

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6490

**Die autotherme Wirbelschichtpyrolyse zur
Erzeugung heizwertreicher Stützbrennstoffe**

Stefan Rumpel

Institut für Technische Chemie

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen
der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

Die autotherme Wirbelschichtpyrolyse zur Erzeugung heizwertreicher Stützbrennstoffe

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(Dr.-Ing.)

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen
der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Stefan Rumpel
aus Würzburg

Tag des Kolloquiums: 16.02.2000
Referent: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Leuckel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub
Korreferent: PD Dr. habil. Edmund Henrich

Abstract

Hintergrund

Am Forschungszentrum Karlsruhe soll mit einer 1,5 MW-Versuchsanlage (Thermische Entsorgung spezieller Abfälle, genannt THERESA) die Verbrennung von Sonderabfällen weiterentwickelt werden. Wie bei jeder technischen Sondermüllverbrennungsanlage wird für den Versuchsbetrieb ein Stützbrennstoff benötigt; zum einen um niedrige und schwankende Heizwerte der Einsatzstoffe auszugleichen, und zum anderen um den Vorgaben der 17.BImSchV zu genügen, die für die Rauchgase der Nachbrennkammer eine Mindesttemperatur von 1200°C und eine Mindestverweilzeit von 2s verlangt.

Heizwertreiche Rest- und Abfallstoffe können in einem getrennten Verfahrensschritt in einer thermo-chemischen Umsetzung unter Sauerstoffabschluß (Pyrolyse) homogenisiert und in leicht dosierbare, feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe umgewandelt werden, die konventionelle Stützbrennstoffe ersetzen. Ein Wirbelschichtreaktor scheint aufgrund seiner Isothermie und seines schnellen An- und Abfahrverhaltens der geeignete Gas-Feststoff-Reaktor zu sein. Unter Verwendung von Koks als Bettmaterial können zur Beheizung heiße Rauchgase der Nachbrennkammer rückgeführt und als Wirbelgas eingesetzt werden. Der Umsatz des Restsauerstoffs (> 6%) trägt zusätzlich zur Deckung des Wärmebedarfs bei.

Konzept

Bei einer Betriebstemperatur von 550-650°C sollte sich die Verbrennungszone im Bereich der Wirbelgaseinspeisung von der Pyrolysezone im oberen Bereich eines stationären Wirbelbettes trennen lassen. Entstehende Pyrolysegase werden nach kurzer Verweilzeit über einen Zyklon abgezogen, anfallende Pyrolysekokse werden sich dem Bettmaterial untermischen. Gelingt der selektive Abbrand der reaktiven Pyrolysekokse mit dem zudosierten Sauerstoff, dann entspricht das Reaktorkonzept einem Vergasungsreaktor bei niedriger Temperatur und entsprechend hohem Pyrolysegas-Heizwert.

Inhalt

Inhalt dieser Arbeit war die Untersuchung und Bewertung der Teilvorgänge und Reaktionsabläufe in der autothermen, minimal fluidisierten Pyrolysewirbelschicht mit Hilfe von geeigneten Labor- und Technikumsapparaturen. Fragen der Reaktionskinetik (Mikrokinetik, intrinsische Reaktionskinetik) zur Pyrolyse der Einsatzstoffe und zur Verbrennung bzw. Vergasung der Pyrolyse- und Kohlekokse wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie beantwortet. Spezielle makrokinetische Aspekte, wie die Pyrolysezeiten von stückigen Einsatzstoffen oder das Zündverhalten der Pyrolysekokse, wurden unter vergleichbaren Wärmeübertragungsbedingungen in einem Sandwirbelbett untersucht. Der kontinuierliche Versuchsbetrieb wurde mit thermoplastischen Kunststoffen als Modellsubstanzen für DSD-Abfallkunststoffe im Kokswirbelbettreaktor demonstriert und bilanziert.

Autothermal fluidized bed pyrolysis

abstract

Background

At the research centre Karlsruhe a 1.5 MW rotary kiln facility is under construction in order to continue research work in the field of waste incineration. As in any technically scaled facility for hazardous waste incineration, supporting fuel is needed in the burn-out chamber to meet German regulations concerning the flue gas treatment (temperature at least 1200°C for a residence time of two seconds).

In a separate pyrolysis reactor waste fractions of higher heating values can be converted to pyrolysis gases, which substitute other fuels like oil or gas as the supporting fuel for the burnout chamber. A fluidized bed of coal char was selected as the favourite pyrolysis reactor: In that way hot flue gas (>6% Oxygen) can be recycled to heat up the system; furthermore the combustion heat from the coal char burning with the residual oxygen contributes to the heat balance.

Concept

At a bed temperature of 600°C the combustion zone in the lower part of the fluidized bed is expected to separate from the pyrolysis zone in the upper part of the bed, where the waste is fed in to pyrolyze. Pyrolysis chars formed in the upper zone are slowly mixed with the coal char and reach the combustion zone, where they compete with the coal char in terms of oxygen consumption. If a more or less selective combustion of the pyrolysis chars is being achieved in the lower part of the bed (because of its enormous reactivity) while pyrolysis gases are formed in the upper part, the reactor concept will be equal to a gasification process in a quite low temperature range.

Experimental work

The aim of this investigations was to identify and to study the main process steps in the reactor concept, especially focussing on pyrolysis and combustion kinetics.

Microkinetics of pyrolysis, combustion and CO₂-gasification reactions were studied in a thermobalance. Macrokinetics of pyrolysis rates of wood cubes and other materials were additionally measured in a fluidized bed of sand, as well as the combustion kinetics of the formed wood char cubes under fluidized bed conditions.

The desired separation of pyrolysis and combustion zone in the reactor concept has been demonstrated in a continuous run using plastics and plastic waste as feeding materials. Polyolefins like PE or PP were cracked down to pyrolysis oils and wax products, PS was depolymerized to styrene, styrene dimer and trimer.

Inhalt

Theoretischer Teil

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Allgemeines zur Abfallbehandlung | 1 |
| 1.2 Projekte am Forschungszentrum Karlsruhe | 3 |
| | |
| 2 Ausgangssituation, Ziele und Abgrenzung der Arbeit | 6 |
| 2.1 Ausgangssituation | 6 |
| 2.2 Konzept und Ziele der Arbeit | 7 |
| 2.3 Umfang und Abgrenzung der Arbeit | 9 |
| | |
| 3 Grundlagen | 10 |
| 3.1 Begriffsdefinitionen | 10 |
| 3.2 Reaktionsmechanismen und Reaktionskinetiken | 11 |
| 3.2.1 Modellvorstellungen zur Verbrennung und Vergasung kohlenstoffhaltiger Partikel | 11 |
| 3.2.1.1 Reaktionsmechanismen im chemischen Regime | 15 |
| 3.2.1.2 Porendiffusion | 18 |
| 3.2.1.3 Grenzschichtdiffusion | 21 |
| 3.2.2 Modellvorstellungen zur Pyrolyse | 22 |
| 3.2.2.1 Mechanismen zum thermischen Abbau von Kunststoffen | 23 |
| 3.2.2.2 Mechanismen zum thermischen Abbau von Biomassen | 24 |
| 3.3 Grundlagen der Wirbelschichttechnik | 25 |
| 3.3.1 Wirbelschichtprinzip und -verfahren | 25 |
| 3.3.2 Wärmeübergang in der Wirbelschicht | 29 |
| 3.3.3 Stoffübergang in der Wirbelschicht | 31 |
| | |
| 4 Stand der Technik | 34 |
| 4.1 Kunststoffpyrolyse in der Wirbelschicht nach dem Hamburger Verfahren | 34 |
| 4.2 Kunststoffpyrolyse im Kugelkreislaufreaktor | 35 |
| 4.3 Vergasung in der zirkulierenden Wirbelschicht | 36 |

| | |
|--|-----------|
| 5 Laborversuche an der Thermowaage | 37 |
| 5.1 Zielsetzung und Anlagenbeschreibung | 37 |
| 5.2 Präparation und Charakterisierung der Einsatzmaterialien | 39 |
| 5.3 Formalkinetische Ansätze zur Auswertung | 40 |
| 5.3.1 Auswertung bei isothermer Versuchsdurchführung | 42 |
| 5.3.2 Auswertung bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung | 44 |
| 5.4 Pyrolyseversuche..... | 50 |
| 5.4.1 Pyrolyse von Kunststoffen und Biomassen - Ergebnisse und Literaturvergleich - | 50 |
| 5.4.2 Anwendung der Pyrolysedaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse..... | 53 |
| 5.5 Verbrennungsversuche | 54 |
| 5.5.1 Verbrennung von Wirbelschichtpyrolysekoks und Kohlekoks - Ergebnisse und Literaturvergleich - | 55 |
| 5.5.1.1 Ermittelte formalkinetische Daten im Überblick | 55 |
| 5.5.1.2 Einfluß der Partikelgröße | 58 |
| 5.5.1.3 Einfluß der Pyrolyseaufheizrate | 58 |
| 5.5.1.4 Abhängigkeit vom Umsatzgrad | 59 |
| 5.5.1.5 Abhängigkeit von der inneren Oberfläche - oberflächenbezogene Auswertungen - | 61 |
| 5.5.2 Grenzfallbetrachtung - $k_{m,eff}$ -Modellierung..... | 63 |
| 5.5.2.1 Effektiver Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient für Reaktionen v -ter Ordnung | 63 |
| 5.5.2.2 Stofftransportmodell..... | 64 |
| 5.5.2.3 Wertevergleich und Sensitivitätsanalyse | 66 |
| 5.5.3 Anwendung der Verbrennungsdaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse..... | 68 |
| 5.6 Vergasungsversuche | 68 |
| 5.6.1 Vergasung von Wirbelschichtpyrolysekoks und Kohlekoks - Ergebnisse und Literaturvergleich - | 69 |
| 5.6.1.1 Ermittelte formalkinetische Daten im Überblick | 69 |
| 5.6.1.2 Abhängigkeit vom Umsatzgrad | 71 |
| 5.6.1.3 Limitierung des Eduktgasangebots | 72 |
| 5.6.2 Anwendung der Vergasungsdaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse..... | 74 |
| 5.7 Schlußfolgerungen..... | 75 |

| | |
|--|------------|
| 6 Die diskontinuierliche Sandwirbelschicht zur Bestimmung von Pyrolyse- und Abbrandraten unter Wirbelschichtbedingungen | 76 |
| 6.1 Zielsetzung, Konzeption und Aufbau der Anlage | 76 |
| 6.2 Versuchsdurchführung und Auswertemethodik | 80 |
| 6.2.1 Vorversuche..... | 80 |
| 6.2.2 Bilanzierung und kinetische Auswertung nach isothermer Versuchsdurchführung..... | 81 |
| 6.2.2.1 Entfaltung mittels Fast-Fourier-Transformation | 82 |
| 6.2.2.2 Bilanzierungsmethode | 83 |
| 6.2.2.3 Formalkinetische Auswertung des Koksabbrandes | 85 |
| 6.3 Pyrolyseversuche | 87 |
| 6.3.1 Pyrolyse von Holzwürfeln - Ergebnisse und Literaturvergleich - | 87 |
| 6.3.2 Anwendung der Pyrolysedaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse | 90 |
| 6.4 Verbrennungsversuche | 91 |
| 6.4.1 Verbrennung von Holz- und Steinkohlenkoks - Ergebnisse und Diskussion - | 92 |
| 6.4.1.1 Validierung der Meßmethode | 93 |
| 6.4.1.2 Zündeffekt | 93 |
| 6.4.1.3 Einfluß der Wirbelgasgeschwindigkeit..... | 93 |
| 6.4.1.4 Variation des Partikeldurchmessers | 94 |
| 6.4.2 Anwendung der Verbrennungsdaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse | 95 |
| 6.5 Schlußfolgerungen und Ausblick | 98 |
| | |
| 7 Die autotherme Kokswirbelschicht zur Pyrolyse thermoplastischer Kunststoffe | 100 |
| 7.1 Zielsetzung und Aufbau der Anlage..... | 100 |
| 7.2 Versuchsprogramm und -durchführung | 103 |
| 7.3 Methoden der Analytik und Bilanzierung | 106 |
| 7.3.1 Off-line Gaschromatographie..... | 106 |
| 7.3.1.1 Analyse der Pyrolysewachse und -öle mittels GC/MS | 106 |
| 7.3.1.2 Analyse der Gasproben mittels GC/FID..... | 108 |
| 7.3.2 On-line Analytik..... | 109 |
| 7.3.2.1 IR-Spektroskopie zur CO, CO ₂ -Messung | 109 |
| 7.3.2.2 On-line FID zur Kohlenwasserstoffbestimmung..... | 111 |
| 7.3.3 Steinkohlenkoksbilanz | 112 |
| 7.3.4 Kunststoffbilanz | 113 |

| | |
|---|------------|
| 7.4 Ergebnisse und Diskussion..... | 113 |
| 7.5 Schlußfolgerungen und Anwendungen | 119 |
| 7.5.1 Heizwertberechnung..... | 119 |
| 7.5.2 Möglichkeiten der Produktkonditionierung | 120 |
| 7.5.3 Anwendung auf die Pyrolyse von Biomassen | 120 |
| 8 Zusammenfassung..... | 123 |
| 9 Formelzeichen, Abkürzungen und Symbole..... | 127 |
| 9.1 lateinische Buchstaben | 127 |
| 9.2 griechische Buchstaben..... | 131 |
| 9.3 dimensionslose Kennzahlen | 132 |
| 9.4 Abkürzungen..... | 133 |
| 10 Literaturverzeichnis | 134 |
| 11 Anhang..... | 141 |
| 11.1 Anhang zu Kapitel 5.2..... | 141 |
| 11.1.1 Herstellung der Pyrolysekokse | 141 |
| 11.1.2 Analysen der Einsatzmaterialien..... | 141 |
| 11.2 Anhang zu Kapitel 5.4..... | 143 |
| 11.2.1 Auswertung der Pyrolyseversuche nach der graphischen Methode..... | 143 |
| 11.2.2 Auswertung der Pyrolyseversuche nach der differentiellen Methode | 146 |
| 11.2.3 Auswertungen der Pyrolyseversuche nach der integralen Methode | 149 |
| 11.2.4 Vergleich der Auswertungen der Pyrolyseversuche nach der integralen und der differentiellen Methode | 152 |
| 11.3 Anhang zu Kapitel 5.5..... | 152 |
| 11.3.1 Versuchsprotokolle zur Verbrennung der Pyrolyse- und Kohlekokse..... | 153 |
| 11.3.2 Stoffdatenberechnung des Gasgemisches | 156 |
| 11.3.2.1 Berechnung der Diffusionskoeffizienten im Gasgemisch | 156 |
| 11.3.2.2 Berechnung der kinematischen Viskosität des Gasgemisches | 157 |
| 11.3.3 Grenzfallbetrachtungen | 159 |
| 11.4 Anhang zu Kapitel 5.6..... | 160 |
| 11.4.1 Versuchsprotokolle (\ln_{km} über dem Umsatz)..... | 160 |
| 11.5 Anhang zu Kapitel 6..... | 163 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| 11.6 Anhang zu Kapitel 7 | 166 |
| 11.6.1 Versuch V1 | 166 |
| 11.6.2 Versuch V2 | 167 |
| 11.6.3 Versuch V3 | 169 |
| 11.6.4 Versuch V4 | 170 |
| 11.6.5 Versuch V5 | 174 |
| 11.6.6 Versuch V6 | 176 |

1 Einleitung

1.1 Allgemeines zur Abfallbehandlung

Im Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) definiert der Gesetzgeber den Begriff Abfall mit „*beweglichen Sachen, derer sich der Besitzer entledigen will oder entledigen muß*“ [Umw97]. Ziel des Gesetzes ist die Förderung der Kreislaufwirtschaft und die Schonung der natürlichen Ressourcen sowie die Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen. Der Vermeidung von Abfällen wird Vorrang vor der Verwertung und deren Beseitigung eingeräumt. Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) aus dem Jahre 1996 kennt im Gegensatz zum alten Abfallgesetz nur noch

- Abfälle zur Verwertung und
- Abfälle zur Beseitigung.

Je nach kommunaler Entsorgungsstrategie werden **Abfälle zur Verwertung** vom Verbraucher mehr oder minder vorsortiert und die getrennten Stoffströme von einem regionalen Unternehmen weiterverarbeitet. Neben speziellen Fraktionen des Haus- und Gewerbeabfalls fallen hierunter auch die Verpackungsabfälle, die vom Dualen System Deutschland (DSD) im Auftrag der Gemeinden gesammelt werden. Im eigentlichen Sinne des Recyclinggedankens gelingt die Wiederverwertung der getrennten Stoffströme nur im Falle von Metall oder Glas, aus denen nach dem Einschmelzen nahezu gleichwertige Neuprodukte entstehen. Zellstofferzeugnisse, hergestellt aus Altpapier, sind ebenfalls annähernd gleichwertig zu Neuprodukten.

Für die Wiederverwertung von Verpackungsabfällen schreibt die Verpackungsverordnung (VerpackV) aus dem Jahre 1991 vor [Umw97], daß ein bestimmter Prozentsatz der Abfälle sortiert und stofflich verwertet werden muß. Speziell das Recycling von Verpackungskunststoffen, die eigentlich nur ca. 0,8 Mio. Tonnen der 4,5 Mio. Tonnen Verpackungsabfälle ausmachen, wurde vielschichtig in der Presse und in der Öffentlichkeit diskutiert und führte zu der Unterscheidung und unglücklichen Abgrenzung der Verwertungswege in Verfahren zur

- *werkstofflichen*,
- *rohstofflichen* und
- *energetischen* Nutzung der Kunststoffabfälle.

Verwertungs- bzw. Entsorgungsunternehmen, die ein Verfahren vorweisen können, das unter die ersten beiden Punkte der stofflichen Nutzung der Kunststoffabfälle fällt, erhalten vom Dualen System Deutschland einen vertraglich festgelegten Betrag pro Tonne verwertetem Altkunststoff. Das DSD seinerseits bezieht diese Gelder aus der Lizenzgebühr, die auf den grünen Punkt der Verpackungen erhoben wird.

Die *werkstoffliche* Verwertung umfaßt zum einen das Einschmelzen sortenreiner Kunststoffe, die als Produktionsrückstände in der kunststoffverarbeitenden Industrie anfallen, und zum anderen das „Sintern“ und Pressen nicht trennbarer Mischkunststofffraktionen in Formen, die z.B. als Parkbankprofile oder Schallschutzwände Ver-

wendung finden sollen. Während ersteres schon vor der Verpackungsverordnung aus ökonomischen Gründen durchgeführt wurde, bedeutet die zweite Variante die bezuschusste Herstellung von Produkten mit geringen Marktchancen, die zudem nicht mehr gleichwertig zum ursprünglichen Produkt sind. Im Sinne eines „down-cycling“ können diese Produkte nach ihrer Verwendung nur noch rohstofflich oder energetisch genutzt werden.

Die *rohstoffliche* Verwertung bedeutet die Überführung der Abfallpolymere in kurzket-tige Sekundärrohstoffe, die petrochemische Zwischenprodukte, hergestellt aus Rohöl, Kohle oder Erdgas, ersetzen können. Die Materialeigenschaften der Kunststoffe gehen hierbei verloren. Beispielsweise kann gebrauchtes PMMA in einer Pyrolysestufe in sein Monomeres zersetzt werden, das nach destillativer Auftrennung neu polymerisiert wird. Die Herstellung dieses Monomeren aus Rohstoffen ist vergleichsweise teuer. Die Depolymerisation der Massenkunststoffe PE, PP, PS wäre dagegen ohne Zuschüsse nicht rentabel.

Als Verfahren zur rohstofflichen Verwertung wird aber auch die Nutzung der Altkunststoffe als Reduktionsmittel im Hochofen vom DSD anerkannt und daher bezuschusst. Unter den reduzierenden Bedingungen und den hohen Temperaturen im Hochofen zersetzen sich die Polymere zu Synthesegas (CO , H_2), das seinerseits das Eisenerz zu Eisen reduziert. Das Verfahren entspricht einer Vergasung der Kunststoffe mit anschließender energetischer bzw. stofflicher Nutzung des Synthesegases. Hochofenkoks und Schweröl werden auf diese Weise eingespart und durch heizwertreiche Abfallstoffe ersetzt.

Diese effiziente Nutzung des Energieinhaltes der Abfallkunststoffe ist sinnvoll; problematisch ist die Abgrenzung und damit die Bezuschussung des Verfahrens im Gegensatz zu Verfahren der *energetischen* Verwertung, zum Beispiel der Verbrennung.

Würden die einzelnen Recyclingvarianten nicht bezuschusst, dürfte sich kaum ein Abnehmer für die vom DSD gesammelten Fraktionen finden. Würde man alle Verfahren inklusive der energetischen Nutzung gleichermaßen bezuschussen, dürfte sich unter Berücksichtigung aller eingehenden Energie- und Stoffbilanzen das ökonomisch sinnvollste Verfahren durchsetzen, das oft auch das ökologisch beste ist. Im Kreislaufwirtschaftsgesetz wurde zuletzt die energetische Verwertung der stofflichen Verwertung gleichgestellt. Ausgenommen bleiben die Verpackungsabfälle, die vom DSD gesammelt werden und unter die Verpackungsverordnung fallen.

Im Unterschied zu der indirekt vom DSD mitfinanzierten Verwertung von Verpackungsabfällen wird die **Beseitigung von Abfällen**, das heißt die Entsorgung von Haus-, Gewerbe- und Sondermüll, aus den Abgaben der Haushalte und der Unternehmen bezahlt. Zur Abgrenzung, welche Abfälle zu entsorgen oder welche noch energetisch verwertbar sind, hat der Gesetzgeber im KrW-/AbfG u.a. einen Grenzwert des Heizwertes von 11 MJ/kg [KrW94] eingeführt. Abfälle mit höherem Heizwert können energetisch verwertet werden, Abfälle mit niedrigerem Heizwert werden nach juristischer Festlegung – ohne naturwissenschaftliche / technische Rechtfertigbarkeit – trotz gegebenenfalls mit der Entsorgung gekoppelter Energienutzung (Müllheizkraftwerke) „entsorgt“.

Aussortiert aus dem Haus- und Sondermüll, können heizwertreiche Abfallstoffe an geeigneten Stellen der Hochtemperaturverfahrenstechnik konventionelle Brennstoffe ersetzen. Ihr Verkauf kann einen Deckungsbeitrag zu den Entsorgungskosten leisten. Die sonst notwendige Verbrennung in Haus- oder Sondermüllverbrennungsanlagen ist aufwendig und daher teuer (300 bis 1000 DM pro Tonne). Dies liegt nicht zuletzt an den strengen Auflagen für die Gasreinigung der Verbrennungsanlagen, die nicht für die Prozesse gelten, in denen der Müll einen konventionellen Brennstoff ersetzt. Der effizienteren Nutzung des Müllheizwertes steht gegenüber, daß zukünftig der Restmüll möglicherweise nicht mehr selbstgänglich verbrannt werden kann und fossile Brennstoffe zugefeuert werden müssen. Dies ist bei Sondermüllverbrennungsanlagen bereits der Fall.

Ab dem Jahre 2005 darf Abfall mit einem Restgehalt an organischem Kohlenstoff über 1% nicht mehr auf der Deponie entsorgt werden, sondern muß vorbehandelt werden. Diese Richtlinie entspricht den Grenzwerten der momentan gültigen Technischen Anleitung Siedlungsabfall [TAS93] für eine Deponierung von Reststoffen nach Deponieklasse 1 und kann derzeit nur durch thermische Abfallbehandlungsverfahren erreicht werden (klassische Müllverbrennung, Thermoselect-, Siemens-Schwel-Brenn-Verfahren). Von den etwa 32 Mio. Tonnen Siedlungsabfall und 3 Mio. Tonnen Sondermüll können etwa ein Drittel des Siedlungsabfalls in den 50 heute verfügbaren Verbrennungsanlagen entsorgt werden. Für den Rest sind bis 2005 neue Verbrennungsanlagen zu errichten. Paradoxerweise wird die vorhandene Verbrennungskapazität derzeit nicht ausgelastet, da durch das Quasi-Verbot, ab dem Jahre 2005 organisch belasteten Abfall zu deponieren, die noch vorhandenen Deponieräume konkurrenzlos günstig angeboten werden.

Trotz eines erhöhten Umwelt und Abfallbewußtseins der Bürger und der Einführung gesetzlicher Richtlinien zur Verwertung und Beseitigung der Abfälle ist das Abfallvolumen pro Jahr kaum zurückgegangen. Der Abfall fällt immer noch in der gleichen Menge an, er geht neuerdings nur andere Wege.

1.2 Projekte am Forschungszentrum Karlsruhe

Das Forschungszentrum Karlsruhe ist eine von der Bundesrepublik Deutschland und dem Land Baden-Württemberg getragene Forschungseinrichtung, deren Forschungsprogramm sich auf die Schwerpunkte Umwelt-, Energie-, Mikrosystemtechnik und auf die Grundlagenforschung konzentriert. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Institut für Technische Chemie des Zentrums werden überwiegend im Rahmen des Projektes „Schadstoff- und Abfallarme Verfahren“ durchgeführt [Erg94].

Halbtechnische Versuchsanlage TAMARA

Seit 10 Jahren wird an der bestehenden Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung und Abwasserreinigung (TAMARA) geforscht, um Erkenntnisse auf dem Gebiet der Verbrennung von Siedlungsabfällen, der Rauchgasreinigung und der Behandlung fester und flüssiger Rückstände zu gewinnen. Bei dieser Anlage handelt es sich um einen klassischen Müllverbrennungsprozeß mit Rostfeuerungs-technik bei einem Durchsatz von 200 kg/h.

Zwei Beispiele für die durchgeführten Arbeiten sind:

- Untersuchungen zum Einfluß von haushaltstypischen Kunststoffabfällen auf den Verbrennungsprozeß unter besonderer Beachtung der Bildung von schwerflüchtigen Chlororganika,
- Nachweis der vollständigen Zerstörung der FCKW 11 bei der Mitverbrennung von Polyurethanschaum aus Kühlgeräten.

Ziel der Forschungsarbeiten ist eine umweltverträgliche Hausmüllverbrennung, welche die Schadstoffbelastung des Abgases, des Abwassers und der festen Reaktionsprodukte minimiert bzw. in den gesetzlich zulässigen Grenzen hält.

Halbtechnische Versuchsanlage THERESA

Aufbauend auf den Erfahrungen, die mit der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen gemacht wurden, soll mit der Versuchsanlage zur **thermischen Entsorgung spezieller Abfälle** (THERESA) die Verbrennung von Reststoffen untersucht werden. Unter Reststoffen sind industrielle Produktionsrückstände, Aushub aus Altdeponien, Bauschuttfraktionen und Reststoffe aus der Altlastensanierung zu verstehen; alles Stoffe, die nicht zusammen mit dem Hausmüll verbrannt werden dürfen und als Sondermüll deklariert werden.

Das verfahrenstechnische Konzept setzt sich aus einem Drehrohrofen, einer Nachbrennkammer und einer konventionellen Rauchgasreinigung zusammen. Das Schema der Anlage zeigt Abbildung 1.1. Der Drehrohrofen ist für einen Feststoffdurchsatz von 250 kg/h und eine thermische Leistung von 1,5 MW ausgelegt. Die Nachbrennkammer ermöglicht eine mittlere Gasverweilzeit von 4 Sekunden bei 1200°C und erfüllt somit die Forderungen der 17. BImSchV [Erg94]. Mit dem Bau der Anlage wurde 1998 begonnen. Die Aufnahme des Versuchsbetriebs ist für das Jahr 2000 geplant.

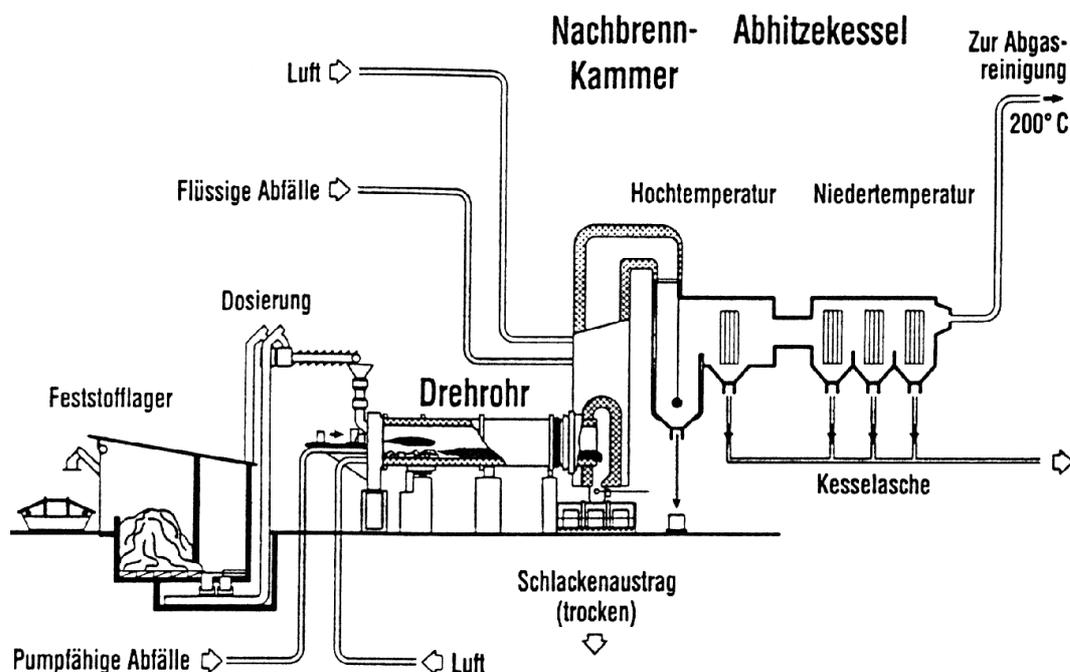


Abbildung 1.1: Verfahrensschema der Versuchsanlage THERESA [Ker94]

Technikumsanlage GUSTAV

Vor dem Bau und der Inbetriebnahme der Versuchsanlage THERESA werden an der verfahrenstechnisch ähnlich aufgebauten Technikumsanlage GUSTAV **grundlegende Untersuchungen zur stofflichen und thermischen Abfallverwertung** durchgeführt. Als Aufgabegut wurden bisher Müllkoks-Sand-Mischungen als heizwertarme Modellbrennstoffe eingesetzt, deren Ausbrand durch Anreicherung der Verbrennungsluft mit technischem Sauerstoff sichergestellt werden soll.

Wirbelschichtpyrolyse

Der Betrieb der Nachbrennkammer der Versuchsanlage THERESA bei 1200°C erfordert einen Stützbrennstoff, um den Vorgaben der 17. BImSchV zu entsprechen. Bei kommerziellen Sondermüllverbrennungsanlagen müssen Erdgas oder Erdöl bzw. geeignete Abfallbrennstoffe als Stützbrennstoff zugefeuert werden. Zur Schonung der natürlichen Ressourcen an fossilen Brennstoffen und zur Deckung des Energiebedarfes der Nachbrennkammer entstand das Vorhaben der Wirbelschichtpyrolyse, in dessen Rahmen diese Dissertation angefertigt wurde. Es galt zu prüfen, inwieweit Pyrolysegase, die aus heizwertreichen Abfällen in einem geeigneten Reaktorsystem erzeugt wurden, die fossilen Stützbrennstoffe substituieren können.

2 Ausgangssituation, Ziele und Abgrenzung der Arbeit

Heizwertreiche Rest- und Abfallstoffe können durch eine thermo-chemische Umwandlung unter Sauerstoffabschluß (Pyrolyse) homogenisiert und in leichter dosierbare, feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe umgewandelt werden, die konventionelle Brennstoffe ersetzen. Als Einsatzmaterialien kommen Altkunststofffraktionen, Resthölzer, Stroh, trockener Klärschlamm und BRAM in Betracht. Eingesetzt an geeigneten Stellen der Verfahren zur thermischen Abfallbehandlung oder anderer Hochtemperaturprozesse, wie dem Zementbrennen, kann die Nutzung der Pyrolyseprodukte als Ersatzbrennstoffe einen kostengünstigen Beitrag zur CO₂-Reduzierung leisten.

2.1 Ausgangssituation

Der Betrieb einer Sonderabfallverbrennungsanlage (SAV) verlangt einen möglichst konstanten Heizwert des Abfallbrennstoffs von ca. 17 MJ/kg, um hinreichende Verbrennungstemperaturen im Drehrohrofen und in der Nachbrennkammer gewährleisten zu können. Brennstoffabhängige Schwankungen und ein derzeit rückläufiger Heizwert des Sondermülls machen ein gezieltes Zufeuern von Erdgas oder Erdöl notwendig. Des Weiteren schreibt der Gesetzgeber nach der 17.BImSchV für die Nachbrennkammer einer SAV Rauchgastemperaturen von 1200°C bei einer Rauchgasverweilzeit von 2s vor, um die Zersetzung und Oxydation aller halogenorganischer Verbindungen sicherzustellen. Zur Einhaltung dieser Grenzwerte muß eingangs der Nachbrennkammer ebenfalls ein Stützbrennstoff zugefeuert werden.

Seit 1992 plant das Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) den Bau einer Pilotanlage zur thermischen Entsorgung spezieller Abfälle, genannt „THERESA“. Im Rahmen der vorausgehenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurde 1995 als eines von mehreren Teilvorhaben eine Laborwirbelschicht bei der Universität Hamburg¹ zur Pyrolyse von Kunststoffen in Auftrag gegeben. Die Apparatur sollte für einen Durchsatz von 1 kg/h ausgelegt, an der Universität Hamburg vorgefertigt und dort für Probeversuche in Betrieb genommen werden. Nach Wiederaufbau am FZK sollte die Funktionstüchtigkeit am ITC-CPV demonstriert werden². Die Ergebnisse dieser Apparatur sollten in Planung und Bau einer größeren Wirbelschicht eingehen, mit der die Nutzung der Pyrolyseprodukte als Stützbrennstoff in der Nachbrennkammer bewertet werden kann.

Folgende konzeptionelle Überlegungen sind dieser Zusammenarbeit des FZK und der Universität Hamburg vorausgegangen und werden anderswo beschrieben [Plo97]:

- Zur Beheizung des Wirbelschichtreaktors soll ein heißer Rauchgasstrom aus der Nachbrennkammer rückgeführt und als Wirbelgas zur Fluidisierung eingesetzt werden.
- Im Gegensatz zum Hamburger Verfahren, wie es in der Literatur beschrieben wird [Ull76], sollte anstelle des Sandbettes ein Koks Bett verwendet werden, an dem sich

¹ Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

² Im Januar 1997 wurde die Anlage geliefert und mit Polyethylen (PE) und einem PE/PP/PET-Gemisch als Pyrolysegut betrieben.

der Sauerstoffanteil des rezirkulierten Rauch- und Wirbelgases umsetzen kann.

- Die Verbrennungswärme trägt zusätzlich zur Deckung des Energiebedarfs des Reaktors bei. Wird kein Pyrolysegut dem Wirbelbett zugesetzt, so kann der Reaktor im „stand-by“ Betrieb auf Reaktionstemperatur gehalten werden [Plo96].

Die Pyrolyse von Altkunststoffen, das heißt die Spaltung der Polymere in kurzkettinge Kohlenwasserstoffe, die als Sekundärrohstoffe oder als Energieträger Verwendung finden, gilt im Sinne des KrW-/AbfG und der VerpackV als rohstoffliche Verwertung und könnte, ähnlich wie die Verwertung der Altkunststoffe im Hochofen, vom Dualen System Deutschland (DSD) bezuschußt werden. Die direkte Mitverbrennung dieser Materialien hingegen gilt nach der VerpackV nicht als stoffliche Verwertung. Die Sinnhaftigkeit dieser Gebührenregelung ist eine politische Frage und entzieht sich daher der naturwissenschaftlich-technischen sowie ökonomischen Beurteilung.

2.2 Konzept und Ziele der Arbeit

Das Konzept einer Pyrolyse von heizwertreichen Reststoffen zur Stützbrennstoffherzeugung in einer Kokswirbelschicht unter Verwendung von rezirkuliertem Rauchgas als Wirbelgas könnte einige verfahrenstechnische Vorteile vereinigen, deren Zusammenspiel im einzelnen belegt werden muß. Insofern sind die folgenden Punkte als Thesen zu verstehen, die in dieser Arbeit rechnerisch und/oder experimentell nachgewiesen werden sollen:

- Die Pyrolyse stückiger Einsatzmaterialien verläuft unter günstigen Wärmeübertragungsbedingungen schon bei niedrigen Temperaturen (350-600°C) sehr schnell. Der auf das Reaktorvolumen bezogene Pyrolysegutumsatz wird nur durch den Wärmeeintrag und Wärmeübergang im Reaktor sowie durch die instationäre Aufheizung des Partikels begrenzt.
- Die Wärmeübergangsbedingungen in der Wirbelschicht sind günstig, die Wärmeübergangskoeffizienten sind bei niedrigerer Fluidisierung besonders hoch (s.Kap.3). Bei autothermer Betriebsweise wird die Wärme durch Sauerstoffzugabe im Wirbelbett und daraus resultierenden Oxidationsvorgängen selbst erzeugt. Der Wärmeeintrag kann ohne zusätzliche Wärmeübertragungswiderstände, wie im Falle eines allothermen Wärmeeintrags, geregelt werden.
- Bei Verwendung eines Kokes als oxidationsfähiges Bettmaterial könnten sowohl die fühlbare Wärme eines rezirkulierten Rauchgases als auch dessen Sauerstoffgehalt (>6 Vol.-%) zur Deckung des Energiebedarfs im Reaktor genutzt werden. Durchsatzschwankungen bis hin zum „stand-by“ Betrieb ohne Pyrolysegutdurchsatz sind regelbar. Bei Brenngasbedarf sind die Ansprechzeiten des Reaktors gering.
- Wenn es gelingt, zum einen die Pyrolysereaktionen im oberen Teil des Reaktors von den Verbrennungsreaktionen im unteren Teil des Reaktors räumlich zu trennen und zum anderen den entstandenen und langsam untergemischten Pyrolysekoks selektiv und vollständig zur Verbrennung zu nutzen, *dann entspricht die autotherme Wirbelschichtpyrolyse einem Vergasungsprozeß bei niedrigen Temperaturen und hohen Durchsätzen.*

Um das Reaktionsgeschehen im vorgeschlagenen Wirbelschichtreaktor (siehe Abb. 2.1) beurteilen zu können, ist die Kenntnis der Mikro- und Makrokinetik der maßgeblichen Reaktionen und Vorgänge notwendig.

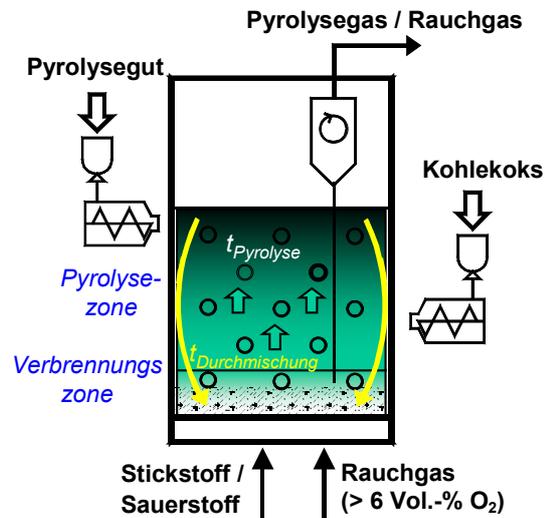


Abbildung 2.1: Konzept einer autothermen Kokswirbelschicht zur Pyrolyse heizwertreicher Abfallstoffe (Ascheaustrag mit dem Produktgas oder mittels Ausschleußung über dem Wirbelboden)

In der Kokswirbelschicht laufen kontinuierlich Pyrolysereaktionen des Einsatzmaterials und Verbrennungs- bzw. Vergasungsreaktionen der Pyrolyseprodukte und des Bettmaterials ab. Unter der Annahme, daß das Strömungsverhalten der minimalfluidisierten Wirbelschicht gasseitig dem eines Rohrreaktors entspricht, d.h. daß die Reaktionsgase kaum rückvermischt werden, ist die Trennung der Vorgänge in eine Pyrolyse- und eine Verbrennungszone denkbar. Die Länge der Verbrennungszone ist abhängig von der Geschwindigkeit des Sauerstoffumsatzes, d.h. von der Reaktivität des Bettmaterials und der Pyrolyseprodukte bezüglich Sauerstoff bei der jeweiligen Reaktortemperatur.

Wird feststoffseitig für das Mischungsverhalten der minimalfluidisierten Wirbelschicht ein sehr langsam durchmischter Rührkessel mit endlichen Mischungszeiten ($t_{\text{Durchmischung}}$) angenommen, dann werden Pyrolyserückstände aus der Pyrolysezone dem Bettmaterial langsam untergemischt und könnten alternativ zum Bettmaterial (Steinkohlenkoks) in der Verbrennungszone umgesetzt werden. Die Selektivität der Pyrolysekoksverbrennung gegenüber dem Steinkohlenkoks ist wiederum von der Reaktivität der Koks abhängig, aber auch von ihrer Verfügbarkeit und Verweilzeit in der Verbrennungszone.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung und Bewertung der Reaktionsabläufe in der autotherm betriebenen, minimal fluidisierten Pyrolysewirbelschicht mit Hilfe von geeigneten Labor- und Technikumsapparaturen. Hierzu sollen *zuerst* die Formalkinetik der Pyrolyse von Kunststoffen und Biomassen sowie die Verbrennungs- und Vergasungskinetiken der Pyrolyse- und Kohlekoks in der Thermowaage bestimmt werden. Aus Versuchen mit kleinsten Probenmengen (mg) und geringen Partikeldurchmessern lassen sich - im Vergleich zu einer Wirbelschicht - sehr genaue Reaktionsparameter bestimmen, die eingeschränkt auch auf andere Reaktionssysteme übertragbar sind.

Die Beschränkungen der Thermowaage auf kleine Probemengen und geringe Umsatzgeschwindigkeiten sowie die notwendige Abbildung der Wärme- und Stoffübergangsbedingungen in der Wirbelschicht begründen als *zweiten* Schritt dieser Arbeit die Konzeption und den Aufbau einer zur Versuchs-Kokswirbelschicht maßstabsgleichen Sandwirbelschicht zur Bestimmung von Pyrolyse- und Abbrandraten unter Wirbelschichtbedingungen. Mit den Ergebnissen der in Durchführung und Auswertung aufwendigeren Versuche sollte sich auch das Reaktionsgeschehen der kontinuierlichen Kokswirbelschicht beschreiben lassen.

Im *dritten* Teil der Arbeit, nach Wiederaufbau und Inbetriebnahme der autothermen Kokswirbelschicht, liegt der Schwerpunkt auf der Demonstration und Anwendung des Verfahrens für thermoplastische Kunststoffe. Aus den Bilanzen und Produktanalysen sollen sich weitere konzeptionelle Aussagen für den Aufbau einer Wirbelschicht zur Pyrolyse von Biomassen ableiten.

2.3 Umfang und Abgrenzung der Arbeit

Zur Thermogravimetrie ist umfangreiches Literatur- und Datenmaterial erhältlich. Dennoch sind eigene experimentelle Untersuchungen notwendig, da der Verlauf von Masseverlustkurven und die daraus abgeleiteten formalkinetischen Daten stets stoffspezifisch sind. Beispielsweise ist die Reaktivität von Pyrolysekoks u.a. abhängig von den Reaktionsbedingungen der Pyrolyse, wie der Pyrolyseendtemperatur oder der Aufheizrate. Die Untersuchung aller Einflußgrößen führt zu einer unübersehbaren Zahl von Versuchen.

Dem in Kapitel 5 beschriebenen Versuchsprogramm an der Thermowaage liegt der Gedanke zugrunde, die Versuche und ihre Auswertung nur soweit durchzuführen, wie die Aussagen und Ergebnisse auf die Wirbelschicht anwendbar erscheinen. Daher beschränkt sich der Thermogravimetrie-Teil dieser Arbeit auf die Untersuchung der Pyrolyse von Kunststoffen (PE, PP, PS) und Biomassen (Holz, Stroh) unter Variation der Aufheizrate. Ferner wird die Reaktivität der Pyrolyse- und Kohlekoks bzgl. Verbrennung und Vergasung unter Variation der Reaktionsgaszusammensetzung (Sauerstoff bzw. Kohlendioxid) ermittelt. Die Pyrolysekoks werden in Anlehnung an die Bedingungen des kontinuierlichen Reaktors im Sandwirbelbett bei 600°C erzeugt.

Nach Konzeption und Aufbau einer diskontinuierlichen Sandwirbelschicht im zweiten Teil dieser Arbeit (Kap. 6) sollen die Pyrolyse- und Abbrandraten geeigneter, stückiger Einsatzmaterialien unter Wirbelschichtbedingungen bestimmt und den kinetischen Daten der Thermogravimetrie gegenübergestellt werden. Die Untersuchungen beschränken sich auf den als Bettmaterial eingesetzten Steinkohlenkoks und die Biomassen Holz bzw. Holzkoks.

Die Kunststoffpyrolyse im Sandwirbelbett wird seit vielen Jahren an der Universität Hamburg sowohl im Labor als auch im technischen Maßstab studiert. Das Versuchsprogramm im dritten Teil der Arbeit beschränkt sich auf die Pyrolyse von PE, PP, PS sowie einer PE/DSD-Mischung im Kokswirbelbett unter Sauerstoffzugabe. Aus den Produktanalysen soll der Einfluß der Sauerstoffzugabe im Koks Bett beurteilt werden; aus der Bilanzierung der Versuche geht u.a. hervor, ob die Trennung von Pyrolyse- und Verbrennungszone bei vorgegebener Anlagenkonfiguration gelingt.

3 Grundlagen

Aus der Sicht eines mit der Reaktorkonstruktion beauftragten Anlagenbauers ist neben Materialfragen die Kenntnis aller relevanten kinetischen Vorgänge entscheidend, um den Reaktor richtig zu dimensionieren. Angewandt auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse sind dies die mikrokinetischen Vorgänge der Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung, basierend auf den jeweiligen Reaktionsmechanismen, sowie die makrokinetischen Vorgänge des Wärme- und Stofftransports unter Wirbelschichtbedingungen. Allein die Literatur zum Mechanismus der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Partikel ist unübersehbar. Grundlegendes wurde von Essenhigh [Ess81] und Laurendeau [Lau78] zusammengefaßt. Die Modellierung von Wirbelschichten ist ebenfalls komplex und Gegenstand neuerer Arbeiten [Ren97] [Fet97], die aber selten die mikrokinetischen Vorgänge berücksichtigen.

Das folgende Kapitel soll grundlegende Modellvorstellungen zu Reaktionsmechanismen und -kinetik der Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung aufzeigen (ohne daß es Anspruch auf Vollständigkeit erhebt) sowie Grundlagen der Wirbelschichttechnik. Zuvor wird der Begriff der autothermen Pyrolyse von den Begriffen Pyrolyse, Verbrennung und (autotherme) Vergasung abgegrenzt.

3.1 Begriffsdefinitionen

Die Vorgänge der Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung werden in der Literatur zu meist über die Luftzahl definiert. Die Luftzahl ist hierbei das Verhältnis von zugeführter zu stöchiometrisch für vollständige Verbrennung benötigter Luftmenge.

Der Vorgang der **Verbrennung**, der vereinfacht mit der Brutto-Reaktionsgleichung 3-1 beschrieben wird, ist durch eine Luft- bzw. Sauerstoffzahl λ größer oder gleich eins charakterisiert. Das heißt, bei einer Bilanz um den Reaktor ist der Molenstrom an zugeführtem Sauerstoff größer oder gleich dem Molenstrom an Kohlenstoff.



Beim Vorgang der **Vergasung** wird ein fester Brennstoff unter Zugabe eines Vergasungsmittels, meist Wasserdampf oder Kohlendioxid, aber auch Sauerstoff, in brennbare gasförmige Bestandteile umgewandelt. Die Sauerstoffzahl liegt zwischen Null und eins. Unter Einsatz von Kohlenstoff sowie bei der Verwendung von Kohlendioxid als Vergasungsmittel wird der Vorgang durch die Boudouard-Gleichung beschrieben:



Die **Pyrolyse** ist ein unter Sauerstoffabschluß ablaufender, thermischer Zersetzungsprozeß. Aus festem Brennstoff entstehen, je nach Temperatur und Verweilzeit, unterschiedliche Mengen gasförmiger, flüssiger und fester Pyrolyseprodukte. Dies läßt sich ganz allgemein mit der folgenden Gleichung beschreiben:



Die Bilanz eines in der Technik eingesetzten Vergasungsreaktors, beispielsweise zur Kohlevergasung, weist typischerweise eine Sauerstoffzahl von 0,3 bis 0,5 auf. Die

Umsetzung des Sauerstoffanteils zu Kohlenstoffoxiden wird so abgestimmt, daß die freigesetzte Reaktionswärme den Wärmebedarf der parallel ablaufenden Boudouard-Reaktion (Gl. 3-2) und die Wärmeverluste des Reaktors bei der erforderlichen Prozeßtemperatur deckt. Man spricht von einer *autothermen Vergasung*.

Wird die Vergasung *allotherm* mit Wasserdampf durchgeführt ($\lambda=0$), das heißt die Wärme von außen zugeführt, dann ist die Definition der Vergasung über die Luftzahl ($0 < \lambda < 1$) nicht mehr eindeutig. Analog würde man im Falle einer autothermen Pyrolyse aufgrund der Sauerstoffzugabe von einer Vergasung sprechen, obwohl Pyrolyseprodukte entstehen und die Temperaturen für eine Vergasung zu niedrig sind. Für eine Zuordnung technisch eingesetzter Reaktorsysteme zu einem der oben definierten Vorgänge bedarf es folglich auch einer Betrachtung der im Reaktor ablaufenden Reaktionen, was zu einer Unterscheidung nach Reaktionsprodukten und Prozeßtemperaturen führt. Pyrolysereaktoren werden zwischen 400 und 900°C, Vergasungsreaktoren zwischen 800 und 2000°C betrieben.

Der in dieser Arbeit untersuchte *autotherme Pyrolyse*reaktor wird in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 700°C betrieben. Hierbei laufen Pyrolyse- und Verbrennungsreaktionen ab. Wie später gezeigt wird, können Vergasungsreaktionen, wie die Boudouard-Reaktion oder die Wassergasreaktion, nur unwesentlich beteiligt sein. Es ist somit sinnvoll, in dieser Arbeit trotz der Sauerstoffzugabe von einem autothermen Pyrolysereaktor und nicht von einem Vergasungsreaktor zu sprechen.

Tabelle 3.1: Begriffsbestimmungen

| | Prozeßbedingungen | Reaktionsprodukte (ideal) |
|-----------------------------|--|---|
| Verbrennung | $\lambda > 1$ | CO ₂ , H ₂ O |
| Vergasung | $0 < \lambda < 1$ | CO, H ₂ |
| Pyrolyse | $\lambda = 0$ | C _x H _y , C _{fix} |
| Autotherme Pyrolyse | $\lambda > 0, T < 700^\circ\text{C}$ | C _x H _y , C _{fix} , CO ₂ , H ₂ O |
| Autotherme Vergasung | $\lambda = 0,3 - 0,5, T > 800^\circ\text{C}$ | CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O |

3.2 Reaktionsmechanismen und Reaktionskinetiken

Den drei Prozessen der Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung ist gemein, daß die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen komplex und das Zusammenspiel der Elementarreaktionen unzureichend geklärt sind.

3.2.1 Modellvorstellungen zur Verbrennung und Vergasung kohlenstoffhaltiger Partikel

Die scheinbar triviale Frage nach der modellgestützten Berechnung der Abbrand- oder Vergasungszeiten von Kohlenstoffpartikeln entpuppt sich als äußerst komplexes Zusammenspiel von Oberflächen- und Gasphasenreaktionen mit Stofftransporteinflüssen. Das phänomenologische Problem soll anhand einer porösen Kohlenstoffkugel (Abbildung 3.1) betrachtet werden: Gasmoleküle eines Eduktgases können erst an den Umsetzungen auf der inneren Oberfläche des Partikels teilnehmen, wenn sie eine die Kugel umgebende Grenzschicht per Gasphasendiffusion durchwandert haben und in

die Poren hineindiffundiert sind. Jeder der in den folgenden Unterkapiteln näher besprochenen Teilvorgänge - chemische Reaktion, Porendiffusion und Grenzschichtdiffusion - kann durch eine kinetische Kenngröße beschrieben werden, deren Zusammenwirken meist in Form einer effektiven, d.h. global meßbaren Geschwindigkeitsgröße zusammengefaßt wird. Ihre methodische Ableitung folgt nach der physikalischen Beschreibung der Einzelvorgänge:

Bei niedrigen Temperaturen und kleinen Partikeldurchmessern ist die Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich schneller als die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion. Das Eduktgas wird hinreichend schnell durch die Grenzschicht in das Innere der Kohlenstoffkugel transportiert, ohne sich vorher nennenswert umzusetzen. Näherungsweise ist die Konzentration des Eduktgases in der Kugel gleich der Konzentration im umgebenden freien Gasraum. Dieser Bereich, in dem die gesamte innere Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht, wird als chemisch kontrollierter Bereich oder auch als „Chemisches Regime“ bezeichnet. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit entspricht dann der durch die Brennstoffeigenschaften bedingten, chemisch-kinetischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der meisten chemischen Reaktionen nimmt exponentiell mit der Temperatur zu, die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase aber nur mit $T^{1,55} \cdot T^{1,65}$ [Gün84]. Erreicht die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion die Größenordnung der Transportgeschwindigkeit des Eduktgases, tritt im Inneren der Kohlenstoffkugel eine Verarmung an Molekülen des Eduktgases ein. Es bildet sich ein Konzentrationsgefälle in der Kohlenstoffkugel aus, mit der Folge, daß nicht mehr die gesamte innere Oberfläche gleichmäßig zur Umsetzung genutzt werden kann. Dieser Bereich wird als Porendiffusionsbereich bezeichnet. Die unvollständige Ausnutzung der inneren Oberfläche wird mit Einführung des Porennutzungsgrads η mathematisch beschrieben (siehe Kapitel 3.2.1.2).

Bei noch höheren Temperaturen bzw. größeren Partikeln läuft die Reaktion so schnell ab, daß das Eduktgas nicht mehr in die poröse Kohlenstoffkugel eindringen kann. Die Reaktion läuft nur noch an der äußeren Oberfläche ab. In diesem Bereich, der als Grenzschichtdiffusion bezeichnet wird, ist die Reaktion limitiert durch den Transport des Eduktgases durch eine Grenzschicht an die Oberfläche des Kohlenstoffteilchens. Als Folge sinkt die Konzentration an der Oberfläche auf einen Wert nahezu Null ab, der jetzt für die Oberflächenumsatzrate entscheidend ist.

Abbildung 3.1 verdeutlicht die Eduktgasprofile der drei oben beschriebenen Bereiche. Schematisch lassen sich diese Temperaturbereiche in einem Arrhenius-Diagramm darstellen (Abbildung 3.2). Aufgetragen wird der effektive Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, bei manchen Autoren auch scheinbare oder globale Reaktionsgeschwindigkeits (-konstante) genannt, über der reziproken Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten wird mit dem allgemeinen Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k_m(T) = k_{m0} \cdot \exp\left[\frac{-E_A}{R_0 \cdot T}\right] \quad \text{Gl. 3-4}$$

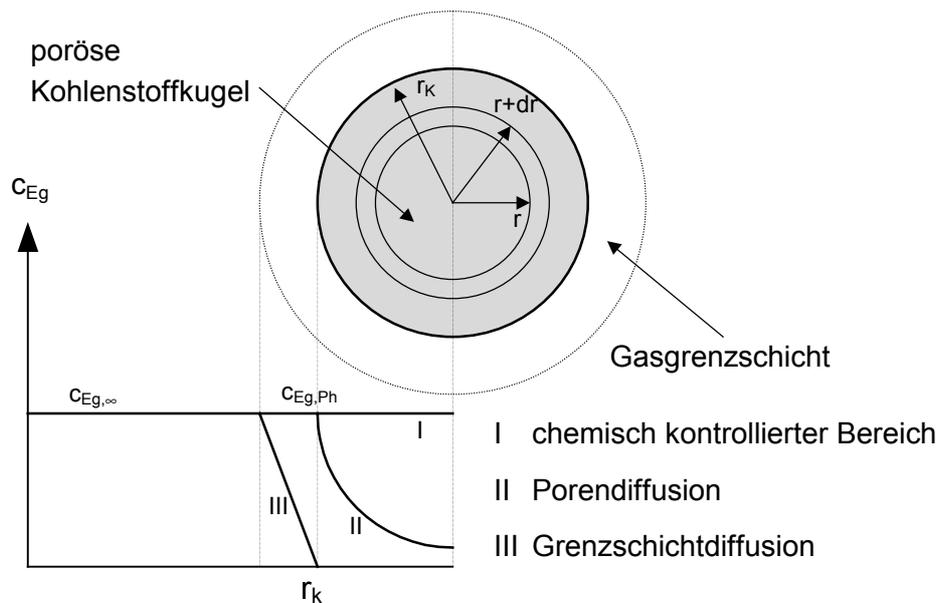


Abbildung 3.1: Stofftransport bei einer porösen Kohlenstoffkugel

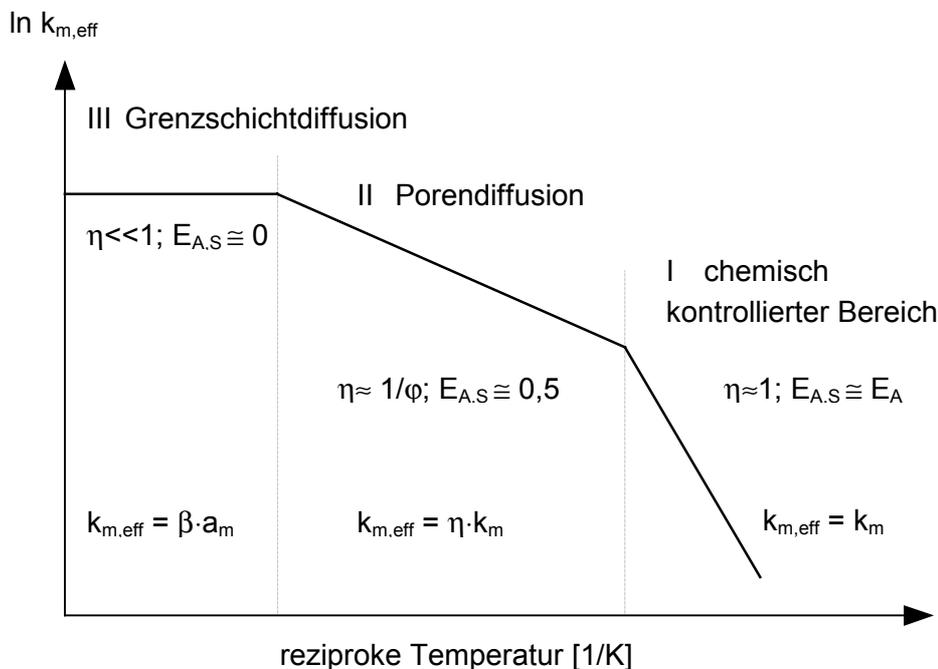


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit des effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei konstantem Partikeldurchmesser und konstanter Porenstruktur

Aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Diagramm wird die Aktivierungsenergie einer Reaktion bestimmt, die bei niedrigen Temperaturen auch der scheinbaren, d. h. gemessenen Aktivierungsenergie entspricht. Im Bereich der Porendiffusion nimmt sie in etwa den Wert $E_A/2$ an, im Bereich der Grenzschichtdiffusion einen Wert nahe Null.

Nachfolgend wird dargestellt, wie eine **geschlossene** Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit über den gesamten Temperaturbereich in Form des effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten hergeleitet werden kann. Anwendungen bzw. Beispiele sind Gegenstand der Grenzfallbetrachtungen dieser Arbeit in Kapitel 5.5.2.

Zunächst wird eine massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_m definiert, die sich aus der zeitlichen Änderung der Masse an Kohlenstoff, bezogen auf die zum Zeitpunkt t noch vorhandene Masse an Kohlenstoff, ableitet. Die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit, auch Reaktionsrate genannt, ist die primäre Meßgröße, die beispielsweise aus thermogravimetrischen Versuchen hervorgeht, und stellt zu jedem Zeitpunkt der Umsetzung ein Maß für die Reaktivität des eingesetzten Brennstoffs dar (siehe auch Kapitel 5).

$$r_m = -\frac{1}{m_C(t)} \cdot \frac{dm_C(t)}{dt} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Mit einem formalkinetischen Ansatz, der u.a. auf Arbeiten von Hedden [Hed76] zurückgeht, wird die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit mit obigem Ansatz verknüpft.

$$\frac{dn_C}{dt} = -k_m \cdot m_C(t) \cdot c_{Eg}^v \quad \text{Gl. 3-6}$$

$$r_m = -\frac{1}{m_C(t)} \cdot \frac{dm_C(t)}{dt} = k_m(T) \cdot \tilde{M}_C \cdot c_{Eg}^v \quad \text{Gl. 3-7}$$

Für den Bereich der Porendiffusion gilt analog:

$$r_m = \eta \cdot k_m \cdot \tilde{M}_C \cdot c_{Eg,Ph}^v$$

Für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit gilt allgemein:

$$r_m = k_{m,eff} \cdot \tilde{M}_C \cdot c_{Eg,\infty}^v \quad \text{Gl. 3-8}$$

Für eine geschlossene Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit über die drei Temperaturbereiche muß die unbekannte Konzentration des Eduktgases an der Phasengrenzfläche $c_{Eg,Ph}$ durch die Konzentration in der Partikelumgebung $c_{Eg,\infty}$ ersetzt werden. Unter der Voraussetzung eines quasistationären Zustands muß weiterhin die durch den Stofftransport zugeführte Menge an Eduktgas der im Kohlenstoffkörper abreagierenden Menge an Eduktgas entsprechen:

$$\eta \cdot k_m \cdot c_{Eg,Ph}^v = \beta \cdot a_m (c_{Eg,\infty} - c_{Eg,Ph}) = k_{m,eff} \cdot c_{Eg,\infty}^v \quad \text{Gl. 3-9}$$

Für Reaktionen erster Ordnung ($v=1$) kann der vordere Teil der Gleichung 3-9 nach der unbekannt Konzentration an der Phasengrenzfläche aufgelöst werden:

$$c_{Eg,Ph} = \frac{c_{Eg,\infty}}{1 + \frac{\eta \cdot k_m}{\beta \cdot a_m}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3-10 in die mittlere Gleichung 3-9 wird die unbekannte Konzentration $c_{Eg,Ph}$ ersetzt und es ergibt sich $k_{m,eff}$ für eine Reaktion erster Ordnung zu:

$$k_{m,eff} = \frac{1}{\frac{1}{\beta \cdot a_m} + \frac{1}{\eta \cdot k_m}} \quad \text{Gl. 3-11}$$

Um Diffusionshemmung bei der Bestimmung von brennstoffspezifischen reaktionskinetischen Daten auszuschließen, dürfen Messungen nur im chemisch kontrollierten Bereich erfolgen [Hed58]. Die Voraussetzungen für einen Umsatz im chemisch kontrollierten Bereich lassen sich durch niedrige Temperaturen und durch kurze Diffusionswege, das heißt kleine Partikeldurchmesser, erreichen.

In den folgenden Unterkapiteln wird detaillierter auf die mechanistischen und kinetischen Modellvorstellungen zu jedem der drei Temperaturbereiche eingegangen, wie sie in der Literatur beschrieben werden. Es soll deutlich werden, daß zu den meisten der beteiligten Vorgänge kinetische Ansätze existieren, deren Überlagerung aber zu komplex und deren Messung nahezu unmöglich ist, um eine geschlossene Lösung abzuleiten, die sich auf *reaktionsmechanistischen* Vorstellungen gründet.

3.2.1.1 Reaktionsmechanismen im chemischen Regime

Im chemisch kontrollierten Temperaturbereich, oft auch intrinsischer Bereich genannt, entspricht nach Gleichung 3-5 die effektive, das heißt global meßbare Reaktionsgeschwindigkeit der chemisch-kinetischen Reaktionsgeschwindigkeit, die ihrerseits die Bruttokinetik aller chemischen Teilreaktionen an der Oberfläche wiedergibt.

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die Reaktionen an der inneren Oberfläche ablaufen, wird abweichend von Gleichung 3-5 eine oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_a eingeführt, die durch den Quotienten der massebezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_m und der an der Reaktion teilnehmenden spezifischen Oberfläche $a(t)$ definiert wird.

$$r_a = -\frac{1}{a(t)} \cdot \frac{1}{m_C(t)} \cdot \frac{dm_C(t)}{dt} = -\frac{1}{a_{\text{Adsorb}}} \cdot r_m(t) \quad \text{Gl. 3-12}$$

Die tatsächlich an der Reaktion teilnehmende Oberfläche $a(t)$ ist einfachen Messungen nicht zugänglich und wird meist mit der spezifischen Oberfläche a_{Adsorb} gleichgesetzt, die aus Adsorptionsversuchen hervorgeht.

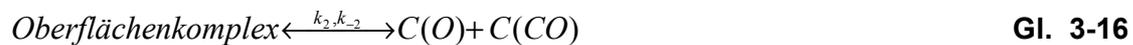
Den meisten mechanistischen Vorstellungen zur Verbrennung und Vergasung von kohlenstoffhaltigen Substanzen liegt die Theorie der *aktiven Zentren* zugrunde, nach der die Reaktion der Gasmoleküle an energetisch begünstigten Stellen der inneren Oberfläche abläuft. Solche Stellen können Irregularitäten auf der Oberfläche oder Defekte wie Gitterbaufehler oder Heteroatome sein, aber auch Kanten der Kohlenstoffschichten sowie Verunreinigungen und Fremdatome. Die Kanten der Kohlenstoffschichten sind reaktiver durch freie Valenzelektronen, die mit Sauerstoffmolekülen oder -atomen in Wechselwirkung treten. Defekte erhöhen die Reaktivität durch Ladungs- und geometrische Ungleichgewichte. Man nimmt an, daß das Eduktgasmolekül nach Kollision mit dem aktiven Zentrum *adsorbiert* wird und eine chemische Bindung ausgebildet wird (*Chemisorption*). Die Adsorption erfolgt bevorzugt an nicht-aromatischen Stellen, weshalb ein erhöhter Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt eine steigende Reaktivität ergibt. Zudem wird der Wasserstoff bevorzugt oxidiert und hinterläßt äußerst reaktive Stellen [Lau78]. Nach Reaktion werden die gasförmigen Produkte *desorbiert*.

Ausgehend von der Theorie der aktiven Zentren entwickelten Langmuir und Hinshelwood (in erweiterter Form) ein Modell für Gas-Feststoffreaktionen, das von einer homogenen Verteilung der aktiven Zentren auf der (inneren) Oberfläche ausgeht, wobei die Wanderung der chemisorbierten Spezies ausgeschlossen wird. Spätere Untersuchungen geben Hinweise darauf, daß gerade die Oberflächenwanderung geschwindigkeitsbestimmend werden kann.

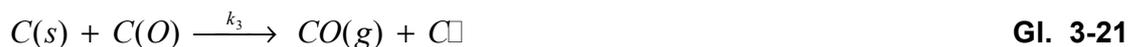
Mechanistisch können die Oberflächenreaktionen bei der Vergasung von kohlenstoffhaltigen Partikeln mit Kohlendioxid nach den Vorstellungen von Ergun mit dem Ein-Zentrum-Modell beschrieben werden [Hüt90],



oder auch mit dem Zwei-Zentrum-Modell nach König:



Für die Verbrennung finden sich fast analoge Modelle bei Spokes und Benson (Ein-Zentrum-Modell)



sowie bei Laurendeau (Zwei-Zentrum-Modell):



Nach dem Prinzip des quasistationären Zustandes werden die zeitlichen Änderungen der Oberflächenkonzentrationen zu Null angenommen und die Teilgleichungen bilanziert. Ziel der anschließenden mathematischen Umformungen und Vereinfachungen ist die Ableitung einer oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_a , basierend auf den Konzentrationen der beteiligten Spezies und den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Teilreaktionen. In Tabelle 3.2 sind die jeweiligen Endgleichungen

(unter Zuhilfenahme mehrerer Vereinfachungen) der Modelle für die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit einander gegenübergestellt. Die Gleichungen und ihre Ableitungen finden sich übersichtlich zusammengefaßt in einer Vorgängerarbeit [Bür98].

Tabelle 3.2: Übersicht zu Berechnungsmethoden der oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der Einzelreaktionen

| Modell | oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_a | |
|---|--|---|
| Ergun (Vergasung) | $r_a = \frac{\tilde{M}_C}{N_A} \cdot [C_{ges.}] \cdot \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot c_{CO_2}}{k_1 \cdot c_{CO_2} + k_{-1} \cdot c_{CO} + k_2}$ | |
| König (Vergasung) | $r_a = \frac{\tilde{M}_C}{N_A} \cdot [C_{ges.}] \cdot \left\{ \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_{-1} k_{-2}}} \cdot c_{CO_2} - \frac{k_3 k_4}{2 k_{-2}} \right\}$ | |
| Spokes und Benson (Verbrennung) | $r_a = \frac{\tilde{M}_C}{N_A} \cdot [C_{ges.}] \cdot \frac{2 \cdot k_1 \cdot c_{O_2}}{1 + 2 \cdot (k_1 / k_3) \cdot c_{O_2}}$ | |
| Laurendeau (Verbrennung) | $r_a = \tilde{M}_C / N_A \cdot k_3 \cdot [C_{ges.}] \cdot (1 + k_4 / k_2) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + k_3 / k_2}$ | Tiefe Temperaturen: CO-Desorption ist geschwindigkeitsbestimmend, Reaktionsordnung bzgl. O ₂ gleich Null |
| | $r_a = \tilde{M}_C / N_A \cdot k_1 \cdot [C_{ges.}] \cdot c_{O_2}$ | T > 1000°C, O ₂ -Adsorption geschwindigkeitsbestimmend, Reaktionsordnung bzgl. O ₂ gleich eins |
| | $r_a = \tilde{M}_C / N_A \cdot [C_{ges.}] \cdot k_2 \cdot \left(1 + \frac{k_4}{k_2} \right) \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot c_{O_2}$ | k ₄ << k ₂ << k ₃ , Oberflächenmigration von C(O) geschwindigkeitsbestimmend, Reaktionsordnung bzgl. O ₂ gleich 0,5 |

Die aus den Reaktionsmechanismen abgeleitete Reaktionsgeschwindigkeit r_a kann mit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit aus Gleichung 3-12 gleichgesetzt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Meßgröße k_a kann in Analogie zu k_m mit dem allgemeinen Arrheniusansatz beschrieben werden; aus der logarithmischen Auftragung über der reziproken Temperatur im Arrhenius-Diagramm können die formalkinetischen Parameter $k_{a,0}$ und E_A bestimmt werden, aus einer doppeltlogarithmischen Auftragung (analog zu Kap.5.3) wird die formale Reaktionsordnung ν erhalten.

$$k_a(T) = k_{a,0} \cdot \exp\left[\frac{-E_A}{R_0 \cdot T}\right] \quad \text{Gl. 3-27}$$

Die Gegenüberstellung der gemessenen und mechanistisch abgeleiteten Reaktionsgeschwindigkeit erlaubt die Interpretation der formalkinetischen Daten oder auch die Identifikation einzelner geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritte. Prinzipiell können die abgeleiteten Formeln aus Tabelle 3.2 Reaktionsordnungen zwischen Null und eins erklären. Experimentelle Ergebnisse der Literatur in [Lau78] können derart gedeutet werden, daß bei höheren Temperaturen eine Reaktionsordnung von eins

vorliegt, das heißt die Absorption geschwindigkeitsbestimmend ist, und bei tiefen Temperaturen die Desorption von CO geschwindigkeitsbestimmend wird. Allerdings können auch die mechanistischen Ansätze nicht die Abbrand- und Vergasungszeiten vorhersagen.

3.2.1.2 Porendiffusion

Der Stofftransport einer Gasspezies 1 (z.B. Sauerstoff oder Kohlendioxid) im freien Gasraum (zumeist Stickstoff = Gasspezies 2) wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben,

$$\dot{n}_1 = -D_{1,2} \frac{dc_1}{dy} \quad \text{Gl. 3-28}$$

wobei der molekulare Diffusionskoeffizient $D_{1,2}$ temperatur- und druckabhängig ist und z.B. nach der empirischen Korrelation von Reid berechnet werden kann. (Die Berechnung des Stoßintegrals Ω und des mittleren Stoßdurchmessers σ findet sich im Anhang in Kapitel 11.3.2):

$$D_{1,2} = 0,001834 \cdot \frac{T^{1,5}}{p_{ges}} \cdot \sqrt{\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2}} \cdot \frac{1}{\sigma^2 \cdot \Omega_D} \quad \text{Gl. 3-29}$$

Der Stofftransport eines Gases in einem Porensystem ist im Vergleich zum freien Gasraum behindert, was durch die Einführung des effektiven molekularen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt wird.

$$D_{1,2 \text{ eff}} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \cdot D_{1,2} \quad \text{Gl. 3-30}$$

Hierin ist ε_p die Porosität des Systems. Sie berücksichtigt, daß für die Diffusion des Gases durch eine gedachte Schnittfläche des Systems nur ein bestimmter Anteil auf die Porenöffnungen entfällt. Die Tortuosität τ berücksichtigt die labyrinthartige Struktur des Porensystems, die die Gasmoleküle zwingt, längere Wege zurückzulegen, um gleich tief in den Festkörper einzudringen. Die Tortuosität wird als reziproke Größe auch als Labyrinthfaktor bezeichnet.

Bei kleinen Gasdrücken oder kleinen Porendurchmessern können die diffundierenden Moleküle weit häufiger gegen die Porenwand stoßen, als daß sie mit anderen Molekülen im Gasraum zusammentreffen. Dies ist dann der Fall, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer ist als der Porendurchmesser d_{pore} . Unter diesen Bedingungen limitiert nicht mehr die molekulare Diffusion, sondern die sogenannte Knudsen-Diffusion den Stofftransport in die Pore. Der zugehörige Knudsen-Diffusionskoeffizient einer Gaskomponente i wird aus der kinetischen Gastheorie und der Analogie zum Fick'schen Gesetz abgeleitet zu [Bae92]:

$$D_{K,i} = \frac{d_{\text{pore}}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot \tilde{M}_i}} = 4850 \cdot d_{\text{pore}} \sqrt{\frac{T}{\tilde{M}_i}} \quad \text{mit } [d_{\text{pore}}] = \text{cm} \quad \text{Gl. 3-31}$$

Liegt nicht nur eine einzelne Pore, sondern ein poröser Körper oder eine Schüttung vor, dann erfolgt die Berechnung der effektiven Knudsen-Diffusion analog zum effekti-

ven molekularen Diffusionskoeffizienten unter Einführung des relativen Porenvolumens und der Tortuosität.

$$D_{K,i,eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_{K,i} \quad \text{GI. 3-32}$$

Im Übergangsbereich von molekularer und Knudsen-Diffusion wird der gesamte diffusive Stofftransport bei äquimolarer Gegenstromdiffusion, d.h. bei

$$\dot{n}_1 = -\dot{n}_2 \quad \text{GI. 3-33}$$

mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 3-34 berechnet:

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_{1,2,eff}} + \frac{1}{D_{K,i,eff}}} \quad \text{GI. 3-34}$$

Nach [Bae92] wird aber die Knudsen-Diffusion unter Normaldruck erst bei Porendurchmessern kleiner 100 nm wirksam. Darüber kann der effektive Diffusionskoeffizient – wie in dieser Arbeit geschehen – aus dem effektiven molekularen Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden.

Bei höheren Temperaturen führt der gehemmte Stofftransport bei rasch ablaufenden chemischen Reaktionen zu einer Verarmung an Eduktgas im Inneren des Körpers, also zur Ausbildung eines Konzentrationsprofils. Wenn nicht mehr die gesamte innere Oberfläche an den Reaktionen teilnimmt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen effektiven, mittleren Wert herabgesetzt, der sich aus dem Produkt des Porennutzungsgrads und der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Porendiffusionshemmung zusammensetzt. Der Porennutzungsgrad wird im Folgenden für den Fall der porösen Kohlenstoffkugel abgeleitet [Sat63].

$$\eta = \frac{r_{m,eff}}{r_m} = \frac{k_{m,eff}}{k_m} \quad \text{GI. 3-35}$$

In der Stoffbilanz um eine differentielle Kugelschale muß die Differenz der hinein- und herausdiffundierenden Stoffmengen gleich der Stoffmenge sein, die durch die chemische Reaktion verbraucht wird.

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{eff} \frac{dc_{Eg}}{dr} \right) - k_m \cdot \rho_{Schein} \cdot c_{Eg}^v = 0 \quad \text{GI. 3-36}$$

Hierin wird die Kugel als pseudo-homogenes System mit der Dichte ρ_{Schein} behandelt. ρ_{Schein} errechnet sich aus der Kohlenstoffmasse und dem Kugelvolumen. Die Feststoffkugel wird als isotherm und die Konzentration der Eduktgase als zeitlich konstant angenommen. Durch Einführung des Thielemoduls

$$\text{Thielemodul: } \Phi_K = r_K \cdot \sqrt{\frac{k_m \cdot \rho_{Schein} \cdot c_{Eg,Ph}^{v-1}}{D_{eff}}} \quad \text{GI. 3-37}$$

in Gleichung 3-36 wird die Differentialgleichung dimensionslos gemacht. Nach Umformung ergibt sich Gleichung 3-38:

$$\frac{d^2\left(\frac{c_{Eg}}{c_{Eg,Ph}}\right)}{d\left(\frac{r}{r_K}\right)^2} + \frac{2}{\left(\frac{r}{r_K}\right)} \cdot \frac{d\left(\frac{c_{Eg}}{c_{Eg,Ph}}\right)}{d\left(\frac{r}{r_K}\right)} = \Phi_K^2 \cdot \left(\frac{c_{Eg}}{c_{Eg,Ph}}\right)^{\nu} \quad \text{Gl. 3-38}$$

Die Differentialgleichung wird lösbar, wenn eine Reaktionsordnung von eins angenommen wird sowie k_m , ρ_{Schein} und D_{eff} zeitlich konstant bleiben, d. h. sich nicht mit dem Umsatzgrad ändern. Das Konzentrationsprofil der Kugel ergibt sich mit den Randbedingungen (siehe auch Abbildung 3.1)

$$\frac{c_{Eg}\left(\frac{r}{r_K}=1\right)}{c_{Eg,Ph}} = 1 \quad \frac{d\left(\frac{c_{Eg}}{c_{Eg,Ph}}\left(\frac{r}{r_K}=0\right)\right)}{d\left(\frac{r}{r_K}\right)} = 0 \quad \text{Gl. 3-39}$$

$$\text{zu: } \frac{c_{Eg}(r)}{c_{Eg,Ph}} = \frac{\sinh\left(\Phi_K \frac{r}{r_K}\right)}{\frac{r}{r_K} \cdot \sinh \Phi_K} \quad \text{Gl. 3-40}$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit errechnet sich aus einer Mittelung, das heißt der Integration der örtlichen Reaktionsgeschwindigkeit über das gesamte Kugelvolumen.

$$r_{m,eff} = \frac{1}{V_K} \int_0^{V_K} r_m \left(\frac{c_{Eg}}{c_{Eg,Ph}}\right) dV_K \quad \text{Gl. 3-41}$$

Der Porennutzungsgrad ist dann das Verhältnis von effektiver Reaktionsgeschwindigkeit zu der ohne Porendiffusionshemmung.

$$\eta_K = \frac{r_{m,eff}}{r_m} = \frac{\frac{1}{V_K} \int_0^{V_K} r_m \cdot \frac{c_{Eg}}{c_{Eg,Ph}} dV_K}{c_{Eg,Ph}} \quad \text{Gl. 3-42}$$

$$\eta_K = \frac{3}{\Phi_K} \left(\frac{1}{\tanh \Phi_K} - \frac{1}{\Phi_K} \right) \quad \text{Gl. 3-43}$$

Die notwendigen Annahmen zur Lösung der Differentialgleichung sind kritisch zu behandeln. Die Annahme einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit über dem Umsatz ist in den meisten Fällen nicht richtig und stellt einen stoffspezifischen Zusammenhang dar, der besser experimentell bestimmt werden sollte (Kap. 5.5.1.4).

In der Literatur finden sich hierzu auch sogenannte Porenmodelle, die, ausgehend von der Porosität ε_0 und der Reaktionsgeschwindigkeit $r_{a,0}$, den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. des -geschwindigkeitskoeffizienten als Funktion des Umsatzes vorausberechnen. Zumindest die Modelle nach Bhatia [Bat80] und Tseng [Tse89] geben die experimentellen Befunde mit einem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit

im Verlauf des Umsatzes wieder. Dies wird durch die Zunahme der inneren Oberfläche bei größer werdenden Porenradien erklärt, die im späteren Verlauf der Reaktion durch den Zusammenschluß benachbarter Porenwände überkompensiert wird.

