

THERMODYNAMISCHE ANALYSEN VON VERGASUNGSPROZESSEN MIT KONVENTIONELLEN UND ALTERNATIVEN BRENNSTOFFEN

Diplomarbeit

Von: Kevin Fister

Eingereicht am

Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik

Technische Universität Graz

Vorstand: Univ.-Prof. DI. Dr. techn. Helmut Eichlseder

Betreuer:

Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. techn. Manfred Klell

Externer Betreuer:

Dipl.-Ing. Markus Kleinhappl (Bioenergie 2020+)

Einreichdatum: 30.07.2011

Inhalt

Vorwort	5
Eidesstattliche Erklärung	6
Kurzfassung	7
Abstract	8
1 Einleitung	9
1.1 Energiestatus Österreich	11
2 Grundlagen	18
2.1.1 Massenerhaltung	18
2.1.2 1. Hauptsatz der Thermodynamik	18
2.1.3 2. Hauptsatz der Thermodynamik	18
2.1.4 3. Hauptsatz der Thermodynamik	20
2.1.5 Exergie und Anergie	20
2.1.6 Thermodynamische Bewertung der Brennstoffe	23
2.1.6.1 Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H_m^0$	23
2.1.6.2 Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_m^0$	24
2.1.6.3 Die Reaktionsentropie $\Delta_R S_m^0$	25
2.1.6.4 Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_m^0$	26
2.1.6.5 Exergie von festen Brennstoffen ΔE_{mB}^0	27
2.2 Reaktionen der Thermochemischen Umwandlung von Feststoffen	28
2.2.1 Verbrennung	29
2.2.2 Pyrolyse	34
2.2.3 Vergasung	35
2.2.3.1 Wirkungsgrade des Vergasungsprozesses	40
2.3 Abtrennung von CO ₂ bei Industrieprozessen.	41
2.3.1 CO ₂ -Abtrennung in der Kraftwerkstechnik	41
2.3.2 Allgemeine CO ₂ -Abtrennung aus Gasen	43
2.3.2.1 Absorption	43
2.3.2.2 Adsorption	45
2.3.2.3 Membranverfahren	46
2.3.2.4 Kryogene Verfahren	47
3 Ermittlung von Brennstoffdaten	48
3.1 Bewertungsgrößen	49
3.2 Fossile Brennstoffe	56
3.3 Biogene Brennstoffe im Rohzustand	58
3.4 Biogene Brennstoffe nach thermischer Umwandlung (Pyrolyse)	59
3.5 Zusammenfassung der Brennstoffdaten	61
3.6 Bewertung der Brennstoffe	63

4	Ausgewählte Prozesse und Anlagenschemata	65
4.1	Konzept 1 Zufeuerungsanlage	66
4.1.1	Konzept und Anlagenschemata	66
4.1.2	Prozessparameter	69
4.1.3	Massen und Energiebilanzen	70
4.2	Konzept 2 Wärme und elektrischer Strom	76
4.2.1	Konzept und Anlagenschemata	76
4.2.2	Prozessparameter	79
4.2.3	Massen- und Energiebilanz	80
	Konzept 3 Polygeneration	86
4.2.4	Konzept und Anlagenschemata	86
4.2.5	Prozessparameter	88
4.2.6	Massen- und Energiebilanz	89
4.3	Zusammenfassung	95
4.4	Beurteilung	98
	Literaturverzeichnis	100
	Abbildungsverzeichnis	103
	Tabellenverzeichnis	104
	Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen	105

Vorwort

Diese Diplomarbeit wurde im Oktober 2010 in Graz, in Zusammenarbeit mit der Forschungsgesellschaft Bioenergy 2020+ begonnen und wurde im Juli 2011 fertig gestellt. Sowohl die Räumlichkeiten als auch sämtliche für die Analysen notwendigen Laborgerätschaften wurden von der Bioenergy 2020+ zur Verfügung gestellt. Für die Einführung in die Thematik der Diplomarbeit wurden zusätzliche Vorlesungen an der Montan Universität Leoben besucht.

Bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer bei Bioenergy 2020+, Markus Kleinhappl für die zahlreichen Besprechungen mit sehr informativem und konstruktivem Inhalt. Auch die Tätigkeiten bei einer Anlage zur CO₂-Abtrennung in Weiz und die anschließende Aufstellung der Anlage am Standort in Linz waren sehr interessant. Dank gilt auch allen Kollegen der Area II „Thermisch Vergasung“ die mir immer mit Rat weitergeholfen haben. Außerdem möchte ich meinem universitären Betreuer Manfred Klell danken, der mich konstruktiv und zielgerichtet in dieser Diplomarbeit unterstützt hat.

Besonders dankbar bin ich für das Verständnis von Manfred Klell und Markus Kleinhappl, dass ich für zweieinhalb Monate meine Tätigkeiten für die Diplomarbeit stilllegen musste. Grund dafür war, dass ich als technischer Leiter, des Team Eco Racing Austria für den Bau des Fennek 2011 verantwortlich war. Zwei Erste Plätze beim Shell Eco Marathon haben die Pause jedoch gerechtfertigt.

Ganz spezieller Dank gebührt meinen Freunden die ich während meines Studiums in Graz, Aberdeen und Leoben kennen gelernt habe. Zweifellos waren die zahlreichen technischen Gespräche mit Professoren und Studienkollegen ein wichtiger Bestandteil meines Studiums. In besonderer Erinnerung werden mir die Tätigkeiten beim Team Eco Racing Austria bleiben. Dort konnte ich mein theoretisch erworbenes Wissen in die Praxis umsetzen. An dieser Stelle wünsche ich dem TERA noch viele erfolgreiche Jahre.

Meine gesamte Studienzeit wäre ohne den Rückhalt meiner Familie nicht möglich gewesen. Deswegen möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei meinen Eltern Johann und Karin sowie allen anderen Familienmitgliedern bedanken.

Zum Schluss bleibt mir nur noch eine einzige Frage zu beantworten, die mir mein Vater während des Studiums des Öfteren gestellt hat: „*Wann bist du eigentlich fertig?*“

Antwort: „*Jetzt, bin ich fertig!*“

Zu guter Letzt noch ein Zitat welches mich auf meinem weiteren Lebensweg begleiten wird.

„*Alles gelernt, nicht um es zu zeigen, sondern um es zu nutzen.*“ (Georg Christoph Lichtenberg)

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am.....

.....

(Unterschrift)

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse von thermischen Vergasungsprozessen fester Brennstoffe sowie der anschließenden Nutzung des Produktgases. Bei der Forschungsgesellschaft Bioenergy2020+ in Graz wurden in der Area II „Thermische Vergasung“ zahlreiche Vergasungsversuche, mit konventionellen und alternativen Brennstoffen, durchgeführt. Anhand der Ergebnisse aus den Vergasungsversuchen wurden drei Gasnutzungskonzepte dargestellt und thermodynamisch analysiert. Die **Konzepte bauen aufeinander auf**, das heißt das Ergebnis aus Konzept 1 ist die Berechnungsbasis für Konzept 2 und Konzept 3. Als Grundlage für die Berechnungen wurden bei 10 festen Brennstoffen die Heizwerte, die Aschegehalte und die Elementarzusammensetzungen analysiert. Daraus wurde ein **Referenzbrennstoff** gewählt der zu **73 % aus Biomasse (Holz) und zu 27 % aus Braunkohle** besteht. Die Berechnungen und Angaben werden immer auf **1 kg der Trockensubstanz des Referenzbrennstoffes bezogen**. Der auf die Trockensubstanz des Referenzbrennstoffes bezogene Heizwert beträgt 18.415 kJ/kgTS. Der Anteil an fossilem Kohlenstoff im Referenzbrennstoff beträgt 31 %.

In **Konzept 1** wird der Referenzbrennstoff vergast und als Produktgas für eine Zufeuerung bereitgestellt. Der Umwandlungswirkungsgrad von Feststoff zu Gas (Kaltgaswirkungsgrad) beträgt 71,9 %. Nach der Vergasung entstehen 2,4 kg Produktgas (PG) je kg Trockensubstanz des Referenzbrennstoffes bei einer Temperatur von 1100°C und einem Heizwert von 5.510 kJ/kgPG. Der energetische Wirkungsgrad der **Vergasungsanlage** unter Berücksichtigung der sensiblen Wärme des Produktgases beträgt 82,5 %. Der fossile CO₂-Ausstoß des Produktgases ist mit 0,56 kgCO₂/kg **um 75% geringer als der CO₂-Ausstoß von Braunkohle**.

Durch Umwandlung des Produktgases in einer Verbrennungskraftmaschine wird in **Konzept 2** Strom und Wärme erzeugt. Das **Produktgas** aus **Konzept 1** hat einen Heizwert von 13.245 kJ/kgTS. Aus diesem wird in der Verbrennungskraftmaschine 3.403 kJ/kgTS elektrische Energie und 7.165 kJ/kgTS thermische Energie erzeugt. Der energetische Wirkungsgrad bei dem die sensible Wärme aus dem Produktgas als Nutzen betrachtet wird beträgt 68 %. Der exergetische Wirkungsgrad der Umwandlungsprozesse, bei dem die Exergie des Produktgases als Aufwand betrachtet wird, ist 49,8 %.

In **Konzept 3** wird durch diverse Aufbereitungsschritte wie CO-Shift, CO₂-Abtrennung, Gastrocknung und anschließender Synthese aus dem Produktgas aus Konzept 1 ein synthetisches Erdgas (SNG) hergestellt. Dieses hat einen Heizwert von 24.600 kJ/kg und einen Ertrag von 0,44 kg/kgTS. Die Ausbeute aus dem Referenzbrennstoff sinkt. Das heißt nur 10.835 kJ/kgTS können vom Referenzbrennstoffe in das synthetische Erdgas übergeführt werden. Der Rest ist als Abwärme zu betrachten die zu Temperaturerhöhung in den Prozessen führt. Der Umwandlungswirkungsgrad von Festsubstanz in synthetisches Erdgas beträgt 58,8 % und der exergetische Wirkungsgrad der chemischen Umwandlungsprozesse beträgt 56,9 %. Der **fossile CO₂-Ausstoß** des synthetischen Erdgases beträgt mit 0,18 kgCO₂/kg nur 8 % des CO₂-Ausstoßes der untersuchten Braunkohle.

Abstract

This diploma thesis deals with the analysis of thermal gasification processes of conventional and alternative solid fuels and subsequent utilization of product gas.

Bioenergy 2020+ is a research institute for the use of biomass in the city of Graz, Austria. A field of competence at Bioenergy 2020+ is the thermal gasification. About one year ago, gasification experiments were conducted with several solid fuels. Based on the gasification experiments of Bioenergy 2020+, three concepts for the utilization of product gas were elaborated and analyzed by their thermodynamic situation. To generate basic data for the gasification process, 10 solid fuels were analyzed with respect to heating value, ash content and elemental composition. A mixture of **73 % of biomass and 23 % of lignite** was defined as reference fuel. **The calculations and the specific data refer to 1 kg of dry substance of the reference fuel.** The heating value of the dry substance (DS) of the reference fuel is 18415 kJ/kgDS. The fraction of fossil Carbon in the reference fuel is 31 %.

In **Concept 1** the reference fuel is gasified in order to use it as a substitute gas in a combustion process. The **efficiency of the gasification process is 71.9 %** (cold gas efficiency). The **gasification process** discharges 2.4 kg of product gas per kg of dry mass reference fuel with a heating value of 5510 kJ/kg. The product gas has a temperature of 1100 °C. Thermal efficiency of 82.5% is obtained from the gasification facility. In this calculation the sensible heat of the product gas is considered as benefit. The Emission of fossil CO₂ coming from the product gas is 0.56 kgCO₂/kg. This is 75% less than the CO₂-Emissions of lignite.

Electric energy and heat are obtained in **Concept 2** by converting the product gas in a combustion engine. The specific heating value of product gas from Concept 1 is 13245 kJ/kgDS. This is converted into 3403 kJ/kgDS electric and 7165 kJ/kgDS thermal energy. The overall thermal efficiency is 68 %. The exergetic efficiency of the conversion process is 49.8 %.

The objective of **Concept 3** is to generate a synthetic natural gas. For this reason some **treatment of the product gas** from **Concept 1** is necessary. To create a synthetic natural gas CO-Shift, CO₂-Separation and the actual synthesis-process has to be conducted. The subsequent SNG has a heating value of 24600 kJ/kg and a specific mass of 0.44 kg/kgDS. The specific energy content of 10835 kJ/kgDS can be transferred from the reference fuel into synthetic natural gas. Therefore the efficiency of conversion is 58.8 % and the exergetic efficiency is down to 56.9 %. The conversion losses can be defined as heat in the process. The fossil CO₂-Emission of the synthetic natural gas is 0.18 kgCO₂/kg. This is **70 % less than** the CO₂-Emissions of the product gas of **Concept 1**. This is just **8 % of the CO₂-Emissions from lignite.**

1 Einleitung

Die Bereitstellung von Energie in der jeweils gewünschten Form, ist in einer gut funktionierenden Volkswirtschaft eine Selbstverständlichkeit. Betrachtet man den energetischen Endverbrauch Österreichs seit 1990, so zeigt dieser einen kontinuierlichen Anstieg. Wie die meisten europäischen Länder ist Österreich dabei auf Importe aus dem Ausland angewiesen. Im Gegensatz zur inländischen Aufbringung sind die Importe aus anderen Ländern doppelt so stark angestiegen. Dies führt zu einer ständig größer werdenden Abhängigkeit von ausländischen Rohstoffen.

Im Jänner 2009 hat Russland seine Gaslieferungen nach Europa, auf Grund politischer Streitigkeiten mit der Ukraine, für 10 Tage gestoppt. Besonders betroffen waren die Bereiche Industrie und private Haushalte. Dabei machte Erdgas im Jahr 2008 nur etwa 28% [22] der importierten Primärenergie aus.

Nicht nur die Angst vor Importausfällen, sondern auch steigenden Rohstoff- und Energiepreise sowie der exzessive Ausstoß von fossilen CO₂-Emissionen führen dazu, dass Solarenergie, Wind- und Wasserkraft sowie biogene Brennstoffe und andere alternative Energieträger stärker genutzt werden. Speziell die Kosten für CO₂-Zertifikate können alternative Energieträger konkurrenzfähiger machen.

Die Herstellung von Synthesetreibstoffen aus festen Brennstoffen hat schon eine lange Geschichte. Während des 2. Weltkrieges war man in Deutschland auf heimische Ressourcen angewiesen und erzeugte aus Kohle, mittels Fischer-Tropsch- Synthese, große Mengen an synthetischem Benzin. Dieser Prozess setzt jedoch beträchtliche Mengen an fossilem CO₂ und anderen Emissionen frei.

Die Vergasung von Biomasse ist eine Möglichkeit CO₂ neutrale Energieträger zu nutzen. Ein Vorzeigeprojekt für die Biomassevergasung ist die Pilotanlage in Güssing (Burgenland). Diese erzeugt seit mehreren Jahren Strom und Wärme aus Biomasse. Die Area II der Bioenergy 2020+ in Graz beschäftigt sich mit der thermischen Vergasung von Biomasse. Es wurden bereits zahlreiche Vergasungsversuche mit alternativen und konventionellen Brennstoffen durchgeführt. Eine weitere Kompetenz der Area II ist die Abscheidung von CO₂ aus Gasen. Derzeit wird für Versuchszwecke eine solche Anlage zur Abtrennung von CO₂ aus Gichtgas betrieben.

Die Ergebnisse aus den Vergasungsversuchen von Bioenergy 2020+ sind die Basis für diese Diplomarbeit. Ebenfalls wurden bei der Errichtung der Versuchsanlage zur CO₂-Abtrennung in Linz Erfahrungen gesammelt, die in diese Diplomarbeit einfließen.

Problemstellung

In Österreich werden 65 % der benötigten Primärenergie importiert. Etwa 70 % des Bruttoinlandsverbrauchs, sind fossile Energieträger. Der Anteil an erneuerbaren Energieträgern steigt zwar jährlich, trotzdem wird man die 1997 in Kyoto beschlossenen Ziele zur Reduktion fossiler CO₂-Emissionen nicht erreichen.

Eine Option fossile CO₂-Emissionen zu reduzieren ist die Nutzung alternativer, nicht fossiler Brennstoffe. Eine andere Möglichkeit ist fossile CO₂-Emissionen nach der Verbrennung aus den Rauchgasen abzutrennen und zu speichern. Die Abtrennung von CO₂ aus dem Rauchgas ist einerseits eine große technologische Herausforderung und andererseits immer mit Wirkungsgradeinbußen des Gesamtprozesses verbunden.

Zielsetzung der Diplomarbeit

Auf Basis von Vergasungsversuchen sollen unterschiedliche Gasnutzungskonzepte thermodynamisch bewertet werden. Die Area II „Thermische Vergasung“ der Bioenergie 2020+ hat einige Vergasungsversuche mit festen Brennstoffen durchgeführt.

- (1) In Kapitel 1 wird auf die Problemstellung der Abhängigkeit von fossilen Energieträgern und den damit einhergehenden fossilen CO₂-Emissionen eingegangen.
- (2) In Kapitel 2 werden die Grundlagen dargestellt. Dazu gehören die thermodynamischen Grundlagen und die Bewertungsmethoden von Prozessen. Ebenfalls werden die Grundlagen zu den benötigten Schlüsseltechnologien, Vergasung und CO₂-Abscheidung beschrieben.
- (3) In Kapitel 3 werden Brennstoffdaten für konventionelle und alternative Brennstoffe zusammengefasst. Diese werden im Anschluss für die Berechnungen im darauffolgenden Kapitel verwendet.
- (4) Für Kapitel 4 werden drei Konzepte beschrieben bei denen ein Referenzbrennstoff thermisch vergast wird und das entstehende Produktgas weiteren Nutzungspfaden zugeführt wird. Die drei Konzepte werden thermodynamisch analysiert.

Methoden

Am Beginn der Diplomarbeit stand die praktische Datenerhebung von 18 Brennstoffen, davon wurden 10 ausgewählt und für diese Arbeit verwendet. Die Analysen der Brennstoffe wurden im Labor der Bioenergie 2020+ durchgeführt. Die aus früheren Vergasungsversuchen stammenden Ergebnisse der Bioenergie 2020+ waren die Basis für die Berechnung der verschiedenen Gasnutzungskonzepte. Neben den theoretischen Berechnungen wurden auch praktische Erfahrungen im Umgang mit einer Anlage zur Abtrennung von CO₂ aus Gasen gesammelt. Mit den Ergebnissen aus den Vergasungsversuchen und den gewonnenen Brennstoffdaten wurden unterschiedliche Gasnutzungskonzepte thermodynamisch analysiert

Basierend auf Stoffdatenbanken einer bestehenden Excel-Datei von Bioenergie 2020+ konnten die zahlreichen Stoffdaten ermittelt werden, die für die thermodynamische Analyse notwendig waren.

Im Anschluss an die Erhebung der Stoffdaten sowie der Auswahl der Nutzungskonzepte wurden die Gesamt- und Umwandlungsprozesse energetisch als auch exergetisch analysiert und berechnet.

1.1 Energiestatus Österreich

Die folgenden Punkte stellen die derzeitige Energiesituation in Österreich dar. Es wird ein Überblick über den energetischen Verbrauch sowie über die Mengen an importierten und im Inland geförderten Energieträgern geben. In weiterer Folge werden die Endverbraucher nach Wirtschaftssektoren eingeteilt. Als Datenbasis dient der Energiestatus-Bericht des Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend (BMWfi), der die aktuelle Situation der Energieversorgung sowie des Energieverbrauches in Österreich zusammenfasst.

Inlandserzeugung

Ein Gesamtüberblick über die Energiebilanz Österreichs veranschaulicht die Abhängigkeit von importierten Energieträgern. Im Jahr 2009 wurden rund 482 PJ in Österreich bereitgestellt. Die Struktur der inländischen Energieerzeugung wird in Abbildung 1 dargestellt.

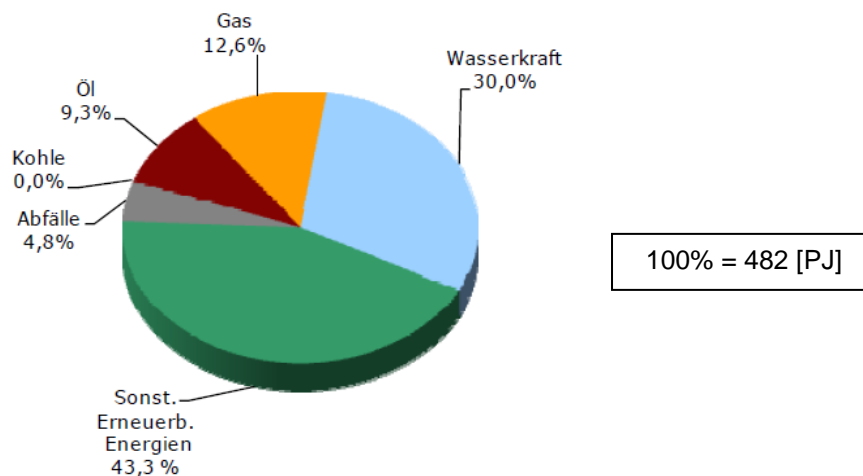


Abbildung 1: Struktur der inländischen Energieerzeugung 2009 [22]

Der Anteil fossiler Energieträger bei den heimischen Energieträgern beträgt nur bei etwa 22 %. Biomasse sowie die anderen Erneuerbaren halten mit 43,3 %, den größten Anteil.

Energieimporte

Ein deutlich anderes Bild bietet sich bei der Betrachtung der Energieimporte, die jährlich etwa 1201 PJ ausmachen. Die Summe aus Inlandsaufkommen und Importen beläuft sich im Jahr 2008 auf 1684 PJ, wovon 323 PJ wieder exportiert wurden.

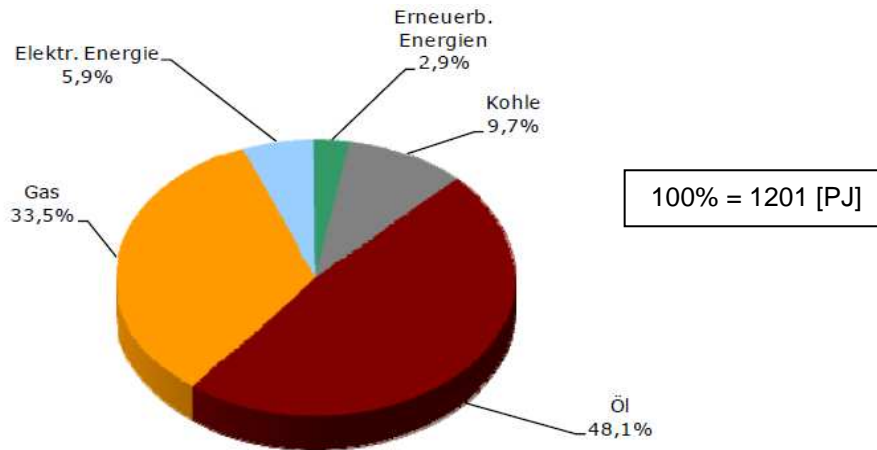


Abbildung 2: Struktur der Energieimporte 2009 [22]

Die Abbildung 2 zeigt, dass über 90 % der importierten Energieträger fossiler Herkunft sind. Dabei sind Öl und Gas die Hauptimporte und machen zusammen mehr als $\frac{3}{4}$ der Gesamtimporte aus.

Bruttoinlandsverbrauch

Die Abbildung 3 veranschaulicht den Bruttoinlandsverbrauch Österreichs im Jahre 2009. Aufgrund der Wirtschaftskrise (BIP -3,9 %), die eine erhebliche Reduktion des Energieverbrauchs zur Folge hatte, ist der Verbrauch von 2008 auf 2009 rückläufig. Der Bruttoinlandsverbrauch 2009 ist mit 1354 PJ etwa auf dem Niveau von 2004. Von bedeutendem Interesse ist wieder die Zusammensetzung des Verbrauchs.

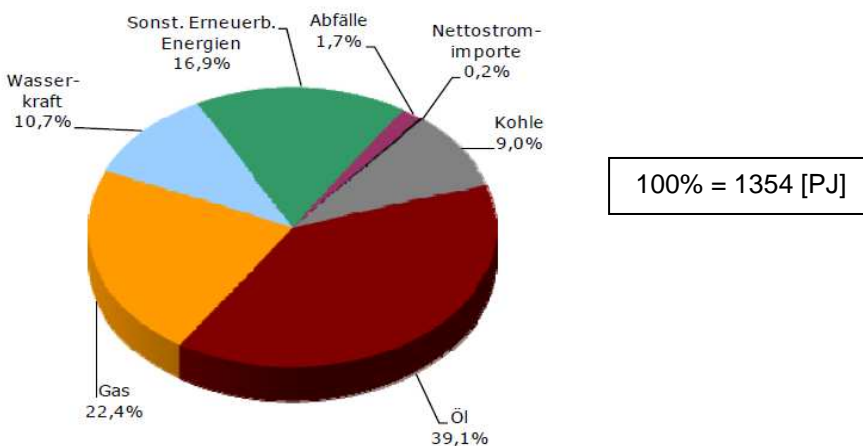


Abbildung 3: Bruttoinlandsverbrauch 2009 [22]

Wie erwartet ist der Anteil an nicht erneuerbaren Energieträgern relativ hoch und so kommen Öl, Kohle und Gas insgesamt auf 70,5 % des Bruttoinlandsverbrauches. Betrachtet man den Bruttoinlandsverbrauch von Erdgas gesondert, so zeigt sich eine stetige Steigerung des Verbrauches seit 1970. Der Bruttoinlandsverbrauch von Erdgas beträgt 22,4 %, was 303 PJ entspricht.

Energieträger und energetischer Endverbrauch

Seit 1990 ist der energetische Endverbrauch durch ein ständiges Wachstum gekennzeichnet. Der Verbrauch 2009 lag bei 1057 PJ. Die Abbildung 4 veranschaulicht die Struktur des energetischen Endverbrauches Österreichs im Jahr 2009.

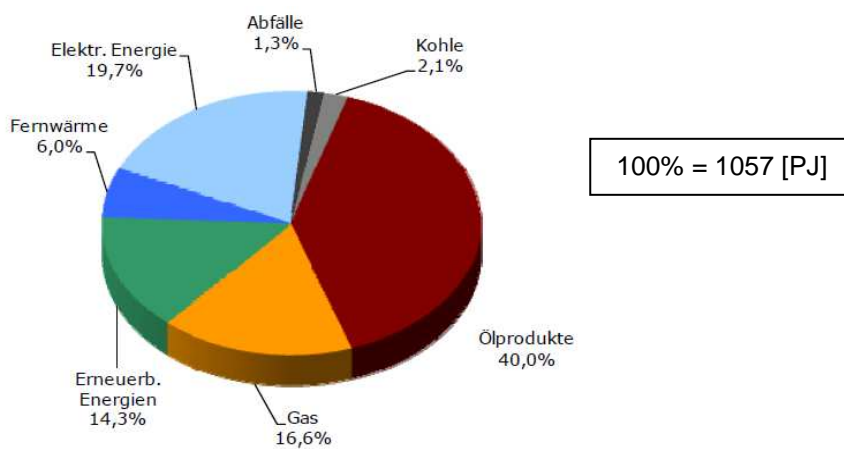


Abbildung 4: Struktur des energetischen Endverbrauches 2009 [22]

Die Abbildung 4 zeigt, dass die Anteile von Kohle-, Gas- und Ölprodukten auch bei der Endenergie weit über 50% liegen.

In Abbildung 5 Betrachtet man den energetischen Endverbrauch in den einzelnen Sektoren und deren Zusammensetzung.

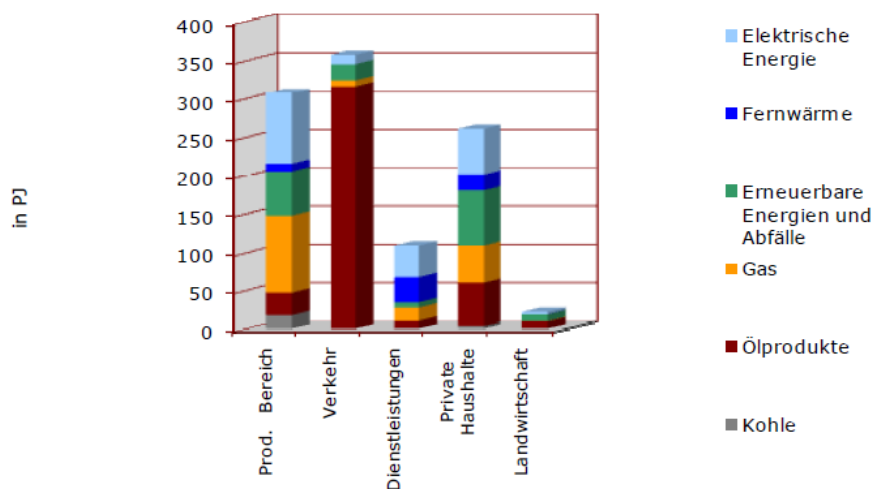


Abbildung 5: Endverbrauch der Wirtschaftssektoren nach Energieträger 2009 [22]

Im industriellen Bereich sind Strom und Gas die dominanten Energieträger. Mit 57,4 % des Endenergieverbrauchs ist Erdgas der Hauptenergieträger im industriellen Sektor. Dieser Wert entspricht 99,7 PJ.

Im Verkehrssektor sind hingegen Erdölprodukte die Hauptenergieträger. Markant für den Sektor Verkehr ist, dass der energetische Endverbrauch in den vergangenen 20 Jahren stetig zugenommen hat und mittlerweile den größte Verbraucher, nach Wirtschaftssektoren, ist. Mit etwas weniger als 90% sind Ölprodukte die Hauptenergieträger des Sektors Verkehr. Der Endenergieverbrauch des Verkehrssektors ist 357,3 PJ

Energetischer Zuwachs biogener Brennstoffe (Wald)

Um einen Überblick über das Potential der in Österreich nachwachsenden Rohstoffe zu bekommen wird der jährliche, energetische Zuwachs in Form von Holz berechnet. Anschließend wird veranschaulicht, wie groß dieses Potential im Vergleich zum energetischen Endverbrauch steht.

Der **jährliche** Zuwachs an Holz für die Jahre 2007-2009 betrug **30,4 Mio Festmeter** (entspricht 1m³ fester Holzsubstanz). Der Mittelwert des Gesamteinschlags von Holz ist aufgeteilt in 83 % Weichholz und 17 % Hartholz. Wobei die Heizwerte für Holz von 17 MJ/kgTS (Weißbuche) bis 19,5 MJ/kgTS (Tanne) variieren können [21]. Als Mittelwert für die folgende Berechnung wird 18,5 MJ/kg TS gewählt.

Die Daten für den jährlichen Zuwachs stammen vom „Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft“.

Tabelle 1: Energetischen Zuwachs von Biomasse (Holz)

Holzzuwachs

Holzvorrat	1.135,0	[Mio m ³]
Holzzuwachs	30,4	[Mio m ³]
Erntefestmeter	19,0	[Mio m ³]
Nutzbares Energieholz	11,4	[Mio m ³]
Erntefaktor	0,6	[]
Aufbereitungsfaktor	0,9	[]

Zusammensetzung

Hartholz	17,0	[%]
Weichholz	83,0	[%]

Holzdichten und Gesamtmasse

Raumdichte Hartholz	580,0	[kg TS/m ³]
Raumdichte Weichholz	410,0	[kg TS/m ³]
mittlere Dichte	438,9	[kg TS/m ³]
Ernte Trockensubstanz	3.002.076	[to]

Heizwert und Wassergehalt

mittlerer Wassergehalt	50,0	[%]
mittlerer Heizwert Ernteholz	8.000,0	[kJ/kg]
mittlere Heizwert TS	18.500,0	[kJ/kg]

Energieinhalt Holzzuwachs

Energieinhalt	49,98	[PJ]
Energieinhalt	13.884.601,5	[MWh]

Erdgas

Endenergieverbrauch	175,5	[PJ]
Industriesektor	100,7	[PJ]

energetische Substitution Industriesektor	49,6	[%]
---	------	-----

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass jedes Jahr etwa 49,9 PJ an Endenergie aus biogenen Rohstoffen nachhaltig nutzbar wäre. Das heißt, dass nur so viel Holz genutzt wird wie jährlich auf dem Bundesgebiet wächst. So könnte man den Anteil der erneuerbaren Energieträger am energetischen Endverbrauch von 14,3 % auf insgesamt 19 % erhöhen. Betrachtet man den energetischen Endverbrauch nach Wirtschaftssektoren, so könnte man im Sektor Industrie 50 % von Erdgas durch Biomasse substituieren.

Ziel dieser Gegenüberstellung ist es zu veranschaulichen, welche Potentiale an heimischen Ressourcen in Form von Biomasse vorhanden sind.

CO₂-Ausstoß in Österreich

Wegen der Relevanz der CO₂-Problematik wird nun ein Überblick über die Situation der Treibhausgase, mit besonderen Augenmerk auf CO₂, gegeben. Im Jahr 2009 beliefen sich die gesamten Treibhausgasemissionen auf 80,1 Mio. t CO₂-Äquivalent. Davon stellt CO₂ mit 67,6 Mio. t den größten Teil der Treibhausgasemissionen dar.

