

# Modellierung des Reaktors zum Aufschluss eines Mehrkomponentenverbundes

Im Studiengang  
Energieeffizienz technischer Systeme

vorgelegt von:

Robin Kaatz, B. eng.

Matrikelnummer: 20082319

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Reiner Malessa

Zweitprüfer: Dr.-Ing. Reinhard Unger

Brandenburg an der Havel

Im Juli 2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	10
<b>2</b>	<b>Technologieeinordnung</b> .....	11
2.1	Thermochemische Konversion .....	11
2.2	Vergasung .....	12
2.3	Vergasungsverfahren .....	13
2.3.1	Festbettvergaser .....	13
2.3.2	Bewegtbettvergaser .....	15
<b>3</b>	<b>Theorie</b> .....	18
3.1	Kinetik .....	19
3.1.1	Reaktionsgeschwindigkeit .....	19
3.1.2	Reaktionsordnung .....	20
3.1.3	Temperaturabhängigkeit .....	22
3.1.4	Geschwindigkeitsverteilung .....	24
3.2	Stofftransport .....	27
3.3	Chemische Reaktionen .....	31
3.4	Thermodynamisches Gleichgewicht .....	34
3.4.1	Die freie Enthalpie .....	34
3.4.2	Die freie Standardenthalpie .....	36
3.5	Modellvergleich .....	38
3.6	Reaktortypen .....	40
3.6.1	Stoichiometric Reactor (REAC) .....	40
3.6.2	Batch Reactor (BREA) .....	40
3.6.3	Equilibrium Reactor (EREA) .....	41
3.6.4	Kinetic Reactor (KREA) .....	41
3.6.5	Gibbs Free Energy Reactor (GIBS) .....	42
<b>4</b>	<b>Physiko-chemische Daten des Ausgangsmaterials</b> .....	44
4.1	Stoffdaten Modell .....	46
4.2	Eduktmodellierung .....	48
4.3	Polyethylen .....	49
4.4	Cellulose .....	52
<b>5</b>	<b>Prozessbeschreibung</b> .....	57
5.1	Ist-Prozess der KUG Anlage .....	59
5.1.1	Hauptreaktor .....	59

5.1.2	Materialführung .....	61
5.1.3	Gasführung .....	62
5.1.4	Wärmezufuhr .....	62
5.1.5	Nachreaktor .....	63
5.1.6	Materialführung .....	64
5.1.7	Gasführung .....	64
5.1.8	Wärmezufuhr .....	64
5.2	Modellumsetzung .....	64
5.2.1	Hauptreaktor .....	65
5.2.2	Reaktionsbereich .....	67
5.2.3	Brennkammer .....	67
5.2.4	Nachreaktor .....	68
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der thermodynamischen Simulation</b> .....	<b>69</b>
6.1	Ergebnisse des UNIFAC Modells .....	77
<b>7</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>78</b>
<b>8</b>	<b>Fazit</b> .....	<b>84</b>
<b>9</b>	<b>Quellenverzeichnis</b> .....	<b>85</b>

## Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VERSCHIEDENER BAUARTEN VON FESTBETTVERGASERN MIT DEREN CHARAKTERISTISCHEN REAKTIONSZONEN (GLEICHSTROM, GEGENSTROM, QUERSTROM V.L.N.R)	13
ABBILDUNG 2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG GÄNGIGER VERGASERREAKTOREN	16
ABBILDUNG 3: STRÖMUNGSMECHANISCHE EINTEILUNG VON REAKTOREN	17
ABBILDUNG 4: REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT ALS KONZENTRATIONSÄNDERUNG JE ZEITEINHEIT	20
ABBILDUNG 5: ENERGIE-ZEIT-DIAGRAMM EINER EXOTHERMEN (LINKS) UND EINER ENDOTHERMEN REAKTION (RECHTS)	23
ABBILDUNG 6: EFFEKTIVE KOLLISION ZWEIER MOLEKÜLE	25
ABBILDUNG 7: INEFFEKTIVE KOLLISION ZWEIER MOLEKÜLE	25
ABBILDUNG 8: GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG VON TEILCHEN EINES IDEALEN GASES	26
ABBILDUNG 9: GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG VON TEILCHEN FÜR UNTERSCHIEDLICHE TEMPERATUREN	26
ABBILDUNG 10: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER PORENDIFFUSION EINES PORÖSEN STOFFES	28
ABBILDUNG 11: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN EINER HETEROGENEN REAKTION IM ARRHENIUS-DIAGRAMM	29
ABBILDUNG 12: DARSTELLUNG VERSCHIEDENER PARTIKELABBAUMODELLE FÜR NICHTKATALYTISCHE FLUID-FESTSTOFF-REAKTIONEN	30
ABBILDUNG 13: GLEICHGEWICHTS-GASZUSAMMENSETZUNG DER BOUDOUARD- UND HETEROGENEN WASSERGASREAKTION FÜR 1 BAR UND JEWEILS 1MOL AUSGANGSSTOFFMENGE	32
ABBILDUNG 14: ÄNDERUNG DER FREIEN ENTHALPIE WÄHREND EINER GLEICHGEWICHTSREAKTION	37
ABBILDUNG 15: DARSTELLUNG EINES ENERGIEPROFILS EINER KATALYSE	39
ABBILDUNG 16: STRUKTUR VON POLYETHYLEN	51
ABBILDUNG 17: STRUKTUR VON CELLULOSE	54
ABBILDUNG 18: WIEDERHOLUNGSEINHEIT VON CELLULOSE	55
ABBILDUNG 19: WIEDERHOLUNGSEINHEIT VON CELLULOSE MIT FARBlich MARKIERTEN STRUKTURGRUPPEN	56
ABBILDUNG 20: VEREINFACHTE SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES GESAMTPROZESSES	58

ABBILDUNG 21: PRINZIP-DARSTELLUNG DER VERSUCHSANLAGE	59
ABBILDUNG 22: MATERIALZUFÜHRUNG (1), WÄSCHER (2), HAUPTREAKTOR (3) [V.L.N.R.]	60
ABBILDUNG 23: HAUPTREAKTOR (1), KONVERTIERUNGSSCHUSS (2), NACHREAKTOR (3) [V.L.N.R.]	61
ABBILDUNG 24: NACHREAKTOR (1) MIT ABZUG DES KOKSES (2)	63
ABBILDUNG 25: MODELLUMSETZUNG DES HAUPTREAKTORS; ELEMENTE: HAUPTREAKTOR/MISCHBEREICH, REAKTIONSBEREICH, BRENNKAMMERBEREICH, TRENNER	66
ABBILDUNG 26: SIMULATIONSAUFBAU MIT CHEMCAD	68
ABBILDUNG 27: STOFFZUSAMMENSETZUNG BEI 0 MASSEN-% WASSERGEHALT	70
ABBILDUNG 28: STOFFZUSAMMENSETZUNG BEI 5 MASSEN-% WASSERGEHALT	71
ABBILDUNG 29: STOFFZUSAMMENSETZUNG BEI 10 MASSEN-% WASSERGEHALT	72
ABBILDUNG 30: STOFFZUSAMMENSETZUNG BEI 20 MASSEN-% WASSERGEHALT	73
ABBILDUNG 31: STOFFZUSAMMENSETZUNG BEI 30 MASSEN-% WASSERGEHALT	74
ABBILDUNG 32: STOFFZUSAMMENSETZUNG BEI 40 MASSEN-% WASSERGEHALT	75
ABBILDUNG 33: REAKTIONSVERHALTEN DER KOMPONENTEN BEI STEIGENDEM WASSERGEHALT BEI 1.200 °C	76

## Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: THERMOCHEMISCHE KONVERSIONSVRFahren	11
TABELLE 2: GESCHWINDIGKEITSGESETZE VERSCHIEDENER REAKTIONSORDNUNGEN	21
TABELLE 3: AUSSAGEN ZUR TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT $v$ UND DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE $k$ FÜR VERSCHIEDENE WERTE DER AKTIVIERUNGSENERGIE $E_A$	23
TABELLE 4: RELATIVE REAKTIONSRATE FÜR BIOMASSEVERGASUNG BEI 800°C UND 1 BAR.	33
TABELLE 5: EINFLUSS DER VORZEICHEN VON $\Delta H$ UND $\Delta S$ AUF DEN FREIWILLIGEN ABLAUF EINER REAKTION	35
TABELLE 6: ZUSAMMENSETZUNG DES EINGANGSMATERIALS:	45
TABELLE 7: STOFFDATEN DER WIEDERHOLUNGSEINHEIT VON POLYETHYLEN	49
TABELLE 8: STOFFDATEN VON CELLULOSE	52
TABELLE 9: EDUKT-MASSENANTEILE BEI UNTERSCHIEDLICHEM WASSERGEHALT	69
TABELLE 10: ERGEBNISSE DER STOFFDATENMODELLE BEI 800 °C	77
TABELLE 11: PRODUKTGAZUSAMMENSETZUNG, SLF VOM 29.01.2014	78
TABELLE 12: MODELLGEGENÜBERSTELLUNG DES PRODUKTGASES BEI GLEICHEN PARAMETERN	79
TABELLE 13: PRODUKTGAZUSAMMENSETZUNG DES THEORETISCHEN GLEICHGEWICHTS [620 °C, 1 BAR, 35 KG/H]	81
TABELLE 14: VERGLEICH DER PRODUKTGASE [620 °C, 1 BAR, 35 KG/H]	82
TABELLE 15: HEIZWERTE DER PRODUKTGASE UNTERSCHIEDLICHER TEMPERATUREN [EINGANGSMATERIAL SLF MIT 10 M-% WASSERGEHALT, DRUCK VON 1 BAR, DURCHSATZ VON 10 KG/H]	83

# Nomenklatur

## Abkürzungen

CSTR	Continuously stirred Tank reactor	
i.N.	Im Normzustand	1 013 mbar, 0 °C
PFR	Plug-flow-reactor	
PE-LD	Polyethylenen low density	
PE-HD	Polyethylenen high density	
SLF	Shredder-Leicht-Fraktion	
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients	

## Formelzeichen, Indizes

$a$	Aktivität	mol/L
$A$	Präexponentiellen Faktor	$L/mol \cdot s$
$C_{Ag}$	Konzentration des Reaktanden A in der Bulk <sup>1</sup> -Phase	
$C_{As}$	Konzentration des Reaktanden A an der Partikeloberfläche	
$c_i$	Stoffkonzentration	mol/L
$e$	Eulersche Zahl	$\sim 2,718$
$E_a$	Aktivierungsenergie	kJ/mol
$\Delta G$	Freie Enthalpie	kJ
$\Delta G^0$	Freie Standard-Reaktionsenthalpie	kJ
$\Delta G_m^0$	Freie Standard-Bildungsenthalpie	kJ

---

<sup>1</sup> Bulk - Bezeichnung für den mehrheitlichen Anteil des Partikels, also abzüglich der Partikeloberfläche.

H	Enthalpie	<i>kJ</i>
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
$\Delta H_{fus}$	Schmelzenthalpie	kJ/kg
$\Delta H_m^0$	Standardbildungsenthalpie	kJ/mol
$H_u$	Unterer Heizwert	kWh/kg
k	Geschwindigkeitskonstante	$[\left(\frac{L}{mol}\right)^{n-1} \cdot \frac{1}{s}]$
K	Gleichgewichtskonstante	
$k_g$	Stofftransportkoeffizient zwischen Fluid und Feststoff	
M	Molare Masse	kg/mol
n	Stoffmenge	mol
$N_A$	Stoffmenge des gasförmigen Reaktanden A	
p	Druck	bar
R	Universelle Gaskonstante	8,314 J/K · mol
RGT-Regel	Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel	
S	Entropie	J/K
$S_{au\beta en}$	Äußere Oberfläche des Feststoffpartikels	
t	Zeit	s
T	Absolute Temperatur	K
$T_{1/2}$	Halbwertszeit	s
U	Innere Energie	J
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$v_{eff}$	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
$v_R$	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fachhochschule Brandenburg, Fachbereich Technik.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. R. Malessa, der mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Durch seine ausgiebige Unterstützung bei sämtlichen Problemstellungen und wertvollen Hinweisen hat er zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Dr.-Ing. R. Unger danke ich für die Übernahme der Betreuung und den vielen konstruktiven Ideen während unserer Arbeitsbesprechungen. Die Praxiserfahrung des Projektpartners KUG sowie die zahlreichen Proben und Laboranalysen gaben dem Projekt und dieser Arbeit einen stetigen Schub.

Meinen Projektmitarbeitern G. Ramm, B.Eng. und B. Kautz, B.Eng. danke ich für die Unterstützung und die angenehme kollegiale Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Fachhochschule Brandenburg Fachbereich Technik danke ich für die Wegbegleitung und Unterstützung während dieser Arbeitszeit.

Robin Kaatz

## 1 Einleitung

Die Folgen des Klimawandels und die Nutzung fossiler Energiequellen machen Erneuerbare Energien langfristig gesehen unabdingbar. In Deutschland wird der größte Anteil der Erneuerbaren Energien aus Windkraft gewonnen<sup>1</sup>. Als Folge der sinkenden Akzeptanz in der Bevölkerung sowie der Findung neuer Standorte für Windkraftanlagen betreiben die Unternehmen Repowering. Dabei werden alte, leistungsschwächere Anlagen gegen neue leistungsstärkere ersetzt.

Zusammen mit dem Ausbau der Offshore-Anlagen entsteht das Problem der Abfallbeseitigung bzw. möglichen Wiederverwertung der Windkraftflügel. Ab 2020 müssen jährlich mehr als 15.000 t Flügelmaterial entsorgt werden. Bisher fehlt dazu jedoch ein Konzept. Dieses Material besteht aus einem Verbund von glasfaserverstärktem Kunststoff und einem Harz.

Aufgrund des hohen Glühverlustes ist die Deponierung dieser Materialien verboten. Durch die Toxizität des Harzes ist die Verbrennung in Müllverbrennungsanlagen und anschließender Reinigung der Abgase sehr aufwendig. Zudem schmelzen die Glasfasern bei den hohen Verbrennungstemperaturen der Anlage und verstopfen diese.<sup>2</sup>

Ziel des Teilprojektes ist es, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem aus den Kunst- und Verbundstoffen ein möglichst energiereiches Synthesegas zur möglichen motorischen Verstromung generiert wird und dabei der mineralische Anteil zur stofflichen Weiternutzung erhalten bleibt. Somit wird eine stoffliche und energetische Nutzung des Verbundes erreicht.

Ziel dieser Arbeit ist es anhand eines Simulationsmodells diesen Prozess abzubilden und zu simulieren. Anhand eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells soll die Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter berechnet werden.

## 2 Technologieeinordnung

### 2.1 Thermochemische Konversion

Um die in Betracht gezogenen Eingangsstoffe zu recyceln oder sie als Energiequellen zu nutzen, bedarf es einer Konversion der Stoffe. Hierbei wird auf thermochemische Konversionsverfahren zurückgegriffen.

Es wird unterschieden in Vergasung, Verbrennung und der Pyrolyse der Stoffe.

Table 1: Thermochemische Konversionsverfahren<sup>3</sup>

Konversionsverfahren	Oxidationsmittelverhältnis ( $\lambda$ )	Prozesstemperatur	Hauptprodukt	Anwendung
Verbrennung	$\lambda > 1$	800 – 1 300 °C	heißes Abgas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Wärmeerzeugung allgemein</li> <li>- Dampfprozesse (Dampfmotor, Dampfturbine)<sup>1</sup></li> <li>- Heißgasprozesse (indirekt befeuerte Gasturbine, Stirlingmotor)<sup>1</sup></li> </ul>
Vergasung	0,2 < $\lambda$ < 0,5 (autotherm), $\lambda \approx 0$ (allotherm)	700 – 1 500 °C	heizwertreiches Produktgas	ohne Produktgasreinigung: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Direktverbrennung und Verwendung der heißen Abgase (siehe Verbrennung)</li> </ul> nach Produktgasreinigung: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Heißgasprozesse (Verbrennungsmotor, direkt befeuerte Gasturbine)<sup>1</sup></li> <li>- Brennstoffzelle<sup>1</sup></li> <li>- Methanolsynthese</li> </ul>
Pyrolyse	theoretisch $\lambda = 0$ , praktisch $\lambda < 0,2$	400 – 700 °C	heizwertreiches Pyrolyseöl	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Direktverbrennung und Verwendung der heißen Abgase (siehe Verbrennung)</li> <li>- Heißgasprozesse (Verbrennungsmotor) nach Pyrolyseöltreinigung<sup>1</sup></li> <li>- Chemierohstoff</li> </ul>

<sup>1</sup> Die Kühl- bzw. Kondensationswärme dieser Anwendungen kann als Prozess- oder Heizwärme genutzt werden.

Die Konversion des KUG Prozesses ist temperaturabhängig in zwei Teile in den jeweiligen Reaktoren unterteilt. Im Hauptreaktor findet vorrangig die Pyrolyse des eingetragenen Materials statt. Im Nachreaktor eine Vergasung des als Feststoff übrig gebliebenen Kohlenstoffs. Ziel ist eine vollständige Vergasung des Koks.

## 2.2 Vergasung

Die Vergasung wird in autotherme und allotherme Vergasung unterschieden. Bei der autothermen Vergasung wird die nötige Prozesswärme aus einer partiellen Oxidation des Brennstoffes und exothermen Vergasungsreaktionen gewonnen. Häufig dient Luft als Oxidationsquelle, wie es bei Holzvergäsern meist üblich ist. Wärmeverluste des Reaktors und die nötige Wärme endothermer Vergasungsreaktionen gleichen sich mit der freigesetzten Wärme aus.

Der hier vorliegende allotherme Prozess wird unter Sauerstoffausschluss geführt, daher wird keine Wärme durch Oxidationsprozesse frei. Es kommt zwar zu Teiloxidationen, jedoch kommt der nötige Sauerstoff hierbei aus dem Material selbst (Cellulose, Holz) oder aus zugeführtem Wasserdampf. Die benötigte Wärme für die Reaktion muss daher von außen zugeführt werden. Dies beschreibt eine allotherme Vergasung. Die Zuführung der Wärme kann von äußeren Prozessen, Wärmetauschern oder Wärmerückgewinnung aus Produktströmen gewonnen werden.

Die Brenner des Hauptreaktors können mit Erdgas und mit Synthesegas aus dem Produktstrom betrieben werden. Somit handelt es sich um eine Mischung aus allothermer und autothermer Vergasung. Zum Anfahren wird der Prozess mit Erdgas und dann mit eigenem Synthesegas betrieben.

## 2.3 Vergasungsverfahren

Es gibt mehrere Varianten von Vergasungsverfahren. Es wird unterschieden, ob die nötige Wärme zugeführt oder aus dem Prozess genutzt wird, welches Vergasungsmittel Verwendung findet (Sauerstoff, Wasserdampf etc.) oder bei welchem Druck der Prozess stattfindet.

Die wichtigsten Reaktortypen zur Vergasung unterscheiden sich darin, ob das Brennstoffbett fest oder fluidisiert ist. Man spricht von Festbett- und Bewegtbettvergäsern.

### 2.3.1 Festbettvergaser

**Festbettvergaser** können im Gleich- oder Gegenstrom (seltener auch Kreuz-/Querstrom) betrieben werden. Im Unterschied zu fluidisierten Reaktortypen wird der Brennstoff durch den Gasstrom nicht bewegt. Dieser liegt meist als Schüttung in einer schachtähnlichen Reaktorkammer vor. Im betrachteten Prozess wird der Brennstoff durch eine Fördereinrichtung (fest gelagerte Schnecke mit Fanglager am Ende) horizontal mit Neigung auf den konischen Konvertierungsschuss aufgetragen. Das Vergasungsmittel strömt aus dem Crackersystem im Gleichstrom mit dem Brennstoff (Koks). Die Reaktion selbst wird in vier Zonen mit fließendem Übergang unterteilt. Der Trocknungs-/Aufheizungs-, Pyrolyse-, Reduktions- und Oxidationszone.

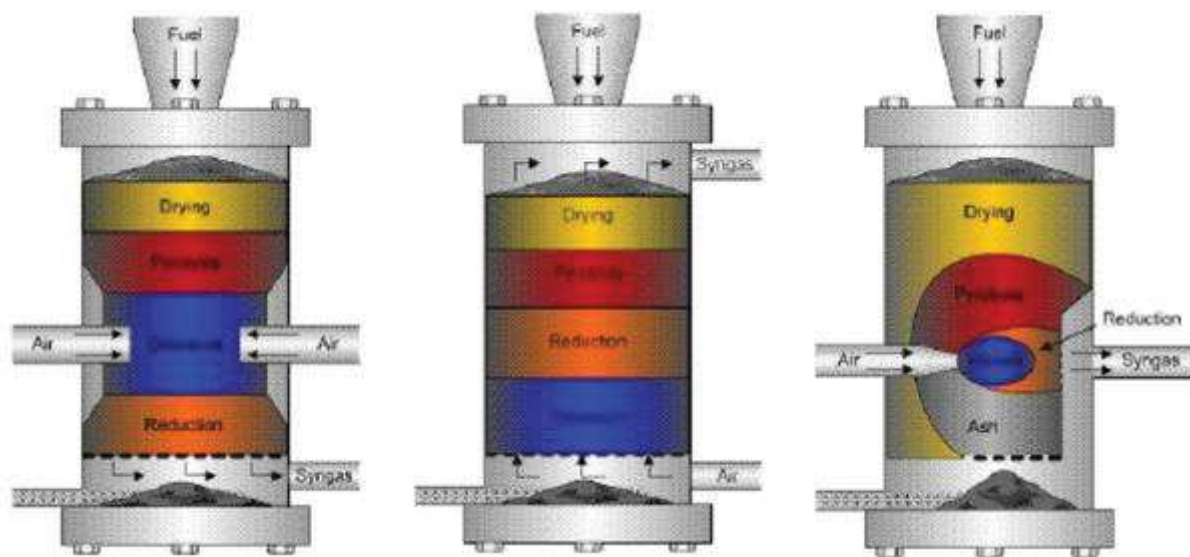


Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener Bauarten von Festbettvergäsern mit deren charakteristischen Reaktionszonen (Gleichstrom, Gegenstrom, Querstrom v.l.n.r)<sup>4</sup>

Die für die endothermen Reaktionen nötige Wärme wird auch hier von außen durch einen Brenner hinzugefügt. In der Reduktionszone erfolgt die Vergasung von Koks zu CO, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. Im Gegensatz zum Gegenstromvergaser wird beim Gleichstromvergaser das Vergasungsmittel erst im mittleren Bereich hinzugegeben. Dies erfolgt meist durch Düsen.

Der Vorteil des Gleichstromvergasers zum Gegenstromvergaser ist, dass aufgrund der in der Oxidationszone herrschenden hohen Temperaturen (bis über 1.000 °C) weniger Teere entstehen (ca. 1 g/m<sup>3</sup>). Jedoch reduziert sich durch die hohe nötige Temperatur im gesamten Oxidationszonenquerschnitt auch eine mögliche Anlagengröße um einen hohen Leistungsbereich sinnvoll zu betreiben.<sup>5</sup>

Bei mehrstufigen Festbettvergasern wird versucht, durch räumliche Trennung der Zonen optimale Bedingungen zu schaffen, umso die Vorteile der Verfahren zu kombinieren. Jedoch erhöht sich damit auch ein apparativer und regelungstechnischer Aufwand.

### 2.3.2 Bewegtbettvergaser

Während bei Festbettvergasern der Brennstoff ruht, kommt es bei einem Wirbelschichtvergaser (auch Bewegtbettverfahren genannt) zu einem aufgewirbelten Bett. Bei dieser Vergasungstechnologie wird ein Fluidisierungsmedium als Wärmeträger hinzugegeben. Dabei handelt es sich meist um einen inerten Stoff wie Quarzsand oder Asche. Das Medium wird durch eine gasförmige Komponente (vorhandene Luft, Vergasungsmittel oder Produktgas) bewegt.

Die intensive Mischung des Brennstoffes durch die stark turbulente Strömung des Produktgases führt zu einem besseren Wärmeübergang und somit zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Zudem entstehen keine lokal getrennten Zonen wie bei Festbettvergasern (siehe Abbildung 1). Durch die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten können geringere Verweilzeiten und somit ein höherer Durchsatz erzielt werden. *„Die Teergehalte der Brenngase aus der Wirbelschichtvergasung liegen mit 5 bis 20 g/m<sup>3</sup> i.N. zwischen dem des Gleich- und des Gegenstromvergasers.“<sup>6</sup>*

Beim stationären Wirbelschichtvergaser liegt die Gasgeschwindigkeit des Vergasungsmittels bei einer mehrfachen Lockerungsgeschwindigkeit. Das Bettmaterial schwebt förmlich. Durch einen entstehenden Freiraum am Gasausgang (siehe Abbildung 2) sinkt die Gastemperatur, da ein Wärmeträger fehlt.

