Böhning, D.; Beckmann, M.: Katalytisch partielle Oxidation polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Holzgas - Modell und Experiment. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Erneuerbare Energien - Band 6. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 97-120. ISBN 978-3-935317-65-8

Katalytisch partielle Oxidation polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Holzgas

– Modell und Experiment –

Dorith Böhning und Michael Beckmann

1. Verfahrenskonzepte 98

2. Reaktormodelle 99

2.1. Konzept I 99

2.2. Konzept II 105

3. Experimente 109

4. Prozesssimulation 113

5. Zusammenfassung 116

6. Literaturverzeichnis 118

7. Verwendete Abkürzungen 119

Die stoffliche und energetische Nutzung von Brenngasen aus der Vergasung von Biomasse steht seit vielen Jahren im Mittelpunkt umfangreicher Forschungen. Ein großes, bislang nicht vollständig gelöstes Problem stellt dabei der hohe Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in den Brenngasen dar.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der Aufbereitung des Brenngases durch katalytische Verfahren für den Einsatz in einem Verbrennungsmotor mit den erforderlichen Qualitätsparametern.

Durch unvollständig ablaufende Vergasungsreaktionen und Nebenreaktionen werden höher siedende Kohlenwasserstoffe, Phenole und Kohlenstoff gebildet, die wie o.b. für eine Weiternutzung des Gases – sieht man von der direkten stationären Verbrennung ab – gravierende Störkomponenten darstellen. Solche als Teer bezeichnete Kohlenwasserstoff-Gemische lagern sich vor bzw. im Verbrennungsmotor ab und führen zu hohem Wartungs- und Reparaturaufwand bzw. zur Einschränkung der Lebensdauer der Betriebsanlagen.

Bei Einsatz eines Festbettreaktors zur Vergasung der Biomasse können mit der Anwendung des Gleichstromprinzips 100 mg bis 6.000 mg und bei der Verfahrensvariante im Gegenstrom sogar bis zu 100.000 mg Teer in einem Kubikmeter

Brenngas im Rohzustand enthalten sein. Für die Nutzung des Brenngases in einem Verbrennungsmotor, ausgeführt als Gas-Otto-Motor, werden Eintrittskonzentrationen von deutlich kleiner 100 mg/Nm³ gefordert.

Es besteht die Möglichkeit der Reduzierung des Teergehalts in den Vergasungsgasen durch Primär- und Sekundärmaßnahmen. Als sekundäre Maßnahmen stehen physikalische und chemische Methoden zur Verfügung.

Im Fokus dieses Beitrages steht die partielle Oxidation zur Teerreduzierung bzw. -entfernung unter Einsatz von Katalysatoren. Dieses Verfahren gehört zur Gruppe der chemischen Methoden. Partielle Oxidation bedeutet, dass die Sauerstoffzugabe unterstöchiometrisch erfolgt, damit die CH- und CHO-Verbindungen (Teere) zu CO und H_2 reagieren und nicht vollständig zu CO_2 und H_2O oxidiert werden.

Die Reaktionen in der Gasphase können durch einen festen Katalysator unterstützt werden. Die katalytische Teerabscheidung wird bei Einsatz der Festbettvergasungstechnologie i.d.R. in einem dem Vergaser nachgeschalteten Reaktor realisiert. Durch die Reaktionen in einem externen Apparat besteht die Möglichkeit einer optimalen Temperatureinstellung und einer besseren Kontrolle des Zustandes des Katalysators (Deaktivierung, Zersetzung usw.).

Die Bereitstellung des notwendigen Sauerstoffs für die partielle Oxidation der Teere kann auf unterschiedlichen Verfahrenswegen erfolgen. Es wurden zwei Verfahrenskonzepte untersucht, welche sich neben der Art der Einbringung des Sauerstoffs im Wesentlichen durch die sich daraus ableitenden System- und Prozessspezifikationen, z.B. Aufbau der Schüttung und Betriebstemperaturen, unterscheiden.

1. Verfahrenskonzepte

Im Folgenden werden zwei Verfahrenskonzepte, welche im Einzelnen im Rahmen von

- Reaktormodellierungen,
- experimentellen Untersuchungen und
- Prozesssimulationen

untersucht wurden, erläutert.

Im *Konzept I* erfolgt die Sauerstoffzugabe über einem dem Prozess zugeführten Luftmassestrom. Die Luft wird gemeinsam mit dem Brenngas oberhalb der Katalysatorschüttung in den Reaktor eingetragen. Die Reaktionen der Teere mit dem Sauerstoff finden in der Gasphase an der Oberfläche des Katalysators statt.

Beim *Konzept II* wird die katalytische Wirkung des Festbetts mit der Bereitstellung des Sauerstoffs kombiniert. Der Sauerstoff ist in der gesamten Katalysatorschüttung anwesend. Über die Einstellung von Temperatur und Druck im System wird der Sauerstoffffluss aus dem Feststoff an die Oberfläche, an der dann die chemischen Reaktionen mit den Teeren stattfinden, aktiviert.

Bei dieser Prozessweise werden die Systemtemperaturen so gewählt, dass der Teer an der Oberfläche des Katalysators kondensiert. Somit wird der direkte Kontakt der Teere mit dem aus dem Solid austretenden Sauerstoff gewährleistet und bei den entsprechenden Temperaturen zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt.

Eine Kombination von Katalysator und Sauerstoffträger, die z.T. vergleichbare chemische Zusammensetzungen aufweisen, wurde für die Anwendung der Entteerung von Brenngasen erstmalig untersucht.

Mit den für beide Konzepte entwickelten Reaktormodellen wird der Prozess der katalytisch partiellen Oxidation polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in einem Festbettreaktor vorausberechnet und simuliert. Im Ergebnis der Modellierung werden die Wechselwirkungen der wesentlichen Haupteinflussgrößen abgebildet. Die Methode erlaubt eine systematische Untersuchung der unterschiedlichen Verfahrensvarianten der Sauerstoffbereitstellung auf den Gesamtprozess.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Modellierung für die Verfahrensweise mit *Konzept I,* dem extern zugeführten Luftmassestrom, wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt. In deren Auswertung wurde dann im Abgleich mit den gewonnenen Modelldaten die Aussage über die Übertragbarkeit der theoretischen Betrachtungen in die Praxis konkretisiert.

Mit einer Prozesssimulation wurden die Möglichkeiten für eine Prozessoptimierung abgesteckt und Maßnahmen für die Optimierung abgeleitet und definiert.

2. Reaktormodelle

2.1. Konzept I

Mit der Entwicklung eines Reaktormodells und deren Anwendung, welches die thermodynamischen und reaktionskinetischen Vorgänge in einer durchströmten Festbettschüttung unter Anwesenheit einer katalytisch aktiven Komponente für Verfahrens-*Konzept I* beschreibt, stehen im Ergebnis Aussagen zum Umsatz, zur Selektivität und Stabilität des Reaktors vor dem Hintergrund einer optimalen Prozessauslegung und -gestaltung zur Verfügung. Der Untersuchungsschwerpunkt hinsichtlich der thermodynamischen und reaktionskinetischen Vorgänge im System lag in der Aufklärung des Wärme- und Stofftransports unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionen, der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

Zur Auslegung des Festbettreaktors wurde ein Zweiphasenmodell verwendet. Beim sogenannten heterogenen Modell wird zwischen der Fluid- und Feststoffphase in Bezug auf den Wärmetransport differenziert. Die bei der Entwicklung des Reaktormodells für *Konzept I* zu berücksichtigenden Stoffströme und die entsprechende Aufteilung und Zuordnung der Teilstoffströme sind in Böhning [1] dargestellt.

Bei der Modellierung des Festbettreaktors wurden für jeden betrachteten Reaktorquerschnitt mittlere Konzentrationen und Temperaturen verwendet. Mit

dieser Vereinfachung konnte das Modell als eindimensional hinsichtlich der Ortskoordinate behandelt werden.

Die Masse- und Energiebilanz mit den zu- und abgeführten Massen- und Energieströmen und den im System für den Wärmetransport relevanten Einflussgrößen ist in Bild 1 schematisch dargestellt.

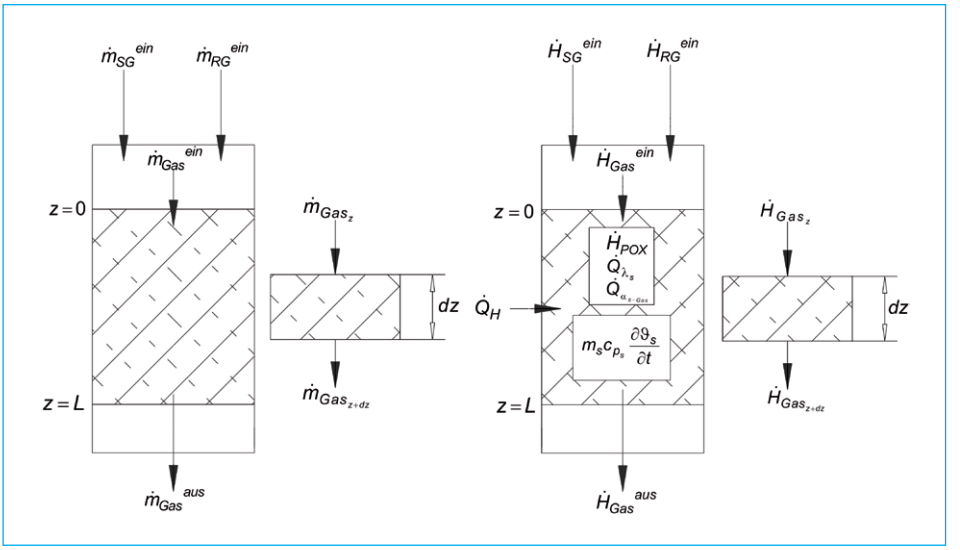


Bild 1: Masse- und Energiebilanz für den Prozess der partiellen Oxidation im Festbettreaktor

Die in Bild 1 aufgezeigten Größen zur Aufstellung der Masse- und Energiebilanzen und die für die exakte Abbildung der Wärme- und Stofftransportterme notwendigen Bestimmungsmethoden und Berechnungsansätze werden in Böhning [1] detailiert erläutert.