3.2.1.3 Grenzschichtdiffusion

Bei sehr hohen Temperaturen bzw. großen Partikeln limitiert der Transport des Eduktgases an die äußere Oberfläche des Partikels die Geschwindigkeit der Umsetzung. Der äußere Stofftransport wird phänomenologisch durch folgenden Ansatz z.B. nach Schlünder [Slü88] wiedergegeben:

$$\dot{N}_{Eg} = -\beta \cdot A \cdot (c_{Eg,\infty} - c_{Eg,Ph}) \quad \text{Gl. 3-44}$$

Zur Berechnung von Stoffübergangskoeffizienten werden dimensionslose Kennzahlen in den Grundgleichungen für die Massen- und Impulserhaltung sowie in die Ansätze für den Stofftransport eingeführt. Durch die dimensionsanalytische Betrachtungsweise werden mehrere Größen zu einer dimensionslosen Kennzahl zusammengefaßt. Dadurch reduziert sich die Zahl der unabhängigen Einflußgrößen, die das Problem beschreiben, und somit auch der Versuchsaufwand, der erforderlich ist, um einen funktionellen Zusammenhang zwischen den Variablen aufzufinden. Folgende dimensionslose Kennzahlen sind für den Stofftransport von Bedeutung:

$$Sh = \frac{\beta \cdot L_C}{D} \quad \text{Gl. 3-45}$$

$$Re = \frac{u \cdot L_C}{v_g} \quad \text{Gl. 3-46}$$

$$Sc = \frac{v_g}{D} \quad \text{Gl. 3-47}$$

Die Reynolds-Zahl ist das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften im Strömungsfeld des Systems; das Produkt aus Reynolds- und Schmidt-Zahl setzt den konvektiven Stofftransport zum diffusiven Stofftransport ins Verhältnis [Gün84]. Mit den dimensionslosen Kennzahlen wird eine physikalische Beschreibung von Stofftransportproblemen in Form von Gleichung 3-48 möglich. Für die Beschreibung geometrisch ähnlicher Systeme treten noch die Anfangs- und Randbedingungen hinzu.

$$Sh = f(Re, Sc) \quad \text{Gl. 3-48}$$

In der Literatur findet man verschiedene Beziehungen dieser Form für die unterschiedlichsten Stoffübertragungsprobleme. Aufgrund der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport sind für die Sh-Zahlen in vielen Fällen die Beziehungen für die Nu-Zahlen direkt übertragbar.

$$Nu = f(Re, Pr) \quad \text{Gl. 3-49}$$

$$Nu = \frac{\alpha \cdot L_C}{\lambda} \quad \text{Gl. 3-50}$$

$$Pr = \frac{v_g}{a} \quad \text{Gl. 3-51}$$

Für die äußere Stoffübertragung an eine umströmte Kugel gibt Gnielinski die Gleichung 3-52 an [Slü88]. Die Kennzahlen werden mit dem Kugeldurchmesser als charakteristische Länge gebildet.

$$Sh = Sh_{min} + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad \text{Gl. 3-52}$$

Gültigkeitsbereich: $0,1 < Re < 10^7$ und $0,5 < Pr < 2500$

Der erste Anteil in der Formel ist die minimale Sherwood-Zahl. Sie beschreibt den Stoffaustausch, der sich allein durch *Diffusion in ruhender Atmosphäre* aufgrund eines Konzentrationsgefälles zwischen Umgebung und Oberfläche des Feststoffes einstellt. Für eine Kugel ergibt sich eine minimale Sherwood-Zahl von 2. Der zweite Anteil beschreibt die Erhöhung der Stoffübertragung aufgrund der Umströmung der Kugel (*erzwungene Konvektion*). Er setzt sich seinerseits aus einem laminaren und turbulenten Anteil zusammen:

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot (Re)^{0,5} \cdot (Sc)^{0,33} \quad \text{Gl. 3-53}$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} \cdot (Sc^{0,66} - 1)} \quad \text{Gl. 3-54}$$

Die Gleichung 3-52 kann mit eingeschränkter Genauigkeit auch für Körper beliebiger Geometrie verwendet werden. Die charakteristische Länge L_C muß dann mit der stoffaustauschenden Fläche A des Körpers und dem Umfang U_S seiner Schattenfläche in Strömungsrichtung gebildet werden:

$$L_C = \frac{A}{U_S} \quad \text{Gl. 3-55}$$

3.2.2 Modellvorstellungen zur Pyrolyse

Unter dem Begriff der Pyrolyse versteht man die thermo-chemische Umsetzung meist organischer Substanzen unter Ausschluß von Sauerstoff. Die Untersuchungen dieser Arbeit beschränken sich auf die organischen Stoffgruppen der thermoplastischen Kunststoffe und Biomassen (Balsaholz, Stroh). Prinzipiell laufen während des Pyrolysevorgangs bei erhöhten Temperaturen Spaltreaktionen, aber auch Umlagerungs- und Aufbaureaktionen ab. Betrachtet man die Thermodynamik der Reaktionen, das heißt die Differenz der freien Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ$ der Produkte und Edukte, dann wird deutlich, daß hochmolekulare organische Substanzen gegenüber ihren Spaltprodukten instabil sind. Theoretisch müßten länger-kettige Polymermoleküle bereits bei Raumtemperatur in ihre Elemente zerfallen. Ursächlich für die Stabilität der Makromoleküle selbst bei höheren Temperaturen ist die sehr langsame Geschwindigkeit der Zerfallsreaktionen, mit der die Makromoleküle dem Gleichgewichtszustand zustreben.

Die Bruttokinetik der Zerfallsreaktionen beschreibt das Zusammenspiel der einzelnen Reaktionen und Mechanismen, auf die in den folgenden Unterkapiteln getrennt für Kunststoffe und Biomassen eingegangen wird.

Einschränkend soll vorweg genommen werden, daß für die Dimensionierung eines technischen Wirbelschicht-Pyrolysereaktors nicht die Bruttokinetik der Pyrolysereaktionen entscheidend sein wird, sondern der Aufheizvorgang eines Partikels durch instationäre Wärmeleitung, wenn der äußere Wärmeübergang vernachlässigt werden darf. Die Pyrolyse eines duromeren Kunststoffpartikels ist dann abgeschlossen, wenn der Mittelpunkt des Partikels die Zersetzungstemperatur der Substanz überschritten hat. Biomassepartikel, beispielsweise aus Holz, sollten sich ähnlich verhalten. Für thermoplastische Kunststoffe dürfte die Aufheizung ungleich schneller verlaufen, da das Polymere sich nach Erreichen seiner Schmelztemperatur im Wirbelbett verteilt und die Polymerfilme in kürzester Zeit auf ihre Zersetzungstemperatur aufgeheizt werden. Der Pyrolysezeit des Partikels entspricht somit die Zeit, die zum Erreichen der Schmelztemperatur im Innern des Körpers benötigt wird.

In Kapitel 6.3.1 werden experimentell unter Wirbelschichtbedingungen gemessene Pyrolysezeiten von Holzwürfeln mit berechneten Aufheizzeiten verglichen.

3.2.2.1 Mechanismen zum thermischen Abbau von Kunststoffen

Die Spaltung thermoplastischer Makromoleküle läuft nach einem radikalischen Kettenmechanismus ab, der in Abbildung 3.3 skizziert ist [Set96 dort Mad64].

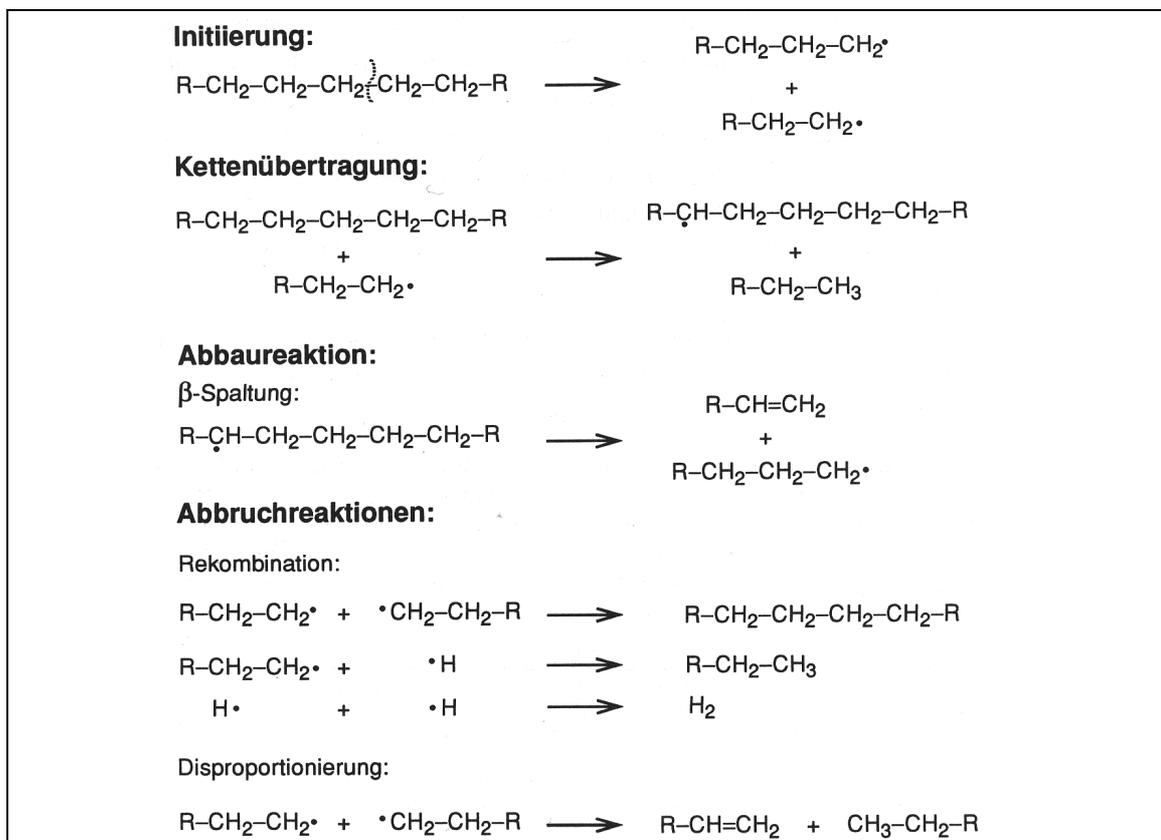


Abbildung 3.3: Mögliche Reaktionsschritte der thermischen Spaltung [Mad64]

Für den Initiierungsschritt muß der höchste Energiebetrag aufgebracht werden, um erste Makromoleküle zu spalten. Die Spaltung findet daher bevorzugt an der schwächsten Bindung des Makromoleküls statt. Bei gleichmäßig starken Bindungen, wie im Falle von PE und PP, verläuft die Kettenübertragung statistisch zufällig an jeder Stelle des Makromoleküls. Die Abbaureaktion nach der sog. β -Spaltung führt in diesem Fall zu einem breiten Produktspektrum, das eine statistische Kettenlängenverteilung aufweist. Man spricht von einer statistischen Kettenspaltung.

Sind die primären radikalischen Spaltprodukte der Initiierungsreaktion resonanzstabilisiert, wie im Falle von Polystyrol, dann wird die Reaktion der Kettenübertragung mehr oder minder unterdrückt und es folgt eine Abspaltung (β -Spaltung) von Monomereinheiten am Kettenende der primären Spaltprodukte. Man spricht von einer Depolymerisation der Polymere.

Bei der Pyrolyse der gängigen Massenkunststoffe PE, PP und PS findet real eine Überlagerung der beiden oben genannten Mechanismen statt. Je nach Stabilität der radikalischen Zwischenprodukte und Wahl der Temperatur findet bevorzugt der eine oder andere Abbaumechanismus statt. Tabelle 3.4 verdeutlicht, daß sich für PS die Rückführung in das Monomere als Recyclingvariante anbietet.

Tabelle 3.4: Monomerausbeuten des thermischen Kunststoffabbaus bei verschiedenen Temperaturen [Mad64]

| Polymer | Monomerausbeute* in Ma.-% | | |
|---------|---------------------------|--------|---------|
| | 500 °C | 800 °C | 1200 °C |
| PE | 0,03 | 5,5 | 26,4 |
| PP | 0,4 | 17,9 | 15,5 |
| PS | 53,9 | 47,5 | 41,3 |

* bezogen auf die Gesamtmasse der Flüchtigen

3.2.2.2 Mechanismen zum thermischen Abbau von Biomassen

Biomassen wie Holz oder Stroh bestehen überwiegend aus den natürlichen Polysacchariden Zellulose und Hemizellulose sowie aus Lignin [Ull76]. In Tabelle 3.5 sind die Anteile dieser Substanzen in Holz und Stroh und deren Zersetzungsbereiche dargestellt. Extraktstoffe (1-3%) und anorganische Bestandteile (0,1-0,5%) sind nur in geringen Mengen vorhanden.

Tabelle 3.5: Zusammensetzung und Zersetzungsbereiche von Biomassen [Rob70, RoI94]

| Zusammensetzung | Holz | Stroh | Zersetzungsbereiche |
|------------------------|------|-------|---------------------|
| Zellulose [Gew.-%] | 50 | 45 | 240-350 °C |
| Hemizellulose [Gew.-%] | 25 | 35 | 200-260 °C |
| Lignin [Gew.-%] | 25 | 20 | 280-500 °C |

Die Vielzahl der während der Biomassenpyrolyse simultan ablaufenden Reaktionsmechanismen werden in zwei Reaktionsgruppen eingeordnet:

- das sogenannte ‘Charring’, welches das Abspalten von kleinen Molekülen bei Temperaturen unter 260°C unter Erhalt der Hauptketten beinhaltet [Ull76]:

Im Temperaturbereich zwischen 100-170°C wird das freie und gebundene Wasser ausgetrieben. Als Indiz für die beginnende Zersetzung von Hemizellulose und Zellulose bilden sich geringe Mengen an CO, CO₂, Ameisen- und Essigsäure. Alle Zersetzungsreaktionen sind durch eine geringe Endothermie gekennzeichnet.

- die Spaltung der Hauptketten im Temperaturbereich zwischen 275-400°C, welche durch Depolymerisation zur Bildung kleinerer Fragmente führt [Bue87]:

Bei Temperaturen zwischen 200 bis 350°C findet der eigentliche Abbau der holzartigen Bestandteile statt. Es fallen zunehmende Mengen an Reaktionswasser, Methanol und Essigsäure an. Dieser Bereich ist durch exotherme Reaktionen geprägt, deren Maximum bei 270-280°C liegt. An dieser Stelle werden anteilig am Gewicht die meisten Pyrolyseprodukte freigesetzt, allerdings mit einer Verschiebung der Produkte zu Holzteer, Wasserstoff, Methan und Ethen als Zersetzungsprodukte des Lignins. Lignin, als ein aromatischer kohlenstoffreicher Bestandteil von Holz, bildet als Pyrolyseprodukte hauptsächlich Teer und Koks. Die Zersetzungsreaktionen finden oberhalb von ca. 380°C ihr Ende [Ull76].

Welcher der beiden Abbaumechanismen dominiert, ist stark von den Reaktionsbedingungen und besonders von der Anwesenheit anorganischer Bestandteile abhängig.

Die Pyrolysereaktionen können sowohl an der Partikeloberfläche als auch im Innern des Partikels stattfinden. Durch Diffusion gelangen die im Korninnern gebildeten Pyrolyseprodukte an die Oberfläche. Auf deren Weg kommt es zu sogenannten Sekundärreaktionen (Spaltungs- oder Oligomerisierungsreaktionen). Ob und wie stark Sekundärreaktionen ablaufen, hängt von der Verweilzeit der Pyrolyseprodukte im Korn, von der Temperatur und dem Druck ab [Rol94]. Prinzipiell laufen bei einer Temperatur über 270°C überwiegend Sekundärreaktionen ab, bei denen Moleküle gespalten, aber auch durch Kondensation oder Polymerisation erneut verknüpft werden [Ull76].

3.3 Grundlagen der Wirbelschichttechnik

3.3.1 Wirbelschichtprinzip und -verfahren

Bei einer Wirbelschicht wird eine Schüttung von Feststoffpartikeln durch einen aufwärts gerichteten Gas- oder Flüssigkeitsstrom in einen „fluidisierten Zustand“ versetzt. In diesem fluidisierten Zustand findet eine intensive Bewegung und Vermischung der einzelnen Feststoffpartikeln statt, wodurch sich ein guter Wärmeaustausch ergibt.

Die erste großtechnische Anwendung war ein Reaktor für die Kohlevergasung und geht auf ein Patent von Winkler im Jahre 1922 zurück. Heute werden Wirbelschichten aufgrund der guten Wärme- und Stoffaustauschbedingungen in vielen Bereichen der Verfahrens- und Energietechnik angewendet.

Um eine Wirbelschicht zu erzeugen, muß die Fluidgeschwindigkeit einen Wert annehmen, bei dem die Strömungskraft das Gewicht der Feststoffschüttung trägt.

$$\vec{F}_W = \vec{F}_G - \vec{F}_A$$

Gl. 3-56

Wird diese 'minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit' am sogenannten Lockerungspunkt erreicht, dann lockert die zuvor ruhende Festbetschüttung auf, und es bildet sich ein minimalfluidisiertes Wirbelbett aus, das besondere Eigenschaften besitzt.

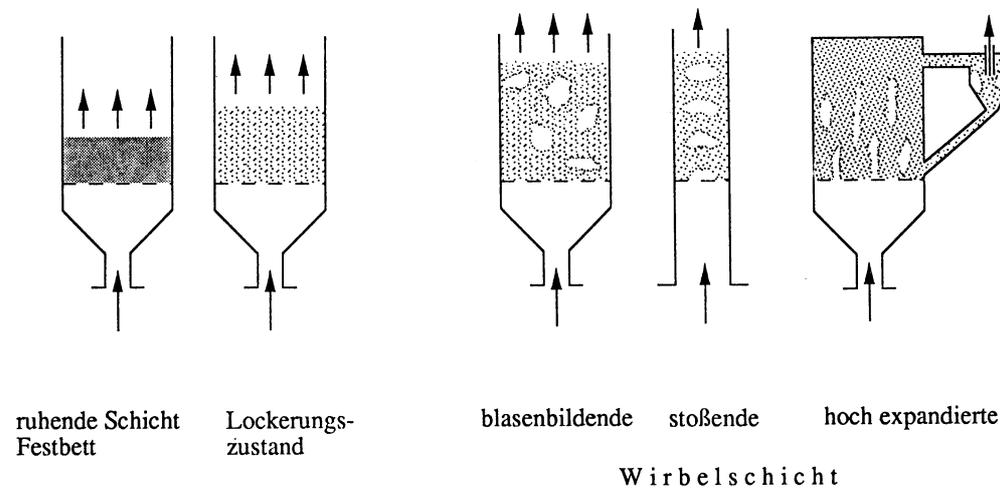


Abbildung 3.4: Zustände von Wirbelschichten

Der Druckverlust einer durchströmten Schüttung steigt fast linear mit der Strömungsgeschwindigkeit an und kann mit Gleichung 3-57, die aus dem Kräftegleichgewicht hervorgeht, beschrieben werden und wird zumeist mit der empirischen Gleichung nach Ergun gleichgesetzt.

$$\frac{\Delta p}{H_s} = (1-\varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \eta_g \cdot u}{\varepsilon^3 d_p^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon) \rho_g \cdot u^2}{\varepsilon^3 d_p} \quad \text{Gl. 3-57}$$

Mit der Annahme, daß die Dichte des Gases sehr klein ist gegenüber der Dichte der Partikel, ergibt sich die Reynoldszahl am Lockerungspunkt [Slü88] aus :

$$Re_L = 43(1-\varepsilon) \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{Ar}{3214}} - 1 \right] \quad \text{Gl. 3-58}$$

Der Strömungs- und Bewegungszustand einer Wirbelschicht kann in Folge einer dimensionsanalytischen Betrachtung mit drei unabhängigen Einflußgrößen beschrieben werden [Jak98], so zum Beispiel in Gleichung 3-58 mit Re , ε und der Archimedeszahl Ar . Diese setzt die Auftriebskraft zur Scherkraft ins Verhältnis und ist in Gleichung 3-59 definiert durch:

$$Ar = \frac{g d_p^3 \rho_p - \rho_g}{\nu_g^2 \rho_g} \quad \text{Gl. 3-59}$$

$$Re = \frac{u \cdot d_p \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad \text{Gl. 3-60}$$

Das Expansionsverhalten einer Wirbelschicht wird beschrieben mit Gleichung 3-61 [Mic92] :

$$\frac{H_0}{H} = \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon_0)} \quad \text{Gl. 3-61}$$

Die verschiedenen Betriebszustände von Wirbelschichten können *auch* in einem von Reh eingeführten Diagramm dargestellt werden [Reh77]. Dazu wird der reziproke Widerstandsbeiwert des Einzelpartikels über der mit dem Teilchendurchmesser und der Anströmgeschwindigkeit gebildeten Reynoldszahl mit der Porosität als Parameter aufgetragen (ebenfalls drei unabhängige Einflußgrößen). Eine vereinfachte Darstellung des Diagramms nach Reh ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Es enthält alle Strömungszustände für Gas/Feststoffsysteme kugelförmiger Teilchen gleicher Korngröße, die gegen die Schwerkraft durchströmt werden.

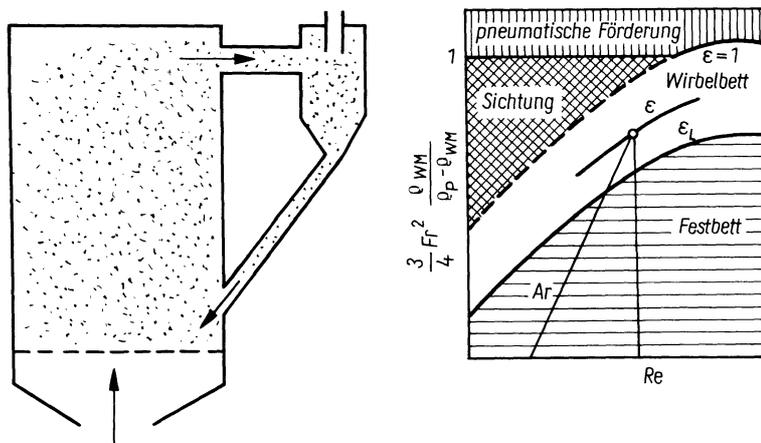


Abbildung 3.5: Zustandsdiagramm nach Reh

Ein weiterer - nicht unabhängiger - Parameter im Reh-Diagramm ist das Lastvielfache n , das den Bewegungszustand der Schicht beschreibt und die Strömungskraft zur Gewichtskraft des Systems ins Verhältnis setzt.

$$n = \frac{\Delta p / A}{(\bar{F}_G - \bar{F}_A) / A} \quad \text{Gl. 3-62}$$

Für den einfachen Fall einer Kräftebilanz am Einzelpartikel erhält man für n den reziproken Widerstandsbeiwert $1/c_w$ nach Gleichsetzen der Widerstandskraft des Partikels und der Auftriebskraft mit der Gewichtskraft des Partikels.

$$c_w(\text{Re}) \cdot \frac{\rho_g}{2} u^2 \cdot A_p = V_p \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_g) \quad \text{Gl. 3-63}$$

$$\frac{V_p}{A_p} = \frac{2}{3} \cdot d_p \quad \text{Gl. 3-64}$$

Mit Gleichung 3-64 ergibt sich:

$$n = \frac{1}{c_w} = \frac{3}{4} \cdot \frac{u^2}{g \cdot d_p} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} = \frac{3}{4} \cdot \text{Fr}^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} \quad \text{Gl. 3-65}$$

$$Fr = \frac{u}{\sqrt{g \cdot d_p}} \quad \text{Gl. 3-66}$$

Hierin beschreibt die modifizierte Froude-Zahl (Gleichung 3-66) das Verhältnis von Trägheitskraft zur Schwerkraft, ebenso wie das Lastvielfache n .

Der Widerstandsbeiwert c_w ist eine Funktion der Reynoldszahl [Jak98] und kann im Stokes-Bereich, d. h. für $Re < 0,25$ mit $c_w(Re) = 24/Re$ berechnet werden. Aus Gleichung 3-65 kann nach der stationären Sinkgeschwindigkeit des Partikels aufgelöst werden, wobei die Annahme der Re-Zahl zur Berechnung des c_w -Wertes iterativ zu überprüfen ist.

Für Schüttgut-, Wirbelschicht- und Förderreaktoren können in analoger Vorgehensweise die Lastvielfachen n nach Gleichung 3-62 als das Verhältnis von Strömungskraft der Schicht zur Gewichtskraft der Schicht berechnet werden:

$$n = \frac{\Delta p / A}{(\bar{F}_G - \bar{F}_A) / A} = \frac{\Delta p}{(1-\varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot H_s} \quad \text{Gl. 3-67}$$

Es ergeben sich Widerstandszahlen, die jetzt nicht nur von der Reynoldszahl des Partikels, sondern auch von der Porosität der Schüttung abhängen.

$$n = \frac{1}{c_w} = \frac{3}{4} \cdot \frac{u^2}{g \cdot d_p} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} = \frac{3}{4} \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} \quad \text{Förderung des Einzelteilchens}$$

Gl. 3-68

$$n = \zeta(Re_K, \varepsilon) \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} \geq 1 \quad \text{Förderung des Gemisches} \quad \text{Gl. 3-69}$$

$$n = \zeta(Re_K, \varepsilon) \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} = 1 \quad \text{Wirbelschicht} \quad \text{Gl. 3-70}$$

$$n = \frac{\psi(Re_K, \varepsilon_0)}{\varepsilon_0^3} \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} \leq 1 \quad \text{Schüttgut} \quad \text{Gl. 3-71}$$

Die formelmäßigen Zusammenhänge müssen empirischen Gleichungen, wie z.B. Gleichung 3-72 entnommen werden.

$$\zeta(Re_K, \varepsilon) = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \left[300 \frac{(1-\varepsilon)}{(Re)^3} + 3,5 \right] \quad \text{Gl. 3-72}$$

Wirbelschichten werden nach der Art der Fluidisierung in homogene und inhomogene Wirbelschichten unterteilt. Mit einer Flüssigkeit als Wirbelmedium stellt sich eine annähernd homogene Wirbelschicht ein, das heißt die Feststoffkonzentration im Reaktor ist an jedem Ort und zu jeder Zeit konstant. Dies ist insbesondere wegen einer einfacheren mathematischen Beschreibung von Interesse. Allerdings lassen sich derartige Wirbelschichten in der Praxis kaum realisieren. Verwendet man ein Gas als Fluid, so bildet sich eine inhomogene Wirbelschicht aus. Es entstehen Blasen, die mit zunehmender Reaktorhöhe und Wirbelgasgeschwindigkeit größer werden. Man spricht von

einer blasenbildenden Wirbelschicht. Bei weiterer Steigerung der Wirbelgasgeschwindigkeit - insbesondere bei schlanken Reaktoren - geht die blasenbildende Wirbelschicht in eine stoßende Wirbelschicht über. Die Blasen nehmen dann nahezu den gesamten Reaktorquerschnitt ein. Bei noch höheren Gasgeschwindigkeiten beginnt ein exzessiver Austrag des Bettmaterials. Über einen Zyklon kann das ausgetragene Material abgeschieden und wieder zurückgeführt werden. Diese häufig eingesetzte Verfahrensvariante der hoch expandierten Wirbelschicht wird zirkulierende Wirbelschicht genannt. Damit lassen sich Wirbelschichtverfahren auch unterscheiden in „stationäre“ Wirbelschichten und „zirkulierende“ Wirbelschichten.

Der Existenzbereich einer stationären Wirbelschicht ist begrenzt durch die Geschwindigkeit, bei der das Bettmaterial beginnt, ausgetragen zu werden. Im Reh-Diagramm ist dies für eine homogene Wirbelschicht durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet und für eine inhomogene Wirbelschicht durch die obere durchgezogene Linie.

3.3.2 Wärmeübergang in der Wirbelschicht

Wie bereits angesprochen, führt die intensive Bewegung und Vermischung der Feststoffpartikel in einer Wirbelschicht zu einem besonders guten Wärmeaustausch. Der Transport der Wärme zwischen dem Wirbelbett und den Übertragungsflächen von Heiz- oder Kühlelementen bzw. der Reaktorwand kann über drei Anteile, welche sich additiv überlagern, berechnet werden [Slü88].

$$\alpha = \alpha_g + \alpha_p + \alpha_{rad} \quad \text{Gl. 3-73}$$

Der *gaskonvektive Anteil* α_g beschreibt den Wärmetransport über das Wirbelgas:

$$\alpha_g = \left(\frac{\lambda_g}{d_p} \right) \cdot 0,009 \cdot \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \cdot \text{Ar}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 3-74}$$

Der Wärmetransport durch *Strahlung*, der bei sehr hohen Temperaturen von entscheidender Bedeutung ist, wird über α_{rad} berücksichtigt. Abgeleitet aus der Grundgleichung für den Wärmeübergang durch Strahlung zwischen zwei festen (grauen) Oberflächen kann Gleichung 3-75 als Näherung für den Fall gelten, daß die Wandtemperatur gleich der Betttemperatur ist. Der Strahlungskoeffizient $C_{1,2}$ ergibt sich für zwei parallele Platten, deren Abstand klein gegenüber ihrer Ausdehnung ist, aus Gleichung 3-76.

$$\alpha_{rad} = C_{1,2} \cdot \frac{T_B^4 - T_W^4}{T_B - T_W} \approx 4 \cdot C_{1,2} \cdot T_m^3 \quad \text{Gl. 3-75}$$

$$C_{1,2} = C_s \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_W} + \frac{1}{\varepsilon_B} - 1 \right)^{-1} \quad \text{Gl. 3-76}$$

Der *partikelkonvektive Anteil* α_p erfaßt den Wärmeaustausch zwischen Partikeln, die in Kontakt mit Austauschflächen stehen.

$$\alpha_p = \frac{1}{6} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (\rho \cdot c)_p \cdot \bar{w}_p \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{6 \cdot \alpha_{WP}}{\bar{w}_p \cdot (\rho \cdot c)_p} \cdot \frac{1}{C} \right] \right\} \quad \text{Gl. 3-77}$$

$$\text{mit: } \bar{w}_p = \sqrt{\frac{g \cdot d_p \cdot (\varepsilon - \varepsilon_0)}{5 \cdot (1 - \varepsilon_0) \cdot (1 - \varepsilon)}} \quad \text{Gl. 3-78}$$

$$\alpha_{WP} = \frac{4\lambda_g}{d_p} \left[\left(1 + 2 \frac{l}{d_p} \right) \ln \left(1 + \frac{d_p}{2l} \right) - 1 \right] \quad \text{Gl. 3-79}$$

$$l = 2 \frac{2 - \gamma}{\gamma} \sqrt{\frac{2\pi R_0 T}{\tilde{M}}} \frac{\lambda_g}{p \left(2c_{p,g} - \frac{R_0}{\tilde{M}} \right)} \quad \text{Gl. 3-80}$$

Dieser Anteil ist für Wirbelschichten mit Feststoffteilchen kleiner als 1 mm der maßgebliche Wärmetransportmechanismus. Die intensive Durchmischung führt zu einer schnellen Gleichverteilung der zugeführten Wärme und damit zu einer gleichmäßigen Temperatur.

Die Berechnung des partikelkonvektiven Anteils α_p nach Gleichung 3-77 basiert auf der Theorie von Martin. Die Partikeln in der Wirbelschicht bewegen sich wie die Moleküle in einem idealen Gas, so daß die Gesetze der kinetischen Gastheorie sinngemäß auf eine Wirbelschicht angewendet werden können [Slü88]. Für einen gegebenen Partikeldurchmesser ist die mittlere Partikelgeschwindigkeit w_p nach Gleichung 3-78 nur noch eine Funktion der Schichtausdehnung, d. h. der Porosität der Wirbelschicht; der Wärmeübergangskoeffizient Wand-Partikel α_{WP} hängt neben thermodynamischen Größen nur vom Partikeldurchmesser ab.

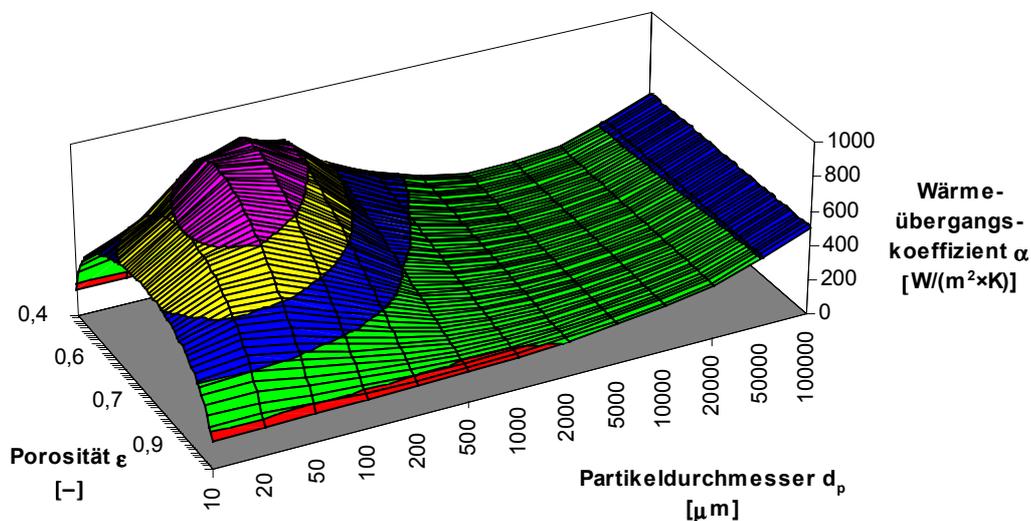


Abbildung 3.6: Wärmeübertragung in der Wirbelschicht [FZK97]

Die Abbildung 3.6 zeigt die Abhängigkeit des gesamten Wärmeübergangskoeffizienten α von der Porosität ε und dem Partikeldurchmesser d_p für eine Sandwirbelschicht bei 600°C. Am Lockerungspunkt ist die mittlere Partikelgeschwindigkeit gleich Null, folglich auch der partikelkonvektive Wärmeübergang. Es tragen nur noch der Strahlungs- und der gaskonvektive Anteil zum Wärmeübergang bei. Mit zunehmender Schichtausdehnung, d. h. zunehmender Partikelgeschwindigkeit, durchläuft der partikelkonvektive Wärmeübergang bei konstantem (kleinen) Partikeldurchmesser ein Maximum. Erst

überwiegt der Einfluß der steigenden Partikelgeschwindigkeit im vorderen Teil der Gleichung, dann der Einfluß der sinkenden Kontaktzeit, die reziprok von der Partikelgeschwindigkeit abhängt und im zweiten Teil der Gleichung als w_p eingeht.

Ebenso durchläuft bei konstanter Porosität der gesamte Wärmeübergangskoeffizient ein Maximum: Bei großen Partikeln dominiert der Mechanismus der Gaskonvektion (Gleichung 3-74), der mit steigendem Partikeldurchmesser zunimmt. Bei kleinen Partikeln dominiert der Mechanismus der Partikelkonvektion, der seinerseits ein Maximum durchläuft: Für größere Partikeldurchmesser ist die Wärmeübertragung begrenzt durch die Wärmeleitung im Gaszwickel zwischen Wand und Partikel (konduktive Hemmung), für sehr kleine Partikeldurchmesser ist die Wärmeübertragung durch die Wärmekapazität der Partikeln begrenzt (kapazitive Hemmung). Bei $d_p = d_{p,max}$ ist die Summe beider Hemmungen minimal. Das heißt, selbst bei Fluidisierungsgeschwindigkeiten wenig über der Minimalfluidisierung wird mit kleinen Partikeln (100 μ m) eine sehr gute Wärmeübertragung gewährleistet.

In Kapitel 6 dieser Arbeit wird für kinetische Untersuchungen eine minimal fluidisierte ($\epsilon=0,5$) Sandwirbelschicht mit Partikeldurchmessern von 200 μ m eingesetzt, in die größere Einzelpartikel (5-15mm) zur Bestimmung der Pyrolyse- und Verbrennungskinetik aufgeworfen werden. Die idealen Wärmeübergangsbedingungen im Sandbett führen zu einer schnellen Gleichverteilung der von außen über die Reaktorwand zugeführten Wärme und damit zu einer gleichmäßigen Temperatur. Die Biot-Zahl als das Verhältnis von äußerem Wärmeübergang zu innerem Wärmeübergang (Wärmeleitung) liegt unter diesen Bedingungen so hoch, daß für die Berechnung der Pyrolysezeiten einzig die Aufheizzeit des Einzelpartikels betrachtet werden muß (siehe Kapitel 6.3.1).

3.3.3 Stoffübergang in der Wirbelschicht

Zur Berechnung des Stoffübergangs in Wirbelschichten sind die Strömungs- und Bewegungszustände des Gases bzw. des Feststoffs entscheidend; hierbei vor allem die Entstehung und Verteilung der Blasen in der Wirbelschicht.

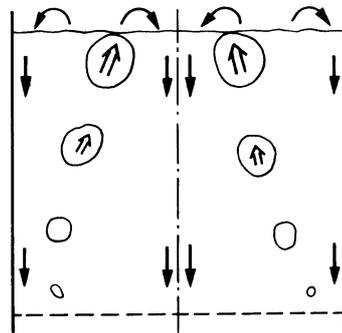


Abbildung 3.7: Blasen- und Partikelstrom in einer Wirbelschicht

Homogene, d. h. blasenfreie Wirbelschichten existieren real nur dann, wenn die Wirbelgasgeschwindigkeit genau der Fluidgeschwindigkeit am Lockerungspunkt entspricht. In der Praxis wird meist eine höhere Wirbelgasgeschwindigkeit festgelegt, was zur Folge hat, daß der überschüssige Teil des Gases in Form von Blasen durch die

Wirbelschicht strömt und, sofern er nicht an der Reaktion teilnimmt, als Bypass-Strömung berücksichtigt werden muss. Die prinzipielle Partikel- und Gasblasenbewegung ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Ausgehend von der Stoffbilanzgleichung in ihrer allgemeinen Form gemäß Gleichung 3.81 (für eine Reaktion erster Ordnung ohne Stoffmengenänderung im isothermen Fall) [Jak98] lassen sich Modelle für die Berechnung des Stoffübergangs zwischen Wirbelgut und Wirbelmedium hinsichtlich der Anzahl der betrachteten Phasen in Einphasendispersionsmodelle und Mehrphasenmodelle unterscheiden:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \underbrace{-\bar{\nabla}[c_i u]}_{\text{Konvektionsterm}} + \underbrace{\bar{\nabla} \cdot [D_i \bar{\nabla} c_i]}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{v_i r_v}_{\text{Reaktionsterm}} \pm \underbrace{\beta \cdot a \cdot \Delta c_i}_{\text{Austauschterm}} \quad \text{Gl. 3-81}$$

Einphasendispersionsmodelle gehen von einer homogenen Wirbelschicht aus, d. h. der Austauschterm für den Stoffübergang zwischen den Phasen wird zu Null gesetzt. Ebenso werden die Diffusionsterme in radialer Richtung vernachlässigt, da die Diffusion gerade bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten nur wenig zum Stoffaustausch beiträgt. Allerdings ergibt sich bei turbulenter Strömung der Sachverhalt, daß die makroskopischen Stoffausgleichsvorgänge in den Turbulenzballen auch proportional zum Konzentrationsgradienten sind. Das Ausgleichsgesetz ist isomorph zum Fick'schen Gesetz, das heißt es wird mit dem Dispersionskoeffizienten in Anlehnung an das 2. Fick'sche Gesetz formuliert (Gleichung 3.82) [Jak98].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + k_c N_\beta \quad \text{Gl. 3-82}$$

Der axiale Dispersionskoeffizient ist eine Funktion der Gasgeschwindigkeit und kann nur aus relativ ungenauen empirischen Gleichungen berechnet werden. Das gleiche gilt für den Reaktionsterm, der aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_c und der Anzahl der Stoffübergangseinheiten N_β bestimmt wird [Mic92].

Mit **Zweiphasenmodellen** dagegen sollen auch reale, inhomogene Wirbelschichten beschrieben werden. Vereinfachend wird gemäß Abbildung 3.8 angenommen, daß sich der Feststoff nur in der Emulsionsphase befindet, während sich das Wirbelgas auf beide Phasen verteilt. Der Stoffaustausch findet durch die Phasengrenzfläche statt.

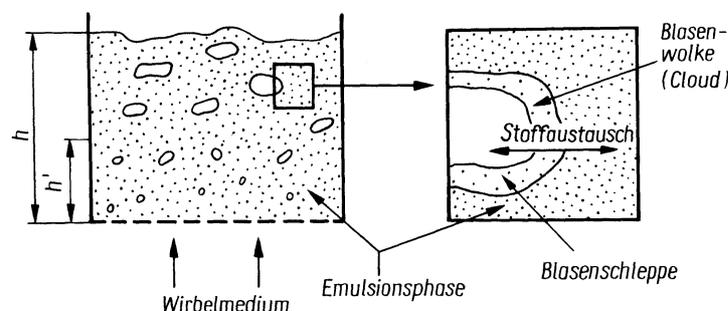


Abbildung 3.8: Modellschema des Stoffaustauschs zwischen Blasen und Emulsionsphase

Prinzipiell müssen für jede Phase, Komponente und Raumanteil (Blasen und Emulsion) die differentiellen Stoff- und Wärmebilanzen und die zugehörigen kinetischen Ansätze für die Wärme- und Massenströme formuliert und verknüpft werden. Das entstehende Differentialgleichungssystem ist dann analytisch ohne Vereinfachungen nicht mehr lösbar. Die meisten Zweiphasenmodelle unterscheiden sich in der Art der Vereinfachungen der allgemeinen Differentialgleichungen entsprechend dem konkreten Anwendungsfall. Beispielsweise ergibt sich für das Modell nach Werther [Wer78] für eine langsame, heterogen katalytische Reaktion das folgende Gleichungssystem, ausgehend von der differentiellen Stofftransportgleichung für die Blasen- und Emulsionsphase:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -u_B \frac{\partial c_B}{\partial x} + D_{ax,B} \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} + k(c_B - c_E) - k \cdot c_B \quad \text{Gl. 3-83}$$

$$\frac{\partial c_E}{\partial t} = -u_E \frac{\partial c_E}{\partial x} + D_{ax,E} \frac{\partial^2 c_E}{\partial x^2} + k(c_E - c_B) - k \cdot c_E \quad \text{Gl. 3-84}$$

Im stationären Fall einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung ergeben sich aus der Betrachtung eines differentiellen Volumenelements des Reaktors für einen Reaktanden mit der Konzentration c_B in der Blasenphase und c_E in der Emulsionsphase:

$$0 = -(u - u_L) A_S \frac{dc_B}{dh} - \beta \cdot A_S \cdot dh (c_B - c_E) \quad \text{Gl. 3-85}$$

$$0 = \beta \cdot A_S \cdot dh \cdot (c_B - c_E) - u_L \cdot A_S \cdot dh \cdot \frac{dc_E}{dh} + D \cdot f \cdot A_S \cdot dh \cdot \frac{dc_E^2}{dh^2} - k \cdot A_S \cdot dh \cdot c_E \quad \text{Gl. 3-86}$$

Für stark expandierte Wirbelschichten wird in der Praxis der Transportterm in der Emulsionsphase vernachlässigt, da $u \gg u_L$. Weiterhin spielt der Dissipationsterm im Vergleich zum Reaktionsterm keine Rolle. Nach der Integration der Differentialgleichungen erhält man eine Beziehung für den Konzentrationsverlauf des Reaktanden in der Wirbelschicht in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit und der Anzahl der Stoffübergangseinheiten und Reaktionseinheiten als Funktion der Höhe einer Stoffübergangseinheit h .

Aufgrund der Komplexität und der Anzahl der Einflußgrößen tragen die zur Anwendung kommenden Berechnungsansätze solcher Modelle einen empirischen Charakter [Mic92]. Diese werden an dieser Stelle nicht näher ausgeführt und auf die Fachliteratur verwiesen [Wer78].

In Kapitel 6 dieser Arbeit wird, ausgehend von einer Bilanz um ein differentielles Volumenelement und in Anlehnung an Gleichung 3-86, die Eindringtiefe von Sauerstoff in ein Koksbed am Wirbelpunkt (keine Blasenphase) abgeschätzt. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen im chemischen Regime und geringen Strömungsgeschwindigkeiten wird der Reaktionsterm - experimentell bestimmt aus Versuchen an der Thermowaaage - mit dem Konvektionsterm in der Emulsionsphase gleichgesetzt. Die Blasenphase wird aufgrund der niedrigen Gasgeschwindigkeit nahe dem Lockerungspunkt nicht berücksichtigt (siehe Kapitel 6.4.2).

4 Stand der Technik

Das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse konkurriert zu Verfahren zum rohstofflichen Recycling von Reststoffen, speziell von Kunststoffen, und zu den klassischen Verfahren der Vergasung. Im folgenden werden drei Beispiele aus der Anwendungstechnik beschrieben, an deren Entwicklung auch potentielle Verfahrensvorteile der autothermen Wirbelschichtpyrolyse aufgezeigt werden können. Ursprünglich konzipiert für spezielle Anwendungen, sind diese Verfahren entweder nur bedingt geeignet oder zu teuer, um darin die Pyrolyse zur Brennstoffherzeugung zu verwirklichen.

4.1 Kunststoffpyrolyse in der Wirbelschicht nach dem Hamburger Verfahren

Das seit Anfang der 70er Jahre stetig weiterentwickelte „Hamburger Pyrolyseverfahren“ nutzt die Vorteile der Wirbelschichttechnik - hohe Wärmeübergangskoeffizienten, d.h. Isothermie des Reaktors, hohe Raum-Zeit-Ausbeute -, um je nach Temperatur Abfallkunststoffe in Wachse (ca. 500°C) oder BTX-Aromaten (ca. 850°C) zu konvertieren. Der Wärmeeintrag in die Wirbelschicht erfolgt allotherm¹ durch Verbrennung rückgeführter Pyrolysegase in Strahlheizrohren [Kam81], die in das Wirbelbett aus Inertmaterial tauchen.

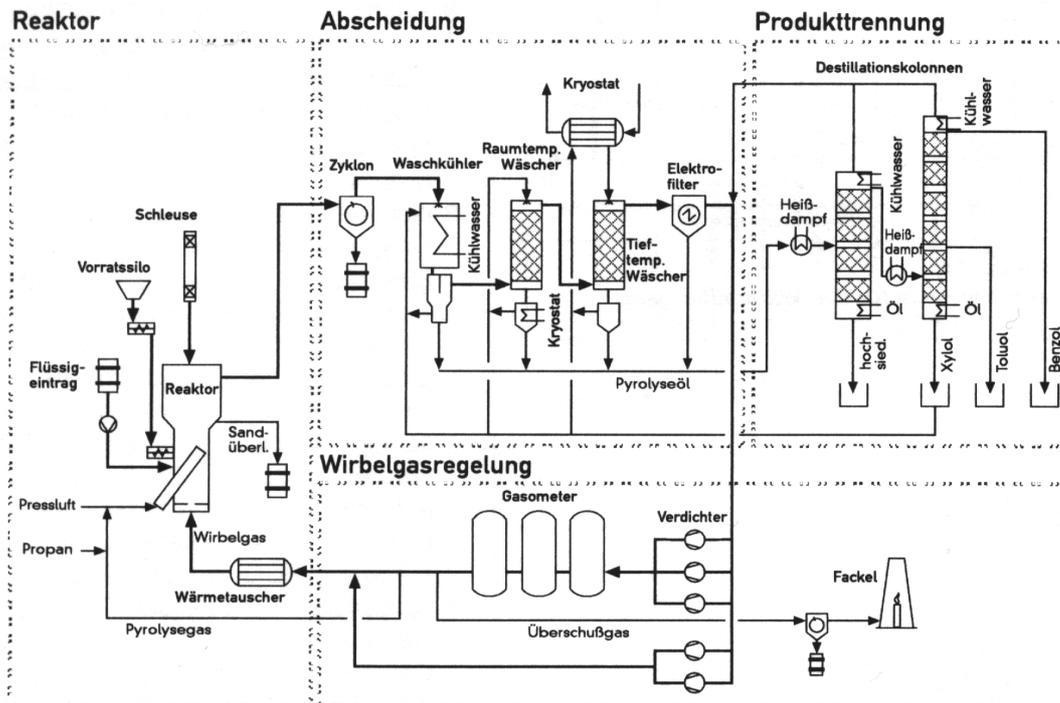


Abbildung 4.1 Das Hamburger Pyrolyseverfahren [Ull76]

¹ Betrachtet man eine Bilanz um den Wirbelschichtreaktor insgesamt, erfolgt der Wärmeeintrag von außen; betrachtet man die Gesamtanlage inklusive der Gasreinigung und Teilverbrennung rückgeführter Pyrolysegase, so kann man auch von einem autothermen Verfahren sprechen.

4.3 Vergasung in der zirkulierenden Wirbelschicht

Das Verfahrensprinzip der zirkulierenden Wirbelschicht kann bei Temperaturen zwischen 850°C und 950°C genutzt werden, um Reststoffe mit Luft (oder Sauerstoff) zu vergasen. Die im Vergleich zur stationären Wirbelschicht höhere Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Fluid führt zu günstigeren Stoffübergangsgrößen im Reaktor; die mehrfache Rückführung des ausgetragenen Materials ermöglicht einen fast vollständigen Umsatz des Brennstoffs.

Das Produktgas des derzeit größten ZWS-Vergasers (100 MW_{therm.}) der Lurgi GmbH wird zur Befeuerung eines Zementdrehrohres in Rüdersdorf genutzt (Abb. 4.3) und entspricht damit dem Grundgedanken der „Stützbrennstofferzeugung aus Reststoffen“, der auch Inhalt dieser Arbeit ist.

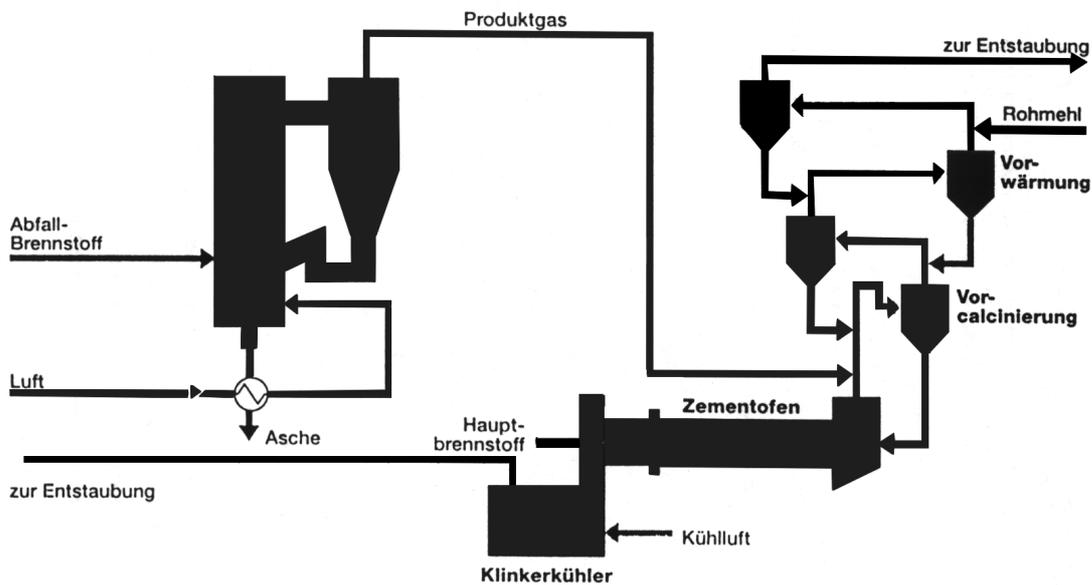


Abbildung 4.3: ZWS-Vergasung (100MW) in Rüdersdorf [Alb98]

Bei Verwendung von Luft als Vergasungsmittel und Holz als Brennstoff wurde ein Kaltgaswirkungsgrad von ca. 70% erreicht. Kleinere Anlagen, wie die der Umsicht GmbH Oberhausen mit einer thermischen Leistung von 0,5 MW erreichen einen Kaltgaswirkungsgrad von ca. 55% [Isi98]. Die Produktgase besitzen einen Heizwert von „nur“ 5000-6500 kJ/m_n³. Die Verluste sind in der Aufheizung des Luftstickstoffs und den spezifischen Wärmeverlusten der Anlagen begründet. Letztere nehmen mit steigender Anlagengröße ab.

Ein Vergasungsverfahren arbeitet aus thermodynamischen (Boudouard-Gleichgewicht) und kinetischen Gründen bei Temperaturen von 750°C und darüber. Ein Pyrolyseverfahren würde dagegen die Überführung eines festen Brennstoffs in heizwertreiche Pyrolysegase schon bei ca. 500°C gestatten.

5 Laborversuche an der Thermowaage

Die Gesetze der Thermodynamik beschreiben Gleichgewichtszustände von chemischen Substanzen. Mit der Berechnung des chemischen Potentials (freie Gibbs-Enthalpie) läßt sich bestimmen, ob das Eintreten einer Reaktion grundsätzlich möglich ist. Maßgebend für die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung einer thermodynamisch möglichen Reaktion ist die chemische Reaktionskinetik, die Einflüsse wie Druck, Temperatur, Katalysator(masse) auf den Ablauf der chemischen Reaktion untersucht.

In einfachen homogenen Reaktionssystemen kann die empirische Erforschung der globalen Reaktionskinetik u.U. zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen beitragen. Bei heterogenen Reaktionen, wie der Pyrolyse, Verbrennung oder Vergasung, entspricht die Messung einer globalen Reaktionsrate den überlagerten Reaktionskinetiken von vielen, nacheinander oder parallel ablaufenden Oberflächenreaktionen, deren Mechanismen im einzelnen häufig nicht bekannt sind. Die hieraus abgeleiteten kinetischen Parameter sind formale Meßgrößen, die nur eingeschränkt physikalisch-chemisch interpretiert werden können. Abgeleitet aus geeigneten formalkinetischen Ansätzen, berücksichtigen sie aber die wesentlichen Einflußgrößen, wie Druck, Temperatur und Gaskonzentration, die zur Auslegung und Modellierung eines Reaktionssystems benötigt werden.

Neben der chemischen Reaktionskinetik (Mikrokinetik) müssen für eine Reaktorauslegung auch Wärme- und Stofftransportwiderstände berücksichtigt werden, was unter dem Begriff der Makrokinetik zusammengefaßt wird. Gerade bei Hochtemperaturprozessen limitieren Diffusionseinflüsse den Umsatz des Reaktors.

5.1 Zielsetzung und Anlagenbeschreibung

Ziel der folgenden experimentellen Untersuchungen ist die thermogravimetrische Abbildung jener Reaktionskinetiken und Vorgänge, die in der konzipierten autothermen Pyrolyse-Wirbelschicht maßgeblich, das heißt umsatzbestimmend, werden dürften. Die Identifizierung der Haupteinflußgrößen und deren thermogravimetrische Abbildung erfolgt unter besonderer Berücksichtigung der Beschränkungen der Thermowaage bezüglich Probenmasse und -volumen.

Zu jeder der drei Reaktionsgruppen Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung sind in der Literatur umfangreiche thermogravimetrische Untersuchungen zu finden. Die erhaltenen formalkinetischen Parameter sind aber immer substanzspezifisch und daher nicht ohne weiteres auf die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen übertragbar.

Das Meßprogramm an der Thermowaage beschränkte sich in dieser Arbeit auf die Untersuchung der Einflußgrößen, die für eine Übertragung auf die Wirbelschicht wesentlich sind. Im Falle der Pyrolyse sind dies die Aufheizrate und die Temperatur, im Falle der Verbrennung und Vergasung die Temperatur und die Eduktgaskonzentrationen. Die Pyrolysewirbelschicht wird drucklos betrieben; daher wurde der Einfluß des Systemdrucks nicht untersucht. Der Einfluß des Partikeldurchmessers auf die Pyrolyse und Rückstandsverbrennung wird in Kapitel 6 unter Wirbelschichtbedingungen diskutiert.

Für die thermogravimetrischen Pyrolyse-, Verbrennungs- und Vergasungsversuche der Ausgangsmaterialien bzw. der Pyrolyse- und Kohlekokse wurde eine Mikro-Thermoanalysenwaage der Firma Netzsch (Typ STA 409) verwendet. Ihr Aufbau ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

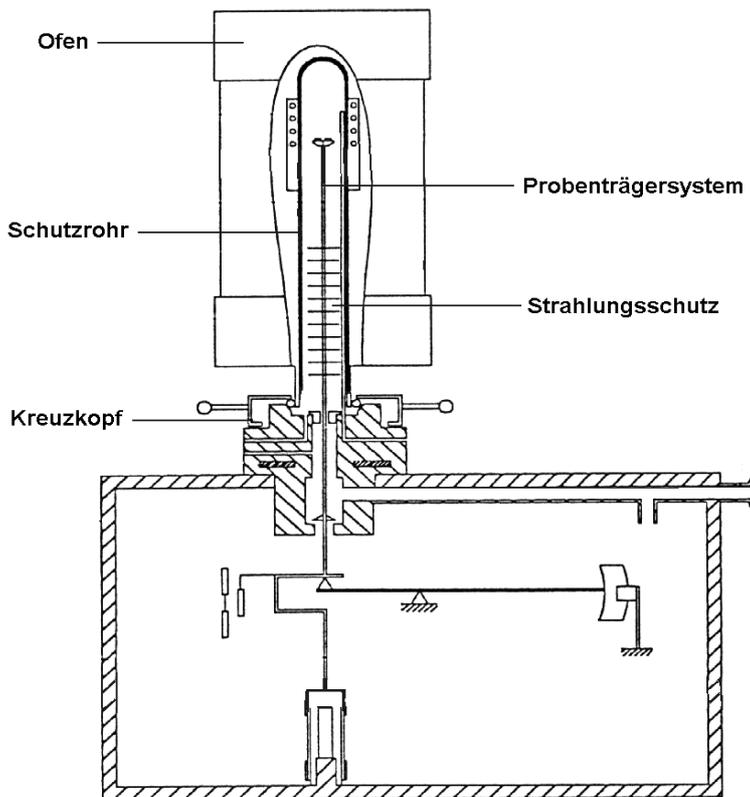


Abbildung 5.1: Schnittzeichnung der Thermowaage STA 409 der Firma Netzsch

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem elektrisch beheizten, keramischen Hohlzylinder ($d_i = 29\text{mm}$) auf einem Probenträger ($d_T = 17\text{mm}$), der mit dem Wägesystem über eine Steckkupplung verbunden ist. Das Wägesystem, welches nach dem Prinzip einer Substitutionsbalkenwaage mit elektromagnetischer Gewichtskompensation arbeitet, erfaßt die Massenabnahme als Funktion der Zeit. Bei einer maximalen Einwaage von 20 g erstreckt sich der Meßbereich der Waage von 50 mg bis 5 g. Die Genauigkeit der Waage ist bei typischen Einwaagen von 80mg bei $\pm 0,1\text{mg}$.

Die Gasversorgung erfolgt über eine Gasschaltafel, mit welcher die Eduktgase Sauerstoff, Kohlendioxid oder das Inertgas Stickstoff dem Probenraum der Thermowaage zugeführt werden. Das jeweilige Gas oder Gasgemisch gelangt durch Absperrventile am Kreuzkopf über die seitlich liegende Kapillare an das obere Ende des Ofens, wird dort umgelenkt und überströmt vorgewärmt die Probe von oben. Nach der Reaktion passieren die Abgase den Strahlungsschutz und werden wieder aus dem Kreuzkopf abgezogen. Die Temperatur der Probe wird direkt unterhalb des Probentiegels mit einem Thermoelement von Typ S (Pt-Rh-Pt) gemessen. Die Temperaturregelung des Heizelements im Ofen erfolgt über einen System-Controller der Firma Netzsch (TASC 414/2). Zur Datenerfassung und zur Steuerung des Temperaturprogramms dient ein Computer mit der entsprechenden Software des Herstellers.

5.2 Präparation und Charakterisierung der Einsatzmaterialien

Als Ausgangsmaterialien zur Untersuchung der Pyrolysekinetik auf der Thermowaage wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Substanzen verwendet. Die Biomassen Holz und Stroh sowie die Altkunststoffpellets aus einer Sammlung des DSD wurden in einer mit Stickstoff gekühlten Mühle zerkleinert und in einem Siebturm klassiert. Zur Minimierung möglicher Diffusionseinflüsse wurde die Fraktion mit einem Korndurchmesser von 40-63 μm verwendet. Die thermoplastischen Kunststoffe PE, PP und PS werden in den vom Hersteller gelieferten Fraktionen eingesetzt. Für die Pyrolyse von Thermoplasten spielt die Partikelgröße keine Rolle, da während des Aufheizvorgangs bei Temperaturen um 120°C der Erweichungspunkt erreicht wird und die Kunststoffe im weiteren Versuchsablauf ab ca. 350°C aus dem schmelzflüssigen Zustand (dünner Polymerfilm) heraus pyrolysieren.

Tabelle 5.1: Körnung der Pyrolysegutmaterialien

| | Ausgangssubstanzen | Einsatzmaterial |
|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Kunststoffe | | |
| Polyethylen ¹ | Granulat ($d_p=3$ mm) | Granulat ($d_p=3$ mm) |
| Polypropylen ¹ | Granulat ($d_p=3$ mm) | Granulat ($d_p=3$ mm) |
| Polystyrol ¹ | Granulat ($d_p=3$ mm) | Granulat ($d_p=3$ mm) |
| DSD-Fraktion ² | Pellet ($d_p=5$ mm) | Siebfraktion (40-63 μm) |
| Biomassen | | |
| Stroh ³ | Pellet ($d_p=12$ mm) | Siebfraktion (40-63 μm) |
| Holz ⁴ | Würfel ($d_p=10$ mm) | Siebfraktion (40-63 μm) |

Die Randbedingungen der Pyrolyse, wie die Pyrolyseendtemperatur oder die Aufheizrate, beeinflussen maßgeblich die Struktur und Reaktivität der entstehenden Pyrolysekokse. Die Herstellung der Pyrolysekokse aus den Ausgangssubstanzen erfolgte daher in einer Sandwirbelschicht unter Reaktionsbedingungen, die denen der Kokswirbelschicht gleichen (Kap. 6.1).

In Tabelle 5.2 sind die in einer Sandwirbelschicht bei 600°C erzeugten Pyrolysekokse aufgeführt, die nach einer klassierenden Trennung von Koks- und Sandpartikeln erhalten wurden (siehe auch S.81). Die zunächst stückigen und hochporösen Koksmaterialien wurden mit einem Stößel zerkleinert und ebenfalls klassiert. Ergänzend sind der Steinkohlenkoks, der als Bettmaterial in der Kokswirbelschicht eingesetzt wird, und zu Vergleichszwecken ein Braunkohlenkoks aufgeführt. Der Steinkohlenkoks wurde nach Herstellerangaben in einem Hochtemperaturprozeß bei 1200°C, der Braunkohlenkoks in einem Herdofen bei ca. 950°C erzeugt. Zur Untersuchung der Verbrennungs- und Vergasungskinetik der Pyrolyse- und Kohlekokse auf der Thermowaage wurde nach

¹ geliefert von der Fa. Aldrich

² geliefert vom Dualen System Deutschland

³ geliefert als Pellets eines Haimer-Pelletierers

⁴ Balsa-Holz

Mahlung und Klassierung die Siebfraction mit einem Korndurchmesser von 40-63 μm verwendet.

Tabelle 5.2: Körnung der Ausgangssubstanzen, der Pyrolysekoks und der Einsatzmaterialien

| | Ausgangsmaterial | Pyrolysekoks | Einsatzmaterial |
|---------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Kunststoffe | | | |
| Polyethylen ⁵ | Granulat ($d_p=3$ mm) | | Granulat ($d_p=3$ mm) |
| Polypropylen ¹ | Granulat ($d_p=3$ mm) | | Granulat ($d_p=3$ mm) |
| Polystyrol ¹ | Granulat ($d_p=3$ mm) | | Granulat ($d_p=3$ mm) |
| DSD-Fraktion ⁶ | Pellet ($d_p=5$ mm) | Pellet ($d_p=5$ mm) | Siebfraction (40-63 μm) |
| Biomassen | | | |
| Stroh | Pellet ($d_p=12$ mm) | kompaktiert | Siebfraction (40-63 μm) |
| Holz | Würfel ($d_p=10$ mm) | Würfel ($d_p=8$ mm) | Siebfraction (40-63 μm) |
| Kohlekoks | | | |
| Braunkohlenkoks | | Siebfraction (1,2-5 mm) | Siebfraction (40-63 μm) |
| Steinkohlenkoks | | Siebfraction (0,2-0,4 mm) | Siebfraction (40-63 μm) |

Die Ausgangsmaterialien Holz, Stroh und DSD-Kunststoff sowie alle Wirbelschichtpyrolyse- und Kohlekoks wurden am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nach DIN 51718-51720 untersucht. Die Ergebnisse der Ultimat- und Proximatanalysen werden im Angang (Kap.11.1.2) beschrieben und eigenen Daten der Thermogravimetrie gegenübergestellt. Ergänzend wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) einige Elementaranalysen durchgeführt.

5.3 Formalkinetische Ansätze zur Auswertung

Formalkinetische Ansätze haben zum Ziel, einen den Meßergebnissen entsprechenden, funktionalen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den sie beeinflussenden Prozeßgrößen herzustellen. Solche Prozeßgrößen sind die Temperatur, die Konzentration der Eduktgase und der Systemdruck. Derartige Ansätze finden dann Verwendung, wenn die Reaktionsmechanismen nur unzureichend bekannt sind oder aber die Beschreibung der Mechanismen zu komplex ist. Dies gilt insbesondere für heterogene Reaktionen.

In Anlehnung an die IUPAC-Richtlinien ist die Reaktionsgeschwindigkeit definiert als „die durch Reaktion bedingte Änderung der auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogenen Molzahländerung mit der Zeit“ [Bae92].

$$r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Gl. 5-1

⁵ geliefert von der Fa. Aldrich

⁶ geliefert vom Dualen System Deutschland

In vielen Fällen ist es zweckmäßig, die Reaktionsgeschwindigkeit auf bestimmte das Reaktionssystem beschreibende Größen zu beziehen. Bei homogenen Reaktionssystemen ist dies das Volumen des Reaktionsgemisches, bei heterogenen Reaktionen empfiehlt es sich, die Phasengrenzfläche und/oder die Masse des Reaktionsteilnehmers als Bezugsgröße heranzuziehen. Für diese Arbeit wurden die massen- und die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit in Kapitel 3.2 wie folgt definiert:

$$r_m = -\frac{1}{m_C(t)} \cdot \frac{dm_C(t)}{dt} \quad \text{Gl. 5-2}$$

$$r_a = -\frac{1}{a(t)} \cdot \frac{1}{m_C(t)} \cdot \frac{dm_C(t)}{dt} = -\frac{1}{a_{\text{adsorb}}} \cdot r_m(t) \quad \text{Gl. 5-3}$$

Die oberflächenbezogene Reaktionsrate r_a , die unabhängig vom Umsatz sein sollte, wird durch Division der umsatzabhängigen, massenbezogenen Reaktionsrate r_m durch die an der Reaktion teilnehmende spezifische Oberfläche $a(t)$ bestimmt. Das Gleichsetzen von $a(t)$ mit der spezifischen, durch BET-Messungen bestimmbareren Oberfläche ist eine Vereinfachung und nur für hochreine graphitähnliche Substanzen gerechtfertigt [Wic55]. Für praktische Fragestellungen, wie die Auslegung eines Verbrennungssystems, ist schon die Messung der BET-Oberflächen in Abhängigkeit von Umsatz und Temperatur zu aufwendig. Daher wird im folgenden auf die Herleitung der oberflächenbezogenen Größen verzichtet und auf Kapitel 5.5.1.5 verwiesen.

Als kinetischer Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit von heterogenen Umsetzungen wird in dieser Arbeit ein Potenzansatz verwendet, der im allgemeinsten Fall auch den Einfluß mehrerer Edukt- und Produktgase berücksichtigt:

$$r_m = -\frac{1}{m_C(t)} \cdot \frac{dm_C(t)}{dt} = k_m(T) \cdot \tilde{M}_C \cdot \prod (c_{Gk_i}^{v_i}) \quad \text{Gl. 5-4}$$

k_m ist der massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, c_{Gk} die Konzentration der Gaskomponente i und v die Ordnung der Reaktion bezüglich der Gaskomponente i . Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird mit k_m durch den allgemeinen Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k_m = k_{m0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 5-5}$$

Gleichung 5-4 impliziert eine Reaktionsordnung bezüglich der Feststoffmasse $m(t)$ von eins, was anschaulich bedeutet, daß die Struktur des Einsatzmaterials und auch die an der Feststoffoberfläche ablaufenden Reaktionsmechanismen im Reaktionsablauf unverändert bleiben. Diese Vereinfachung ist für heterogen katalysierte Reaktionen richtig ($m(t) = \text{const}$), für Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen näherungsweise zutreffend und für Pyrolysereaktionen im Einzelfall nachzuprüfen.

5.3.1 Auswertung bei isothermer Versuchsdurchführung

Für die Auswertung experimenteller Daten wird der Differentialquotient dm/dt durch den gemessenen Differenzenquotienten $\Delta m/\Delta t$ ersetzt. Gleichung 5-6 beschreibt den formalkinetischen Ansatz zur Auswertung isothermer Versuche.

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} \approx \frac{dm}{dt} = -k_m(T) \cdot m(t) \cdot \tilde{M}_C \cdot \prod (c_{GK_i}^{v_i}) \quad \text{Gl. 5-6}$$

Die Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen der Pyrolyse- und Kohlekoks laufen aufgrund der günstigen Wärmeübergangsbedingungen in der Wirbelschicht in erster Näherung isotherm ab. Es ist naheliegend, auch die thermogravimetrischen Versuche isotherm durchzuführen. Folgende Annahmen werden für die Auswertung der Verbrennungs- und Vergasungsversuche getroffen:

- Die Reaktionsordnung bezüglich des Feststoffs ist eins.
- Die Reaktionsprodukte nehmen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der heterogenen Umsetzung, d.h. v_i der Reaktionsprodukte ist gleich Null.
- Die Reaktion ist im chemischen Regime v -ter Ordnung bezüglich der Eduktgaskonzentration (im Unendlichen).

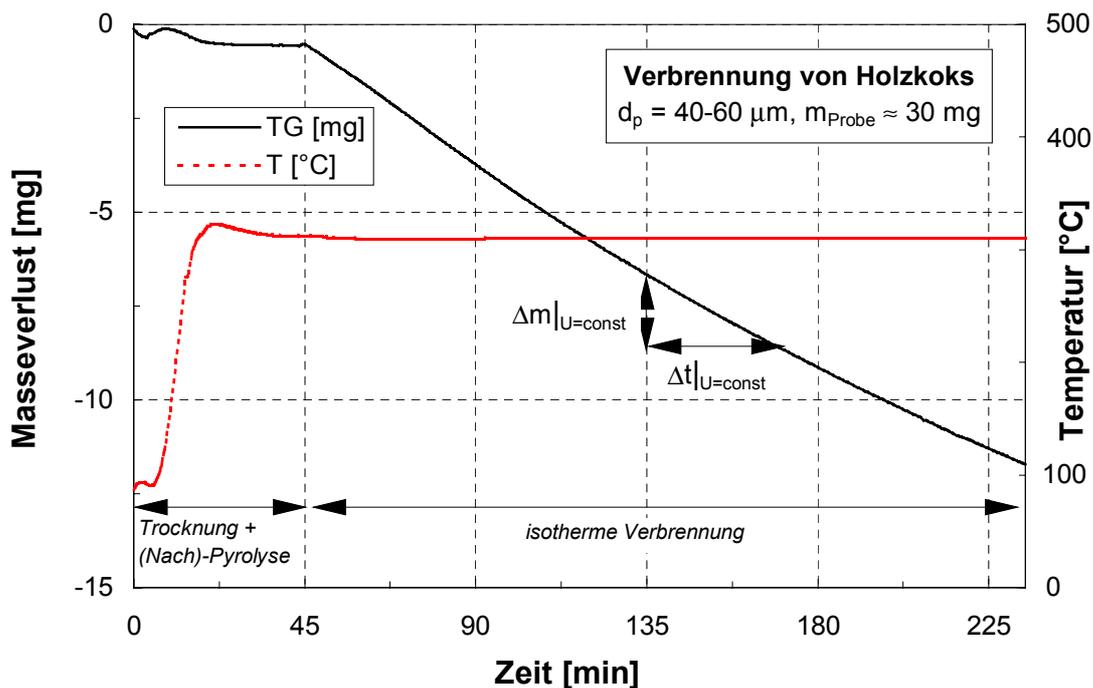


Abbildung 5.2: Versuchsablauf bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Holzkoks -

Gleichung 5-7 verknüpft die Meßgrößen $\Delta m/\Delta t$, $m(t)=m_0(1-U)$, $c_{GK,i}$, T , wie sie aus Abbildung 5.2 zu entnehmen sind, mit den zu berechnenden Größen k_{m0} , E_a und v_i ,

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{m_{C,0} \cdot (1-U)} = -k_m(T) \cdot \tilde{M}_C \cdot c_{GK_i}^{v_i} \quad \text{Gl. 5-7}$$

wobei als Eduktgas im Falle der Verbrennung Sauerstoff und im Falle der Vergasung Kohlendioxid verwendet wird. Die weitere Auswertung erfolgt jeweils für einen bestimmten Umsatzgrad, wobei die Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten vom Umsatzgrad berücksichtigt werden muß (Kap. 5.5.1.4).

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Gaskomponente i wird Gleichung 5-7 logarithmiert und mehrere Versuche bei einer Temperatur unter Variation der Sauerstoffkonzentration durchgeführt:

$$\ln\left(\frac{1}{m(t)} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) = \nu \cdot \ln c_{O_2} + \ln(-\tilde{M}_C \cdot k_m(T)) \quad \text{Gl. 5-8}$$

Mittels einer logarithmischen Auftragung der linken Seite von Gleichung 5-8 über der logarithmierten Sauerstoffkonzentration wird die Ordnung ν aus einer Geradenkonstruktion für eine bestimmte Temperatur erhalten (Abb. 5.3). Ist die Ordnung bekannt, kann Gleichung 5-7 für den jeweiligen Umsatzgrad nach k_m aufgelöst werden:

$$k_m = \frac{1}{m(t)} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\tilde{M}_C} \cdot c_{O_2}^{-\nu} = k_{m0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 5-9}$$

Nach Durchführung mehrerer isothermer Versuche bei konstanter Eduktgaskonzentration unter Variation der Temperatur kann in einer logarithmischen Auftragung von k_m über der reziproken Temperatur die Arrheniusgerade bestimmt werden. Aus ihrer Steigung geht die Aktivierungsenergie, aus ihrem Ordinatenabschnitt der Häufigkeitsfaktor (Stoßfrequenzfaktor) hervor (Abb. 5.4).

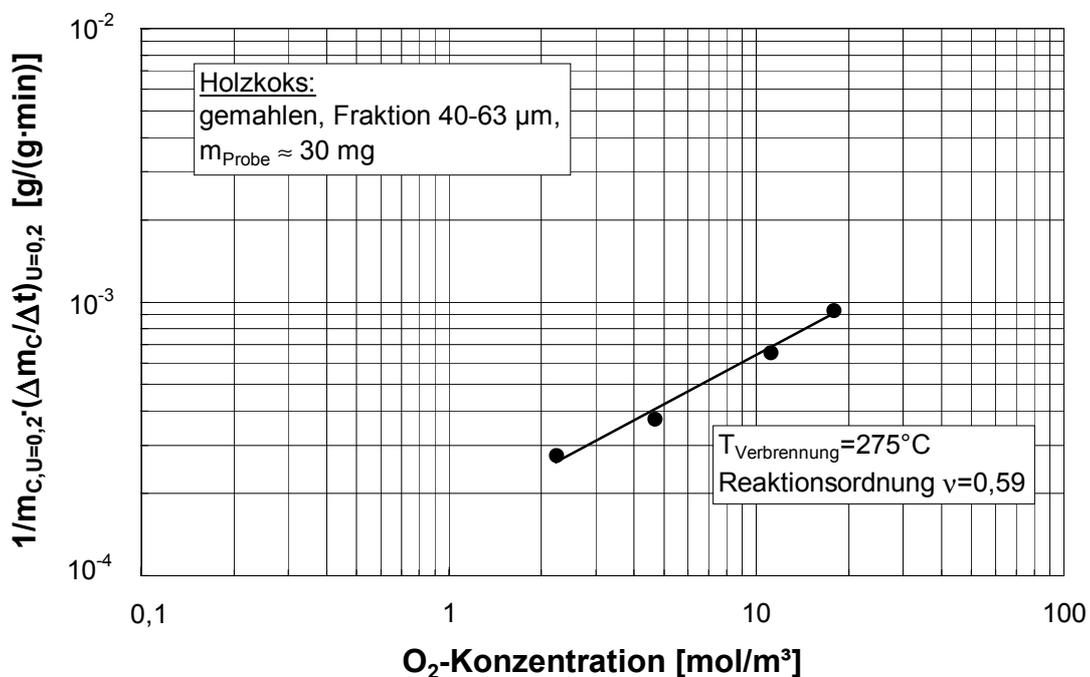


Abbildung 5.3: Bestimmung der Reaktionsordnung ν bezüglich der Gaskomponente i (Sauerstoff) bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Holzkoks -

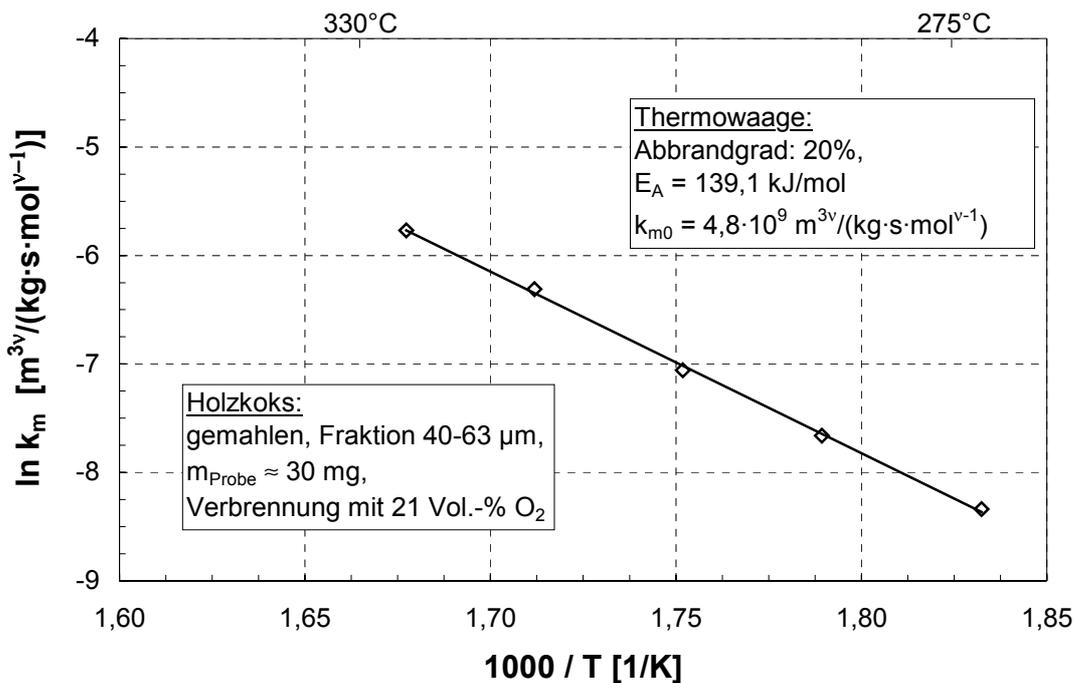


Abbildung 5.4: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors $k_{m,0}$ bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Holzkoks -

5.3.2 Auswertung bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung

Zur Auswertung thermogravimetrischer Versuche bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung wird die (lineare) Aufheizrate in Gleichung 5-10 als die differentielle Temperaturänderung durch die differentielle Änderung der Zeit definiert, um den zeitlichen Temperaturgradienten (die Aufheizrate) β zu erhalten:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \approx \frac{\Delta T}{\Delta t} = \text{const} \quad \text{Gl. 5-10}$$

Eine Reaktion, durchgeführt unter konstanter Aufheizrate, bedeutet, daß jedem Zeitpunkt der Umsetzung eine Reaktionstemperatur zugeordnet werden kann. Das heißt:

$$U = f(T) \quad \text{Gl. 5-11}$$

In sonst analoger Vorgehensweise zu Kapitel 5.3.1 ermöglicht Gleichung 5-12 unter Annahme eines quasistationären Reaktionsablaufes bei bekannter Reaktionsordnung die graphische Bestimmung der formalkinetischen Größen für nicht-isotherme Verbrennungs- und Vergasungsversuche aus nur einem Versuch.

$$\frac{dm}{dT} = -\frac{1}{\beta} \cdot k_m(T) \cdot m(t) \cdot \prod (c_{GK_i}^{v_i}) \quad \text{Gl. 5-12}$$

Allerdings führt die Einführung der Aufheizrate als weitere unabhängige Variable zu unpräzisen Meßergebnissen, denn zu jeder Aufheizrate wird eine neue Arrhenius-Gerade bestimmt. Unter Gültigkeit der Annahme quasistationären Reaktionsablaufes

sollten allerdings sämtliche Arrheniusgeraden zusammenfallen, was praktisch kaum gegeben ist (siehe Abb. 5.7). Auch aus diesem Grund wurde die isotherme Methode zur Auswertung der Verbrennungs- und Vergasungsversuche vorgezogen. Die Durchführung und Auswertung der Pyrolyseversuche muß jedoch notwendigerweise nicht-isotherm erfolgen (Abb. 5.5), da es nicht gelingt, die Probe in der Thermowaage vor Reaktionsbeginn auf Reaktionstemperatur vorzuheizen; außerdem stellt die Aufheizrate β bekanntermaßen einen tatsächlichen Einflußparameter dar.

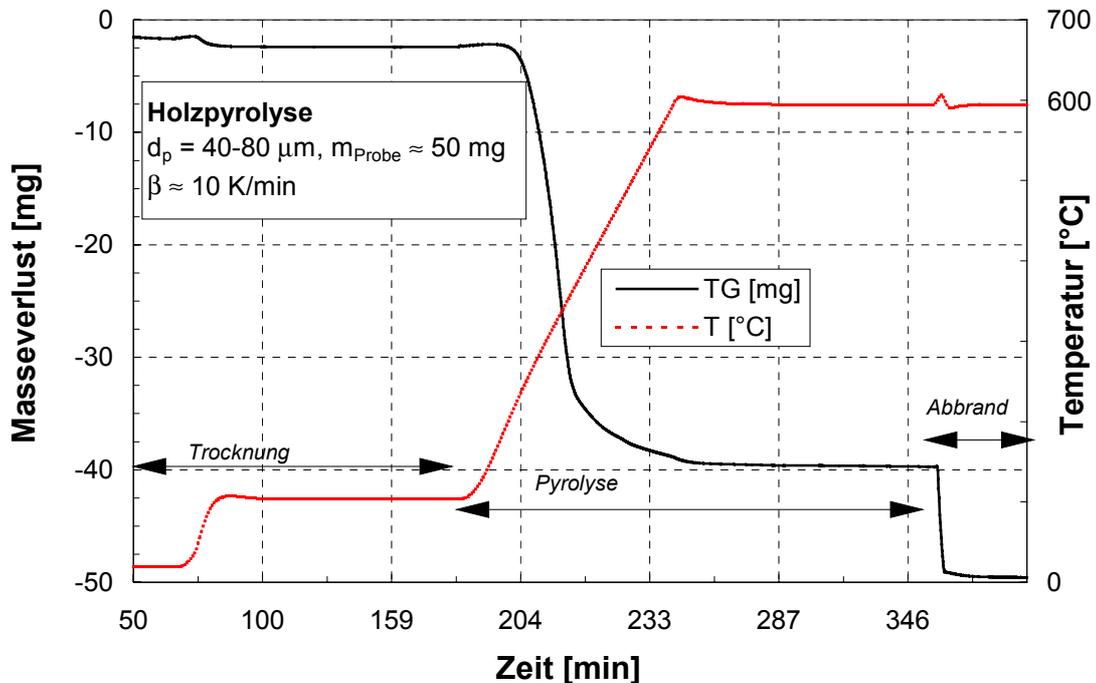


Abbildung 5.5: Versuchsablauf bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Holz -

In der Literatur findet man zahlreiche, zum Teil mathematisch aufwendige Auswertemethoden zur Bestimmung formalkinetischer Parameter aus nicht-isothermen Versuchen. Zu Vergleichszwecken wurden die Pyrolyseversuche in dieser Arbeit nach einer differentiellen Methode u.a. nach van Heek [Hee83] und Jüntgen [Jün64], [Jün68] sowie nach einer integralen Methode nach Flynn und Wall [Fly66] und nach der oben genannten graphischen Methode ausgewertet. Abbildung 5.6 zeigt zur Übersicht einen Vergleich der drei Auswertemethoden mit den zugehörigen Meßgrößen und funktionellen Abhängigkeiten. Die folgenden Annahmen werden allen drei Methoden zugrunde gelegt:

- Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Literaturansätzen wird der formalkinetische Grundansatz in Gleichung 5-12 und Abb. 5.6 auf die Massenänderung (nicht die Stoffmengenänderung aus Gleichung 3-6) pro Zeiteinheit bezogen. Die Einheit und Größe des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und des Stoßfrequenzfaktors ändern sich entsprechend in $\text{m}^{3\nu}/\text{s}\cdot\text{mol}^\nu$ bzw. in $1/\text{s}$ für $\nu=0$, gemäß der folgenden Annahme.

