

MODELLIERUNG UND SIMULATION DER VERGASUNG EINES HOLZPARTIKELS UNTER VERWENDUNG DETAILLIERTER REAKTIONSMECHANISMEN

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Birgit Wilmes
aus Lathen (Emsland)

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. George Tsatsaronis
Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Frank Behrendt
Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 7. Dezember 2007

Berlin 2008
D 83

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachgebiet Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer Energien am Institut für Energietechnik der Technischen Universität Berlin. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein spezieller Dank geht an Herrn Prof. Dr. rer. nat. Frank Behrendt für die interessante Aufgabenstellung, die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die Förderung der Teilnahme an internationalen Konferenzen.

Den Herren Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler und Prof. Dr.-Ing. George Tsatsaronis danke ich ganz herzlich für die Bereitschaft, die Begutachtung bzw. den Vorsitz zu übernehmen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Rudolf Heinisch sei herzlichst für die erfrischenden und stets motivierenden Worte gedankt.

Sebastian Matera, Jochen Grünig, Felix Nelles und Kicki Klevmar danke ich für die wissenschaftlichen Beiträge in Form von Studien- und Diplomarbeiten.

Für die moralische sowie fachliche Unterstützung und die Durchsicht dieser Arbeit bedanke ich mich bei Dr.-Ing. Andrea Dziubek und Maren Fanter.

Einen wesentlichen Beitrag zur Freude an der Arbeit leistete das hervorragende Arbeitsklima innerhalb des Fachgebiets. Besonderer Dank gilt den Kollegen und ehemaligen Kollegen Dr.-Ing. Matija Bogdanic, Dr.-Ing. Nico Zobel, Dr. rer. nat. Uwe Kuhlmann, Stephan Wahrenburg, Dr.-Ing. Yunfei Kuo und Dr.-Ing. Jörg Langohr nicht nur für ihre wissenschaftliche Unterstützung.

Nicht zu Letzt möchte ich mich bei meinem Mann Michael bedanken, der mir stets den Rücken gestärkt hat und nie die Geduld verloren hat.

Neustadt an der Weinstraße 2008,

Birgit Wilmes

Abstract

Die Konversion von Biomasse stellt eine interessante Alternative zum Einsatz fossiler Energieressourcen dar. Für die Konversion von Biomasse werden unterschiedlichste Reaktortypen eingesetzt. Diese zu modellieren ist noch immer eine große Herausforderung. Das Herzstück dieser Reaktormodellierungen bildet die Modellierung der Konversion eines einzelnen Biomassepartikels.

Die vorliegende Arbeit entstand am Fachgebiet Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer Energien am Institut für Energietechnik der TU Berlin. Sie umfasst die detaillierte Modellierung der Vergasung / Verbrennung poröser Brennstoffpartikel zur Erstellung des Programmes RPM (Reactions in porous media) zur Simulation eines solchen Prozesses unabhängig vom Gesamtprozess. Das Programmpaket RPM kann in vielfacher Art und Weise eingesetzt werden und an unterschiedlichste Gesamtprozesse (z. B. Wirbelschichtreaktor, Festbettreaktor) gekoppelt werden.

Es werden die einzelnen Prozesse Trocknung, Pyrolyse und Vergasung / Verbrennung weitgehend separat aber auch kombiniert untersucht und mit experimentellen Daten validiert. Für die Validierung werden experimentelle Daten des Fachgebiets Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer Energien der TU Berlin und Literaturdaten herangezogen. Die Berechnungen zeigen gute Übereinstimmungen mit den Experimenten. Abweichungen werden analysiert und diskutiert. Die Modellierungsansätze werden kritisch diskutiert und Verbesserungen und Erweiterungen vorgeschlagen.

Außerdem wird die das Partikel umgebende Gasphase auf drei verschiedene Arten (empirische Wärme- sowie Stoffübergangsbedingungen, eine Kopplung mit kugelsymmetrischen Kontinuumsgleichungen für die ruhende Umgebung und eine Kopplung mit Grenzschichtgleichungen, die auf einer Staupunktkonfiguration basieren) berücksichtigt. Die Übergangsbedingungen liefern für den Fall der Vergasung großer Partikel eine gute Beschreibung für den Partikelrand. Wird allerdings Luftüberschuss in der Umgebung betrachtet, so können in der Umgebung Gasphasenreaktionen auftreten, die zu erheblicher Wärmetönung führen. Diese kann durch die Übergangsbedingungen nicht abgebildet werden. Stattdessen muss die umgebende Gasphase selbst modelliert werden. Die auftretenden Gasphasenreaktionen werden mittels detaillierter Reaktionsmechanismen beschrieben.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Symbolverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
1.1 Ziel der Arbeit	2
1.2 Organisation der Arbeit	3
2 Physikalisch-chemische Modellierung	5
2.1 Chemischer Aufbau und elementare Zusammensetzung	5
2.2 Physikalische Charakterisierung	8
2.3 Vorgänge im Partikelinnern	10
2.3.1 Trocknung	10
2.3.2 Pyrolyse	12
2.3.3 Heterogene Reaktionen	16
2.3.4 Homogene Gasphasenreaktionen	22
2.3.5 Transportprozesse im Partikelinnern	22
2.3.6 Partikelstruktur	25
2.4 Vorgänge in der Umgebung des Partikels	28
2.5 Literaturüberblick spezieller Partikelmodelle	30
3 Mathematische Modellierung eines Fluides	35
3.1 Kontinuumsansatz in der Fluidmechanik	35
3.1.1 Massenbilanz	37
3.1.2 Komponentenmassenbilanzen	37

3.1.3	Impulsbilanz	38
3.1.4	Energiebilanz	38
3.2	Intrinsische Eigenschaften des Fluides	41
3.2.1	Transportprozesse	41
3.2.2	Thermodynamische Größen	43
3.2.3	Thermochemische Modelle	45
3.3	Vereinfachungen	46
3.3.1	Ruhende Umgebung	46
3.3.2	Grenzschichtgleichungen	47
4	Mathematische Modellierung eines porösen Mediums	51
4.1	Kontinuumsansatz für ein poröses Medium	51
4.1.1	Poröses Medium	51
4.1.2	Kontinuumsansatz	52
4.1.3	Methode der Mittelung über das Volumen	52
4.1.4	Massenbilanz	55
4.1.5	Komponentenmassenbilanzen	56
4.1.6	Impulsbilanz	56
4.1.7	Energiebilanz	57
4.2	Intrinsische Eigenschaften des porösen Mediums	57
4.2.1	Feststoffmatrix	57
4.2.2	Transportprozesse	58
4.2.3	Thermodynamische Größen	63
4.2.4	Thermochemische Modelle	63
4.3	Vereinfachungen	69
5	Lösen des Gleichungssystems	71
5.1	Grenzschichtgleichungen	71
5.1.1	Numerische Aspekte	71
5.1.2	Anfangsbedingungen	74
5.1.3	Randbedingungen	75
5.2	Partikelmodell	78
5.2.1	Numerische Aspekte	78
5.2.2	Anfangsbedingungen	78
5.2.3	Randbedingungen	79

6 Diskussion der Ergebnisse	85
6.1 Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten	85
6.2 Grenzschtgleichungen	86
6.3 Trocknung und Pyrolyse	89
6.4 Pyrolyse	94
6.5 Vergasungsreaktionen	98
6.6 Simulationen unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen .	101
6.7 Analyse der Einzelprozesse	108
6.8 Allgemeine Aspekte	111
7 Zusammenfassung und Ausblick	115
A Herleitung der Grenzschtgleichungen	117
A.1 Zweidimensionale Bilanzgleichungen	117
A.1.1 Massenbilanz	117
A.1.2 Komponentenmassenbilanz	117
A.1.3 Impulsbilanzen	117
A.1.4 Energiebilanz	118
A.2 Vereinfachung der Bilanzgleichungen	118
B Herleitung volumengemittelter Gleichungen	121
B.1 Definitionen	121
B.2 Beispiel: Katalyse	123
B.2.1 Bilanzgleichungen auf mikroskopischem Level	123
B.2.2 Volumenintegration	125
B.3 Beispiel: Trocknung	126
B.3.1 Bilanzgleichungen auf mikroskopischem Level	126
B.3.2 Volumenintegration	127
C Stoffwerte	128
Literaturreferenzen	133

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammensetzung (in Massenanteilen) von Buchenholz und Haselnusschalen [3]	6
2.2	Zusammensetzung (in Massenanteilen) der Holzkohle von Buche und Haselnusschalen ($T = 850$ K) [3]	6
2.3	Reaktionsmechanismus der CO-Bildung	20
2.4	Reaktionsmechanismus der CO ₂ -Bildung	21
4.1	Charakteristische globale kinetische Parameter für die atmosphärische Verbrennung von Koks [78]	66
5.1	Beispiel für Randbedingungen am Luftrand einer Gegenstromkonfiguration	76
5.2	Beispiel für Randbedingungen am Brennstoffrand einer Gegenstromkonfiguration	77
5.3	Beispiel für Randbedingungen am Luftrand einer Staupunktströmung	77
5.4	Beispiel für Anfangswerte zur Berechnung der Vergasung von Buchenholzpartikeln	78
6.1	Anfangswerte zur Berechnung der Pyrolyse und Trocknung von Buchenholzpartikeln	90
6.2	Bedingungen in der Umgebung zur Berechnung der Pyrolyse und Trocknung von Buchenholzpartikeln	90
6.3	Anfangswerte zur Berechnung der Pyrolyse von Buchenholzpartikeln	94
6.4	Bedingungen in der Umgebung zur Berechnung der Pyrolyse von Buchenholzpartikeln	94
6.5	Anfangswerte zur Berechnung der Vergasung von Holzkohlepartikeln	98
6.6	Bedingungen in der Umgebung zur Berechnung der Vergasung von Holzkohlepartikeln	98
6.7	Anfangswerte zur Berechnung der Vergasung von 150 μm großen Holzkohlepartikeln	102

6.8	Bedingungen in der Umgebung zur Berechnung der Vergasung von $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlepartikeln	102
6.9	Maximale Temperaturdifferenzen zwischen den Oberflächentemperaturen bei $t = 0,02\ \text{s}$ und $t = 0,05\ \text{s}$	105
6.10	Anfangswerte zur Berechnung der Einzelprozesse während der Vergasung von Buchenholzpartikeln	109
6.11	Bedingungen in der Umgebung der Einzelprozesse während der Vergasung von Buchenholzpartikeln	109
C.1	Zusammenfassung der Ansätze und Koeffizienten der Stoffwerte für die flüssige Phase	129
C.2	Zusammenfassung der Ansätze und Koeffizienten der Stoffwerte für die flüssige Phase, die mit dem Fasersättigungspunkt (FSP) zusammenhängen	130
C.3	Zusammenfassung der Ansätze und Koeffizienten der Stoffwerte für die feste Phase	131

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zellulose [5]	7
2.2	Hemizellulose [5]	7
2.3	Lignin von Kiefer [5]	8
2.4	Mikro-, Meso- und Makroporen	9
2.5	Porendurchmesser-Verteilung für Birke und für die Holzkohle der Birke [8] .	10
2.6	Typische Sorptionsisotherme für hygroskopisches Gut [9]	11
2.7	Bindungsenthalpie [10]	12
2.8	Reaktionsmodell für die Pyrolyse von Zellulose [25]	14
2.9	Zwei-Schritt-Reaktionsmodell für die Pyrolyse von Holz [26]	15
2.10	Mehr-Schritt-Reaktionsmodell für die Pyrolyse von Biomasse [27]	15
2.11	Ablauf einer heterogenen Reaktion in 7 Schritten, reproduziert [28,29] . .	16
2.12	Verschiedene Typen von Adsorptionsisothermen [9]	17
2.13	Arrhenius-Diagramm: Effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur [33]	18
2.14	Konzentrationsverläufe des Vergasungsmittels [30]	19
2.15	Transportmechanismen im porösen Medium (A: Konvektion; B: molekulare Diffusion; C: Knudsendiffusion; D: Oberflächendiffusion) [41]	24
2.16	Makroskopische Änderungen während der Vergasung (0 %, 20 %, 50 %, 70 % Umsatz) [7]	27
2.17	SEM von Holzkohle [7]	27
2.18	a) Ein-Film- und b) Zwei-Film-Modell	28
2.19	Zusammenfassung der während der Vergasung ablaufenden internen und externen Prozesse [51]	30
3.1	Umströmung eines Holzpartikels während der Vergasung	47
4.1	Poröses Medium, Größe des REV [73]	53

4.2	Innere Oberfläche	62
5.1	Anfangsprofile der Temperatur und der Massenbrüche der Komponenten .	75
5.2	Anfangsprofile des tangentialen Geschwindigkeitsgradienten G und der Massenstromdichte ρv	75
5.3	Gegenstromkonfiguration	76
5.4	Konfiguration einer Staupunktströmung	77
6.1	Ergebnisprofile der Temperatur und des Drucks	86
6.2	Ergebnisprofile des tangentialen Geschwindigkeitsgradienten G und der radialen Geschwindigkeit v	87
6.3	Ergebnisprofile der Komponenten Y_i	88
6.4	Ergebnisprofile der Komponenten OH und H	88
6.5	Experimentelle Untersuchung der Pyrolyse eines Holzpartikels [86]	89
6.6	Vergleich Simulation mit experimentellen Daten zur Pyrolyse einer Buchenholzkugel (15 mm); empirische Randbedingungen (3); Pyrolysemodell aus [21]	91
6.7	Vergleich Simulation mit experimentellen Daten zur Pyrolyse einer Buchenholzkugel (15 mm); Vergleich der ruhenden Gleichungen (1) mit empirischen Randbedingungen (3) mit $v \rightarrow 0$; Pyrolysemodell aus [21]	92
6.8	Vergleich Simulation mit experimentellen Daten zur Pyrolyse einer Buchenholzkugel (15 mm); Vergleich der empirischen Randbedingungen (3) mit ruhenden Gleichungen (1); Pyrolysemodell aus [27]	93
6.9	Temperaturprofile während der Pyrolyse einer Buchenholzkugel (15 mm) .	93
6.10	Vergleich Simulation unter Berücksichtigung der empirischen Randbedingungen (3) mit experimentellen Daten zur Pyrolyse eines Buchenholzquaders (10 mm ²)	95
6.11	Vergleich Simulation unter Berücksichtigung der Staupunktsgleichungen (2) (rote Dreiecke) mit experimentellen Daten zur Pyrolyse eines Buchenholzquaders (10 mm ²)	96
6.12	Vergleich Simulation unter Berücksichtigung der Staupunktsgleichungen (2) mit experimentellen Daten zur Pyrolyse eines Buchenholzquaders (10 mm), Bezogene Massenströme	97
6.13	Umsatz über Zeit für verschiedene Zusammensetzungen für die Vergasung von Holzkohlekugeln mit H ₂ O ($T = 1200$ K, $d = 10$ mm)	99
6.14	Umsatz über Zeit für verschiedene Temperaturen für die Vergasung von Holzkohlekugeln mit H ₂ O ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$ bar, $d = 10$ mm)	100
6.15	Umsatz über Zeit für verschiedene Durchmesser für die Vergasung von Holzkohlekugeln mit H ₂ O ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$ bar, $T = 1200$ K)	100

6.16	Stoffmengenanteile und Temperaturen in der Grenzschicht eines vergasenden $100\ \mu\text{m}$ großen Kohlepartikels mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linien) Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht [37]	101
6.17	Zeitliche Verläufe der Temperatur und relativen Masse während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel	103
6.18	Örtliche Verläufe der Temperatur und der Geschwindigkeit während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel nach $t = 0,02\ \text{s}$	104
6.19	Örtliche Verläufe der Temperatur und des Massenanteils von CO_2 während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel nach $t = 0,05\ \text{s}$	105
6.20	Zeitliche Verläufe der Massenanteile von O_2 und CO_2 während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel	106
6.21	Örtliche Verläufe der Massenanteile von CO und CO_2 während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel nach $t = 0,02\ \text{s}$	107
6.22	Örtliche Verläufe der Massenanteile von H_2 und H_2O während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel nach $t = 0,02\ \text{s}$	107
6.23	Örtliche Verläufe der Massenanteile von O und O_2 während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel nach $t = 0,02\ \text{s}$	108
6.24	Analyse vereinfachender Annahmen bei der Berechnung der Vergasung einer $7\ \text{mm}$ großen Buche-Kugel	109
6.25	Analyse vereinfachender Annahmen bei der Berechnung der Vergasung einer $7\ \text{mm}$ großen Buche-Kugel	110

Symbolverzeichnis

Index

α	Anfang
∞	in sehr großem Abstand
$\langle \cdot \rangle$	Mittelwert
ω	Ende
i, j	Spezies
0	Anfang
abs	absolut
aktiv	aktiviertes Holz
b	gebunden
BL	boundary layer
char	Holzkohle
comb	Verbrennung
eff	effektiv
ex	extern
f	vorwärts
FSP	Fasersättigungspunkt
g, gas	Gasphase
gasif	Vergasung
hyd	hydraulisch
in	intern
knud	Knudsen
l, grid	Gitterpunkt
l, liquid	Flüssigkeit
M	Mischung
M	molekular
mP	mit Poren
NR	Anzahl der Reaktionen
NS	Anzahl der Spezies
NS_g	Anzahl der Gasphasenspezies
NS_s	Anzahl der festen Spezies
oP	ohne Poren
P	Partikel
P	polynär
Parallel	Parallelschaltung

PGF	Phasengrenzfläche
PM	poröses Medium
pore	Pore
pyr	Pyrolyse
r	Reaktion
rad	Strahlung
rel	relativ
s, solid	feste Phase
Serie	Serienschaltung
st	staggered
surf	Oberfläche
tot	total
U	Umgebung
var	Variablen
verd	Verdampfung
wood	Holz

Physikalische Größe oder Konstante**Einheit**

α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{J}/(\text{m}^2 \text{ s K})$
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
β	Temperatur exponent	-
Γ	Oberflächenplatzdichte	mol/m^2
Γ	Strahlungsterm	$\text{J}/\text{m}^2 \text{ s}$
ε	Porosität, Volumenanteil	-
$\dot{\Theta}$	zeitliche Änderung des Bedeckungsgrads	$1/\text{s}$
Λ	$\frac{1}{x} \frac{\partial P}{\partial x}$	Pa/m^2
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}/(\text{m K})$
μ	dynamische Viskosität	$\text{kg}/(\text{m s})$
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
ν	stöchiometrischer Koeffizient	-
π	Produktion, Zufuhr	abhängig
ϱg	Volumenkraft, Gravitationskraft	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$
ϱ	Dichte	kg/m^3
ϱ_i	Partialdichte	kg/m^3
ϕ	Fluss	abhängig
σ	Anzahl von Oberflächenkomplex belegten Plätzen	-
σ	Streuung der Aktivierungsenergie	-
σ_{rad}	Strahlung	$\text{J}/(\text{m}^3 \text{ s})$
τ	Tortuosität	$\text{kg}/(\text{m}^3 \text{ s})$
Ψ	Stromfunktion	abhängig
ψ	physikalische Größe	abhängig
ω	volumenspezifische Konversionsgeschwindigkeit	$\text{kg}/(\text{m}^3 \text{ s})$
A	Oberfläche	m^2
A	präexponentieller Faktor	$\text{cm}, \text{mol}, \text{s}$
a	polynomische Koeffizienten	-
a	spezifische innere Oberfläche	m^2/m^3
C	Konstante	-

c	Stoffmengenkonzentration	$\text{mol/m}^3, \text{mol/m}^2$
c_P	spezifische Wärmekapazität (konst. Druck)	$\text{J}/(\text{kg K})$
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
d	Durchmesser	m
$\mathbf{E}$	Einheitstensor	$\text{N}/(\text{m}^2)$
e	Gesamtenergie	J/kg
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
G	$\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y}$	$\text{m}^3/(\text{kg s})$
$\Delta_{\text{R}}G$	molare freie Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_{\text{R}}H$	molare Reaktionsenthalpie	J/mol
h	spezifische Enthalpie	J/kg
$\mathbf{j}_i$	Diffusionsstromdichte	$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$
$\mathbf{j}_q$	Wärmestromdichte	$\text{J}/(\text{m}^2 \text{ s})$
K	Adsorptionskonstante	m^2/N
K	Permeabilität	m^2
K	Reaktionsgleichgewichtskoeffizient	-
k	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	$\text{m}, \text{mol}, \text{s}$
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion	$\text{m}, \text{mol}, \text{s}$
M	molare Masse	kg/mol
m	Masse	kg
n	Geometriefaktor	-
n	Menge, Molmenge	mol
$\mathbf{n}$	Normalenvektor	-
$\mathbf{P}$	Spannungstensor	$\text{N}/(\text{m}^2)$
P	Druck	N/m^2
$\dot{r}$	homogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$
R	molare (universelle) Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol K})$
r	Radius	m
r, θ, ϕ	Kugelkoordinaten	m
r, θ, z	zylindrische Koordinaten	m
$\mathbf{S}$	Reibspannungstensor	$\text{N}/(\text{m}^2)$
$\Delta_{\text{R}}S$	molare Reaktionsentropie	J/mol
$\dot{s}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenreaktionen	$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$
S	Haftkoeffizient	-
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
$\mathbf{u}$	Darcy-Geschwindigkeit	m/s
u	Innere Energie	J/kg
$\mathbf{v}$	Geschwindigkeit	m/s
$\mathbf{V}_i$	Diffusionsgeschwindigkeit	m/s
$\mathbf{v}_i$	Komponentengeschwindigkeit	m/s
V	$-\varrho v$ (Substitution)	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$
V	REV	m^3
V	Volumen	m^3
$\mathbf{x}$	Vektor der differentiellen Variablen	-
X	Feuchtegehalt	-
X	Umsatz	-
x	Ortskoordinate	m

x, y, z	kartesische Koordinaten	m
$\mathbf{Y}$	Lösungsvektor	-
Y	Massenanteil	-
$\mathbf{z}$	Vektor der algebraischen Variablen	-

Einleitung

Im Zuge der immer mehr in den Mittelpunkt tretenden Forderungen nach Einsparungen fossiler Energieressourcen stellt die Biomasse ein geeignetes Substitut mit guten Zukunftsaussichten dar.