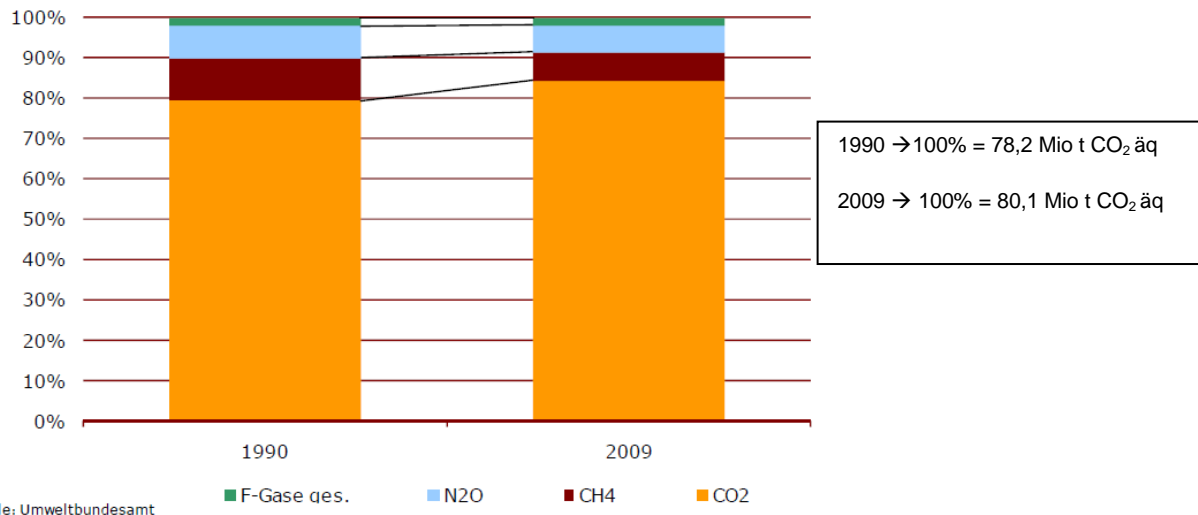


Abbildung 6: Treibhausgasemissionen nach Gasen [22]

Betrachtet man Abbildung 6 so wird ersichtlich, dass der Anteil von CO₂ an den gesamten Treibhausgasemissionen von 79,4% im Jahr 1990 auf 84,4% im Jahr 2009 gestiegen ist. Gleichzeitig sind auch die Gesamtemissionen angestiegen. Im Gegensatz zu den anderen Treibhausgasen ist CO₂ von 1990 bis 2005 gestiegen und erst seit 4 Jahren rückläufig.

Besonders stark gestiegen sind die Treibhausgasemissionen im Bereich Verkehr. Der Grund dafür ist das verstärkte Verkehrsaufkommen der letzten Jahre. Diese Aussage deckt sich mit dem stark gestiegenen Endenergieverbrauch im Verkehrssektor.

Die Treibhausgasemissionen im Verkehrssektor sind von 1990 bis 2009 um 54,5% gestiegen. Im gleichen Zeitraum sind die klimarelevanten Gase im Sektor Industrie um 4,6% angestiegen. Im Gegensatz dazu haben alle anderen Wirtschaftssektoren in diesem Zeitraum ihre Treibhausgasemissionen reduziert.

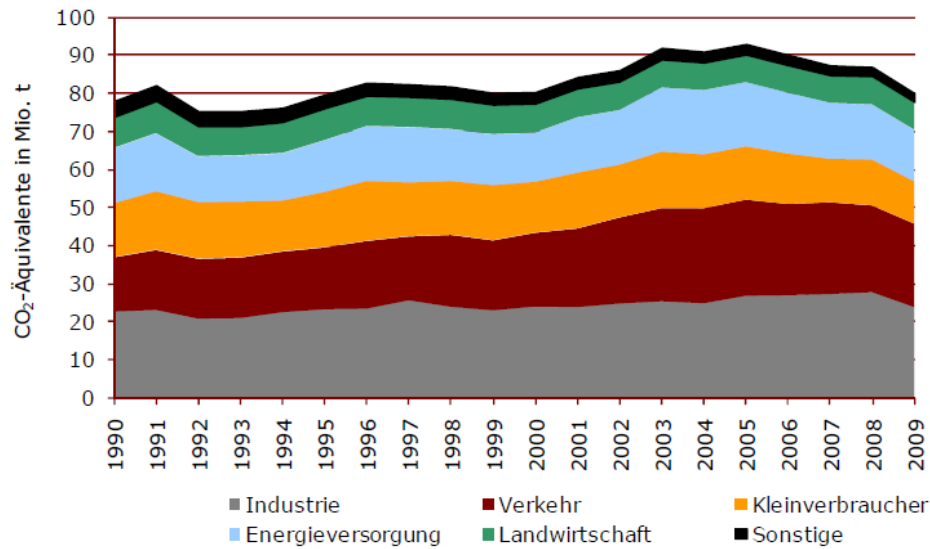


Abbildung 7: Treibhausgasemissionen nach Verbrauchern [22]

Abbildung 7 veranschaulicht nochmals, dass die Treibhausgasemissionen von 1990 bis 2005 ansteigen und erst ab 2005 rückläufig sind. Der starke Rückgang 2009 ist hauptsächlich auf die Wirtschaftskrise zurückzuführen.

Die CO₂-Emissionen sind seit 2005 rückläufig, sind jedoch mit 67,6 Mio. t um 8,1 % höher als der Stand von 1990. Das heißt Österreich wird das Kyotoziel bis 2012 nicht erreichen.

Sollten die Ziele zur Einsparung von Treibhausgasen nach 2012 die gleichen bleiben, so wird die Reduktion fossiler CO₂-Emissionen noch mehr an Bedeutung gewinnen.

2 Grundlagen

In Kapitel 2 werden alle notwendigen Grundlagen zusammengefasst. Ein Großteil der folgenden Erläuterungen, der thermodynamischen Grundlagen, stammt aus:

- Baehr, H.D.: „Thermodynamik“ [1]
- Eichlseder, H.: „Thermodynamik“ [4]
- Klell, M.; De Jaegher, P.: „Höhere Thermodynamik“, [15]

2.1.1 Massenerhaltung

Der Erhaltungssatz der Masse gilt für die Anzahl und Art an Atomen oder die Masse in kg nicht aber für die Anzahl der Teilchen, da diese bei chemischen Reaktionen ihre Zusammensetzung ändern können und sich ihre Anzahl ändern kann. Generell gilt, dass die Summe der über das System zufließenden und abfließenden Massen gleich der Massenänderung im System ist.

$$\sum dm_{\text{ein}} - \sum dm_{\text{aus}} = dm \quad (1)$$

2.1.2 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik wird auch als Erhaltungssatz der Energie bezeichnet. Formen der Energie sind Wärme, Arbeit, innere Energie und äußere Energie. Die innere und äußere Energie eines Systems kann sich nur durch den Transport von Energie über die Systemgrenze ändern.

$$dQ + dA = dE_a + dU \quad (2)$$

Der 1. Hauptsatz für stationäre offene Systeme

Ein Prozess heißt stationär, wenn sich die Zustandsgrößen in einem offenen System und die Materialströme über die Systemgrenzen mit der Zeit nicht ändern. Verallgemeinert auf mehrere Massenströme erhält man:

$$dA_i + dQ_a + \sum dm_i (h_i + e_{ai}) = dU + dE_a \quad (3)$$

2.1.3 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 2. Hauptsatz ist ein Erfahrungssatz über den Ablauf von Prozessen, speziell über die Richtung in die sie verlaufen. Formulierungen des 2. Hauptsatzes sind:

- Alle natürlichen Prozesse sind reibungsbehaftet
- Alle natürlichen Prozesse sind irreversibel
- Wärme kann nicht von selbst von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen

Für die quantitative Formulierung des 2. HS werden folgende Postulate eingeführt:

1. Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße Entropie S
2. Die Entropie eines Systems ändert sich durch
 - Wärmetransport über die Systemgrenzen
 - Stofftransport über die Systemgrenzen
 - Irreversible Prozesse im Inneren des Systems
3. Die Entropie wird definiert mit

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{\delta Q_a + \delta Q_{rev}}{T} \quad (4)$$

T ist jene Temperatur an der Stelle der Systemgrenze an der die Wärme übergeht.

4. In einem geschlossenen, adiabaten System nimmt die Entropie immer zu, im Grenzfall eines reversiblen Prozesses bleibt sie gleich.

Entropiebilanz

Die Entropie ist keine Erhaltungsgröße sondern ein Maß für die Irreversibilität eines Prozesses.

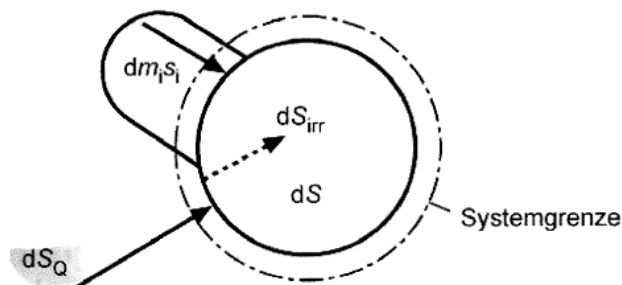


Abbildung 8: Entropiebilanz eines instationären Systems [15]

Die Abbildung 8 zeigt die Entropiebilanz eines instationären Systems. Für einen instationären Fließprozess gilt:

$$dS_Q + \sum d m_i \cdot (s_i) + dS_{irr} = dS \quad (5)$$

Für einen stationären Fließprozess gilt:

$$\dot{S}_{Qa} + \dot{m} \cdot (s_{zu} - s_{ab}) + \dot{S}_{irr} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\dot{Q}}{T_u} + \left(\sum m_{zu} \cdot s_{zu} - \sum m_{ab} \cdot s_{ab} \right) + \dot{S}_{irr} = 0 \quad (7)$$

Die Zunahme der Entropie ist ein Maß für den Verlust bzw. die Irreversibilität.

(1) Reibungswärme Q_R

Die in einem Prozess entstehende Wärme muss in einem stationären offenen System an die Umgebung abgeführt werden. Dies wird auch als Wärme Q_a dargestellt und ist eine prozessabhängige Größe.

(2) Die Zunahme der Entropie kann ebenfalls als Maß für die „Nicht-Umkehrbarkeit“ eines Prozesses beschrieben werden. Sie ist eine extensive Zustandsgröße.

$$\Delta S_{irr} = \frac{Q_R}{T} \quad (8)$$

2.1.4 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 3. Hauptsatz wird auch als Nernstsches Wärmetheorem bezeichnet. „Die Entropie nähert sich für jeden reinen kristallinen Körper bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt dem Wert Null“. Aus der Definitionsgleichung (4) lässt sich die absolute Entropie, eines Reinstoffs berechnen und die Konstante in Gleichung (4) zu Null bestimmen [15].

$$s = 0 + \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (9)$$

Die Integration von $T=0$ bis T ist umständlich und es müssen zahlreiche thermische und kalorische Stoffdaten bekannt sein. Für die praktische Anwendung sind die absoluten Entropien im Standardzustand bei 25 °C und 1 bar als Standardentropien in der Literatur angeführt oder aus Datenbanken zu entnehmen [15].

2.1.5 Exergie und Anergie

Die Aussagen des 2. Hauptsatz werden durch die Begriffe der Exergie und Anergie verdeutlicht. Man bezeichnet den voll umwandelbaren Anteil von Energie als Exergie und den beschränkt umwandelbaren Anteil als Anergie. Die Gesamtenergie ist immer die Summe der Exergien und Anergie. Voll umwandelbare Energieformen sind: technische Nutzarbeit, potentielle Energie, kinetische Energie und elektrische Energie. Innere Energie, chemische Energie, Enthalpie und Wärme bestehen aus einem Teil Exergie und einem Teil Anergie.

- Die Summe von Exergie und Anergie muss konstant bleiben (1. Hauptsatz)
- Bei irreversiblen Prozessen wird Exergie zu Anergie (2. Hauptsatz)
- Bei reversiblen Prozessen bleibt die Exergie konstant (2. Hauptsatz)
- Es ist unmöglich Anergie in Exergie umzuwandeln (2. Hauptsatz)

Die Exergie hängt vom Umgebungszustand ab. Sie ist ein Maß für den nutzbaren Abstand zum Umgebungszustand. Befindet sich ein Stoff im Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so beinhaltet er nur noch Anergie.

Exergiebilanz

Die Exergie vermindert sich während eines Prozesses durch irreversible Vorgänge. Der Teil der sich in Anergie umwandelt wird auch als Exergieverlust bezeichnet (siehe Abbildung 10). Die Exergie ist keine Erhaltungsgröße, ihr Verlust ist ein Maß für die Irreversibilität von Prozessen [15].

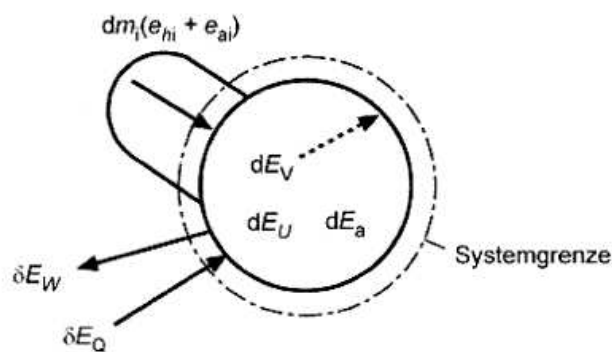


Abbildung 9: Exergiebilanz eines instationären Systems [15]

Die Abbildung 9 zeigt die Exergiebilanz eines instationären Systems.

Exergiebilanz

Die Exergiebilanz für instationäre offene Systeme lautet:

$$dE_w + dE_Q + \sum dm(e_{hi} + e_{eai}) = dE_U + dE_{Ea} + dE_V \quad (10)$$

Exergie der Wärme

Für den Anteil an Wärme der in nutzbare Arbeit umwandelbar ist gilt folgender Zusammenhang.

$$e_Q = q \cdot \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) \quad (11)$$

Die Wärme ist nur nutzbar, solange die Temperatur bei der sie vorliegt einen Abstand zur Umgebungstemperatur hat. Der Ausdruck $1 - T_u/T$ ist auch als Carnot-Wirkungsgrad bekannt. Dieser gibt den Wirkungsgrad an, mit dem Wärme in Arbeit umgewandelt werden kann.

Exergie eines Stoffstroms

Die Exergie eines Stoffstromes ist von großer technischer Bedeutung. Nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$a_t = h_2 - h_1 - q_a + e_{a2} - e_{a1} \quad (12)$$

Da die kinetische und potentielle Energie (äußere Energien), voll umwandelbar sind bleibt noch:

$$a_t = h_2 - h_1 - q_a \quad (13)$$

Damit ein Maximum an technischer Arbeit gewonnen werden kann, muss die Wärme bei T_u abgegeben werden. Daraus folgt:

$$q_a = T_u \cdot (s_u - s_1) \quad (14)$$

$$a_t = h_2 - h_1 - T_u \cdot (s_u - s_1) \quad (15)$$

Exergieverlust

Der Exergieverlust eines stationären Fließprozesses beträgt:

$$\dot{E}_V = T_u (\dot{m}_{aus} \cdot s_{aus} - \dot{m}_{ein} \cdot s_{ein} - \dot{S}_Q) = T_u \cdot \dot{S}_{irr} \quad (16)$$

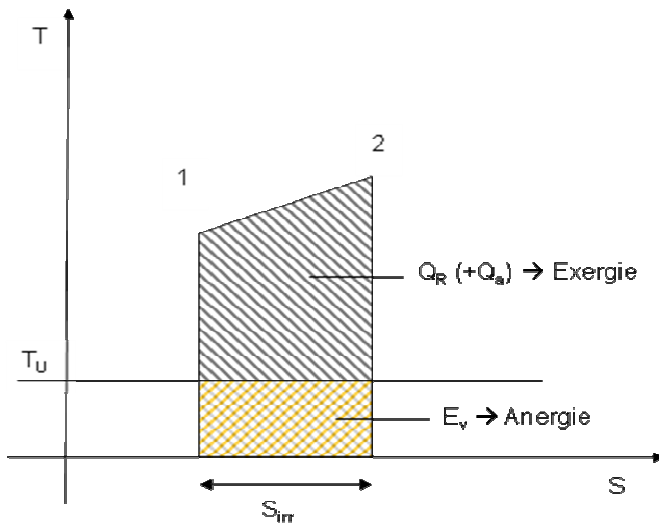


Abbildung 10: Exergieverlust durch Zunahme der Entropie

Die Abbildung 10 veranschaulicht, dass jegliche Wärme die an die Umgebung abgegeben wird die Anergie eines Prozesses erhöht. Das bedeutet einen Verlust an Exergie.

$$E_v = T_u \cdot \Delta S_{irr} \quad (17)$$

Der Exergieverlust ist das Produkt aus Entropiezunahme (ΔS_{irr}) und der Umgebungstemperatur.

Exergetischer Wirkungsgrad

Der exergetische Wirkungsgrad stellt das Verhältnis von exergetischem Nutzen zu exergetischem Aufwand.

$$\zeta = \frac{E_{\text{Nutzen}}}{E_{\text{Aufwand}}} = \frac{E_{\text{Aufwand}} - E_{\text{Verlust}}}{E_{\text{Aufwand}}} \quad (18)$$

Der exergetische Wirkungsgrad wird durch die Bestimmung des Exergieverlustes bestimmt.

$$\zeta = 1 - \frac{E_V}{E_{Zu}} \quad (19)$$

2.1.6 Thermodynamische Bewertung der Brennstoffe

Für die Ermittlung des Exergiegehalts der untersuchten Brennstoffe werden empirische Verfahren verwendet. Für die Beurteilung des Exergiegehaltes kommen die Methoden von Baehr/Brandt [1] für Kohlen und Kokse und Szargut/Styrylska [26] für biogene Brennstoffe zur Anwendung.

2.1.6.1 Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H_m^0$

Die molare Reaktionsenthalpie wird durch tabellierte Standardbildungsenthalpien berechnet. Von den Elementen wird die bei Standardbedingungen stabilste Form genommen. Kohlenstoff kommt zum Beispiel als Graphit und als Diamant vor, davon ist Graphit die stabilste Form.

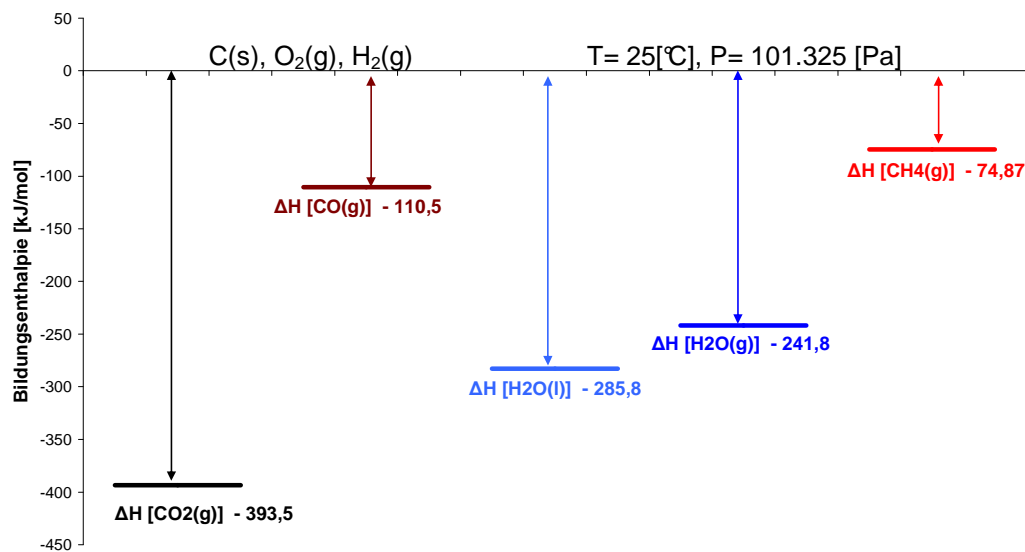


Abbildung 11: Bildungsenthalpien diverser Stoffe

Die Abbildung 11 veranschaulicht die Standardbildungsenthalpien einiger wichtiger Substanzen. Der Nullpunkt der Ordinate bezieht sich auf die vorliegender Elemente, die bei Standardbedingungen, in ihrer stabilsten Form vorliegen. Auf Basis dieser Standardbildungsenthalpien und deren Bezugstemperaturen können sämtliche kalorischen Zustandsgrößen ermittelt werden.

2.1.6.2 Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_m^0$

Die molare Standardreaktionsenthalpie ist die Differenz der Standardenthalpien der reinen, getrennt im Standardzustand vorliegenden Produkte und Edukte in einer chemische Reaktion [15]. Die Reaktionsenthalpie errechnet sich wie folgt:

$$\Delta_R H_m^0(T, p^0) = \sum \nu_{st_i} H_{mi}^0(T, p^0) \quad (20)$$

$$\Delta_R H_m^0(T) = \sum \gamma_{st_i} \cdot \Delta_B H_m^0 \text{Produkte}(T) - \sum \gamma_{st_i} \cdot \Delta_B H_m^0 \text{Edukte}(T) \quad (21)$$

In Abbildung 12 ist die Berechnung der Reaktionsenthalpie grafisch dargestellt. Links sind die Ausgangsstoffe und Rechts die Reaktionsprodukte dargestellt.

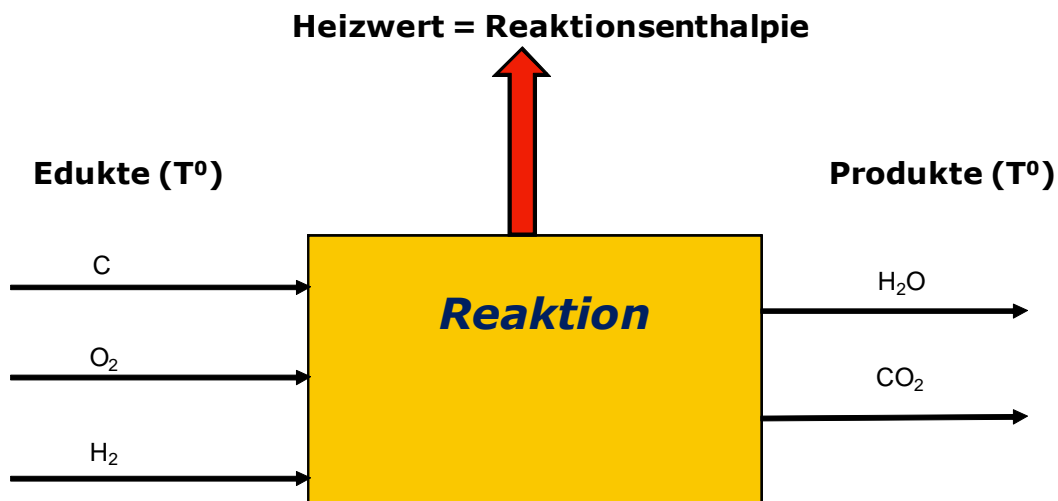
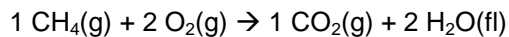


Abbildung 12: Berechnung der Reaktionsenthalpie

Das Symbol $\Delta_R H_m^0$ bezeichnet allgemein die molare Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen. Bei der Bildung der Summe wird die Standardbildungsenthalpie mit dem stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung multipliziert.

Beispiel: Reaktionsenthalpie von CH₄:



Wendet man nun den Satz von Hess auf dieses Beispiel an so braucht man nun die Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte.

$$1 \text{ kmol} = 22,4 \text{ [m}^3\text{]}$$

Bildungsenthalpien Produkte:

$$\Delta_{\text{B}}H_{\text{m}}^0 \text{ CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\Delta_{\text{B}}H_{\text{m}}^0 \text{ H}_2\text{O}(\text{fl}) = -285,9 \text{ [kJ/mol]}$$

Bildungsenthalpien Edukte:

$$\Delta_{\text{B}}H_{\text{m}}^0 \text{ CH}_4(\text{g}) = -74,85 \text{ [kJ/mol]}$$

Zu berücksichtigen sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsteilnehmer. Anschließend wird auf den volumetrischen Energieinhalt umgerechnet. Somit ergibt sich:

$$\Delta_{\text{R}}H_{\text{m}}^0 = 1 \text{ mol CO}_2 + 2 \text{ mol H}_2\text{O} - 1 \text{ mol CH}_4 = - 890,45 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{\text{vol}} = - 39752 \text{ [kJ/Nm}^3\text{]}$$

2.1.6.3 Die Reaktionsentropie $\Delta_{\text{R}}S_{\text{m}}^0$

Die molare Standardreaktionsentropie ist die Differenz der molaren Standardentropien der reinen, getrennt im Standardzustand vorliegenden Produkte und Edukte in einer chemische Reaktion [15]. Man berechnet sie analog zur Standardreaktionsenthalpie aus der Summe der molaren Standardentropien der Reaktanden mal der stöchiometrischen Koeffizienten:

$$\Delta_{\text{R}}S_{\text{m}}^0(T, p^0) = \sum \nu_{st_i} S_{mi}^0(T, p^0) \quad (22)$$

Die spezifische absolute Entropie eines Brennstoffes lässt sich nur für chemisch einheitliche Stoffe oder für Gemische aus bekannten Komponenten angeben, dagegen nicht für Brennstoffe wie Kohle oder Öl, bei denen man nur die Elementaranalyse kennt. Sieht man einen festen Brennstoff als Gemisch aus der brennbaren Substanz, dem Wasser und der Asche, so gilt [1]:

$$S_{\text{B}}^0(T^0, p^0) = (1 - w_{\text{W}} - w_{\text{A}}) \cdot S_{\text{B}}^0 + w_{\text{W}} \cdot S_{\text{W}}^0 + w_{\text{A}} \cdot S_{\text{A}}^0 \quad (23)$$

S_{B}^0 ist die angenäherte Standardentropie nach H.D.Beahr.

Für Biomassen wird aus Formel (23) die absolute Entropie bei Standardbedingungen berechnet.

Als Näherung für Kohlen und Kokse gibt H.D.Baehr folgende Werte an:

$$s_B^0 = 0,7 \text{ bis } 2,7 \text{ [kJ/kg K]}$$

Entropie des brennbaren Anteils von Steinkohle und Kokse ~ 1,2 [kJ/kg K]

Entropie des brennbaren Anteils von Braunkohle ~ 1,3 [kJ/kg K]

Da die untersuchten Brennstoffe als Trockensubstanz vorliegen, ist der Term w_w null zu setzen. Generell ist der Term für s_B sehr klein, sodass ein auftretender Fehler gering ausfällt.

2.1.6.4 Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_m^0$

Für die Bestimmung der maximalen technischen Arbeit, die in einem Verbrennungsprozess gewonnen werden kann, betrachtet man einen reversiblen Oxidationsprozess. Man nimmt an, die Edukte werden dem Prozess unvermischt (bei T, p) zugeführt und die Produkte dem Prozess unvermischt abgeführt. Die Wärmeübertragung erfolgt reversibel und bei konstanter Umgebungstemperatur. Die Abbildung 13 veranschaulicht die Annahmen für den reversiblen Oxidationsprozess.

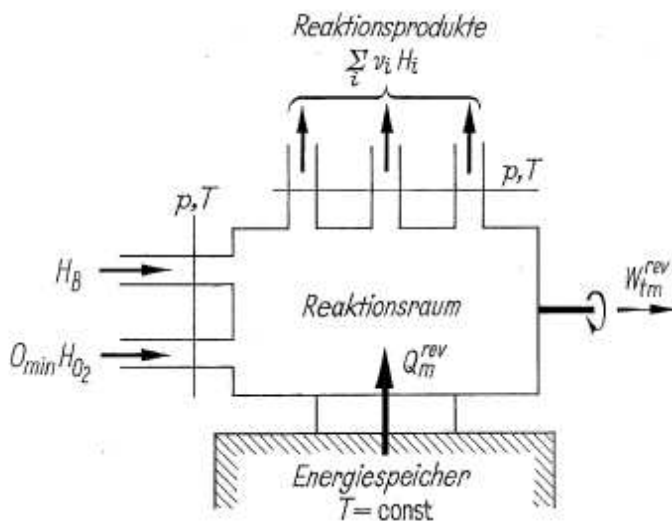


Abbildung 13: Bestimmung der reversiblen Reaktionsarbeit

Der 1. Hauptsatz für isotherm-isobare Systeme, in dem alle Größen auf ein Mol Brennstoff bezogen werden, lautet [15]:

$$Q_m^{rev} + W_{tm}^{rev} = \Delta_R H_m^0 (T^0) = \sum v_{sti} \cdot \Delta_B H_{mi}^0 (T^0) \tag{24}$$

Da die Reaktion reversibel ablaufen soll ist die Änderung der Entropie null.

$$\Delta S_m = \sum v_{sti} \cdot \Delta_B S_{mi}^0 (T^0) - \frac{Q_m^{rev}}{T^0} \tag{25}$$

Durch Elimination von Q_m^{rev} aus den Gleichungen 24 und 25 folgt, dass die reversible Arbeit gleich der Änderung der freien Reaktionsenthalpie ist.

$$W_m^{rev} = \Delta_R H_m^0(T^0) - T^0 \cdot \Delta_R S_m^0(T^0) = \Delta_R G_m^0(T^0) \quad (26)$$

Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ kann größer, kleiner oder gleich der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ sein.

Da bei den untersuchten, festen Brennstoffen ein Bezug auf die Molare Menge nur schwer herzustellen ist, sind die freien Enthalpien, die Exergien sowie Heiz- und Brennwerte der Brennstoffe auf die Masse bezogen. Alle Stoffdaten für die Bestimmung der gesuchten Werte sind, sofern nicht anders angegeben, auf 298 Kelvin und 100 kPa bezogen.

2.1.6.5 Exergie von festen Brennstoffen ΔE_{mB}^0

Bei der Ermittlung der Brennstoffexergie geht man davon aus, dass der Brennstoff bereits im mechanischen und thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung steht. Als Exergie des Brennstoffes wird im Folgenden nur jener Teil der Brennstoffenthalpie bezeichnet, der durch Oxidation in Exergie umgewandelt werden kann. Das heißt man betrachtet nur die chemische Energie[1].

Hierzu geht man von einer reversiblen Reaktion aus (siehe 2.1.6.4). Da bei der reversiblen Reaktion die Exergie erhalten bleibt, gilt die Exergiebilanz die in Gleichung (27) dargestellt ist [1].

$$E_B(T_u, p_u) + O_{\min} \cdot E_{O_2}(T_u, p_u) + W_m^{rev} = \sum_i \nu_i \cdot E_i(T_u, p_u) \quad (27)$$

Grundsätzlich lässt sich der Exergiegehalt bei chemisch nicht definierten Brennstoffen, Kohlen, Kokse und Biomassen nicht ohne weiteres bestimmen, weil die zur Berechnung der Reaktionsentropie benötigte absolute Entropie des Brennstoffes nicht bekannt ist. Für die Ermittlung der Exergie von Kohlen und Koksen hat H.D. Baehr ein Verfahren entwickelt, um das Verhältnis von e_B/H_O und e_B/H_u abzuschätzen [1].

$$E_B/H_O = 1,018 + 0,152/H_O \quad \text{für } H_O < 34 \text{ [MJ/kg]}$$

$$E_B/H_u = 0,978 + 2,41/H_u \quad \text{für } H_u < 33 \text{ [MJ/kg]}$$

Für die Ermittlung der Exergie von festen Biomassen, die in der Regel mehr Sauerstoff im Brennstoff gebunden haben, wird nach der Methode von Szargut und Styrylska vorgegangen.

$$E_B/H_u = \frac{(1,0438 + 0,1882 \cdot h/c - 0,2509 \cdot o/c \cdot (1 + 0,7256 \cdot h/c) + 0,038 \cdot n/c)}{(1 - 0,3035 \cdot o/c)} \quad (28)$$

h... Anteil an elementarem Wasserstoff [kg/kgTS]

c... Anteil an elementarem Kohlenstoff [kg/kgTS]

o... Anteil an elementarem Sauerstoff [kg/kgTS]

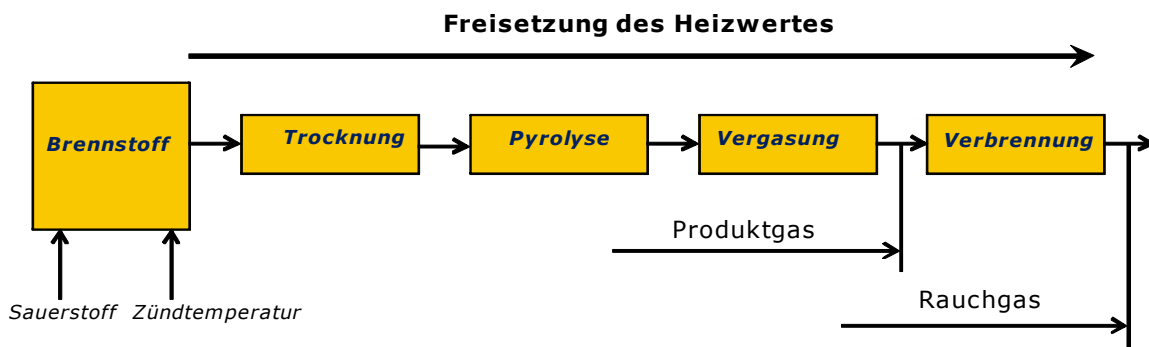
n... Anteil an elementarem Stickstoff [kg/kgTS]

Somit ergibt sich die Exergie des schwefelfreien Brennstoffes aus Formel (28). Die Ergebnisse aus der thermodynamischen Bewertung der Brennstoffe wird unter 3.5 detailliert zusammengefasst [26].

2.2 Reaktionen der Thermochemischen Umwandlung von Feststoffen

Ist bei der Verbrennung ein fester Brennstoff mit ausreichend Reaktionsmittel (z.B. Luftsauerstoff) bei genug Wärmezufuhr und hinreichend Temperatur vorhanden, laufen die Prozesse wie in Abbildung 14 dargestellt ab. In derselben Abbildung sind auch die Reaktionsart, die Temperatur, die Art der Wärmefreisetzung sowie die Reaktionspartner in einer Übersicht dargestellt.

Die in weitere Folge beschriebenen Prozesse der Pyrolyse und Vergasung stellen nur einen Teilumsetzung des im Brennstoff enthaltenen Heizwertes dar.



	Trocknung	Pyrolyse	Vergasung	Verbrennung
Reaktionsart	gas-feststoff	gas-feststoff	gas-feststoff gas-gas	gas-gas
Temperatur	< 200	< 800	>800	>900
Wärme	endotherm	endotherm	endotherm/autotherm	exotherm
Reaktionspartner	Trägerluft	--	O ₂ , H ₂ O, CO ₂	O ₂

Abbildung 14: Thermochemische Umwandlung von festen Brennstoffen

Die Verbrennung, auch direkte thermochemische Umwandlung genannt, setzt den gesamten Heizwert des Brennstoffs in Form von Wärme frei. In den nächsten 3 Kapiteln werden die Unterschiede zwischen Verbrennung, Pyrolyse und Vergasung genauer beschrieben.

Die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Kalkulation von thermochemischen Reaktionen ist allgemein für Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung anwendbar und ist in Abbildung 15 dargestellt.