- Die Reaktionsordnung der Pyrolysegase ist Null, das heißt der Partialdruck der Gase hemmt nicht die Pyrolysereaktionen im Innern und auf der Oberfläche der Probe.
- Die Reaktionsordnung bezüglich des Stickstoffs ist ebenfalls Null. Das Inertgas Stickstoff dient nur als Trägergas zum Abtransport der Pyrolysegase.
- Die Reaktionsordnung bezüglich des Rückstands ist eins, das heißt die Struktur des Einsatzmaterials bleibt während der Reaktion unverändert.

Der nach der graphischen Methode bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient ist abhängig von der Temperatur, dem Umsatzgrad und der Aufheizrate. Die gemessene Reaktionsrate r_m entspricht im Falle der Pyrolyse dem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_m und kann direkt in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden und dem Ordinatenabschnitt bestimmt man in einfacher Weise die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor.

Die differentielle Methode eliminiert die von der Zeit, also vom Umsatz abhängige Masse $m(t)$ durch eine Integration über den Umsatz und leitet eine Exponentialgleichung zur Beschreibung der differentiellen Masseverlustkurve ab, die ihrerseits nicht mehr vom Umsatz abhängig ist. Durch Anpassung der Gleichung an die Meßkurve mittels Minimierung der Summe der Fehlerquadrate werden die kinetischen Parameter $k_{m,0}$ und E_A als Funktion der Temperatur und der Aufheizrate ermittelt (Abb. 5.8).

Die integrale Methode leitet sich aus dem zugehörigen Ansatz in Abbildung 5.6 ab, der unter der Annahme einer Umsatzfunktion $f(U)=1-U$ erster Ordnung mit dem Ansatz der differentiellen Methode identisch ist. Für seine Anwendung wird die Masseverlustkurve in eine Umsatzkurve umgerechnet und in Abhängigkeit der Aufheizrate über der Temperatur aufgetragen (siehe Abb. 5.9).

$$U = \frac{m_{\text{Pyrolysegas}}(t)}{m_{\text{Pyrolysegas,gesamt}}} = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad \text{Gl. 5-13}$$

Anschließend werden die Temperaturwerte der unterschiedlichen Aufheizraten bei einem festen Umsatzgrad abgelesen und reziprok über der logarithmierten Aufheizrate eingetragen. Aus der Steigung der Geraden wird unter Verwendung einer Näherungslösung für das Exponentialintegral nach Doyle [Doy61] eine vorläufige Aktivierungsenergie für jeden Umsatzgrad bestimmt. Abbildung 5.10 zeigt diese Isokonversionsgeraden nach mehreren Iterationsschritten. Der Häufigkeitsfaktor berechnet sich nach weiteren Iterationsschritten in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie, dem Umsatz und der Temperatur.

Allgemeiner Ansatz: $\frac{dm}{dt} = k_m(T) \cdot m(t)^\alpha \cdot \prod (c_{GK_i}^{\nu_i})$

Graphische Methode: $r_m = k_m = f(T, U, \beta)$

$$\frac{1}{m(t)} \cdot \frac{dm}{dt} = r_m = k_m$$

Meßvorschrift: $r_m = \frac{1}{m(t)} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t}$

Differentielle Methode: $k_m = f(T, \beta)$

$$\frac{dm}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot k_m \cdot m(t)$$

Meßvorschrift:

$$\frac{\Delta m}{\Delta T} = -\frac{k_{m0}}{\beta} \cdot m_0 \cdot \exp\left\{-\frac{E_A}{R \cdot T}\right\} \cdot I(T)$$

mit:
$$I(T) = \exp\left[-\frac{k_{m0}}{\beta} \cdot \frac{R \cdot T^2}{E_A} \cdot \left\{ 1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_A} \right\} \right] \cdot \exp\left\{-\frac{E_A}{R \cdot T}\right\}$$

Integrale Methode: $k_m = f(T, U)$

$$\frac{dU}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot k_m \cdot (1-U)$$

mit $U = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} = 1 - \frac{m(t)}{m_0}$, $\frac{dU}{dt} = -\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm(t)}{dt}$

allg.: $\frac{dU}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot k_m \cdot f(U)^x$

Meßvorschrift:

| | | | | |
|----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| | β_1 | \dots | \dots | β_n |
| U_1 | $T_{1,1}$ | $T_{1,2}$ | \dots | $T_{1,n}$ |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots |
| U_n | $T_{n,1}$ | $T_{n,2}$ | \dots | $T_{n,n}$ |

Berechnung von E_A : $\frac{d \log \beta_n}{d(1/T)} \approx A(x) \cdot \frac{E_A}{R \cdot T}$

Bestimmung von $k_{m0}(E_A(U), T(\beta))$: $k_{m0} = -\frac{\beta \cdot R \cdot \ln(1-U)}{E_A \cdot 10^{-\left(2,315 - \frac{A(x)}{R \cdot T}\right)}}$

Abbildung 5.6: Übersicht zu formalkinetischen Auswertemethoden der Pyrolysereaktionen bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung

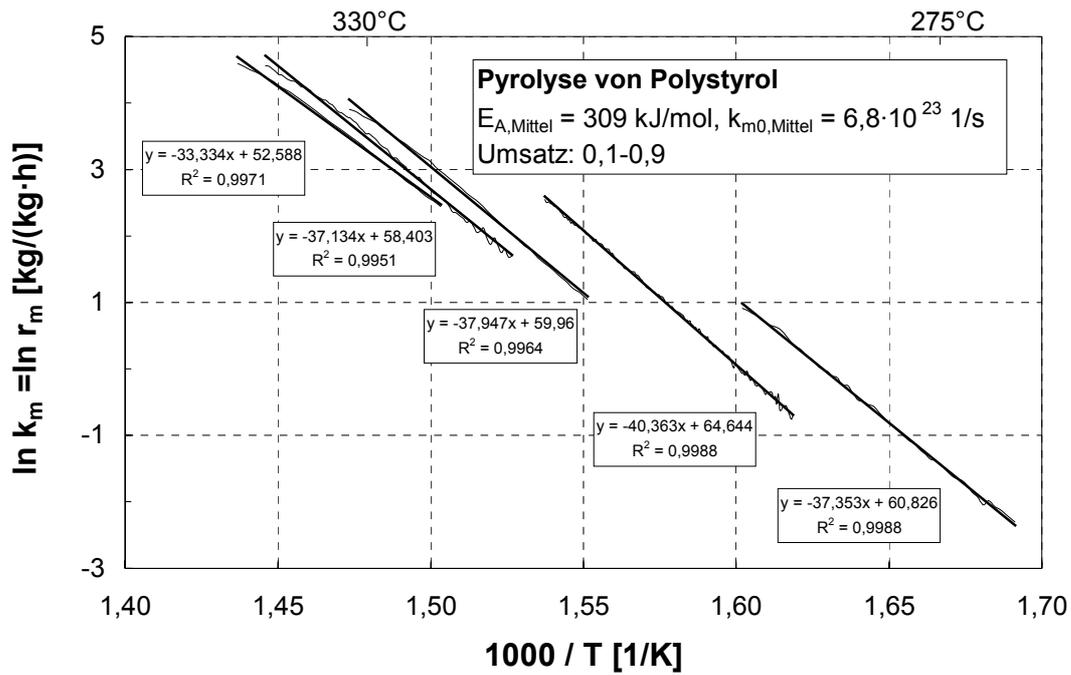


Abbildung 5.7: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors $k_{m,o}$ bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der graphischen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polystyrol -

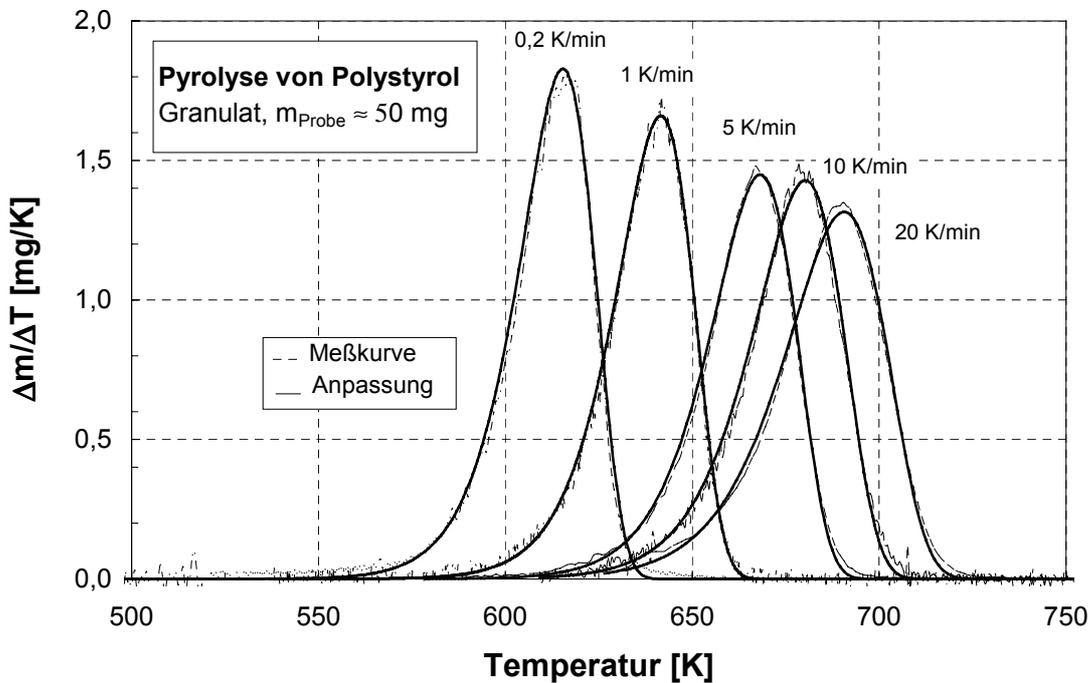


Abbildung 5.8: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors $k_{m,o}$ bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der differentiellen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polystyrol -

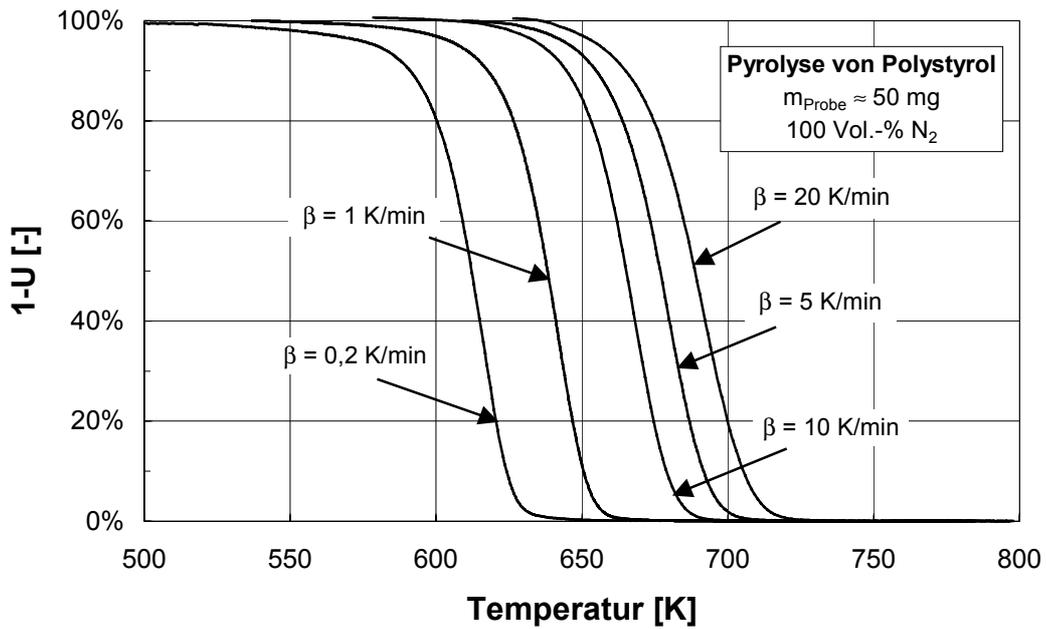


Abbildung 5.9: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors $k_{m,0}$ bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der integralen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polystyrol -

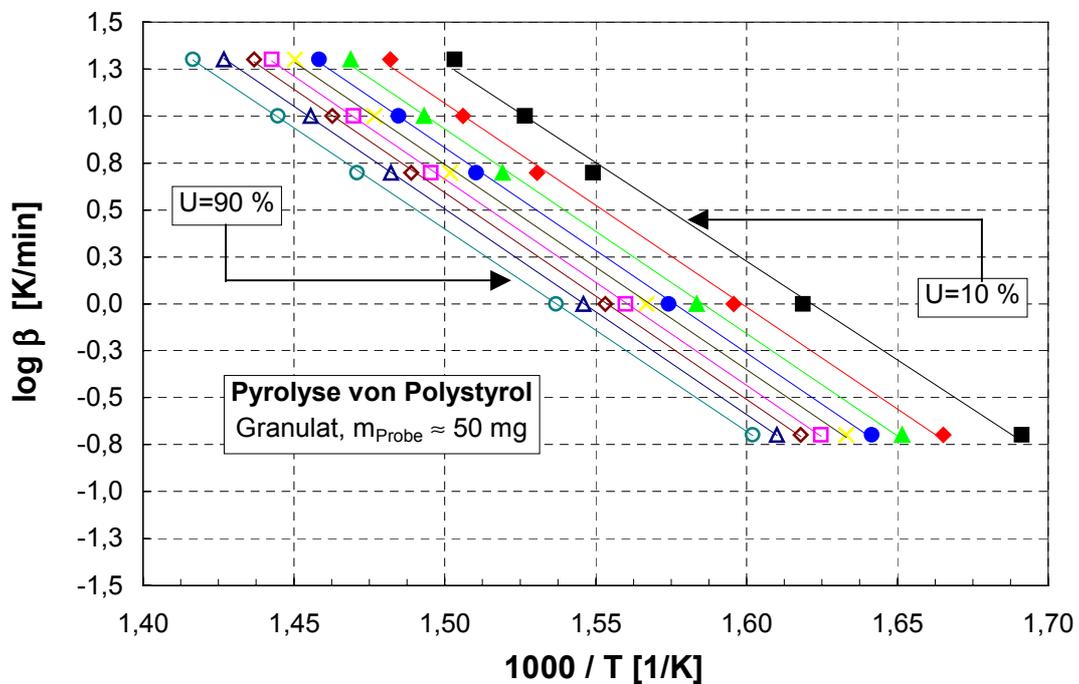


Abbildung 5.10: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors $k_{m,0}$ bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der integralen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polystyrol -

5.4 Pyrolyseversuche

Das Versuchsprogramm umfaßte die thermische Zersetzung der Materialien Polyethylen, -propylen, -styrol, DSD-Alt kunststoffe, Holz und Stroh unter Stickstoffatmosphäre in der Thermowaage. Variiert wurde die Aufheizrate zwischen 0,2 und 20 K/min. In ergänzenden Versuchen wurde der Einfluß der Probenmasse und von Restsauerstoff im System untersucht. Die Experimente wurden zum großen Teil im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt [Bre98].

Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch die Durchführung eines Pyrolyseversuchs in der Thermowaage, dargestellt für das Pyrolysegut Holz. Die auf dem Träger fein verteilte Probe wird im Stickstoffstrom ca. zwei Stunden getrocknet, bevor sie mit einer definierten Aufheizrate zwischen 0,2 und 20 K/min auf eine Endtemperatur von 600°C - entsprechend der Zieltemperatur der Wirbelschicht - erhitzt wird. Nach einer Haltezeit von einer Stunde werden der Apparatur trockene Luft (21 Vol.-% O₂) zugeführt und der verbleibende Rückstandskoks verbrannt.

Neben den formalkinetischen Parametern werden aus den thermogravimetrischen Pyrolyseversuchen der Wasser- und Aschegehalt der Probe, die Rückstandsmasse als Funktion der Aufheizrate sowie der Temperaturbereich der Zersetzung bzw. Depolymerisation bestimmt - Daten, die für die Versuchs- und Anlagenplanung der autothermen Pyrolysewirbelschicht wesentlich sind.

5.4.1 Pyrolyse von Kunststoffen und Biomassen - Ergebnisse und Literaturvergleich -

Die thermoplastischen Massenkunststoffe PE, PP, PS, die den Hauptanteil der in Deutschland gesammelten Alt kunststoffe ausmachen, zersetzen sich unter den Bedingungen der Thermowaage vollständig und innerhalb eines engen, charakteristischen Temperaturbereichs, der sich mit steigender Aufheizrate zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Verschiebung selbst nimmt mit zunehmender Temperatur ab. In Tabelle 5.3 sind die Zersetzungsgebiete der einzelnen Polymere angeführt.

Tabelle 5.3: Zersetzungsgebiete⁷ der Kunststoffe bei verschiedenen Aufheizraten

| Aufheizrate β [K/min] | PE T_z [K] | PP T_z [K] | PS T_z [K] | DSD T_z [K] |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 0,2 | 652-695 | 646-682 | 580-627 | 492-693 |
| 1 | 671-721 | 670-706 | 608-654 | 507-721 |
| 5 | 700-746 | 695-734 | 637-683 | 534-745 |
| 10 | 709-759 | 705-741 | 646-695 | 552-756 |
| 20 | 722-773 | 710-755 | 656-710 | 557-775 |

Die Untersuchung einer Kunststoff-Abfallfraktion aus der Sammlung des DSD zeigte eine gestufte Zersetzung des Materials: Bei einer Temperatur von ca. 180°C werden 3 Gew.-% entgast, was auf die HCl-Abspaltung der PVC-Anteile zurückgeführt wird.

⁷ Zersetzungsgebiet: Beginn bei U = 5% und Ende bei U = 95%

Mit steigender Temperatur werden nacheinander die einzelnen Polymersorten, entsprechend ihrem Zersetzungsbereich, gecrackt. Als Rückstand bleiben etwa 3 Gew.-% Koks, unabhängig von der Aufheizrate, und weitere 2 Gew.-% Asche aus (mineralischen) Verunreinigungen des Ausgangsmaterials. Vergleichbare Werte finden sich bei Setzer [Set96].

Die pyrolytische Zersetzung der Biomassen Holz und Stroh erfolgt in einem breiteren Temperaturfenster (Tab. 5.4), das sich ebenfalls mit steigender Aufheizrate zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Die differentielle Auftragung der Masseverlustkurve zeigt zwei Reaktionsabschnitte: Das Maximum des ersten Entgasungsabschnitts liegt bei 250-275°C für beide Substanzen ($\beta=0,2$ K/min), wobei ca. 80% der Pyrolysegase freigesetzt werden. Die übrigen 20% der Pyrolysegase zersetzen sich langsam bei Temperaturen bis zu 600°C. Zurück bleibt ein Pyrolysekoks von ca. 20% der Einwaage, näherungsweise unabhängig von der Aufheizrate.

Tabelle 5.4: Zersetzungsbereiche⁸ T_z und Rückstände der Biomassen bei verschiedenen Aufheizraten β

| β [K/min] | Holz | | | | Stroh | | | |
|--------------------|--------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| | T_z [K] | m_{Koks} [Gew.-%] | m_{Wasser} [Gew.-%] | m_{Asche} [Gew.-%] | T_z [K] | m_{Koks} [Gew.-%] | m_{Wasser} [Gew.-%] | m_{Asche} [Gew.-%] |
| 0,2 | 476-778 | 17,4 | n.b. | 6,9 | 460-700 | 17,7 | 4,4 | 7,2 |
| 1 | 492-760 | 19,4 | n.b. | 9,4 | 476-710 | n.b. | 6,1 | n.b. |
| 5 | 508-761 | 19,3 | 4,0 | 5,0 | 493-726 | 17,3 | 4,5 | 8,6 |
| 10 | 516-766 | 19,2 | 4,6 | 5,0 | 499-735 | 16,7 | 4,7 | 9,4 |
| 20 | 519-778 | 18,5 | 4,4 | 5,7 | 504-745 | 16,8 | 4,0 | 9,0 |

Roberts beschreibt in einem Übersichtsartikel die Zersetzung von Biomassen und ihren Hauptbestandteilen Zellulose, Hemizellulose (zusammen 75-80%) und Lignin (ca. 20%). Danach zersetzen sich die Polysaccharide zwischen 200 und 350°C, das Lignin bei 280 bis 500°C [Rob70].

Bei der Pyrolyse holzartiger Substanzen findet zunächst eine Spaltung der makromolekularen Ketten in Primärprodukte statt, die ihrerseits in sekundären Reaktionen weiter gespalten oder durch Kondensation oder Repolymerisation erneut verknüpft werden [Rol94], [Ull76]. Besonders das aromatische Lignin zerfällt erst bei höheren Temperaturen unter Bildung von Pyrolyseteeren und -koksen.

In Tabelle 5.5 sind im Überblick die formalkinetischen Parameter E_A und $k_{m,0}$ aufgeführt, die nach den in Kapitel 5.3 beschriebenen Methoden bestimmt wurden. Die Werte der integralen Methode wurden über dem Umsatz, die der differentiellen und graphischen Methode über der Aufheizrate gemittelt und sind als Auswertediagramme im Anhang (Kap.11.2) beschrieben. Die Abweichungen innerhalb einer Auswertemethode sind gering, die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Auswertungen aber erheblich.

⁸ Zersetzungsbereich: Beginn bei $U = 5\%$ und Ende bei $U = 95\%$

Tabelle 5.5: Gemittelte formalkinetische Parameter zur Pyrolyse der Einsatzmaterialien

| | Integrale Methode | | Differenzielle Methode | | Graphische Methode | |
|--------------|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | E_A [kJ/mol] | k_{m0} [1/s] | E_A [kJ/mol] | k_{m0} [1/s] | E_A [kJ/mol] | k_{m0} [1/s] |
| PE | 260 | $1,7 \cdot 10^{16}$ | 395 | $2,8 \cdot 10^{26}$ | 388 | $2,5 \cdot 10^{27}$ |
| PP | 265 | $7,5 \cdot 10^{16}$ | 413 | $2,3 \cdot 10^{30}$ | 308 | $1,5 \cdot 10^{23}$ |
| PS | 204 | $3,5 \cdot 10^{13}$ | 313 | $2,1 \cdot 10^{23}$ | 309 | $6,8 \cdot 10^{23}$ |
| DSD | 240 | $7,9 \cdot 10^{15}$ | 187 | $8,3 \cdot 10^{11}$ | n.b. | n.b. |
| Stroh | 205 | $1,8 \cdot 10^{17}$ | 88 | $4,7 \cdot 10^{05}$ | 78 | $2,7 \cdot 10^{04}$ |
| Holz | 205 | $6,8 \cdot 10^{16}$ | 75 | $8,1 \cdot 10^{03}$ | 55 | $7,9 \cdot 10^{01}$ |

Berechnet man aus der Aktivierungsenergie und dem Häufigkeitsfaktor nach dem Arrhenius-Ansatz zurück auf den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, dann ordnet sich der Wert der integralen Methode innerhalb der Schwankungsbreite der differentiellen Methode in Abhängigkeit von der Aufheizrate ein (Abb.11.18 im Anhang). Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da alle drei Methoden auf denselben Datensatz, das heißt auf dieselben Masseverlustkurven und vereinfachenden Annahmen zurückgreifen.

Ein Endothermieeffekt der Pyrolysereaktionen aufgrund einer zu hohen Einwaage kann somit keine Rolle spielen. Der Einfluß der Probenmasse wurde dennoch überprüft und brachte vergleichbare Resultate bei Einwaagen zwischen 8 mg und 100mg.

Hornung [HoU97] untersuchte unter anderem den Einfluß der Reaktionsordnung (bezüglich der Einsatzmasse) auf die Pyrolysekinetik von Kunststoffen und zeigte, daß diese sich auch während des Versuchs innerhalb weiter Grenzen ändern. Mit Hilfe einer Versuchsanordnung, die auch die Bestimmung einer isothermen Pyrolysekinetik ermöglicht, wurden dort formalkinetische Parameter bestimmt, die vergleichbar zu denen der integralen Methode sind. Ebenso hat Rauser [Rau95] nach der integralen Methode unter Verwendung hoher Einwaagen (1000g) vergleichbare Daten erzielt.

Roberts [Rob70] hat in seinem Übersichtsartikel kinetische Daten zur Pyrolyse von Holz und verwandten Substanzen zusammengestellt. Die Aktivierungsenergien variieren zwischen 63 und 234 kJ/mol. Die große Bandbreite der Aktivierungsenergien wird durch das Vorhandensein bzw. Fehlen von katalytischen und autokatalytischen Effekten erklärt. Für naturbelassenes Holz mit Partikelgrößen kleiner 1,5 mm wird ein Häufigkeitsfaktor von $1,2 \cdot 10^8$ 1/s und eine Aktivierungsenergie von 109 kJ/mol angegeben.

Roll gibt bei der Pyrolyse von Schilfgras unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung der differentiellen Auswertung einen Wert für die Aktivierungsenergie von 112 kJ/mol und für den Häufigkeitsfaktor von $1,9 \times 10^7$ 1/s an. Die kinetischen Daten wurden mittels einer Thermowaagenapparatur bei einer Aufheizrate von 500 K/h und einer Pyrolyseendtemperatur von 900°C ermittelt [Rol94].

Die Komplexität der Pyrolysereaktionen wird nur unzureichend mit Hilfe von formalkinetischen Ansätzen beschrieben. Den zum Teil aufwendig abgeleiteten kinetischen Parametern kommt keine physikalisch-chemische Bedeutung zu. Zur Bestimmung 'echter' kinetischer Parameter wäre die Kenntnis der einzelnen Reaktionen und Mechanismen notwendig, die bisher nicht hinreichend geklärt werden konnten. Formal

bestimmte Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren sind meist nur Anpassungsparameter und sollten nur als Wertepaar, das heißt nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Ist neben dem Wertepaar auch der formalkinetische Ansatz bekannt, dann kann zumindest auf die ursprüngliche Reaktionsrate r_m zurückgerechnet und diese graphisch im Arrhenius-Diagramm aufgetragen werden.

5.4.2 Anwendung der Pyrolysedaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse

Zur Diskussion der Pyrolyseversuche bezüglich ihrer Anwendung auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse werden die kinetischen Meßdaten gemäß der graphischen Methode vergleichend in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen (Abb. 5.11).

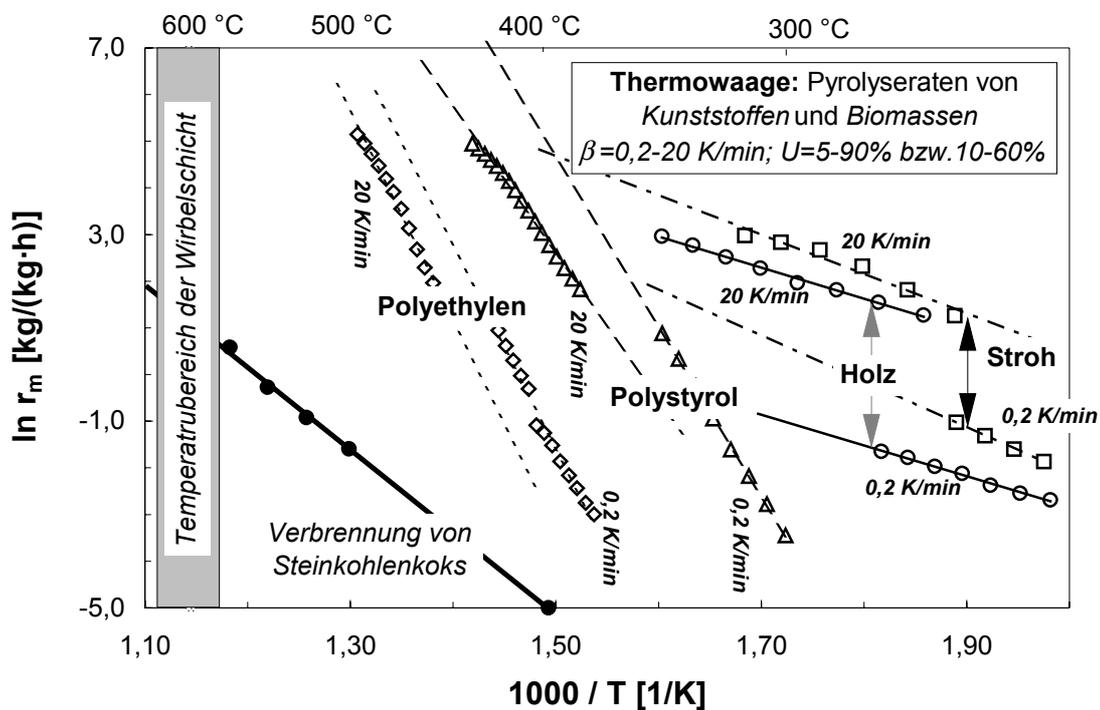


Abbildung 5.11: Extrapolierte Pyrolyseraten als Funktion der Aufheizrate und Temperatur im Vergleich zur isothermen Verbrennung von Steinkohlenkoks

Im Vorgriff auf das folgende Kapitel werden die Pyrolyseraten mit der Verbrennungsrate des Bettmaterials Steinkohlenkoks verglichen. Wenngleich die Pyrolyseraten vergleichsweise ungenau in Abhängigkeit von Temperatur, Umsatz und Aufheizrate gemessen wurden, deutet die Extrapolation der Ausgleichsgeraden zu höheren Temperaturen (600 °C) auf Reaktionsgeschwindigkeiten hin, die in jedem Fall um Größenordnungen über denen der Verbrennung liegen. Aus der Verbrennung des Bettmaterials oder der Pyrolysekokse soll aber die Wärme gewonnen werden, um die Endothermie der Pyrolysereaktionen und die Wärmeverluste des Reaktors zu decken. Die Kinetik der Pyrolysereaktionen, wie sie unter den Bedingungen der Thermowaage ($d_{p,Biomasse}=60 \mu\text{m}$, $\beta=0,2-20 \text{ K/min}$) gemessen wurden, dürfte somit nicht den Umsatz des autothermen Pyrolysereaktors begrenzen. Vielmehr muß nach Aufstellung einer Energiebilanz die Kinetik der Verbrennung dahingehend abgeschätzt werden, ob die

notwendige Wärme hinreichend schnell aus der Koksverbrennung erzeugt werden kann.

Ob und in welcher Menge nach der Pyrolyse ein Pyrolysekoks zurückbleibt, der für die Verbrennung bilanzmäßig genutzt werden kann, läßt sich aus Tabelle 5.4 ablesen: Nach der Pyrolyse der thermoplastischen Kunststoffe verbleibt kein Rückstand. Folglich müssen in der Wirbelschicht das Bettmaterial oder auch Pyrolyse(zwischen)produkte verbrannt werden, um den Wärmebedarf zu decken. Die 20 Gew.-% Pyrolysekoks im Falle der Biomassenpyrolyse könnten ausreichend sein; wenn es gelingt, selektiv diese Pyrolysekokse in der Verbrennung zu nutzen, dann entspricht die autotherme Wirbelschichtpyrolyse in der Gesamtbilanz einer Vergasung bei niedriger Temperatur. Für die Selektivität der Koksverbrennung (Bettmaterial/Pyrolysekoks) ist die Reaktivität der Kokse maßgebend, die im Folgekapitel 5.5 untersucht wird.

Das Aufmahlen der Einsatzmaterialien, wie es zur Vermeidung von Diffusionseinflüssen in der Thermowaage notwendig ist, ist für ein technisches Reaktionssystem unrealistisch. Stroh kann beispielsweise relativ kostengünstig mit einem Häcksler auf eine Kantenlänge von ca. 10mm [Win97] zerkleinert werden. Ähnliches gilt für Resthölzer. Die für die Pyrolyse notwendige Verweilzeit im Reaktor hängt somit von der Geschwindigkeit der instationären Aufheizung des Partikels auf Pyrolysetemperatur ab. Die Dauer der Aufheizung ist ihrerseits von den Wärmeübergangsbedingungen im Reaktor und der Wärmeleitfähigkeit des Partikels abhängig und kann nicht in der Thermowaage simuliert werden. Für die Auslegung und Konzeption der autothermen Wirbelschichtpyrolyse sind somit eigene Untersuchungen unter Wirbelschichtbedingungen nötig (siehe Kap. 6).

Aus Abbildung 5.11 ist dennoch die tendenzielle Wirkung äußerer Einflüsse auf die Pyrolysekinetik abzulesen: Die Erhöhung der Aufheizrate von 0,2 auf 20 K/min bewirkt im Falle der Biomassenpyrolyse eine Verschiebung der Arrheniusgeraden zu höheren Reaktionsraten. Der Einfluß der Aufheizrate für die Polymerpyrolyse kann unter Berücksichtigung der hohen Aktivierungsenergien in erster Näherung vernachlässigt werden.

5.5 Verbrennungsversuche

Das Versuchsprogramm umfaßte die Verbrennung von Wirbelschichtpyrolysekoks, hergestellt bei 600°C aus den Materialien Holz, Stroh und DSD-Alt Kunststoff, sowie die Verbrennung eines Stein- und eines Braunkohlenkokes. Der Steinkohlenkoks entspricht dem Bettmaterial der Kokswirbelschicht. Variiert wurden jeweils die Reaktionstemperatur und der Sauerstoffpartialdruck zur Bestimmung der formalkinetischen Parameter. In ergänzenden Versuchen wurden der Einfluß der Aufheizrate auf die Reaktivität der Rückstandskokse sowie der Partikelgrößeneinfluß untersucht. Die Experimente wurden zum großen Teil im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt [Lei97].

Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die Durchführung eines Verbrennungsversuchs unter isothermen Bedingungen auf der Thermowaage, dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Holzkoks. Die auf ca. 50 µm aufgemahlene Koksprobe wird, fein verteilt auf

dem Probenträger, im Stickstoffstrom getrocknet und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt, bevor der Apparatur eine definierte Stickstoff-/ Sauerstoffmischung zugeführt und die Probe abgebrannt wird.

Die Wahl der Temperatur ist auf ein enges Fenster im chemisch kontrollierten Bereich beschränkt, das nach oben durch das Zünden der Probe und nach unten durch zu lange Versuchszeiten begrenzt wird. Die formalkinetische Auswertung erfolgt bei einem bestimmten Umsatzgrad (bezogen auf die wasser- und aschefreie Probensubstanz) nach den Gleichungen 5-14 und 5-15, wenngleich die Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten vom Umsatzgrad diskutiert wird. Bis zum Erreichen des gewünschten Umsatzgrades soll eine Versuchsdauer von 48 Stunden nicht überschritten werden.

$$\left. \frac{\Delta m_C}{\Delta t} \right|_{U=0,2} = -k_m|_{U=0,2} \cdot \tilde{M}_C \cdot 0,8 \cdot m_{C,0} \cdot c_{O_2}^{\nu} \quad \text{Gl. 5-14}$$

$$\ln\left(\frac{1}{0,8 \cdot m_{C,0}} \cdot \left. \frac{\Delta m_C}{\Delta t} \right|_{U=0,2}\right) = \ln\left(-\tilde{M}_C \cdot k_m|_{U=0,2}\right) + \nu \cdot \ln(c_{O_2}) \quad \text{Gl. 5-15}$$

Aus früheren Arbeiten an der Thermowaage geht hervor, daß die Bestimmung der Reaktionsordnung bei einer Temperatur hinreichend genau ist, auch wenn die Reaktionsordnung strenggenommen ihrerseits von der Temperatur abhängig ist [Zim96], [Lnd96], [Bür98]. Die Berechnung der Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff verläuft iterativ: Mit einem angenommenen Wert werden die isothermen Versuche nach Gleichung 5-14 bei einem Umsatzgrad ausgewertet, der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient berechnet und die Reaktionsordnung aus Gleichung 5-15 und der Auftragung nach Abbildung 5.3 neu bestimmt.

5.5.1 Verbrennung von Wirbelschichtpyrolysekoks und Kohlekoks - Ergebnisse und Literaturvergleich -

5.5.1.1 Ermittelte formalkinetische Daten im Überblick

In Tabelle 5.6 sind die Temperaturbereiche angegeben, in denen isotherme Verbrennungsversuche durchgeführt wurden. Für die Pyrolysekoks entspricht die obere Temperaturgrenze der Zündtemperatur der Materialien. Die Zündtemperatur als brennstoff-technische Kenngröße gibt bereits ohne formalkinetische Auswertung Auskunft über die hohe Reaktivität der Pyrolysekoks im Vergleich zu Braunkohlen- oder gar Steinkohlenkoks.

Tabelle 5.6: Temperaturfenster der isothermen Verbrennungsversuche

| Koksmaterialien | Temperaturbereich |
|-----------------|-------------------|
| Holzkoks | 275-325°C |
| Strohkoks | 245-275°C |
| DSD-Koks | 300-375°C |
| Steinkohlenkoks | 400-625°C |
| Braunkohlenkoks | 350-425°C |

In Tabelle 5.7 und in einer gemeinsamen Auftragung aller Meßdaten in einem Arrhenius-Diagramm in Abbildung 5.12 werden die Reaktivitäten der Koks- und die formalkinetischen Parameter aller Verbrennungsversuche miteinander verglichen.

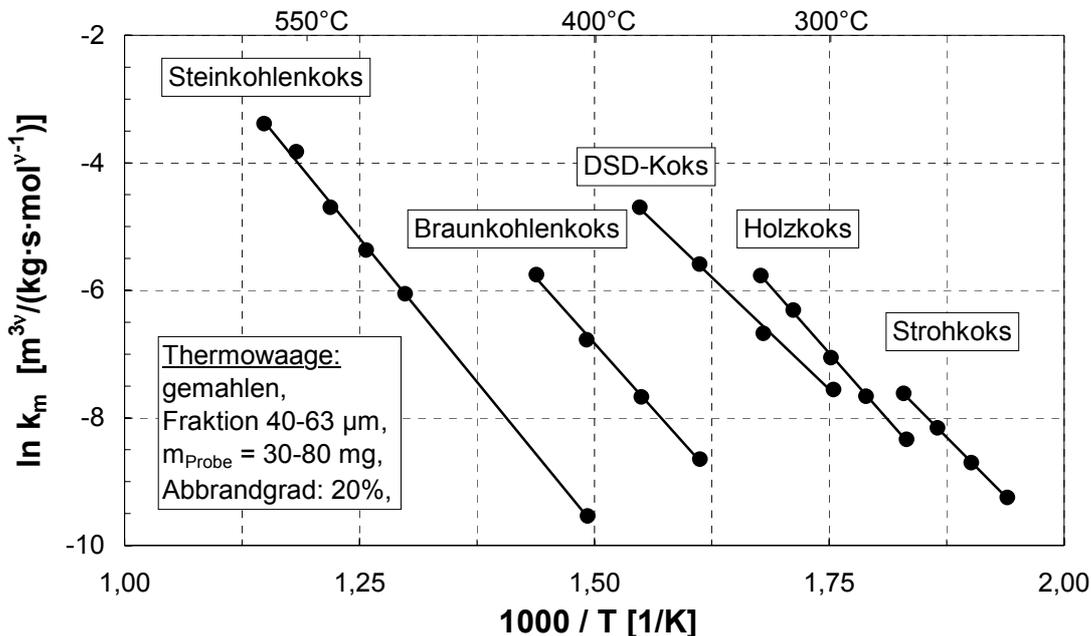


Abbildung 5.12: Arrhenius-Diagramm zur Verbrennung von Wirbelschichtpyrolyse- und Kohlekoks mit Sauerstoff nach isothermer Versuchsdurchführung

Kennzeichnend für die Auswertung bei isothermer Versuchsdurchführung ist die hohe Genauigkeit der Daten. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Regressionsanalyse [Sto79] als Gütemaß der Arrheniusgeraden liegt für alle untersuchten Koks über 0,995. Die nach steigender Reaktivität geordnete Reihenfolge der untersuchten Koks, im Diagramm von links nach rechts, lautet: Steinkohlenkoks, Braunkohlenkoks, DSD-Koks, Holzkoks und Strohkok.

Tabelle 5.7: Reaktionskinetische Daten der Verbrennung von Wirbelschichtpyrolyse- und Kohlekoks mit Sauerstoff bei isothermer Versuchsdurchführung - ausgewertet bei 20% Umsatz -

| | Reaktionsordnung ν [-] | Aktivierungsenergie E_A [kJ/mol] | Häufigkeitsfaktor $k_{m,0}$ [$m^3v/(kg \cdot s \cdot mol^{\nu-1})$] |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------------------|--|
| Holzkoks | 0,59 | 139,1 | 4,8E+09 |
| Strohkok | 0,56 | 123,5 | 3,1E+08 |
| DSD-Koks | 0,61 | 116,8 | 2,5E+07 |
| Steinkohlenkoks | 0,58 | 150,5 | 3,8E+07 |
| Braunkohlenkoks | 0,61 | 137,1 | 5,9E+07 |

Für die Bewertung der Daten im Arrhenius-Diagramm ist zu beachten, daß geringe Abstände der Geraden schon Größenordnungen für die Werte des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bedeuten. Dies liegt zum einen an der logarithmischen Auftragung und zum anderen an der Darstellung eines großen Temperaturbereichs.

Ein Vergleich der Werte für den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von Holzkoks und Strohkokks bei 275°C verdeutlicht dies: Der Wert für Strohkokks ist mehr als doppelt so groß als der Wert für Holzkoks ($k_{m, \text{Strohkokks}, 275^\circ\text{C}} = 4,9\text{E-}04$, $k_{m, \text{Holzkoks}, 275^\circ\text{C}} = 2,4\text{E-}04$). Extrapoliert man die Gerade des Steinkohlenkokses bis 275°C, so erhält man eine Reaktionsgeschwindigkeit, die im Vergleich zum Strohkokks um fast 18 Zehnerpotenzen kleiner ist ($k_{m, \text{Steinkohlenkokks}, 275^\circ\text{C}} = 8,6\text{E-}22$).

Die Reaktivität eines durch Pyrolyse entstandenen Kokses hängt sowohl von den Eigenschaften des Ausgangsmaterials als auch von Prozeßführungsgrößen ab. Die wichtigsten Eigenschaften des Ausgangsmaterials und die Pyrolyseprozeßparameter mit Einfluß auf die Reaktivität sind in Tabelle 5.8 angeführt [Lau78], [Hee85].

Tabelle 5.8: Einflußgrößen auf die Reaktivität von Koksen

| Eigenschaften des Ausgangsmaterials | Pyrolyseprozeßparameter |
|---|---------------------------------------|
| Porenstruktur | Pyrolyseendtemperatur |
| Anzahl der aktiven Zentren pro Oberflächeneinheit | Aufheizgeschwindigkeit |
| gesamte Oberfläche | Verweilzeit bei Pyrolyseendtemperatur |
| chemische Struktur | Druck |
| anorganische Bestandteile | Korngröße |
| Flüchtigengehalt | |
| Feuchte | |

Mit steigender Porosität, steigendem Mineralien-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt des Kokses und einer zunehmenden Konzentration an Eckenatomen und Defekten nimmt die Reaktivität des Kokses zu [Chy92]. Mit steigender Pyrolyseendtemperatur und steigender Verweilzeit bei Pyrolyseendtemperatur nimmt die Koksreaktivität ab.

In Anbetracht der vielfältigen Einflußgrößen auf die Reaktivität von Koksen verwundert es nicht, daß sich in der Literatur, beispielsweise für die Reaktionsordnung beim Abbrand von Kohlekoksen mit Luft, Werte breitgestreut zwischen 0 und 1 finden, speziell bei Gale [Gal96] auch ein Wert von 0,6, wie er in dieser Arbeit bestimmt wurde. Für die Aktivierungsenergie findet man, je nach Reaktionsordnung, Werte zwischen 80 und 210 kJ/mol [Ess81]. Hecker [Hec92] gibt für die Aktivierungsenergie Werte zwischen 112 und 131 kJ/mol an bei Reaktionsordnungen zwischen 0,53 und 0,74.

Eine Beurteilung der in der Literatur angegebenen kinetischen Parameter ist zudem schwierig, wenn zu den oben genannten Abhängigkeiten noch unterschiedliche Versuchsapparate und verschiedene Auswertemethoden mit jeweils anderen Ansätzen und Annahmen zur Kinetik hinzukommen. Für die Reaktivität von Pyrolysekoksen, hergestellt unter vergleichbaren Wirbelschichtbedingungen bei niedriger Temperatur, wurden keine Vergleichsdaten gefunden. In einer Vorgängerarbeit [Bue98] wurden Müllkokse (Hausmüll und Elektronikschrott) aus einer Drehrohrpyrolyse untersucht. Sie zeigten sich ebenso reaktiv wie die untersuchten Wirbelschichtpyrolysekokse.

5.5.1.2 Einfluß der Partikelgröße

Der Partikelgrößeneinfluß wurde beispielhaft für Holzkoks bei einer Verbrennungstemperatur von 275°C untersucht (Tab. 5.9). Eingesetzt wurden Siebfraktionen des unter

Wirbelschichtbedingungen entstandenen Holzkokes mit Partikelgrößen von 40-63 μm , 80-100 μm und 400-450 μm . Die Auswertung dieser Versuche zeigt, daß für die eingesetzten Partikelgrößen kein Einfluß des Partikeldurchmessers auf die kinetischen Daten zu erkennen ist; das heißt die Reaktion verläuft im chemisch kontrollierten Bereich, so daß selbst bei Partikelgrößen um 450 μm keine Diffusionshemmungseinflüsse erkennbar sind. Bei einem weiteren Abbrandversuch bei 275°C wird ein Holzkokswürfel mit einer Kantenlänge von 8 mm eingesetzt. Bei dieser Größenordnung scheint der Einfluß der Diffusion zu beginnen, da der gemessene Wert für den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten 25% niedriger liegt als bei den zuvor untersuchten Partikelgrößen.

Tabelle 5.9: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Verbrennung von Holzkoks mit unterschiedlichem Partikeldurchmesser bei 275°C - ausgewertet bei 20% Umsatz -

| Holzkoks | Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k_m [$\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1})$] |
|-----------------------|---|
| 40-63 μm | 2,28E-04 |
| 80-100 μm | 2,25E-04 |
| 400-450 μm | 2,31E-04 |
| 8 mm | 1,68E-04 |

5.5.1.3 Einfluß der Pyrolyseaufheizrate

Zur Bestimmung des Einflusses der Pyrolyseaufheizrate wurden in der Thermowaage Holz- und Strohkokse bei Aufheizraten von 5 und 20 K/min hergestellt und anschließend isotherm abgebrannt. Die Reaktivität dieser unter Thermowaagenbedingungen hergestellten Holz- und Strohpyrolysekoke wird mit der Reaktivität der unter Wirbelschichtbedingungen bei hohen Aufheizraten hergestellten Koke verglichen.

In Abbildung 5.13 sind die Versuchsergebnisse für Holz- und Strohkokse in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Der Vergleich zwischen Thermowaagen- und Wirbelschichtkoksen zeigt eine geringere Reaktivität der Wirbelschichtpyrolysekoke. Eine steigende Pyrolyseaufheizrate bewirkt demnach eine sinkende Reaktivität der hergestellten Koke. Diese Tendenz läßt sich auch bei dem Vergleich der beiden Thermowaagenkoke untereinander erkennen; allerdings liegen die Werte so nahe zusammen, daß der Betrag der Differenz in den Bereich möglicher Fehlerabweichung rückt.

In der Literatur finden sich widersprüchliche Angaben zum Einfluß der Pyrolyseaufheizrate auf die Reaktivität der Rückstandskoke. Nach Untersuchungen von Cai wird die Reaktivität mit steigender Aufheizrate bei der Pyrolyse größer, da bei hohen Aufheizraten mit einer vermehrten und beschleunigten Bildung flüchtiger Bestandteile zu rechnen ist. Dies führt zu einem Koks mit größerer Porosität und damit höherer Reaktivität [Cai96]. Im Gegensatz dazu ermittelte Gale eine abnehmende Reaktivität bei ansteigender Aufheizrate. Gale stellt fest, daß die verschiedenen Einflußparameter, insbesondere die Verweilzeit bei der Pyrolyseendtemperatur und die Aufheizrate, bei früheren Untersuchungen häufig nicht getrennt betrachtet wurden [Gal96].

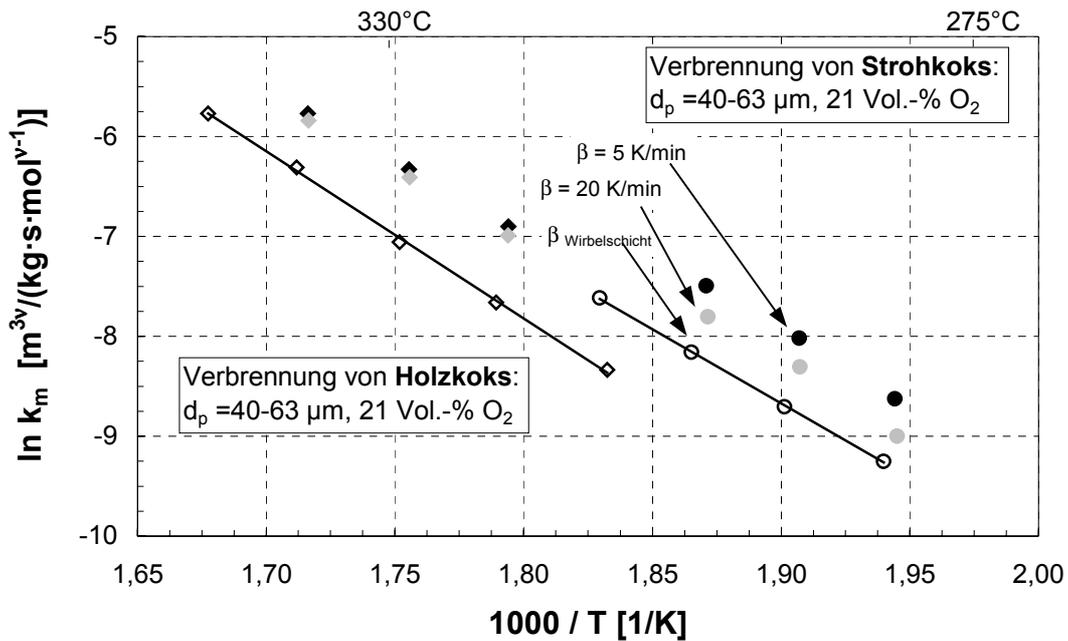


Abbildung 5.13: Einfluß der Pyrolyseaufheizrate auf den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Verbrennung bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel von Strohkokks und Holzkoks -

5.5.1.4 Abhängigkeit vom Umsatzgrad

Die Auswertung der Verbrennungsversuche bei isothermer Versuchsdurchführung wurde bei einem festen Umsatz(grad), das heißt Abbrand(grad), von normalerweise 20% durchgeführt. Die Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten wird ansonsten im differentiellen Ansatz nach Gleichung 5-6 nicht berücksichtigt. Werden jedoch die Datenaufnahme hoch genug bzw. das Zeitintervall Δt klein genug gewählt, dann kann zu jedem Zeitpunkt (Umsatzgrad) der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient berechnet werden. In den Abbildungen 5.15 und 5.16 sind so ausgewertete Verläufe des logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten über dem Abbrand dargestellt.

Während die Pyrolysekoks praktisch keine Umsatzabhängigkeit, das heißt horizontale Verläufe zeigen (Anhang 11.3.1), nimmt beim Braunkohlenkoks der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient über dem Umsatz fast linear ab. Beim Steinkohlenkoks durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen ein Maximum, das drei Größenordnungen über dem Wert bei höheren Umsätzen liegt.

Die Betriebstemperatur der konzipierten Kokswirbelschicht liegt im Temperaturbereich von 550 bis 650°C . Zur Vorausberechnung von Abbrandzeiten im chemischen Regime sollte die Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten vom Umsatz berücksichtigt werden. Dies kann entweder durch eine Mittelung über dem Abbrand geschehen oder durch eine Berücksichtigung der funktionellen Abhängigkeiten im formalkinetischen Ansatz, wie beispielsweise im Ansatz nach Flynn in Abbildung 5.6 in seiner allgemeinen Form. Da aber die Funktion $k_{m,\text{intr}} = f(U)$ ihrerseits brennstoffspezifisch ist und im diffusionskontrollierten Temperaturbereich der Verbrennung keine Rolle mehr spielt, ist dies meist nur von akademischem Interesse.

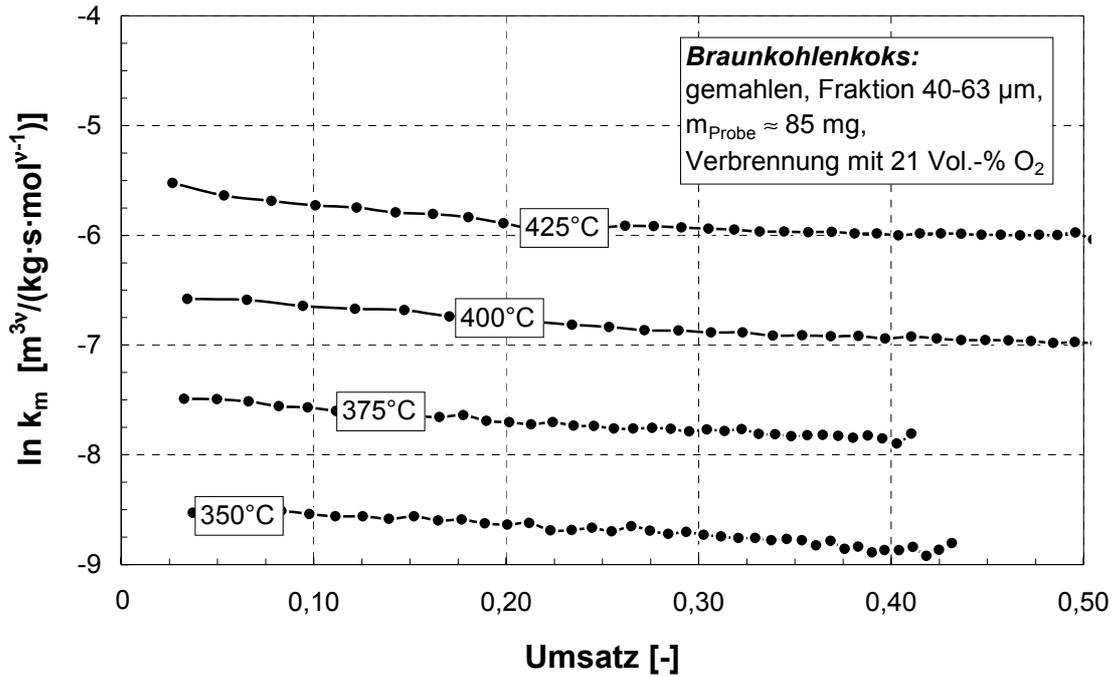


Abbildung 5.15: Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Braunkohlenkoks -

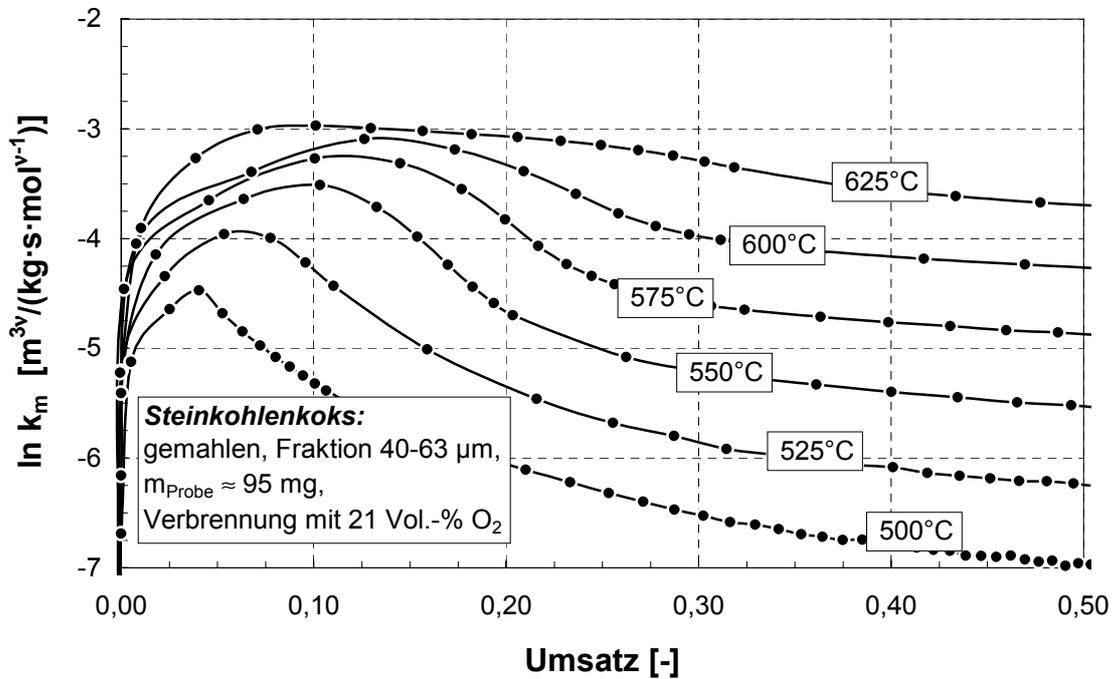


Abbildung 5.16: Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Steinkohlenkoks -

Der experimentelle Befund eines Reaktivitätsmaximums kann zum einen durch verschiedenen reaktive Anteile oder Strukturen im Steinkohlenkoks erklärt werden, die anteilig zu diesem Meßverlauf beitragen. Zum anderen können auch im Verlauf des Abbrandes der als homogen angenommenen Kokssubstanz neue (innere) Oberflächen entstehen, beispielsweise durch das Aufbrennen von zuvor geschlossenen Poren. Zur Klärung ist die Bestimmung der an der Reaktion beteiligten inneren Oberfläche als Funktion des Abbrandgrades notwendig.

5.5.1.5 Abhängigkeit von der inneren Oberfläche - oberflächenbezogene Auswertungen -

Die an der Reaktion beteiligte innere Oberfläche wird in einem oberflächenbezogenen, formalkinetischen Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt. Sie geht aus der Division der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_m durch die spezifische Oberfläche $a(t)$ hervor:

$$r_m = -\frac{1}{m_c(t)} \cdot \frac{dm_c(t)}{dt} \quad (\text{analog Gl. 3-4}) \quad \text{Gl. 5-16}$$

$$r_a = -\frac{1}{a(t)} \cdot \frac{1}{m_c(t)} \cdot \frac{dm_c(t)}{dt} = -\frac{1}{a_{\text{adsorb.}}} \cdot r_m(t) \quad (\text{analog Gl. 3-12}) \quad \text{Gl. 5-17}$$

Das Gleichsetzen der reaktiven Oberfläche (reactive surface area) mit der spezifischen Gesamtoberfläche, die mit BET-Messungen bestimmt werden kann, ist eine Vereinfachung, wie in Kapitel 3.2.1.1 erwähnt.

Die Messung von spezifischen Stickstoffadsorptionsmengen an teilabgebrannten Koksflächen und deren Auswertung nach der BET-Berechnungsmethode zeigt für den Steinkohlenkoks tatsächlich ein Maximum bei einem Umsatzgrad von etwa 0,2 bis 0,3, das bei niedrigeren Abbrandtemperaturen besonders ausgeprägt ist (Abb. 5.17).

Tabelle 5.9: Spezifische Oberflächen in Abhängigkeit vom Umsatz-, d.h. Abbrandgrad

| S_{BET} [m ² /gC] | Abbrand- temperatur [°C] | Abbrandgrad [%] | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----|-----|-----|----|----|
| | | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| Holzkoks | 275 | 67 | - | 275 | - | - | - |
| Strohkoks | 275 | 51 | 186 | 64 | 77 | 19 | - |
| Graphit | 600 | 1 | 6 | 7 | 8 | 10 | - |
| Braunkohlenkoks | 350 | 285 | 416 | 436 | 425 | - | - |
| Steinkohlenkoks | 400 | 6 | 21 | 41 | 32 | 30 | - |
| | 500 | 6 | 11 | 15 | - | 21 | 36 |

Beim Abbrand der Biomassenkokse, die bereits im Ausgangszustand eine große spezifische Oberfläche besitzen, vergrößert sich die Oberfläche relativ zur Ausgangsoberfläche nur geringfügig (Tab. 5.9). Nur im Falle von Graphit nimmt die spezifische Oberfläche kontinuierlich zu (Abb. 11.24).

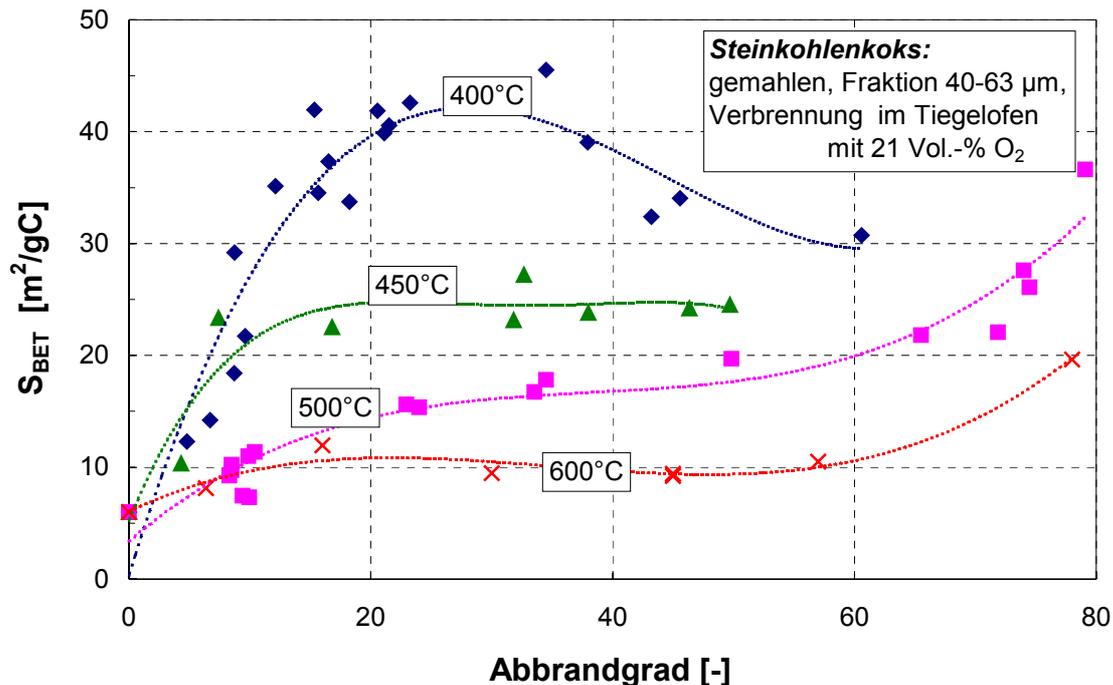


Abbildung 5.17: Umsatzabhängigkeit der spezifischen Oberfläche (berechnet nach BET) während der Verbrennung im chemischen Regime [Fal99], - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Steinkohlenkoks -

Spezifische Oberflächen von mikroporösen Materialien nach der BET-Theorie zu berechnen, ist prinzipiell nicht richtig. Die Ableitung der Meß- und Berechnungsmethode [Bru38] setzt Mehrschichtenadsorption an glatten Oberflächen voraus, die bei Mikroporen im Bereich von 0,2-2 nm nicht mehr gewährleistet sein kann. Besser sollte man die spezifisch adsorbierte Stickstoffmenge angeben bzw. vergleichen. In der Literatur hat sich aber die BET-Oberfläche auch bei mikro- und mesoporösen Systemen, wie Zeolithen und Aktivkoxen, als Standardwert durchgesetzt.

Werden nicht nur ein Punkt oder wenige Punkte, sondern die vollständige Stickstoffadsorptionsisotherme aufgezeichnet, dann kann auch nach der Auswertemethode von BJH [Low91] die spezifische Oberfläche berechnet werden. Darüber hinaus werden auch sogenannte Porenradienverteilungen berechenbar (Anhang Abb. 11.25). Sie zeigen das Entstehen der Micro- und Mesoporen im Verlaufe des chemisch-kontrollierten Abbrands sowie vergleichbare Gesamtwerte der spezifischen Oberflächen im Vergleich zur Auswertung nach BET.

Neben Fehlereinflüssen aufgrund der nicht anwendbaren Berechnungsmethode nach Brunauer, Emmet und Teller ist auch die Messung der adsorbierten Stickstoffmenge selbst fehlerbehaftet. Hinzu kommt, daß die BET-Oberfläche nicht der reaktiven Oberfläche der Substanz entspricht und auch keinen konstanten Anteil der reaktiven Oberfläche einnimmt [Hee91]. Insofern sind die Werte als Richtwerte zu verstehen und dementsprechend unter Vorbehalt zu interpretieren.

Graphit ist das Kohlenstoffmaterial mit der höchsten strukturellen Ordnung und Homogenität im unverbrannten Ausgangszustand. Er zeigt ein kontinuierliches Anwachsen der spez. Oberfläche beim Abbrand im chemisch-kontrollierten Temperaturbereich.

Dies wird auf ein kontinuierliches Bilden und Anwachsen der Poren(oberfläche) zurückgeführt, ausgehend von einer sehr kleinen inneren Oberfläche. Die Ausbildung eines Oberflächenmaximums beim Abbrand des Steinkohlenkokes dürfte mit dem Aufbrechen und Zugänglichwerden von vorher verschlossenen Poren erklärt werden können. Solche Poren könnten nach lokal unvollständiger Pyrolyse (hoher H-Anteil) reaktiver sein als das sie umgebende Koksmaterial. Dies würde auch das Maximum der massebezogenen Reaktionsrate erklären. Im Falle der Biomassenkoke ist die relative Zunahme der Oberfläche im Vergleich zur großen Ausgangsoberfläche gering. Dies begründet den relativ konstanten Verlauf der massebezogenen Reaktionsrate über dem Umsatz, d.h. über dem Abbrand.

Aufgrund der oben genannten Oberflächenmessungen und Fehlereinschätzungen wird auf die explizite Berechnung der oberflächenbezogenen Größen verzichtet.

5.5.2 Grenzfallbetrachtung - $k_{m,eff}$ -Modellierung

Vorrangiges Ziel der Grenzfallbetrachtung ist es, den rechnerischen Nachweis zu führen, daß die Messungen zur Bestimmung der brennstoffspezifischen reaktionskinetischen Parameter im chemisch-kontrollierten Temperaturbereich erfolgt sind. Daneben lassen sich aus der Modellierung der Diffusion in der Thermowaage Aussagen und Anwendungen für die minimalfluidisierte Wirbelschicht ableiten, indem eine Sensitivitätsanalyse der Haupteinflußgrößen durchgeführt wird.

5.5.2.1 Effektiver Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient für Reaktionen ν -ter Ordnung

Die rechnerische Beschreibung des Zusammenwirkens von chemischer Reaktion und Stofftransport mit einem effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,eff}$ für Reaktionen erster Ordnung wurde in Kapitel 3.2.1 behandelt. Betrachtet man Reaktionen mit beliebiger Ordnung, so ist keine allgemeingültige analytische Lösung mehr möglich. Um einen Näherungsausdruck für beliebige Reaktionsordnungen zu erhalten, wird wie folgt vorgegangen:

Für den chemisch kontrollierten Bereich und die Porendiffusion gilt Gleichung 5-18:

$$k_{m,eff} = \eta \cdot k_m \quad \text{Gl. 5-18}$$

Wird die Reaktion nur noch durch den äußeren Stofftransport limitiert, kann die Konzentration des Eduktgases an der Phasengrenzfläche zu Null gesetzt werden:

$$k_{m,eff} \cdot c_{O_2,\infty}^\nu = \beta \cdot a_m (c_{O_2,\infty} - \overbrace{c_{O_2,Ph}}^{=0!}) \quad \text{Gl. 5-19}$$

Damit erhält man den effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten im Bereich des äußeren Stofftransports:

$$k_{m,eff} = \beta \cdot a_m \cdot c_{O_2,\infty}^{1-\nu} \quad \text{Gl. 5-20}$$

Damit es zu einer chemischen Umsetzung im Innern des Körpers kommen kann, müssen äußerer und innerer Stofftransport nacheinander ablaufen. Die Stofftransport-

prozesse sind sozusagen 'in Reihe' geschaltet. Es ergibt sich daraus die Bestimmungsgleichung für den gesamten Temperaturbereich:

$$k_{m,eff} = \frac{1}{\frac{1}{\beta \cdot a_m \cdot c_{O_2}^{1-\nu}} + \frac{1}{\eta \cdot k_m}} \quad \text{Gl. 5-21}$$

5.5.2.2 Stofftransportmodell

In vorausgegangenen Diplomarbeiten wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung des Stofftransports in der Thermowaage abgeleitet und zum Teil mit Meßwerten der Vergasung mit Kohlendioxid verglichen [Opp98], [Lei97]. Sie unterscheiden sich im wesentlichen in der Annahme der charakteristischen Längen zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten und des Porennutzungsgrades sowie der minimalen Sherwood-Zahl (Tab. 5.10). Letztere ist bei den geringen Strömungsgeschwindigkeiten in der Thermowaage und auch in der minimalfluidisierten Wirbelschicht von entscheidender Bedeutung. Das Modell der porösen Tablette beschreibt am besten die Meßwerte und wird fortan benutzt.

Tabelle 5.10: Modellannahmen für den äußeren Stofftransport

| Modell | äußerer Stofftransport | | |
|---------------------------------|---|----------------------------|---|
| | $\beta = \frac{Sh_{min} + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2}}{L_C} \cdot D_{O_2, N_2}$ | | $Sh_{lam} = 0,664 \cdot (Re)^{0,5} \cdot (Sc)^{0,33}$ $Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} \cdot (Sc^{0,66} - 1)}$ |
| Grenzfallbetrachtung [FZK97] | $L_C = s$ | $Sh_{min} = 2$ | $Re = \frac{u \cdot L_C}{\nu}$ $Sc = \frac{\nu}{D_{O_2, N_2}}$ |
| poröse Kugel | $L_C = d_K$ | $Sh_{min} = 2$ | |
| poröse Tablette | $L_C = d_T$ | $Sh_{min} = \frac{8}{\pi}$ | |
| poröse Tablette, $Sh_{min} = 0$ | $L_C = d_T$ | $Sh_{min} = 0$ | |

Zur Beschreibung des äußeren Stofftransports werden der Stoffübergangskoeffizient β und die spezifische äußere Oberfläche a_m berechnet. Die verwendeten Gleichungen basieren auf dem von Gnielinski gefundenen Zusammenhang [Slü88].

Der Diffusionskoeffizient und die kinematische Viskosität werden unter Verwendung von empirischen Korrelationen [Rei77, Jak91] bestimmt. Der molekulare Diffusions-

koeffizient von O₂ in N₂ ergibt sich aus Gleichung 5-22. Die vollständige Vorgehensweise zur Berechnung der Stoffwerte ist im Anhang 11.3.2 beschrieben.

$$D_{O_2, N_2} = 0,001834 \cdot \frac{T^{1,5}}{p_{ges}} \cdot \sqrt{\frac{\tilde{M}_{O_2} + \tilde{M}_{N_2}}{\tilde{M}_{O_2} \cdot \tilde{M}_{N_2}}} \cdot \frac{1}{\sigma^2 \cdot \Omega_D} \quad \text{Gl. 5-22}$$

Für die Reynolds-Zahl wird die Gasgeschwindigkeit im Verbrennungssofen benötigt. Sie ergibt sich aus:

$$u = \frac{\dot{V}_{Gas}(NTP) \cdot \frac{T}{T_U}}{\frac{\pi}{4} \cdot d_i^2} \quad \text{Gl. 5-23}$$

Der innere Stofftransport wird über den Porennutzungsgrad und den Thielemodul berechnet. Um die Formel für den Porennutzungsgrad auch auf Reaktionen beliebiger Ordnung ν anwenden zu können, wird nach Froment & Bischoff eine Modifizierung des Thielemoduls mit $(\nu+1)/2$ eingeführt [Fro79].

Tabelle 5.11: Modellannahmen für den inneren Stofftransport

| Modell | innerer Stofftransport | |
|---|---|---|
| | Porennutzungsgrad η | Thielemodul Φ |
| Grenzfallbetrachtung [FZK97] | $\eta = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh(3 \cdot \Phi)} - \frac{1}{3 \cdot \Phi} \right)$ | $\Phi = \frac{s}{6} \cdot \sqrt{\frac{k_m \cdot \rho_{Schein}}{D_{eff}}} \quad \text{mit } \nu = 1$ |
| poröse Kugel | $\eta_K = \frac{3}{\Phi_K} \left(\frac{1}{\tanh \Phi_K} - \frac{1}{\Phi_K} \right)$ | $\Phi_K = r_K \cdot \sqrt{\frac{\nu+1}{2} \cdot \frac{k_m \cdot \rho_{Schein} \cdot c_{Eg,Ph}^{\nu-1}}{D_{eff}}}$ |
| poröse Tablette | $\eta_T = \frac{\tanh \Phi_T}{\Phi_T}$ | $\Phi_T = s \cdot \sqrt{\frac{\nu+1}{2} \cdot \frac{k_m \cdot \rho_{Schein} \cdot c_{Eg,Ph}^{\nu-1}}{D_{eff}}}$ |
| poröse Tablette, Sh _{min} = 0 | $\eta_T = \frac{\tanh \Phi_T}{\Phi_T}$ | $\Phi_T = s \cdot \sqrt{\frac{\nu+1}{2} \cdot \frac{k_m \cdot \rho_{Schein} \cdot c_{Eg,Ph}^{\nu-1}}{D_{eff}}}$ |

Für den Thielemodul werden der effektive Diffusionskoeffizient und die scheinbare Dichte des Materials benötigt. Der effektive Diffusionskoeffizient wird aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten bestimmt, das heißt es wird ausschließlich die Porosität der Schüttung und nicht die des Partikels betrachtet.

$$D_{eff} = D_{1,2,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{1,2} \quad \text{(analog Gl. 3-30)} \quad \text{Gl. 5-24}$$

Bei einer Porosität von $\varepsilon = 0,4$ gibt Satterfield für lose Partikelschüttungen einen Wert von 0,23 für das Verhältnis von D_{eff} zu D an [Sat63]. Die scheinbare Dichte im Thiele-

modul ist als Verhältnis des Volumens zur effektiv vorhandenen Kohlenstoffmasse des jeweiligen Körpers definiert. Die scheinbare Dichte wird nach Gleichung 5-25 unter Berücksichtigung des Kohlenstoffgehalts und des Umsatzes aus der Schüttdichte bestimmt unter der Annahme, daß das Schüttungsvolumen unabhängig vom Umsatz erhalten bleibt (Aufbrennen der Zwickel).

$$\rho_{\text{Schein}} = \rho_{\text{Schütt}} \cdot x_c \cdot (1 - U)$$

Gl. 5-25

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{m, \text{intr}}$ der Reaktionen im chemischen Regime wird über die reaktionskinetischen Parameter, d.h. den Häufigkeitsfaktor k_{m0} , die Aktivierungsenergie E_A und die Reaktionsordnung ν berechnet.

5.5.2.3 Wertevergleich und Sensitivitätsanalyse

In Abbildung 5.18 sind die $k_{m, \text{eff}}$ -Verläufe für die Verbrennung von Steinkohlenkoks und Holzkoks unter Variation der Schüttungshöhe zusammen mit Meßwerten der Thermowaage im Arrheniusdiagramm aufgetragen. Die Schüttungshöhe entspricht der Dicke der modellierten, porösen Tablette. Im unteren Temperaturbereich verläuft die Verbrennungsreaktion chemisch kontrolliert. Die Kurvenverläufe entsprechen hier notwendigerweise der gemessenen Arrheniusgeraden. Mit steigender Temperatur beginnt die Diffusion, die Reaktion zu limitieren, d.h. die Kurven krümmen sich nach links ab und konvergieren gegen die Geraden der Grenzschichtdiffusion.

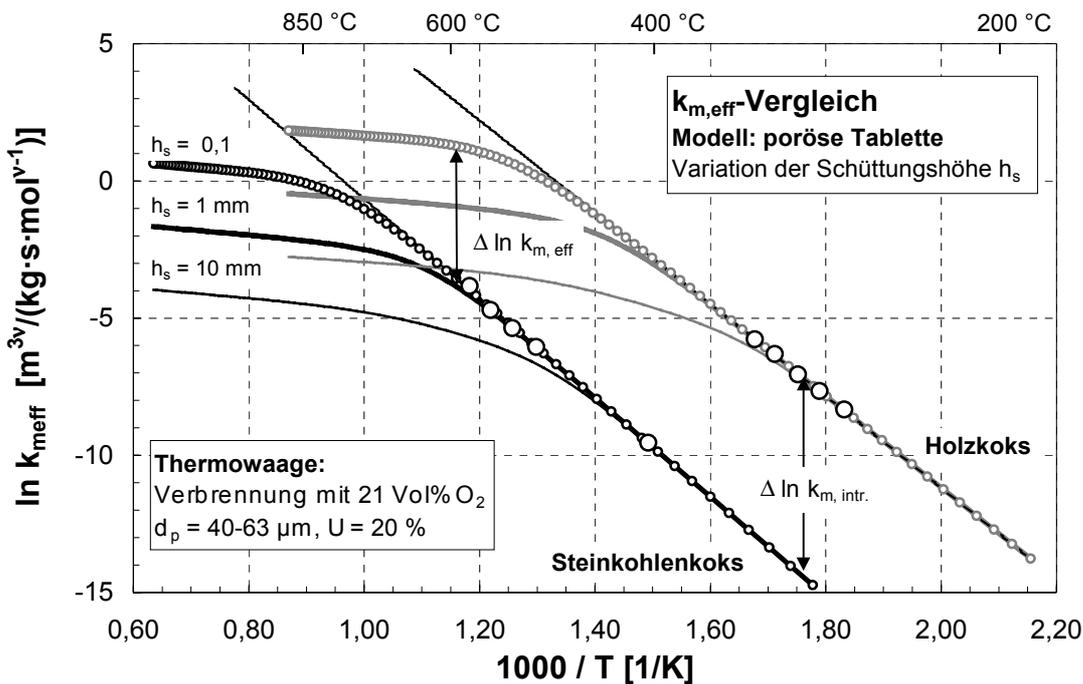


Abbildung 5.18: Berechneter Verlauf des effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Verbrennung von Steinkohlenkoks und Holzkoks unter Variation der Schüttungshöhe h_s ; \circ : $k_{m, \text{eff}}$ -Vergleich bei $h_s = 0,1 \text{ mm}$; α : Meßwerte der Thermowaage

Die Extrapolation der Arrheniusgeraden zu hohen Temperaturen kennzeichnet das Maximum der chemisch möglichen Reaktionsgeschwindigkeit, das aufgrund von Diffu-

sionswiderständen nie ganz erreicht wird. Ab welcher Temperatur die Reaktion von der maximal möglichen Geschwindigkeit abweicht, hängt von den Einflußgrößen Partikel bzw. Tablettendurchmesser (entspricht hier der Schüttungshöhe, berechnet aus der Probenmasse), scheinbare Dichte und Umströmungsgeschwindigkeit ab.

In Abbildung 5.18 wurde die Schüttungshöhe über zwei Größenordnungen variiert. Beispielsweise im Falle des Holzkokes weicht mit steigender Schüttungshöhe die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei niedrigen Temperaturen um 300°C vom zugehörigen Wert der Arrheniusgeraden ab. Dieser Befund erklärt die experimentell bestimmten Werte aus Kapitel 5.5.1.2 zum Einfluß der Partikelgröße.

Die im Anhang (11.3.3) beschriebene Variation der scheinbaren Dichte⁹, berechnet aus der Schüttdichte, und des effektiven Diffusionskoeffizienten zeigt nur einen geringen Einfluß im Übergangsbereich der Porendiffusion.

Die Erhöhung der Umströmungsgeschwindigkeit von 1 cm/s entsprechend dem Maximum des vom Thermowaagenherstellers empfohlenen Gasdurchsatzes auf 10 cm/s, die der Strömungsgeschwindigkeit der minimalfluidisierten Wirbelschicht entspricht, nimmt erst bei hohen Temperaturen Einfluß auf den äußeren Stoffübergang.

Durch Variation der Haupteinflußgrößen Schüttungshöhe, effektiver Diffusionskoeffizient und Umströmungsgeschwindigkeit in den Abbildungen 5.18 und 11.26, 11.27 (im Anhang) über mehrere Größenordnungen hinweg wird der Nachweis erbracht, daß die Messungen zur Bestimmung der formalkinetischen Parameter in der Thermowaage stets im chemisch-kontrollierten Bereich erfolgt sind, das heißt, daß Stoffübergangswiderstände in den gewählten Temperaturbereichen noch keine Rolle spielen. In Kapitel 5.6.1.3 wird versucht, Vergasungsreaktionen im höheren Temperaturbereich zu führen und damit Stoffübergangswiderstände zu messen.

5.5.3 Anwendung der Verbrennungsdaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse

In Abbildung 5.12 sind die großen Reaktivitätsunterschiede der Wirbelschichtpyrolysekoke und des Bettmaterials Steinkohlenkoks dargestellt, die ein selektives Abbrennen der Pyrolysekoke in der Wirbelschicht erwarten lassen. Das Bettmaterial ist so reaktionsträge, daß es im angestrebten Temperaturbereich der Wirbelschicht um 600°C noch näherungsweise im Bereich des chemischen Regimes verbrennt. Die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich folgt ohne Diffusionseinflüsse der sehr genau bestimmten Arrheniusgeraden.

Diese Werte sind für kleine Partikeldurchmesser direkt auf die Wirbelschicht übertragbar, sofern die Partikel in der Wirbelschicht nicht zünden. Die Umsatzabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit verschiebt die Arrheniusgerade bei hohen Umsatzgraden nach unten zu niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Reaktivitätsunterschiede nehmen dann entsprechend zu.

Die hohen Reaktivitätsunterschiede im chemischen Regime, ausgedrückt durch den $\Delta k_{m,eff}$ -Wert in Abbildung 5.18, können bei 600°C nur unter Verwendung kleinster

⁹ Die scheinbare Dichte ist eigentlich auch eine Funktion des Abbrands.

Pyrolysekokspartikel beibehalten werden. Mit zunehmendem Einfluß der Diffusion auf die Pyrolysekoksverbrennung nimmt der Reaktivitätsunterschied zwar ab, er ist aber noch immer für eine selektive Verbrennung ausreichend. Die Extrapolation der Arrheniusgeraden, basierend auf den genauen Daten des chemischen Regimes, gibt auch für die Wirbelschicht den Grenzwert der Reaktionsgeschwindigkeit an, der unter optimalen Verbrennungsbedingungen nicht überschritten werden kann.