Die Gleichungen für die Masse- und Energiebilanzen in der soliden und fluiden Phase lauten:

Massebilanz solide Phase:

$$m_s = \text{cons } tan \text{ t}$$

Energiebilanz solide Phase:

$$m_s \cdot c_{p_s} \cdot \frac{\partial \vartheta_s}{\partial t} = \dot{Q}_{\lambda_s} - \dot{Q}_{\alpha_{s-Gas}} + \dot{Q}_H$$

Massebilanz fluide Phase:

$$0 = \dot{m}_{SG}^{ein} + \dot{m}_{RG}^{ein} - \dot{m}_{Gas}^{aus}$$

Energiebilanz fluide Phase:

$$0 = \dot{H}_{SG}^{ein} + \dot{H}_{RG}^{ein} - \dot{H}_{Gas}^{aus} + \dot{Q}_{\alpha_{s\text{-}Gas}} + \dot{H}_{POX}$$

Die ersten Ergebnisse der Modellierung geben Aufschluss über den Verlauf des instationären Anfahrprozess des Festbettreaktors. Bild 2 zeigt die Temperaturen der soliden und fluiden Phase während des Betriebszustandes Anfahren, d.h. Durchströmung der vorgeheizten Katalysatorschüttung mit Brenngas bis zum Erreichen des stationären Zustands. Diese Kurven berücksichtigen keine chemischen Reaktionen im System.

Die Temperatur der Begleitheizung des Reaktors wurde auf 600 °C eingestellt (rote Linie) und konstant gehalten. Die Eintrittstemperatur des Gases wurde mit 350 °C festgelegt. Die Luft hat am Eintritt in den Reaktor eine Temperatur von 25 °C. Die vollen Linien gelten für die feste Phase, die Unterbrochenen für das Fluid. Nach einer Betriebszeit von etwa 100 Sekunden stellt sich ein quasistationärer Zustand ein. In den oberen Regionen des Festbettes kommt es in Folge der Durchströmung mit Gas zu einer Abkühlung in der Schüttung um etwa 25 K. In einer Schütthöhe von etwa 400 mm ist die Fluidtemperatur auf dem Niveau der des Solids.

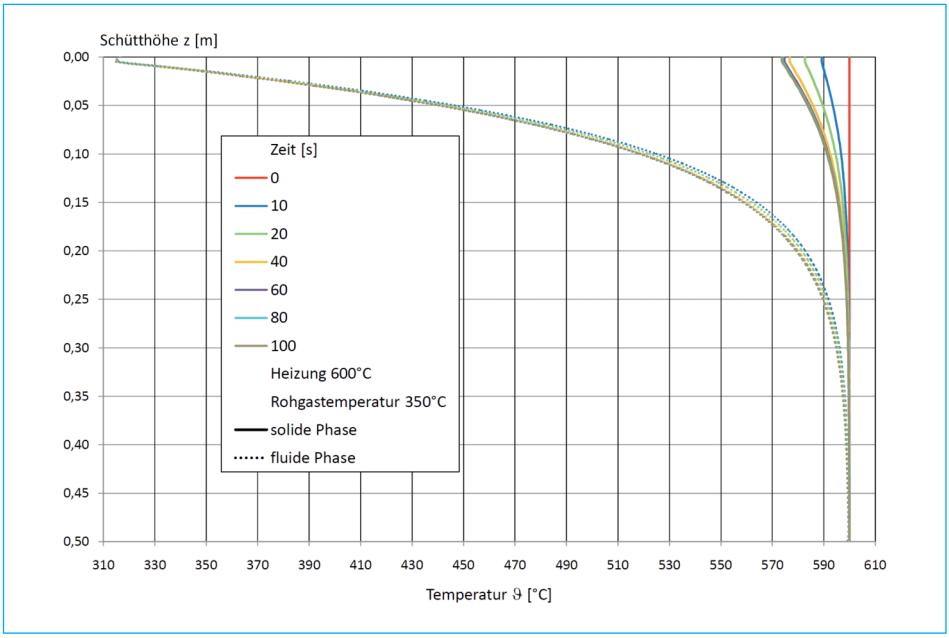


Bild 2: Temperaturprofil für Fluid und Solid in Durchströmungsrichtung als Funktion der Zeit

Wenn in den Berechnungen der Quellterm $\dot{H}_{POX}$ für die Reaktion und die mit der Reaktion verbundene Änderung der Enthalpieströme für die Edukte und Produkte berücksichtigt wird, stellen sich die in Bild 3 aufgezeigten Temperaturverläufe in beiden Phasen über der Schütthöhe im stationären Zustand ein. Als chemische Reaktion wurde die partielle Oxidation von Benzol C_6H_6 zu CO und H_2 im Reaktormodell integriert. Die zu berücksichtigenden Daten und reaktionskinetischen Parameter für diese Reaktion sind in Böhning [1] erläutert.

Unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse aus Depner [2] wurde die Temperatur der Begleitheizung auf 600 °C eingestellt. Der Teergehalt im Rohgas wurde mit einem Wert von 20 $g/m^3_{Brenngas}$ eingesetzt.

In den oberen Schichten der Schüttung ist zunächst keine Auswirkung der exothermen Reaktion auf die Temperaturen im Solid und Fluid festzustellen. Im weiteren Verlauf in Durchströmungsrichtung, bei gleichzeitigem Anstieg der Temperatur im Fluid, ist eine Temperaturdifferenz zwischen den Betriebszuständen mit und ohne Reaktion zu verzeichnen. Die Temperaturerhöhung liegt auf einem sehr niedrigen Niveau, da der Anteil des Quellterms an der Gesamttemperaturerhöhung nur etwa 2 % beträgt.

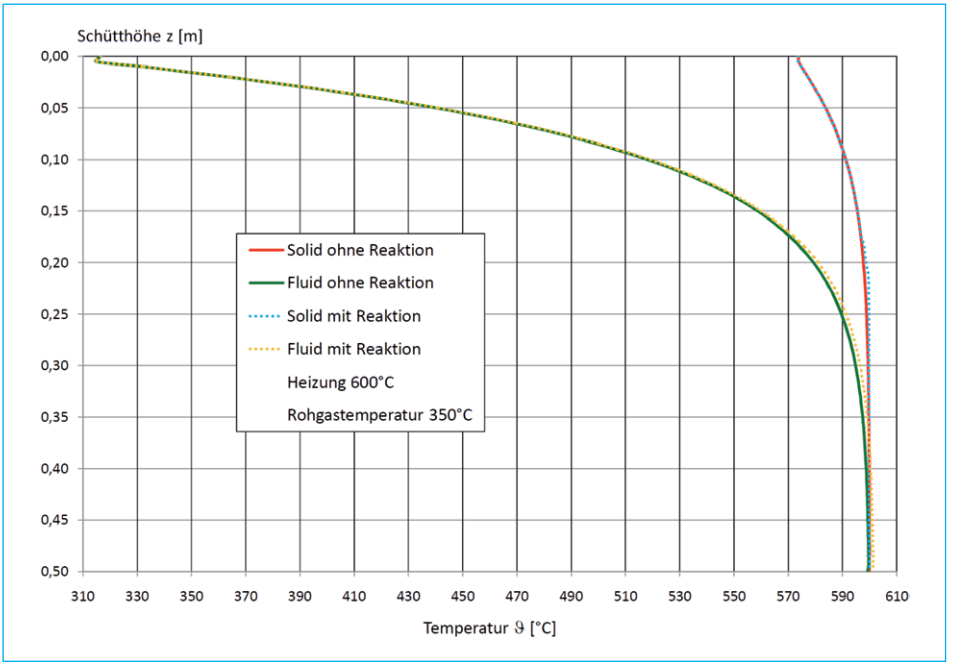


Bild 3: Temperaturprofil für Fluid und Solid in Durchströmungsrichtung unter Berücksichtigung der C_6H_6-Reaktion

Im Bild 4 sind die Massenströme der Komponenten C_6H_6, O_2, CO, H_2 und der Umsatz des Benzols für den stationären Betriebsfall dargestellt.

Der Heizwert des Brenngases weist vor der Stufe der Gasaufbereitung einen Wert von 3,86 MJ/kg_{BG} auf. Nach der partiellen Oxidation von Benzol zu CO und H_2 beträgt der Heizwert im Reingas noch 3,53 MJ/kg_{BG}.

Als zweite Modellteerkomponente wurde Naphtahlin $C_{10}H_8$ in die Berechnungen integriert. Die Einzelheiten der Reaktion der partiellen Oxidation von Naphthalin an einem Nickelkatalysator sind ebenfalls in Böhning [1] detailiert dargestellt. Mit dem Diagramm in Bild 5 wird der Unterschied hinsichtlich der Reaktivität der beiden Kohlenwasserstoffe Benzol und Naphthalin als Funktion der Systemtemperatur herausgestellt.