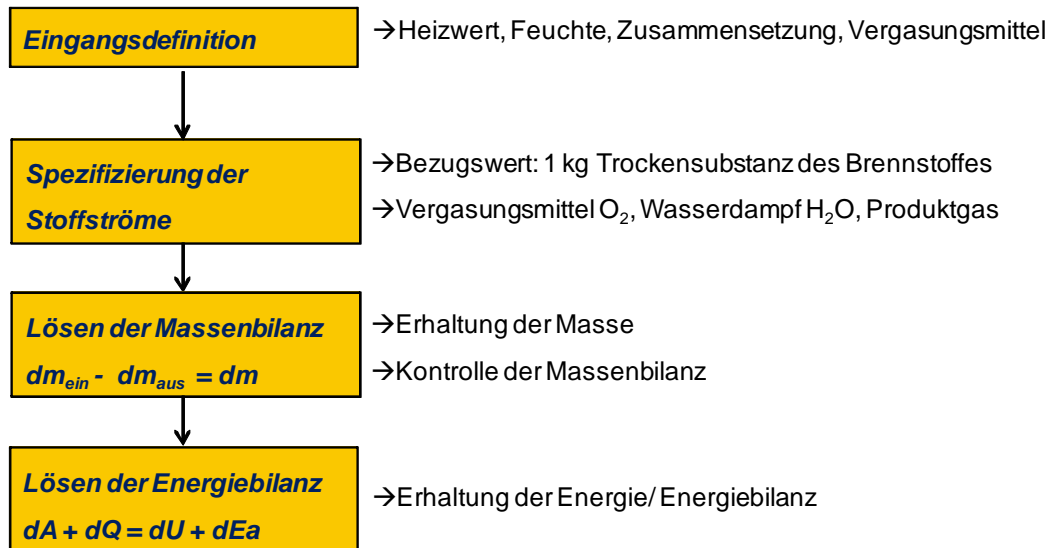


Abbildung 15: Kalkulationsschema für thermochemische Umwandlung

Zu Beginn werden die eingehenden Ströme definiert, danach die Stoffströme spezifiziert und alle Werte auf 1 kg der eingesetzten Trockensubstanz des Brennstoffes bezogen. Im Anschluss wird die Massenbilanz aufgestellt und kontrolliert. Ist die Massenbilanz korrekt kann im Anschluss die Energiebilanz gelöst werden.

2.2.1 Verbrennung

Die direkte thermische Umwandlung von Brennstoffen, auch Verbrennung genannt, ist die einfachste Form der thermochemischen Umwandlung. Da die Zusammensetzung von festen Brennstoffen nicht einheitlich ist und oft sehr stark variieren kann, wird mit der elementaren Zusammensetzung gerechnet. Um die unterschiedlichen Massenanteile der im Brennstoff enthaltenen Elemente zu berücksichtigen werden in den folgenden Punkten die elementaren Reaktionsgleichungen für Berechnungen herangezogen.

Verbrennungsrechnung fester und flüssiger Brennstoffe

(1) Bilanzierung der Verbrennung

In einem stationären System müssen die eingehenden Stoff- und Energieströme gleich, den ausgehenden Stoff und Energieströmen sein.

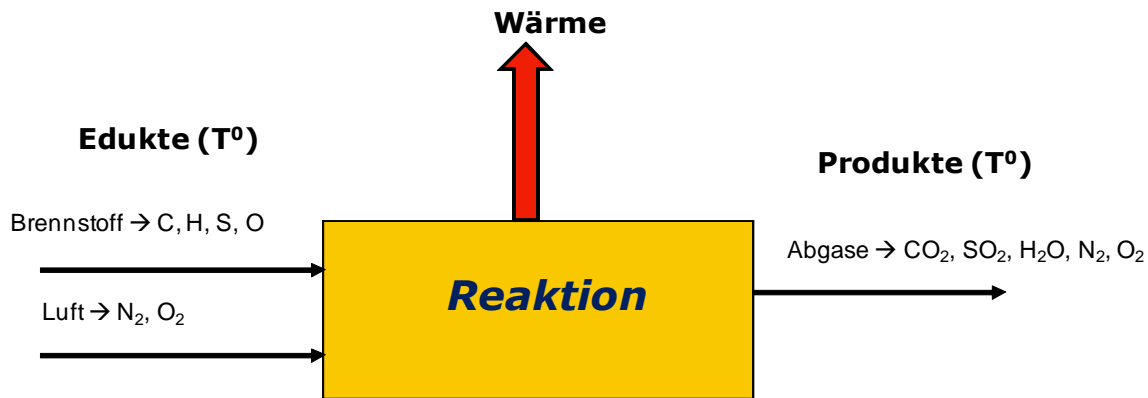


Abbildung 16: Prinzip Verbrennung

In Abbildung 16 ist das Prinzip einer gewöhnlichen Verbrennung dargestellt. Es zeigt ein und ausgehende Stoffströme sowie die Wärme die frei wird.

(2) Elementarzusammensetzung

Um die Massenbilanzen von Verbrennungsreaktionen fester Brennstoffe mit unbestimmter Elementarzusammensetzung lösen zu können, muss zuerst die Zusammensetzungen der brennbaren Elemente ermittelt werden. Diese werden durch die Elementaranalyse ermittelt. In der vorliegenden Arbeit wird auf die molaren Anteile umgerechnet und auf ein Kilogramm der Trockensubstanz bezogen. Die Trockensubstanz ist als trockener Brennstoff mit Asche definiert. Der Anteil an Asche wird durch Glühen von Brennstoffproben bestimmt. Der Glühprozess und die Elementaranalyse werden in Kapitel 3 beschrieben.

Die wichtigsten in der Elementaranalyse vorkommenden Stoffe sind:

c... Kohlenstoff [kg/ kg Br.]

h... Wasserstoff [kg/ kg Br.]

o... Sauerstoff [kg/ kg Br.]

Um die molaren Anteile zu erhalten, müssen die Massenanteile durch die molaren Massen der einzelnen Stoffe dividiert werden.

(3) Ermittlung des Heizwertes (unterer Heizwert H_u)

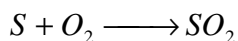
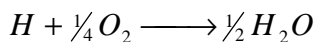
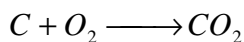
Der Heizwert eines festen Brennstoffes kann experimentell (durch Messung) oder durch Berechnung auf Grund der Elementaranalyse bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde der Heizwert der Proben mittels Bombenkalorimeter gemessen und durch Berechnungen kontrolliert. Anhand der mit guter Näherung gültigen Formel von Werner Boie für die Berechnung des Heizwertes kann dieser mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden. Aus der Näherungsgleichung ist ersichtlich, dass der Anteil an Sauerstoff, der im Brennstoff selbst enthalten ist, den Heizwert vermindert [10].

$$H_u = 34835 \cdot c + 93870 \cdot h + 6280 \cdot n + 10465 \cdot s - 10800 \cdot o - 2440 \cdot w \quad (29)$$

In allen Brennstoffen, die in fester oder flüssiger Form vorliegen ist auch eine gewisse Menge Wasser vorhanden. Man kann den Heizwert auf die Trockensubstanz oder auf die Festsubstanz beziehen. Bezieht man den Heizwert auf Trockensubstanz so verkürzt sich die obige Gleichung um den Term des Wassers.

(4) Ermittlung des minimalen Sauerstoffbedarfs

Der minimale Sauerstoffbedarf errechnet sich aus den Reaktionsgleichungen der im Brennstoff enthaltenen und brennbaren Elemente. Zum Beispiel ist für die stöchiometrische Verbrennung von 1mol Kohlenstoff genau 1mol Sauerstoff erforderlich. Hingegen ist für die Verbrennung von 1mol Wasserstoff nur $\frac{1}{4}$ Mol Sauerstoff erforderlich.



Die Elementaranalyse von Feststoffen gibt an welche Menge eines Stoffes im Brennstoff enthalten ist. Der Sauerstoffbedarf aus den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen ergibt sich aus dem Bedarf der Reaktionsgleichungen multipliziert mit den molaren Anteilen der vorkommenden Elemente.

$$N_{O_2 \min} = \sum v_i \cdot N_i$$

v_i ... molarer Anteil der Komponente i an der Nutzsubstanz [kmol/kgNutz]

N_i ... molare Mindestsauerstoffmenge der Komponente i [kmolO₂/kmol]

Bei der Reaktion von 1 Mol Wasserstoff ist nur $\frac{1}{4}$ Mol Sauerstoff notwendig. Die Summe der Mindestsauerstoffmengen der Elemente multipliziert mit den jeweiligen molaren Anteilen ergibt die minimale Sauerstoffmenge des Brennstoffes in kmolO₂/kgNutz.

(5) Benötigte Luftmenge

In der Regel laufen die Verbrennungsreaktionen überstöchiometrisch ($\lambda > 1$) ab.

Dadurch errechnet sich die tatsächliche Luftmenge für Verbrennungsprozesse wie folgt:

$$N_L = N_{O_2 \min} \cdot (1/0,21) \cdot \lambda \quad (30)$$

λ ... Luftverhältnis

(6) Rauchgaszusammensetzung und Mengen

Alle eingehenden Elemente des Brennstoffes müssen auch in den ausgehenden Strömen des Rauchgases enthalten sein (siehe Abbildung 16).

Die im Rauchgas enthaltenen Produkte sind:

CO₂... Kohlenstoffdioxid

H₂O... Wassers

SO₂... Schwefeldioxid

O₂... Sauerstoffrest

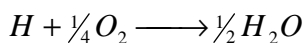
N₂... Stickstoff

Die Reaktionsgleichungen in Punkt 3 zeigen zu welchen Produkten die einzelnen im Brennstoff enthaltenen Elemente, mit dem Sauerstoff, reagieren. Bei der Verbrennung von einem Mol Wasserstoff entsteht ½ Mol Wasser. Durch Multiplikation der molaren Anteile mit den Molfaktoren der jeweiligen Reaktionsgleichung erhält man die molare Rauchgasmenge bezogen auf einen kg Trockensubstanz

Beispiel:

$$N_H = 0,058 \text{ [kmol/kgTS]}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ [kg/kmol]}$$



$$N_{H_2O} = 0,5 \cdot 0,058 = 0,029 \text{ [kmol/kgTS]}$$

$$m_{H_2O} = 0,029 \cdot 18 = 0,522 \text{ [kg/kgTS]}$$

Bei einer überstöchiometrischen Verbrennung ist zu beachten, dass nicht der gesamte Sauerstoff mit dem Brennstoff reagiert. Der im Rauchgas enthaltene Anteil an Sauerstoff ist im Betrieb von Verbrennungsanlagen ein Maß für den Luftüberschuss eines Verbrennungsprozesses.

(7) Adiabate Verbrennungstemperatur

Die adiabate Verbrennungstemperatur ist jene Temperatur, die sich einstellen würde, wenn ein Stoff stöchiometrisch verbrannt wird und dabei keine Energie an die Umgebung abgegeben wird. Die im Brennstoff enthaltene chemische Energie führt zu einer Temperaturerhöhung innerhalb des adiabaten Systems.

Die adiabate Verbrennungstemperatur wird mit Hilfe einer Excel Berechnungsdatei ermittelt. Die zugehörigen Stoffwerte stammen aus einer Datenbank welche im Laufe der Jahre von Bioenergy 2020+ angelegt wurde. Dabei wird die Differenz der eingehenden und ausgehenden Bildungsenthalpien bei den jeweiligen Temperaturen ermittelt. Das Ergebnis wird durch Lösen eines Solvers berechnet, bis der austretende Enthalpiestrom dem des Heizwertes entspricht. Die zugehörige Temperatur der Verbrennungsgase ist die gesuchte adiabate Verbrennungstemperatur.

Berechnungstemperatur	t _{Berechnung}	2176,15 [°C]							
Spez. Rauchgasmenge	m _{Rauchgas}	9,5428 [kg RG / kg Nutz]							Ergebnis
Volumenanteile Volatile Bestandteile									
	Einzelsubstanz	Einzelsubstanz	xi	xi	Mi	Mi x xi	Ni*ΔHi		
	[kmol/kgNutz]	[kg/kgNutz]	[%w/100 tr]	[%w/100 fe]	[kg/kmol]	[kg/kmol]			
Stickstoff	x, N ₂	0,236805	6,6336	0,800	0,757	28,0130	21,2105	17027,2	
Sauerstoff	x, O ₂	0,000000	0,0000	0,000	0,000	31,9988	0,0000	0,000	0,0
Wasserdampf	x, H ₂ O	0,016668	0,3004	0,000	0,053	18,0200	0,9604	-2419,6	
Kohlenstoffmonoxid	x, CO		0,0000	0,000	0,000	28,0105	0,0000		
Kohlenstoffdioxid	x, CO ₂	0,059279	2,6089	0,200	0,190	44,0100	8,3417	-16273,9	
Wasserstoff	x, H ₂		0,0000	0,00	0,000	2,0160	0,0000		
Methan	x, CH ₄		0,0000	0,00	0,000	16,0430	0,0000		
Ethan	x, C ₂ H ₆		0,0000	0,00	0,000	30,0700	0,0000		
Ethen	x, C ₂ H ₄		0,0000	0,00	0,000	28,0540	0,0000		
Ethin	x, C ₂ H ₂		0,0000	0,00	0,000	26,0380	0,0000		
Summe Propan, Propen	x, C ₃ H ₈ +x, C ₃ H ₆		0,0000	0,00	0,000	43,5930	0,0000		
	summe	0,31275	9,54283	1,0000	1,0000		30,51	-	1.666
Rauchgasmengen									
<i>trocken</i>									
m		9,242 [kg/kgNutz]							
N		0,296 [kmol/kgNutz]							
V		6,635 [Nm³/kgNutz]							
<i>feucht</i>									
m		9,543 [kg/kgNutz]							
N		0,313 [kmol/kgNutz]							
V		7,009 [Nm³/kgNutz]							
Bildungsenthalpie	Δ H _{Bildung}	-	1.666 [kJ/kgNutz]						
Energiebilanz Bildungsenthalpien (mit oben festgesetzten Temperaturen)									
Zugeführte Ströme	-	1.666 [kJ/kgNutz]							Sollwert
Abgeführte Ströme	-	1.666 [kJ/kgNutz]							
Diff AUS-EIN		0 [kJ/kgNutz]							für adiabate Temp. setzte 0 und ändere Zelle C68

Abbildung 17: Ermittlung der Adiabaten Verbrennungstemperatur

Die Abbildung 17 zeigt einen Ausschnitt aus dem Berechnungsformular zur Ermittlung der adiabaten Verbrennungstemperatur. Die Energiebilanz ist im unteren Bereich der Abbildung als Differenz der ein- und ausgehenden Ströme zu sehen. In der ersten Zeile ist die veränderliche Temperatur zu sehen. Lässt man nun mittels Solver die Differenz gegen Null laufen, so erhält man die adiabate Verbrennungstemperatur, d.h. die ursprünglich im Brennstoff chemisch gebundene Energie ist nun im Rauchgas enthalten.

2.2.2 Pyrolyse

Pyrolyse ist eine rein thermische Zersetzung eines festen Stoffes unter Sauerstoffabschluss. Abhängig vom eingesetzten Stoff, startet die Pyrolyse bei etwa 200°C. Wie in Abbildung 19 dargestellt beginnt nach der Trocknung die Pyrolyse des Brennstoffes. Bei niedrigen Temperaturen kommt es zunächst vorwiegend zu Depolymerisationsvorgängen, bei denen hauptsächlich CO, CO₂, H₂O sowie kurzkettige Kohlenwasserstoffe aus der Festsubstanz gebildet werden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es zur Freisetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus Dehydrierungsreaktionen. Dabei wird der feste Pyrolyserückstand mit Kohlenstoff angereichert (häufig > 90 %). Der aus der Pyrolyse erhaltene Koks besteht größtenteils aus Kohlenstoff und anorganischen Stoffen (Asche). Die Pyrolyse ist zumeist bei etwa 500°C abgeschlossen [23].

Somit ist die Pyrolyse, abgesehen von der Trocknung, der erste Schritt einer thermochemischen Umwandlung von festen Brennstoffen. Dies wird in Abbildung 18 nochmals dargestellt. In der Industrie wird die reine Pyrolyse hauptsächlich dazu verwendet Kokse mit einem sehr hohen Kohlenstoffgehalt ($m_C > 90\%$) herzustellen. Dieser wird bei Hochofenprozessen eingesetzt bei denen ein hoher Heizwert sowie ein hoher C-Gehalt gefordert sind.

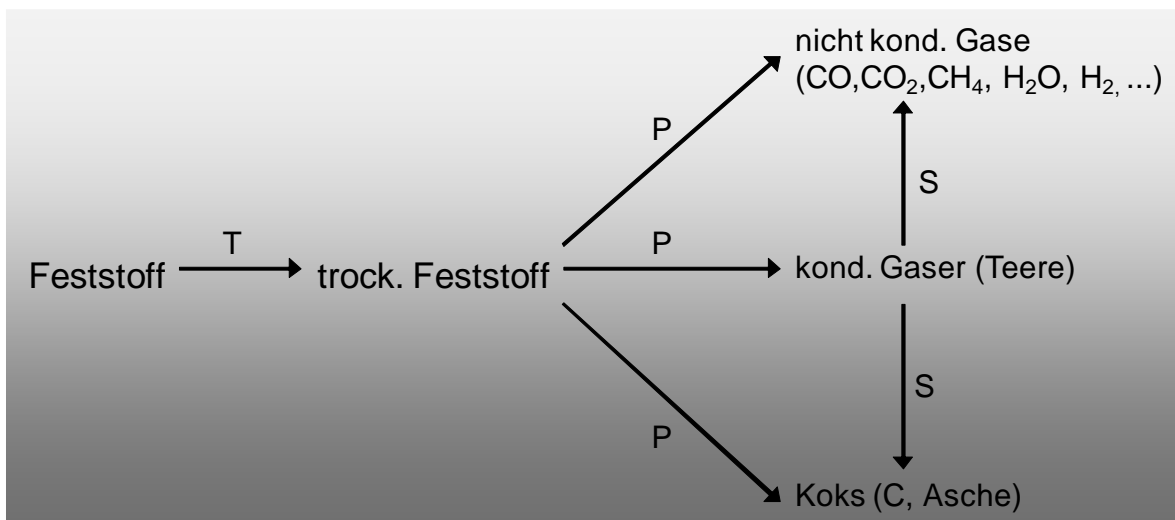


Abbildung 18: Ablauf bei der Verbrennung eines Festen Brennstoffes[23]

T... Trocknung, P... Primär Pyrolyse, S... Sekundär Pyrolyse

Die Produkte aus der Pyrolyse sind Koks, Teere und ein Pyrolysegas.

2.2.3 Vergasung

Ziel der Vergasung ist die Umwandlung von festen Brennstoffen in brennbares Gas. In weiterer Folge kann dieses Gas für andere Prozesse genutzt werden. Bei der Vergasung werden kohlenstoffhaltige Feststoffe bei hohen Temperaturen möglichst vollständig in Gase umgewandelt. Dabei wird dem Prozess ein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel (O_2 , H_2O , CO_2 , Luft) zugeführt. Grundsätzlich kann man zwischen autothermer und allothermer Vergasung unterscheiden [10].

- Bei der autothermen Vergasung wird Wärme durch Teilverbrennung des Einsatzbrennstoffs zur Verfügung gestellt. (Ausgeglichene Energiebilanz)
- Unter allothermer Vergasung versteht man die indirekte Einbringung von Wärme durch Wärmeübertrager oder durch umlaufendes Bettmaterial.

Phasen der Vergasung

Wie in Abbildung 14 dargestellt durchläuft der feste Brennstoff auch bei der Vergasung zunächst die Trocknung und anschließend die Pyrolyse bevor dieser unter unterstöchiometrischen ($\lambda < 1$) Bedingungen zu einem Produktgas reagiert. Dabei bleiben ebenfalls kleine Mengen an Teer und Koks übrig. Diese Mengen sind jedoch im Verhältnis zum Produktgas sehr gering.

Aufheizung und Trocknung.

Zunächst wird der Brennstoff aufgeheizt und das darin befindliche Wasser verdampft. Dies findet bei Temperaturen bis 200°C statt.

Pyrolytische Zersetzung

Nach der Aufheizung und Trocknung des Brennstoffs erfolgt bei Temperaturen zwischen 150 und 500°C die pyrolytische Zersetzung der Makromoleküle. Dabei entstehen aus den festen Stoffen, gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen, Pyrolysekoks und Pyrolyseöle.

Phasen der thermochemischen Umwandlung

Aufheizung und Trocknung	Pyrolytische Zersetzung	Oxidation	Reduktion
100 – 200 °C	150 – 500 °C	500 – 2000 °C	800 – 1100 °C

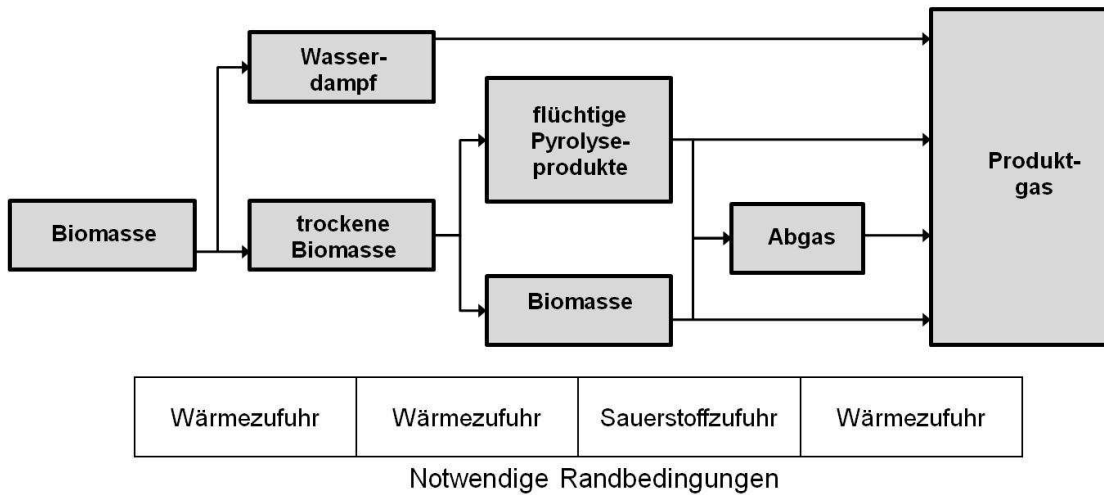


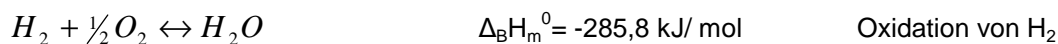
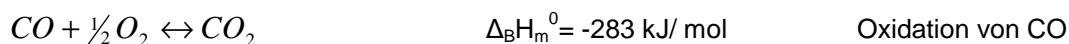
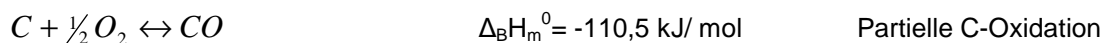
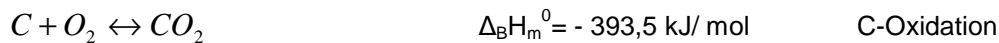
Abbildung 19: Stufen der Biomassevergasung [10]

Abbildung 19 zeigt die Stufen bei der Vergasung von Biomasse. Grundsätzlich laufen jedoch diese Vorgänge auch bei nicht biogenen Brennstoffen in diesen Schritten ab.

Oxidation

Bei der Oxidation werden die entstandenen gasförmigen und festen Produkte zur Reaktion mit Sauerstoff gebracht, dadurch erhöht sich die Temperatur auf über 500 °C (siehe Abbildung 19).

Dabei werden Koks und ein Teil der höhermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen zu kleineren gasförmigen Molekülen (CO , CO_2 , H_2O , H_2 , und CH_4) reformiert. Bei diesen Prozessen kommt es zur partiellen Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

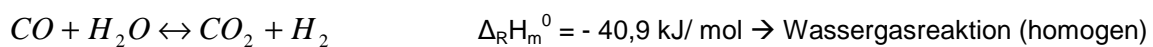
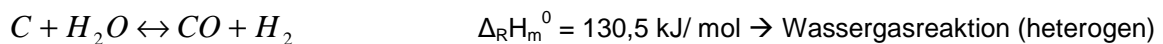


$\text{C}_x\text{H}_y + \#[\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2] \leftrightarrow \#\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}$ Allgemeine Oxidation höhermolekularer Kohlenwasserstoffe.

Diese Reaktionen stellen bei der autothermen Vergasung die Wärme bereit, welche zur Trocknung und pyrolytischen Zersetzung sowie zur Oxidation von Teerverbindungen notwendig sind.

Reduktion

Bei der Reduktion wird der Großteil der brennbaren Gase der Produktgasbestandteile gebildet. Die bei der Oxidation entstehenden Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O werden dabei mit festem Kohlenstoff reduziert.

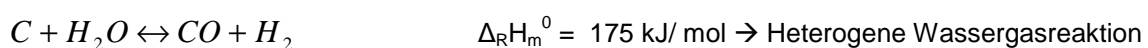


Reaktionstypen

Bei der Vergasung kann man zwischen heterogenen und homogenen Reaktionen unterscheiden.

Heterogene Reaktionen

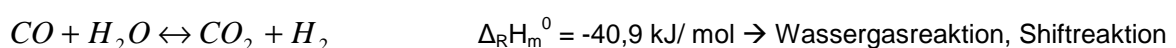
Die bei der thermischen Vergasung ablaufenden Prozesse sind sehr unterschiedlich. Als heterogene Reaktionen werden Reaktionen gasförmiger Medien mit festem Reaktionspartner an der Phasengrenzfläche des Restkohlenstoffs bezeichnet. Dadurch wird der Kohlenstoff in gasförmige Komponenten umgewandelt.



Die obigen Gleichungen zeigen, dass die Boudouard-Reaktion und die heterogene Wassergasreaktion endotherm, die Verbrennung und hydrierende Vergasung exotherm sind.

Homogene Reaktionen

Reaktionen die nur zwischen zwei gasförmigen Reaktionspartnern ablaufen nennt man homogen. Die wichtigsten homogenen Reaktionen sind unten dargestellt.



Die Gleichungen der homogenen Reaktionen zeigen, dass die CO-Verbrennung und die homogene Wassergasreaktion exotherm und der Reformingprozess von Methan endotherm sind.

Apparate in der Vergasungstechnik

Ein idealer Vergaser ist sehr stark von der Art des Brennstoffes abhängig.

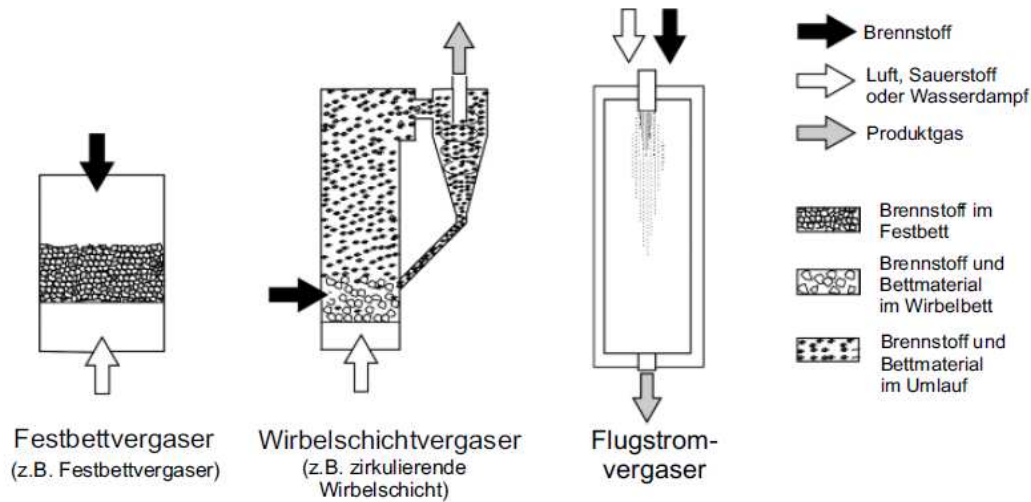


Abbildung 20: Vergasungssysteme und deren fluid-dynamisches Verhalten. [10]

Die Abbildung 20 zeigt die unterschiedlichen Arten der Vergasung. Dabei wird grob in Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser eingeteilt. Die Unterschiede der Verfahren werden kurz ausgeführt.

Festbettvergaser

Beim Festbettvergaser werden Brennstoffe durch die Gasströmung nicht bewegt. Dies ist der Fall wenn große Brennstoffpartikel oder geringe Strömungsgeschwindigkeiten verwendet werden. Aufgrund des Austrags im Bodenbereich wandert der Brennstoff in Form einer Schüttung durch den Reaktor. Je nach Strömungsrichtung des Gases relativ zum Brennstoff unterscheidet man zwischen Gleichstrom- und Gegenstromvergaser. In Abbildung 21 sind zwei Arten von Festbettvergäsern dargestellt.

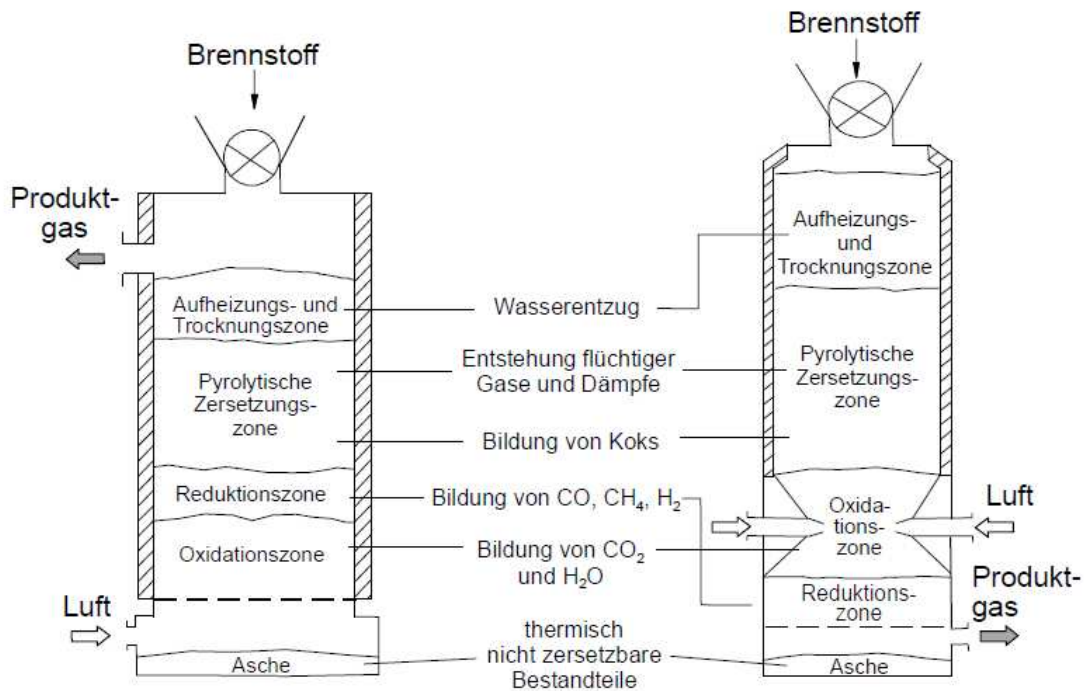


Abbildung 21: Arten von Festbettvergäsern [10]

links: Gegenstromprinzip, rechts: Gleichstromprinzip

Wirbelschichtvergaser

Im Bereich der Wirbelschicht ist die Strömungsgeschwindigkeit so hoch, dass die Brennstoffpartikel im Reaktor bewegt werden. Dadurch ergibt sich eine ausgezeichnete Durchmischung und eine etwa konstante Temperatur. Für die Vergleichmäßigung des Wirbelbettes ist zusätzlich ein inertes Bettmaterial (zumeist Quarzsand), mit definierter Körnung, notwendig. Dieses, als Trenn- und Speichermedium verwendete Inertmaterial dient auch zur Begrenzung der Reaktivität.

Bei Strömungsgeschwindigkeiten, die keinen wesentlichen Austrag des Bettmaterials verursachen, spricht man von stationärer Wirbelschicht. Abbildung 22 zeigt das Schema einer stationären Wirbelschicht. Das Freeboard ist eine Kanalerweiterung und sorgt für eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit am Kopf der Wirbelschicht, sodass sichergestellt ist, dass kein Bettmaterial ausgetragen wird [10].

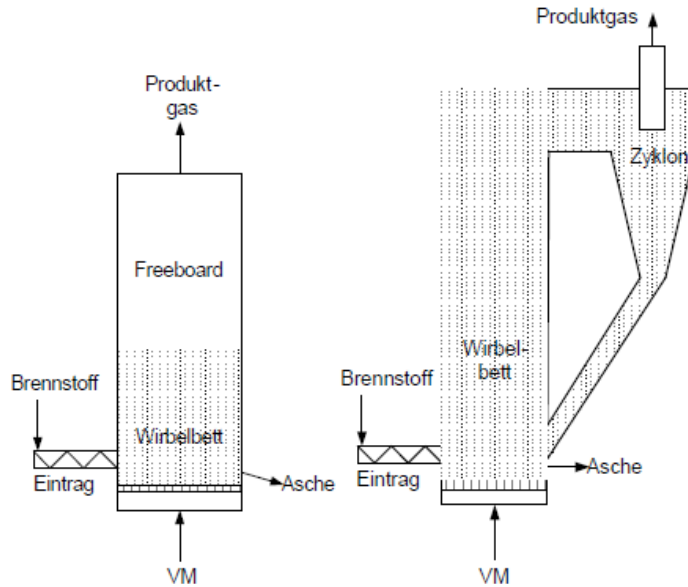


Abbildung 22: Grundformen von Wirbelschichtvergäsern[10]

links: Stationäre WS, rechts: Zirkulierende WS , VM... Vergasungsmittel

Sind die Strömungsgeschwindigkeiten jedoch so groß, dass ein beträchtlicher Teil des Bettmaterials ausgetragen wird, spricht man von einer zirkulierenden Wirbelschicht. Charakteristisch für die zirkulierende Wirbelschicht ist ein nachgeschalteter Rückführzyklon, der das ausgetragene Bettmaterial wieder der Wirbelschicht zuführt [10].

Flugstromvergaser

Beim Flugstromvergaser laufen die Vergasungsreaktionen während des pneumatischen Transports des Brennstoffes durch den Reaktor ab. Aus diesem Grund muss der Brennstoff entsprechend fein gemahlen sein, um einerseits pneumatisch transportiert werden zu können und andererseits ausreichend kurze Reaktionszeiten der Brennstoffpartikel zu garantieren. Ein zusätzliches Bettmaterial, wie es bei Wirbelschichten benötigt wird, ist nicht erforderlich [10].