In Kapitel 5.5.1 wurden die Zündtemperaturen der Pyrolysekokse näherungsweise aus den Thermowaageversuchen abgeleitet, die weit unter der Betriebstemperatur der Wirbelschicht liegen. Das Zünden eines Partikels zeichnet sich dadurch aus, daß die bei der Verbrennungsreaktion freigesetzte Wärme nicht schnell genug nach außen abgeführt wird und sich im Partikel akkumuliert. Die steigende Temperatur führt ihrerseits zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe auch Kap. 6, Abb. 6.7). Das Zünden der Partikel begünstigt die selektive Verbrennung der Pyrolysekokse, da die Zündtemperatur des Bettmaterials über 600°C liegt. Das Zündverhalten ist stark vom Partikeldurchmesser und von den Wärmeübergangsbedingungen des Partikels zu seiner Umgebung abhängig und sollte daher unter möglichst ähnlichen apparativen Bedingungen bestimmt werden. In der Thermowaage können die Wärmeübergangsbedingungen der Wirbelschicht nicht simuliert werden. Eigene Versuche unter Wirbelschichtbedingungen werden in Kapitel 6 beschrieben.

5.6 Vergasungsversuche

Das Versuchsprogramm umfaßte die Vergasung von Wirbelschichtpyrolysekoksen, hergestellt bei 600°C aus den Materialien Holz, Stroh und DSD-Alt Kunststoff, sowie die Vergasung eines Stein- und eines Braunkohlenkokes mit Kohlendioxid. Variiert wurden jeweils die Reaktionstemperatur und der Kohlendioxidpartialdruck zur Bestimmung der formalkinetischen Parameter. In ergänzenden Versuchen mit Braunkohlenkoks wurden die Probenmasse und die Gasgeschwindigkeit variiert zur Messung diffusionsgehemmter Reaktionsraten. Die Experimente wurden zum großen Teil im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt [Opp98].

Die Durchführung eines Vergasungsversuchs unter isothermen Bedingungen erfolgt analog zur Durchführung eines Verbrennungsversuchs auf der Thermowaage, dargestellt in Abbildung 5.2. Eine Massenabnahme von bis zu 10 Gew.-% infolge einer Nachentgasung während der Aufheizung auf Reaktionstemperatur ist bei den Wirbelschichtpyrolysekoksen nicht zu verhindern.

Die Wahl der Temperatur ist auf ein Fenster im chemisch-kontrollierten Bereich beschränkt, das nach oben durch das Eduktgasangebot und nach unten durch zu lange Versuchszeiten begrenzt wird. Die formalkinetische Auswertung erfolgt bei einem bestimmten Umsatzgrad (bezogen auf die wasser- und aschefreie Probensubstanz) nach den Gleichungen 5-14 und 5-15, wenngleich die Abhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten vom Umsatzgrad diskutiert wird. Bis zum Erreichen des gewünschten Umsatzgrades soll eine Versuchsdauer von 48 Stunden nicht überschritten werden.

5.6.1 Vergasung von Wirbelschichtpyrolysekoks und Kohlekoks - Ergebnisse und Literaturvergleich -

5.6.1.1 Ermittelte formalkinetische Daten im Überblick

Tabelle 5.11: Reaktionskinetische Parameter für die CO_2 -Vergasung von Koks, ausgewertet bei 20% Umsatz

| Vergasung mit CO_2 | Reaktionsordnung | Aktivierungsenergie | Häufigkeitsfaktor |
|-----------------------------|------------------|---------------------|--|
| | ν [-] | E_A [kJ/mol] | $k_{m,0}$ [$\text{m}^3 \nu / (\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{\nu-1})$] |
| Holzkoks | 0,13 | 244,9 | $7,8 \cdot 10^{10}$ |
| Strohkoks | 0,49 | 226,0 | $4,9 \cdot 10^8$ |
| DSD-Koks | 0,57 | 167,1 | $5,5 \cdot 10^5$ |
| Steinkohlenkoks | 0,61 | 185,2 | $2,7 \cdot 10^5$ |
| Braunkohlenkoks | 0,30 | 222,8 | $7,5 \cdot 10^8$ |

In Tabelle 5.11 und einer Auftragung aller gemessenen Reaktionsraten im Diagramm 5.19 werden die formalkinetischen Parameter der Vergasungsversuche verglichen. Für die Reaktionsordnung wurden Werte zwischen 0,13 für Holzkoks und 0,61 für Steinkohlenkoks gefunden. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 167 und 245 kJ/mol, die Häufigkeitsfaktoren zwischen 10^5 und $10^{11} \text{ m}^3 / (\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{\nu-1})$.

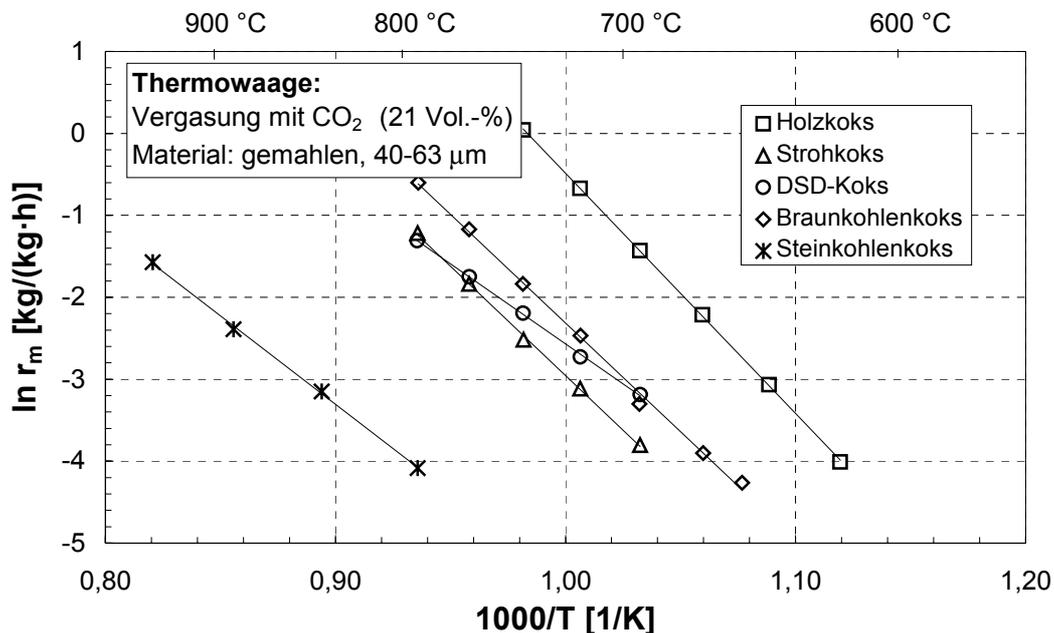


Abbildung 5.19: Arrhenius-Diagramm zur Vergasung von Wirbelschichtpyrolyse- und Kohlekoks nach isothermer Versuchsdurchführung ($U=20\%$)

Die Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren zeigen zum Teil den sogenannte Kompensationseffekt, wonach ein höherer Wert der Aktivierungsenergie durch einen höheren Stoßfaktor ausgeglichen wird, das heißt zur gleichen Reaktionsrate führt. Eine getrennte Betrachtung und Gegenüberstellung der einzelnen formalkinetischen Parameter besitzt daher nur eine eng begrenzte, wissenschaftliche Aussagekraft. Für Ausle-

gungszwecke dürfte nur die Reaktionsrate r_m bzw. der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k_m bei der jeweiligen Temperatur von Interesse sein. In Abbildung 5.19 werden deshalb die Reaktivitäten der Pyrolyse- und Kohlekoks über eine gemeinsame Darstellung der massenbezogenen Reaktionsrate verglichen, bezogen auf eine Konzentration von 21 Vol.-% Kohlendioxid. Die nach steigender Reaktivität geordnete Reihenfolge der untersuchten Koks, im Diagramm von links nach rechts, lautet: Steinkohlenkoks, Strohkok, DSD-Koks, Braunkohlenkoks und Holzkoks.

Eine Literaturübersicht über Publikationen, in denen formalkinetische Parameter für die Vergasung von Kohlen und Koksen bestimmt wurden, geben Laurendeau und Essenhig [Lau78, Ess81]. Für die Reaktionsordnung wurden Werte zwischen Null und eins gefunden. Die Aktivierungsenergien für die CO_2 -Vergasung liegen im Bereich zwischen 150-350 kJ/mol, wobei 'reine' Materialien zumeist eine höhere Aktivierungsenergie zeigen.

Ein Vergleich der Daten mit der Literatur ist, wie im Falle der Verbrennung, schwierig, da die Reaktivität der Koks vom Einsatzmaterial und ihren Entstehungsbedingungen abhängt. Ursächlich für die hohe Reaktivität der Biomassenkoks dürften neben ihrer Zusammensetzung die Koksstruktur und der katalytische Einfluß mineralischer Bestandteile sein. Die Ausgangsmaterialien Holz und Stroh enthalten Kalium und Kalzium und gelten als katalytisch aktiv [Min85].

Mit derselben Thermowaage wurde in früheren Arbeiten die Vergasung der Materialien Müllkoks (Hausmüll- und Elektronikschrottkoks), Ruß und Graphit, zum Teil dotiert mit katalytisch aktiven Substanzen, untersucht. Die Ergebnisse runden das Bild der Reaktivitätsskala ab: Hochreine Kohlenstoffmaterialien wie Graphit und Ruß sind noch unreaktiver als der bei 1200°C hergestellte Steinkohlenkoks. Eine große innere Oberfläche erhöht die Reaktivität im chemischen Regime, wie im Falle von Braunkohlenkoks, und kann durch Zugabe von katalytisch aktiven Substanzen (Eisen, Kupfer) noch gesteigert werden [Mez97], wie im Falle von Ruß. Müllkoks besitzen neben einer relativ großen inneren Oberfläche eine Vielzahl katalytisch aktiver Substanzen und gehören zu den reaktivsten Koksen überhaupt [Bür98].

Tabelle 5.12: Reaktionskinetische Parameter für die CO_2 -Vergasung von Kohlenstoffen und Koksen bei 20% Umsatz [Mez97], [Bür98], [Opp98]

| Vergasung mit CO_2 | S_{BET} [m^2/g] | ν [-] | E_A [kJ/mol] | $k_{m,0}$ [$\text{m}^{3\nu}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{1-\nu})$] | k_m (900°C) [$\text{m}^{3\nu}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{1-\nu})$] |
|-----------------------------|---|--------------|-------------------|--|--|
| Ruß | 25 | 0,6 | 281 | $5,8\cdot 10^7$ | $1,8\cdot 10^{-5}$ |
| Graphit | 10 | 0,36 | 252 | $1,7\cdot 10^7$ | $1,0\cdot 10^{-4}$ |
| Müllkoks | 66 | 0,27 | 243 | $5,4\cdot 10^8$ | $8,2\cdot 10^{-3}$ |
| Steinkohlenkoks | 6 | 0,61 | 185 | $2,7\cdot 10^5$ | $1,5\cdot 10^{-3}$ |
| Braunkohlenkoks | 285 | 0,30 | 223 | $7,5\cdot 10^8$ | $9,0\cdot 10^{-2}$ |

5.6.1.2 Abhängigkeit vom Umsatzgrad

In den Abbildungen 5.20 und 5.21 ist die Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Vergasung mit Kohlendioxid für die Materialien Strohkok und

Steinkohlenkoks dargestellt. Zugrunde gelegt wurde eine von der Temperatur unabhängige Reaktionsordnung.

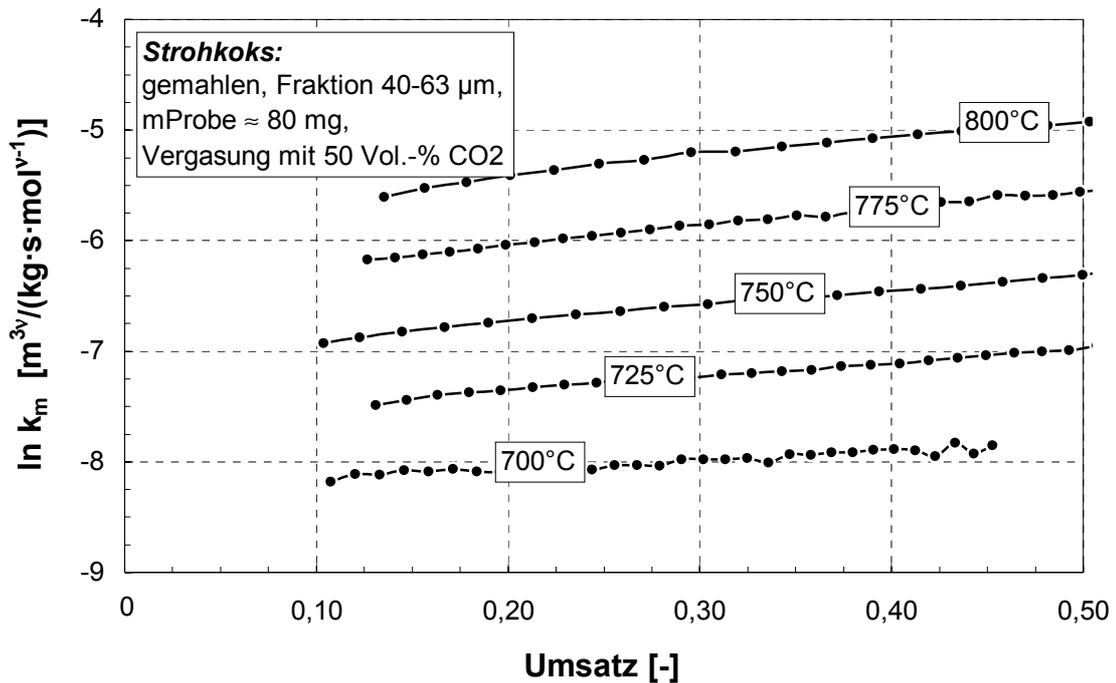


Abbildung 5.20: Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Vergasung von Strohkoks mit Kohlendioxid -

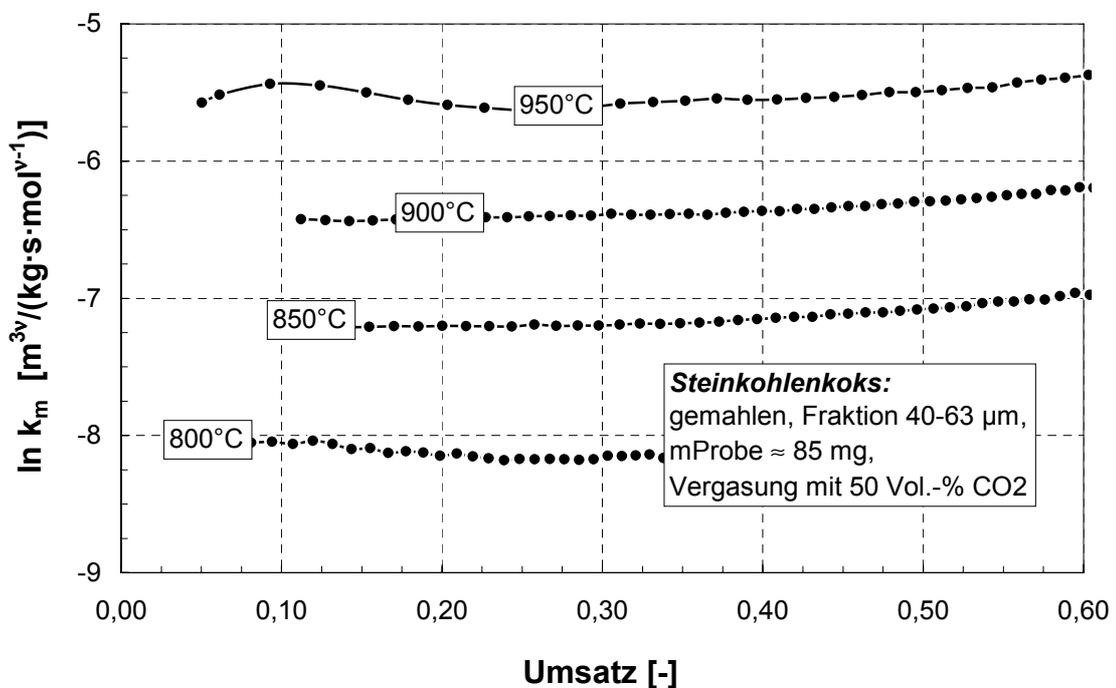


Abbildung 5.21: Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Vergasung von Steinkohlenkoks mit Kohlendioxid -

Während der Verlauf des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten im Falle des Strohkokes über dem Umsatzgrad fast linear ansteigt, bleiben die Werte beim Steinkohlenkoks nahezu konstant. Analoge Auftragungen zeigen ebenfalls horizontale Verläufe für den Braunkohlenkoks und leicht abfallende Verläufe für den Holzkoks (Anhang Abb. 11.28 bis 11.33). Werden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von höheren Umsatzgraden als 0,2 im Arrheniusdiagramm eingetragen, verschiebt sich die Arrheniusgerade des Strohkokes parallel nach rechts zu niedrigeren Temperaturen und höheren Häufigkeitsfaktoren bei gleichbleibenden Aktivierungsenergien.

Die Kurvenverläufe sind offenbar substanzspezifisch. Auch eine Analogie zur Verbrennung ist nicht zu erkennen. Die Verbrennung des Steinkohlenkokes zeigte ausgeprägte Maxima der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, die auf einer sich verändernden inneren Oberfläche mit dem Abbrand beruhen. Vergleichbare Verläufe sollte dann aber auch die endotherme Vergasung des Materials zeigen.

In den Abbildungen wurde der Massenverlust durch Nachpyrolyse während der Aufheizung der Probe als Vergasungsumsatz berücksichtigt, der bei den Wirbelschichtpyrolysekoks ca. 10 Gew.-%, bei den Kohlekoks ca. 5 Gew.-% beträgt. Im Anhang werden für die übrigen Koke die analogen Diagramme beschrieben, die gleichzeitig als Versuchsprotokoll dienen. (Mit den angegebenen formalkinetischen Daten kann leicht auf die ursprüngliche Masseverlustkurve zurückgerechnet werden.)

5.6.1.3 Limitierung des Eduktgasangebots

Die Endothermie der Vergasungsreaktionen ist die Voraussetzung, bei hohen Temperaturen ohne störende Zündeffekte Reaktionskinetiken zu messen. Somit bietet sich die Möglichkeit an, anhand der Vergasung von Kohlekoks mit höheren Einsatzmassen diffusionslimitierte Reaktionsgeschwindigkeiten zu studieren und mit der $k_{m,eff}$ -Modellierung (Kap. 5.5.2) zu vergleichen. Eine Grundannahme der Modellierung war ein ausgeglichenes Konzentrationsprofil des Eduktgases im Unendlichen ($c_{i, \infty} = \text{const}$), das heißt ein hoher Überschuss an Eduktgas, dessen Verdünnung durch die Produktgase vernachlässigt werden kann.

Für die Thermowaage wird vom Hersteller für die Kaltgaszufuhr des Gasgemisches ein Volumenstrom von 100 ml/min empfohlen. Bei höheren Volumenströmen werden die Messungen durch den Strömungswiderstand des Probensträgers und der Probe beeinflusst. Andererseits muß sichergestellt sein, daß bei hohen Reaktionsraten die zugeführte Menge an Eduktgas immer wesentlich größer ist als die umgesetzte Menge. Nach Gleichung 5.26 erfolgt eine rechnerische Abschätzung, welchen Einfluß eine niedrigere Einsatzmasse und eine steigende Gasgeschwindigkeit in der Apparatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt.

$$k_{\max, U=20\%} = \frac{-\frac{\Delta m_C(\dot{V}_{CO_2})}{\Delta t} \Big|_{U=20\%}}{\tilde{M}_C \cdot 0,8 \cdot m_{C,0} \cdot c_{CO_2}^v} \quad \text{Gl. 5-26}$$

Mit Gleichung 5.26 läßt sich ein fiktiver maximaler Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient berechnen. Wenn man annimmt, daß die gesamte Menge des zugeführten CO_2 -

Gases sich in der Apparatur umsetzt, so kann über die Boudouard-Reaktion die Menge an abreagierendem Kohlenstoff abgeschätzt werden bzw. die Reaktionsrate berechnet werden, die meßtechnisch nicht überschritten werden kann. Vorher schon würde sich bereits das thermodynamische Gleichgewicht einstellen und reaktionskinetische Messungen unmöglich machen.

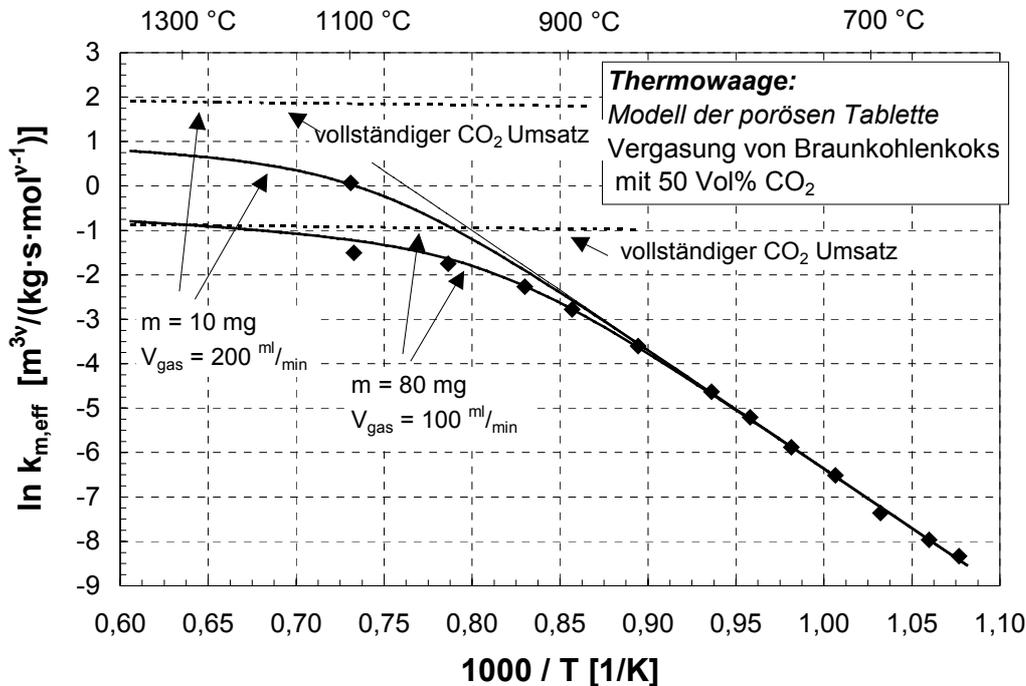


Abbildung 5.22: Meßbereichsbegrenzung in der Thermowaage bei vollständigem Umsatz des CO_2 -Gases

Weiterhin wären dann auch die Bedingungen zur Auswertung der Reaktionskinetik nicht mehr erfüllt, wonach nur eine geringe Menge an CO entstehen darf. Kohlenmonoxid hemmt die Kinetik der Kohlenstoffumsetzung mit CO_2 und müßte im reaktionskinetischen Ansatz mit einem Hemmterm berücksichtigt werden.

Die untere Kurve in Abbildung 5.22 wurde mit dem Modell der porösen Tablette (siehe Kap. 5.5.2.2) für 80 mg Einsatzmasse und 100 ml/min an zugeführtem Gasstrom berechnet. Die Bedingungen entsprechen den in dieser Arbeit gewählten Standardbedingungen. Zur Berechnung der oberen Kurve wurde die Einsatzmasse auf 10 mg reduziert und der zugeführte Gasstrom auf 200 ml/min heraufgesetzt. Für eine vollständige Umsetzung des zugeführten CO_2 -Gases ergeben sich die jeweils gestrichelten Geraden im Arrheniusdiagramm, je nach Einsatzmenge und Volumenstrom.

Es wird deutlich, daß ein Messen von Stofftransporteinflüssen in der Thermowaage bei den gewählten Standardbedingungen (80 mg Einsatzmasse und 100 ml/min Gasvolumenstrom) nur begrenzt im Bereich der Porendiffusion möglich ist. Werden eine geringere Masse (10 mg) und ein höherer Volumenstrom (200 ml/min) eingesetzt, läßt sich das Modell der porösen Tablette durch den obersten Meßpunkt bei 1100 °C bestätigen.

5.6.2 Anwendung der Vergasungsdaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse

Trotz der hohen Reaktivität der Pyrolysekoks verläuft die Verbrennung des unreaktiven Bettmaterials Steinkohlenkoks tausendfach schneller als die Vergasung des reaktivsten Materials Holzkoks. In Tabelle 5.13 sind die auf 21 Vol.-% Eduktgas und 600°C bezogenen Reaktionsraten einander gegenübergestellt.

Tabelle 5.13: Vergleichswerte zur Vergasung von Holzkoks und Verbrennung von Steinkohlenkoks bei 600 °C mit 21 Vol.-% CO₂ bzw. O₂ im Eduktgas

| | Reaktion | $r_m(600^\circ\text{C})$ [kg/kg·h] |
|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Steinkohlenkoks | Verbrennung | 3,04 |
| Holzkoks | Vergasung mit CO ₂ | $8,65 \cdot 10^{-3}$ |

Bei einer Zieltemperatur der Wirbelschicht von 600°C können Vergasungsreaktionen in erster Näherung vernachlässigt werden. Eine genaue Betrachtung muß unter Berücksichtigung der Konzentrationen an Sauerstoff und Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, d.h. von der Reaktorlauflänge, erfolgen. Einer kurzen Zone der Sauerstoffumsetzung im unteren Bereich des Wirbelbettes könnte dann eine vergleichsweise lange Zone für Vergasungsreaktionen folgen. Eine rechnerische Abschätzung wird in Kapitel 6.4 gegeben.

Sollten die Kokspartikel während der Verbrennung im Wirbelbett zünden und die Wärme unter den Wirbelschichtbedingungen nicht abgeführt werden können, dann erreichen die Partikel (Über-)temperaturen, bei denen Vergasungsreaktionen eine Rolle spielen können. Die Partikeltemperatur müßte sich aus dem Gleichgewicht des zugeführten Wärmestroms der Verbrennung und des abgeführten Wärmestroms an das Wirbelbett berechnen lassen. Für die Berechnung des zugeführten Wärmestroms müßten die Stoffübergangsbedingungen, die zeitabhängigen Partikelgrößen und wiederum die Temperatur bekannt sein; zur Berechnung des abgeführten Wärmestroms wäre die Kenntnis des temperatur- und durchmesserabhängigen Wärmeübergangskoeffizienten notwendig.

5.7 Schlußfolgerungen

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Pyrolyse von Kunststoffen und Biomassen, wie sie im mg-Maßstab auf der Thermowaage gemessen wird, ist bei 600°C so schnell, daß sie in einem Wirbelschichtreaktor nicht zeit- bzw. umsatzbestimmend ist. Ausgenommen ist die Kinetik der instationären Aufheizung größerer Partikel. Sie hängt von den Wärmeübergangsbedingungen des Partikels im Reaktionssystem ab und sollte folglich unter Wirbelschichtbedingungen ermittelt werden.

Nach der Pyrolyse von Biomassen verbleibt ein Rückstandskoks von etwa 20 Gew.-% des Ausgangsmaterials. Er ist weitaus reaktiver als der Steinkohlenkoks, der als Bettmaterial in der Wirbelschicht eingesetzt wird. Im Einklang mit dem Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse sollte eine selektive Verbrennung der Pyrolysekoks zur Deckung des Wärmebedarfs im unteren Bereich der Wirbelschicht gelingen. Abhängig von der Partikelgröße wird die Pyrolysekoksverbrennung bei 600°C von Diffusi-

onseinflüssen gehemmt, kann aber durch die Berechnung des effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten abgeschätzt werden. Dagegen verbrennt das Bettmaterial bei 600°C im chemisch kontrollierten Temperaturbereich und somit unabhängig vom gewählten Reaktionssystem. Die genauen Thermowaagedaten werden direkt auf die Wirbelschicht übertragen.

Trotz der hohen Reaktivität der Pyrolysekokse spielen Vergasungsreaktionen bei 600°C in der Wirbelschicht eine untergeordnete Rolle. Eine geringe Umsetzung von Kohlendioxid oder Wasser an gezündeten Kokspartikeln ist dennoch möglich.

Zu den Reaktionsgruppen Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung wurden umfangreiche Untersuchungen an der Thermowaage ausgearbeitet, die hinsichtlich ihrer Anzahl und Genauigkeit nicht an einer Technikumsapparatur durchzuführen wären. Eine hohe Genauigkeit ist Voraussetzung für eine Überprüfung der Meßdaten mit rechnerischen Ansätzen oder für die Extrapolation der gemessenen Daten. Einzelne Prozeßgrößen der autothermen Wirbelschichtpyrolyse lassen sich nicht in der Thermowaage bestimmen. Dies sind z.B. die Pyrolysezeiten grobstückiger Materialien, das Zündverhalten ihrer Rückstandskokse sowie ihre diffusionskontrollierten Abbrandzeiten unter Wirbelschichtbedingungen. Infolgedessen wurde eine weitere Apparatur notwendig, die reaktionskinetische Messungen unter Wirbelschichtbedingungen erlaubt, um die ausstehenden Größen zu bestimmen bzw. die Thermowaagedaten zu validieren.

6 Die diskontinuierliche Sandwirbelschicht zur Bestimmung von Pyrolyse- und Abbrandraten unter Wirbelschichtbedingungen

Die Beschränkungen der thermogravimetrischen Untersuchungen auf kleine Partikeldurchmesser und niedrige Probemassen im mg-Bereich führten zu der Idee, einen Wirbelschichtreaktor zu bauen, in dem reaktionskinetische Untersuchungen zur Pyrolyse und zur Pyrolysekoksverbrennung unter Wirbelschichtbedingungen möglich sind.

Kapitel 6 beschreibt neben der Konzeption und dem Aufbau der Apparatur die Entwicklung einer geeigneten Versuchsdurchführung und Auswertemethodik, über die die Meßergebnisse mit den Thermowaageversuchen vergleichbar werden. Die Experimente beschränken sich im wesentlichen auf die Materialien Holz bzw. Holzkoks sowie das Bettmaterial Steinkohlenkoks und wurden zum Teil im Rahmen von Diplomarbeiten durchgeführt [Opp98], [Lei97].

6.1 Zielsetzung, Konzeption und Aufbau der Anlage

Die Mechanismen, nach denen die thermische Zersetzung organischer Materialien wie Biomassen oder Kunststoffe ablaufen, sind komplex und im Detail nicht bekannt. Mit der Bestimmung der Formalkinetik der Pyrolyse wird die globale Reaktionsgeschwindigkeit der Summe aller beteiligten Reaktionen wiedergegeben und ihre Abhängigkeiten von äußeren Einflüssen wie Temperatur oder Druck. Die Extrapolation der thermogravimetrischen Versuche aus Kapitel 5 zeigt, daß die Formalkinetik der Pyrolyse bei 600°C so schnell ist, daß sie nicht geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtumsetzung im geplanten autothermen Pyrolysewirbelschichtreaktor werden dürfte.

In thermogravimetrischen Versuchen wird meist die im Ofenraum meßbare Temperatur mit der Temperatur der 50 µm großen Partikel gleichgesetzt. Zudem wird bei niedrigen Probemassen eine Temperaturänderung der Probe aufgrund von Exothermie- oder Endothermieeffekten vernachlässigt.

Für größere Partikel wird der Aufheizvorgang während der Pyrolyse geschwindigkeitsbestimmend, das heißt es stellt sich ein zeitabhängiges Temperaturprofil im Partikel ein, das zudem von der Wärmetönung der Summe aller ablaufenden Reaktionen abhängt. Die Dauer der instationären Aufheizung des Partikels entspricht dann der Pyrolysezeit und läßt sich aus den Stoffdaten und den Wärmeübergangsbedingungen des Partikels zu seiner Umgebung abschätzen. Formal berechnet sich die Aufheizzeit aus der Wärmeleitfähigkeit des Partikels und dem Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Fluid und Partikel, der seinerseits von Partikelgröße, Leitfähigkeiten und Strahlungseigenschaften der Materialien abhängt. Die empirischen Korrelationen in der Literatur [Slü88] wurden meist für homogene inerte Materialien und idealisierte Reaktorsysteme abgeleitet.

Zur Beurteilung, ob gemäß dem Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse die Pyrolysevorgänge auch grobstückiger Partikel hinreichend schnell ablaufen, war es notwendig, Pyrolyseraten unter vergleichbaren Wärmeübergangsbedingungen aufzuzeichnen. Eine Wirbelschicht ist für solche Versuche besonders geeignet, weil unter

Verwendung kleiner Partikel als Bettmaterial hohe Wärmübergangskoeffizienten zu einem ausgeglichenen Temperaturprofil im Wirbelbett führen. Ein gradientenfreier, das heißt isothermer Reaktor sollte die Voraussetzung für jede kinetische Messung sein. Als weiteres Ziel sollte es in der Sandwirbelschicht möglich sein, die unter Wirbelschichtbedingungen entstandenen Pyrolysekokse im gleichen Versuch abzubrennen und die Versuchsdaten nach einer formalkinetischen Auswertung mit den Daten der Thermowaage zu vergleichen.

Bei Probemassen von einigen Gramm im Vergleich zu mehreren Kilogramm Bettmaterial scheidet das thermogravimetrische Meßprinzip aus, um den Reaktionsfortschritt während der Pyrolyse und der Verbrennung zu verfolgen. Besser geeignet ist die zeitaufgelöste Messung der Produktgaskonzentrationen, wie zum Beispiel im Falle der Verbrennung die Messung der CO, CO₂-Abgaskonzentrationen mit Infrarotgeräten.

Problematisch ist die zeitaufgelöste Messung der Produkte, die während der Pyrolyse entstehen und mit dem Wirbelgasstrom ausgetragen werden. Pyrolysewachse und -öle sind flüchtige Verbindungen mit unterschiedlichen Kettenlängen, die bei Raumtemperatur flüssig oder fest vorliegen können. Eine Heißgasprobenziehung im Sekundentakt mit anschließender GC-Analyse ist zu aufwendig, ein heißgasgängiges Massenspektrometer stand nicht zur Verfügung. Auch vor einem Flammenionisationsdetektor zur Kohlenwasserstoffmessung müssen kleine Kondensattropfen der Pyrolyseprodukte abgetrennt werden, was je nach Einsatzmaterial zu einer unvollständigen Massenbilanz führt.

Die Idee der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht beinhaltet einen minimalfluidisierten Sandwirbelbettreaktor, der abmessungsgleich zur Kokswirbelschicht (Kap. 7) und unter Verwendung von feinem Sand (100-300 µm) als Bettmaterial die gleichen Wärmeübergangsbedingungen besitzt wie das Reaktorkonzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse. In Abbildung 6.1 ist das Prinzipbild der Anlage enthalten.

Als Wirbelgas können Sauerstoff, Stickstoff, Druckluft oder Kohlendioxid oder eine Mischung aus diesen Gasen verwendet werden. Über die Druckminderer, die Massendurchflußregler, die Misch- und Regelvorrichtung und den Gasvorwärmer gelangt das Wirbelgas in den Reaktor. Die Anordnung der Gasdosierung ermöglicht das schnelle Umschalten von einem geregelten Gasstrom, z.B. Stickstoff, auf einen anderen, z.B. Druckluft. Hierfür ist die Dosierung jeder Gaskomponente mit einem Bypass ausgestattet. Das Gas kann mit Hilfe eines Dreiwegemagnetventils im Bypass in die Umgebung abgeblasen werden, bis sich der Volumenstrom auf den Sollwert eingeregelt hat. Der so eingeregelt Gasstrom wird über das Magnetventil auf den Wirbelschichtreaktor aufgeschaltet, während der zuvor verwendete Gasstrom ebenfalls mit Hilfe eines Magnetventils abgeschaltet wird. Der Fluidisierungszustand des Wirbelbettes wird so vor und nach dem Umschaltvorgang gleich gehalten, und zudem werden Druckstöße vermieden.

Die Beheizung des Wirbelschichtreaktors erfolgt durch eine elektrische Schalenheizung mit 10 kW Leistung, die über die Temperatur auf der Außenfläche des Reaktors geregelt wird. Zur Minimierung der Wärmeverluste ist der gesamte Reaktor mit einer 100 mm dicken Aluminiumoxid-Fasermaterialschicht gedämmt.

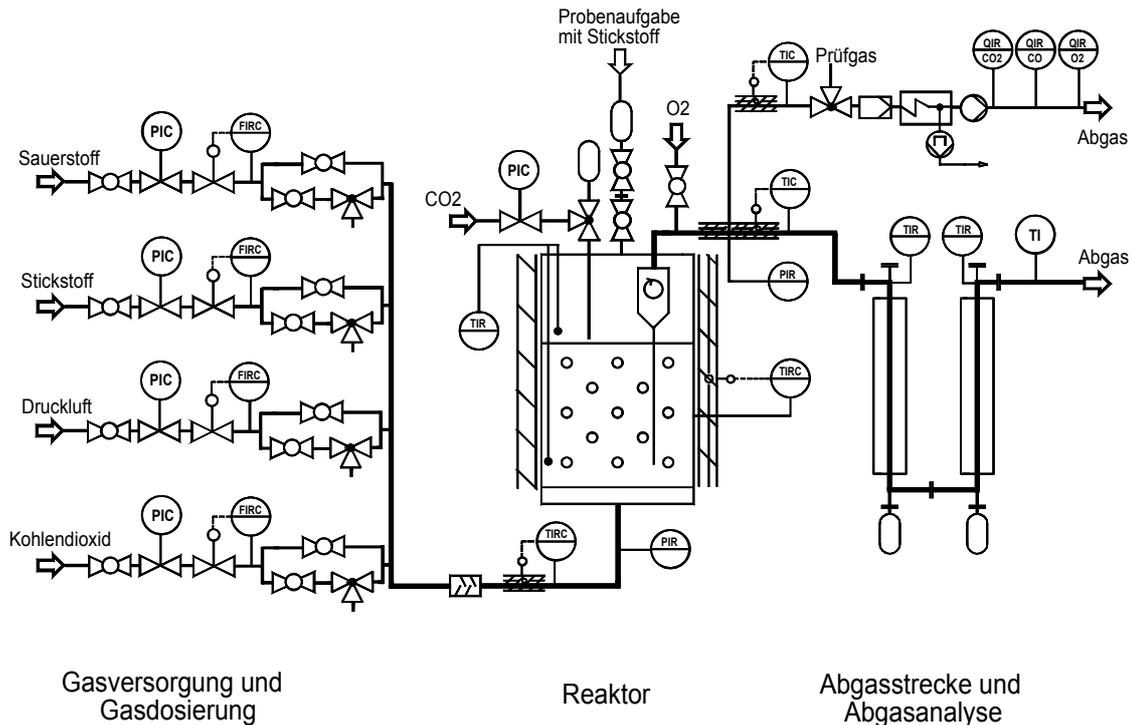


Abbildung. 6.1: Schematisches Verfahrensfliessbild der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht

Zum Aufwerfen der festen Proben ist im Deckelflansch des Reaktors ein Schleusensystem vorgesehen, das aus zwei Kugelhähnen und einer Kammer besteht. Ein hitzebeständiger Kugelhahn ist fest auf dem Reaktordeckel montiert, während der zweite über eine Swagelok-Verbindung von der Anlage gelöst werden kann. Die feste Probe wird in die oberhalb des zweiten Hahnes liegende Kammer eingefüllt und die Kammer mit Stickstoff gespült. Nach Wiederherstellung der Schraubverbindung wird die Probe durch kurzzeitiges Öffnen der beiden Hähne aufgeworfen, wahlweise auch mit Stickstoff als Spülgas.

Nach Durchströmen der Quarzsandbettschüttung, die sich über dem als Krückstockboden ausgeführten Strömungsverteiler befindet, werden das Wirbelgas sowie anfallende Pyrolyse- oder Verbrennungsgase über einen innenliegenden Zyklon abgezogen. Durch Zugabe von Sauerstoff in der beheizten Abgasleitung erreicht man die Oxidation von flüchtigen Pyrolyseprodukten zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Ein Teilstrom des Abgases wird mit einer Membranpumpe (max. 250 l/h bei atmosphärischem Druck) abgezogen und über eine weitere beheizte Verbrennungsleitung sowie einen Filter und einen Kondensator den Gasanalysegeräten zugeleitet. Der Hauptstrom des Abgases gelangt über zwei Luftrohrkühler und ein Aktivkohlekoksbedt in die Abluftanlage. Durch die Nachverbrennung der Pyrolysegase wird die Messung der Pyrolysekinetik auf eine einfache (zeitaufgelöste) Messung der CO- und CO₂-Konzentrationen mit Infrarotgeräten reduziert.

Das Übertragungsverhalten der Anlage, vom Entstehungsort der Pyrolysegase bis zur Messung in den online-Analysegeräten, muß entsprechend rechnerisch berücksichtigt werden, beispielsweise durch eine Fourier-Transformation (siehe Kap. 6.2.2.1). Im Deckel des Reaktors befindet sich hierfür eine Vorrichtung zur Aufgabe eines defi-

nieren Kohlendioxid-Kalibriersignals. Ein Druckbehälter mit einem Volumen von 100 cm³ wird über ein Dreiwegemagnetventil mit Kohlendioxid unter einem Druck von 5 bar gefüllt. Durch Betätigung des Magnetventils wird der Inhalt des Druckbehälters über eine Lanze direkt oberhalb des Wirbelbettes in den Reaktor injiziert und ein Kalibrierungssignal erzeugt, das das Übertragungsverhalten der Anlage und das Antwortverhalten der Meßgeräte beinhaltet¹. Die injizierte Kohlendioxid-Menge wird gleichzeitig als innerer Standard zur Bilanzierung und Auswertung herangezogen.

Zur Abgasanalyse werden ein NDIR-Betriebsphotometer² (Uras 10 E) und ein Sauerstoffanalysator³ (Magnos 6 G) der Firma Hartmann und Braun verwendet. Die Gasanalysegeräte besitzen einen zusätzlichen Bypass, der es ermöglicht, einen größeren Volumenstrom aus dem Abgas abzuziehen als für die eigentliche Messung nötig wäre. Dies verkürzt das Ansprechverhalten der Meßgeräte erheblich. Die reine Totzeit zwischen Injektion und erster Reaktion der Meßgeräte liegt bei 2 Sekunden.

Weitere konstruktive Details und Betriebsparameter der Sandwirbelschicht sind in Tabelle 6.1 aufgeführt: Der Wirbelschichtreaktor besteht aus Edelstahl (1.4572) und hat einen Innendurchmesser von 155 mm, eine Wandstärke von 4 mm sowie eine Höhe von 0,7 m. Die Schüttungshöhe des Bettes beträgt 0,4 m, der Durchmesser des als Bettmaterial verwendeten naßklassierten Quarzsandes (im Mittel) 0,16 mm und die Dichte des Sandes 2650 kg/m³. Der Fluidisierungszustand des Bettes kann anhand der Messung des Absolutdruckes vor und hinter dem Reaktor bestimmt werden. Zur Messung der Temperatur im Reaktor werden sechs Thermoelemente vom Typ K (Ni-Cr-Ni) verwendet. Drei dieser Temperaturmeßstellen befinden sich im Sandbett auf verschiedenen vertikalen und radialen Positionen. Die Temperatur im Freeboard über dem Wirbelbett wird durch zwei Thermoelemente gemessen, die ebenfalls radial verschieden positioniert sind.

Tabelle 6.1: Betriebsdaten der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht

| | |
|--|--------------------|
| Reaktormaterial | Edelstahl (1.4572) |
| Reaktordurchmesser | 155 mm |
| Reaktorhöhe | 0,7 m |
| Bettmaterial | Quarzsand |
| Mittlerer Bettpartikeldurchmesser | 0,16 mm |
| Betthöhe | 0,4 m |
| Leerrohrgeschwindigkeit | ca. 0,1 m/s |
| Pyrolysetemperatur | 600°C |
| Verbrennungstemperatur | 350-730°C |

¹ Die Proben pyrolysieren im oberen Bereich der Wirbelschicht. Die Rückstandskokse neigen zum Aufschwimmen und werden immer wieder neu untergemischt. Eine Rückvermischung der Pyrolysegase in der minimalfluidisierten Wirbelschicht wird vernachlässigt.

² Es stehen jeweils zwei Meßbereiche zur Verfügung. Für Kohlenmonoxid die Bereiche 0 bis 500 ppm und 0 bis 20 Vol.-% und für Kohlendioxid 0 bis 2000 ppm und 0 bis 20 Vol.-%.

³ Der Sauerstoffanalysator benutzt das paramagnetische Verhalten des Sauerstoffes als Meßprinzip. Es stehen drei Meßbereiche zur Verfügung: 0 bis 10 Vol.-%, 0 bis 25 Vol.-% und 0 bis 50 Vol.-%.

Die Meßdatenerfassung und Regelung der Anlage erfolgt durch einen PC, der über eine serielle Schnittstelle RS-232 mit der Interface Einheit der Firma Datascan (Typ 7320 und 7050) und den Meß- und Regeleinheiten verbunden ist. Die Meßdaten werden zweimal pro Sekunde abgefragt und gespeichert. Für die Steuerung der elektrischen Heizung ist noch zusätzlich eine Impulspaketkarte zwischengeschaltet. Als Software kommt das Programm Labtech Control zum Einsatz.

6.2 Versuchsdurchführung und Auswertemethodik

6.2.1 Vorversuche

In Vorversuchen werden die Funktionsfähigkeit bzw. das Betriebsverhalten der Anlage und ihrer Einzelkomponenten getestet. Im Sinne einer Systemkontrolle werden die folgenden Punkte der Reihe nach ausgeführt:

- Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit
- Bestimmung des Temperaturverlaufs im Wirbelbett
- Kalibrierung der Meßgeräte
- Reproduzierbarkeit der Kohlendioxid-Kalibrierpeaks
- Herstellung von Wirbelschichtpyrolysekoks (zu Vergleichszwecken)

Die Wirbelgasgeschwindigkeit, ausgedrückt als Vielfaches der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, kennzeichnet den Zustand einer Wirbelschicht. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit hängt von den Materialeigenschaften des Feststoffs und der Schüttungshöhe des Bettes ab. Stationäre Wirbelschichten werden zumeist beim zwei- bis dreifachen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit betrieben. Ihre Messung kann auf zweierlei Weise erfolgen: Nach der visuellen Methode wird der Volumenstrom des Wirbelgases bei geöffnetem Wirbelschichtreaktor so lange erhöht, bis die Ausbildung eines fluidisierten Zustandes durch Blasenbildung an der Oberfläche beobachtet werden kann. Bei der zweiten Methode wird die Geschwindigkeit der Minimalfluidisation aus einer Auftragung des Bettdruckverlustes über der Gasgeschwindigkeit ermittelt. Zur Bestimmung des Bettdruckverlustes sind zwei Messungen notwendig. Zunächst wird der Druckverlust des Krückstockbodens (leerer Reaktor) bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten gemessen. Anschließend wird der Reaktor wieder mit dem Sandbettmaterial befüllt und der gesamte Druckverlust von Bett und Krückstockboden ermittelt. Durch Differenzbildung läßt sich nun der Druckverlust des Bettes über der Gasgeschwindigkeit auftragen. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit wird graphisch aus einer Tangentenkonstruktion bestimmt, die aus Abbildung 11.34 im Anhang hervorgeht. Aus der Konstruktion ergibt sich ein Wert von 0,0325 m/s für die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} bei Raumtemperatur.

Anschließend wird der Reaktor auf Zieltemperatur aufgeheizt und ca. eine Stunde auf diesem Temperaturniveau gehalten. Drei der sechs Thermoelemente des Reaktors befinden sich an verschiedenen radialen und vertikalen Positionen im Wirbelbett. Abbildung 11.35 im Anhang zeigt die Konstanz der Temperatur bei einer Regelungsabweichung von $\pm 2^\circ\text{C}$. Das Temperaturprofil im Reaktor ist vollkommen ausgeglichen.

Vor und während der Aufheizung werden die Gasanalysegeräte mit den in Tabelle 6.2 aufgeführten Gasen kalibriert. Der Nullpunktsabgleich erfolgt mit Stickstoff, der Endpunktsabgleich bei 80% des Meßbereichs mit entsprechenden Prüfgasen.

Tabelle 6.2: Prüfgase zur Kalibrierung

| Prüfgas | Konzentration | Begleitgas |
|-------------------|---------------|------------|
| Stickstoff 5.5 | - | - |
| Kohlendioxid 4.5 | 800 ppm | Stickstoff |
| Kohlendioxid 4.5 | 16 Vol.-% | Stickstoff |
| Kohlenmonoxid 1.8 | 400 ppm | Stickstoff |
| Kohlenmonoxid 1.8 | 16 Vol.-% | Stickstoff |

In Kapitel 5.2 wurde bereits die Herstellung von Wirbelschichtpyrolysekoks in der Sandwirbelschicht erwähnt. Je nach Bedarf werden eine oder mehrere Chargen von Pyrolysegut dem unter Stickstoff aufgeheizten Wirbelbett aufgeworfen und pyrolysiert. Nach Abkühlen und Öffnen des Reaktors wird dessen Inhalt abgesaugt und der Koks vom Bettmaterial durch Klassierung getrennt. Die Kokse werden bezüglich ihrer Reaktivität auf der Thermowaage untersucht oder zu Vergleichszwecken der versuchsbereiten Wirbelschicht neu aufgeworfen und verbrannt.

6.2.2 Bilanzierung und kinetische Auswertung nach isothermer Versuchsdurchführung

Vor Beginn eines Versuchs wird dem Reaktor Sauerstoff zugegeben, um eventuell vorhandenen Restkohlenstoff abzubrennen. Ist die Kohlendioxidkonzentration unter 50ppm abgefallen, wird die Anlage auf Stickstoff umgeschaltet und ist betriebsbereit. Abbildung 6.2 zeigt exemplarisch den Versuchsablauf für die Pyrolyse von Holzwürfeln mit anschließender Verbrennung der formstabilen Holzkokswürfel. Zunächst werden (zwei) Kohlendioxid-Kalibriersignale aufgezeichnet:

Eine definierte Kohlendioxidmenge, berechnet nach Gleichung 6-1, wird aus einem Druckbehälter über eine Lanze in die Wirbelschicht injiziert. Sie erzeugt ein Kalibrierungssignal, welches das Übertragungsverhalten der Anlage bei Reaktionstemperatur und das Antwortverhalten der Meßgeräte beschreibt. Die Peakhöhe und -breite des Signals ist abhängig von den jeweiligen Versuchsbedingungen wie Temperatur und Wirbelgasgeschwindigkeit.

$$m_{CO_2, Kal} = \frac{(p_{CO_2} - p_u) \cdot V_{Beh} \cdot \tilde{M}_{CO_2}}{Z_{CO_2} \cdot R_0 \cdot T_u} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Durch mehrfache Aufgabe des Signals wird die Reproduzierbarkeit der Kalibrierung gezeigt. Die Auswertung des Signals, das heißt die Integration der Kohlendioxidkonzentration über der Zeit gemäß Gleichung 6-2, zeigte einen Reproduktionsfehler von $\pm 3\%$.

$$m_{CO_2, Kal} \approx \tilde{M}_{CO_2} \cdot \dot{N} \cdot \sum_{Kalibrierung} \tilde{y}_{CO_2} \cdot \Delta t \quad \text{Gl. 6-2}$$

In Gleichung 6-2 ist \dot{N} der Stoffmengenstrom im Reaktor und Δt die Zeitdifferenz zwischen zwei Konzentrationsmeßwerten. Des weiteren wird die aufgegebene Kohlendioxidmenge in Kapitel 6.2.2 als innerer Standard zur Bilanzierung und Auswertung herangezogen.

Nach Abklingen des Kalibriersignals auf Werte unter 50 ppm werden die luftgetrockneten Holzwürfel über das Schleusensystem dem Wirbelbett aufgeworfen. Die entstehenden Pyrolysegase werden zusammen mit dem Wirbelgas Stickstoff über den Zyklon abgeführt und in der beheizten Abgasleitung mit zugesetztem Sauerstoff verbrannt. Der zeitliche Verlauf der Pyrolysevorgänge wird als CO₂- bzw. CO-Signal (untere Linie) festgehalten.

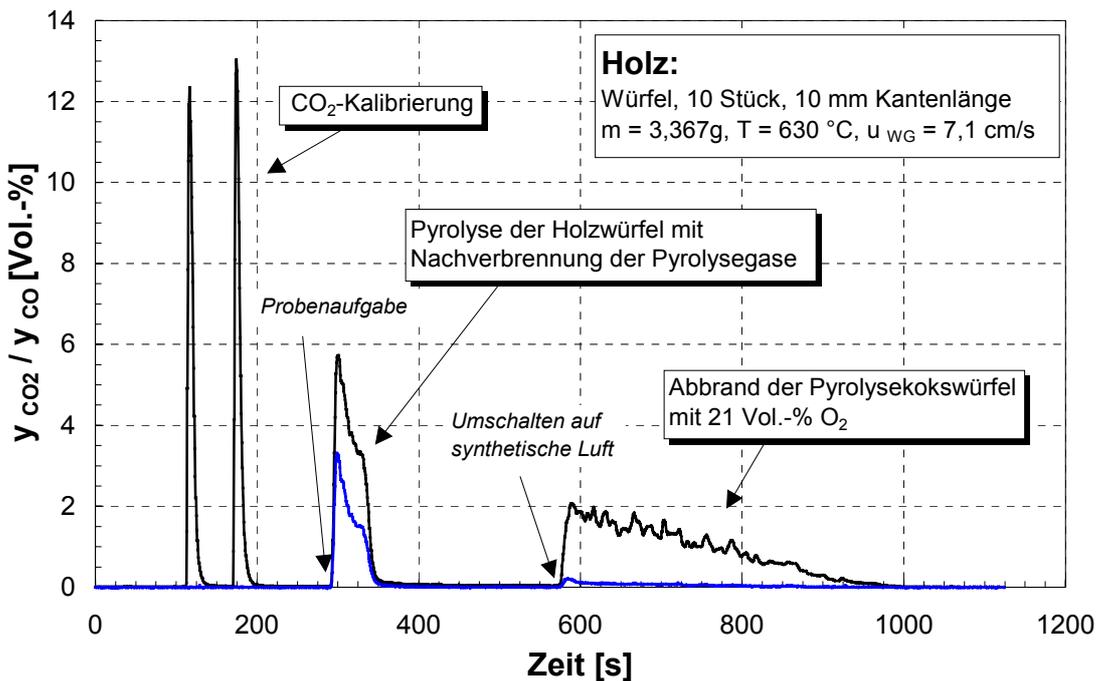


Abbildung 6.2: Versuchsablauf an der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Holzwürfeln mit anschließender Verbrennung der Holzkokswürfel unter Wirbelschichtbedingungen

Anschließend werden die Gasversorgung des Reaktors von Stickstoff auf Druckluft (21Vol.-% O₂) umgeschaltet und die im Bett verbliebenen Kokswürfel verbrannt. Der zeitliche Verlauf wird wiederum über die CO-, CO₂-Meßgeräte aufgezeichnet.

6.2.2.1 Entfaltung mittels Fast-Fourier-Transformation

Aufgrund der Ansprechzeit der Gasanalysegeräte und des Übertragungsverhaltens des Wirbelschichtreaktors können die zu einem bestimmten Zeitpunkt entstehenden Produktgaskonzentrationen nur zeitverzögert im Abgas gemessen werden. Der Einfluß des Übertragungsverhaltens kann nach der Methode der Fast-Fourier-Transformation berücksichtigt werden. Hierbei wird das Antwortsignal der Kohlendioxidinjektion als das Ergebnis eines durch das Übertragungsverhalten veränderten, ursprünglich als Dirac-Impuls der Anlage aufgegeben Kohlendioxidsignals verstanden. Das Antwortsignal wird der Messung der Pyrolyse und des Koksabbrandes folgendermaßen zugrunde gelegt: Durch eine Fourier-Transformation des gemessenen Kohlendioxid-

Kalibrierungssignals und des Abbrandsignals und anschließender Division im transformierten Bereich kann nach der Rücktransformation das eigentliche Pyrolyse- bzw. Abbrandsignal errechnet werden. Der Vergleich des gemessenen und des errechneten (entfalteten) Signals ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

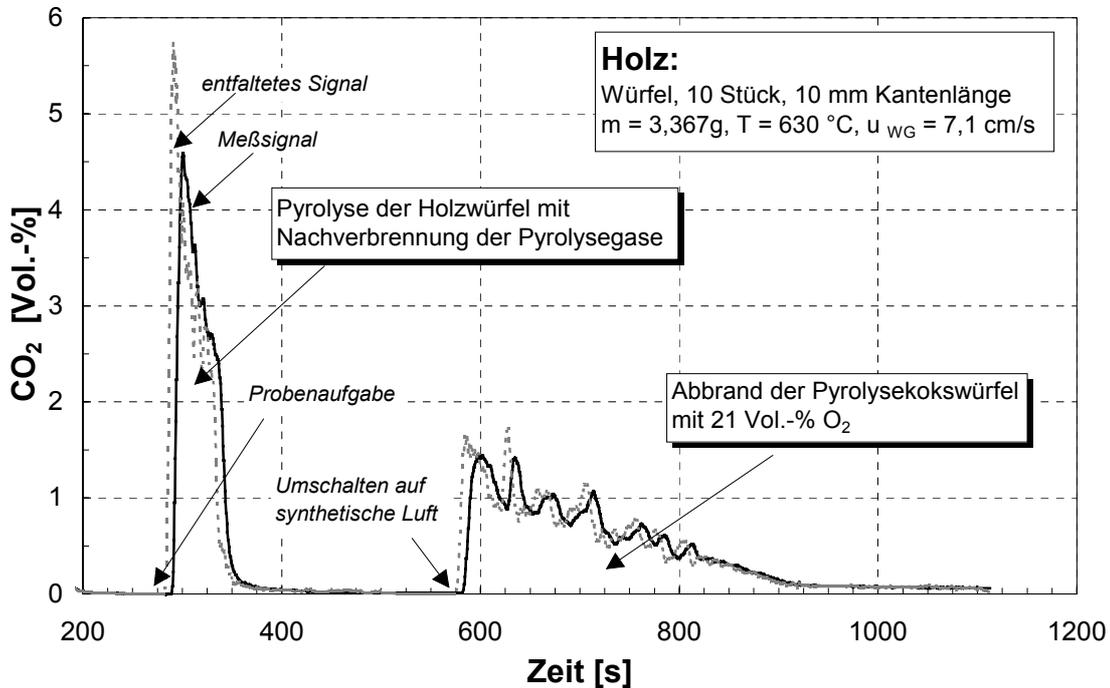


Abbildung 6.3: Übertragungsverhalten der Sandwirbelschicht

Die durchgezogene Linie stellt das gemessene Originalsignal, die gestrichelte Linie das entfaltete Kohlendioxidssignal dar. Die Anstiege und Meßwertänderungen des entfalteten Signals sind steiler, und der gesamte Verlauf ist um wenige Sekunden auf der Zeitachse zu kleineren Werten verschoben.

Nach separater Integration des ursprünglichen Pyrolyse- und des Abbrandsignals werden die T_{90} -Zeiten berechnet. Sie entsprechen der Zeit, nach der 90% des integrierten Signals erfaßt wurden. Die jeweiligen T_{90} -Zeiten der entfalteten Signale liegen wenige Sekunden niedriger.

Die Methode der Entfaltung nach der Fast-Fourier-Methode setzt 2^n Werte (üblicherweise werden 1024 Werte verwendet) voraus, die keine sprunghafte Änderung zwischen den Werten zeigen dürfen, was aber bei realen experimentellen Werten meistens der Fall ist. Die Meßdaten müssen daher vor und nach der Transformation aufwendig durch Mittelwertbildung geglättet werden. Bei einer maximalen Erfassungsrate von zwei Werten pro Sekunde, vorgegeben durch die Übertragungsrate der Datenerfassungsmodule, hat auch diese Entfaltungsmethode ihre apparatebedingten Grenzen. Sie liegt etwa bei der doppelten Zeit des Kalibrierungssignals, das heißt bei etwa 30-40 Sekunden.

Da das entfaltete Pyrolyse- und Abbrandsignal nur um wenige Sekunden verschoben ist und für die kinetische Auswertung des Abbrands vernachlässigbar ist, wird diese Entfaltungsmethode nur im Einzelfall, zur Diskussion des qualitativen Verlaufs, durchgeführt.

6.2.2.2 Bilanzierungsmethode

Üblicherweise werden technische Reaktoren über Volumenströme bilanziert. In diesem Fall wird eine Bilanzierung über einen inneren Standard, der dem integrierten Kalibrierungssignal entspricht, der herkömmlichen Bilanzierungsmethode vorgezogen. Neben einer einfachen und reproduzierbaren Auswertung der Kalibrierung bei verschiedenen Betriebszuständen der Wirbelschicht bietet diese Methode den Vorteil, daß die Teil- bzw. Gesamtvolumenströme des Reaktors nicht bekannt sein müssen. Die folgende Ableitung der Bilanzgleichungen verdeutlicht dies:

Wie bereits erläutert, werden an der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht die CO_2 bzw. CO-Konzentrationen in einem abgezweigten Teilgasstrom des Abgases gemessen:

$$\tilde{y}_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{N}_{\text{CO}_2}}{\dot{N}} \Bigg|_{\text{Analyse}} = \frac{\dot{N}_{\text{CO}_2}}{\dot{N}} \Bigg|_{\text{Reaktor}} \quad \text{Gl. 6-3}$$

$$\tilde{y}_{\text{CO}} = \frac{\dot{N}_{\text{CO}}}{\dot{N}} \Bigg|_{\text{Analyse}} = \frac{\dot{N}_{\text{CO}}}{\dot{N}} \Bigg|_{\text{Reaktor}} \quad \text{Gl. 6-4}$$

Der momentane Kohlenstoffmassenstrom während eines Versuchs ergibt sich in Abhängigkeit des Stoffstroms im Reaktor \dot{N} zu:

$$\dot{m}_c = \tilde{M}_c \cdot (\tilde{y}_{\text{CO}_2} + \tilde{y}_{\text{CO}}) \cdot \dot{N} \quad \text{Gl. 6-5}$$

Die gesamte Menge an Kohlenstoff, die sich während eines Versuchs umsetzt, erhält man durch Integration des Kohlenstoffmassenstroms über die Versuchsdauer t :

$$m_{c,0} = \tilde{M}_c \cdot \int_0^t (\tilde{y}_{\text{CO}_2} + \tilde{y}_{\text{CO}}) \cdot \dot{N} \cdot dt \quad \text{Gl. 6-6}$$

Ersetzt man die Integration durch eine Summation und nimmt den Stoffstrom abschnittsweise als konstant an, so ergibt sich die gesamte umgesetzte Menge an Kohlenstoff zu:

$$m_{c,0} \approx \tilde{M}_c \cdot \dot{N} \cdot \sum_{\text{Versuch}} (\tilde{y}_{\text{CO}_2} + \tilde{y}_{\text{CO}}) \cdot \Delta t \quad \text{Gl. 6-7}$$

In Gleichung 6-7 ist der Stoffstrom \dot{N} im Reaktor unbekannt. Wird unmittelbar vor oder nach einem Koksabbrandversuch und bei gleichbleibendem Stoffmengenstrom \dot{N} [mol/s] im Reaktor ein Kalibrierversuch mit einer vorgegebenen Kohlendioxid-Masse $m_{\text{CO}_2, \text{Kal}}$ durchgeführt, so berechnet sich letztere analog zu den oben angegebenen Gleichungen aus Gleichung 6-2 und ist nach Gleichung 6-1 bekannt.

Gleichung 6-2 wird nach dem Stoffstrom \dot{N} im Reaktor aufgelöst und in Gleichung 6-7 eingesetzt. Dadurch wird der Wert des Stoffstroms nicht mehr benötigt, und die Ge-

samtmasse an Kohlenstoff, die sich während eines Versuchs umsetzt, kann ohne die Kenntnis der Volumenströme bestimmt werden:

$$m_{C,0} \approx \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}} \cdot \frac{m_{CO_2, Kal}}{\sum_{\text{Kalibrierung}} \tilde{y}_{CO_2} \cdot \Delta t} \cdot \sum_{\text{Versuch}} [\tilde{y}_{CO_2} + \tilde{y}_{CO}] \cdot \Delta t \quad \text{Gl. 6-8}$$

Um die Meßapparatur und Methode zu überprüfen, wird der Nachweis einer geschlossenen Kohlenstoffbilanz für die Pyrolyse- und Abbrandversuche geführt. Die Menge an Kohlenstoff der Einsatzmaterialien Holz und Steinkohlenkoks ist aus der Elementaranalyse bekannt (siehe Kapitel 5.2). Das Verhältnis von wiedergefundener Menge an Kohlenstoff zu eingesetzter Menge ergibt den Wert für die Kohlenstoffbilanz. Es ergeben sich Werte zwischen 90 - 98%, die im Rahmen der Genauigkeit der Meßwerte für eine reaktionskinetische Auswertung der Versuche ausreichend sind.

6.2.2.3 Formalkinetische Auswertung des Koksabbrandes

Der massenbezogene formalkinetische Potenzansatz für die Bestimmung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten wurde in Kapitel 5.3 für die Verbrennungsversuche abgeleitet:

$$k_m(t) = \frac{-\frac{\Delta m_C(t)}{\Delta t}}{\tilde{M}_C \cdot m_C(t) \cdot c_{O_2}^v} \quad \text{Gl. 6-9}$$

Die Konzentration des Sauerstoffes wird nach dem idealen Gasgesetz berechnet:

$$c_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{R_0 \cdot T} = \frac{p_{ges}}{R_0 \cdot T} \cdot \tilde{y}_{O_2} \quad \text{Gl. 6-10}$$

Analog zu Gleichung 6.8 ergibt sich für den momentanen Kohlenstoffmassenstrom beim Abbrand des Koksteilchens:

$$\frac{\Delta m_C}{\Delta t} \approx \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}} \cdot \frac{m_{CO_2, Kal}}{\sum_{\text{Kalibrierung}} \tilde{y}_{CO_2} \cdot \Delta t} \cdot [\tilde{y}_{CO_2} + \tilde{y}_{CO}] \quad \text{Gl. 6-11}$$

Er ist proportional zu den Konzentrationsmeßwerten und entspricht daher im Verlauf der Darstellung des Abbrandes in Abbildung 6.3. Die während des Abbrandes im System noch vorhandene Menge an Kohlenstoff $m_C(t)$ ist die Einsatzmenge vor Beginn des Abbrandversuchs (nach Beendigung der Pyrolysereaktion) abzüglich der bereits umgesetzten Kohlenstoffmasse. Die Meßwerte der Konzentrationen an CO_2 und CO werden dazu über die bis dahin jeweils verstrichene Versuchsdauer t aufsummiert:

$$m_C(t) = m_{C,0} - \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{CO_2}} \cdot \frac{m_{CO_2, Kal}}{\sum_{\text{Kalibrierung}} \tilde{y}_{CO_2} \cdot \Delta t} \cdot \sum_{\text{Abbrand}}^t [\tilde{y}_{CO_2} + \tilde{y}_{CO}] \cdot \Delta t \quad \text{Gl. 6-12}$$

Die Reaktionsordnungen wurden unter Variation des Sauerstoffpartialdruckes an der Thermowaage von Leick [FZK97] bestimmt und ebenfalls für die Auswertung der Versuche in der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht herangezogen. Die verwendeten Reaktionsordnungen sind in Tabelle 6.3 angegeben.

Tabelle 6.3 Reaktionsordnungen [FZK97]

| | Reaktionsordnung ν [-] |
|----------------|----------------------------|
| Holzkok | 0,59 |
| Steinkohlenkok | 0,58 |

Mit Gleichung 6-9 wird der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient zu jedem Zeitpunkt bestimmt und über die Zeit aufgetragen. Mit der Definition des Umsatzes in Gleichung 6-13 wird der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient auch analog zur Auswertung der Thermowaageversuche bei isothermer Versuchsdurchführung über den Umsatz aufgetragen.

$$U = \frac{m_{C,0} - m_C(t)}{m_{C,0}} \quad \text{Gl. 6-13}$$

Dies ist in Abbildung 6.4 exemplarisch für die Verbrennung von Holzkokswürfeln gezeigt:

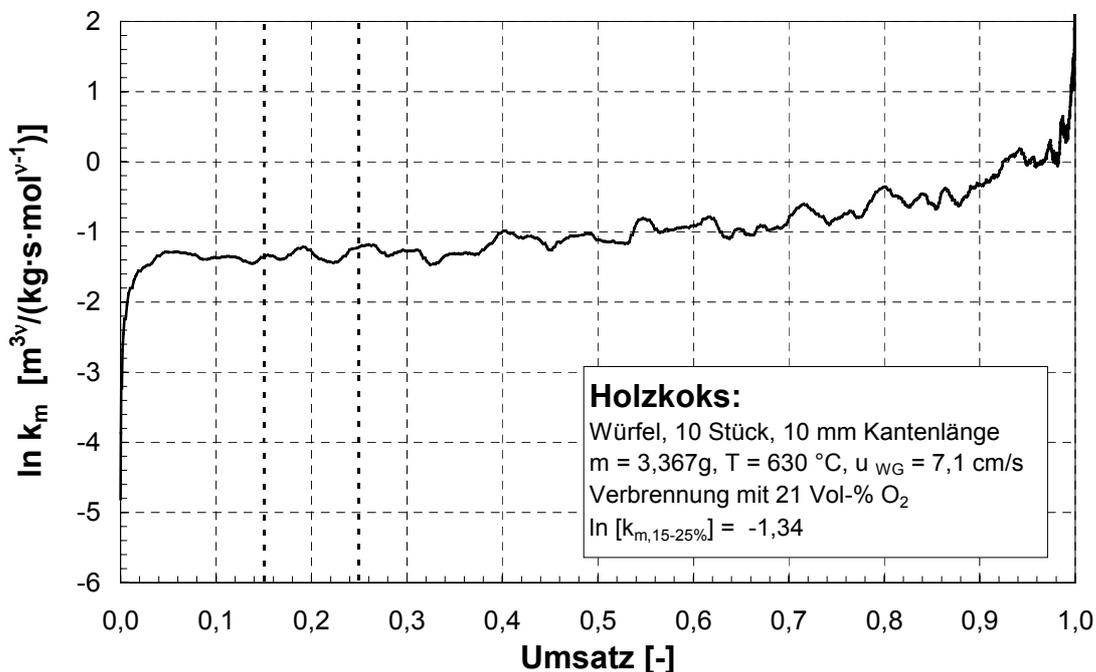


Abbildung 6.4: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient über dem Umsatz, dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Holzkokswürfeln

Der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient beim Abbrand der Holzkokswürfel zeigt leichte Schwankungen, die ebenso wie die Schwankungen der Konzentrationssignale auf die Blasenbildung in der Wirbelschicht zurückzuführen sind. Die analogen Verläufe

für pulverförmige Substanzen sind stetig. Für die Auswertung des Abbrandes der Holzkokswürfel wird folglich eine Mittelung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten zwischen 15% und 25% Umsatz gewählt, die Auswertung der Steinkohlenkoksversuche erfolgt bei einem Umsatzgrad von 40%.

6.3 Pyrolyseversuche

Das Versuchsprogramm umfaßte die Pyrolyse von Holzwürfeln unter Wirbelschichtbedingungen. Variiert wurden die Reaktionstemperatur und der Partikeldurchmesser. In einzelnen ergänzenden Versuchen wurde die Pyrolyse von Kunststoffpartikeln sowie von Strohpellets untersucht.

Das vorgetrocknete und wasserarme Balsaholz besitzt im Ausgangszustand eine besonders homogene, hochporöse Struktur und läßt sich sehr genau bearbeiten⁴. Die verwendeten 5mm-, 10mm- und 15mm-Würfel bleiben nach der Pyrolyse weitgehend formstabil, das heißt es verbleiben Holzkokswürfel im Wirbelbett, deren Verbrennung im Anschluß ausgewertet wird. Die Querabmessung (Dicke) der Holzwürfel nimmt während der Pyrolyse etwa um 20% ab.

Die zylindrischen Strohpellets wurden in einem Pelletiergerät (Fa. Haimer) unter hohem Druck hergestellt. Außen hart, zerfallen sie dennoch leicht beim Zuschneiden auf die gewünschte Länge. Ihr Durchmesser beträgt ca. 12 mm im Ausgangszustand. Während der Pyrolyse quellen sie unregelmäßig auf, der entstehende Pyrolysekoks bleibt weitgehend formstabil.

Thermoplastische Kunststoffe, eingesetzt in Kugel- oder Zylinderform, schmelzen unter den angegebenen Bedingungen von außen nach innen auf und sind vermutlich im Wirbelbett nicht mehr frei beweglich. Nach Aufheizung des Kunststoffs auf Schmelztemperatur verteilt sich die Schmelze sehr schnell im Sandbett und wird auf Pyrolysetemperatur aufgeheizt und pyrolysiert. Die Produkte verlassen als Kondensatropfchen (siehe Kap.7) den Reaktor und können in der vorgesehenen Abgasstrecke nicht gezündet werden. Daher ist eine repräsentative Probenahme im Teilgasstrom nicht möglich, und die Massenbilanz kann nicht geschlossen werden.⁵

6.3.1 Pyrolyse von Holzwürfeln - Ergebnisse und Literaturvergleich -

In den Abbildungen 6.5, 6.6 und im Anhang 11.36 sind Pyrolysepeaks von Holzwürfeln unterschiedlicher Durchmesser unter Variation der Pyrolysetemperatur zusammengestellt. Die unteren Kurven entsprechen den CO-, die mittleren den CO₂-Signalen, die oberen Kurven der Summe aus beiden Signalen.

Die Abgasleitung zur Nachverbrennung der Pyrolysegase wird bei 700°C betrieben. Demzufolge können aus dem Kohlendioxid/ Kohlenmonoxid-Verhältnis keine Rückschlüsse gezogen werden. Bei Wirbelbettemperaturen über 700°C übersteigt der CO-

⁴ Balsaholz wird aus o.g. Gründen üblicherweise im Modellbau verwendet.

⁵ Eine geschlossene Massenbilanz ist für eine kinetische Auswertung nicht unbedingt notwendig, wenn man annimmt, daß zu jedem Zeitpunkt des Versuchs die Produkte in gleichen Massenverhältnissen entstehen. Die Versuche wurden ausgewertet, aber nicht verwertet. Die Auswertung sollte nach Umbauten der Abgasstrecke, durch die höhere Temperaturen erreicht werden können, gelingen.

Gehalt den CO_2 -Gehalt. Offenbar wird primär mehr CO freigesetzt und auch in der Verbrennungsleitung nicht nachoxidiert. Die Nachverbrennung von CO gilt als kinetisch gehemmt.

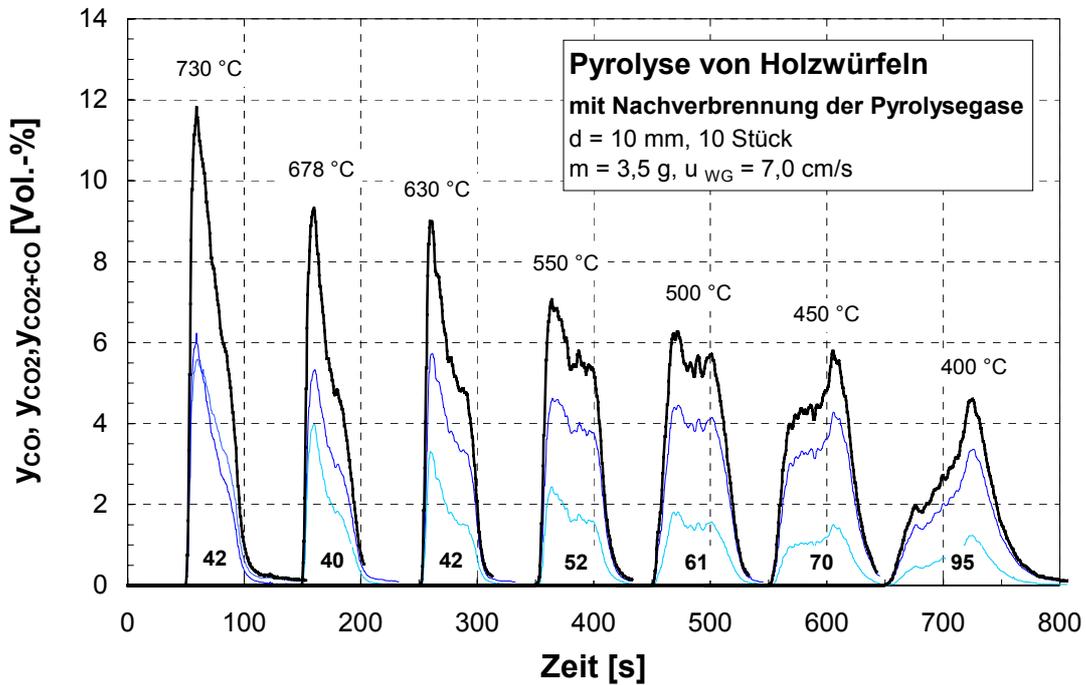


Abbildung 6.5: Pyrolyse von 10mm-Holzwürfeln in der Sandwirbelschicht unter Variation der Wirbelbetttemperatur mit Angabe der zugehörigen T_{90} -Zeiten

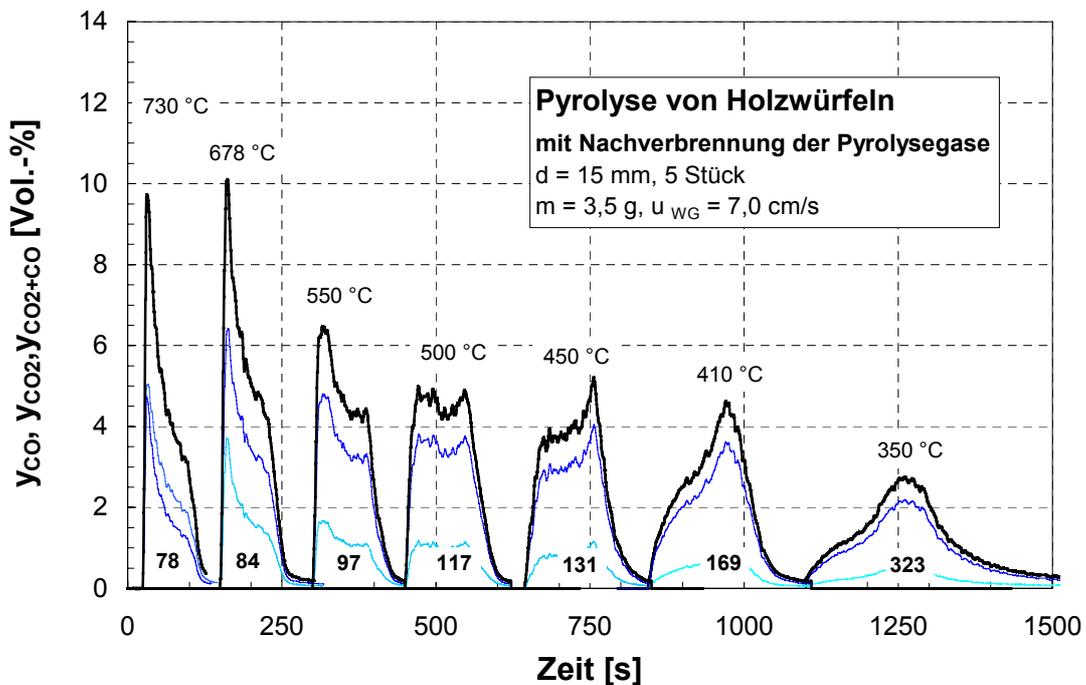


Abbildung 6.6: Pyrolyse von 15mm-Holzwürfeln in der Sandwirbelschicht unter Variation der Wirbelbetttemperatur mit Angabe der zugehörigen T_{90} -Zeiten

Mit steigender Wirbelbetttemperatur nimmt die Peakbreite, das heißt die Pyrolysezeit, ab und läuft im Falle der 5mm-Würfel auf einen Grenzwert von etwa 20s zu, der apparatbedingt nicht unterschritten wird. Bei Temperaturen über 500°C liegt das Entgasungsmaximum am Anfang des Peakverlaufs, bei niedrigen Temperaturen unter 500°C eher am Peakende.

Die Pyrolysezeit eines größeren Partikels wird durch seine Aufheizzeit unter den jeweiligen Wärmeübergangsbedingungen bestimmt. Das heißt die Pyrolyse sollte dann abgeschlossen sein, wenn der Partikelmittelpunkt eine Temperatur erreicht hat, die etwas über dem Zersetzungsbereich des Materials liegt⁶. Gerade bei niedrigen Temperaturen sollte dem Entgasungsmaximum daher ein kontinuierliches, langsames Abklingen folgen. Das hintere Entgasungsmaximum bei höheren Temperaturen belegt dagegen den Zündeffekt der Biomassenpyrolyse. Bei niedrigen Temperaturen, das heißt bei niedrigen Aufheizraten des Partikels, wird die Aufheizung des Partikels von außen durch die Exothermie der Pyrolysereaktionen im Partikelinneren unterstützt. Dieser Effekt nimmt mit steigendem Partikeldurchmesser zu.

Das summierte CO- und CO₂-Signal eines Pyrolysepeaks wird über der Zeit integriert; auf diese Weise werden sogenannte T₉₀-Zeiten ermittelt, die der Zeitspanne entsprechen, an der 90% des integrierten Signals erfaßt wurden. Diesen gemessenen Pyrolysezeiten werden in Tabelle 6.4 Aufheizzeiten gegenübergestellt, die nach den Formeln der instationären Wärmeleitung für einen Würfel unter Vernachlässigung des äußeren Wärmeübergangs berechnet wurden.

Tabelle 6.4: Vergleich von T₉₀-Zeiten der Pyrolyse von Balsaholzwürfeln mit Aufheizzeiten berechnet mit $a=0,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (aus $\rho=200 \text{ kg/m}^3$, $c_p=2000 \text{ J/KgK}$, $\lambda=0,06 \text{ W/m K}$ [VDI94])

| | | Pyrolyse von Holzwürfeln | | | |
|---------------------|---------------------------|--------------------------|-----|-----|-----|
| d _p [mm] | | | | | |
| 5 mm | T _{Reaktor} [°C] | 650 | 550 | 500 | |
| | t _{Pyrolyse} [s] | 22 | 25 | 26 | |
| | t _{inst.WL} [s] | 12 | 16 | 27 | |
| 10 mm | T _{Reaktor} [°C] | 678 | 630 | 550 | 500 |
| | t _{Pyrolyse} [s] | 40 | 42 | 52 | 61 |
| | t _{inst.WL} [s] | 44 | 49 | 65 | 105 |
| 15 mm | T _{Reaktor} [°C] | 730 | 678 | 550 | 500 |
| | t _{Pyrolyse} [s] | 78 | 84 | 97 | 117 |
| | t _{inst.WL} [s] | 91 | 100 | 147 | 232 |

Zugrunde gelegt wurde eine Temperaturleitfähigkeit des Balsa-Holzes (10% Feuchte) von $a=0,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (berechnet aus den Werten $\rho=200 \text{ kg/m}^3$, $c_p=2000 \text{ J/Kg K}$, $\lambda=0,06 \text{ W/m K}$ [VDI94]) und eine zu erreichende Mittelpunktstemperatur des Würfels

⁶ Die kinetisch langsame Nachpyrolyse durch Sekundärspaltungen wird hier vernachlässigt.

von 490°C. Diese entspricht der Zersetzungstemperatur, die aus den Thermowaageversuchen für eine mittlere Aufheizrate von 200 K/min extrapoliert wurde.