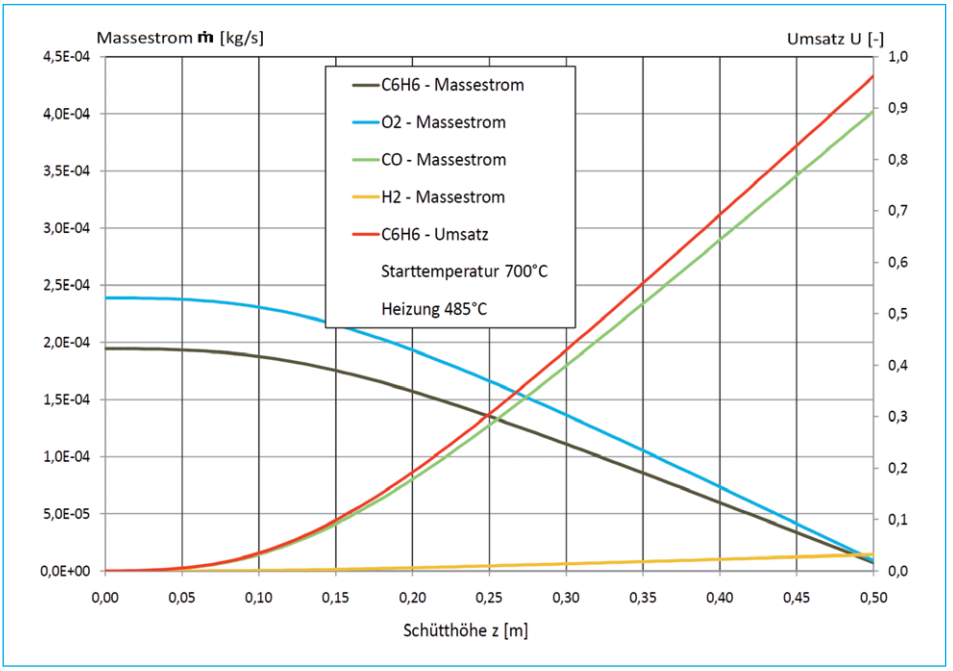


Bild 4: Masseströme der Komponenten im System und Teerumsatz bei der Reaktion von Benzol am Nickel-Katalysator in Durchströmungsrichtung

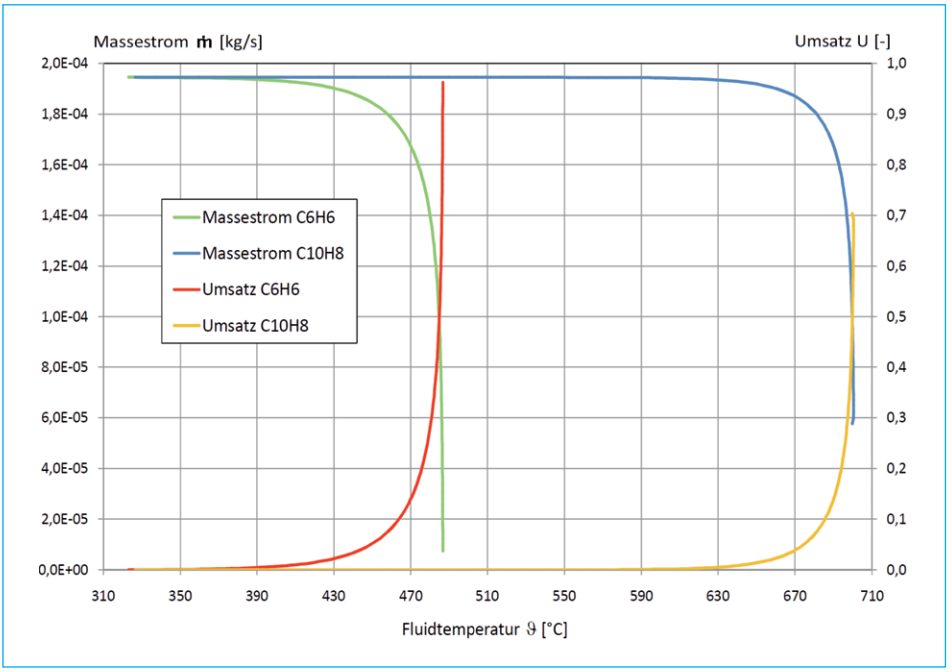


Bild 5: Umsatz und Massestrom von Benzol und Naphthalin bei der Reaktion am Nickel-Katalysator als Funktion der Temperatur

Die Umsetzung von Benzol mit Sauerstoff startet bei Gastemperaturen von 400 °C. Naphthalin reagiert mit Sauerstoff erst ab Temperaturen von etwa 635 °C. Die Teerkonzentration und die Temperatur des Rohgases bleiben in beiden Fällen mit 20 $g_{Teer}/m^3_{Brenngas}$ und 350 °C konstant.

Der Benzolumsatz erreicht bei einer Einstellung der Heizungstemperatur auf 485 °C am Ende der Schüttung bei 0,5 m einen Wert von 96 %. Um eine Reaktion von Naphthalin mit Sauerstoff zu gewährleisten, muss die Heizungstemperatur auf sehr viel höhere Werte eingestellt werden. Bei einer Temperatur der Heizung von 700 °C stellt sich am Ende der Schüttung ein Naphthalinumsatz von 70 % ein. Diese Ergebnisse bestätigen die Ausführungen in Depner [2] über die Reaktivität der beiden Modellkomponenten bei der Reaktion mit Sauerstoff.

In der Praxis tritt ein Gemisch aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen auf, so dass im Ergebnis dieser Untersuchungen zu schlussfolgern ist, dass sich im Mittel ein Anstieg des Umsatzes der Kohlenwasserstoffe verteilt auf die gesamte Schütthöhe ergibt. Um diese Aussage zu bestätigen bedarf es weiterer reaktionskinetischer Untersuchungen, welche die wesentlichsten Komponenten einschließt.

Mit der Zuführung von externer Energie über eine Wandbeheizung kann mit einer gestuften Heizleistung über der Schütthöhe wesentlich in die Abläufe der chemischen Reaktionen eingegriffen werden. Dem System ist nur in einem Parameter eine Grenze gesetzt, der maximalen Temperatur für den Katalysator.

Mit den Modellberechnungen können im Ergebnis Temperatur- und Konzentrationsprofile unter Variation folgend dargestellter Parameter abgebildet werden:

- Art der Modellkomponenten bzw. Teerzusammensetzung,
- Eintrittskonzentration der Modellkomponenten,
- Zusammensetzung des Gasgemisches (nicht kondensierbare Komponenten),
- Eintrittstemperatur des Gasgemisches,
- Temperatur der Begleitheizung und
- geometrische Verhältnisse des Festbettreaktors und des Katalysatorbettes.

Das Reaktormodell wurde mit Hilfe von experimentellen Untersuchungen validiert. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 3 dieses Beitrages beschrieben. An dieser Stelle sei angemerkt, dass mit der Auswertung und dem Vergleich der Resultate von Modell und Experiment die Schwachstellen im *Konzept I* herausgearbeitet wurden. Die wesentlichsten Punkte sind:

- Gasverdünnung durch Luftstickstoff,
- schnelle und vollständige Reaktionen mit Sauerstoff zu Beginn des Reaktionsvolumens und
- Verbleib von Überschusssauerstoff im System und daraus folgend Oxidation von CO und H_2.

2.2. Konzept II

Für eine Optimierung des Prozesses und die Modifizierung des Reaktormodells werden mit den dargestellten Schwachstellen im *Konzept I* folgende Schlussfolgerungen getroffen:

- Einsatz von Sauerstoff,
- gezielte Verteilung des Sauerstoffs im Reaktionsvolumen und
- Steuerung des Prozesses bzgl. Temperaturen und Konzentrationen über die Lauflänge der Reaktionen im Festbettreaktor.

Diese Anforderungen können nur mit Veränderungen im Systemaufbau erfüllt werden. Es wurde mit einem *Konzept II* ein weiterer Verfahrensweg für die partielle Oxidation der Teere untersucht.

Mit dem Einsatz eines kombinierten Katalysator-Sauerstoffträger-Systems sind die o.g. Voraussetzungen für den Prozessablauf realisierbar. D.h. der für die Reaktionen der partiellen Oxidation der Kohlenwasserstoffe benötigte Sauerstoff wird direkt am Katalysator im gesamten Reaktionsvolumen bereitgestellt. In erster Linie ist hier die Frage nach einem geeigneten Material zu klären. Es müssen Werkstoffe benutzt werden, welche unter definierten Betriebsbedingungen funktional in der Lage sind, Sauerstoff im Gefüge aufzunehmen und wieder abzugeben und gleichzeitig als Trägermaterial für die katalytisch aktive Komponente zu fungieren.

Die solide Phase soll bei Beaufschlagung mit Brenngas reduziert, Sauerstoff an das Brenngas abgeben werden. Bei Erschöpfung des Materials, d.h. Minimierung des Sauerstoffpotentials durch andauernde Reduktion, wird auf einen Parallelreaktor mit regeneriertem Sauerstoffspeicher umgeschaltet. Die Regeneration des Sauerstoffspeichers erfolgt durch anschließende Reoxidation im Luftstrom. Erste Erfahrungen mit diesem Prinzip wurden in der Anwendung der Chemical Looping Combustion (CLC) gemacht [3]. Das Prinzip der CLC soll auf die partielle Oxidation teerhaltiger Brenngase angewandt werden. Die technische Umsetzung wird in Böhning et. al [4] erläutert.

Mit der Anwendung des beschriebenen Werkstoffsystems wurde das Reaktormodell für *Konzept I* modifiziert. Wesentliche Änderungen ergaben sich für die Materialeigenschaften (Stoffparameter, Geometrie, Porosität), die Prozessführung, die Temperaturen des Solids vor Überleiten des Brenngases, das Verhalten der Teerkomponenten-Kondensation auf der Feststoffoberfläche, den Wärmetransport von Fluid an Solid auf Grund der Kondensatbildung, den Quellterm in der soliden Phase durch Sauerstoffausbau und den Enthalpiestrom in der soliden Phase durch Sauerstofftransport.

Mit der durch den Prozess bestimmten Reduktion des Materials ist es erforderlich, den Feststoff zu regenerieren, d.h. mit Sauerstoff zu *beladen*. Reduktion und Reoxidation erfolgen in separaten Reaktoren. Durch diese Prozessweise erfolgt der Betrieb zyklisch.

