die Vergasung von Maissilage

In Abbildung 8.5 ist die Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit für zwei verschiedene Maissilagechargen aufgetragen. Es kann beobachtet werden, dass die Gasausbeute bei der Charge 2 oberhalb der Charge 1 liegt. Mit der Charge 2 können vollständige Umsätze erreicht werden. Die Zusammensetzung der Biomasse variiert für die beiden untersuchten Chargen, wie aus Tabelle 5.3 (S.35) ersichtlich ist.

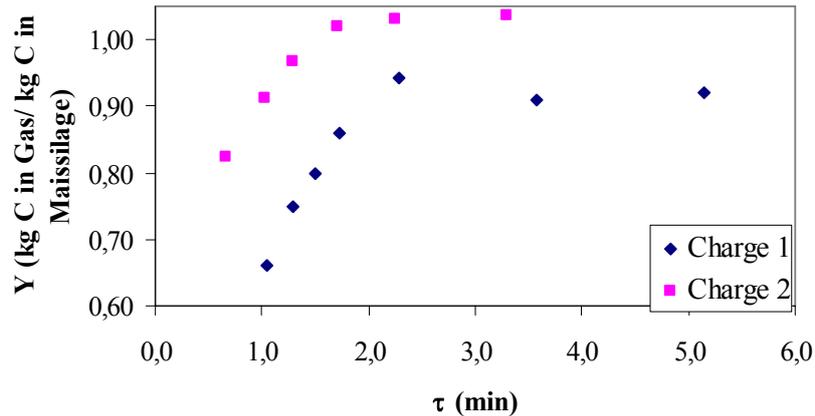


Abb. 8.5 Einfluss der Biomassecharge auf die Gasausbeute (Y) für die Charge 1 (2002) und Charge 2 (2003) bei 700 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Trockensubstanz

Beide Chargen wurden in verschiedenen Jahren mit anderen klimatischen Bedingungen angebaut. Im Jahr 2003 (Charge 2) war der Sommer heiß und trocken. Charge 1 enthält weniger Kohlenstoff (43,4 in Vergleich zu 45,1 Gew.-% in Charge 2). Der Wasserstoffgehalt ist nahezu gleich (6,17 % für Charge 1 und 6,61 % für Charge 2). Charge 2 hat mehr Kalium und weniger Schwefel als Charge 1. Dadurch wird die Vergasung von Charge 2 verbessert. Bei der Charge 2 ist der Aschegehalt größer aber der Fasergehalt kleiner als bei Charge 1. Die Fasern bestehen hauptsächlich aus lignocellulosen Komponenten. Somit wird die Vergasung bei gleicher Temperatur und ohne die Anwendung von Katalysator bei höherer Ligninkonzentration verringert.

Die Vergasung von Lignin-Xylan oder Lignin-Glucose-Mischungen unterscheidet sich von der Vergasung der einzelnen Komponenten [123]. Die Summe der ermittelten Gasausbeuten bei der Vergasung von Lignin und Xylan, oder Lignin und Glucose, ergibt mehr als die gemessene Gasausbeute bei der Vergasung der Mischungen (Lignin-Xylan oder Lignin-Glucose), da Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten in der Mischung auftreten. In Anwesenheit von Lignin wird weniger Wasserstoff produziert, da dieses Gas für die Hydrierung der Aromatenringe des Lignins verbraucht wird. Bei der Vergasung von Xylan-Glucose-Mischungen kann man die erzielte Gasausbeute mit der Summe der einzelnen Gasausbeuten, die durch Vergasung der einzelnen Komponenten ermittelt wurden, wiedergeben [123].

Trotz des erhöhten Proteinanteils in der Charge 2 findet man keine Verschlechterung der Gasausbeute. Kruse et al. [114] fanden, dass die Gasausbeute bei der Vergasung von proteinreicherer Zoobiomasse 20 % weniger im Vergleich zu Pflanzenbiomasse beträgt.

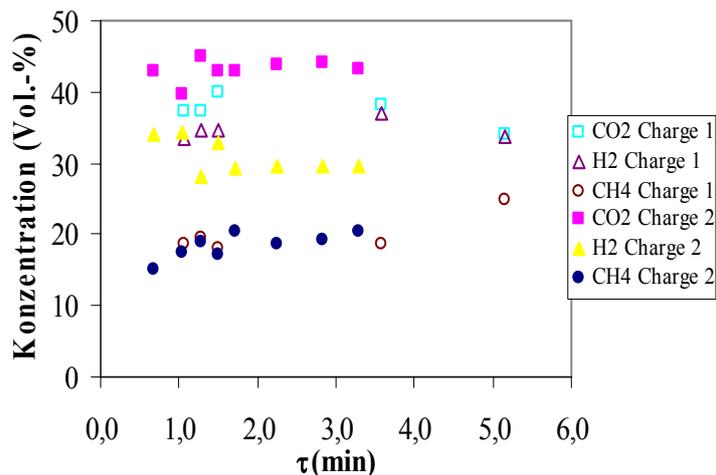


Abb. 8.6 Einfluss der Biomassecharge auf die Gaszusammensetzung als Funktion der Verweilzeit für Charge 1 (2002) und Charge 2 (2003) bei 700 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Trockensubstanz

Abbildung 8.6 zeigt die Zusammensetzung des Gasprodukts als Funktion der Verweilzeit für die Vergasung von zwei verschiedenen Biomassenchargen. Es ist ersichtlich, dass die Klimabedingungen während des Wachstums der Maispflanze die Gaszusammensetzung beeinflussen. Die Vergasung von Charge 1 erzeugt mehr Wasserstoff im Vergleich zur Vergasung von Charge 2. Die erzielte CO_2 -Konzentration bei Charge 2 ist höher als die von Charge 1. Die Methanbildung wird von der Maischarge nicht beeinflusst, wie Abbildung 8.6 zeigt. Der Kohlenstoffgehalt lag in Charge 2 etwas höher. Auch der Aschegehalt hat einen höheren Anteil in Charge 2. Der Ligninanteil in Charge 2 ist niedriger im Vergleich zur Charge 1. Wegen der erhöhten Ligninkonzentration in Charge 1 sollte weniger Wasserstoff produziert werden, da in der Hydrierung von Lignin Wasserstoff verbraucht wird [123]. Diese Betrachtung wäre jedoch nur bei gleichem Kohlenstoffumsatz möglich. Da die Reaktion der Charge 1 mit Wasser nicht vollständig ist, steigt die Konzentration an Wasserstoff, entsprechend dem Verhalten, das bei niedrigen Umsatzraten in der Verweilzeitanalyse (Kapitel 7.3) festgestellt wurde.

Der Lignin-Anteil beeinträchtigt die Gasausbeute in dem hier diskutierten Verfahren. Lignin ist sehr stabil in überkritischem Wasser. Mit Anwendung eines Rutheniumkatalysators konnten nur 30 % des Lignins bei 400 °C umgesetzt werden [15]. Bei gleichen Reaktionsbedingungen betrug der Umsatz von Cellulose 70 %. Die Zugabe von Phenol führt zu einer verbesserten Umwandlung von Lignin zu Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht [63]. Ebenfalls wird die Lignin-Umsetzung durch Erhöhung der Wasserdichte begünstigt, da die Anzahl von aktiven Gruppen erhöht wird. Verschiedene

VIII. Einfluss der Edukteigenschaften

Alkylphenole als Modell für Lignin wurden in [14] untersucht. Die Reaktivität der Alkylphenole hing von der Struktur der Alkylgruppe ab. O- und p-Propylphenol wurden schneller als m-Propylphenol vergast. Bei der Vergasung von Lignin hing die erzielte Gasausbeute von der Ligninsorte ab [13]. Alkali- und schwefelhaltiges Lignin zeigten die niedrigsten Gasausbeuten. Die beste Gasausbeute wurde für Lignin-Acetat gefunden. Die Gasausbeute bei der Vergasung von Mischungen von Lignin und Cellulose kann als Funktion der Ligninkonzentrationen ermittelt werden [13].

8.3.2 Einfluss der Maissorte auf die Vergasung von Maissilage

Der Ligningehalt in der Maissilage hängt von der Reife des angebauten Mais ab. Der Verholungsgrad steigt mit der Reife an und kann mit der so genannten Reifezahl beschrieben werden (s. Kapitel 5.2.3). In diesem Sinn wurden drei verschiedene Maissorten siliert, die sich in der Reifezahl unterschieden. Die Anbaubedingungen (Sonnenscheindauer, Boden, Temperatur, Wasser, etc.) waren für die drei untersuchten Maissorten gleich. Aufgrund der genetischen Unterschiede zwischen den Sorten differieren Wachstumsrate, Ertrag, Farbe, Größe und Verholungsgrad. Die drei Sorten (Doge, Mikado und Gavott) wurden bei gleichen Reaktionsbedingungen vergast.

In Abbildung 8.7 sind die Ergebnisse der Sortenvariation für die Vergasung von Maissilage bei 700 °C dargestellt. Es ist hier ersichtlich, dass nur kleine Variationen in der Gasausbeute als Funktion der Biomassesorte auftreten. Die Biomasse mit dem niedrigsten Verholungsgrad (Doge) ergibt zwar die höchste Gasausbeute, aber die Differenz zwischen allen untersuchten Sorten liegt bei weniger als 5 %. Wenn man die Elementaranalyse der Biomasse (Tabelle 5.2) betrachtet, erkennt man nur geringe Unterschiede für die Wasserstoff-, Sauerstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelkonzentration. Die anderen Komponenten sind auch nahezu konstant. Nur der Kaliumgehalt variiert stärker. Der Typ Doge enthält mehr Kalium als die anderen. Wie in Kapitel 8.1 betrachtet wurde, zeigt Kaliumsalz eine katalytische Aktivität für die Vergasung von Biomasse. Daher werden höhere Gasausbeuten mit dieser Biomasseart erzielt. Der Unterschied zwischen den Sorten Mikado und Gavott ist auf zwei Faktoren zurückzuführen. Einerseits hat der Typ Gavott die niedrigste Reifezahl und enthält weniger Fasern als der Typ Mikado, wie in Tabelle 5.5 aufgelistet ist. Dementsprechend ist die Ligninkonzentration in der Sorte Gavott niedriger. Andererseits ist die Biomasse Mikado reicher an Kalium und somit werden Reaktionen wie die Wasser-Gas-Shift-Reaktion begünstigt. Beide Effekte spielen in der Vergasung von Biomasse eine Rolle. Der höhere Ligninanteil der Biomasse Mikado führt zu einer geringeren Gasausbeute, obwohl der Kaliumgehalt größer war.

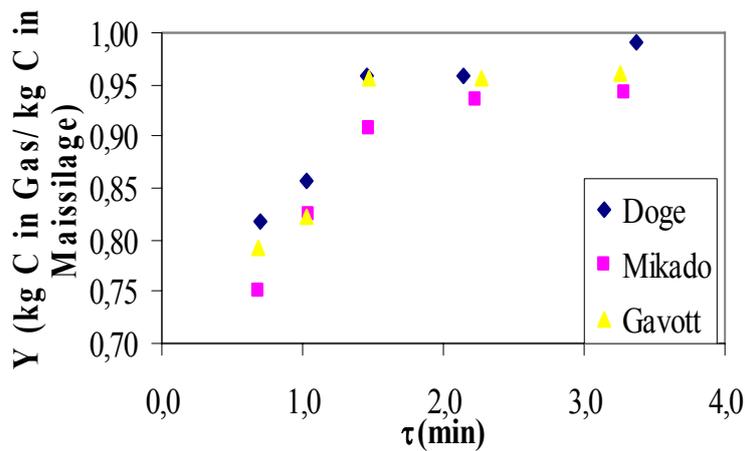


Abb. 8.7 Einfluss der Biomassensorte auf die Gasausbeute (Y) als Funktion der Verweilzeit bei 700 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage

Bei niedriger Verweilzeit erkennt man in Abbildung 8.7 den höchsten Abstand zwischen den Ausbeutekurven. Da fast kein merkbarer Unterschied zwischen den erzielten Gasausbeuten bei der Vergasung von verschiedenen Biomassensorten auftritt, die bei gleichen Bedingungen wuchsen, sollte man weitere Untersuchungen bei niedrigen Kohlenstoffumsätzen durchführen. Niedrige Gasausbeuten kann man durch Senkung der Temperatur erreichen.

In Abbildung 8.8 sind die Ergebnisse der Vergasung von drei Biomassensorten bei 600 °C dargestellt. Der Effekt der Biomassensorte ist auch bei niedrigen Temperaturen vernachlässigbar, da kein bedeutender Unterschied in der ermittelten Gasausbeute auftaucht.

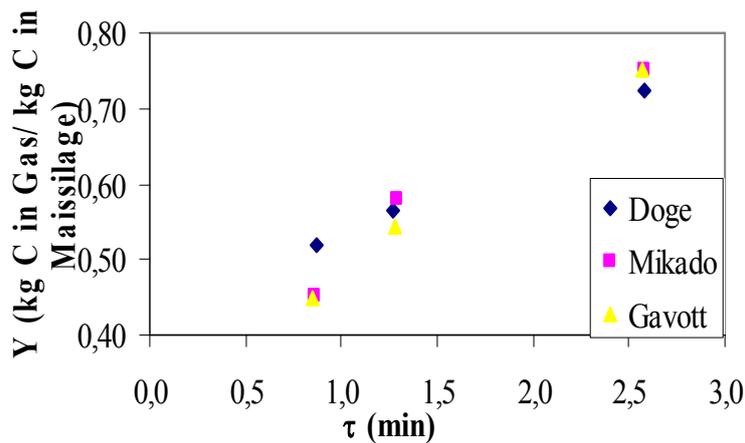


Abb. 8.8 Einfluss der Biomassensorte auf die Gasausbeute (Y) als Funktion der Verweilzeit bei 600 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage

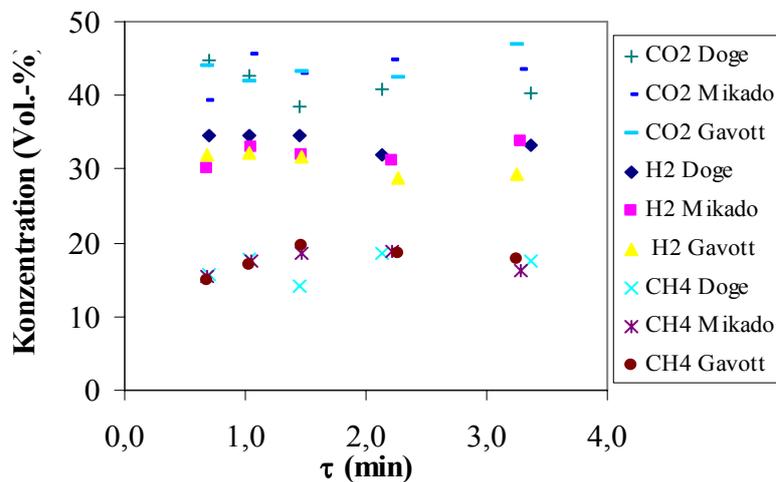
Die Auswirkung der Biomassensorte auf die Zusammensetzung des Gasprodukts wurde auch hier untersucht. Abbildung 7.9 a) gibt die Gaszusammensetzung als Funktion der Verweilzeit

VIII. Einfluss der Edukteigenschaften

für drei untersuchten Biomassensorten bei 700 °C wieder. Nur kleine Unterschiede in den gemessenen Konzentrationen sind zu erkennen. Der Wasserstoffanteil scheint beim Versuch mit der Sorte Doge geringfügig höher zu sein. Im Fall der beiden anderen Sorten liegt der Wasserstoffgehalt nahezu identisch. Nur bei langen Verweilzeiten erkennt man einen kleinen Unterschied in den erzielten Konzentrationen, aber dieser ist im Bereich der Messgenauigkeit. Der Methangehalt bleibt unverändert bei den eingestellten Bedingungen.

Die Auswirkung der Biomassensorte auf die Gaszusammensetzung ist bei niedriger Temperatur gleich, wie in Abbildung 8.9 b) beobachtet werden kann. Kein großer Unterschied zwischen den gemessenen Konzentrationen ist hier erkennbar. Bei gleichen Reaktionsbedingungen können die Auswirkungen der Biomassensorte auf das Verfahren der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser folglich vernachlässigt werden. Jedoch wird die Biomassevergasung durch die Anbaubedingungen der Maispflanze stark beeinflusst.

a)



b)

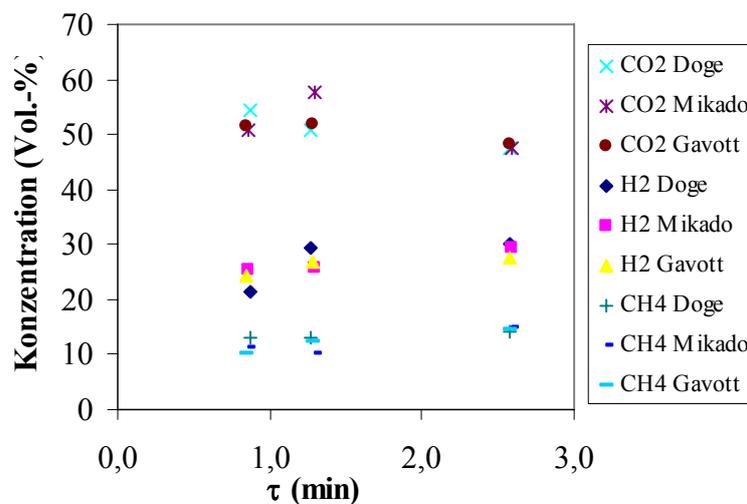


Abb. 8.9 Einfluss der Biomassensorte auf die Gaszusammensetzung (in Vol.-%) als Funktion der Verweilzeit bei 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage : a) 700 °C und b) 600 °C

Tabelle 8.2 Einfluss der Maissorte auf den Kohlenstoffgehalt (TC) des Abwassers bei 700 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage

\dot{m}_B (g/min)	TC (ppm) T =700 °C			TC (ppm) T= 600°C		
	Doge	Mikado	Gavott	Doge	Mikado	Gavott
15	2951	1635	1990	5632	6530	5975
10	1863	1753	1733			
7	1583	1368	1312	3792	4549	3534
5	1677	935	1103			
3	1077	658	925	2225	2348	2011

Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers bleibt bei niedrigen Durchflüssen nahezu konstant, wenn man die Sorte Mikado und Gavott bei 700 °C vergleicht (s. Tabelle 8.2). Bei der Vergasung von Maissilage Typ Doge steigt die Kohlenstoffkonzentration im Abwasser, obwohl mit dieser Sorte höhere Gasausbeuten erzielt wurden. Bei 600 °C wurde mehr Kohlenstoff im Abwasser bei der Vergasung von Maissilage Mikado vermutlich aufgrund der höchsten Faserkonzentration (Tabelle 5.5) gefunden.

8.4 Einfluss der Biomassekonzentration im Reaktionsgemisch auf die Vergasung von Maissilage

Zur Optimierung des Verfahrens ist ein wesentlicher Parameter die Konzentration der Biomasse. Bei höherer Biomassenkonzentration wird eine verbesserte Energieeffizienz erwartet, da mehr Brenngas pro gleichem Energieaufwand hergestellt wird. Bei der Methanolreformierung wird die Energiebilanz bei erhöhten Konzentrationen verbessert [70]. Daher wurde die Biomassekonzentration in dieser Arbeit von 2,5 bis 20 Gew.-% variiert. Ein höherer Biomassegehalt war wegen der Viskosität nicht möglich, da ansonsten die Rohrleitungen in dem kalten Teil der Anlage verstopften. Erwartungsgemäß stieg die Viskosität des Eduktes (s.Tabelle 7.3). Wegen Feststoffablagerung in der Einspeisungsleitung bei Konzentrationen höher als 15 Gew.-% schwankte der Druck um ± 20 bar um den Sollwert.