Dabei ist Biomasse nicht nur als regenerativ bzgl. der CO₂-Bilanz einzustufen, sondern weist darüber hinaus auch niedrige Schwefel- und Stickstoffanteile sowie vernachlässigbare Konzentrationen von Schwermetallen im Vergleich zu fossilen Energieträgern auf [1]. Um die Biomassekonvertierung möglichst effizient durchführen zu können, ist eine detaillierte Kenntnis der ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse erforderlich.

Holz - und allgemein Biomasse - wird auf unterschiedliche Weise im Bereich der thermischen und chemischen Umsetzung eingesetzt.

Es gibt vier Arten thermo-chemischer Umwandlungsprozesse: die Pyrolyse, die Vergasung, die Verbrennung und die Verflüssigung. Diese unterscheiden sich vor allem in den Primärprodukten; diese können Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe und Wärme sein. Hier soll nur eine kurze Einordnung stattfinden. Ausführliche Informationen lassen sich u. a. bei Bridgwater [1] nachlesen.

Die Prozesse Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung lassen sich über die sog. Luftzahl definieren. Diese gibt das Verhältnis von zugeführter zu stöchiometrisch für die Totaloxidation benötigter Luftmenge an.

• Pyrolyse

Die Pyrolyse ist ein thermischer Zersetzungsprozess, der unter Sauerstoffabschluss abläuft. Hier entstehen aus festen Brennstoffen je nach Temperatur (zwischen 200 und 500°C), Aufheizrate und Verweilzeit gasförmige, flüssige und feste Pyrolyseprodukte. Folgende Gleichung liefert eine allgemeine Beschreibung:



So werden bei der Flash-Pyrolyse z. B. bei etwa 500°C, hohen Heizraten und kurzen Verweilzeiten bis zu 70 % Massenanteile flüssige Produkte erreicht.

- **Vergasung**

Bei der Vergasung wird ein fester Brennstoff unter Zugabe eines Vergasungsmittels, meist Wasserdampf, Kohlendioxid oder auch understöchiometrische Mengen an Sauerstoff, in brennbare gasförmige Bestandteile (Schwachgas) umgesetzt. Die Boudouard-Gleichung gibt z. B. die Vergasung von Kohlenstoff (C(s)) unter Verwendung des Vergasungsmittels CO₂ an:



- **Verbrennung**

Verbrennung ist durch eine Luftzahl größer oder gleich Eins charakterisiert; sie kann vereinfacht mit folgender Bruttogleichung dargestellt werden:



Ziel der Verbrennung ist die Abgabe thermischer Energie.

Sowohl bei der Vergasung als auch bei der Verbrennung ist die Pyrolyse ein vorgeschalteter Prozess.

- **Verflüssigung**

Die Verflüssigung ist in dieser Aufzählung ein eher exotisches Verfahren, das sich nicht über die Luftzahl charakterisieren lässt. Hier wird Biomasse in Form eines in Lösungsmittel gelösten Slurry bei hohen Drücken (100 - 200 bar) und niedrigen Temperaturen (200 - 400°C) unter Zugabe eines Reduktionsmittels (meist H₂) und eines Katalysators umgewandelt. Lösungsmittel sind z. B. Wasser oder Öl. Hauptprodukt ist ein Bio-Öl.

Geeignete Reaktoren für die Konvertierung von Biomasse nach den ersten drei Verfahren sind z. B. Festbettreaktoren oder Wirbelschichtreaktoren. Diese stellen komplexe Systeme dar, in denen eine Reihe von Prozessen auf komplexe Art miteinander zusammenspielen (beispielsweise die laminare oder turbulente Gasströmung, Gasphasenchemie, Feststoffkonvertierung). Diese lassen sich im Detail mit den derzeitigen Computerkapazitäten nicht als Ganzes beschreiben. Aus diesem Grund soll hier zunächst ein Teilsystem, die Konvertierung eines Feststoffpartikels, untersucht werden.

1.1 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die detaillierte Modellierung der Vergasung und Verbrennung eines einzelnen Holzpartikels und die Erstellung eines Programmes zur Simu-

lation eines solchen Prozesses unabhängig vom Gesamtprozess. Das Programmpaket kann in vielfacher Art und Weise eingesetzt werden und an verschiedenste Reaktormodelle (z. B. Wirbelschichtreaktor, Festbettreaktor) gekoppelt werden.

Es wird zunächst das physikalische Modell aufgestellt und der mathematische Formalismus des Systems präsentiert. Die aufgestellten Gleichungen werden derart in Fortran implementiert, dass verschiedene Phänomene, die bei der Vergasung/Verbrennung eine Rolle spielen, sowohl getrennt voneinander als auch gleichzeitig untersucht werden können. Außerdem wird die das Partikel umgebende Gasphase auf drei verschiedene Arten berücksichtigt. Für die Validierung werden experimentelle Daten des Fachgebiets Energieverfahrenstechnik der TU Berlin und Literaturdaten herangezogen. Weiterhin wird die Notwendigkeit der Mitmodellierung der Gasphase in der Umgebung und die Gültigkeit vereinfachender Annahmen bei der Modellierung untersucht.

Selbst bei der Vergasung eines einzelnen Holzpartikels handelt es sich um ein derart komplexes System, das nur unter vereinfachenden Betrachtungen in einer adäquaten Zeit berechnet werden kann. Ziel der Arbeit soll deshalb auch sein, den Leser für die bei der Modellierung notwendigen Vereinfachungen zu sensibilisieren und die Stellen aufzuzeigen, an denen das Modell weiterentwickelt werden kann.

1.2 Organisation der Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in sechs Unterkapitel. Die ersten drei Kapitel behandeln die Modellierung der Vergasung von Holzpartikeln. Dabei wird die Beschreibung der Einzelvorgänge zunächst ausschließlich phänomenologisch betrachtet (**Kapitel 2**). Es findet hier eine Unterteilung in partikelinterne und externe Prozesse statt. Im Rahmen der partikelinternen Vorgänge werden besonders die Konversionsprozesse (Trocknung, Pyrolyse, heterogene und homogene Reaktionen) sowie die Transportprozesse im porösen Medium ausführlich dargestellt.

In **Kapitel 3 und 4** werden die mathematischen Gleichungen abgeleitet. Dazu werden zunächst die Bilanzen für Gesamtmasse, Komponentenmasse, Impuls und Energie einer fluiden Phase präsentiert (Kap. 3), die dann die Grundlage für die Bilanzen im porösen Medium (Kap. 4) bilden. Für das poröse Medium werden Bilanzen für die Masse der drei Phasen (gasförmig, flüssig, fest), die Komponentenmasse der jeweiligen Phasen, für den Impuls der gasförmigen und flüssigen Phase sowie für die Energie, bei der von einem thermischen Gleichgewicht der drei Phasen ausgegangen wird, aufgestellt. Abschließend werden im jeweiligen Kapitel die Vereinfachungen und die vereinfachten Gleichungen vorgestellt, die dann das System zu lösender Differentialgleichungen bilden.

Die für die Lösung nötigen Anfangs- und Randbedingungen werden in **Kapitel 5** erläutert; weiterhin werden in diesem Kapitel wichtige numerische Aspekte beleuchtet. Hierbei ist besonders im Zusammenhang der Grenzsichtgleichungen die Index-Problematik zu nennen.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Validierung des in Fortran implementierten Tools (**RPM-TOOL: Reactions in Porous Media**) und betrachtet dabei die einzelnen Prozesse weitgehend getrennt voneinander (Trocknung, Pyrolyse und Vergasung). Es werden darüber hinaus vereinfachende Annahmen für thermisch große Partikel untersucht. Außerdem wird die häufig anzutreffende Annahme der Stationarität des Vergasungsprozesses kleiner Holzkohlepartikel untersucht und die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Gasphasenreaktionen in der Umgebung analysiert.

Im letzten Kapitel werden die oben aufgeführten Kapitel zusammengefasst.

Physikalisch-chemische Modellierung

In diesem Kapitel wird die Vergasung in ihrem zeitlichen Verlauf beschrieben, beginnend mit einem feuchten Holzpartikel. Zunächst wird einleitend die Zusammensetzung eines feuchten Holzpartikels dargestellt, die die Basis für die dann folgende Betrachtung der Einzelvorgänge bildet. Es wird unterschieden zwischen den Vorgängen im Partikelinnern und denen in seiner Umgebung. Die Einzelvorgänge im Innern sind die thermo-chemischen Prozesse während der Konversion des Partikels sowie der innere Stoff- und Wärmetransport. In der Umgebung sind der äussere Stoff- und Wärmetransport sowie Gasphasenreaktionen zu betrachten. Am Partikelrand sind diese beiden Teilmodelle über den Stoff- und Wärmeübergang miteinander verknüpft.

Die Modelle zur Beschreibung der Einzelvorgänge werden in diesem Kapitel ausschließlich phänomenologisch betrachtet. Eine mathematische Beschreibung erfolgt in den beiden darauf folgenden Kapiteln. Abschließend werden in Kap. 2 die Literaturstellen zusammengestellt, die eine Kopplung der inneren mit den äusseren Prozessen berücksichtigen.

2.1 Chemischer Aufbau und elementare Zusammensetzung

Der strukturelle Aufbau und die chemische Zusammensetzung von Holz bestimmen im Wesentlichen seine Eigenschaften. Holz ist nicht homogen aufgebaut, sondern setzt sich aus einer Vielzahl von Einzelzellen zusammen, die von der Zellwand umgeben sind. Die Zellwand besteht aus Zellulose und Hemizellulose und kann durch die Einlagerung von Lignin verholzen. Das Gewebe besteht aus verschiedenen Zellarten, die unterschiedliche Aufgaben erfüllen wie z. B. Transport von Wasser und Nährstoffen sowie Stoffwechsel. Art, Form, Größe, Zahl und Verteilung dieser Zellen hängt stark von der Holzart [2] ab.

Chemisch lässt sich Holz auf zwei Arten charakterisieren. Die erste Möglichkeit bietet die elementare Zusammensetzung, die mit Hilfe einer Elementaranalyse ermittelt werden kann. Die Hauptbestandteile des Holzes sind Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, aber auch Mineral- und Spurenelemente sind nachweisbar. Den Hauptanteil der Mineralstoffe bilden Kalzium, Silizium und Kalium, die die Grundlage der nach der Verbrennung/Vergasung auftretenden Asche bilden. Die elementare Zusammensetzung von Buchenholz und Haselnussschalen vor und nach der Pyrolyse ist den Tabellen 2.1 und 2.2 zu entnehmen.

	Holozellulose	Lignin	Asche	C	H	O	N
Buche	77,6	21,9	0,4	49,5	6,2	41,2	0,4
Haselnussschalen	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4

Tab. 2.1: Zusammensetzung (in Massenanteilen) von Buchenholz und Haselnussschalen [3]

	Holzkohle	C	H	O	N	Asche	Gas	Teer
Buche	24,7	85,2	2,5	9,5	0,2	2,6	37,3	8,0
Haselnussschalen	35,4	88,5	1,9	6,8	0,2	2,6	36,5	8,5

Tab. 2.2: Zusammensetzung (in Massenanteilen) der Holzkohle von Buche und Haselnussschalen ($T = 850\text{ K}$) [3]

Die andere Möglichkeit basiert auf den chemischen Bestandteilen von Holz. Chemisch besteht Holz im Wesentlichen aus den Makromolekülen Zellulose (Massenanteil von 40 - 43 %), Hemizellulose (Massenanteil von 21 - 35 %) und Lignin (Massenanteil von 20 - 28 %) [4], wobei vor allem das Lignin eine sehr komplexe Struktur aufweist. Zellulosen und Hemizellulosen werden auch zusammengefasst zu Holozellulosen. Darüber hinaus enthält Holz Stoffe wie Gerbsäuren und Harze, die als Holzinhaltsstoffe bezeichnet werden. Für detaillierte Informationen sei auf [1, 2] verwiesen.

Zellulose (siehe Abb. 2.1)

Die Zellulose ist ein wasserunlöslicher linearer Polysaccharid, der sich aus zahlreichen β -D Glycopyranose-Einheiten zusammen setzt und durch Polymerisationsvorgänge fadenförmig verknüpft ist. Die Zellulosemoleküle entsprechen der Strukturformel $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Der Polymerisationsgrad n kann verschiedene Werte annehmen und ist größer 10000. Die Zellulose ist Hauptbestandteil der Zellwand.

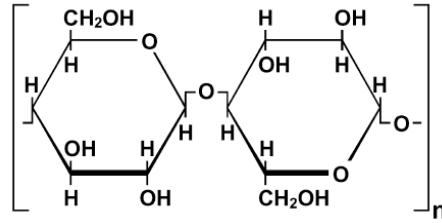


Abb. 2.1: Zellulose [5]

Hemizellulose (siehe Abb. 2.2)

Hemizellulose zählt zu den nichtzellulären Polysacchariden, die aus verschiedenen Hexosen (Glukose, Mannose, Galactose) und / oder Pentosen (Arabinose, Xylose) aufgebaut sind. Der Polymerisationsgrad ist mit $n = 50 - 200$ viel geringer als bei den Zellulosen. Die Hemizellulose ist ebenso wie Zellulose in der Zellwand zu finden.

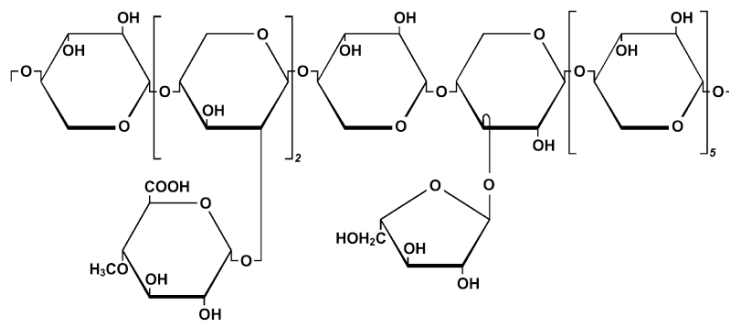


Abb. 2.2: Hemizellulose [5]

Lignin (siehe Abb. 2.3)

Lignin ist nach der Zellulose der zweitwichtigste makromolekulare Holzbestandteil, der sehr komplex in der Zusammensetzung ist. Laub- und Nadelbäume weisen strukturell unterschiedliches Lignin auf und in Weichholz ist mehr davon enthalten als im Hartholz. Es handelt sich bei Lignin um dreidimensionale Polymere, die aus einem aromatischen System von Phenylpropaneinheiten bestehen. Die Grundbausteine des Lignins sind Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol. Aus diesen Alkoholen entsteht durch enzymatische Dehydrierung das hochmolekulare Lignin. Lignin wird in die Hohlräume der Zellwände eingelagert, und es hat somit die Funktion, die Zellen zusammen zu halten und zu stärken. Die Festigkeit, besonders die Druckfestigkeit, des Holzes wird durch das Lignin erreicht. Die Hemizellulose und das Lignin bewirken das Verholzen bestimmter Pflanzenteile.

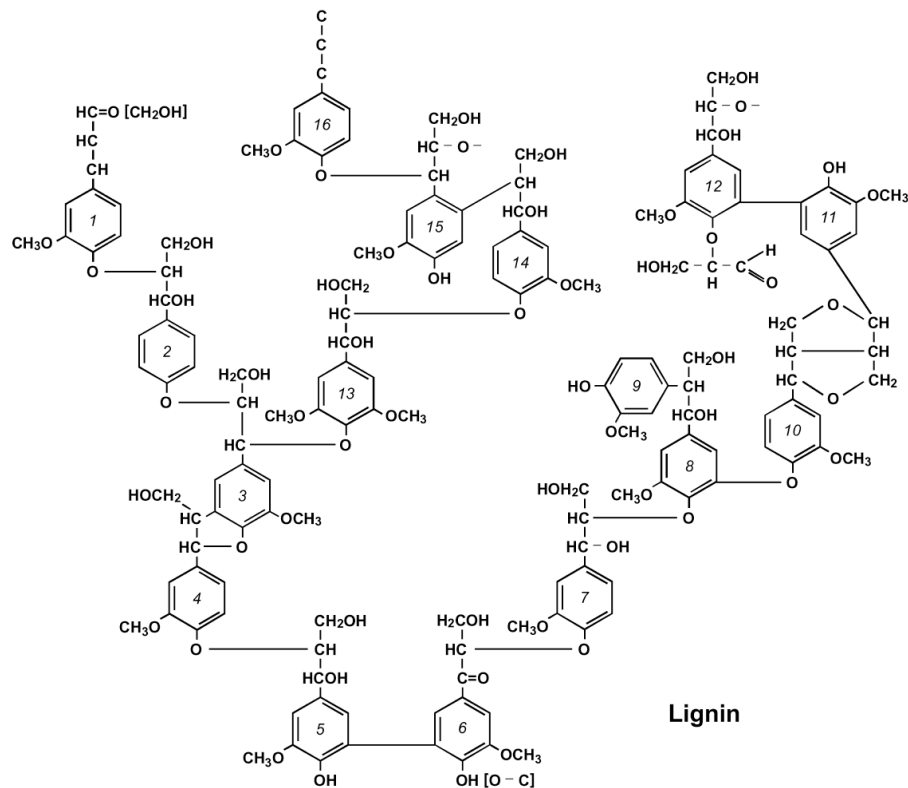


Abb. 2.3: Lignin von Kiefer [5]

Holzinhaltsstoffe

Je nach Holzart sind die Inhaltsstoffe und deren Anteile sehr unterschiedlich. Im Kiefernholz kommen beispielsweise v. a. Harze, Fette und ätherische Öle vor, während die Rinde der Fichte und das Kernholz der Eiche sehr reich an Gerbstoffen sind. Weiterhin kommen Kautschuk, Kampfer, Farbstoffe und die Alkaloide Chinin, Strychnin u. ä. vor.