Der zeitliche Verlauf des Reduktionsprozesses wird im Ergebnis der Modellierung darstellbar. Mit dem Prozess der Regenerierung wird die Temperatur der soliden Phase zum Start des jeweiligen Zyklus der partiellen Oxidation der Teere definiert. Da die Solidtemperatur vor Überleiten des Brenngases relativ niedrig ist (etwa 250 °C), wird es auf der Oberfläche des Katalysator-Sauerstoffspeicher-Systems zur Kondensation der Teerbestandteile aus dem Brenngas kommen. Der Kondensatmassestrom und die daraus resultierende Schichtdicke auf der Oberfläche des Katalysators sind abhängig von der Art der Modellkomponenten und der Systemtemperatur und variieren somit örtlich und zeitlich.

Das Katalysator-Sauerstoffträger-System besteht im Reaktormodell aus einem Wabenkörper (sechseckig), welcher als Monolith im Reaktor angeordnet ist.

In Bild 6 sind die Masse- und Energie- bzw. Enthalpieströme zur Aufstellung der Bilanzen für den Reaktor mit integriertem Katalysator-Sauerstoffträger schematisch dargestellt.

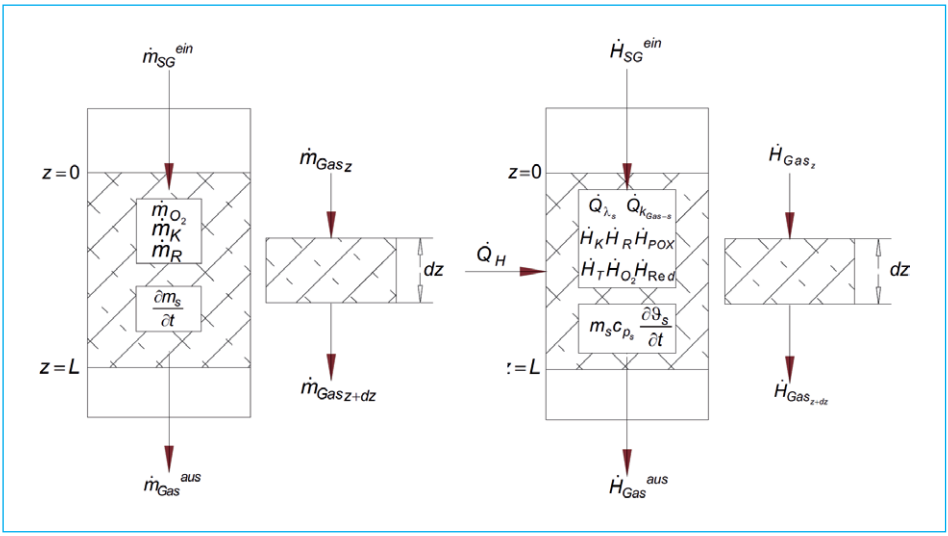


Bild 6: Masse- und Energiebilanz im Gas-Katalysator-Sauerstoffträger-System

Die in Bild 6 dargestellten Größen zur Aufstellung der Masse- und Energiebilanz für das Reaktormodell zur Systembeschreibung im *Konzept II* und eine detailierte Modellbeschreibung bezüglich

- reaktionskinetische und -chemische Charakterisierung des Sauerstoffausbaus,
- Wärmeübergang zwischen den Phasen und
- Teerkondensation auf der Solidoberfläche

sind in Böhning [1] dargestellt.

Die Gleichungen für die Masse- und Energiebilanzen lauten:

Massebilanz solide Phase:

$$m_s(t) = \dot{m}_s{}^0 + \int_0^t \dot{m}_K(t) \cdot dt - \int_0^t \dot{m}_{O_2}(t) \cdot dt - \int_0^t \dot{m}_R(t) \cdot dt$$

Energiebilanz solide Phase:

$$m_s \cdot c_{ps} \cdot \frac{\partial \vartheta_s}{\partial t} = \dot{Q}_{\lambda_s} + \dot{Q}_{k_{Gas-s}} + \dot{Q}_H + \dot{H}_{Re\,d} - \dot{H}_{O_2} - \dot{H}_R + \dot{H}_{POX} + \dot{H}_K + \dot{H}_T$$

Massebilanz fluide Phase:

$$0 = \dot{m}_{Gas}{}^{ein} - \dot{m}_K + \dot{m}_R - \dot{m}_{Gas}{}^{aus}$$

Energiebilanz fluide Phase:

$$0 = \dot{H}_{Gas}{}^{ein} - \dot{H}_K - \dot{Q}_{k_{Gas-s}} - \dot{H}_{Gas}{}^{aus}$$

Mit dem aufgestellten Reaktormodell für *Konzept II* können neben der Beschreibung des Kondensationsvorganges der Teere auf der Solidoberfläche die Temperatur- und Konzentrationsprofile in der fluiden und soliden Phase berechnet und abgebildet werden. Die Ergebnisse der Modellierung werden in Böhning [1] detailiert beschrieben und diskutiert.

Im vorliegenden Beitrag werden ausgewählte Resultate abgebildet und dokumentiert.

Zunächst wurde der Temperaturverlauf im Solid berechnet, welcher sich beim Durchströmen der Feststoffschüttung mit Brenngas beim Neustart eines Zyklus des Reduktionsprozesses in einer Betriebszeit bis zu 1.250 s einstellt. Der Reaktor wurde zwischen den Zyklen Reoxidation und Reduktion auf einem konstanten Temperaturniveau von 250 °C gehalten. Das Brenngas hatte bei Eintritt in den Reaktor stets eine Temperatur von 600 °C. In diesen Berechnungen wurden vorerst keine Terme für Kondensation, Sauerstoffausbau und Reaktion berücksichtigt. Die Ergebnisse dienen der Abschätzung der Aufheizrate des Solids durch das strömende Gas und des zu erreichenden Temperaturniveaus während des Prozesses. Im Bild 7 sind die Temperaturverläufe im Solid über der Schütthöhe in Durchströmungsrichtung als Funktion der Betriebszeit aufgetragen.

Der Feststoff wird bei kontinuierlichem Durchströmen mit Brenngas langsam aufgewärmt. Nach einer Betriebszeit von 1250 s werden in den oberen Schichten (Gaseintritt) etwa 510 °C erreicht und am unteren Ende der Schüttung erreicht die Solidtemperatur einen Wert von 350 °C. Das Brenngas kühlt sich zu diesem Zeitpunkt über der Schütthöhe in Durchströmungsrichtung von 600 °C auf 430 °C ab.

Die zeitlimitierende Größe für einen Zyklus der Reduktion des Feststoffes ist die Sauerstoffmenge im Solid. In Bild 8 ist die Abnahme des Sauerstoffgehalts im Feststoff in einem Volumenelement als Funktion der Zeit und der Schütthöhe des Feststoffes im Reaktor unter den in Bild 7 abgebildeten Temperaturverhältnissen aufgetragen.

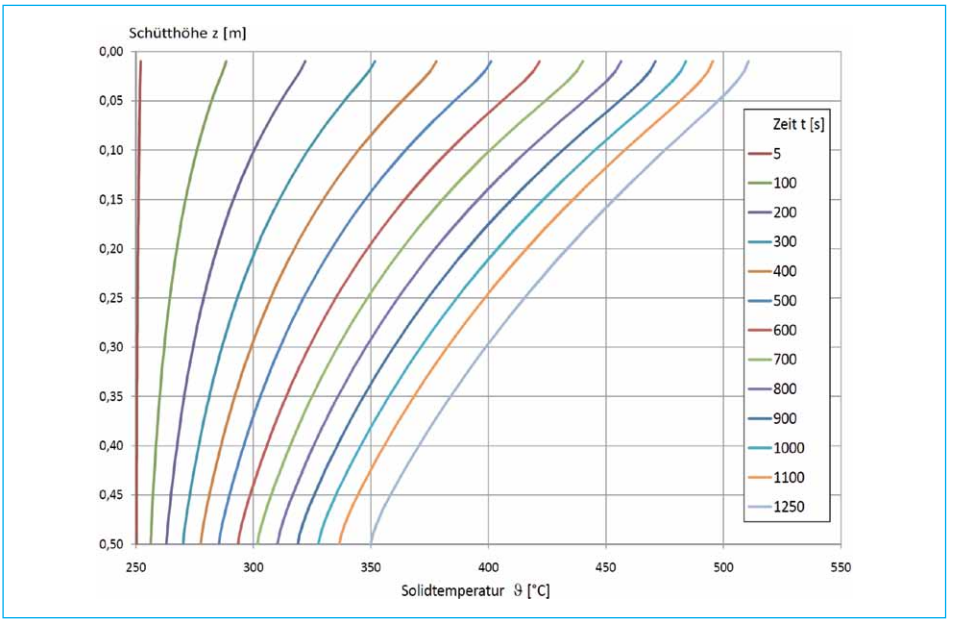


Bild 7: Solidtemperaturen über der Schütthöhe als Funktion der Betriebszeit

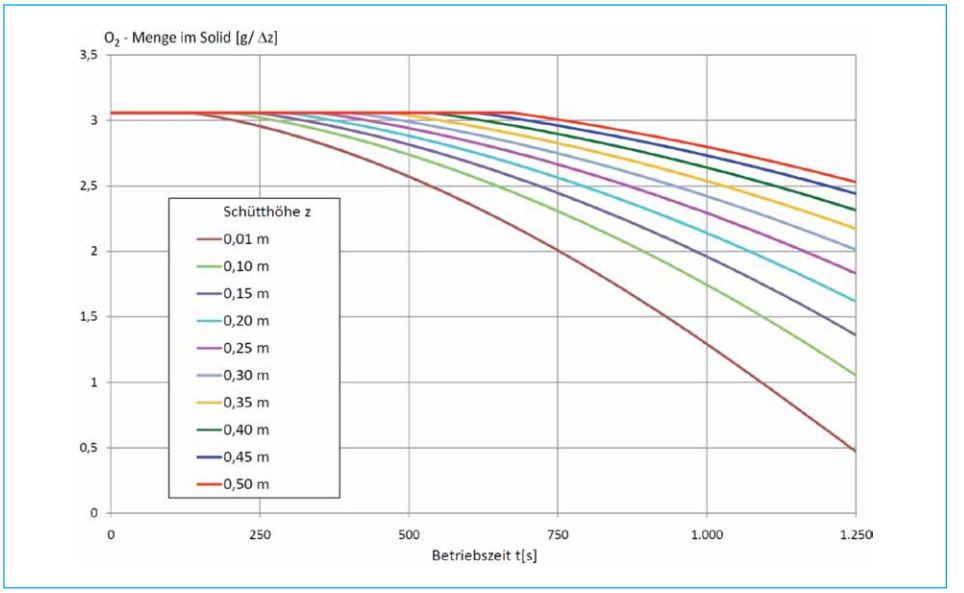


Bild 8: Sauerstoffmenge im Solid als Funktion der Betriebszeit und der Schütthöhe