Tabelle 8.3 Variation von Viskosität (η) und Dichte (ρ) als Funktion der Biomassekonzentration

Konzentration (Gew.-%)	ρ (g/ml)	η (mPa.s)
7	0,9664	150,5
10	1,0280	210
15	1,0387	3760
20	1,0776	180400

8.4.1 Gasausbeute und Kohlenstoffgehalt des Abwassers als Funktion der Trockenmasse des Eduktes

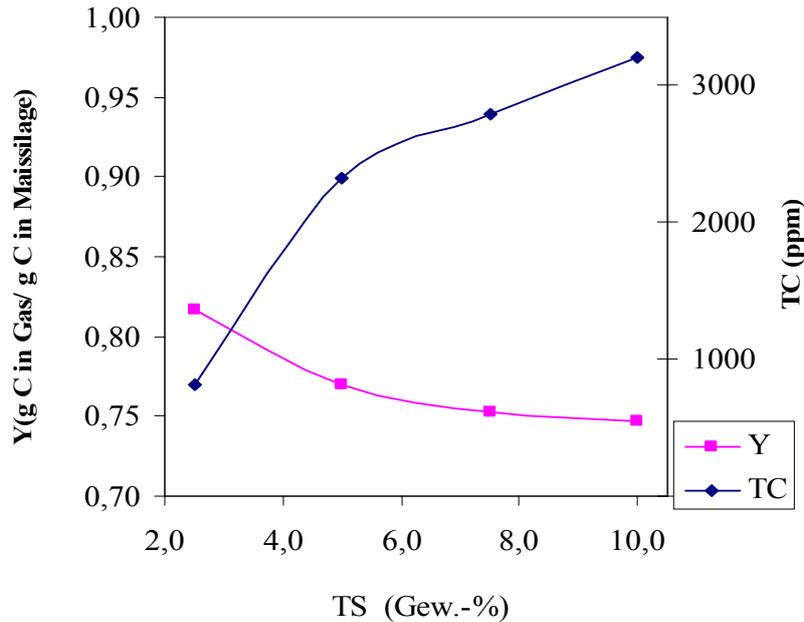
Abbildung 8.10 a) zeigt die Gasausbeute als Funktion der Biomassekonzentration bei gleichen Reaktionsbedingungen bei der Vergasung von Maissilage Charge 2. Eine kurze Verweilzeit wurde zur Senkung des Umsatzes eingestellt, um den Effekt der Konzentration besser beobachten zu können. Mit der Charge 2 konnte das Reaktionssystem bei Biomassekonzentrationen von 2,5 bis 7,5 Gew.-% ohne Verstopfung betrieben werden. Bei 10 Gew.-% wurde die Anlage innerhalb von 3 Stunden verstopft. In der Darstellung kann man erkennen, dass eine Erhöhung der Biomassekonzentration die Gasausbeute erniedrigt. Die Senkung der Gasausbeutekurve mit der Trockensubstanz zeigt dabei einen Verlauf ähnlich einer Exponentiellfunktion, somit wird der Konzentrationseinfluss bei höherer Biomassekonzentration geringer.

Um die Vergasung von Maissilage effizient zu gestalten, muss die Biomassekonzentration erhöht werden. In Kapitel 6.4.2 wurde der Einfluss des Druckes auf die Feststoffbildung diskutiert. Es zeigte sich, dass sich bei höherem Druck keine Verstopfungen auftreten. Deshalb wurde der Druck in dieser Versuchsreihe auf 350 bar eingestellt.

In Abbildung 8.10 (b) ist die Gasausbeute als Funktion der Biomassekonzentration bei der Vergasung von Maissilage der Sorte Gavott dargestellt. Die eingesetzte Biomasse konnte mit einer Konzentration von 20 Gew.-% bei 350 bar umgesetzt werden. Die Viskosität (s. Tabelle 7.3) steigt steiler bei der höher konzentrierten Biomasse und daher kann man bei noch höheren Biomassekonzentrationen mit dem vorhandenen System weder den Druckbehälter befüllen noch die Biomasse in die Anlage fördern.

In den Versuchen von Abbildung 8.10 b) wurde die Vorwärmertemperatur auf 600 °C eingestellt. Bei dieser Temperatur und erhöhtem Druck wurden 15 Gew.-% Maisilage 4,5 Stunden ohne Verstopfung vergast. Die Versuche bei 20 Gew.-% wurden nach weniger als zwei Stunden aufgrund von Verstopfung abgebrochen. Die Viskosität war bei dieser Konzentration wesentlich höher, daher traten Druckschwankungen innerhalb der Anlage auf. Trotzdem konnten zwei Gasproben genommen und stationäre Werte der Gasmenge gemessen werden.

a)



b)

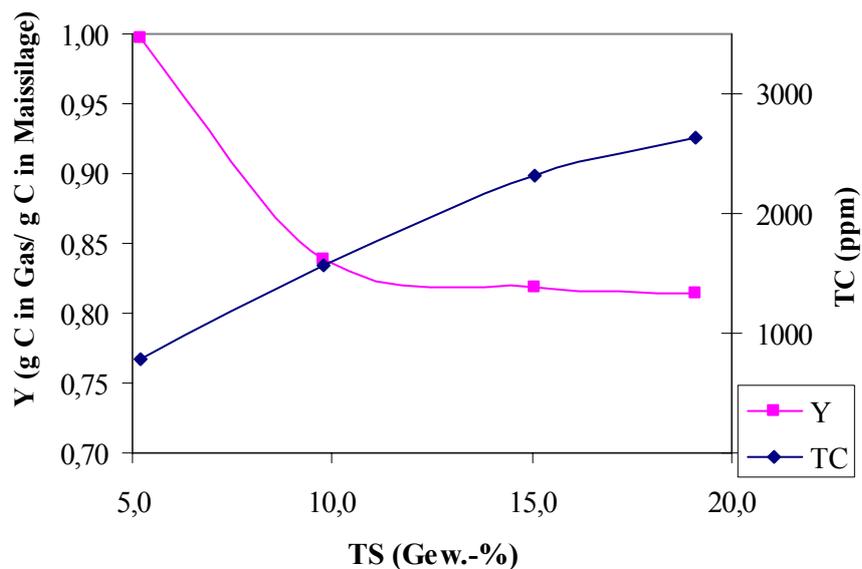


Abb. 8.10 Einfluss der Konzentration an Trockensubstanz (TS) auf die Gasausbeute (Y) und den Kohlenstoffgehalt des Abwassers (TC) in der Vergasung von Maissilage bei 700°C a) Charge 2, 250 bar und 15 g/min, b) Gavott, 350 bar und $\dot{m}_B = 5$ g/min

Die Gasausbeute sank stark mit Zunahme der Konzentration von 5 auf 10 Gew.-%. Bei höher konzentrierten Edukten erkennt man nur noch eine leichtere Senkung der Gasausbeute mit zunehmender Konzentration an.

Bei der Vergasung von Babynahrung in überkritischem Wasser wurde in einem Rührkesselreaktor festgestellt, dass der Phenolgehalt im Abwasser mit zunehmender Edukt-Konzentration steigt [21]. Phenole sind Zwischenprodukte und können polymerisieren, sind

also gegenüber weiterer Zersetzung sehr stabil in überkritischem Wasser [124]. Deshalb sinkt die Gasausbeute bei höheren Biomassekonzentrationen.

Bei der Vergasung von Pyrochatechol wurde eine Erniedrigung der Gasausbeute beobachtet, wenn die Konzentration verdoppelt wurde [19]. Diese Auswirkung der Konzentrationserhöhung ist auf den verminderten Wasserbeitrag in der Vergasungsreaktion zurückzuführen.

Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers ändert sich auch mit der Biomassekonzentration. Bei höheren Konzentrationen enthält das Reaktorabwasser mehr Nebenprodukte, was auch visuell erkennbar ist. Bei 2,5 Gew.-% Trockensubstanz hatte das Abwasser eine leichte gelbe Verfärbung. Mit Anstieg der Konzentration wurde es dunkelbraun. Bei der Vergasung von Glucose wurde ein zähflüssiges Abwasser bei erhöhten Konzentrationen erhalten [9].

8.4.2 Gaszusammensetzung als Funktion der Trockenmasse des Eduktes

Der Einfluss der Biomassekonzentration auf die Zusammensetzung des Gasprodukts ist in Abbildung 8.11 a) aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass der Wasserstoffgehalt mit Anstieg der Konzentration sinkt und der CO₂- und Methananteil steigen. Der CO-Anteil bleibt aufgrund der höheren Temperatur nahezu konstant, obwohl der Wasseranteil in Edukt verringert wurde. Die Gaszusammensetzung wurde auch bei höheren Konzentrationen untersucht. Abbildung 8.11 b) zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Versuche mit Maissilage Gavott. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Wasserstoffkonzentration mit zunehmender Trockensubstanz sinkt. Der Ethan- und Methangehalt in der Gasphase steigen als Funktion der Biomassekonzentration. Der CO₂-Anteil nimmt mit ansteigender Biomassekonzentration zu. Bei der Vergasung von Babynahrung fanden Kruse et al [21] den gleichen Trend wie in Abbildung 8.11. Der Anstieg von Methan- und CO-Ausbeute und die Senkung der Wasserstoffproduktion mit zunehmender Biomassekonzentration können auch mit thermodynamischen Berechnungen wiedergegeben werden.

Bei höherem Wasseranteil wird CO mit Wasser schnell zu H₂ und CO₂ umgewandelt; die Methanproduktion sinkt und H₂ entsteht in höherem Maß [94]. Die Wasserstoffausbeute nahm bei Anstieg der Glucosekonzentration von 0,1 auf 0,8 mol/l ab. Dagegen stieg die Konzentration von CO, da die Umwandlung von CO mit Wasser durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion wegen der Senkung am Wassergehalt gehemmt wird [9]. Die Reaktionen (3.4) und (3.5) (s. Kapitel 3.4.2, S.16) werden bei Erhöhung der Wasserkonzentration nach links verschoben, daher steigt die Wasserstoffproduktion. Wegen der Gleichgewichtsverschiebung wird auch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion zur Wasserstoffbildung begünstigt.

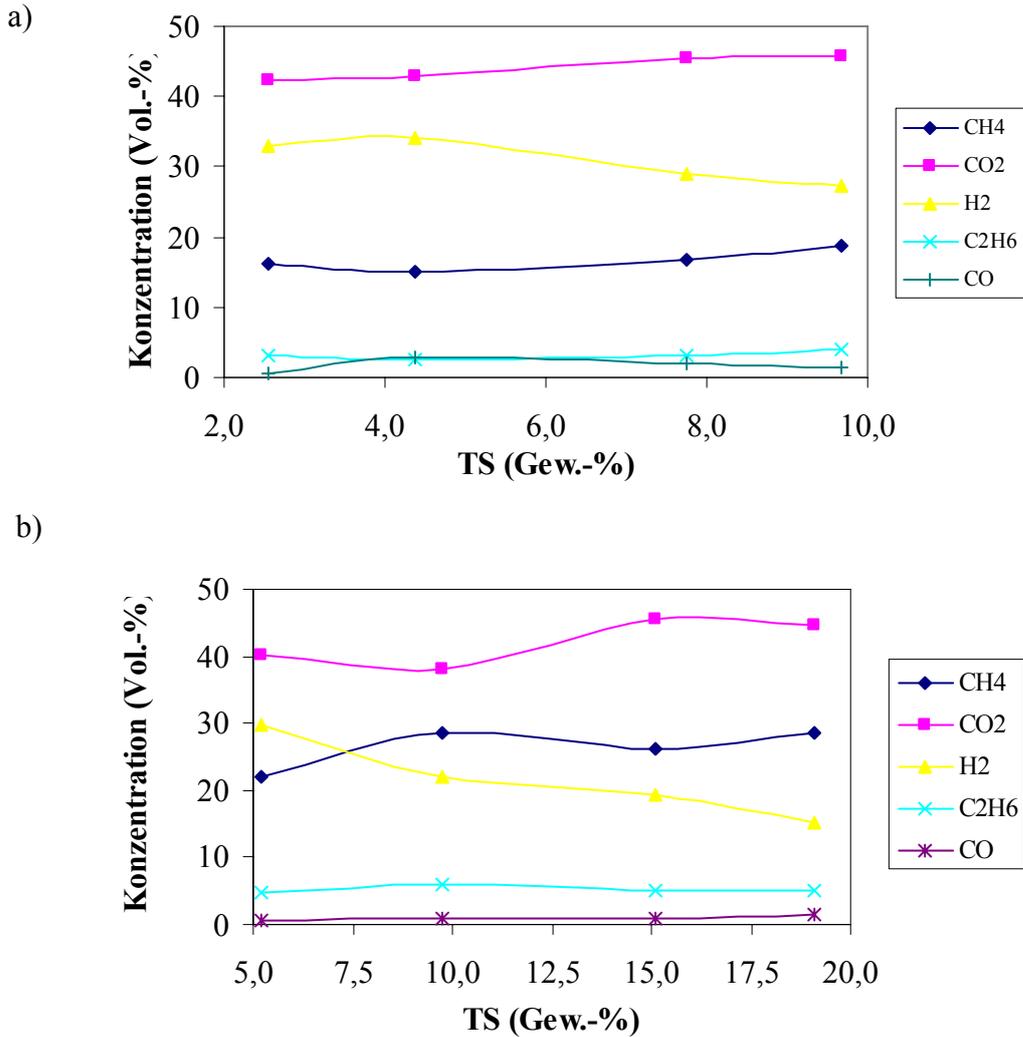


Abb. 8.11 Einfluss der Biomassekonzentration (TS) auf die Gaszusammensetzung bei der Vergasung von Maissilage bei 700 °C: a) Charge 2, 250 bar und 15 g/min;
b) Gavott, 350 bar und $\dot{m}_B=5$ g/min

In der vorliegenden Arbeit trat Verstopfung während der Versuche mit 10 Gew.-% Maissilage bei langer Verweilzeit auf. Die Verstopfung kann sowohl vom Anstieg der Anzahl an groben Partikeln als auch von der erhöhten Biomassekonzentration herrühren. Bei der Vergasung von Pyrocatechol wurde mehrfach Feststoffbildung bei Erhöhung der Eduktkonzentration beobachtet[19]. Bei der Vergasung von 8,9 Gew.-% Maisstärke verstopfte die Anlage nach drei Stunden. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration auf 13,1 Gew.-% trat die Verstopfung nach nur zwei Stunden ein [18].

8.5 Wiederverwendung von Prozessabwasser

Bei der Anwendung von überkritischem Wasser als Vergasungsmedium für Biomasse wird viel Wasser verbraucht, da die feuchte Biomasse mit Wasser verdünnt werden muss. Dieses Wasser sollte zur Reduzierung der Kosten rezykliert werden. Da die Vergasung von hochkonzentrierten Biomasseedukten bei den untersuchten Reaktionsbedingungen nicht vollständig ist, enthält das Abwasser Restsubstanzen, die bei den eingestellten Bedingungen nicht vergast werden konnten. Mit diesem Abwasser wurde eine neue Biomasselösung angesetzt. In Tabelle 8.4 sind die Ergebnisse der Versuche mit wiederverwendetem Abwasser und mit frischem Wasser wiedergegeben.

Tabelle 8.4 Gaszusammensetzung, Gasausbeute und Kohlenstoffgehalt des Abwassers bei der Nutzung des Abwassers für die Ansetzung des Eduktgemischs

Wasser	CH ₄ (Vol%)	CO ₂ (Vol.-%)	H ₂ (Vol.-%)	C ₂ H ₆ (Vol.-%)	CO (Vol.-%)	Prod. (l/g)	Y	TC (ppm)
frisch	0,30	0,40	0,23	0,06	0,01	2,13	0,84	1571
Abwasser	0,27	0,42	0,24	0,06	0,01	2,11	0,81	1739

Es ist hier ersichtlich, dass bei der Nutzung des Abwassers die Gasausbeute und die Gaszusammensetzung nicht beeinträchtigt aber auch nicht verbessert werden. Mehr Kohlenstoff kann man im Reaktorablauf bestimmen, wenn kein frisches Wasser in der Biomassevorbereitung benutzt wurde. Dieser Anstieg ist auf die Anwesenheit von anorganischen Verbindungen (Karbonate) zurückzuführen. Der organische Kohlenstoffanteil des Abwassers steigt lediglich von 521 auf 537 ppm, wenn Abwasser statt frischen Wassers verwendet wurde. Die Nutzung des Abwassers kann zur Anreicherung von anorganischen Verbindungen führen und damit das Verstopfungs- und Korrosionsrisiko erhöhen.

Die Zunahme der eingebrachten anorganischen Verbindungen zeigt keinen Einfluss auf das erzielte Gasprodukt. Der optimale Anteil an Kalium- und anderen Metallionen muss bezogen auf das Verstopfungs- und Korrosionsrisiko bestimmt werden, um die vollständige Vergasung von Biomasse zu ermöglichen. Hier sollten zukünftige Versuche mit vorgereinigter Biomasse durchgeführt werden, um den maximalen Kalium- und Metallgehalt zu bestimmen.

IX. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der Literatur wird für die Nutzung von in nasser Biomasse gespeicherter Energie der Prozess der Biomassevergasung in überkritischem Wasser ($T_c = 374 \text{ °C}$, $p_c = 221 \text{ bar}$) vorgeschlagen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die explorative Untersuchung und Bewertung der Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser mit einer Hochdruckanlage.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Prozessvariablen (Temperatur, Druck und Verweilzeit) und der Effekt der Eduktvorbereitung (Konzentration, Zerkleinerungsgrad, Zusatz von Additiven, Herkunft) auf die Reaktionsgeschwindigkeit in einem kontinuierlichen Rohrreaktor untersucht. Als Biomasse wurden Maissilage, Grünschnitt und Maisstärke benutzt. Zwei Reaktorkonfigurationen wurden getestet: Ein horizontaler Reaktor mit integriertem Vorwärmer und ein Down-Flow Reaktor mit externem Vorwärmer.

Es wurde gezeigt, dass die Vergasung von Maissilage im Druckbereich von 250 bis 400 bar unabhängig vom Druck ist. Der vernachlässigbare Effekt des Druckes auf die Gasausbeute wurde durch thermodynamische Berechnungen in der Literatur bestätigt [6]. Jedoch variierte die Zusammensetzung des Gasprodukts leicht. Bei höherem Druck wurde mehr Methan gebildet. Die Wasserstoffkonzentration sinkt von 37 auf 32 Vol.-%, wenn der Druck bei der Vergasung von Maissilage in einem kontinuierlichen liegenden Reaktor von 250 auf 400 bar bei konstanter Temperatur von 700 °C erhöht wird. Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers bleibt nahezu konstant. Deswegen wurde der Effekt des Druckes in der kinetischen Betrachtung nicht berücksichtigt. Versuche mit der modifizierten Reaktorkonfiguration bestätigten diese Aussage. Auch eine Druckabsenkung unter den kritischen Punkt beeinflusste die erzielten Ergebnisse nicht. Die Gasausbeute, die Zusammensetzung des Gasprodukts und der Kohlenstoffgehalt des Abwassers blieben bei Druckabsenkung von 250 auf 200 bar nahezu konstant. Niedrigere Drücke wurden in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Es ist zu erwarten, dass die Feststoffbildung bei niedrigen Drücken zunimmt.

Die Temperatur beeinflusst die Gasausbeute dagegen stark. Bei der Vergasung von Maisstärke wurde die Temperatur von 550 °C bis 700 °C variiert. Bei 550 °C betrug die Gasausbeute lediglich 0,40. Bei 700 °C erreichte die Gasausbeute Werte über 0,90. Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers sank mit Temperaturerhöhung stark ab. Dieser wichtige Einfluss der Temperatur wurde ebenfalls bei der Vergasung von Grünschnitt festgestellt.

IX. Zusammenfassung und Ausblick

Der Effekt der Temperatur wurde bei der Vergasung von Maissilage ausführlicher untersucht. Die Temperatur wurde variiert von 300°C bis 700°C bei konstantem Druck (250 bar) und Trockensubstanzgehalt (5 Gew.- % Maissilage). Nahezu vollständige Umsätze wurden bei höherer Temperatur (700°C) erzielt. Eine Senkung der Temperatur verringert die Gasausbeute, bei 300°C wurde fast keine Gasbildung beobachtet (<10 %). Bei niedrigen Temperaturen entsteht hauptsächlich CO₂. Die Erhöhung der Temperatur führt außerdem zu einer Steigerung des Wasserstoff-, Methan- und Ethananteils im Produktgas. Ab 500 °C wurde eine starke Absenkung des CO₂-Gehalts beobachtet. Gleichzeitig fängt die Bildung von Wasserstoff, Methan und Ethan an. Der CO-Anteil steigt zuerst mit zunehmender Temperatur und sinkt oberhalb von 550 °C wieder ab. Thermodynamische Berechnungen ergeben andere Verhältnisse in der Gaszusammensetzung als experimentell bestimmt. Bei höherer Temperatur wurde eine Zunahme der CO-Konzentration und eine Senkung des Methangehalts berechnet. Die stattfindende Methanisierung und Wasser-Gas-Shift-Reaktion sind allerdings kinetisch limitiert, und deshalb wird die Umsetzung von CO und die Methanbildung bei hoher Temperatur begünstigt. Die Temperatur beeinflusst auch die Bildung von hochmolekularen Stoffen. Bei niedrigen Temperaturen steigt die Anzahl der im Abwasser anwesenden Substanzen. Außerdem nimmt der Kohlenstoffgehalt des Abwassers und die Feststoffbildung bei niedrigen Temperaturen zu.

Die Gasausbeute zeigte im untersuchten Bereich einen näherungsweise linearen Anstieg mit zunehmender Verweilzeit bis ein Maximalwert erreicht wird, ab dem keine weitere Verbesserung der Gasausbeute mit steigender Verweilzeit auftritt. Die Verweilzeit beeinflusst die Gaszusammensetzung. Die Methan- und Ethankonzentrationen nehmen mit steigender Verweilzeit zu, während der CO- und der Wasserstoffanteil sinken, was auf die bei längerer Verweilzeit stattfindende Methanisierungsreaktion zurückzuführen ist. Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers sinkt mit Verlängerung der Verweilzeit aufgrund des erhöhten Umsatzes.