2.2 Physikalische Charakterisierung

Je nach Holzart liegen unterschiedliche Eigenschaften vor. Laubbäume fallen im Wesentlichen in den Bereich der Harthölzer und Nadelbäume zählen zu den Weichhölzern. Charakteristisch für Laubhölzer sind die sogenannten Gefäße (verbundene Poren), die in Nadelhölzern nicht vorkommen. Dies hat zur Folge, dass während der Pyrolyse die Zellstruktur der Nadelhölzer bereits aufgebrochen wird, um die Entgasung zu ermöglichen (knisterndes Feuer), während bei Laubhölzern die offenen Kanäle und Poren genutzt werden, um die Gase abzutransportieren, so dass die Entgasung hier viel gleichmäßiger abläuft.

Das Holz ist weitgehend inhomogen und anisotrop, d. h., dass es je nach Raumrichtung unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweist. Feuchtes Holz und Biomasse bestehen aus drei verschiedenen Phasen: fest, flüssig (Wasser) und gasförmig.

Holz besteht aus einer komplexen Matrix von Hohlräumen und Kanälen verschiedener Durchmesser, Formen und Längen. Um diese poröse Struktur geeignet zu charakterisieren, werden die Rohdichte (ρ_{oP} , Feststoffdichte ohne Poren), die scheinbare Feststoffdichte (ρ_{mP} , Feststoffdichte mit Poren) und die Porendurchmesserverteilung des Holzes analysiert. Messen lässt sich die scheinbare Feststoffdichte über die Bestimmung des verdrängten Volumens im Quecksilberbad bei Normaldruck (Quecksilber kann nicht in Poren eindringen, die kleiner als $15\text{ }\mu\text{m}$ sind). Die tatsächliche Dichte wird ähnlich bestimmt, hier wird statt Quecksilber Helium eingesetzt (Helium dringt in alle Poren ein, die größer als 40 nm sind). Die Rohdichte des Holzes ist eine wichtige Einflussgröße. Mit steigender Dichte nehmen Festigkeit, Härte und Wärmeleitfähigkeit zu. Mit Hilfe der Größen Rohdichte und scheinbarer Feststoffdichte kann die makroskopische Größe Porosität des Holzes bestimmt werden

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{mP}}{\rho_{oP}} .$$

Anders gesagt ist die Porosität gegeben als das Verhältnis von fluidem zum Gesamtvolumen. Für Buchenholz lassen sich Werte für die Porosität finden, die bei $0,7$ [6] liegen und für Buchenholzkohle gibt Mermoud [7] $0,73$ an. Im Vergleich weist Birke eine Porosität von $0,6$ [8] und ihre Holzkohle von $0,77$ [8] auf.

Detailliertere Informationen über die Struktur erhält man aus der Porendurchmesserverteilung. Die Durchmesser der vorliegenden Poren variieren über Größenordnungen. Die Einteilung der Poren erfolgt über die Kategorien Mikroporen ($< 2\text{ nm}$), Mesoporen ($2 - 50\text{ nm}$) und Makroporen ($> 50\text{ nm}$) (siehe Abb. 2.4).

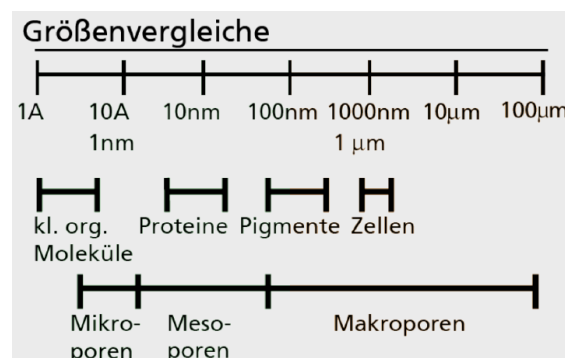


Abb. 2.4: Mikro-, Meso- und Makroporen

Experimentell lässt sich die Porendurchmesserverteilung von meso- und makroporösen Materialien über die Messung des in die Poren gepressten Quecksilbervolumens

bestimmen. Bei Drücken von 0,1 - 200 MPa können Porendurchmesser-Verteilungen im Bereich von 3,75 - 15000 nm bestimmt werden.

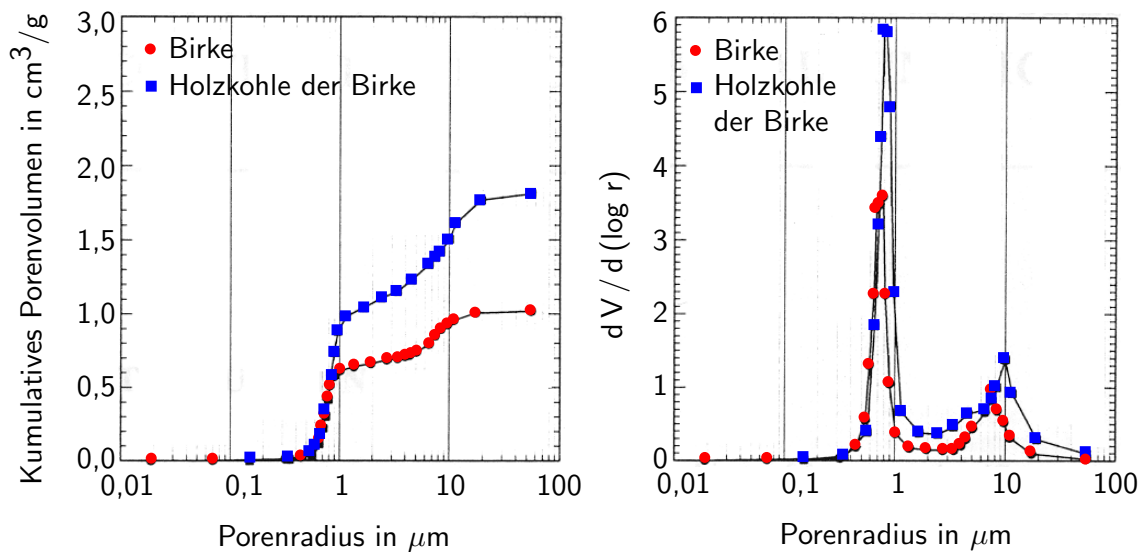


Abb. 2.5: Porendurchmesser-Verteilung für Birke und für die Holzkohle der Birke [8]

Holz zeichnet sich durch eine bimodale Porendurchmesser-Verteilung aus, deren Peaks im Makroporenbereich bei 0,5 - 1,0 μm und bei 5 - 20 μm liegen. Abbildung 2.5 veranschaulicht die Porendurchmesser-Verteilung von Birke vor und nach der Pyrolyse.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass Holz sehr heterogen aufgebaut ist und eine explizite Angabe der Feststoffmatrix als Funktion des Ortes deswegen nicht möglich ist.

Grob soll die Beschreibung der Vergasung eines Holzpartikels in **innere**, im Partikel ablaufende Prozesse, und **äussere Prozesse** eingeteilt werden.

2.3 Vorgänge im Partikelinnern

Das nun physikalisch und chemisch charakterisierte Brennstoffpartikel soll nun hinsichtlich der Vorgänge im Partikelinnern betrachtet werden. Dazu wird das Partikel einer heißen Umgebung ausgesetzt, wobei sich das Partikel durch Wärmetransport aufheizt.

2.3.1 Trocknung

Die Temperatur im Partikel steigt an und die flüssigen Bestandteile beginnen zu verdampfen und das Partikel zu verlassen. Das Gleichgewicht zwischen Dampf- und

Flüssigphase stellt sich in Abhängigkeit von Temperatur und im Falle poröser Medien auch von der Geometrie des Porensystems und den Anziehungskräften zwischen den Wassermolekülen und der Feststoffoberfläche (Sorption) ein. Im Holz befindliches flüssiges Wasser tritt in verschiedenen Formen auf: als an der Feststoffoberfläche adsorbiertes Wasser, als Kapillarflüssigkeit und als Haftflüssigkeit. Darüber hinaus liegt Wasser gleichzeitig dampfförmig in der Gasphase vor. Die einzelnen Formen der Feuchtesorption sind nur schwer voneinander zu trennen.

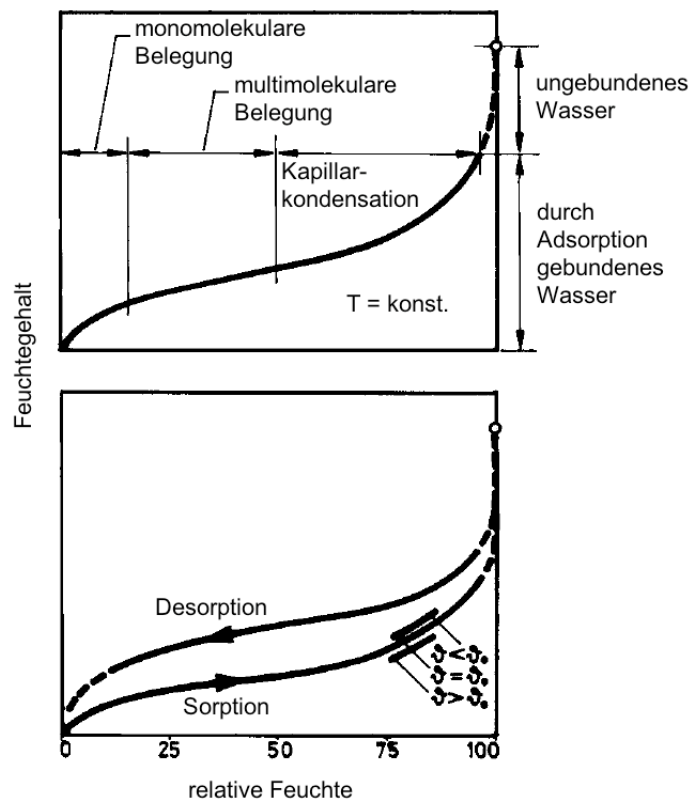


Abb. 2.6: Typische Sorptionsisotherme für hygroskopisches Gut [9]

Wie in Abb. 2.6 zu sehen ist, lagern sich die Wassermoleküle bei geringen Dampfdrücken in einer monomolekularen Schicht an der Feststoffoberfläche an. Dabei wird die Adsorptionsenthalpie, die sich aus Bindungs- und Verdampfungsenthalpie zusammensetzt, frei. Wird der Dampfdruck weiter erhöht, so lagern sich die Wassermoleküle in weiteren Schichten über der Monoschicht an, dies resultiert in einem Anstieg der Sorptionsisothermen. Hier ist die Wechselwirkung mit dem Feststoff deutlich geringer, was auf geringere Adsorptionsenthalpien hinweist. Holz weist unterschiedlich große Porendurchmesser auf und einige liegen in der Größenordnung der multi-molekularen Schichten. Diese Schichten, die sich an der gesamten Porenwand ausbilden, kollidieren und es kommt zur Kapillarkondensation bei weiter steigendem Dampfdruck.

Auf Grund der bereits beschriebenen bimodalen Porendurchmesserverteilung wird der Fasersättigungspunkt eingeführt. Dieser teilt die Poren in zwei Bereiche ein: bis zum Fasersättigungspunkt wird das Wasser hauptsächlich in den Mikroporen gebunden. Erst nach Überschreiten des Fasersättigungspunktes werden die größeren Poren bevorzugt und es erfolgt Kapillarkondensation. Der Gleichgewichtsdampfdruck liegt hier schon sehr nahe am Sättigungsdampfdruck.

Einher gehend mit den Adsorptionsisothermen verläuft die Bindungsenthalpie, die ein Maß für die vorliegende Bindungsstärke darstellt. Abbildung 2.7 zeigt den Verlauf der Bindungsenthalpie als Funktion des Feuchtegehalts.

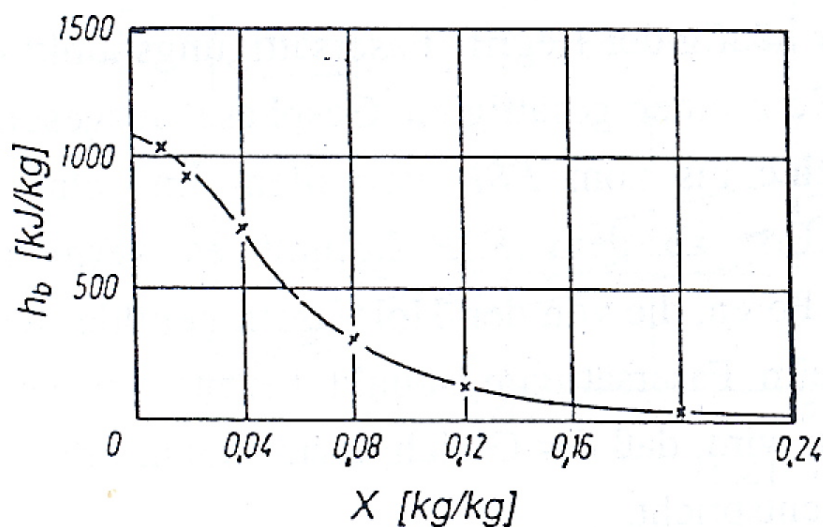


Abb. 2.7: Bindungsenthalpie [10]

2.3.2 Pyrolyse

Ein wesentlicher Schritt des Vergasungsprozesses, der zeitlich nach der Trocknung einsetzt, ist die Pyrolyse. Es ist eine große Herausforderung, die Abbaureaktionen der Pyrolyse zu beschreiben [11, 12]. Die Pyrolyse bezeichnet die thermische Zersetzung des Holzes, die ab einer Temperatur von 200°C startet und bei ca. 450 - 500°C endet. Die Pyrolyse lässt sich nach Solomon [11] in drei Schritte unterteilen: Auf Grund der erhöhten Temperaturen werden einige der Bindungen von Lignin, Zellulose und Hemizellulose geschwächt, diese brechen auf und es lösen sich kleine Fragmente (Depolymerisation). Im nächsten Schritt werden neue Bindungen zwischen den Fragmenten und den nichtflüchtigen Bestandteilen des festen Holzes gebildet (Repolymerisation). Die flüchtigen Pyrolyseprodukte werden durch Diffusion und Konvektion aus dem Partikel transportiert, wobei weitere sekundäre Reaktionen

ablaufen.

Betrachtet man die Makromoleküle getrennt voneinander [13], so beginnt die Pyrolyse mit der Zersetzung der Hemizellulose (200 - 280°C) in kürzerkettige Verbindungen. Ein zweiter Schritt umfasst die Konversion der Hemizellulose in Monomereinheiten, die sich weiter in flüchtige Komponenten zersetzen. Produkte sind Holzkohle, Teer (polyzyklische Aromaten) und Gas (CO, CO₂). Als nächster Schritt (280 - 500°C) folgt die Zersetzung der Zellulose über die Depolymerisierung zur Bildung von Holzkohle, Teer und Gas. Die Zersetzung von Lignin startet ab ca. 320°C und ist verbunden mit einem starken Anstieg des Kohlenstoffanteils in der festen Komponente.

Nach Emmons [14] werden über 200 gasförmige Produkte während der Pyrolyse von Holz gebildet und Roberts [15] berichtet von 100 Zwischenprodukten. Die auftretenden Fragmente sind nur z. T. bekannt und selbst bei Beschränkung auf die stabilen Spezies ist die Anzahl zu hoch, um sie in Pyrolysereaktionsmodellen berücksichtigen zu können. Diese Mischung aus flüchtigen Komponenten ist stark variabel in der Zusammensetzung. Sie setzt sich aus kondensierbaren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (diese werden unter dem Namen Teer zusammengefasst) und nichtkondensierbaren Gasen (CO, H₂, CH₄, CO₂, Essigsäure, Glucosan, Terpene, Aldehyde, Phenole und anderen Aromaten mit geringerem Molekulargewicht [16, 17]) zusammen.

Während der Pyrolyse laufen eine Vielzahl von Parallel- und Folgereaktionen ab, deren kinetische Daten sehr schwer zugänglich sind. Deshalb wird an Stelle der Elementarschritte oft auf sog. Lumped-Reaktionsmodelle zurückgegriffen. Dabei werden nur die wesentlichen Produkte berücksichtigt, für die die kinetischen Parameter an experimentelle Daten angepasst werden. Die Hauptprodukte dieses thermisch-chemischen Prozesses sind im Wesentlichen ein Gas, das sich hauptsächlich aus CO, CO₂, H₂, H₂O sowie CH₄ zusammensetzt, ein poröser Rückstand, die Holzkohle (eine typische Zusammensetzung ist in Tabelle 2.2 zu finden) und Teer, ein hochkomplexes Gemisch aus kondensierbaren Kohlenwasserstoffen.

Müller-Hagedorn [18] unterteilt die Pyrolysemodelle in drei Schwierigkeitsstufen. Als einfache Modelle werden jene bezeichnet, die die Biomasse als einheitlichen Stoff ansehen, womit nur zwei kinetische Parameter notwendig sind, um die Pyrolyse zu beschreiben. Genauer sind jene Modelle, die die Biomasse als Ensemble aus bis zu sieben Pseudokomponenten betrachten. Diese kommen nicht mehr mit zwei kinetischen Parametern aus, sondern verwenden bis zu 14 Parameter. Am flexibelsten einsetzbar sind aber jene Modelle, die die Hauptkomponenten (Lignin, Hemizellulose und Zellulose) getrennt voneinander betrachten. Diese lassen sich einfach auf unterschiedliche Biomassen umstellen.

Nachteil der oben genannten Pyrolysemodelle ist die Vernachlässigung der Zusammensetzung des Gases. Deshalb ist es notwendig, Modelle zu wählen, die einzelne Gaskomponenten berücksichtigen. Lohmann [19] beschreibt solche Modelle und führt eine Unterteilung in sequentielle und parallele Reaktionen ein. Petek [20] schlägt ein Modell vor, das unabhängige Parallelreaktionen für die wichtigsten Spezies (CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 und Teer) betrachtet. Insgesamt besteht das in [21] zitierte Reaktionsmodell für Buche aus 23 Reaktionen, die neben den typischen kinetischen Parametern auch die maximal entstandene Menge der verschiedenen Komponenten in der jeweiligen Reaktion verwenden. Die kinetischen Parameter beruhen auf TGA-Messungen bei linearer Aufheizung von 5 K/min.

Interessant könnten auch jene Modelle sein, die auf einer DAEM-Betrachtung beruhen [22]. DAEM steht für Distributed Activation Energy Model. Hier wird davon ausgegangen, dass eine Vielzahl von Parallelreaktionen für die Einzelkomponente ablaufen, die nicht im Detail bekannt sind. Um diese trotzdem zu berücksichtigen, wird für die Aktivierungsenergie eine Gaußsche Normalverteilung angenommen. Die Anzahl der Parameter steigt auf vier und neben der Aktivierungsenergie und dem präexponentiellen Faktor müssen auch noch die Streuung der Aktivierungsenergie (σ) und der maximal mögliche Massenanteil (Y_0) experimentell bestimmt werden.

Sehr detaillierte Pyrolysemodelle für Kohle wurden von Solomon [11], Niksa [23] und Fletcher [24] präsentiert. Das sogenannte Netzwerk-Modell (FG-DVC) zur Beschreibung der Pyrolyse von Solomon [11] basiert auf der Modellierung der chemischen Strukturänderungen von Kohle. Für diese Vorgehensweise ist die detaillierte Beschreibung der chemischen Struktur von Kohle notwendig. Die Änderungen des 3D-Netzwerkes werden mit Hilfe von statistischen Methoden berechnet. Diese Art von Modellen sind in hohem Maße rechenzeitintensiv, so dass eine Anwendung in detaillierten Partikelmodellen großer Partikel zur Zeit nicht sinnvoll machbar ist.

Die Abb. 2.8 - 2.10 zeigen Beispiele für Pyrolysemodelle. In Abb. 2.8 ist der Vorschlag für ein Reaktionsmodell für Zellulose von Shafizadeh [25] zu sehen.