Dies ist nicht der Fall beim zirkulierenden Wirbelschichtvergaser, da die Gasgeschwindigkeit weit höher ist. Diese ist so hoch, dass das Bettmaterial zum Teil aus dem Reaktor ausgetragen wird und durch einen Zyklon wieder in den Reaktorraum geführt werden muss.

Die Investitionskosten sowie der regelungstechnische Aufwand von Wirbelschichtvergasern sind weitaus höher als bei den Festbettvergasern, daher sind diese bei kleineren Leistungsbereichen nicht wirtschaftlich.

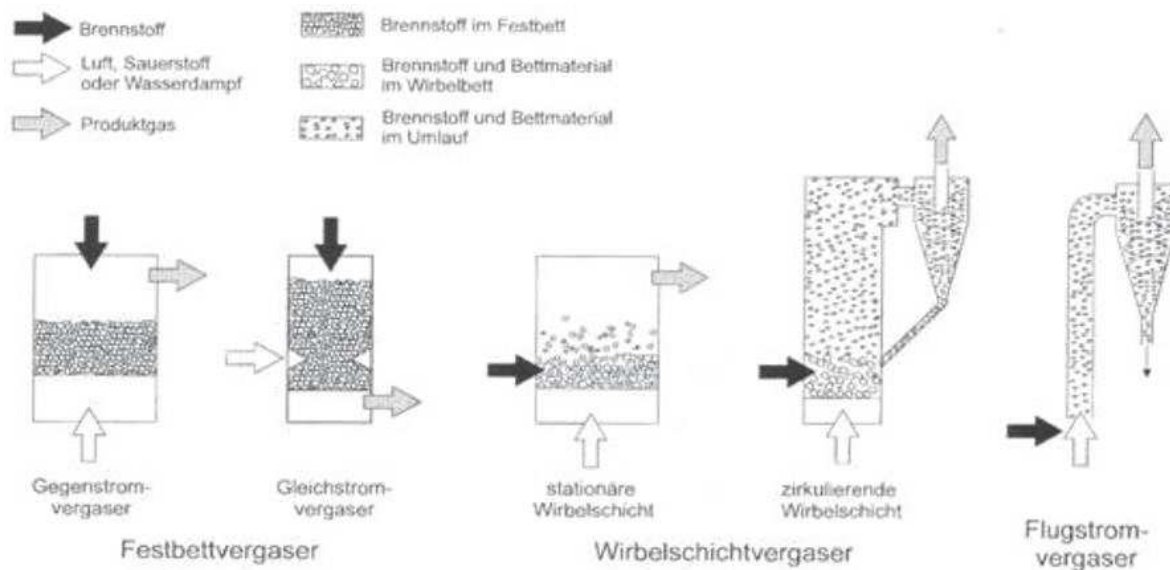


Abbildung 2: Schematische Darstellung gängiger Vergaserreaktoren<sup>7</sup>

Je stärker das Bettmaterial bewegt werden muss, desto wichtiger ist seine Partikelgröße. In der obigen Abbildung 2 muss v.l.n.r über den Gegenstromvergaser bis hin zum Flugstromvergaser die Partikelgröße immer geringer, also das Material immer feinkörniger sein.

Der Flugstromvergaser hat von den Reaktortypen die höchsten Gasgeschwindigkeiten und fährt auch bei den höchsten Temperaturen, benötigt jedoch auch die geringste Partikelgröße, sodass der Brennstoff schon fast staubförmig sein muss. Dieser Vergaserreaktor kommt bei sehr hohen Leistungsbereichen zum Einsatz und sei hier nur erwähnt.

In Abbildung 3 sind die Reaktortypen anhand der zunehmenden Gasgeschwindigkeit angeordnet. Auch ist die geringer werdende Partikelgröße schematisch zu erkennen. Für Vergasungstechnologien mit hohen Gasgeschwindigkeiten müsste das Brennmaterial zuvor mechanisch zerkleinert werden.



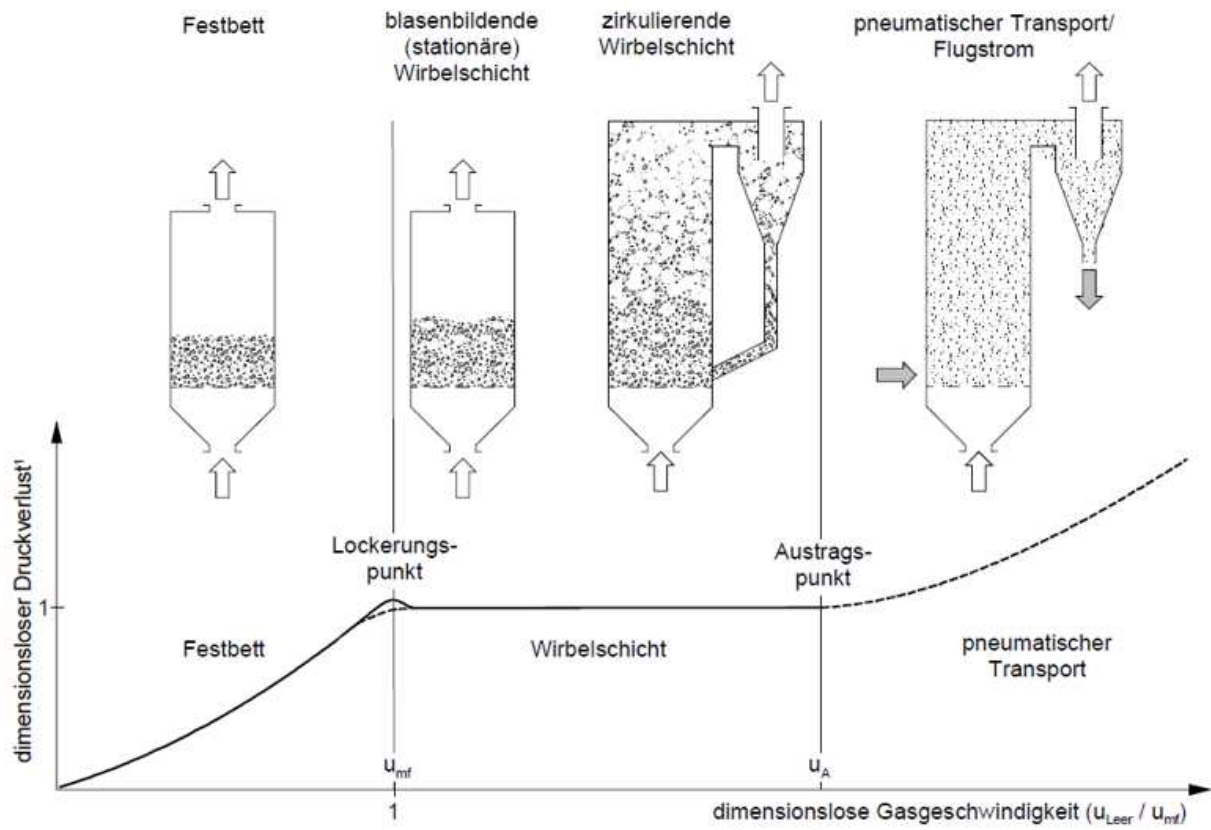


Abbildung 3: Strömungsmechanische Einteilung von Reaktoren<sup>2 8</sup>

<sup>2</sup> (dimensionsloser Druckverlust entspricht Druckverlust  $\times$  Querschnittsfläche / Gewichtskraft des Gesamtfeststoffinventars, MICHEL et al. 1992)

## 3 Theorie

Um einen chemischen Prozess mit Hilfe eines Simulationsmodells darstellen zu können, bedarf es zunächst einer theoretischen Betrachtung des Prozesses. Um sich der Problemstellung korrekt zu nähern, müssen zahlreiche Faktoren und Randbedingungen berücksichtigt werden.

Da der Prozess bzw. die Pilotanlage unter atmosphärischem Druck gefahren wird, ist der wichtigste Parameter für die Gaszusammensetzung des Produktgases die Temperatur. Sofern in dem Edukt mineralische Fraktionen zur Wiederverwertung enthalten sind, ist die Prozesstemperatur zu limitieren, sie stellt somit die wichtigste Randbedingung dar.

Um den Prozess zu simulieren, sind die theoretischen Kenntnisse der Thermodynamik, Kinetik und des Stofftransportes zu beachten. Die Gaszusammensetzung des Produktgases ist bei höheren Temperaturen in erster Linie abhängig von der Thermodynamik.

Die Theorie der Thermodynamik beschreibt, wie sich ein System anhand von Druck- und Temperaturänderungen verhalten wird. Dabei werden stoffspezifische Daten, chemische Reaktionen und Phasenänderungen sowie frei werdende Wärmeenergien einbezogen. Zur Auslegung von Prozessen, insbesondere bei hohen Temperaturen, ist die Thermodynamik entscheidend.

Die Thermodynamik betrachtet jedoch nicht die Geschwindigkeiten, mit der die chemischen Reaktionen stattfinden. Dies wird hingegen durch die Kinetik betrachtet und nähert sich den real ablaufenden Reaktionen besonders bei niedrigeren Temperaturen.

### 3.1 Kinetik

Während die Thermodynamik erläutert, ob und in welche Richtung eine Reaktion stattfindet, gibt die Kinetik Aufschluss darüber, wie und mit welcher Geschwindigkeit die Reaktion abläuft. Mit Hilfe der Kinetik lassen sich chemische und physikalische Prozesse bei tieferen Temperaturen weitaus genauer berechnen. Jedoch steigt mit der Anzahl zu betrachtender Reaktionen und weiteren dynamischen Annahmen die Komplexität solch eines Modells.

#### 3.1.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit gibt an, welche Stoffmenge bei einer chemischen Reaktion in einer bestimmten Zeit umgesetzt wird. Dies ist konzentrationsabhängig, denn je mehr Teilchen sich in einem bestimmten Volumen befinden, desto wahrscheinlicher ist ein Zusammenstoß und somit eine Reaktion.

Für eine Reaktion:



gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$ :

$$v_R = -\frac{dc_A}{dt} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Da jedes Molekül unterschiedlich viel Zeit benötigt, um zu reagieren (siehe 3.1.4 Geschwindigkeitsverteilung), gilt dies als durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei stellt  $(-dc_A)$  die Abnahme der Konzentration des Edukts dar. Ebenso gilt:

$$v_R = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad \text{Gl. 3-3}$$

In Abbildung 4 ist die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit graphisch dargestellt. A steht üblicherweise für die Edukte und B für die Produkte.

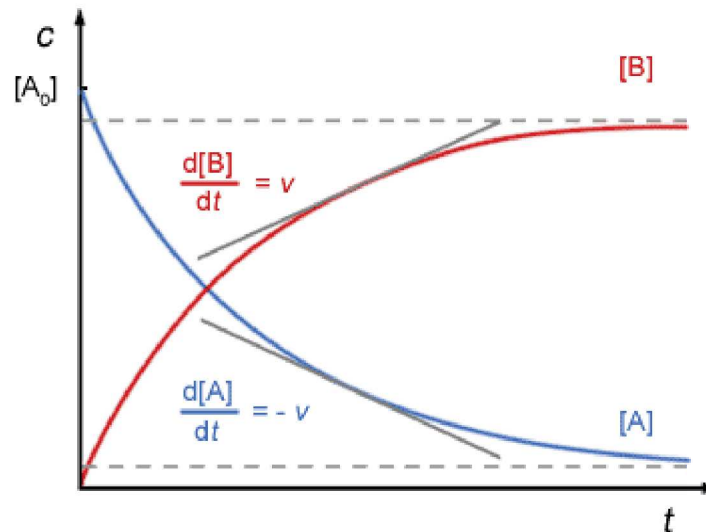


Abbildung 4: Reaktionsgeschwindigkeit als Konzentrationsänderung je Zeiteinheit<sup>9</sup>

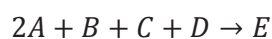
Reaktionsgeschwindigkeiten werden hauptsächlich anhand der Konzentrationsänderungen gemessen, sofern die Reaktionsgleichung bekannt ist.

### 3.1.2 Reaktionsordnung

Für jede Reaktion lässt sich eine Reaktionsgleichung bestimmen. Jedoch verlaufen diese Reaktionen nicht unbedingt so, wie es die Stöchiometrie der Gleichung nahelegt. Reaktionen mit mehreren Reaktanden müssen in Elementarreaktionen umgewandelt werden, um den wahren Reaktionsablauf darzustellen.

Beispiel:

Für die Reaktion



Gl. 3-4

müssten zwei Teilchen A, mit einem Teilchen B, einem Teilchen C und einem Teilchen D zusammenstoßen um das Produkt E zu bilden. Dass diese Teilchen zeitgleich mit der ausreichenden Energie zusammenstoßen, ist sehr unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist es, dass zwei Teilchen kollidieren, ein Zwischenprodukt bilden und mit weiteren Teilchen und ebenfalls weiteren Zwischenprodukten sich zuletzt das Produkt E bildet.

Diese Betrachtung von Elementarreaktionen könnte beispielsweise wie folgt aussehen<sup>10</sup>:



Die Reaktionsordnung beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Exponenten eines Reaktanden. Der Exponent ergibt sich aus dem stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Konzentration. Die Gesamtordnung ist die Summe der Reaktionsordnungen aller beteiligten Reaktanden der jeweiligen Reaktion.

In Bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit werden Geschwindigkeitskonstanten  $k$  eingeführt, die als Proportionalitätsfaktor den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und einem konzentrationsabhängigen Term herstellen.

$$v_R = k(T) \cdot c^n \quad \text{Gl. 3-8}$$

#### n - Reaktionsordnung

Der Einfluss der Reaktionsordnung auf die Kinetik soll hier am Beispiel der Halbwertzeit dargestellt werden.

Die Halbwertzeit  $T_{1/2}$  beschreibt den Zeitpunkt, an dem sich die Anfangskonzentration eines Reaktanden halbiert hat. In Abbildung 4 wäre dies betrachtet auf den Reaktand A der Schnittpunkt beider Graphen. Die folgende Tabelle zeigt die Gesetzmäßigkeiten gängiger Reaktionsordnungen. Eine Reaktion 3. Ordnung ist sehr selten und wird hier nicht aufgeführt.

Tabelle 2: Geschwindigkeitsgesetze verschiedener Reaktionsordnungen

Reaktionsordnung	Reaktionsgeschwindigkeit	Halbwertzeit
<b>0. Ordnung</b>	$v = -\frac{dc}{dt} = k$	$T_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$
<b>1. Ordnung</b>	$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c$	$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
<b>2. Ordnung</b>	$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$	$T_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$

### 3.1.3 Temperaturabhängigkeit

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist stark von der Temperatur abhängig. Die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten beträgt  $[(\frac{L}{mol})^{n-1} \cdot \frac{1}{s}]$ , wobei  $n$  die Gesamtordnung der Reaktion darstellt.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur wird im allgemeinen Fall von der Arrhenius-Gleichung beschrieben.

Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{Gl. 3-9}$$

Dabei bezeichnet  $T$  die absolute Temperatur,  $A$  den präexponentiellen-, bzw. Stoß- oder Frequenzfaktor,  $E_a$  die Aktivierungsenergie und  $R$  die universelle Gaskonstante.

Über diese Beziehung lässt sich die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion für eine bestimmte Temperatur berechnen.

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Stoßfaktor  $A$  sind charakteristische Größen, die für jede Reaktion unterschiedlich sind. Der Stoßfaktor  $A$  kann mit Hilfe der Stoßtheorie nach Lewis aus dem Durchmesser, der Anzahl und der Masse der an der Reaktion beteiligten Teilchen theoretisch berechnet werden. Da diese Werte jedoch meist deutlich vom realen Verhalten abweichen, wird diese Größe jedoch im Allgemeinen experimentell bestimmt.

Zwar ist die Arrhenius-Gleichung eine Annäherung, da bspw. der Stoßfaktor  $A \sim \sqrt{T}$  auch temperaturabhängig ist, jedoch wird diese Abhängigkeit gegenüber dem exponentiellen Faktor vernachlässigt.

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  beschreibt die zuzuführende Energie, die überwunden werden muss, damit eine Reaktion ablaufen kann. Diese muss, sofern die Geschwindigkeitskonstanten zweier Temperaturen nicht bekannt sind, durch experimentelle Versuche bestimmt werden. Für die meisten chemischen Reaktionen gilt:  $E_a > 0$ .

Aus der Arrhenius-Gleichung ergibt sich für die Aktivierungsenergie:

$$E_a = -RT \ln\left(\frac{k}{A}\right)$$

Gl. 3-10

Die Aktivierungsenergie lässt sich als Energiebarriere betrachten (siehe Abbildung 5). Der Graph zeigt die nötige zuzuführende Energie, damit die Reaktion stattfindet. Dabei zeigt das linke Energiediagramm den allgemeinen Verlauf einer exothermen Reaktion und das rechte Energiediagramm den Verlauf einer endothermen Reaktion.

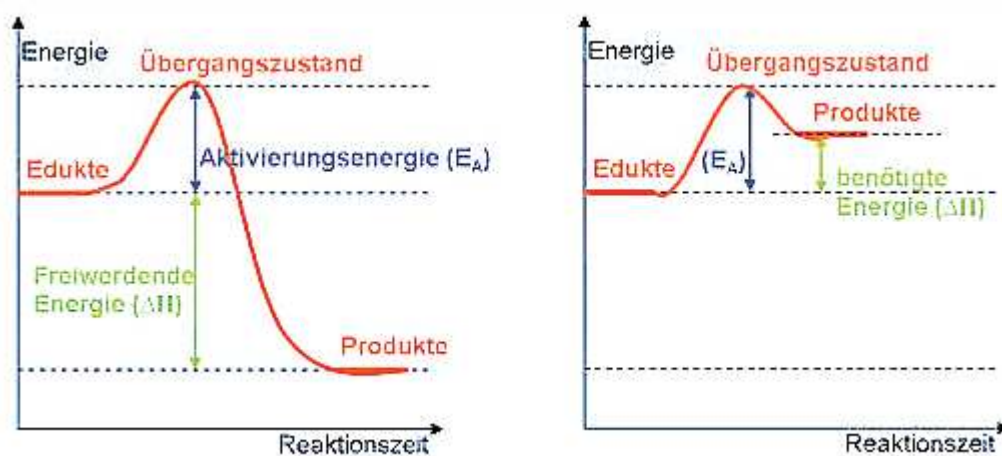


Abbildung 5: Energie-Zeit-Diagramm einer exothermen (links) und einer endothermen Reaktion (rechts)

Anhand der Aktivierungsenergie lassen sich folgende Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k$  treffen:

Tabelle 3: Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k$  für verschiedene Werte der Aktivierungsenergie  $E_a$ <sup>12</sup>

Aktivierungsenergie	Aussage
$E_a > 0$	$v$ und $k$ nehmen bei steigender Temperatur zu
$E_a < 0$	$v$ und $k$ nehmen bei steigender Temperatur ab
$E_a = 0$	$v$ und $k$ sind temperaturunabhängig

### 3.1.4 Geschwindigkeitsverteilung

Die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius und besonders der mathematische Ausdruck ist von der Energieverteilung nach Boltzmann hergeleitet.

In der kinetischen Gastheorie spielt die Boltzmann-Verteilung (oder auch Maxwell-Boltzmann-Verteilung) eine wichtige Rolle. Es ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchengeschwindigkeiten in idealen Gasen. Die Teilchen eines idealen Gases haben keine homogene Geschwindigkeit, sondern unterscheiden sich stark. Die Geschwindigkeit der Teilchen sowie deren Masse definieren deren Energie. Daraus folgt, dass nur Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit genügend Energie aufweisen, um die Energiebarriere der Aktivierungsenergie zu überwinden und somit chemisch zu reagieren.

Neben der nötigen Energie der Teilchen und der Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes, ist auch die Effektivität des Stoßes entscheidend für eine Reaktion. Denn auch wenn durch eine Temperaturerhöhung die Geschwindigkeiten stark zunehmen (siehe RGT-Regel am Ende des Kapitels), nimmt die Anzahl an Kollisionen nur geringfügig zu.

Bei der Betrachtung zweier Moleküle A-A und B-B für eine Reaktion in der Gasphase:



Ist die Anzahl an Kollisionen auch bei geringen Temperaturen hoch. Das es zu keiner Reaktion kommt, liegt neben der nötigen Aktivierungsenergie auch am Winkel des Stoßes. In der Kollisionstheorie wird eine Kollision, die zu einer Reaktion führt, effektive Kollision genannt. Die Bindung der Moleküle bricht und eine neue Verbindung kann eingegangen werden. Bei einer ineffektiven (oder auch elastischen) Kollision prallen die Moleküle unverändert voneinander ab.

In Abbildung 6 und Abbildung 7 sind für zwei Moleküle eine effektive und eine ineffektive Kollision dargestellt.



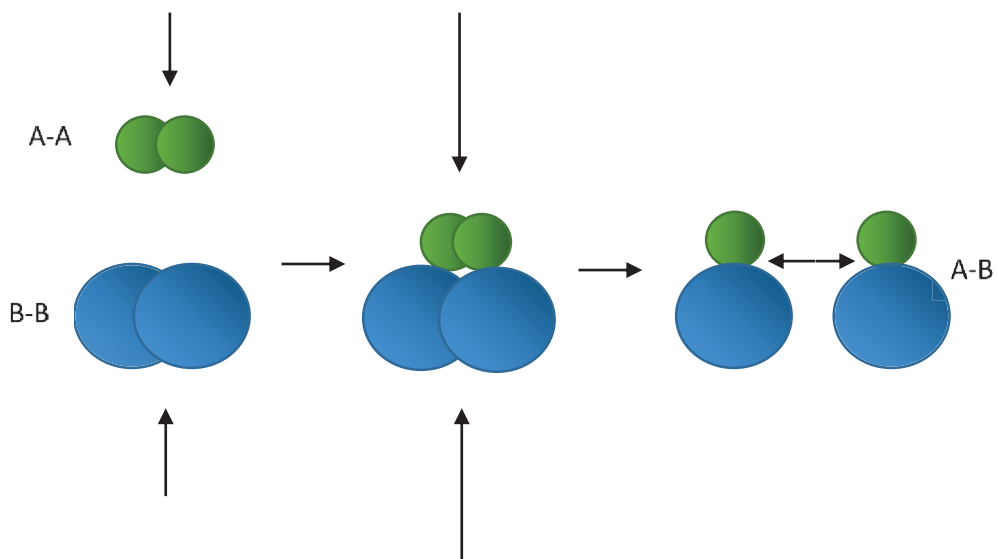


Abbildung 6: Effektive Kollision zweier Moleküle

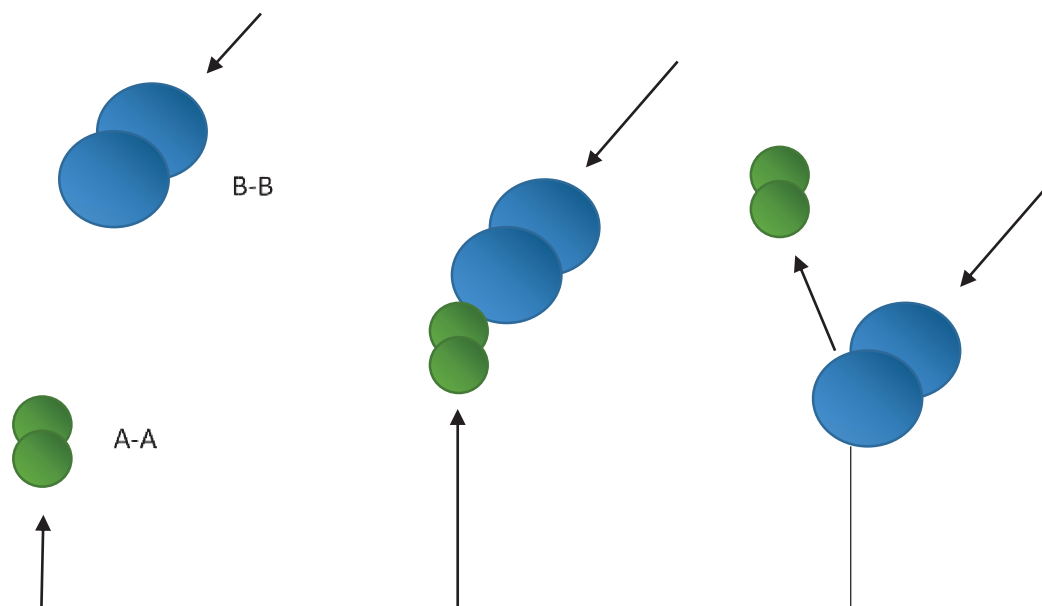


Abbildung 7: Ineffektive Kollision zweier Moleküle

Die Abbildung 8 zeigt beispielhaft eine Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen eines idealen Gases. Dabei stellt die senkrechte Linie die durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen dar. Der graue Bereich zeigt die Teilchen, deren Geschwindigkeit und somit deren Energie hoch genug ist, um zu reagieren. Die Teilchenanzahl kann man auch als Häufigkeit betrachten.