2.2.3.1 Wirkungsgrade des Vergasungsprozesses

Der Kaltgaswirkungsgrad errechnet sich, indem man den Energieinhalt des Produktgases durch den Energieinhalt des Festbrennstoffes dividiert. Beide Werte werden, sofern nicht anders angegeben, immer auf 1kg Trockensubstanz des eingesetzten Brennstoffes bezogen. Für den temperaturbereinigten Kaltgaswirkungsgrad ist die im Produktgas enthaltene sensible Wärme zu berücksichtigen. Siehe untenstehenden Formeln zur Erläuterung:

$$\eta_{KG} = \frac{m_{PG}^* \cdot H_{uPG}^*}{m_{Br} \cdot H_{uBr}} \quad (31)$$

$$\eta_{HG} = \frac{m_{PG}^* \cdot H_{uPG}^* + m_{PG}^* \cdot |\Delta H_{PG(T)} - \Delta H_{PG(Bezug)}|}{m_{Br} \cdot H_{uBr}} \quad (32)$$

Im Folgenden wird der chemische Wirkungsgrad für allgemeine Umwandlungsprozesse angegeben. Dieser stellt den Heizwert vor und nach einer Reaktion gegenüber.

$$\eta_{chem} = \frac{m_{PG2}^* \cdot H_{uPG2}^*}{m_{PG1}^* \cdot H_{uPG1}^*} \quad (33)$$

2.3 Abtrennung von CO₂ bei Industrieprozessen.

Die Notwendigkeit Kohlendioxid aus der Atmosphäre oder Rauchgasen abzutrennen hat verschiedene Hintergründe. In den letzten Jahren werden vermehrt Möglichkeiten untersucht, das bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen anfallende CO₂ aus dem Rauchgas abzutrennen, um die Emission in die Atmosphäre zu unterdrücken. Dabei werden die verfahrenstechnischen Varianten Precombustion, Postcombustion und der Oxyfuel-Prozess angewandt.

Einen anderen Grund CO₂ aus einem Gas zu entfernen ist die Steigerung des Heizwertes. Nach der Förderung von Erdgas ist es oftmals notwendig das im Rohgas enthaltene CO₂ abzutrennen, um einen gewissen Heizwert des Gases zu gewährleisten.

Bei Vergasungsprozessen oder bei der Biogasherstellung, können erhebliche Mengen an CO₂ im Produktgas enthalten sein. Um den Heizwert zu steigern oder das Produktgas für die Anwendung anzupassen, können CO₂ und andere Begleitstoffe der brennbaren Gase abgetrennt werden. Die Abtrennung von CO₂ aus brennbaren Gasen ist in der Petrochemie schon lange Stand der Technik. In den folgenden Kapiteln werden die Methoden zur Abtrennung von CO₂ aus Rauchgasen beschrieben.

2.3.1 CO₂-Abtrennung in der Kraftwerkstechnik

Grundsätzlich gibt es drei Strategien zur CO₂-Abtrennung. Kohlendioxid kann vor der Verbrennung abgeschieden werden (Precombustion) oder nach der Verbrennung (Postcombustion). Die 3. Variante ist die Verbrennung mit reinem Sauerstoff (Oxyfuel-Prozess), bei dem eine sehr hohe Konzentration von CO₂ in den Verbrennungsgasen entsteht.

Precombustion

Das Precombustion-Verfahren wird in zwei Teile aufgeteilt. Zuerst wird bei einem Vergasungsprozess aus dem eigentlichen Brennstoff ein Brenngas erzeugt. Danach wird die Zusammensetzung bei der Shiftreaktion, bei dem Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagiert, verändert. Anschließend wird das CO₂ aus dem Produktgasstrom abgetrennt. Der nachgeschaltete Verbrennungsprozess kann somit relativ frei von CO₂-Emissionen betrieben werden.

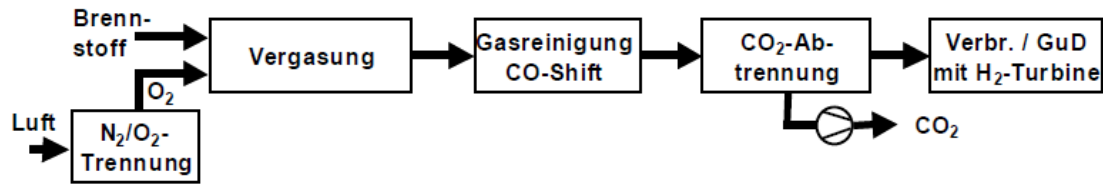


Abbildung 23: Prinzip eines Precombustion-Prozesses [5]

Die Abbildung 23 zeigt das Prinzip eines Precombustion-Prozesses. Gas und Dampfkraftwerke mit integrierter Kohlevergasung (IGCC) wurden bereits in den 1980er Jahren betrieben. Dieses Verfahren wurde ebenfalls für die Herstellung von Stadtgas verwendet. Dieses wurde später von Erdgas ersetzt.

Postcombustion

Beim Postcombustion-Verfahren erfolgt die CO₂-Abtrennung nach der Verbrennung. Durch Gasseparation muss das CO₂ aus dem Rauchgas entfernt werden. Die Konzentration in der das CO₂ vorliegt richtet sich nach dem eingesetzten Brennstoff, sowie dem Luftüberschuss. Es sind einige Verfahren für die Separation von CO₂ aus Rauchgasen bekannt. In einschlägigen Literaturstellen wird am häufigsten, die chemische Absorption mittels Monoethanolamin (MEA) als Lösungsmittel erwähnt.

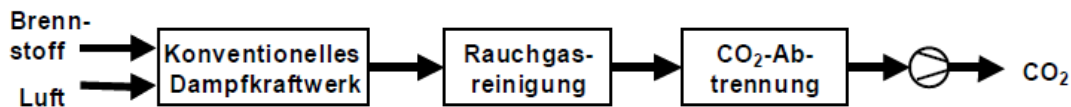


Abbildung 24: Prinzip eines Postcombustion-Prozesses [5]

Die Abbildung 24 zeigt das Schema eines Postcombustion Prozesses. Eine generelle Übersicht über die Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus Gasen ist in Abbildung 26 gegeben.

Oxyfuel-Prozess

Beim Oxyfuel-Prozess wird der Brennstoff nicht mit Luft sondern mit Sauerstoff verbrannt. Dies führt zu einer hohen Konzentration von CO₂ im Rauchgas. Das Rauchgas besteht nach der Reinigung und Wäsche fast ausschließlich aus CO₂ und Wasserdampf. Durch anschließende Kondensation des Wasserdampfes bleibt konzentriertes CO₂ im Rauchgas übrig.

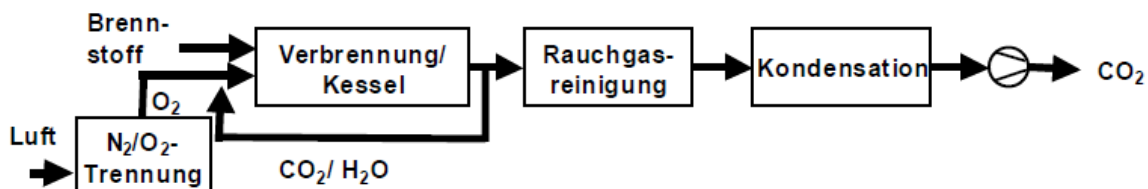


Abbildung 25: Prinzip eines Oxyfuel-Prozesses [5]

Die Abbildung 25 zeigt das Schema eines Oxyfuel-Prozesses. Die Sauerstofferzeugung beim Oxyfuel-Prozess stellt einen großen energetischen Aufwand dar.

2.3.2 Allgemeine CO₂-Abtrennung aus Gasen

Die Technik CO₂ aus verschiedensten Gasen abzutrennen ist schon seit vielen Jahren bekannt und wird schon seit langem im Großindustriellen Maßstab, mit unterschiedlicher Zielsetzung, eingesetzt. In diesem Kapitel werden die Technologien erläutert.

Kohlendioxid kann durch Lösen in einer flüssigen oder festen Phase (Absorption) oder durch Anlagern an festen Oberflächen (Adsorption) gebunden werden. Für die kryogene Trennung wird der Rauchgasstrom soweit abgekühlt, dass CO₂ in flüssiger Form auskondensiert wird. Beim Membranverfahren wird die unterschiedliche Durchlässigkeit der Rauchgaskomponenten durch eine semipermeable Membran zur Separation des CO₂ genutzt.

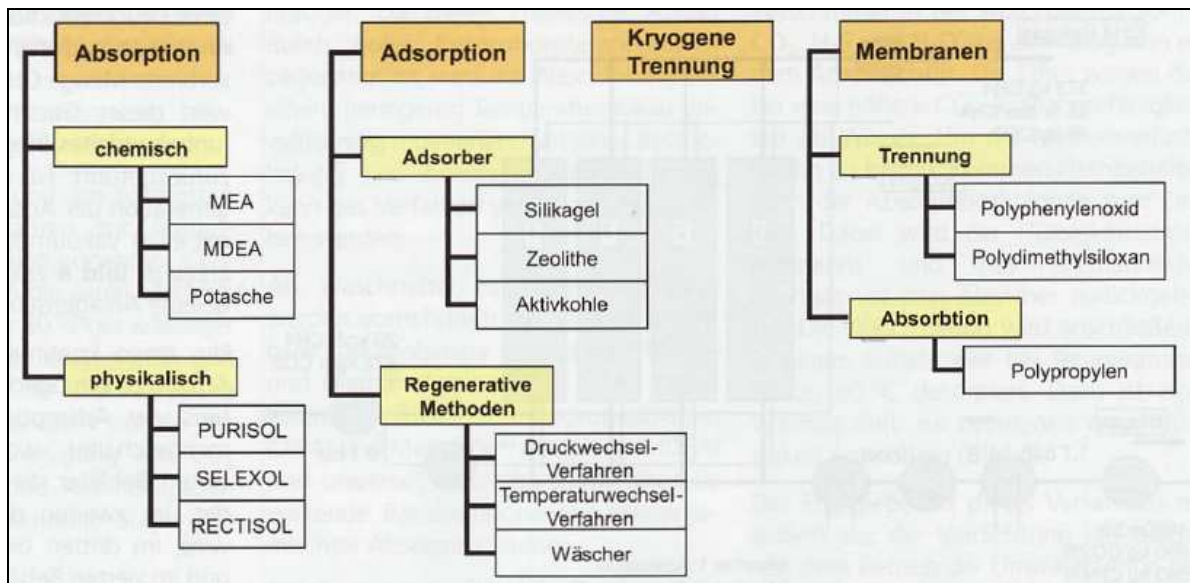


Abbildung 26: Übersicht über CO₂-Abtrennverfahren [6]

In Abbildung 26 sind die vier in der Einleitung des Kapitels beschriebenen Verfahren zur Abscheidung von CO₂ gegliedert. In den folgenden vier Kapiteln werden die einzelnen Verfahren näher beschrieben.

2.3.2.1 Absorption

Bei der Absorption wird das im Rauchgas enthaltene CO₂ in einer Absorberflüssigkeit, zumeist ein Gemisch aus Wasser und dem eigentlichen Absorptionsmittel, gelöst. Bei der Lösung bindet sich das im Rauchgas enthaltene CO₂, chemisch oder physikalisch, an die Absorberflüssigkeit. Dieser Vorgang kann durch geeignete Prozessführung umgekehrt werden. In Abbildung 27 wird das Prinzip der Absorption grafisch dargestellt.

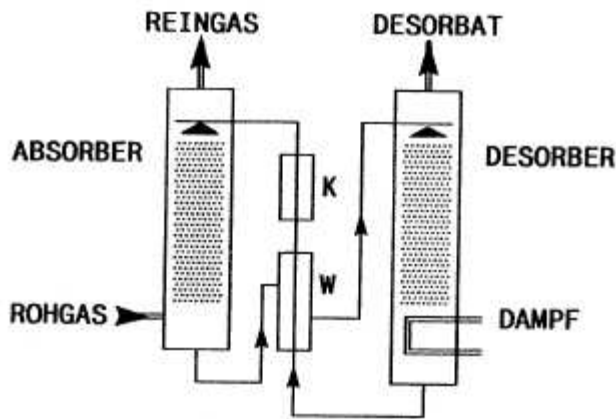


Abbildung 27: Prinzip einer Absorptionsanlage [8]

Im Wesentlichen besteht eine Absorptionsanlage aus den zwei Hauptkomponenten, Absorber und dem Desorber. Wie der Name schon sagt wird im Absorber, der meist als Absorberkolonne ausgeführt ist, das im Rohgas enthaltene CO_2 von der Lösung absorbiert. Das vom CO_2 gereinigte Gas entweicht aus dem Absorber.

Die mit CO_2 angereicherte Lösung wird über Wärmeübertrager geführt um den thermischen Aufwand zu verringern. Im Desorber muss thermische Energie eingebracht werden um das CO_2 wieder von der Lösung zu trennen. Das desorbierte CO_2 entweicht am oberen Teil des Desorbers. Dabei werden Abscheideraten von bis zu 95 % realisiert. Das heißt, dass 95 % des im Rohgas enthaltenen CO_2 daraus abgeschieden werden kann. Häufig verwendete Absorberflüssigkeiten sind MEA (Monoethanolamin) und DEA (Diethanolamin). Eine Übersicht über weitere Absorptionsmittel und deren technologische Eigenschaften sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Übersicht Absorptionsmittel [17]

Verfahren	Waschmittel	Absorptiv	T [°C]	chemische Reaktion	Regenerieraufwand
Kaltdaugewäsche	8%-ige Natronlauge	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$	10-30	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	
Heißblaugewäsche	2-4%-ige Natronlauge	COS	≥ 60	$4\text{NaOH} + \text{COS} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	
kalte Pottaschewäsche	10-12%-ige K_2CO_3 in H_2O	CO_2	≈ 40	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHCO}_3$	$6,5 \text{ kg Dampf} / \text{m}^3_{\text{N}, \text{CO}_2}$
heiße Pottaschewäsche	15-30%-ige K_2CO_3 in H_2O	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$	110-116	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHCO}_3$ $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{KHCO}_3 + \text{KHS}$	$2,1-4,2 \text{ kg Dampf} / \text{m}^3_{\text{N}, \text{CO}_2}$
Monoethanolamin MEA	10-20%-ige MEA in H_2O	CO_2	< 55	$2\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$	$3,1-6,8 \text{ kg Dampf} / \text{m}^3_{\text{N}, \text{CO}_2}$
Diethanolamin DEA	10-25%-ige DEA in H_2O	H_2S	≈ 20	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_3\text{S}$	$\approx 6,0 \text{ kg Dampf} / \text{m}^3_{\text{N}, \text{H}_2\text{S}}$
Ammoniak-Wasser	5%-iges NH_3 -Wasser	CO_2	≈ 20	$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$6,0 \text{ kg Dampf} / \text{m}^3_{\text{N}, \text{CO}_2}$
Alkaid-wäsche	Alkaid M	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$	≈ 20	-	$\approx 7,0 \text{ kg Dampf} / \text{m}^3_{\text{N}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}}$

Für die Berechnung der CO_2 -Abtrennung aus dem Produktgas wurden die Werte für Monoethanolamin verwendet. Dabei wurde ein Wert von $4 \text{ kgDampf/Nm}^3\text{CO}_2$ aus einschlägigen Literaturstellen entnommen. Dieser Wert entspricht einem energetischen Aufwand von etwa $4,5 \text{ MJ/kgCO}_2$. Der tatsächliche energetische Aufwand einer MEA-Anlage zur CO_2 Abscheidung hängt stark von den Randparametern ab. Diese Parameter sind die CO_2 -Konzentration im Rohgas und der gewünschte Abtrenngrad von CO_2 .

2.3.2.2 Adsorption

Bei der Adsorption binden feste Stoffe (s.g. Adsorbens) Bestandteile aus Flüssigkeiten und Gasen an poröse Materialien wie Aktivkohle, Silikagel oder Zeolith. Die adsorbierten Stoffe binden sich physikalisch (Kapillarkräfte, bzw. Van der Waals) oder durch chemische Reaktion an das Adsorbens. Nach der Beladung müssen, die meist in Kolonnen oder Schüttungen platzierten Adsorbens wieder regeneriert werden.

Die Desorption gasförmiger Fluide kann auf vier verschiedene Arten erfolgen: [8]

1. Temperaturwechseladsorption (TWA)

Der adsorbierte Stoff wird durch Erhitzen wieder ausgetrieben.

2. Druckwechseladsorption (DWA)

Der im Adsorberbett herrschende Druck wird abgesenkt, dadurch kann der adsorbierte Stoff wieder abgegeben werden.

3. Spülen

Anstatt des Gesamtdrucks des Adsorbens wird nur der Partialdruck des Adsorbts verringert. Dies geschieht zumeist durch Spülen des Adsorberbetts mit reinem Dampf oder Gasen. Diese Form der Desorption wird auch „Dämpfen“ genannt (bei Aktivkohlefilter).

4. Verdrängungsdesorption

Der Adsorbent kann auch durch einen anderen Stoff ersetzt werden. Dieses Verfahren wird z.B. in der Petrochemie angewandt.

Die Behälter und die Funktionsweisen der Verfahren können auf sehr unterschiedliche Art und Weisen betrieben werden.

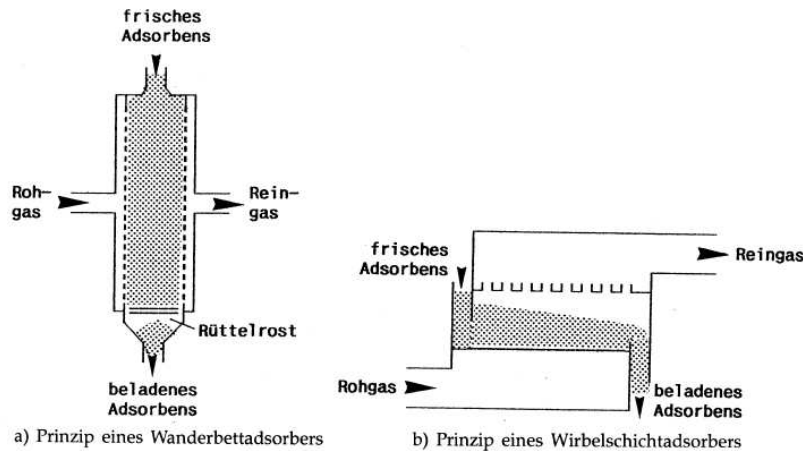


Abbildung 28:Prinzip von Adsorbern [8]

Die Abbildung 28 zeigt einen Wanderbettadsorber mit kontinuierlichem Betrieb. Am unteren Teil des Apparates wird beladene Adsorbens abgezogen und am oberen Teil wird das regenerierte Medium wieder zugeführt. In der gleichen Abbildung ist ein kontinuierlich arbeitender Wirbelschichtadsorber dargestellt. Bei beiden Bauformen wird das frische Adsorbens zugeführt und das beladene Adsorbens an geeigneter Stelle wieder abgezogen.

Tabelle 3:Übersicht Adsorbentien [17]

Adsorbent	Silicagel engporig	Silicagel weitporig	Molekularsieb	Aluminiumoxid aktiviert	Aktivkohle engporig	Aktivkohle weitporig
Hauptbestandteil	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	C	C
Korngröße, mm	1-5	1-5	1-5	2-10	3-10	3-10
wahre Dichte, kg/m ³	2200	2200	2600	3000	2000	2200
scheinbare Dichte, kg/m ³	1100	1100	1100-1500	1200	800	600-700
Schüttdichte, kg/m ³	700-800	400-800	600-900	700-850	400-500	300-500
Mikroporenvolumen, cm ³ /g	0,35-0,45	0,30-0,45	0,25-0,30	0,40	0,25-0,40	0,20-0,30
Makroporenvolumen, cm ³ /g	< 0,10	0,25-0,10	0,30-0,40	0,10	0,20-0,40	0,30-0,50
spez. Oberfläche, m ² /g	600-850	250-350	500-1000	100-400	1000-1800	1000-1500
spez. Wärmekapazität, J/(kg K)	0,92	0,92	0,92	0,88	0,76-0,84	0,76-0,84
Wärmeleitfähigkeit, W/(m K)	0,20	0,20	0,13	0,12	0,1	0,1

Die Tabelle 3 zeigt die gängigsten Adsorbentien und deren physikalischen Eigenschaften im Überblick. Adsorptionsprozesse werden häufig zur Abtrennung von CO₂ aus Erdgas oder Synthesegas verwendet. Bei der Adsorption aus Synthesegasen werden bei 13-21 bar Kohlendioxidabtrenngrade von bis zu 90 % erreicht. [7]

2.3.2.3 Membranverfahren

Beim Membranverfahren strömt ein Gasgemisch entlang einer semipermeablen Membran welche nur für bestimmte Komponenten durchlässig ist. Beim Membranverfahren unterscheidet man grundsätzlich zwei Typen. Poröse Membranen trennen mit Hilfe von Druck nach Molekülgrößen

und sind deshalb weniger selektiv [18]. Bei der sogenannten Gaspermeation wird die Trennwirkung durch die bessere Permeabilität einzelner Stoffe durch die Membran erreicht.

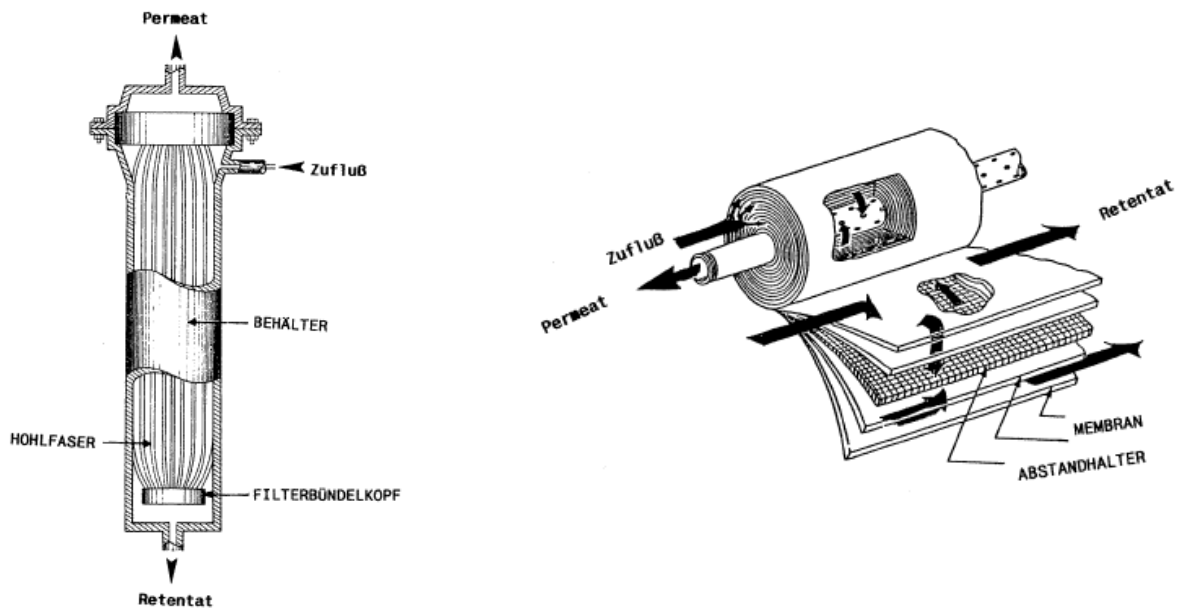


Abbildung 29: Membranelemente, [8]

links: Hohlfasermembranbündel, rechts: Wickelmembran

In Abbildung 29 werden zwei unterschiedliche Bauarten von Membranelementen dargestellt. Nachteil dieses Verfahrens ist die hohe Anfälligkeit gegen aggressive Substanzen, welche die Selektivität verschlechtern. Verschmutzungen führen zu gravierenden Wirkungsgradeinbußen. Daher muss die Membran sorgfältig gewählt werden um ausreichend lange Standzeiten zu gewährleisten. Bei optimalen Bedingungen liegt die Abscheiderate bei etwa 80 % [8].

2.3.2.4 Kryogene Verfahren

Durch direktes Auskondensieren, Sublimieren oder Destillieren kann man Kohlendioxid von Rohgasen trennen. Die anderen Komponenten kondensieren oder sublimieren zumeist erst bei tieferen Temperaturen [7].

Kohlendioxid sublimiert bei atmosphärischem Druck bereits unterhalb der Tripelpunkttemperatur von $-56,6\text{ °C}$. Die Firma Exxon entwickelte das sogenannte „Controlled Freezing Zone“-Verfahren. Dabei wird Kohlendioxid durch Entspannung beim Ausströmen aus Düsen frei im Raum sublimiert und anschließend aufgetaut. Problematisch dabei ist das Entfernen des festen CO_2 an den Wärmeübertragerflächen [7].

3 Ermittlung von Brennstoffdaten

Für diese Diplomarbeit wurden 10 unterschiedliche feste Brennstoffe untersucht. Die untersuchten Proben wurden in 3 Gruppen eingeteilt:

- Fossile Brennstoffe
 - 1 x Braunkohle
 - 1 x Steinkohle
 - 1 x Steinkohlekoks

- Biogene Brennstoffe
 - 1 x Holz
 - 2 x Stroh

- Biogene Brennstoffe nach thermischer Umwandlung
 - 3 x Holzkoks
 - 1 x Strohkoks

Die Brennstoffe sowie alle für die Analyse notwendigen Laborgeräte wurden von Bioenergy 2020+ zur Verfügung gestellt. Vor der Analyse der Brennstoffe mussten diese noch getrocknet und gemahlen werden. Anschließend wurden sie in luftdichten Kunststoffbehältern aufbewahrt.



Abbildung 30: Aufbereitete Brennstoffproben in Kunststoffbehälter

In Abbildung 30 sieht man die gemahlene und getrocknete Brennstoffproben in den Kunststoffbehältern.

3.1 Bewertungsgrößen

Die wichtigsten Bewertungsgrößen sind:

Aschegehalt

Der Aschegehalt ist der Glührückstand einer Probe bezogen auf die eingesetzte Trockensubstanz. Die Bestimmung des Glührückstandes erfolgte bei 550 °C und bei 815 °C in Gegenwart von Luft.



Abbildung 31: Glühofen zur Bestimmung des Aschegehalts

In Abbildung 31 ist der Glühofen zu sehen mit dem der Aschegehalt der Brennstoffe bestimmt wurde.

Für die Bestimmung des Glührückstandes bei 550 °C und 815 °C müssen die Proben vorher mindestens zwei Stunden, bei 110°C und Umgebungsdruck in Glühschalen getrocknet werden. Im Anschluss werden die Proben, in Gegenwart von Luft, im Glühofen auf 550 °C erhitzt und für zwei Stunden gehalten. Die Zeit hängt stark von der zu veraschenden Mengen ab. Grundsätzlich wird die Veraschung über Nacht empfohlen. Nach dem Abkühlen in einem Exsikkator erfolgt die Auswaage. Danach wird die Probe auf der nächsthöheren Temperaturstufe geglüht. Die Glühschalen sind vorher bei 250-400°C zu trocknen, falls diese vorher nass gereinigt wurden.

Der **Aschegehalt** ist der Glührückstand bei 550 °C bzw. 815 °C, bezogen auf die Trockensubstanz. Nach der Biomassenorm wird der Aschegehalt bei 550 °C ermittelt. Nach der Kohlenorm (DIN 51719) wird der Aschegehalt bei 815 °C ermittelt.

Die Einwaage der Probe ergibt sich aus:

Tara Schale – Einwaage (inkl. Tara) = Einwaage (Probenmenge)

Der Glühverlust bei 550 °C errechnet sich aus:

[(Auswaage 550 °C - Tara Schale) / (Einwaage – Tara Schale)] * 100 = Glühverlust in %

Der Aschegehalt bei 550 °C errechnet sich aus:

$$100 - \text{Glühverlust in \%} = \text{Aschegehalt}$$

Der Glühverlust bzw. der Aschegehalt bei 815 °C ist analog zu bestimmen.

Brennwert

Mit einem Bombenkalorimeter wird der Brennwert gemessen. Dieser wird auf 1 kg der Trockensubstanz des Brennstoffes bezogen. Die Messung des Brennwertes erfolgt nach DIN 51900 mit dem Bombenkalorimeter C 200 der Firma IKA.



Abbildung 32: Bombenkalorimeter

Die Abbildung 32 zeigt das für die Bestimmung des Brennwertes verwendete Bombenkalorimeter. Die Proben mussten vor der Verbrennung im Bombenkalorimeter in Tablettenform gepresst werden.

Nach Eingabe des Probengewichtes, und der Mengen etwaiger Hilfsstoffe erfolgt die Messung und die Heizwertausgabe automatisch

Einwaagen

Proben mit einem Brennwert > 30.000 kJ/kg: 0,5 bis 0,6 g (z.B. Öl, Paraffin, Kunststoffe...)

Proben mit einem Brennwert < 30.000 kJ/kg: etwa 1 g (z.B. Biomasse, Braunkohle...)

Für eine hinreichende Genauigkeit müssen die Einwaagen auf 0,1 mg genau gewogen werden. Generell muss die Einwaage so gewählt werden, dass die Temperaturerhöhung im Bombenkalorimeter unter 4 Kelvin liegt (max. Energieeintrag 40.000 J)

Probenvorbereitung und Messdurchführung

Die Proben werden durch Mahlen und anschließendes Pressen des Mahlgutes vorbereitet. Aus der Probe wird somit ein Pressling hergestellt, der auf 0,1 mg genau eingewogen und anschließend in einen Quarztiegel gegeben wird. Der Quarztiegel mit dem Pressling wird in die sich im Deckel der Bombe befindliche Halterung eingesetzt. Im Anschluss wird der Glühdraht mittels Baumwollfaden in Kontakt mit der Probe gebracht. In die Verbrennungsbombe wird 10 ml deionisiertes Wasser, als Absorptionslösung vorgelegt. Die Bombe wird verschlossen und mit Sauerstoff auf 30 bar gefüllt. Als letzten Schritt wird die Bombe mit einem Zündadapter versehen, in das Kalorimeter eingesetzt und der Deckel geschlossen. Vor der Messung wird noch Leitungswasser bis zur Markierung in das Vorlagegefäß gefüllt und der Messvorgang gestartet. Der weitere Vorgang erfolgt automatisch. Am Ende der Messung wird der Brennwert am Display angezeigt.

Mit der entstehenden Absorptionslösung kann eine Säurekorrektur des Heizwertes, sowie eine Bestimmung von Halogeniden und Schwefel in der Probe durchgeführt werden. Eine Säurekorrektur des Brennwertes wurde nicht durchgeführt da diese relativ aufwändig ist und nur einen geringen Einfluss auf das Gesamtergebnis hat.

Theorie der Brennwertbestimmung

Im Kalorimeter findet eine isochore Verbrennung unter definierten Bedingungen statt. Hierzu wird das Aufschlussgefäß mit einer abgewogenen Brennstoffprobe beschickt, die Brennstoffprobe gezündet und die im Kalorimetersystem entstehende Temperaturerhöhung gemessen.

Der spezifische Brennwert der Probe berechnet sich aus:

$$H_o = \frac{(c \cdot \Delta T - Q_{Fremd1} - Q_{Fremd2})}{m} \quad (34)$$

H_o ... Brennwert [kJ/kg]

c ... Wärmekapazität (C-Wert des Kalorimetersystems) [kJ/K]

ΔT ... Temperaturerhöhung des Wassers im Innenkessel der Messzelle [K]

Q_{Fremd1} ... Korrekturwert der eingetragenen Wärmeenergie des Baumwollfadens

Q_{Fremd2} ... Korrekturwert für die eingetragene Wärmeenergie eines Brennhilfsmittels

m ... Masse der Brennstoffprobe

Die elektrische Zündenergie von 100 J wird automatisch berücksichtigt. Die Energie des Baumwollfadens und die Wärmeenergie von Brennhilfsmitteln müssen von Hand eingegeben werden.

Brennstoffzusammensetzung (C-H Analyse):

Die Brennstoffzusammensetzung ergibt sich aus den Anteilen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Asche. Andere Elemente kommen nur in geringen Mengen vor und haben energetisch betrachtet nur einen geringen Einfluss, weshalb sie in dieser Arbeit vernachlässigt wurden. Die Anteile von Kohlenstoff und Wasserstoff im Brennstoff wurden mit dem Multiphasen C/H-Analysator RC 612 der Firma LECO ermittelt.



Abbildung 33: Multiphasen C/H-Analysator

Die Abbildung 33 zeigt den Analysator. Die Brennstoffzusammensetzung wird am Ende dieses Kapitels in einem „Van Krevelen-Diagramm“ diskutiert.

Um einen ausreichend genauen Wert für den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt jedes Brennstoffes zu erhalten, wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Bei schlechter Übereinstimmung der Analyseergebnisse wurden die Vorgänge wiederholt. Aus allen Versuchen wurde das arithmetische Mittel gebildet. Speziell bei Stein- und Braunkohle sowie bei Koks aus Kohle wurden der C- und H-Gehalt mehrfach bestimmt, da die Werte starken Schwankungen unterworfen waren.

Messmethode

Der Kohlen- und Wasserstoff im Brennstoff wird unter einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff oxidiert. Das entstehende CO_2 und H_2O wird von zwei Infrarotmesszellen detektiert. Über die eingewogene Menge wird der Anteil an C und H bestimmt. Eine Infrarotmesszelle detektiert das entstandenen H_2O und eine zweite das CO_2 .

Auf der einen Seite der Zelle wird Infrarotstrahlung mit einer gewissen Wellenlänge emittiert, auf der anderen Seite sitzt ein Detektor der die eingehende Strahlung misst. Beide Zellen arbeiten nach dem gleichen Prinzip. Beide Gase absorbieren bei bestimmten Wellenlängen die emittierte Strahlung besonders gut. Der Infrarotdetektor misst wie viel von der durch den Emitter ausgesendeten Strahlung wirklich beim Detektor ankommt.

Vorgehensweise

Je nach Brennstoffart wird eine bestimmte Menge des Brennstoffes in Keramikschiffchen eingewogen. Die Brennstoffmenge richtet sich nach der zu erwartenden Intensität von H_2O und CO_2 . Nach der Einwaage wird das Keramikschiffchen in den Gasanalysator geschoben und der Messprozess gestartet.