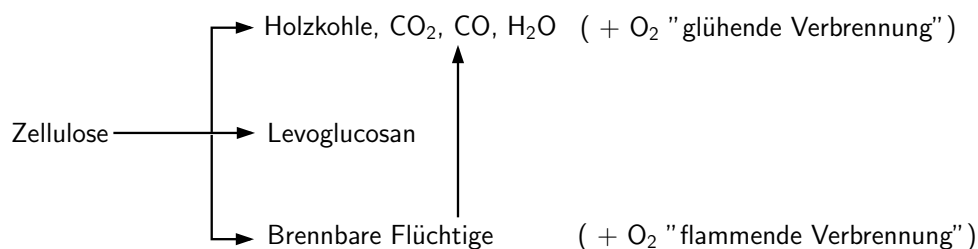


Abb. 2.8: Reaktionsmodell für die Pyrolyse von Zellulose [25]

Chan [26] schlägt ein Reaktionsmodell (Abb. 2.9) vor, bei dem neben den Primärreaktionen zu Gas, Teer und Holzkohle auch eine Sekundärreaktion des Teeres be-

trachtet wird. Darüber hinaus berücksichtigt dieses Modell auch eine Reaktion zur Beschreibung der Trocknung.

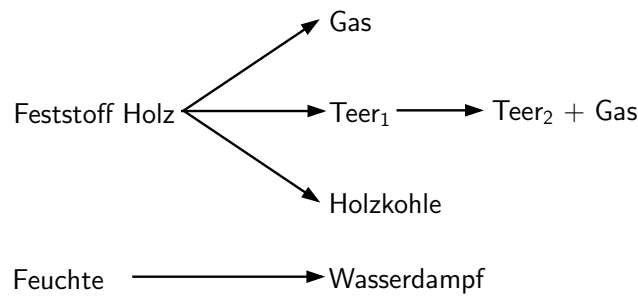


Abb. 2.9: Zwei-Schritt-Reaktionsmodell für die Pyrolyse von Holz [26]

Das in Abb. 2.10 dargestellte Reaktionsmodell wurde von Miller et al. [27] entwickelt und beschreibt die Pyrolyse von Biomasse. Dieses basiert auf sich überlagernden Reaktionen für Zellulose, Hemizellulose und Lignin und ermöglicht somit die Berücksichtigung der Zusammensetzung der Biomasse, so dass unterschiedlichste biogene Ausgangsmaterialien beschrieben werden können.

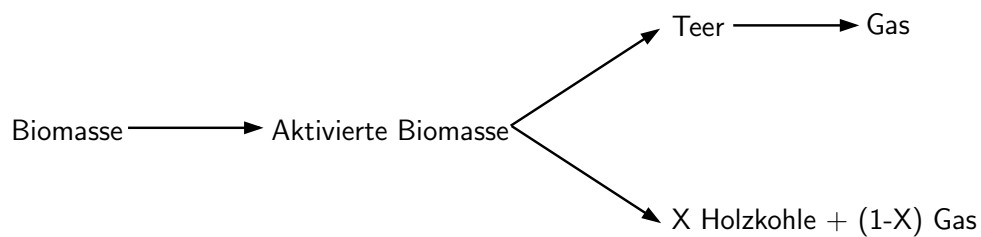


Abb. 2.10: Mehr-Schritt-Reaktionsmodell für die Pyrolyse von Biomasse [27]

Bei den abgebildeten Modellen handelt es sich um Lumped-Reaktionsmodelle (Globalreaktionen), die in ihrer Verwendung beschränkt sind auf die bei der Bestimmung der kinetischen Parameter vorliegenden Bedingungen. Folgende Größen haben Einfluss auf die Pyrolysereaktionen:

- Verweilzeit,
- Struktureffekte,
- Feuchtegehalt,
- Heizrate,
- Temperatur und
- Druck.

Demnach muss bei der Verwendung solcher Modelle sichergestellt werden, dass entsprechende Bedingungen vorliegen.

2.3.3 Heterogene Reaktionen

Als heterogene Reaktionen werden jene Reaktionen bezeichnet, bei denen neben Fluiden als Reaktanden auch Feststoffe an der Reaktion beteiligt sind. Bei der Vergasung von graphitverwandten Stoffen wie Kohle und Holzkohle wird als Vergasungsmittel Sauerstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf verwendet. Setzt man Sauerstoff ein, so muss dies understöchiometrisch in einer partiellen Oxidation zugeführt werden. Die Hauptprodukte sind dann brennbare Gase wie CO , H_2 und CH_4 . Wird Sauerstoff stöchiometrisch zugeführt, so entstehen hauptsächlich Totaloxidationsprodukte wie CO_2 und H_2O (Verbrennung).

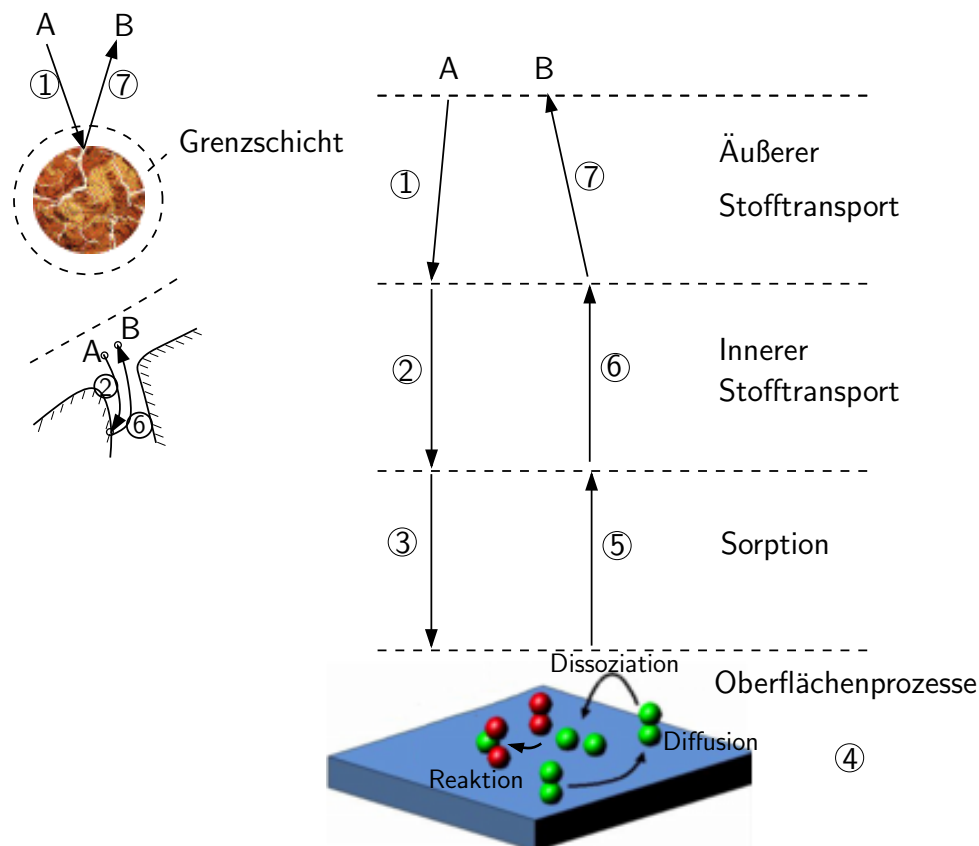


Abb. 2.11: Ablauf einer heterogenen Reaktion in 7 Schritten, reproduziert [28, 29]

In der Literatur [28, 30] wird der Ablauf einer heterogenen Reaktion in 7 Schritten unterteilt (siehe Abb. 2.11). Die Gasmoleküle des Eduktgases müssen zunächst durch die die Kugel umgebende Grenzschicht diffundieren (Schritt 1), dann durch die Poren diffundieren (Schritt 2) und erst danach kann die chemische Reaktion erfolgen. Die chemische Reaktion ihrerseits muss auch wieder in drei Teilschritte unterteilt werden: die Gasmoleküle müssen an der Oberfläche adsorbieren (Schritt 3), bevor sie chemisch reagieren (Schritt 4) können, um daraufhin wieder zu desorbieren (Schritt 5).

Bei der Analyse der Geschwindigkeit der einzelnen Schritte kann häufig ein Schritt ausgemacht werden, der geschwindigkeitsbestimmend ist. So lässt sich das Gesamtsystem stark vereinfachen, wenn z. B. der Transport im Vergleich zur Reaktion als schnell angenommen werden kann. Spielt der Transport in den Poren eine tragende Rolle, so werden häufig Porennutzungsgrade verwendet, die das Verhältnis zwischen tatsächlichem Wandlungsstrom und maximal möglichem Wandlungsstrom angeben. Diese Berücksichtigung ist nur dann nötig, wenn das poröse Partikel selber nicht modelliert wird. Deshalb ist bei der hier betrachteten Modellierung die Verwendung von Porennutzungsgraden nicht nötig.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit der Konzentration am aktiven Zentrum, einer sog. Oberflächenkonzentration, gebildet. Es resultiert eine flächenbezogene Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit. Nun ist die Oberflächenkonzentration nicht oder nur mit großem Aufwand messbar. Deshalb ist es wichtig, eine Beziehung zwischen der Messgröße Fluidkonzentration und der Oberflächenkonzentration herzustellen. Eine solche Beziehung ist durch die Adsorptionsisotherme (siehe Abb. 2.12) gegeben. Mit Hilfe der Adsorptionsisothermen können die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeiten über die Konzentration des Fluides angegeben werden. Häufig werden anstelle der Oberflächenkonzentration Bedeckungsgrade verwendet. Der Bedeckungsgrad gibt den Anteil der von einer Oberflächenspezies belegten Plätze an der Gesamtanzahl von Plätzen an.

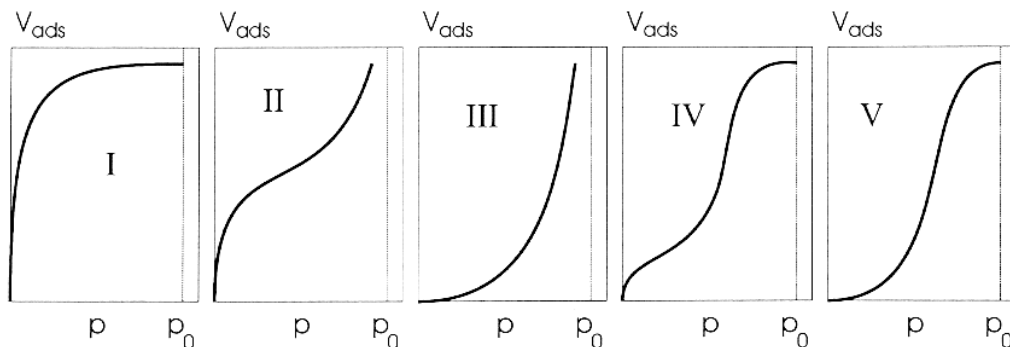


Abb. 2.12: Verschiedene Typen von Adsorptionsisothermen [9]

Die Reaktion findet am bereits angesprochenen aktiven Zentrum statt. Es ist sehr schwierig, die für die Reaktionen zur Verfügung stehenden aktiven Zentren zu bestimmen. Eine oft anzutreffende Methode ist die Ermittlung der scheinbaren spezifischen Oberfläche durch Sorptionsmessungen mit Stickstoff bei 77 K, die dann nach Brunauer et al. (BET-Methode, siehe Abb. 2.12) ausgewertet werden. Der Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, dass die Diffusion von N_2 in die Mikroporen sehr langsam abläuft und ein Gleichgewicht nur schwer zu erreichen ist [31, 32].

Es ist darüber hinaus unklar, welche Oberfläche für die Reaktion tatsächlich genutzt wird (Mikroporen, Makroporen, Verteilung von aktiven Stellen). Mermoud [7] zufolge sind die Mikroporen, die einen wichtigen Anteil an der Gesamtoberfläche ausmachen, nicht aktiv an den Vergasungsreaktionen beteiligt. Die Abschätzung des tatsächlichen Reaktionsortes ist Gegenstand der Forschung [7].

Die oben aufgeführten Schritte zur Beschreibung des Ablaufs einer heterogenen Reaktion lassen sich durch die Einführung geschwindigkeitsbestimmender Schritte stark vereinfachen. Hierbei resultiert eine effektive Reaktionsgeschwindigkeit.

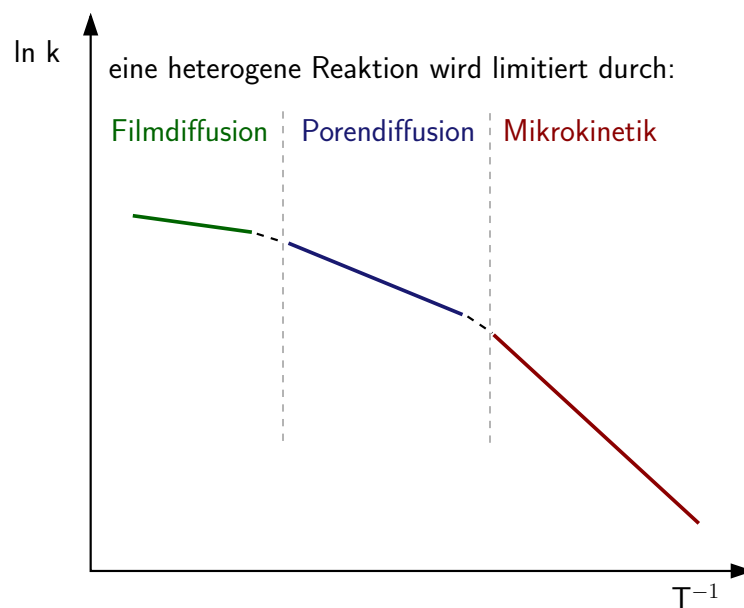


Abb. 2.13: Arrhenius-Diagramm: Effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur [33]

Das Arrhenius-Diagramm 2.13 zeigt den Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Temperatur. Für die drei aufgezeigten Temperaturbereiche limitieren unterschiedliche Phänomene den Gesamtprozess. So wirkt beispielsweise bei niedrigen Temperaturen die Reaktion als geschwindigkeitslimitierend.

Wenn der Gesamtprozess der Vergasung startend vom kalten Holzpartikel betrachtet wird, dann werden sämtliche Temperaturbereiche durchlaufen. Dies ist ein Grund, warum es nicht möglich ist, sich auf einen dieser Bereiche zu beschränken [34].

Im Zusammenhang mit Abb. 2.13 ist die Abb. 2.14 zu sehen, in der Konzentrationsverläufe des Vergasungsmittels für diese drei Temperaturbereiche dargestellt sind.

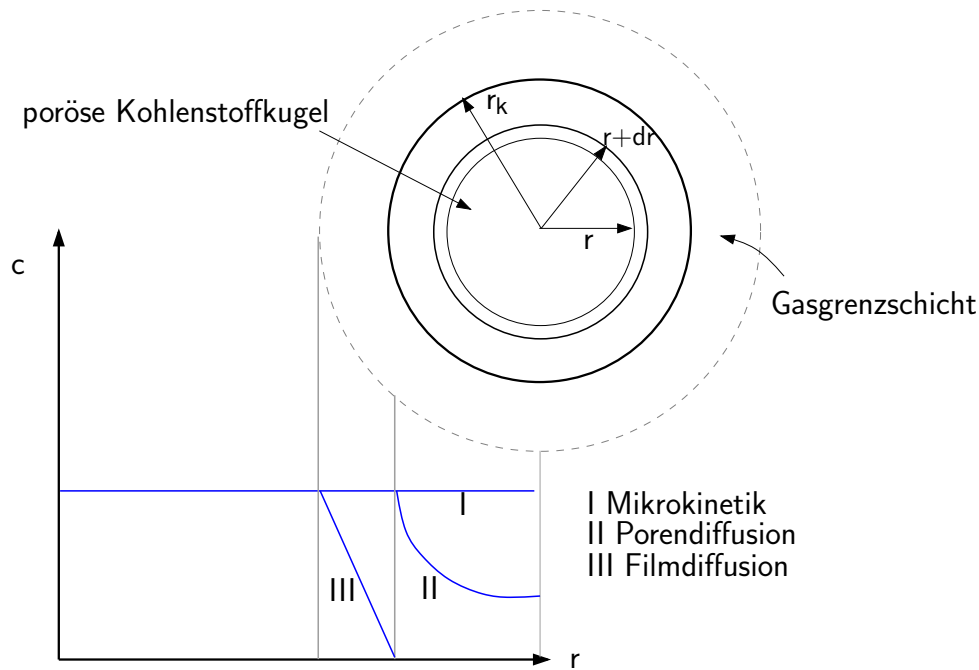


Abb. 2.14: Konzentrationsverläufe des Vergasungsmittels [30]

Für die Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter muss sichergestellt sein, dass es keinerlei Stofftransporteinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit gibt. Dies lässt sich über die Variation des Transportweges prüfen. Es darf sich keine Änderung des Reaktionsstroms bei Variation des Partikeldurchmessers oder der Gasgeschwindigkeit ergeben. Nur dann liegt der Bereich I (Mikrokinetik) vor, der in Abb. 2.14 durch eine konstante Konzentration charakterisiert ist.

Bei steigender Temperatur bilden sich Konzentrationsgradienten innerhalb des Partikels aus, die den Reaktionsstrom beeinflussen. Für den Bereich II, der durch die Porendiffusion limitiert ist, kann gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie etwa um den Faktor zwei reduziert wird (siehe Abb. 2.13).

In dem Bereich III bei sehr hohen Temperaturen liegt entweder ein erheblicher Einfluss des Transportes der Edukte in der Grenzschicht vor oder die Reaktionsgeschwindigkeit an der äußeren Oberfläche ist so hoch, dass keine Edukte mehr in das Partikel gelangen können.

Abgesehen von der Pyrolyse ist das Untermodell, das die heterogenen Oxidations- und Vergasungsreaktionen umfasst, das am schlechtesten verstandene Modell [36]. Modelle, die die heterogenen Reaktionen beschreiben, reichen von einfachen Zweischritt-Modellen, in denen Globalreaktionen für O_2 und CO_2 formuliert sind, zu sehr umfangreichen Modellen, in denen Adsorption, Desorption und Reaktionen berücksichtigt sind. Darüber hinaus sorgen die Porosität, ihre Änderung und die Änderung der aktiven Oberfläche für weitere Unsicherheiten.