Die Biot-Zahl, berechnet nach Gleichung 6-14, gibt das Verhältnis von äußerem zu innerem Wärmeübergang an und liegt unter Verwendung eines äußeren Wärmeübergangskoeffizienten von 400 W/m²K in der Wirbelschicht für einen 10mm-Würfel bei etwa 33. Der äußere Wärmeübergang darf daher vernachlässigt werden.

$$Bi = \frac{\alpha_{\text{au\ss}en} \cdot (d_p) / 2}{\lambda} \quad \text{Gl. 6-14}$$

Für Fourier-Zahlen größer 0,5 und hohen Biot-Zahlen kann das (normierte) Temperaturprofil Θ in einem Würfel mit der Kantenlänge x iterativ mit Gleichung 6-15 berechnet werden:

$$\Theta = \Theta_x \cdot \Theta_y \cdot \Theta_z = \left\{ \frac{4}{\pi} \cos\left(\frac{\pi x}{2 X}\right) e^{-\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 Fo} \right\}^3 \quad \text{Gl. 6-15}$$

$$\text{mit: } Fo = \frac{at}{X^2} \quad \text{und} \quad X = \frac{d_p}{2} \quad \text{Gl. 6-16}$$

Für die größeren 10mm und 15mm-Würfel sollten die Aufheizvorgänge durch Wärmeleitung zeitbestimmend für die Pyrolyse werden. Bei hohen Temperaturen nähern sich die berechneten Werte den gemessenen T_{90} -Zeiten im Rahmen des Sinnvollen an. Mit niedrigeren Reaktortemperaturen werden die gemessenen Pyrolysezeiten länger, aber unterschreiten zunehmend die Werte, die aufgrund der Wärmeleitung abgeschätzt wurden. Der Zündeinfluß der Holzpyrolyse scheint die Gesamtzeit zu verkürzen. Dies ist auch am qualitativen Verlauf des Pyrolysepeaks abzulesen: Mit fallenden Temperaturen und größeren Partikeldurchmessern tritt ein „Peakrücken“ auf, der bei den niedrigsten Versuchstemperaturen (350-450°C) zum eigentlichen Peakmaximum anwächst. Die Pyrolysezeiten der 5mm-Würfel zeigen die Grenzen der Apparatur auf. Sie liegen im Bereich der Zeiten der Kalibrierungspeaks, die nicht unterschritten werden können.

6.3.2 Anwendung der Pyrolysedaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse

In Ergänzung zu den Thermowaageversuchen zeigen obige Versuche mit Modell-Holzwürfeln, daß die Pyrolyse von Biomassen oder Kunststoffen bei 600°C in der Wirbelschicht nicht durch ihre (chemische) Pyrolysekinetik, sondern durch die Zeit der instationären Aufheizung des Partikels bestimmt wird. Die Aufheizdauer hängt vom Partikeldurchmesser und dem Wärmeübergangskoeffizienten Fluid (Bettsmaterial plus Wirbelgas) / Partikel ab und kann dementsprechend durch Zerkleinern des Materials optimiert werden. Der Zündeffekt der Biomassenpyrolyse verkürzt die Pyrolysezeit größerer Partikel. Die für die vollständige Verkokung notwendige Verweilzeit in der Pyrolysezone des konzipierten Kokswirbelschichtreaktors verkürzt sich entsprechend.

Allgemein sind die Pyrolysezeiten großer Partikel schwierig vorauszuberechnen. Neben den Werten der Wärmeübergangskoeffizienten Partikel-Fluid fehlen oft die temperaturabhängigen Stoffdaten realer Substanzen. Die Berechnung der instationären Wärmeleitung erlaubt zumindest eine erste Abschätzung. Pyrolysezeiten bleiben somit Meßgrößen, die im jeweiligen Reaktor selbst oder unter möglichst ähnlichen Bedingungen zu bestimmen sind. Die Zeiten, wie sie unter der Annahme gleicher Wärmeübergangsbedingungen in der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht gemessen wurden, werden folglich direkt auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse übertragen.

Das Pyrolyseverhalten der hart gepreßten Strohpellets ist dem der Holzwürfel ähnlich, aber aufgrund ihrer inhomogeneren Zusammensetzung wird auf eine detailliertere Darstellung verzichtet. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten können die Versuche mit Holzwürfeln als Modellversuche gewertet werden, deren Ergebnisse auch auf Strohpellets oder duromere Kunststoffpartikel angewandt werden dürfen. Die Pyrolyse thermoplastischer Kunststoffpartikel verläuft ungleich schneller, da das Aufschmelzen zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt und damit den Aufheizvorgang beschleunigt.

In der Pyrolysezone des konzipierten Kokswirbelbettreaktors ist die Anwesenheit von Restsauerstoff möglich, der kaum Einfluß auf den Verlauf der Pyrolyse nimmt und die Zeit der instationären Aufheizung nicht beeinflusst. Dies zeigt ein im Anhang (Abb.11.38) beschriebener Verbrennungsversuch von Holzwürfeln in der Wirbelschicht, dessen Kohlenstoffsignal recht genau den separat aufgezeichneten Pyrolyse- und Verbrennungspeaks bei gleicher Temperatur entspricht.

Des weiteren zeigt der Versuch, daß sich ganz allgemein die heterogene Verbrennung eines Brennstoffs aus einem Pyrolysebereich, mit Verbrennung der Pyrolysegase, und einem Bereich der Restkoksverbrennung zusammensetzt. Letzterer ist für den Gesamtvorgang zeitbestimmend. Wenn es apparative oder prozeßtechnische Vorteile bietet, dann werden diese Vorgänge auch in großtechnischen Anlagen getrennt. Die neuen Verfahren zur thermischen Abfallbehandlung, wie das Siemens-Schwelbrenn-Verfahren oder das Thermoselect-Verfahren, zeichnen sich durch die apparative Trennung der Pyrolysestufe von der Verbrennungs- bzw. Vergasungsstufe aus. Das gleiche Prinzip wird in der konzipierten Kokswirbelschicht durch Trennung der Pyrolysezone im oberen Bereich von der Verbrennungszone im unteren Bereich des Wirbelbettes angestrebt.

6.4 Verbrennungsversuche

Das Versuchsprogramm umfaßte den Abbrand von in situ erzeugtem Holzkoks unter Variation der Reaktortemperatur und des Partikeldurchmessers sowie die Verbrennung von Steinkohlenkoks. In vergleichenden Versuchen wurde ein zuvor bei 600°C erzeugter Holzkoks bei niedrigen Wirbelschichttemperaturen neu aufgeworfen und verbrannt.

Die Bilanzierung und Auswertung der Versuche erfolgt nach der in Kapitel 6.2 beschriebenen Methode. Eine formalkinetische Auswertung wurde nur dann durchgeführt, wenn die Kohlenstoffbilanz des Gesamtversuchs inklusive der Pyrolyse bei 90%

oder höher lag. Der Verlauf der Verbrennungspeaks unterliegt Schwankungen, die auf der Blasenbildung in der Wirbelschicht beruhen und besonders bei der Verbrennung von wenigen, großen Holzkokswürfeln auftreten. Hier ist eine Mittelung über einen weiten Umsatzbereich nötig, um den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten zu bestimmen.

6.4.1 Verbrennung von Holz- und Steinkohlenkoks - Ergebnisse und Diskussion -

In der Abbildung 6.7 sind in einem arrheniusähnlichen Diagramm die massebezogenen Reaktionsraten r_m über der Reaktortemperatur, das heißt der Wirbelbetttemperatur aufgetragen. Abbrandkinetiken verschiedener Materialien mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen sind nur über die Reaktionsrate miteinander zu vergleichen.

Eingetragen sind jeweils die Meßwerte der Thermowaage, deren Genauigkeit eine Extrapolation der Arrheniusgeraden zu höheren Temperaturen erlaubt, sowie Meßwerte der Wirbelschicht. In den Thermowaageversuchen wurden Probesubstanzen mit einem Partikeldurchmesser von 40-63 μm verwendet, im Diagramm durch Kreise dargestellt. Für die Wirbelbettversuche wurde der Steinkohlenkoks in der vorliegenden Fraktion von 300-500 μm eingesetzt (Dreiecke), der Holzkoks in Form von Kokswürfeln mit einer Kantenlänge von ca. 10mm, symbolisiert durch die Quadrate im Diagramm.

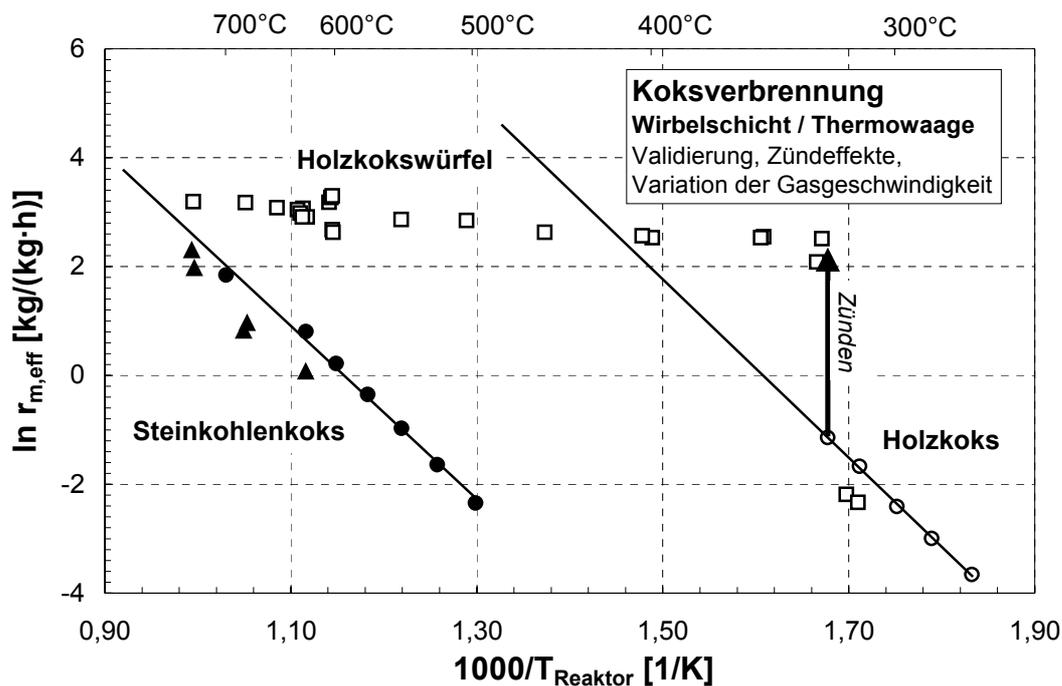


Abbildung 6.7: Vergleichendes Arrhenius-Diagramm zur Verbrennung von Holzkoks und Steinkohlenkoks in der Wirbelschicht und der Thermowaage

- (□) 10mm-Holzkokswürfel in der Wirbelschicht;
- (▲) 300-500 μm -Steinkohlenkokspartikel in der Wirbelschicht;
- (●) 40-63 μm -Steinkohlenkokspartikel in der Thermowaage;
- (○) 40-63 μm -Holzkokspartikel in der Thermowaage)

6.4.1.1 Validierung der Meßmethode

Die Meßpunkte zur Verbrennung des Steinkohlenkokes in der Sandwirbelschicht sind in zweierlei Hinsicht von Bedeutung: Die im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung der Werte mit den Thermowaagedaten validiert zum einen das Konzept der Bilanzierung und formalkinetischen Auswertung an der Wirbelschicht. Zum anderen zeigen die Wirbelschichtversuche ein Abbrennen im chemisch kontrollierten Bereich bis zu einer Temperatur von 700°C. Zum Vergleich der Koksreaktivitäten können folglich für den Steinkohlenkoks auch die auf der Thermowaage bestimmten formalkinetischen Parameter für die Wirbelschicht verwendet werden.

In zwei Versuchen gelang auch die Verbrennung von Holzkokswürfeln bei niedrigen Temperaturen im chemischen Regime, die tags zuvor bei 600°C hergestellt wurden (untere Quadratsymbole im Diagramm).

6.4.1.2 Zündeffekt

Für die Verbrennung des hochreaktiven Holzkokes wurde bereits auf der Thermo- waage eine Grenztemperatur von etwa 325°C gefunden, ab der die Probe zündet. Die Partikeltemperatur entspricht dann nicht mehr der Reaktor- bzw. Umgebungstempe- ratur und ist nicht genau meßbar. Aus der Differenz der Reaktionsrate nach Zündung und der extrapolierten Arrhenius-Geraden kann eine minimale Partikelübertemperatur abgeschätzt werden, die etwa 150 K über der Ofentemperatur liegt.

Analoges gilt für die Verbrennung der Holzkokswürfel unter Wirbelschichtbedingungen. Ab einer (Reaktor)-temperatur von 300°C ordnen sich die Meßpunkte auf einer leicht steigenden Geraden an, in deren Verlauf die Reaktionsrate bis 750°C nur um etwa eine Größenordnung ansteigt.

6.4.1.3 Einfluß der Wirbelgasgeschwindigkeit

Die Wirbelgasgeschwindigkeit wurde für die meisten Versuche jeweils so gewählt, daß die Leerrohrgeschwindigkeit bei Betriebstemperatur 7 cm/s beträgt. Bei Reaktortempe- raturen von 550°C und 680 °C wurde die Leerrohrgeschwindigkeit zwischen 3 und 10 cm/s variiert. Die niedrige Gasgeschwindigkeit von 3 cm/s liegt knapp über der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit über 10 cm/s wurde durch den Austrag an Bettmaterial begrenzt. Weiterhin wurde auch ein Versuch unter den Bedingungen eines durchströmten Festbettes durchgeführt (2,5 cm/s).

Die Messungen bestätigen tendenziell einen besseren Stoffaustausch durch Erhöhung der Wirbelgasgeschwindigkeit. Der Unterschied der gemessenen Reaktionsraten ist dennoch relativ gering (Faktor 2,5), selbst für die Messung unter Festbettbedingungen. Bedingt durch das System der Wirbelschicht können die Gasgeschwindigkeiten nur innerhalb einer Größenordnung variiert werden.

Der geringe lineare Anstieg der Meßpunkte nach Zündung und der geringe, aber merkliche Einfluß der Gasgeschwindigkeit lassen vermuten, daß die Partikel im Be- reich der Grenzschichtdiffusion abbrennen. Nach der Formel von Gnielinski (Kapitel 3.2.1.3) steigt der konvektive Anteil der Sherwood-Zahl mit $u^{0,5-0,8}$ an. Es ist also kein größerer Unterschied der Meßwerte zu erwarten.

6.4.1.4 Variation des Partikeldurchmessers

Zur Bestätigung der oben genannten These wurden eine Vielzahl von Verbrennungsversuchen mit Holzkoks bzw. -würfeln unter Variation des Partikeldurchmessers ausgeführt. Hierzu wurden 5mm-, 10mm- und 15mm-Holzwürfel unter Wirbelschichtbedingungen verkocht und anschließend abgebrannt. Holzkokspulver wurde aus Kokswürfeln erzeugt, die zuvor bei 600°C pyrolysiert und abgetrennt wurden. Zur Probenaufgabe wurde das Kokspulver mit einer geringen Menge Sand vermengt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Versuche wurde bei einem Umsatzgrad von 0,2 ausgewertet und in Abbildung 6.8 eingetragen.

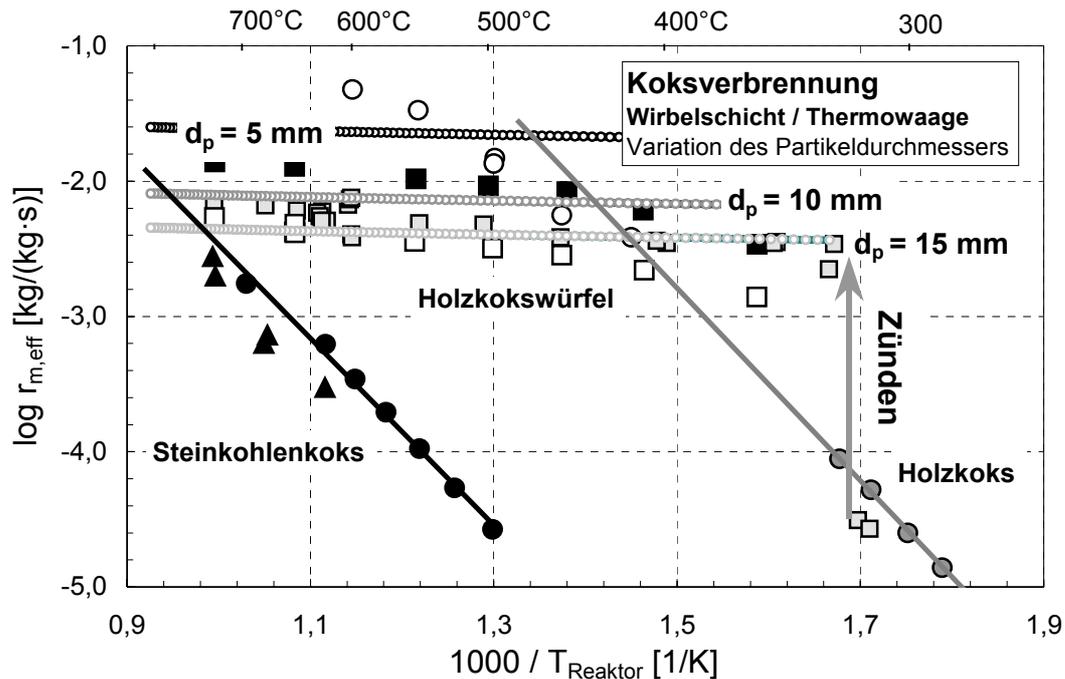


Abbildung 6.8: Variation der Partikeldurchmessers beim Abbrand von Holzkokswürfeln in der Wirbelschicht

- (□, ■, ▲) 5-, 10-, 15mm-Holzkokswürfel in der Wirbelschicht;
- ▲ 300-500µm-Steinkohlenkokspartikel in der Wirbelschicht;
- 40-63µm-Steinkohlenkokspartikel in der Thermowaage;
- 40-63µm-Holzkokspartikel in der Thermowaage und Wirbelschicht)

Die Verbrennung des Holzkokspulvers orientiert sich an den Werten der extrapolierten Arrhenius-Geraden, weicht aber bei höheren Temperaturen apparatbedingt ab. Eine Korrektur über die Fourier-Transformation ist nur für den Meßpunkt bei 500°C möglich.

Die übrigen Meßpunkte ordnen sich, abhängig vom Partikeldurchmesser, auf Geraden an, die zu niedrigen Temperaturen hin abfallen. Die Meßwerte werden einer Berechnung der Grenzschichtdiffusion gegenübergestellt, die auf dem Modell der Verbrennung einer massegleichen Kugel beruht, wie es in Kapitel 5.5.2 für die Thermowaage abgeleitet wurde. Für die Übertragung auf die minimalfluidisierte Wirbelschicht sind folgende Kriterien von Bedeutung:

- Die Strömungsgeschwindigkeit in der niedrig fluidisierten Wirbelschicht ist mit 4-10 cm/s nur geringfügig größer als in der Thermowaage. Folglich ist der Einfluß der minimalen Sherwood-Zahl, d.h. der Anteil aus reiner Diffusion, groß.
- Ein Holzkokswürfel ist im Wirbelbett hauptsächlich von Sandpartikeln umgeben. Dadurch wird der Stoffaustausch im Vergleich zu einer freien Gasumgebung behindert.

Mit einfachen Modifizierungen des Modells werden der Stofftransport bzw. der Stoffübergangskoeffizient in Gleichung 6-17 beschrieben.

$$\beta = \frac{Sh_{min}}{L_C} \cdot D_{eff} + \frac{\sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2}}{L_C} \cdot D_{O_2, N_2} \quad \text{Gl. 6-17}$$

$$\text{mit} \quad Re = \frac{u \cdot d_p}{v_g \cdot \epsilon_0} \quad \text{Gl. 6-18}$$

Die Sherwood-Zahlen werden unter Berücksichtigung der Gasgeschwindigkeit in der Wirbelschicht gebildet. Der erste Term berechnet den Stoffaustausch durch reine Diffusion in ruhender Atmosphäre. Durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten - analog zur Porendiffusion - wurde berücksichtigt, daß der Stofftransport im umgebenden Sand behindert wird. Das heißt nur die Diffusion des Gases durch die Schütt-schicht zum Partikel wird betrachtet, nicht die Diffusion im Partikel, die im Bereich der Grenzschichtdiffusion keine Rolle spielen darf.

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau} \cdot D \quad \text{Gl. 6-19}$$

Die Meßwerte liegen im Falle hoher Temperaturen, bei denen Grenzschichtdiffusion vorherrscht, nahe den so berechneten Geraden und weichen bei niedrigeren Temperaturen von den Geraden ab. Das Abknicken der Meßwerte darf nicht als Einfluß der Porendiffusion interpretiert werden. Die Kokswürfeltemperaturen sind nach Zündung nicht bekannt. Würde die Partikeltemperatur als Abszisse aufgetragen werden, müßten die Meßwerte auf der Temperaturskala weiter links eingetragen werden, abhängig von den Wärmeübergangsbedingungen Partikel-Fluid bei der jeweiligen Temperatur.

Die berechneten Geraden der Grenzschichtdiffusion sollten nicht als Modellierung der Wirbelschichtverbrennung überschätzt werden. Vielmehr erklären sie die Lage der Meßwerte nach Zünden der Kokspartikel im diffusionskontrollierten Bereich. Die Bedingungen des Stofftransports am Einzelpartikel in der minimal fluidisierten Wirbelschicht sind nicht auf die komplexen Stofftransportvorgänge einer höher fluidisierten Gesamtwirbelschicht übertragbar.

6.4.2 Anwendung der Verbrennungsdaten auf das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse

Das Abbrennen des Steinkohlenkokes (Bettmaterial) erfolgt im Sandwirbelbett ebenfalls im chemisch-kontrollierten Temperaturbereich bis zu einer Temperatur von 700°C und ist unabhängig vom eingesetzten Reaktortyp und den darin herrschenden Diffusi-

onseinflüssen. Die kinetischen Verbrennungsdaten der Thermowaage sind somit sowohl auf die Sandwirbelschicht als auch auf die autotherme Wirbelschichtpyrolyse übertragbar. Das Zünden der Steinkohlenkokspartikel ist zwar denkbar, wurde aber im Rahmen der Versuche in der Sandwirbelschicht nicht beobachtet.

Die Abbrandversuche mit dem wesentlich reaktiveren Holzkoks zeigen stellvertretend für alle reaktiven Pyrolysekoks, daß Zündeffekte und die damit verbundene Grenzschichtdiffusion die wesentlichen Einflußgrößen auf die Umsatzkinetik eines Verbrennungsreaktors sind. Die genau bestimmte Formalkinetik ist dennoch von Bedeutung, da sie extrapoliert das Maximum der in der Wirbelschicht erreichbaren Reaktionsraten angibt, wenn die Partikel immer feiner aufgemahlen werden.

Im Vergleich der Verbrennungsraten bei 600°C ist selbst die diffusionsgehemmte Reaktionsrate eines 15mm-Holzkokspartikels nach Zündung noch zehnmal höher als die des Steinkohlenkokes. Eine selektive Verbrennung der Pyrolysekoks im autothermen Wirbelschichtreaktor ist zu erwarten, vorausgesetzt, der Pyrolysekoks steht an derselben Stelle im unteren Bereich des Wirbelbettes zur Verfügung. Nach den in Kapitel 2 beschriebenen Vorstellungen wird der Pyrolysekoks nach der rasch ablaufenden Pyrolyse im oberen Bereich des Wirbelbettes langsam untergemischt und steht dann als Brennstoff alternativ zum Bettmaterial zur Verfügung. Entscheidend ist, bis zu welcher Lauflänge sich der unten zugegebene Sauerstoff im Wirbelbett umsetzt. Dies kann unter Verwendung der experimentell bestimmten, formalkinetischen Daten berechnet werden.

Aus der Stoffbilanz um ein differentielles Volumenelement im Reaktor (mit dem Reaktordurchmesser d_R und der differentiellen Schüttungshöhe dl) und der Annahme, daß der Kohlenstoff vollständig zu Kohlendioxid verbrennt, ergibt sich:

$$d\dot{n}_{O_2} = d\dot{n}_c \quad \text{Gl. 6-20}$$

Der formalkinetische Ansatz aus Kapitel 5 lautet in differentieller Form:

$$d\dot{n}_c = k_m(T) \cdot c_{O_2}^v \cdot dm_c \quad \text{Gl. 6-21}$$

Der differentielle Stoffstrom an Sauerstoff berechnet sich unter Verwendung des idealen Gasgesetzes aus:

$$d\dot{n}_{O_2} = \dot{V}_{luft} \cdot dc_{O_2} \quad \text{Gl. 6-22}$$

Mit der Annahme, der Gesamtvolumenstrom in Gl. 6-22 sei konstant, wird die differentielle Änderung der Kohlenstoffmasse mit Gl. 6-23 wiedergegeben.

$$dm_c = \rho_{Schütt} \cdot x_c \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_R^2 \cdot dl \quad \text{Gl. 6-23}$$

Nach Gleichsetzen von Gleichung 6-22 und 6-21 unter Verwendung von Gleichung 6-23 liefert die Integration über der Lauflänge l bzw. der Sauerstoffkonzentration Gleichung 6.24, mit der die Reichweite des Sauerstoffs im Wirbelbett bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschätzt werden kann.

$$l = \frac{\dot{V}_{Luft}}{(1-\nu)} \cdot \frac{c_{O_2,aus}^{1-\nu} - c_{O_2,ein}^{1-\nu}}{k_m(T) \cdot \rho_{Schütt} \cdot x_c \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_R^2}$$

Gl. 6-24

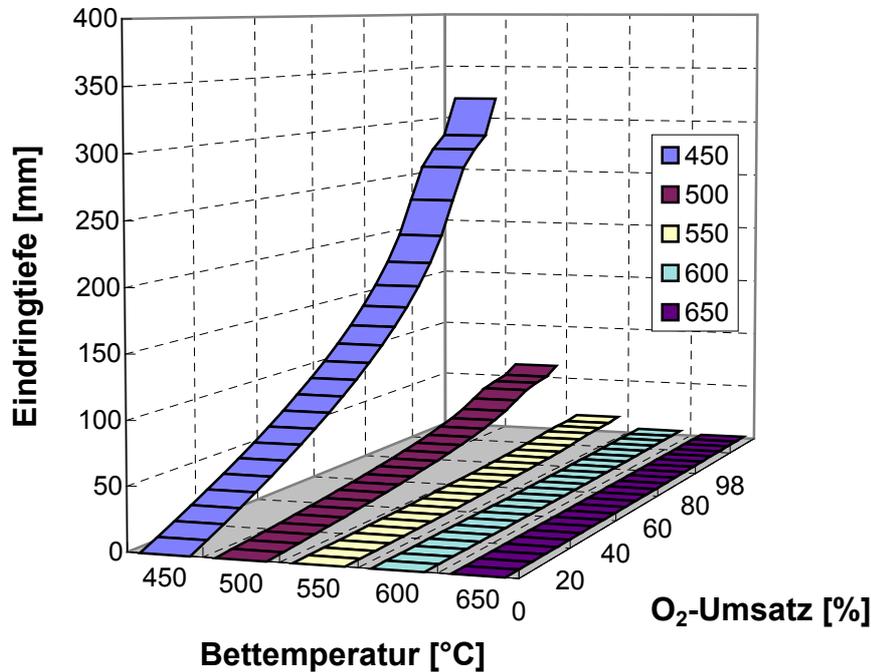


Abbildung 6.9: Berechnete Eindringtiefe des Sauerstoffs (21 Vol.-%) in eine Schütt-schicht aus Steinkohlenkoks bei unterschiedlichen Bettemperaturen

Mit den Stoffdaten und formalkinetischen Parametern des Steinkohlenkokes aus Tabelle 6.5 ergeben sich die Konzentrationsverläufe des Sauerstoffs bei verschiedenen Bettemperaturen in Abbildung 6.9.

Die Verwendung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei einem Umsatzgrad von 0,4 bei 600°C führt zur Berechnung einer Lauflänge des Sauerstoffs im Kokswirbelbett von 10mm. Bei 500°C erhöht sich die Lauflänge auf 60mm. Die Wahl der Temperatur und die Wahl eines neuen oder eines teilabgebrannten Bettmaterials sind die maßgeblichen Einflußgrößen auf die Eindringtiefe des Sauerstoffs im Kokswirbelbett. Die wirkliche Eindringtiefe dürfte höher liegen, da in der Berechnung die Blasenbildung nicht berücksichtigt wurde, die als Bypassströmung betrachtet werden kann. Das Auftreten von Zündeffekten bei der Verbrennung des Steinkohlenkokes hätte eine gegenteilige Wirkung. Sie wurden aber weder in der Thermowaage noch bei Versuchen in der Sandwirbelschicht beobachtet.

Die analoge Berechnung für Pyrolysekokse ergibt eine minimale Eindringtiefe des Sauerstoffs, das heißt die Pyrolysekokse brennen sofort ab, wenn sie mit Sauerstoff in Kontakt kommen. Die selektive Verbrennung der Pyrolysekokse ist nur eine Frage der Untermischung im Bettmaterial. Die experimentelle Bestätigung dieser rechnerischen Aussagen steht noch aus.

Tabelle 6.5: Stoffdaten und kinetische Parameter der Steinkohlenkoksverbrennung in der Wirbelschicht

| Stoffdaten des Steinkohlenkokes | | |
|---|------------------------|---|
| Dichte des Sauerstoffs bei 0°C | ρ (0°C) | 1,275 kg/m ³ |
| Dichte des Sauerstoffs bei 600°C | ρ (600°C) | 0,399 kg/m ³ |
| Luftvolumenstrom | \dot{N} | 1,6 m ³ /h |
| Sauerstoffpartialdruck | y_{O_2} | 0,21 |
| Gaskonstante | R_0 | 8,314 J/molK |
| Reaktortemperatur | T_{Reaktor} | 600°C |
| Reaktordruck | p_{Reaktor} | 1 bar |
| Reaktordurchmesser | d_{Reaktor} | 0,155 m |
| Kohlenstoffgehalt | x_C | 0,85 |
| Schüttdichte | $\rho_{\text{Schütt}}$ | 685 kg/m ³ |
| Kinetische Parameter der Verbrennung des Steinkohlenkokes | | |
| Häufigkeits-/ Stoßfaktor | k_{m0} | 3,80E+07 m _n ^{3v} /(kg·s·mol ^{v-1}) |
| Aktivierungsenergie | E_A | 150,5 kJ/mol |
| Reaktionsordnung | ν | 0,58 |
| Geschwindigkeitskoeffizient | k_m | 3,77E-02 m _n ^{3v} /(kg·s·mol ^{v-1}) |
| Sauerstoffkonzentration | c_{O_2} | 2,89 mol/m ³ |

6.5 Schlußfolgerungen und Ausblick

Die diskontinuierliche Sandwirbelschicht hat sich in vielen Versuchen als Meßinstrument zur Bestimmung von Pyrolyse und Abbrandkinetiken unter Wirbelschichtbedingungen bewährt. Sie stellt eine gute Ergänzung zur Thermowaage dar. Die Meßdaten der Thermowaage sind genauer, aber beschränkt auf kleine Probemassen und ein geringes Reaktionsgasangebot. Trotz des höheren Aufwands zur Auswertung ermöglicht die Wirbelschicht die Bestimmung von Pyrolyse und Verbrennungsraten unter Wirbelschichtbedingungen inklusive Zündeffekten und Aufheizvorgängen, wie sie im baugleichen Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse umsatzbestimmend sind.

Die Ergebnisse der Pyrolyse- und Abbrandversuche zeigen, daß eine Trennung von Pyrolyse- und Abbrandzone im Kokswirbelbett kinetisch möglich und prozeßtechnisch sinnvoll ist.

Die Koksmenge an Bettmaterial oder Pyrolysekoks, die zur Deckung des Wärmebedarfs der autothermen Wirbelschichtpyrolyse notwendig ist, kann nur unter stationären Bedingungen bei kontinuierlicher Zugabe an Pyrolysegut in einem baugleichen Reaktor bestimmt werden. Zur Abschätzung kann dienen, daß die Endothermie der Kunststoffpyrolysereaktionen etwa 2,1 (Polystyrol) bis 3,5 MJ/kg (Polypropylen) beträgt. Bei einem Heizwert des Steinkohlenkokes von 30 MJ/kg und einem Pyrolysegutdurchsatz von 1kg/h folgt, daß etwa 100g Steinkohlenkoks pro Stunde verbraucht werden. Hinzu kommen die Wärmeverluste des Reaktors, die ebenfalls aus der Verbrennung des Steinkohlenkokes oder Pyrolysekokes gedeckt werden müssen.

Eine weitere Frage ist, ob die Sauerstoffzugabe bzw. der Restsauerstoff in der Pyrolysezone die Qualität der Pyrolyseprodukte beeinflusst, die als Stützbrennstoff in einer Nachbrennkammer verfeuert werden sollen.

Die Pyrolyseprodukte thermoplastischer Kunststoffe und die schematischen Reaktionsmechanismen sind bekannt. Thermoplastische Kunststoffe eignen sich somit besonders als Modellstoff zur Pyrolyse. Das Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist die Klärung obiger Fragen mit Hilfe der Pyrolyse thermoplastischer Kunststoffe, auch wenn aus den Thermowaageversuchen bekannt ist, daß die Verbrennung der Rückstände der Kunststoffpyrolyse den Wärmebedarf nicht decken kann. Daher liegt der Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen auf der Bilanzierung und der Analytik der autothermen Pyrolyseversuche unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen.

7 Die autotherme Kokswirbelschicht zur Pyrolyse thermoplastischer Kunststoffe

Die kinetischen Untersuchungen in der Thermowaage und der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht unterstreichen die Funktionstauglichkeit des Konzepts zur autothermen Wirbelschichtpyrolyse, vor allem die Trennung von Pyrolyse- und Verbrennungszone im Kokswirbelbett. Weiterführende Aussagen über den Wärmehaushalt des Reaktors oder über Stoffbilanzen werden aber erst durch die Bilanzierung kontinuierlich durchgeführter Versuchskampagnen ermöglicht. Gleichzeitig sollen die Bilanzen die kinetischen Daten verifizieren, die aus diskontinuierlichen Versuchen stammen. Umgekehrt sind durch die Bilanzierung des Reaktors alleine, ohne die Kenntnis der kinetischen Vorgänge, die Produktbildung und der Prozeßablauf nicht zu erklären.

Mit der Pyrolyse thermoplastischer Kunststoffe im Kokswirbelbett soll im folgenden Kapitel die Funktionsfähigkeit des Reaktors im kontinuierlichen Versuchsbetrieb demonstriert werden. Der Grundstock der hierfür verwendeten Anlage war an der Universität Hamburg gefertigt worden und ist für einzelne Versuche in Karlsruhe in Betrieb gewesen. Die Probenaufgabe über einen Extruder schränkt die Materialauswahl auf thermoplastische Kunststoffe und -gemische ein. Dafür kann bei Trennung und Analyse der flüssigen und gasförmigen Pyrolyseprodukte auf Vergleichsdaten aus Hamburger Arbeiten [Plo97] zurückgegriffen werden. Die Experimente wurden größtenteils im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt [Bre98].

7.1 Zielsetzung und Aufbau der Anlage

Erstes Ziel der folgenden Versuchskampagnen in der Kokswirbelschicht ist die Demonstration der autothermen Pyrolyse mit thermoplastischen Modellkunststoffen im stationären Versuchsbetrieb. Hierzu werden die geeigneten Betriebsparameter des Reaktors wie Wirbelgasgeschwindigkeit, Temperatur und Sauerstoffzugabe gesucht, wobei über die Sauerstoffzugabe auch die beiden ersten Größen geregelt werden.

Die Kunststoffe werden als leicht dosierbare Modellsubstanzen verstanden, welche stellvertretend auch für andere heizwertreiche Abfallstoffe stehen, die in der Wirbelschicht zur Erzeugung eines Stützbrennstoffs pyrolysiert werden könnten. Im Gegensatz zu realen Abfallstoffen ist die Struktur und Zusammensetzung der Kunststoffe bekannt, auch ihre Pyrolyseprodukte sind mehrfach charakterisiert worden, z.B. in [Kam81]. Speziell bei 600°C ist mit großen Mengen an Pyrolysewachsen und Ölen zu rechnen, die in der Peripherie des Reaktors abgetrennt und aufgefangen werden müssen.

Nach der Kunststoffpyrolyse verbleibt kein nennenswerter Rückstand im Wirbelbett; der Wärmebedarf muß aus der Verbrennung des Bettmaterials oder der Pyrolyseprodukte (Pyrolysegase und -öle) gedeckt werden. Mit aufwendiger on-line und off-line Analytik der Produktgase und mit einem Referenzversuch zur reinen Steinkohlenskokverbrennung sollen die Kunststoffumsetzung und die Koksverbrennung getrennt bilanziert werden. Anschließend kann die Effizienz des Reaktors bestimmt werden, mit welcher der Heizwert der Kunststoffe in gasförmige oder flüssige Produkte überführt wird.

Neben der Demonstration des Verfahrens und der Bilanzierung des stationären Reaktors ist das dritte Ziel, den Einfluß des Sauerstoffs auf die Qualität der Produkte zu untersuchen. Zu Vergleichszwecken ist ein Referenzversuch zur allothermen Pyrolyse von Polyethylen im Sandbett vorgesehen.

Die Versuchsanlage gliedert sich prinzipiell in drei Anlagenteile, dargestellt im Verfahrensschema in Abbildung 7.1.

- Gasversorgung und Gasdosierung
- Wirbelschichtreaktor
- Abgasstrecke und Abgasanalyse

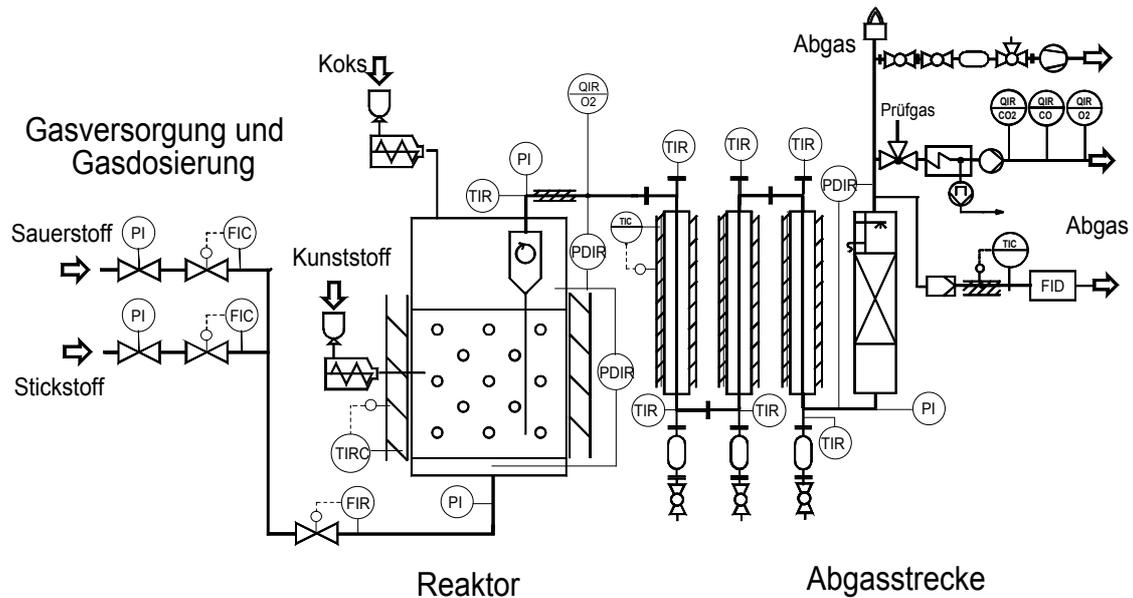


Abbildung 7.1: Vereinfachtes Verfahrensschema der kontinuierlichen Kokswirbelschicht

Über die Gasversorgung kann als Wirbelgas Sauerstoff, Stickstoff oder eine beliebige Mischung beider Gase eingesetzt werden. Die Einspeisung erfolgt über Druckminderer, elektronische Massendurchflußregler sowie über entsprechende Misch- und Regelvorrichtungen. Je nach Bettmaterial und Schüttungshöhe wird ein Volumenstrom zwischen 1200 und 1800 l/h eingeregelt.

Kernstück der Versuchsanlage ist der Wirbelschichtreaktor. Er besteht aus einem hitzebeständigem Edelstahlzylinder (1.4828) mit einem Innendurchmesser von 155 mm, einer Wandstärke von 4 mm und einer Höhe von 700 mm, entsprechend den Abmessungen der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht. Das Bettmaterial liegt im Ruhezustand auf einem Krückstockverteilerboden, der 50mm über dem Bodenflansch und dem Gaseintritt montiert ist. Als Bettmaterial wird bei allothermem Betrieb Sand, bei autothermer Fahrweise Steinkohlenkoks verwendet. Die Schütthöhe des Bettmaterials beträgt im Ruhezustand ca. 400 mm, der mittlere Partikeldurchmesser des eingesetzten Quarzsandes 160 μm , der des Steinkohlenkokes 300-500 μm . Zum Anfahren des Reaktors wird das Bettmaterial über eine elektrische Schalenheizung (3 kW Leistung) aufgeheizt. Zur Minimierung der Wärmeverluste an die Umgebung ist der Reaktor an den unbeheizten Stellen mit mehreren Lagen Aluminiumoxidfasermaterial isoliert (nicht im Schema dargestellt).

Der Fluidisierungszustand wird durch Messung des Druckverlustes über der Wirbelschicht bestimmt. Zur Kontrolle des Betriebsdruckes der Wirbelschicht sind zwei weitere Absolutdruckmeßgeräte (Rohrfedermanometer) am Reaktoreingang und -ausgang installiert, die auch kurzzeitige Druckschwankungen der Anlage anzeigen.

Über einen beheizten Extruder wird der Reaktor kontinuierlich im mittleren Bereich der Wirbelschicht mit Kunststoff beschickt. An der Eintragsstelle des Reaktors liegt der Kunststoff als Schmelze mit einer Temperatur größer 120°C vor. Ein Thermoelement (Typ K) mißt die Extruderinnentemperatur. Gleichzeitig soll eine Temperatur von 350°C nicht überschritten werden, weil einsetzende Verkokungsreaktionen zum Verstopfen der 2mm großen Extruderdüse führen können. Die Temperatur im Reaktor wird über ein Thermoelement vom Typ K (Ni-Cr-Ni) in der Mitte des Bettes gemessen und registriert. Das Bettmaterial wird bei Bedarf mittels einer Förderschnecke über ein Fallrohr am Deckelflansch nachdosiert.

Der innenliegende Zyklon verhindert im Betrieb weitgehend den Austrag des Bettmaterials. Er wurde für einen Partikeldurchmesser von $100\ \mu\text{m}$ ausgelegt, das heißt für eine 90%-ige Abscheidung bei Partikeln mit einem Durchmesser kleiner $100\ \mu\text{m}$ [Plo97], dort [Sch90]. Die Zyklontemperatur wird kontinuierlich gemessen und registriert (Thermoelement Typ K). Sie sollte hoch genug sein, um ein Auskondensieren von Kohlenwasserstoffen zu vermeiden.

Die Abgasstrecke setzt sich aus drei Doppelrohrkühlern, einer Waschkolonne, einer Gasprobennahme und einer Fackel zusammen. Zur Prozeßkontrolle befinden sich Temperaturmeßstellen in den Ein- und Ausgängen der Kühler und im Eingang der Waschkolonne. Des Weiteren werden die Druckverluste über den Zyklon, die Doppelrohrkühler und die Waschkolonne mittels Differenzdruckmanometern aufgenommen, um Betriebsstörungen bei Ablagerung kondensierter Kohlenwasserstoffe lokalisieren zu können. Separat wird der Absolutdruck der Kolonne mit einem Rohrfedermanometer kontrolliert.

Nach Durchströmen des Reaktors wird das Wirbelgas zusammen mit den entstehenden Pyrolyse- und Verbrennungsgasen am Kopf der Wirbelschicht über den Zyklon abgezogen und durchströmt die drei hintereinander geschalteten Doppelrohrkühler. Die Gase werden dabei auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei kondensierbare Bestandteile abgeschieden werden. Anschließend durchläuft das Produktgas eine gekühlte Wasser-Wasch-Kolonne (ca. 10°C), in der sich leichter flüchtige Kohlenwasserstoffe als organische Phase abscheiden.

Ein Teilstrom des Produktgases (ca. $60\ \text{l/h}$) wird mit einer Pumpe abgezogen und über einen Filter und Kondensator den on-line Gasanalysegeräten zugeleitet. Nach der Entnahme einer weiteren Gasprobe per Gasmaus zur off-line Analyse im Gaschromatographen wird der Hauptgasstrom einer Fackel zugeführt und verbrannt. Zur on-line Gasanalyse werden ein NDIR-Betriebsphotometer (Uras 10 E) für die Erfassung der Konzentrationen an CO und CO_2 , ein Sauerstoffanalysator (Typ Magnos 6 G) und ein FID-Analysator (Compur Micro FID 100) zur Erfassung der gesamten Kohlenwasserstoffkonzentrationen eingesetzt.

Zur Meßdatenerfassung dient ein PC, der über eine serielle Schnittstelle (RS-232) mit der Interfaceeinheit (Datascan 7320 und 7050) und den Meßstellen verbunden ist. Während eines Versuchs werden die Differenzdrücke über das Wirbelbett, den Zyklon, die Doppelrohrkühler und über die Kolonne aufgezeichnet, darüberhinaus die Temperaturen im Reaktor, in den Ein- und Ausgängen der Doppelrohrkühler und in der Waschkolonne. Zur Abgasanalytik zeichnet das Programm zusätzlich die Konzentrationen an CO, CO₂ und O₂ sowie die Gesamtkonzentration aller Kohlenwasserstoffe auf. Als Datenerfassungssoftware wird das Programm Labtech Control verwendet.

7.2 Versuchsprogramm und -durchführung

Zur Untersuchung der Pyrolyse von Abfallkunststoffen in der autotherm betriebenen Kokswirbelschicht werden als Modellsubstanzen die thermoplastischen Kunststoffe PE und PS sowie eine Mischung aus PE, PP und PS eingesetzt. Die Zusammensetzung der Mischung wurde in Anlehnung an die Anteile der einzelnen Polymersorten bei Verpackungskunststoffen gewählt, die sich in Wertstoffsammlungen wiederfinden [GVM92]. Beispielhaft für eine Altkunststofffraktion wird ein chlorarmes Agglomerat aus der Sammlung und Weiterverarbeitung des Dualen System Deutschlands (DSD) verwendet. Um dieses Material, das zur Bildung eines festen Pyrolyserückstandes neigt, über den beheizten Extruder in den Reaktor fördern zu können, wurde als Modellmaterial eine Mischung aus PE und DSD-Material im Verhältnis 4:1 gewählt. In einem reinen Verbrennungsversuch wird Bettmaterial ohne Pyrolyseguteintrag verbrannt. Die Bilanz des Versuchs dient als Vergleichsgrundlage gegenüber den autotherm durchgeführten Pyrolyseversuchen. In einem allothermen Pyrolyseversuch wird Polyethylen im Sandbett umgesetzt, um die Produkte mit jenen der autothermen Pyrolyse von Polyethylen zu vergleichen.

In Tabelle 7.1 sind zur Übersicht die an der Wirbelschicht durchgeführten Versuche mit den jeweiligen Versuchsbedingungen aufgeführt, auf die später noch näher eingegangen wird.

Tabelle 7.1: Versuche und Versuchsbedingungen an der kontinuierlichen Kokswirbelschicht

| Nummer | V1 | V2 | V3 | V4 | V5 | V6 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Pyrolysegut | - | PE | PS | PE | PE/PP/PS | DSD/PE |
| Bettmaterial | Koks | Sand | Koks | Koks | Koks | Koks |
| Betriebsart | autotherm | allotherm | autotherm | autotherm | autotherm | autotherm |
| Temperatur* [°C] | 630 | 600 | 612-500 | 650-562 | 668-564 | 647-580 |
| Fördermenge [kg/h] | - | 0,24 | 1,21 | 1,24 | 0,94 | 1,18 |
| Volumenstrom [l/h] | 1700 | 1200 | 1393 | 1800 | 1702 | 1791 |

* Temperatur bezogen auf Beginn und Ende des Pyrolyseguteintrags

In Vorversuchen wird einmal für jedes Bettmaterial die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit bestimmt und für alle weiteren Versuche ungefähr die gleiche Einwaage an Bettmaterial verwendet. Die Bestimmung erfolgt analog zu Kapitel 6 aus einer

graphischen Auftragung des Druckverlustes über der Wirbelgasgeschwindigkeit, dargestellt in Abbildung 7.2.

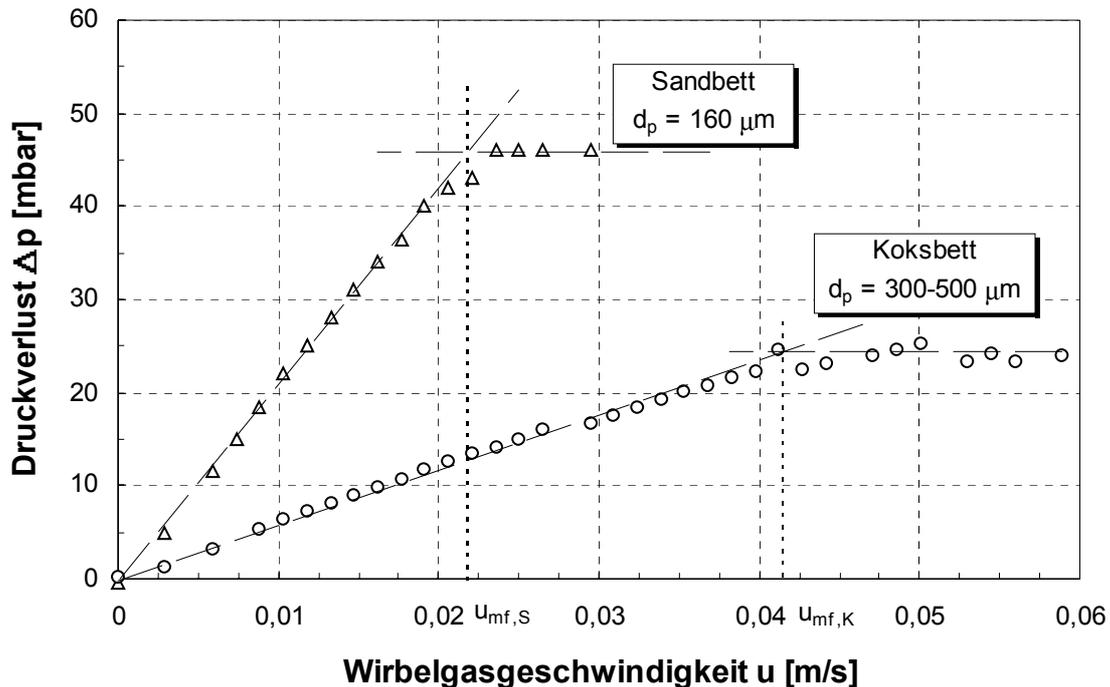


Abbildung 7.2: Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit im Koks- und Sandwirbelbett

Zur eigentlichen Versuchsdurchführung wird eine abgewogene Menge an Bettmaterial in den Wirbelschichtreaktor eingefüllt. Je nach Einsatzmaterial - Sand oder Steinkohlenkoks - beträgt die Masse 10,4 bzw. 4,6 kg. Die benötigte Einwaage richtet sich nach der Schüttungshöhe im Reaktor, die bei allen Versuchen ungefähr 400mm betragen soll.

Nach Befüllen, Verschließen und Isolieren des Reaktors an den unbeheizten Stellen wird der Volumenstrom an Stickstoff über den Massendurchflußregler so eingestellt, daß sich die kalte Wirbelschicht kurz über dem Lockerungspunkt befindet. Während der Reaktor mit Bettmaterial über die Schalenheizung unter Inertgasatmosphäre auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt wird, erfolgt eine erneute Dichtigkeitsprüfung der gesamten Laborapparatur. Die Aufheizung auf 600°C dauert ca. drei Stunden. Zur Umstellung auf eine autotherme Betriebsweise wird Sauerstoff dem Wirbelgas zugemischt und gleichzeitig die Außenbeheizung des Reaktors ausgeschaltet.

Um eine Temperatur von 600°C bei autothermem Betrieb aufrechtzuerhalten, werden ungefähr 20 Vol.-% Sauerstoff im Wirbelgas benötigt. Dieser Wert wurde auch in früheren Versuchen gefunden [Plo97]. Nach Erreichen eines stationären Zustandes nach ca. 1½-2 Stunden, d.h. nachdem sich die Konzentrationen von CO, CO₂ und die Temperatur auf konstante Werte eingelaufen haben, wird das Einsatzmaterial schmelzflüssig über einen beheizten Extruder im mittleren Bereich der Wirbelschicht aufgegeben. Der Pyrolysegutstrom wird über einen Drehzahlregler am Extruder auf ca.

1 kg/h eingestellt. Die drehzahlabhängige Förderleistung des Extruders wurde im Vorversuch ermittelt.

Während des Kunststoffeintrages werden alle 10 Minuten Gasmäuse am kalten Ende der Abgasstrecke mit Produktgas befüllt. Vor ihrer Verwendung werden die Gasmäuse mehrere Male über eine Vakuumpumpe evakuiert und auf ihre Dichtigkeit hin geprüft. Die Gasproben werden nach Versuchsende off-line an einem Gaschromatograph mit FID (GC/FID) analysiert.

Anfallende Pyrolysewachse und -öle scheiden sich während des Versuchs in den Doppelrohrkühlern (DRK 1 bis DRK 3) und als organische Phase in der Waschkolonne ab. Nach Beendigung des Versuchs werden die Doppelrohrkühler mit Heizbändern auf ca. 120°C erwärmt und die dann weitgehend flüssigen Wachse über Entnahmestellen abgezogen und zurückgewogen. Nach Abstellen des Wasserumlaufs der Waschkolonne schwimmt die organische Phase auf und kann quantitativ nach der wäßrigen Phase abgezogen werden. Somit werden während einer Versuchskampagne vier Produktölfractionen gewonnen, die verdünnt in Dichlormethan in einem GC mit Massenspektrometer (GC/MS) untersucht werden.

Tabelle 7.2: Produkte, Entnahmestellen und Analysemethoden

| Einsatzmaterial | Produkte | Entnahmestelle | Analysemethode |
|-----------------|-------------------------------|------------------------|-----------------|
| Pyrolysegut | Pyrolysegas | Abgasstrecke | GC/FID |
| | Wachse u. Öle | DRK1 bis DRK3 | GC/MS |
| | organische Phase | Kolonne | GC/MS |
| | Toluol + gelöste KWST | DRK (1-3) + Kolonne | k.A. |
| | wäßrige Phase | Kolonne | k. A |
| Steinkohlenkoks | Bettmaterial | Reaktor + Überlauf | k. A. |
| | Rauchgas(CO/CO ₂) | Abgasstrecke | NDIR-Photometer |

Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über die anfallenden Produktfraktionen, wo diese in der Anlage abgezogen und wie sie analysiert werden. Bei k. A. wurden keine Analysen durchgeführt.

Nach jeder Versuchskampagne mit Pyrolysegutdurchsatz werden die Doppelrohrkühler geöffnet und mit Lösungsmittel (Toluol) gereinigt. In ähnlicher Weise wird mit der Waschkolonne verfahren. Zum Lösen von organischen Bestandteilen, die sich an den Füllkörpern abgeschieden haben, wird die Kolonne mit Toluol gespült und danach mehrmals mit Wasser gereinigt. Zum Schluß wird die Waschkolonne erneut mit Wasser befüllt. Leitungen der Abgasstrecke, die durch kondensierte Pyrolyseprodukte verunreinigt sind, werden gereinigt und gegebenenfalls neu verlegt.

Aufgrund von Sicherheitsbestimmungen darf eine Versuchskampagne nicht länger als 8 bis 9 Stunden dauern. Die Aufheizphase beansprucht davon ca. 3 bis 4 Stunden. Bis

zum Erreichen des stationären Betriebspunktes nach Umschalten auf Sauerstoff werden nochmals ungefähr 1-2 Stunden benötigt. Für die eigentliche Versuchskampagne, d.h. für den Betrieb unter Zugabe von Kunststoff, stehen nur 2 bis 3 Stunden zur Verfügung. Die Anlage wird nach Beenden des Kunststoffeintrages - ebenfalls aus Sicherheitsgründen - über Nacht unter Inertgasatmosphäre 'kalt gefahren'.

Am folgenden Tag wird das Bettmaterial (Steinkohlenkoks) abgesaugt und zurückgewogen. Aus der Differenz zwischen Ein- und Rückwaage wird die verbrannte Masse an Steinkohlenkoks ermittelt.

7.3 Methoden der Analytik und Bilanzierung

Die Produkte der Kunststoffpyrolyse verlassen als Kondensatnebel zusammen mit den Rauchgasen der Koksverbrennung den Wirbelschichtreaktor und durchströmen die weiteren Anlagenteile. Die Kondensatnebel scheiden sich in den Kühlern und der Füllkörperkolonne nur unvollständig ab. Die letzten Nebeltropfen schlagen sich nach einer Querschnittverengung erst in der Gaszuführung zur Fackel nieder.

Zur Analyse der zahlreichen Produktfraktionen werden Methoden verwendet, deren Grundlagen jeweils zuvor im Überblick erläutert werden sollen. Das folgende Kapitel zeigt neben den Analysegeräten und -methoden die daraus abgeleiteten Bilanzierungsgrundlagen auf.

7.3.1 Off-line Gaschromatographie

Im Anschluß an eine Versuchskampagne erfolgt die Auftrennung und Charakterisierung der Gas- und Flüssigproben mittels Gaschromatographie (GC). Ein Gaschromatograph besteht im Prinzip aus folgenden Komponenten:

- Probeaufgabe (Injection-Port)
- mobile Phase (Trägergas: meist He)
- stationäre Phase (Trennsäule)
- Detektorsystem

Die Proben werden über das Aufgabesystem (Injection-Port) in den Trägergasstrom injiziert und durch die Säule getragen. Aufgrund unterschiedlicher Verteilungskoeffizienten werden die einzelnen Gemischkomponenten aufgetrennt und treten nacheinander mit der entsprechenden Retentionszeit aus der Säule aus. Zur Identifizierung werden verschiedene Detektoren, die jeweils nur einen bestimmten Teil der Komponenten registrieren können, eingesetzt.

7.3.1.1 Analyse der Pyrolysewachse und -öle mittels GC/MS

Im Vorfeld muß zur Präparation der Pyrolysewachse und -öle ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Für die Messungen im GC/MS werden Verdünnungsreihen in Dichlormethan mit unterschiedlichen Probenkonzentrationen hergestellt. Die Verdünnung ist so zu wählen, daß der Gesamtionenstrom im Massenspektrometer nicht zu hoch und gleichzeitig die Ionenströme der einzelnen Komponenten nicht zu gering werden.

Massenspektrometer (MS) sind Geräte, die Ionen entsprechend ihrem Verhältnis Masse/Ladung auftrennen und registrieren. Ein Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle zur Erzeugung von Ionen, einer Trennvorrichtung und einem Auffänger zur Registrierung der Ionen. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und anschließend mittels eines Magnetfeldes nach ihrer Masse getrennt. Die Registrierung der getrennten Ionen erfolgt als Ionenstrom elektrisch. Die Ionisierung wird meist durch Elektronenbeschuß (70 eV) erreicht. Dieser Energiebetrag übersteigt die Ionisationsenergie um ein Vielfaches, so daß sich an die Bildung des Molekül-Ions auch Zerfallsprozesse anschließen. Somit entstehen für einzelne Substanzen typische Ionenfragmente, die zur Identifikation herangezogen werden können [Röm95].

Die flüssigen oder wachsartigen Pyrolyseprodukte werden, verdünnt in Dichlormethan, im Gaschromatographen (HP 5890) mit Massenspektrometer (Massebereich: 19 – 800 u) analysiert. Als Trennsäule wird eine Kapillarsäule (Typ DB-5.625) mit einem Durchmesser von 0,3 mm und 30 m Länge verwendet. Helium wird als Trägergas eingesetzt.

Die in Dichlormethan verdünnten Pyrolyseölproben werden über das Aufgabesystem (Injection-Port) bei einer Ofentemperatur von 40°C injiziert. Nach einer Haltezeit von 3 min beginnt die Aufheizung des Ofens mit einer Rate von 5 K/min bis auf 300°C. Nach weiteren 30 Minuten bei 300°C wird der Ofen auf 40°C abgekühlt. Der Injektor ist auf 305°C und die Transferleitung zum Massenspektrometer auf 350°C temperiert.

Exemplarisch ist in Abbildung 7.3 das Ergebnis einer GC/MS-Untersuchung eines Pyrolyseöls aus der PE-Pyrolyse (V2) dargestellt. Im sog. Total-Ion-Chromatogramm (TIC) [s. Abbildung 7.3a] ist der Gesamtionenstrom über der Retentionszeit aufgetragen. Bei idealer Auftrennung entspricht jeder Peak einer der Gemischkomponenten des Pyrolyseöls.

Das Massenspektrometer zeichnet zu jedem Zeitpunkt der Messung die im GC aufgetrennten und im MS fragmentierten und ionisierten Moleküle auf. Zur anschließenden Auswertung kann das Massenspektrum zu jedem Zeitpunkt dargestellt werden. Sinnvollerweise werden die Massenspektren zum Zeitpunkt der Peakmaxima ausgewertet. In Abbildung 7.3b ist exemplarisch das Massenspektrum des in Abbildung 7.3a gekennzeichneten Peaks (1-Decen) mit der Retentionszeit von 15,54 Minuten dargestellt.

Die Software des GC/MS vergleicht das vorliegende Massenspektrum mit Literaturspektren und gibt die prozentuale Übereinstimmung der Spektren an. Als weiteres Kriterium neben einer hohen prozentualen Übereinstimmung wird zur Identifizierung der sogenannte Molekularpeak gesucht. Ein kleiner Teil der Moleküle einer vom GC aufgetrennten Komponente wird in der Ionenquelle nicht fragmentiert und nur einfach ionisiert. Dieser Teil wird vom Massenspektrometer mit einem Masse/Ladungs-Verhältnis aufgezeichnet, das der Molmasse der Komponenten entspricht - hier das C10-Alken (1-Decen) mit einer Molmasse von 140.

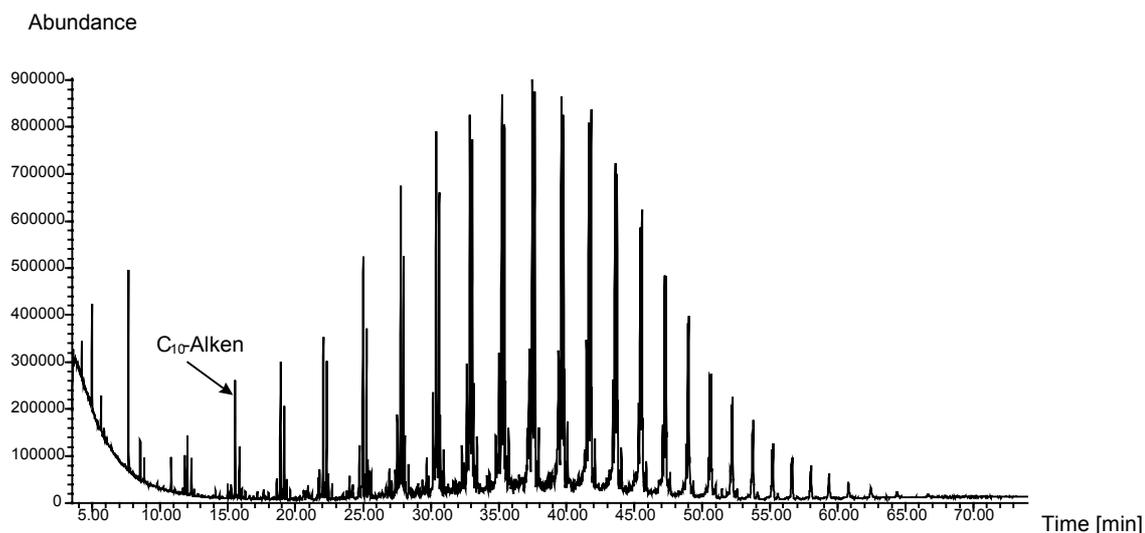


Abbildung 7.3a: TIC-Chromatogramm für ein Pyrolyseöl aus Versuch V2 (Pyrolyse von PE im Sandwirbelbett)

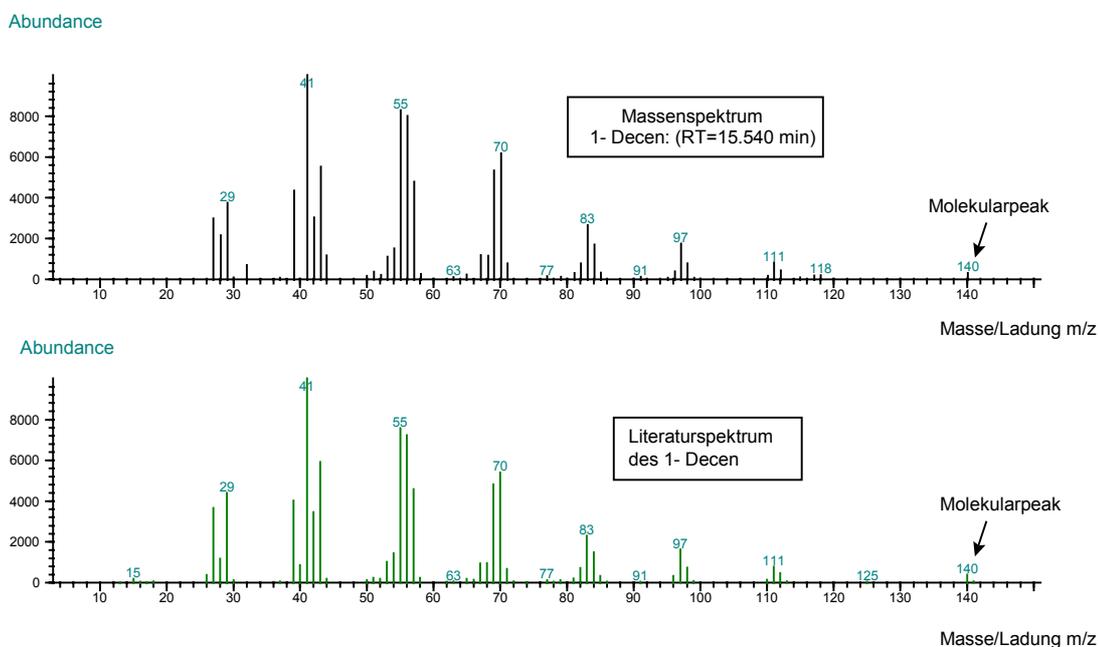


Abbildung 7.3b: Massenspektren des C₁₀-Alkens; gemessenes Spektrum (oben) und Literaturspektrum (unten)

7.3.1.2 Analyse der Gasproben mittels GC/FID

Die Gasproben, die während einer Versuchskampagne hinter der Waschkolonne abgezogen wurden, werden in einem GC/FID der Fa. Carlo ERBA (Typ HRGC 5160) untersucht. Als stationäre Phase des Gaschromatographen wird eine Plotsäule (Pora Plot) mit einem Durchmesser von 0,32 mm und einer Länge von 30 m verwendet. Das Trägergas ist Helium.

Für die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe wird im Vorfeld ein externer Standard aus CH₄ sowie C₂- bis C₆-Alkenen mit bekannten Konzentrationen erstellt. Aus einem Flächenvergleich der Kohlenwasserstoffpeaks bei analoger Versuchsdurchführung

werden die Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten in den Gasproben berechnet.

Zur Aufgabe der Gasproben in den GC wird eine Gasspritze verwendet. Diese im Vergleich zu einer automatisierten Aufgabetechnik etwas ungenauere Methode ist einfach zu realisieren. Nach Durchstechen des Septums der Gasmaus mit Hilfe einer gasdichten Spritze wird eine definierte Probenmenge (10 bzw. 50 ml) des jeweiligen Gasgemisches entnommen und diese über den Injection-Port in den Trägergasstrom injiziert.

Zur Aufkonzentrierung der Gase wird vor Aufgabe der Probe auf die GC-Säule eine Kryofokussierung angewendet. Ein Teil der Vorsäule wird dazu während der Injektion in flüssigem Stickstoff gekühlt. Im Anschluß wird die Vorsäule aus dem flüssigen Stickstoff herausgenommen und im Ofen plaziert. Nach Schließen des Ofens wird das Temperaturprogramm gestartet. Mit einer Aufheizrate von 7 K/min wird der Ofenraum von 35 auf 250°C erwärmt und 30 Minuten lang auf 250°C gehalten. Nach Abkühlen des Ofens wird zur Überprüfung der Messungen die Pyrolysegasprobe mindestens ein zweites Mal analysiert.

Zur Quantifizierung der im GC aufgetrennten Kohlenwasserstoffgase wird ein FID verwendet. Durch die Entnahme der Pyrolysegase mit Gasmäusen können quantitativ nur die 'Permanentgase' der Kohlenwasserstoffe im Bereich C1 bis C4 vollständig erfaßt werden. Abbildung 11.39 im Anhang zeigt exemplarisch ein typisches GC/FID-Chromatogramm einer Gasprobe aus Versuch V4. Analog zu den Pyrolysewachsen enthalten die Gasproben Alkane und Alkene, die wiederum je nach C-Zahl in Produktgruppen auftreten. Über einen externen Standard werden die Konzentrationen der einzelnen Gasbestandteile berechnet. Hauptbestandteile der Pyrolysegase sind Methan, Ethan, Ethen und Propen.

7.3.2 On-line Analytik

On-line wurden während einer Versuchskampagne die CO/CO₂-Konzentrationen über NDIR-Spektrometer, die Sauerstoffkonzentration¹ und die Konzentrationen an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen über einen FID-Analysator gemessen. Nach der Waschkolonne wird ein Teilgasstrom der Produktgase über einen Filter teils über eine beheizte Leitung dem FID-Analysator und teils direkt den CO/CO₂- und O₂-Analysegeräten zugeführt.

Vor Beginn einer Versuchskampagne werden die CO- und CO₂-Analysatoren über eine interne Kalibrierfunktion mittels einer eingebauten Vergleichsküvette und der FID-Analysator durch ein Prüfgas auf 10 Vol.-% Methan kalibriert.

7.3.2.1 IR-Spektroskopie zur CO, CO₂-Messung

Das Nicht-Dispersive-Infrarot-Photometer dient zur Messung der Konzentrationen an CO und CO₂ im Abgas. Die Meßbereiche liegen zwischen 0-25 Vol.-% für CO und 0-100 Vol.-% für CO₂. Das optische Meßprinzip des NDIR-Photometers basiert auf der

¹ Im fehlerfreien Versuchsbetrieb liegt kein Sauerstoff vor. Bei Leckagen oder Verstopfungen in den vorderen Anlageteilen saugen die Pumpen der Analysegeräte Umgebungsluft an.

Resonanzabsorption gasspezifischer Schwingungsrotationsbanden hetero-atomiger Gase im Spektralbereich des mittleren Infrarots zwischen 2 und 12 μm . Zwischen der gemessenen Absorption und der Konzentration der Meßkomponenten besteht ein exponentieller Zusammenhang, der durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben wird.

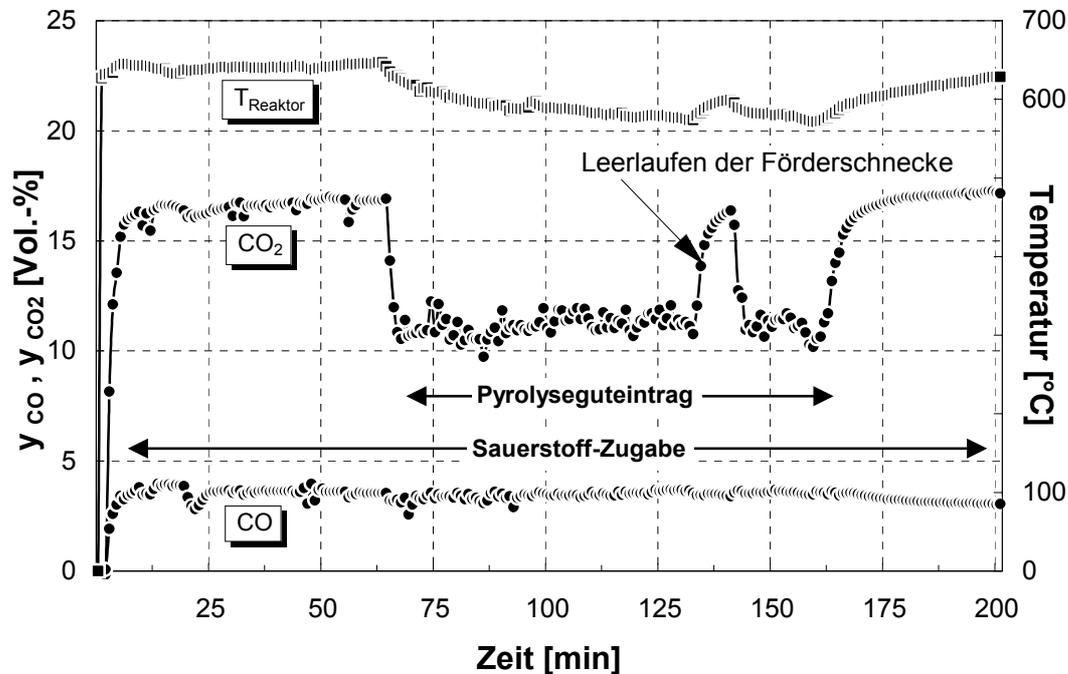


Abbildung 7.4: Verlauf der CO/CO_2 -Konzentrationen und der Reaktortemperatur über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse von PE -

Abbildung 7.4 verdeutlicht den Versuchsablauf der autothermen Pyrolyse von PE im Koks Bett (V4) exemplarisch anhand der gemessenen CO - bzw. CO_2 -Konzentrationen im Abgas. Zusätzlich ist die Temperatur im Wirbelbett über der Versuchsdauer aufgetragen. Nach indirekter Aufheizung des Bettes auf 600°C werden die Schalenheizung abgeschaltet und 20 Vol.-% Sauerstoff dem Wirbelgas zugemischt. Der Reaktor erreicht den stationären Betriebspunkt nach ca. 70 min. Der Pyrolyseguteintrag erfolgt über einen Zeitraum von ungefähr 100 min. Bedingt durch die Endothermie der ablaufenden Pyrolysereaktionen fällt die Reaktortemperatur während des Kunststoffeintrages stetig ab und konvergiert gegen einen Grenzwert. Nach Beenden des Guteintrages steigt die Temperatur wieder an.

Nach dem Zumischen von Sauerstoff zum Wirbelgas laufen die CO - bzw. CO_2 -Konzentrationen nach 70min auf konstante Werte ein. Am stationären Betriebspunkt beginnt die Pyrolysegutaufgabe. Die Konzentration an CO_2 , sinkt bedingt durch die Verdünnung der entstehenden Pyrolysegase. Die CO -Konzentration allerdings bleibt auch im Bereich des Pyrolyseguteintrags nahezu auf ihrem ursprünglichen Wert. Sie zeigt nicht das erwartete Absinken aufgrund der Verdünnung durch Pyrolysegas. Dieses 'Gleichbleiben' bzw. im Falle von V6 sogar Ansteigen der CO -Konzentration könnte dadurch erklärt werden, daß Kunststoffe oder Pyrolyseprodukte verbrannt werden, die während der Verbrennung ein kleineres CO_2/CO -Verhältnis als die reine Koksverbrennung im stationären Zustand bilden. Dadurch kommt es zu einer 'Überkompensation'

des Verdünnungseffektes. Ist der Kunststoffeintrag beendet, stellen sich die ursprünglichen CO/CO₂-Konzentrationen des stationären Zustands der reinen Koksverbrennung wieder ein.

7.3.2.2 On-line FID zur Kohlenwasserstoffbestimmung

Der Flammenionisationsdetektor (FID) mißt frei wählbar je nach Kalibrierung die Gesamtkonzentration an Kohlenwasserstoffen im Bereich zwischen 0-100 Vol.-%. Das Meßprinzip beruht auf der Bestimmung des Ionenstroms der Kohlenstoffionen, die sich bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in einer Wasserstoffflamme bilden. Der Ionenstrom ist zur Konzentration der Kohlenwasserstoffe proportional. Das elektrische Signal wird entsprechend der Kalibrierung (10 Vol.-% Methan) in eine Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffen umgerechnet.

Durch den Austrag von Pyrolysewachsnebel bis in die Gasprobennahme am kalten Ende der Anlage verkleben während der Versuchskampagnen die vorgeschalteten Filter. Der FID wird zusätzlich durch eine Sintermetallfritte geschützt. Eine konstante Messung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen über den gesamten Versuchszeitraum war bei den meisten Versuchskampagnen nicht möglich. Die Messungen mit dem FID, wie auch die Analysen der Gasmäuse, liefern daher nur 'punktuelle' Werte für die Kohlenwasserstoffkonzentrationen, die zur Auswertung für den jeweiligen Zeitabschnitt als konstant angenommen werden. Nur für den Versuch V4 konnte der FID über den vollen Versuchszeitraum störungsfrei betrieben werden.

Abbildung 7.5 zeigt den Verlauf der bei der Pyrolyse von PE im Koksbett (V4) gemessenen Konzentrationen an leichterflüchtigen Kohlenwasserstoffen über der Zeit.

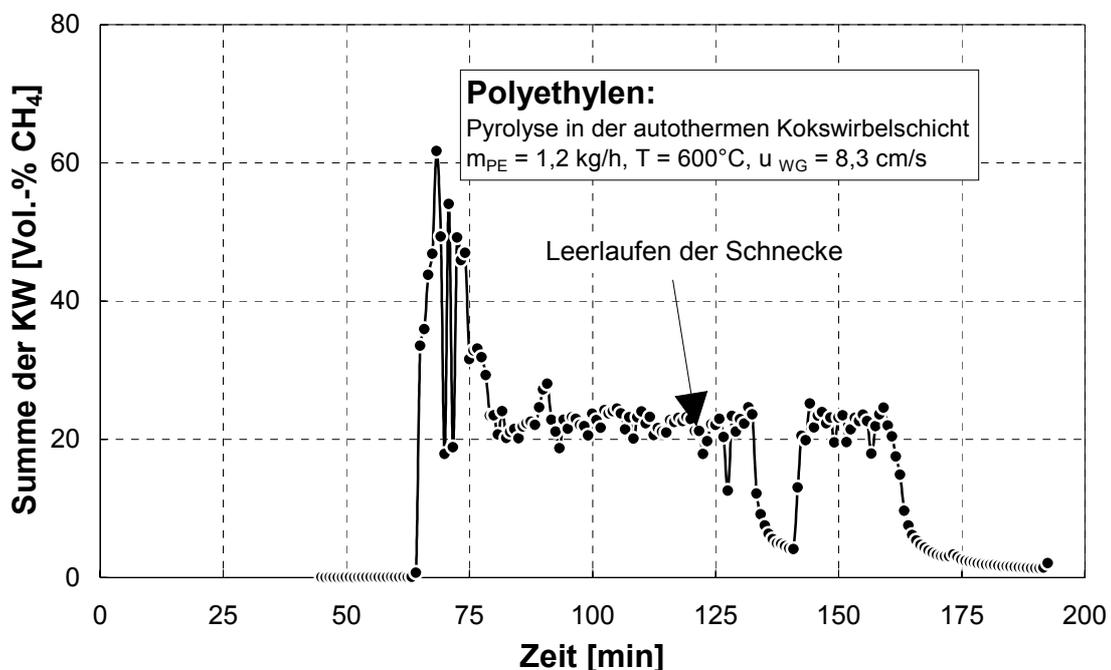


Abbildung 7.5: Verlauf der Kohlenwasserstoffentwicklung über der Zeit (gemessen mit dem on-line FID-Analysator)

Zu Beginn des Kunststoffeintrags entwickeln sich größere Mengen an flüchtigen Kohlenwasserstoffen bei erhöhten Reaktortemperaturen. Danach läuft die Kohlenwasserstoffkonzentration auf nahezu konstante Werte ein, vermutlich durch das Absinken der Wirbelbetttemperatur. Die FID-Werte werden zur Berechnung der Masse an Mitteldestillaten herangezogen.

7.3.3 Steinkohlenkoksbilanz

Unter der Annahme, daß die Verbrennungsreaktionen im Reaktor unbeeinflusst von der Pyrolysegutzugabe ablaufen, kann der Koksverbrauch mittels der on-line im stationären Zustand gemessenen Konzentrationen an CO und CO₂ berechnet werden. Im Versuch V1 (siehe Tab. 7.1) wurde eine reine Koksverbrennung untersucht und basierend auf den CO/CO₂-Abgaskonzentrationen im stationären Zustand der Koksverbrauch ermittelt. Die berechneten Werte stimmen zu 95 % mit der Differenz aus der Kokseinwaage und -rückwaage überein. Die Gesamtversuchsdauer des Versuchs zur Koksverbrennung betrug drei Stunden. Bei einer Koksbedeinwaage von ungefähr 4,5 kg ergibt sich ein Koksverbrauch von ca. 160 g/h.

Für den Versuch V3 mit Polystyrol als Pyrolysegut erfolgt die Bilanzierung des Koksverbrauches einerseits aus der Differenz von Ein- und Rückwaage des Kokes und andererseits aus den on-line im stationären Zustand *ohne Kunststoffzugabe* gemessenen Konzentrationen an CO/CO₂, das heißt die CO/CO₂-Konzentrationswerte werden ausgehend von der stationären Koksverbrennung über den eigentlichen Pyrolyseversuch extrapoliert. Unter der Annahme, daß die Verbrennungsreaktionen im unteren Bereich des Reaktors und die Pyrolysereaktionen des PS im oberen Bereich unbeeinflusst voneinander ablaufen, muß der Verbrauch an Bettmaterial (Koks) auch während des Pyrolysebetriebs den CO/CO₂-Konzentrationen bei reiner Verbrennung entsprechen. Beim Vergleich der Differenz aus Ein- und Rückwaage mit dem berechneten Koksverbrauch ist die Bilanz zu 97% geschlossen worden. Die geschlossene Bilanz bestätigt im Umkehrschluß die These der gestuft, d.h. getrennt ablaufenden Verbrennungs- und Pyrolysereaktionen.