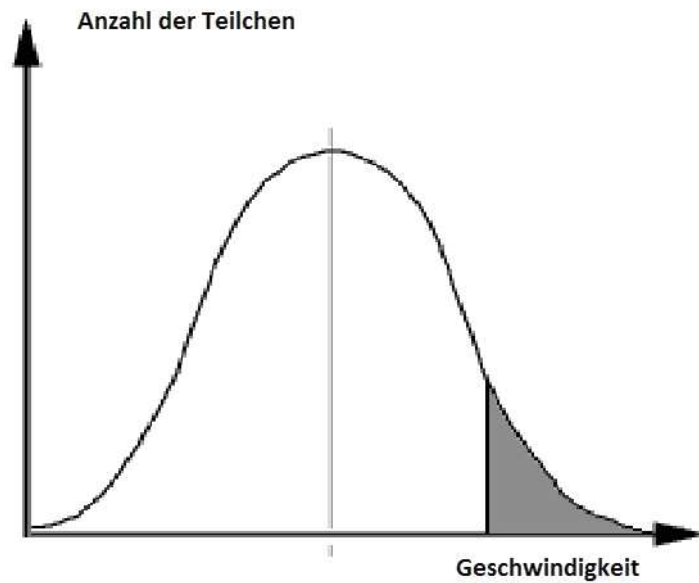


Abbildung 8: Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen eines idealen Gases<sup>13</sup>

Der Zusammenhang mit der Temperatur, der Aktivierungsenergie, der Geschwindigkeit der Teilchen sowie deren Verteilung ist in Abbildung 9 für zwei Temperaturen dargestellt. Die erhöhte Temperatur hat höhere Geschwindigkeiten und somit eine höhere Anzahl reagierender Teilchen (der graue Bereich) zur Folge.

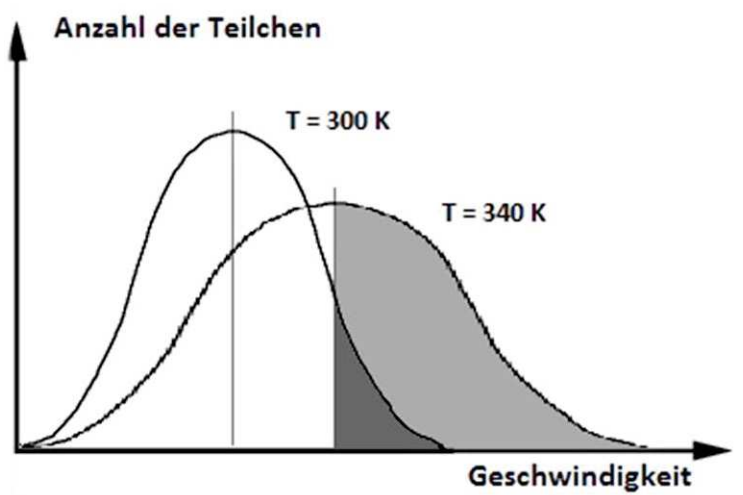


Abbildung 9: Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen für unterschiedliche Temperaturen<sup>14</sup>

Die RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel) sagt aus, dass bei einer Aktivierungsenergie von ca.  $50\text{ kJ/mol}$  und einer Temperaturerhöhung um  $10\text{ Kelvin}$  die Reaktionsgeschwindigkeit um das Doppelte bis Vierfache zunimmt. Dies ist jedoch nur als Annäherung zu verstehen.

## 3.2 Stofftransport

Die Thermodynamik beschreibt, ob ein Vorgang stattfinden kann, die Kinetik wie schnell der Vorgang abläuft. Neben dem Einfluss der Vermischung (Kapitel 2.3) und der Verweilzeitdauer ist bei der Betrachtung des Prozesses zudem der Stofftransport wichtig.

Im vorigen Kapitel wurde beschrieben, dass für eine chemische Reaktion eine gewisse Energie nötig ist, damit diese stattfinden kann. Diese Energie wird als Wärme eingetragen und führt zu höheren Geschwindigkeiten der Teilchen der Reaktanden und somit zu chemischen Reaktionen. Damit die Reaktanden jedoch miteinander reagieren können, müssen diese in derselben Phase vorliegen. Da es sich bei dem betrachteten Prozess um ein Mehrphasiges Reaktionssystem (Fluid-Feststoff-System) handelt, müssen bestimmte Komponenten die Phase wechseln.

Die Modelle der nichtkatalytischen Fluid-Feststoff-Reaktionen (Gleichungen: Gl. 3-15; Gl. 3-16; Gl. 3-17) unterscheiden sich je nach Form des Feststoffpartikels. Zusätzlich spielen die Größe des Partikels sowie deren Verteilung (bei heterogenen Feststoffen), die innere und äußere Oberfläche sowie das Partikelalter eine Rolle.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{eff}$  kann durch drei Teilprozesse beeinflusst werden

- Gasphasendiffusion
- Porendiffusion
- Oberflächenreaktion

Diese Teilprozesse können die Reaktionsgeschwindigkeit limitieren und sind stark von der Temperatur abhängig. In Abbildung 11 ist die effektive Geschwindigkeitskonstante einer heterogenen Reaktion über der Temperatur aufgetragen. In der Grafik ist zu erkennen, dass bei niedrigen Temperaturen (Zone 1) die Geschwindigkeit durch die Trägheit der chemischen Reaktion limitiert wird. In diesem Bereich nähert sich die effektive Geschwindigkeitsänderung gemäß einer homogenen Reaktion nach Arrhenius. Bei höheren Temperaturen ändert sich der Verlauf (Zone 1 zu Zone 2) und die Geschwindigkeit wird durch die Porendiffusion limitiert.

Als Porendiffusion wird der Stofftransport innerhalb einer Pore eines porösen Stoffes bezeichnet. Dieser Vorgang entsteht nach Adsorption eines Fluides. Sonderfälle sind dabei eingeschlossene Poren. Zwar unterscheidet sich der innere Stofftransport noch in weitere Teilschritte, jedoch wird hier lediglich der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt betrachtet. Abbildung 10 zeigt schematisch die Porendiffusion innerhalb eines Partikels.

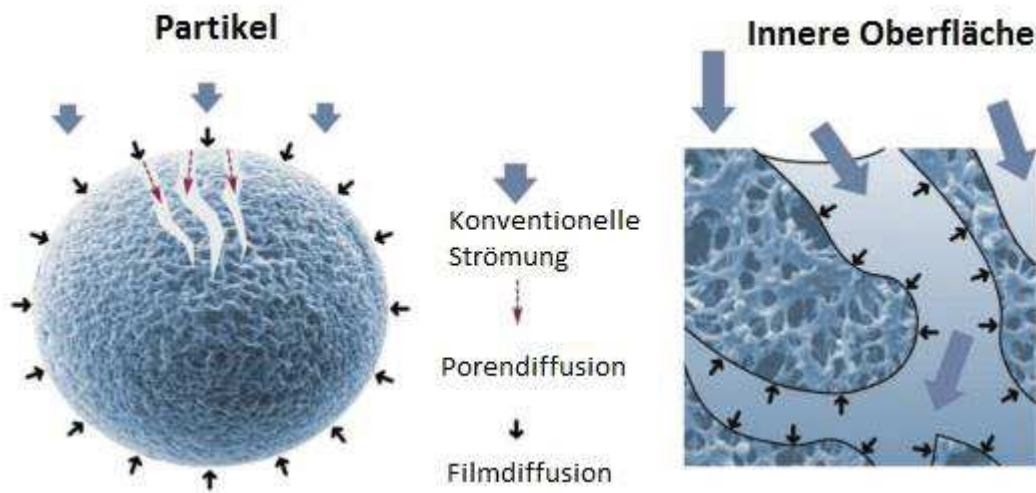


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Porendiffusion eines porösen Stoffes<sup>15</sup>

In Zone 3 limitiert die Grenzschichtdiffusion die Geschwindigkeit. Aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit ist auch die Geschwindigkeitsänderung gering. Der Stofftransport der Poren- und Gasphasendiffusion erfolgt weitaus schneller als die Oberflächenreaktionen im niedrigen Temperaturbereich. Die Gasphasengrenzschicht beschreibt einen stagnierenden Gasfilm um das reaktive Feststoffpartikel. Die Geschwindigkeit dieses äußeren Stofftransportes wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$-\frac{1}{S_{\text{au\ss en}}} \cdot \frac{\Delta N_A}{\Delta t} = k_g (C_{Ag} - C_{As}) \quad \text{Gl. 3-12}^{16}$$

$S_{\text{au\ss en}}$  : Äußere Oberfläche des Feststoffpartikels

$N_A$  : Stoffmenge des gasförmigen Reaktanden A

$k_g$  : Stofftransportkoeffizient zwischen Fluid und Feststoff

$C_{Ag}$  : Konzentration des Reaktanden A in der Bulk<sup>3</sup>-Phase

$C_{As}$  : Konzentration des Reaktanden A an der Partikeloberfläche

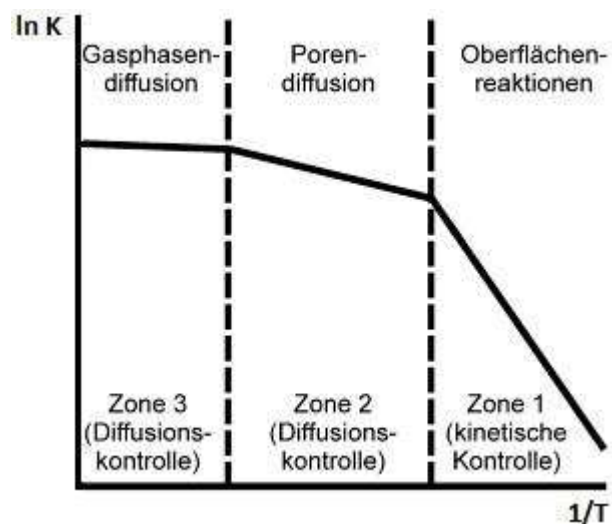


Abbildung 11: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten einer heterogenen Reaktion im Arrhenius-Diagramm<sup>17</sup>

<sup>3</sup> Bulk - Bezeichnung für den mehrheitlichen Anteil des Partikels, also abzüglich der Partikeloberfläche.

Die verschiedenen Diffusionsmodelle von nichtkatalytischen Fluid-Feststoff-Reaktionen können für poröse und unporöse Partikel in je zwei Abbauarten unterschieden werden. Bei den unporösen Partikeln findet die Reaktion an der Oberfläche der Partikel statt. Durch die Filmdiffusion wird die gasförmige Komponente adsorbiert. Bei dem aus der englischen Literatur stammenden Shrinking-Particle/Core-Modell verringert sich bei der Reaktion durch äußeren Abbau mit der Zeit das Partikel, bis es vollständig die Phase gewechselt hat.

Beim Shrinking-Unreacted-Core-Modell (auch Asche-Kern-Modell) schrumpft der reaktive Kern des Partikels mit zunehmender Reaktionsdauer. Dabei bleibt die poröse Schale des Partikels über. Durch diese Schale (bzw. Asche) kommt es zur Porendiffusion der Gase.

Im Gegensatz zu den unporösen Partikeln findet der Abbau bei porösen Partikeln auch auf der inneren Oberfläche statt. Dies kann je nach Porenstruktur zum Zerfallen des Teilchens führen, siehe Progressiv-Conversion-Modell. Dieses Modell kommt dem porösen Koks im Prozess der KUG am nächsten.

Der Sonderfall des Shrinking-Density-Modells tritt dann ein, wenn der innere Partikelabbau schneller stattfindet als der äußere. In Abbildung 12 sind die beschriebenen Partikelmodelle dargestellt.

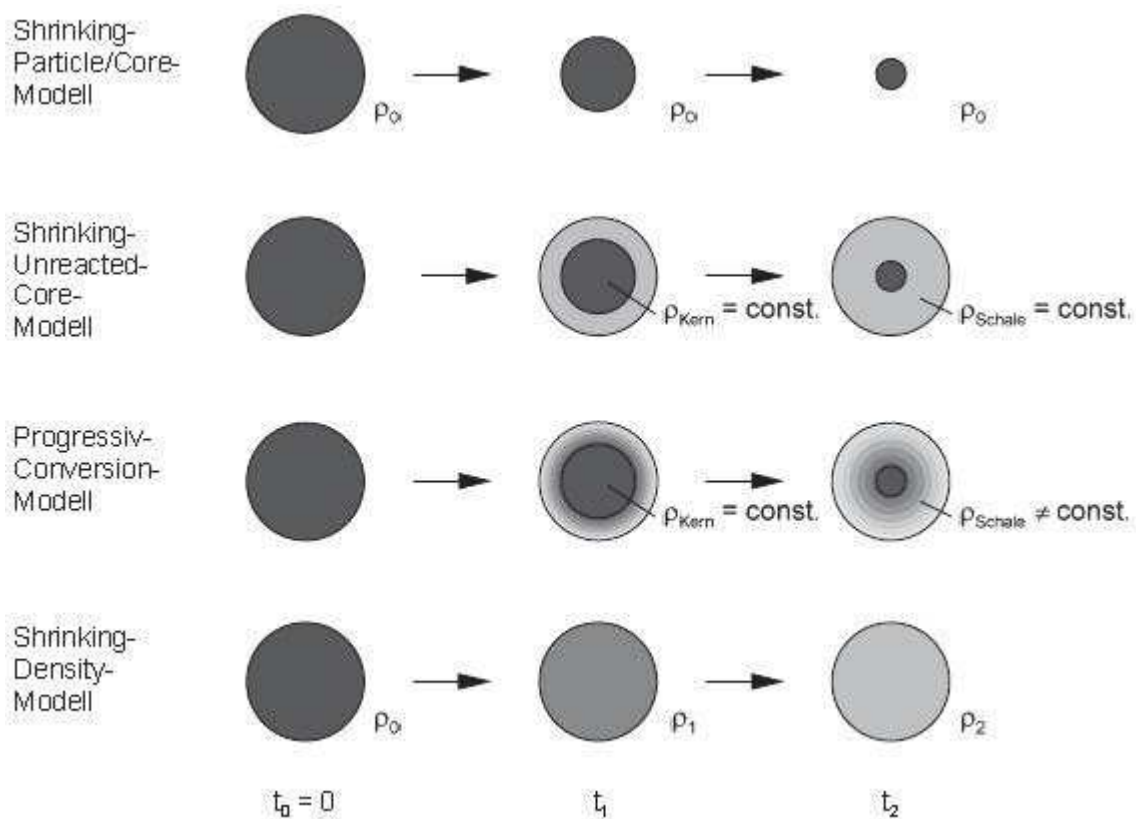


Abbildung 12: Darstellung verschiedener Partikelabbaumodelle für Nichtkatalytische Fluid-Feststoff-Reaktionen <sup>18</sup>

### 3.3 Chemische Reaktionen

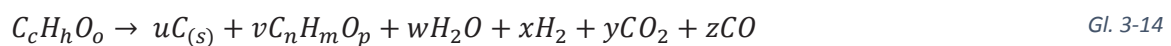
Während der adsorbierte Wasseranteil bei Vergasungsreaktionen organischer Edukte bei 100 °C zu sieden beginnt, löst sich spätestens bei 200 °C der restliche Wassergehalt der organischen Komponente aus der Feststoffmatrix. Ab diesem Punkt beginnen die pyrolytischen Zersetzungsprozesse. Zunächst werden Kohlendioxid und geringe Mengen organischer Säuren frei. Mit steigender Temperatur erhöht sich auch die Geschwindigkeit der Umsetzung. Es entstehen energiereiche Gase wie Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff. Dabei werden feinste Tröpfchen organischen Materials aus der Feststoffmatrix mit herausgerissen, es kommt zu Rauchbildung.

Diese langkettigen Kohlenwasserstoffe werden auch als Teer bezeichnet und sind toxisch. Als Feststoff bleibt lediglich der Kohlenstoff in Form von Koks über. Durch das Umwälzen des Materials kommt es bereits zum Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen. Abhängig von der Temperatur kommt es zu den folgenden wichtigsten Reaktionen:

Trocknung (100-200 °C):



Pyrolyse (200-280 °C):

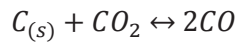


Neben der Toxizität ist der Teergehalt im Brenngas ein großes Hindernis zur motorischen Verstromung, da dieser kondensiert, sobald er abkühlt und sich ablagert. Der Brenngasteergehalt ist vom gewählten Vergasungsverfahren (vorheriges Kapitel) abhängig und liegt bei 1 bis 150  $g_{Teer}/m^3$  i.N., BG.<sup>19</sup>

Vergasung (ab 500 °C):

Bei der Vergasung reagiert der feste Kohlenstoff mit dem Vergasungsmittel, in diesem Prozess mit Wasser und den restlichen Gaskomponenten. Es finden hauptsächlich folgende drei Reaktionen statt.

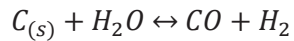
Boudouard-Reaktion:



$$\Delta H = +159,9 \text{ kJ/mol}$$

Gl. 3-15

Heterogene Wassergasreaktion:



$$\Delta H = +118,5 \text{ kJ/mol}$$

Gl. 3-16

In Abbildung 13 sind die prozentualen Volumenanteile der Reaktanden in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Am Verlauf der Reaktion erkennt man deutlich, dass sich bei der Boudouard-Reaktion bei 1.000 °C das Kohlenstoffdioxid fast vollständig zu Kohlenmonoxid wandelt. Ebenso verhält sich das Wasser bei der heterogenen Wassergasreaktion bei 1.000 °C und Umgebungsdruck.

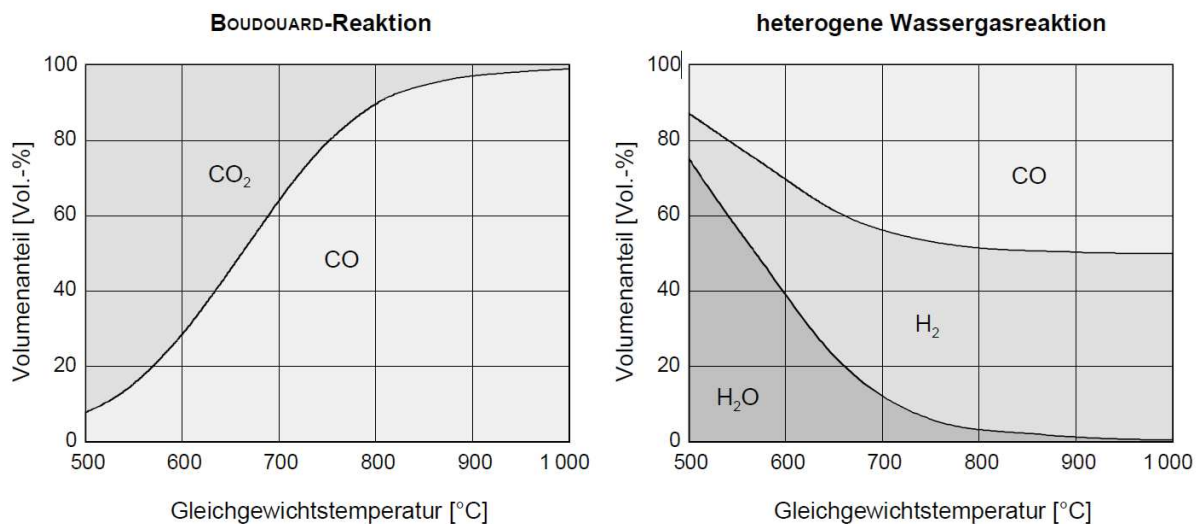
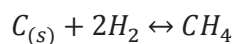


Abbildung 13: Gleichgewichts-Gaszusammensetzung der BOUDOUARD- und heterogenen Wassergasreaktion für 1 bar und jeweils 1mol Ausgangsstoffmenge<sup>20</sup>

Heterogene Methanbildungsreaktion:



$$\Delta H = -87,5 \text{ kJ/mol}$$

Gl. 3-17

Zusätzlich reagieren auch die bei der Pyrolyse entstandenen Stoffe miteinander.



Homogene Wassergasreaktion:



Homogene Methanbildungsreaktion:



Die Rückreaktion der Methanbildungsreaktion wird allgemein als Steam Reforming bezeichnet. Neben Methan können auch weitere Kohlenwasserstoffe wie z.B. Ethan, Ethen, Propan etc. dieselbe Reaktion durchlaufen.

Teerzerfall:



Da die meisten Reaktionen endotherm sind, ist eine äußere Wärmezufuhr für den Gesamtprozess erforderlich.<sup>21</sup>

Aus der Holz-/Kohlevergasung ist bekannt, dass die Pyrolyse von Holzschnitzeln schneller abläuft als der Abbau des Kohlenstoffes. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von einer Vielzahl von Faktoren abhängig ist, kann sie für eine bestimmte Reaktion nicht verallgemeinert werden. Um ein Verständnis der Abläufe und Geschwindigkeit zu bekommen, eignet sich nur der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten relativ untereinander. In Tabelle 4 sind die wichtigsten chemischen Reaktionen und deren Geschwindigkeiten aufgestellt. Als Vergleichsreaktion dient die Boudouard-Reaktion. Die relativen Reaktionsraten beziehen sich auf die Biomassevergasung bei einer Temperatur von 800 °C und einem Druck von 1 bar.

Tabelle 4: Relative Reaktionsrate für Biomassevergasung bei 800°C und 1 bar.<sup>22</sup>

Teilprozess	Reaktion	Relative Reaktionsrate
Pyrolyse	Gl. 3-14	10 <sup>6</sup>
Heterogene Wassergasreaktion	Gl. 3-16	3
Boudouard-Reaktion	Gl. 3-15	1
Heterogene Methanbildungsreaktion	Gl. 3-17	10 <sup>-3</sup>

### 3.4 Thermodynamisches Gleichgewicht

Um es vereinfacht auszudrücken liegt ein Gleichgewicht eines Systems zwischen Edukten und Produkten dann vor, wenn es makroskopisch zu keiner weiteren Änderung kommt. Dieses Gleichgewicht stellt sich dann ein, wenn zwischen den Teilchen im betrachteten System keine Energiedifferenzen vorliegen. Anders formuliert, besteht in einem System an dem Punkt der minimalen Energiedifferenz ein Gleichgewicht. Systeme streben stets den Gleichgewichtszustand an.

Mit Hilfe des thermodynamischen Gleichgewichts soll die Produktgaszusammensetzung berechnet werden. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Grundlagen zur Berechnung erläutert.

#### 3.4.1 Die freie Enthalpie

In einem thermodynamischen System wird die Energieänderung als freie Enthalpie oder Gibbs-Energie  $G$  bezeichnet. Die Änderung der freien Enthalpie gibt an, ob eine Reaktion exergon/endergon abläuft oder sich im Gleichgewicht befindet. Man spricht davon, ob eine Reaktion freiwillig oder unfreiwillig stattfindet.

Die freie Enthalpie (Gibbs-Energie)  $G$  ist definiert nach:

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S \quad \text{Gl. 3-21}$$

Werden die Zustandsgrößen Druck, Volumen und absolute Temperatur des Systems als konstant oder vernachlässigbar betrachtet, zeigt sich die Abhängigkeit der Minimierung von  $G$  als Balance zwischen minimaler innerer Energie  $U$  und der maximalen Unordnung (Entropie)  $S$ . Ein System strebt stets den Zustand minimaler Energie, also das Gleichgewicht, an. Daher kann der Term  $(-S)$  als Ordnung betrachtet werden, die das System anstrebt. Diese Interpretation soll lediglich als Vereinfachung der Gleichung dienen. Als Annäherung geeignet, im Allgemeinen jedoch nicht ganz ausreichend.<sup>23</sup>

Die Energiedifferenz  $\Delta G$  in einem System ist maßgeblich von der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und der daraus resultierenden Entropieänderung  $\Delta S$  abhängig. Eine Abgabe der Wärme des Systems an seine Umgebung führt unweigerlich zur Erhöhung der Unordnung der Umgebung. Somit muss die aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  resultierende Entropieänderung  $\Delta S$  negativ sein.

Die Entropie, die Enthalpie und die freie Enthalpie sind Zustandsgrößen. Zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  werden jeweils die Differenzen des Anfangs- und Endzustands des Systems betrachtet, nie der Weg.

Mit der Gleichung 3-22 für die Enthalpie:

$$H = U + pV \quad \text{Gl. 3-22}$$

Gilt für die freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gl. 3-23}$$

Daraus definiert sich die Freie Enthalpie G:

$$G = H - TS \quad \text{Gl. 3-24}$$

Nimmt in einem Prozess die Gesamtentropie zu, verläuft dieser nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik freiwillig ab. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt:

$\Delta G < 0$  , die Reaktion läuft freiwillig (exergon) ab.

$\Delta G > 0$  , die Reaktion läuft unfreiwillig (endergon) ab.

$\Delta G = 0$  , das System befindet sich im Gleichgewicht.