Auf Basis der in Böhning [1] dargestellten Ergebnisse der TPD-Messungen (Temperaturprogrammierte Desorption) wurde für die Modellberechnung festgelegt, dass der Sauerstoffausbau ab einer Solidtemperatur von 300 °C beginnt und die effektive Reduktionsgeschwindigkeit dann in Abhängigkeit von der Temperatur linear ansteigt. Die Temperatur von 300 °C wird nach einer Betriebszeit von 135 s in den obersten Schichten der Schüttung (0,01 m) erreicht. Bis zu diesem Zeitpunkt wird zunächst kontinuierlich Teerkondensat auf den Wänden der Katalysatorwaben abgeschieden. Mit dem ausgebauten Sauerstoff wird dann ein Teil des auf der Feststoffoberfläche vorhandenen Kondensats in die Produkte CO und H_2 umgesetzt. Die Zunahme der Stärke der Kondensatschicht wird mit Einsetzen der Reaktion und mit Fortschreiten der Betriebszeit deutlich vermindert. Im weiteren Verlauf wird die Kondensatschichtstärke auf einem konstanten Niveau gehalten, d.h. es wird soviel Sauerstoff aus dem Solid ausgebaut, welcher für die Umsetzung des neu anfallenden Kondensats benötigt wird. Im weiteren Betrieb nimmt die Temperatur im Solid weiter zu, so dass der Massestrom des ausgebauten Sauerstoffs ansteigt. Die Stärke der Kondensatschicht wird verringert.

Für den Prozess ist es wesentlich, die Durchströmung des Reaktors mit Gas und somit eine Kondensation von Teer rechtzeitig zu beenden, so dass noch vorhandenes Restkondensat auf den Wabenwänden mit dem noch im Feststoff zur Verfügung stehenden Sauerstoff in CO und H_2 umgesetzt werden kann.

Unter den hier getroffenen Modellannahmen ergibt sich für einen Zyklus eine maximale Betriebszeit von 23 Minuten. Nach dieser Zeit muss der Brenngasfluss durch diesen Reaktor abgebrochen und auf einen Reaktor mit einer regenerierten Schüttung umgeschaltet werden.

Die bisher bei den Berechnungen mit dem Reaktormodell gewonnenen Ergebnisse lassen die positive Aussage zu, dass es gelingt, den Teer nach seiner Kondensation mit dem durch das Katalysator-Sauerstoff-Trägermaterial bereitgestellten Sauerstoff an der Feststoffoberfläche partiell in CO und H_2 umzusetzen. Weiterhin kann ein Sauerstoffffluss in die Gasphase und eine dortige Reaktion mit den übrigen Brenngaskomponenten durch die Ausbildung einer permanent bestehenden Kondensatschicht ausgeschlossen werden. Die Betriebszeit für einen Zyklus ist unter den getroffenen Annahmen als wirtschaftlich und technologisch vertretbar einzuschätzen.

3. Experimente

Für die Durchführung der Experimente wurden zwei Anlagenkonfigurationen errichtet. Die Erste gestattete es zu Testzwecken nur einen Teilstrom des Brenngases (etwa ¼) über einen Bypass aus der Gasleitung zu entnehmen. Die zweite Konfiguration wurde dann für den gesamten, im Vergaser erzeugten Gasstrom konzipiert (35 Nm³/h bis 40 Nm³/h).

Der Reaktor ist als Rohrreaktor ausgeführt. Die Katalysatorschüttung ruht auf einem Lochblech im unteren Bereich. Das Brenngas und die Luft werden am Kopf des Reaktors zugeführt. Für eine bessere Verteilung des Gasstromes ist im freien Querschnitt ein weiteres Lochblech integriert.

Es wurden Katalysatoren eingesetzt, bei denen es sich in Bezug auf die aktiven Komponenten um Palladium und Nickel handelt. Trägermaterialien für die Katalysatoren waren Metallabfallspäne aus hochwarmfestem Edelstahl. Die Beladung mit Palladium bzw. Nickel betrug 0,05 Ma.-% bis 0,1 Ma.-%.

Zur Vorheizung und zur Temperaturregelung während des Betriebes wurde der Reaktor mit einer elektrischen Begleitheizung ausgerüstet.

In Bild 9 ist der Reaktor mit seinen Anschlüssen schematisch dargestellt.

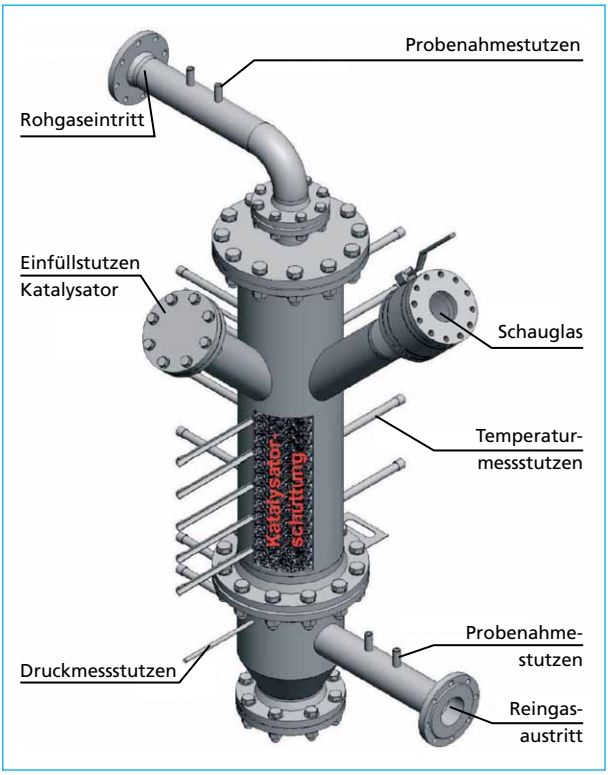


Bild 9:

Reaktor zur katalytisch partiellen Oxidation

Eine detailierte Beschreibung des Versuchsstandes, einschl. Messtechnik und die Basisparameter für die Anlagenauslegung wird in Böhning [1] wiedergegeben.

Der Reaktor und die Schüttung wurden vor Inbetriebnahme mit Brenngas auf 650 °C aufgeheizt. Die verbindende Rohrleitung vom Vergaser zum Reaktor wurde auf einer konstanten Temperatur von 350 °C gehalten.

In Bild 10 sind das Temperaturprofil am Ende des Aufheizvorganges über der Reaktorhöhe in Strömungsrichtung und die Temperaturverteilung aufgetragen, welche sich beim Überleiten von Brenngas im stationären Zustand des Vergasers über die Katalysatorschüttung einstellte. Zusätzlich sind im Bild 10 die Temperaturen im Solid und Fluid aufgenommen, welche im Ergebnis der Reaktormodellberechnungen für *Konzept I* ohne die Auswirkungen der chemischen exothermen Reaktionen erzielt wurden.

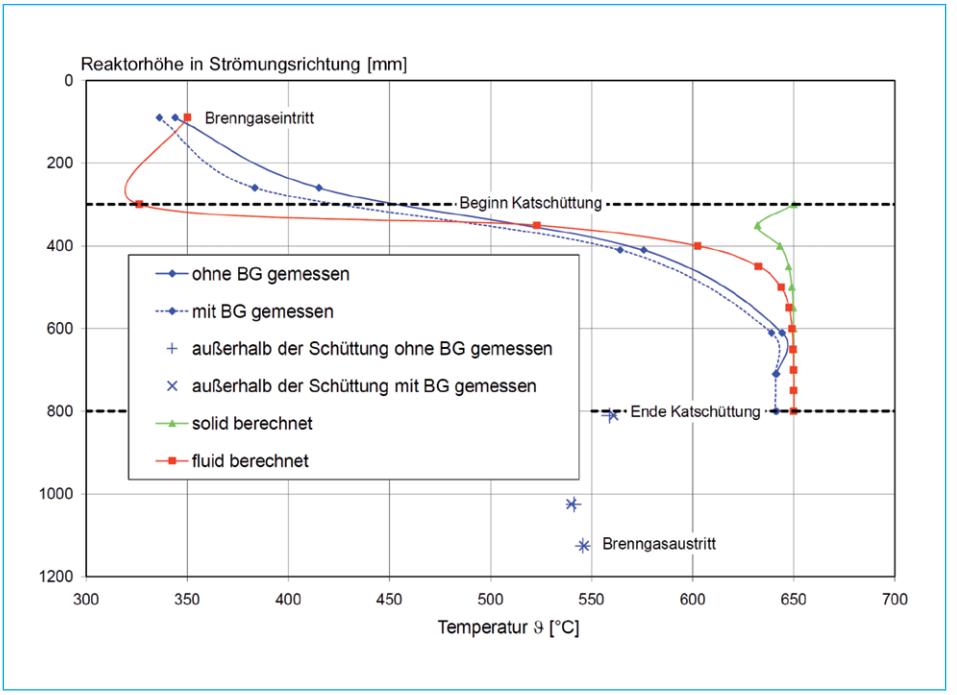


Bild 10: Temperaturprofil im Reaktor am Ende des Aufheizvorganges

Die in Bild 10 steigende Temperatur in der Schüttung über der Höhe vor Überleitung von Brenngas widerspiegelt nicht den realen Temperaturverlauf, da das erste Thermoelement erst in einer Schüttungshöhe von 110 mm installiert ist.