In der Arbeit von Mitchell [37] werden die heterogenen Reaktionen der Kohlenstoffvergasung untersucht. Folgende Eigenschaften werden postuliert. Die Chemisorption

Reaktion				A	β	E_a
(1)	O_2	$+ 2 \text{ (se)}$	$\rightarrow 2 O(\text{se})$	$3,1 \cdot 10^{16}$	1	E_a^1
(2)	$2 O(\text{se})$	$\rightarrow O_2$	$+ 2 \text{ (se)}$	$3,7 \cdot 10^{21}$	0	602
(3)	$O(\text{se})$	$\rightarrow CO$	$+ \text{ (se)}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	0	E_a^3
(4)	CO	$+ \text{ (se)}$	$\rightarrow O(\text{se})$	$8,3 \cdot 10^{07}$	0	162
(5)	O_2	$+ 4 \text{ (sb)}$	$\rightarrow 2 O(\text{sb})$	$4,3 \cdot 10^{35}$	1	116
(6)	$2 O(\text{sb})$	$\rightarrow O_2$	$+ 4 \text{ (sb)}$	$6,0 \cdot 10^{19}$	0	322
(7)	$2 O(\text{se})$	$+ 2 \text{ (sb)}$	$\rightarrow OIM(s)$	$5,0 \cdot 10^{38}$	0	0
(8)	$OIM(s)$	$\rightarrow 2 O(\text{se})$	$+ 2 \text{ (sb)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	100
(9)	O_2	$+ OIM(s)$	$+ 2 \text{ (sb)}$			
	$\rightarrow OT(s)$	$+ O(\text{sb})$		$4,4 \cdot 10^{25}$	1	20
(10)	$OT(s)$	$+ O(\text{sb})$				
	$\rightarrow O_2$	$+ OIM(s)$	$+ 2 \text{ (sb)}$	$3,7 \cdot 10^{21}$	0	107
(11)	$OT(s)$	$\rightarrow 2 CO$	$+ 2 \text{ (sb)}$			
		$+ \text{ (se)}$	$+ CO(\text{se})$	$1,0 \cdot 10^{16}$	0	266
(12)	$2 CO$	$+ CO(\text{se})$				
	$+ \text{ (se)}$	$+ 2 \text{ (sb)}$	$\rightarrow OT(s)$	$1,0 \cdot 10^{20}$	0	100
(13)	$O(\text{sb})$	$+ \text{ (se)}$				
		$\rightarrow O(\text{se})$	$+ 2 \text{ (sb)}$	$6,0 \cdot 10^{19}$	2	46
(14)	$O(\text{se})$	$+ 2 \text{ (sb)}$				
		$\rightarrow O(\text{sb})$	$+ \text{ (se)}$	$1,4 \cdot 10^{30}$	0	373
(15)	CO	$+ \text{ (se)}$	$\rightarrow CO(\text{se})$	$6,0 \cdot 10^{07}$	0	59
(16)	$CO(\text{se})$	$\rightarrow CO$	$+ \text{ (se)}$	$1,0 \cdot 10^{16}$	0	145
(17)	O	$+ \text{ (se)}$	$\rightarrow O(\text{se})$	$S_0 : 1,0$		
(18)	$O(\text{se})$	$\rightarrow O$	$+ \text{ (se)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	500
(19)	O	$+ 2 \text{ (sb)}$	$\rightarrow O(\text{sb})$	$S_0 : 1,0$		
(20)	$O(\text{sb})$	$\rightarrow O$	$+ 2 \text{ (sb)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	103

Tab. 2.3: Reaktionsmechanismus der CO-Bildung nach Mießen [35] ($E_a^1 = (28 + 146 \cdot \Theta_{O(\text{se})})$, $E_a^3 = (358 + 114 \cdot \Theta_{O(\text{se})})$); Einheiten: A [cm, mol, s], β [-], E_a [kJ/mol].

	Reaktion		A	β	E_a
(21)	$\text{CO}_2(\text{se}) \rightarrow \text{CO}(\text{se}) + \text{O}(\text{se})$		$1,0 \cdot 10^{16}$	0	267
(22)	$\text{CO}(\text{se}) + \text{O}(\text{se}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{se})$		$3,7 \cdot 10^{21}$	0	1
(23)	$\text{CO}_2 + 2(\text{se}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{se})$		$3,1 \cdot 10^{16}$	0	E_a^{23}
(24)	$\text{CO}_2(\text{se}) \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{se})$		$1,0 \cdot 10^{16}$	0	468
(25)	$\text{O}(\text{se}) + \text{O}(\text{sb}) \rightarrow$				
	$\text{CO}_2 + (\text{se}) + 2(\text{sb})$		$4,8 \cdot 10^{20}$	0	122
(26)	$\text{CO}_2 + (\text{se}) + 2(\text{sb})$				
	$\rightarrow \text{O}(\text{se}) \text{ O}(\text{sb})$		$1,1 \cdot 10^{25}$	1	163

Tab. 2.4: Reaktionsmechanismus der CO_2 -Bildung nach Mießen [35] ($E_a^{23} = (9 + 280 \cdot \Theta_{\text{CO}_2(\text{se})})$); Einheiten: A [cm, mol, s], β [-], E_a [kJ/mol].

von O_2 läuft dissoziativ und unter Verwendung zweier aktiver Zentren ab. Die Chemisorption von CO_2 und H_2O hingegen geschieht nur auf einem aktiven Zentrum. Weiterhin können nur O-Atome dem Feststoff Kohlenstoff-Atome entziehen. Alle anderen Atome können zwar auch an der Feststoffoberfläche adsorbieren, können dann aber nur weiter rekombinieren. Die Chemisorption von Sauerstoff und die Desorption von CO und CO_2 sind dabei die ausschlaggebenden Reaktionen. Ein häufig betrachteter Parameter ist das Verhältnis von CO zu CO_2 .

Chelliah [38] untersucht in seiner Arbeit die Verbrennung von sphärischen Graphitpartikeln in einer ruhenden Umgebung. Hier wird hervorgehoben, dass die Kohlenstoffreaktionen mit Sauerstoff-Atomen die höchste Reaktionswahrscheinlichkeit aufweist, die eine Größenordnung höher ist als die der Reaktionen mit O_2 . Deshalb wird darauf hingewiesen, dass die Berücksichtigung von radikalischen Zwischenprodukten sehr wichtig ist. Da detaillierte Oberflächenreaktionen aber mit großen Unsicherheiten verbunden sind, werden in der Arbeit von Chelliah [38] semi-globale heterogene Reaktionsmodelle verwendet.

Mießen [35] präsentiert in seiner Arbeit einen detaillierten Oberflächenreaktionsmechanismus für die Koksverbrennung. Dieser ist in den Tabellen 2.3 und 2.4 abgebildet. Die Umsetzung des Restkokes vollzieht sich über die Oxidation des Kohlenstoffes mit Sauerstoff durch Oberflächenreaktionen. Der Sauerstoff adsorbiert an freien Oberflächenplätzen der Graphitoberfläche, es bilden sich Oberflächenkomplexe und Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid desorbieren in die Gasphase.

2.3.4 Homogene Gasphasenreaktionen

Die während des gesamten Vergasungsprozesses entweichenden Gase können in der Gasphase weiterreagieren [38]. Deshalb ist ein Reaktionsmechanismus, der das Knallgassystem sowie C_1 - und C_2 -Spezies umfasst, zu berücksichtigen. Die Elementarreaktionen sind für kleine Kohlenwasserstoffe gut verstanden. Sie bringen i. A. den Vorteil mit sich, dass die kinetischen Parameter im Vergleich zu Globalreaktionen immer eine physikalische Bedeutung haben und die betrachteten Reaktionsbedingungen keinerlei Beschränkungen erfahren. Reaktionsmechanismen bestehend aus Elementarreaktionen umfassen allerdings notwendigerweise eine Vielzahl von Spezies, was neben einer erhöhten Rechenzeit häufig auch numerische Probleme mit sich bringt.

Bei gefitteten kinetischen Parametern in Globalmodellen hingegen darf der Bereich, für den diese Parameter bestimmt werden, nicht verlassen werden. Da die kinetischen Parameter für die Pyrolyse (z. T. auch für die heterogenen Vergasungsreaktionen) gefittete Parameter sind, die unter Vernachlässigung von Gasphasenreaktionen bestimmt werden, erscheint es sinnvoll, die Gasphasenreaktionen in diesem Fall im Partikel nicht mit zu berücksichtigen. Die Gasphasenreaktionen in der das Partikel umgebenden Gasphase können ohne Einschränkung mitberücksichtigt werden.

2.3.5 Transportprozesse im Partikelinnern

Eine besondere Bedeutung in porösen Medien kommt den Transportprozessen zu. Diese hängen stark von der Struktur der Feststoffmatrix ab, weshalb eine gute Kenntnis Voraussetzung für die Modellierung der Transportprozesse ist. Ausführliche Informationen zum Thema Stofftransport in porösen Medien gibt es z. B. in den Monographien von Cunningham und Williams [39], Mason und Malinasukas [40] und Keil [41]. Der Aspekt der Multikomponenteneffekte wird u. a. von Krishna und Taylor [42] behandelt.

Konvektion

Die Gasströmung in porösen Medien findet ausschließlich in den Poren statt. Es soll zunächst eine einzelne Pore mit konstantem Querschnitt betrachtet werden. Der Impulsaustausch zwischen den Fluidmolekülen ändert den Gesamtimpuls des Fluids nicht, aber Molekül-Wand-Kollisionen (Wandreibung) verursachen eine Änderung des Impulses. Der charakterisierende Stoffwert ist die dynamische Viskosität des Fluides μ .

Für die stationäre laminare Strömung in zylindrischen Rohren haben Hagen und Poiseuille folgenden Zusammenhang hergeleitet

$$u = -\frac{r^2}{8\mu} \frac{dP}{dz} \quad (2.1)$$

Ähnliches konnte empirisch für die Strömung in porösen Medien gefunden werden. Henri Darcy hat im Jahre 1856 Untersuchungen des Druckverlustes im Boden durchgeführt und eine Proportionalität zwischen dem Druckverlust und der Geschwindigkeit beobachtet. Allerdings konnte dieser Zusammenhang allein aus mikroskopischen Betrachtungen bisher nicht zufriedenstellend hergeleitet werden [43]. Ähnlich wie bei der Hagen-Poiseuille-Gleichung 2.1 fließen auch hier geometrische Informationen in den Ausdruck ein, die für ein poröses Medium allerdings um einiges komplexer sind und in Kap. 4 aufgegriffen werden.

Das Gesetz von Darcy wird in vielen Fällen für poröse Medien verwendet. Dies ist allerdings nur zulässig, wenn die Filter-Re-Zahl mit $Re_F = \frac{\rho u d_{\text{pore}}}{\mu}$ (d_{pore} ist ein charakteristischer Porendurchmesser) kleiner Eins ist [44].

Diffusion

Vier Mechanismen der Diffusion im porösen Medium sind zu unterscheiden (siehe Abb. 2.15):

- molekulare Diffusion,
- Knudsen-Diffusion,
- Oberflächendiffusion und
- konfigurelle Diffusion.

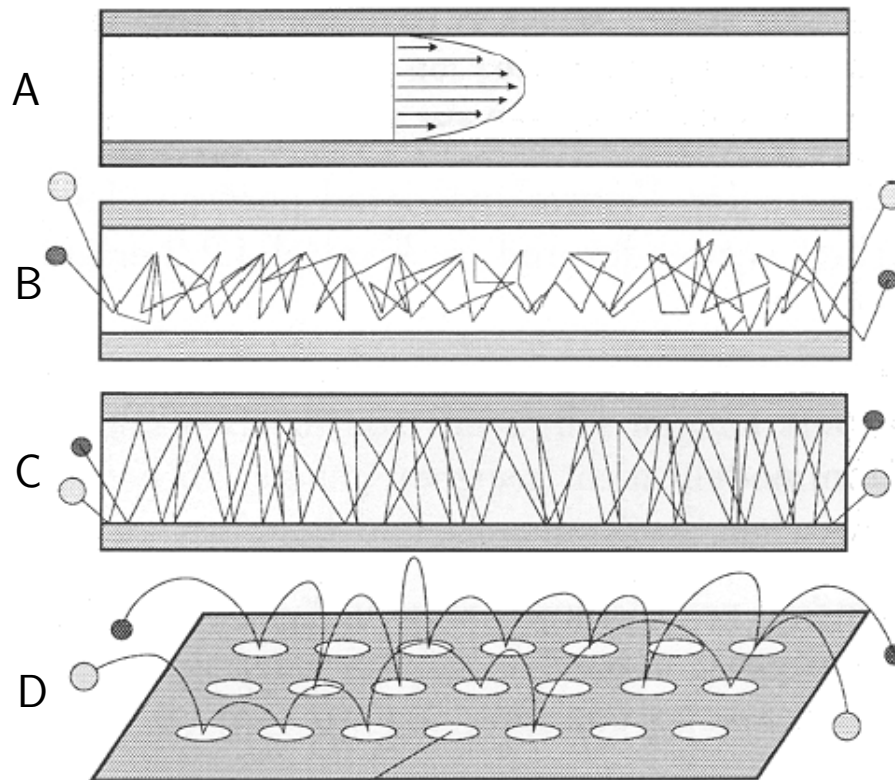


Abb. 2.15: Transportmechanismen im porösen Medium (A: Konvektion; B: molekulare Diffusion; C: Knudsendiffusion; D: Oberflächendiffusion) [41]

Die molekulare Diffusion findet in großen Poren statt, die so groß sind, dass die mittlere freie Weglänge kleiner als der Porendurchmesser ist. Die Moleküle stoßen öfter mit anderen Molekülen als mit der Wand zusammen. Für reine molekulare Diffusion dürfen keine Stöße mit der Wand vorkommen.

Sind die Poren kleiner als die mittlere freie Weglänge, so tritt Knudsen-Diffusion auf. Die Moleküle stoßen häufiger mit der Porenwand zusammen als mit anderen Molekülen. Für reine Knudsen-Diffusion dürfen nur Stöße mit der Wand auftreten.

Die Oberflächendiffusion tritt bei adsorbierten Spezies auf, wenn diese sich lateral auf der festen Oberfläche bewegen können. Die Oberflächendiffusion ist stark von der Temperatur abhängig und sie ist sehr schwer experimentell zu quantifizieren. Diese Art der Diffusion wird beispielsweise für die Feuchte berücksichtigt, wenn die Feuchte nur geringe Werte annimmt und sich somit kein zusammenhängender Flüssigkeitsfilm bildet.

Man spricht von konfigureller Diffusion, wenn Moleküldurchmesser und Porendurchmesser in der gleichen Größenordnung sind. Es handelt sich hierbei um starke Wand-Molekül-Wechselwirkungen.

Wärmetransport

Die Wärmetransportmechanismen, die im porösen Medium auftreten, sind die Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung. Für die feste Phase wird die Wärmeleitung berücksichtigt, während für fluide Phasen Wärmeübergang (Kombination aus Konvektion und Wärmeleitung) anzusetzen ist. Auch hier ist die Kenntnis der Porenstruktur notwendig. Bei bekannter Struktur des Porensystems kann der Wärmetransport als Kombination dieser Prozesse einfach bestimmt werden.

Die Energiebilanz wird unter Annahme eines thermischen Gleichgewichts der Phasen aufgestellt, d. h., dass die Wärmeleitung alle drei Phasen berücksichtigen muss. Das Gesetz von Fourier gilt für eine Phase und verwendet den Stoffwert Wärmeleitfähigkeit. Dieser Ansatz wird auf das poröse Medium übertragen. Der Stoffwert wird dabei so modifiziert, dass dieser nicht nur die Wärmeleitung in den drei Phasen, sondern auch die Strahlung im porösen Medium mitmodelliert. Es gibt sehr unterschiedliche Ansätze den Stoffwert für dieses auf das poröse Medium angepasste Modell zu bestimmen [8, 44].

2.3.6 Partikelstruktur

Die Struktur eines Holzpartikels besteht aus einer dreidimensionalen Feststoffmatrix, die so komplex ist, dass sie nicht explizit als Funktion des Ortes angegeben werden kann. Darüber hinaus ändert sich die Feststoffmatrix während des Vergasungsprozesses. Während der thermo-chemischen Abläufe gibt es jeweils grundlegende Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Holzpartikels. Bei großen Partikeln laufen diese Prozesse außen zunächst deutlich schneller ab als im Inneren des Partikels, so dass Spannungen verursacht werden. Dies führt zu Rissbildungen und zum Aufbrechen der Feststoffmatrix. Häufig kann gleichzeitig ein Schrumpfen des Partikels beobachtet werden. Die Feststoffmatrix ist demnach nicht nur dreidimensional, sondern zeigt während des Vergasungsprozesses auch transientes Verhalten.

Zur Charakterisierung der Porenstruktur werden makroskopische Größen wie die Porosität verwendet. Wichtige Größen sind auch die spezifische innere Oberfläche und die Porendurchmesserverteilung. Diese sind eng miteinander verknüpft. Die Porosität gibt den Anteil des Fluidvolumens zum Gesamtvolumen an. Durch die Pyrolyse und die heterogenen Reaktionen wird der Feststoff selbst umgesetzt und dadurch

steigt die Porosität an. Es kann aber auch gleichzeitig das Partikel schrumpfen, so dass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

Für die Bestimmung der effektiven Transportstromdichten für Energie und Speziesmassen werden Informationen über die Porenstruktur benötigt. Darüber hinaus beeinflusst die innere Oberfläche des Partikels maßgeblich die Oberflächenchemie. Eine gute Modellierung der Partikelstruktur ist deshalb unbedingt notwendig. Es gibt verschiedene Modelle zur Beschreibung der Porenstruktur. Die beiden naheliegendsten sollen hier kurz vorgestellt werden.

Eine Kategorie von Porenmodellen umfasst die Vorstellung, dass die Poren der Feststoffmatrix als Zylinderbündel mit entweder gleichen oder unterschiedlichen Durchmessern beschrieben werden können. Ein sehr bekanntes Modell dieser Kategorie ist das Random Pore Model von Wakao und Smith [45]. Dieses geht von einer bidispersen Porenstruktur (Mikro- und Makroporen) aus mit einer Zufallsverteilung der Porendurchmesser. Die Diffusion setzt sich dann aus den Anteilen in den Mikro- und Makroporen zusammen.

Die andere Kategorie bilden die Modelle, die eine Kugelstruktur annehmen. Das Dusty Gas Model z. B. basiert auf der Idee, den Feststoff als eine Matrix einzelner feststehender inerter Staubpartikeln aufzufassen. Diese im Raum verteilten Moleküle bilden eine Pseudo-Spezies mit unendlich großer Masse. Das Modell basiert auf den Boltzmann-Gleichungen. Es berücksichtigt die molekulare Diffusion, die Knudsendiffusion, die Oberflächendiffusion und die Konvektion.

Es ist bekannt, dass die Bedingungen während der Pyrolyse wie Heizrate, Temperatur, Druck und Verweilzeit Einfluss auf die Morphologie der entstandenen Holzkohle sowie auf die Reaktivität während der Vergasung haben [7]. Auf Grund der hohen Anzahl an Variationsmöglichkeiten und der komplexen Struktur von Holz lässt sich aber kein einheitlicher Zusammenhang herstellen. Es ist nicht klar, ob der Einfluss auf die Reaktivität allein auf die veränderte Größe der spezifischen inneren Oberfläche zurück zu führen ist oder ob auch andere Parameter (wie z. B. der Ascheanteil, die Zusammensetzung der entstandenen Holzkohle) eine Rolle spielen. Darüber hinaus zeigen experimentelle Untersuchungen [7, 46], dass sich die Morphologie während der Vergasung von Holzkohle weiter verändert (siehe Abb. 2.16).

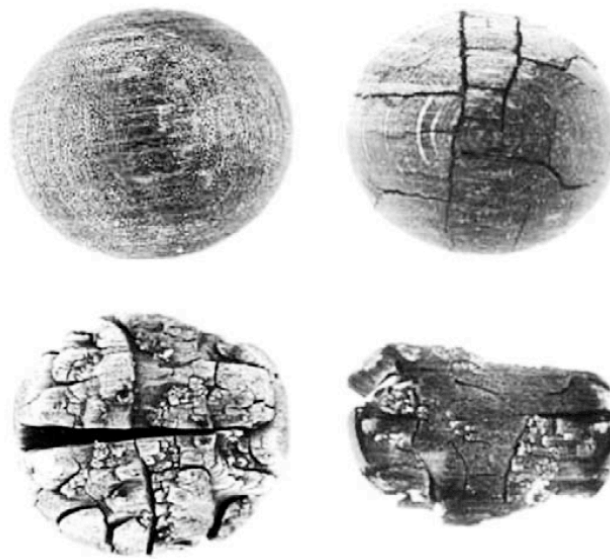


Abb. 2.16: Makroskopische Änderungen während der Vergasung (0 %, 20 %, 50 %, 70 % Umsatz) [7]

Der Umsatz X mit $X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_{\text{Asche}}}$ über t verläuft während der Vergasung sowohl bei Einsatz von CO_2 als auch H_2O nahezu linear. Nimmt man an, dass die Reaktivität ausschließlich auf die Größe der inneren Oberfläche zurückzuführen ist, bedeutet dies, dass die innere Oberfläche des Holzes während der Vergasung stark ansteigt. Dieses Verhalten ist ganz anders als bei Kohle, bei der die Oberfläche zunächst ansteigt und nach Erreichen eines Peaks (bei ca. 50 % Umsatz) stark absinkt. Erklärt wird dieses Verhalten der Holzkohle durch ihr regelmäßiges Netzwerk aus längsangeordneten Kanälen [47] (siehe Abb. 2.17). Das führt zu einer regelmäßigen Abnahme der Zellwände ohne frühzeitige Koaleszenz. Manocha [48] hat in seiner Arbeit die Bildung von Poren in den Wänden, die zu einer Vergrößerung der Oberfläche führen, beschrieben. Es gibt einige Ansätze, diese Phänomene der Oberflächenveränderung zu beschreiben. Für Kohle werden statistische Methoden (Discrete Random Pore Model) angesetzt [49], die aber für Holzkohle zu schlechten Ergebnissen führen.