Die während des Pyrolysegutdurchsatzes gemessenen CO/CO₂-Konzentrationen liefern niedrigere Werte als die der reinen Koksverbrennung. Sie werden durch die Entstehung der Pyrolysegase quasi verdünnt. Aus zwei Gründen können diese Werte nicht zur Bilanzierung verwendet werden:

1. Die Konzentration der entstehenden Kohlenwasserstoffgase ist stark schwankend und nicht hinreichend genau bekannt.
2. Setzen sich, wie bei V4, auch Pyrolyseprodukte mit dem Sauerstoff um, dann ist nicht bekannt, in welchem Verhältnis sie zu CO bzw. CO₂ reagieren. Offensichtlich wird, wie aus Abbildung 7.4 ersichtlich, mehr CO bei der Kunststoff-/ Pyrolyseprodukt-Verbrennung als bei reiner Koksverbrennung gebildet, so daß im Falle von CO der Verdünnungseffekt überkompensiert wird.

Bei den Versuchen V4 und V6 war der Verbrauch an Koks geringer als nach den CO/CO₂-Konzentrationen im stationären Zustand errechnet, d.h. erwartet wurde. Für diese Versuche wird davon ausgegangen, daß die Verbrennung des Steinkohlenkokes nicht mehr unbeeinflusst von der Zugabe des Kunststoffes abläuft. Kunststoff oder

dessen Pyrolyseprodukte werden offenbar dem Bettmaterial untergemischt, gelangen in die Verbrennungszone und verbrennen in Konkurrenz zum Steinkohlenkoks.

Für diese Versuche wird die zur Verfügung stehende Menge an Sauerstoff bilanziert. Über die Koksrückwaage und über das sich bei reiner Koksverbrennung einstellende Verhältnis von CO/CO₂ kann der Sauerstoffanteil ermittelt werden, welcher für die Verbrennung des Steinkohlenkokes verbraucht wurde. Der verbleibende Anteil an verbrauchtem Sauerstoff hat sich folglich mit dem Pyrolysegut oder den Pyrolyseprodukten umgesetzt. Unbekannt ist das Verhältnis von CO/CO₂, zu dem der Pyrolysegutanteil, d.h. Kunststoffanteil verbrennt.

Unter der Annahme, daß sich die Verbrennungsprodukte aus je 60% CO₂ und 30% CO zusammensetzen, abgeschätzt aus der Überkompensation der CO-Verdünnung, wird der Kunststoffverbrauch bilanziert. Etwa 40% des Sauerstoffanteils bei V4 und bei V6 werden zur Verbrennung von Pyrolyseprodukten verbraucht. Dies entspricht weniger als 10 % des Pyrolysegutdurchsatzes.

7.3.4 Kunststoffbilanz

Die Kunststoffbilanz errechnet sich aus der Differenz der Einwaage und der Summe der folgenden Produktfraktionen:

- Die Masse an Wachsen und Ölen entspricht der Summe der an den Kühlern und an der Waschkolonne gewonnenen Fraktionen.
- Die Masse der Gase (C1 bis C6) wird aus den gaschromatographischen Analysen (GC/FID) berechnet.
- Der Anteil an Mitteldestillaten wurde über den on-line FID-Analysator abzüglich der Masse an Gasen berechnet.
- Für die Versuche V4 und V6 wird die Masse an verbranntem Kunststoff aus der Sauerstoffbilanz berechnet.

7.4 Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 7.3 und Abbildung 7.6 sind die Massenbilanzen der Versuchskampagnen zusammengestellt:

Tabelle 7.3: Massenbilanzen der Versuche V2 bis V6

| Nummer | V2 | V3 | V4 | V5 | V6 |
|--------------------------------------|------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|
| Pyrolysegut | PE | PS | PE | PE/PP/PS | DSD/PE |
| mittlere Reaktortemperatur [°C] | 605 | 594 | 597 | 617 | 596 |
| Einwaage [g] | 767 | 2304 | 2023 | 1789 | 1511 |
| Masse an Ölen/Wachsen [g] | 77 | 1894 | 1017 | 348 | 443 |
| Masse an Mitteldestillaten (FID) [g] | 88 | - | 324 | 850 | 385 |
| Masse an Gasen (GC/FID) [g] | 171 | - | 233 | 240 | 146 |
| Masse an verbranntem Kunststoff [g] | - | - | ca. 90 | - | ca. 90 |
| Summe der Pyrolyseprodukte[g] | 336 | 1894 | ca. 1664 | 1438 | ca. 1064 |

Mit Ausnahme des Versuchs V2 werden 70-80% der Kunststoffeinwaage in Form von Pyrolyseprodukten wiedergefunden. Die Massendefizite sind dadurch begründet, daß

die flüssigen bis wachsartigen Pyrolyseprodukte nur unvollständig aus sämtlichen Anlagenteilen geborgen werden konnten. Weiterhin werden die Anteile gelöster organischer Stoffe im Waschwasser und im Waschtoluol der Kolonne nicht bestimmt. In Versuch V2 als dem ersten der Pyrolyseversuche wurden nur geringe Mengen an PE durchgesetzt. Bei kleineren Durchsätzen fällt der Anteil nicht erfaßter Pyrolyseprodukte, die mit dem Waschtoluol aus den Anlagenteilen gelöst wurden, stärker ins Gewicht.

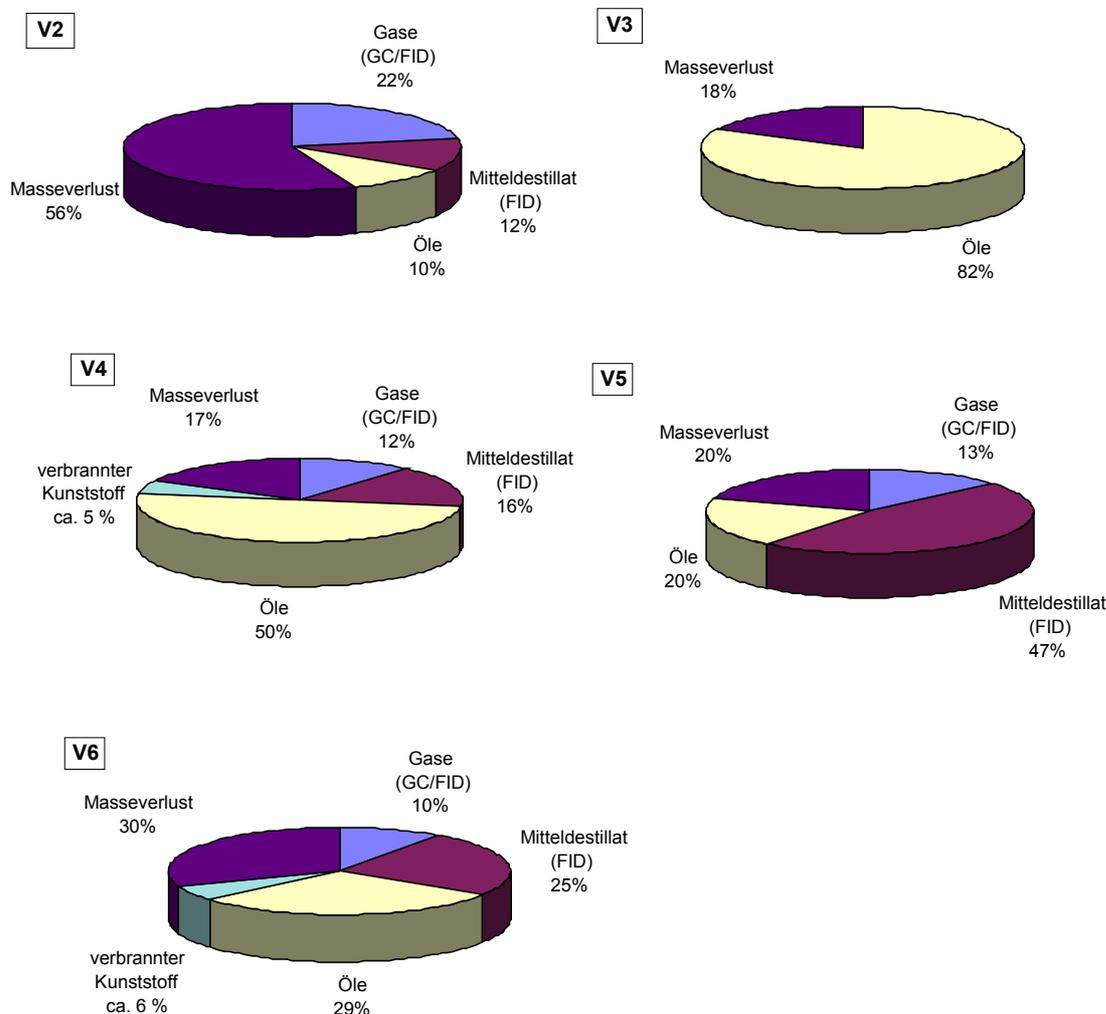


Abbildung 7.6. Produktverteilung der Versuche V2 bis V6 [Angaben in Ma.-%]

Die Bilanz des Bettmaterials Steinkohlenkoks wird gemäß den in Kapitel 7.3.3 vorgestellten Überlegungen geschlossen, beziehungsweise in den Versuchen V4 und V6 wird weniger Bettmaterial verbraucht als errechnet wurde. Der Differenzbetrag, der aus der Sauerstoffbilanz hervorgeht, wird der Kunststoffbilanz zugeschlagen.

Die autotherme Pyrolyse von Polystyrol (V3) besitzt in mehrerer Hinsicht Modellcharakter und kennzeichnet die Funktionsweise der Apparatur. Die Pyrolyseprodukte fallen vollständig als flüssige Fraktionen in den drei Doppelrohrkühlern und der Waschkolonne an. Pyrolysegase entstehen nur in Spuren. Die GC-MS Analysen der flüssigen Fraktionen in Abbildung 7.7 zeigen die Hauptprodukte Styrol, Ethylbenzol sowie das Styroidimere und -trimere. Als Nebenprodukte werden alkylsubstituierte

aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methylstyrol, sowie ein- und mehrkernige Aromaten (Benzol, Naphthalin) identifiziert.

Die geschlossene Koksbilanz belegt, daß die Rückwaage an Bettmaterial dem Verbrauch entspricht, der aus den CO- und CO₂-Konzentrationen der stationären Koksverbrennung berechnet wird. Wenn offenbar keine Kunststoffpyrolyseprodukte wie im Falle von V3 und V5 mitverbrannt werden, dann verläuft die Pyrolyse im Aufgabebereich des Reaktors schnell, das heißt räumlich getrennt von der Verbrennung des Bettmaterials im unteren Bereich des Reaktors. Die schnellere Kinetik der Polystyrolpyrolyse im Vergleich zu anderen Polymeren wurde bereits durch die Versuche auf der Thermowaage in Kapitel 5 belegt.

Die Art und Menge der anfallenden Produkte zeigen, daß der Hauptanteil des Polystyrols bei 600 °C in sein Monomeres (Styrol) zerfällt. In der Literatur wird die thermische Spaltung des Polystyrols weitgehend mit dem Mechanismus der Depolymerisation beschrieben. Würde man dem Pyrolyseprozeß eine destillative Auftrennung der Produkte anschließen, wäre ein rohstoffliches Recycling von 'Abfall-PS' möglich. Das gereinigte Styrol könnte zur Polystyrolerzeugung wieder eingesetzt werden. Vergleichbare Ergebnisse der Pyrolyse von Polystyrol bei niederen Temperaturen wurden von Hornung gefunden [HoU96]. Wirtschaftlich rentabel dürfte nur die Depolymerisation von PMMA sein.

Während der autothermen Pyrolyse von Polyethylen entstehen im wesentlichen die Produkte der homologen Reihe der Alkane und Alkene (Abb. 7.8), die sich gemäß ihren Siedetemperaturen und den Kühler Temperaturen in den einzelnen Anlagenteilen niederschlagen und als Wachs-, Öl- oder Gasfraktion aufgefangen werden. Durch die Bildung von Kondensatnebeltröpfchen gelangen auch länger-kettige Produkte in die kälteren Anlagenteile. Niedere Kohlenwasserstoffe werden in geringeren Mengen detektiert, da die Leichtflüchtigen durch den Inertgasstrom ausgetragen und in der jeweiligen Ölproduktfraktion abgereichert werden. Die Kühlerfraktionen entsprechen Siedeschnitten, die destillativ noch weiter aufgetrennt werden könnten oder durch eine simulierte Destillation am Gaschromatographen mit petrochemischen Fraktionen verglichen werden müßten.

Die Art der Produkte weist auf Abbaureaktionen hin, die nach dem Mechanismus der statistischen Kettenspaltung ablaufen. Als Nebenprodukte werden Alkyларomaten gefunden, zum Beispiel die homologe Reihe der Alkylbenzole und der Alkyl-naphtaline. Bei einer Pyrolysetemperatur um 600°C setzen Ringschlußreaktionen ein, die mit steigenden Pyrolysetemperaturen zu einer erhöhten Aromatenbildung führen [Kas97].

Der Vergleich von allothermer (V2) und autothermer (V4) Polyethylenpyrolyse weist die gleichen Produktspektren auf. In Versuch V4 wurden keine teiloxidierten Kohlenwasserstoffe gefunden. Das bedeutet, daß Kunststoffpyrolyseprodukte, die in die Verbrennungszone gelangen, zu CO und CO₂ umgesetzt werden. Die Globalkinetik der Polyethylenpyrolyse, das heißt die Geschwindigkeit der Aufheizung, der Verteilung im Wirbelbett und der Zersetzung, scheint für die Trennung von Pyrolyse- und Verbrennungszone zu langsam zu sein - oder die Anordnung der Kunststoffzugabe liegt in diesem Falle zu nahe an der Sauerstoffeinspeisung. Möglicherweise gelangen nach primären Spaltreaktionen besonders langkettige Polyolefinprodukte, wie sie bei der

Polystyrolpyrolyse nicht entstehen, in die Verbrennungszone. Die „Quasi-Gaus-Verteilung“ der Produkte über der homologen Reihe deutet auf länger-kettige Primärprodukte hin. Die GC-MS-Analyse bei 350°C Ofentemperatur vermag nur Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kohlenstoffzahl von C40 zu charakterisieren.

Die autotherme Pyrolyse einer thermoplastischen Kunststoffmischung in Versuch V5 verlief bei einer höheren (mittleren) Reaktortemperatur von 620°C. Die Ausbeuten an Ölen und Wachsen in den Kühlern ist niedriger, der Anteil an Mitteldestillat höher. Die Bilanz des Bettmaterials zeigt an, daß keine Kunststoffprodukte mitverbrannt wurden. Offenbar ist die globale Pyrolysekinetik bei 620°C schon schnell genug, um die Pyrolysezone von der Verbrennungszone zu trennen. Auch ein kinetisch begünstigender Einfluß der Polystyrolradikale ist denkbar. Die Zusammensetzung der Gase bleibt im Vergleich zu Versuch V4 unverändert. Die Zusammensetzung der Öle entspricht der Überlagerung der Produkte aus der Polyolefinpyrolyse des PE / PP und der Polystyrolpyrolyse mit der Einschränkung, daß keine Styrolydimere und -trimere gefunden wurden. Die Auswertung früherer Versuche [Plo97] der Polyolefinpyrolyse ergab, daß eine Temperatur von 600°C einen Grenzwert darstellt. Oberhalb dieser Temperatur werden vermehrt kurzkettige Kohlenwasserstoffe, das heißt Pyrolysegase, gebildet.

Die autotherme Pyrolyse von Polyethylen gemeinsam mit 20 Massenprozent DSD-Alt-kunststoffen entspricht sowohl in der Bilanzierung als auch in der Qualität der Produkte weitgehend dem Versuch V4. Eine Rückstandsbildung aus der Pyrolyse des PVC-Anteils im DSD-Agglomerat wurde nicht beobachtet, oder der Rückstand wurde, wie erwartet, mitverbrannt. Das Chlor wird während der Pyrolyse weitgehend als HCl abgespalten [Set96], was unter anderem an der Korrosion einzelner metallischer Anlagenteile zu erkennen war. Das DSD-Material und eine Pyrolyseölfraction des Versuchs wurden mit EPMA und AAS auf ihren Chlorgehalt hin untersucht, das Pyrolyseöl und das Bettmaterial auf ihren Gehalt an polychlorierten Aromaten (PCDD, PCDF). Das DSD-Material enthält etwa ein Prozent Chlor, der Pyrolysefeed folglich 0,2 Prozent, was für eine quantitative Chlorbestimmung und -bilanzierung zu wenig ist. Im Pyrolyseöl wurden keine chlorierten Produkte gefunden, auch nicht in SIMM-Messungen am GC-MS, das heißt der gezielten Suche nach einzelnen Massepeaks stabiler chlorierter Kohlenwasserstoffverbindungen. Weiterhin enthält das Pyrolyseöl keine Dioxine oder deren Vorläuferprodukte. Dagegen wurden im zurückgewogenen Bettmaterial meßbare Konzentrationen an Dioxinen gefunden (260 pg / g_{Steinkohlenkoks}), die aber unter den Grenzwerten der gesetzlichen Vorschriften liegen.

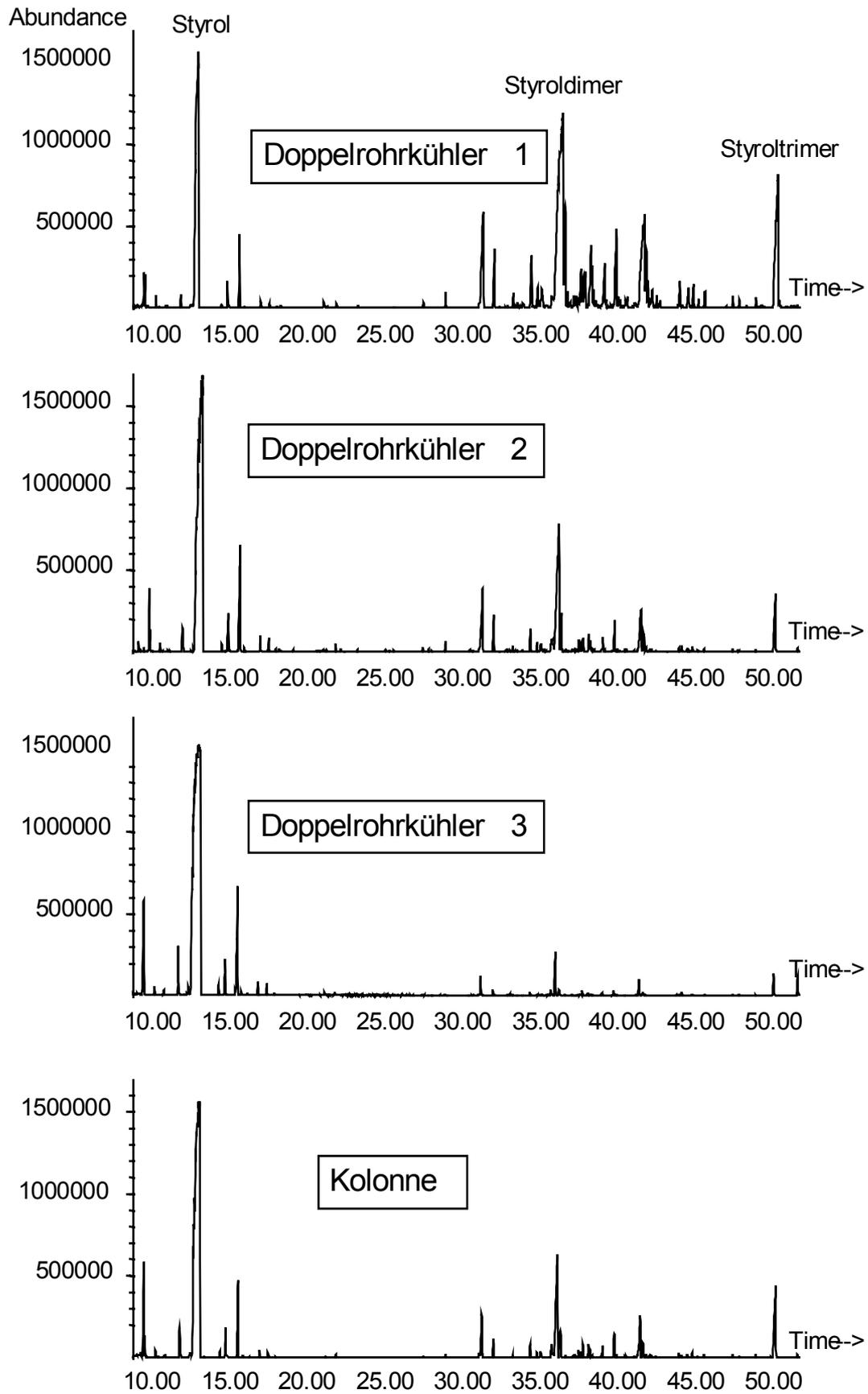


Abbildung 7.7: TIC-Chromatogramme der wachsartigen Pyrolyseprodukte aus V3, verdünnt in Dichlormethan (1/100)

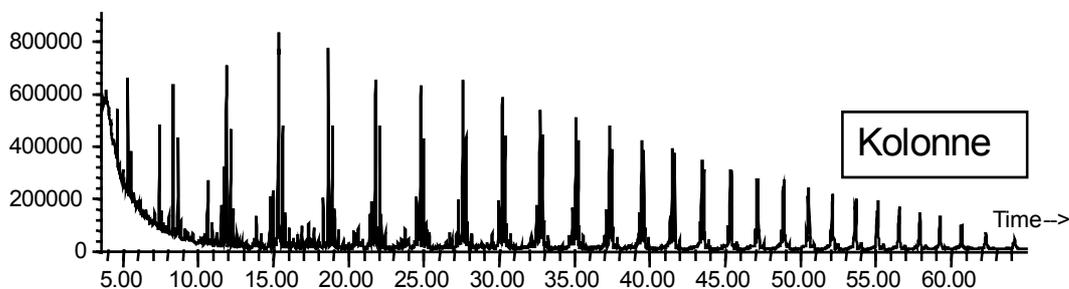
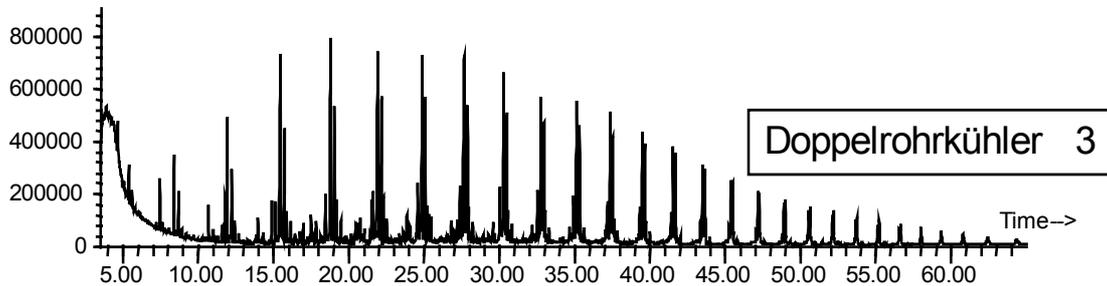
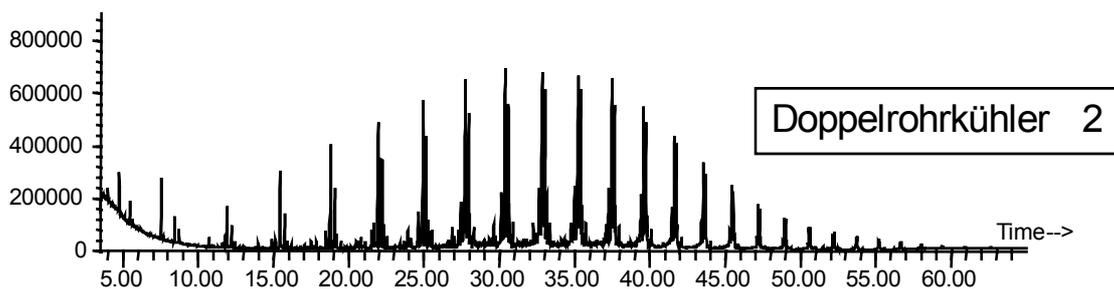
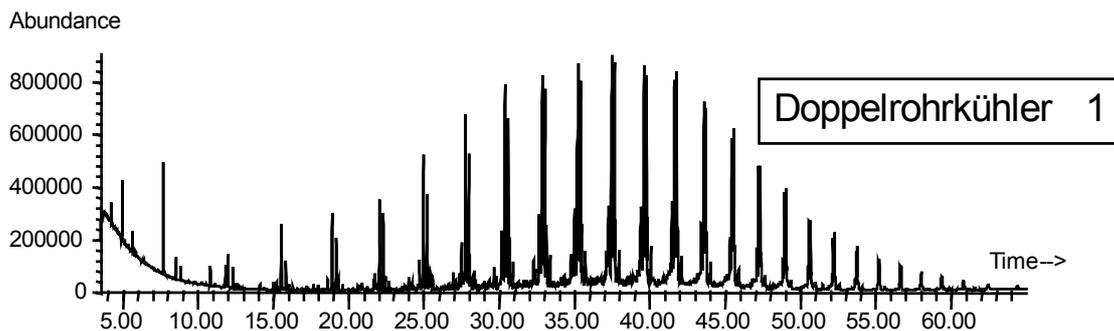


Abbildung 7.8: TIC-Chromatogramme der wachsartigen Pyrolyseprodukte aus V4, verdünnt in Dichlormethan (1/10)

7.5 Schlußfolgerungen und Anwendungen

Untersuchtes Ziel der autothermen Wirbelschichtpyrolyse ist die Erzeugung eines Stützbrennstoffs, mit dem die Nachbrennkammer der Versuchsanlage THERESA (Kap.1) befeuert werden kann. Die Versuche zur Pyrolyse thermoplastischer Kunststoffe stehen als Modellversuche für die Pyrolyse heizwertreicher Abfallstoffe und zeigen die prinzipielle Funktionsfähigkeit der Apparatur. Aus den Produktanalysen und Massebilanzen werden Details der Funktionsweise des Reaktors deutlich, vor allem die mögliche Trennung von Pyrolyse- und Verbrennungszone.

7.5.1 Heizwertberechnung

Für den Einsatz der Pyrolysegase als Stützbrennstoff ist der Heizwert des anfallenden Pyrolysegases entscheidend. Bei Kenntnis der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Gases kann der untere Heizwert vereinfacht über die Massenanteile und über die Heizwerte der einzelnen Komponenten berechnet werden.

$$H_u = \sum m_i \cdot H_{u,i} \quad \text{Gl. 7-1}$$

m_i : Massenanteil der einzelnen Komponente i [-]

$H_{u,i}$: unterer Heizwert der Komponente i [MJ/kg]

Dem Wirbelgas Stickstoff wird ca. 20 Vol.-% Sauerstoff zugemischt, der im Reaktor vollständig zu CO und CO₂ umgesetzt wird. Der im Produktgas verbleibende Stickstoff und das Kohlendioxid verdünnen das Pyrolysegas und setzen den Heizwert herab. Vorhandenes Kohlenmonoxid kann weiter verbrannt werden. In Tabelle 7.4 sind die gemittelten Heizwerte der entnommenen Kaltgasproben mit und ohne Berücksichtigung der Verdünnung durch Stickstoff sowie N₂, CO- und CO₂ aufgeführt.

Tabelle 7.4: mittlere Heizwerte der **kalten** Gasproben aus V2 bis V6

| H _u [MJ/kg] | V2 | V4 | V5 | V6 |
|---|------|------|------|------|
| mit N ₂ | 1,6 | 3,3 | 3,7 | 2,7 |
| ohne N ₂ | 47,9 | 11,9 | 13,4 | 10,3 |
| ohne N ₂ , CO, CO ₂ | 47,9 | 43,9 | 45,9 | 47,2 |

Der Volumenanteil des kalten Pyrolysegases am Gasamtabgasstrom variiert je nach Versuch zwischen 3 bis 7 Vol.-% und entspricht nur etwa 10% der aufgegebenen Pyrolysegutmenge.

Der Heizwert des **heißen** Pyrolysegasstroms wird wie folgt abgeschätzt: Für den Fall eines Pyrolysegutdurchsatzes von 1 kg/h Polystyrol und unter der Annahme, daß der Wärmebedarf des Reaktors aus der Koksverbrennung gedeckt wird (ca. 4,8 MJ/h), dann geht der Heizwert des Polymers vollständig in Pyrolyseprodukte über (ca. 40 MJ/h), abzüglich der Energie, die zur Zersetzung des Kunststoffs (ca. 2,1 MJ/h) und zur Aufheizung der Pyrolyseprodukte und des Wirbelgases auf 600°C benötigt wird. Das Wirbelgas sollte nach dem Grundgedanken der autothermen Wirbelschichtpyrolyse (Kap. 2) ein heißes rückgeführtes Rauchgas bei 600°C sein.

Der Pyrolysegasheizwert hängt somit unter der Annahme gleichbleibender Wärmeverluste über die Reaktoraußenwand maßgeblich vom Pyrolysegutdurchsatz ab. Der Durchsatz kann im Falle der Kunststoffpyrolyse so weit gesteigert werden, bis das Wirbelbett verklebt und zusammenbricht. Die Grenzbelastung der in dieser Arbeit verwendeten Anlage war bisher nicht Ziel der Versuche.

Der in der Vergasungstechnik üblicherweise verwendete Kaltgaswirkungsgrad, definiert als das Verhältnis von chemisch gebundener Energie der Produktgase (bei Umgebungsbedingungen) zu chemisch gebundener Energie der Einsatzstoffe, liegt für das oben genannte Beispiel bei etwa 80%, abhängig vom Pyrolysegutdurchsatz.

Das Produktgas einer technischen Vergasungsanlage besitzt dagegen einen Heizwert von nur 5-7,5 MJ/Nm³ [Alb98], [Isi98], bei einem Kaltgaswirkungsgrad von 50 bis 70%. Je nach Durchsatz und technischer Anwendung lassen sich mit einer Pyrolysestufe Brenngase mit höheren Heizwerten erzielen als mit einem Vergasungsapparat, der hinsichtlich der globalkinetisch limitierenden Rückstands- bzw. Koksvergasungsreaktionen ausgelegt wird und folglich bei gleichen Temperaturen eine ungünstigere Raum-Zeit-Ausbeute haben muß. Die dann notwendigerweise höheren Temperaturen dürften zu höheren Wärmeverlusten bei gleichen Reaktorvolumina führen.

7.5.2 Möglichkeiten der Produktkonditionierung

Generell sind Produktgase (kalt) der Kunststoffpyrolyse als Stützbrennstoff zur Beheizung einer Nachbrennkammer einfacher zu handhaben als Pyrolyseöle und -wachse, die zur Repolymerisation und zum Auskondensieren neigen. Um die Gasausbeute, bezogen auf die Einwaage an Kunststoff, zu erhöhen, könnte die Reaktortemperatur, d.h. die Sauerstoffzufuhr, gesteigert werden. Bei gleichem Pyrolysegutdurchsatz erhöht sich dann der Inertgasanteil im Produktgas und der Heizwert sinkt. Zudem geht der Vorteil einer niedrigeren Reaktortemperatur der autothermen Wirbelschichtpyrolyse gegenüber einem Wirbelschichtvergasungsreaktor verloren. Ein Wirbelschichtvergaser liefert ab 850°C ein Synthesegas, das problemlos verfeuert werden kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Produktkonditionierung ist das Abkühlen und Auskondensieren der längerkettigen Pyrolyseprodukte, wie im Falle der Modellanlage. Pyrolyseöle sind, ähnlich wie schweres Heizöl, speicherfähig und können mit Schwerölbrennern bei Bedarf verfeuert werden. Sie neigen allerdings zur Repolymerisation und müssen bei Temperaturen von etwa 120°C pumpfähig gehalten werden. Der apparate- und regelungstechnische Aufwand zur Bereitstellung des Brennstoffs ist zu groß.

Die destillative Auftrennung und Verwertung bestimmter Pyrolyseölfractionen, zum Beispiel des Benzolanteils der Kunststoffpyrolyse, ist gegenüber der Neugewinnung in der Raffinerie zu teuer. Ziel und Gegenstand neuerer Arbeiten zur Pyrolyse von Biomassen ist die möglichst selektive Gewinnung spezieller organischer Spaltprodukte, die vermarktbar sind [Mei98].

7.5.3 Anwendung auf die Pyrolyse von Biomassen

Nach der autothermen Pyrolyse der Kunststoffe im Koksbed verbleibt kein nennenswerter Rückstand, dessen Verbrennung die Wärmebilanz des Reaktors ausgleichen

kann. Zur Beurteilung, ob der autotherme Pyrolysereaktor bei niedrigen Temperaturen eine Alternative zum klassischen Wirbelschichtvergaser darstellt, ist der Einsatz von Biomassen wie Holz oder Stroh zu demonstrieren. Diese Versuche stehen noch aus, aber aus den Bilanzen in Kapitel 7.4 errechnet sich ein mittlerer Koksverbrauch an Steinkohlenkoks von 160g/h. Bei einer Pyrolysezugabe von 1kg/h und einer Rückstandsbildung von ca. 20% (siehe Kap.5) kann der Wärmebedarf des Reaktors aus der Pyrolysekoksverbrennung gedeckt werden. Bei Steigerung der Pyrolysezugabe fällt Rückstandskoks im Überschuß an, der beispielsweise mit einem Überlaufwehr aus dem Reaktor ausgeschleust werden könnte.

Voraussetzung für die energetische Nutzung der Rückstandskokse ist ihre Untermischung im Kokswirbelbett, um alternativ zum Bettmaterial Steinkohlenkoks der Verbrennung zur Verfügung zu stehen. Die Zündeffekte und die schnellere Abbrandkinetik, bestimmt in Kapitel 5 und 6, dürften dann zu einer selektiven Umsetzung der Biomassenkokse führen.

Die Feststoff- und Blasenbewegung in einer stationären Wirbelschicht wird nach [Mic92] in Abbildung 7.9 verdeutlicht. Aufsteigende und koaleszierende Blasen nehmen Bettmaterial an die Oberfläche mit, das aus Bilanzgründen am Reaktorrand zurückrutscht. In der Summe bleibt eine träge Zirkulationsbewegung der Feststoffe, die mit einem langsam durchmischten Rührkessel beschrieben werden können. Je nach Dichteunterschied und Partikeldurchmessern dürfte der leichtere und grobkörnige Pyrolysekoks zum Aufschwimmen in einem Wirbelbett aus Steinkohlenkoks neigen.

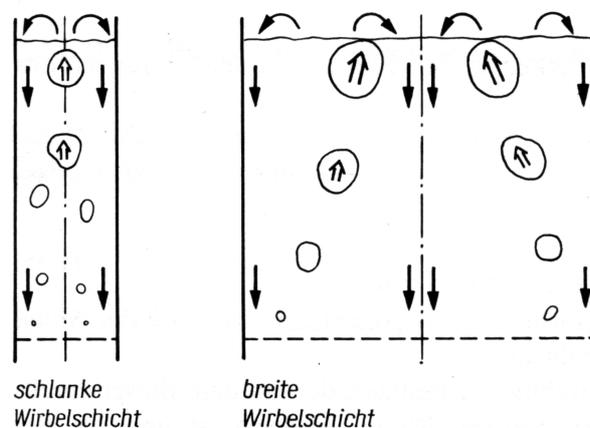


Abbildung 7.9: Blasen- und Partikelstrom in einer Wirbelschicht nach [Mic92]

Das Zusammenspiel von Aufschwimmen und Untermischen wurde in einem Glasreaktor mit gleichen Abmessungen (Abb. 7.10) untersucht, in dem ein Wirbelbett aus Steinkohlenkoks mit Holzwürfeln aus Balsaholz (10mm Kantenlänge) gemischt wurde. In Kaltversuchen wurde demonstriert, daß die Holzwürfel aufgrund ihrer niedrigen Dichte eine Tendenz zum Aufschwimmen zeigen, aber gleichzeitig durch die träge Rückvermischung des Bettmaterials auch mit nach unten gezogen werden. Bei sehr niedriger Fluidisierung kurz über dem Lockerungspunkt überwiegt die Tendenz zum Aufschwimmen, bei höherer Fluidisierung der Effekt der Untermischung.

Die Balsaholzwürfel stehen stellvertretend für weitere Biomassen wie Stroh oder Strohpellets und deren poröse Rückstandskokse. Wird nach dem Konzept der auto-

thermen Wirbelschichtpyrolyse dem Reaktor mehr Biomasse zur Pyrolyse aufgegeben, als Rückstandskoks zur Verbrennung verbraucht wird, dann können sich Pyrolysekoksteilchen mit größerem Durchmesser an der Oberfläche anreichern und mit einem Überlaufwehr abgezogen werden. In Abbildung 11.56 im Anhang wird dies abschließend in einem vereinfachten Verfahrensschema verdeutlicht, das einen Ausblick auf weitere Arbeiten zur Pyrolyse/Vergasung von Stroh geben soll.

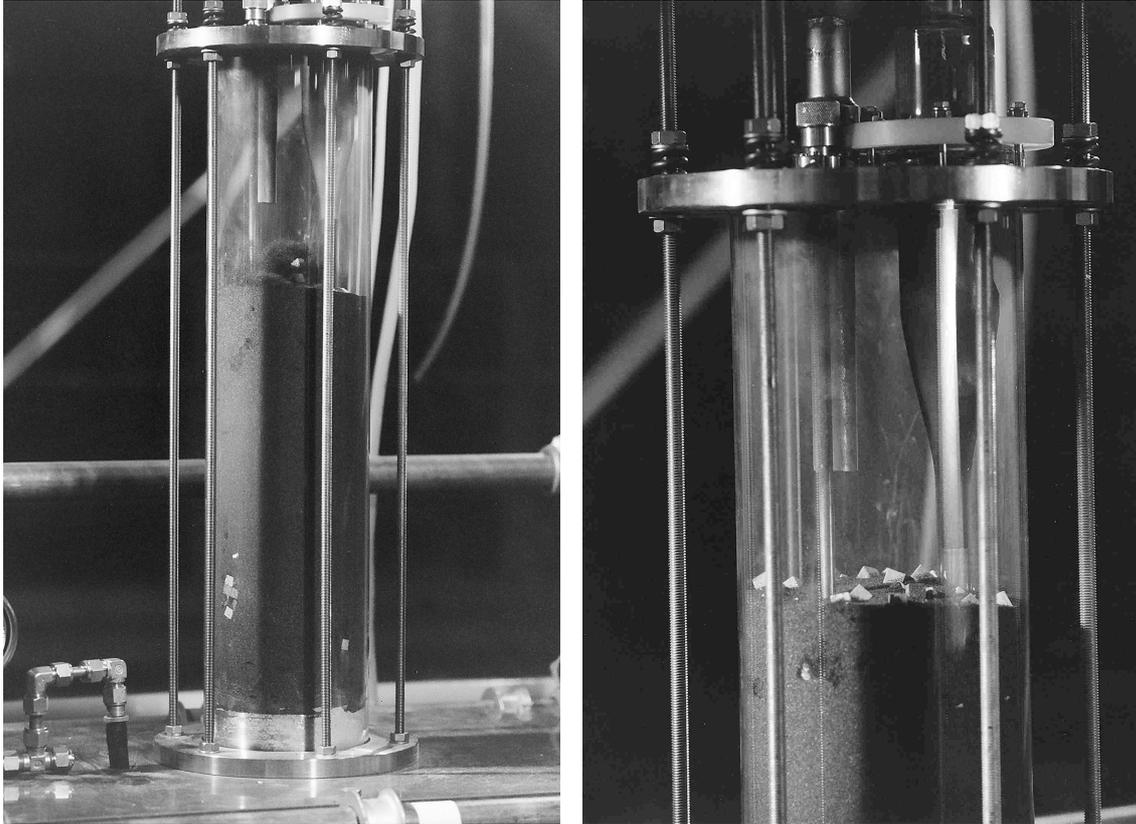


Abbildung 7.10: Bewegungsverhalten von Holzwürfeln (10mm) in einer unbeheizten Wirbelschicht aus Steinkohlenkoks

8 Zusammenfassung

Hintergrund

Am Forschungszentrum Karlsruhe soll mit einer 1,5 MW-Versuchsanlage (Thermische Entsorgung spezieller Abfälle, genannt THERESA) die Verbrennung von Sonderabfällen weiterentwickelt werden. Wie bei jeder technischen Sondermüllverbrennungsanlage wird für den Versuchsbetrieb ein Stützbrennstoff benötigt; zum einen um niedrige und schwankende Heizwerte der Einsatzstoffe auszugleichen, und zum anderen um den Vorgaben der 17.BImSchV zu genügen, die für die Rauchgase der Nachbrennkammer eine Mindesttemperatur von 1200°C und eine Mindestverweilzeit von 2s verlangt.

Heizwertreiche Rest- und Abfallstoffe können in einem getrennten Verfahrensschritt in einer thermo-chemischen Umsetzung unter Sauerstoffabschluß (Pyrolyse) homogenisiert und in leicht dosierbare, feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe umgewandelt werden, die konventionelle Stützbrennstoffe ersetzen. Ein Wirbelschichtreaktor scheint aufgrund seiner Isothermie und seines schnellen An- und Abfahrverhaltens der geeignete Gas-Feststoff-Reaktor zu sein. Unter Verwendung von Koks als Bettmaterial können zur Beheizung heiße Rauchgase der Nachbrennkammer rückgeführt und als Wirbelgas eingesetzt werden. Der Umsatz des Restsauerstoffs (> 6%) trägt zusätzlich zur Deckung des Wärmebedarfs bei.

Konzept

Bei einer Betriebstemperatur von 550-650°C sollte sich die Verbrennungszone im Bereich der Wirbelgaseinspeisung von der Pyrolysezone im oberen Bereich eines stationären Wirbelbettes trennen lassen (Abb. 2.1). Entstehende Pyrolysegase werden nach kurzer Verweilzeit über einen Zyklon abgezogen, anfallende Pyrolysekokse sollten dem Bettmaterial untergemischt werden. Gelingt der selektive Abbrand der reaktiven Pyrolysekokse mit dem zudosierten Sauerstoff, *dann entspricht das Reaktorkonzept einem Vergasungsreaktor bei niedriger Temperatur und entsprechend hohem Pyrolysegas-Heizwert.*

Ziele

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung und Bewertung der Teilvorgänge und Reaktionsabläufe in der autothermen, minimal fluidisierten Pyrolysewirbelschicht mit Hilfe von geeigneten Labor- und Technikumsapparaturen. Fragen der Reaktionskinetik zur Pyrolyse der Einsatzstoffe und zur Verbrennung bzw. Vergasung der Pyrolyse- und Kohlekokse sollten mit Hilfe der Thermogravimetrie beantwortet werden. Spezielle kinetische Aspekte, wie die Pyrolysezeiten von stückigen Einsatzstoffen oder das Zündverhalten der Pyrolysekokse, sollten unter vergleichbaren Wärmeübertragungsbedingungen in einem Sandwirbelbett untersucht werden. Der kontinuierliche Versuchsbetrieb sollte mit thermoplastischen Kunststoffen als Modellsubstanzen für DSD-Abfallkunststoffe im Kokswirbelbettreaktor demonstriert und bilanziert werden.

Reaktionskinetische Untersuchungen in der Thermowaage

Mit Hilfe der Thermowaage wurde die Formalkinetik zur Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung der Einsatzmaterialien (Kunststoffe, Biomassen) und Rückstandskokse untersucht. Die Bestimmung der zugehörigen formalkinetischen Parameter gelingt mit hoher Genauigkeit nur für die Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen bei isothermer Versuchsdurchführung.

Die extra- bzw. interpolierten Arrheniusgeraden erlauben einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten im angestrebten Temperaturbereich der konzipierten Wirbelschicht um etwa 600°C (Abb. 5.12): Das Bettmaterial Steinkohlenkoks verbrennt im chemischen Regime, das heißt unabhängig vom eingesetzten Reaktionssystem. Die Thermowaagedaten können direkt auf die konzipierte Wirbelschicht übertragen werden. Die unter Wirbelschichtbedingungen entstehenden Pyrolysekokse zeigen eine vielfach höhere Reaktivität bezüglich Sauerstoff als das Bettmaterial Steinkohlenkoks. Dies läßt eine selektive Verbrennung der Pyrolysekokse in Konkurrenz zum Bettmaterial erwarten. Die extrapolierte Arrhenius-Gerade dient bezüglich der Pyrolysekokse als ein Maß für die maximal erreichbare Reaktionsrate, die bei höheren Temperaturen aufgrund von reaktionshemmenden Diffusionseinflüssen nie ganz erreicht wird.

Die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit modelliert (Abb. 5.18): Je nach Partikelgröße, Umströmungsgeschwindigkeit und Dichte liegt die effektive Verbrennungsrate der Pyrolysekokse bei 600°C noch immer über der des Bettmaterials. Zusätzlich wird die selektive Verbrennung der Pyrolysekokspartikel unter den Betriebsbedingungen der konzipierten Wirbelschicht durch Zündvorgänge unterstützt.

Die Vergasungsreaktionen mit Kohlendioxid spielen im Vergleich zur Verbrennungskinetik des Bettmaterials eine untergeordnete Rolle (Abb. 5.19). Eine geringe Umsetzung an gezündeten, das heißt überhitzten Kokspartikeln ist denkbar.

Die Auswertung der nicht-isotherm durchgeführten Pyrolyseversuche zeigt, je nach Auswertemethode, differierende formalkinetische Parameter, die ausschließlich als Anpassungsparameter betrachtet werden können. Die Extrapolation der Arrheniusgeraden bis zum Temperaturbereich der konzipierten Wirbelschicht zeigt, daß allenfalls der Aufheizvorgang des Einzelpartikels, nicht aber die (chemische) Pyrolysekinetik den Umsatz im Reaktor begrenzen wird. Die Pyrolysekinetik ist stets um ein Vielfaches schneller als die Verbrennungsvorgänge im Reaktor (Abb. 5.11). Die Geschwindigkeit der Partikelheizung ist ihrerseits von Stoffgrößen und den Wärmeübergangsbedingungen des Reaktors abhängig und wurde im weiteren unter vergleichbaren Wirbelschichtbedingungen untersucht.

Reaktionskinetische Untersuchungen in der Sandwirbelschicht

Die Beschränkungen der Thermowaage auf kleine Probemassen und Partikeldurchmesser sowie die notwendige Abbildung der makrokinetischen Vorgänge in der autothermen Wirbelschicht begründeten den Bau einer diskontinuierlich beschickten Sandwirbelschicht. In dieser zur Kokswirbelschicht maßstabsgleichen Apparatur können mit einer schaltbaren Gasversorgung in nur einem Versuch der Pyrolyseprozeß

stückiger Einsatzstoffe und die Verbrennung der Pyrolysekoks unter Wirbelschichtbedingungen aufgezeichnet werden. Die Pyrolysekinetik wird durch Nachverbrennung der Pyrolysegase mit anschließender Messung der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen bestimmt, die Koksabbrandkinetik durch direkte Messung der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen im Rauchgas (Abb. 6.2). Bilanziert wird das System durch eine Kohlendioxidinjektion mit bekannter Stoffmenge, die gleichzeitig das Übertragungsverhalten der Anlage bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen charakterisiert.

Die Auswertung der Pyrolysezeiten von Holzwürfeln unterschiedlicher Kantenlänge stimmt näherungsweise mit berechneten Aufheizzeiten überein, die basierend auf der instationären Wärmeleitung im Einzelpartikel abgeschätzt wurden (Abb. 6.5; Tab. 6.4). Bei größeren Partikeldurchmessern und höheren Temperaturen unterschreiten die gemessenen Pyrolysezeiten zunehmend die berechneten Werte. Ursache hierfür sind die nach Trocknung in Summe exotherm ablaufenden Pyrolysereaktionen der Biomasse. Im zeitlichen Verlauf des Pyrolysesignals ist der Zündvorgang, der zur Reduktion der Pyrolysezeiten führt, als zweites Peakmaximum zu erkennen.

Die kinetische Auswertung der Verbrennung von Steinkohlenkoks im Sandwirbelbett bestätigt zum einen die präzisen formalkinetischen Daten der Thermowaage und zum anderen die Methode der Bilanzierung und Auswertung der Wirbelschichtversuche. Steinkohlenkoks, der als Bettmaterial mit einem Partikeldurchmesser von 300-500µm in der Kokswirbelschicht verwendet werden soll, verbrennt im angestrebten Temperaturbereich von 600°C chemisch kontrolliert. Holzkokswürfel, die nach der Pyrolyse im Sandbett formstabil bleiben, zünden bei Sauerstoffzugabe und verbrennen im diffusionskontrollierten Bereich, näherungsweise unabhängig von der Wirbelbetttemperatur (Abb. 6.7). Durch Aufmahlen des Holzkokses wird die Verbrennungsgeschwindigkeit auf Werte nahe der Arrheniusgeraden gesteigert. Trotz Diffusionshemmung liegt die Verbrennungsrate der 10mm und 15mm-Holzkokswürfel noch oberhalb der chemisch-kontrollierten Verbrennungsrate des Bettmaterials (Abb. 6.8). Das heißt, auch die Versuche im Sandwirbelbett bestätigen, daß ein Pyrolysekoks in der konzipierten Kokswirbelschicht selektiv mit Sauerstoff umgesetzt werden kann.

Pyrolyse von Kunststoffen im autothermen Kokswirbelbett

Im kontinuierlichen Versuchsbetrieb wurde die Pyrolyse thermoplastischer Kunststoffe und Kunststoffmischungen im autothermen Kokswirbelbett demonstriert und bilanziert. Zur Pyrolyse von etwa einem Kilogramm Kunststoff pro Stunde war bei gegebener Anlagenkonfiguration die Zugabe von 20 Vol.-% Sauerstoff zum Wirbelgas (1,3 Nm³/h) notwendig, um die Apparatur stationär bei 600°C zu betreiben. Der Großteil der Verbrennungswärme wird zur Deckung der Wärmeverluste und der Aufheizung der Produktgase benötigt, nur ein kleinerer Teil zur Deckung der Endothermie der Pyrolysereaktionen.

Polystyrol depolymerisiert unter den angegebenen Bedingungen zu Styrol, Ethylbenzol sowie dem Styroldimeren und -trimeren (Abb. 7.7). Die Produkte konnten quantitativ als flüssige Phase an den Kühlern abgenommen werden. Pyrolysegase wurden nach Abkühlung nur in Spuren detektiert. Der Verbrauch an Bettmaterial entsprach dem

Koksverbrauch eines Vergleichsversuchs zur reinen Koksverbrennung; das heißt die Verbrennung des Bettmaterials erfolgte im unteren Bereich, unabhängig von der Pyrolyse des Kunststoffes im mittleren Bereich des Wirbelbettes.

Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen zersetzt sich Polyethylen in statistischen Kettenspaltungsreaktionen zu einer Produktpalette, die die homologe Reihe der Alkane, Alkene und Alkylbenzole beinhaltet. Nach einer gestuften Abkühlung des Produktgases wurden mehrere Öl- und Wachsfraktionen aufgefangen, die unterschiedliche Siedeschritte der angegebenen Produktpalette bis zu einer Kettenlänge von C40 enthielten (Abb. 7.8). In Gasmäusen wurden Kaltgasproben abgefüllt, die neben Stickstoff und Kohlenoxiden die Alkane und Alkene mit einer Kettenlänge von C2 bis C6 enthielten.

Im Unterschied zu Polystyrol gelang bei Polyethylen nicht die vollständige Trennung von Pyrolyse- und Verbrennungszone. Etwa 5 Gew.-% des eingesetzten Kunststoffes wurden mitverbrannt; der Koksverbrauch war entsprechend geringer. Vermutlich wurden länger-kettige primäre Spaltprodukte im Wirbelbett untergemischt und setzten sich mit dem Sauerstoff zu Kohlenstoffoxiden um. Teiloxidierte Kohlenwasserstoffe wurden nicht identifiziert. Die Produktzusammensetzung an Kohlenwasserstoffen entsprach der Zusammensetzung nach einem Pyrolyseversuch mit Polyethylen im Sandbett bei 600°C (ohne Sauerstoffzugabe).

Bei leicht erhöhten Temperaturen um 630°C gelang wiederum die Trennung von Pyrolyse- und Verbrennungszone in einem Versuch mit einer PE/PP/PS-Kunststoffmischung als Pyrolysegut. Die Produktzusammensetzung entsprach einer Produktmischung aus den einzelnen Kunststoffpyrolyseversuchen, mit Ausnahme einer Reduktion der Styroldimere und -trimere zugunsten des Styrols.

Eine Abfallkunststoffmischung des DSD wurde im Verhältnis eins zu vier mit Polyethylen verdünnt und bei 600°C pyrolysiert. Die identifizierten Produkte stimmen mit den Produkten des Polyethylenversuchs weitgehend überein. Ein Teil des Kunststoffes wurde mitverbrannt. Die metallischen Anlagenteile wurden während des Versuchs oberflächlich korrodiert, was auf eine Abspaltung des Chloranteils (aus dem PVC-Anteil des DSD-Kunststoffes) als Chlorwasserstoff schließen läßt. Im Koks Bett wurden nach Versuchsende geringe Mengen an Dioxinen nachgewiesen.

Ausblick

Das Konzept der autothermen Wirbelschichtpyrolyse wurde in verschiedenen Versuchsapparaturen untersucht und für die Pyrolyse von Kunststoffen demonstriert. Die kontinuierliche Pyrolyse von Biomassen wie Holz oder Stroh steht noch aus. Die selektive Verbrennung der hierbei anfallenden hochreaktiven Pyrolysekoks kann den Wärmebedarf einer (maßstabsgleichen) 1kg/h-Anlage decken. Voraussetzung ist die Untermischung des Pyrolysekoks im Bettmaterial. Erste visuelle Kaltversuche in einer maßstabsgleichen Glasapparatur dokumentieren die randgängige Rückvermischung in einer minimal fluidisierten Wirbelschicht.

9 Formelzeichen, Abkürzungen und Symbole

9.1 lateinische Buchstaben

| | | |
|-------------------------|-------------|---|
| a | $[m^2/s]$ | Temperaturleitfähigkeit |
| a | $[1/m]$ | spezifische, volumenbezogene äußere Oberfläche |
| a_m | $[m^2/kg]$ | spezifische, massebezogene äußere Oberfläche |
| $a(t)$ | $[m^2/kg]$ | spezifische, massebezogene, an der Reaktion teilnehmende Oberfläche |
| a_{Adsorb} | $[m^2/kg]$ | spezifische, massebezogene, mit Adsorptionmethoden bestimmte Oberfläche |
| A | $[m^2]$ | Fläche |
| A_S, A_P | $[m^2]$ | Fläche an der Phasengrenze, Fläche des Partikels |
| $A(x)$ | $[-]$ | Vorfaktor abhängig von $x = (-E_A/(R \cdot T))$ |
| c, c_i | $[mol/m^3]$ | Konzentration der Gaskomponente i |
| c_B, c_E | $[mol/m^3]$ | Konzentration der Gaskomponente i in der Blasen- und Emulsionsphase |
| $c_{Eg}, c_{Eg,\infty}$ | $[mol/m^3]$ | Konzentration des Eduktgases, - im freien Gasraum |
| $c_{Eg,Ph}$ | $[mol/m^3]$ | Konzentration des Eduktgases an der Phasengrenzfläche |
| $c_{Gk,i}$ | $[mol/m^3]$ | Konzentration der Gaskomponente i |
| c_p | $[kJ/molK]$ | Wärmekapazität |
| c_w | $[-]$ | Widerstandsbeiwert |
| C | $[-]$ | Stoßparameter |
| $C\Box$ | | freie aktive Stelle |
| CO | | Kohlenmonoxyd |
| CO_2 | | Kohlendioxyd |
| $C(O)$ | | mit einem chemisorbierten Sauerstoffatom besetzte aktive Stelle |
| $C(CO)$ | $[1/m^2]$ | mit einem CO-Molekül besetzte aktive Stelle |
| $[C_{ges}]$ | $[1/m^2]$ | Gesamtkonzentration der aktiven Zentren |
| C_s | | Strahlungskonstante des schwarzen Körpers |
| $C_{1,2}$ | | Strahlungskonstante zwischen zwei ebenen Platten |
| C_s | | fester Kohlenstoff |

| | | |
|------------------------|-------------------------|---|
| d_i, d_T, d_R | [m] | Durchmesser inneres Schutzrohr, - Tiegel, - Reaktor |
| d_p, \bar{d}_p | [m] | Partikeldurchmesser, mittlerer Partikeldurchmesser |
| d_{pore} | [m] | Porendurchmesser |
| d_K | [m] | Kugeldurchmesser |
| D | [m ² /s] | Diffusionskoeffizient |
| D_{ax} | [m ² /s] | axialer Dispersionskoeffizient |
| $D_{ax,B}$ | [m ² /s] | axialer Dispersionskoeffizient der Gaskomponente i in der Blasenphase |
| $D_{ax,E}$ | [m ² /s] | axialer Dispersionskoeffizient der Gaskomponente i in der Emulsionsphase |
| $D_{1,2}$ | [m ² /s] | molekularer Diffusionskoeffizient |
| D_{eff} | [m ² /s] | effektiver Diffusionskoeffizient |
| $D_{1,2,eff}$ | [m ² /s] | effektiver molekularer Diffusionskoeffizient |
| $D_{K,i}$ | [m ² /s] | Knudsen-Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i |
| $D_{K,i,eff}$ | [m ² /s] | effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient |
| E_A | [kJ/mol] | Aktivierungsenergie |
| $E_{A,S}$ | [kJ/mol] | scheinbare Aktivierungsenergie |
| f | [-] | Verhältnis Suspensionsphase minus Gasvolumen zu Wirbelschichtvolumen |
| $f(U)$ | [-] | Funktion zur Beschreibung des Umsatzeinflusses auf den momentanen Zeitgradienten des Umsatzes |
| $F(U)$ | [-] | Stammfunktion von $f(U)$ |
| \bar{F}_W, \bar{F}_A | [kg·m/ s ²] | Widerstandskraft, Auftriebskraft |
| \bar{F}_G | [kg·m/ s ²] | Gewichtskraft des Einzelpartikels oder der Schüttung |
| g | [m/s ²] | Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²) |
| $\Delta_f G^0$ | [kJ/mol] | freie Standardbildungsenthalpie bei 1 bar und 25 °C |
| h | [m] | Höhe der Stoffübergangseinheit |
| h_S | [m] | Höhe der Schüttung auf dem Probeneträger |
| H, H_0 | [m] | Höhe der Schüttung, -im Ausgangszustand |
| H_L | [m] | Höhe der Schüttung am Lockerungspunkt |
| $\Delta_R H$ | [KJ/mol] | Reaktionsenthalpie |

| | | |
|----------------------|--|---|
| k_i, k_{-i} | $[\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})]$ | Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Hin- und Rückreaktion der Reaktion i |
| k_m | $[\text{m}^{3v}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{v-1})]$ | massebezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen |
| k_m | $[1/\text{s}]$ | massebezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Pyrolysereaktionen (siehe formalkinetischen Ansatz) |
| k_{m0} | $[\text{m}^{3v}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{v-1})]$ | massebez. Häufigkeitsfaktor / Stoßfrequenzfaktor der Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen |
| k_{m0} | $[1/\text{s}]$ | massebez. Häufigkeitsfaktor / Stoßfrequenzfaktor der Pyrolysereaktionen (siehe formalkinetischen Ansatz) |
| $k_{m, \text{intr}}$ | $[\text{m}^{3v}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{v-1})]$ | massebezogener intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient |
| $k_{m, \text{diff}}$ | $[\text{m}^{3v}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{v-1})]$ | massebezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient bei reiner Grenzschichtdiffusion |
| $k_{m, \text{eff}}$ | $[\text{m}^{3v}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{v-1})]$ | massebezogener effektiver Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient |
| k_A | $[\text{m}^{3v-2}/(\text{s}\cdot\text{mol}^{v-1})]$ | oberflächenbezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient |
| $k_{A,0}$ | $[\text{m}^{3v-2}/(\text{s}\cdot\text{mol}^{v-1})]$ | oberflächenbez. Häufigkeitsfaktor / Stoßfrequenzfaktor |
| k_V | $[\text{m}^{3v}/(\text{m}^3\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{v-1})]$ | volumenbezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient |
| l | $[\text{m}]$ | LängenvARIABLE |
| l | $[\text{m}]$ | mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in der WIRBELSCHICHT |
| l | $[\text{m}]$ | Eindringtiefe des Sauerstoffs |
| L_C | $[\text{m}]$ | charakteristische Länge |
| m, m_0 | $[\text{kg}]$ | Masse, Anfangsmasse der Probe |
| $m(t)$ | $[\text{kg}]$ | Masse der Probe zum Zeitpunkt t |
| m_∞ | $[\text{kg}]$ | Masse nach vollständiger Freisetzung der flüchtigen Bestandteile |
| $m_C(t)$ | $[\text{kg}]$ | momentane Masse des Kohlenstoffes |
| $m_{C,0}$ | $[\text{kg}]$ | Anfangsmasse an Kohlenstoff |
| $m_{C,U=20\%}$ | $[\text{kg}]$ | Kohlenstoffmasse bei einem Umsatz von 20% |
| \tilde{M}_i | $[\text{kg} / \text{kmol}]$ | Molmasse der Komponente i |
| $n_C(t)$ | $[\text{kg}]$ | momentane Stoffmenge des Kohlenstoffes |

| | | |
|---------------|---------------------------|---|
| \dot{n}_i | [mol/(m ² ·s)] | spezifischer Stoffmengenstrom der Komponente i |
| N_A | [mol ⁻¹] | Avogadro-Zahl |
| N_β | [-] | Anzahl der Stoffübergangseinheiten |
| \dot{N} | [mol/s] | Stoffmengenstrom (in der Wirbelschicht) |
| O, O_2 | [-] | Sauerstoffradikal, -molekül |
| $p(x)$ | [-] | Näherungsfunktion zur Lösung des Exponentialintegrals nach Doyle |
| Δp | [N/m ²] | Druckverlust |
| p_{ges}, p | [Pa] | Gesamtdruck |
| p_1 | [Pa] | Partialdruck der Komponente 1 |
| r | [m] | Kugelkoordinate |
| r_a | [kg/(m ² ·s)] | oberflächenbezogene Reaktionsrate |
| r_K | [m] | Kugelradius |
| r_m | [kg/(kg·s)] | massenbezogene Reaktionsrate |
| $r_{m,eff}$ | [kg/(kg·s)] | effektive massenbezogene Reaktionsrate |
| r_V | [mol/(m ³ ·s)] | volumenbezogene Reaktionsrate |
| R_0 | [kJ/(kmol·K)] | universelle Gaskonstante (8,314 kJ/(kmol·K)) |
| s | [m] | Höhe der Feststoffschüttung auf dem Probenträger |
| S_{BET} | [m ² /kg] | spezifische Oberfläche, nach BET-Methode bestimmt |
| t | [s] | Zeit |
| t_{90} | [s] | Zeit, nach der 90% des integral bestimmten (Pyrolyse)-gesamtsignals erfaßt wurden |
| T | [K] | Temperatur |
| T_m | [K] | mittlere Temperatur |
| $T_{Reaktor}$ | [K] | Reaktortemperatur |
| T_u | [K] | Umgebungstemperatur |
| u | [m/s] | Gasgeschwindigkeit |
| u_{mf}, u_L | [m/s] | minimale Fluidisierungs-, Lockerungsgeschwindigkeit |
| u_{WG} | [m/s] | Wirbelgasgeschwindigkeit |
| u_B, u_E | [m/s] | Gasgeschwindigkeit in der Blasen-, Emulsionsphase |
| U | [-] | Umsatz |
| U_S | [m ²] | Umfang der Schattenfläche |

| | | |
|-----------------|---------------------|-----------------------------------|
| V | [m ³] | Volumen |
| V_K, V_P | [m ³] | Kugel-, Partikelvolumen |
| \dot{V}_{Gas} | [m ³ /s] | Gasvolumenstrom |
| \bar{w}_P | [m/s] | mittlere Partikelgeschwindigkeit |
| x | [m] | Längencoordinate |
| X | [m] | Längenmaß |
| x_C | [-] | Kohlenstoffgehalt |
| \tilde{y} | [-] | Molgehalte |
| y_i | [Vol.-%] | Konzentration der Gaskomponente i |
| Z_{CO_2} | [-] | Realgasfaktor für Kohlendioxid |

9.2 griechische Buchstaben

| | | |
|--------------------------------|---------------------------|---|
| α | [J/(m ² ·s·K)] | Wärmeübergangskoeffizient |
| α_g, α_p | [J/(m ² ·s·K)] | Wärmeübergangskoeffizient durch Gas-, Partikelkonvektion |
| α_{rad} | [J/(m ² ·s·K)] | Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung |
| α_{WS} | [J/(m ² ·s·K)] | Wärmeübergangskoeffizient Wirbelbett-Wärmeübertragungsflächen |
| α_{WP} | [J/(m ² ·s·K)] | Wärmeübergangskoeffizient Wand-Partikel |
| β | [K/min] o. [K/s] | Aufheizrate |
| β | [m/s] | Stoffübergangskoeffizient |
| γ | [-] | Akkommodationskoeffizient |
| $\varepsilon, \varepsilon_L$ | [-] | Porosität, Porosität am Lockerungspunkt |
| ε_p | [-] | Flächenanteil der Poren |
| ε_0 | [-] | Anfangsporosität |
| $\varepsilon_W, \varepsilon_B$ | [-] | Emissionskoeffizient der Wand, - des Bettes |
| $\frac{\varepsilon}{k_B}$ | [K] | Kraftkonstante |
| $\Phi_{1,2}$ | [-] | Parameter zur Berechnung der Viskosität |
| Φ | [-] | Thielemodul |
| η | [-] | Porennutzungsgrad |
| $\eta_{1,2}$ | [kg/(m·s)] | dynamische Viskosität des Gasgemischs mit den Komponenten 1 und 2 |
| λ | [W/(m·K)] | Wärmeleitfähigkeit |

| | | |
|------------------|----------------------|---|
| λ | [-] | Luftzahl |
| ζ, ψ | [-] | Widerstandszahlen |
| χ | [-] | Reaktionsordnung bzgl. der Umsatzfunktion $f(U)=1-U$ |
| ν | [-] | Reaktionsordnung |
| $\nu_{1,2}$ | [m ² /s] | kinematische Viskosität des Gasgemischs mit den Komponenten 1 und 2 |
| ν_g | [m ² /s] | kinematische Gasviskosität |
| ν_i | [-] | stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i |
| Θ | [-] | normierte Temperatur |
| Ω_D | [-] | Stoßintegral der Diffusion |
| $\Omega_{V,1}$ | [-] | Stoßintegral der Viskosität für die Komponente 1 |
| ρ, ρ_g | [kg/m ³] | Dichte, Gasdichte |
| ρ_s, ρ_P | [kg/m ³] | Feststoffdichte, Partikeldichte |
| $\rho_{schütt}$ | [kg/m ³] | Schüttdichte des Feststoffs |
| ρ_{schein} | [kg/m ³] | scheinbare Dichte des Feststoffs |
| σ | [pm] | Stoßdurchmesser |
| τ | [-] | Tortuosität |

9.3 dimensionslose Kennzahlen

| | | |
|-------------|-----|--------------------------|
| Ar | [-] | Archimedes-Zahl |
| Bi | [-] | Biot-Zahl |
| $ Fo$ | [-] | Fourier-Zahl |
| Fr | [-] | Froude-Zahl |
| n | [-] | Lastvielfaches |
| Nu | [-] | Nusselt-Zahl |
| Pr | [-] | Prandtl-Zahl |
| Re | [-] | Reynolds-Zahl |
| Sc | [-] | Schmidt-Zahl |
| Sh | [-] | Sherwood-Zahl |
| Sh_{lam} | [-] | laminare Sherwood-Zahl |
| Sh_{turb} | [-] | turbulente Sherwood-Zahl |

9.4 Abkürzungen

| | |
|----------|--|
| AAS | Atomabsorptionsspektroskopie |
| BImSchV | Bundesimmissionsschutzverordnung |
| BRAM | Brennstoff aus Müll |
| DIN | Deutsches Institut für Normung |
| DSD | Duales System Deutschland |
| EPMA | Euroglas-Pyrolyse-Mikrocoulometer-Apparatur |
| FCKW | Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe |
| FZK | Forschungszentrum Karlsruhe GmbH |
| GC | Gaschromatograph |
| GC-MS | Gaschromatograph mit Kopplung an ein Massenspektrometer |
| GUSTAV | Grunlagenuntersuchungen zur stofflichen und thermischen Abfallverwertung |
| ITC-CPV | Institut für technische Chemie, chemisch-Physikalische Verfahren |
| KrW-/AfG | Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz |
| NTP | normal temperature pressure (0 °C, 1 atm) |
| PE | Polyethylen |
| PMMA | Polymethylmetacrylat |
| PP | Polypropylen |
| PS | Polystyrol |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| SAV | Sonderabfallverbrennungsanlage |
| SIMM | Selected Ion Monitoring (Mode) |
| TAMARA | Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung und Abwasserreinigung |
| THERESA | Thermischen Entsorgung spezieller Abfälle |
| VerpackV | Verpackungsverordnung |

10 Literaturverzeichnis

- [Alb98]** Albrecht, J.; Gafron, B.; Scur, P.; Wirthwein, R.
Vergasung von Sekundärbrennstoffen in der zirkulierenden Wirbelschicht zur energetischen Nutzung für die Zementherstellung
Tagungsbericht 9802, Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung, Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen vom 20-22. April, 1998
- [Atk90]** Atkins, P. W.
Physikalische Chemie
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, S.695, 1990
- [Bae92]** Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.
Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der technischen Chemie, Band 1
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992
- [Bat80]** Bhatia, S.K.; Perlmutter, D.D.;
A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control;
AIChE Journal, 26 (3), S. 379-385, 1980
- [Bau89]** Baumer, D.; Riedel, E.; Schreckenber, W.
Gase-Handbuch
Messer Griesheim GmbH, 1989, S.133 -143
- [Bre98]** Brecht, A.
Untersuchungen zur Pyrolyse von thermoplastischen Kunststoffen in einer autothermen Kokswirbelschicht
Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Bereich Feuerungstechnik, 1998
- [Bru38]** Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers
J. Amer. Chem. Soc., 60, S. 309 ff., 1938
- [Bue87]** Buekens, A. G.; Schoeters, J. G.
Valuable Products from the Pyrolysis of Biomass
Biomass for Energy and Industry, 4th E.C. Conference, S. 224-232, 11-15 May 1987
- [Bür98]** Bürkle, S.
Reaktionskinetische Charakterisierung abfalltypischer Stoffe und deren Verbrennung in einem Drehrohrofen unter Sauerstoffanreicherung
Dissertation, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1998
- [Cai96]** Cai, H.-Y.; Güell, A. J.; Chatzakis, I. N.; Lim, J.-Y.; Dugwell, D. R.
Combustion reactivity and morphological change in coal chars: effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure
Fuel, Vol. 75, No. 1, S. 15-24, 1996

- [Chy92]** Charpenay, S.; Serio, M. A.; Solomon, P. R.
The prediction of coal char reactivity under combustion conditions
24th Symposium on Combustion, The Comb. Institute, S. 1189-1197, 1992
- [Doy61]** Doyle, C. D.
Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 5, No. 15, S. 285-292, 1961
- [Ess81]** Essenhigh, R. H.
Fundamentals of coal combustion
in Elliot, M. A.: Chemistry of Coal Utilization, John Wiley & Sons, New York, 1981
- [Erg94]** Ergebnisbericht über Forschung und Entwicklung 1994
Institut für Technische Chemie
FZKA 5531, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995
- [Fal99]** Seminararbeit (in Vorbereitung), Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Bereich Feuerungstechnik, 1999
- [Fet97]** Fett, F.N. ; Glasmacher-Remberg, Ch. ; Wirsum, M.
Modellierung und Simulation atmosphärischer und druckaufgeladener Wirbelschichtfeuerungen und -anlagen
Wirbelschichtfeuerungen: Erfahrungen und Perspektiven,
VDI-Bericht 1314, 1997
- [FZK97]** Leick, C.; Rumpel, S.; Bürkle, S.; Henrich, E.; Leuckel W.
Untersuchungen zur Herstellung und zum Abbrandverhalten von Wirbelschichtpyrolysekoks
FZKA 5992, Forschungszentrum Karlsruhe, 1997
- [Fro79]** Froment, G. F.; Bischoff, K. B.
Chemical Reaktor Analysis and Design
John Wiley & Sons, New York, S. 185, 1979
- [Fly66]** Flynn, J. H.; Wall, L. A.
General Treatment of Thermogravimetry of Polymers
Journal of Research of the National Bureau of Standards, Physics and Chemistry, Vol. 701, No. 6, 1966
- [Fly66]** Flynn, J. H.; Wall, L. A.
A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data
Polymer Letters, Vol. 4, S. 323-328, 1966
- [Gal96]** Gale, T. K.; Bartholomew, C. H.; Fletcher, T. H.
Effects of pyrolysis heating rate on intrinsic reactivities of coal chars
Energy & Fuels, Vol. 10, S. 766-775, 1996
- [Gün84]** Günther, R.
Verbrennung und Feuerungen
Springer Verlag, Berlin, 1984

- [GVM92]** GVM Gesellschaft für Verpackungsmarktforschung
Verpacken ohne Kunststoff - ökologische und ökonomische Konsequenzen aus einem kunststofffreien Packmittelmarkt:
Studie im Auftrag des Verbandes der kunststofferzeugenden Industrie,
S.22, Wiesbaden, 1992
- [Hec92]** Hecker, W. C.; McDonald, K. M.; Reade, W.; Swenson, M. R.; Cope, R. F.
Effects of burnout on char oxidation kinetics
21st Symposium on Combustion, The Comb. Institute, S. 1225-1231, 1992
- [Hed58]** Hedden, K.
Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Abgaszusammensetzung bei Vergasungsprozessen
Chemie-Ing. Technik, 30. Jahrg., Nr. 3, S. 125-132, 1958
- [Hed76]** Hedden, K.; Hartnett, J. P. (Hrsg.)
Coal Gasification
Alternative Energy Sources, Academic Press, S. 119 ff, 1976
- [Hee83]** Heek, K. H.
Kinetik der Kohlen-Pyrolyse als Grundlage für die Auslegung technischer Reaktoren
Chem.-Ing.-Tech. 55, Nr.10, S.777-784, 1983
- [Hee85]** Heek, K. H.; Mühlen, H.-J.
Heterogene Reaktionen bei der Verbrennung von Kohle
BWK, Bd. 37, Nr. 1-2, S. 20-28, 1985
- [Hee91]** Heek, K. H.; Mühlen, H.-J.
Chemical kinetics of carbon and char gasification
Fundam. Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, S. 1-30, 1991
- [HoA97]** Hornung, A.
Entwicklung eines Verfahrens zur fraktionierten thermischen Zersetzung von Kunststoffgemischen
Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, 1997
- [HoU96]** Hornung, U.
Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen mit Hilfe eines isotherm betriebenen Kreislaufreaktors
Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, 1996
- [Hüt90]** Hüttinger, K. J.; Nill, J. S.
A method for the determination of active sites and true activation energies in carbon gasification: I. Theoretical Treatment
Carbon, Vol. 28, No. 4, S. 453-456, 1990
- [Isi98]** Ising, M.; Hölder, D.; Backhaus, C.; Althaus, W.
Fluidized bed gasification of biomass for cogeneration
10th European Conference and technology exhibition: Biomass for Energy and Industry, Proceedings, S. 1549 ff, 1998

- [Jak91]** Jakubith, M.
Chemische Verfahrenstechnik, Einführung in die Reaktionstechnik und Grundoperationen
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991
- [Jak98]** Jakubith, M.
Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1998
- [Jün64]** Jüntgen, H.
Reaktionskinetische Überlegungen zur Deutung von Pyrolyse-Reaktionen Erdöl und Kohle · Erdgas · Petrochemie, 17. Jahrg., Nr. 3, S. 180-186, 1964
- [Jün68]** Jüntgen, H.; van Heek, K. H.
Bestimmung reaktionskinetischer Parameter aus nicht-isothermen Messungen
Berichte der Bunsen-Gesellschaft, Bd. 72, Nr. 9/10, S. 1223-1231, 1968
- [Kam81]** Kaminski, W.
Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen in der Wirbelschicht zur Wertstoffrückgewinnung im Technikumsreaktor
Habilitationsschrift, vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 1981
- [Kas97]** Kastner, H.
Pyrolytische Erzeugung von Crackerfeed aus Altkunststoffen in der Wirbelschicht : ein rohstoffliches Verwertungsverfahren entwickelt in Zusammenarbeit mit BP-Chemicals
Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 1997
- [Koz94]** Thomé-Kozmiensky, K. J.
Thermische Abfallbehandlung
EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 1994
- [KrW94]** Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen,
BGBl. I, 2705, KrW-/AbfG vom 27.09.1994
- [Lau78]** Laurendeau, N. M.
Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion
Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 4, S. 221-270, 1978
- [Lei97]** Leick, C.
Untersuchungen zur Herstellung und zum Abbrandverhalten von Wirbelschichtpyrolysekoksen
Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Bereich Feuerungstechnik, 1997

- [Lev89]** Levenspiel, O.
The Chemical Reactor Omnibook
OSU Book Stores Inc., Oregon, S. 22-5, 1989
- [Lnd96]** Lindner, S.
Reaktionskinetische Untersuchungen zur CO₂-Vergasung von Müllkoks, Elektronikschrottkoks und Ruß
Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1996
- [Low82]** S. Lowell, J. Shields
Powder surface area and porosity
Chapman and Hall, 3.Edition, 1991
- [Mad64]** Madorsky, S.
Thermal Degradation of Organic Polymers
Wiley & Sons, New York, 1964
- [Mei98]** Meiner, D.; Ollesch, T.; Gerdes, Ch.; Kaminski, W.
Herstellung von Bioölen aus Holz in einer Flash-Pyrolyseanlage
Tagungsbericht 9802, Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung, Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen vom 20-22.April, 1998
- [Mez98]** Meza-Renken, Z. I.
Katalytische Effekte bei heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen von Kohlenstoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung
Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1998
- [Mic92]** Michel, W. (Hrsg.)
Wirbelschichttechnik in der Energiewirtschaft
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992
- [Min85]** Minges, R.
Katalyse der Wasserdampfvergasung von Kohlen durch Kalium
Dissertation, Institut für Chemische Technik der Univ. Karlsruhe (TH), 1985
- [Nau85]** La Nauze, R. D.
Fundamentals of coal combustion in fluidised beds
Chem. Eng. Res. Des., Vol. 63, S. 3-33, 1985
- [Opp98]** Oppenheimer, O.
Untersuchungen zum Abbrand- und Vergasungsverhalten von Wirbelschichtpyrolysekoks
Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Bereich Feuerungstechnik, 1998
- [Plo96]** Ploss, Th.; Sinn, H.; Rumpel, S.; Henrich, E.;
Pyrolysis gases as supporting flame in hazardous waste incinerators
Pyrolysis 96, 12th international Symposium on analytical and applied pyrolysis, Venedig 1996

- [Plo97]** Ploss, Th.
Pyrolyse von Kunststoffgemischen zur Brenngaserzeugung unter Teiloxidation
Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 1997
- [Pri87]** Prins, W.
Fluidized-bed combustion of a single carbon particle
Ph.D. thesis, University of Enschede, 1987
- [Rau95]** Rauser, W.
Untersuchungen zur Pyrolysekinetik von Kunststoffen an einer Laborapparatur
Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1995
- [Reh77]** Reh, L.
Auswahlkriterien für nichtkatalytische Gas/Feststoff-Hochtemperaturreaktoren
Chem.-Ing.-Tech. 49, Nr.10, S.786-795, 1977
- [Rei77]** Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K.
The Properties of Gases and Liquids
McGraw-Hill Book Company, New York, 1977
- [Ren97]** Renz, U. ; Boemer, A. ; Schmidt, A.
Modellierung der Fluidodynamik blasenbildender Wirbelschichten
Wirbelschichtfeuerungen: Erfahrungen und Perspektiven,
VDI-Bericht 1314, 1997
- [Rob70]** Roberts, A. F.
A Review of Kinetic Data for the Pyrolysis of Wood and Related Substances
Combustion and Flame, No. 14, S. 261-272, 1970
- [Rol94]** Roll, H. J.
Vergasung von grob gemahlenem Schilfgras (Miscanthus Sinensis Giganteus) im Flugstrom
Dissertation, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1994
- [Sat63]** Satterfield, C. N.; Sherwood, T. K.
The Role of Diffusion in Catalysis
Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, 1963
- [Sch90]** Schmidt, P.
Ungewöhnliche Zyklonabscheider
Chem. Ing. Technik, 62, 7, S. 295-306, 1990
- [Set96]** Setzer, U.
Thermochemische Vorbehandlung von Kunststoffen im Rührkesselreaktor zur Konditionierung für die rohstoffliche Verwertung
Dissertation, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1996

- [Slü88]** Schlünder, E. U.; Tsotsas, E.
Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988
- [Sto79]** Storm, R.
„Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle“;
VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1979
- [TAS93]** Technische Anleitung Siedlungsabfall
Dritte Allgemeine Vorschrift zum Abfallgesetz vom 14. Mai 1993
- [Tse89]** Tseng, H.P.; Edgar, T.F.
The change of the physical properties of char during reaction
Fuel, 68, S. 114-119, 1989
- [Ull76]** Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie
Fungizide bis Holzwerkstoffe, Bd. 12, 4. Auflage
Verlag Chemie, Weinheim, S. 669-708, 1976
- [Umw97]** Umweltrecht
DTV, Beck-Text, 10.Auflage, München, 1997
- [VDI94]** VDI-Wärmeatlas
7., erweiterte Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994
- [Wer78]** Werther, J.
Mathematische Modellierung von Wirbelschichtreaktoren
Chem. Ing. Technik 50, 11, S.850-860, 1978
- [Wic55]** Wicke, E.
Contribution to the Combustion mechanism of carbon
Proc. 5th Symp. (Int.) Combustion, Reinhold Publishing Corp., New York, pp. 245-252, 1955
- [Wie65]** Wiesmann, U.
Untersuchungen der Reaktivität und der physikalischen Struktur von Reinstkohlenstoff, Steinkohle und Koks
Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Berlin, 1965
- [Win97]** Winzer, D.; Rösch, Ch.
Vergasung und Pyrolyse von Biomasse
in: Monitoring „Nachwachsende Rohstoffe“, Arbeitsbericht Nr.49, Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag, 1997
- [Zim96]** Zimmer, D.
Reaktionskinetische Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Müll- und Elektronikschrottkoks sowie zur Pyrolyse von Müll-Halbkoks
Seminararbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1996

11 Anhang

11.1 Anhang zu Kapitel 5.2

11.1.1 Herstellung der Pyrolysekoks

Für die Pyrolysekoksherstellung aus den verschiedenen Einsatzmaterialien wird die diskontinuierliche Sandwirbelschicht bei einer Temperatur von 600°C betrieben. Das Wirbelgas Stickstoff (2 m³/h) wird auf 600°C vorgeheizt, bevor es in den Reaktor strömt. Nachdem der stationäre Betrieb der Wirbelschicht durch eine konstante Temperatur im Reaktor inklusive des Reaktordeckels sichergestellt ist, erfolgt die Aufgabe des Pyrolyseguts.