Der Zusatz von Kaliumsalzen wurde ebenfalls untersucht. Die Vergasung von Maisstärke wird durch Kaliumsalzzugabe beeinflusst. Die Versuche wurden mit Maisstärke durchgeführt, weil diese sehr rein ist und keine Salze enthält. Die Gasausbeute steigt mit zunehmender Kaliumsalzkonzentration bei konstanter Temperatur und Druck. Der Anstieg der Gasausbeute ist steiler bei geringem Kaliumsalzzusatz und flacher bei weiterer Kaliumsalzzugabe. Die Verbesserung der Gasausbeute ist vermutlich auf die Beschleunigung der Wasser-Gas-Shift-Reaktion zurückzuführen. Der Effekt der Kaliumsalzzugabe wurde auch in der Vergasung von realer Biomasse untersucht. Es wurde keine Verbesserung in der Vergasung von

Maissilage und Grünschnitt beobachtet, da diese frischen realen Biomassen bereits einen Kaliumgehalt um 1 Gew.-% besitzen. Darüber hinaus wird die Reaktionsanlage in Anwesenheit von Kaliumsalz in überkritischem Wasser korrodiert. Deshalb wurde kein Kaliumsalz für die Untersuchung der anderen Versuchsparameter zugegeben.

Der Einfluss der Partikelgröße wurde für drei Partikeldurchmesserverteilungen bei 600 °C untersucht. Mit den feineren Partikeln ($X_{50} = 89,59 \mu\text{m}$) wurde der höchste Umsatz erzielt. Die Gasausbeute sinkt um 20 % mit Anstieg der Partikeldurchmesser (von $X_{100} < 800 \mu\text{m}$ auf $X_{100} < 1200 \mu\text{m}$). Die Gaszusammensetzung ist nahezu unabhängig von der Partikelgröße.

Ferner wurden drei Maissilagesorten untersucht, die bei gleichen Bedingungen angebaut wurden, aber die sich in den Reifestadien unterscheiden. Die Ergebnisse zeigen, dass nur kleinere Abweichungen in der Gaszusammensetzung und Gasausbeute auftreten. Die höhere Gasausbeute wurde mit der weniger reifen Maissilage erzielt. Zudem wurden zwei Chargen Maissilage untersucht, die bei verschiedenen klimatischen Bedingungen angebaut wurden. Es zeigte sich, dass die Gasausbeute von den Anbaubedingungen der Biomasse beeinflusst wird. Höhere Gasausbeuten wurden mit der Charge 2 (Anbaujahr 2003) erzielt. Charge 2 enthielt mehr Kalium und der Faseranteil und Schwefelgehalt waren geringer als bei Charge 1 (Anbaujahr 2002). Dadurch wird die Vergasung von Charge 2 erleichtert. Vermutlich liegt dies daran, dass Schwefel die Reaktionsgeschwindigkeit beeinträchtigt. Die Fasern bestehen hauptsächlich aus lignocellulosen Komponenten, die in überkritischem Wasser sehr stabil sind. Auch die Gaszusammensetzung variierte aufgrund der unterschiedlichen Anbaubedingungen der Biomasse. Mehr Wasserstoff wurde im Fall der Charge 2 produziert, was auch auf den höheren Kaliumanteil zurückzuführen ist.

Die Konzentration der Biomasse im Zulauf wurde zwischen 2,5 und 20 Gew.-% variiert. Es zeigte sich, dass die Gasausbeute mit zunehmender Konzentration sinkt. Sie ist aber fast konstant für Konzentrationen oberhalb von 7,5 Gew.-%. Die Gaszusammensetzung änderte sich auch mit der Biomassekonzentration im Reaktorzulauf. Bei höher konzentrierten Edukten sinkt die Wasserstoffbildung und steigt der CO_2 - und Methananteil in der Gasphase. Bei höheren Konzentrationen (>10 %) steigt das Verstopfungsrisiko aufgrund der zunehmenden Feststoffbildung.

Eine Erhöhung der Aufheizungsrate führte zur Verminderung der Feststoffbildung. Allerdings wurde beobachtet, dass zu schnelle Aufheizungsraten, wie sie mit der horizontalen Reaktorkonfiguration erreicht wurden, ebenfalls zu Verstopfung des Reaktors führten. Daher wurde die Anlage zu einem vertikal angebrachte Rohreaktor mit Vorwärmer modifiziert. Damit konnte der Einfluss der Aufheizungsrate untersucht werden. Bei Erhöhung der

IX. Zusammenfassung und Ausblick

Vorwärmertemperatur wird die Feststoffbildung unterdrückt. Ab einer Vorwärmertemperatur von 600 °C wurde keine Verstopfung beobachtet. Bei Erhöhung des Druckes auf 350 bar trat keine Feststoffablagerung bei dem Versuch mit 15 Gew.-% auf. Die Verweilzeit beeinflusst auch die Feststoffbildung. Bei längeren Verweilzeiten wurde die Anlage verstopft.

Die Nutzung des Abwassers zur Vorbereitung des Eduktes wurde in der vorliegenden Arbeit auch bei 700 °C, 250 bar und 5 Gew.-% Maissilage untersucht. Es zeigte sich, dass die Gasausbeute und die Gaszusammensetzung im Vergleich zu den Versuchsergebnissen bei Verwendung von frischem Wasser nahezu konstant bleiben.

Zudem wurde auch der Effekt der Beschaffenheit der Reaktorwand untersucht. Bei der Vergasung von Biomasse wurde kein Effekt der Reaktorwand beobachtet. Dies ist durch in Biomasse vorhandene Salze zu erklären, die auch katalytische Aktivität zeigen können. Bei der Durchführung der Versuche musste das Reaktorrohr wegen starke Korrosion ausgetauscht werden. Die Lebensdauer des Reaktors betrug in dieser Arbeit nur 280 h in Kontakt mit der Biomasse.

Ausblick

Zur besseren Bewertung des hier erforschten Einflusses der Partikeldurchmesser sollten feinere Partikel untersucht werden. Die Biomasse konnte mit den vorhandenen Zerkleinerungsapparaturen nicht feiner zerkleinert werden. Dazu könnte man eine Kugelmühle, deren Leistung durch die in Biomasse vorhandene hohe Anzahl von Fasern nicht beeinträchtigt wird, einsetzen. Mit feinerem Ausgangsmaterial könnten auch Eduktmischungen mit höherer Biomassekonzentration in die Hochdruckanlage eingespeist werden. Die Wiederverwendung des Abwassers sollte weiter untersucht werden und technisch realisiert werden.

Ein kritischer Punkt in der Entwicklung dieses neuen Verfahrens ist die starke Korrosion der Anlagenteile. In dieser Hinsicht sollten einerseits neue Reaktormaterialien erforscht werden. Andererseits sollten die mit der Biomasse in Reaktionssystem eingeführten und korrosiv wirkenden Salze zuvor abgetrennt werden. Hier müsste der nötige Anteil an Salzen optimiert werden. Damit würde auch die Feststoffablagerung, die zu Verstopfung führt, erheblich reduziert.

Um die Reaktionskinetik ermitteln zu können, muss eine andere Reaktorkonfiguration entwickelt werden. Der hier benutzte Rohrreaktor kann wegen des unvermeidlichen Temperaturprofils zur Bestimmung der Reaktionskinetik nicht verwendet werden, da schon ab 200 °C die eingesetzte Biomasse abgebaut wird. Außerdem hat sich gezeigt, dass während der

Umwandlung von Biomasse in überkritischem Wasser Feststoffe gebildet werden, die an Reaktorwand abgelagert werden können. Dies führte zu einer Entmischung des Reaktorinhaltes. Auch weicht das Strömungsprofil innerhalb des Reaktors von einem idealen PFR ab. Zur Verhinderung der Entmischung des Biomasseduktes und der Feststoffablagerung, und zur Verminderung des Temperaturprofileinflusses muss ein neues Reaktorkonzept entwickelt werden. Zwecks der Bestimmung der Reaktionskinetik sollte die Hochdruckanlage aus einem gradientenfreien Rührkesselreaktor bestehen. Bei hohen Betriebsdrücken ist aber mit verfahrenstechnischen Problemen im Bezug auf der Dichtheit der Apparatur zu rechnen. Auch die Bildung von Feststoffen könnte hier ein Problem sein. Es hat sich in den hier vorgestellten Versuchen gezeigt, dass bei zu schnellerer Aufheizung die Feststoffbildung befördert wird. Deshalb müssen noch verschiedene Reaktorkonzepte getestet werden, bevor kinetische Untersuchung durchgeführt werden können. Auch Versuche bei kürzerer Verweilzeit sind zwecks Verfeinerung des Modells notwendig. Daher muss die Wärmezu- und Abführung in der Hochdruckanlage verbessert werden. Ebenfalls müssen die Druckschwankungen vermindert werden. Ventile, die feststofftauglich sind und die bei niedrigen Durchflüssen verwendet werden können, müssen zu diesem Zweck entwickelt werden.

Außerdem sollten die Analytikmethoden verbessert werden. Für kinetische Untersuchungen ist eine „on-line“ Messung der Gaszusammensetzung erforderlich. Die Messapparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffanteils des Abwassers sollte für feststoffhaltige Proben tauglich sein und die Proben direkt nach Reaktorablauf gemessen werden. Damit kann man die Entmischung der Probe verhindern.

Für die Simulation des Verfahrens sind außer der Reaktionskinetik noch thermodynamische Daten erforderlich, mit denen die Gleichgewichte, die Enthalpie und andere thermodynamische Größen der Biomasse-Wasser-Mischungen bei überkritischen Bedingungen berechnet werden könnten. Außerdem muss das im Rahmen dieses Projektes entwickelte, aber in dieser Arbeit nicht vorgestellte Wärmeübertragungsmodell verfeinert werden. Mit dem Modell kann man die Wärmeübertragung in der Pilot-Anlage für reines Wasser bestimmen. Die Kopplung mit der Änderung der Transporteigenschaften des Eduktes entlang der Pilotanlage muss noch verarbeitet werden.

Grundsätzlich wurden mit dieser Arbeit Anregungen zur systematischen Untersuchung und empirischen Modellierung der Reaktionsgrößen vorgestellt, die zum technischen Realisieren des Verfahrens von Bedeutung sein können. Somit könnte in absehbarer Zeit die Energiegewinnung aus nasser Biomasse optimiert und verwirklicht werden.

X. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Energy Information Administration. World Energy and Economical Outlook, <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/world.html>, (2004).
- [2] M. Specht, U. Zuberbühler, A. Bandi, *Kraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen-Potenziale, Herstellung, Perspektiven*, FVS Fachtagung 13-14.11.2003 Stuttgart.
- [3] Y. Yoshida, K. Dowaki, Y. Matsumura, R. Matsushashi, D. Li, H. Ishitani, H. Komiyama, *Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies-position of supercritical water gasification in biomass technologies*, Biomass and Bioenergy 25 (2003), 257-272.
- [4] R. A. Hefner III, *The age of energy gases*, Int. J. Hydrogen Energy 27, (2002), 1-9.
- [5] G. Berndes, M. Hoohwijk, R. van den Broek, *The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies*, Biomass and Bioenergy 25, (2003), 1-28.
- [6] W. Feng, H. J. van der Kooi, J. de S. Arons, *Phase equilibrium for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water*, Chem. Eng. J. 98,(2003), 105-113.
- [7] T. Sato, S. Kurosawa, R. L. Smith, T. Adschiri, K. Arai, *Water gas shift reaction kinetics under noncatalytic conditions in supercritical water*, J. Sup. Fluids 29, (2004), 113-119.
- [8] I-G. Lee, M-S. Kim, S-K. Ihm, *Gasification of glucose in supercritical water*, Ind. Eng. Chem. Res. 41, (2002), 1182-1185.
- [9] X. H. Hao, L.J. Guo, X. M. Mao, H. J. Chen, *Hydrogen production from glucose as a model compound of biomass gasified in supercritical water*, Int. J. Hydrogen Energy 2003, 28, 53-64.
- [10] J. D. Taylor, C. M. Herdman, B. C. Wu, K.W. Wally, S. F. Rice, *Hydrogen production in a compact supercritical water reformer*. Int. J. of Hyd. Ene. 28-11, (2003),1171-1178.
- [11] D. Yu, M. Aihara, M. J. Antal, *Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water*, Energy & Fuels, 7, (1993), 574-577.
- [12] T., Idea, Y. Matsumura, *Gasification of cellulose, xylan and lignin mixtures in supercritical water*. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001), 5469-5474.
- [13] T. Yoshida, Y. Oshima, Y. Matsumura, *Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water*, Biomass&Bioenergy 26, (2004), 71-78.
- [14] T. Sato, M. Osada, M. Watanabe, M. Shirai, K. Arai, *Gasification of Alkylphenols with Supported Noble Metal Catalyst in Supercritical Water*, Ind. Eng. Chem. Res. 42, (2003), 4277-4282.
- [15] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, K. Arai, *Low Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water*, Energy & Fuels 18, (2004), 327-333.
- [16] F. Vogel, M. H. Waldner, E. De Boni, *Efficient production of synthetic natural gas from biomass by hydrothermal gasification*, Tagung: Joint 20th AIRAPT-43th EHPRG, 24.06-01.07.2005 Karlsruhe.
- [17] Y. Matsumura, T.i Minowa, B. Potic, S. R.A. Kersten, W. Prins, W. P.M. van Swaaij, B. van de Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse, M. J. Antal, *Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects*, Biomass and Bioenergy 29, (2005), 269-292

- [18] M. J., Antal, S. Allen, D. Schulman, X. Xu, R. Divilio, *Biomass gasification in supercritical water*, Ind. Eng. Chem. Res. 39, (2000), 4040-4053.
- [19] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, M. Schacht, *Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide*, Ind. Eng. Chem. Res. 39, (2000), 4842-4848
- [20] A. Sinag, A. Kruse, J. Rahtert, *Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 43, (2004) 502-508 .
- [21] A. Kruse, T. Henningsen, A. Sinag, J. Pfeiffer, *Biomass Gasification in Supercritical Water: Influence of the Dry Matter Content and the Formation of Phenols*, Ind. Eng. Chem. Res. 42, (2003), 3711-3717.
- [22] A. Kruse, A. Gawlik, *Biomass Conversion in Water at 330-410°C and 30-50 MPa Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways*, Ind. Eng. Chem. Res. 42, (2003), 267-279.
- [23] Netzwerk Regenerativer Kraftstoffe www.refuelnet.de
- [24] M. Türk, *Überkritische Fluide und deren Anwendungen*, Skript, Universität Karlsruhe 2002
- [25] A. Kruse, *Reaktionen in nah- und überkritischen Wasser*, Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe 33, (2001), 59-70.
- [26] E.U. Franck, H. Weingärtner, *Supercritical Water*, Chemical Thermodynamics. A Chemistry for the 21st Century Monograph, ed. T. Letcher, (International Union of Pure and Applied Chemistry", Blackwell Sci., Chap. 9, (1998), 105 - 119.
- [27] N. Akiya, P. E. Savage. *Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water*, Chem. Rev. 102, (2002), 2725-2750.
- [28] M. Goto, *Super critical water as the solvent to develop new processes and products*, Chem. Eng. Trans. 2, (2002), 839-853.
- [29] J. Abeln, M. Kluth, *Waste oxidation in supercritical water using a transpiring wall reactor*, Chem. Eng. Trans. 2, (2002), 97-105.
- [30] L.D. Pinto, L. M. Freitas dos Santos, R. C. D. Santos, B. Al-Duri, *The Destruction of toxic organics in wastewaters using supercritical water oxidation*, Chemical Engineering Transactions Volume 2, (2002), 669-674.
- [31] T. Adschiri, R. Shibata, T. Sato, M. Watanabe, K. Arai, *Catalytic Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene through Partial Oxidation and a Water-Gas Shift Reaction in Supercritical*, Ind. Eng. Chem. Res. 37, (1998), 2634-2638.
- [32] A. Gidner, L. Stenmark, *Recycling of precious metals by supercritical water oxidation*, Chem. Eng. Trans. 2, (2002), 753-758.
- [33] P. Licence, E. Garcia-Verdugo, L. M. Dudd, R. Amandi, B. Walsh, M. Poliakoff, *Acid Catalysed reactions in supercritical fluids*, Chem. Eng. Trans. 2, (2002), 157-162.
- [34] P. E. Savage, *Organic Chemical Reactions in Supercritical Water*, Chem. Rev. 99, (1999), 603-621.
- [35] T. Amor, *Energy Challenges*, World Renewable Energy Congress, 22-27.05.2005 Aberdeen.

X. Literaturverzeichnis

- [36] A.A. Lappas, S.S. Voutetakis, N. Drakaki, M. Papapetrou, I.A. Vasalos, *Production Of Transportation Fuels From Biomass*, www.renew-fuel.com, (2004)
- [37] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass: Bioresource Technology* 83, (2002), 37-46.
- [38] U. R. Fritsche, *Bioenergy: New Growth for Germany*, World Renewable Energy Congress 22-27.05.2005 Aberdeen.
- [39] K. Scheffer, *Ein produktives, umweltschonendes Ackernutzungskonzept zur Bereitstellung von Energie und Wertstoffen aus der Vielfalt der Kulturpflanzen*, Fachkongresse „Biomasse: Umweltschonender Energie und Wertstofflieferant der Zukunft“ 18-19.03.1998, 65-80
- [40] K. Scheffer, *Biomasse -gespeicherte Sonnenenergie aus der Vielfalt der Pflanzenarten - Potenziale, Bereitstellung, Konversion*, FVS DGS Themen, (2000), 34-39.
- [41] Mais, <http://de.wikipedia.org/wiki/Mais>, (2005).
- [42] Mais, *Lexikon der Landwirtschaft* BLV Verlagsgesellschaft, (1995)
- [43] Informationssystem Nachwachsende Rohstoffe, www.inaro.de, (2005)
- [44] A. V. Bridgwater, *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*, Chem. Eng. J. 4056, (2002), 1-16.
- [45] D.G. Pinatti, A. Soares, E. Romão, I. Oliveira, J. Ferreira, R. Rosenthal, *Biomass Refinery makes Biomass Energy Competitive with Fossil Fuel*, World Renewable Energy Congress, 22-27.05.2005, Aberdeen.
- [46] K. Scheffer, *Energetische Nutzung von Biomasse auf Stilllegungsflächen - ein neues Konzept, Biogas als regenerative Energie*, VDI-Berichte 1620, (2001), 159 - 170.
- [47] A. Bandi, M. Specht, *Gewinnung von Methanol aus Biomasse*, Zentrum für Sonneenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, (2004), 4-6.
- [48] A. Heinzl, J. Roes, J. Mathiak, P. Beckhaus, *Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen*, 93. Bunsen-Kolloquium, 16.6.2005, Schwerin.
- [49] T. A. Milne, C. C. Elam, R. J. Evans, *Hydrogen from Biomass State of the Art and Research Challenges*, National Renewable Energy Laboratory Golden Publications, USA, (2002), 7-28.
- [50] E. Henrich, K. Raffelt, R. Stahl, F. Weirich, *Clean syngas from bio-oil/char-slurries*, Proc. Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion Conference, Vancouver 2004.
- [51] Y. Calzavara, C. Jousot-Dubien, G. Boissonnet, S. Sarrade, *Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production*, Energy Conversion & Management 46, (2005), 615-631.
- [52] E. Dinjus, E. Henrich, K. Raffelt, R. Stahl, F. Weirich, N. Boukis, U. Galla, P. D'Jesús, *Hydrogen and synthesis gas from biomass – a sustainable basis for synthetic fuels*, 7th World Chemical Engineering Congress, 10-14.07.05, Glasgow.
- [53] A. Kruse, A. Gwalik, T. Henningsen, *Biomass liquefaction and gasification in near and supercritical water: key compounds as a tool to understand Chemistry*, Chem. Eng. Trans. 2, (2002), 765-770.
- [54] H. Tang, K. Kitawa, *Supercritical water gasification of biomass : thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization*, Chem. Eng. J. 106, (2005), 261-267

- [55] N. Boukis, J. Abeln, V. Diem, E. Dinjus, U. Galla, A. Kruse, *Hydrothermale Vergasung von Biomasse-Fortschritte*, DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“, Velen 22-24.04.2002.
- [56] Boukis, N.; Galla, U.; Diem, V.; D'Jesús, P.; Dinjus, E., 2004, Chemical Engineering Transactions Volume 4, 131.
- [57] A. Kruse, A. Gwalik, T. Henningsen, Reaktion von Biomasse in heissem Hochdruckwasser: Schlüsselsubstanzen als Werkzeug zum Verständnis der Chemie bei Vergasung und Verflüssigung, Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte (2002)
- [58] N. Boukis, V. Diem, U. Galla, P. D'Jesús, E. Dinjus, Wasserstoffherzeugung durch hydrothermale Vergasung, FVS Fachtagung Stuttgart, 13-14.11.2003, 165-170.
- [59] M. Modell, R. Reid, S. Amin, United States Patent 4,113,446, (1977).
- [60] N. Boukis, V. Diem, E. Dinjus, U. Galla, A. Kruse. *Biomass Gassification in Supercritical Water*, Twelfth European Biomass Conference. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 17-21.06.2002, Amsterdam.
- [61] Y. Matsumura, K. Nagata, M. Harda, Y. Kikuchi, *Improvement of supercritical water gasification efficiency by increasing feedstock heating rate*, International Conference H₂-age: When, Where, Why, 16-19.05.2004, Pisa.
- [62] Y. Matsumura, X. Xu, M. J. Antal, *Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water*, Carbon 35-6 (1997), 819-824.
- [63] M. Saisu, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, K. Arai, *Conversion of Lignin with Supercritical Water-Phenol Mixtures*, Energy & Fuels 17, (2003), 922-928.
- [64] Boukis, N.; Diem, V.; Habicht, W.; Dinjus, E. *Methanol Reforming in Supercritical Water*. Ind. Eng. Chem. Res. 42, (2003), 728-733.
- [65] N. Boukis, U. Galla, V. Diem, P. D'Jesús, E. Dinjus, *Hydrogen generation from wet biomass in supercritical water*, 2nd World Conference of Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 10-14.05.2004, Rom.
- [66] T. Minowa, F. Zhen, T. Ogi, *Cellulose decomposition in hot compressed water with alkali or nickel catalyst*, J. Sup. Fluids 13, (1998), 253-259.
- [67] A. Kruse, J. Abeln, E. Dinjus, M. Kluth, G. Petrich, M. Schacht, E. Sadri, H. Schmieder, *Gasification of biomass and model compounds in hot compressed water*, GVC-Fachausschuss "High Pressure Chemical Engineering", (1999)
- [68] S. Rapagnà, A. Latif, *Steam gasification of almond shells in a fluidized bed reactor: the influence of temperature and particle size on product yield and distribution*, Biomass and Bioenergy 12-4, (1997), 281-288.
- [69] N. Boukis, U. Galla, V. Diem, E. Dinjus, *Biomass gasification in supercritical water. First results of the pilot plant*. International Conference Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, 30.08-02.09.2004 Vancouver Island, BC, Canada.
- [70] N. Boukis, U. Galla, P. D'Jesús, E. Dinjus, *Production of Hydrogen and Methan from Biomass in Supercritical Water*, Tagung: Joint 20th AIRAPT-43th EHPRG, 24.06-01.07.2005 Karlsruhe.
- [71] Y. Matsumura, *Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan*, Energy Conversion & Management 43, (2002), 1301-1310.