Die Temperaturdifferenz im Solid am Ende des Aufheizvorganges beträgt über der Schütthöhe im Maximum 70 K. Diese Differenz resultiert aus der konstruktiv bedingten Unterteilung der Reaktorbeheizung in mehrere Segmente und eine jeweils separate Regelung der Heiztemperaturen.

Im Bereich des Gaseintritts in den Reaktor (Gasraum) kühlt sich das Gas zunächst ab. In diesem Bereich ist der Wärmeübergang von der Reaktorwand an den Gasraum sehr schlecht. Da die Schüttung selber auf die vorgegebene Temperatur von 575 °C bis 650 °C durchgeheizt ist, steigt die Temperatur im weiteren Verlauf an, bis bei etwa 300 mm Schütthöhe die Höchsttemperatur erreicht ist. Bis zum Ende der Schüttung bleibt die Temperatur konstant. Bei Eintritt in den Freiraum ist wiederum eine Abkühlung zu verzeichnen.

Mit der Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Daten und der Berechneten konnten folgende Aussagen getroffen werden. Bis zum Erreichen der Höchsttemperatur stimmen die berechneten (Fluid) und gemessenen Temperaturverläufe nahezu überein. Weiter in Durchströmungsrichtung bleiben die berechneten Fluidtemperaturen mit der Feststofftemperatur auf einem Niveau.

In den Versuchen ist näherungsweise mit steigender Schütthöhe eine identische Entwicklung zu verzeichnen. Ein direkter Vergleich ist ab einer Höhe von 810 mm nicht mehr möglich, da das folgende Thermoelement schon außerhalb der Schüttung installiert war.

Die Temperaturverläufe im Reaktor und die Veränderung der Teerkonzentration im Brenngas in Abhängigkeit von der dem Reaktor zugeführten Sauerstoffmenge unter Anwendung der verschiedenen katalytisch aktiven Materialien sind in Böhning et al. [5] dargestellt. In Böhning et al. [6] werden die Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen vorgestellt, die Aufschluss darüber geben, welche Kohlenwasserstoffverbindungen mit den Probenahmen auf der Roh- und Reingasseite detektiert wurden.

Anhand der analysierten Daten wurde deutlich, dass es gelingt, den Teergehalt im Gas bei optimalen Betriebsbedingungen zu reduzieren. Diese Aussage basiert auf einer rein gravimetrischen Bestimmungsmethode. Mit Nickel als katalytisch aktive Komponente wurden im Reingas Teerkonzentrationen zwischen 0,15 g_{Teer}/Nm^3_{BG} und 1,6 g_{Teer}/Nm^3_{BG} erreicht. Bei Einsatz von Palladium lag der Wert der Reingasteerkonzentration zwischen 0,01 g_{Teer}/Nm^3_{BG} und 2,28 g_{Teer}/Nm^3_{BG}. Für die Versuche mit Nickel wurde mit der jeweils gemessenen Gaszusammensetzung ein Heizwert von 3,8 MJ/Nm^3_{BG} und für die Versuche mit Palladium ein Wert von 3,4 MJ/Nm^3_{BG} berechnet.

Die katalytisch partielle Oxidation bietet neben der Aufgabe der Entteerung auch prozesstechnisch einen Lösungsansatz dafür, der Abnahme der Aktivität der Katalysatoren, bedingt durch Ablagerungen von Kohlenstoff auf der Oberfläche, entgegenzuwirken. Durch den gezielten Einsatz von Sauerstoff wird der Kohlenstoff zu CO/CO_2 oxidiert. Dabei geht allerdings unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel zum einen eine qualitative Verschlechterung des Gases durch den Verdünnungseffekt einher. Zum anderen kommt es zu inhomogenen Strömungsverhältnissen in der Gasphase des Reaktors, insbesondere bezüglich der Durchströmung des Katalysatorbettes. Daher wäre es außerordentlich vorteilhaft, den benötigten Sauerstoff direkt am Katalysator bereit zu stellen, um eine homogene Verteilung im Reaktionssystem zu gewährleisten. Das wäre auch für den Erhalt eines hohen Heizwertes des Brenngases günstig, da Überschüsse von Sauerstoff und lokale Totaloxidationen weitgehend vermieden werden.

Der Vorteil der gestuften Zugabe an Sauerstoff im gesamten Reaktionsraum wurde auch mit Auswertung der Ergebnisse der Reaktormodellierung für das Verfahrens-*Konzept I* herausgestellt. Mit der örtlichen und mengenmäßigen Steuerung des Sauerstoffangebots im System kann ganz entscheidend auf den Ablauf der Reaktionen und somit auf die Konzentrations- und Temperaturprofile Einfluss genommen werden.

Mit der Modifizierung des Prozesses in seiner Ausführung können die Umsatzraten der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff und die Eindämmung der Verbrennungsreaktionen von Wasserstoff maßgeblich optimiert werden. Diese Verfahrensweise wurde dann im beschriebenen und modellierten *Konzept II* umgesetzt.

4. Prozesssimulation

Mit den entwickelten Reaktormodellen zur Prozessberechnung wurde für *Konzept I* und *Konzept II* eine Parameterstudie unter Variation der Haupteinflussgrößen durchgeführt.

Mit der Prozesssimulation wurden vordergründig die optimalen Betriebs- und Verfahrensparameter gesucht und in Auswertung der Ergebnisse definiert. Mit der Durchführung der Berechnungen wurden weiterhin die aufgestellten Prozess- und Reaktormodelle auf deren Plausibilität hin geprüft.

Variiert wurden im Einzelnen:

- Gasqualität – Teerkonzentration im Rohgas,
- Rohgastemperatur (Eintrittstemperatur in den Prozess),
- Reaktorgeometrie (Verweilzeit, Strömungsgeschwindigkeit),
- Heiztemperatur (extern dem Prozess zugeführte Wärmeleistung),
- Schüttschichtaufbau (Porosität und Wabengeometrie) und
- Sauerstoffausbaugeschwindigkeit.

Die Ergebnisse der durchgeführten Prozesssimulation werden in Böhning [1] im Detail beschrieben.

In Auswertung der Ergebnisse der Prozesssimulation kann festgestellt werden, in welchem Maße die Effektivität des Prozesses durch die Variation der einzelnen Betriebsparameter positiv bzw. auch negativ beeinflusst wird.

Mit einer kritischen Bewertung können für unterschiedliche Betriebsbedingungen die Parameter für eine optimale Prozessführung festgelegt werden. Vor dem Hintergrund der Auslegung der Anlage und der Wahl des geeigneten Trägermaterials für den Katalysator besteht mit den Ergebnissen der Prozesssimulation die Möglichkeit der klaren Definition konstruktiver Parameter und der Charakterisierung des Bettmaterials für optimale Wärme- und Stofftransportbedingungen, nicht jedoch für die katalytischen Aktivität.

In Böhning [1] werden die Auswirkungen der Variationen der Prozessparameter auf die Qualität des Prozesses, gemessen an der Teerumsatzrate, beschrieben und diskutiert. Als Beispiel wird im vorliegenden Beitrag der Einfluss der Teerkonzentration im Rohgas und der des Reaktordurchmessers für das Verfahrens-*Konzept I* vorgestellt.

Bild 11 zeigt die Ergebnisse bei Variation der Teerkonzentrationen im Rohgas für die Umsatzrate an Benzol und Bild 12 die des Reaktordurchmessers und somit der Verweilzeit.