Insgesamt werden 10 Chargen Einsatzmaterial über das Schleusensystem aufgegeben. Die eingesetzte Masse liegt zwischen 50 und 150 g je nach Einsatzstoff. Nach dem Aufwurf der letzten Charge wird die Temperatur für 60 Minuten auf 600°C gehalten. Durch Zugabe von kaltem Wirbelgas und Ausschalten der elektrischen Schalenheizung wird ein schnelles Unterschreiten der Pyrolyseendtemperatur erreicht. Die Abkühlung der Anlage auf Temperaturen unter 60°C benötigt 24 Stunden. Anschließend wird der Wirbelschichtreaktor geöffnet und das Bettmaterial mit dem Pyrolysekoks abgesaugt. Die Trennung von Quarzsand und stückigem Koks erfolgt durch eine Klassierung mit einem Siebeinsatz der Größe 450 µm. Nach dem Zusammenbau wird der Reaktor auf 700°C aufgeheizt und durch Zugabe von Sauerstoff die eventuell zurückgebliebenen Koksreste abgebrannt.

Für die Einsatzstoffe Holz, Stroh und DSD-Agglomerat ließ sich durch die beschriebene Vorgehensweise ein Wirbelschichtpyrolysekoks herstellen. Aus Vorversuchen in einem Tiegelofen stellte sich heraus, daß bei der Pyrolyse von Polyethylen kein Restkoks zurückbleibt.

11.1.2 Analysen der Einsatzmaterialien

Tabelle 11.1: Zusammensetzung der Ausgangssubstanzen

| Elementaranalyse | | Holz | Stroh | DSD |
|------------------|----------|------|-------|------|
| C-Gehalt | [Gew.-%] | 47,3 | 43,1 | 71,6 |
| H-Gehalt | [Gew.-%] | 5,8 | 6,2 | 10,9 |
| O-Gehalt | [Gew.-%] | 45,3 | n.b. | n.b. |
| N-Gehalt | [Gew.-%] | 0,3 | 0,8 | 0,3 |
| S-Gehalt | [Gew.-%] | 0,2 | 0,1 | 0,5 |
| Immediatanalyse | | | | |
| Feuchte | [Gew.-%] | 10 | 4,5 | 0,8 |
| Asche | [Gew.-%] | 1,1 | 4,7 | 5,7 |
| Flüchtige | [Gew.-%] | n.b. | 73,2 | 88,6 |

Tabelle 11.2: Zusammensetzung der Pyrolysekoks

| Elementaranalyse | | Holzkoks | Strohkoks | DSD-Koks |
|------------------|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| C-Gehalt | [Gew.-%] | 80,1 / 88,8 ¹ | 75,3 / 77,8 ¹ | n.b. / 66,3 ¹ |
| H-Gehalt | [Gew.-%] | 2,4 | 1,7 | 0,5 |
| O-Gehalt | [Gew.-%] | n.b. | n.b. | n.b. |
| N-Gehalt | [Gew.-%] | 0,5 | 1,7 | 0,2 |
| S-Gehalt | [Gew.-%] | 0,2 | <0,1 | 0,1 |
| Immediatanalyse | | | | |
| Wasser | [Gew.-%] | 0,6 | n.b. | n.b. |
| Flüchtige | [Gew.-%] | 15,5 | n.b. | n.b. |
| Asche | [Gew.-%] | 5,2 / 11,2 ¹ | n.b. / 22,2 ¹ | n.b. / 33,7 ¹ |

¹Auswertung nach eigenen thermogravimetrischen Vergasungsversuchen bei 1200°C

Tabelle 11.3: Zusammensetzung des Stein- und Braunkohlenkokes

| Elementaranalyse | | Steinkohlenkoks | Braunkohlenkoks |
|------------------|----------|--------------------------|--------------------------|
| C-Gehalt | [Gew.-%] | 75,0 / 85,5 ¹ | 91,0 / 88,3 ¹ |
| H-Gehalt | [Gew.-%] | 0,8 | 0,5 |
| O-Gehalt | [Gew.-%] | n.b. | 5,1 |
| N-Gehalt | [Gew.-%] | 1,1 | 0,3 |
| S-Gehalt | [Gew.-%] | n.b. | 0,3 |
| Immediatanalyse | | | |
| Wasser | [Gew.-%] | 0,2 | 1,5 |
| Flüchtige | [Gew.-%] | 2,5 | 6,1 |
| Asche | [Gew.-%] | 12,6 / 14,5 ¹ | 8,2 / 11,7 ¹ |

¹Auswertung nach eigenen thermogravimetrischen Vergasungsversuchen bei 1200°C

Tabelle 11.4: RFA-Analyse der wichtigsten Begleitelemente in den Ausgangssubstanzen und Pyrolysekoks normiert auf 100%.

| | | Holz | Stroh | Holz- koks | Stroh- koks | DSD- Koks | Braunkoh- len-koks | Steinkohlen- koks |
|-----------|----------|------|-------|---------------|----------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| Mg | [Gew.-%] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 4 | 1 |
| Al | [Gew.-%] | n.b. | - | - | - | 19 | 1 | 9 |
| Si | [Gew.-%] | 1 | 22 | 3 | 30 | 11 | - | 16 |
| P | [Gew.-%] | 1 | 4 | 1 | 4 | 1 | n.b. | - |
| S | [Gew.-%] | 6 | 3 | 5 | 1 | 2 | 6 | 13 |
| Cl | [Gew.-%] | 14 | 13 | 5 | 10 | 18 | 1 | 2 |
| K | [Gew.-%] | 19 | 50 | 30 | 49 | 3 | 1 | 4 |
| Ca | [Gew.-%] | 59 | 8 | 54 | 5 | 23 | 51 | 10 |
| Ti | [Gew.-%] | n.b. | n.b. | n.b. | - | 19 | - | 2 |
| Fe | [Gew.-%] | n.b. | - | - | - | 4 | 36 | 43 |
| Σ | [Gew.-%] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

*gerundet auf ganzzahlige Prozente

11.2 Anhang zu Kapitel 5.4

Pyrolyseversuche an der Thermowaage

In den folgenden Abbildungen sind die Reaktionsraten zur Pyrolyse der in Tabelle 5.1 genannten Einsatzmaterialien protokolliert. Aus der arrhenius-ähnlichen Auftragung werden die formalkinetischen Parameter nach der graphischen Methode aus der Steigung der Ausgleichsgeraden und dem Ordinatenabschnitt bestimmt.

Dieselben Pyrolyseversuche werden gemäß der integralen Methode in Isokonversionskurven (siehe Abb. 5.9) umgewandelt, aus denen sich jene Temperatur-Umsatz-Punkte abgreifen lassen, mit deren Auftragung über der logarithmischen Aufheizrate die Aktivierungsenergie (iterativ) bestimmt werden kann. Dies ist in den weiteren Abbildungen dargestellt. Die Berechnung des Häufigkeitsfaktors erfolgt nach den Gleichungen in Abbildung 5.6.

Die Auftragung der Masseverlustkurven in differentieller Form erfolgt in den Abbildungen a bis b. Durch rechnerische Angleichung der gemessenen Kurven an eine Kurve, die sich aus der Exponentialgleichung in Abbildung 5.6 ergibt, werden mittels Minimierung der Summe der Fehlerquadrate die formalkinetischen Parameter berechnet.

11.2.1 Auswertung der Pyrolyseversuche nach der graphischen Methode

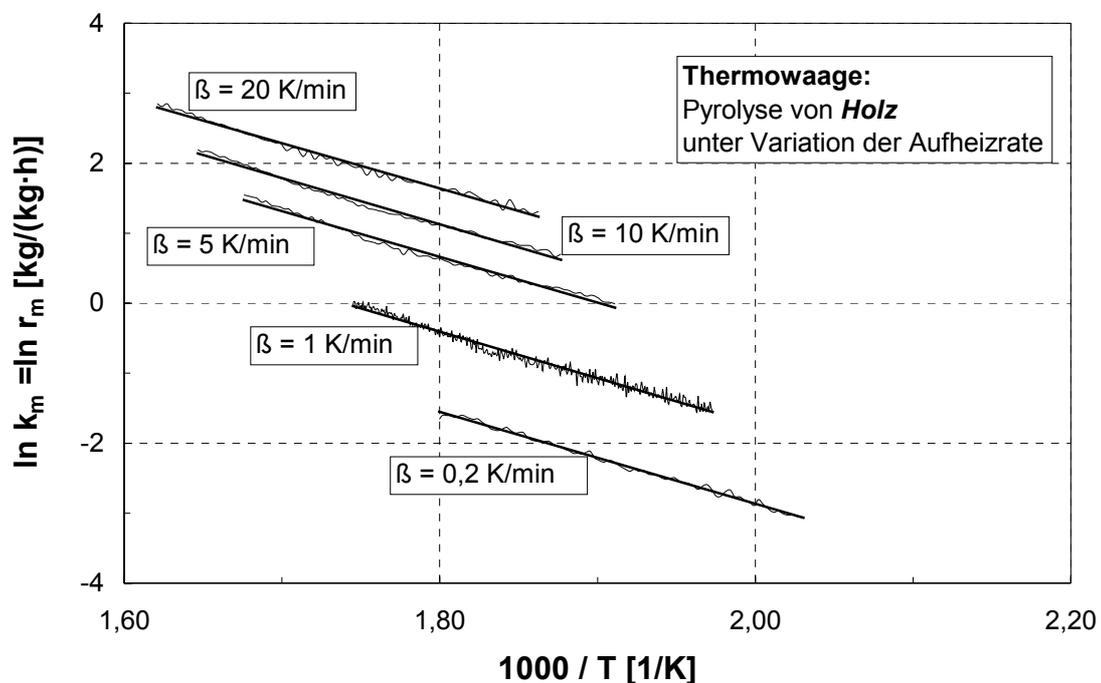


Abbildung 11.1: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der graphischen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Holzpulver -

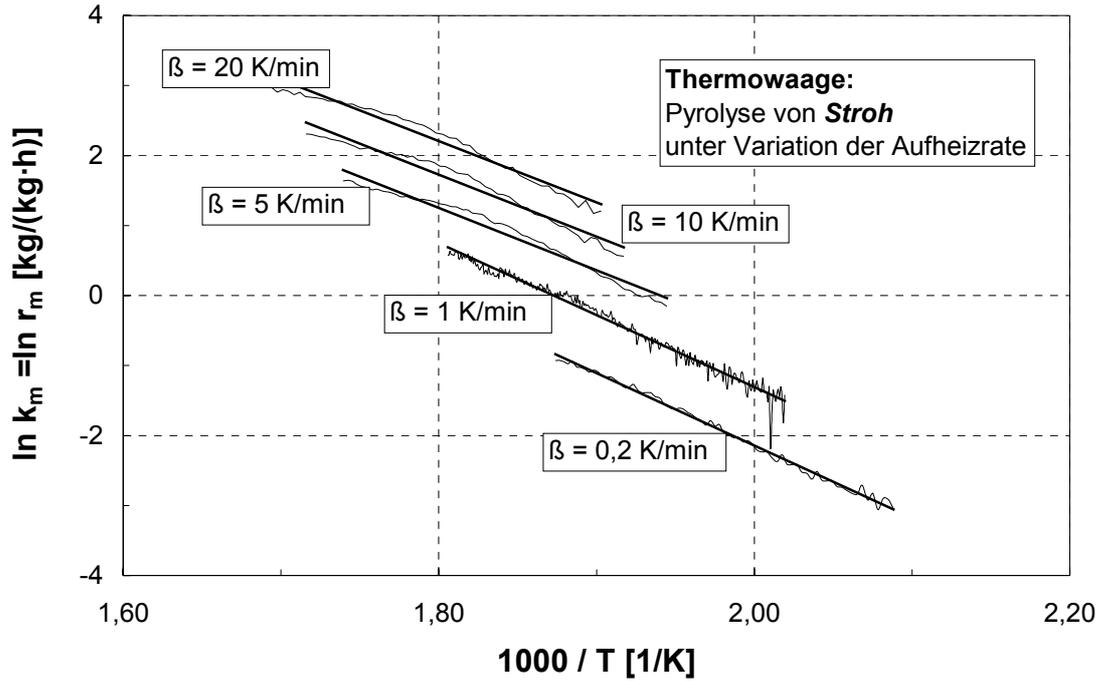


Abbildung 11.2: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der graphischen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Strohpulver –

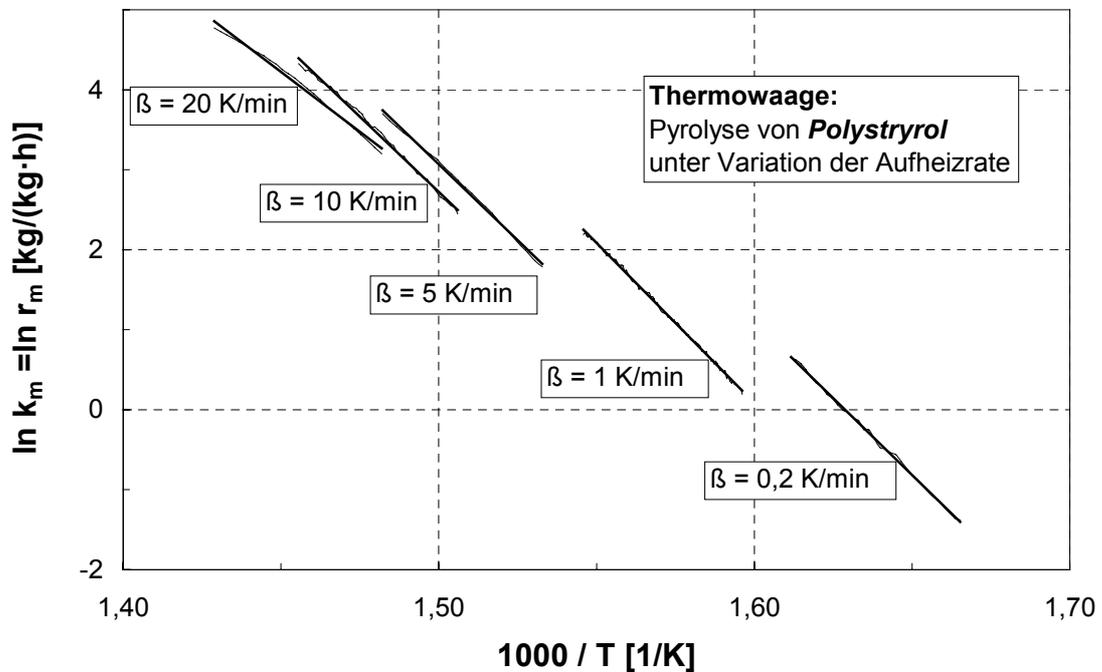


Abbildung 11.3: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der graphischen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polystyrol –

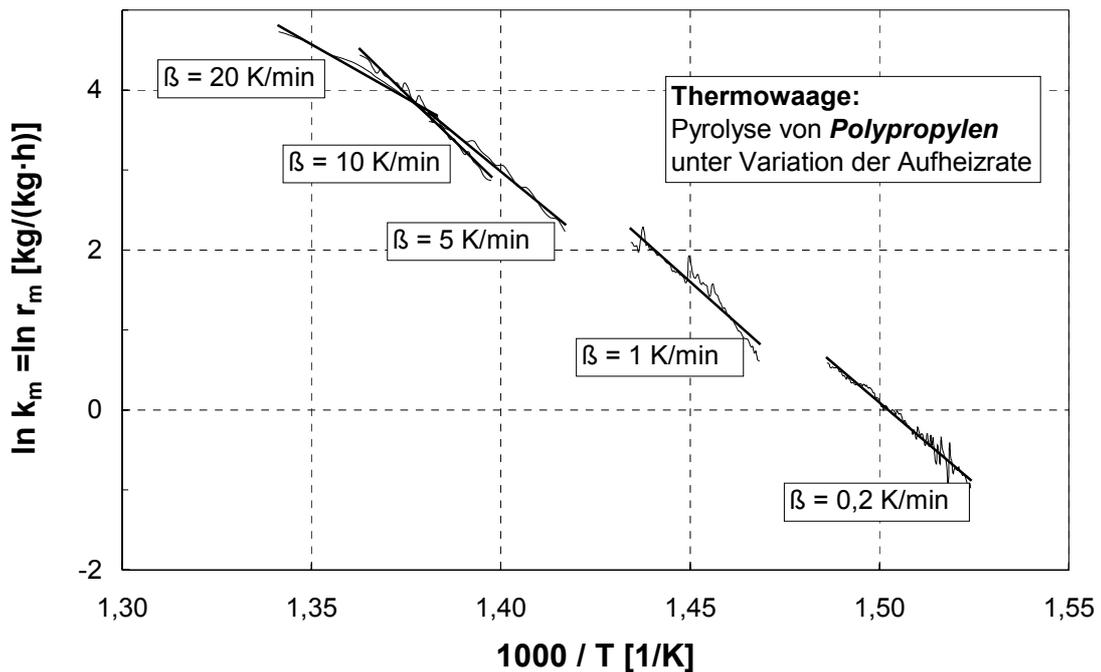


Abbildung 11.4: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der graphischen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polypropylen -

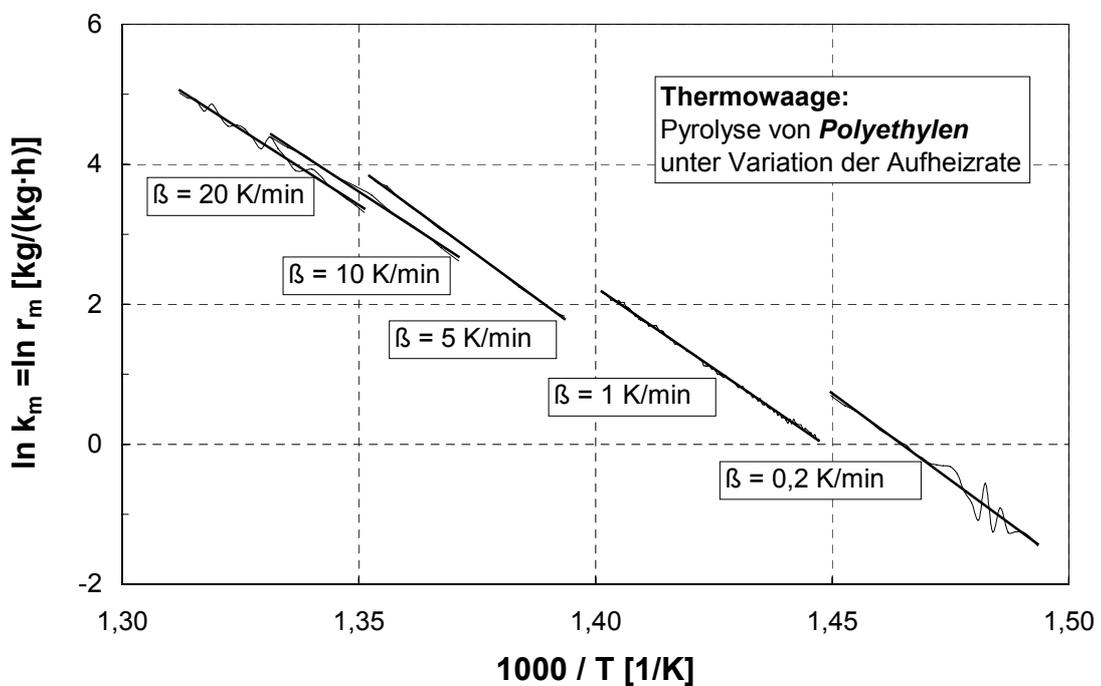


Abbildung 11.5: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der graphischen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polyethylen -

11.2.2 Auswertung der Pyrolyseversuche nach der differentiellen Methode

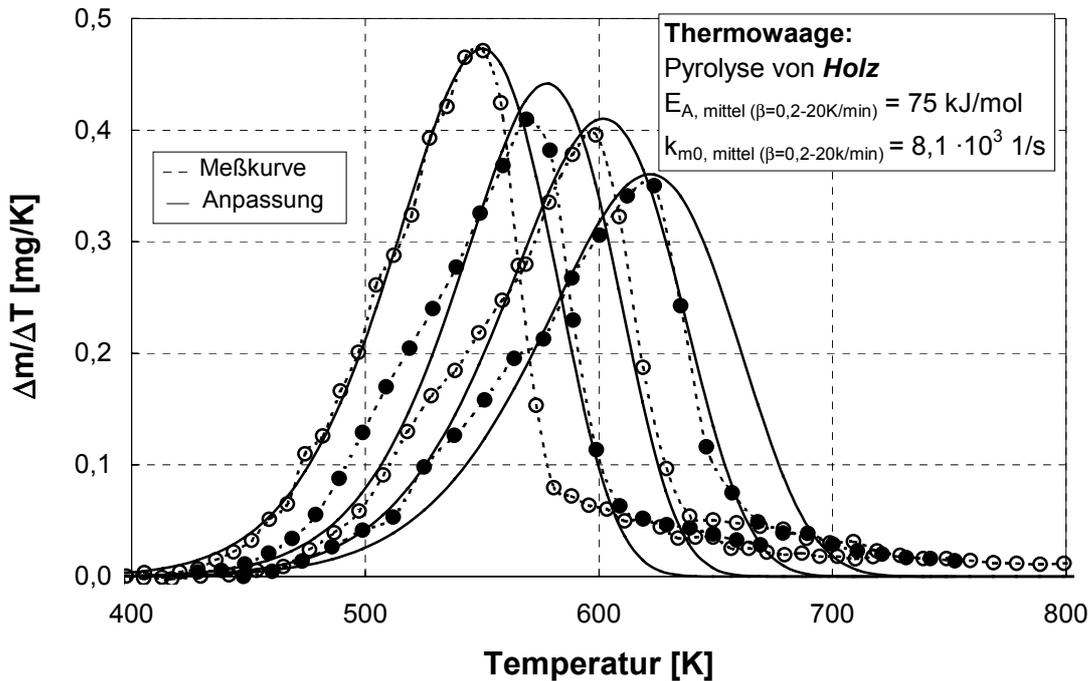


Abbildung 11.6: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der differentiellen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Holzpulver -

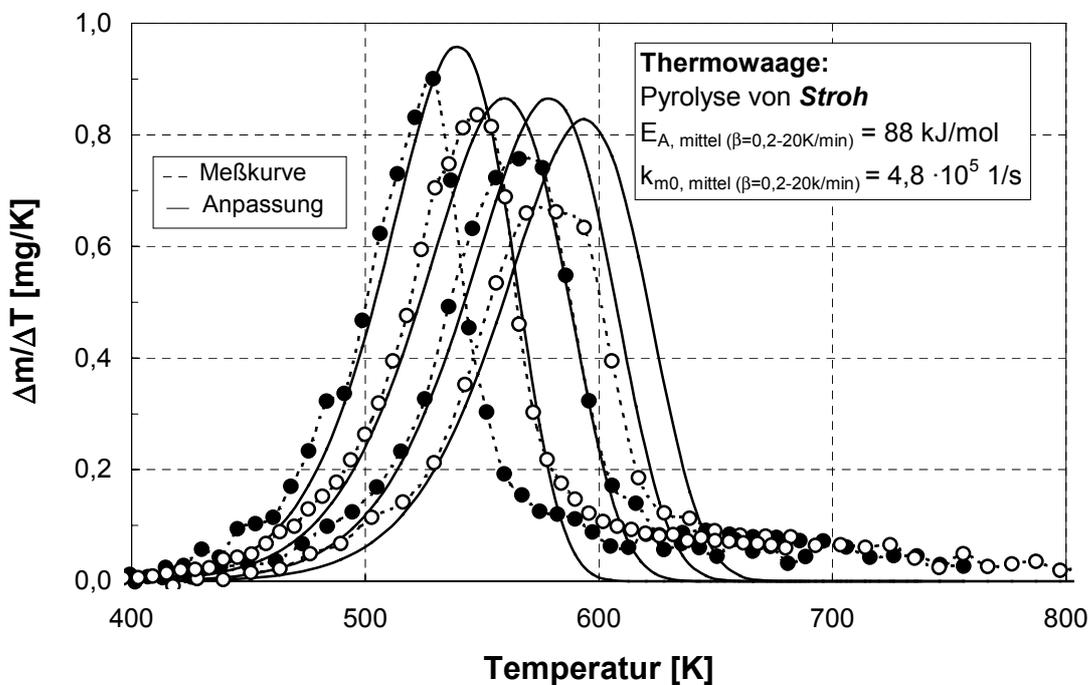


Abbildung 11.7: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der differentiellen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Strohpulver-

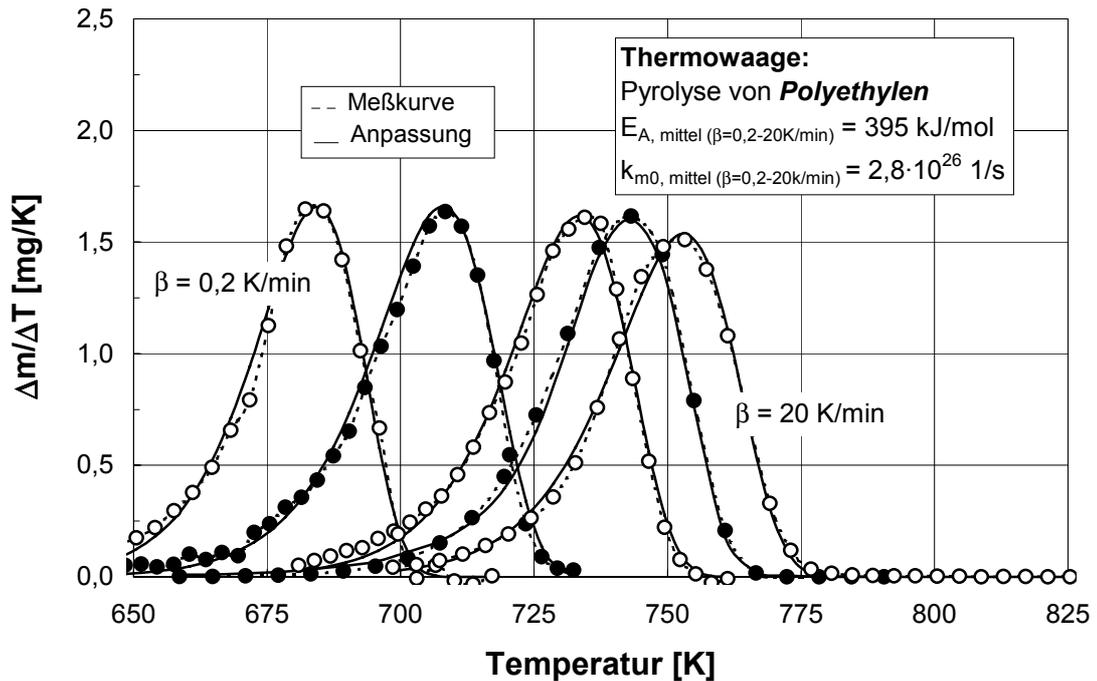


Abbildung 11.8: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der differentiellen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polyethylen-

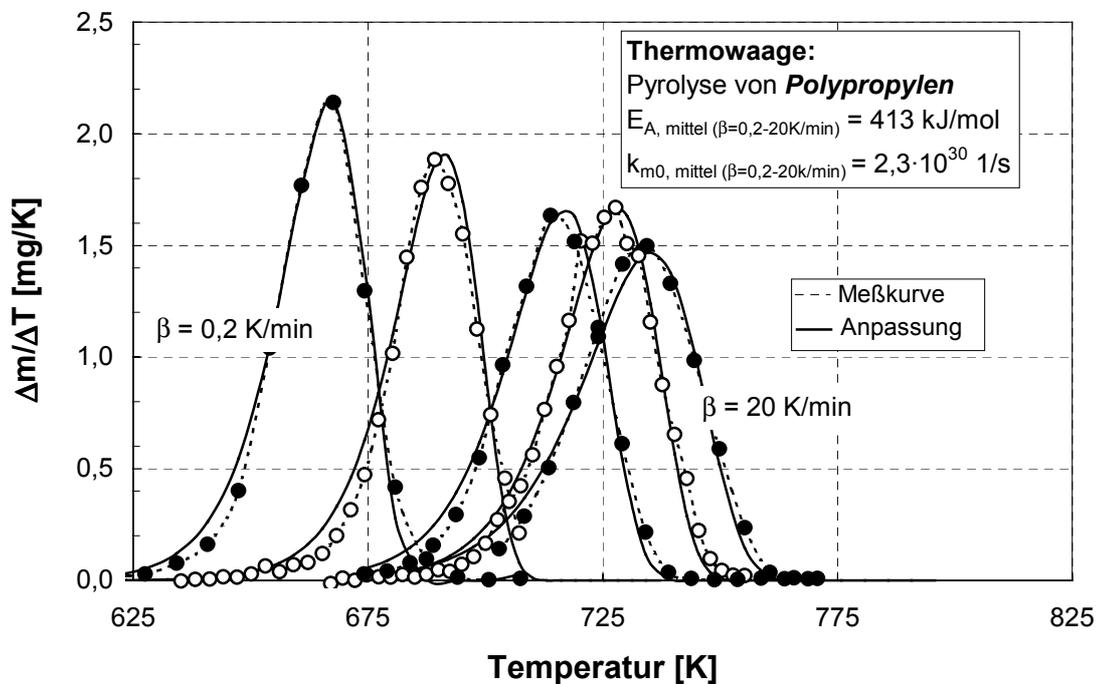


Abbildung 11.9: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der differentiellen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polypropylen-

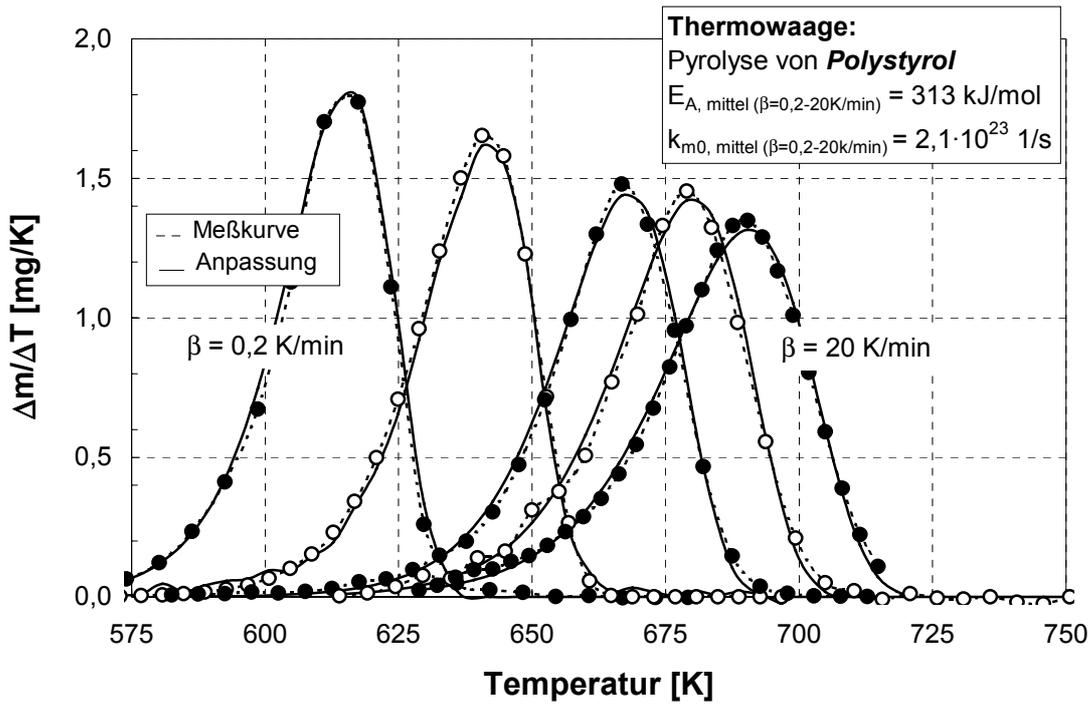


Abbildung 11.10: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der differentiellen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polystyrol-

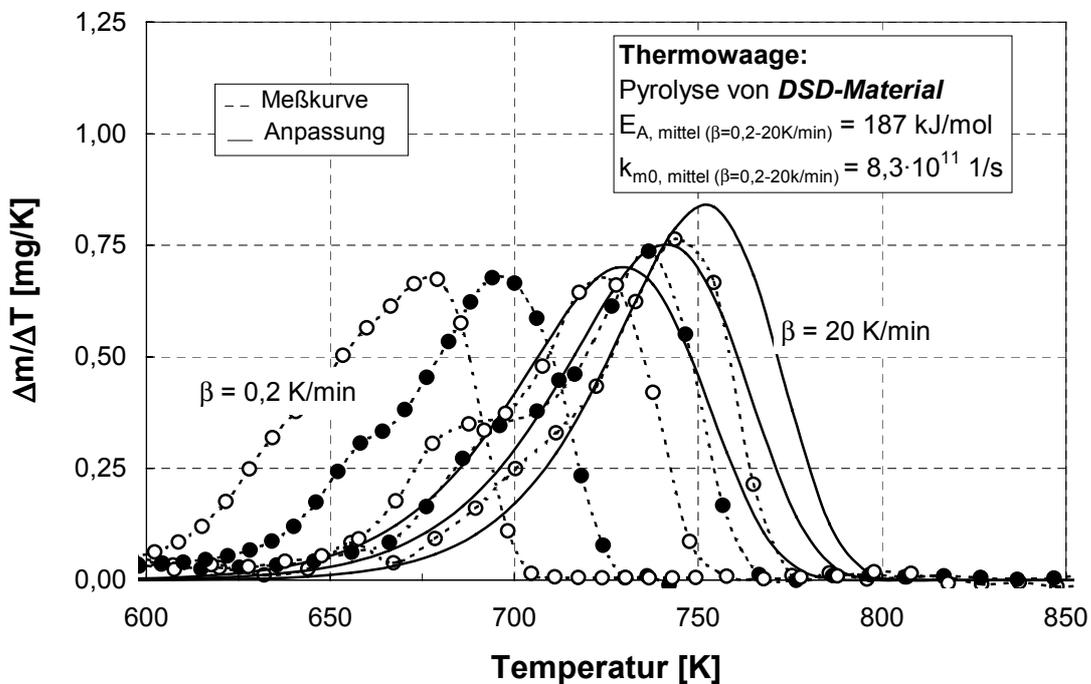


Abbildung 11.11: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der differentiellen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von DSD-Material -

11.2.3 Auswertungen der Pyrolyseversuche nach der integralen Methode

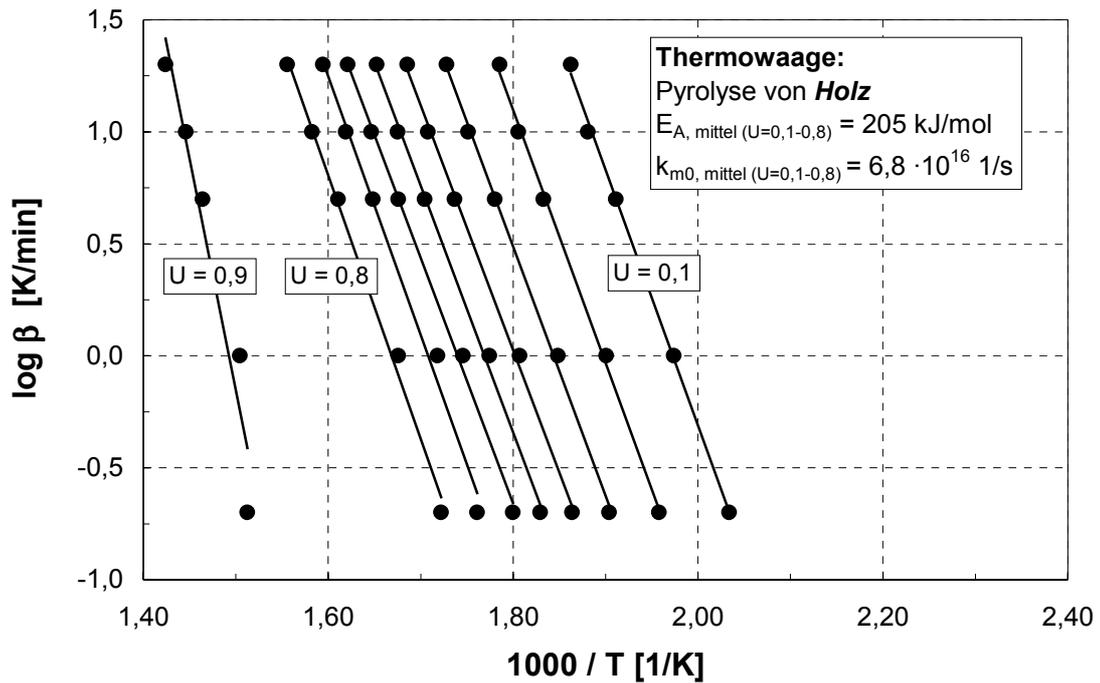


Abbildung 11.12: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der integralen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Holzpulver-

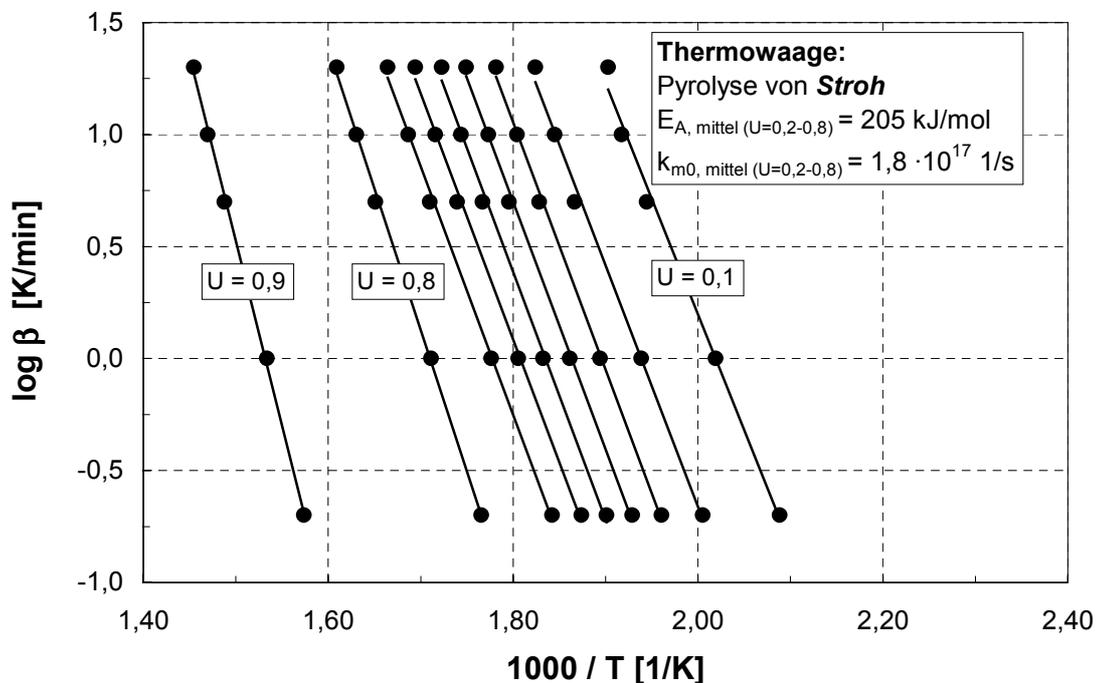


Abbildung 11.13: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der integralen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Strohpulver-

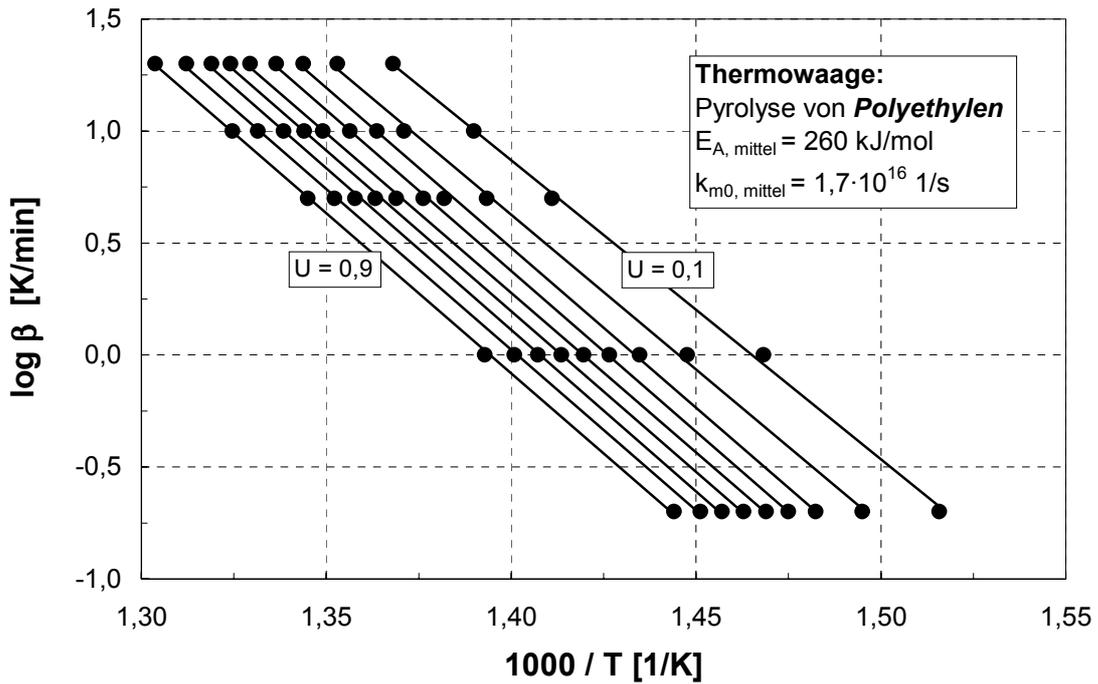


Abbildung 11.14: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der integralen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polyethylen-

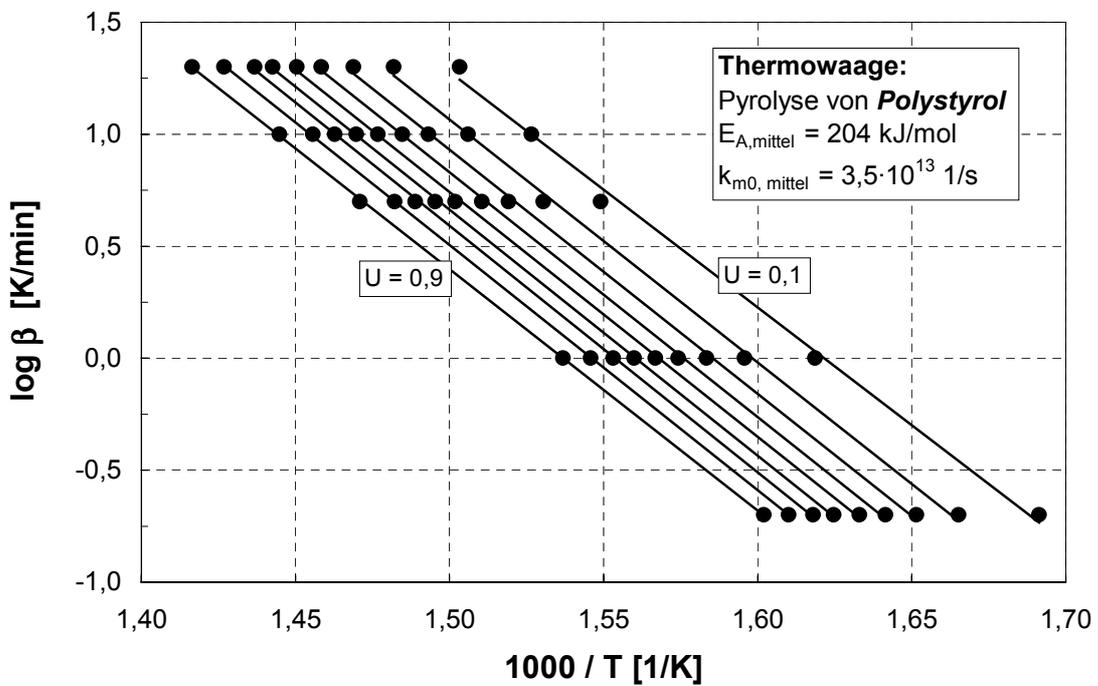


Abbildung 11.15: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der integralen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polystyrol-

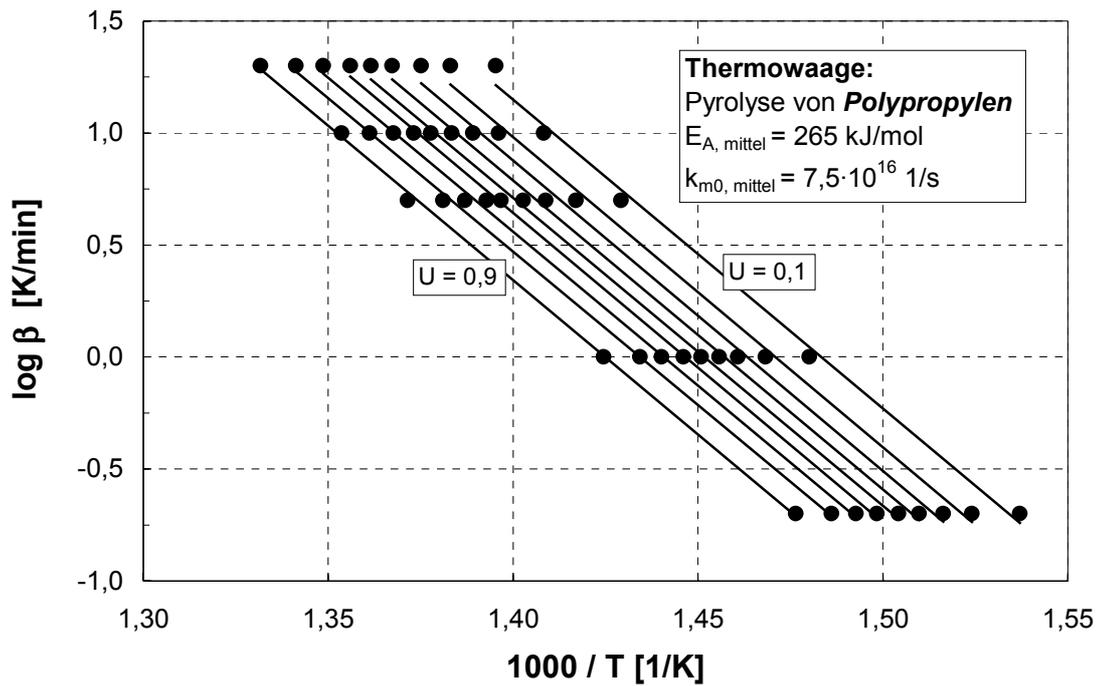


Abbildung 11.16: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der integralen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polypropylen-

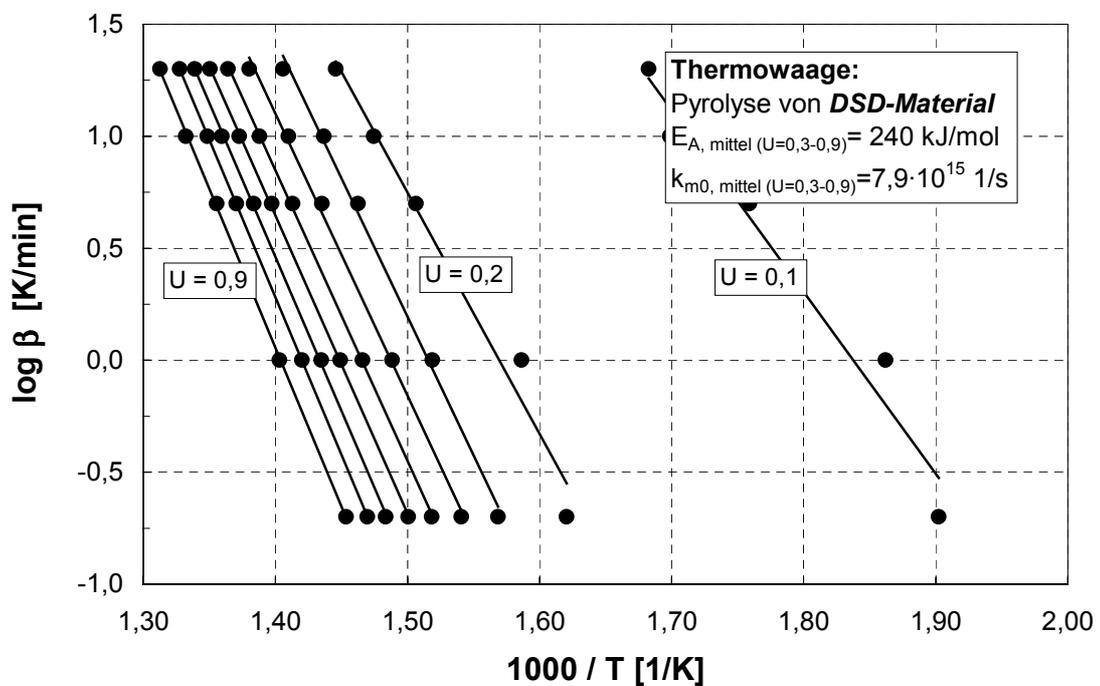


Abbildung 11.17: Bestimmung der formalkinetischen Parameter E_A und k_{m0} bei nicht-isothermer Versuchsdurchführung nach der integralen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von DSD-Material-

11.2.4 Vergleich der Auswertungen der Pyrolyseversuche nach der integralen und der differentiellen Methode

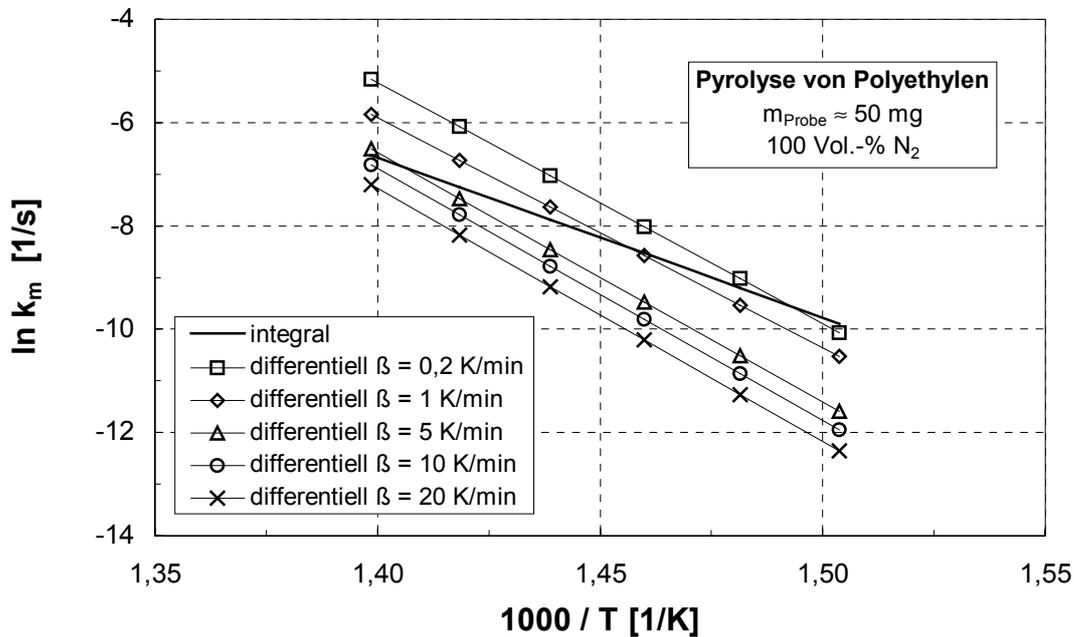


Abbildung 11.18: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_m , ausgewertet nach der integralen und differentiellen Methode - dargestellt am Beispiel der Pyrolyse von Polyethylen-

11.3 Anhang zu Kapitel 5.5

Verbrennungsversuche an der Thermowaage

In Kapitel 5.3 werden die Auswertung der Verbrennungsversuche auf der Thermowaage erläutert. Basierend auf einem massebezogenen formalkinetischen Ansatz wird der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient nach Gleichung 5-9 bei einem bestimmten Umsatzgrad berechnet. In den folgenden Abbildungen ist die Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Unter Verwendung der in Kapitel 5 angegebenen Reaktionsordnungen und der Umsatz- bzw. $m(t)$ Werte kann leicht auf die ursprüngliche Masseverlustkurve zurückgerechnet werden. Insofern sind diese Diagramme als Versuchsprotokolle zu verstehen. Eine einzelne Meßkurve besteht aus mehreren hundert bis mehreren tausend Meßpunkten, von denen mit Hilfe eines Datenfilters jeder Zehnte bis jeder Fünzigste dargestellt werden, das heißt ohne Mittelwertbildung und ohne Glättung der Meßkurven.

11.3.1 Versuchsprotokolle zur Verbrennung der Pyrolyse- und Kohlekoksse

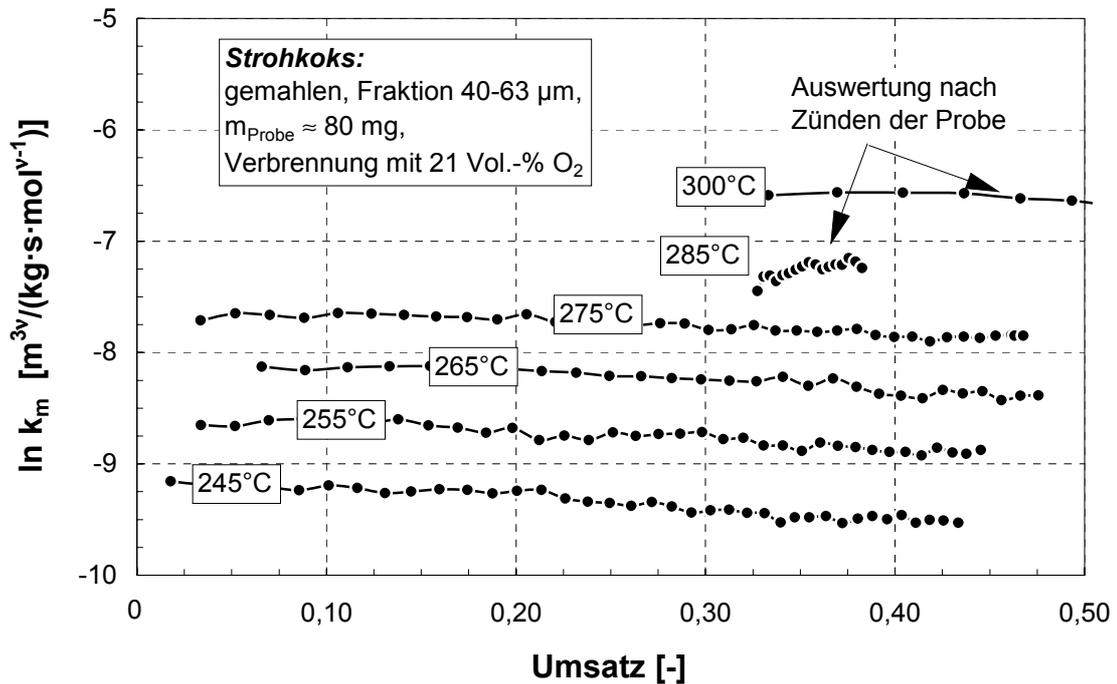


Abbildung 11.19: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Strohkokks –

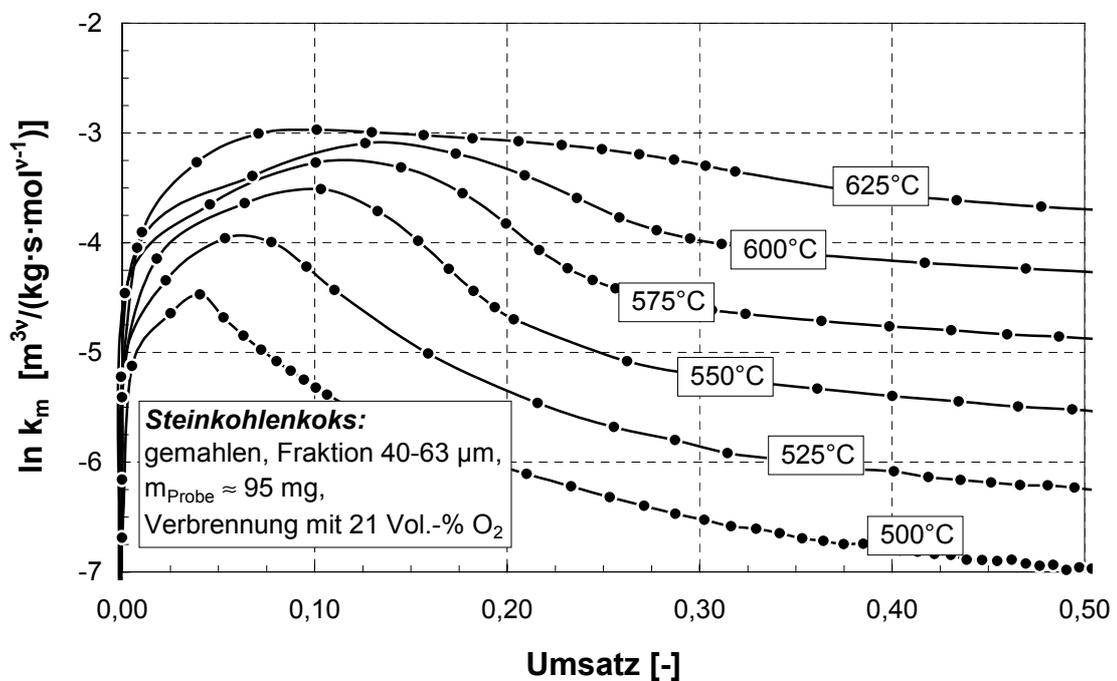


Abbildung 11.20: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Steinkohlenkoks –

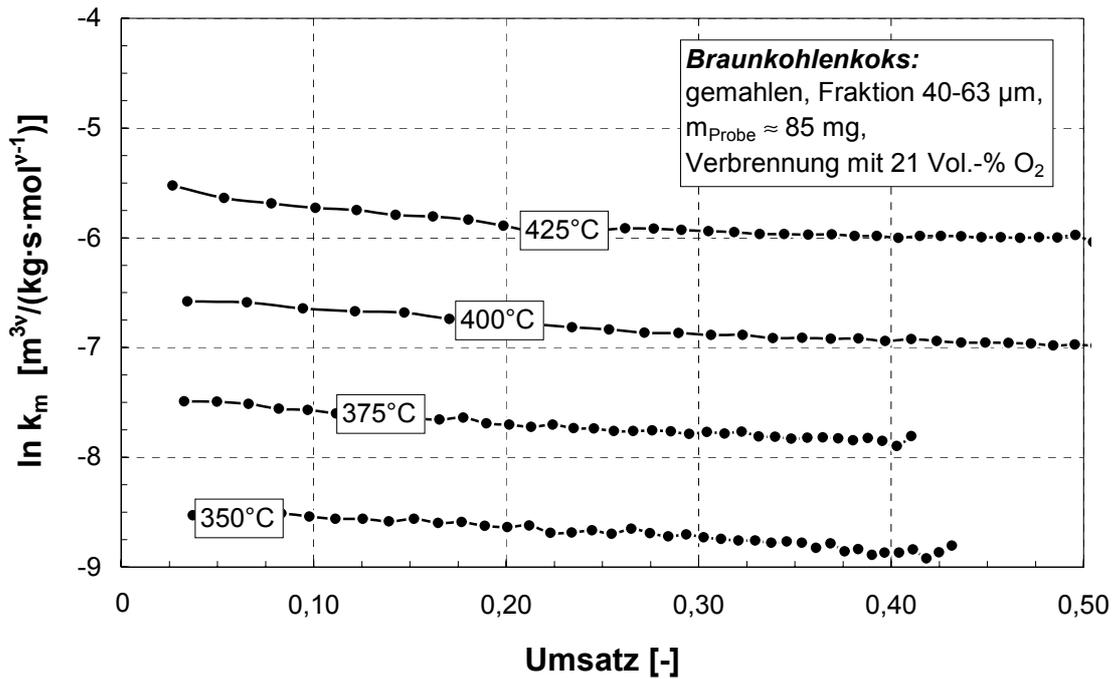


Abbildung 11.21: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Braunkohlenkoks -

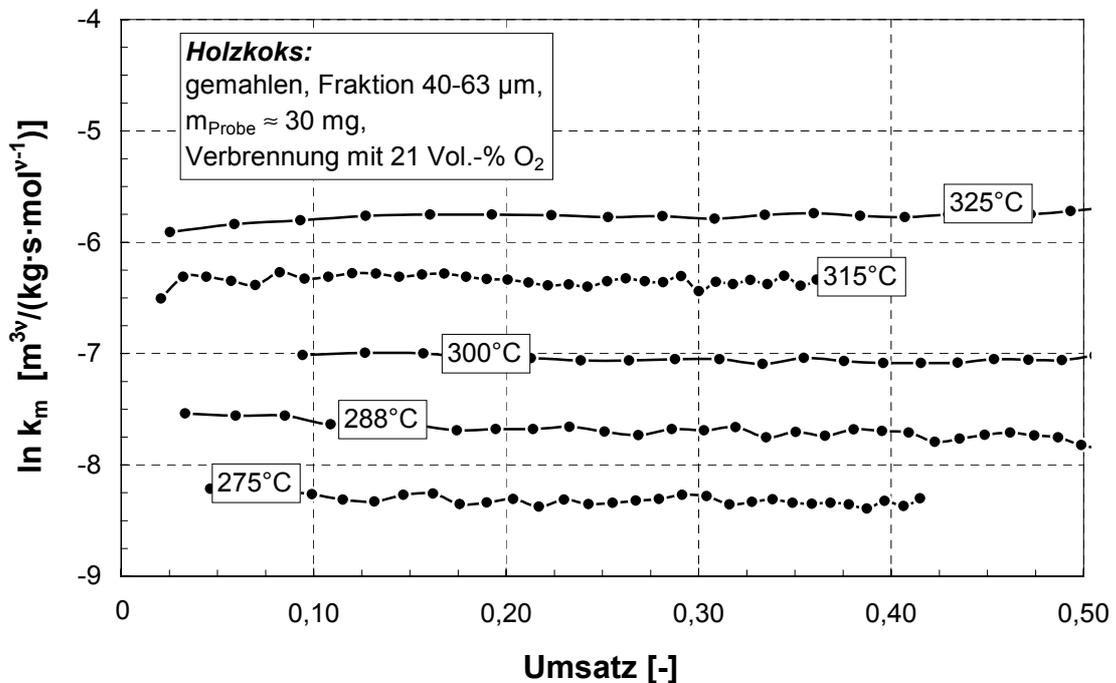


Abbildung 11.22: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Holzkoks -

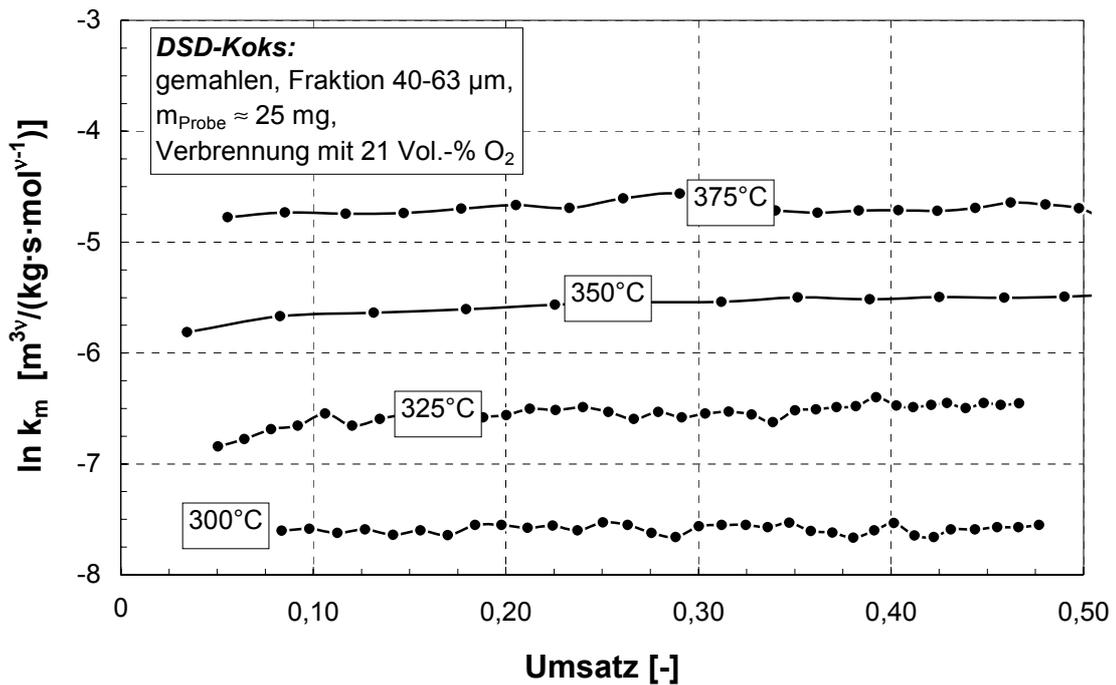


Abbildung 11.23: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von DSD-Koks –

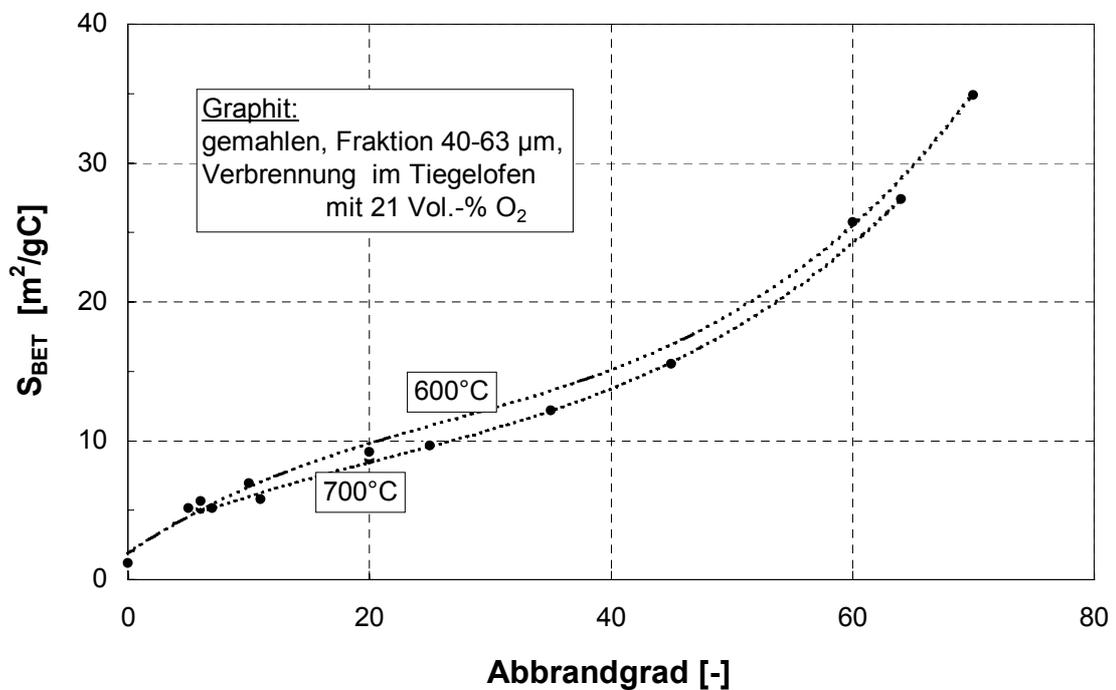


Abbildung 11.24: Umsatzabhängigkeit der spezifischen Oberfläche (berechnet nach BET) während der Verbrennung im chemischen Regimes - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Graphit -

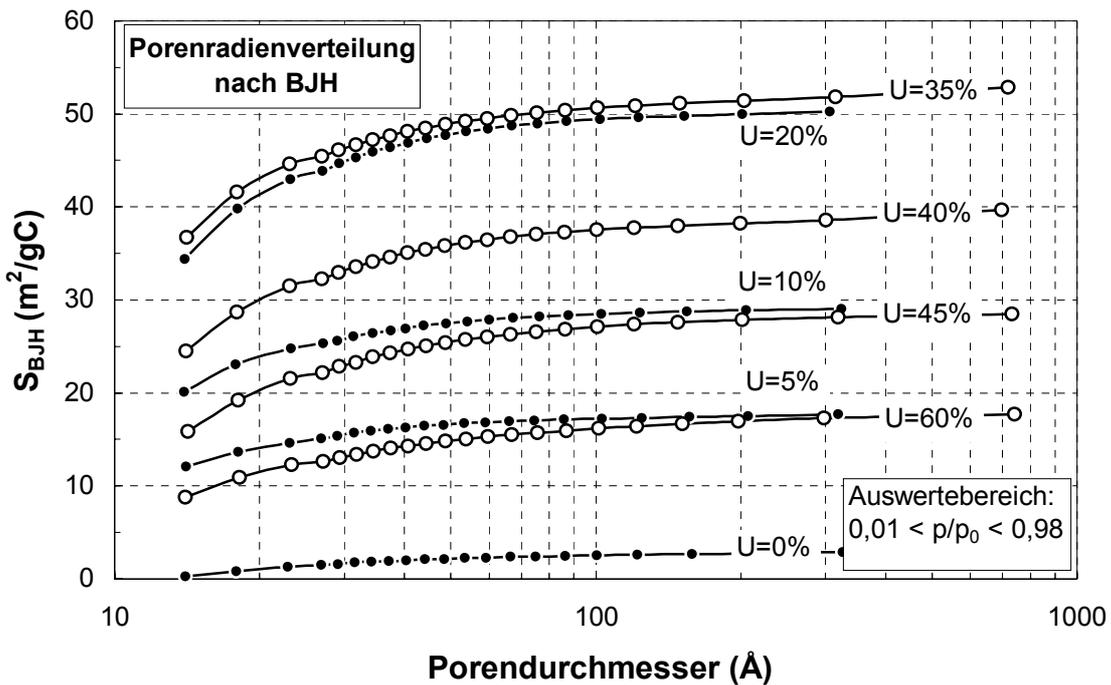


Abbildung 11.25: Umsatzabhängigkeit der spezifischen Oberfläche (berechnet als Porenradienverteilung aus der Adsorptionsisothermen nach BJH [Low91], - dargestellt am Beispiel der Verbrennung von Steinkohlenkoks im chemischen Regimes-

11.3.2 Stoffdatenberechnung des Gasmisches

Im folgenden ist die Vorgehensweise zur Berechnung der Stoffdaten des Gasmisches aufgeführt. Die Berechnung stützt sich auf die Vorgehensweise von Roll [Rol94] und basiert auf empirischen Korrelationen [Rei88, Jak91].

11.3.2.1 Berechnung der Diffusionskoeffizienten im Gasmisch

Den binären molekularen Diffusionskoeffizienten in einem Gasmisch der Komponenten 1 und 2 erhält man bis zu einem Gesamtdruck von 25 bar aus der Gleichung $\hat{D}_{1,2}$.

$$D_{1,2} = 0,001834 \cdot \frac{T^{1,5}}{p_{ges}} \cdot \sqrt{\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2}} \cdot \frac{1}{\sigma^2 \cdot \Omega_D} \quad \text{Gl. 11-1}$$

Die mittlere Molmasse der Gasmischung wird aus den Molanteilen der Komponenten und ihrer Molekulargewichte berechnet.

$$\tilde{M}_{Gemisch} = y_1 \cdot \tilde{M}_1 + (1 - y_1) \cdot \tilde{M}_2 \quad \text{Gl. 11-2}$$

Zur Bestimmung des Stoßintegrals wird eine mittlere Kraftkonstante verwendet:

$$\frac{\varepsilon}{k_{B\ 1,2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{k_{B\ 1}} \cdot \frac{\varepsilon}{k_{B\ 2}}} \quad \text{Gl. 11-3}$$

Die folgende empirische Gleichung gibt das Stoßintegral wieder:

$$\begin{aligned} \Omega_D = & 0,667 + 0,855 \cdot \frac{\varepsilon}{k_{B\ 1,2}} \cdot \frac{1}{T} - 7,7 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B\ 1,2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^2 \\ & - 1,4 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B\ 1,2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-3} + 1,4 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B\ 1,2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-4} \end{aligned} \quad \text{Gl. 11-4}$$

Der mittlere Stoßdurchmesser ergibt sich aus:

$$\sigma = 0,5 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \text{Gl. 11-5}$$

11.3.2.2 Berechnung der kinematischen Viskosität des Gasgemisches

Die kinematische Viskosität des Gasgemisches wird bestimmt nach:

$$\nu_{1,2} = \frac{\eta_{1,2}}{\rho_{\text{Gemisch}}} \quad \text{Gl. 11-6}$$

Die Dichte des Gasgemisches ergibt sich aus:

$$\rho_{\text{Gemisch}} = \frac{p_{\text{ges}} \cdot \tilde{M}_{\text{Gemisch}}}{R_0 \cdot T} \quad \text{Gl. 11-7}$$

Die folgende Gleichung ermöglicht die Berechnung der dynamischen Viskosität des Gasgemisches bei niedrigen Drücken:

$$\eta_{1,2} = \frac{y_1 \cdot \eta_1}{y_1 + (1 - y_1) \cdot \Phi_{1,2}} + \frac{(1 - y_1) \cdot \eta_2}{y_1 \cdot \Phi_{2,1} + (1 - y_1)} \quad \text{Gl. 11-8}$$

Die dynamischen Viskositäten der reinen Komponenten ergeben sich aus:

$$\eta_1 = 0,026693 \cdot \frac{\sqrt{\tilde{M}_1 \cdot T}}{\sigma_1^2 \cdot \Omega_{V,1}} \quad \text{Gl. 11-9}$$

$$\eta_2 = 0,026693 \cdot \frac{\sqrt{\tilde{M}_2 \cdot T}}{\sigma_2^2 \cdot \Omega_{V,2}} \quad \text{Gl. 11-10}$$

Das Stoßintegral der Viskosität der reinen Komponenten berechnet sich dann mit der empirischen Gleichung:

$$\Omega_{V,1} = 0,725 + 0,97 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B_1}} \cdot \frac{1}{T} \right) - 0,105 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B_1}} \cdot \frac{1}{T} \right)^2 - 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B_1}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B_1}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-4}$$

Gl. 11-11

$$\Omega_{V,2} = 0,725 + 0,97 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B_2}} \cdot \frac{1}{T} \right) - 0,105 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^2 - 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-4}$$

Gl. 11-12

Zur Bestimmung des Parameters $\Phi_{1,2}$ und $\Phi_{2,1}$ wird die von Wilke [Bau89] entwickelte Korrelation verwendet.

$$\Phi_{1,2} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_2}{\tilde{M}_1} \right)^{0,25} \right)^2}{\left(8 \cdot \left(1 + \frac{\tilde{M}_1}{\tilde{M}_2} \right) \right)^{0,5}}$$

Gl. 11-13

$$\Phi_{2,1} = \frac{\eta_2 \cdot \tilde{M}_1}{\eta_1 \cdot \tilde{M}_2} \cdot \Phi_{1,2}$$

Gl. 11-14

In Tabelle 11.5 sind die zur Berechnung verwendeten Konstanten angegeben.

Tabelle 11.5: Konstanten [Rei77]

| | | | |
|---------------------------------------|--------------------|---------|-------|
| Molmasse CO₂ | \tilde{M}_{CO_2} | [g/mol] | 44,0 |
| Molmasse O₂ | \tilde{M}_{O_2} | [g/mol] | 32,0 |
| Molmasse N₂ | \tilde{M}_{N_2} | [g/mol] | 28,0 |
| Kraftkonstante CO₂ | $e/k_B(CO_2)$ | [K] | 195,2 |
| Kraftkonstante O₂ | $e/k_B(O_2)$ | [K] | 106,7 |
| Kraftkonstante N₂ | $e/k_B(N_2)$ | [K] | 71,4 |
| Stoßdurchmesser CO₂ | $s(CO_2)$ | [pm] | 394,1 |
| Stoßdurchmesser O₂ | $s(O_2)$ | [pm] | 346,7 |
| Stoßdurchmesser N₂ | $s(N_2)$ | [pm] | 379,8 |

11.3.3 Grenzfallbetrachtungen

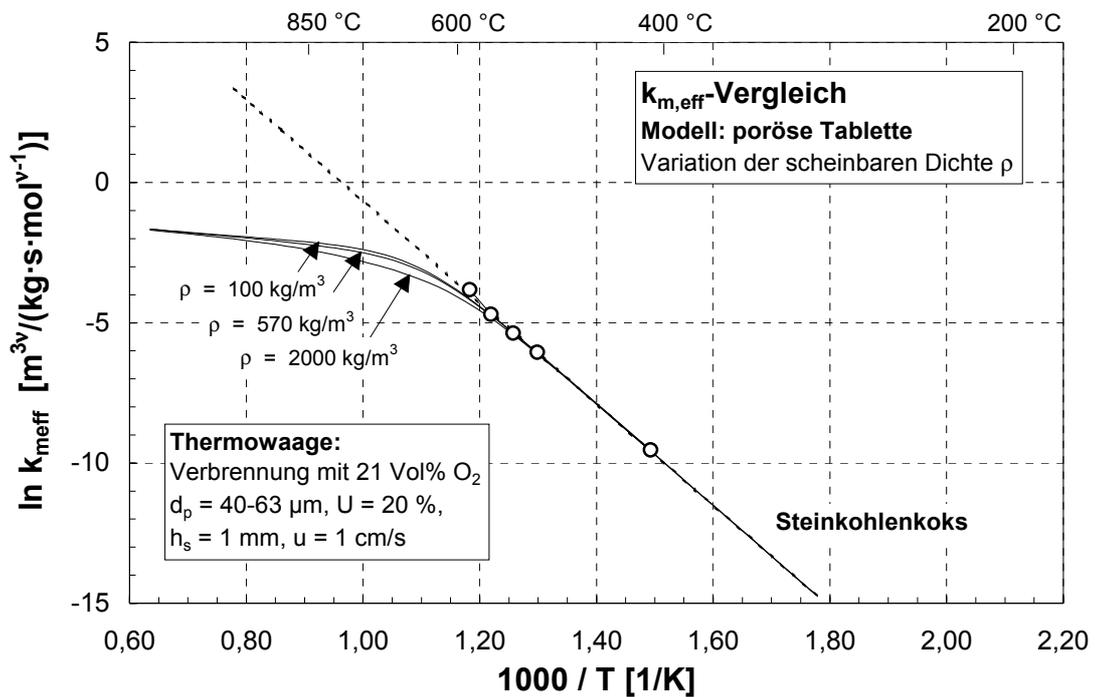


Abbildung 11.26: Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Verbrennung von Steinkohlenkoks unter Variation der Dichte

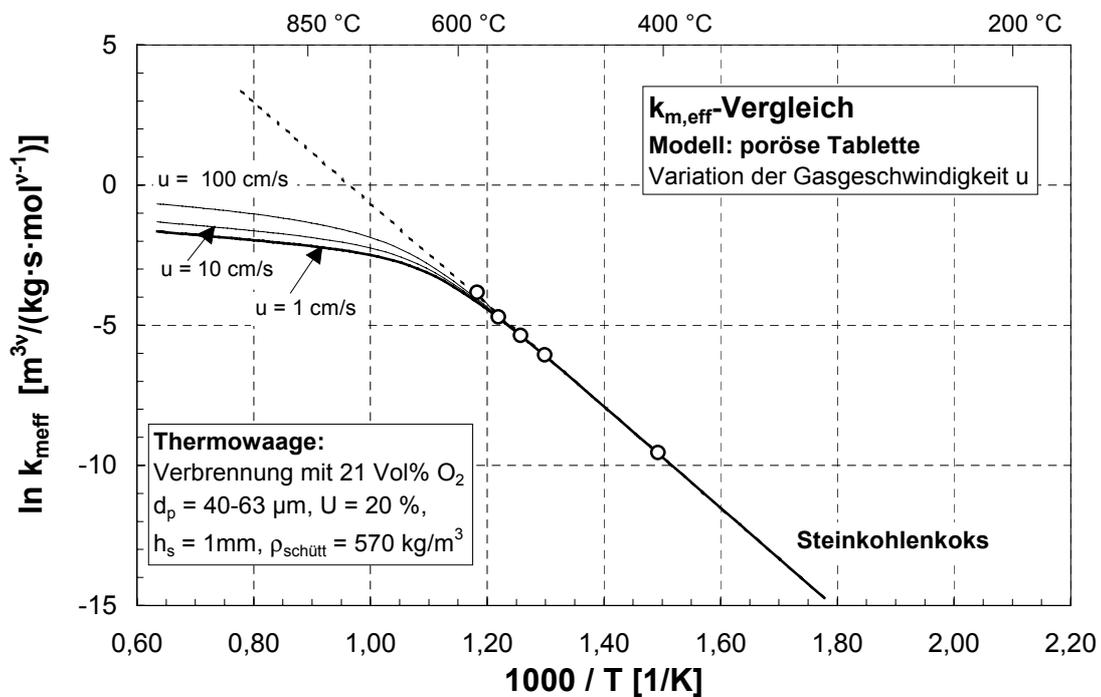


Abbildung 11.27: Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Verbrennung von Steinkohlenkoks unter Variation der Dichte

11.4 Anhang zu Kapitel 5.6

Vergasungsversuche an der Thermowaage

11.4.1 Versuchsprotokolle ($\ln k_m$ über dem Umsatz)

In Kapitel 5.5 werden die Auswertung der Vergasungsversuche auf der Thermowaage erläutert. Basierend auf einem massebezogenen formalkinetischen Ansatz wird der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient nach Gleichung 5-9 bei einem bestimmten Umsatzgrad berechnet. In den folgenden Abbildungen ist die Umsatzabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Unter Verwendung der in Kapitel 5 angegebenen Reaktionsordnungen und der Umsatz- bzw. $m(t)$ Werte kann leicht auf die ursprüngliche Masseverlustkurve zurückgerechnet werden. Insofern sind diese Diagramme als Versuchsprotokolle zu verstehen. Eine einzelne Meßkurve besteht aus mehreren hundert bis mehreren tausend Meßpunkten, von denen mit Hilfe eines Datenfilters jeder Zehnte bis jeder Fünzigste dargestellt werden, das heißt ohne Mittelwertbildung und ohne Glättung der Meßkurven.