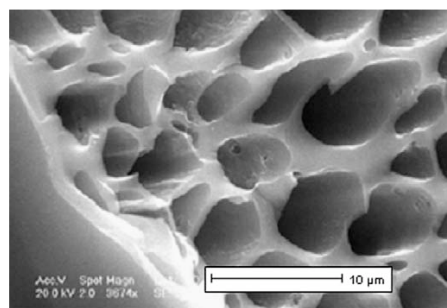


Abb. 2.17: SEM von Holzkohle [7]

2.4 Vorgänge in der Umgebung des Partikels

Als äußere Prozesse sind die Prozesse zu verzeichnen, die in der Umgebung des Holzpartikels ablaufen. Das Partikel kann sich in einer ruhenden Umgebung befinden oder angeströmt werden. Neben den Transportprozessen sind auch die Gasphasenreaktionen zu berücksichtigen. Es handelt sich stets um eine heiße Umgebung, die auf Grund der während der Pyrolyse und Vergasung austretenden Spezies selber chemisch reaktiv sein kann.

In der Untersuchung der Verbrennung von Schwarzlaugepartikel von Järvinen et al. [50, 51] konnten zwei verschiedene Flammenstrukturen für die Umgebung beobachtet werden. Für geringe Anströmgeschwindigkeiten, hohe O_2 -Konzentrationen und hohe Temperaturen gehen die Autoren von einer dünnen Flammenschicht aus, die mit dem Zwei-Film-Modell (Abb. 2.18) nach Beck [52] beschrieben werden kann, während bei hohen Geschwindigkeiten ein klassisches Ein-Film-Modell (Abb. 2.18) ausreichend ist. Da die Ausbildung der Flamme aber nicht nur von der Geschwindigkeit, sondern auch vom Umsatz des Partikels abhängt, könnte es auch Übergänge zwischen den beiden Modellen geben.

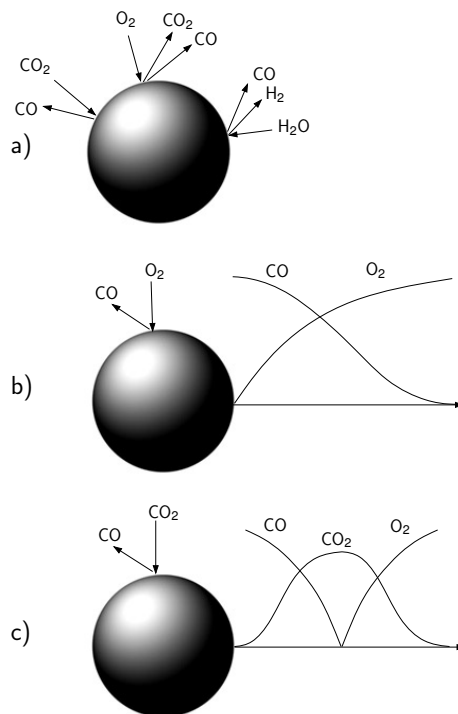


Abb. 2.18: a) Ein-Film- und b) Zwei-Film-Modell

Die Untersuchungen der Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht eines pulvrigen Kohlepartikels von Mitchell et al. [37] zeigen, dass kaum CO_2 in der Grenzschicht gebildet wird, so dass auch der Temperaturanstieg auf Grund der CO -Oxidation

gering ist. Aus diesem Grund wird die Verwendung des Ein-Film-Modells für eine derartige Modellierung als ausreichend angesehen.

Je nach Anströmgeschwindigkeit wird das entstandene CO mit dem Oxidationsmittel in einer partikelumhüllenden Flamme weiterreagieren oder aber einfach abtransportiert werden. Wenn sich eine Flamme in der Gasphase ausbildet, werden Teile des entstandenen CO₂ zur Partikeloberfläche diffundieren und dort mit Graphit reagieren und noch mehr CO produzieren. Es kann demnach eine starke Kopplung zwischen homogenen und heterogenen Reaktionen vorliegen [53].

Um diese Vorhersage des korrekten Filmmodells zu umgehen, werden hier die Bilanzgleichungen für Masse und Energie an den Phasengrenzen formuliert. Dies ist für Masse und Energie noch möglich, allerdings gibt es große Probleme bei der Betrachtung des Impulses. Eine Reihe von Arbeiten haben sich mit den Randbedingungen zwischen porösen Medien und Gasen beschäftigt [54–56].

Aus analytischen Untersuchungen für vereinfachte Bedingungen [36] ergeben sich für die stationäre Lösung, ähnlich wie bei chemisch reaktiven Gasströmungen, zwei Grenzfälle. Dazu werden zwei Zeitskalen eingeführt: eine hängt mit der Fluidbewegung zusammen und die andere mit der chemischen Reaktion. Die Wechselwirkung dieser beiden Zeitskalen lässt sich über die Damköhler-Zahl (Da) beschreiben, die das Verhältnis der charakteristischen Zeit der Fluiddynamik zur charakteristischen Zeit der chemischen Reaktion angibt. Geht die Da-Zahl gegen ∞ , so sind die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr schnell und man kann davon ausgehen, dass die chemische Reaktion in einer schmalen Flammenschicht (flame sheet) stattfindet. Ist die Da-Zahl hingegen nahe Null, so sind die chemischen Reaktionen langsam verglichen mit der Fluidströmung. Man spricht von eingefrorener Strömung, was bedeutet, dass die Fluidpartikel keinerlei Änderung der chemischen Zusammensetzung erfahren. Ist die Da-Zahl in der Größenordnung von Eins, so treten signifikante Wechselwirkungen zwischen chemischen Reaktionen und Fluiddynamik auf. In diesem Fall können keine Vereinfachungen für diese beiden Prozesse angenommen werden.

Im Falle fester Partikel gibt es noch weitere Einflüsse, die instationäres Verhalten hervorrufen. Schaut man auf die Oberfläche des Partikels, so gibt es Einflüsse sowohl durch die Gasphasen- als auch durch die Oberflächenreaktionen. Es sind Grenzfälle vorstellbar, in denen nur Oberflächenreaktionen zu berücksichtigen sind oder Oberflächenreaktionen mit einer abgelösten partikelumhüllenden Flamme. Transientes Verhalten ist zu erwarten, wenn die charakteristische Zeit des Rückgangs der Oberfläche in einer ähnlichen Größenordnung ist wie die anderen charakteristischen Zeiten.

Zusammenfassend können die Vorgänge bei der Vergasung von Holz mit folgender Abbildung (Abb. 2.19) dargestellt werden.

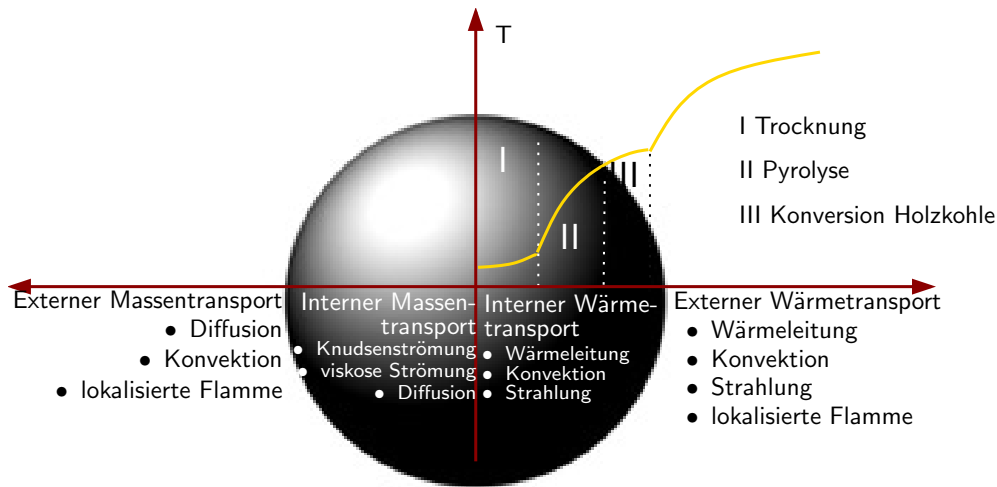


Abb. 2.19: Zusammenfassung der während der Vergasung ablaufenden internen und externen Prozesse [51]

2.5 Literaturüberblick spezieller Partikelmodelle

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die eine Übersicht über bereits vorhandene Partikelmodelle zusammengestellt haben [8, 21, 51, 57]. Diese enthalten eine Klassifizierung nach den verwendeten Modellen für das poröse Medium. Das vorrangige Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Notwendigkeit einer Kopplung des Partikelmodells mit der umgebenden Gasphase. Deshalb soll sich der Literaturüberblick auf diese Modelle beschränken und nicht das wiederholen, was schon an anderer Stelle mehrfach erwähnt wurde.

Dazu werden hier zunächst zwei große Kategorien unterschieden, die sich ganz erheblich unterscheiden:

- Partikelmodelle für kleine Partikel (Durchmesser < 1 mm) und
- Partikelmodelle für große Partikel (Durchmesser ≥ 1 mm).

Partikelmodelle für kleine Partikel, die zur ersten Kategorie zählen, lassen sich stark vereinfachen durch die berechnete Annahme, dass sämtliche Eigenschaften des Partikels als homogen betrachtet werden können. Dies hat zur Folge, dass die zeitliche Änderung der abhängigen Variablen im porösen Medium mit Hilfe gewöhnlicher Differentialgleichungen bestimmt werden kann. Das poröse Medium lässt sich demnach mit sehr wenigen Gleichungen beschreiben. Dies eröffnet die Möglichkeit, die umgebende Gasphase im Detail mit zu betrachten. Einige Arbeiten [36–38, 53, 58–62] haben sich genau mit dieser Problematik beschäftigt.

Ein zweidimensionales Modell wird nur in den Arbeiten von Raghavan et al. und Lee et al. [61, 62] präsentiert, alle anderen Arbeiten basieren auf eindimensionalen Modellen.

In der Arbeit von **Chelliah 1996** [38] wird der Einfluss der Porosität und der Strahlung auf die Verbrennung von sphärischen Graphitpartikeln ($200 - 2000 \mu\text{m}$) in einer ruhenden Umgebung untersucht. Das Modell ist stationär und eindimensional. Es werden zwei verschiedene semi-globale heterogene Reaktionsmodelle (für poröse und nicht-poröse Partikel) für die Oberflächenreaktionen betrachtet, die beide auch reaktive Zwischenprodukte (Radikale) berücksichtigen. Um die Effekte der spezifischen Oberfläche genauer untersuchen zu können, schlägt Chelliah vor, das poröse Medium mitzumodellieren und an die Gasphase zu koppeln. Die Struktur der Flamme in der Umgebung erstreckt sich vom klassischen Ein-Film- zum Zwei-Film-Typ [38], d. h. dass die Verwendung von einfachen empirischen Ansätzen, die von einem Ein-Film-Modell ausgehen, zu signifikanten Ungenauigkeiten führen können.

Chelliah et al. 1996 [53] betrachten die Oxidation von Graphit in einer laminaren Staupunktströmung in einer stationären 1D-Formulierung unter Verwendung detaillierter homogener und semi-globaler heterogener Mechanismen. Sie untersuchen verschiedene Bedingungen (für strain rate, Oxidationsmittel, Druck, Dichte des Graphits). Bei Temperaturen von $T \approx 2000 \text{ K}$ (feuchter Luftstrom mit einer strain rate von 110 s^{-1}) können klassische Zwei-Film-Strukturen beobachtet werden. Lös- und Zündphänomene werden nicht vernünftig repräsentiert, so dass die Autoren die Notwendigkeit detaillierter heterogener Reaktionsmechanismen und eine bessere Beschreibung der spezifischen inneren Oberfläche betonen.

Die Gruppe von **Lee 1995** [36] bearbeitet die Modellierung der Zündung und Oxidation eines Kohlenstoff-Partikels ($100 - 2000 \mu\text{m}$). Sie verwenden ein transientes eindimensionales Modell mit einem umfangreichen Gasphasenmodell und einem 5-Schritt-Reaktionsmodell für die heterogenen Reaktionen. Untersucht wird die Abnahme des Partikeldurchmessers, die als weitere charakteristische Zeit eingeführt wird. Für das Partikel wird eine Energiebilanz gelöst, die nur den Speicherterm und die Wärmeleitung umfasst. Die Durchmesseränderung des Partikels wird über eine Bilanz der Masse an der Oberfläche berücksichtigt. Sie können zeigen, dass kleine Partikel (100 und $200 \mu\text{m}$) in einer Verbrennungsumgebung transientes Verhalten zeigen und sich zu keinem Zeitpunkt quasi-stationär verhalten. Große Partikel ($2000 \mu\text{m}$) hingegen zeigen nach einer anfänglichen transienten Phase ein durch die Diffusion kontrolliertes quasi-stationäres Verhalten, das zum Schluss noch einmal transient wird. Der Einsatz transientser Modelle ist sowohl für kleine als auch große Partikel notwendig. Darüber hinaus kann gezeigt werden, dass die Berücksichtigung von Radikalen in den Reaktionsmodellen essentiell ist.

1996 untersucht die Gruppe um **Lee** [61] die transiente reaktive 2D-Strömung um ein Kohlenstoffpartikel ($200\ \mu\text{m}$). Die Simulationen zeigen sowohl für eine ruhende als auch für eine konvektive Umgebung ($\text{Re} = 1$ bzw. $\text{Re} = 10$) endliche Damköhler-Effekte. Abhängig von der Re-Zahl findet entweder langsame Vergasung ($\text{Re} = 1$), bei der weder die Oberflächenreaktionen noch der molekulare Transport alleine limitierend wirken, oder schnelle Vergasung statt, bei der eine Limitierung durch die Oberflächenreaktionen vorliegt. Außerdem werden Berechnungen eines porösen Kugelbrenners für $\text{Re} = 1$ durchgeführt, in denen, abgesehen von der Zündung, nahezu kugelsymmetrische Verhältnisse vorliegen.

Gurgel Veras et al. 1999 [59] untersucht, ob die Teilschritte Pyrolyse und Oxidationsreaktionen während der Verbrennung von Kohle überlappen. Gelöst werden transiente, eindimensionale Differentialgleichungen innerhalb und außerhalb des Partikels, die an der Oberfläche gekoppelt sind. Es wird angenommen, dass die Koksverbrennung nur an der Oberfläche stattfindet. Die Autoren finden heraus, dass bei Einsatz von Kohle bei Gastemperaturen von bis zu 1400 K und Luftatmosphäre, die Schritte Pyrolyse und heterogene Reaktionen deutliche Überlappungen zeigen. Anders verhält sich dies bei niedrigeren Sauerstoffanteilen in der Umgebung (7 % Massenanteile), wo sich ein stetiger Anstieg der Verbrennungsrate ergibt und das Überlappen deutlich reduziert ist. Bei Einsatz von Holz wird von nahezu sequentiell ablaufenden Prozessen ausgegangen.

Die Gruppe von **Mitchell 1990** [37] untersucht den Effekt der CO-Konversion in der Grenzschicht von Kokspartikeln ($100\ \mu\text{m}$). Modelliert haben sie dies mit einem quasi-stationären, kugelsymmetrischen, eindimensionalen Gleichungssystem für die umgebende Gasphase mit den abhängigen Variablen radiale Geschwindigkeit u , Temperatur T und den Massenanteilen Y_i . Es werden Elementarreaktionen für die Gasphase und die Oberflächenreaktionen berücksichtigt. Sie können zeigen, dass bei Gastemperaturen im Bereich von 1500 - 1700 K und Sauerstoffanteilen kleiner gleich 12 % die Reaktionen von CO zu CO_2 in der Grenzschicht nur eine sehr geringe Rolle spielen, so dass Ein-Film-Modelle sinnvoll einsetzbar sind. Für Partikeltemperaturen kleiner 1700 K müssen die Oberflächenreaktionen die CO_2 -Bildung berücksichtigen. Darüber hinaus wird angedeutet, dass bei Sauerstoffanteilen größer 12 % und Temperaturen in der Gasphase größer 1700 K die CO_2 -Produktion in der Gasphase eine wichtige Rolle spielen muss.

Große Partikel (zweite Kategorie) weisen während der Vergasung definitiv räumlich unterschiedliche Werte auf und bei deren Modellierung kann nicht von konstanten Eigenschaften im Partikel ausgegangen werden. Auf Grund dieser Tatsache ist der einhergehende Rechenaufwand zur Beschreibung des Partikels größer. Um den Gesamtrechenaufwand in Maßen zu halten, werden häufig für diese Modelle die Details der Umgebung vernachlässigt. Es sind nur zwei Modellierungsansätze

bekannt [60, 63], die die umgebende Gasströmung mitmodellieren. In den anderen Modellen werden stattdessen empirische Zusammenhänge verwendet, die die Informationen der umgebenden Gasphase über die Randbedingungen berücksichtigen (Ein-Film- und Zwei-Film-Modell) [7, 8, 21, 50, 51, 57, 64].

In den Untersuchungen von **Reinelt et al. 1998** [63] geht es allerdings nicht um ein Einzelpartikel, sondern um ein Festbettmodell in einer Staupunktströmung. Aufgestellt wird ein eindimensionales Modell, dass Stoff- und Wärmetransport im Festbett und in der Umgebung löst. Das Festbett besteht aus Kohlenstoffpartikeln. Es wird eine homogene Gasphasenreaktion in der freien Gasströmung und heterogene Reaktionen im Festbett berücksichtigt (jeweils Globalreaktionen). Untersucht werden im Speziellen die Zünd- und Löscheffekte. Zündung kann sowohl auf Grund von homogenen als auch heterogenen Reaktionen auftreten, die zu Diskontinuitäten in den stationären Lösungen führen können. Das Auftreten der Diskontinuitäten ist von der Wasserdampfkonzentration und der Sauerstoffkonzentration abhängig.

Gremyachkin et al. 2002 [60] verwenden ein stationäres Modell zur Berechnung der Verbrennung von Kohlenstoff. Stoff- und Wärmetransport innerhalb und außerhalb des Partikels werden berücksichtigt. Das diffusionslimitierte Regime wird hinsichtlich der Existenz von Lösungen untersucht. Dieser Bereich, in dem Lösungen existieren, kann in zwei Unterbereiche unterteilt werden. In einem findet die Reaktion nur in einer schmalen Schicht an der Oberfläche statt und in dem anderen reagiert Kohlenstoff mit O_2 im ganzen Partikel. Im ersten Fall tritt nur CO als Produkt auf, während im zweiten Bereich sowohl CO als auch CO_2 gebildet wird.

In dieser Arbeit stehen die großen Partikel im Vordergrund und es wird die Notwendigkeit der Mitmodellierung der Gasphase bei der Vergasung untersucht.

Mathematische Modellierung eines Fluides

In diesem Kapitel werden die klassischen Transportgleichungen im Rahmen der Kontinuumsmechanik hergeleitet. Diese sind nur dann geschlossen lösbar, wenn die Fluideigenschaften (z. B. Viskosität, Dichte, Diffusivität,...) und die Anfangs- und Randbedingungen bekannt sind. Die Ansätze für die mikroskopischen Transportphänomene werden in diesem Kapitel beleuchtet, während die Anfangs- und Randbedingungen Thema des Kap. 5 sind. Kap. 3 präsentiert das Gleichungssystem für die Gasströmung in der Umgebung des Partikels und bildet darüber hinaus die Basis für das folgende Kapitel (Kap. 4), das auf die Beschreibung poröser Medien eingeht.