Die Begriffe exergon und endergon sind nicht gleichzusetzen mit exotherm und endotherm. Auch wenn freiwillige Reaktionen zumeist exotherm sind, ist die Reaktionsenthalpie kein ausreichender Faktor. Die Tabelle 5 gibt einen Überblick darauf, inwiefern die Größen Enthalpie und Entropie die freie Enthalpie bestimmen.<sup>24</sup>

Tabelle 5: Einfluss der Vorzeichen von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  auf den freiwilligen Ablauf einer Reaktion<sup>25</sup>

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaktion läuft
-	+	-	Stets freiwillig ab
+	-	+	Nicht freiwillig ab
-	-	- bei niedrigem T + bei hohem T	Bei niedrigen Temperaturen freiwillig, bei hohen Temperaturen nicht
+	+	+ bei niedrigem T - Bei hohem T	Bei hohen Temperaturen freiwillig, bei niedrigen Temperaturen nicht

### 3.4.2 Die freie Standardenthalpie

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  bezeichnet die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  unter Standardbedingungen, d.h. bei einem Normdruck von 1 bar und einer Temperatur von 25 °C. Diese Bedingungen gelten auch für die Reaktanden und Produkte der jeweiligen Reaktion. Die freie Standard-Reaktionsenthalpie lässt sich ebenso wie die Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta H^0$  aus den freien Standard-Bildungsenthalpien der an der Reaktion beteiligten Stoffe berechnen (siehe Berechnung im Kapitel 4.4 Cellulose).

Die freie Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta G_f^0$  ist die freie Reaktionsenthalpie einer Verbindung, bei der 1 mol der Verbindung aus den Elementen im Standardzustand entsteht. Die freie Standard-Bildungsenthalpie für jedes Element ist im Standardzustand Null.

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^0(\text{Edukte}) \quad \text{Gl. 3-25}$$

Neben der Berechnung der freien Enthalpie anhand der  $\Delta H$  und  $\Delta S$  Abhängigkeit und der Berechnung der Standardenthalpie  $\Delta G^0$  kann die freie Enthalpie auch anhand von elektrochemischen Messungen und aus den Gleichgewichtskonstanten wie folgt (siehe Gl. 3-29) bestimmt werden.

Die freie Enthalpie lässt sich mit Hilfe der Aktivität  $a$  und der freien Standard-Enthalpie für jeden Zustand bestimmen. Es gilt:

$$G = G^0 + RT \cdot \ln a \quad \text{Gl. 3-26}$$

Die Aktivität  $a$  ist ein Ausdruck für die Konzentration. Im Standardzustand ist die Aktivität einer reinen Substanz  $a = 1$ . Daraus folgt  $G = G^0$ . Ein ideales Gas unterliegt im Standardzustand einem Druck von 1 bar. Unterliegt es einem Druck von 0,5 bar, so ist die Aktivität  $a = 0,5$ .

Um die Änderung der freien Enthalpie an einem bestimmten Zeitpunkt der Reaktion zu bestimmen, wird anstelle der Aktivität ein Term der Konzentration eingesetzt, der aus dem Massenwirkungsgesetz bekannt ist.

Massenwirkungsgesetz:



(Großbuchstaben = Chemische Verbindung; Kleinbuchstabe = stöchiometrischer Faktor)

Gilt für die Gleichgewichtskonstante  $K$  folgendes Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} \quad \text{Gl. 3-28}$$

Daraus folgt für die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)} \quad \text{Gl. 3-29}$$

Im Gleichgewichtszustand gilt  $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)} \quad \text{Gl. 3-30}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{Gl. 3-31}$$

Über diesen Ansatz lässt sich für jeden Abschnitt einer Reaktion anhand der freien Standardenthalpie und der Konzentration die freie Enthalpie berechnen.<sup>26</sup>

In Abbildung 14 ist die Änderung der freien Enthalpie einer Gleichgewichtsreaktion anhand des Stoffumsatzes dargestellt. Durch die Rückreaktion wird kein vollständiger Eduktumsatz erreicht.

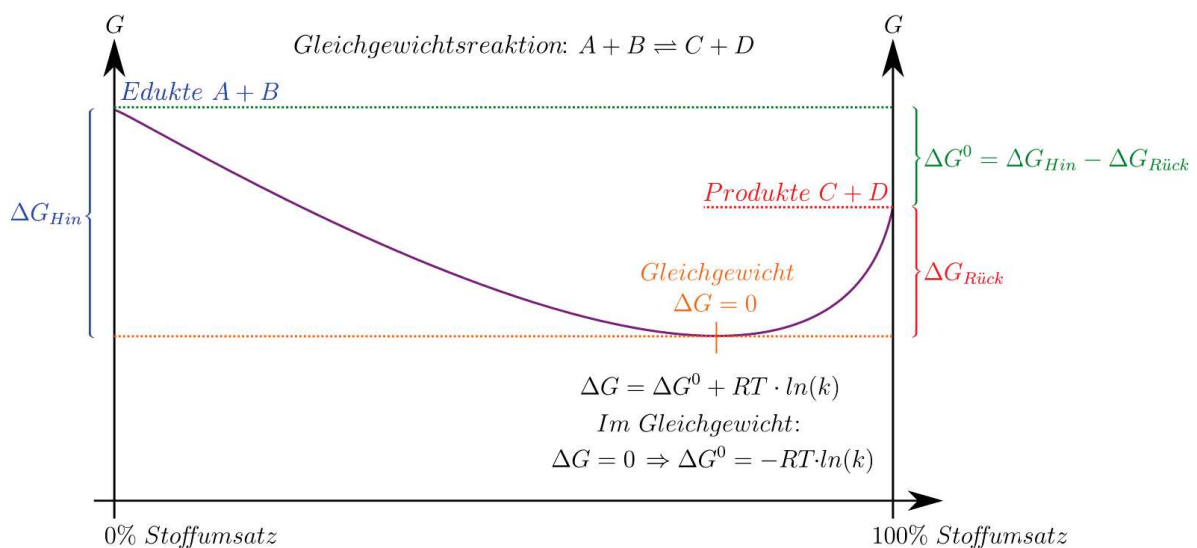


Abbildung 14: Änderung der freien Enthalpie während einer Gleichgewichtsreaktion<sup>27</sup>

### 3.5 Modellvergleich

Abhängig von dem Anwendungsbereich haben die Modelle der Kinetik und die der Thermodynamik ihre Vor- und Nachteile, um einen Prozess darzustellen. Während sich die Kinetik besonders bei niedrigen Temperaturen den realen Prozessen nähert, kann die Modellentwicklung aufgrund der zahlreichen Abhängigkeiten auch um ein vielfaches komplexer werden.

Bei hohen Temperaturen kann das thermodynamische Modell zuverlässige Vorhersagen treffen. Jedoch kann die nicht betrachtete Kinetik auch zu stark abweichenden Ergebnissen führen. Aus der Literatur der Holz-, Biomasse- und Kohlevergasung sind solche Abweichungen der theoretischen und praktischen Ergebnisse bereits bekannt. Welches Modell sich besser eignet, ist von dem Prozessaufbau und den Randbedingungen abhängig. Als wichtigste sind dabei die Vergasungstechnologie, die Prozesstemperatur und die Verweilzeit zu nennen.

Besonders bei Festbettreaktoren eignet sich zur Berechnung der Gaszusammensetzung das thermodynamische Modell. Ob sich bei den chemischen Reaktionen jedoch ein Gleichgewicht einstellt, ist wiederum abhängig von der Verweilzeit und der Prozesstemperatur. Dies sind im Prozess der KUG unter anderem die wichtigsten Einflussfaktoren. Anhand des Verlaufes der Boudouard-Reaktion und heterogenen Wassergasreaktion (Abbildung 13: Gleichgewichts-Gaszusammensetzung der BOUDOUARD- und heterogenen Wassergasreaktion für 1 bar und jeweils 1mol Ausgangsstoffmenge) ist zu erkennen, dass erst bei einer Temperatur  $>1.000\text{ °C}$  das Gleichgewicht zu den Produkten verschoben wird.

Damit sich im realen Prozess ein Gleichgewicht ergibt, muss ein ausreichender Gas-Feststoff-Kontakt gegeben sein. Da die Durchmischung in Festbettvergasern im Vergleich zu Bewegtbettvergasern gering ist, muss zum Erreichen des Gleichgewichts eine ausreichende Verweilzeit gegeben sein. Da die Geschwindigkeit im thermodynamischen Simulationsmodell nicht betrachtet wird, kann es sonst zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Durch den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten aus Tabelle 4 kann die heterogene Methanbildungsreaktion als langsamste Reaktion betrachtet werden. Viele thermodynamisch mögliche Reaktionen verlaufen aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie verlangsamt oder gar nicht ab. Man spricht von einer kinetisch gehemmten Reaktion. Aus der Literatur zur Biomasse ist von Arbeiten bekannt, dass zumindest bei Prozessen mit Wirbelschichtvergasern die Reaktionen mit geringen relativen Reaktionsraten kein Gleichgewicht erreichen und es somit zu unterschiedlichen theoretischen und experimentellen Ergebnissen kommt.<sup>28</sup>

Um schneller ein thermodynamisches Gleichgewicht von kinetisch gehemmten Reaktionen zu erreichen, können Katalysatoren verwendet werden. Diese senken die nötige Aktivierungsenergie, ohne dabei verbraucht zu werden. Die Gleichgewichtslage wird durch einen Katalysator jedoch nicht verändert. Die Oberfläche des Katalysators kann mit den Edukten wechselwirken und eine Zwischenstufe (oder auch Übergangszustand) bilden.

Die Wechselwirkungen können so stark sein, dass sie den Zusammenhalt der Atome des Edukts schwächen und somit eine geringere Aktivierungsenergie benötigt wird, um die Edukte miteinander reagieren zu lassen. In Abbildung 15 wird der Einfluss eines Katalysators auf die Aktivierungsenergie und somit auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit schematisch dargestellt. Die ohne den Katalysator aufzubringende Aktivierungsenergie (gestrichelte Linie) ist deutlich höher.

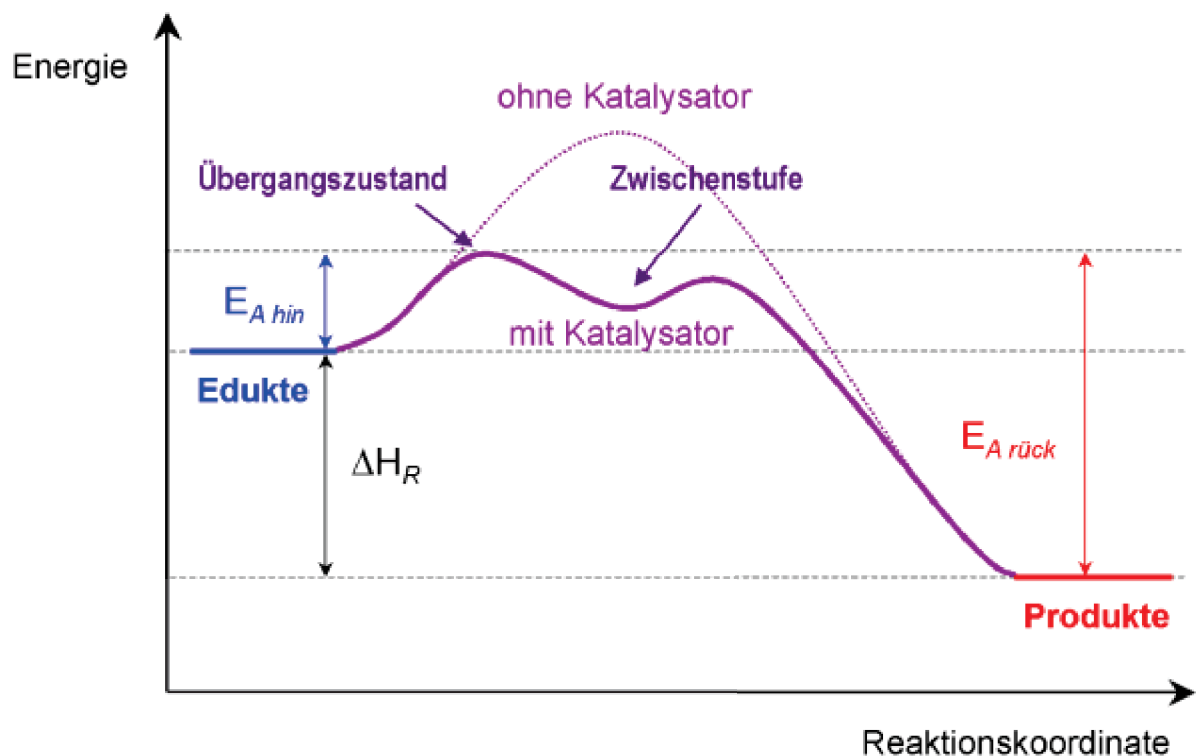


Abbildung 15: Darstellung eines Energieprofils einer Katalyse<sup>29</sup>

## 3.6 Reaktortypen

Um einen Prozess möglichst genau zu simulieren, muss der ideale Reaktortyp gewählt werden. Chemcad bietet verschiedene Reaktortypen zur Simulation. Diese werden im Folgenden erläutert.

### 3.6.1 Stoichiometric Reactor (REAC)

Der Stöchiometrische Reaktor ist der einfachste Reaktortyp. Mit ihm ist lediglich die Stoff- und Energiebilanz für nur eine Reaktion möglich. Zur Simulation werden die an der Reaktion beteiligten Stoffe und die Reaktionskoeffizienten benötigt. Thermisch kann der Reaktor adiabatisch, isotherm oder bei einer spezifischen Wärmeleistung betrieben werden. Dabei werden kinetische oder Gleichgewichtseffekte nicht berücksichtigt. Daher ist dieser Reaktortyp nicht geeignet um den KUG Prozess zu simulieren.

Der Stöchiometrische Reaktor findet seine Anwendung bei einfachen gasförmigen, flüssigen und festen Reaktionen.

### 3.6.2 Batch Reactor (BREA)

Der Batch- oder auch Satzreaktor simuliert einen diskontinuierlichen, instationären Reaktor in der Flüssigphase. Standardmäßig werden die Berechnungen nach Arrhenius durchgeführt, mit VBA ist jedoch auch ein beliebig anderes Rechenmodell möglich. Mit dem Batch Reaktor ist es möglich, eine beliebige Anzahl von gleichzeitigen Reaktionen zu simulieren. Dazu werden die korrekte Stöchiometrie und das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion benötigt. Im Gegensatz zum Stöchiometrischen Reaktor sind sieben verschiedene thermische Modi möglich, beispielsweise anhand spezifischer Zeit/Wärmeleistungs-Profile.

Die Einstellmöglichkeiten des Batchreaktors sind weit umfassend, so können auch Gleichgewichtsreaktionen und kinetische Aspekte berücksichtigt werden. Interessant sind die Spezifikationen des Reaktors an sich (Reaktorwanddicke, Wandtemperatur, Reaktorvolumen etc.). So kann auch der Wärmeeintrag anhand numerischer Lösungsverfahren genauer betrachtet werden.

Der Batchreaktor findet seine Anwendung unter anderem bei Bioreaktionen. Da sich die Simulation jedoch auf Flüssigphasen beschränkt, ist der Batchreaktor für die zu simulierenden Gas-Feststoff-Reaktionen nicht geeignet.



### 3.6.3 Equilibrium Reactor (EREA)

Mit dem Equilibriumreaktor können simultane Reaktionen simuliert werden. Dazu werden die Gleichgewichtsparameter nach van't Hoff definiert. Im Gegensatz zum Batchreaktor sind auch gasförmige und feste Reaktionen möglich. Somit können auch Vergasungs- oder Verbrennungsreaktionen simuliert werden. Der Reaktortyp verfügt über drei spezielle Modi. Neben dem „General equilibrium reactor“, bei dem sich bis zu 300 Reaktionen berechnen lassen, gibt es einen „Shift reactor“ und einen „Methanation reactor“, bei denen die namensgebenden Reaktionen bereits hinterlegt sind. Alle dazu hinterlegten Daten sind vom National Bureau of Standards ermittelt. Der Equilibrium Reaktor lässt eine Vielzahl von Parametereinstellungen zu. Nachteilig ist jedoch, dass jede einzelne Reaktionsgleichung sowie die dazugehörige Stöchiometrie eingegeben und somit bekannt sein muss. Daher kommt dieser Reaktortyp ebenfalls nicht in Frage.

### 3.6.4 Kinetic Reactor (KREA)

Der kinetische Reaktor lässt zwei idealisierte Reaktormodelle zu. Den kontinuierlichen idealen Rührkessel (Continuously stirred Tank reactor - CSTR) und das ideale Strömungsrohr (Plug-flow-reactor - PFR). Bis zu 300 simultane Reaktionen sind möglich. Zudem verfügt der kinetische Reaktor über zwei Modi.

Im Design Mode (Auslegungsmodus) berechnet die Software anhand von Prozessdaten das nötige Reaktorvolumen. Im Rating Mode (Leistungsmodus) wird dem Programm das vorhandene Reaktorvolumen gegeben und Chemcad berechnet die nötigen Randbedingungen. In beiden Reaktormodellen kann die Reaktion in der Flüssigkeitsphase oder in der Gasphase simuliert werden. Mischphasen sind zwar möglich, jedoch kann die Reaktion nur in einer Phase berechnet werden.

Der kinetische Reaktor setzt die Priorität zur Berechnung in der Reaktionszeit und den Reaktormaßen. Dabei wird als Standardalgorithmus Arrhenius verwendet. Um eine Reaktion im kinetischen Reaktor zu simulieren, sind die Gleichung und die korrekte Stöchiometrie der Reaktion nötig. Zusätzlich bedarf es der zur Kinetik notwendigen Variablen. Dies sind (nach Arrhenius) die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Frequenzfaktor A.

Zur Simulation des gesamten KUG Prozesses ist der kinetische Reaktor nicht geeignet, da der Reaktor kein Gleichgewicht berechnet und die Nachreaktion aus einer Mischphase von festem Kohlenstoff und gasförmigen Kohlen-Wasserstoffen besteht. Zudem müssen alle chemischen Reaktionen des Prozesses sowie deren kinetische Parameter bekannt sein.

### 3.6.5 Gibbs Free Energy Reactor (GIBS)

Im Gegensatz zum Equilibrium Reaktor berechnet der Gibbsreaktor das thermodynamische und chemische Gleichgewicht eines Gemisches ohne dass Reaktionsgleichungen angegeben werden müssen. Für die Simulation werden Wärme- und Stoffbilanzen erstellt. Anhand des Umsatzes, der Zusammensetzung und der thermischen Randbedingungen wird durch die Minimierung der Gibbs-Energie eine Gesamtmassenbilanz berechnet. Bei der Minimierung der freien Gibbs-Energie werden alle Komponenten in der Berechnung berücksichtigt.

Neben den an der Reaktion beteiligten Stoffen werden die Informationen der Ein- und Ausgangsströme, die Temperatur und der Druck benötigt. Eine Reaktionsstöchiometrie ist nicht notwendig. Der Reaktor kann mit einer spezifizierten flüssigen Phase, einer Dampfphase oder als Mischphasenreaktor betrieben werden. Die Wärmebilanz des Reaktors kann als isotherm bei einer bestimmten Temperatur eingetragen oder als zugeführte Wärmeleistung definiert werden. Die thermischen Randbedingungen werden vor der Simulation bestimmt.

Um mit benutzerdefinierten Stoffen zu arbeiten, muss mindestens die molare Masse sowie die freie Bildungsenergie und die Wärmekapazität bekannt sein.

#### **Methode:**

Der Gibbsreaktor basiert auf dem Prinzip, dass ein chemisches Gleichgewicht am Minimalwert der freien Gibbs-Energie erreicht ist. Um die Gesamtenergie zu minimieren, werden Gleichgewichtskonstanten nicht berücksichtigt. Vielmehr werden die möglichen Reaktionen berücksichtigt und anhand eines allgemeinen mathematischen Lösungsverfahrens ein Minimum an freier Energie im System berechnet. Sofern die möglichen Reaktionen bekannt sind, kann ohne vorherige chemische Kenntnisse jedes Reaktionssystems simuliert werden.

Die somit erzielte Lösung erfüllt sämtliche thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Um dasselbe Resultat mit dem Equilibrium Reaktor zu erzielen, sind die Gleichgewichtskonstanten und die Kenntnis sämtlicher beteiligter Reaktionen erforderlich.

Ergebnisse dieses Verfahrens folgen der thermodynamischen Berechnung des chemischen Gleichgewichtes und sind streng theoretisch. Inwieweit kinetische Randbedingungen die Einstellung dieses Gleichgewichtes verhindern, kann nicht berechnet werden. Aus diesem Grund sollten unrealistische Ergebnisse oder Parameter aus der Berechnung entfernt werden, sofern dies möglich ist.

Da die Methode der allgemeinen freien Energieminimierung jegliche mögliche Reaktionen berücksichtigt, hat es den Vorteil, dass keine wichtigen Reaktionen versehentlich aus der Betrachtung ausgeschlossen werden. Auch wenn dies den Rechenaufwand erhöht.<sup>30</sup>

Da zur Simulation des KUG Prozesses das thermodynamische Gleichgewicht gefragt ist und es sich bei den Reaktionen um mehrere Phasen handelt, kommen lediglich der Equilibriumreaktor und der Gibbsreaktor zur Berechnung in Frage. Weil uns jedoch nicht alle chemischen Reaktionen des Prozesses bekannt sind, stellt die Simulation mit dem Gibbsreaktor die beste Lösung dar.

## 4 Physiko-chemische Daten des Ausgangsmaterials

Ziel der Simulation ist es, einen komplexen thermochemischen Prozess möglichst genau abzubilden, um am Ende ein Simulationsmodell zu erzeugen, bei dem Produkte und Edukte sich dem realen Prozess annähern. Um dieses Ziel zu verwirklichen und Fehlerquellen gering zu halten, ist es sinnvoll, ein möglichst einfaches Modell zu verwirklichen und dieses dem realen Prozess immer weiter anzunähern. Als Simulationssoftware wurde CHEMCAD genutzt.

Das erste und einfachste Modell bestand lediglich aus einem Gibbsreaktor sowie nur einem Ein- und Ausgangsstrom. Damit die Software überhaupt ein thermodynamisches Gleichgewicht berechnen kann, benötigt es die Edukte und Produkte der Reaktionen. Dabei muss immer die korrekte Stöchiometrie beachtet werden.

Da es sich bei den Edukten zumeist um Reststoffe handelt, die aus einer Vielzahl an Stoffen bestehen, muss zunächst ein Referenzmaterial definiert werden. Dazu dienen chemische Laboranalysen der KUG. Aufgrund der höheren Anzahl an Analysen wurde für die ersten Versuche ein Referenzmaterial gewählt, das aus der Shredder-Leicht-Fraktion (SLF) besteht.

Ein Referenzmaterial aus einer Shredder-Leicht-Fraktion zu definieren ist jedoch schwierig, da es eine sehr heterogene Zusammensetzung aufweist. Dies bestätigen auch die Analyseergebnisse der KUG. Um eine SLF zu charakterisieren, spielt immer das verwendete Shreddervormaterial eine Rolle. So kann dieses aus Altautos, sogenannter Weißer Ware (Elektronikgeräte) oder aus Misch- und Sammelschrott bestehen.<sup>31</sup>

Die aus der Tabelle 6 entnommenen Analysedaten dienen zur Bestimmung des Referenzmaterials. Um ein einfaches Modell zu wählen, wurden sämtliche Kunststoffe zusammengefasst und als Referenzmaterial der am häufigsten verwendete Kunststoff Polyethylen gewählt. Die organischen Materialien wurden ebenfalls zusammengefasst und deren Hauptbestandteil Cellulose als Referenz verwendet. Somit ergibt sich ein Dreistoffgemisch aus Polyethylen, Cellulose und inertem Material.

Da sich Polyethylen und Cellulose nicht in der Stoffdatenbank von Chemcad befindet, wurden eigene Komponenten auf Basis von Literaturwerten und aus Berechnungen unter standardisierten Bedingungen erstellt.

Tabelle 6: Zusammensetzung des Eingangsmaterials: <sup>32</sup>

Material	Masse [g]			
Styropor	13	}	Polyethylen [g]	[Massen-%]
Polystyrol	1			
Polyethylen	22		60	29,13
Duroplast	24			
Holz	11	}	Cellulose [g]	
Pappe / Papier	14			
Cellulose/Textil	15		139	67,48
Cellulose	99			
			Inert [g]	
Metall	7		7	3,40
<b>Gesamt</b>	206			

#### 4.1 Stoffdaten Modell

Das eingesetzte Simulationsprogramm CHEMCAD der Firma Chemstations Inc. bringt von Hause aus eine sehr umfangreiche Bibliothek an chemischen Grundsubstanzen mit. Es sind bereits weit über 2000 unterschiedliche Substanzen mit ihren chemischen, physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften registriert. Somit steht dem Anwender eine große Auswahl von weit verbreiteten Stoffen zur Verfügung, mit denen verschiedene Aufgaben simuliert werden können. Aufgrund des Anforderungsprofils des Programms, der Simulation verfahrenstechnischer Problemstellungen, sind die meisten der Substanzen Flüssigkeiten oder Gase. Diese nehmen in der chemischen Verfahrenstechnik die größte Rolle ein. Doch Stoffe, die bei Umgebungstemperatur flüssig oder gasförmig sind, bestehen in der Regel aus recht kleinen Molekülen mit wenigen beteiligten Atomen.