- [72] K.Hemmes, A. de Groot, H. den Uil, *BIO-H₂. Application potential of biomass related hydrogen production technologies to the Dutch energy infrastructure of 2020-2050*, ECN Biomass Publications, Niederlande, (2003)
- [73] D. Budisulistyo, *Development Of Simulation Models For Heat Transfer In The Process Generating Hydrogen From Biomass At Supercritical Water Conditions*, Master Thesis, FZK ITC-CPV, 03-09.2004
- [74] P.Kritzer, *Die Korrosion der Nickel- Basis-Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen*, Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte, Karlsruhe, (1998).
- [75] X. Xu, M. J. Antal, *Gasification of sewage sludge and other biomass for hydrogen production in supercritical water*, *Envi. Prog.* Vol 17 No 4, (1998), 215-220
- [76] R. Hashaikeh, Z. Fang, I. S. Butler, J. A. Kozinski, *Sequential Hydrothermal Gasification of Biomass to Hydrogen* 2nd World Conference of Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 10-14.05.2004, Rom.
- [77] B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. van Swaaij, *A High-Throughput Screening Technique for Conversion in Hot Compressed Water*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, (2004), 4580-4584.
- [78] X. Liu, B. Li, K. Miura, *Analysis of pyrolysis and gasification reactions of hydrothermally and supercritically upgraded low-rank coal by using a new distributed activation energy model*, *Fuel Proc. Technol.* 69, (2001),1-12.
- [79] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, *Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water*, *J. Sup. Fluids* 22, (2002),37-53.
- [80] D. Shoji, K. Sugimoto, H. Uchida, K. Itatani, M. Fujie, S. Koda, *Visualized Kinetic Aspects of Decomposition of a Wood Block in Sub- and Supercritical Water*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, (2005), 2975-2981.
- [81] M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R. L. Jr. Smith, K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus, *Chemical Reactions of C₁ Compounds in Near-Critical and Supercritical Water*, *Chem. Rev.* 104, (2004), 5803-5822.
- [82] T. Yoshida, Y. Oshima, *Partial Oxidative and Catalytic Biomass Gasification in Supercritical Water: A Promising Flow Reactor System*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, (2004), 4097-4104.
- [83] P. Gronwald, Y.-S. Chen, U. Kunz, U. Hoffman, *Polymerdegradation in sub- und superkritischer Wasserphase*, *Chemie Ingenieur Technik* 70, (1998), 1030-1035.
- [84] W. Hack, D. A. Maste, S. J. Buelow, *Methanol and Ethanol Decomposition in Supercritical Water*, *Z. Phys Chem.* 219 (2005) 367-378.
- [85] N. Boukis, V. Diem, E. Dinjus, U.Galla, A. Kruse, *Advances with the process of biomass gasification in supercritical water*, *Chem. Eng. Trans.* 2, (2002), 37-42.
- [86] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Degradation kinetics of dihydroxyacetone and glyceraldehyde in subcritical and supercritical water*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, (1997), 2025-2030.
- [87] B. M. Kabyemela, M. Takigawa, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Mechanism and kinetics of cellobiose decomposition in sub- and supercritical water*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, (1998), 357-361.

- [88] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water*, Ind. Eng. Chem. Res. 36, (1997),1552-1558.
- [89] M. J. Antal, Y. Matsumura, X. Xu, J. Stenberg, P. Lipnik, *Catalytic gasification of wet biomass in supercritical water*. Am. Chem. Soc./Div. of Fuel Chem. 40, (1995), 304-307.
- [90] L. J. Sealock, D. C. Elliott, E. G. Baker, R. S. Butner, *Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Enviroments: Historical Perspective and Continuing Development*, Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993), 1535-1541.
- [91] S.-Y. Lin, Y. Susuki, H. Hatano, M. Harada, *Hydrogen Production from Hydrocarbon by Intergration of Water-Carbon Reaction and Carbon Dioxide Removal (HyPr-RING Method)*, Energy & Fuels 15, (2001), 339-343.
- [92] Y. Matsumura, F. Nuessle, M. J. Antal, *Gasification characteristics of an activated carbon catalyst during the decomposition of hazardous waste material in supercritical water*, Am. Chem. Soc. / Div. of Fuel Chem. 41, (1996), 275-279.
- [93] X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, M. J. Antal, *Carbon-Catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water*, Ind. Eng. Chem. Res. 35, (1996), 2522-2530.
- [94] J. Gadhe, B. Gupta, *Hydrogen Production by Methanol Reforming in Supercritical Water: Suppression of Methane Formation*, Ind. Eng. Chem. Res. 44, (2005), 4577-4585
- [95] D. C. Elliott, L. J. Sealock, E. G. Baker, *Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments: 2. Development of Catalysts for Gasification*, Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993),1542-1548
- [96] D. C. Elliott, L. J. Sealock, E. G. Baker, *Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments: 3. Batch Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction*, Ind. Eng. Chem. Res. 33, (1994), 558-565.
- [97] D. C. Elliott, M. R. Phelps, L. J Sealock, E. G. Baker, *Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Enviroments: 4. Continuos-Flow Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction*, Ind. Eng. Chem. Res. 33, (1994), 566-574.
- [98] L. J. Sealock, D. C. Elliott, E. G. Baker, A. G. Gassbender, L. J. Silva, *Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Enviroments: 5. New Processing Concepts*, Ind. Eng. Chem. Res. 35, (1996),4111-4118.
- [99] D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, M. R. Phelps, T. R. Hart, A. H. Zacher, L. J. Silva, *Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Enviroments: 6. Demonstration of Catalytic Gasification for Chemical Manufacturing Wasterwater Cleanup in Industrial Plants*, Ind. Eng. Chem. Res., 38, (1999), 879-883.
- [100] D. Elliott, G. G. Neuenschwander, T. R. Hart, R. S. Burtner, A. H. Zacher, M. H Engelhard, J. S. Young, D. E. McCready, *Chemical Processing in High Pressure Aqueous Environments. 7. Process Development for Catalytic Gasification of Wet Biomass Feedstocks*. Ind. Eng. Chem. Res. 43, (2004), 1999-2004.
- [101] D. C. Elliot, *The Use of Catalyst in Near-Critical Water Processing*, Tagung: Joint 20th AIRAPT-43th EHPRG, 24.06-01.07.2005 Karlsruhe.
- [102] M. Sasaki, B Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, Arai, K. *Cellulose hydolisis in subcritical and supercritcal water*, J. Sup. Fluids 13, (1998), 261-268.
- [103] D. K. Alargov, S. Degucho, K. Tsuji, K. Horikoshi, *Reaction behaviour of glycine under super- and subcritical water conditions*, Origins of Life and Evolution of the Biosphere 32, (2002),1-12.

- [104] H. R. Holgate, P. A. Webley, J. W. Tester, *Carbon Monoxide Oxidation in Supercritical Water: The Effects of Heat Transfer and the Water-Gas Shift Reaction on Observed Kinetics*, *Energy&Fuels* 6, (1992), 586-597.
- [105] Gibbs'sches Reaktormodell, *ASPEN PLUS 11.1 Unit Operation Models*, (2001), 5-11/13
- [106] A. Kruse, E. Dinjus, *Influence of Salts During Hydrothermal Biomass Gasification: The Role of the Catalysed Water-Gas Shift Reaction*, *Z. Phys. Chem* 219, (2005), 341-366.
- [107] T. Minowa, F. Zhen, T. Ogi, *Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: products distribution at different reaction temperatures*, *J. Chem. Eng. Japan* 30 No 1, (1997), 186-190.
- [108] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, *Key Compounds of the Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃*, *Ind. Chem. Eng. Res* 42, (2003), 3516-3521.
- [109] K. Sakanishi, N. Ikeyama, T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, *Comparison of the Hydrothermal Decomposition Reactivities of Chitin and Cellulose*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, (1999), 2177-2181.
- [110] M. Watanabe, H. Inomata, M. Osada, T. Sato, T. Adschiri, K. Arai, *Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water*. *Fuel* 82, (2003), 545-552.
- [111] M. Watanabe, M. Osada, H. Inomata, K. Arai, A. Kruse, *Acidity and basicity of metal oxide catalyst for formaldehyde reaction in supercritical water at 673 K*, *Appl. Catal. A* 245, (2003), 333-341.
- [112] M. H. Waldner, F. Vogel, *Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, (2005), 4543-4551.
- [113] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, Md. A. Uddin, *Low-Temperature Hydrothermal Treatment of biomass: Effect of Reaction Parameters on Products and Boiling Point Distributions*, *Energy&Fuels* 18, (2004), 234-241.
- [114] A. Kruse, A. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard, T. Henningsen, *Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. I. Comparison of Different Feedstocks*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, (2005), 3013-3020
- [115] K. Pinkwart, T. Bayha, W. Lutter, M. Krausa, *Gasification of diesel oil in supercritical water for fuel cells*, *J. Pow. Sourc.* 136 Issue 2, 1 (2004), 211-214.
- [116] A. Kruse, E. Dinjus, *Hydrogen from Methane and Supercritical Water*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 909-911
- [117] T. Arita, K. Nakahara, K. Nagami, O. Kajimoto, *Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst*, *Tetrahedron Letters* 44, (2003), 1083-1086.
- [118] C. Song, H. Hu, S. Zhu, G. Wang, G. Chen, *Nonisothermal Catalytic Liquefaction of Corn Stalk in Subcritical and Supercritical Water*, *Energy & Fuels* 18, (2004), 90-96.
- [119] W. Habicht, N. Boukis, G. Franz, E. Dinjus, *Investigation of Nickel-Based Alloys Exposed to Supercritical Water Environments*, *Microchim. Acta* 145, (2004), 57-62
- [120] D. J. Nowakowski, J. M. Jones. *Catalyst by Potassium in the Pyrolysis Processes of Biomass and Basic Biomass Compounds*, *World Renew. Energy Congress*, (2005) 590- 595
- [121] A. Meyer, *Maissilage 2003 extrem stärkearm*, *Landwirtschaftskammer Hannover*, www.lwk-hannover.de, (2003).

- [122] M. Watanabe, H. Inomata, K. Arai, *Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water*, Biomass&Bioenergy 22, (2002), 405-410.
- [123] T. Yoshida, Y. Matsumura, *Gasification of cellulose, xylan and lignin mixtures in supercritical water*, Ind. Eng. Chem. Res. 40, (2001), 5469-5474.
- [124] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, *Formation and Degradation Pathways of Intermediate Products Formed during the Hydrolysis of Glucose as a Model Substance for Wet Biomass in a Tubular Reactor*, Eng. Life. Sci. 3, (2003), 469-473.
- [125] fminsearch, Matlab Hilfe, The Mathworks Inc., (2004), 4-57

XI. ANHANG

11.1 Temperaturprofile

In der vorliegenden Arbeit wurden Temperaturprofile mit Wasserdurchströmung gemessen. Im Fall von Biomasse konnte die Temperatur innerhalb des Reaktors nicht bestimmt werden, weil die Kapillare zur Einbringung des Thermoelements durchkorrodiert wurde. Da der Wasseranteil in der Eduktmischung sehr hoch ist, wird die Verweilzeitberechnung mit der Dichte von Wasser bestimmt. In Tabelle 11.1 sind die gemessenen Temperaturprofile und die eingestellte Sollwerte jeder Heizungseinheit gezeigt.

Tabelle. 11.1 Gemessene Temperaturprofile für die horizontale Konfiguration des Reaktors

V (ml/min)	P (bar)	Ziel (°C)	HZ1 (°C)	HZ2 (°C)	HZ3 (°C)
0,9	300	650	655	645	630
0,9	300	650	655	645	610
0,9	300	600	610	610	610
0,9	300	600	610	595	600
0,9	250	600	605	595	580
2,0	250	600	605	595	580
0,9	300	600	605	595	580
0,9	350	600	605	595	580
0,9	250	650	640	640	600
0,9	300	650	640	640	600
0,9	350	650	640	640	600
0,9	350	700	690	690	650
0,9	300	700	690	690	650
0,9	250	700	680	685	650
0,9	250	550	555	545	530
0,9	300	550	555	545	530
1,0	350	550	550	545	520
1,0	250	550	550	545	520
0,9	250	620	600	610	590
0,9	300	620	610	610	575
0,9	350	620	610	610	575
0,75	250	620	610	610	575
1,5	250	620	610	610	575
3	300	650	635	620	575
3	300	650	650	620	575
3	300	650	635	595	570
3	300	600	600	555	515
3	300	675	670	640	600
0,9	300	675	650	660	625
0,9	350	675	650	660	625
0,9	250	675	650	660	625
1,9	300	675	660	660	635

Tabelle 11.2 Gemessene Temperaturprofile für die vertikale Konfiguration des Reaktors

	V (ml/min)	P (bar)	Ziel (°C)	HZ1 (°C)	HZ2 (°C)	HZ3 (°C)	HZ4 (°C)
1	3	300	700	695	700	670	400
2	5	300	700	700	720	675	400
3	1	300	700	690	720	660	400
4	1	250	700	700	720	650	400
5	3	250	700	700	720	665	400
6	5	250	700	705	720	665	400
7	3	250	625	630	650	590	400
8	3	250	550	555	565	515	400
9	3	250	600	600	610	565	400
10	3	250	650	650	660	615	400
11	3	250	500	500	510	465	400
12	3	250	575	575	585	540	400
13	3	250	675	675	685	640	400
14	2	250	700	700	710	665	400
15	4	250	700	700	710	660	400
16	3	250	450	450	460	415	400

Tabelle 11.3. Thermoelemente der Hochdruckanlage KORFU

Thermoelement	Position (mm)	Apparatur	Funktion
T1	180	Reaktor	Alarm Heizung 1
T2	480	Reaktor	Alarm Heizung 2
T3	760	Reaktor	Alarm Heizung 3
T4	120	Vorwämer	Aussertemperatur
T5	200	Vorwämer	Reglung Heizung 4
T6	280	Reaktor	Reglung Heizung 1
T7	100	Reaktor	Aussertemperatur
T8	300	Reaktor	Aussertemperatur
T9	560	Reaktor	Reglung Heizung 2
T10	400	Reaktor	Aussertemperatur
T11	600	Reaktor	Aussertemperatur
T12	840	Reaktor	Reglung Heizung 3
T13	700	Reaktor	Aussertemperatur
T14	900	Reaktor	Aussertemperatur
T15	-	Reaktor	Innentemperatur (durchziehbar)
T16	250	Abkühler	Aussertermperatur
T17	1300	Reaktor	Aussertemperatur
T18	-	Umgebung	Umgebungstemperatur
T19	0	Vorwämer	Reaktor

Die gemessenen Innentemperaturen sind mit den an der Reaktorwand bestimmte

Außentemperaturen vergleichbar, die mit den in Tabelle 11.3 gezeigten Termoelementen gemessen wurden. Die eingestellten Sollwerte der Heizungssteuerung werden für höhere Durchflüsse variiert, bis gleichen Außentemperaturen wie bei den gemessenen Temperaturprofilen erreicht werden.

11.2 Analysenmethoden zur Bestimmung der Reaktionsvariablen

11.2.1 Gaschromatographie

Die Bestimmung des Wasserstoffanteils mit dem GC HP-5880 A Series erfolgt durch eine Temperaturrampe. Zuerst wird die Temperatur fünf Minuten lang bei 50 °C gehalten. Danach wird bis 130 °C (15 °C/min) aufgeheizt. Der GC besaß eine gepackte Trennsäule (Porapak Q). Als Detektor stand ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zu Verfügung.

Der GC HP 6890 ist mit zwei Säulen ausgestattet, eine für die Bestimmung von Wasserstoff (80/100 Hayesep Q, 2 m lang) mit Stickstoff als Trägergas, und eine andere Säule (60/80 Molekularsieb, 4 m lang) für CO₂, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe (<C₄), in der Helium als Trägergas benutzt wird. Für die Konzentrationsmessung wurde zwei Detektoren verwendet: ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID), die in Serie geschaltet waren.

In dem WLD wird die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases (Stickstoff) mit der der gaschromatographisch getrennten Substanzen verglichen. Der Vergleich erfolgt an einer Wheatstone'schen Brücken. Solange nur Trägergas durch die Wheatstone'schen Brücken fließt, wird die Wärme vollständig abgeführt. Wenn andere Substanzen mit geringe Leitfähigkeit in die Messzelle gelangen, entsteht ein Wärmestau am Hitzdraht (Platin), der den elektrischen Widerstand erhöht.

Für die anderen Komponenten in der Gasphase wird ein FID benutzt, der für Verbindungen mit C-H oder C-C Bindungen eine deutlich höhere Empfindlichkeit besitzt. Die Verbrennung der Komponenten läuft über die Bildung von Radikalen, durch die die Ionisation erhöht wird. Die Messung erfolgt während 31 Minuten. Die Temperatur wird von 60 °C auf 220 °C erhöht. Zuerst wird nach der Probeeinspritzung die Temperatur bei 60 °C zwei Minuten lang gehalten. Dann erfolgt eine Aufheizungsrate von 5 °C/min bis eine Temperatur von 160 °C erreicht wird. Anschließend steigt die Temperatur bis 220 °C mit einer Aufheizungsrate von 15 °C/min. Bei 220 °C wird die Temperatur während 5 min konstant gehalten.

Die Gasproben werden mit Gasspritzen aus zwei Probenehmern gezogen. Ein erster Probenehmer befand sich direkt an der Stelle der Phasentrennung, der zweite war hinter dem Abwasserbehälter angebracht.

Zur Kalibrierung der Gas-Chromatographen wurden täglich Gasproben mit bekannter Zusammensetzung eingespritzt. Da die Gas-Chromatographen von mehreren Arbeitsgruppen bedient wurden, war eine Ausheizung des GC während mehreren Stunden nötig, die jedes zweites Wochenende durchgeführt wurde. Die Versuchsplanung hingte davon ab, dass die Gasproben gemessen werden konnten.