3.1 Kontinuumsansatz in der Fluidmechanik

Allgemein lässt sich die Bilanz für ein betrachtetes Bilanzgebiet wie folgt angeben

$$\text{Speicherung} = \text{Transport} + \text{Wandlung} .$$

Der Speicherterm wird durch wegunabhängige Zustandsgrößen beschrieben, die zu jedem Zeitpunkt angegeben werden können. Auf der rechten Seite stehen Prozessgrößen, die beschreiben, durch welchen Prozess die Zustandsänderung erfolgt.

Die differentiellen Bilanzgleichungen werden herangezogen, um verschiedene Feldgrößen in Raum und Zeit zu beschreiben. In diesem Kapitel sollen die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Masse der Komponenten aufgestellt werden. Diese werden in Tensornotation angegeben.

Die zeitliche Änderung der Dichte $\varrho\psi$ einer physikalischen Größe ψ in einem materiellen Volumen lässt sich mit der folgenden allgemeinen Bilanz beschreiben

$$\frac{d}{dt} \int_V \varrho\psi(\mathbf{x}, t) dV = - \int_{\partial V} \boldsymbol{\phi}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA + \int_V (\varrho\pi_{\text{in}}(\mathbf{x}, t) + \varrho\pi_{\text{ex}}(\mathbf{x}, t)) dV .$$

Die Änderung von ψ im Volumen ergibt sich aus dem Fluss ϕ der Größe ψ durch die materielle Oberfläche des Volumens (mit dem Normalenvektor $\mathbf{n}$) (erster Term der rechten Seite) sowie der Produktion dieser Größe im Volumen (zweiter Term der rechten Seite) und der Zufuhr dieser Größe in das Volumen (dritter Term der rechten Seite). Unter dem Begriff Produktion werden Terme zusammengefasst, die sich als innere Quellen verstehen lassen, mit Zufuhr dagegen werden solche Quellen von ψ bezeichnet, die sich aus der Umgebung speisen, aber nicht im Fluss ϕ enthalten sind. Die Unterscheidung ist nicht immer eindeutig [65].

Die integrale Bilanzgleichung lässt sich in eine lokale Bilanzgleichung überführen, wenn die beteiligten Funktionen im betrachteten Gebiet definiert sind und die ersten Ableitungen existent und stetig sind.

Die zeitliche Änderung einer physikalischen Größe in einem materiellen Volumen lässt sich durch die zeitliche Änderung der physikalischen Größe in einem raumfesten Volumen und dem konvektiven Fluss aus diesem Bilanzvolumen heraus beschreiben (Reynoldssches Transporttheorem)

$$\frac{d}{dt} \int_V \varrho \psi(\mathbf{x}, t) dV = \int_V \frac{\partial \varrho \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{\partial V} \varrho \psi(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA .$$

Unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes erhält man darüber hinaus aus den Oberflächenintegralen Volumenintegrale und unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit vom Integrationsgebiet folgt die allgemeine Bilanzgleichung in differentieller Form

$$\frac{\partial \varrho \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\phi(\mathbf{x}, t) + \varrho \psi(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) + \varrho \pi_{\text{in}}(\mathbf{x}, t) + \varrho \pi_{\text{ex}}(\mathbf{x}, t) . \quad (3.1)$$

Die Änderung der physikalischen Größe bilanziert sich mit der Divergenz des diffusiven und des konvektiven Flusses sowie mit der Produktion und der Zufuhr. Verschwindet der Produktionsterm einer physikalischen Größe, so handelt es sich um eine Erhaltungsgröße und die Bilanz wird Erhaltungssatz genannt. Bei einem Einkomponentenmaterial trifft dies für Masse, Impuls und Energie zu. Bei einer Mischung dagegen muss man berücksichtigen, dass ein Austausch dieser Größen zwischen den Komponenten möglich ist. Daher liegen bei den Gleichungen für die Komponenten im Allgemeinen keine Erhaltungssätze, sondern Bilanzgleichungen mit Austauschtermen vor.

Häufig wird die materielle Ableitung einer Größe ψ eingeführt, um eine kompaktere Schreibweise der Bilanzgleichungen zu ermöglichen

$$\frac{D\psi}{Dt} \equiv \frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \psi . \quad (3.2)$$

Im Folgenden wird die allgemeine Bilanzgleichung (Glg. 3.1) auf die Bilanzgrößen Gesamtmasse, Komponentenmassen, Impuls und Energie angewendet.

3.1.1 Massenbilanz

Bei der Bilanzgleichung für die Gesamtmasse entspricht die Dichte ϱ der Größe $\varrho\psi$, so dass ψ gleich Eins ist. Alle anderen Größen (ϕ , π_{in} und π_{ex}) sind Null.

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho \mathbf{v}) . \quad (3.3)$$

Die Gesamtdichte ist die Summe der Partialdichten der einzelnen Komponenten $\varrho = \sum_{i=1}^{\text{NS}} \varrho_i$ mit NS gleich der Anzahl der Spezies.

3.1.2 Komponentenmassenbilanzen

Mit dem Massenanteil Y_i der Komponente i , der Diffusionsstromdichte $\mathbf{j}_i$ und dem chemischen Quellterm $M_i \dot{r}_i$ lassen sich die Terme zuordnen zu

$$\begin{aligned} \psi &= Y_i \\ \phi &= \mathbf{j}_i \\ \pi_{\text{in}} &= M_i \dot{r}_i / \varrho \\ \pi_{\text{ex}} &= 0 \end{aligned}$$

und man erhält die Komponentenmassenbilanz für die Komponente i

$$\frac{\partial \varrho Y_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho Y_i \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \dot{r}_i . \quad (3.4)$$

Die Diffusionsstromdichte $\mathbf{j}_i$ der Komponente i wird mit der Diffusionsgeschwindigkeit $\mathbf{V}_i$ gebildet

$$\mathbf{j}_i = \varrho_i \mathbf{V}_i = \varrho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^{\text{NS}} \mathbf{j}_i = \sum_{i=1}^{\text{NS}} \varrho_i \mathbf{V}_i = 0 .$$

$\mathbf{v}_i$ ist die Komponentengeschwindigkeit und $\mathbf{v}$ die massengemittelte Strömungsgeschwindigkeit. Die massengemittelte Geschwindigkeit ist gegeben durch $\varrho \mathbf{v} = \sum_{i=1}^{\text{NS}} \varrho_i \mathbf{v}_i$. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird in Kap. 3.2.1 genauer erläutert. Der chemische Quellterm wird mit der Reaktionsgeschwindigkeit $\dot{r}_i$ gebildet, die Gegenstand des Kap. 3.2.3 ist.

Eine andere Formulierung der Bilanz (3.4) erhält man, wenn man die Komponentengeschwindigkeit einführt

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho_i \mathbf{v}_i) + M_i \dot{r}_i .$$

Unter Verwendung der Produktregel und durch Substitution der Kontinuitätsgleichung (3.3) in Gleichung (3.4) kann man schreiben

$$\varrho \frac{\partial Y_i}{\partial t} = -\varrho \mathbf{v} \cdot \nabla Y_i - \nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \dot{r}_i ,$$

und mit der materiellen Ableitung ergibt sich

$$\varrho \frac{DY_i}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \dot{r}_i . \quad (3.5)$$

3.1.3 Impulsbilanz

Mit der Fluidgeschwindigkeit $\mathbf{v}$, dem Spannungstensor $\mathbf{P}$ und dem massenspezifischen Kraftvektor $\mathbf{g}$ lauten die einzelnen Terme

$$\begin{aligned} \psi &= \mathbf{v} \\ \phi &= \mathbf{P} \quad \text{mit} \quad \mathbf{P} = P\mathbf{E} + \mathbf{S} \\ \pi_{\text{in}} &= 0 \\ \pi_{\text{ex}} &= \mathbf{g} \end{aligned}$$

und somit folgt für die Impulsbilanz

$$\frac{\partial \varrho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho \mathbf{v} \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{P} + \varrho \mathbf{g} . \quad (3.6)$$

Der Spannungstensor $\mathbf{P}$ lässt sich aufteilen in einen Anteil für das ruhende Fluid und einen Anteil für das Fluid in Bewegung, der mit dem Reibspannungstensor $\mathbf{S}$ beschrieben wird.

$$\mathbf{P} = P\mathbf{E} + \mathbf{S} .$$

Hier ist P der hydrostatische Druck und $\mathbf{E}$ der Einheitstensor.

In allen hier betrachteten Fällen besteht die Volumenkraft nur aus der Schwerkraft.

Auch hier kann die Information der Kontinuitätsgleichung verwendet werden und man erhält mit der materiellen Ableitung

$$\varrho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \varrho \mathbf{g} .$$

3.1.4 Energiebilanz

Mit der spezifischen inneren Energie u , der spezifischen kinetischen Energie $\frac{1}{2}|\mathbf{v}|^2$, der Wärmestromdichte durch Wärmeleitung und Diffusion $\mathbf{j}_q$, der spezifischen Leistung

der Druck- und Reibungskräfte $\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}$ und der Absorption von Strahlungsenergie σ_{rad} ergeben sich die einzelnen Terme zu

$$\begin{aligned}\psi &= e \quad \text{mit } e = u + \frac{1}{2}|\mathbf{v}|^2, \\ \phi &= \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j}_q, \\ \pi_{\text{in}} &= 0, \\ \pi_{\text{ex}} &= \sigma_{\text{rad}}/\varrho + \mathbf{g} \cdot \mathbf{v},\end{aligned}$$

und die Gesamtenergiebilanz lautet

$$\frac{\partial \varrho e}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho e \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j}_q) + \sigma_{\text{rad}} + \mathbf{v} \cdot \varrho \mathbf{g}$$

bzw. zu

$$\frac{\partial \varrho(u + \frac{1}{2}|\mathbf{v}|^2)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\varrho(u + \frac{1}{2}|\mathbf{v}|^2)\mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{j}_q \right) + \sigma_{\text{rad}} + \mathbf{v} \cdot \varrho \mathbf{g}. \quad (3.7)$$

Bei dieser Art der Aufstellung der Bilanz für die Gesamtenergie wird die potentielle Energie nicht im Speicher- und Transportterm mitgeführt, sondern als auf das System wirkende Arbeit berücksichtigt.

Die Bilanzgleichung für die innere Energie lässt sich durch getrennte Betrachtung der Bilanz der kinetischen und der Gesamtenergie herleiten.

Die Bilanzgleichung für die kinetische Energie erhält man durch Multiplikation der Impulsbilanz (3.6) mit dem Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}$ (Skalarprodukt) [66]

$$\frac{\partial \frac{1}{2}\varrho|\mathbf{v}|^2}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\frac{1}{2}\varrho|\mathbf{v}|^2\mathbf{v} \right) - \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \mathbf{v} \cdot \varrho \mathbf{g}. \quad (3.8)$$

Von der Gesamtenergiebilanz (3.7) wird nun die Gleichung für die kinetische Energie (3.8) abgezogen und man erhält die Bilanz für die innere Energie

$$\frac{\partial \varrho u}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho u \mathbf{v} + \mathbf{j}_q) - \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \sigma_{\text{rad}}. \quad (3.9)$$

Diese stellt keinen Erhaltungssatz mehr dar, da erstmalig auch eine Produktion vorliegt (dritter Term rechte Seite), die die Wandlung der inneren Energie in kinetische Energie berücksichtigt.

Um das Temperaturfeld berechnen zu können, wird die Energiebilanz in einer Form benötigt, die die Temperatur enthält. Dies ist besonders interessant, da es sich bei der Temperatur um eine messbare Größe handelt. Dazu sind eine Reihe von Umformungen nötig.

Der Zusammenhang zwischen Enthalpie h und innerer Energie u ist gegeben durch $\varrho h = \varrho u + P$. Dieser wird in die Bilanz für die innere Energie (Glg. 3.9) eingesetzt

$$\frac{\partial \varrho h}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho h \mathbf{v} + \mathbf{j}_q) - \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \nabla \cdot (P \mathbf{v}) + \sigma_{\text{rad}} .$$

Mit $\nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) - \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) = \mathbf{P} : (\nabla \mathbf{v}) = \mathbf{S} : (\nabla \mathbf{v}) + P \nabla \cdot \mathbf{v}$ und $\nabla \cdot (P \mathbf{v}) = P \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla P$ [66] ergibt sich unter Verwendung der substantiellen Ableitung

$$\varrho \frac{Dh}{Dt} - \frac{DP}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_q - \mathbf{S} : (\nabla \mathbf{v}) + \sigma_{\text{rad}} .$$

An dieser Stelle muss der Ansatz zur Beschreibung der Wärmestromdichte, der eigentlich erst in Kap. 3.2.1 erläutert wird, eingeführt werden, da nur dann die Zusammenfassung der Terme, die die Diffusionsstromdichte beinhalten, möglich wird. Die Wärmestromdichte setzt sich zusammen aus der Wärmeleitung und dem Transport von Energie auf Grund von Diffusionsströmen

$$\mathbf{j}_q = -\lambda \nabla T + \sum_i h_i \mathbf{j}_i .$$

Hier ist λ die Wärmeleitfähigkeit und h_i sind die spezifischen Enthalpien der Spezies i .

Es resultiert folgende Gleichung

$$\varrho \frac{Dh}{Dt} - \frac{DP}{Dt} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T - \sum_i h_i \mathbf{j}_i) - \mathbf{S} : (\nabla \mathbf{v}) + \sigma_{\text{rad}} \quad (3.10)$$

Verwendet man die thermodynamischen Beziehungen ($P = \text{konst.}$)

$$h = \sum_i Y_i h_i \quad \text{und} \quad dh_i = c_{P_i} dT ,$$

so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= \sum_i Y_i c_{P_i} \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial t} , \\ \frac{\partial h}{\partial t} &= c_P \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial t} \end{aligned}$$

oder auch

$$\nabla \cdot h = c_P \nabla \cdot T + \sum_i h_i \nabla \cdot Y_i$$

oder auch

$$\varrho \frac{Dh}{Dt} = \varrho c_P \frac{DT}{Dt} + \varrho \sum_i h_i \frac{DY_i}{Dt} .$$

Wird die Komponentenmassenbilanz unter Verwendung der substantiellen Ableitung (Glg. 3.5)

$$\varrho \frac{DY_i}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \dot{r}_i$$

eingesetzt, so erhält man folgende Gleichung

$$\varrho \frac{Dh}{Dt} = \varrho c_P \frac{DT}{Dt} + \sum_i (h_i (-\nabla \cdot \mathbf{j}_i + M_i \dot{r}_i)) .$$

Einsetzen in (3.10) und mit $-\nabla \cdot (\sum_i h_i \mathbf{j}_i) + \sum_i (h_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i) = -\sum_i c_{P_i} \mathbf{j}_i \cdot \nabla T$ liefert eine Form der Energiebilanz, die die Temperatur enthält

$$\begin{aligned} \varrho c_P \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} = & -\mathbf{v} \cdot (\varrho c_P \nabla T - \nabla P) - \sum_i c_{P_i} \mathbf{j}_i \cdot \nabla T + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \\ & - \sum_i h_i M_i \dot{r}_i - \mathbf{S} : (\nabla \mathbf{v}) + \sigma_{\text{rad}} . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Der viskose Term ($\mathbf{S} : (\nabla \mathbf{v}) \rightarrow 0$) wird häufig vernachlässigt, da dieser verschwindend klein ist.

3.2 Intrinsische Eigenschaften des Fluides

Die Gleichungen (3.3), (3.4), (3.6) und (3.11) enthalten materialabhängige Größen, die im Folgenden betrachtet werden.

3.2.1 Transportprozesse

Die Flussdichten $\mathbf{j}_i$, $\mathbf{j}_q$ und $\mathbf{S}$ werden über phänomenologische Gleichungen, die empirisch abgeleitet wurden, beschrieben. Dabei werden jeweils Transportkoeffizienten eingeführt, die mit Hilfe der Theorie verdünnter Gase [67] nach Chapman und Enskog bestimmt werden können.

Impulsstromdichte

Der Austausch des Impulses zwischen zwei sich unterschiedlich schnell bewegenden Fluidschichten erfolgt über die Reibspannung. Der Reibspannungstensor lässt sich für ein Newtonsches Fluid unter Vernachlässigung der Volumenviskosität folgendermaßen angeben

$$\mathbf{S} = -\mu \{ (\nabla \mathbf{v}) + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \mathbf{E} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \} .$$

μ ist die mittlere dynamische Viskosität der Mischung. Die Viskositätskoeffizienten μ_i der Komponenten lassen sich nach der Theorie verdünnter Gase von Chapman und Enskog aus den intermolekularen Potentialen bestimmen. Der mittlere Viskositätskoeffizient μ der Mischung wird mit folgender empirischer Näherung approximiert

$$\mu = \frac{1}{2} \left(\sum_i X_i \mu_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right) .$$

Hier ist X_i der Stoffmengenanteil der Spezies i .

Es ist sinnvoll, die kinematische Viskosität einzuführen, die das Verhältnis der dynamischen Viskosität zur Dichte angibt

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} .$$

Diffusionsstromdichte

Die Diffusionsstromdichte $\mathbf{j}_i$ setzt sich aus molekularer und Thermodiffusion (Soret-Effekt) zusammen

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{j}_{m_i} + \mathbf{j}_{T_i} .$$

Die molekulare Diffusion wird durch einen Konzentrationsgradienten verursacht. Sie lautet für die Komponente i mit dem Fickschen Ansatz

$$\mathbf{j}_{m_i} = - \frac{\rho M_i}{M^2} \sum_{j \neq i} D_{P_{ij}} M_j \nabla X_j .$$

$D_{P_{ij}}$ sind die polynären Diffusionskoeffizienten, die sich über die Stefan-Maxwell-Gleichungen [67] aus den binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} ableiten lassen. Dies ist numerisch aber sehr aufwändig, weshalb hier eine Näherung zur Berechnung der Diffusionsstromdichte herangezogen wird

$$\mathbf{j}_{m_i} = - \rho D_{M_i} \frac{Y_i}{X_i} \nabla X_i$$

D_{M_i} ist der effektive molekulare Diffusionskoeffizient der Spezies i in eine Mischung. D_{M_i} kann als Funktion der binären Diffusionskoeffizienten dargestellt werden

$$D_{M_i} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} X_j / D_{ij}} .$$

Die binären Diffusionskoeffizienten werden nach der Chapman-Enskog-Theorie in Abhängigkeit der intermolekularen Potentiale bestimmt.

Die Thermodiffusion kann wie folgt beschrieben werden

$$\mathbf{j}_{T_i} = - \frac{D_{T_i}}{T} \nabla T .$$

Wärmestromdichte

Die Wärmeleitung auf Grund von Temperatur basiert auf dem Austausch kinetischer Energie zwischen benachbarten Molekülen. Dieser Energietransport wird auf mikroskopischer Ebene mit dem Fourierschen Gesetz beschrieben, das von einer Proportionalität der Wärmestromdichte $\mathbf{j}_q$ zum Temperaturgradienten ∇T ausgeht. Darüber hinaus verursachen auch Konzentrationsgradienten einen Energietransport (Dufour-Effekt), der hier aber vernachlässigt werden soll, und es erfolgt ein Energietransport durch die Diffusion von Teilchen mit unterschiedlichen spezifischen Enthalpien

$$\mathbf{j}_q = -\lambda \nabla T + \sum_i h_i \mathbf{j}_i. \quad (3.12)$$

Hier ist λ die Wärmeleitfähigkeit der Mischung, die sich analog zur Viskosität aus den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Komponenten berechnen lässt

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\sum_i X_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right) .$$

Die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Komponenten werden nach der Chapman-Enskog-Theorie aus den intermolekularen Potentialen bestimmt.

3.2.2 Thermodynamische Größen

Für die Lösung der Bilanzgleichungen ist die Bestimmung der spezifischen Enthalpie und der spezifischen Wärmekapazität notwendig. Darüber hinaus wird für die Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts die Reaktionsenthalpie ($\Delta_R H$) und -entropie ($\Delta_R S$) benötigt.