Soll nun, wie in diesem Fall, ein pyrolytischer Zerfallsprozess simuliert werden, dann sind dabei langkettige und komplexe Makromoleküle beteiligt, die unter dem Einfluss der Wärme zerfallen und kleinere Moleküle bilden. Es besteht also die Notwendigkeit für den Anwender Stoffe, die nicht in der Bibliothek vorhanden sind, selbstständig durch die Eingabe bekannter Eigenschaften dem Simulationsprogramm zugänglich zu machen. Dafür bietet CHEMCAD den nötigen Editor. Das heißt konkret, dass in die Software integrierte Algorithmen, die verschiedene chemische Modelle abbilden, aus durch den Anwender eingegeben Stoffeigenschaften, wie beispielsweise den molekularen Aufbau oder den Siedepunkt, Rückschlüsse auf weitere thermodynamische Eigenschaften ziehen können.

Je nach Verfügbarkeit der erforderlichen Daten oder der Aufgabenstellung bietet CHEMCAD verschiedene Herangehensweisen an.

„Pseudo-Komponente“:

Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines Stoffes über diese Eingabemethode muss dem Benutzer lediglich der Siedepunkt bekannt sein. Anschließend errechnet das Programm eine idealisierte Komponente durch verschiedene Modelle über die Parameter, Molare Masse und kritische Temperatur/Druck.

Diese Eingabemethode ist aufgrund der wenigen Informationen entsprechend ungenau und in weiten Teilen lediglich eine grobe Abschätzung. Zum Einsatz kommt sie häufig bei der Simulation der Rektifikation mehrphasiger Stoffgemische. Dabei wird auf mathematischem Wege versucht, Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte oder azeotrope Punkte zu ermitteln.

Das bedeutet auch, dass diese Methode der Komponentendefinition für die Simulation von pyrolytischen Vorgängen wenig geeignet ist, da in diesem Falle weniger die Partialdrücke und Konzentrationen als vielmehr stöchiometrische Daten und molekülinterne Bindungskräfte von Interesse sind.

Gruppenbeitragsmethoden:

Die grundlegende Idee der Gruppenbeitragsmethoden besteht darin, bestimmte Stoffeigenschaften aus den fragmentierten Bestandteilen des Moleküls additiv zu bestimmen. An welchen Stellen ein Molekül geteilt werden muss, um elementare Zusammenschlüsse zu definieren, entscheidet sich je nach theoretischem Ansatz und Herangehensweise. Meist sind dies die funktionellen Gruppen eines Moleküls. Dies ist ein in der technischen Chemie und der Verfahrenstechnik weit verbreitetes Verfahren, um benötigte Parameter in der Prozesssimulation bereitstellen zu können.

Da es eine nahezu unendliche Anzahl reiner Stoffe gibt, kann durch die Kenntnis des Wechselspiels von elementaren Gruppen das Verhalten beliebiger Stoffe, die puzzleartig aus jenen Gruppen zusammengesetzt sind, theoretisch bestimmt werden. Eine solche Eigenschaft ist beispielsweise das Verhalten des Stoffes in einem Mehrkomponentengemisch. Es können also Daten geliefert werden, ohne experimentell eine Vielzahl unterschiedlichster Gemische herzustellen und untersuchen zu müssen.

Mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethoden können Aussagen zur kritischen Temperatur, zum kritischen Druck und zum kritischen Volumen als auch zum Siedepunkt, zur Wärmekapazität, zur Viskosität und zu Phasenübergangswärmen getroffen werden.

Als Basis der Gruppenbeitragsmethode werden Stoffdaten experimentell ermittelt. Diese Datenbanken dienen dann der Simulation von z.B. Faktendatenbanken wie der Beilstein-Datenbank der organischen Chemie, die Dortmunder Datenbank (DDB) oder der DIPPR 801-Datenbank.

„Joback-Methode“ :

Die Joback-Methode ist eine verbreitete Gruppenbeitragsmethode zur Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften. Diese Methode verwendet ausschließlich additive Gruppenbeiträge ohne Wechselwirkungen.<sup>33</sup>

„UNIFAC-Methode“:

Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients

Die UNIFAC-Methode ist eine Erweiterung der Joback-Methode und eine der am häufigsten benutzten Verfahren um Stoffgemischdaten abzuschätzen. Im UNIFAC Modell werden zusätzlich auch Wechselwirkungen der Gruppen untereinander durch Anpassung von Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt. Um einen Stoff zu beschreiben, muss lediglich die Struktur in Form der Anzahl der funktionellen Gruppen angegeben werden.<sup>34</sup>

## 4.2 Eduktmodellierung

Um die Edukte dem Programm zu beschreiben und mögliche Fehlerquellen gering zu halten, werden die bisher fehlenden Stoffe Polyethylen und Cellulose nach zwei verschiedenen Modellen erstellt.

Zum einen werden die Stoffe anhand von Literaturdaten und Berechnungen von Werten unter standardisierten Bedingungen beschrieben. Dazu zählen neben dem molekularen Aufbau verschiedene temperaturabhängige Punkte, für Reaktionen wichtige Daten wie die Bildungs- und Schmelzenthalpie sowie die Gibbs-Energie und die Dichte des Stoffes.

Als zweites Modell wird das UNIFAC Modell gewählt. Hierbei wird dem Programm lediglich die Struktur der Stoffe anhand der Strukturgruppen beschrieben. Sämtliche zur Simulation nötige Daten sind der jeweiligen Strukturgruppe hinterlegt.

Ziel ist es, die Simulationsergebnisse beider Modelle mit den Analysewerten der KUG zu vergleichen und anhand der Übereinstimmungen eines der Modelle zu favorisieren.



### 4.3 Polyethylen

Allgemeine Summenformel:  $C_nH_{2n+2}$

Polyethylen hat je nach Polymerisationsverfahren unterschiedliche Stoffeigenschaften und verschieden lange und verzweigte Ketten. Daher gehen wir von den gängigsten Polyethylenen PE-LD (low density) und PE-HD (high density) aus. Während diese Polyethylene Kettenlängen mit bis zu 50.000 C-Atomen erreichen, gibt es Polyethylene mit sogar 1.000.000 C-Atomen.<sup>35</sup> Da es durch die thermische Energie zur Spaltung (cracken) der Kohlenwasserstoffe kommt, ist die genaue Kettenlänge des Edukts nicht von großer Bedeutung. Da die Simulationssoftware keine Variablen in der Summenformel zulässt, wurde für die Berechnung eine Kettenlänge von 1.000 gewählt. Somit ergibt sich die Summenformel  $C_{1000}H_{2002}$ .

In Tabelle 7 sind die nötigen Parameter zur Simulation und der dazugehörige Wert aus der Literatur gelistet. Als „Chemcad-Einheit“ ist die vom Simulationsprogramm vorgegebene zur Berechnung benötigte Einheit gemeint. Die eingetragenen Werte sind die Ergebnisse der Einheitsumrechnung aus der Literatur.

Tabelle 7: Stoffdaten der Wiederholungseinheit von Polyethylen

Stoffeigenschaft	Wert aus der Literatur	CHEMCAD-Einheit
Bildungsenthalpie (heat of formation) $\Delta H_f$	-453 cal/g <sup>36</sup> →	-1896,62 kJ/kg
Schmelzpunkt T	141°C <sup>37</sup> →	141°C
Dichte $\rho$	0,92 g/cm <sup>3</sup> <sup>38</sup> →	32,58 kmol/m <sup>3</sup>
Gibbs-Energie $\Delta G$	-49,69 cal/g <sup>39</sup> →	-208,04 kJ/kg
Schmelzenthalpie (enthalpy of fusion) $\Delta H_{fus}$	4,1 kJ/mol <sup>40</sup> →	145,18 kJ/kg

Die folgenden Gleichungen bilden die Umrechnungen der Werte aus der Literatur hin zur jeweiligen Einheit, die Chemcad benötigt.

Umrechnungen:

Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  : [1cal=4,1868J]

$$-453 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot 4,1868 \frac{\text{J}}{\text{cal}} = -1896,62 \frac{\text{J}}{\text{g}} = \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Dichte  $\rho$  :

$$0,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1000000}{1000} = 920 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Um die Einheit Masse/Volumen in die geforderte CHEMCAD-Einheit Stoffmenge/Volumen umzurechnen, wird die Molare Masse des Stoffes gebraucht.

$$\text{Es gilt: } M = \frac{m}{n} \quad \text{Gl. 4-3}$$

$$\frac{\frac{m}{V}}{M} = \frac{m}{V} \cdot \frac{1}{M} = \frac{n}{V} \quad \text{Gl. 4-4}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_4) = 2 \cdot 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 4 \cdot 1,0079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 28,24 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. 4-5}$$

$$920 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{28,24} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 32,58 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Schmelzenthalpie  $\Delta H_{fus}$  :

$$4,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{0,02824 \text{kg}} = 145,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{Gl. 4-7}$$

UNIFAC:

Anhand von Polyethylen zeigt sich der Vorteil des UNIFAC Modells. Denn aufgrund der homogenen Struktur und der geringen Anzahl verschiedener Strukturgruppen lässt es sich leicht nach diesem Modell beschreiben. In der folgenden Abbildung 16 ist die Strukturformel von Polyethylen aufgezeigt. Sie besteht aus einer Endgruppe aus je einem Kohlenstoff- und drei Wasserstoffatomen.

Zum anderen bestehen die Kettenglieder aus je einem Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatomen. Folglich wird Polyethylen bei einer angenommen Kettenlänge von 1.000 aus zwei Endgruppen CH<sub>3</sub>- und 998 Gruppen CH<sub>2</sub> gebildet.

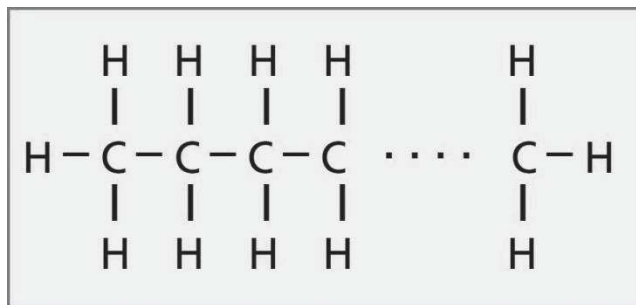


Abbildung 16: Struktur von Polyethylen

#### 4.4 Cellulose

Summenformel:  $C_6H_{10}O_5$

In Tabelle 8 sind ähnlich wie zuvor bei Polyethylen die nötigen Stoffwerte zur Simulation angegeben.

Tabelle 8: Stoffdaten von Cellulose

Stoffeigenschaft	Literaturwert	CHEMCAD-Einheit
<b>Bildungsenthalpie (heat of formation) <math>\Delta H_f</math></b>	-1413,2 cal/g <sup>41</sup>	-5916,79 kJ/kg
<b>Schmelzpunkt T</b>	260-270 °C <sup>42</sup>	260-270 °C
<b>Dichte <math>\rho</math></b>	1,5 g/cm <sup>3</sup> <sup>43</sup>	9,25 kmol/m <sup>3</sup>
<b>Gibbs-Energie <math>\Delta G</math></b>	-	-4436,17 kJ/kg
<b>Schmelzenthalpie (enthalpy of fusion) <math>\Delta H_{fus}</math></b>	>0	-

Umrechnungen:

Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  : [1cal=4,1868J]

$$-1413,2 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot 4,1868 \frac{\text{J}}{\text{cal}} = -5916,79 \frac{\text{J}}{\text{g}} = \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{Gl. 4-8}$$

Dichte  $\rho$  :

$$1,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1000000}{1000} = 1500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{Gl. 4-9}$$

$$M(C_6H_{10}O_5) = 6 \cdot 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 10 \cdot 1,0079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 5 \cdot 15,999 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 162,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. 4-10}$$

$$1500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{324,28} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 9,25 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad \text{Gl. 4-11}$$

Gibbs-Energie  $\Delta G$ :

Da sich aus der Literatur-Recherche kein Wert für die Gibbs-Energie ergab, muss dieser aus der Standardenthalpie bekannter Stoffe berechnet werden. Dazu wird eine Oxidationsreaktion des Stoffes verwendet und die Summe der jeweiligen Energien gebildet.

Oxidationsreaktion:



$$\Delta G_{ges} = \sum \Delta G_{Produkte} - \sum \Delta G_{Edukte} \quad \text{Gl. 4-13}$$

$$\Delta G_{ges} = -2833 \frac{kJ}{mol} \quad 44$$

$$\Delta G^0(CO_2) = -394,38 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta G^0(H_2O) = -237,2 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta G^0(O_2) = 0 \frac{kJ}{mol} \quad 45$$

Aus Gl. 4-13 und Gl. 4-13 mit der Gibbs-Energie im Standardzustand  $\Delta G_m$  folgt:

$$\Delta G_{ges} = [6 \cdot \Delta G(CO_2) + 5 \cdot \Delta G(H_2O)] - [\Delta G(C_6H_{10}O_5) + 6 \cdot \Delta G(O_2)] \quad \text{Gl. 4-14}$$

$$\Delta G^0(C_6H_{10}O_5) = -3552,28 \frac{kJ}{mol} + 2833 \frac{kJ}{mol} = -719,28 \frac{kJ}{mol}$$

$$M(C_6H_{10}O_5) = 6 \cdot 12,011 \frac{g}{mol} + 10 \cdot 1,0079 \frac{g}{mol} + 5 \cdot 15,999 \frac{g}{mol} = 162,14 \frac{g}{mol} \quad \text{Gl. 4-15}$$

$$-719,28 \frac{kJ}{mol} \cdot \frac{mol}{0,16214 kg} = -4436,17 \frac{kJ}{kg} \quad \text{Gl. 4-16}$$

Schmelzenthalpie  $\Delta H_{fus}$  :

„Die freie Schmelzenthalpie der Cellulose ist eine fiktive Größe und schwierig abzuschätzen, sie ist jedoch immer positiv.“<sup>46</sup>

Da sich kein Literaturwert findet und die Schmelzenthalpie der Cellulose bei der Vergasung eine geringe Bedeutung hat, wird auf diese Stoffeigenschaft verzichtet.

UNIFAC:

Während sich bei Polyethylen die Vorteile des UNIFAC Modells zeigen, sieht man bei Cellulose die Nachteile dieser Stoffbeschreibung. Denn im Gegensatz zu Polyethylen ist die Struktur (siehe Abbildung 17) von Cellulose weitaus verzweigter und verfügt über mehrere verschiedene Strukturgruppen.

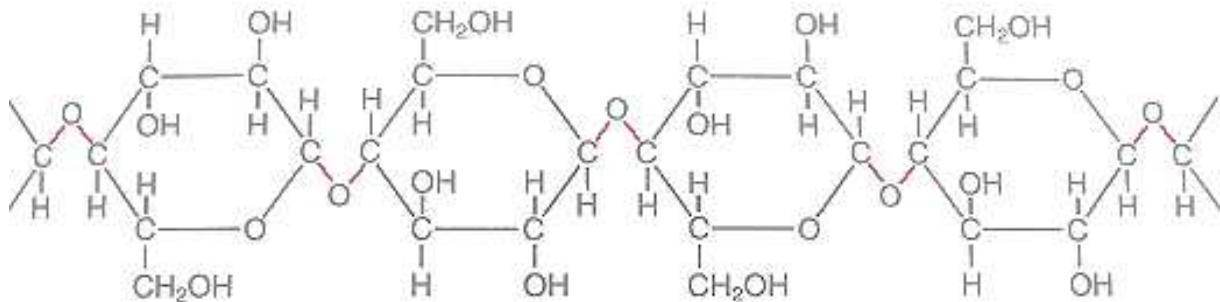


Abbildung 17: Struktur von Cellulose<sup>47</sup>

Um Cellulose überhaupt beschreiben zu können, muss die Wiederholungseinheit der Struktur betrachtet werden. Dazu erfolgt ein Schnitt der Struktur, siehe Abbildung 18. Die Wiederholungseinheit besitzt fünf Sauerstoffatome, daher muss der Schnitt jeweils ein Sauerstoffatom zwischen den Einheiten einbeziehen.

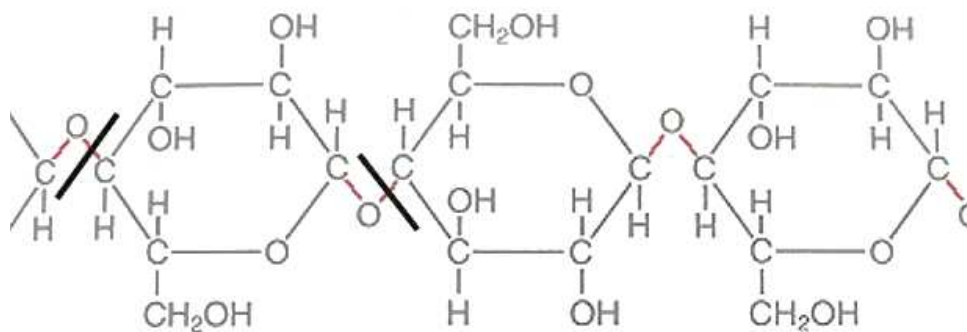


Abbildung 18: Wiederholungseinheit von Cellulose

Der Schnitt erfolgt jeweils dargestellt durch zwei graphische Trennelemente. Nun besteht das Problem, dass sich die Struktur der Wiederholungseinheit nicht so einfach mit dem UNIFAC Modell beschreiben lässt. Denn bei den vorgegebenen Strukturgruppen gibt es keine Gruppe, welche die Ringstruktur der Cellulose beschreiben kann.

Um den Stoff dennoch darstellen zu können, muss die Struktur weiter vereinfacht betrachtet und mehrere kleinere Strukturgruppen angenommen werden. Dadurch ist es zwar möglich die Struktur nach dem Modell zu beschreiben, jedoch ist diese fehlerbehaftet. Denn durch die vereinfachte Betrachtung werden Wechselwirkungen der Strukturgruppen untereinander außer Acht gelassen.

Wenngleich diese Betrachtung der Stöchiometrie und einigen anderen Parametern keinen Abbruch tun, so werden zumindest die nötigen Energien zur Trennung der Struktur herabgesetzt. In der folgenden Abbildung 19 sind die unterschiedlichen Strukturgruppen farblich gekennzeichnet.

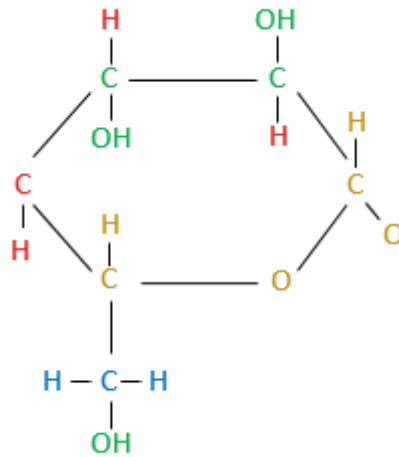


Abbildung 19: Wiederholungseinheit von Cellulose mit farblich markierten Strukturgruppen

Wie aus der Abbildung ersichtlich, wird die Struktur vereinfacht dargestellt mit folgenden 4 Strukturgruppen:

- 2 x CH-O [Orange]
- 1 x CH<sub>2</sub> [Blau]
- 3 x OH [Grün]
- 3 x CH- [Rot]



## 5 Prozessbeschreibung

Um den Gesamtprozess der Pilotanlage der KUG zu beschreiben, dient Abbildung 20 als Vereinfachung. Nachfolgend werden die einzelnen Komponenten einzeln beschrieben. Das komplette Prozessbild befindet sich am Ende der Arbeit, im Anhang.

Die Materialzuführung erfolgt am Kopf des Reaktors. Durch die Gravitation und einem nach oben gerichteten Schneckenrührer wird das Material im Hauptreaktor kontinuierlich umgewälzt. Der äußere Wärmeeintrag der Reaktoren erfolgt über Brenner, betrieben mit Erd- oder Synthesegas. Im gesamten Prozess kommt es zu keiner Vermischung des Abgases mit dem Produktgas, somit ist gewährleistet, dass kein Luftsauerstoff in den Prozess gelangt.

Die gasförmigen Stoffe werden am Kopf des Reaktors über das äußere Registersystem abgeleitet, zusammengefasst und stark aufgeheizt dem Konvertierungsschuss zugefügt. Der Übersichtlichkeit wegen, ist in Abbildung 20 der Konvertierungsschuss nicht extra dargestellt. Dieser verbindet den Haupt- mit dem Nachreaktor.

Durch diesen gelangen die gas- und dampfförmigen Stoffe in den Nachreaktor. Der feste Kohlenstoff wird über Schneckenrührer weitergeführt und bildet im Nachreaktor ein Koksbedt aus. Das zum Teil umgesetzte Zwischenprodukt reagiert im Nachreaktor weiter mit dem Koks. Zusätzlich kann dem Nachreaktor Wasserdampf als Vergasungsmittel zugeführt werden.

Das Gas aus dem Nachreaktor wird dann dem Gaswäscher oder Scrubber zugeführt. Die im Wäscher entstehenden Kondensate (bestehend aus schweren Aromaten wie Benzol oder Phenol) gelangen in den Crackprozess, in dem die langkettigen Kohlenwasserstoffe zu Kohlenwasserstoffe kürzerer Kettenlängen gespalten werden. Die Produkte des Crackprozesses werden dem Sumpf des Hauptreaktors zugeführt.

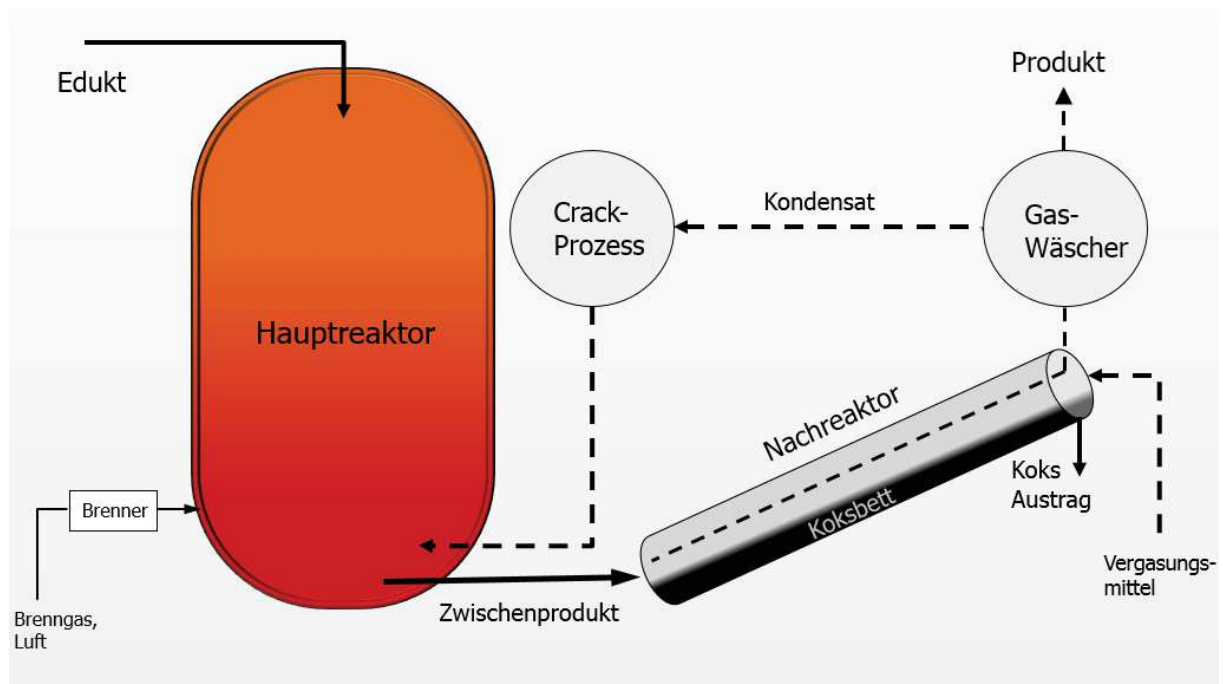


Abbildung 20: Vereinfachte schematische Darstellung des Gesamtprozesses

Das Fließbild in Abbildung 21 zeigt den Ausschnitt des Prozesses, der in dieser Arbeit simuliert werden soll, in dem somit der Hauptprozess der thermochemischen Konversion stattfindet.



Und zuletzt der Reaktormischbereich. Dieser ist ein konischer Schuss mit Absätzen, durch den ein Innenregister führt, das mit dem Mantelbereich verbunden ist und durch das heißes Abgas geleitet wird. Zudem verfügt er über ein Außenregister, das mit den Reaktorräumen verbunden ist. In diesem wird Produktgas aus dem oberen Reaktorbereich durch die Brennkammer in den Konvertierungsschuss geführt, der sich an der unteren Hochtemperaturkammer mit Schnecke befindetet.