Die Anfangstemperatur von 100 °C wird um 120 °C pro Minute auf die Endtemperatur von 900 °C erhöht. Nachdem die Endtemperatur erreicht ist wird das Schiffchen aus dem Gasanalysator entfernt und zum Abkühlen auf einen Keramikblock gelegt. Als Referenzstoff für die Kalibrierung wurden Polystyrol und Benzoesäure verwendet.

Einwaage

Um ausreichend genaue Ergebnisse zu erhalten wurde das Multiphasenanalysegerät auf den zu erwartenden Bereich kalibriert. Je nach Brennstoff wurde die eingewogene Menge angepasst um in den zu erwartenden Bereich zu fallen. Die tatsächlich eingewogenen Massen sind der Tabelle 4 zu entnehmen. Die Einwaagen für Brennstoffe mit geringerem C-Gehalt (Biomasse) betrug 10 mg , für alle anderen (Kohlen und Kokse) jeweils 5 mg .

Tabelle 4: Laborergebnisse der C/H Analyse

Bemerkungen	Datum	Ofenmethode	Methode	E mg	mgC	mg H2O	Anteil C	Anteil H2O	Anteil H
Stroh_61_B_2	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	9,8	8,7	8,0	92,2	0,8	8,4
Stroh_61_B_2	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	10,7	4,8	6,2	46,6	0,6	6,0
Stroh_61_B_3	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	10,8	4,8	6,2	46,2	0,6	6,0
Stroh_61_B_3	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	9,6	4,2	5,6	45,4	0,6	6,0
Holzpellets_61_B12	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	10,4	4,6	5,9	45,6	0,6	5,8
Holzpellets_61_B12	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	9,7	4,6	5,7	49,9	0,6	6,1
Braunkohle_61_B_10	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	9,8	4,7	5,8	49,8	0,6	6,1
Braunkohle_61_B_10	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,7	3,2	2,5	57,8	0,4	4,6
Steinkohle_61_B_13	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,8	3,4	2,9	61,0	0,5	5,1
Steinkohle_61_B_13	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,7	3,1	2,8	57,1	0,5	5,0
Kohle- Koks_61_B_8	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,5	3,7	2,9	70,9	0,5	5,4
Kohle- Koks_61_B_8	17.01.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	4,6	3,2	2,1	72,9	0,5	4,9
Braunkohle_61_B_10	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,8	4,7	0,6	84,1	0,1	1,0
Steinkohle_61_B_13	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,0	4,5	0,4	92,1	0,1	0,8
Holzkoks 61_KO_01	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	6,1	5,5	0,7	93,4	0,1	1,2
Holzkoks 61_KO_01	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,7	5,1	1,6	93,6	0,3	2,8
Holzkoks 61_KO_02	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	7,4	6,6	1,5	92,3	0,2	2,0
Holzkoks 61_KO_02	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	7,0	6,2	1,5	93,0	0,2	2,2
Holzkoks 61_KO_03	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,8	4,8	1,7	85,9	0,3	3,0
Holzkoks 61_KO_03	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	6,6	5,4	2,0	85,7	0,3	3,2
Strohkoks 61_KO_10	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	6,1	4,2	1,5	71,2	0,2	2,6
Strohkoks 61_KO_10	20.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	6,5	4,4	1,6	71,3	0,2	2,5
Braunkohle_61_B_10	21.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,2	3,0	2,8	60,9	0,5	5,6
Steinkohle_61_B_13	21.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,3	3,5	2,6	69,1	0,5	5,2
Steinkohle_61_B_13	21.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,9	4,5	2,8	78,1	0,5	4,9
Kohle- Koks_61_B_8	21.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,3	4,4	0,6	86,2	0,1	1,1
Kohle- Koks_61_B_8	21.12.20 10	TOC oel2	Oxi 2l	5,7	4,7	1,3	86,2	0,2	2,3



Abbildung 34: Keramikschißchen nach der C-H Analyse

In Abbildung 34 sind ausgebrannte Brennstoffproben in den Keramikschißchen zu sehen. Um mit den Proben besser hantieren zu können wurden diese auf Alufolie eingewogen und gemeinsam mit der Alufolie in die Verbrennungszone des Analysators geschoben.

Bestimmung der adiabaten Verbrennungstemperatur

Die Ermittlung der adiabaten Verbrennungstemperatur wird unter Kapitel 2.2.1 beschrieben.

Massebezogener CO₂-Ausstoß

Eine wichtige Eigenschaft zur Beurteilung der Brennstoffe ist ihr Ausstoß an fossilem CO₂. Die auf die Brennstoffmasse bezogene CO₂-Emission ermöglicht einen Vergleich unterschiedlicher Brennstoffe. Die Ermittlung des massebezogenen CO₂-Ausstoßes wird durch folgende Formel ermittelt:

$$\gamma_{CO_2} = n_C \cdot \nu_m \cdot M_{CO_2} \quad [\text{kgCO}_2/\text{kgBr.}] \quad (35)$$

ν_m ... molarer Koeffizient [kmolCO₂/kmolC]

n_C ... molarer Anteil an Kohlenstoff [kmolC/kgBr]

M_{CO_2} ... molare Masse von CO₂ [kg/kmol]

Energie bezogener CO₂-Ausstoß

Eine weitere wichtige Bewertungsgröße ist der auf eine Kilowattstunde bezogene CO₂-Ausstoß. Dieser Wert verdeutlicht die Intensität des CO₂-Ausstoßes bezogen auf die chemisch gebundene Energie. Er lässt jedoch keinen Schluss auf die Effizienz der Umwandlungsprozesse zu. Formel (35) veranschaulicht die CO₂-Emission bezogen auf den Energiegehalt der Brennstoffe.

$$\chi_{CO_2} = \frac{\gamma_{CO_2}}{H_{uBr}} \cdot 3600 \quad [\text{kgCO}_2/\text{kWh}] \quad (36)$$

H_{uBr} ... Heizwert des Brennstoffes [kJ/kgBr]

Der hier dargestellte energetische CO₂-Ausstoß beinhaltet keinerlei Umwandlungswirkungsgrade. Das heißt, der Wert stellt den Bezug zur Primärenergie des Brennstoffes her. Als Bezugswert wird der Heizwert verwendet

Die Brennstoffzusammensetzung, der Brennwert, der Heizwert und der Aschegehalt der untersuchten Brennstoffe sind in Kapitel 3.2 bis 3.4 zusammengefasst. Die Zusammenfassung aller Bewertungsgrößen ist in Tabelle 11 zu sehen.

3.2 Fossile Brennstoffe

Die verwendeten fossilen Brennstoffe sind zwei unterschiedliche Kohlen (Braun- und Steinkohle) und ein Koks aus Braunkohle.

Brennstoffzusammensetzung (C,H, Asche)

Fossile Brennstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie einen höheren Anteil an Kohlenstoff und einen geringeren Anteil an Sauerstoff als biogene Brennstoffe haben.

In Tabelle 5 ist ersichtlich, dass der Hauptbestandteil Kohlenstoff ist. Die pyrolysierte Kohle, aus fossilem Brennstoff, besteht sogar fast ausschließlich aus Kohlenstoff und nur zu einem kleinen Teil aus Asche.

Tabelle 5: Brennstoffzusammensetzung fossile Brennstoffe

		Kohle- Koks 61/B/08	Braunkohle 61/B/10	Steinkohle 61/B/13
C	[mass%, TS]	88,7	61,0	74,2
H	[mass%, TS]	0,5	5,4	5,0
O gerechnet	[mass%, TS]	0,0	26,4	9,1
Asche	[mass%, TS]	11,2	7,3	11,7

Die untersuchten Stein- bzw. Braunkohlen hatten vor der Trocknung einen Wassergehalt von 4 und 15 %.

Heizwertbestimmung (mit BKM)

Das Pressen der Brennstoffproben funktionierte bei der Stein und Braunkohle relativ gut. Koks hat die Eigenschaft nach dem Pressen wieder zu zerbröseln. Deshalb musste die Probe vor dem Tablettieren mit Benzoesäure vermischt werden. Aus diesem Grund musste der Messwert um den Betrag der Benzoesäure korrigiert werden um das richtige Ergebnis zu erhalten.

Tabelle 6: Ergebnisse der Heizwertbestimmung fossiler Brennstoffe

Probenname	Name	Brennwert (Ho) [kJ/kg (TS)]	Heizwert (Hu) [kJ/kg (TS)]
61/B/10	Braunkohle	22.217	21.040
61/B/13	Steinkohle	30.307	29.205
61/B/08	Kohle Koks	31.361	31.256

Da die Tabletten aus Koks ihre Form teilweise nicht beibehielten, musste die Bestimmung mehrmals durchgeführt werden. Die Ergebnisse entsprachen den Erwartungswerten.

Aschegehalt

Der Aschegehalt der Proben entspricht den Angaben aus einschlägigen Literaturquellen. Signifikant für die Koksprobe ist, dass diese erst bei höheren Temperaturen vollständig oxidiert. Dies ist auf die geringe Reaktivität des Brennstoffes zurückzuführen und auch der Grund dafür, dass die Proben bei 550 °C und anschließend bei 815-850 °C geglüht werden. Daher ist der Unterschied der Koksprobe bei der Glühung auch relativ hoch.

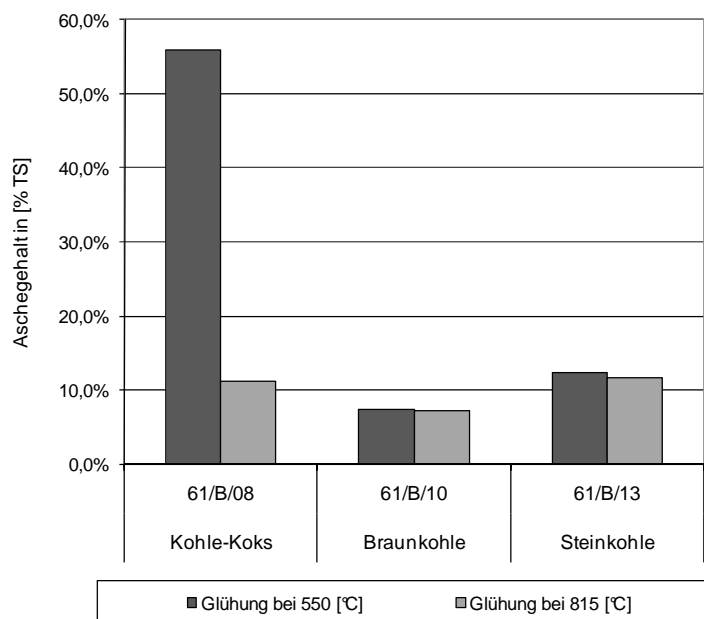


Diagramm 1: Aschegehalt fossile Brennstoffe

Der Aschegehalt von Koks liegt nach der Glühung bei 815°C in dem Bereich der Steinkohleprobe bei etwa 11%. Braunkohle hingegen weist einen etwas geringeren Aschegehalt von 7,3% auf.

Es ist zu erwähnen, dass die unterschiedlichen Brennstoffe eine relativ große Streuung aufweisen können und der Aschegehalt deshalb stark sortenabhängig ist.

3.3 Biogene Brennstoffe im Rohzustand

Die untersuchten biogenen Brennstoffe sind Strohpellets, der Firma FEX aus zwei unterschiedlichen Chargen. Die dritte Probe sind Holzpellets die im üblichen Handel erhältlich sind und den Anforderungen der ÖNORM M 7135 entsprechen.

Brennstoffzusammensetzung (C, H, O, Asche)

Mit 47 bis 50 % in der Trockensubstanz haben holzartige Brennstoffe den höchsten C- Gehalt, während die Mehrzahl der Nicht-Holz-Brennstoffe meist einen C-Gehalt von rund 45 % aufweisen. Der Sauerstoffgehalt liegt zwischen 40 und 45 % in der TS und der des Wasserstoffs zwischen 5 und 7 %. Daraus errechnet sich für Holz eine mittlere Zusammensetzung von $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$. Anders als bei den Kohlen-Brennstoffen (z.B. Stein-, Braun-, Holzkohlen), die das Ergebnis eines natürlichen oder technischen Inkohlungsprozesses darstellen, liegt der (organische) Kohlenstoff in biogenen Festbrennstoffen in teiloxidiert Form mit einem entsprechend hohen Sauerstoffgehalt vor. Dies erklärt den gegenüber trockener Stein- und Braunkohle geringeren Heizwert der Biomasse. [10]

Tabelle 7: Brennstoffzusammensetzung biogene Brennstoffe

		Strohpellets 61/B/02	Strohpellets 61/B/03	Holzpellets 61/B/12
C	[mass%,TS]	46,4	45,5	49,9
H	[mass%,TS]	6,0	5,9	6,1
O gerechnet	[mass%,TS]	42,6	42,6	43,7
Asche	[mass%,TS]	5,0	6,0	0,4

Die Tabelle 7 zeigt, dass sich die Zusammensetzung der Brennstoffe im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte befindet. In der Regel haben pelletierte biogene Brennstoffe einen Wassergehalt zwischen 5 und 10 %.

Heizwert (mit BKM)

Die Proben aus biogenen Brennstoffen waren gut in Tablettenform zu pressen.

Tabelle 8: Heiz- und Brennwert von biogenen Brennstoffen

Probenname	Name	Brennwert (Ho)	Heizwert (Hu)
		[kJ/kg (TS)]	[kJ/kg (TS)]
61/B/02-03	Strohpellets	18.018	16.707
61/B/03	Strohpellets	17.809	16.510
61/B/12	Holzpellets	19.334	18.002

In Tabelle 8 werden die Ergebnisse der Heizwertbestimmung dargestellt. Zuerst wurden die Werte nach der Formel von Boie (siehe Kapitel 2.2) berechnet um einen Anhaltswert für die Brennstoffe zu ermitteln. Die Messergebnisse stimmen mit den berechneten Werten gut überein.

Aschegehalt

Das Diagramm 2 zeigt, dass der Unterschied bei der Glühung bei 550 und 815°C gering ist. Generell haben halmartige Biomassen einen höheren Ascheanteil, was sich bei der Bestimmung des Aschegehaltes bestätigt hat.

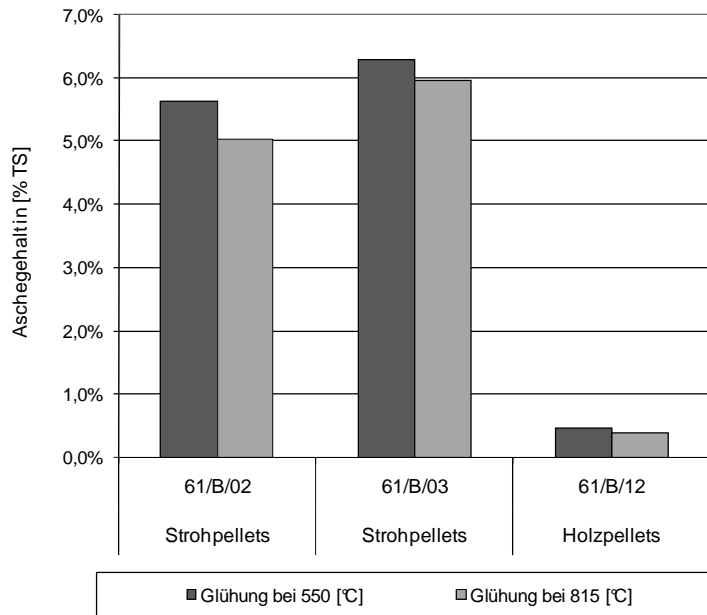


Diagramm 2: Aschegehalt von biogenen Brennstoffen

Der Unterschied zwischen den beiden Proben aus Stroh beträgt etwa 1 %. Die Holzprobe hat einen wesentlich geringeren Aschegehalt als die Strohproben.

3.4 Biogene Brennstoffe nach thermischer Umwandlung (Pyrolyse)

Für die Erhebung der Brennstoffdaten von biogenen Brennstoffen nach thermischer Umwandlung wurden 3 Kokse aus Holz mit jeweils unterschiedlichem Pyrolysegrad des Ausgangsmaterials sowie ein Koks aus Strohpellets untersucht.

Brennstoffzusammensetzung (C, H)

Die Abläufe bei einer Pyrolyse werden in Kapitel 2.2.2 ausführlich erklärt. Charakteristisch für die thermische Umwandlung ist die Reduzierung der flüchtigen Komponenten sowie des Sauerstoffes. Dabei verliert der Ausgangsstoff erheblich an Masse. Das entstehende Pyrolyseprodukt weist infolge dieser thermochemischen Umwandlung eine starke Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes, sowie eine Reduzierung des Sauerstoffgehaltes auf.[10]

Die Tabelle 9 zeigt die Zusammensetzung von Holz und Stroh nach durchgeführter Pyrolyse. Dabei ist zu erkennen, dass der Grad der Pyrolyse einen deutlichen Einfluss auf die anschließende Zusammensetzung der festen Pyrolyseprodukte hat.

Tabelle 9: Brennstoffzusammensetzung nach Pyrolyse

		Holzkoks 61/KO/01	Holzkoks 61/KO/02	Holzkoks 61/KO/03	Strohkoks 61/KO/10
C	[mass%,TS]	93,5	92,7	85,8	71,2
H	[mass%,TS]	2,0	2,1	3,1	2,5
O gerechnet	[mass%,TS]	1,3	2,7	8,8	8,1
Asche	[mass%,TS]	3,2	2,5	2,3	18,1

In der Regel haben Kokse eher ein hydrophobes Verhalten und daher haben die in dieser Arbeit untersuchten Proben einen Wassergehalt von unter einem Prozent.

Heizwert (mit BKM)

Wie auch die anderen Brennstoffproben wurden auch die Kokse in Tablettenform gepresst. Das Tablettieren der Koksproben stellte ein nicht zu unterschätzendes Problem dar. Wie auch bei den fossilen Brennstoffen mussten diese Proben mit Benzoesäure vermischt werden um eine stabile Tablettenform zu gewährleisten.

Tabelle 10: Heiz- und Brennwert von pyrolysierten biogenen Brennstoffen

Probenname	Name	Brennwert (Ho)	Heizwert (Hu)
		[kJ/kg (TS)]	[kJ/kg (TS)]
61/KO/01	Holzkoks	34.328	33.884
61/KO/02	Holzkoks	33.986	33.520
61/KO/03	Holzkoks	31.819	31.143
61/KO/10	Strohkoks	26.320	25.762

Tabelle 10 zeigt, dass mit zunehmenden Pyrolysegrad der Heizwert der Kokse steigt. Dies ist hauptsächlich auf den geringeren Sauerstoffanteil im Brennstoff zurückzuführen.

Aschegehalt

Bei den thermisch umgewandelten Brennstoffen wurden neben den vier Proben für die Diplomarbeit auch zwei weitere Kokse untersucht. Zum einen wurde noch ein weiterer Koks mit unterschiedlichem Pyrolysegrad und ein Koks aus Trester (Abfallstoff bei Brauereien) untersucht.

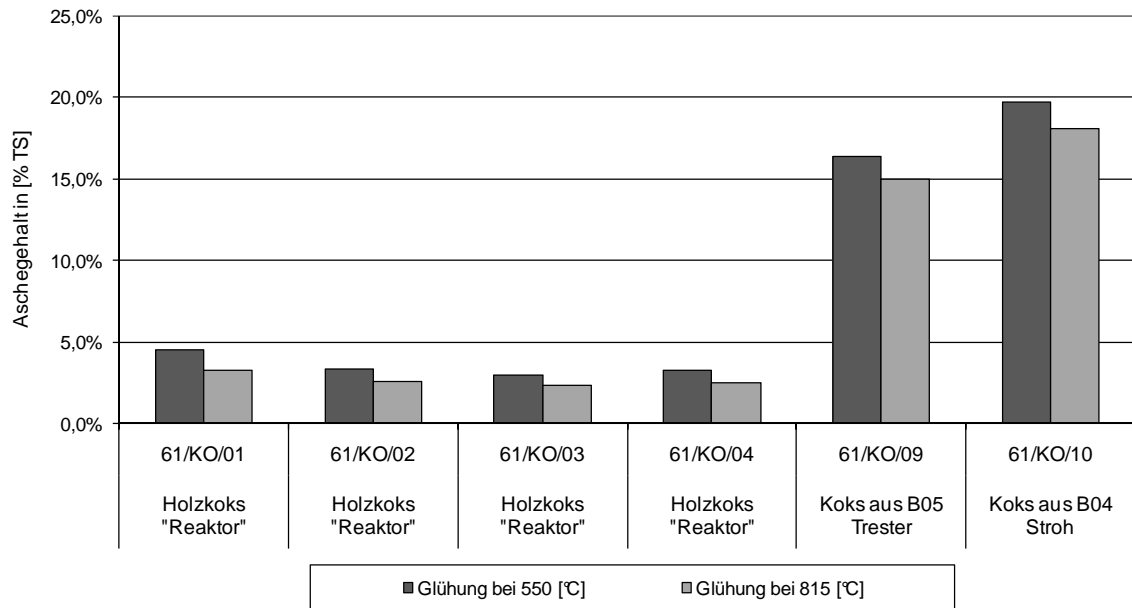


Diagramm 3: Aschegehalt thermisch umgewandelter Brennstoffe

Das Diagramm 3 veranschaulicht, dass sich der Aschegehalt der Koks bei ab einen gewissen Pyrolysegrad nicht mehr ändert.

Der Anteil der Asche beim Strohkok ist mit 18 % deutlich höher als bei Koks aus Holz. Dies liegt am höheren Aschegehalt der Ausgangsstoffe. Durch die Pyrolyse, bei dem die flüchtigen Bestandteile entweichen, erhöht sich der Ascheanteil.

3.5 Zusammenfassung der Brennstoffdaten

Um die Brennstoffdaten abzuschließen wurden noch die adiabate Verbrennungstemperatur, der massebezogene CO_2 -Ausstoß, sowie der energetisch bezogene CO_2 -Ausstoß ermittelt. Beim CO_2 -Ausstoß mit Bezug auf die Energie wird der Heizwert der Trockensubstanz als Basis verwendet. In Tabelle 11 werden die nicht fossilen Brennstoffe grün und die fossilen Brennstoffe rot dargestellt.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Brennstoffdaten

Probenname	Name	Heizwert (H_u)	$T_{\text{adiabat}} (\lambda=1)$	CO ₂ -Ausstoß (Massebezogen)	CO ₂ -Ausstoß (Energiebezogen)
		[kJ/kg (TS)]	[°C]	[kg CO ₂ /kg. TS.]	[kg CO ₂ / kWh]
61/B/02-03	Strohpellets	16.707	2.025	1,70	0,37
61/B/03	Strohpellets	16.510	2.046	1,66	0,36
61/B/12	Holzpellets	18.002	2.043	1,82	0,36
61/B/10	Braunkohle	21.040	1.950	2,24	0,38
61/B/13	Steinkohle	29.205	2.169	2,71	0,33
61/B/08	Kohle Koks	31.256	2.284	3,25	0,37
61/KO/01	Holzkoks	33.884	2.234	3,42	0,36
61/KO/02	Holzkoks	33.520	2.229	3,39	0,36
61/KO/03	Holzkoks	31.143	2.186	3,14	0,36
61/KO/10	Strohkoks	25.762	2.203	2,60	0,36
	Erdgas /GUS	49.137	2.200	2,70	0,20

Der CO₂-Ausstoß mit Bezug auf die Masse ist bei Holzkoks mit geringem Pyrolysegrad mit 3,42 kgCO₂/kg am höchsten. Auf Grund des hohen Kohlenstoffgehaltes der Kokse ist deren massebezogener Kohlendioxidausstoß sehr hoch. Nur Strohkoks bildet, auf Grund des hohen Aschegehaltes eine Ausnahme. Den geringsten CO₂-Ausstoß, erzielen die Strohpellets mit 1,66 kgCO₂/kg. Hier ist der hohe Ascheanteil für die geringen CO₂ Emissionen ausschlaggebend.

Erdgas wurde als Vergleichsbrennstoff zur Liste hinzugefügt. Es erzeugt mit 0,2 kgCO₂/kWh die geringste Menge CO₂ pro Kilowattstunde. Beim Erdgas wurde angenommen, dass dieses aus 98% Methan und 2 % inerten Bestandteilen besteht. [2] Die untersuchten festen Brennstoffe unterscheiden sich im spezifischen CO₂-Ausstoß nur geringfügig von einander. Steinkohle erzielt bei den festen Brennstoffen den geringsten CO₂-Ausstoß mit 0,33 kgCO₂/kWh und Braunkohle mit 0,38 kgCO₂/kWh den höchsten. Die biogenen Brennstoffe als auch die Kokse sind beim energetischen CO₂-Ausstoß fast identisch.

Generell ist zwischen fossilen und biogenen Brennstoffen insofern zu unterscheiden, dass nur fossile Brennstoffe in der Klimaproblematik eine Rolle spielen. Die biogenen Brennstoffe sind als temporärer CO₂ Speicher eines mehr oder weniger alternierenden Kreislaufes anzusehen. Durch die exzessive Freisetzung von fossilem CO₂ wird die Bilanz zwischen CO₂-Speicherung und Freisetzung massiv beeinflusst.

Die untersuchten Brennstoffproben wurde in ein so genanntes „Van Krevelen Diagramm“ eingetragen. Dieses gibt das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff auf der Abszisse, auch Inkohlungsgrad genannt, und das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff auf der Ordinate an. Der Inkohlungsgrad ist ein Maß für die flüchtigen Bestandteile eines Brennstoffes. In Diagramm 4 werden die Bereiche in denen sich die Brennstoffgruppen bewegen farblich dargestellt.

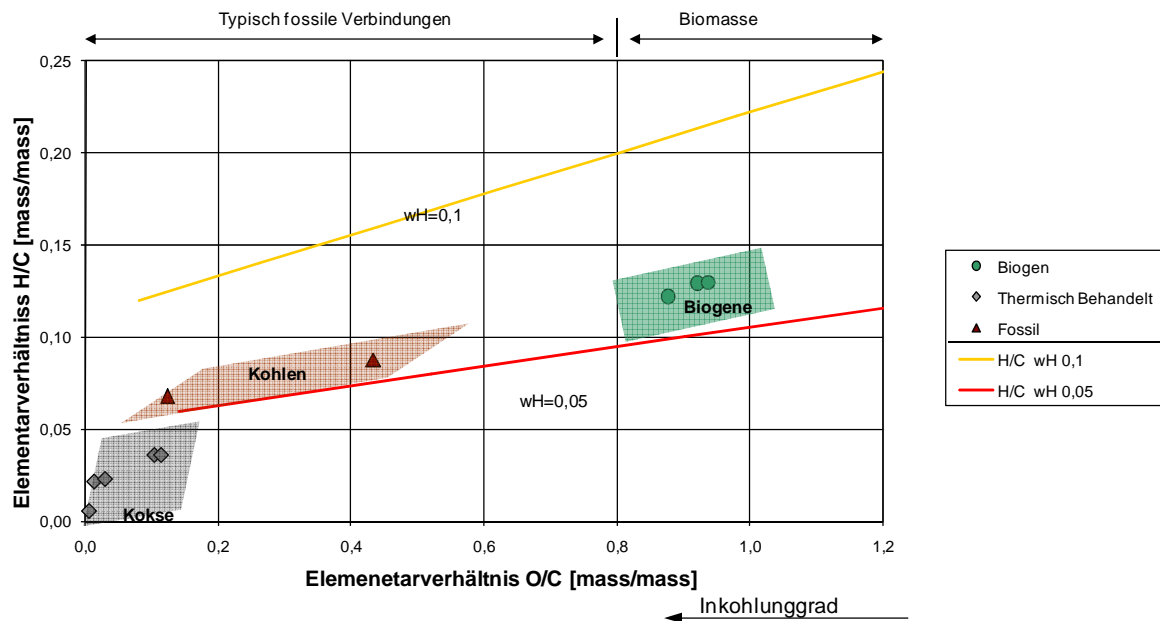


Diagramm 4: Van Krevelen Diagramm für die Brennstoffproben

Biogene Brennstoffe haben einen relativ hohen Anteil an flüchtigen Bestandteilen, wogegen dieser Gehalt bei Kokslen sehr gering ist. Anhand von Diagramm 4 können die Brennstoffe in Gruppen eingeteilt werden. Die biogenen Brennstoffe haben einen bedeutend höheren Anteil an Sauerstoff im Vergleich zu Kohlen oder Kokslen.

Auf Grund des hohen Kohlenstoffanteiles sind die Heizwerte der Kokslen viel höher als die der Kohlen und biogenen Brennstoffe. Die Werte bewegen sich bei den Kokslen zwischen 33.800 und 31.100 kJ/kg[TS]. Der Unterschied von Braun- und Steinkohle ist mit etwa 8.000 kJ/kg[TS] ebenfalls recht groß. Die Strohpellets haben mit Abstand den geringsten Heizwert. Beide Strohproben haben einen Heizwert etwa 16.500 kJ/kg[TS]. Der Brennstoff Stroh hat gegenüber holzartiger Biomasse einen geringeren Kohlenstoffgehalt, zusätzlich wird der Heizwert durch den hohen Aschegehalt gedrückt.

3.6 Bewertung der Brennstoffe

Die Tabelle 12 zeigt den Vergleich des Heiz- und Brennwertes, der reversible Nutzarbeit sowie der Exergie der Brennstoffe. Die Ermittlung der thermodynamischen Brennstoffdaten wird in den Grundlagen in Kapitel 2 erläutert. Die ersten sechs Brennstoffe von Tabelle 12 sind bekannt [15], diese liegen bei Standardbedingungen in fester, flüssiger oder gasförmiger Phase vor.

Tabelle 12: Thermodynamische Bewertung der Brennstoffe

Brennstoff	Heizwert H_u [kJ/kg]	Brennwert H_o [kJ/kg]	$-W_t^{rev}$ [kJ/kg]	E_B^0 [kJ/kg]
C(s)	32.790	32.790	32.834	34.172
H ₂ (g)	120.910	142.915	118.565	117.575
CO(g)	10.110	10.110	9.185	9.830
CH ₄ (g)	50.150	55.650	51.085	51.842
CH ₃ OH(l)	19.950	22.700	21.950	22.390
C ₆ H ₁₂ (l)	43.490	46.670	45.394	46.405
Strohpellets 61/B/02	16.707	18.018	17.952	18.905
Strohpellets61/B/03	16.510	17.809	17.744	18.708
Holzpellets61/B/12	18.002	19.334	20.139	20.290
Braunkohle61/B/10	21.040	22.217	22.369	22.987
Steinkohle61/B/13	29.205	30.307	30.723	30.972
Kohle Koks61/B/08	31.256	31.361	31.564	32.978
Holzkoks61KO/01	33.884	34.328	34.609	35.098
Holzkoks61KO/02	33.520	33.986	34.246	34.275
Holzkoks61KO/03	31.143	31.819	32.063	32.868
Strohkoks61/B10	25.762	26.320	26.564	27.605

Die Tabelle 12 zeigt die reversible Nutzarbeit und die Exergie der festen Brennstoffe. Die reversible Nutzarbeit ist jene technische Arbeit, die im günstigsten Fall einer reversiblen Oxidation gewonnen werden kann. Bei dieser Art der Reaktionsführung wird die nach dem 2. Hauptsatz maximal mögliche technische Arbeit gewonnen [1].

4 Ausgewählte Prozesse und Anlagenschemata

In den folgenden Kapiteln werden Prozesse für die Nutzung der untersuchten Brennstoffe und deren Umwandlung beschrieben. Es werden 3 unterschiedliche Konzepte dargestellt und thermodynamisch untersucht. Die **einzelnen Konzepte bauen aufeinander auf**. Welche Prozesse in den Konzepten notwendig sind zeigt Abbildung 35 im Überblick.

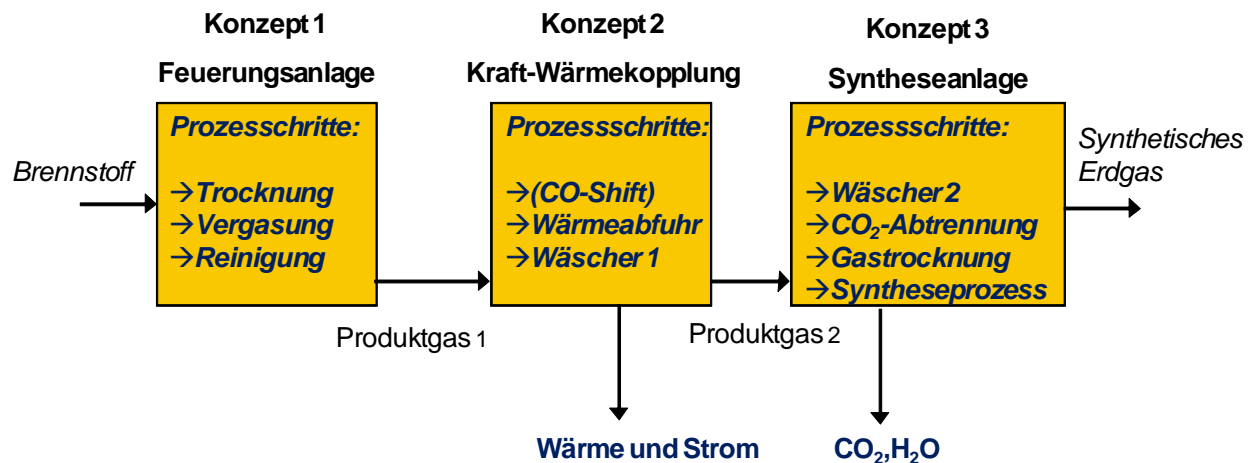


Abbildung 35: Konzeptüberblick

In **Konzept 1** wird ein fester Brennstoff durch thermische Vergasung in einen gasförmigen Brennstoff übergeführt. Für **Konzept 2** sind weitere Konditionierungsschritte notwendig. Das Produktgas soll soweit aufbereitet werden, dass es einer Verbrennungskraftmaschine zur Strom und Wärmeerzeugung zugeführt werden kann. Für die Anwendung in **Konzept 3** sind zusätzliche Konditionierungsschritte, sowie die Abtrennung von Einzelkomponenten, notwendig um die geforderte Qualität für die Synthese zu gewährleisten.