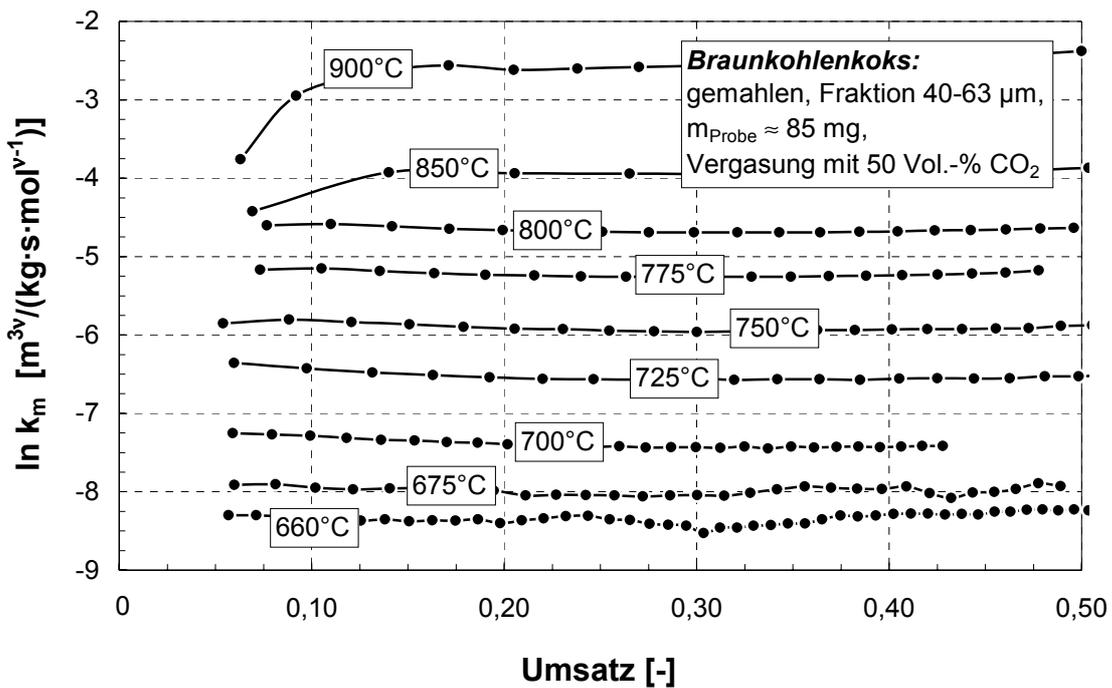


Abbildung 11.28: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Vergasung von Braunkohlenkoks -

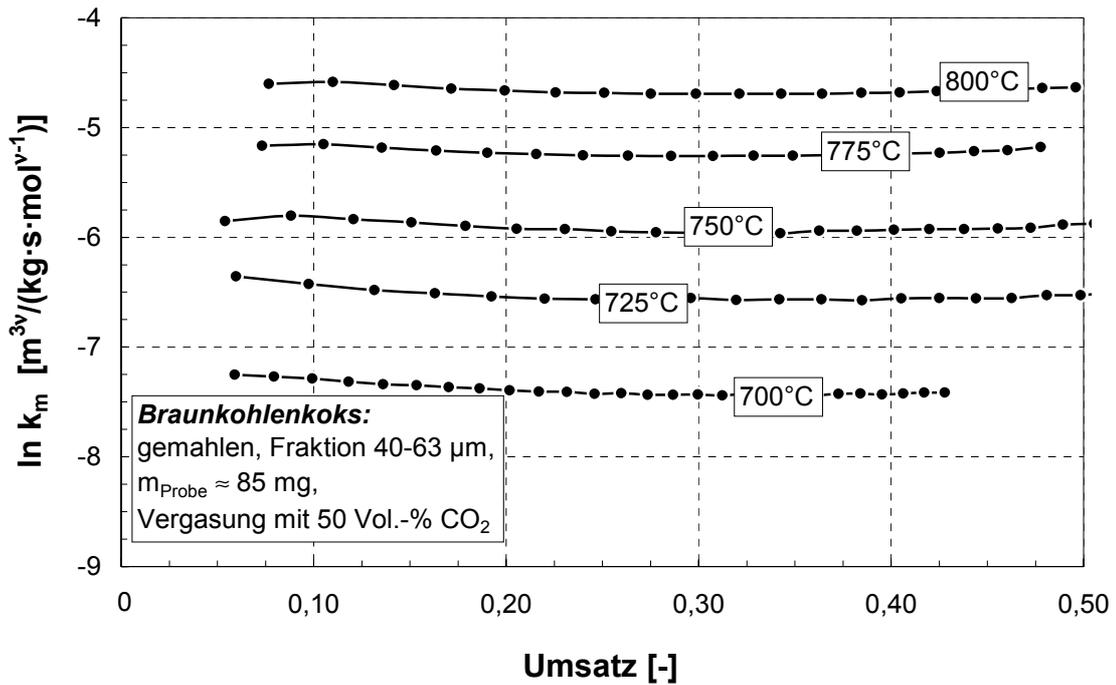


Abbildung 11.29: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Vergasung von Braunkohlenkoks -

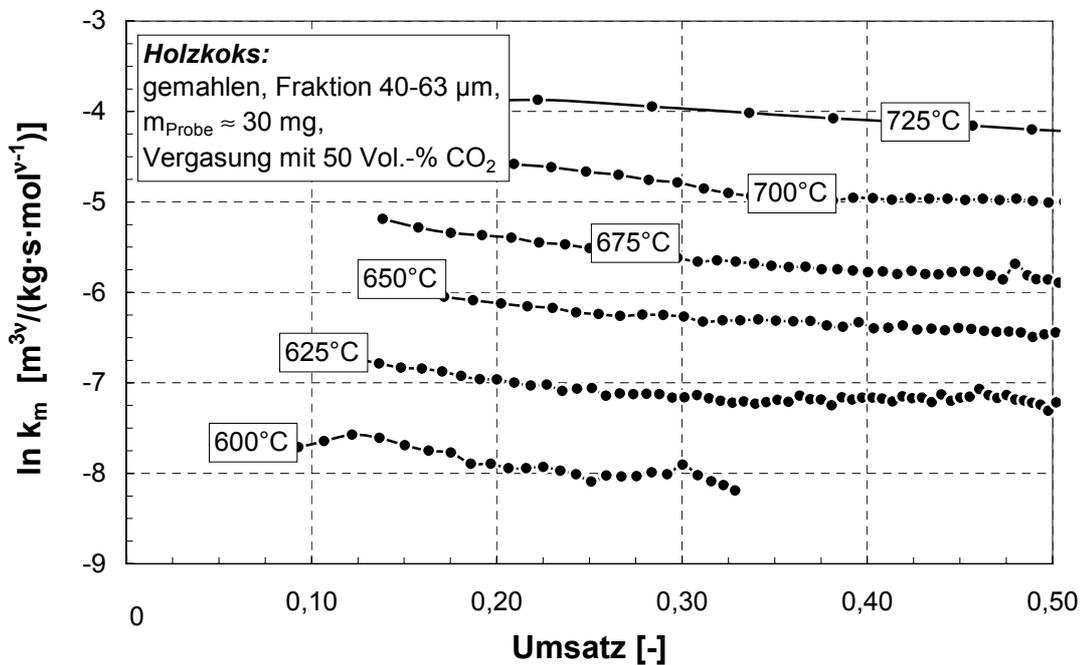


Abbildung 11.30: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Vergasung von Holzkoks -

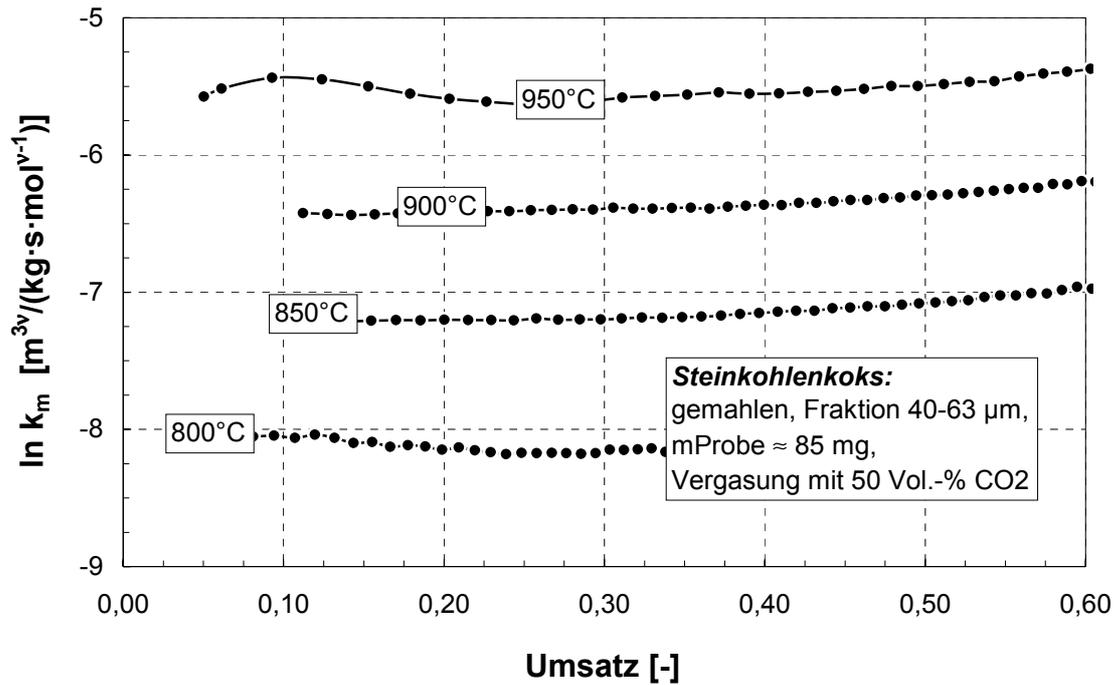


Abbildung 11.31: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Vergasung von Steinkohlenkoks -

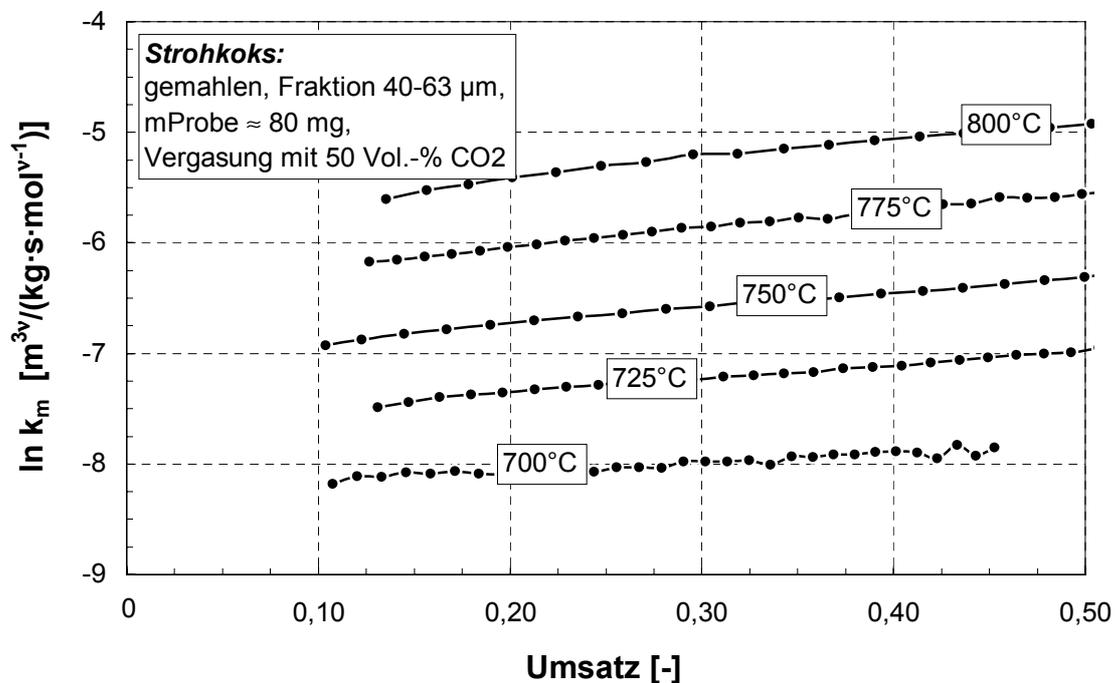


Abbildung 11.32: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Vergasung von Strohkoks -

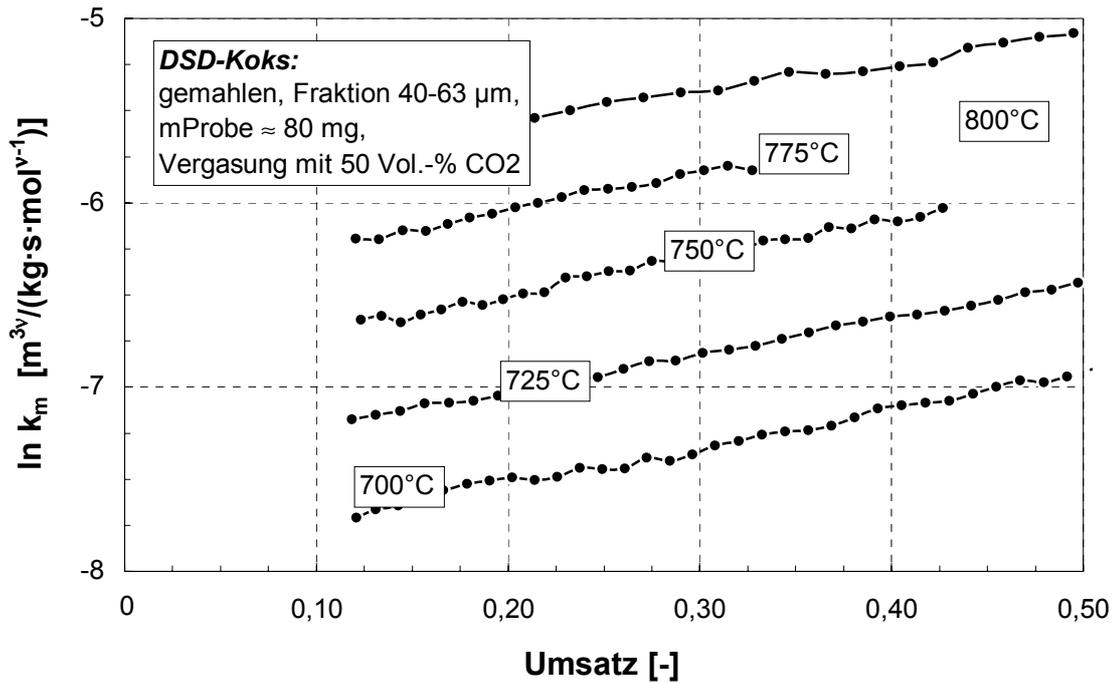


Abbildung 11.33: Umsatzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei isothermer Versuchsdurchführung - dargestellt am Beispiel der Vergasung von DSD-Koks –

11.5 Anhang zu Kapitel 6

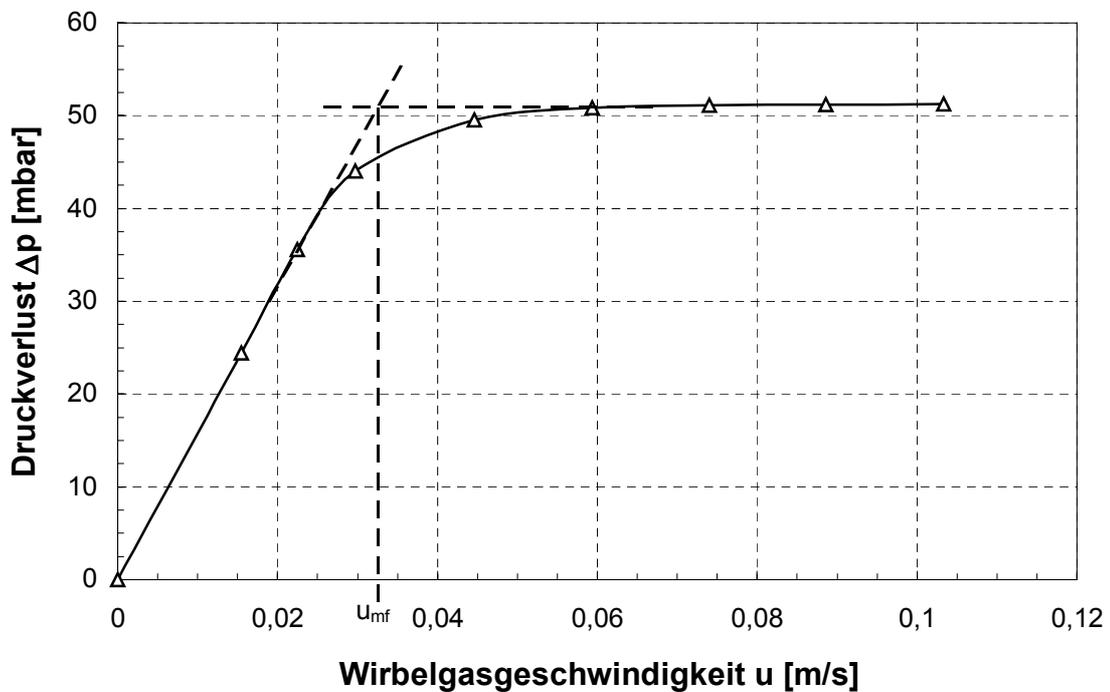


Abbildung 11.34: Druckverlust im Wirbelbett über der Wirbelgasgeschwindigkeit

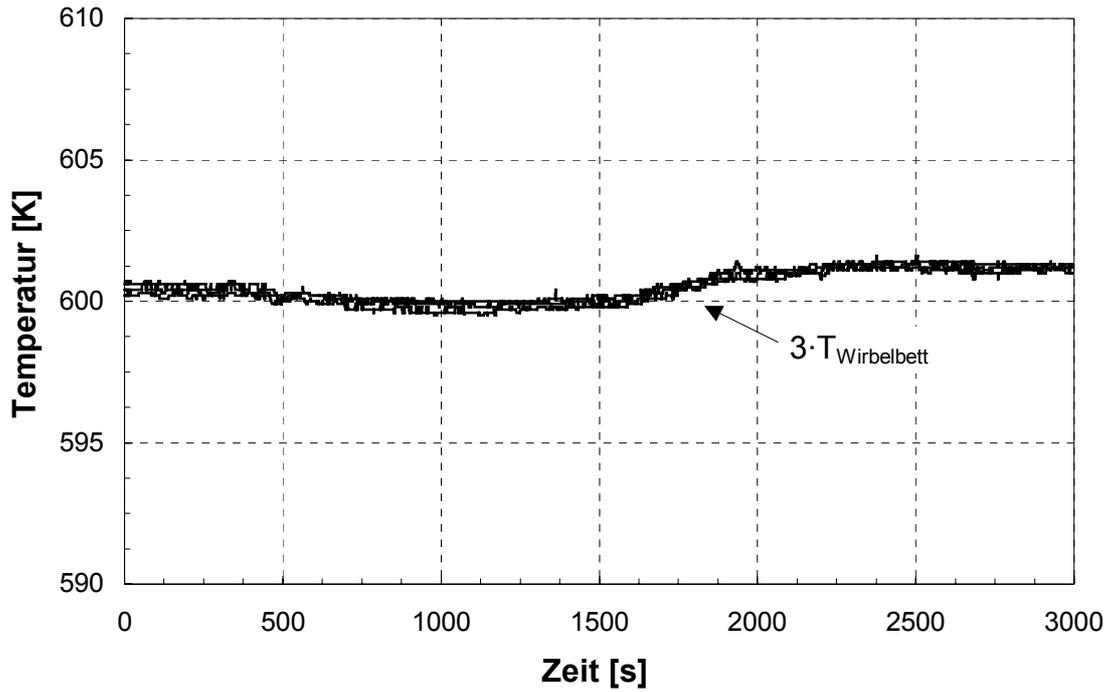


Abbildung 11.35: Temperaturverlauf im Wirbelbett

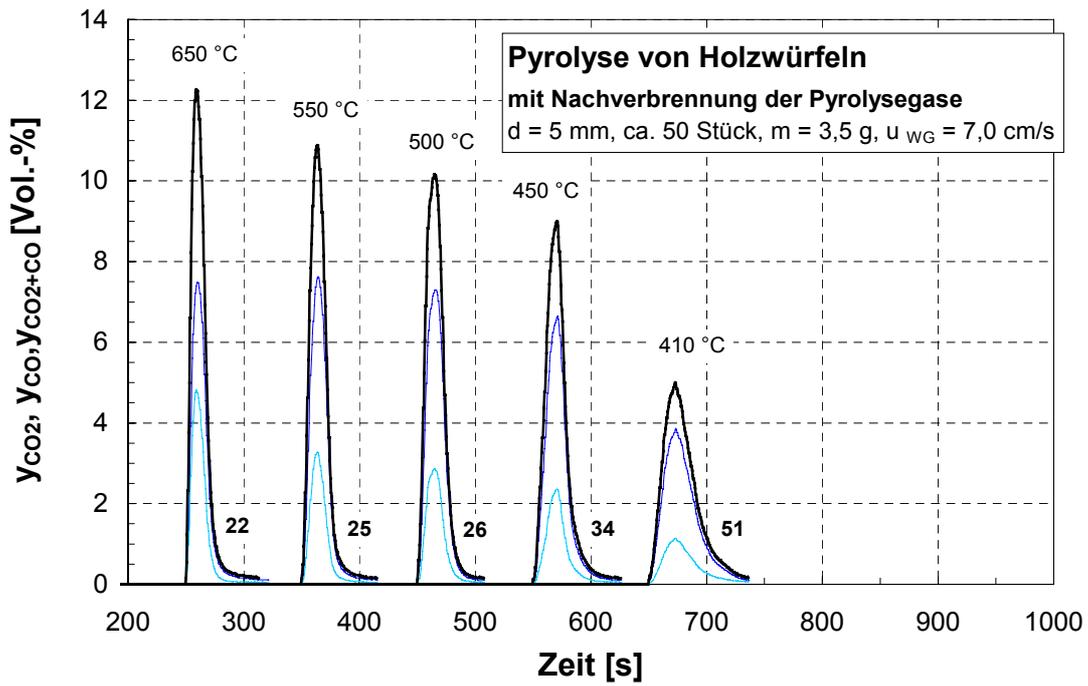


Abbildung 11.36: Pyrolyse von 5mm-Holzwürfeln in der Sandwirbelschicht unter Variation der Wirbelbetttemperatur mit Angabe der zugehörigen T_{90} -Zeiten

Tabelle 11.6: T_{90} -Zeiten der Pyrolyse von Strohpellets

| d_p [mm] | Pyrolyse von Strohpellets | | | | |
|------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 12 mm | T_{Reaktor} [K] | 700 | 615 | 514 | 499 |
| | t_{Pyrolyse} [s] | 91 | 98 | 114 | 112 |

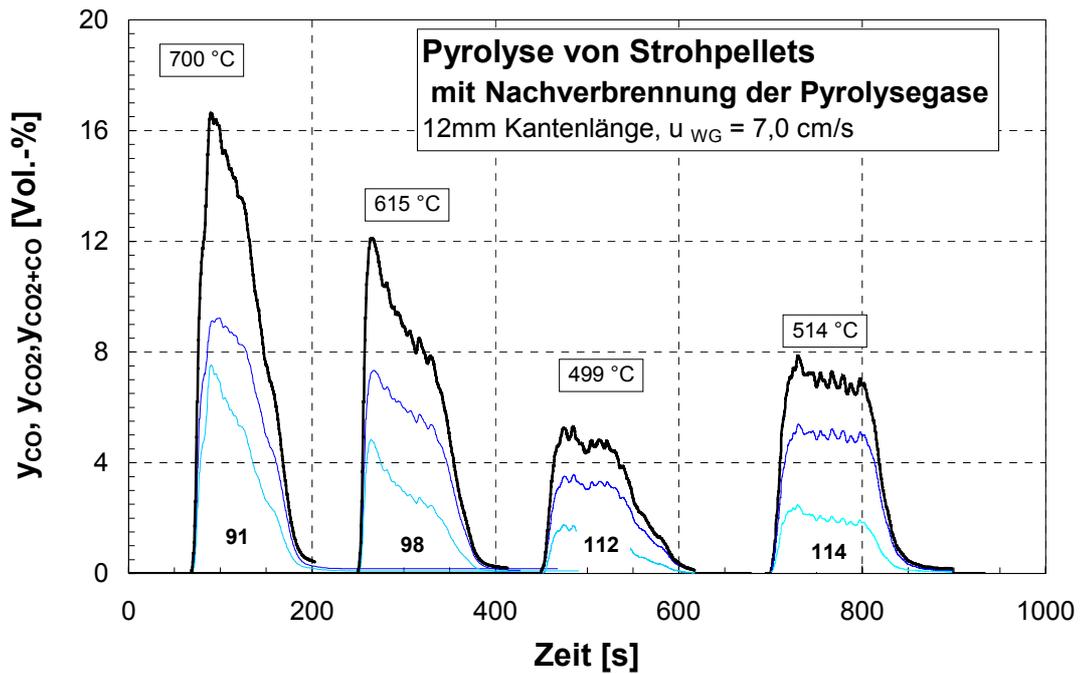


Abbildung 11.37: Pyrolyse von 12mm-Strohpellets in der Sandwirbelschicht unter Variation der Wirbelbettemperatur mit Angabe der zugehörigen T_{90} -Zeiten

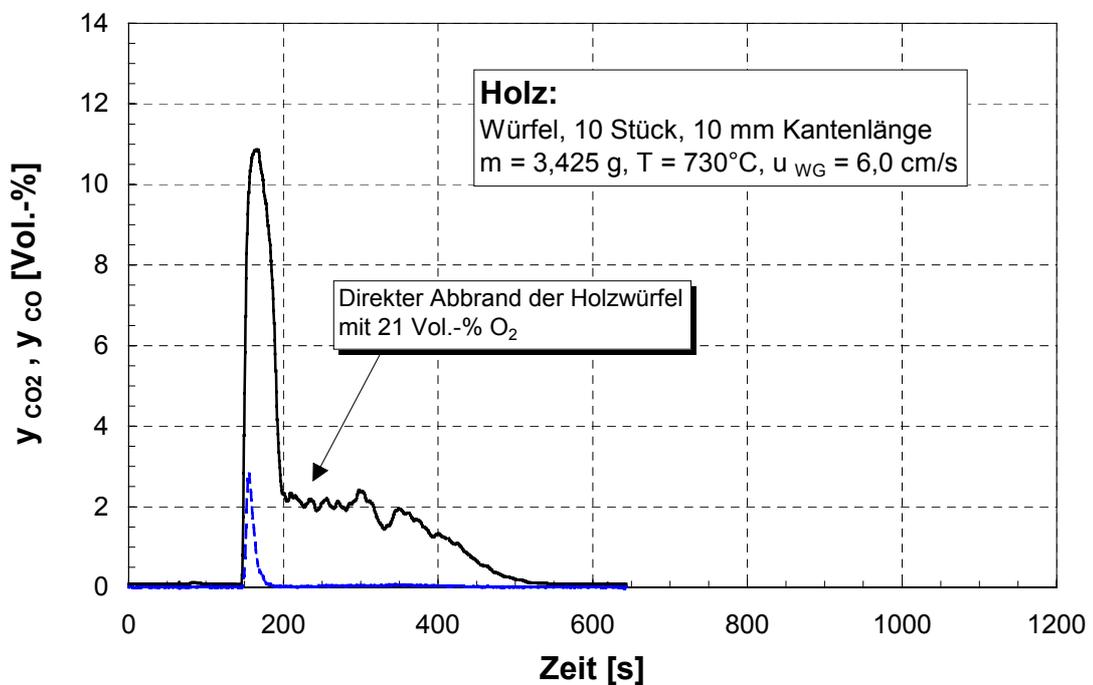


Abbildung 11.38: Verbrennung von 10mm-Holzwürfeln in der Sandwirbelschicht mit 21Vol.-% Sauerstoff

11.6 Anhang zu Kapitel 7

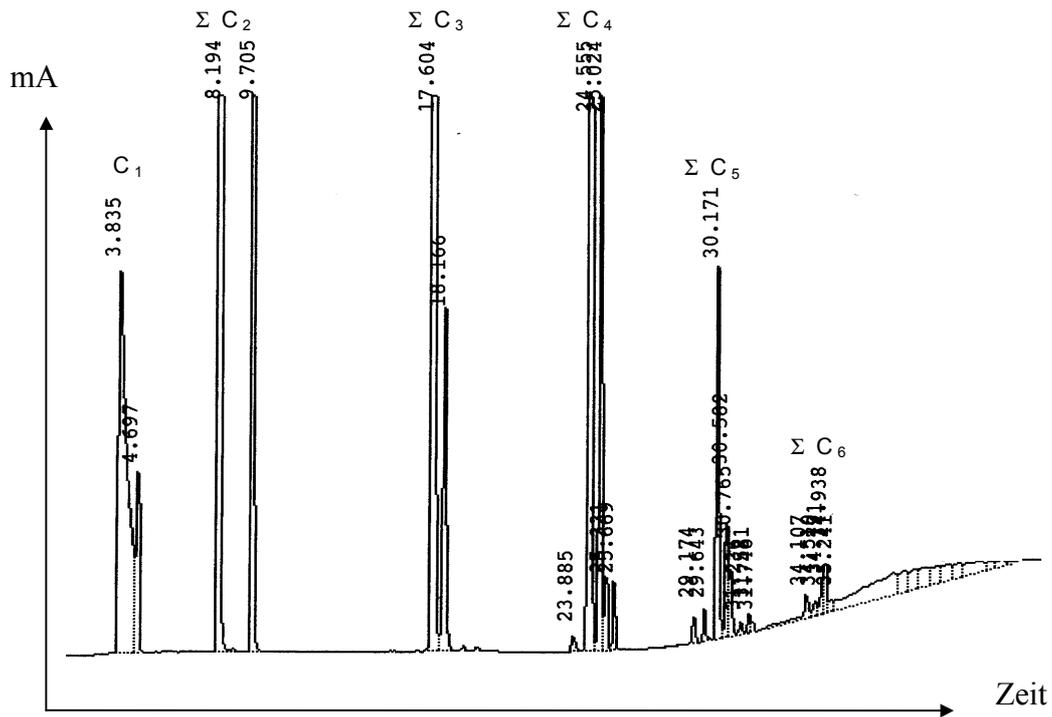


Abbildung 11.39: GC/FID-Chromatogramm einer Gasprobe aus V5

11.6.1 Versuch V1

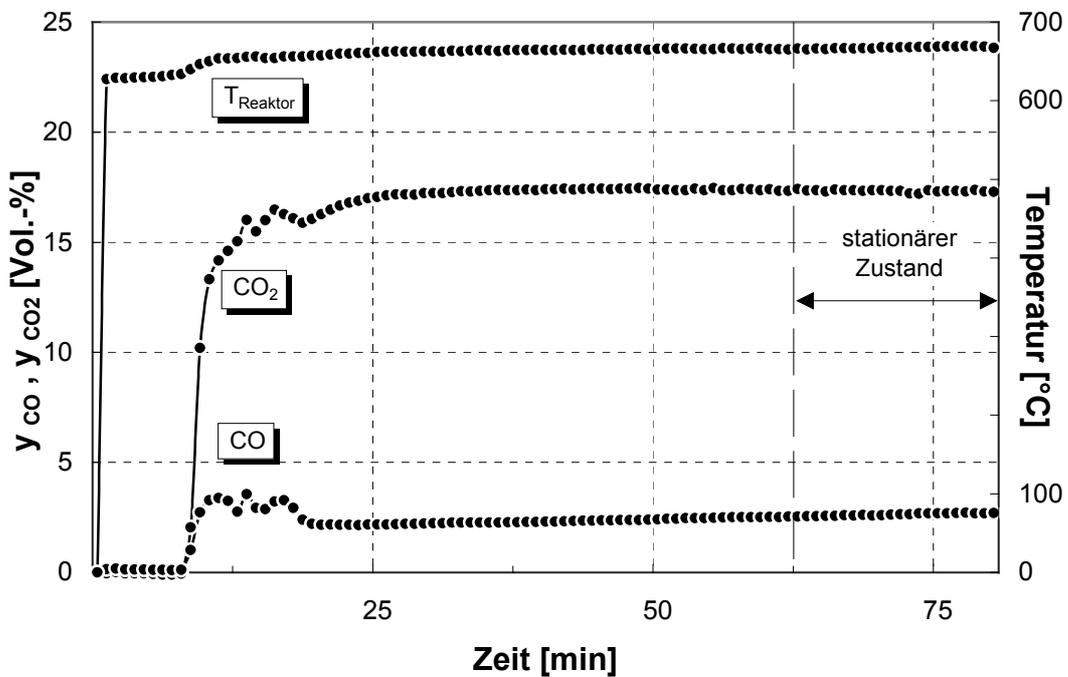


Abbildung 11.40: Einlaufen der CO/CO₂-Konzentrationen und der Temperatur im Wirbelschichtreaktor bei reiner Koksverbrennung (V1)

11.6.2 Versuch V2

Tabelle 11.7: Verlauf der Kohlenwasserstoffgaskonzentrationen im Pyrolysegas - dargestellt am Beispiel der allothermen Pyrolyse von PE -

| Versuchszeit [min] | 5 | 16 | 30 | 45 | 59 | 80 | 104 | 125 | 145 | 169 | Mit- tel- wert |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| Summe [Vol.-%] | 2,26 | 2,04 | 2,11 | 3,52 | 3,70 | 3,32 | 4,73 | 3,71 | 3,68 | 3,84 | 3,23 |
| Gas- komponenten | | | | | | | | | | | |
| Methan | 1,105 | 0,584 | 0,073 | 0,871 | 0,956 | 0,934 | 1,263 | 0,996 | 0,882 | 0,870 | 0,852 |
| Ethen | 0,797 | 0,872 | 1,147 | 1,492 | 1,542 | 1,427 | 2,021 | 1,601 | 1,562 | 1,587 | 1,384 |
| Ethan | 0,170 | 0,259 | 0,355 | 0,448 | 0,468 | 0,418 | 0,610 | 0,465 | 0,444 | 0,454 | 0,404 |
| Propen | 0,138 | 0,236 | 0,357 | 0,471 | 0,486 | 0,384 | 0,580 | 0,452 | 0,517 | 0,571 | 0,402 |
| Propan | 0,023 | 0,035 | 0,055 | 0,071 | 0,075 | 0,063 | 0,098 | 0,070 | 0,076 | 0,084 | 0,063 |
| 1-Buten | 0,014 | 0,031 | 0,059 | 0,001 | 0,082 | 0,054 | 0,087 | 0,065 | 0,097 | 0,119 | 0,054 |
| Butadien | 0,007 | 0,016 | 0,035 | 0,081 | 0,050 | 0,027 | 0,044 | 0,033 | 0,058 | 0,078 | 0,039 |
| 2-Buten | 0,002 | 0,004 | 0,008 | 0,049 | 0,010 | 0,005 | 0,007 | 0,005 | 0,009 | 0,024 | 0,011 |
| Methylpropen | 0,001 | 0,003 | 0,007 | 0,020 | 0,009 | 0,004 | 0,006 | 0,005 | 0,008 | 0,011 | 0,007 |
| Methylbuten | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,002 |
| Pentadien | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,000 |
| 1-Penten | 0,001 | 0,002 | 0,006 | 0,009 | 0,009 | 0,004 | 0,007 | 0,006 | 0,013 | 0,021 | 0,006 |
| Methylbutadien | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,001 |
| Pentene | 0,000 | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,004 | 0,009 | 0,002 |
| Methylpenten | 0,000 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,001 |
| 1-Hexen | 0,000 | 0,000 | 0,002 | 0,002 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,003 | 0,001 |

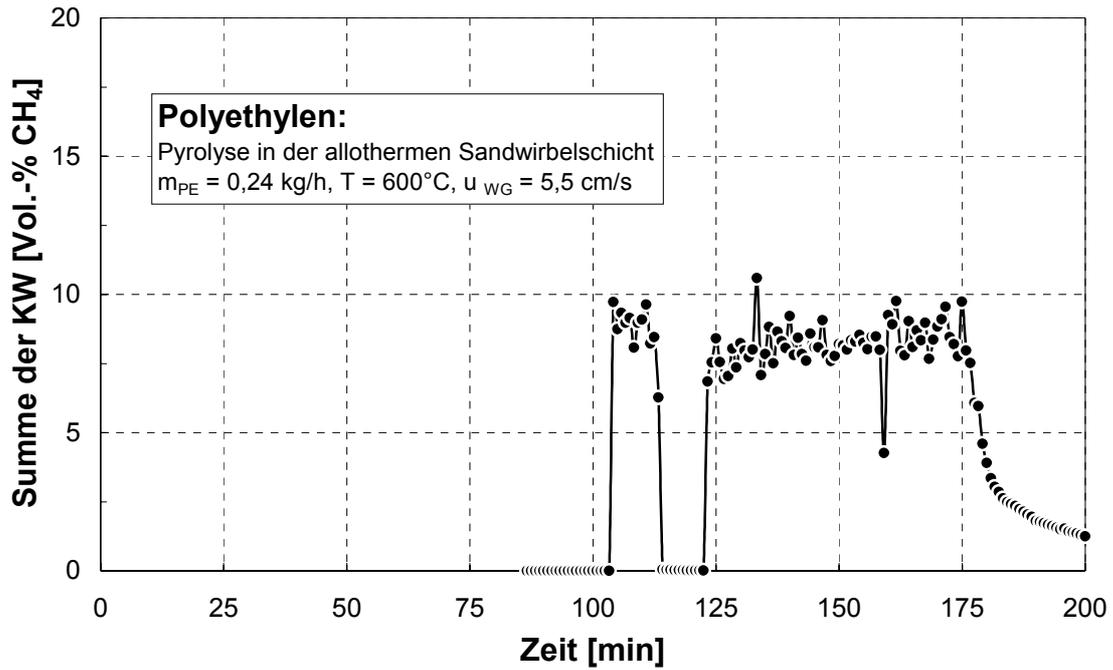


Abbildung 11.41: Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration im Produktgas über der Zeit - dargestellt am Beispiel der allothermen Pyrolyse von PE -

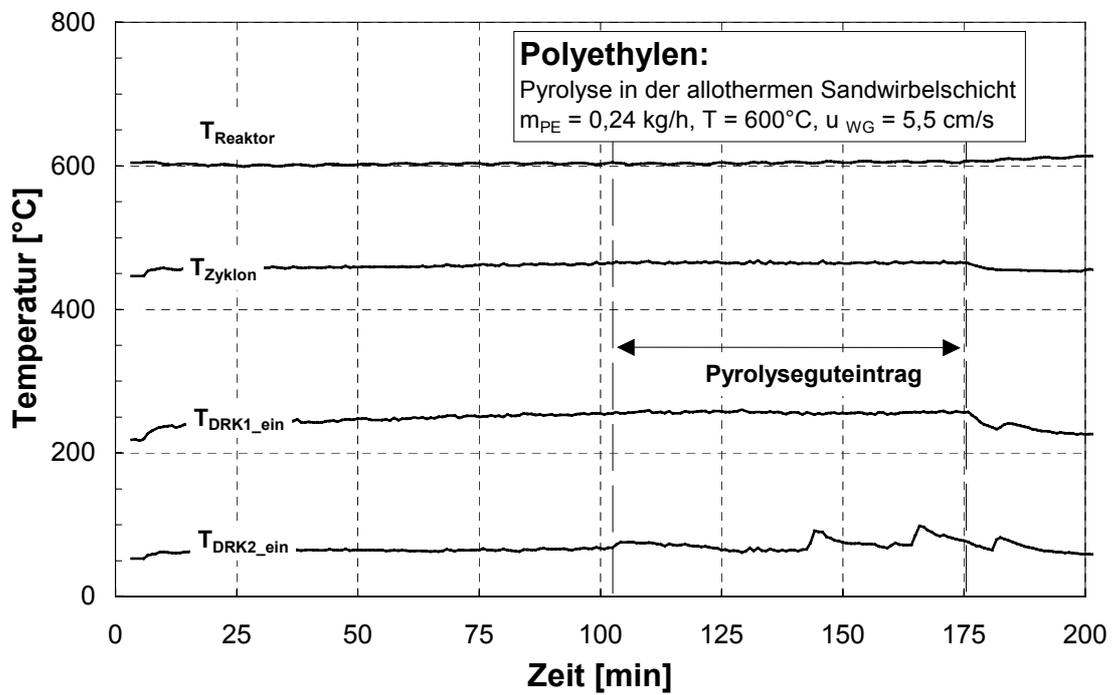


Abbildung 11.42: Verlauf der Betriebstemperaturen über der Zeit - dargestellt am Beispiel der allothermen Pyrolyse von PE -

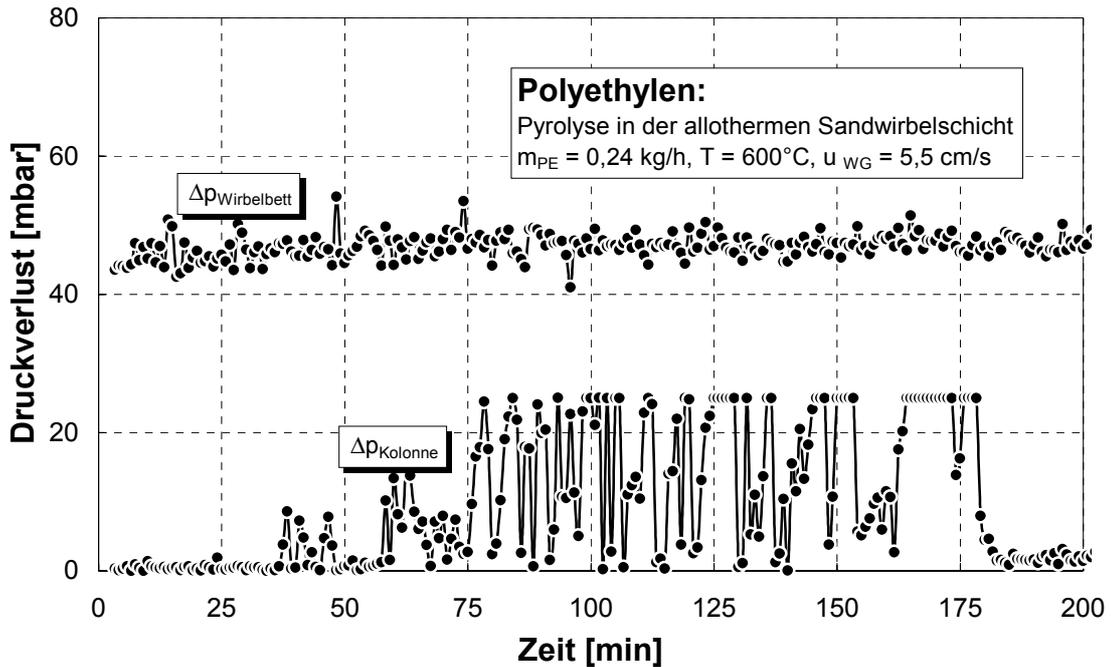


Abbildung 11.43: Verlauf der Betriebsdruckverluste über der Zeit - dargestellt am Beispiel der allothermen Pyrolyse von PE –
 Anmerkung: $\Delta p_{\text{Kolonne}}$ ist begründet durch Zusetzen und Freiwerden der Gasleitung zwischen Kolonne und Fackel mit Pyrolysewachsen

11.6.3 Versuch V3

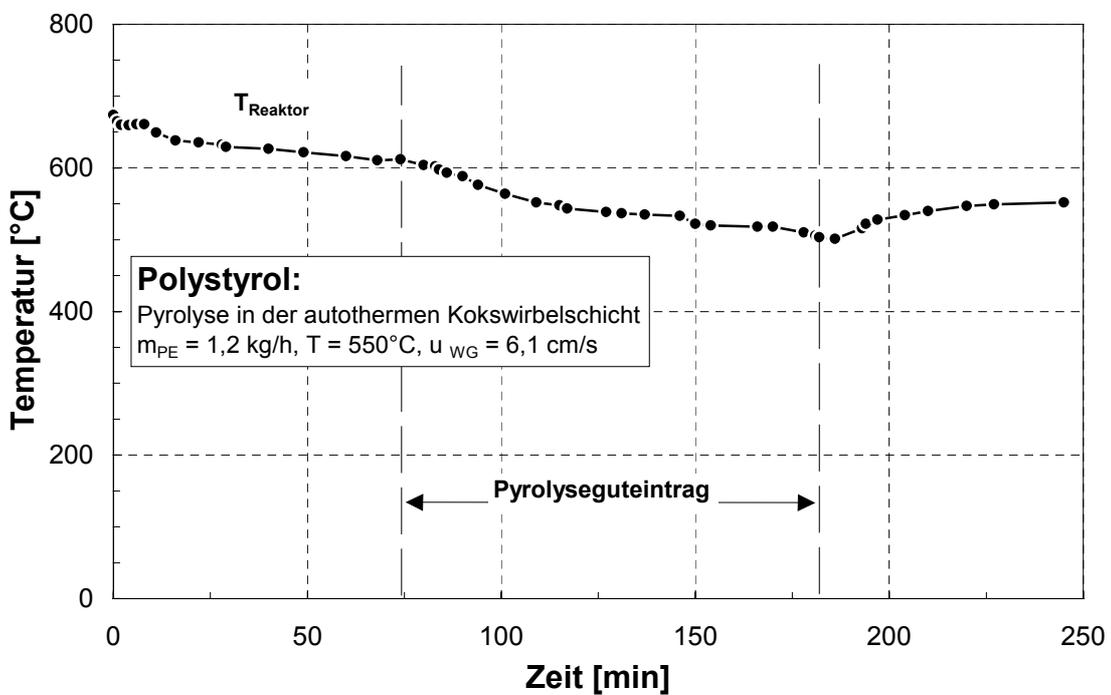


Abbildung 11.44: Verlauf der Betriebstemperaturen über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse von Polystyrol -

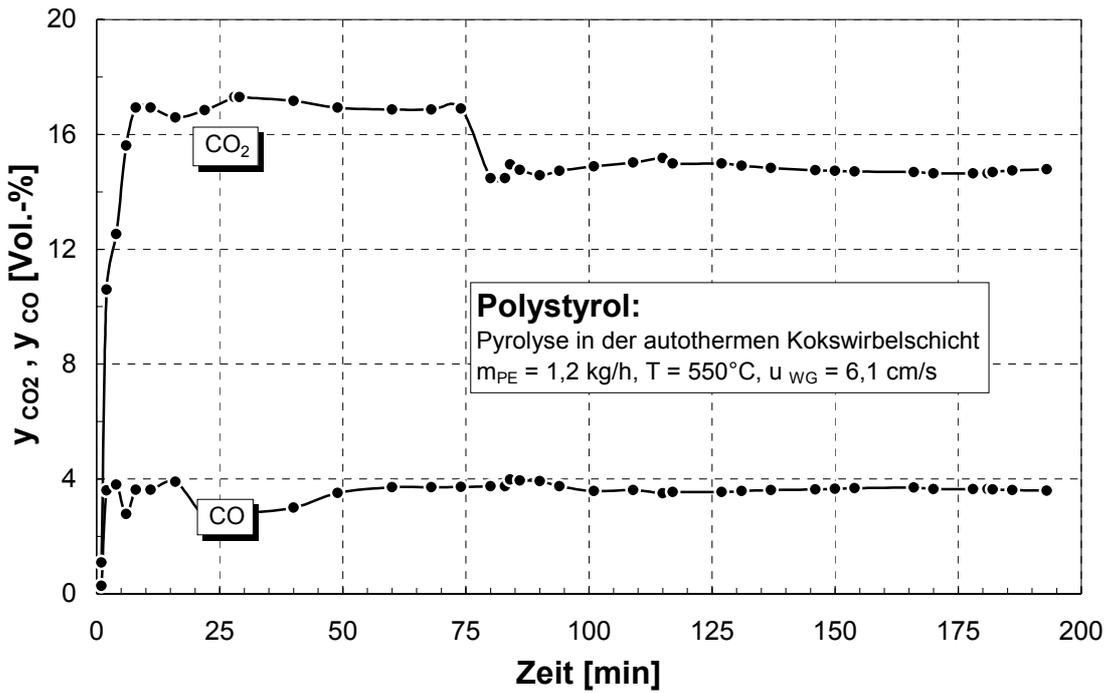


Abbildung 11.45: Verlauf der Produktgaskonzentrationen über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse von Polystyrol –

11.6.4 Versuch V4

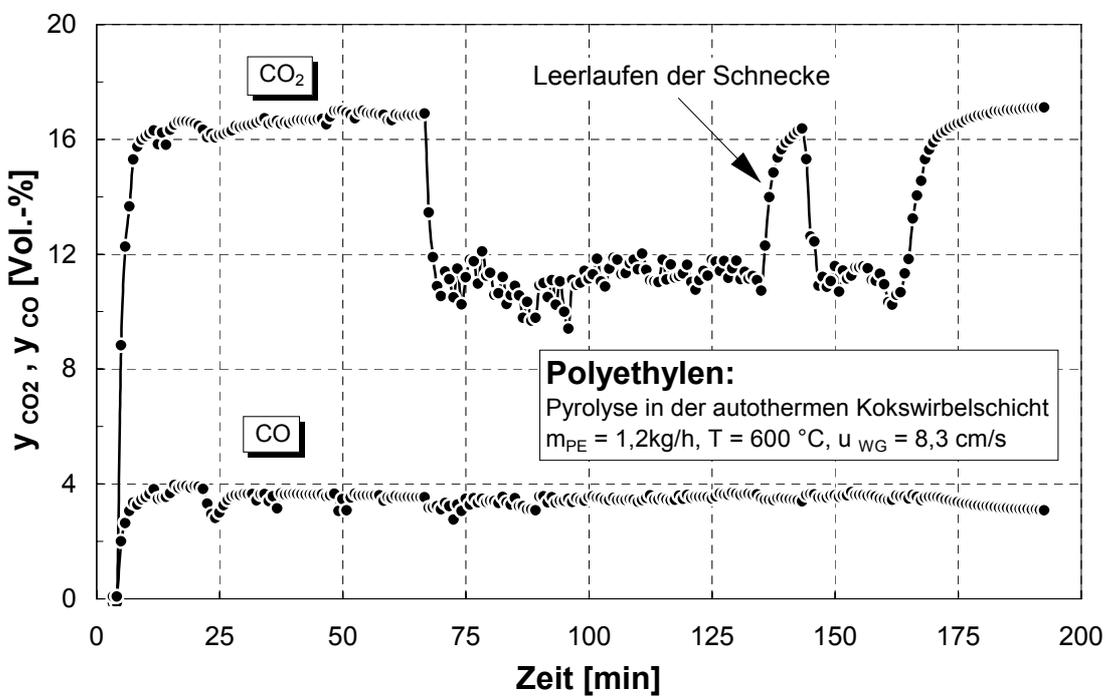


Abbildung 11.46: Verlauf der Produktgaskonzentrationen über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse von Polyethylen -

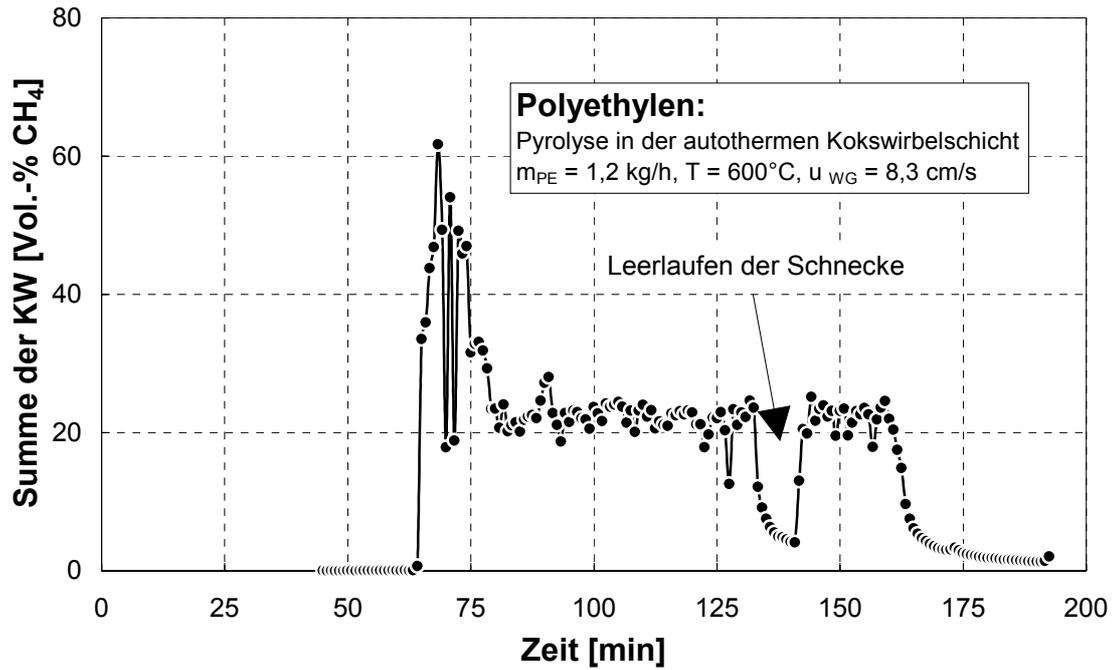


Abbildung 11.47: Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse von Polyethylen -

Tabelle 11.8: Verlauf der Kohlenwasserstoffgaskonzentrationen im Pyrolysegas, dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse von PE im Kokswirbelbett

| Versuchszeit [min] | 6 | 11 | 15 | 19 | 23 | 37 | 45 | 50 | 56 | 63 | 70 | 84 | 90 | 97 | Mittelwert [Vol.-%] |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|
| Summe [Vol.-%] | 10,62 | 13,00 | 7,75 | 8,80 | 9,50 | 3,30 | 4,74 | 4,96 | 3,01 | 2,65 | 4,87 | 5,58 | 4,77 | 3,71 | 6,23 |
| Gaskomponenten | | | | | | | | | | | | | | | Mittelwert [Vol.-%] |
| Methan | 2,10 | 2,43 | 1,75 | 1,87 | 2,01 | 0,95 | 1,27 | 1,35 | 0,79 | 0,73 | 1,33 | 1,30 | 1,36 | 0,95 | 1,44 |
| Ethen | 4,51 | 5,39 | 3,30 | 3,76 | 4,01 | 1,37 | 1,93 | 2,00 | 1,16 | 1,02 | 1,69 | 2,03 | 1,74 | 1,35 | 2,52 |
| Ethan | 0,92 | 1,21 | 0,87 | 0,96 | 1,05 | 0,41 | 0,62 | 0,67 | 0,41 | 0,37 | 0,63 | 0,77 | 0,69 | 0,52 | 0,72 |
| Propen | 1,94 | 2,39 | 1,25 | 1,41 | 1,56 | 0,39 | 0,60 | 0,64 | 0,41 | 0,34 | 0,65 | 0,86 | 0,61 | 0,54 | 0,97 |
| Propan | 0,19 | 0,28 | 0,17 | 0,22 | 0,26 | 0,09 | 0,15 | 0,17 | 0,12 | 0,11 | 0,20 | 0,26 | 0,19 | 0,16 | 0,18 |
| 1-Buten | 0,38 | 0,53 | 0,20 | 0,27 | 0,29 | 0,04 | 0,07 | 0,08 | 0,06 | 0,05 | 0,11 | 0,17 | 0,08 | 0,09 | 0,17 |
| Butadien | 0,30 | 0,39 | 0,10 | 0,16 | 0,17 | 0,02 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,10 | 0,04 | 0,05 | 0,11 |
| 2-Buten | 0,04 | 0,06 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Methylpropen | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Methylbuten | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| Pentadien | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| 1-Penten | 0,08 | 0,13 | 0,00 | 0,04 | 0,05 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,03 |
| Methylbutadien | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Pentene | 0,02 | 0,04 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| Methylpenten | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| 1-Hexen | 0,03 | 0,04 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| CO ₂ | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 | 11,30 |
| CO | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 |

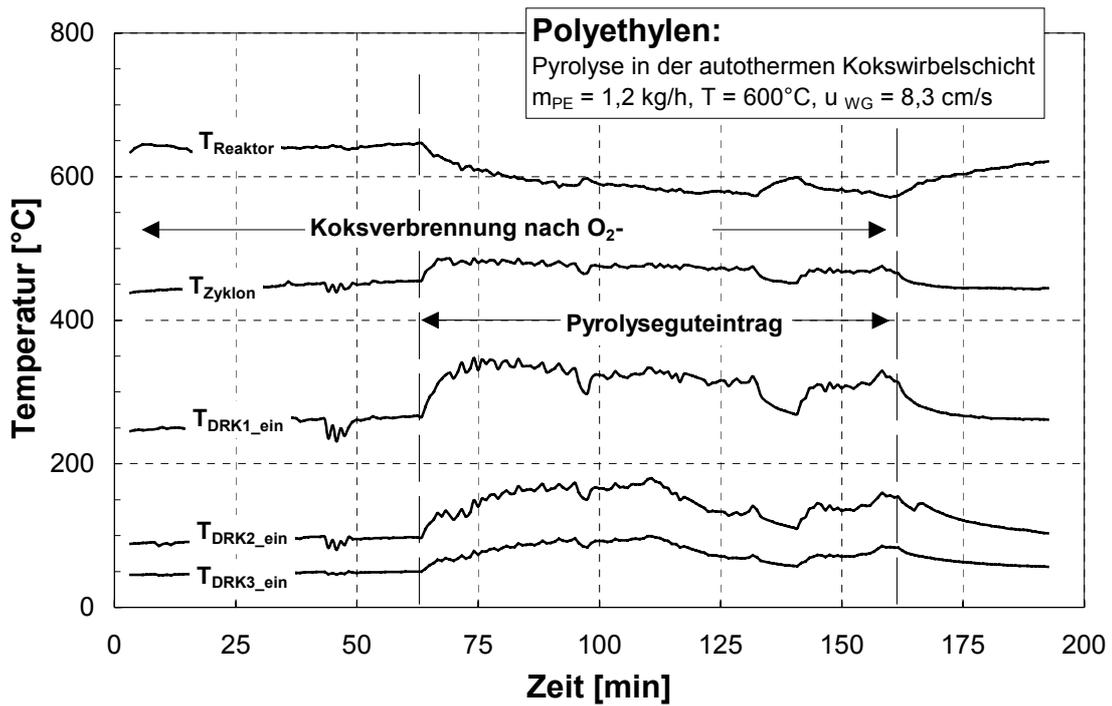


Abbildung 11.48: Verlauf der Betriebstemperaturen über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse von Polyethylen -

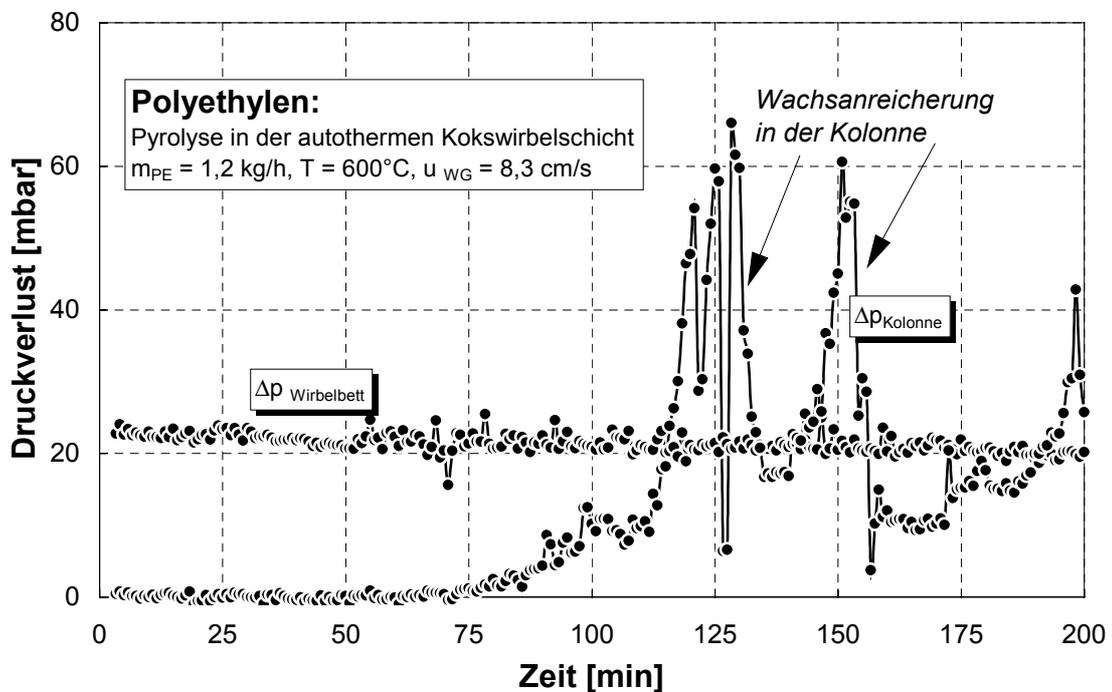


Abbildung 11.49: Verlauf der Betriebsdruckverluste über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse von Polyethylen -

11.6.5 Versuch V5

Tabelle 11.9: Verlauf der Kohlenwasserstoffgaskonzentrationen im Pyrolysegas, dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse einer thermoplastischen Kunststoffmischung im Kokswirbelbett

| Versuchszeit [min] | 91 | 94 | 101 | 108 | 115 | 123 | 137 | 148 | 193 | Mittelwert |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| Summe [Vol.-%] | 9,43 | 11,50 | 10,35 | 6,51 | 5,94 | 4,68 | 4,27 | 4,75 | 3,97 | 6,82 |
| Gas- komponenten | | | | | | | | | | Mittelwert |
| Methan | 1,78 | 2,02 | 2,19 | 1,09 | 1,14 | 0,70 | 1,02 | 1,01 | 0,91 | 1,32 |
| Ethen | 3,82 | 3,91 | 4,14 | 2,81 | 1,84 | 1,80 | 1,47 | 1,32 | 1,23 | 2,48 |
| Ethan | 0,80 | 1,02 | 1,01 | 0,71 | 0,62 | 0,59 | 0,50 | 0,55 | 0,51 | 0,70 |
| Propen | 2,03 | 2,92 | 2,11 | 1,27 | 1,58 | 1,14 | 0,87 | 1,23 | 0,86 | 1,56 |
| Propan | 0,15 | 0,20 | 0,19 | 0,14 | 0,15 | 0,13 | 0,13 | 0,16 | 0,15 | 0,16 |
| 1-Buten | 0,45 | 0,77 | 0,40 | 0,21 | 0,38 | 0,21 | 0,18 | 0,32 | 0,20 | 0,35 |
| Butadien | 0,22 | 0,29 | 0,17 | 0,08 | 0,10 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,12 |
| 2-Buten | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Methylpropen | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Methylbuten | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Pentadien | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1-Penten | 0,06 | 0,12 | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,04 |
| Methylbutadien | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 |
| Pentene | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Methylpenten | 0,02 | 0,04 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| 1-Hexen | 0,02 | 0,05 | 0,02 | 0,15 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,03 |
| CO ₂ | 11,40 | 11,40 | 11,40 | 11,40 | 11,40 | 11,40 | 11,40 | 11,40 | 11,40 | 11,40 |
| CO | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 | 3,40 |

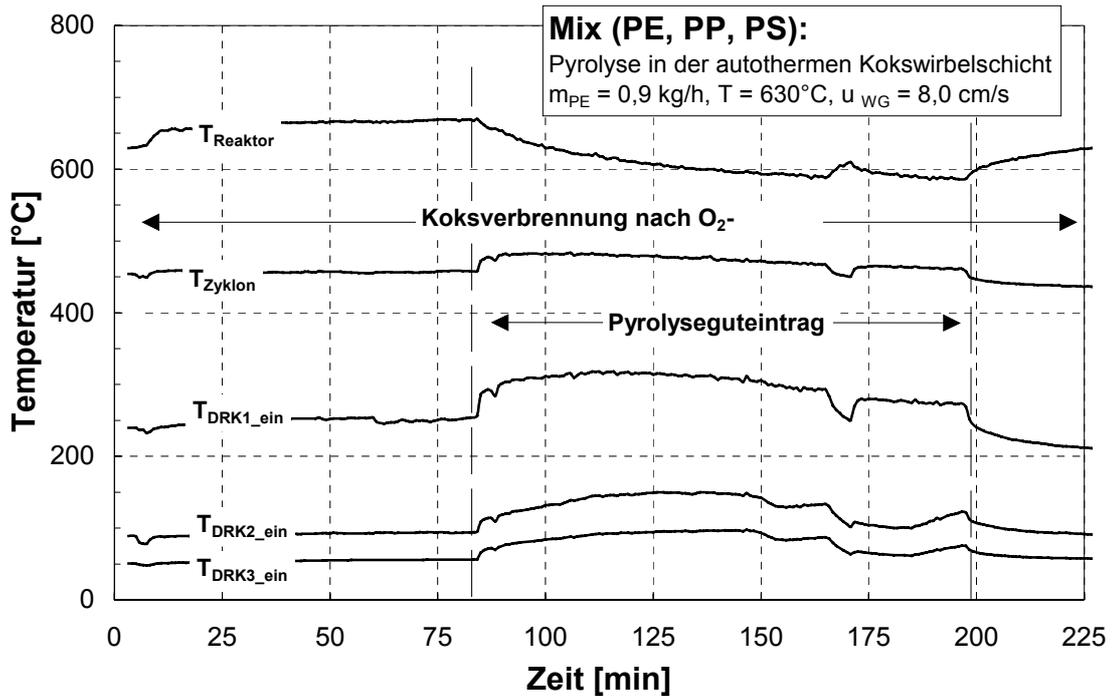


Abbildung 11.50: Verlauf der Betriebstemperaturen über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse einer thermoplastischen Kunststoffmischung -

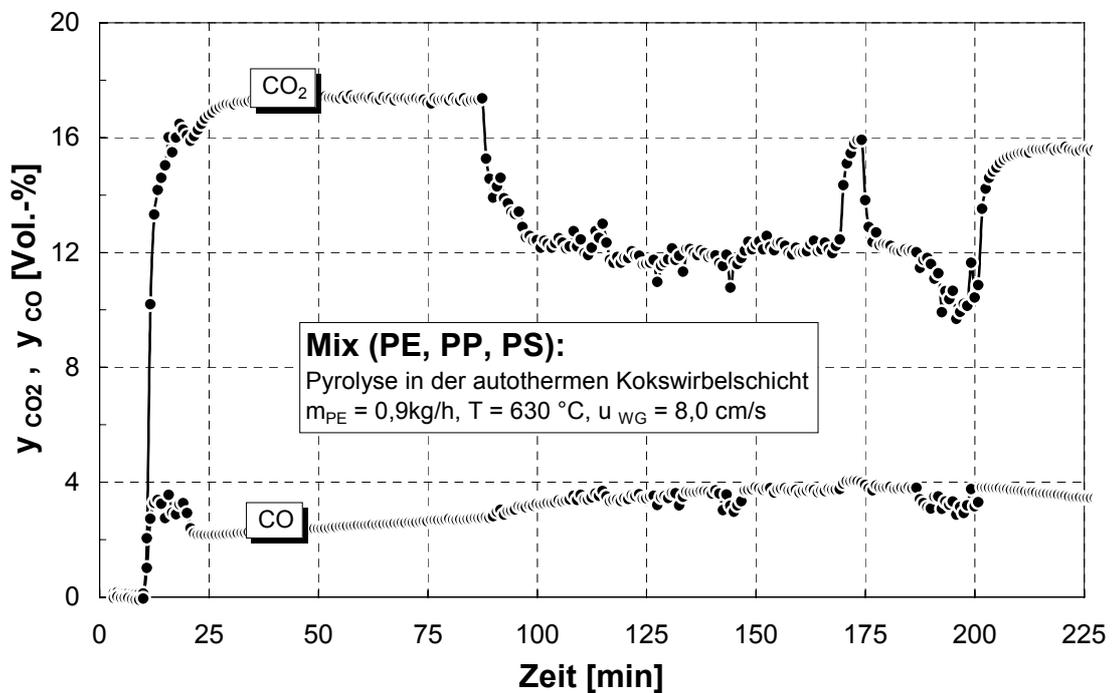


Abbildung 11.51: Verlauf der Produktgaskonzentrationen über der Zeit - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse einer thermoplastischen Kunststoffmischung -

11.6.6 Versuch V6

Tabelle 11.10: Verlauf der Kohlenwasserstoffgaskonzentrationen im Pyrolysegas, dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse einer PE/DSD-Mischung (4:1) im Kokswirbelbett

| Versuchszeit [min] | 47 | 50 | 65 | 69 | 79 | 87 | 95 | 105 | 116 | Mittelwert |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| Summe [Vol.-%] | 9,12 | 4,85 | 5,52 | 5,17 | 2,51 | 4,31 | 3,45 | 4,81 | 5,00 | 4,97 |
| Gas-komponenten | | | | | | | | | | Mittelwert |
| Methan | 1,81 | 2,16 | 1,37 | 1,31 | 1,33 | 1,06 | 0,86 | 1,18 | 1,25 | 1,37 |
| Ethen | 3,01 | 0,95 | 2,19 | 1,95 | 0,30 | 1,60 | 1,21 | 1,69 | 1,75 | 1,63 |
| Ethan | 0,83 | 0,36 | 0,72 | 0,69 | 0,14 | 0,58 | 0,47 | 0,66 | 0,71 | 0,57 |
| Propen | 1,29 | 1,03 | 0,84 | 0,79 | 0,41 | 0,70 | 0,54 | 0,77 | 0,81 | 0,80 |
| Propan | 1,81 | 0,15 | 0,17 | 0,17 | 0,10 | 0,16 | 0,13 | 0,19 | 0,20 | 0,34 |
| 1-Buten | 0,20 | 0,10 | 0,13 | 0,13 | 0,09 | 0,12 | 0,11 | 0,15 | 0,16 | 0,13 |
| Butadien | 0,10 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,07 | 0,06 |
| 2-Buten | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Methylpropen | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Methylbuten | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Pentadien | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1-Penten | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,01 |
| Methylbutadien | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 |
| Pentene | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Methylpenten | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1-Hexen | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,03 | 0,01 | 0,00 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | 0,02 |
| CO ₂ | 11,80 | 11,80 | 11,80 | 11,80 | 11,80 | 11,80 | 11,80 | 11,80 | 11,80 | 11,80 |
| CO | 3,80 | 3,80 | 3,80 | 3,80 | 3,80 | 3,80 | 3,80 | 3,80 | 3,80 | 3,80 |

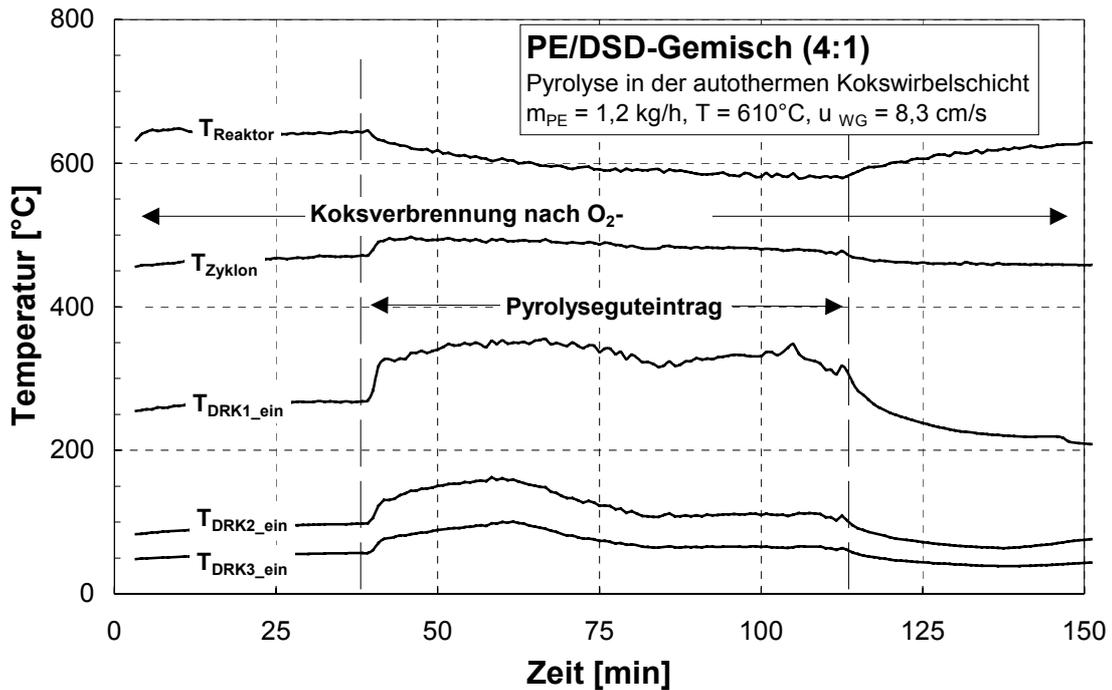


Abbildung 11.52: Verlauf der Betriebstemperaturen über der Zeit
 - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse einer PE/DSD
 Kunststoffmischung -

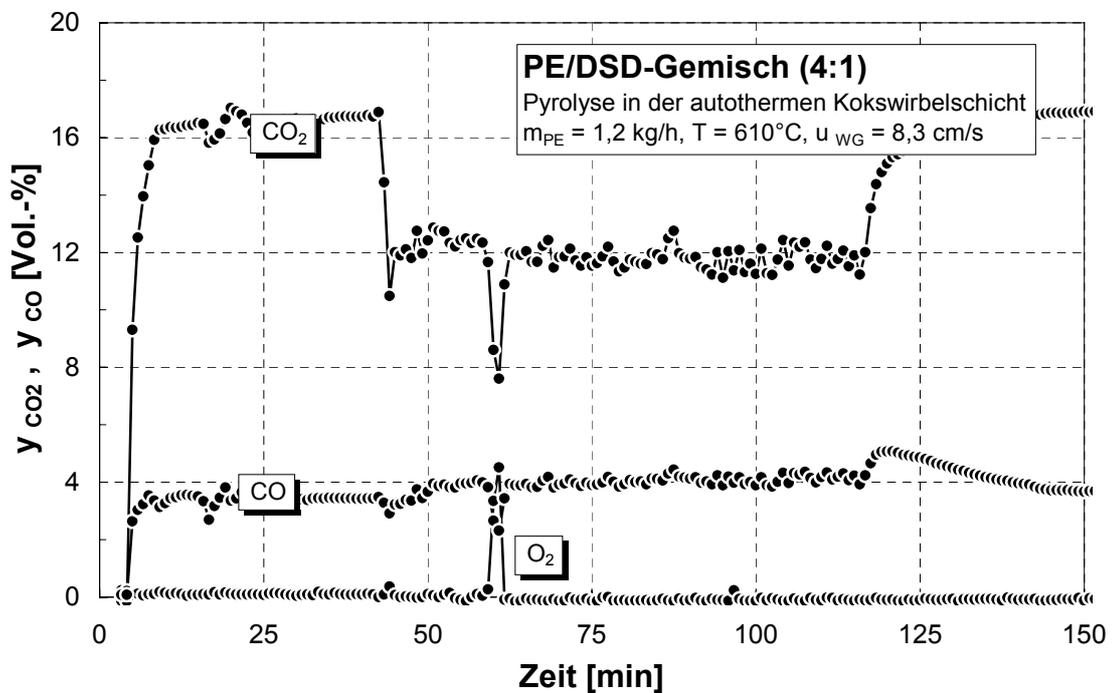


Abbildung 11.53: Verlauf der Produktgaskonzentrationen über der Zeit
 - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse einer PE/DSD-
 Kunststoffmischung-

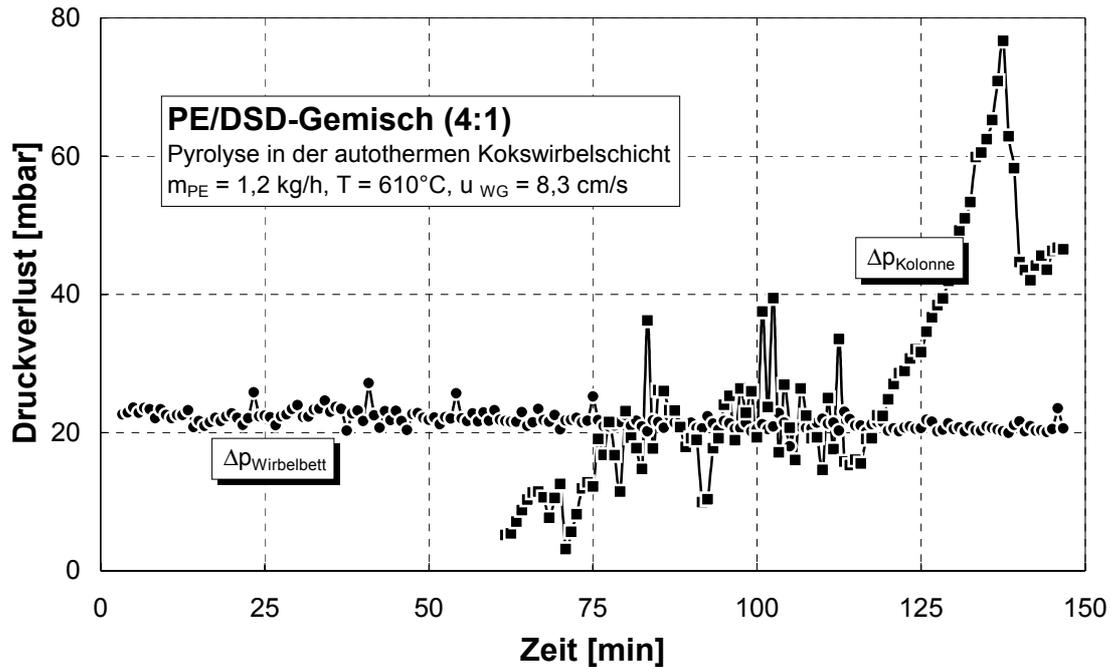


Abbildung 11.54: Verlauf der Betriebsdruckverluste über der Zeit
 - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse einer PE/DSD
 Kunststoffmischung -

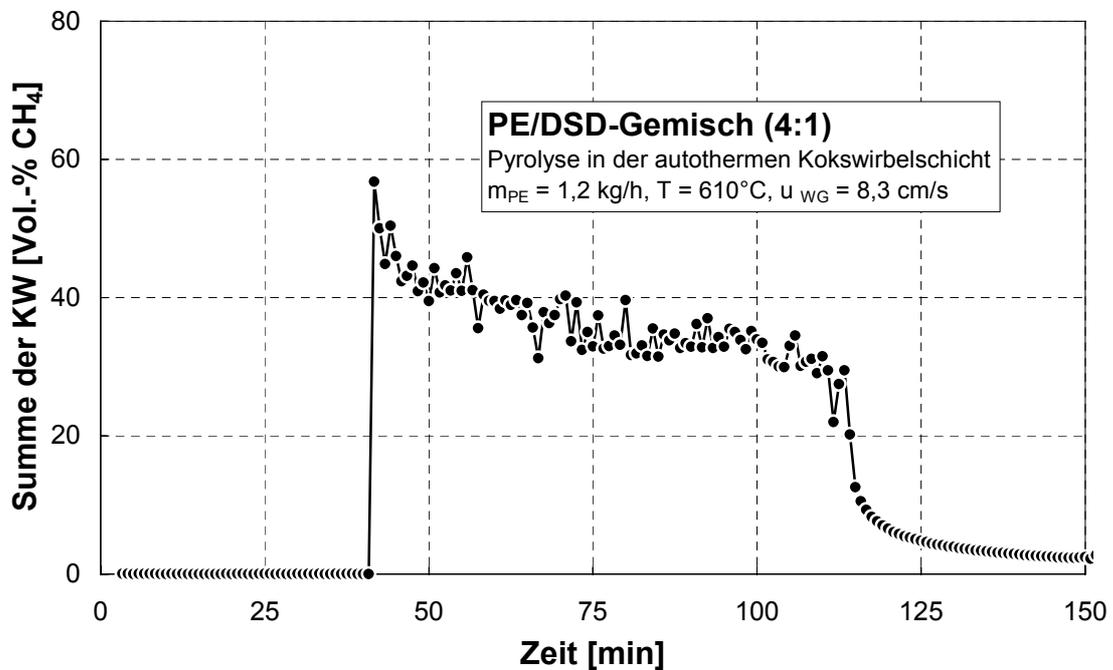


Abbildung 11.55: Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration über der Zeit
 - dargestellt am Beispiel der autothermen Pyrolyse einer PE/DSD
 Kunststoffmischung -

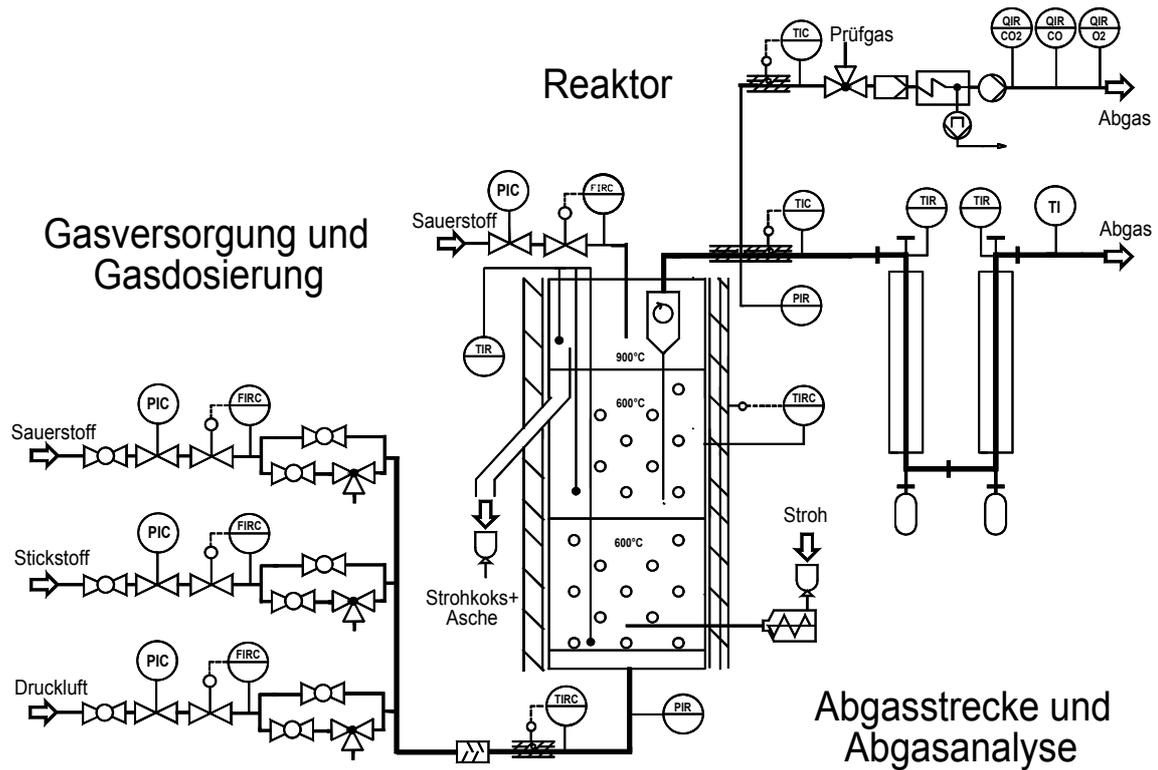


Abbildung 11.56: Verfahrensschema einer autothermen Kokswirbelschicht zur Pyrolyse von Stroh