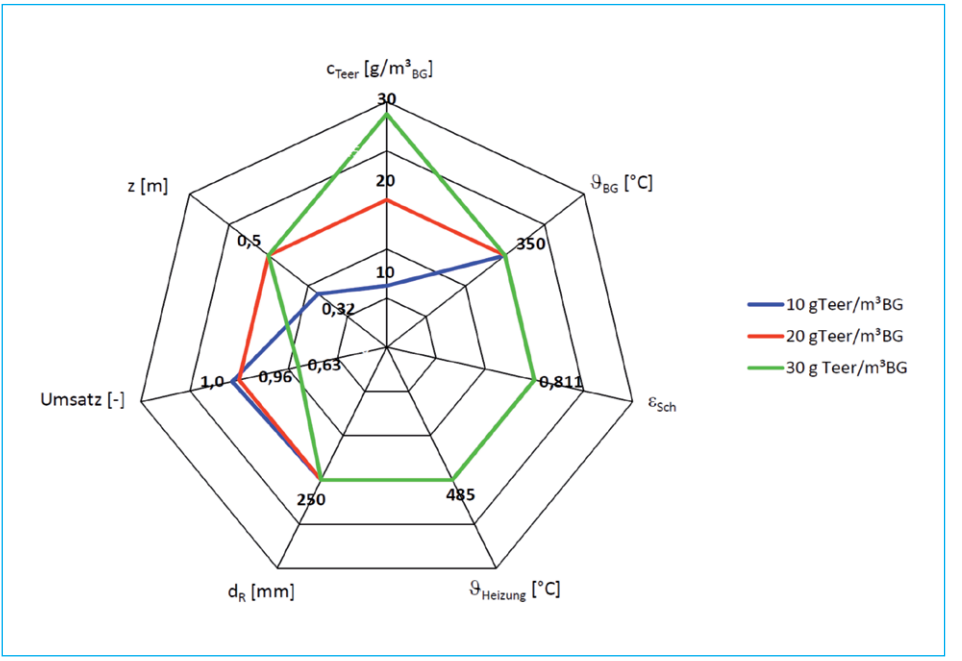


Bild 11: Einfluss der C_6H_6-Konzentration im Rohgas auf die Teerumsatzrate

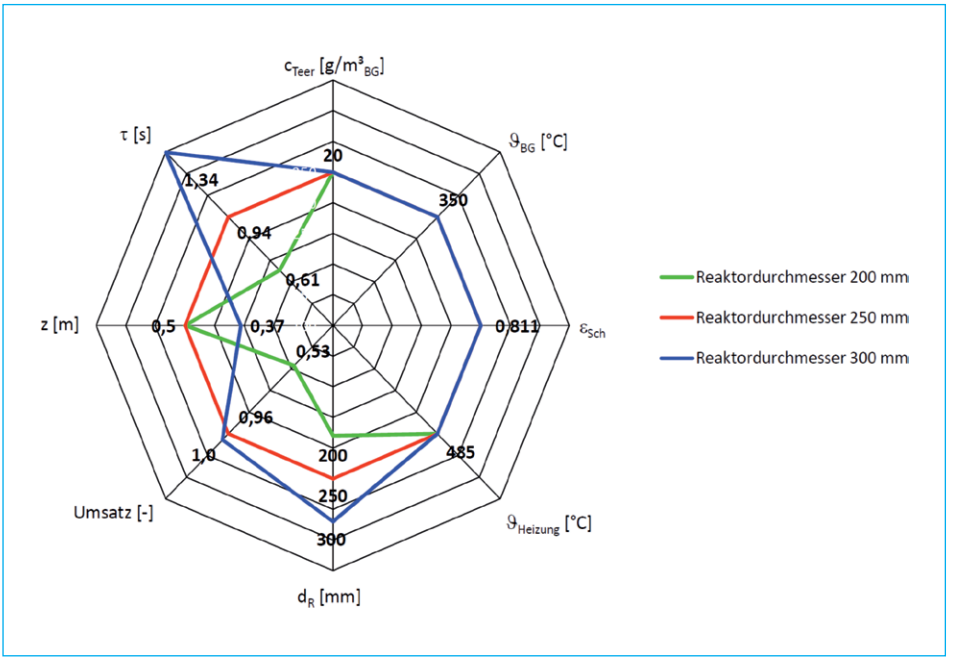


Bild 12: Einfluss des Reaktordurchmessers auf die Teerumsatzrate für 20 g_{C6H6}/m^3_{BG}

Aus dem Anstieg der Teerkonzentration im Rohgas folgt bei sonst unveränderten Betriebsbedingungen in der Gasaufbereitung eine gravierende Verschlechterung der Benzolumsatzrate. Wenn bei 20 g_{Teer}/m^3_{BG} am Ende der Katalysatorschüttung 97 % umgesetzt werden, dann erreicht die Umsatzrate bei 30 g_{Teer}/m^3_{BG} nur noch 63 %.

Mit einer Vergrößerung des Durchmessers um den Faktor 1,5 wird der Wert für die Verweilzeit um etwa 20 % vergrößert. Wie zu erwarten wird der Umsatz von Teer mit Verlängerung der Verweilzeit des Gasgemischs im Katalysatorbett gesteigert. Bei der 1,2-fachen Vergrößerung des Durchmessers könnte die Höhe des Festbettes um etwa 140 mm (Faktor 1,4) gekürzt werden, um den gleichen Teerumsatz von etwa 96 % zu erreichen. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, welchen Einfluss die Apparateabmessungen für eine optimale Prozessführung haben. Es ist von großer Bedeutung einen Freiheitsgrad in der Reaktorgeometrie zu integrieren, so dass auf wechselnde Betriebszustände reagiert werden kann. Im vorliegenden Fall kann dieser Parameter nur eine variable Schüttschichthöhe bzw. Weglänge des Gases durch die Schüttung sein.

Mit den Prozesssimulationen konnte dargestellt werden, dass es gelingt, unter den jeweils getroffenen Annahmen die Teerentfernung aus Brenngasen der Biomassevergasung mittels der partiellen Oxidation zu realisieren.

In der technischen Umsetzung des Reaktormodells für *Konzept I* ist es mit dem Ziel einer optimalen Betriebsführung erforderlich, die Luft bzw. den Luftsauerstoff dem Prozess gestuft zuzuführen (Primär-, Sekundär- und Tertiärluft). Mit dieser Verfahrensweise kann entscheidend auf die Umsatzraten der Teere Einfluss genommen werden, da die chemischen Reaktionen konzentrations- und temperaturabhängig sind.

Mit der Entwicklung des Reaktormodells für *Konzept II* sollte untersucht werden, inwieweit die Schwachstelle der Gasphasenreaktionen von CO und H_2 mit dem Luftsauerstoff und einer dadurch bedingten Heizwertminderung beseitigt werden kann. Die Idee war, über die Kondensation der Teere auf den kalten Oberflächen des Katalysators und der Zuführung des Sauerstoffs aus dem Feststoff selbst, einen *Kontakt* des Sauerstoff mit den nichtkondensierbaren Komponenten des Brenngases auszuschließen. Die Reaktion zwischen Sauerstoff und Teer findet dann direkt auf der Solidoberfläche statt. Unter den getroffenen Annahmen für die Aufstellung des Reaktormodells ist diese Idee umsetzbar.

Für die Überführung in die experimentelle Erprobung einer Anlage, welche auf dem *Konzept II* aufbaut, können mit den Ergebnissen der Prozesssimulation folgende Schlussfolgerungen getroffen werden. Der Betrieb dieser Anlage muss in jedem Fall mit mindestens einem Wechsel in der Gasdurchströmungsrichtung ausgeführt werden, um so zum einen den mit dem Speichermaterial angebotenen Sauerstoff optimal auszunutzen und zum anderen die Betriebszeiten für einen Zyklus technologisch und wirtschaftlich in einem vertretbaren Rahmen zu halten. Wenn praktisch umsetzbar, sollten als Füllkörper für den Reaktor Materialien mit unterschiedlichen Sauerstoffspeicherkapazitäten eingesetzt werden bzw. im Reoxidationsprozess modifiziert mit Sauerstoff beladen werden.

5. Zusammenfassung

Bei der Vergasung von fester Biomasse wird ein Brenngas erzeugt, welches in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse und der verwendeten Vergasungstechnologie verschiedene höher molekulare Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlich hohen Konzentrationen enthält. Diese Gaskomponenten, auch als Teere bezeichnet, müssen vor einer Nutzung, z.B. in einem Verbrennungsmotor, aus dem Gas eliminiert werden.

Im Beitrag wurden zwei Verfahrenskonzepte basierend auf einer chemischen Methode, der partiellen Oxidation der Teere, vorgestellt, welche sich im Wesentlichen in der Art der Bereitstellung des benötigten Sauerstoffs unterscheiden.

- *Konzept I*: Sauerstoffzugabe über Luftstrom konzentriert am Reaktoreintritt
- *Konzept II*: Sauerstoffzugabe im gesamten Reaktorvolumen

Für beide Konzepte wurde ein Reaktormodell entwickelt, mit denen es möglich ist, Temperatur- und Konzentrationsprofile unter Variation verschiedener Prozessparameter und der Anlagenkonfiguration abzubilden.

Auf Basis der Ergebnisse der Reaktormodellierung für *Konzept I* wurde eine Versuchsanlage ausgelegt, konstruiert und errichtet. Als katalytisch aktive Komponenten sind Palladium und Nickel eingesetzt worden. Es wurde eine Vielzahl von Versuchsreihen gefahren, wobei als Stellgrößen die Menge an zugeführter Luft und die Heizungstemperatur variiert wurden.

Mit der Auswertung der Versuchsergebnisse wurde der Einfluss der verschiedenen Prozessbedingungen auf die Gasqualität hinsichtlich Heizwert und Reinheit abgebildet. Es konnte nachgewiesen werden, dass es mit der katalytisch partiellen Oxidation gelingt den Teergehalt im Gas zu reduzieren.

Es wurde auch festgestellt, dass mit der angewandten Prozessführung z.B. der Effekt der Gasverdünnung durch Luftstickstoff, inhomogene Strömungsverhältnisse und der Begünstigung der Oxidation der brennbaren Gaskomponenten eintreten.

Aus diesen Erkenntnissen heraus ergab sich die Notwendigkeit der Prozessmodifizierung. Entscheidend für eine erfolgreichen Betrieb ist die Art und Weise der Bereitstellung des Sauerstoffs. Mit den aufgezeigten negativen Erscheinungen ist es zum einen von Vorteil den Stickstoff aus dem Prozess zu eliminieren und zum anderen den Sauerstoff homogen verteilt im Reaktionssystem einzukoppeln, um so die Reaktionsabläufe gezielt steuern zu können.

Mit dem Einsatz von Materialien, die funktional unter bestimmten Prozessbedingungen in der Lage sind Sauerstoff aufzunehmen bzw. abzugeben, können die o.g. Bedingungen erfüllt werden. Dieses Material kann dann direkt als Katalysator dienen oder mit einer katalytisch aktiven Komponente kombiniert werden. Um die Mechanismen hinsichtlich Wärme- und Stoffübergang und chemischer Reaktionen, welche in solch einem System ablaufen, zu beschreiben wurde ein Reaktormodell für das *Konzept II* entwickelt.

Die Idee, welche mit der Anwendung eines solchen Verfahrenskonzeptes verfolgt wurde, war zum einen die o.g. Bereitstellung des Sauerstoffs direkt am Katalysator gleichmäßig verteilt im gesamten Reaktionsraum und des weiteren ausschließlich einen Kontakt zwischen dem Teer und dem Sauerstoff zu realisieren, um so Verbrennungsreaktionen mit dem Permanentgas zu vermeiden. Dies gelingt, indem im System solche Temperaturverhältnisse eingestellt werden, bei denen der Teer aus der Gasphase heraus auf der Oberfläche des Feststoffs kondensiert.