11.2.2 Analyse zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Abwasser

TOC-Messgerät (DC-190 Rosemount-Dohrman)

Das Messprinzip besteht aus einer hochtemperatur-katalysierten Verbrennung der Abwasserprobe. Die Verbrennung findet in einem Quarz-Rohr statt, das gepackt mit dem Katalysator Pt/Al₂O₃ ist. Die Ofentemperatur beträgt 800 °C. Durch die katalysierte unterstützte Oxidierung mit reinem Sauerstoff (250 ml/min), werden die Abwasserproben vollständig zu CO₂ und Wasser umgewandelt. Das entstehende CO₂ wird von dem Wasser in einem Kondensator-Gas-Flüssig-Trennungssystem (Kupfer-Zinn-Adsorber) gereinigt. Die Halogene werden von dem Gasprodukt getrennt. Die reine CO₂-Menge wird anhand eines Infrarotdetektors ermittelt. Anorganischer Kohlenstoff (IC) wird mit einem IC Reaktor bestimmt, der Phosphorsäure 20 % enthält. In diesem säuerlichen Medium werden die anorganischen Carbonate der Abwasserprobe zu CO₂ umgewandelt. Das entstehende Gas wird zum Trennungssystem geleitet und mit dem Infrarotdetektor gemessen. Die Genauigkeit dieses Messprinzips lag um etwa 2 %.

Küvetten-Test LCK 381 (Dr. Lange GmbH, Düsseldorf, D, Messbereich 60-735 mg/l)

Die Proben müssen verdünnt werden, wenn der Messbereich überschritten werden könnte. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoff-Gehaltes (TC) wurden 200 µl der verdünnten Abwasserprobe in die mit dem Aufschlussreagenz (Natriumperoxidsulfat) gefüllte TC-Küvette (KD 381 B) pipettiert. Nach dem Verschließen mit Originaldeckel und mehrmaligem Umschwenken wurde die TC-Küvette mit einer vorbereiteten Indikatorküvette (LCK 380/381) durch einen Membran-Doppel-deckel verbunden. Gleichzeitig wurde die TiC-Küvette (KE 381 B) mit 1 ml der Probe befüllt. Analog zur Aufarbeitung der TC-Bestimmung wurde die TiC-Küvette mit dem Originaldeckel verschlossen und mehrfach geschüttelt. Im Anschluß daran wurde die TiC-Küvette mit der entsprechenden Indikatorküvette verbunden. Beide Küvettenkombinationen wurden gleichzeitig in einem vorgeheizten Thermostaten LT 100 (Dr. Lange GmbH) 2 h bei 100°C erwärmt. Während der Erwärmung reagieren die Abwasserproben mit dem Reagenz und es entsteht CO₂, das den Indikator verfärbt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Indikatorküvetten mit dem Spektralphotometer

CADAS-200 (Dr. Lange GmbH) gemessen. Die Indikatorküvetten werden außen gut gesäubert und in den Photometer eingesetzt. Das Barcode-Ettiket wird von der CADAS-200 gelesen, dadurch werden die entsprechenden Wellenlängen für die Durchführung der Messung eingestellt.

11.2.3 Analyse zur Identifizierung und Quantifizierung von Schadstoffen im Abwasser

GC-MS

Der GCD besteht aus einem Gas-Chromatographen (GC) und einem Elektron Ionisation Detektor (EID). Der GC ermöglicht die Komponententrennung und der EID erzeugt Massenspektren für jede einzelne Komponente, die mit einem Analysator identifiziert werden. Nachdem die in der Ionenquelle erzeugten Kationen durch Anlegen einer elektrischen Spannung als Ionenstrom in den Analysator gelangt sind, findet dort die Trennung statt. Sie wird mit Hilfe eines Magnetfeldes erzielt, das die geladenen Teilchen auf eine Kreisbahn zwingt. Die Ablenkung von der geradlinigen Flugrichtung ist also vom Verhältnis der Ladung zur Masse abhängig. Durch geeignete Wahl der Feldstärke entspricht die Flugbahn eines Teilchens der Krümmung des Analysatorrohres und trifft somit auf den Empfänger. Der Detektor misst die Intensität des Ionenstrahls, die von dem zugehörigen Isotops abhängt

Bestimmung des Phenolanteils mit dem Spektralphotometer CADAS-200

In Gegenwart eines Oxidationsmittels bilden ortho- und metasubstituierte Phenole mit 4-Aminoantipyrin (AAP) farbige Komplexe, die mit Hilfe des Spektralphotometer CADAS-200 bestimmt werden. Zuerst muss man die LCK 346 Null-Lösung (mit Barcode) in den CADAS-200 einbringen. 400 µl der Abwasserprobe werden mit der Küvettenlösung LCK 346 Phenole gemischt. Zur dieser Mischung werden 400 µl der Lösung LCK 346 A zugegeben. Die vorbereitete Lösung wird mit einem so genannten Domicap verschlossen. Nach mehrmaligen Umschwenken wird eine Minute gewartet, bevor man die Probe in den Photometer einsteckt. Die Auswertung der gemessenen Wellenlänge erfolgt automatisch, da der CADAS –200 durch Lesen des Barcodes die entsprechende Auswertungsmethode einstellt.

Bestimmung der Metallkonzentration durch Atomemissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)

Die in Wasser gelösten Metallionen werden bei dem ICP-AES (Varian Spectra 150) in einem Argon-Plasma hoher Temperatur (> 5000 °C) atomisiert und ionisiert. Die Emission elementspezifischer Strahlung erlaubt sowohl die Qualifizierung als auch die Quantifizierung der Metallionen in der Probe. Ein Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma besteht aus einem Hochfrequenzgenerator, einem Plasmabrenner, einem

hochauflösenden Spektrometer und einem Rechner zur Steuerung der Messanordnung und der Datenausgabe. Beim IC-Plasmabrenner (inductively coupled) erzeugt eine Induktionsspule, die von einem Hochfrequenzgenerator gespeist wird, ein starkes, oszillierendes Magnetfeld. Über eine Gasversorgung wird dem Brenner Argon zugeführt, das mit Hilfe einer Teslaspule gezündet wird. Der Hochfrequenzgenerator mit Induktionsspule liefert die Energie für die im Plasma zu verrichtende Ionisierungsarbeit. Die Energie steht dabei im direkten Verhältnis zur Plasmadichte und Temperatur. Der Plasmabrenner ist mit einem Zerstäubersystem verbunden. Die Probe wird mit Hilfe eines Argon-Trärgases dem Plasma als Aerosol zugeführt. Im Plasma entsteht ein Tunnel, in dem die Probe bei hohen Temperaturen und längerer Verweilzeit verdampft und angeregt wird. Das Spektrometer empfängt Strahlung aus der Beobachtungszone oberhalb der stromführenden Plasmazone. Im Spektrometer wird das Licht spektral zerlegt. Die Lichtintensitäten werden sequenziell (Monochromator) oder Simultan (Polychromator) gemessen. Bei allen Standardreihen wird die Matrix den Proben so gut wie möglich angeglichen.

11.2.4 Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung der Feststoffe

Elementaranalyse

Die Bestimmung von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) erfolgt durch eine katalytische Rohrverbrennung der Proben unter Sauerstoffzufuhr und hohen Temperaturen. Bei der Verbrennung werden die vier Elemente in jeweils CO_2 , H_2O , N_2 und NO_x , und SO_2 bzw. SO_3 umgewandelt. Die Verbrennungsgase werden von störenden Fremdgasen gereinigt und mit Hilfe von spezifischen Adsorptionssäulen voneinander getrennt und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt. Zuerst werden die Verbrennungsgase über einen Helium-Trärgasstrom in ein Reduktionsrohr transportiert, in dem Stickoxide zu Stickstoff und Schwefeltrioxide zu Schwefeldioxyden reduziert werden. Die Trennung erfolgt, indem zuerst das SO_2 in der Adsorptionssäule A gebunden wird, danach in Säule B das Wasser und zuletzt das CO_2 in Säule C (s. Abbildung 11.1). Die Materialien der Säulen werden von der Firma nicht angegeben. Der im Trärgas verbliebene Stickstoff wird mit dem WLD bestimmt. Die anderen Komponenten werden nacheinander thermisch aus den Adsorptionssäulen desorbiert, zuerst das CO_2 bei $120\text{ }^\circ\text{C}$, danach das H_2O bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ und am Ende das SO_2 bei $210\text{ }^\circ\text{C}$. Die desorbierten Gase werden auch mit dem WLD quantifiziert.

Der Elementaranalysator muss für die Sauerstoffbestimmung umgebaut werden. Durch Pyrolyse in reduktiver Atmosphäre bei einer Temperatur von ca. $1150\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen sauerstoffhaltige Radikale, die an einem Kohlenkontakt (spezieller Gasruß) quantitativ zu

abhängt, kann anhand der Röntgenspektren auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Röntgenstrahlung wird im Detektorkristall, einer in Sperrrichtung gepolten Diode, in elektrische Ladung umgewandelt; diese ist der Energie der Röntgenstrahlung proportional. Im Feldeffekttransistor wird die Ladung anschließend in Spannung umgewandelt und verstärkt. Um ein möglichst rauscharmes Signal zu erhalten, werden Kristall und Transistor mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Aus dem stufenförmigen Ausgangssignal erzeugt der Impulsprozessor Spannungsimpulse. Jedem Impuls wird durch den AD-Wandler je nach Höhe ein digitaler Wert zugeordnet und dieser in den entsprechenden Kanal eines Vielkanal-Analysators sortiert. Auf dem Monitor stellt die Zahl der Impulse pro Kanal das Röntgenspektrum dar.

Metallbestimmung mit einem Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Eine Probe wird mit Röntgenstrahlung angeregt, was zu einem Herausschlagen innerer Elektronen aus den Atomen der Probe führt. Die resultierenden hochenergetischen Ionen geben ihre Energie entweder durch Emission elementspezifischer Röntgenstrahlung (Fluoreszenz) oder durch Emission von Elektronen ab. Die emittierte Röntgenstrahlung wird bei der RFA (Siemens SRS 303) mit Hilfe von Kristallen aufgetrennt und analysiert. Die von der Probe kommende Röntgenstrahlung besteht aus verschiedenen, von den einzelnen Elementen der Probe erzeugten charakteristischen Wellenlängen. Durch die qualitative Bestimmung dieser charakteristischen Wellenlängen lässt sich feststellen, welche Elemente in der Probe vorliegen. Durch die quantitative Bestimmung der Intensität der einzelnen Wellenlängen kann ermittelt werden, in welcher Konzentration das jeweilige Element in der Probe vorhanden ist. Zur Unterscheidung der einzelnen Wellenlängen der von der Probe kommenden Röntgenstrahlung wird bei der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse ein Analysatorkristall benutzt. Mit einem nachfolgenden Detektor wird die Intensität der einzelnen Wellenlängen gemessen.

Weender-Analyse

Die Proben werden zunächst getrocknet. Zur Bestimmung des Rohaschengehalts wird die Probe auf 550 °C erhitzt. Dadurch werden alle organischen Inhaltsstoffe verbrannt. Die übrig gebliebene Rohasche kann man wiegen und quantifizieren. Zur Ermittlung des Rohfaseranteils wird die Probe mit Säuren und Basen behandelt. Die Reste dieser Behandlungen werden als Rohfaser bezeichnet. Im Fall des Rohfetts erfolgt die Bestimmung durch die Quantifizierung der Bestandteile, die sich nicht in dem Lösungsmittel lösen. Das Rohprotein ist die Summe aller Verbindungen, die Stickstoff enthalten. Für diesen Zweck muss die Stickstoffkonzentration im Abwasser mit einer Elementaranalyse gemessen werden.

Der Stickstoffanteil wird mit einem Faktor (6,25) multipliziert. Das Ergebnis dieser Rechnung wird als Rohprotein deklariert.

11.2.5 Analyse zur Bestimmung der Viskosität und Partikelgrößenverteilung

Viskosität.

Der Rheotest PK 1.1 besteht aus einer Sensoreinheit und einer separaten Elektronikeinheit. Das Messprinzip besteht aus der Bestimmung der Viskosität durch Messung des Druckunterschiedes beim Durchströmen einer Kapillare. Slurries oder anderes zur Sedimentation neigendes Messgut kann ebenfalls sehr gut reproduzierbar vermessen werden, da Sedimentationseffekte keinen wesentlichen Einfluss auf das Differenzdruck-Messverfahren haben. Aber die Anwesenheit von Fasern kann die Kapillare verstopfen. Der Messfehler dieser Apparatur beträgt 2 %.

Ein Höppler Kugeldruckviskosimeter (Rheotest) wurde bei höheren Konzentrationen eingesetzt. Das Messprinzip dieser Apparatur besteht aus der Messung der Zeit, die eine Kugel benötigt in einer Flüssigkeit abzusinken. Daraus wird auf die Viskosität geschlossen. Bei höheren Konzentrationen entsteht ein größerer Widerstand bei der Senkung der Kugel wegen der hohen Faseranteile in den Biomasseproben

Partikelgrößenverteilung

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde ein Laserlichtbeugungsspektrometer HELOS verwendet. Beugungsbilder treten bei Beleuchtung der Partikel mit parallelem monochromatischem Licht (Laser) auf. Durch die Messung der Intensitätsverteilung der Beugungsbilder wird die Partikelgrößenverteilung bestimmt.

11.3 Ergebnisse der Vergasung von Biomasse

11.3.1 GC-MS

Um zu prüfen, ob Schadstoffe im Abwasser anwesend sind, wurden Abwasserproben von verschiedenen Reaktionsbedingungen mit einem GC-MS analysiert. Es ist in Tabelle 11.4 zu erkennen, dass bei niedrigen Temperaturen mehrere Substanzen gefunden wurden. Ab 600 °C werden Benzol und andere Aromaten nachgewiesen.

Tabelle 11.4. Identifizierung mit GC-MS von organischen Substanzen im Abwasser

Temperatur (°C)	300	300	400	500	600	700	600
Durchfluss (ml/min)	5	15	5	8	8	8	8,2
3-Methyl-butanal	X		X	X	X		X
3-Methyl-2-butanon				X	X		
2 Methyl-butanal	X		X	X			

Temperatur (°C)	300	300	400	500	600	700	600
Durchfluss (ml/min)	5	15	5	8	8	8	8,2
3-Methyl-3-Buten-2-on				X			
2.3-Pentadion	X			X			
2-Pentanon				X			X
1-Hydroxy-2-Butanon	X		X				
3-Hydroxy-2-Butanon			X	X			
Benzol						X	X
2,4,6 Cycloheptatrien-1-on						X	
Pyridin					X	X	X
2,4 Pentadiennitril							X
Pyrrol					X	X	X
Toluol						X	X
3-Methyl-Pyridin					X	X	
4-Methyl-Pyridin					X	X	
Cyclopetanon	X		X	X		X	X
Furfural	X	X					
3-Furfuraldehyd	X	X					
2-Cyclopenten-1-on				X			
2Methyl-2-Cyclopenten-1-on	X		X	X			X
3-Methyl-2-Cyclopenten-1-on				X	X		
2-4 Dimethyl-Furan			X				
5-Methyl-2-Furancarboxyaldehyd	X						
5-hydroxy-Methyl-2-Furancarboxyaldehyd							
Butyrolacton			X				
Phenol	X		X	X		X	X
Phosphorsäure				X		X	X
Inden						X	
2,5 Hexandion			X				
2-Hydroxy-3-Methyl-2-Cyclopenten-1-on	X			X			
2-3-di-Methyl-2-Cyclopenten-1-on			X	X			
3-Ethyl-4-Octyne-2-Cyclopenten-1-on			X				
2-methoxy-Phenol	X		X	X			
4-methyl-Phenol			X	X	X	X	X
4-ethyl-Phenol	X		X	X	X	X	X
2-ethyl-Phenol	X		X	X		X	X
2,3-dimethyl.-Phenol					X	X	X
2,4-dimethyl-Phenol					X		X
4-ethyl-2-Methoxy-Phenol	X			X			
4-ethyl-3-methyl-Phenol							X
1-ethyl, 4-methoxy-Benzol							X
Indol						X	
Indolizin						X	

XI. Anhang

Temperatur (°C)	300	300	400	500	600	700	600
Durchfluss (ml/min)	5	15	5	8	8	8	8,2
Mequinol			X	X			
4-ethyl-2-methoxy-Phenol				X			
2.6 dimethoxy Phenol			X	X			
3-ethyl-2hyd-2-Cyclopenten-1-on			X				
2-Acetoncyclopentanon			X				
Vanillin			X				
3-hydroxy-4-methox Benzaldehyd			X				
1-4-hydroxy-3,5-dimetho-Ethanon			X				

11.3.2 Versuche mit alter Reaktorkonfiguration zur Untersuchung der Aufheizungsrate

Schnellere Aufheizungsraten wurden mit einem horizontalen Reaktor realisiert. Zu diesem Zweck wurde am Reaktoreingang ein Verdränger eingeführt, um den Reaktordurchmesser von 8 mm auf 0,5 mm zu reduzieren. In Tabelle 11.5 sind die Versuchsergebnisse aufgetragen.

Tabelle 11.5 Versuchsergebnisse der Variation der Aufheizungsrate

P (bar)	T (°C)	K (ppm)	CH ₄ (Vol.-%)	CO ₂ (Vol.-%)	H ₂ (Vol.-%)	CO (Vol.-%)	TOC (ppm)	Y
250	625	100	26,68	39,16	28,34	2,39	1629,80	0,662
250	700	100	13,81	68,57	20,00	0,36	688,50	1,020
250	625		12,53	74,33	13,41	1,70	1706,00	0,847
250	700		18,69	55,92	16,91	0,38	269,00	0,892
300	700		24,07	44,80	29,82	0,24	395,50	0,863
350	700		31,20	36,00	31,43	0,30	200,50	0,832
400	700		21,90	53,88	22,99	0,29	319,50	0,976
300	700		27,16	36,19	34,63	0,56	664,67	0,809
250	700		22,18	41,24	34,92	0,34	680,75	0,857
350	700		13,40	86,36		0,25	993,29	0,792
250	700		23,75	32,62	42,28	0,42	313,11	0,750
250	700		17,80	33,02	47,23	0,83	136,33	0,607
250	625		11,72	83,36		0,52	619,67	0,687
250	700		25,76	27,24	45,64	0,43	241,60	0,674
250	625		15,87	47,21	34,57	0,27	1516,00	0,695

11.4 Empirische Anpassung der Versuchsergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde die Vergasung von realer Biomasse untersucht. Reale Biomasse wie Maissilage besteht aus mehreren Komponenten, die in zahlreiche Reaktionen zu Gasen und höhere Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Mit dem jetzigen Stand der Technik kann die Reaktionskinetik nur unter Anwendung der Theorie nicht ermittelt werden. Die Theorie kann jedoch helfen, eine empirische Anpassung der Reaktionskinetik besser zu

gestalten. Die Versuchsergebnisse werden mit quasi empirischen Ansätzen angepasst, somit kann eine brauchbare Reaktionskinetik bestimmt werden.

11.4.1 Anpassung der Versuchsergebnisse bezogen auf Reaktionsordnung Null

Wenn man den Verlauf der Gasausbeutekurve als Funktion der Verweilzeit betrachtet, erkennt man einen linearen Anstieg der Gasausbeute mit zunehmender Verweilzeit in einem begrenzten Verweilzeitbereich. Wenn man einen idealen PFR als Reaktorsmodell (Gleichung 11.1) annimmt (diese Annahme gilt nicht für die hier durchgeführte Versuche, aber wird zwecks der Vereinfachung des Modelles benutzt), kann eine konstante Steigung der Gasausbeute mit der Verweilzeit nur dann abgebildet werden, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit (r_c) eine Konstante und somit unabhängig von der Konzentration ist (Reaktionsordnung Null).

$$\frac{d\tau}{dy} = \frac{C_0}{-r_c} \quad (11.1)$$

Nach Integrierung von Gleichung (11.1) ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Gasausbeute mit der Verweilzeit

$$y = k_R \cdot \tau + c \quad (11.2)$$

Die Integrationskonstante c von Gleichung (11.2) hat keine physikalische Bedeutung. Diese sollte für die Reaktionsordnung Null den Wert null annehmen, da bei Verweilzeit gleich null kein Gas produziert wird, somit beträgt die Gasausbeute null. Wenn c größer als null ist, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von Ordnung Null.

11.4.1. 1 Anpassung der Reaktionskinetik als Funktion der Temperatur

Die Temperatur wurde von 300 bis 700 °C variiert. Für jede Temperatur wurde ein linearer Anstieg der Gasausbeute bei Verlängerung der Verweilzeit beobachtet. Tabelle 11.6 zeigt die berechneten Parameter k_R und c der Gleichung 8.4 als Funktion der Reaktionstemperatur. Die Regressions-Koeffizienten der Anpassungskurven nähern sich 1 an, nur bei 300 °C, 500 °C und 550 °C weichen die gemessenen Ausbeuten geringfügig von der Anpassungskurve ab.