Die Register dienen zur besseren Wärmeübertragung mittels vergrößerter Übertragungsfläche. Durch den Reaktor führt ein Schneckenrührer mit Antriebslaterne, um das Material entgegen der Schwerkraftrichtung umzuwälzen. Somit wird die Wärme besser verteilt und das Material mit der Reaktorwand in Kontakt gebracht.

Der gesamte Reaktor ist geneigt und von einem Heizmantel umgeben. Dieser Heizmantelraum wird durch die Brenner erhitzt und umgibt sowohl den Deckel sowie den Eintragsbereich. Zudem verfügt der Hauptreaktor über zwei Stutzen für die Zuführung von Vergasungsmittel aus dem Crackersystem. Diese befinden sich am Kopfbereich und am Konvertierungsschuss.

In Abbildung 22 ist die Anlage der KUG zu sehen. Links über den Eintrag gelangt das Material in den Hauptreaktor (rechts im Bild).



Abbildung 22: Materialzuführung (1), Wäscher (2), Hauptreaktor (3) [v.l.n.r.]



Die nötige Prozesswärme wird über die zwei Brenner dem Heizmantelraum zugeführt. Diese können mit Erdgas und Synthesegas betrieben werden. Zur besseren Verteilung der Wärmestrahlung verfügt der Heizmantelraum zusätzlich über Keramikelemente.

Abbildung 23 zeigt den Hauptreaktor und den Nachreaktor von vorne.



Abbildung 23: Hauptreaktor (1), Konvertierungsschuss (2), Nachreaktor (3) [v.l.n.r.]

### 5.1.2 Materialführung

Über eine Eintragschnecke wird das Ausgangsmaterial in den Eintragsbereich zugeführt und fällt in den Mischbereich. Durch die nach oben führende Rührschnecke kommt es zu einem Umwälzen des Materials durch alle Reaktorbereiche. Die Durchmischung des bereits aufgeheizten mit dem neu eingetragenen Material führt zu einem schnellen Wärmeeintrag. Es dient somit als Wärmeträger. In Höhe der Brenner kommt es zu einem eingezogenen Querschnitt, um das Material mit der Reaktorwand in Kontakt zu bringen. Dort herrschen die höchsten Temperaturen. Durch eine Erweiterung des Querschnittes der Hochtemperaturkammer entsteht ein ausreichendes Volumen, um die Verweildauer des Materials für die Crack- und Gasgleichgewichtsreaktion gewährleisten zu können. Es entsteht Zwischenprodukt A.

Das zum Teil umgesetzte Zwischenprodukt A gelangt in den horizontalen Konvertierungsschuss und wird weiter umgesetzt. Das Zwischenprodukt A bildet in diesem Bereich ein Koksbett. Durch eine weitere Schnecke wird das Material über den Austragsstutzen in den Nachreaktor geführt.

### 5.1.3 Gasführung

In den unterschiedlichen Zonen und Temperaturen des Hauptreaktors kommt es zu verschiedenen Reaktionen. Um eine möglichst homogene Material- und Gasqualität zu erzielen, wird das Gas aus dem oberen Reaktorbereich abgezogen, über das Außenregister geführt, zusammengefasst und stark aufgeheizt dem Konvertierungsschuss zugeführt. Dieses Gas reagiert dort mit dem entstandenen Koksbett. Der gesamte Gasstrom geht somit auch über den Austragsstutzen in den Nachreaktor über.

### 5.1.4 Wärmezufuhr

Die Wärme wird durch die Brenner in den Heizmantelraum eingetragen. Mittels Ventilatoren wird die nötige Verbrennungsluft zugeführt. Zum Anfahren können die Brenner mit Erdgas betrieben werden oder mit dem gereinigtem Synthesegas. Im Betrieb wird etwa 20 % des Produktgases für die nötige Prozesstemperatur gebraucht. Das heiße Verbrennungsgas gelangt in ein Ringsystem, um eine gleichmäßige Wärmeverteilung in der Brennkammer zu erzeugen. Ein Teil des Abgasstroms der Brennkammer wird zunächst durch das innere Rohrregister geführt. Da alle beheizten Zonen durch Wände oder Rohrleitungen von den Reaktorkammern getrennt sind, kommt es zu keiner Zuführung von Luftsauerstoff oder Abgas in den Prozess. Die Wärme des Abgases aus dem Haupt- sowie dem Nachreaktor wird mittels Wärmetauschern dem Crackprozess zugeführt und dabei die Abgastemperatur auf unter 350 °C gesenkt. Das Abgas läuft dann durch die Heizmäntel der Trocknung und wird an die Atmosphäre abgeführt.

### 5.1.5 Nachreaktor

Der Nachreaktor (siehe Abbildung 24) dient zur Vergrößerung der Verweilzeit, so dass auch größere Partikel des Edukts vollständig umgesetzt werden. Vom Aufbau ähnelt er dem Hauptreaktor und verfügt über Innen- und Außenregister, einer Hochtemperaturkammer, einem Heizmantelraum sowie einer Förderschnecke. Allerdings ist dieser Reaktor vertikal mit Neigung aufgebaut. Im Heizmantelraum befindet sich ebenfalls ein Brenner, der identisch mit dem des Hauptreaktors ist. Über einen Stutzen kann Vergasungsmittel aus dem Crackersystem zugeführt werden. Durch eine Nachreaktorkaskade wird die Verweilzeit nochmals vergrößert. Diese besteht aus zwei Nachreaktoren. Das komplette Rohgas des Hauptreaktors durchströmt den ersten Nachreaktor. Der zweite Nachreaktor ähnelt dem ersten. Die Förderschnecke des Nachreaktors 1 reicht durch die Hochtemperaturkammer des Nachreaktors 2 hindurch. Am Austrag des zweiten Nachreaktors befinden sich ein Lager sowie ein Koksschieber. In den Nachreaktor 2 lässt sich Wasserdampf einspeisen.



Abbildung 24: Nachreaktor (1) mit Abzug des Kokses (2)

### 5.1.6 Materialführung

Aus dem Konvertierungsschuss des Hauptreaktors wird das Zwischenprodukt A in die Hochtemperaturkammer des ersten Nachreaktors eingetragen. Durch die Fördereinrichtung durchläuft es den gesamten Nachreaktor 1 und wird durch dessen Konvertierungsschuss in die Hochtemperaturkammer des Nachreaktors 2 eingetragen. Aus dieser wird das Material durch die Austragsschnecke in den Koksbehälter ausgetragen.

### 5.1.7 Gasführung

Ein Teil des Gases gelangt durch den Konvertierungsschuss des Hauptreaktors in den ersten Nachreaktor. Ein weiterer Teilstrom entsteht im Nachreaktor 2 durch die Reaktion mit Wasserdampf. Der gesamte Gasstrom geht dann in den Gaswäscher über. Die Gas- und Konvertierungsreaktionen laufen in den Nachreaktoren ab.

### 5.1.8 Wärmezufuhr

Die Wärmezufuhr der Nachreaktoren erfolgt wie im Hauptreaktor indirekt über Brenner, die Erdgas- oder Synthesegasbetrieben sind. Um die Abwärme zu nutzen, wird aus der Brennkammer ein Teil des Abgases durch das innere Rohrregister geleitet um zusätzliche Wärmeübertragungsfläche zu schaffen. Das gesamte Abgas wird über die Abgasstutzen der Nachreaktoren in eine Sammelleitung des Hauptreaktors zur Beheizung des Crackreaktors geführt.

## 5.2 Modellumsetzung

Um den beschriebenen Prozess zu simulieren, muss ein geeignetes Modell erstellt werden, das der Simulationssoftware die realen Prozessparameter und Randbedingungen wiedergibt. Um die Gaszusammensetzung unter einem thermodynamischen Gleichgewicht zu berechnen, wird ein Gibbs-Reaktor gewählt. Hierbei wird unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionen und der Stöchiometrie berechnet, in welchen Verhältnissen sich die Stoffe bei der gewählten Temperatur bilden. Abbildung 26 zeigt das Fließbild des Simulationsmodells auf dem die nachfolgenden Ergebnisse beruhen.



### 5.2.1 Hauptreaktor

In den ersten Simulationen wurde lediglich mit nur einem Gibbs-Reaktor gerechnet, um das thermodynamische Gleichgewicht der Stoffe darzustellen. Jedoch ergab sich dabei das Problem, dass der Reaktor keine Wärmeverteilung berücksichtigt. Es wird immer mit einer Temperatur im gesamten Reaktorraum gerechnet. Um die Wärmeverteilung genauer umzusetzen, wurden in weiteren Simulationen mit drei Gibbs-Reaktoren gearbeitet. Es wird in zwei Teilbereiche mit unterschiedlichen Temperaturen unterschieden.

Da die Brenner und Hochtemperaturkammern des Reaktors im unteren Bereich liegen, herrschen dort weitaus höhere Temperaturen als im oberen Reaktorbereich. Weil oftmals nur der untere Brenner betrieben wird, verstärkt sich diese Wärmeverteilung. Somit wird in einen Brennkammerbereich und einen Reaktionsbereich unterschieden. Im Brennkammerbereich ist die Temperatur der Reaktorwand durch den dort stattfindenden Wärmeeintrag am höchsten und somit auch im gesamten Bereich der Brennkammer. Aufgrund der Gravitation und der Dichte befinden sich die Feststoffe und Schwertsieder bzw. Dämpfe im unteren Bereich.

Im oberen Reaktionsbereich sammeln sich die Gase und Leichtsieder der Reaktionen. Da es in diesem Bereich zu keinem äußeren Wärmeeintrag durch die Brenner kommt, ist dieser sowie die umgebende Reaktorwand kühler als im Brennkammerbereich. Wird die Brennkammer des Hauptreaktors auf 800 °C erhitzt, wird eine Temperaturabnahme von 300 °C im oberen Bereich angenommen. Ein weiterer Grund für diese Modellumsetzung ist die stoffliche Trennung der Gase und der Feststoffe.

Diese können nun aus dem jeweiligen Reaktionsbereich abgezogen werden und kommen dadurch dem realen Prozess näher. So kann dem Reaktionsbereich später der Crackprozess zur Simulation hinzugefügt werden.

Um jedoch die stoffliche Trennung zu simulieren, wird ein dritter Gibbs-Reaktor vor diese zwei Bereiche geschaltet. Dort finden die Pyrolyse und Teilvergasungsprozesse statt, um die Stoffe nach ihren Aggregatzuständen zu trennen. In der Simulation werden die unterschiedlichen Phasen durch einen Trenner separat weitergeführt.

In Abbildung 25 ist die Modellumsetzung des Hauptreaktors in Chemcad dargestellt. Der Stoffstrom der Edukte, führt in den ersten Gibbs-Reaktor, in dem die Pyrolyse simuliert wird. Der nachfolgende Trenner separiert die Feststoffe von den Gasen. Die zwei weiteren Gibbs-Reaktoren berechnen die Stoffzusammensetzung für die jeweils unterschiedliche Temperatur.

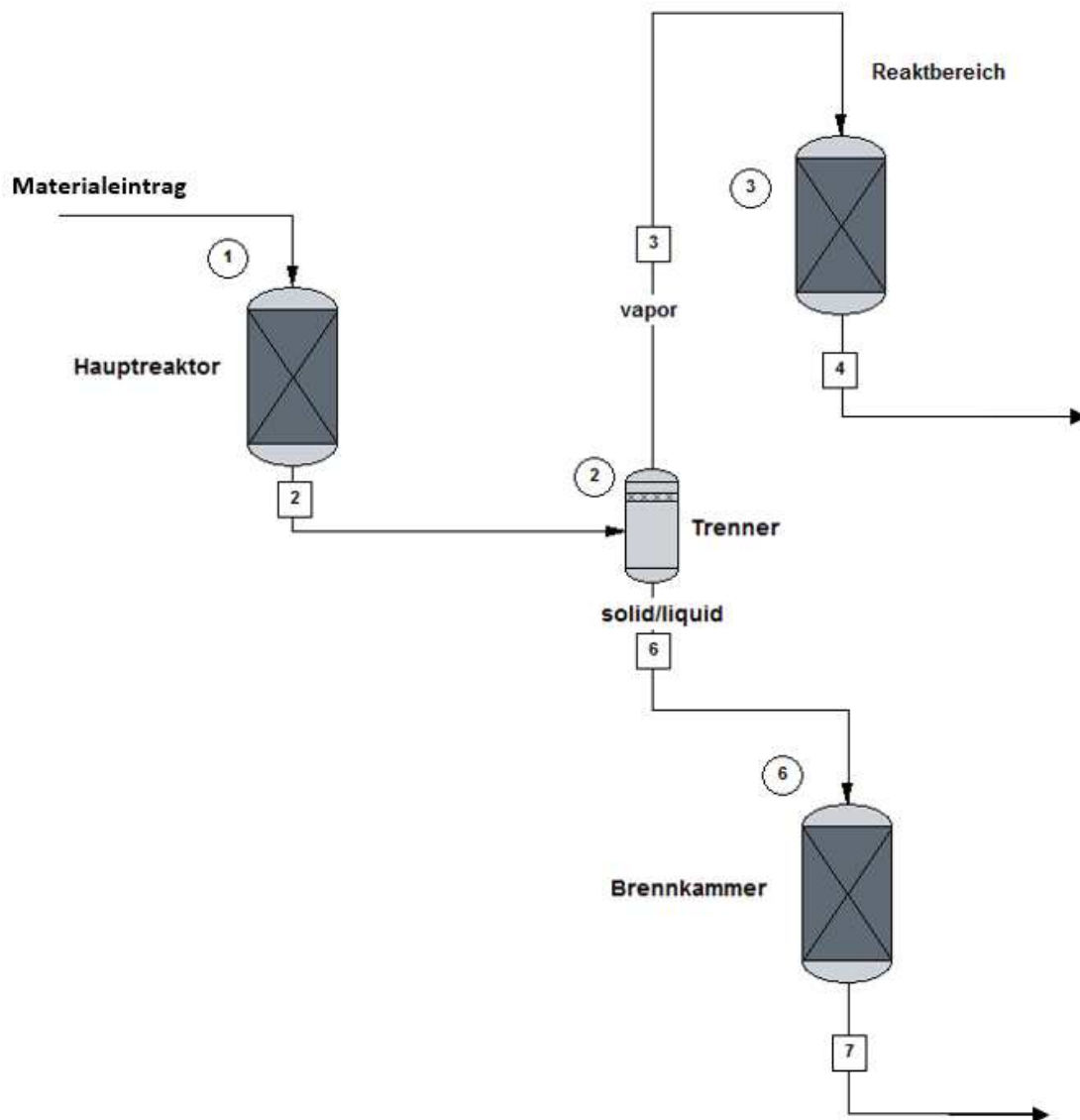


Abbildung 25: Modellumsetzung des Hauptreaktors; Elemente: Hauptreaktor/Mischbereich, Reaktionsbereich, Brennkammerbereich, Trenner

### 5.2.2 Reaktionsbereich

Im Reaktionsbereich befinden sich die gasförmigen Komponenten. Da diese im realen Prozess den Cracker durchlaufen und dieser das Modell unnötig komplex werden lässt, wird zur Temperaturänderung ein Wärmetauscher nachgeschaltet. Dieser simuliert die Temperaturänderungen, die durch den Crackprozess entstehen. In der Standardsimulation wird der Reaktionsbereich bei 500 °C betrieben.

### 5.2.3 Brennkammer

In der Brennkammer befinden sich die Feststoffe, im Fall des Prozesses also der Kohlenstoff sowie die inerten Materialien. Im realen Prozess befinden sich in diesem Bereich zusätzlich noch dampfförmige Stoffe, die schon mit dem Kohlenstoff reagieren bevor diese den Nachreaktor erreichen. Um diese Teilreaktion jedoch mit einzubeziehen, ist eine kinetische Betrachtung nötig. Im thermodynamischen Modell hat dies jedoch keinen Einfluss, da die letztliche Reaktion des Kohlenstoffes mit den Gasen im Nachreaktor stattfindet.

## 5.2.4 Nachreaktor

Im Nachreaktor werden die Reaktionen mit dem Kohlenstoff sowie die Gaszusammensetzung simuliert. Dies findet in einem weiteren Gibbs-Reaktor statt. Um die Stoffströme im Reaktor miteinander reagieren zu lassen, muss dem Nachreaktor im Modell ein Mixer voraus geschaltet werden. Dieser realisiert lediglich den Eintrag der unterschiedlichen Stoffströme.

Da im Nachreaktor die Produktgaszusammensetzung berechnet wird, ist in diesem Prozessabschnitt die Temperatur am entscheidendsten. Um den übrig bleibenden Kohlenstoff mit Wasserdampf zu vergasen und dies zu simulieren, wird in diesem Abschnitt ein Wasserdampf Feedstream hinzugefügt. Dadurch kann zusätzlicher Wasserdampf als Reaktionspartner des Kohlenstoffs eingetragen werden.

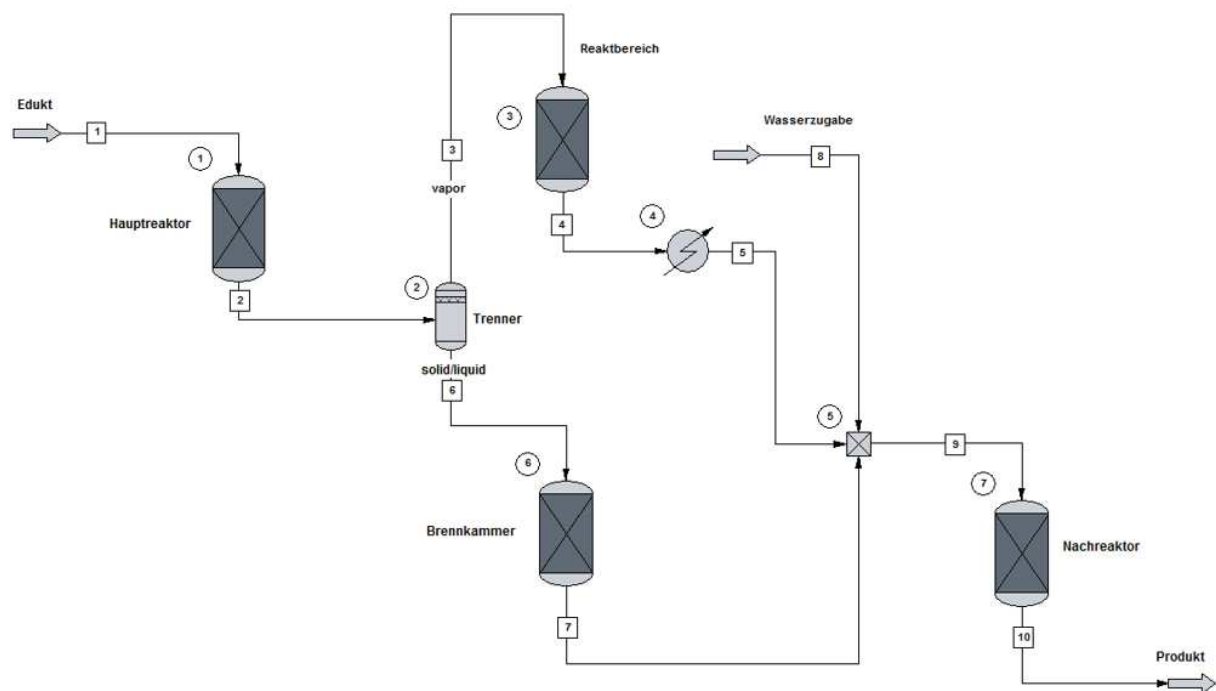


Abbildung 26: Simulationsaufbau mit CHEMCAD

## 6 Ergebnisse der thermodynamischen Simulation

Die Zusammensetzung des Produktgases sowie die vollständige Reaktion des Koks werden im Modell letztendlich von zwei Parametern bestimmt: der Temperatur und dem Wasseranteil. Daher wurden die Simulationsergebnisse bei verschiedenen Temperaturen für jeweils einen unterschiedlichen Wasseranteil dargestellt. Da der Mineralanteil im Referenzmaterial lediglich 2 - 3,4 Massenprozent beträgt und nicht reaktiv ist, wird dieser in der Zusammensetzung vernachlässigt. Die Simulationsergebnisse beruhen auf folgender Zusammensetzung.

Tabelle 9: Edukt-Massenanteile bei unterschiedlichem Wassergehalt

Stoff [Massen-%]						
Wasseranteil	0	5	10	20	30	40
Polyethylen	29,1	27,7	26,2	23,3	20,4	17,5
Cellulose	67,5	64,1	60,7	54,0	47,2	40,5
Inert	3,4	3,2	3,1	2,7	2,4	2,0

In Abbildung 27 sind die temperaturabhängigen Ergebnisse der Stoffzusammensetzung bei einem Wasseranteil von 0 % dargestellt. D.h. das Edukt ist getrocknet und sämtliche Sauerstoffatome kommen ausschließlich aus der Cellulose. Um der Darstellung nicht die Übersichtlichkeit zu nehmen, wurde Polyethylen und Cellulose entfernt, da diese Stoffe bereits bei 200 °C umgesetzt sind.

Zu den Diagrammen sei zu erwähnen, dass die Werte mit Excel dargestellt sind. Es ist die Abhängigkeit der Zusammensetzung als Funktion der Temperatur dargestellt. Die eingezeichneten Kurven stellen Interpolationen der jeweils eingezeichneten und berechneten Punkte dar. Durch Erhöhung der Anzahl berechneter Punkte könnte der Kurvenverlauf präzisiert werden.

Bei einer Temperatur  $>950\text{ °C}$  berechnet ChemCAD keine vollständige Umsetzung der Cellulose, was nicht den realen Gegebenheiten entspricht. Die der Berechnung zugrunde liegenden thermodynamischen Daten wurden validiert und stehen im Einklang mit den Daten aus der Literatur. Der Grund für diese abweichenden Simulationsergebnisse kann im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Da diese Simulationsergebnisse für das Hochtemperaturverhalten irrelevant sind, werden diese beiden Stoffe in diesem Temperaturbereich als vollständig umgesetzt betrachtet.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Simulationsergebnisse mit den jeweiligen Edukt-Zusammensetzungen aus Tabelle 9. Dabei wird die Produktgaszusammensetzung in Mol-Prozent über der Temperatur aufgetragen.

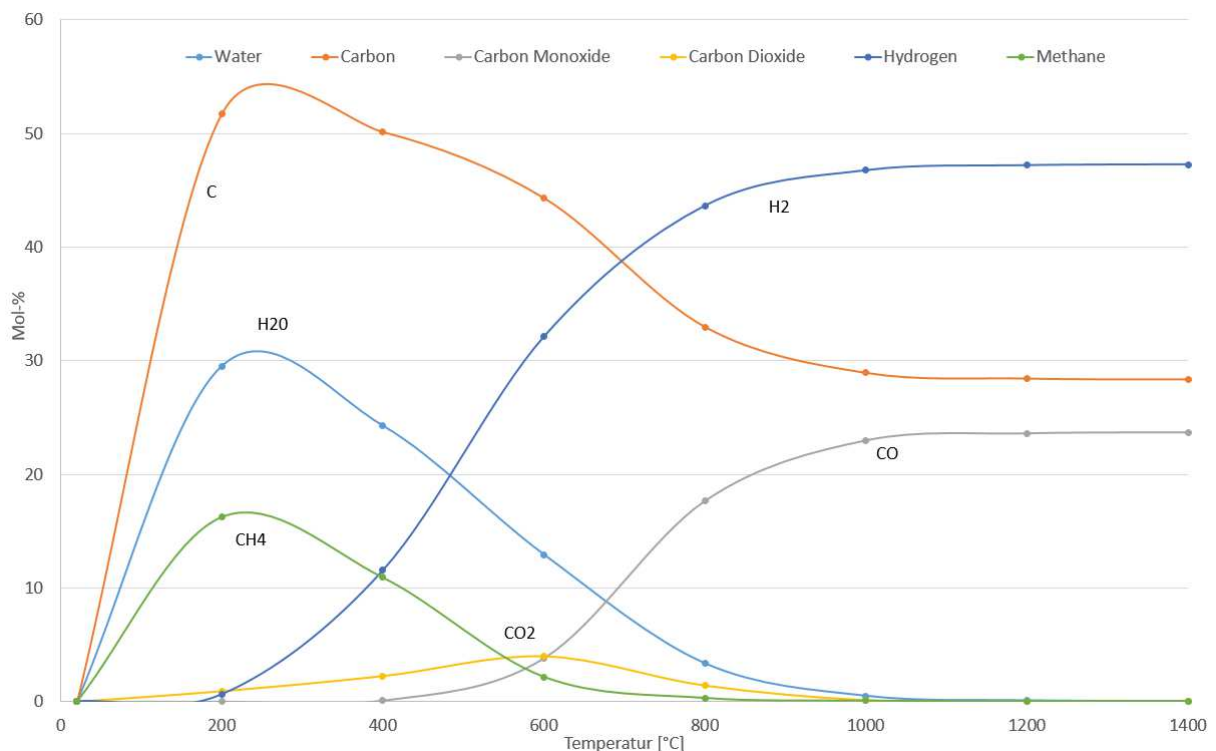


Abbildung 27: Stoffzusammensetzung bei 0 Massen-% Wassergehalt

Ab einer Temperatur von etwa 1.000 °C bleibt die Produktgaszusammensetzung in etwa konstant. Bis 200 °C vergast bereits das Polyethylen und die Cellulose, so dass wir um diesen Temperaturbereich ein Maximum an Kohlenstoff erreichen. Durch die pyrolytische Zersetzung (Gl. 3-14) bildet sich ab 200 °C Kohlendioxid.