Referenzbrennstoff

Für die Berechnung der verschiedenen Prozesse ist es notwendig einen Referenzbrennstoff zu definieren. Dieser dient als Berechnungsbasis für die folgenden Kalkulationen. Als Referenzbrennstoff wurde ein Gemisch aus 27% Braunkohle und 73% Holzpellets verwendet. Holzpellets ist jener biogene Brennstoff mit dem geringsten CO₂-Ausstoß, und Braunkohle ist als fossiler Brennstoff in großen Mengen verfügbar. Die Zusammensetzung sowie Brenn- und Heizwerte sind in Kapitel 3 „Ermittlung von Brennstoffdaten“ zu entnehmen. Aufgrund der Massenzusammensetzung und der Elementaranalyse ergibt sich ein Anteil an fossilem Kohlenstoff von 31 % im Referenzbrennstoff.

4.1 Konzept 1 Zufeuerungsanlage

Das Ziel der Zufeuerungsanlage ist es einen festen Brennstoff durch Vergasung in ein brennbares Gas (Produktgas) überzuführen. Das erzeugte Produktgas wird nach entsprechender Reinigung einem vorhandenen Verbrennungsprozess zugeführt. Im Kraftwerk Zeltweg wurde bereits 1997 eine solche Anlage realisiert. Bei einer thermischen Zufeuerungsleistung von 10 MW konnten 30 Tonnen Steinkohle pro Tag eingespart werden. Aus wirtschaftlichen Gründen ist das gesamte Kraftwerk der „Verbund Thermal Power GmbH“ nicht mehr in Betrieb. Neben der Einsparung an fossilen Brennstoffen konnte auch eine Reduzierung der NO_x -Konzentration im Rauchgas durch „Reburning“ [23] erzielt werden.

4.1.1 Konzept und Anlagenschemata

In der Anlage Zeltweg wurde keine Heißgasreinigung nachgeschaltet, wogegen Anlagen nach aktuellem Stand der Technik zumeist vor der Zufeuerung eine Heißgasreinigung haben, um die im Primärbrennstoff enthaltenen unerwünschten Begleitstoffe (Chlor, Schwefel, Asche) abzuscheiden. In Zeltweg wurde mit Luft vergast. In **Konzept 1** wird der Referenzbrennstoff mit **technischem Sauerstoff vergast**. In weiterer Folge wird eine Heißgasreinigung berücksichtigt um Schad- und Begleitstoffe aus dem Produktgasstrom abzuscheiden. Ein Schema, welches die Verfahrensstufen darstellt, ist in Abbildung 36 zu finden.

Eine Zufeuerungsanlage besteht aus folgenden Verfahrensstufen:

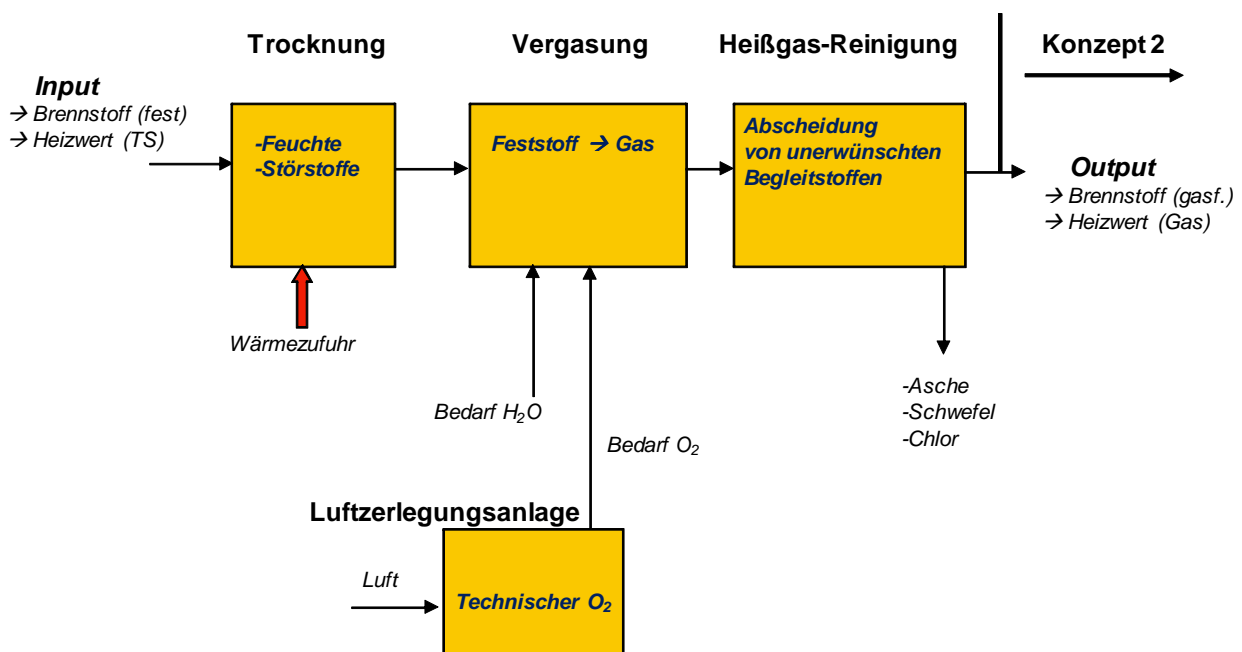


Abbildung 36: Prozessschema einer Zufeuerungsanlage

Brennstofftrocknung und Aufbereitung

Die Trocknung an sich kann als Konservierungsmethode angesehen werden. Aus der Trocknung ergeben sich jedoch zahlreiche weitere Vorteile, wie z.B. Heizwertsteigerung, Masseverlust und Qualitätssteigerung. Bei Einsatz in Großfeuerungsanlagen ist die Trocknung der Brennstoffe oft unverzichtbar [10]. Grundsätzlich ist die Trocknung endotherm. Die benötigte Wärme kann durch Nutzung von Abwärme bereitgestellt werden. Wärme kann z.B. durch die Abkühlung des Produktgases zur Verfügung gestellt werden. Gegebenenfalls können auch etwaige Störstoffe (Metalle) aus den Ausgangsmaterialien abgetrennt werden

Vergasung

Der Prozess der Vergasung wird in Kapitel 2.2.3 beschrieben. Rechnerisch wird der Vergasungsprozess durch Lösen der Massen- und Energiebilanz dargestellt. Bei der Vergasung wird der eingesetzte Festbrennstoff in ein gasförmiges Produktgas mit einem bestimmten Heizwert umgewandelt. Ab einer bestimmten Größe werden zumeist Wirbelschichtvergaser eingesetzt die mit unterschiedlichen Vergasungsmitteln (Luft, H_2O , O_2) und Betriebsweisen arbeiten.

Heißgasreinigung

Die Heißgasreinigung ist der aller erste Schritt der Produktgasaufbereitung. Dabei sollen unerwünschte Stoffe und Stoffverbindungen dem Prozess entzogen werden. Die im ersten Schritt abzutrennenden Hauptkomponenten sind Partikel, Dämpfe und unerwünschte Verbindungen (Chlor- und Schwefelverbindungen).

Keramikerzenfilter

Kerzenfilter erreichen sowohl für große als auch für kleine Partikel ($> 5\mu m$) eine sehr hohe Abscheiderate. Als Filtermedium wird oft Keramik oder Metall eingesetzt. Diese Filter können bis ca. $900^\circ C$ betrieben werden, weswegen sie auch Heißgasfilter genannt werden.

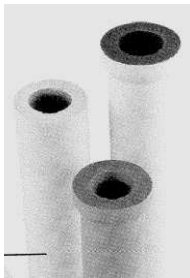


Abbildung 37: Kerzenfilter [3]

Die in Abbildung 37 zu sehende schwarzen Öffnungen zeigen den Heißgasaustritt. Zusätzlich gibt es auch Kerzenfilter mit katalytisch aktiven Strukturmaterialien. Tests mit dem Produktgas der Anlage in Güssing haben gezeigt, dass Abscheideraten von 99,9% für Staub möglich sind. [16]

Entschwefelung und Chlorabscheidung

Nach der Abscheidung des Primärstaubes muss das Produktgas noch entschwefelt und von Chlor gereinigt, sowie von anderen Begleitstoffen befreit werden. Dies erfolgt in der Regel durch eine Feststoffschüttung. In den Feststoff-Adsorbens werden die unerwünschten Begleitstoffe des Produktgases zumeist durch eine chemische Reaktion gebunden. Die Abbildung 38 zeigt Granulate zur Chlor- und Schwefelabscheidung.



Abbildung 38: Granulat zur Schwefel und Chlorabscheidung [16]

links: Granulat zur Schwefelabscheidung, rechts: Granulat zur Chlorabscheidung

Luftzerlegungsanlage

Es gibt Vergasungsverfahren die mit Luft oder mit Sauerstoff betrieben werden können (siehe Kapitel 2.2.3). Für diese Arbeit wurde eine Vergasung mit technischem Sauerstoff gewählt.

Grundsätzlich gibt es drei unterschiedliche Verfahren Luftsauerstoff in reiner Form zu gewinnen. Zum einen gibt es das kryogene Linde® Verfahren, dass durch Verflüssigung des Luftsauerstoffs die Komponenten Sauerstoff und Stickstoff separiert, zum anderen gibt es die Druck-Wechsel-Adsorption bei dem Luft verdichtet wird und der Stickstoff der Luft in kristallinen Zeolithen gebunden wird. Als dritte Variante steht die Membrantechnologie zur Verfügung. Dabei wird die bessere Permeabilität von Sauerstoff durch Polymermembranen für die Separierung der Luft genutzt. Für die Berechnung wurden die Werte für eine Druck-Wechsel-Adsorptions Anlage gewählt. Der energetische Aufwand für die Sauerstoffseparierung wurde aus einschlägiger Literatur mit 0,6-0,8 kWh/Nm³O₂ [8] angenommen.

4.1.2 Prozessparameter

Folgende Tabelle gibt die für die Berechnung benötigten Parameter für jeden Teilprozess von Konzept 1 wieder. Die einzelnen Positionen werden in der Tabelle beschrieben.

Tabelle 13: Prozessparameter Konzept 1

Brennstoffmix

Brennstoff 1 (Holzpellets)		
Heizwert H_u	18.002,0	[kJ/kgTS]
Anteil an Referenzbrennstoff	73	[%]
Wassergehalt	30	[%]
Brennstoff 2 (Braunkohle)		
Heizwert H_u	21.040,0	[kJ/kgTS]
Anteil an Referenzbrennstoff	27	[%]
Wassergehalt	40	[%]

Trocknung

Wassergehalt nach Trocknung (Brst.1)	9,3	[%]
Wassergehalt nach Trocknung (Brst.2)	13,6	[%]
Ausgetriebene Wassermenge	0,38	[kg/TS]

Mischsubstanz trocken

Heizwert H_u (Mischbrennstoff)	18.415,3	[kJ/kg]
Wassergehalt	10,5	[%]

Vergasung

Versuchseinstellungen		
Wasserdampf von Brennstoff	0,12	[kg/kgTS]
Wasserdampf techn.	0,75	[kg/kgTS]
Vergasungsmittel (O_2 95%)	0,59	[kg/kgTS]

Folgeparameter		
Vergasungstemperatur	1.100	[°C]
Produktgasmasse	2,40	[kg/kgTS]

Produktgaszusammensetzung feucht

N_2	0,01	[Vol%]
H_2O	0,50	[Vol%]
CO	0,24	[Vol%]
CO_2	0,10	[Vol%]
H_2	0,13	[Vol%]
CH_4	0,02	[Vol%]

Teer	0,03	[kg/kgTS]
Koks	0,00	[kg/kgTS]
Asche	0,02	[kg/kgTS]
chemische Begleitstoffe	-	[kg/kgTS]

Heißgasreinigung

Abscheiderate	0,99	[-]
---------------	------	-----

Luftzerlegungsanlage

Elektrische Aufwand	1.056,2	[kJ/kgTS]
---------------------	---------	-----------

Die Tabelle 13 fasst die für die weitere Berechnung getroffenen Parameter zusammen. Der elektrische Aufwand der Luftzerlegungsanlage richtet sich nach den Sauerstoffbedarf des Vergasungsprozesses. Für die benötigte Sauerstoffmenge beträgt der elektrische Aufwand der Luftzerlegungsanlage 1.056,2 kJ/kgTS.

4.1.3 Massen und Energiebilanzen

Brennstofftrocknung

Der Wassergehalt eines Brennstoffes wird bestimmt durch:

$$w = \frac{m_w}{m_w + m_{TS}} \quad (37)$$

Dieser Wassergehalt wird durch die Trocknung reduziert. Die durch Trocknung abgeführte Menge an Wasser, bezogen auf 1 kg TS wird berechnet sich durch:

$$\Delta m_w = \left[\frac{w_1}{(1-w_2)} - \frac{w_2}{(1-w_2)} \right] \cdot m_{TS} \quad (38)$$

Der Energieeinsatz für die Entfernung von Wasser aus der Trockensubstanz wird mit der Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 0°C angegeben. Für den Energieeinsatz für die Trocknung ergibt sich:

$$Q_{VD}^* = \Delta m_w \cdot r \cdot f \quad (39)$$

f ... Trocknungsfaktor [-]

r ... Verdampfungsenthalpie bei 0°C [kJ/kg]

Für den Trocknungsfaktor f wird für Biomasse der Wert 1,3 und für Braunkohle der Wert 1,2 angenommen.

Für die Berücksichtigung der Erwärmung des Brennstoffes wird folgender Ansatz verwendet:

$$Q_{sen}^* = \Delta T \cdot [w \cdot c_w + (1 - w) \cdot c_{TS}] \quad (40)$$

ΔT ... Temperaturerhöhung des Brennstoffes durch Trocknung

c_w ... Wärmekapazität Wasser [kJ/kgK]

c_{TS} ... Wärmekapazität für holzartige Brennstoffe [kJ/kgK]

Die Formel bezieht sich auf 1 kg Trockensubstanz des Brennstoffes.

Der gesamte thermische Aufwand für die Trocknung des eingesetzten Festbrennstoffes ist die Summe aus der sensiblen Wärme des Brennstoffes und der Verdampfungswärme des Wassers. Siehe Formel (41).

$$Q_{therm.Trocknung}^* = Q_{VD}^* + Q_{sen}^* \quad (41)$$

Vergasung

Die Masse des entstehenden Produktgases erhält man durch Summation aller Einzelkomponenten der Vergasung. Formel (43) ist die Massenbilanz des Vergasungsprozesses.

$$m_{PG} = \sum m_i \quad [\text{kg/kg TS}] \quad (42)$$

$$m_{PG} = 1 + m_{Vergasungsmittel} + m_{H_2Otech} + m_{H_2OBr} - m_{Asche} - m_{Koks} - m_{Teer1} - m_{Teer2} \quad (43)$$

Die Massenbilanz der Produktgaskomponenten dient der Kontrolle. Der Heizwert des entstehenden Produktgases, ergibt sich aus der Summe der Einzelkomponenten. Der Heizwert errechnet sich aus dem Produkt des Heizwertes der Teilkomponenten multipliziert mit dem molaren Anteil der Einzelkomponenten (H_2 , CO , CH_4) bezogen auf 1kg des eingesetzten Brennstoffes.

$$H_{uPG}^* = \sum n_i^* \cdot H_{mu i} \quad [\text{kJ/kgTS}] \quad (44)$$

n_i^* ... molarer Anteil der Einzelkomponente [kmol/kgTS]

$H_{mu i}$... molarer Heizwert der gasförmigen Einzelkomponente [kJ/kmol]

H_{uPG}^* ...spezifischer Heizwert des Produktgases [kJ/kgTS]

Dieser Wert bezieht sich auf 1 kg Trockensubstanz des eingesetzten Festbrennstoffes. Durch Division mit der Produktgasmasse erhält man den Heizwert der auf 1 kg des Produktgases bezogen ist.

Kaltgaswirkungsgrad und temperaturbereinigter Kaltgaswirkungsgrad

Den Kaltgaswirkungsgrad erhält man indem man den Energieinhalt des Produktgases durch den Energieinhalt des Festbrennstoffes dividiert. Beide Werte werden, sofern nicht anders angegeben, immer auf 1kg Trockensubstanz des Referenzbrennstoffes bezogen.

$$\eta_{KG} = \frac{m_{PG}^* \cdot H_{uPG}^*}{m_{Br} \cdot H_{uBr}} \quad (45)$$

Für den temperaturbereinigten Kaltgaswirkungsgrad ist die im Produktgas enthaltene sensible Wärme zu berücksichtigen. Siehe Formeln (46):

$$\eta_{HG} = \frac{m_{PG}^* \cdot H_{uPG}^* + m_{PG}^* \cdot \left| \Delta H_{PG(T)} - \Delta H_{PG(Bezug)} \right|}{m_{Br} \cdot H_{uBr}} \quad (46)$$

Energetische Wirkungsgrade

In dieser Arbeit werden zwei voneinander verschiedene Wirkungsgrade betrachtet. Der Unterschied der Wirkungsgrade liegt darin, dass bei η_1 die sensible Wärme des Produktgases berücksichtigt wird.

Energetischer Wirkungsgrad η_1

Der temperaturbereinigte energetische Gesamtwirkungsgrad berücksichtigt die im Produktgas enthaltene thermische Energie als Nutzen. Dabei wird angenommen, dass das Produktgas um 1000 °C abgekühlt wird und die abgeführte Wärme als nutzbare Wärme zur Verfügung steht. Diese Maßnahme erhöht den energetischen Wirkungsgrad. Die **nutzbare thermische Energie** errechnet sich aus der Differenz der Enthalpie des Produktgases (bezogen auf 1kg Trockensubstanz des Referenzbrennstoffes). Dabei wird 0°C als Nullpunkt der Enthalpie angenommen.

$$Q_{sen}^* = H_{PG(T)}^* - H_{PG(Bezug)}^* \quad [\text{kJ/kgTS}] \quad (47)$$

Die Nutzung der im Produktgas enthaltenen **sensiblen Wärme** wird in Konzept 2 genauer beschrieben.

$$\eta_1 = \frac{H_{uPG}^* - Q_{Trocknung}^* - P_{Luftzerlegung}^* + Q_{therm}^*}{H_{uBr}} \quad (48)$$

$Q_{Trocknung}^*$... Wärmebedarf für die Brennstofftrocknung [kJ/kg TS]

$P_{Luftzerlegung}^*$... Energiebedarf für die Luftzerlegungsanlage [kJ/kgTS]

Alle Werte der Formel beziehen sich auf 1kg TS als Basis, für den energetischen Aufwand.

Energetischer Wirkungsgrad η_2

Der energetische Wirkungsgrad ergibt sich aus der Summe der aufgewendeten Energien, durch den erhaltenen Nutzen. Berechnung laut untenstehender Formel:

$$\eta_2 = \frac{H_{uPG}^* - Q_{Trocknung}^* - P_{Luftzerlegung}^*}{H_{uBr}} \quad (49)$$

Alle Werte der Formel beziehen sich auf 1 kgTS der eingesetzten Festsubstanz.

Exergetischer Wirkungsgrad ξ_1

Der exergetische Wirkungsgrad ξ_1 wird wie folgt berechnet.

$$\xi_1 = 1 - \frac{E_V}{E_{Br}} \quad (50)$$

Der exergetische Wirkungsgrad ξ_1 wird über den Exergieverlust ermittelt. Der Exergieverlust entspricht der Entropiezunahme multipliziert mit der Umgebungstemperatur. Aus dem Exergieverlust lässt sich nun der exergetische Wirkungsgrad berechnen.

Die zugeführte Exergie ist nicht immer eindeutig zu bestimmen und muss daher definiert werden. In diesem Fall wird für die zugeführte Exergie die Exergie des festen Referenzbrennstoffes angenommen.

Tabelle 14: Bilanz Konzept 1

Brennstofftrocknung

(FS= Feuchtsubstanz)
(TS=Trockensubstanz)

Brennstoff 1 (Holz)

Anteil der TS	0,73	[%]
Wassergehalt ein	0,3	[kg/kgFS]
Wassergehalt aus	0,093	[kg/kgFS]
Wassermenge Trocknung	0,326	[kg/kgTS]
Trocknungsfaktor	1,3	[-]
Verdampfungsenthalpie	2.500	[kJ/kg]
Sensible Wärme $\Delta T=60$	142,0	[kJ/kgTS]
Wärmebedarf	1.202	[kJ/kgTS]

Brennstoff 2 (Braunkohle)

Anteil der TS	0,27	[%]
Wassergehalt ein	0,4	[kg/kgFS]
Wassergehalt aus	0,136	[kg/kgFS]
Wassermenge	0,51	[kg/kgTS]
	9,17	[kmol/kgTS]
Trocknungsfaktor	1,2	[-]
Verdampfungsenthalpie	2.500	[kJ/kg]
Sensible Wärme $\Delta T=60$	187,5	[kJ/kgTS]
Wärmebedarf	1.715	[kJ/kgTS]
Wärmebedarf Mischbrennstoff	1.340	[kJ/kgTS]

Vergasung

Heizwert Einsatzstoff TS	18.703	[kJ/kgTS]
$H_{uBr.}$	18.415	[kJ/kgTS]
$E_{Br.}$	21.018	[kJ/kgTS]
m_{PG}^*	2,40	[kgPG/kgTS]
H_{uPG}^*	13.245	[kJ/kgTS]
	5.510	[kJ/kgGas]
	5.151	[kJ/Nm ³ fe.]
	10.303	[kJ/Nm ³ tr.]
Enthalpie PG 1100°C	4718	[kJ/kgTS]
Enthalpie PG 100°C	371	[kJ/kgTS]
Enthalpiedifferenz 1100-100°C	4347	[kJ/kgTS]

Heißgasreinigung

Abscheiderate	99	[%]
---------------	----	-----

Luftzerlegungsanlage

Sauerstoffmenge	0,592	[kg/kgTS]
	0,419	[Nm ³ /kgTS]
elektrischer Aufwand	0,7	[kWh/Nm ³ O ₂]
	2.520	[kJ/Nm ³ O ₂]
$P_{\text{Luftzerlegung}}^*$	1.056	[kJ/kgTS]

Ergebnisse Konzept 1

η_{KG}	71,9	[%]
η_{HG}	95,5	[%]
η_1	82,5	[%]
η_2	58,9	[%]
ξ_1	73,1	[%]

Beurteilung von Konzept 1

Aus Konzept 1 lassen sich drei wichtige Wirkungsgrade ableiten. Zum einen der Kaltgaswirkungsgrad, der die Effizienz der Umwandlung des Festbrennstoffes in ein Produktgas angibt. Dieser beträgt 71,9 %. Der energetische Wirkungsgrad, bei dem der Energieeinsatz für die Trocknung und Luftzerlegung mit einfließt, macht nur noch 58,9 % aus. Berücksichtigt man die im Produktgas enthaltene thermische Energie als Nutzen, steigert dies den energetischen Wirkungsgrad auf 82,5 %.

Der exergetische Wirkungsgrad ξ_1 von 73,1 % entspricht in etwa dem Kaltgaswirkungsgrad. Die für die Berechnung benötigten Werte für die Entropie wurden bei der Vergasungstemperatur von 1100 °C ermittelt.

4.2 Konzept 2 Wärme und elektrischer Strom

Nach der Vergasung und anschließenden Heißgasreinigung in Konzept 2 wird das erhaltene Produktgas einem Shift-Reaktor zugeführt, in dem CO mit H₂O zu CO₂ und H₂ reagieren. In einem weiteren Schritt wird das Produktgas auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt, sodass es einer weiteren Produktgasaufbereitung zugeführt werden kann. Anschließend werden Feststoffpartikel und unerwünschte Begleitstoffe abgeschieden. Danach wird das Produktgas in einer Verbrennungskraftmaschine in elektrischen Strom und Wärme umgewandelt. Aus diesem Prozess kann auch die für die Luftzerlegungsanlage und die anderen Verbraucher, notwendige Energie bereitgestellt werden. In weiterer Folge wird berechnet wie groß der Nettogewinn nach Abzug aller Verbraucher ist.

4.2.1 Konzept und Anlagenschemata

In Abbildung 40 werden die Verfahrensstufen für Konzept 2 dargestellt. Da für die Nutzung des Produktgases in Konzept 2 höhere Anforderungen bestehen, sind weitere Gasreinigungsanlagen notwendig. Das folgende Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen der Gasnutzung und den Anforderungen an das Produktgas in Bezug auf Partikel und kondensierbare Anteile (Teere).

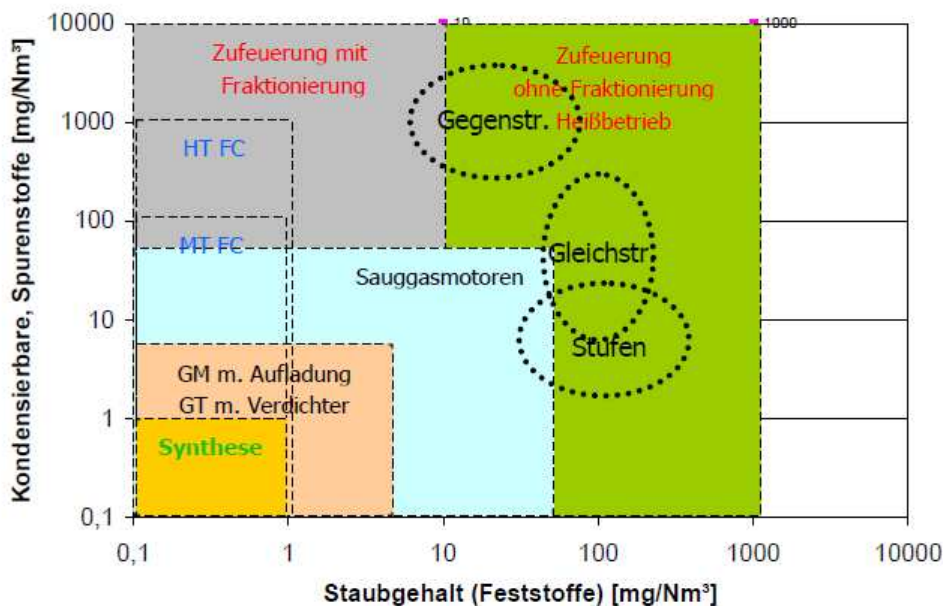


Abbildung 39: Anforderung an Produktgase nach Verwendungszweck [13]

Die Abbildung 39 zeigt die Kombination aus dem Feststoffgehalt und den kondensierbaren Verunreinigungen für Produktgase und deren Anwendung. Ein wesentliches Verbindungsglied zwischen Gaserzeugung und Gasnutzung stellt die Gasreinigung dar, welche auf die charakteristischen Eigenschaften der im Gas enthaltenen Spurenstoffe (Staub, Teer, Asche, HCl) sowie der beabsichtigten Nutzung des Gases abgestimmt sein muss [11]. Die Anlage zur Bereitstellung von Strom und Wärme besteht aus folgenden Verfahrensstufen:

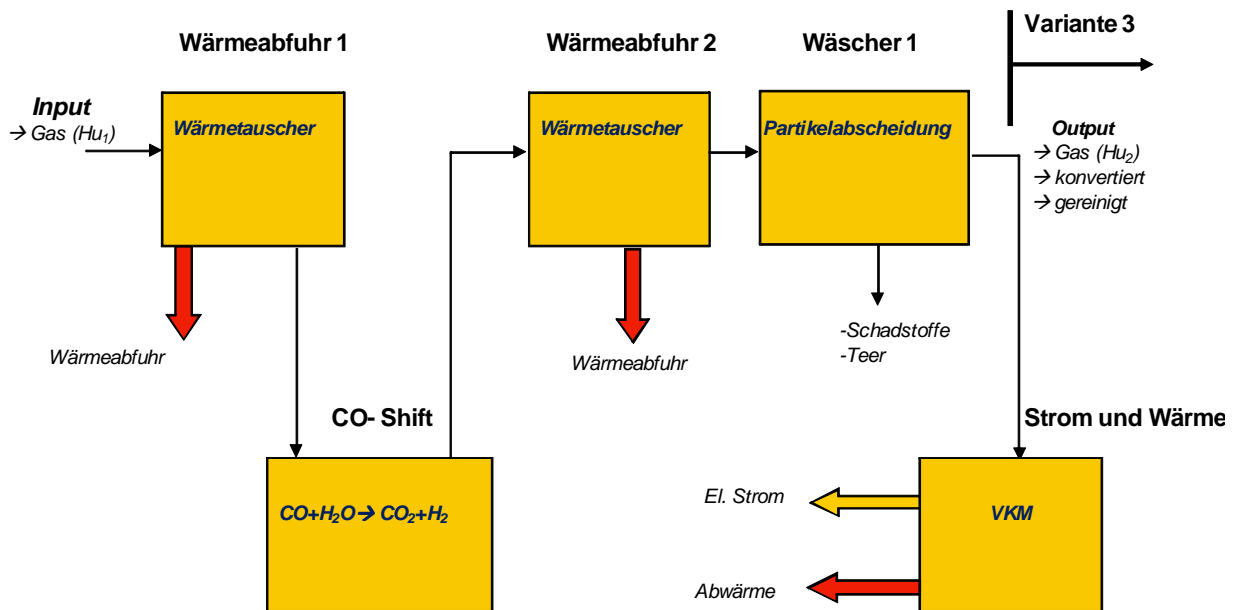


Abbildung 40: Prozessschema einer Strom und Wärmeerzeugung

Wärmeabfuhr

Für die CO-Shiftanlage ist eine Temperatur von ungefähr 350°C notwendig. Deswegen muss das heiße Produktgas abgekühlt werden, bevor es in die Katalysatorschüttung geleitet wird.

CO-Shift

Die Shift-Reaktion ist für die Nutzung des Produktgases in einer KWK-Anlage nicht notwendig. Für Konzept 3 ist ein CO-Shift jedoch unverzichtbar und ist prozesstechnisch an dieser Stelle durchzuführen. Diese wird bei der Synthesegasherstellung in Konzept 3 zur Einstellung des CO/H₂-Gehaltes benötigt. Für die CO-Shiftreaktion kommt ein katalytisches Granulat aus Eisenoxid, zum Einsatz. Die Shiftreaktion von CO und H₂O zu CO₂ und H₂ wird bei einer Temperatur von 350°C gestartet. Unten stehende Reaktionsformel zeigt, dass die CO-Shiftreaktion exotherm ist.



Die Vorgänge werden durch den Reaktionspartner Wasserdampf vorgegeben. Als Ziel wird der Konvertierungsgrad von CO angegeben. Daraus resultiert das H₂/CO-Verhältnis.

Für die Berechnung von Konzept 2 wird der Heizwert des Produktgases aus Konzept 1 herangezogen.

Produktgaskühlung

Die Wärmeabfuhr aus dem Produktgas ist aus zwei Gründen relevant. Zum einen dient sie der Einstellung der Produktgaseigenschaften, zum anderen kann die abgeführte Wärme wieder als Nutzen in den Prozess einfließen. Eine Kühlung des Produktgases ist aus Sicht der weiteren Nachbehandlung (Wäsche oder Elektroentstaubung) notwendig, da diese Prozesse nur bei niedrigeren Temperaturen technisch machbar sind. Bei der Kühlung mit Wärmeübertragerflächen kommen folgende Medien zum Einsatz:

- Luft
- Wasser
- Dampf
- Wärmeträgeröle

Der am häufigsten verwendete Wärmeträger ist Wasser. Dieses weist eine hohe Wärmekapazität auf und wird bei niedrigen Temperaturen als Druckwasser verwendet. Bei höheren Temperaturen kommen Verdampfungssysteme bzw. Dampferzeugersysteme zur Anwendung.[12].

Das Diagramm 5 zeigt den Enthalpieverlauf eines Produktgasstromes bei der Abkühlung. Im gleichen Diagramm ist jene Wärmeleistung eingezeichnet, die bei einem Rohstoffeinsatz von 1000 kgTS/h aus dem Produktgas abgeführt werden kann.

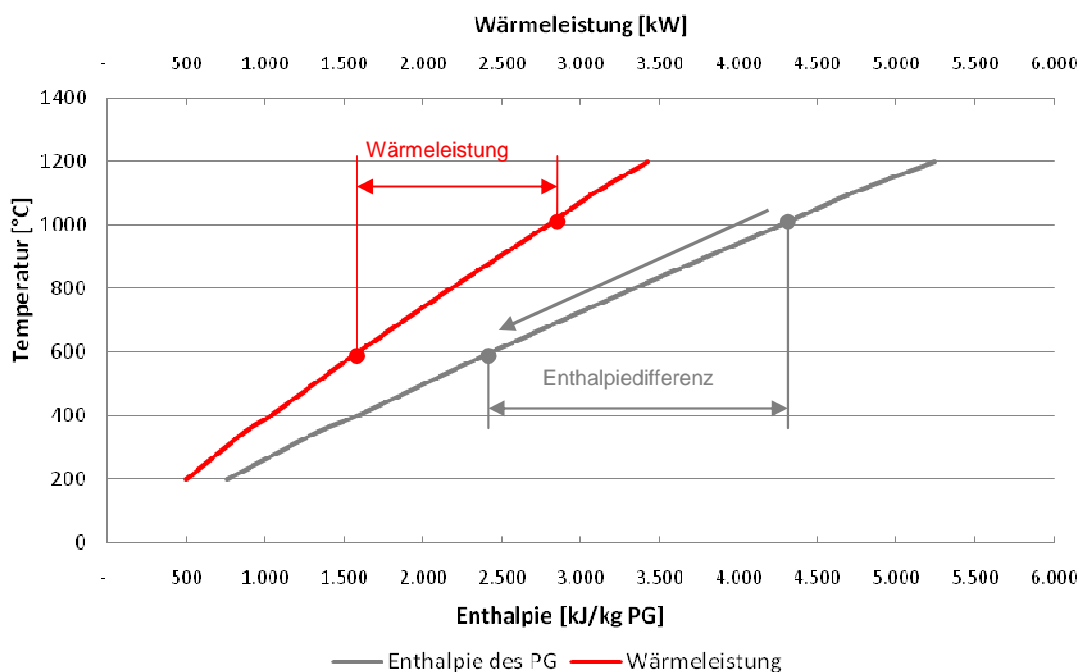


Diagramm 5: Thermische Energie eines Produktgasstromes bei 1000kg/h Brennstoffeinsatz

Wird Produktgas von 1000°C auf 600 °C abgekühlt, so kann eine Wärmeleistung von etwa 1200 kW abgeführt werden.

Die Berechnung der abgeführten Leistung ergibt sich aus:

$$\dot{Q}_{therm} = \dot{m}_{PG} \cdot (H_{(t2)} - H_{(t1)}) \quad (51)$$

Dabei ist die Wärmeleistung \dot{Q}_{therm} das Produkt aus der Enthalpiedifferenz des abgekühlten Produktgases und dem Massenstrom.