Tabelle 11.6 Parameter (k_R und c) der linearen Regression der Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit für die gemessenen Temperaturen

T (°C)	$k_R(\text{min}^{-1})$	C	R^2
700	0.2320	0.6687	0.9984
650	0.1939	0.4341	0.9917
600	0.1363	0.3436	0.9995
550	0.1020	0.2356	0.9841
500	0.0441	0.2030	0.9880
400	0.0177	0.0953	0.9988
300	0.0042	0.0554	0.9803

In Tabelle 11.6 ist ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit zunehmender Temperatur ersichtlich. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann durch Anwendung der Arrhenius-Gleichung (11.3) bestimmt werden.

$$k_R = k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (11.3)$$

Die Aktivierungsenergie (E_a) und der pre-exponentiale Koeffizient (k) können nach einer linearen Regression des natürlichen Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($\ln(k)$) als Funktion der Inverestemperatur ($1/T$) ermittelt werden. In Abbildung 11.2 wird diese Berechnung gezeigt. Die Aktivierungsenergie wird von der Steigung der Kurve (5760,5) abgeleitet. Der präexponentielle Faktor der Exponentialfunktion wird aus dem Achsenabschnitt (4,5441) ermittelt.

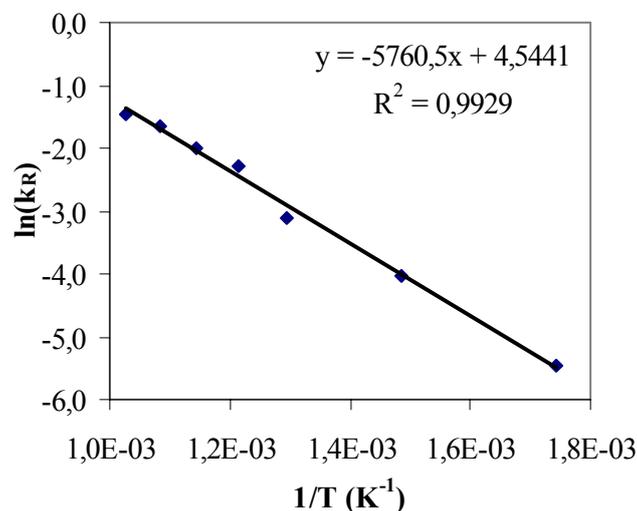


Abb. 11.2 Arrhenius-Diagramm für die Vergasung von Maissilage in überkritischem Wasser

Die Aktivierungsenergie beträgt in diesem Fall 47,9 kJ/mol. Der Vorfaktor wurde zu 10^2 min^{-1} berechnet. Wenn man die beiden bestimmten Parameter in Gleichung (11.4) einsetzt, bekommt man folgenden Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur:

$$k_R = k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-47,9 \text{ kJ}}{RT}\right) \quad (11.4)$$

Hack et al [84] bestimmten eine Aktivierungsenergie von 164 kJ/mol für Methanol und 145 kJ/mol für Ethanol. In Abwesenheit eines Katalysators betrug die Aktivierungsenergie der Wasser-Gas Shift Reaktion etwa 116 kJ/mol [7]. Die geringe ermittelte Aktivierungsenergie für die Vergasung von Maissilage ist möglicherweise auf die Anwesenheit von Metallen in der zugeführten Biomasse zurückzuführen, die einen katalytischen Effekt haben können. Die

hier bestimmte Aktivierungsenergie ist vergleichbar mit der Pyrolyse von Maisstängeln bei hydrothermalen Bedingungen, bei der die Aktivierungsenergie 66 KJ/mol betrug [118].

Für die vollständige Analyse der Kinetikannäherung nach Gleichung (11.2) muss noch der Koeffizient c als Funktion der Temperatur ermittelt werden. Verschiedene Auftragungen wurden in dieser Arbeit probiert. Es zeigt sich, dass der Parameter c eine Funktion der Temperatur ist, die durch den folgenden Ausdruck dargestellt wird.

$$c = C_1 \cdot \exp(C_2 \cdot T[K]) \quad (11.5)$$

Gleichung (11.5) hat zwei Parameter, die mit Hilfe einer linearen Regression des natürlichen Logarithmus ($\ln(c)$) als Funktion der Temperatur bestimmt werden können. Abbildung 11.3 gibt die lineare Approximation des Parameters C als Funktion der Temperatur. Die Anpassung ist recht genau, wie der Wert für den Korrelationskoeffizienten R^2 zeigt.

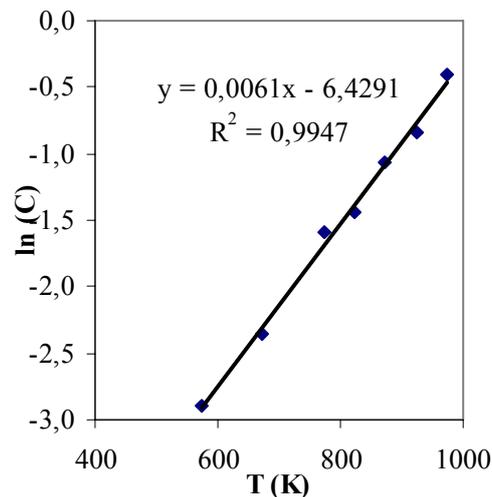


Abb. 11.3 Approximation des Parameters c als Funktion der Temperatur

Die Konstanten C_1 und C_2 der Gleichung (11.6) können aus der Abbildung 11.3 berechnet werden. Einsetzen der numerischen Werte für diese Parametern ergibt die folgende Formel.

$$c = C_1 \cdot \exp(C_2 \cdot T) = 10^{-2,8} \cdot \exp(0.0061 \cdot T) \quad (11.6)$$

Die Parameter k_R und c können in Gleichung (11.2) durch die mathematische Ausdrücke (11.4) und (11.6) ersetzt werden. Dadurch kann man die Gasausbeute als Funktion der Temperatur und der Verweilzeit wie folgt bestimmen:

$$Y = 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-47,9\text{KJ}}{R \cdot T}\right) \cdot \tau + 10^{-2,8} \cdot \exp(6,1 \cdot 10^{-3} \cdot T) \quad (11.7)$$

Gleichung (11.7) ist eine mathematische Näherung der Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit und der Temperatur. Diese Formel gibt die experimentellen Daten für Temperaturen zwischen 300 und 700 °C und Verweilzeiten im Bereich des linearen Anstiegs, wie in Abbildung 8.3 ersichtlich ist, wieder.

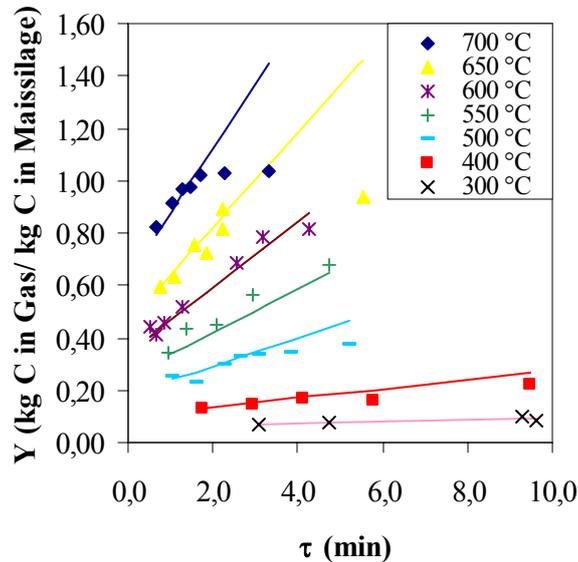


Abb.- 11.4 Vergleich zwischen den Versuchsergebnissen und die berechnete Gasausbeute mit Gleichung (11.8)

In Abbildung 11.4 kann beobachtet werden, dass die berechneten Gasausbeuten zwar den experimentellen Werten entsprechen, aber durch Anwendung des Gasausbeutemodells die maximale Gasausbeute für die jeweilige Temperatur nicht bestimmt werden kann. Daher gilt die Anwendung der Gleichung nur für einen je nach Temperatur begrenzten Verweilzeitbereich, der in Tabelle 11.7 aufgelistet ist.

Tabelle 11.7 Anwendungsbereich des Gasausbeutemodells

T (°C)	τ Bereich (min)
300	3,10-9,61
400	1,77-9,50
500	1,06-5,21
550	0,97-4,76
600	0,64-3,19
650	0,75-2,22
700	0,67-1,71

Kabyemela et al [75] untersuchten die Zersetzung von Glyceraldehyden und Dihydroxyketonen bei Temperaturen von 300 bis 400 °C und Drücken von 250 bis 400 bar und stellten einen starken Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante fest.

Dagegen wurde in dieser Arbeit ein vernachlässigbarer Effekt des Druckes auf die Gasausbeute beobachtet (s. Kapitel 7.1). Dementsprechend ist das Gasausbeutemodell von Gleichung (11.7) unabhängig von dem Druck. Bei der Umwandlung von Glucose in nahkritischem Wasser sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unabhängig von dem Druck [77], da die Eigenschaften des Wassers bei Druckänderung nahezu konstant bleiben. Zu bemerken ist, dass Maissilage viele anorganische Stoffe enthält, die einen katalytischen Effekt auf die Vergasungsreaktionen haben können. Daher wird der Effekt des Druckes vermutlich über die Anwesenheit von möglichen Katalysatoren vermindert.

Der hier bestimmte mathematische Ausdruck bezieht sich auf eine Reaktionsordnung Null, was nur in einer kleinen Verweilzeitspanne gilt (s. Tabelle 11.7), da bei Verweilzeit gleich null eine Anfangsgasausbeute, die den Werten des Parameters c entspricht, nach Gleichung (11.7) ermittelt wird. Kabyemela et al [77] untersuchten die Reaktionskinetik der Zersetzung von Glucose in nah- und überkritischem Wasser. Sie fanden bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C eine Reaktionsordnung gleich eins. Sie stellten zwei Wege für den Glucoseabbau fest: Ein direkter Weg von Glucose zu kleineren Molekülen und ein Reaktionspfad über Fructose. Daher enthält ihr Modell drei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur wurde mit der Arrhenius Gleichung (11.4) beschrieben.

In überkritischem Wasser stellten Lee et al [8] bei 280 bar, Temperaturen von 480 bis 750 °C und kurzen Verweilzeiten (10-50 s) fest, dass Glucose zuerst zu wasserlöslichen Intermediaten reagiert. Die Intermediaten werden einerseits zu CO umgewandelt, das weiter durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion Wasserstoff bildet. Andererseits werden sie direkt durch Dampfreformierung zu CO₂ und Wasserstoff umgesetzt. Die Autoren ermittelten eine Reaktionskinetik erster Ordnung. Der Unterschied zur in diesem Kapitel verwendeten Näherung liegt vermutlich an dem untersuchten Verweilzeitbereich. Bei längerer Verweilzeit kann die Reaktionskinetik erster Ordnung auch als nullte Ordnung betrachtet werden, da der Umsatz linear mit der Verweilzeit steigt. Bei kürzerer Verweilzeit ist diese Approximation fehlerbehaftet.

Es ist zu erwarten, dass bei niedrigen Verweilzeiten die Reaktionsordnung sich ändert, da andere Reaktionen, die hier nicht berücksichtigt wurden, eingehen. Ordnung gleich null bedeutet, dass die Gasausbeute von der Ausgangskonzentration unabhängig ist. In Kapitel 8.4 wurde gezeigt, dass die Biomassekonzentration einen Effekt in der Vergasung von Maissilage in überkritischem Wasser hat. Bei höheren Konzentrationen ist dieser Effekt geringer. Dementsprechend kann eine Reaktionsordnung gleich null bei Konzentrationen höher als 10

% angenommen werden. Die hier bestimmte Kinetik gilt nur für eine Biomassekonzentration von 5 Gew.-%. Der Einfluss der Konzentration auf die Reaktionskinetik wird im folgenden ausführlich diskutiert.

11.4.1.2 Anpassung der Reaktionskinetik als Funktion der Biomassekonzentration

Die Konzentration wurde für die Biomassensorte Kassel II von 2,5 bis 10 Gew.-% variiert. Abbildung 11.5 zeigt die Ergebnisse der Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit für die untersuchten Eduktkonzentrationen. Wie in Kapitel 8.4 erläutert wurde, werden höhere Gasausbeuten bei niedrigen Biomassekonzentration erzielt. Die Kurven bei höheren Konzentrationen als 5 % zeigen zunächst einen linearen Verlauf der Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit, bis ein maximaler Wert erreicht wird, ab dem mit Verlängerung der Verweilzeit keine weitere Verbesserung der Gasausbeute auftritt.

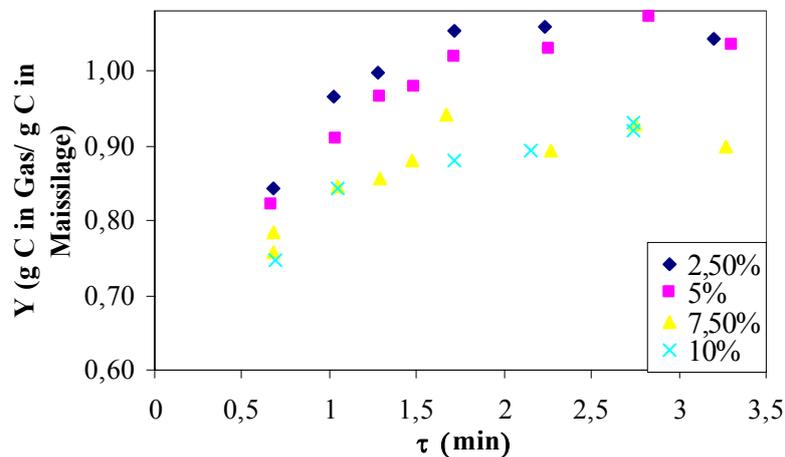


Abb. 8.4 Einfluss der Biomassekonzentration (Gew.-%) auf die Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit (τ) bei 700 °C und 250 bar

Den linearen Bereich der Gasausbeutekurven in Abbildung 11.5 kann man mit der Gleichung 8.4 anpassen. Tabelle 11.8 gibt die ermittelten Gleichungen für jede Biomassekonzentration wieder. In diesem Fall erkennt man eine geringe Abweichung der gemessenen Werte von der angepassten Regressionskurve, wie man aus den Werten des Korrelationskoeffizienten R^2 ersehen kann. Die Integrationskonstante (c von Gleichung 11.2) nahezu die gleichen Werte für die verschiedenen untersuchten Konzentrationen annimmt (außer bei 10 Gew.-%). Daher kann die Konstante c mit dem Durchschnitt (0,6293) angenähert werden, wenn man die Ergebnisse bei 10 Gew.-% nicht berücksichtigt.

Tabelle 11.8. Linearregression der Gasausbeute (Y) als Funktion der Verweilzeit (τ) und der Trockensubstanzgehalt des Biomasseprodukts (TS)

TS (Gew.-%)	Gleichung	R ²
2.5	$y = 0.2802\tau + 0.6256$	0.9833
5	$y = 0.2316\tau + 0.6358$	0.9826
7.5	$y = 0.1648\tau + 0.6262$	0.9534
10	$y = 0.0480\tau + 0.7934$	0.9831

In Abbildung 11.6 ist die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient (k_R von Gleichung (11.2)) gegen die Biomassekonzentration aufgetragen. Die ermittelte Gleichung für 10 Gew.% wurde in diese Analyse nicht aufgenommen, weil diese Versuche den stationären Zustand aufgrund der auftretenden Feststoffbildung bei erhöhter Biomassekonzentration nicht erreichten. Die lineare Regression ergibt eine Gleichung mit R² nahezu 1, mit der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion der Biomassekonzentration bei konstanter Temperatur von 700 °C bestimmt werden kann.

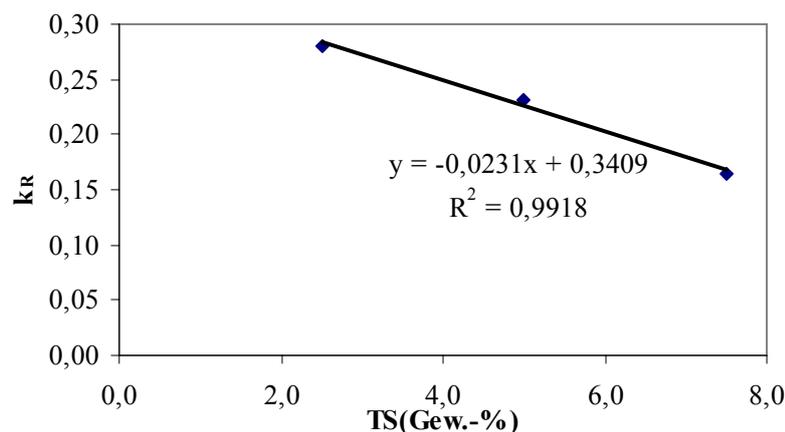


Abb.11.6 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_R als Funktion der Biomassekonzentration bei $T = 700\text{ °C}$ und $p=250\text{ bar}$

Mit dem ermittelten Ausdruck für k_R und mit dem Durchschnittswert der Konstante c kann man die Gleichung 8.4 mit Zahlenwerten schreiben. Gleichung (11.8) gibt die Gasausbeute als Funktion der Verweilzeit und Biomassekonzentration bei konstanter Temperatur (700 °C) wieder.

$$Y = (-0,0023 \cdot TS + 0,3408) \cdot \tau + 0,6293 \quad (11.8)$$

Diese Gleichung kann in Gleichung (11.8) als Korrekturfaktor des Konzentrationseffekts eingesetzt werden. Die für 5 Gew.-% erzielte Gasausbeute kann mit der Gleichung (11.8) auf andere Konzentrationen umgerechnet werden. Dementsprechend ergibt sich der folgende Ausdruck für die Gasausbeute als Funktion der Temperatur, Konzentration und Verweilzeit.

Gleichung (11.9) gilt für die untersuchten Bereiche 300-700 °C, 2,5 –7,5 Gew.-% und die Verweilzeitenspannen von Tabelle 11.7. Der Wert 0,2316 entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 700 °C und 5 Gew.-%, die für anderen Konzentrationen mit Gleichung 11.8 korrigiert werden kann.

$$Y = \left(\frac{-0,0023 \cdot TS + 0,3409}{0,2316} \right) 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-47,9\text{KJ}}{R \cdot T[\text{K}]} \right) \cdot \tau + 10^{-2,8} \cdot \exp(6,1 \cdot 10^{-3} \cdot T[\text{K}]) \quad (11.9)$$

Tabelle 11.9 Vergleich zwischen kinetischem Modell und experimentellen Ergebnissen als Funktion der Biomassekonzentration und Verweilzeit

$\tau(\text{min})$	Y2.5	Y2.5*	$\tau(\text{min})$	Y5	Y5*	$\tau(\text{min})$	Y7.5	Y7.5*	$\tau(\text{min})$	Y10	Y10*
0.68	0.82	0.84	0.67	0.82	0.79	0.68	0.72	0.75	0.69	0.75	0.71
1.02	0.95	0.95	1.03	0.91	0.89	0.68	0.75	0.75	1.05	0.84	0.76
1.28	1.00	1.03	1.29	0.97	0.95	1.04	0.81	0.82	1.72	0.88	0.84
1.49	1.06	1.09	1.49	0.98	1.00	1.29	0.82	0.87	2.15	0.89	0.89
1.72	1.02	1.17	1.71	1.02	1.05	1.47	0.84	0.90	2.74	0.93	0.96
2.24	1.03	1.33	2.26	1.03	1.19	1.67	0.90	0.94	2.74	0.92	0.96
2.82	0.90	1.51	3.30	1.04	1.45	2.27	0.87	1.05	2.78	0.84	0.96
3.20	1.03	1.63				2.75	0.92	1.14	3.15	0.76	1.01
						2.78	0.83	1.14	3.21	0.79	1.02
						3.27	0.89	1.23	4.61	0.79	1.19

Die experimentellen Ergebnisse sind zusammen mit den berechneten Gasausbeuten in Tabelle 11.9 aufgelistet. Es kann beobachtet werden, dass für kürzere Verweilzeiten Gleichung (11.9) die gemessenen Gasausbeuten gut wiedergibt. Die mit dem kinetischen Modell berechneten Gasausbeuten weichen von den experimentellen Ergebnissen bei längerer Verweilzeit ab, da die linearisierte Betrachtung nur für kürzere Verweilzeiten gilt. Zur Bestimmung der maximalen Gasausbeute ist das hier vorgestellte Modell nicht anwendbar.

11.4.2 Anpassung der Reaktionskinetik bezogen auf Reaktionsordnung Eins

Da mit dem in 11.5.1 diskutierten Modell die maximale Gasausbeute nicht bestimmt werden kann, wurde eine numerische Anpassung der experimentellen Daten mit Hilfe von MATLAB[126] durchgeführt.

Zur Ermittlung der einzelnen Gasausbeuten wurde ein paralleles Reaktionsnetz aufgestellt, in dem die gasförmigen Produkte direkt aus den Edukten Wasser und Biomasse gebildet werden. Die jeweilige Gasausbeute der einzelnen Produkte wird mit dem Ansatz erster Ordnung nach Gleichung (11.10) ermittelt

$$Y_i = Y_{i,\text{max}} \cdot [1 - \exp(-k_{i,R} \cdot \tau)] \quad (11.10)$$

in der k_R mit Gleichung (11.5) bestimmt wird.