Im Ergebnis der Modellierung konnte die positive Aussage getroffen werden, dass diese Idee umsetzbar ist. Es gelingt den Teer nach seiner Kondensation auf der Feststoffoberfläche partiell mit dem durch das Katalysator-Sauerstoffträger-System bereitgestellten Sauerstoff in CO und H_2 umzusetzen und somit die Teerkonzentration im Brenngas auf einen Wert von nahezu Null zu minimieren, sowie den Heizwert des Brenngases zu erhöhen bzw. auf einem konstanten Niveau zu halten.

Mit den Ergebnissen und den für die Reaktormodellierung getroffenen Annahmen erscheint auch eine Umsetzung vor dem Hintergrund der wirtschaftlichen und technologischen Machbarkeit als praktikabel.

Im Anschluss an die Modellierung und die experimentellen Untersuchungen wurde mit Hilfe der entwickelten Berechnungsprogramme für beide Verfahrenskonzepte eine Parameterstudie unter Variation der wesentlicher Haupteinflussgrößen durchgeführt.

Vordergründiges Ziel der Prozesssimulation war es, die Auswirkung der variablen Prozessbedingungen auf den Grad der Entteerung festzustellen und aus den Ergebnissen entsprechendes Optimierungspotential abzuleiten.

Die katalytisch partielle Oxidation zur Entteerung von Brenngasen aus der Biomassevergasung bedarf weiterer Untersuchungen.

Das Modell für *Konzept I* muss hinsichtlich der Art der Modellkomponenten erweitert werden. Dafür sind weiterführende reaktionskinetische Untersuchungen erforderlich.

Im Reaktormodell für Verfahrens-*Konzept II* muss mit einer Erweiterung bzw. Modifizierung des Berechnungsprogrammes die Möglichkeit der Simulation für einen Richtungswechsel der Gasdurchströmung gegeben werden. Weiterhin müssen die chemischen Reaktionsabläufe unter Berücksichtigung reaktionskinetischer Daten präzisiert und im Modell integriert werden. Um Prozessabläufe mit dem Modell präzise abbilden zu können, sind weiterführende Untersuchungen zur Sauerstoffausbaukinetik erforderlich.

Die Gültigkeit der Aussagen, welche im Ergebnis der Berechnungen mit diesem Modell getroffen wurden, muss mit experimentellen Untersuchungen geprüft und ggf. muss das Reaktormodell modifiziert werden.

Danksagung

Die vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen folgender Förderprojekte durchgeführt.

- Verbundvorhaben *Entwicklung und Erprobung der katalytisch spaltenden Hydrierung und der katalytisch partiellen Oxidation*; gefördert durch AiF/VEU;FZ: 14398 BG (Laufzeit: 05/2005 bis 12/2007),
- *Entwicklung und Erprobung eines kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystems zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung mittels der partiellen Oxidation*; gefördert durch die Friedrich-und-Elisabeth- Boysen-Stiftung; FZ: Kz. BOY08-Nr.58 (04/2009 bis 03/2011),
- Verbundvorhaben *Entwicklung und Erprobung eines kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystems zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung mittels der partiellen Oxidation*; gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt; FZ: 27087; (Laufzeit Projektphase I: 09/2009 bis 08/2010).

Für die finanzielle Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken wir uns recht herzlich.

Für die fachliche Unterstützung möchten wir uns bei den Mitarbeitern des Fraunhofer-IKTS, IT Hermsdorf und des Forschungszentrums Jülich, welche in dem durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Verbundvorhaben einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen der Reduktion des Sauerstoffträgermaterials geleistet haben, bedanken.

6. Literaturverzeichnis

[1] Böhning, D.: Katalytisch partielle Oxidation polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Brenngasen aus der Biomassevergasung – Modellierung und experimentelle Untersuchungen. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2010

[2] Depner, H.: Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung flüchtiger Schwelprodukte in Rohgasen der Verkokung und Vergasung fester Brennstoffe. Dissertation, Technische Universität Karlsruhe, 1998

[3] Epple, B.: CCS-CO_2 Capture & Storage – Optimierter Klimaschutz durch CO_2-Abscheidung. 1. Darmstädter Energie-Konferenz – Energie und Klima, 18. April 2008

[4] Böhning, D.; Beckmann, M.: Dezentrale Biomassevergasung – Teerabbau durch primäre und sekundäre Maßnahmen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Erneuerbare Energie, Band 2. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009, S. 299-320

[5] Böhning, D.; Klemm, M.; Beckmann, M.: Teerreduzierung im Vergasungsgas aus Biomasse durch katalytisch und nichtkatalytisch partielle Oxidation. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 349-364

[6] Böhning, D.; Klemm. M.: Katalytische Gasaufbereitung von Brenngas aus der Biomassevergasung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 3. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2007, S. 519-540

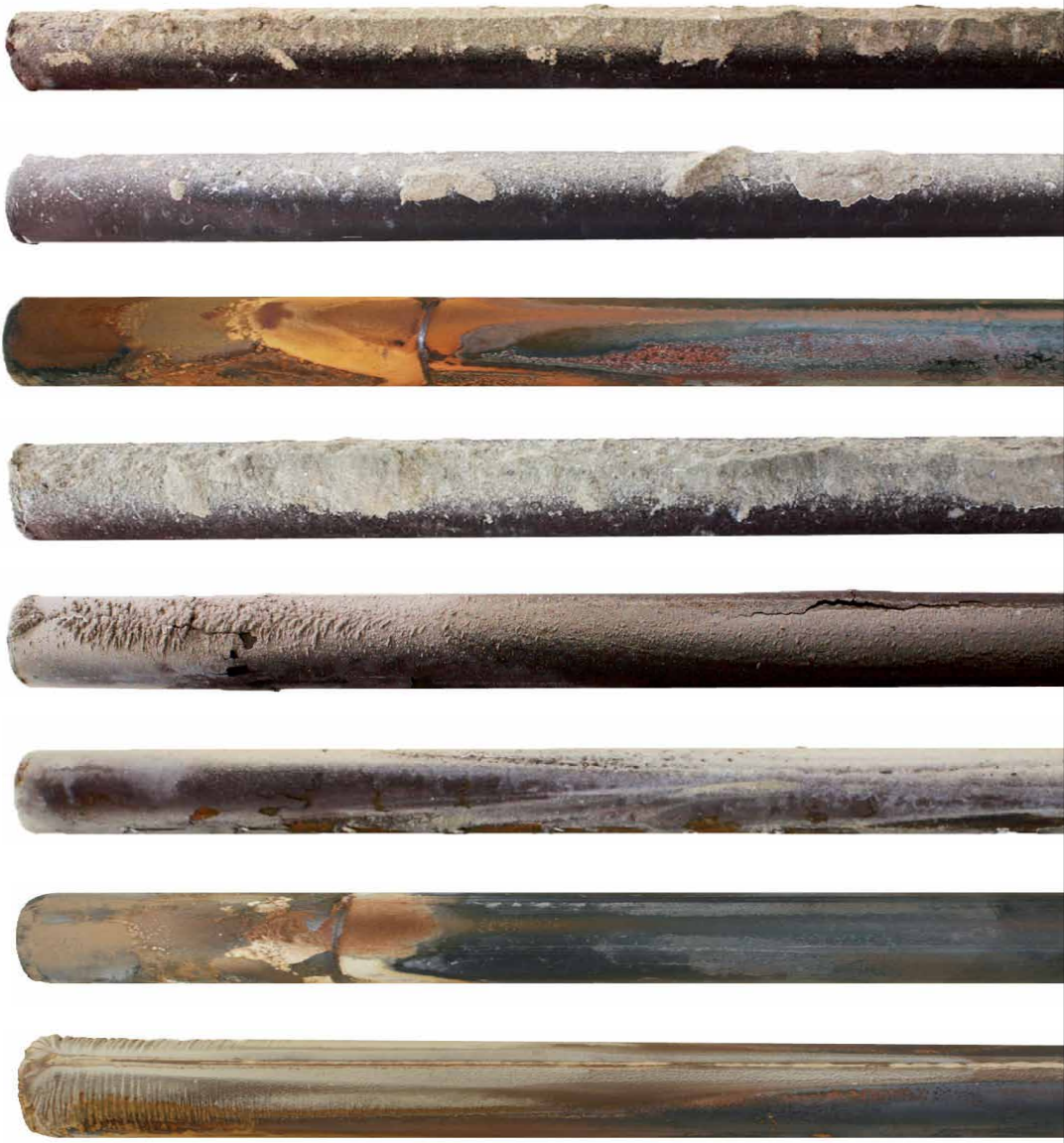
7. Verwendete Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
c_p	mittlere spezifische isobare Wärmekapazität	J/(kg • K)
$\dot{H}$	Enthalpiestrom	W
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/(m² • K)
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massestrom	kg/s
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
t	Zeit	s
z	Ortskoordinate	m
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m² • K)
ϑ	Temperatur	°C
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m • K)
Indizes	**Bezeichnung**	
BG	Brenngas	
H	Heizung	
K	Kondensat	
POX	partielle Oxidation	
R	Produktgas	
RG	Reaktionsgas	
Red	Reduktion	
s	solid; oberflächenspezifisch	
SG	Schwachgas	
T	Teer	

Korrosionsdiagnose

Sensorik: gekühlte Belagsmonitore

- Belagschemie
- Belagsgefüge
- Taupunkte
- Wärmestromdichte
- Temperatur-Varianz
- Korrosions-Mechanismen



CheMin

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

αλε Hans-Peter Aleßio Wärme- und Strömungstechnik