Um den spezifischen Wärmestrom zu berechnen wird die Enthalpiedifferenz des Produktgases mit der spezifischen Produktgasmasse multipliziert.

Wäsche

Wäscher werden zumeist mit Wasser als Waschflüssigkeit betrieben, um Partikel und Teer aus dem Produktgasstrom zu entfernen.

Verbrennungskraftmaschine

Die Firma Schmitt Enertec vertreibt Holzgas Blockheizkraftwerke. Als Berechnungsgrundlage für Konzept 2 werden die technischen Daten des Holzgas Blockheizkraftwerkes „Enercarb 1000“ herangezogen. Diese Anlage erzeugt Strom und Wärme mit einer Verbrennungskraftmaschine. Die Wärme aus der Motorkühlung und dem Abgaswärmeübertrager werden im Mittel bei 90°C abgeführt. In Tabelle 15 werden die technischen Daten der Anlage aufgelistet.

Tabelle 15: Technische Daten BHKW Enercarb [25]

Elektrische Leistung	1000	[kW]
Thermische Leistung	2100	[kW]
Brennstoffleistung	3880	[kW]
Wirkungsgrad elektrisch	26	[%]
Wirkungsgrad thermisch	54	[%]

Die Verbrennungskraftmaschine erzeugt bei Nennlast 1 MW elektrische und 2,1 MW thermische Leistung, was einem elektrischen Wirkungsgrad von 25 % und einem thermischen Wirkungsgrad von 54 % entspricht. Es wird angenommen, dass diese Daten das Optimum der Anlage darstellen. Der energetische Gesamtwirkungsgrad der Anlage ist 79,8 %.

4.2.2 Prozessparameter

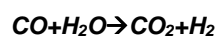
Die Tabelle 16 beschreibt die Parameter mit denen die Prozesse berechnet werden.

Tabelle 16: Prozessparameter Konzept 2

Wärmeabfuhr

Produktgastemperatur1	1.100	[°C]
Produktgastemperatur 2	350	[°C]

CO-Shift



Konvertierungsgrad (Zielwert)	0,70	[-]
H ₂ /CO (Endwert)	4,14	[-]
Reaktionsenthalpie	-	41,2 [kJ/kmol]

Produktgas nach CO-Shift

N ₂	0,03	[kg/kgTS]
H ₂ O	0,69	[kg/kgTS]
CO	0,23	[kg/kgTS]
CO ₂	0,14	[kg/kgTS]
H ₂	0,07	[kg/kgTS]
CH ₄	0,04	[kg/kgTS]
Summe	1,19	[kg/kgTS]

Wärmeabfuhr

Produktgastemperatur 2	350	[°C]
Produktgastemperatur 3	100	[°C]

Wäscher 1

Abscheiderate	90	[%]
---------------	----	-----

Verbrennungskraftmaschine

Wirkungsgrad elektrisch	26	[%]
Wirkungsgrad thermisch	54	[%]
Gesamtwirkungsgrad	79,8	[%]

4.2.3 Massen- und Energiebilanz

Wärmeabfuhr (Sensible Wärme)

Für die CO-Shiftreaktion sind Temperaturen um 350 °C notwendig. Für die weitere Berechnung wird das Rauchgas von 1100°C auf 350°C abgekühlt. Die abgeführte Wärme ergibt sich aus der Differenz der Enthalpien des Produktgases multipliziert mit der Masse des Produktgases. Diese wird über die Bildungsenthalpien bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet.

$$Q_{sen}^* = m_{PG}^* \cdot (H_{PG(T1)}^* - H_{PG(T2)}^*) \quad (51)$$

Q_{sen}^* ... spezifische nutzbare Wärmemenge aus dem Produktgas [kJ/kgTS]

m_{PG}^* ... spezifische Produktgasmenge [kg/kgTS]

$H_{PG(T1)}^*, H_{PG(T2)}^*$... Enthalpie des Produktgases bei jeweiliger Temperatur [kJ/kg]

Für die Berechnung werden die Werte immer auf die eingesetzte Trockensubstanz des Referenzbrennstoffes bezogen.

CO-Shift

Für die Methanisierung in Konzept 3 ist ein molares Verhältnis von zumindest $3\text{H}_2/1\text{CO}$ erforderlich. Dieser katalytische Prozess wird durch dem Konvertierungsgrad des CO beschrieben. Dabei wird mit einem impliziten Verfahren gerechnet. D.h. es wird der Konvertierungsgrad von CO vorgegeben und daraus ergibt sich ein neues Verhältnis von H_2/CO . Die folgenden Gleichungen zeigen den Zusammenhang zwischen dem Konvertierungsgrad und der Produktgaszusammensetzung.

$$\varphi_{\text{CO}} = \frac{\Delta N_{\text{CO}}}{N_{\text{CO}(1)}} = \frac{N_{\text{CO}(1)} - N_{\text{CO}(2)}}{N_{\text{CO}(1)}} \quad (52)$$

Ermittlung der molaren Stoffmengen der an der Shiftreaktion beteiligten Komponenten.

$$N_{\text{CO}(2)} = N_{\text{CO}(1)} - N_{\text{CO}(1)} \cdot \varphi_{\text{CO}} \quad (53)$$

$$N_{\text{CO}_2(2)} = N_{\text{CO}_2(1)} + N_{\text{CO}(1)} \cdot \varphi_{\text{CO}} \quad (54)$$

$$N_{\text{H}_2(2)} = N_{\text{H}_2(1)} + N_{\text{CO}(1)} \cdot \varphi_{\text{CO}} \quad (55)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}(2)} = N_{\text{H}_2\text{O}(1)} - N_{\text{CO}(1)} \cdot \varphi_{\text{CO}} \quad (56)$$

$N_{i(1)}$... molare Menge eines Stoffes i vor der Shiftreaktion [kmol/kgTS]

$N_{i(2)}$... molare Menge eines Stoffes i nach der Shiftreaktion [kmol/kgTS]

Für die Ermittlung des chemischen Umwandlungswirkungsgrades für den CO-Shift dient folgender ansatz:

$$\eta_{\text{Chem.}} = \frac{H_{u\text{PG}2}^*}{H_{u\text{PG}1}^*} \quad (57)$$

$H_{u\text{PG}1}^*$... unterer Heizwert des Gases nach Vergasung [kJ/kgTS]

$H_{u\text{PG}2}^*$... unterer Heizwert nach CO-Shift [kJ/kgTS]

Produktgaskühlung

Da die Shiftreaktion exotherm ist, wird neben der sensiblen Wärme auch die bei der Shiftreaktion entstehende Reaktionsenthalpie von -41,2 kJ/mol abgeführt.

$$Q_{therm.CO}^* = \Delta n_{CO} \cdot \Delta_R H_{CO} \quad (58)$$

$Q_{therm.CO}^*$... Reaktionswärme bei CO-Shift [kJ/kgTS]

$\Delta_R H_{CO}$... Reaktionsenthalpie [kJ/kmol]

Δn_{CO} ... Differenz der molaren Stoffmenge bei CO-Shift [kmol/kgTS]

Wäscher

Der Wäscher dient der Entfernung von Teer, NH₃, HCN, HCl sowie H₂S. Dieser Verfahrensschritt ist technologisch gesehen sehr wichtig. Für die weitere Berechnung wird dieser Teilprozess, auf Grund des geringen thermodynamischen Einflusses, nicht berücksichtigt.

Verbrennungskraftmaschine

Als Berechnungsgrundlage für Konzept 2 werden die technischen Daten des „Enercarb 1000“ der Firma Schmitt Enertec herangezogen. Die Wirkungsgrade sind Tabelle 15 zu entnehmen. Für die Ermittlung der Abwärme und des erzeugten Stroms wird der Heizwert des Produktgases aus Konzept 1 verwendet, da ein CO-Shift für Konzept 2, wie bereits erwähnt, nicht notwendig ist.

$$P_{el.VKM}^* = H_{uPG}^* \cdot \eta_{el} \quad (59)$$

$$Q_{therm.VKM}^* = H_{uPG}^* \cdot \eta_{th} \quad (60)$$

$P_{el.VKM}^*$... elektrischer Anteil der Verbrennungskraftmaschine [kJ/kgTS]

$Q_{therm.VKM}^*$... thermischer Anteil der Verbrennungskraftmaschine [kJ/kgTS]

Für die Wärmebereitstellung sind 90°C als Vorlauf-Temperatur und 55°C als untere Rücklauf-Temperatur angegeben. Für die Exergie des Wärmestroms wird daher eine mittlere Temperatur von 72,5°C angenommen.

Überschuss elektrisch

Die durch Umwandlung des Produktgases in der Verbrennungskraftmaschine entstehende elektrische Energie deckt den für die Luftzerlegungsanlage notwendigen elektrischen Anteil. Der Rest kann als Überschuss ins Netz gespeist werden. Siehe folgende Formel:

$$P_{el.Netto}^* = P_{el.VKM}^* - P_{el.Bedarf}^* \quad (61)$$

$P_{el.Netto}^*$... elektrischer Überschuss [kJ/kgTS]

$P_{el.Bedarf}^*$... elektrischer Bedarf der Nebenanlagen [kJ/kgTS]

Überschuss thermisch

Die thermische Energie aus der Verbrennungskraftmaschine und der sensiblen Wärme im Produktgas decken den für die Trocknung notwendigen Anteil an thermischer Energie. Der Rest steht als Abwärme anderweitig zur Verfügung. Berechnung wie folgt:

$$Q_{therm.Netto}^* = Q_{therm.CO}^* + Q_{therm.PG}^* - Q_{therm.Bedarf}^* \quad (62)$$

$Q_{therm.Netto}^*$... thermischer Überschuss [kJ/kgTS]

$Q_{therm.PG}^*$... sensible nutzbare Wärme im Produktgas [kJ/kgTS]

$Q_{therm.Bedarf}^*$... thermischer Bedarf der Nebenanlagen [kJ/kgTS]

Für die exergetische Bewertung werden zwei Wärmequellen berücksichtigt. Zum einen die Wärme aus der Abkühlung des Produktgases und zum anderen die Wärme die bei der Verbrennungskraftmaschine erzeugt wird.

Wirkungsgrad der Shiftreaktion η_{chem}

Der Wirkungsgrad für den CO-Shift errechnet sich aus der Division des Heizwertes des Produktgases vor, durch den Heizwert des Produktgases nach dem CO-Shift.

$$\eta_{chem} = \frac{m_{PG2}^* \cdot H_{uPG2}^*}{m_{PG1}^* \cdot H_{uPG1}^*} \quad (63)$$

Siehe auch Kapitel 2.2.3.1.

Energetische Wirkungsgrade

Wie schon bei Konzept 1 werden auch hier zwei unterschiedliche energetische Wirkungsgrade, analog zu Konzept 1 berechnet.

Energetischer Wirkungsgrad η_1

Der energetische Wirkungsgrad ergibt sich aus der Summe der überschüssigen thermischen sowie elektrischen Energie, durch die Summe der eingesetzten Energie. Berechnung wie folgt:

$$\eta_1 = \frac{Q_{therm.Netto}^* + P_{el.Netto}^*}{H_{uBr}} \quad (64)$$

Alle Werte der Formel beziehen sich auf 1 kg Trockensubstanz als Basis für den energetischen Aufwand.

Energetischer Wirkungsgrad η_2

Der energetische Wirkungsgrad η_2 unterscheidet sich von η_1 dahingehend, dass die sensible Wärme des Produktgases nicht als nutzbare Wärme berücksichtigt wird.

Exergetischer Wirkungsgrad ξ_1

Bei dem exergetischen Wirkungsgrad ξ_1 wird die Exergie des Produktgases als Aufwand betrachtet. Dieser Wirkungsgrad bezieht sich auf Konzept 2. Die elektrische Nettoleistung ist als reine Exergie anzusehen. Für die Exergie der Wärme werden die Temperaturen, bei denen die Wärme vorliegt berücksichtigt. Der Wärmestrom aus der Produktgasabkühlung liegt bei 1100 °C auf 350 °C vor und die Wärme die von der Verbrennungskraftmaschine erzeugt wird, liegt bei 90°C-55°C vor. Formel (65 bis 67) zeigen die Berechnung des exergetischen Wirkungsgrades für Konzept 2.

$$\zeta_2 = \frac{E_{el.} + E_{therm.}}{E_{PG}} \quad (65)$$

$$E_{el.} = P_{el.Netto}^* \quad (66)$$

$$E_{therm.} = Q_{therm.PG1}^* \cdot (1 - (T_u / T_{m1})) + Q_{therm.PG2}^* \cdot (1 - (T_u / T_{m2})) + Q_{therm.VKM}^* \cdot (1 - (T_u / T_{m3})) \quad (67)$$

$Q_{therm.PG1}^*$... sensible Wärme des Produktgases von 1100°C-350°C [kJ/kgTS]

$Q_{therm.PG2}^*$... sensible Wärme des Produktgases von 350°C-100°C [kJ/kgTS]

T_{m1}, T_{m2}, T_{m3} ... mittlere Temperaturen der Wärmen [K]

Tabelle 17 fasst die Ergebnisse aus der Bewertung von Konzept 2 zusammen.

Tabelle 17: Bilanz Konzept 2

Wärmeabfuhr 1

Sensible Wärme 1100 °C bis 350 °C	3.383	[kJ/kgTS]
-----------------------------------	-------	-----------

CO-Shift

Heizwert	12.452,7	[kJ/kg TS]
Reaktionswärme	795	[kJ/kgTS]
η_{Chem}	94	[%]

Wärmeabfuhr 2

Sensible Wärme 350 °C-100 °C	964	[kJ/kgTS]
------------------------------	-----	-----------

CO-Shift+ Wärmeabfuhr 2

Gesamt	1.758	[kJ/kgTS]
--------	-------	-----------

Wäscher

Abscheiderate	90	[%]
---------------	----	-----

Verbrennungskraftmaschine

Energie elektrisch	3.403,9	[kJ/kgTS]
Energie thermisch	7.165,5	[kJ/kgTS]

Ergebnisse Konzept 2

$P_{\text{el. Netto}}^*$	2.347,8	[kJ/kgTS]
$Q_{\text{therm. Netto}}^*$	10.172,2	[kJ/kgTS]
η_1	68,0	[%]
η_2	44,4	[%]

Exergetische Bewertung

ξ_1	49,8	[%]
---------	------	-----

Beurteilung von Konzept 2

Der Wirkungsgrad η_1 , bei dem durch die Strom- und Wärmeerzeugung alle energetischen Senken versorgt werden, beträgt 68 %. Dabei wird berücksichtigt, dass die gesamte sensible Wärme aus dem Produktgas für die Versorgung der Wärmesenken genutzt wird. Wird die sensible Wärme des Produktgases nun nicht als Nutzen berücksichtigt, so minimiert sich der Gesamtwirkungsgrad auf 44%.

Der exergetische Wirkungsgrad von Konzept 2 beträgt 49,2 %. Dieser ist deutlich geringer als der energetische Wirkungsgrad, da die Verbrennungskraftmaschine einen Großteil der im Produktgas enthaltenen chemischen Energie in Wärme umwandelt.

Konzept 3 Polygeneration

Soll aus dem Produktgas aus Konzept 1 ein synthetisches Erdgas hergestellt werden, sind zusätzlich zu den bisherigen Verfahrensstufen, weitere Schritte notwendig.

Zusätzlich soll ein Teil des Produktgases aus Konzept 2 zu Wärme und Strom umgewandelt werden, um die notwendigen elektrischen Verbraucher zu decken. Um die notwendige elektrische Energie bereitzustellen, sind 31 % der Energie des Produktgases aus Konzept 2 erforderlich. Diese Prozessführung wird mittels gestrichelter Linie in Abbildung 41 dargestellt.

Für die weitere Aufbereitung ist eine erneute Wäsche des Produktgases notwendig, um weitere Schad- und Begleitstoffe abzutrennen. Um den Heizwert des Synthesegases zu steigern ist es notwendig reaktionsinerte Stoffe, wie CO_2 und H_2O , aus dem Produktgas abzutrennen. Anschließend wird das Produktgas verdichtet und einer Druckgasreinigung unterzogen, um die gewünschte Qualität des Gases für die Synthesegasanlage zu gewährleisten. In Konzept 3 soll außerdem untersucht werden, inwieweit die thermischen Senken mit der Wärme aus dem Prozess bedient werden können. Aus diesem Grund wird ein thermischer Deckungsgrad berechnet.

4.2.4 Konzept und Anlagenschemata

Das Schema in Abbildung 41 stellt veranschaulicht die Verfahrensstufen aus Konzept 3. Die Beschreibung der Verfahrensstufen ist darunter angeführt. Bei Konzept 3 muss auch der CO-Shift thermodynamisch berücksichtigt werden. Der Heizwert nach dem CO-Shift ist um 6 % geringer als der Heizwert direkt nach der Vergasung. Die Anlage zur Herstellung eines Synthesegases besteht aus folgenden Verfahrensstufen:

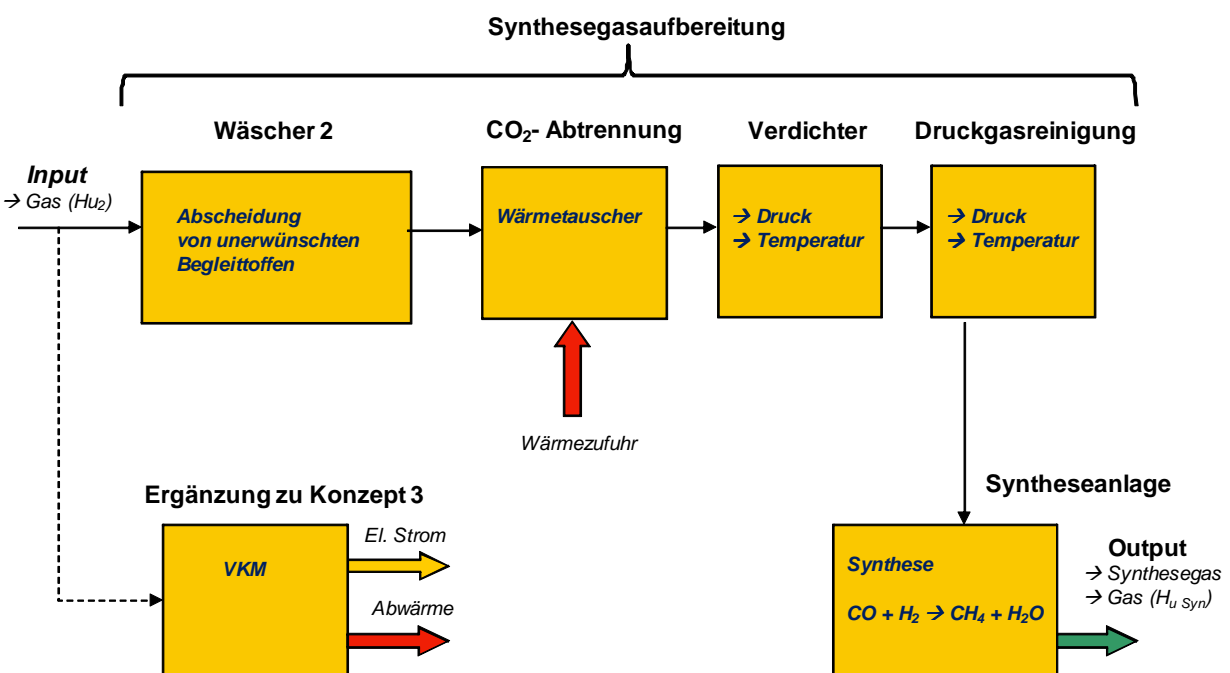


Abbildung 41: Prozessschema einer Synthesegasanlage

Wäscher 2

Ein weiterer Wäscher sorgt für die gewünschte Qualität des Produktgases für die Synthesegasanlage.

CO₂-Abtrennanlage

Die Abtrennung des Kohlendioxids aus dem Prozessgas wird mit einem Trenngrad beschrieben. Die Werte für den thermischen Aufwand für die CO₂-Abtrennung und die thermodynamische Berechnung werden auf Basis von chemischer Absorption ermittelt (siehe Kapitel 2.3.2.1).

Verdichter

Der Syntheseprozess kann grundsätzlich bei erhöhtem oder atmosphärischem Druck stattfinden. Die Methansynthese läuft bei atmosphärischem Druck ab, wogegen für die Synthese zu Methanol eine Druckerhöhung für den Syntheseprozess erforderlich ist. Generell laufen die Prozesse immer auf unterschiedlichen Druckniveaus ab. Katalytische Prozesse werden meist unter Druck durchgeführt um geeignete Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen.

Druckgasreinigung

Ist aus verfahrenstechnischer Sicht eine Reinigung bei höhere Drücken für die Qualität des Produktgases unumgänglich, so erfolgt der letzte Schritt der Produktgasreinigung unter erhöhtem Druck. Für diverse Reinigungsprozesse ist die Abtrennrage für Schad- oder Begleitstoffe unter erhöhtem Druck wesentlich höher als bei Atmosphärendruck.

Syntheseanlage und Gastrocknung

Das Prinzip der Synthesegasherstellung beruht auf der Teiloxidation von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen. Grundsätzlich ist das Ziel, die Herstellung von CO und H₂, die durch einen katalytischen Umwandlungsprozess in ein gewünschtes Produkt umgewandelt werden. In Kohlenmonoxid und Wasserstoff liegen diejenigen Elemente vor aus denen die meisten organischen Verbindungen aufgebaut sind, nämlich Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Das Gemisch aus den Reaktionskomponenten Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff wird in der chemischen Produktionstechnik auch als Synthesegas bezeichnet. [9].

Geführte Reaktionen zielen darauf ab, den Sauerstoff des Kohlenmonoxids durch „Hydrierung“ in der Form von H₂O bzw. teilweise als CO₂ abzuführen. Im Anschluss an den Syntheseprozess wird das enthaltene Wasser abgeschieden, um den Heizwert zu steigern.

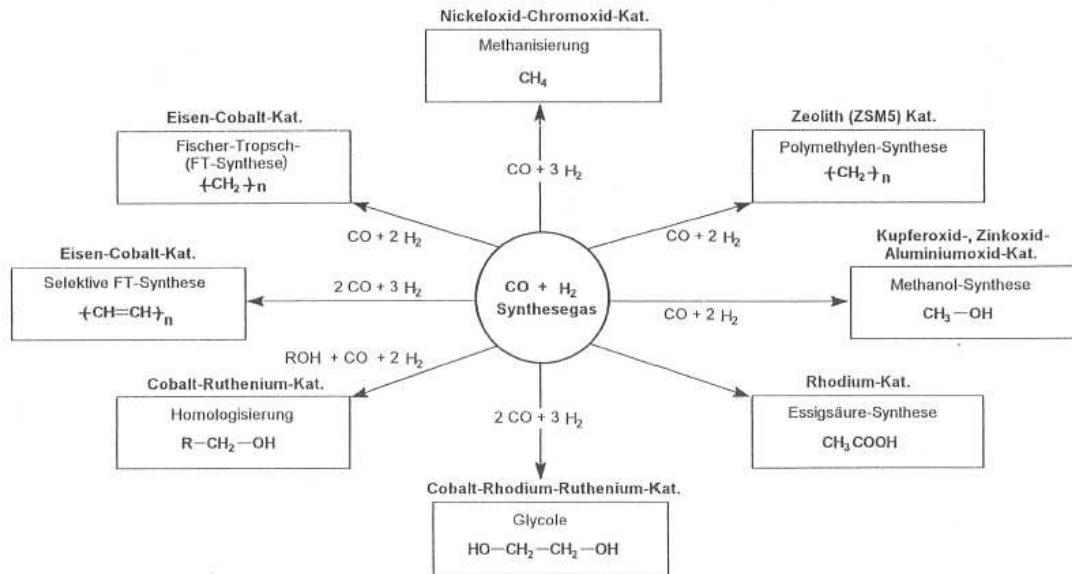
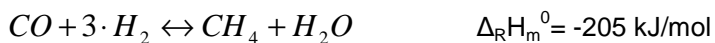


Abbildung 42: Selektive katalytische Synthesegasreaktionen [9]

In Abbildung 42 sind die möglichen katalytischen Reaktionen des Synthesegases dargestellt. Für die Berechnungen von Konzept 3 wurde als Synthesereaktion die Methanisierung von CO und H₂ gewählt.



Das Methan aus der Synthese kann auch als „Synthetic Natural Gas“ (SNG) bezeichnet werden. Dieses kann auf Grund der ähnlichen Eigenschaften von Erdgas direkt in Fahrzeugen oder industriellen Anlagen verwendet, oder auch in ein bestehendes Netz eingespeist werden.

4.2.5 Prozessparameter

Die Tabelle 18 beschreibt die Parameter mit denen die Prozesse berechnet werden.

Tabelle 18: Prozessparameter Konzept 3

Wäscher 2

Abscheiderate	90,0 [%]
---------------	----------

CO₂-Abtrennung

Parameter

Abtrenngrad	90 [%]
thermischer Aufwand	4558 [kJ/kgCO ₂]

Syntheseprozess

Versuchsparameter

Umwandlungsrate CO+H ₂ ->CH ₄ +H ₂ O	0,95 [-]
Reaktionsenthalpie	- 195,67 [kJ/mol]

H₂O-Abtrennung**Parameter**

Abtrenngrad	90	[%]
-------------	----	-----

Synthesegas

N ₂	0,03	[kg/kgTS]
H ₂ O	0,08	[kg/kgTS]
CO	0,01	[kg/kgTS]
CO ₂	0,07	[kg/kgTS]
H ₂	0,02	[kg/kgTS]
CH ₄	0,16	[kg/kgTS]
Summe	0,37	[kg/kgTS]

4.2.6 Massen- und Energiebilanz

Wäscher 2

Ein weiterer Wäscher dient der zusätzlichen Aufbereitung des Produktgases zum Synthesegas.

CO₂-Abtrennung

Mit einem Trenngrad wird die Entfernung des CO₂ aus dem Produktgas beschrieben. Dieser gibt an, welche Menge CO₂ aus dem Produktgas entfernt wird. Als Berechnungsbasis für die Abtrennung von CO₂ aus dem Produktgas, wird die Wäsche mit Monoethanolamin (MEA) herangezogen. Für den energetischen Aufwand sind 3,1-6,8 kgDampf/Nm³CO₂ [17] in einschlägigen Literaturquellen angegeben. Für die weiteren Berechnungen wird 4 kgDampf/Nm³CO₂ angenommen, was 2 kgDampf/kgCO₂ entspricht. Der thermische Aufwand ist auf die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei atmosphärischem Druck bezogen. Daraus ergibt sich folgende Gleichung für die Berechnung des energetischen Aufwandes:

$$Q_{thermCO_2}^* = \varphi_{CO_2} \cdot m_{CO_2}^* \cdot m_D \cdot (h'' - h') \quad [\text{kJ/kgTS}] \quad (68)$$

$Q_{thermCO_2}^*$... spezifischer Wärmearaufwand zur CO₂-Abscheidung [kJ/kgTS]

φ_{CO_2} ... Abtrenngrad zur Entfernung des CO₂ aus dem Produktgas [-]

$m_{CO_2}^*$... Masse des CO₂ im Produktgas nach CO-Shift [kgCO₂/kgTS]

m_D ... spezifische Dampfmenge für CO₂-Abtrennung [kgDampf/kgCO₂]

h'', h' ... Enthalpie des Wassers, Enthalpie des Dampfes [kJ/kg]

Für die CO₂-Abtrennung wird ein Trenngrad von 0,9 angegeben. Das heißt, dass 90% des im Produktgas enthaltenen CO₂ abgetrennt werden.

Syntheseanlage

Für die Berechnung des Synthese Prozesses wird, ähnlich wie bei der CO-Shiftreaktion, ein Konvertierungsgrad des enthaltenen Kohlenmonoxids angegeben. In diesem Fall wird das CO zu 90 % nach der Reaktionsgleichung.



umgesetzt. Die frei werdende Reaktionswärme wird berücksichtigt.

Für gewöhnlich kommen Nickel-Katalysatoren zum Einsatz. Typische Anwendungsbereiche für Nickel-Katalysatoren sind zwischen 200°C-350°C [14]. Die Umwandlung des Synthesegases in ein synthetisches Erdgas ist analog dem CO-Shift (siehe Kapitel 4.2.3) in Konzept 2 zu berechnen. Dabei wird ein Konvertierungsgrad von 90% für die Umwandlung des CO angegeben.

Da die Synthesereaktion, wie der CO-Shift, exotherm ist, wird die frei werdende Wärme abgeführt und als Nutzen betrachtet. Die Berechnung der frei werdenden Energiemenge erfolgt analog zu Konzept 2 (siehe Kapitel 4.2.3).

Der Heizwert des SNG berechnet sich analog zum Heizwert des Produktgases. Siehe Kapitel 4.1.3.

Gastrocknung

Nach der Synthese folgt noch die Abscheidung des im synthetischen Erdgas enthaltenen Wassers. Diese Maßnahme dient der Steigerung des Heizwertes. Wie bei der CO₂-Abtrennung erfolgt die Berechnung über einen Abtrenngrad. Dieser wird mit 90 % angenommen.

Wirkungsgrad der Synthese η_{Syn}

Der Wirkungsgrad für die Synthese errechnet sich aus der Division des Heizwertes des synthetischen Erdgases durch den Heizwert des Produktgases nach dem CO-Shift.

Energetische Wirkungsgrade

Die energetischen Wirkungsgrade werden wie folgt berechnet. Zusätzlich wird ein Konversionswirkungsgrad berechnet.

Energetischer Wirkungsgrad η_1

Der Wirkungsgrad η_1 berücksichtigt alle nutzbaren Wärmequellen des Gesamtprozess. Als Aufwand wird der Heizwert des Festbrennstoffes betrachtet. Berechnung laut untenstehender Formel:

$$\eta_1 = \frac{H_{uSG}^* + Q_{therm.PG}^* + Q_{therm.CO}^* + Q_{therm.Syn}^* - Q_{therm.Trocknung}^* - P_{el.Bedarf}^* - Q_{thermCO_2}^*}{H_{uBr}} \quad (69)$$

Energetischer Wirkungsgrad η_2

Der energetische Wirkungsgrad η_2 unterscheidet sich von η_1 dahingehend, dass die sensible Wärme des Produktgases, sowie die Wärme aus dem CO-Shift und dem Syntheseprozess nicht als nutzbare Wärme angenommen werden. Dadurch ist η_2 immer kleiner als η_1 .

Konversionswirkungsgrad $\eta_{\text{Konversion}}$

Der Wirkungsgrad der Gesamtumwandlung vom eingesetzten Festbrennstoff zum synthetischen Erdgas gibt an, wie groß die Verluste der Umwandlungskette sind. Berechnung laut Formel (70):

$$\eta_{\text{Konversion}} = \frac{H_{uPG2}^*}{H_{uSNG}^*} \quad (70)$$

H_{uSNG}^* ...spezifischer Heizwert des synthetisch hergestellten Erdgases [kJ/kgTS]

Exergetischer Wirkungsgrad ξ_{Gesamt}

Der exergetische Wirkungsgrad für Konzept 3 berechnet sich analog zu Konzept 1

ξ_3 wird durch die Berechnung der Entropiezunahme ermittelt.

$$\xi_{\text{Gesamt}} = 1 - \frac{\sum E_V}{E_{Br}} \quad (71)$$

Thermischer Deckungsgrad

Der thermische Deckungsgrad berechnet sich wie folgt:

$$D_{\text{therm}}^* = \frac{Q_{\text{Erzeugung}}^*}{Q_{\text{Bedarf}}^*} \quad (72)$$

$$Q_{\text{Erzeugung}}^* = Q_{\text{therm.PG}}^* + Q_{\text{therm.PG}}^* + Q_{\text{therm.Syn}}^* \quad (73)$$

$$Q_{\text{Bedarf}}^* = Q_{\text{therm.Trocknung}}^* + Q_{\text{therm.CO}_2}^* \quad (74)$$

Die Temperaturniveaus der Trocknung und der CO₂-Abtrennung liegen bei etwa 90-150°C, das der Vergasung liegt bei etwa 700°C und jene des CO-Shift und der Synthese zwischen 300-100°C. Aus diesem Grund ist die Betrachtung des Deckungsgrades durchaus legitim und widerspricht nicht dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik. Die Wärmeübertragerwirkungsgrade werden bewusst vernachlässigt, da es sich um eine idealisierte Betrachtung handelt.

Die Tabelle 19 fasst die Ergebnisse der Bilanzierung aus Konzept 3 zusammen.

Tabelle 19: Bilanz Konzept 3

Wäscher 2

Abscheiderate	90	[%]
---------------	----	-----

CO₂-Abtrennung

$Q_{\text{thermCO}_2}^*$ (thermischer Aufwand)	5.554,9	[kJ/kgTS]
Abtrenngrad	90	[%]
abgetrenntes CO ₂	1,219	[kgCO ₂ /kgTS]

Feingasreinigung

Abscheiderate	90	[%]
---------------	----	-----

Syntheseprozess

Synthesetemperatur	250	[°C]
$Q_{\text{therm.Syn}}^*$ (Reaktionswärme)	1536,4	[kJ/kgTS]
CO-Konvertierungsrate	0,95	[-]
$\eta_{\text{Syn.}}$	87	[%]

H₂O-Abtrennung

Abtrenngrad	90	[%]
abgetrenntes H ₂ O	0,745	[kg/kgTS]

Ergebnisse Konzept 3

H_{uSNG}^*	10.835,0	[kJ/kgTS]
H_{uSNG}	24.637,2	[kJ/kgSNG]
\dot{m}_{SNG}^*	0,44	[kg/kgTS]
$\eta_{\text{Syn.}}$	87,0	[%]
η_1	51,9	[%]
η_2	15,7	[%]

Exergetische Bewertung

ξ_1	87,9	[%]
---------	------	-----

Gesamtwirkungsgrade

$\eta_{\text{Konversion}}$	58,8	[%]
ξ_{Gesamt}	56,9	[%]

Thermische Deckungsgrad

Q_{Bedarf}^*	6895,2	[kJ/kgTS]
Q_{Erzeugt}^*	6677,9	[kJ/kgTS]
D_{therm}^*	0,97	[-]

Beurteilung von Konzept 3

Nur 87 % des spezifischen Heizwertes des Produktgases nach dem CO-Shift sind im synthetisch hergestellten Erdgas enthalten. Der Wirkungsgrad des Synthesevorganges ist 87,0 %. Die spezifische Masse des synthetischen Erdgases beträgt 0,44 kg/kgTS, das sind nur mehr 18 % der Masse des Produktgases aus Konzept 1. Der Grund dafür ist die Abscheidung von Kohlendioxid und Wasser.