Für jede Gleichung werden drei Parameter benötigt: Maximale Gasausbeute ($Y_{i,max}$), präexponentieller Faktor (k_i) und Aktivierungsenergie (Ea_i). Mit Hilfe der Optimierungsfunktion *fminsearch* von MATLAB [126] wurden die Parameter bestimmt. Die Anpassung erfolgt hierbei durch die Minimierung der quadratischen Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Gasausbeuten, wie folgender Gleichung dargestellt:

$$f_{\min}(Y_{i,max}, k_i, Ea_i) = \sum_i (Y_{i,ber} - Y_{igem})^2 \quad (11.11)$$

Mit der Minimierungsfunktion (11.11) können die Parameter bestimmt werden. Tabelle 11.10 gibt die berechneten Parameter des Modells wieder.

Tabelle 11.10. Parameter der kinetischen Modellierung erster Ordnung

Parameter	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	CO	H ₂
Y_{max}	$2,80 \cdot 10^{-1}$	$5,28 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$6,54 \cdot 10^{-1}$
k	$1,25 \cdot 10^6$	$2,73 \cdot 10^5$	$4,59 \cdot 10^4$	$6,02 \cdot 10^4$	$6,92 \cdot 10^2$
Ea	$1,09 \cdot 10^5$	$9,07 \cdot 10^4$	$8,43 \cdot 10^4$	$1,52 \cdot 10^5$	$3,18 \cdot 10^4$

Mit diesen Parametern können die Gasausbeuten der einzelnen Komponenten für Temperaturen zwischen 300-700 °C und Konzentrationen zwischen 2,5-10 Gew.-% angenähert werden. Folgenden werden die berechneten Ausbeutekurven für jedes Gas aufgetragen (Abb. 11.7-11.16). Der Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Gasausbeuten ergibt eine geringfügige Abweichung bei höheren Temperaturen (ab 500 °C). Nur bei der Bestimmung von CO und Wasserstoff treten nennenswerte Differenzen auf. Der Kurvenverlauf der CO-Ausbeute gibt Indizien für eine anfängliche Bildung und einen weiteren Verbrauch während einer ablaufenden Folgereaktion. In Versuchen mit Modellsubstanzen wurde der gleiche Effekt beobachtet [106]. CO entsteht direkt aus Intermedaten des Biomasseabbaus und wird durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion mit Wasser zu Wasserstoff umgesetzt. Dadurch wird auch die Kurve der Wasserstoffausbeute beeinflusst. Somit ist das Reaktionsnetz nur für die Bestimmung der Gasausbeuten der Endprodukte Methan, Ethan und CO₂ geeignet. In dieser Hinsicht sollte ein Reaktionsnetz mit Parallel- und Folgereaktionen aufgebaut werden.

Im nahkritischen Bereich wird weniger CO₂ nach dem Modell bestimmt als gemessen wurde und die Berechnung der Gasausbeute weicht von den Versuchsergebnissen stark ab. In nahkritischem Wasser taucht ein anderer Reaktionsmechanismus auf, mit dem der Abbau der Biomasse beschrieben werden kann, deshalb können die ermittelten Versuchsergebnisse mit dem hier vorgeschlagenen Reaktionsnetz, bzw. Kinetikmodell nicht wiedergegeben werden.