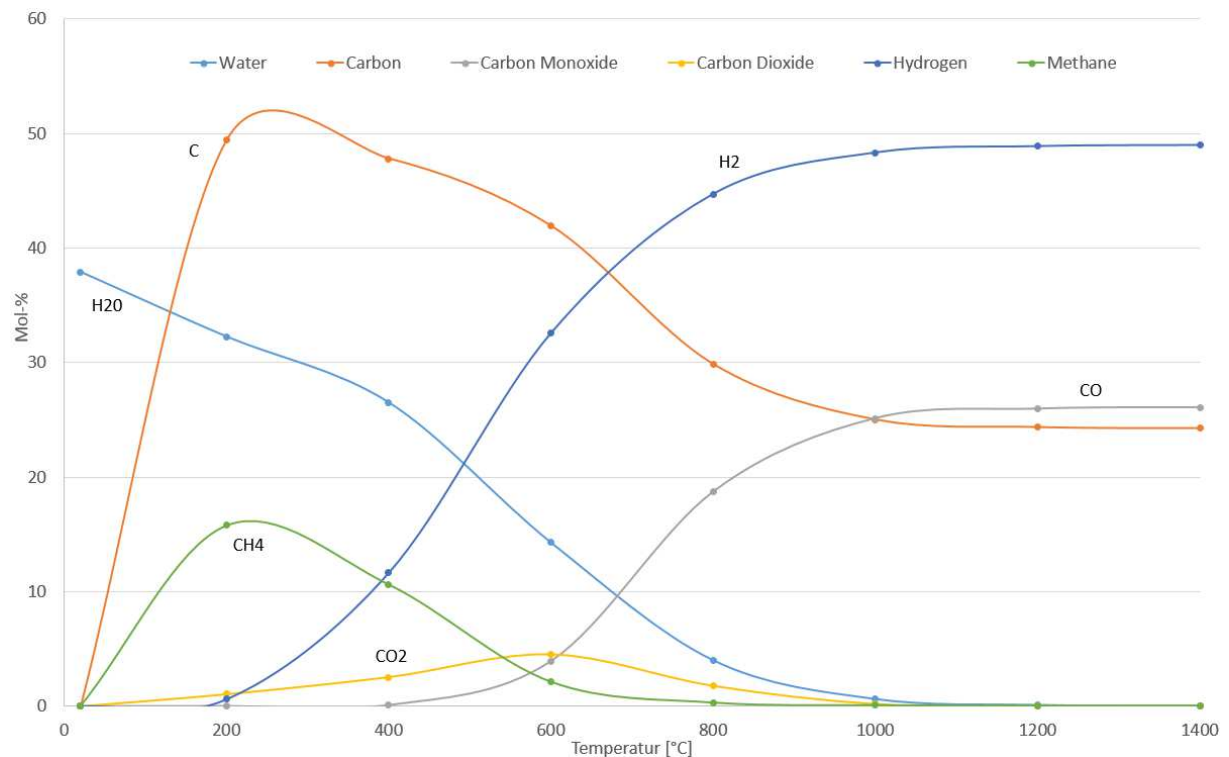


Abbildung 28: Stoffzusammensetzung bei 5 Massen-% Wassergehalt

Anhand der Abbildungen erkennt man am deutlichsten die heterogene Wassergasreaktion als Hauptreaktion. Aus dem Kohlenstoff und dem Wasser bildet sich ab einer Temperatur von 600 °C Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Bei allen Diagrammen erkennt man die parallele Bildung anhand der Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Graphen.

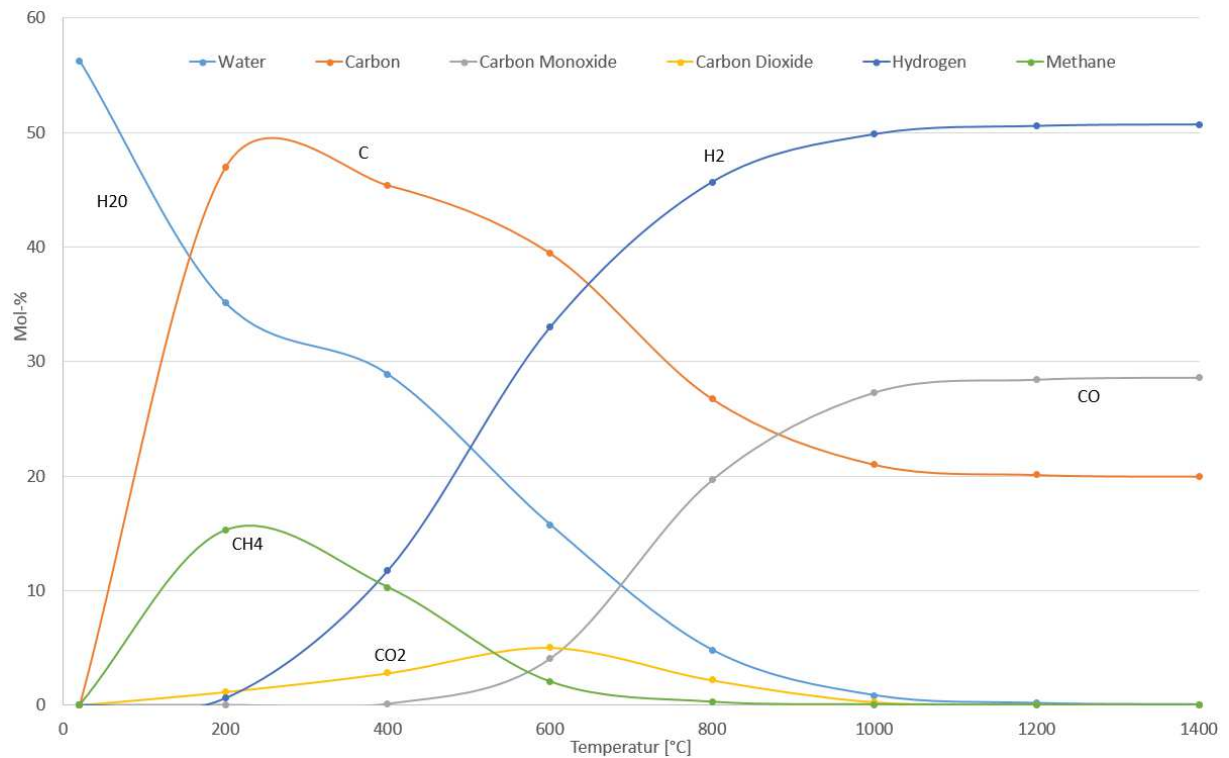


Abbildung 29: Stoffzusammensetzung bei 10 Massen-% Wassergehalt



Bei einem Wassergehalt von 20 % lässt sich am deutlichsten die Boudouard-Reaktion erkennen (siehe Abbildung 30). Zwischen 600 und 800 °C steigt der Kohlenmonoxidgehalt deutlich, während das Kohlendioxid umgesetzt wird. Bei etwa 1.000 °C haben sich die meisten Stoffe umgesetzt und es bleiben lediglich die energiereichen Gase Kohlenmonoxid, Wasserstoff und der nicht umgesetzte Kohlenstoff zurück. Dem Kohlenstoff fehlt ein Reaktionspartner zur weiteren Umsetzung. Aus verfahrenstechnischer Sicht und um ein möglichst homogenes Gasgemisch zu erreichen, empfiehlt sich eine Temperatur um 1.000 °C. Ob diese wirtschaftlich sinnvoll ist, kann nur durch eine Energiebilanz festgestellt werden.

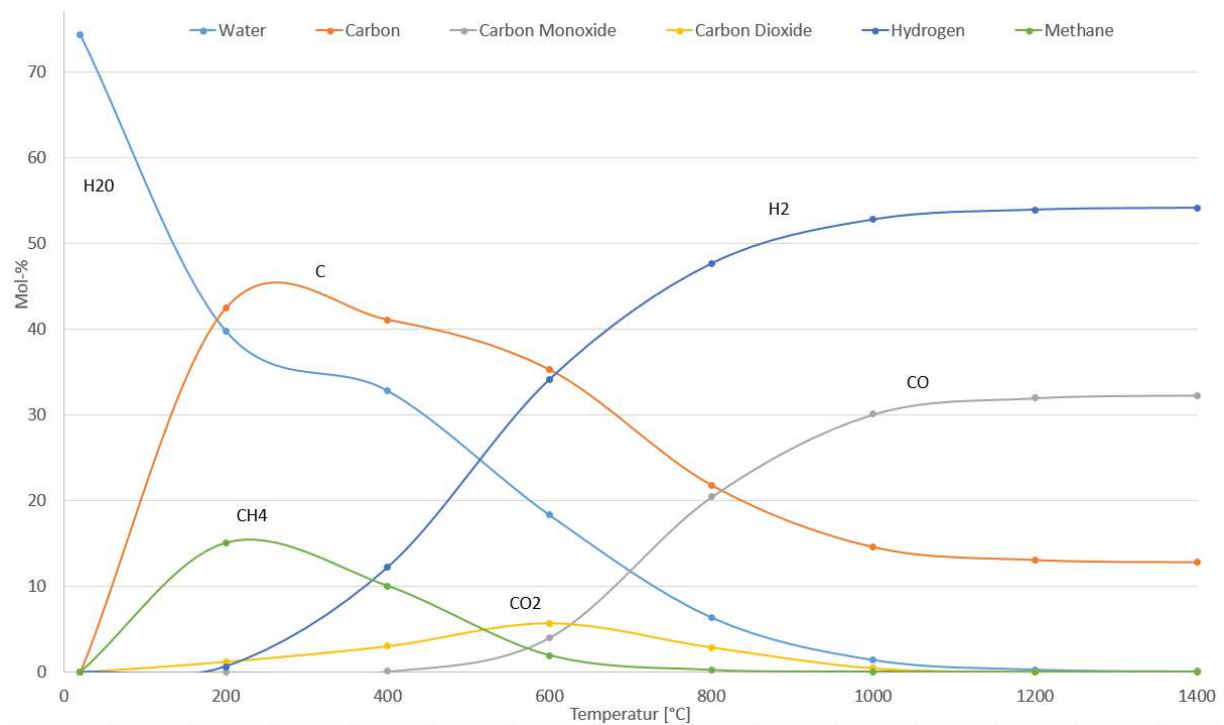


Abbildung 30: Stoffzusammensetzung bei 20 Massen-% Wassergehalt

Wird dem Prozess Wasserdampf zugegeben, reagiert auch der restliche Kohlenstoff. Die Diagramme zeigen, dass bei höheren Wassergehalt der Kohlenstoffanteil im Produkt sinkt. Bei einem Wassergehalt von 30 % ist zu erkennen, dass der Kohlenstoff fast komplett umgesetzt wird. Dies wird in Abbildung 31 deutlich sichtbar.

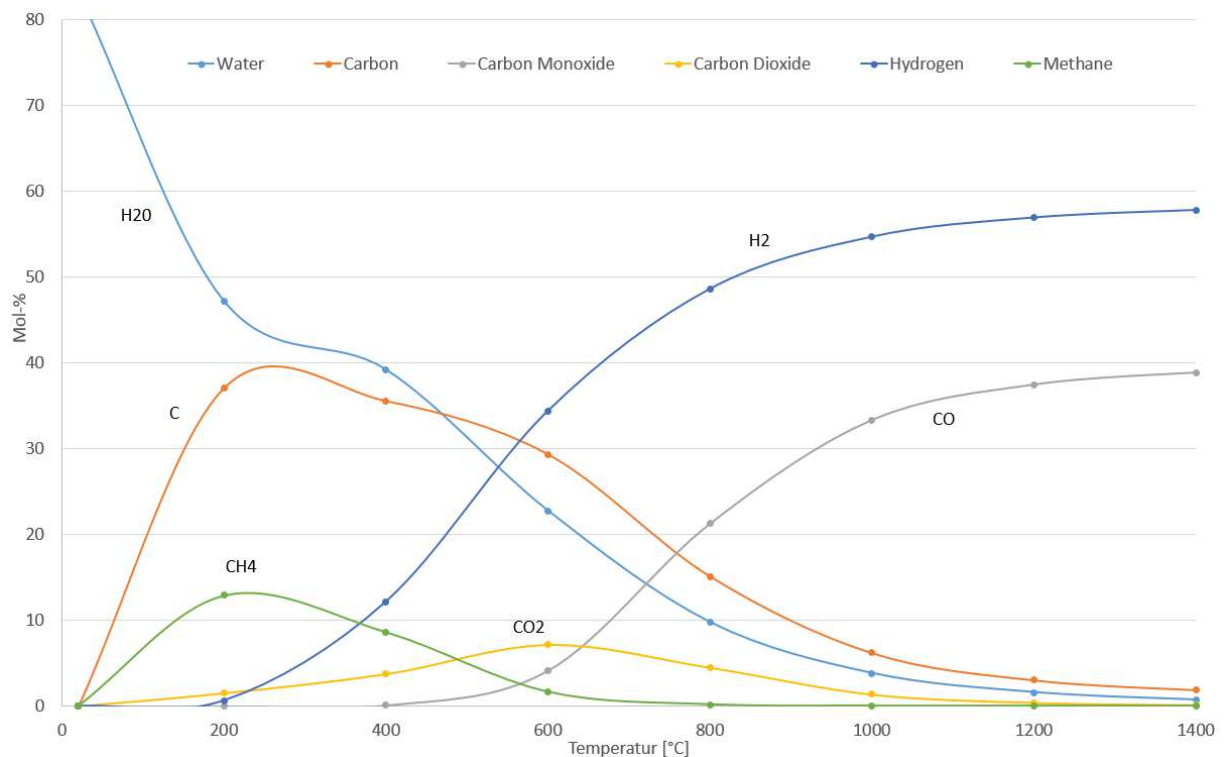


Abbildung 31: Stoffzusammensetzung bei 30 Massen-% Wassergehalt

Bei einem Wassergehalt von 40 % ist der gesamte Kohlenstoff umgesetzt, so dass nun ein Wasserüberschuss besteht und ein Reaktionspartner fehlt (siehe Abbildung 32).

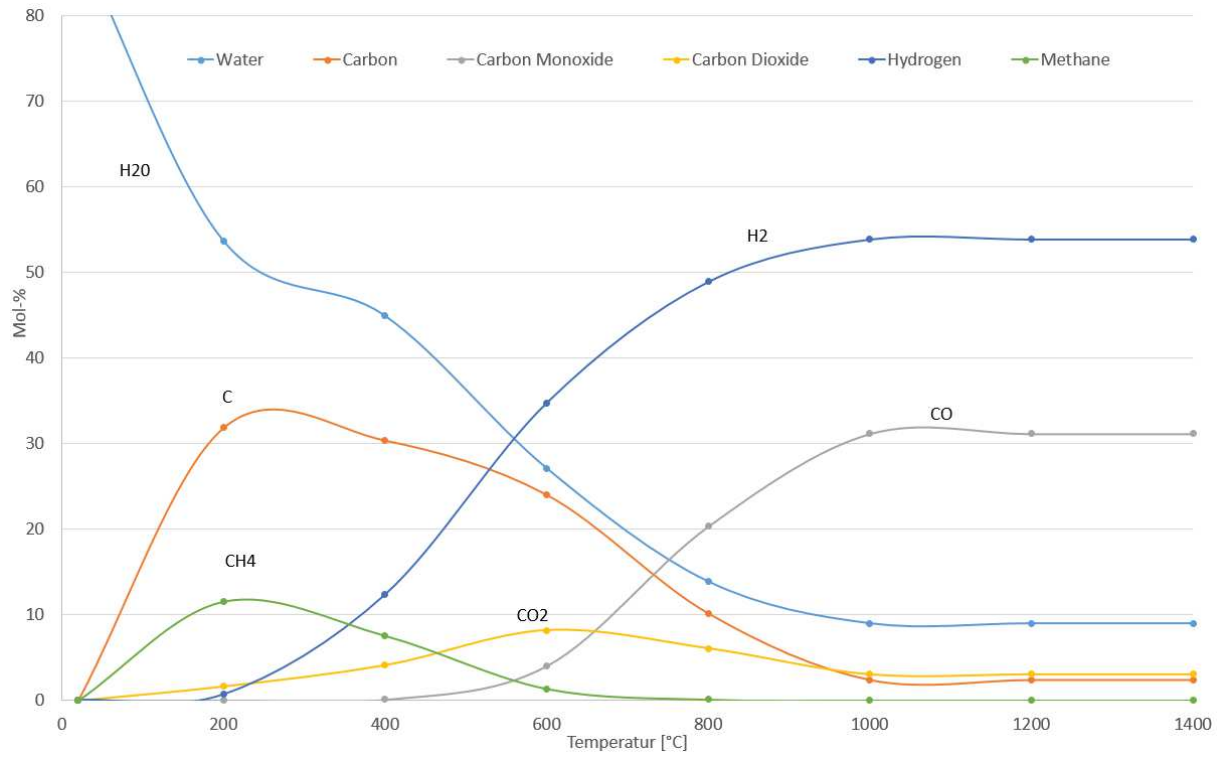


Abbildung 32: Stoffzusammensetzung bei 40 Massen-% Wassergehalt

In Abbildung 33 sind alle vorherigen Diagramme bei einer Temperatur von 1.200 °C zusammengefasst, um den Einfluss des Wassergehaltes der Reaktion zu zeigen. Wie bereits erwähnt, sind alle Stoffe bei diesem Temperaturniveau umgesetzt, so dass sich im Produktgas lediglich Kohlenmonoxid und Wasserstoff befinden und der nicht umgesetzte Kohlenstoff übrig bleibt. Mit steigendem Wassergehalt nimmt der Anteil der gewünschten Gase zu, bis der Kohlenstoff verbraucht ist. Dies ist etwa bei einem Wassergehalt um 32 % der Fall. Hier besteht ein Maximum an Wasserstoff und Kohlenmonoxid sowie ein Minimum an Kohlenstoff und Wasser. Bei höherem Wassergehalt, wird dieser nicht umgesetzt, daher verringert sich auch der prozentuale Mol-Anteil der energiereichen Gase.

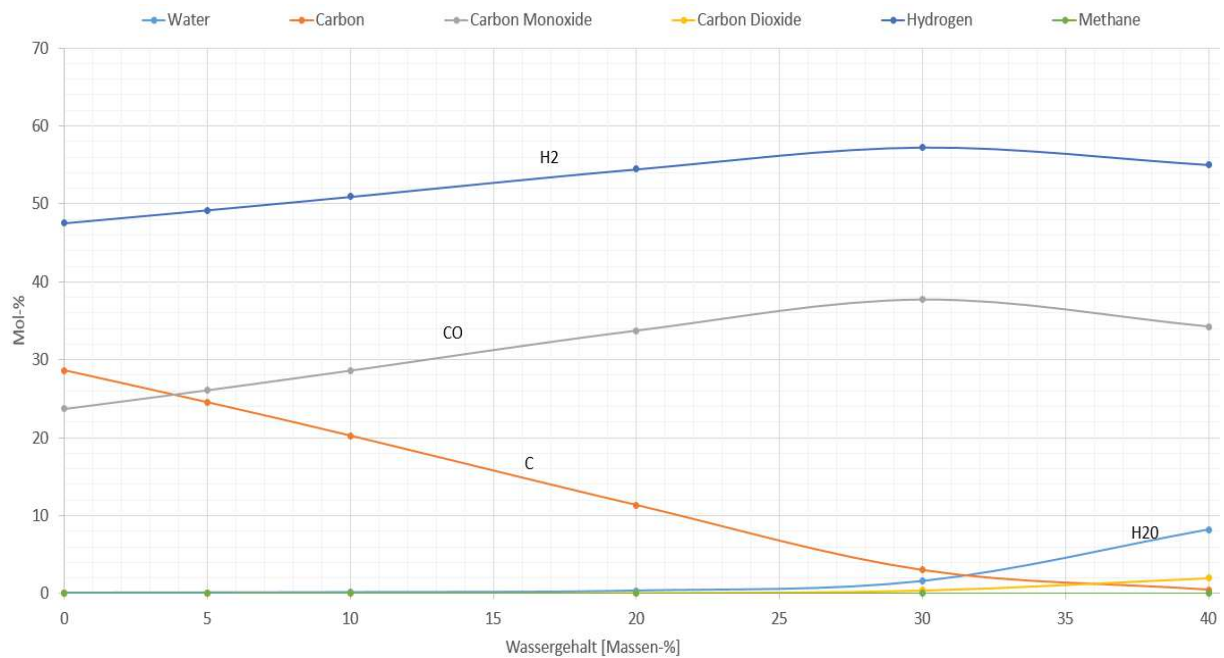


Abbildung 33: Reaktionsverhalten der Komponenten bei steigendem Wassergehalt bei 1.200 °C

### 6.1 Ergebnisse des UNIFAC Modells

Die bisherigen Simulationsergebnisse beruhen auf den Stoffdaten der Literatur und der unter Standard Bedingungen ermittelten Werte. Um diese Ergebnisse zu validieren, wurde der Prozess auch mit den Stoffdaten nach dem UNIFAC Modell geführt.

Während sich die Produktgaszusammensetzung beider Modelle für Polyethylen im Edukt kaum oder gar nicht unterschieden, bewahrheitete sich die Annahme, dass bei der Cellulose vernachlässigte Kräfte zwischen den Strukturgruppen zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Die entstandenen Simulationsergebnisse sind derart realitätsfern, dass diese direkt verworfen werden.

Daraus zieht sich der Schluss, dass sich Cellulose nicht ohne weitere Betrachtungen nach dem vorliegenden UNIFAC Modell beschreiben und somit simulieren lässt. In der folgenden Tabelle 10 sind dennoch Produktgasergebnisse beider Modelle gegenübergestellt. Allerdings sei dazu bemerkt, dass es sich um Prozessparameter handelt, bei denen Cellulose nach dem UNIFAC Modell zu weitestgehend realistischen Produktgaszusammensetzungen führt.

Tabelle 10: Ergebnisse der Stoffdatenmodelle bei 800 °C

Stoff	Massen-%	Mol-%	Produkt Mol-%	Unifaq Produkt Mol-%
Wasser	20	75	7,3	34,6
Polyethylen	20	0,1	-	-
Cellulose	60	25	-	-
Kohlenstoffdioxid	-	-	3,7	1,5
Kohlenstoffmonoxid	-	-	22,2	1,9
Wasserstoff	-	-	47	18,7
Kohlenstoff	-	-	19,5	43,5
Methan	-	-	0,2	1,4

## 7 Diskussion

Zur Auswertung und zum Vergleich des Simulationsmodells mit dem realen Prozess werden Laboranalysen des Produktgases genutzt. In der folgenden Tabelle ist die Produktgaszusammensetzung des Prozesses der KUG nach Volumenprozent dargestellt. Der enthaltene Stickstoff und Sauerstoff in der Probe lässt sich durch eindringende Luft bei der Probenentnahme erklären. Die Anlage wurde bei einer Prozesstemperatur von 620 °C betrieben, bei einem Hauptdurchsatz von ca. 35 kg/h.

Tabelle 11: Produktgaszusammensetzung, SLF vom 29.01.2014 <sup>49</sup>

Untersuchungsparameter	Experimentelle Werte	Dimension
<b>H2</b>	28,1	Vol.-%
<b>O2</b>	0,57	Vol.-%
<b>N2</b>	3,0	Vol.-%
<b>CH4</b>	26,2	Vol.-%
<b>CO</b>	12,8	Vol.-%
<b>CO2</b>	14,0	Vol.-%
<b>Ethan</b>	2,8	Vol.-%
<b>Ethen</b>	10,3	Vol.-%
<b>Propan</b>	0,07	Vol.-%
<b>Propen</b>	2,1	Vol.-%
<b>i-Butan</b>	<0,01	Vol.-%
<b>n-Butan</b>	0,04	Vol.-%

Um die Probe mit dem Modell zu vergleichen, wird der Reaktor ebenfalls bei 620 °C und einem Durchsatz von 35 kg/h simuliert. Bei den Simulationsergebnissen wurden die gasförmigen Komponenten auf 100 % normiert.

Aufgrund der Heterogenität des Materials und der unbekanntenen Zusammensetzung des Edukts der Analyse, sind die Ergebnisse als Annäherung zu betrachten. Als Edukt der Simulation wird die SLF aus Tabelle 9 mit 10 Massenprozent Wassergehalt gewählt. Der Wassergehalt der Analysen der KUG liegt zwischen 7,9 und 12,1 Massenprozent.