Der energetische Gesamtwirkungsgrad sinkt auf 58,8 %. Der gesamte exergetische Wirkungsgrad aller Prozesse zur Herstellung eines synthetischen Erdgases liegt bei 56,9 %

Ein thermischer Deckungsgrad von nur 97% veranschaulicht, dass die Deckung aller thermischen Verbraucher nicht möglich ist. Würden zusätzlich Wirkungsgrade für die Wärmeübertrager angenommen, würde dies den Deckungsgrad weiter senken.

Ergänzung zu Konzept 3

Die folgende Bilanzierung zeigt, wie sich die Effizienz des Gesamtprozesses ändert, wenn man einen Teil des Produktgases in einer Verbrennungskraftmaschine in Wärme und Strom umwandelt, um die Verbraucher des Gesamtprozesses zu decken.

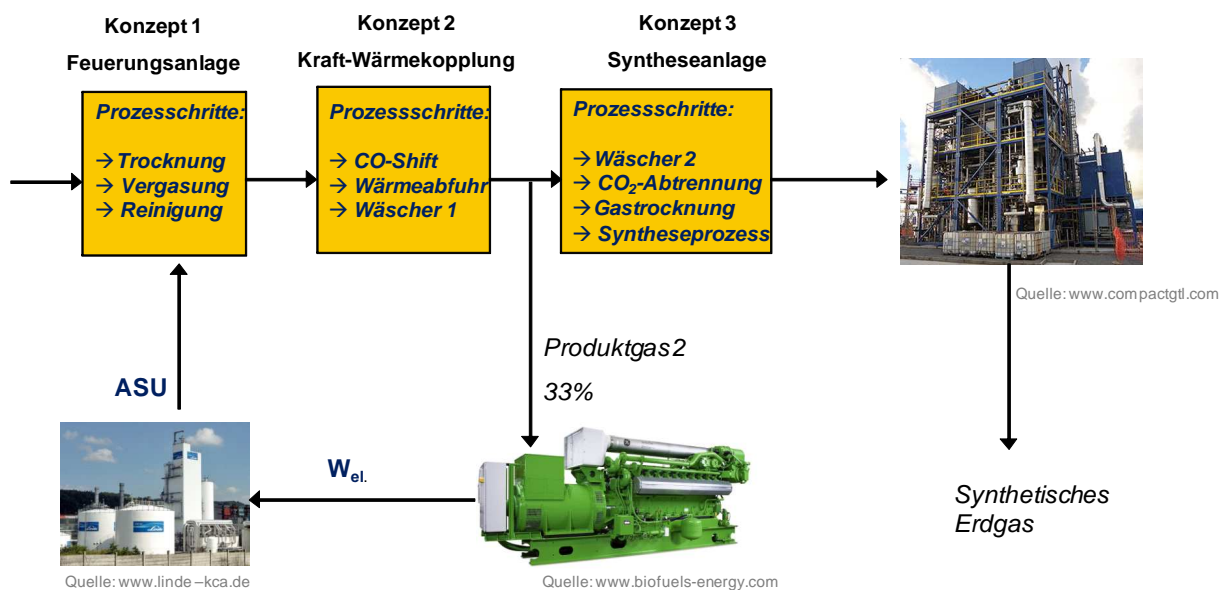


Abbildung 43: Prozessübersicht zur Ergänzung von Konzept 3

In Abbildung 43 ist der Gesamtprozess für die zusätzliche Berechnung von Konzept 3 dargestellt.

Diese zusätzlichen Annahmen für Konzept 3 ist mit der Nettoleistung eines Kraftwerkes zu vergleichen. Ob dies die beste Lösung ist wird an dieser Stelle nicht diskutiert. Ebenfalls wird untersucht ob die interne Wärmebereitstellung aus den Umwandlungsprozessen ausreicht, um die thermischen Quellen zu versorgen.

In Tabelle 20 werden ergänzende Bilanzierungen zu Konzept 3 betrachtet.

Tabelle 20: Bilanzierung Ergänzung zu Konzept 3

CO₂-Abtrennung

$Q_{\text{thermCO}_2}^*$ (spez. Wärmeaufwand)	3.703,3	[kJ/kgTS]
abgetrenntes CO ₂	0,81	[kgCO ₂ /kgGas]

Wärmeerzeugung aus VKM

nutzbare Wärme	2.388,50	kJ/kg TS
----------------	----------	----------

Ergebnisse Zusatz Konzept 3

H_{uSNG}^*	7.223,3	[kJ/kgTS]
\dot{m}_{SNG}^*	0,29	[kg/kgTS]

Gesamtwirkungsgrade

$\eta_{\text{Konversion}}$	39,2	[%]
ξ_{Gesamt}	35,3	[%]

Thermischer Deckungsgrad

Q_{Bedarf}^*	5043,6	[kJ/kgTS]
Q_{Erzeugt}^*	6464,2	[kJ/kgTS]
D_{therm}^*	1,28	[-]

Beurteilung von Zusatz zu Konzept 3

Bei der zusätzlichen Betrachtung zu Konzept 3 geht hervor, dass sich der auf 1 kg Trockensubstanz bezogene Energieertrag zusätzlich verringert, da auch die spezifische Masse des synthetischen Erdgases geringer wird. Der energetische Gesamtwirkungsgrad sinkt auf 39,2 %. Der exergetische Wirkungsgrad beträgt 35,3 %.

Ebenfalls ändert sich der thermische Deckungsgrad. Zuerst lag dieser bei 97 %, bei der neuerlichen Bilanzierung ist der Wert bei 128 %. Das heißt, dass alle thermischen Verbraucher gedeckt werden können. Dies resultiert zum einen aus dem stark gesunkenen thermischen Aufwand für die CO₂-Abtrennung und zum anderen aus der erhöhten Wärmerbereitstellung die aus der Verbrennungskraftmaschine stammt.

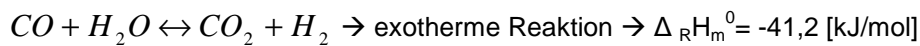
4.3 Zusammenfassung

Wie bereits am Anfang von Kapitel 4 erwähnt, bauen die Prozesse aufeinander auf. Wie zu erwarten verringern sich die Gesamtwirkungsgrad je länger die Prozesskette wird. Wichtig ist auch die Wahl des energetischen und exergetischen Nutzens. Zum Beispiel ist In Konzept 2 der Nutzen der Anlage, elektrischen Strom und Wärme.

Irreversible Teilprozesse

Grundsätzlich kann man sagen, dass die chemischen Umwandlungsprozesse irreversibel sind. Die Prozesse sind exotherm und setzen bei der Reaktion mit oder ohne Katalysator unterschiedlich viel Wärme frei. Diese Prozessschritte (Vergasung, CO-Shift, Synthese) verringern die chemische Energie, die sonst als Nutzenergie in Form von chemischer Energie, zur Verfügung stehen würde.

Als Beispiel wird die CO-Shiftreaktion angegeben:



Anmerkung: Reversibel, im Sinne der Chemie!

Tabelle 21: Kontrollrechnung für Shift-Reaktion

Energiegehalt vor CO-Shift	13244,9	[kJ/kgTS]
Energiegehalt nach CO-Shift	-12452,7	[kJ/kgTS]
Reaktionswärme	-794,6	[kJ/kgTS]
Differenz	-2,3	[kJ/kgTS]

Das Ergebnis aus Tabelle 21 zeigt, dass die Differenz des Energiegehaltes vor dem CO-Shift und dem Energiegehalt nach dem CO-Shift sowie der Reaktionswärme annähernd null ist. Dasselbe Ergebnis erhält man für die Vergasung und für den Syntheseprozess.

Daraus folgt, dass die chemischen Umwandlungsprozesse in Konzept 1 bis 3, zu einer Verminderung der chemischen Energie der Brennstoffe durch die Freisetzung von Wärme führen.

Die größte Freisetzung von Wärme erfolgt bei der Vergasung, bei der auch ein Teil des Brennstoffes zu CO_2 und H_2O oxidiert wird. Die CO-Shiftreaktion und die Synthesereaktion sind exotherme, katalytische Umwandlungsprozesse.

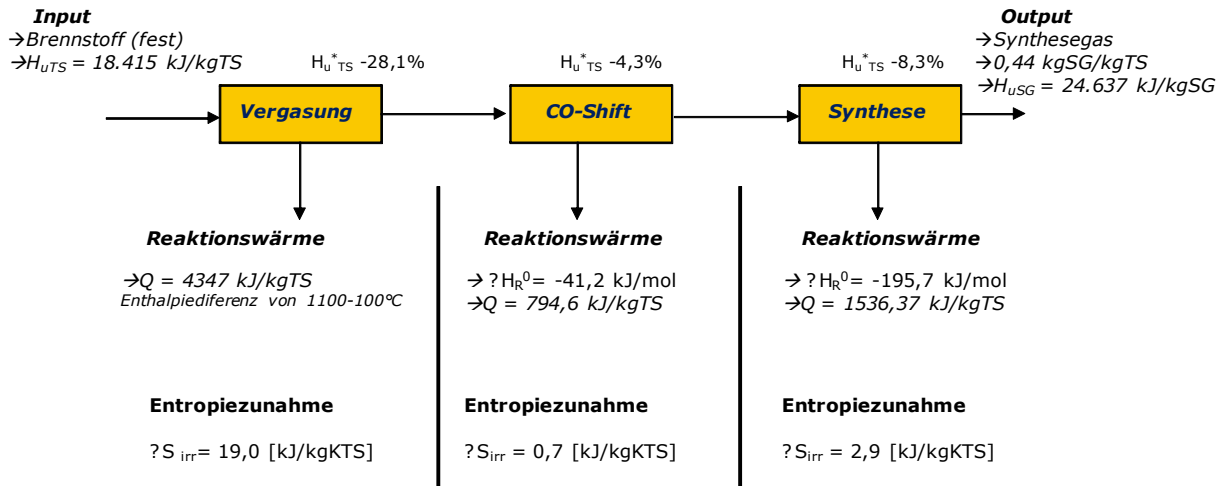


Abbildung 44: Darstellung der irreversiblen Vorgänge

In Abbildung 44 sind die irreversiblen Prozesse und ihre freigesetzten Wärmemengen, den Prozessen zugeordnet. Der Heizwert des Synthesegases, entspricht ziemlich genau der Differenz aus dem Heizwert der eingehenden Festsubstanz und den Reaktionswärmern der Prozesse.

Betrachtung der Konzepte

In den Prozessen wurden unterschiedliche Wirkungsgrade betrachtet, bei denen die entstehenden Wärmen mehr oder weniger als nutzbare Energien betrachtet wurden. In Abbildung 45 werden die energetischen Wirkungsgrade dargestellt, bei denen die im Prozess anfallenden Wärmen als Nutzen beurteilt werden.

Konzept 1 Feuerungsanlage	Konzept 2 Kraft- Wärmekopplung	Konzept 3 Syntheseanlage	Konzept 3+ Syntheseanlage
$m_{PG} = 2,4 \text{ [kg/kgTS]}$	$W_{el.} = 3403 \text{ [kJ/kgTS]}$	$m_{SNG} = 0,44 \text{ [kg/kgTS]}$	$m_{SNG} = 0,29 \text{ [kg/kgTS]}$
$H_{uPG} = 5510 \text{ [kJ/kgGas]}$	$Q_{therm.} = 7165 \text{ [kJ/kgTS]}$	$H_{uPG} = 24 637 \text{ [kJ/kgGas]}$	$H_{uPG} = 24 637 \text{ [kJ/kgGas]}$
Ertrag = $13 245 \text{ [kJ/kgTS]}$	Ertrag = $10 568 \text{ [kJ/kgTS]}$	Ertrag = $10 835 \text{ [kJ/kgTS]}$	Ertrag = 7223 [kJ/kgTS]
$?_{KG} = 0,71 \text{ [-]}$	$?_2 = 0,68 \text{ [-]}$	$?_{KG} = 0,58 \text{ [-]}$	$?_{KG} = 0,39 \text{ [-]}$
$?_1 = 0,82 \text{ [-]}$	$?_2 = 0,32 \text{ [-]}$	$?_3 = 0,52 \text{ [-]}$	$?_{3+} = 0,35 \text{ [-]}$
$?_1 = 0,73 \text{ [-]}$		$?_3 = 0,56 \text{ [-]}$	$D_{thermisch} = 1,28 \text{ [-]}$
		$D_{thermisch} = 0,97 \text{ [-]}$	

Abbildung 45: Zusammenfassung der Ergebnisse

Abbildung 45 veranschaulicht die Ergebnisse aus den Berechnungen. Wie schon in der Zusammenfassung erwähnt, **sinkt die Gesamteffizienz je länger die Prozesskette** wird. Der **größte Verlust entsteht bei der Vergasung**, bei der die notwendige Temperatur durch Oxidation des Referenzbrennstoffes aufgebracht werden muss, damit die Umwandlungsprozesse überhaupt erst beginnen. Für den Vorgang **aus Konzept 1** bedarf es **etwa 28 %** der chemisch gespeicherten Energie des Referenzbrennstoffes. Es **werden 2,4 kg Produktgas je kg Trockensubstanz**, mit

einem **Heizwert von 5.510 kJ/kgGas** erzeugt. Solche Produktgase werden häufig, auf Grund ihres geringen Heizwertes, als Schwachgase bezeichnet.

Nach der Abkühlung und anschließenden Konditionierung des Produktgases in **Konzept 2**, wird dieses in der Verbrennungskraftmaschine in elektrischen Strom und Wärme umgewandelt. Abzüglich aller Verbraucher ergibt sich ein **Nettogewinn von 2.347 kJ/kgTS elektrisch und 10.172 kJ/kgTS thermisch**. Dies führt zu einem **energetischen Gesamtwirkungsgrad von 68 %**. Betrachtet man **den exergetischen Wirkungsgrad**, so liegt diese auf Grund des Temperaturniveaus der Abwärme nur **bei 49,8 %**.

Konzept 3 beinhaltet die längste Prozesskette. Dies schlägt sich im **energetischen Wirkungsgrad** von nur **mehr 51,9 %** nieder. Durch die CO₂-Abscheidung aus dem Produktgas und die Trocknung des Synthesegases steigt der **Energieinhalt auf 24.627 kJ/kgSNG**. Der **Umwandlungswirkungsgrad** von Festsubstanz in das **synthetische Erdgas beträgt 59 %**. Der Syntheseprozess selbst hat einen **energetischen Wirkungsgrad von 87,0 % und 87,9 % exergetisch**.

Zusätzlich wird untersucht wie sich **die Gesamteffizienz** verhält, wenn man **zur Deckung der elektrischen Verbraucher** (Luftzerlegungsanlage) das Produktgas aus Konzept 2 verwendet. Hierfür wird **das Produktgas in einer Verbrennungskraftmaschine in Wärme und elektrischen Strom** umgewandelt. Es wird **gerade so viel Produktgas** umgesetzt, wie für die Luftzerlegungsanlage an **elektrischer Energie notwendig ist**. Diese Maßnahme senkt sowohl den energetischen als auch den exergetischen Wirkungsgrad **auf 39,2% bzw. 35,3%**. Das heißt, dass im besten Fall nur 39,2 % des Heizwertes des eingesetzten Referenzbrennstoffes in ein synthetisch hergestelltes Erdgas übergeführt werden kann.

4.4 Beurteilung

Als Abschluss werden die technologischen Daten der 3 Konzepte gemeinsam betrachtet. Es werden die entstehenden Gasmengen, die Energieerträge sowie der Umwandlungswirkungsgrad und der CO₂-Ausstoß verglichen. Die Tabelle 22 fasst die Ergebnisse der Konzepte zusammen.

Tabelle 22: Technologische Daten aus den Konzepten

	Gasmenge	Energieertrag	Heizwert	$\eta_{\text{Konversion}}$	Fossile CO₂-Emissionen	Fossile CO₂-Emissionen
	[kgGas/kgTS]	[kJ/kgTS]	[kJ/kgGas]	[H ₀ Gas/H ₀ TS]	[kgCO ₂ /kgGas]	[kgCO ₂ /kWh]
Konzept 1	2,40	13245	5510	0,719	0,56	0,368
Konzept 2	2,40	13245	-	-	0,56	0,368
Konzept 3	0,44	10835	24637	0,59	0,18	0,027
Konzept 3-Zusatz	0,29	7223	-	0,39	0,18	0,027

Die Produktgasmasse in **Konzept 1 beträgt 2,4 kg/kgTS**. Nach der Synthese in Konzept 3 ist dieser Wert, durch die CO₂-Abscheidung und Gastrocknung **noch 0,44 kg/kgTS**. Wird in Zusatz zu Konzept 3 ein Teilstrom des Produktgases aus Konzept 2 zur Deckung der Verbraucher verwendet, sinkt die Gasmenge **auf 0,29 kg/kgTS**.

Der Energieertrag sinkt kontinuierlich, je länger die Prozesskette wird. Ist der Ertrag nach der Vergasung **in Konzept 1 noch 13.245 kJ/kgTS** so sinkt er nach dem Syntheseprozess in **Konzept 3 auf 10.835 kJ/kgTS** und bei der zusätzlichen Betrachtung von Konzept 3 nur mehr 7.223 kJ/kgTS.

Der **Umwandlungswirkungsgrad ($\eta_{\text{Konversion}}$)** gibt das Verhältnis der Ertragswerte zum Heizwert des Referenzbrennstoffes an. Beim Produktgas aus Konzept 1 kann **71,9 %** des Heizwertes des Referenzbrennstoffes in das Produktgas übergeführt werden. Beim synthetisch hergestellten Erdgas **aus Konzept 3** ist dies nur **mit 59 % möglich** und bei der zusätzlichen Berechnung zu Konzept 3 **nur mehr 39 %**.

Das Produktgas hat nach der Vergasung **in Konzept 1 einen Heizwert von 5510 kJ/kg**. Durch CO₂-Abscheidung, Gastrocknung und Synthese wird der Heizwert des synthetisch hergestellten Erdgases **in Konzept 3 auf 24.637 kJ/kg** gesteigert. Dies entspricht etwa dem halben Heizwert von konventionellem Erdgas.

Da der Anteil **des fossilen Kohlenstoffs im Brennstoff nur 31 %** beträgt, sind auch die fossilen CO₂-Emissionen wesentlich geringer als in Tabelle 11 (Kapitel 3 Ermittlung von Brennstoffdaten). Das Produktgas aus **Konzept 1 hat mit 0,56 kgCO₂/kg** nur ein Viertel des CO₂-Ausstoßes von Braunkohle (2,24 kgCO₂/kg). Durch die CO₂-Abtrennung sind die fossilen CO₂-Emissionen des synthetischen Erdgases **aus Konzept 3 mit 0,18 kgCO₂/kg** noch geringer als die des Produktgases aus Konzept 1.

Setzt man den fossilen CO₂-Ausstoß ins Verhältnis zum Heizwert (in Kilowattstunden) so hat das Produktgas aus Konzept 1 einen fossilen CO₂-**Ausstoß von 0,368 kgCO₂/kg** (ähnlich Braunkohle, siehe Tabelle 11). Dies ist durch die Teiloxidation des Brennstoffes bei der Vergasung in Konzept 1 zu erklären. Durch die Vergasung ist der **Gehalt an CO₂ im Produktgas** relativ **hoch** und der **Heizwert mit 5.510 kJ/kg sehr gering**.

Das synthetisch hergestellte Erdgas aus Konzept 3 hat nur einen fossilen CO₂-Ausstoß von **0,027 kgCO₂/kg**. Durch die **CO₂-Abtrennung in Konzept 3** wurde der Großteil des CO₂, das aus dem Produktgas aus Konzept 1 stammt, abgetrennt. Die Gastrocknung und die Synthese in Konzept 3 führen zu **einer Heizwertsteigerung**, was **den niedrigen CO₂-Ausstoß begünstigt**.

Literaturverzeichnis

- [1] Baehr, H.D.: *Thermodynamik*. 8.Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1992
- [2] Bundesgesetzblatt der Republik Österreich.BGBl,II Nr.417/2004 Änderung der Kraftstoffverordnung 1999, <http://www.ris.bka.gv.at>
- [3] Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, *Biomasse-Vergasung-Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung*, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ Band 24, Landwirtschaftsverlag GmbH Münster, 2004
- [4] Eichlseder, H.: *Thermodynamik, Vorlesungsskriptum*, Technische Universität Graz, 2005
- [5] Forschungszentrum Jülich: *Zukünftige Energieversorgung unter den Randbedingungen einer großtechnischen CO₂-Abscheidung und Speicherung* Systemforschung und Technische Entwicklung (IEK-STE), Arbeitsbericht, April 2006
- [6] Gaswärme International, Fachzeitschrift, (57) Nr.7-8/2008, Oldenburg Industrieverlag
- [7] Göttlicher, G.: *Energetik der Kohlendioxidrückhaltung in Kraftwerken*, Fortschrittsbericht-Berichte VDI, Reihe 6 Nr.421 VDI Verlag Düsseldorf, 1999
- [8] Hirschberg, H.; G.: *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1999
- [9] Hopp, V.: *Grundlagen der chemischen Technologie*, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2001
- [10] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.: *Energie aus Biomasse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2001
- [11] Kleinhapfl, M.: *Festbett-Vergasung- Stand der Technik*, Austrian Bioenergy Center, Area Gasification, Oktober 2003
- [12] Kleinhapfl, M.; Roschitz, C.; Rimpl, M.; Schöngrundner, *Gas cleaning from biomass gasification-Process optimisation, built up and testing, 1.Projektbericht*, Austrian Bio Energy, Area Gasification, Jänner 2004

- [13] Kleinhappl, M.; Roschitz, C.; Ruml, M.; Schöngrundner,,: *Gas cleaning from biomass gasification-Process optimisation, built up and testing, 2.Projektbericht*, Austrian Bio Energy, Area Gasification, Jänner 2004
- [14] Kleinhappl, M.; Ruml, M.: *Über Bereitstellung von Synthesegas*, Bericht, Bioenergy 2020+, 2010
- [15] Klell, M.; De Jaegher, P.: *Höhere Thermodynamik, Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz*, 2011
- [16] Martini, S.; Kleinhappl, M.; Hofbauer, H.: *High Temperature Gas Treatment for Clean Gas Treatment*, Bericht für ICPS (International Strategies in Polygeneration Strategies), Leipzig, 2010
- [17] Mersman, A.; Kind, M.; Stichlmair, J.: *Thermische Verfahrenstechnik Grundlagen und Methoden*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005
- [18] Moritz, K.: *Verfahren zum Entzug von CO₂ aus Rauchgasen und der Atmosphäre*, Studienarbeit, 1.Auflage GRIN Verlag Erlangen, 2004
- [19] Mortimer, C.E.: *Chemie*. 6.Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York 1996
- [20] National Institute of Standards and Technology NIST, NIST Chemistry WebBook, <http://www.nist.gov> , <http://www.webbook.nist.gov/chemistry>
- [21] Obernberger, I.: *Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen*, Schriftreihe Thermische Biomassennutzung, 2. Auflage, dbv-Verlag Graz, 1997
- [22] Österreichisches Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend: *Energiestatus Österreichs 2011*, Sektion IV-Energie und Bergbau Wien, März 2011
- [23] Raupenstrauch, H.: *Brennstoff und Verbrennungstechnik*, Vorlesungsskriptum, Montan Universität Leoben, 2011
- [24] Rode, H.: *Entwicklungslinien der Braunkohlekraftwerkstechnik*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen Fachbereich 12 Maschinenwesen, 2004
- [25] Schmitt Enercarb GmbH: *Holzgaskraftwerke*, <http://www.schmitt-enerotec.com>, 07.06.2011

[26] Schmitz, W.: *Konversion biogener Brennstoffe für die Nutzung in Gasturbinen*, Dissertation,
Technische Universität München, 2002

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Struktur der inländischen Energieerzeugung 2009 [22].....	11
Abbildung 2: Struktur der Energieimporte 2009 [22].....	12
Abbildung 3: Bruttoinlandsverbrauch 2009 [22].....	12
Abbildung 4: Struktur des energetischen Endverbrauches 2009 [22].....	13
Abbildung 5: Endverbrauch der Wirtschaftssektoren nach Energieträger 2009 [22].....	13
Abbildung 6: Treibhausemissionen nach Gasen [22]	16
Abbildung 7: Treibhausgasemissionen nach Verbrauchern [22]	17
Abbildung 8: Entropiebilanz eines instationären Systems [15]	19
Abbildung 9: Exergiebilanz eines instationären Systems [15]	21
Abbildung 10: Exergieverlust durch Zunahme der Entropie	22
Abbildung 11: Bildungsenthalpien diverser Stoffe	23
Abbildung 12: Berechnung der Reaktionsenthalpie.....	24
Abbildung 13: Bestimmung der reversiblen Reaktionsarbeit.....	26
Abbildung 14: Thermochemische Umwandlung von festen Brennstoffen	28
Abbildung 15: Kalkulationsschema für thermochemische Umwandlung	29
Abbildung 16: Prinzip Verbrennung	30
Abbildung 17: Ermittlung der Adiabaten Verbrennungstemperatur	33
Abbildung 18: Ablauf bei der Verbrennung eines Festen Brennstoffes[23].....	34
Abbildung 19: Stufen der Biomassevergasung [10].....	36
Abbildung 20: Vergasungssysteme und deren fluid-dynamisches Verhalten. [10].....	38
Abbildung 21: Arten von Festbettvergasern [10].....	39
Abbildung 22: Grundformen von Wirbelschichtvergasern[10]	40
Abbildung 23: Prinzip eines Precombustion-Prozesses [5]	42
Abbildung 24: Prinzip eines Postcombustion-Prozesses [5].....	42
Abbildung 25: Prinzip eines Oxyfuel-Prozesses [5]	42
Abbildung 26: Übersicht über CO ₂ -Abtrennverfahren [6]	43
Abbildung 27:Prinzip einer Absorptionsanlage [8]	44
Abbildung 28:Prinzip von Adsorbern [8].....	46
Abbildung 29: Membranelemente, [8]	47
Abbildung 30: Aufbereitete Brennstoffproben in Kunststoffbehälter	48
Abbildung 31: Glühofen zur Bestimmung des Aschegehalts	49
Abbildung 32: Bombenkalorimeter	50
Abbildung 33: Multiphasen C/H-Analysator	52
Abbildung 34: Keramikscheibchen nach der C-H Analyse	55

Abbildung 35: Konzeptüberblick.....	65
Abbildung 36: Prozessschema einer Zufeuersanlage.....	66
Abbildung 37: Kerzenfilter [3].....	67
Abbildung 38: Granulat zur Schwefel und Chlorabscheidung [16].....	68
Abbildung 39: Anforderung an Produktgase nach Verwendungszweck [13].....	76
Abbildung 40: Prozessschema einer Strom und Wärmeerzeugung.....	77
Abbildung 41: Prozessschema einer Synthesegasanlage.....	86
Abbildung 42: Selektive katalytische Synthesegasreaktionen [9].....	88
Abbildung 43: Prozessübersicht zur Ergänzung von Konzept 3.....	93
Abbildung 44: Darstellung der irreversiblen Vorgänge.....	96
Abbildung 45: Zusammenfassung der Ergebnisse.....	96

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Energetischen Zuwachs von Biomasse (Holz).....	15
Tabelle 2: Übersicht Absorptionsmittel [17].....	44
Tabelle 3: Übersicht Adsorbentien [17].....	46
Tabelle 4: Laborergebnisse der C/H Analyse.....	54
Tabelle 5: Brennstoffzusammensetzung fossile Brennstoffe.....	56
Tabelle 6: Ergebnisse der Heizwertbestimmung fossiler Brennstoffe.....	57
Tabelle 7: Brennstoffzusammensetzung biogene Brennstoffe.....	58
Tabelle 8: Heiz- und Brennwert von biogenen Brennstoffen.....	58
Tabelle 9: Brennstoffzusammensetzung nach Pyrolyse.....	60
Tabelle 10: Heiz- und Brennwert von pyrolysierten biogenen Brennstoffen.....	60
Tabelle 11: Zusammenfassung der Brennstoffdaten.....	62
Tabelle 12: Thermodynamische Bewertung der Brennstoffe.....	64
Tabelle 13: Prozessparameter Konzept 1.....	69
Tabelle 14: Bilanz Konzept 1.....	74
Tabelle 15: Technische Daten BHKW Enercarb [25].....	79
Tabelle 16: Prozessparameter Konzept 2.....	79
Tabelle 17: Bilanz Konzept 2.....	85
Tabelle 18: Prozessparameter Konzept 3.....	88
Tabelle 19: Bilanz Konzept 3.....	92
Tabelle 20: Bilanzierung Ergänzung zu Konzept 3.....	94
Tabelle 21: Kontrollrechnung für Shift-Reaktion.....	95
Tabelle 22: Technologische Daten aus den Konzepten.....	98

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

A_t	technische Arbeit [kJ]
B	Anergie [J]
Br	Brennstoff
c	spezifische Wärmekapazität $c = dq_{rev}/dT$, massenbezogene Wärmekapazität (früher: spezifische Wärme) [J/kgK], oder Kohlenstoffgehalt [kgC/kgBr]
D	Deckungsgrad [-]
E	Energie [J]; Exergie [J]
e_B	spezifische Exergie des Brennstoffes [kJ/kg]
e_a	spezifische äußere Energie
E_a	äußere Energie [J]
E_v	Exergieverlust [J]
f	Trocknungsfaktor [-]
G_m^0	molare freie Enthalpie beim Standarddruck p^0 [J/mol]
h	spezifische Enthalpie [J/kg], oder Wasserstoffgehalt [kgH/kgBr]
h'	Enthalpie von siedenden Wasser bei 100°C und $atm = 1,013 \text{ bar}$ [kJ/kg]
h''	Enthalpie von Wasserdampf bei 100°C und $atm = 1,013 \text{ bar}$ [kJ/kg]
H_m^0	molare Enthalpie beim Standarddruck p^0 [J/mol]
H_o	spezifischer Brennwert, (früher: oberer Heizwert) auf Trockensubstanz bezogen [kJ/kgTS]
H_u	spezifischer Heizwert (früher: unterer Heizwert) auf Trockensubstanz bezogen [kJ/kgTS]
$\Delta_B H_m$	molare Bildungsenthalpie [kJ/kmol]
$\Delta_R H_m$	molare Reaktionsenthalpie [kJ/kmol]
L	Luftbedarf [kgL/kgBr]
m	Masse [kg], mittel
\dot{m}	Massenstrom [kg/s]
M	molare Masse [g/mol]
n	Stoffmenge[kmol/kgTS] oder Molzahl [(k)mol]

N	Anzahl der Teilchen
o	Sauerstoffgehalt [kgo/kgBr]
$O_{2\min}$	stöchiometrischer Sauerstoffbedarf [kmol O_2 /kgNutz]
p	Druck [bar, Pa]
p^0	Standarddruck, $p^0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ / häufig auch $p^0 = 1 \text{ bar}$
P	Leistung [kW]
q	spezifische Wärme(menge) [J/kg]
Q	Wärme [J]
Q_{Trenn}	spezifischer Wärmebedarf zur Abtrennung von CO_2 aus einen Gasgemisch [kJ/Nm $^3_{CO_2}$]
r	spezifische Verdampfungswärme [J/kg]
s	spezifische Entropie [J/(kg·K)]; Weg [m], oder Schwefelgehalt [kgs/kgBr]
S	Entropie [J/K]
S_B^0	Standardentropie [kJ/kgK]
T	Temperatur [K]
TS	Trockensubstanz
U	innere Energie [J]
v	spezifisches Volumen [m 3 /kg]
w	spezifische Arbeit [J/kg], Wassergehalt [kgw/kgBr]
w_A	Gewichtsanteil Asche [kg/kg]
W	Arbeit [J]

Griechische Formelzeichen

η_C	Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses [-]
η_{th}	thermodynamischer Wirkungsgrad [-]
η_{Syn}	Wirkungsgrad der Synthese [-]
η_{Chem}	Wirkungsgrad der Synthese [-]
η_{KG}	Kaltgaswirkungsgrad [-]
$\eta_{\text{KG,TB}}$	temperaturbereinigter Kaltgaswirkungsgrad [-]
v_i	Molanteil der Komponente i [-]
λ	Luftverhältnis

ϕ_i	Konvertierungsgrad der Komponente i [-]
γ_{CO_2}	gewichtsbezogener CO ₂ -Ausstoß [kgCO ₂ /kgTS]
χ_{CO_2}	Heizwert bezogener CO ₂ -Ausstoß [kgCO ₂ /kWh]
ν	stöchiometrischer Koeffizient [-]
ρ	Dichte [kg/m ³]
ϕ_i	Volumenanteil der Komponente i [-]
ζ	exergetischer Wirkungsgrad [-]; Verlustbeiwert [-]
ζ_u	Umsetzungsgrad [-]

Weitere Indizes und Abkürzungen

a	äußere
A	Asche
ab	abgeführt
0	Bezugs- oder Standardzustand
B	Bildung
Br	Brennstoff
c	Kohlenstoff
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
chem	chemisch
el	elektrisch
ein	eingehend
fl	flüssig
fe	feucht
g	gasförmig
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
i	Laufvariable (1, 2, ..., n)
irr	irreversibel
m	molar

M	Mega (10^6)
ÖNORM	Österreichische Norm
P	Peta (10^{15})
PG	Produktgas
Q	Wärme
q	Wärme
r	Reibung
R	Reaktion
rev	reversibel
sen	sensible Wärme
sf	schwefelfrei
SG	Synthesegas
st	stöchiometrisch
Syn.	Synthese
t	technisch
tr	trocken
therm	thermisch
u	Umgebung
VKM	Verbrennungskraftmaschine
VD	Verdampfung
w	Arbeit
W	Wasser
zu	zugeführt(e) (Wärme)
*	Bezug auf eingesetzten Festbrennstoff

Operatoren und Bezeichnungen

d	vollständiges Differential
∂	partiell Differential
Σ	Summe
Δ	Differenz zweier Größen

In Anlehnung an DIN 1304-1, DIN 1345, DIN 13 345 und ISO 80 0000-5