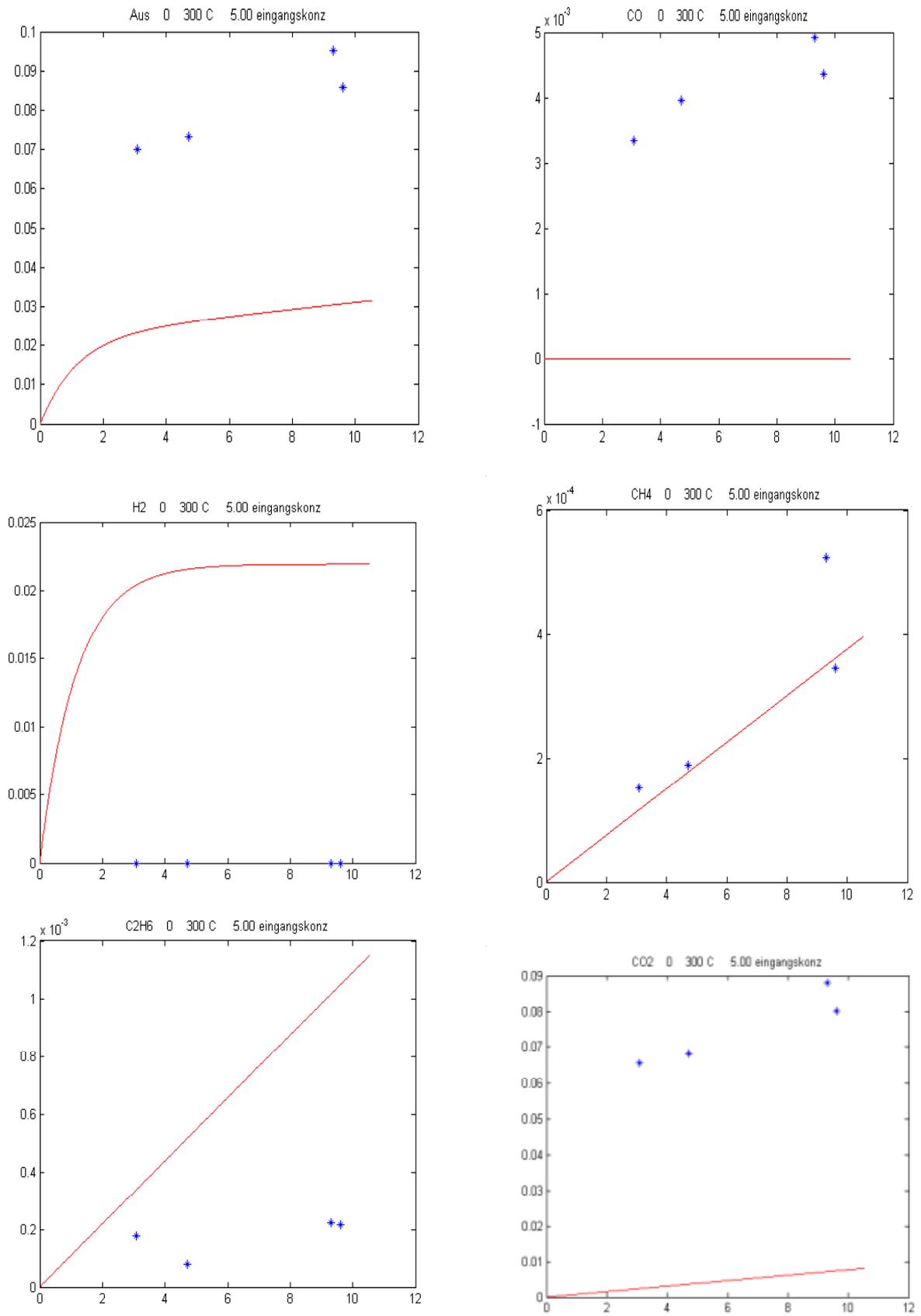


Abb. 11. 7. Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 300°C

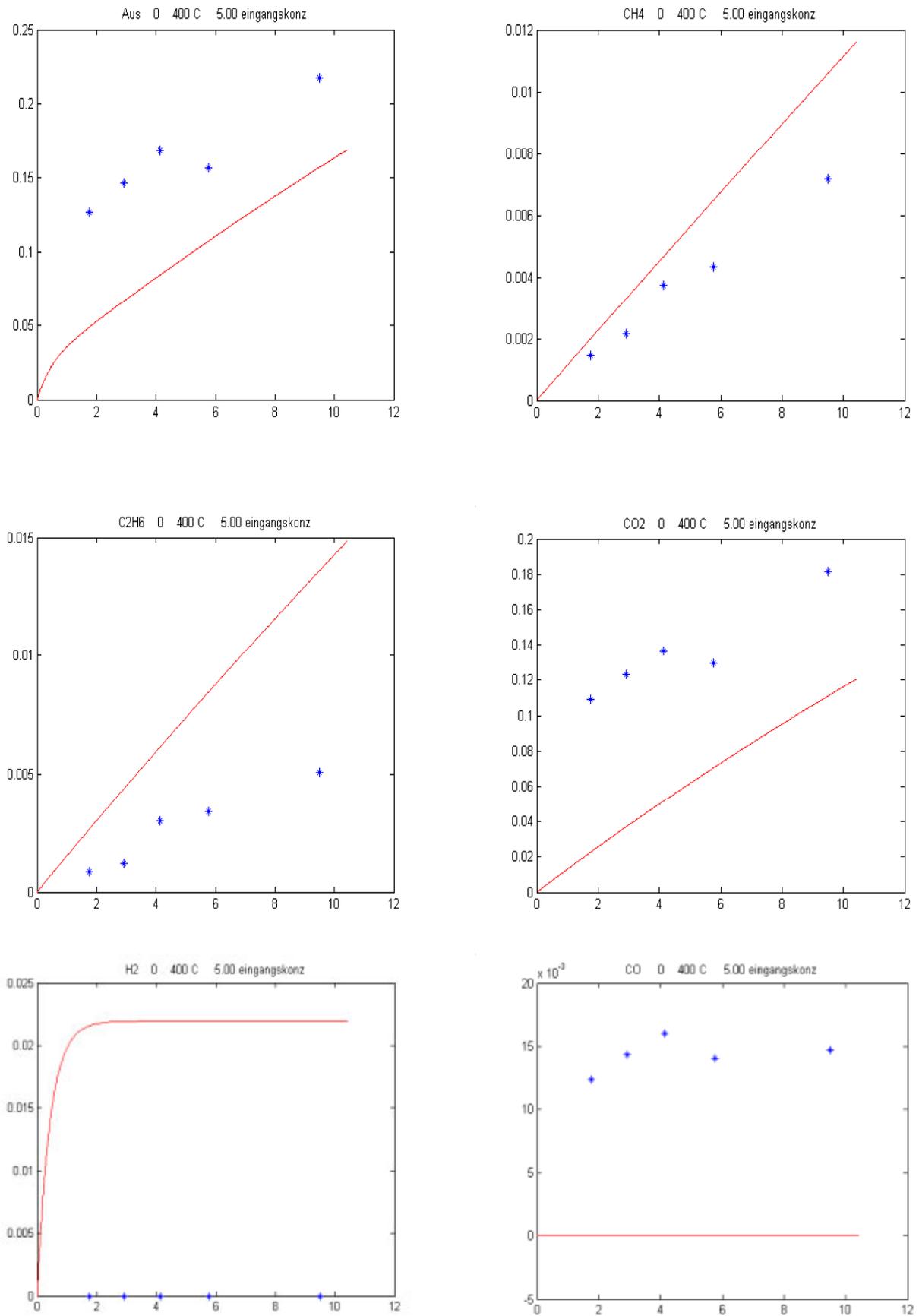


Abb. 11. 8. Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 400°C

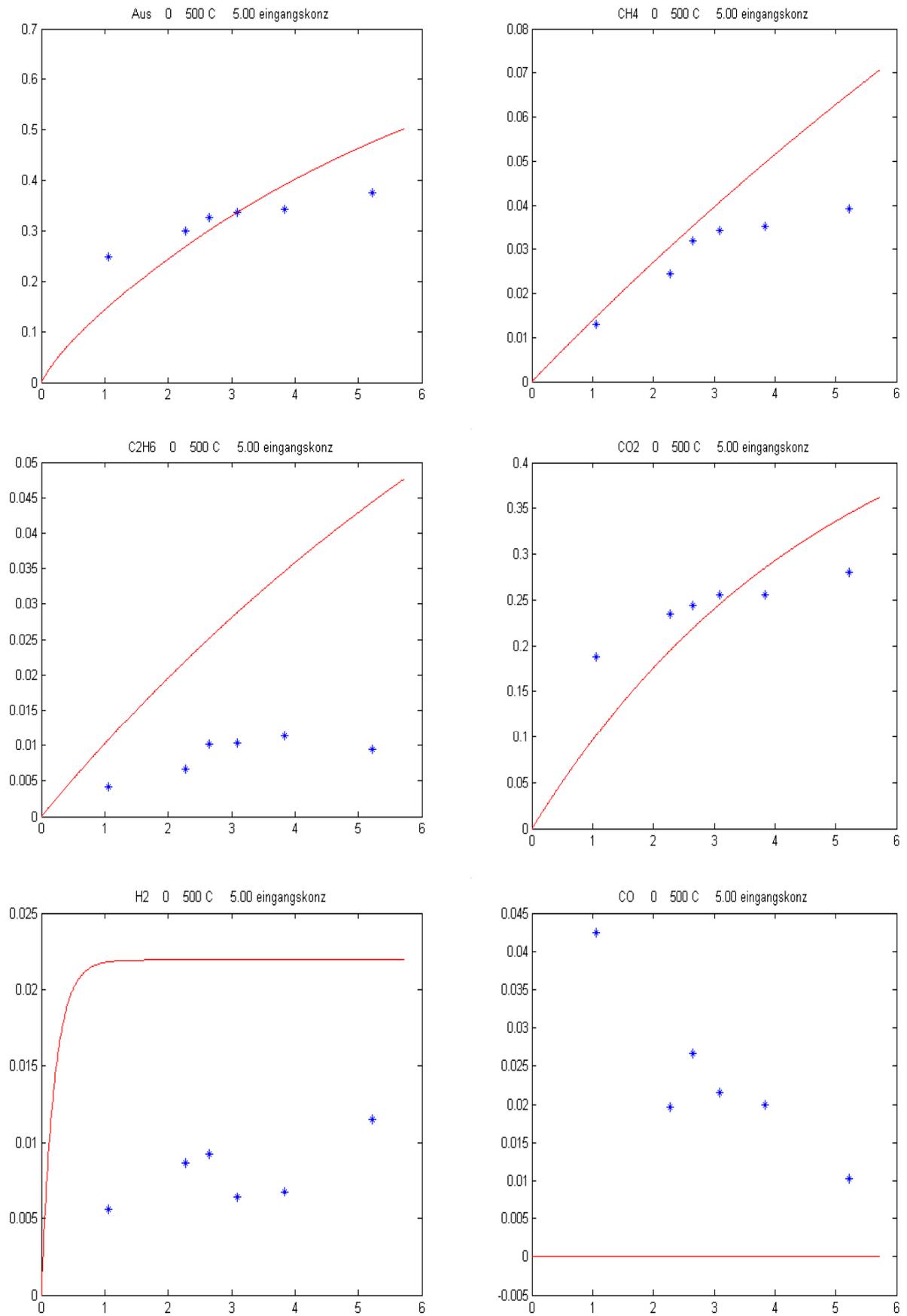


Abb. 11. 9. Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 500°C

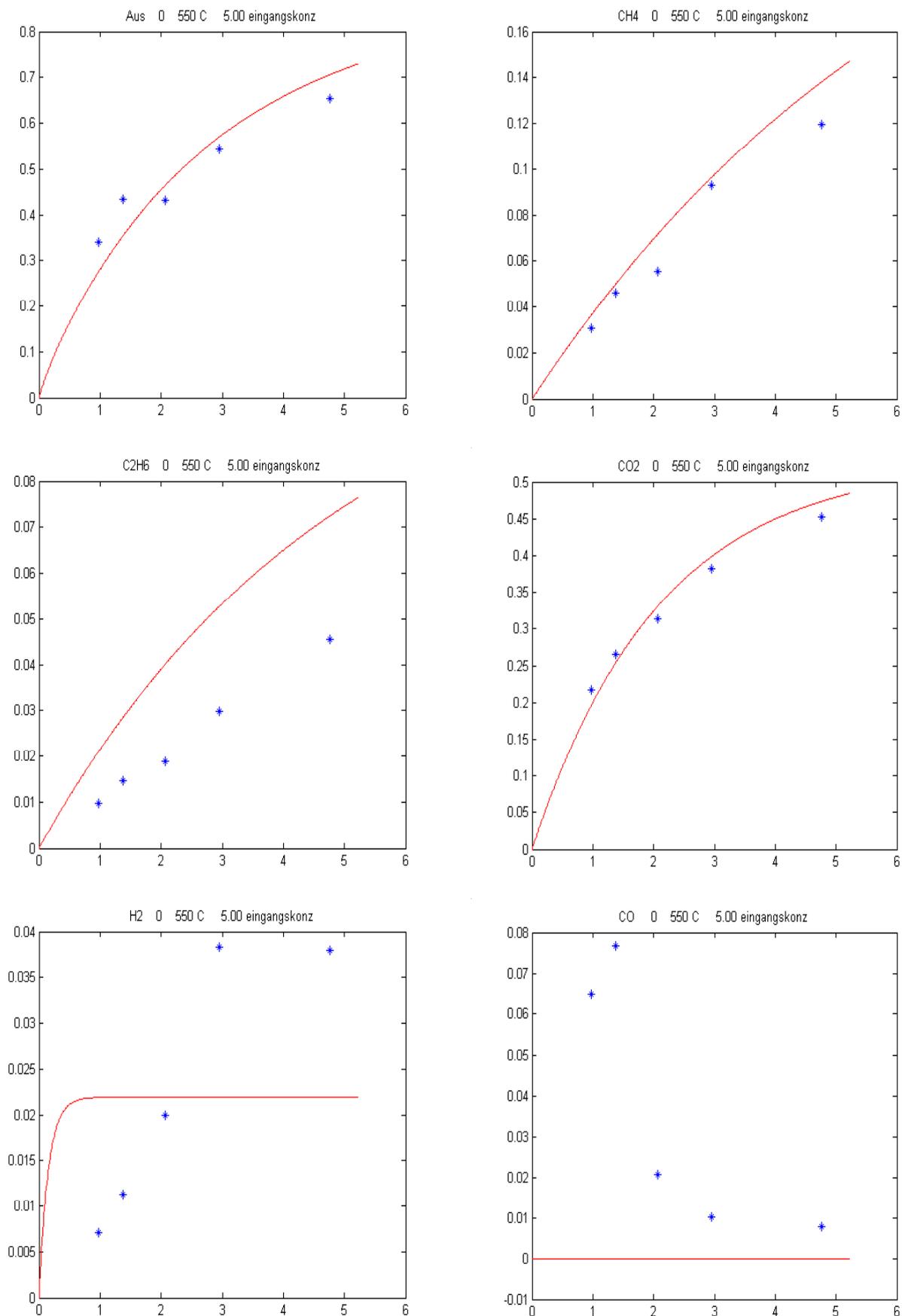


Abb. 11. 10. Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 550°C

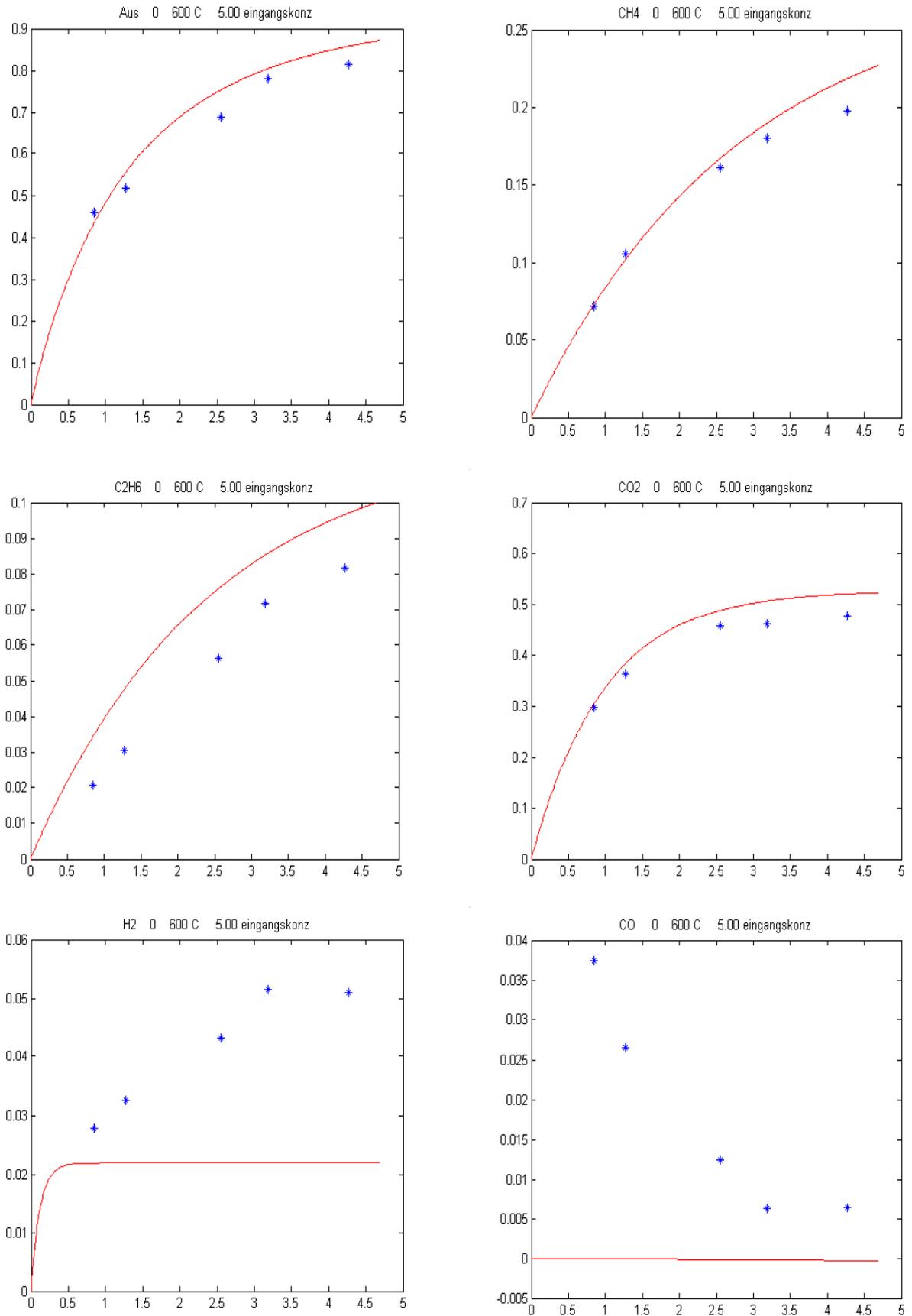


Abb. 11. 11. Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 600°C

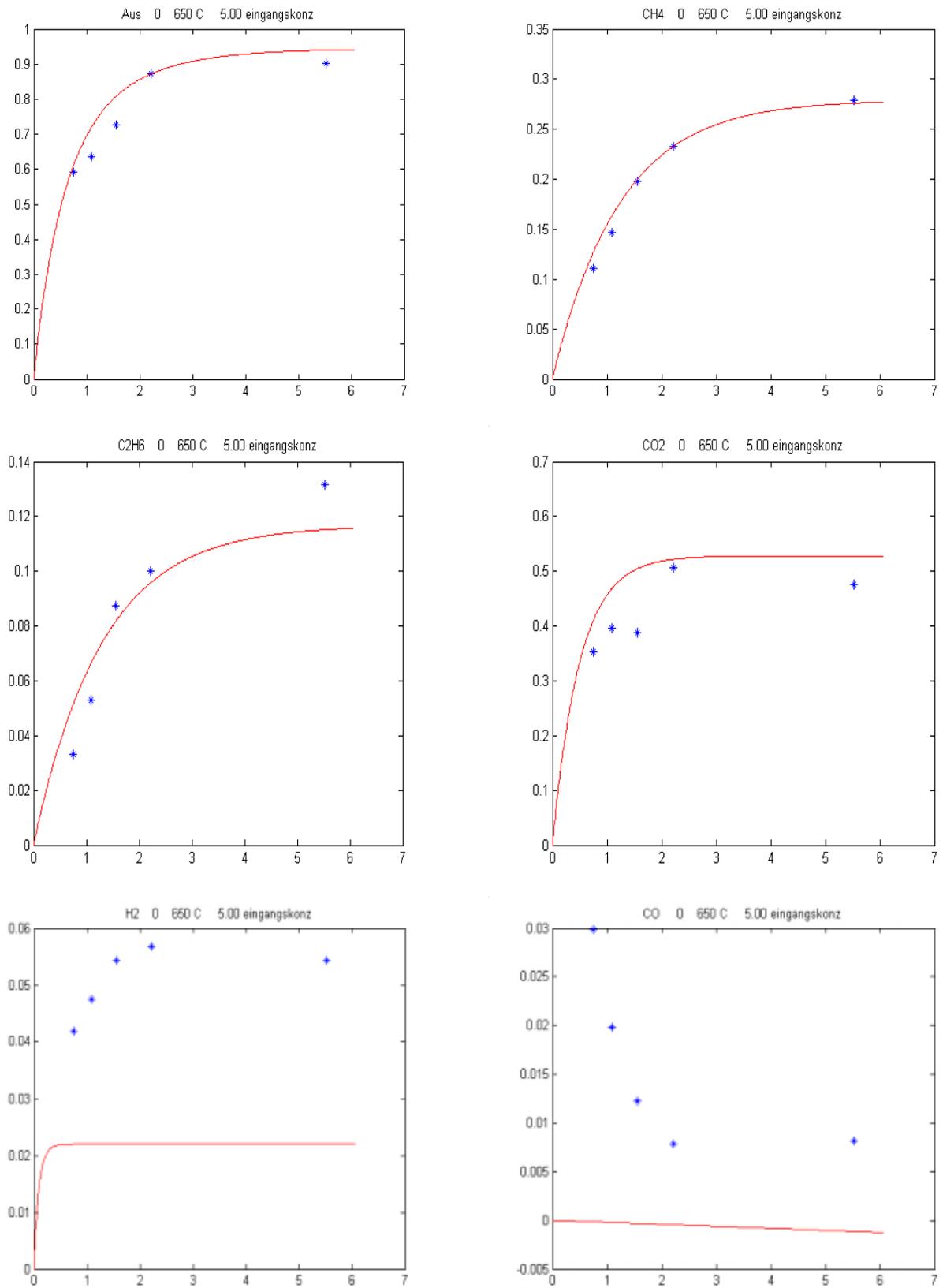


Abb. 11.12. Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 650°C

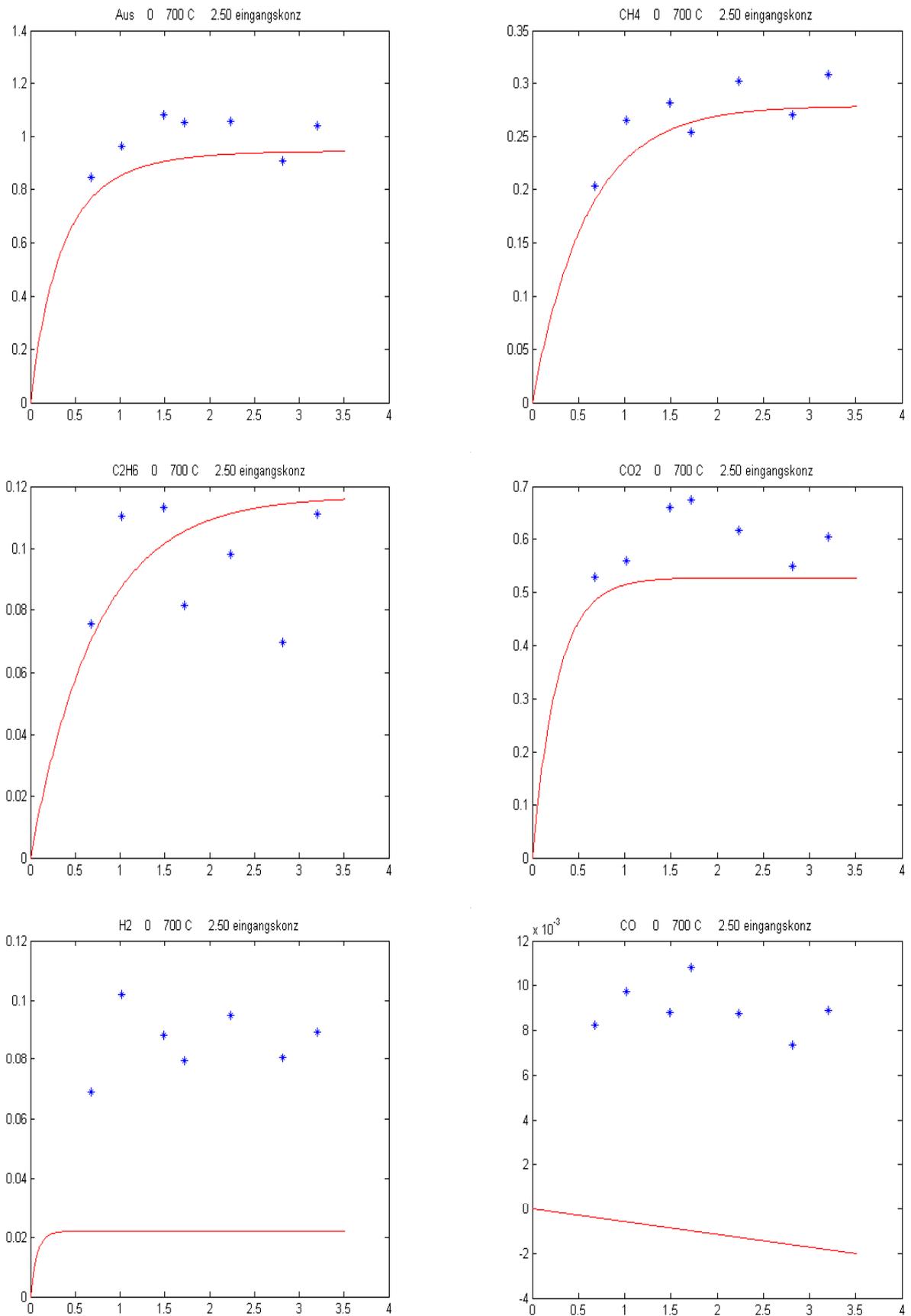


Abb. 11.13 Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 700°C, 2,5 Gew.-%

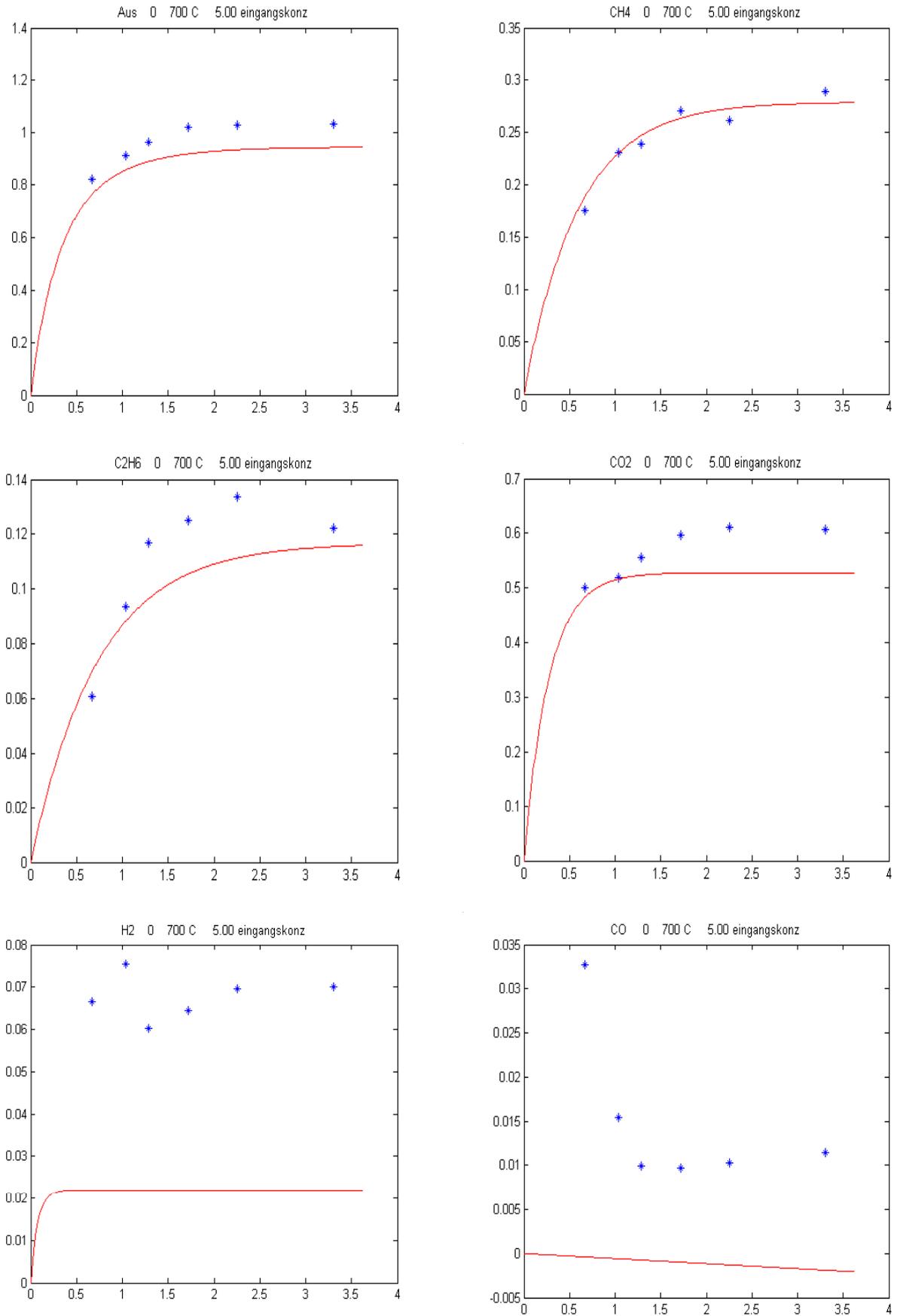


Abb. 11.14. Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 700°C, 5 Gew.-%

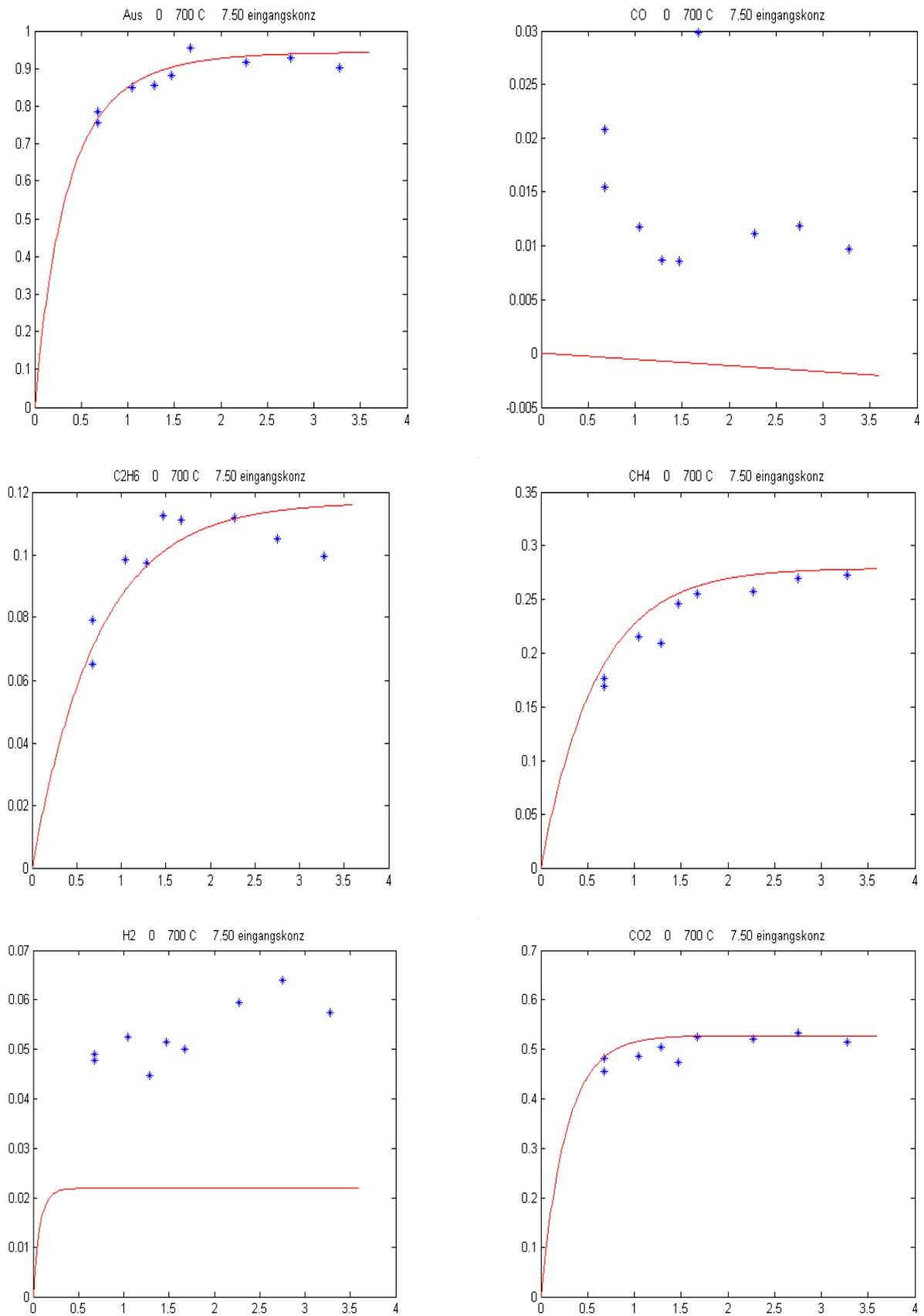


Abb. 11.15. Vergleich zwischen Modell und Versuchsergebnisse bei 700°C, 7,5 Gew.-%

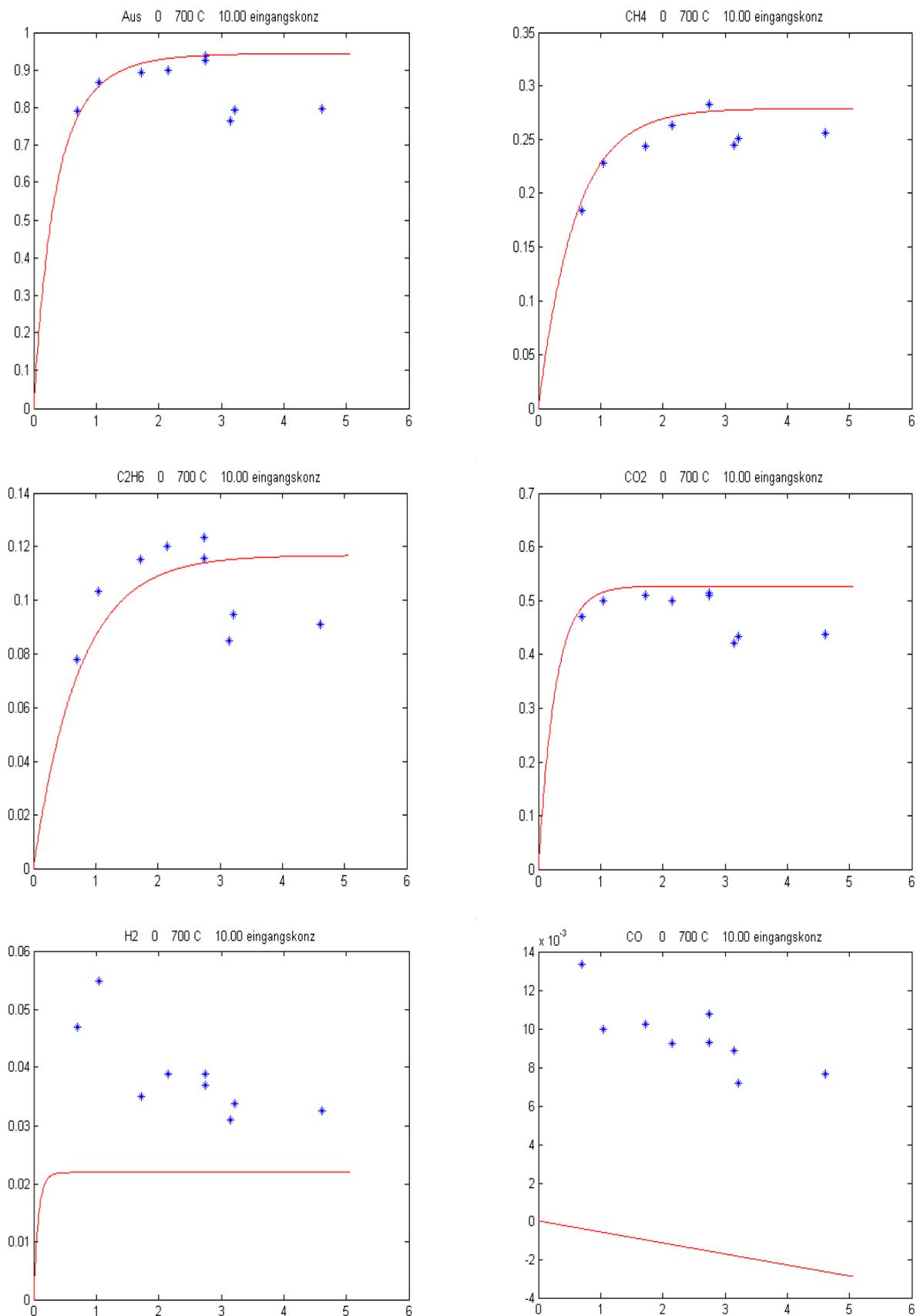


Abb. 11.16. Vergleich zwischen Modell
und Versuchsergebnisse bei 700°C und 10 Gew.-%

ISBN: 978-3-86644-161-3

www.uvka.de