Tabelle 12: Modellgegenüberstellung des Produktgases bei gleichen Parametern

Stoff	Summenformel	Experimentelle Werte [Vol-%]	Simulationswerte normiert [Vol-%]	Differenz
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	28,1	74,54	46,44
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	0,57	-	
Stickstoff	N <sub>2</sub>	3,0	-	
Methan	CH <sub>4</sub>	26,2	3,56	22,64
Kohlenmonoxid	CO	12,8	11,1	1,7
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	14,0	10,7	3,3
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,8	-	
Ethen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10,3	-	
Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2,1	-	

Da der Sauerstoff und Stickstoff wie bereits erwähnt auf die Probenentnahme zurückzuführen sind, treten diese Stoffe auch in der Simulation nicht im Produktgas auf. In den Ergebnissen der Simulation ist zu erkennen, dass die Kohlenwasserstoffe Ethan, Ethen und Propen nicht vorkommen. Eine mögliche Ursache ist, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht für das Steam Reforming in den experimentellen Untersuchungen noch nicht vollständig eingestellt hat.

Bei den Simulationen, basierend auf der freien Enthalpie, bilden sich hauptsächlich die Reinstoffe Kohlen- und Wasserstoff sowie ein geringer Teil Methan. Auch mit den Simulationsverfahren anderer Reaktoren lässt sich das Cracken bei niedrigen Temperaturen (unter 1.200 °C) nicht simulieren.

Aus Arbeiten von De Sousa sind jedoch aus der Holzvergasung in einer stationären Wirbelschicht im Gleichgewichtsmodell ähnliche Ergebnisse zu beobachten. Die Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid waren im Versuch weitaus geringer als aus den Berechnungen, während sich Kohlendioxid und Methan gegensätzlich verhielten. De Sousa begründet diese Ergebnisse mit einer unvollständigen Vergasung, jedoch kann er die Abweichungen damit nicht vollständig erklären.<sup>50</sup> Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen dieser Simulation.

Grundsätzlich ist mit Chemcad auch die Simulation im kinetisch kontrollierten niedrigeren Temperatur-Bereich möglich. Um diesen jedoch korrekt darstellen zu können, müssten sämtliche Reaktionen sowie deren kinetischen Parameter bekannt sein. Des Weiteren ist die Vereinfachung der Zusammensetzung des Eingangsmaterials eine mögliche Ursache. Holz beispielsweise wurde in der Simulation als Cellulose dargestellt.

Neben dem Hauptbestandteil Cellulose besteht Holz jedoch auch zu 20-35 % Lignin,<sup>51</sup> welches für einen Anteil des im Produktgas enthaltenen Ethen mitverantwortlich ist. Dies würde allerdings nur als Ursache eines verminderten Ethenanteils im Produktgas in Betracht kommen. Die Ursache für die Konzentration und Bildung dieser gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe liegt hauptsächlich in der Art des Vergasungsverfahrens (siehe Kapitel 2.3 Vergasungsverfahren).

Diese lassen sich nicht über die Minimierung der freien Enthalpie thermodynamisch simulieren. Die Diskrepanzen der theoretischen und experimentellen Ergebnisse bestätigen die Vermutungen der Modellwahl aus Kapitel 3.5. Bei den Temperaturen der verglichenen Daten von 620 °C stellt sich kein thermodynamisches Gleichgewicht der Reaktionen ein.

Die hohe Methan- sowie die geringe Wasserstoff-Konzentration in den experimentellen Untersuchungen, deuten darauf hin, dass die Steam-Reforming-Reaktion ebenso wie bei den Kohlenwasserstoffen (Ethan, Ethen, Propen) noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Somit liegt die Vermutung der kinetisch kontrollierten Reaktion aus Kapitel 3.5 nahe. Um dies zu überprüfen, wird die Produktgaszusammensetzung der Analyse der KUG als Edukt in dem Modell simuliert. Ist die Hypothese der kinetisch kontrollierten Reaktion korrekt, sollte sich eine annähernd gleiche Gaszusammensetzung ergeben. Um die Analysewerte als Edukt in den Prozess zu führen, muss erneut Kohlenstoff und Wasser der Simulation zugeführt werden.

Da der Kohlenstoff im Prozess allgegenwärtig ist, kann hierbei ein beliebig hoher Wert angenommen werden, sofern die Gasverhältnisse untereinander sich nicht verändern. Aufgrund von nicht vorhandenen Wasserkonzentrationen muss für die Simulation ein Wert angenommen werden. Dieser sollte zwischen null und der Anfangskonzentration des Referenzmaterials liegen.

In Tabelle 13 sind die angenommenen Eduktwerte, die Produkte, sowie die Konzentrationen der Produktgase der Simulation angegeben. In der Simulation wurde der durch die Probenentnahme eingeführte Stickstoff und Sauerstoff vernachlässigt. Die Parameter Druck, Temperatur und Durchsatz bleiben unverändert.



Tabelle 13: Produktgaszusammensetzung des theoretischen Gleichgewichts [620 °C, 1 bar, 35 Kg/h]

Stoff	Summenformel	Edukt [Vol-%]	Produkt normiert [Vol-%]
Kohlenstoff	C	25,68	-
Wasser	H <sub>2</sub> O	6,76	-
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	19,71	80,16
Methan	CH <sub>4</sub>	18,3	4,38
Kohlenmonoxid	CO	9,15	9,13
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	9,85	6,32
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,11	-
Ethen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7,04	-
Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,4	-

In der Simulation werden die Kohlenwasserstoffe fast vollständig umgesetzt. Im Produktgas befinden sich nur noch geringe Mengen Methan. Auf die Gase normiert befindet sich im Produkt über 80 % Wasserstoff. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse beider Simulationen gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Differenzen beider Ergebnisse nur geringfügig voneinander abweichen. Um die Gaszusammensetzung der Simulation im realen Prozess zu erzielen, müsste entweder die Verweilzeit oder die Reaktionsgeschwindigkeit der kinetisch gehemmten Reaktionen erhöht werden (durch höhere Prozesstemperaturen, Katalysatoren oder anderen Vergasungsverfahren).

Tabelle 14: Vergleich der Produktgase [620 °C, 1 bar, 35 Kg/h]

Stoff	Experimentelle Werte [Vol-%]	Simulationswerte normiert [Vol-%]	Differenz
<b>Wasserstoff</b>	80,16	74,54	5,62
<b>Methan</b>	4,38	3,56	0,82
<b>Kohlenmonoxid</b>	9,13	11,1	1,97
<b>Kohlendioxid</b>	6,32	10,7	4,38

Abhängig vom Ziel des Prozesses, ob ein qualitativ hochwertiges Produktgas oder wiederverwertbare Mineralien erzeugt werden soll, empfehlen sich unterschiedliche Betriebsweisen der Reaktoren. Erste Probenuntersuchungen zeigen, dass beispielsweise bei den Glasfasern hohe Prozesstemperaturen aber auch die mechanische Belastung im Reaktor negative Auswirkungen auf die Festigkeit der Fasern haben.<sup>52</sup>

Ist ein Produktgas mit möglichst hohem Heizwert gefordert, sind höhere Prozesstemperaturen entscheidend. In Tabelle 15 sind die Heizwerte der Produktgase unterschiedlicher Temperaturen gegenübergestellt. Zwar hat Methan (bezogen auf 1 mol) den höchsten Heizwert, so nimmt jedoch der Gesamtheizwert der Produktgase mit der Temperatur zu. Denn in den Produkten befinden sich höhere Anteile an brennbaren Gasen. Da sich bei den realen Ergebnissen die Methan-/Wasserstoff-Konzentrationen aufgrund der kinetisch kontrollierten Reaktionen unterscheiden, wird der reale Heizwert weit höher liegen. So können die kinetisch kontrollierten Reaktionen zum Erreichen des Heizwertmaximums nützlich sein.

Tabelle 15: Heizwerte der Produktgase unterschiedlicher Temperaturen [Eingangsmaterial SLF mit 10 M-% Wassergehalt, Druck von 1 bar, Durchsatz von 10 kg/h]

Brennbares Gas	Heizwert H reines Gas [kWh/kg] <sup>53</sup>	Produktgas bei 250 °C [kg/h]	Produktgas bei 620 °C [kg/h]	Produktgas bei 1.000 °C [kg/h]
Kohlenmonoxid	2,8	0	1,25	6,68
Methan	13,7	1,63	0,22	0
Wasserstoff	33,3	0	0,6	0,89
<b>Gesamtheizleistung</b>		22,33 kW	26,49 kW	48,34 kW

Die energieeffizienteste Prozessführung muss anhand einer Energiebilanz ermittelt werden. Niedrige Prozesstemperaturen führen zu einem höheren verfahrenstechnischen Aufwand (Gastrennung, Gaswäsche, Teerbelastung, Toxizität), höhere Prozesstemperaturen hingegen fordern einen höheren Wärme-, also Energieeintrag.

Um das Simulationsmodell mit einem Material aus Glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) zu vergleichen, fehlen bisher noch die Versuchsergebnisse. Neben den inerten Mineralien bestehen diese Verbunde meist aus Epoxid- oder Polyesterharz. Diese weisen weniger Sauerstoff als die in der SLF zum Großteil enthaltene Cellulose auf. Somit werden sich die Konzentrationen an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verringern und die Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen erhöhen, sofern dies nicht mit größeren Mengen Wasser als Vergasungsmittel ausgeglichen wird.

## 8 Fazit

Es wurde ein thermodynamisches Modell entwickelt, das den Prozess der KUG abbildet. Mit Chemcad-Simulationen konnte gezeigt werden, dass die von KUG gewählte Prozesstemperatur im Übergangsbereich zwischen kinetisch und thermodynamisch kontrollierten Temperaturbereich liegt.

Ähnliche Ergebnisse fanden Autoren bei der Simulation des Kohlevergasungsprozesses. Die Autoren bemerkten, dass sie bei Temperaturen  $<800\text{ °C}$  mit kinetischen Modellen zu genaueren Ergebnissen kamen. Um die Abweichungen der Ergebnisse aus den Gleichgewichtsmodellen zu kompensieren, wurden empirische Umsatzkorrekturfaktoren oder experimentell ermittelte Werte für kinetisch gehemmte Reaktionen als Gleichgewichtsanpassung eingesetzt.<sup>54</sup>

Um solche Gleichgewichtsanpassungen für den Prozess der KUG vorzunehmen, sind weitere experimentell ermittelte Werte bei hohen Temperaturen nötig. Um sich den Simulationsergebnissen in der Praxis zu nähern, ist neben der Temperaturerhöhung auch eine Verweilzeiterhöhung möglich. Auch der Einsatz von Katalysatoren kann die Erzeugung eines chemischen Gleichgewichtes beschleunigen.

Sofern eine Realisierung möglich ist, empfiehlt sich für einen optimierten Prozessablauf ein zweistufiger Prozess, bei dem erst bei niedrigen Temperaturen bis  $500\text{ °C}$  die Verbundstoffe gelöst und die Glasfasern mit geringsten thermischen und mechanischen Belastungen dem Prozess entnommen werden. Des Weiteren wird das Zwischenprodukt bei hohen Temperaturen von  $800\text{-}1000\text{ °C}$  vergast und durch Wasserzugabe ein Maximum an energiereichem Synthesegas erzeugt.

## 9 Quellenverzeichnis

---

<sup>1</sup> BDEW, 2014

Anteil Erneuerbarer Energien wächst weiter;

<http://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2014/01/2014-01-13-bdew-energiebilanz-2013.html>

<sup>2</sup> GEO, 03/10

Technik: Wie entsorgt man Windkraftflügel?;

<http://www.geo.de/GEO/natur/oekologie/technik-wie-entsorgt-man-windkraftfluegel-63335.html>

<sup>3</sup> Tepper, 2005, S. 14

Helmar Tepper, Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen; Dissertation an der Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg; 2005

<sup>4</sup> BIOS, Bioenergysysteme

Bioenergysysteme GmbH; <http://www.bios-bioenergy.at/de/strom-aus-biomasse/biomassevergasung.html>

<sup>5</sup> Tepper, 2005, S. 25

<sup>6</sup> Tepper, 2005, S. 27

<sup>7</sup> Kaltschmitt, M., 2001

M. Kaltschmitt, H. Hartmann (Hrsg.), Energie aus Biomasse, Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2001

<sup>8</sup> Nussbaumer, 2001

Wie ausgereift sind die Verfahren zur Biomassevergasung? Stand der Technik im Vergleich und Effizienzpotenzial; Kongress „Grüne Investition in die Biomasse-Vergasung“, Oberhausen, 27.-28.09.2001, Tagungsband, S. 15-48

<sup>9</sup> Chemgapedia, 2015

[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/kinetik/grundlagen/reaktionsgeschwindigkeit.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/kinetik/grundlagen/rg\\_def.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/kinetik/grundlagen/reaktionsgeschwindigkeit.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/kinetik/grundlagen/rg_def.vscml.html)

<sup>10</sup> Wikipedia, 2015

Beispiel aus dem Artikel,

[http://de.wikipedia.org/wiki/Kinetik\\_\(Chemie\)#Die\\_Reaktionsgeschwindigkeit](http://de.wikipedia.org/wiki/Kinetik_(Chemie)#Die_Reaktionsgeschwindigkeit),  
abgerufen am 06.05.2015

<sup>11</sup> Erlwein, 1998, S. 65

- 
- Erwin Müller-Erlwein; Chemische Reaktionstechnik; B.G. Teubner Stuttgart; 1998
- <sup>12</sup> Erlwein, 1998, S. 73
- <sup>13</sup> Reaktionskinetik, 2015, Abschnitt 9  
Veränderte Abbildung der Graphik, <http://www.reaktionskinetik.de/seite23.html>
- <sup>14</sup> Reaktionskinetik, 2015, Abschnitt 9  
Veränderte Abbildung der Graphik, <http://www.reaktionskinetik.de/seite23.html>
- <sup>15</sup> Sartorius Biotech, 19.05.2015  
Veränderte Abbildung der Graphik, <http://www.microsite.sartorius.com>
- <sup>16</sup> Morf, 2001, S.19  
Phillip Oliver Morf; Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion;  
Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich; 2001
- <sup>17</sup> Joos, 2006, S. 530  
Franz Joos; Technische Verbrennung; Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung,  
Emissionen; Springer Verlag; 2006
- <sup>18</sup> Tepper, 2005, S. 39
- <sup>19</sup> Nussbaumer, 2002  
Moderne Vergasungstechnologien. 8. internationaler Fachkongress für nachwachsende  
Rohstoffe und Pflanzenbiotechnologie
- <sup>20</sup> Tepper, 2005, S. 18  
Grafik
- <sup>21</sup> Tepper, 2005, S. 15-17
- <sup>22</sup> Morf, 2001, S.18
- <sup>23</sup> Atkins, 1987, S. 116  
Peter W. Atkins; Physikalische Chemie; VCH Verlagsgesellschaft; 1987
- <sup>24</sup> Mortimer, 1996, S. 337-338  
Charles E. Mortimer; Chemie; Georg Thieme Verlag Stuttgart; 1996
- <sup>25</sup> Mortimer, 1996, S. 339
- <sup>26</sup> Mortimer, 1996, S.343
- <sup>27</sup> Schneider, 2015  
„Gibbs-Energie-Veranschaulichung“ von Johannes Schneider - Eigenes Werk. Lizenziert unter  
CC-BY-SA 4.0 über Wikimedia Commons - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gibbs-Energie-Veranschaulichung.svg#/media/File:Gibbs-Energie-Veranschaulichung.svg>
- <sup>28</sup> Spliethoff, Mörsch, Hein, 1998  
H. Spliethoff, O. Mörsch, K. Hein; Untersuchung der Möglichkeiten zur Minderung des  
Teergehalts bei der Wirbelschichtvergasung von Biomasse; Abschlussbericht über ein

- 
- Entwicklungsprojekt im Auftrag der Deutschen Bundesstiftung Umwelt; Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart; 1998
- <sup>29</sup> Uni-Erlangen, 2015  
<http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/kinetik/katalyse2.html>
- <sup>30</sup> CHEMCAD 6, Reactors  
Help and Reference, Reactors
- <sup>31</sup> Hoffmann, 2010, S. 282-285  
Hoffmann, Gaston; Charakterisierung von Shredderleichtfraktion und Schadstofffreisetzung bei der Verbrennung in einer stationären Wirbelschichtanlage; Dissertation an der Technische Universität Dresden; 2010
- <sup>32</sup> Daten der KUG Kunststoff- und Umwelttechnik GmbH, Shredderleichtfraktion vom 26.03.2012
- <sup>33</sup> Wikipedia „Gruppenbeitragsmethoden“  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Gruppenbeitragsmethoden>
- <sup>34</sup> VDI, 2010 S.122  
VDI Wärmeatlas; Springer Verlag; Ausgabe 2010
- <sup>35</sup> Brömstrup, 2006  
H. Brömstrup; PE-Rohrleitungssysteme in der Gas- und Wasserversorgung, Vulkan-Verlag GmbH; 2006
- <sup>36</sup> Purdue University, 1998  
Stoffdatenbank,  
<https://engineering.purdue.edu/~propulsi/propulsion/comb/propellants.html>
- <sup>37</sup> Wunderlich, 2009, S.6  
K. Lutterbeck; Thermische Analyse; Schulungsunterlagen der Fachhochschule Köln; Stand 24.03.2009
- <sup>38</sup> Abts, 2010, S.85  
Abts, Georg; Kunststoff-Wissen für Einsteiger; Carl Hanser Verlag; 2010
- <sup>39</sup> Warfield, 1961, S.115  
R. W. WARFIELD, M. C. PETREE; Thermodynamic Properties of Polyethylene; Defense Technical Information Center; 1961
- <sup>40</sup> Martiensen, 2005  
W. Martiensen; Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data; Springer Verlag; 2005
- <sup>41</sup> Jessup, 1950, S. 392

- 
- Ralph S. Jessup, Edward J. Prosen; Heats of Combustion and Formation of Cellulose and Nitrocellulose (Cellulose Nitrate); U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards; 1950
- <sup>42</sup> Rauch, 2005  
Ingenieurbüro Arbeitsgestaltung und Baubiologie Peter Rauch; Die Eigenschaften, Struktur und Bedeutung der Zellulose; <http://www.ib-rauch.de/okbau/bauchemie/zellulose.html>
- <sup>43</sup> Roth, 2011, S. 4  
Roth Sicherheitsdatenblatt, <http://www.carlroth.com/jsp/de-de/sdpdf/4458.PDF>
- <sup>44</sup> Biochemistry  
<http://home.sandiego.edu/~josephprovost/Thermodynamic%20Homework.pdf>
- <sup>45</sup> Tabellensammlung Chemie, wikibooks, 2014  
Tabellensammlung Chemie/ Thermodynamische Daten;  
[http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung\\_Chemie/\\_Thermodynamische\\_Daten;](http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_Thermodynamische_Daten;)
- <sup>46</sup> DITF, 1990, S.69  
Prof. Dr. H. Herlinger, Dr. P Grynaeus, Dr. P Hirt, Dr. W. Koch, Dr. M. Hengstberger, Dr. S. Rembold, Dr. K.-H. Günzel, Institut für Chemiefasern DITF Denkendori und Institut für Textil- und Faserforschung der Universität Stuttgart; Lenzinger Berichte
- <sup>47</sup> Cornelsen  
<http://www.chemieunterricht.de/dc2/kh/kh-cellulose.html>
- <sup>48</sup> KUG  
KUG Kunststoff- und Umwelttechnik GmbH
- <sup>49</sup> KUG  
KUG Kunststoff- und Umwelttechnik GmbH, Laboranalyse
- <sup>50</sup> De Sousa, 2001, S. 280  
L. de Sousa; Gasification of Wood, Urban Wastewood and other Wastes in a Fluidised Bed Reactor; Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich; 2001
- <sup>51</sup> Bogusch, 2005, S. 1-3  
N. Bogusch, 2005, Holzwerkstoffe und Holzschädlinge,  
[http://www.ostfalia.de/export/sites/default/de/ifvm/download/FoLue/Dokumente\\_WK/werkstoff\\_holz.pdf](http://www.ostfalia.de/export/sites/default/de/ifvm/download/FoLue/Dokumente_WK/werkstoff_holz.pdf)
- <sup>52</sup> Ramm, 2015  
Georg Ramm, 2015, Thermische und stoffliche Modellierung eines Pyrolysereaktors (Masterarbeit noch nicht fertig gestellt)
- <sup>53</sup> Bauforumstahl, abgerufen am 25.06.15



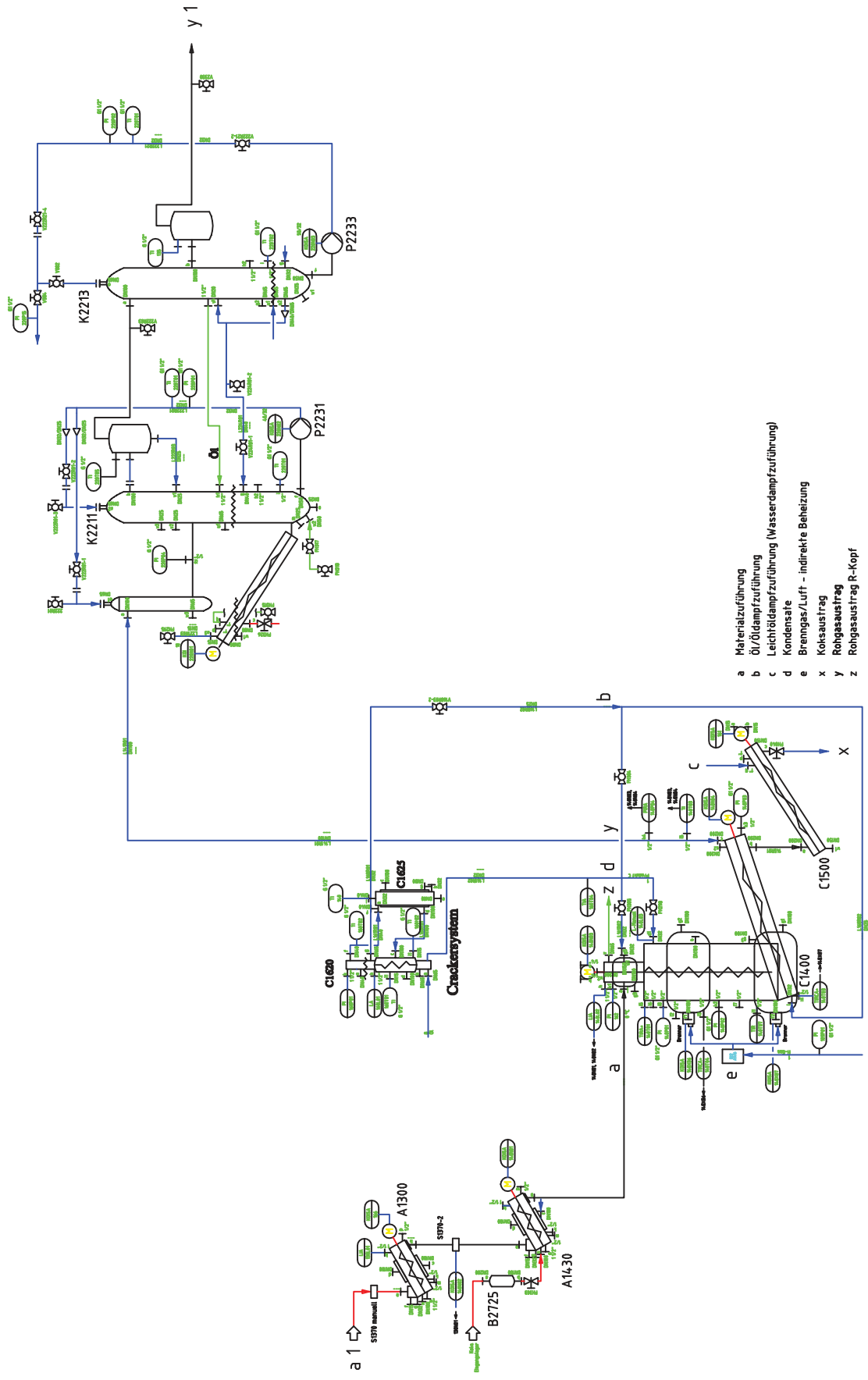
---

Heizwerte für chemische Stoffe;

<https://www.bauforumstahl.de/upload/documents/brandschutz/kennwerte/Heizwertstoffe.pdf>

<sup>54</sup> Tepper, 2005, S. 37

## 10 Anlage



- a Materialzuführung
- b Öl/Oildampfzuführung
- c Leichtöildampfzuführung (Wasserdampfzuführung)
- d Kondensate
- e Brengas/Luft - indirekte Beheizung
- x Koksaustrag
- y Rohgasaustrag
- z Rohgasaustrag R-Kopf

Name	Datum
Bearb. von	18.06.2015
Gepr. von	
Titel	
Legende	
Zust.	
Blatt	2 von 2

Syntheseeinlage Pilot  
 P-1-Synthese  
 Umwandlung  
 1624-8501.001-2