Die kalorischen Zustandsgrößen idealer Gasgemische können additiv aus den Anteilen der Spezies bestimmt werden

$$\begin{aligned} s(T) &= \sum_i Y_i s_i(T) , \\ h(T) &= \sum_i Y_i h_i(T) \quad \text{und} \\ c_P(T) &= \sum_i Y_i c_{P_i}(T) . \end{aligned}$$

Sind die Werte der spezifischen Enthalpie und Entropie bei den Standardbedingungen ($T_0 = 298,15 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$) bekannt, so lassen sich die absoluten Werte h_i und s_i berechnen.

$$h_i(T) = h_{0_i} + \int_{T_0}^T c_{P_i}(T') dT' ,$$

$$s_i(T) = s_{0_i} + \int_{T_0}^T \frac{c_{P_i}(T')}{T'} dT' - \frac{R}{M_i} \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) .$$

P_i ist der Partialdruck der Komponente i und R die ideale Gaskonstante. Die kalorischen Zustandsgrößen der Spezies c_{P_i} , h_i und s_i lassen sich für ideale Gase als Funktion der Temperatur angeben und können mit Hilfe tabellierter Koeffizienten (JANAF-Tabellen) als Polynom der Temperatur berechnet werden. Das Ergebnis sind molare Größen (die hier mit Großbuchstaben zur Unterscheidung gekennzeichnet werden) und keine massenbezogenen Größen.

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck lautet

$$C_{P_i}(T) = R \left(\sum_{j=1}^5 a_{ij} T^{(j-1)} \right) .$$

Für die Enthalpie ergibt sich daraus

$$H_i(T) = R \left(\sum_{j=1}^5 \frac{a_{ij}}{j} T^j + a_{i6} \right)$$

sowie für die Entropie

$$S_i(T) = R \left(a_{i1} \ln T + \sum_{j=2}^5 \frac{a_{ij}}{j-1} T^{(j-1)} + a_{i7} \right) .$$

Die Koeffizienten a_{i6} und a_{i7} lassen sich mit den Standardbildungsenthalpien H_{0_i} und Standardbildungsentropien S_{0_i} wie folgt bestimmen

$$a_{i6} = \frac{H_{0_i}}{R} - \sum_{j=1}^5 \frac{a_{ij}}{j} T_0^j$$

und

$$a_{i7} = \frac{S_{0_i}}{R} - a_{i1} \ln T_0 - \sum_{j=2}^5 \frac{a_{ij}}{j-1} T_0^{(j-1)} .$$

Die Änderung der Entropie und Enthalpie auf Grund von Reaktion k lässt sich mit der Bildungsentropie und der Bildungsenthalpie der Spezies folgendermaßen berechnen

$$\Delta_R H_k = \sum_i \nu_{ik} \Delta H_i \quad \text{und}$$

$$\Delta_R S_k = \sum_i \nu_{ik} \Delta S_i .$$

3.2.3 Thermochemische Modelle

Reaktionen in der Gasphase

Ganz allgemein lässt sich ein Reaktionsmechanismus bestehend aus Elementarreaktionen schreiben als

$$\sum_{i=1}^{\text{NS}} \nu'_{ij} A_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{\text{NS}} \nu''_{ij} A_i ,$$

wobei A_i die Symbole für die Spezies und $\nu_{ij} = \nu''_{ij} - \nu'_{ij}$ die stöchiometrischen Koeffizienten der j -ten Reaktion sind. Negative stöchiometrische Koeffizienten kennzeichnen Edukte und positive Produkte. Die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich wie folgt formulieren

$$\dot{r}_j = k_{f_j} \prod c_{A_i}^{\nu'_{ij}} - k_{b_j} \prod c_{A_i}^{\nu''_{ij}}$$

mit c_{A_i} als Konzentration der Spezies A_i und k_{f_j} und k_{b_j} als Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Hin- (forward) und Rückreaktion (backward). Diese können für die Hin- und Rückreaktion jeweils mit dem modifizierten Arrheniusgesetz beschrieben werden. Mit dem präexponentiellem Faktor A , der Aktivierungsenergie E_A und dem Temperaturexponenten β lautet der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient

$$k_j = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) .$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion sind über den Gleichgewichtskoeffizienten miteinander verknüpft, der über das thermodynamische Gleichgewicht recht einfach verfügbar ist

$$K_j = \frac{k_{f_j}}{k_{b_j}} .$$

Der Gleichgewichtskoeffizient lässt sich bestimmen mit der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_{0_j} = \Delta_R H_{0_j} - \Delta_R S_{0_j} T$ bei einem Druck von $P_0 = 1$ bar

$$K_j = \left(\frac{P_0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{\text{NS}} \nu_{ij}} \exp\left(-\frac{\Delta_R G_{0_j}}{RT}\right) = \prod c_i^{\nu_{ij}} .$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Gasphasenspezies ergibt sich als Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten über alle beteiligten Einzelreaktionen. So erhält man mit NR als Anzahl aller Reaktionen

$$\dot{r}_i = \sum_{j=1}^{\text{NR}} \nu_{ij} \dot{r}_j .$$

Der verwendete Mechanismus ist von Warnatz [68] und berücksichtigt C₂-Chemie.

3.3 Vereinfachungen

In Kap. 4.1 wurden die allgemeinen Bilanzgleichungen in Tensornotation hergeleitet. Diese werden jetzt herangezogen, um die beschreibenden Gleichungen für die Umgebung einer Kugel abzuleiten. Dabei werden zwei verschiedene Fälle betrachtet. Zum einen die ruhende Umgebung, die kugelsymmetrisch modelliert werden kann und die angeströmte Kugel, die hier mit einem Grenzschicht-Ansatz beschrieben wird.

3.3.1 Ruhende Umgebung

Die Umgebung um das Partikel wird als kugelsymmetrisch angenommen und es finden somit eindimensionale Bilanzgleichungen in Kugelkoordinaten Anwendung. Hier sollen die eindimensionalen Bilanzgleichungen für die drei Koordinatensysteme (kartesisch, zylindrisch, sphärisch) betrachtet werden. Unter Berücksichtigung folgender Symmetriebedingungen

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial z} = 0 & \quad (\text{unendlicher Spalt}) \\ \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial z} = 0 & \quad (\text{unendlicher Zylinder}) \\ \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \phi} = 0 & \quad (\text{Kugel})\end{aligned}$$

ergeben sich für kartesische, zylindrische und sphärische Koordinaten folgende Bilanzgleichungen. Hier werden jeweils die Ansätze für die Transportprozesse bereits eingesetzt.

Massenbilanz

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{1}{y^n} \frac{\partial (y^n \varrho v)}{\partial y} \quad (3.13)$$

Komponentenmassenbilanz

$$\varrho \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} y^n \left(\varrho D_{M_i} \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial y} + \frac{D_{T_i}}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - v \varrho \frac{\partial Y_i}{\partial y} + \dot{r}_i M_i \quad i = 1, \text{NS} \quad (3.14)$$

Impulsbilanz

$$\varrho \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial y} - v \varrho \frac{\partial v}{\partial y} - \left(\frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} (y^n \mu v) \right) \quad (3.15)$$

Energiebilanz

$$\begin{aligned} \rho_{CP} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} \left(y^n \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \sum_i^{NS} c_{P_i} \left(\rho D_{M_i} \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial y} + \frac{D_{T_i}}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \frac{\partial T}{\partial y} - \\ \sum_i^{NS} h_i \dot{r}_i M_i + v \frac{\partial P}{\partial y} - v \rho_{CP} \frac{\partial T}{\partial y} + \sigma_{\text{rad}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Hierbei lässt sich über n festlegen, welche Geometrie betrachtet wird: $n = 0$ für kartesische, $n = 1$ für zylindrische und $n = 2$ für sphärische Koordinaten. y ist die Koordinate, die für Kugel und Zylinder jeweils dem Radius entspricht.

Um das System zu schließen, wird eine Zustandsgleichung verwendet, die unter Annahme eines idealen Gases wie folgt lautet

$$P = \rho \frac{R}{M} T . \quad (3.17)$$

3.3.2 Grenzschichtgleichungen

Betrachtet wird eine auf die Oberfläche des Holzpartikels gerichtete Strömung (siehe Abb. 3.1). Entgegengerichtet ist eine Strömung der aus dem Partikel strömenden Gase (beispielsweise der Pyrolysegase). Es wird sich ein Staupunkt ausbilden, weshalb diese Strömung auch als Staupunktströmung bezeichnet wird [69].

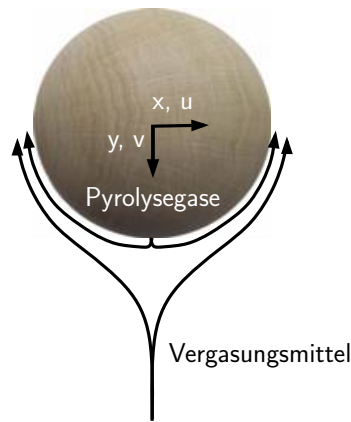


Abb. 3.1: Umströmung eines Holzpartikels während der Vergasung

Es handelt sich hierbei um eine achsensymmetrische Strömung, die unter zu Hilfe-
nahme der Grenzschichtannahmen von Schlichting [70] formuliert werden kann.

Die Umströmung der Kugel wird zunächst zweidimensional modelliert. Dieses Gleichungssystem kann weiter reduziert werden. Es wird eine Stromfunktion der Form

$\Psi(x, y) \equiv xV(y)$ eingeführt [69], die die Kontinuitätsgleichung identisch erfüllt. Dazu muss sie folgenden Bedingungen entsprechen

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi}{\partial x} &= \varrho v = -V \quad \text{und} \\ -\frac{\partial \Psi}{\partial y} &= \varrho u = x \frac{\partial V}{\partial y} .\end{aligned}$$

Aus den beiden Gleichungen folgt, dass die radiale Geschwindigkeit v nur von y abhängt und die tangential Geschwindigkeit u sich linear mit x ändert.

Setzt man diese Zusammenhänge in die zweidimensionalen Impulsbilanzen (Anhang A, Kap. A.1) ein (die Herleitung ist in Anhang A zu finden), so erhält man mit den Substitutionen für die Massenstromdichte $V = -\varrho v$ und den tangentialen Geschwindigkeitsgradienten $G = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y}$ folgende eindimensionale Differentialgleichungen.

Für den Impuls in x -Richtung ergibt sich

$$\varrho \frac{\partial G}{\partial t} = -\varrho G^2 - \varrho v \frac{\partial G}{\partial y} - \underbrace{\frac{1}{x} \frac{\partial P}{\partial x}}_{\Lambda} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial G}{\partial y} \right) ,$$

während für den Impuls in y -Richtung folgender Zusammenhang resultiert

$$\begin{aligned}-\frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{V}{\varrho} \right) &= \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2}{3} \mu \left(\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{V}{\varrho} \right) \right) \right) .\end{aligned}$$

Dieses vereinfachte mathematische Modell erlaubt die Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen für die Gasphase.

Das Gleichungssystem für eine instationäre achsensymmetrische Staupunktströmung lässt sich mit $V = -\varrho v$ wie folgt formulieren

Massenbilanz

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}(\varrho v) - \varrho G , \quad (3.18)$$

Impulsbilanzen

$$\varrho \frac{\partial G}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial G}{\partial y} \right) - \varrho v \frac{\partial G}{\partial y} - \varrho G^2 - \Lambda , \quad (3.19)$$

$$\varrho \frac{\partial v}{\partial t} + v \varrho \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \frac{\partial G}{\partial y} - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu G - 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad (3.20)$$

Komponentenmassenbilanz

$$\varrho \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\varrho D_{M_i} \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial y} + \frac{D_{T_i}}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \varrho v \frac{\partial Y_i}{\partial y} + \dot{r}_i M_i , \quad (3.21)$$

Energiebilanz

$$\begin{aligned} \varrho c_P \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \varrho v c_P \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{i=1}^{\text{NS}} \left(c_{P_i} \left(\varrho D_{M_i} \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial y} + \frac{D_{T_i}}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right) \frac{\partial T}{\partial y} \\ & - \sum_{i=1}^{\text{NS}} \dot{r}_i h_i M_i + v \frac{\partial P}{\partial y} . \end{aligned} \quad (3.22)$$

P ist der Druck und $\Lambda = \frac{1}{x} \frac{\partial P}{\partial x}$ der tangentielle Druckgradient. Es lässt sich zeigen, dass $\frac{\partial \Lambda}{\partial y} = 0$ gilt [69]. Der tangentielle Druckgradient Λ ist konstant und wird als Eigenwert des Systems bestimmt.

Behrendt et al. haben diese Gleichungen in einem Computerprogramm implementiert [71].

Auch hier wird das System mit Hilfe der Zustandsgleichung (3.17) geschlossen.

Mathematische Modellierung eines porösen Mediums

Der Vergasungsprozess eines Holzpartikels repräsentiert ein Zweiphasensystem bestehend aus dem sphärischen porösen Partikel und der gasförmigen Grenzschicht, die die Kugel umgibt. Für beide Phasen wird ein zeitabhängiges partielles Differentialgleichungssystem aufgestellt, das über den Massen- und Wärmetransport gekoppelt ist. Das poröse Partikel seinerseits stellt darüber hinaus auch ein mehrphasiges System dar, das auch als Kontinuum modelliert wird, d. h. dass die mathematischen Gleichungen nicht für die Einzelphase (mikroskopisch), sondern für das Phasengemisch (makroskopisch) formuliert werden. Dieser Satz von Gleichungen wird gemeinsam mit dem Modell für die Grenzschicht (Kap. 3) unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen (Kap. 5) simultan gelöst. Ziel ist es, radiale und zeitliche Profile für die Porosität, den Druck, die Temperatur und die Massenbrüche der Spezies im Partikel und in der Umgebung zu bestimmen (Kap. 6).

4.1 Kontinuumsansatz für ein poröses Medium

4.1.1 Poröses Medium

Unter einem porösen Medium ist in dieser Arbeit ein heterogenes System zu verstehen, das aus einer starren Feststoffmatrix besteht, die eine flüssige (Wasser) und gasförmige Phase beherbergt. Die gasförmige Phase ihrerseits besteht aus einem Gasgemisch. Die Feststoffmatrix ist kontinuierlich und untereinander verbunden. Einige der Poren müssen einen Fluss durch die Feststoffmatrix ermöglichen. Ein homogener Anteil des porösen Systems ist immer durch eine definierte Grenzfläche von den anderen Phasen getrennt. Die Größe der Poren ist groß genug, um als Kontinuum behandelt werden zu können. Das poröse Medium wird als isotrop angenommen.

Die fluide Phase kann aus Wasser und einer Gasphase bestehen, wobei erstere als viskoses Newtonsches Fluid und letztere als nichtviskoses Gas betrachtet wird. Die verschiedenen fluiden Phasen sind eigenständig und besitzen definierte thermodynamische und Transporteigenschaften. Es existiert ein Repräsentatives Elementarvolumen (REV), für das gilt, dass seine Eigenschaften als konstant angesehen werden können.

4.1.2 Kontinuumsansatz

In Kapitel 3 wurden die kontinuumsmechanischen Gleichungen für das Fluid hergeleitet. Theoretisch lässt sich die reaktive Strömung in der porösen Struktur mit Hilfe dieser Gleichungen und den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen berechnen. Die hoch-komplexe geometrische Struktur des porösen Körpers, die während des Konversionsprozesses auf komplexe Art und Weise variiert, lässt eine derartige Beschreibung allerdings nicht zu. In Kapitel 2 wurden die Schwierigkeiten bzgl. der Beschreibung der Struktur von porösen Medien, im speziellen von Holz, bereits dargestellt. Aus diesem Grund ist eine Beschreibung des porösen Mediums auf Porenskala zu aufwändig und für technische Probleme nicht zielführend. Die Verwendung des Kontinuumsansatzes bietet auf der einen Seite die Möglichkeit, die Komplexität des Modells drastisch zu reduzieren und auf der anderen Seite wird in dem Kontinuumsmodell auf Details verzichtet, die meistens nicht von Interesse sind. Der Mehrphasencharakter macht es nötig, so viele Kontinua zu berücksichtigen wie es Phasen gibt. Eigentlich ist ein reales poröses Medium dadurch charakterisiert, dass die einzelnen Phasen einen Unterbereich im porösen Medium einnehmen. Das Modell hingegen geht davon aus, dass sich jede Phase als Kontinuum verhält, das sich jeweils über das gesamte Gebiet erstreckt.

Es existiert zum derzeitigen Zeitpunkt keine mathematisch rigorose Ableitung der makroskopischen Gleichungen für das poröse Medium, doch enthält die Monographie von Whitaker [72] einen ausführlichen Überblick über die Vorgehensweise, Kontinuumsgleichungen für poröse Medien aufzustellen.

4.1.3 Methode der Mittelung über das Volumen

Die Herleitung der verwendeten makroskopischen Bilanzgleichungen geschieht mit der Methode der Mittelung über das Volumen. Damit ist man in der Lage, Kontinuumsmodellgleichungen für Mehrphasensysteme aufzustellen.

Bei der Herleitung muss beachtet werden, dass das Repräsentative Elementarvolumen (REV) so gewählt wird, dass es die globale Porosität und die Verteilung der Phasen korrekt widerspiegelt. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, ist die Wahl der

Größe des REV ganz entscheidend. Wird das REV zu klein gewählt, so treten mikroskopische Inhomogenitäten auf, die starke Variationen der Porosität nach sich ziehen. Im Bereich des porösen Mediums treten nur marginale Schwankungen auf. Für bestimmte poröse Medien gibt es eine obere Grenze für das REV. Wird diese überschritten, so können makroskopische Schwankungen auftreten.

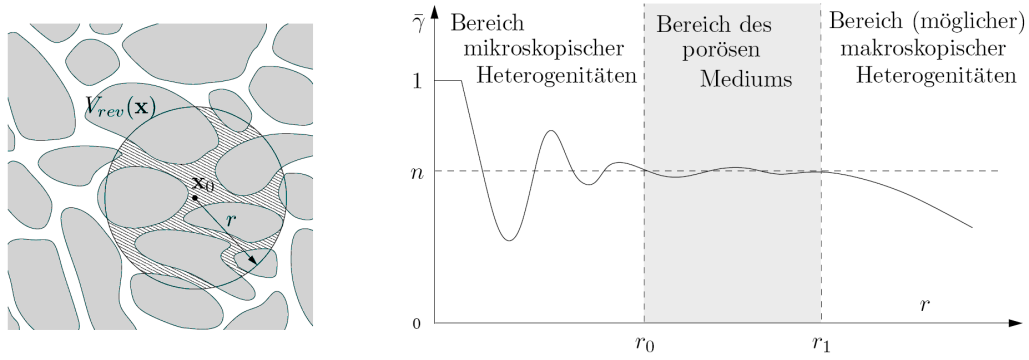


Abb. 4.1: Poröses Medium, Größe des REV [73]

Zur Herleitung der makroskopischen Gleichungen werden mikroskopische Bilanzgleichungen für Impuls, Masse, Komponentenmasse und Energie für die einzelnen Phasen und an den Grenzflächen aufgestellt. Aus diesen lassen sich volumengemittelte Gleichungen ableiten, die im gesamten porösen Medium Gültigkeit haben.

Volumenmittelung ist eine einfache Technik, die auf dem Mittelwert-Theorem [72] für Integrale basiert. Folgende Mittelungen für eine beliebige Größe Ψ werden verwendet. Die **Phasen-Mittelung** ist definiert als

$$\langle \Psi \rangle = \frac{\int_{V_0} \Psi dV}{\int_{V_0} 1 dV} = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \Psi dV ,$$

während die **intrinsische Phasen-Mittelung** wie folgt definiert ist

$$\langle \Psi \rangle_i = \frac{\int_{V_i} \Psi dV}{\int_{V_i} 1 dV} = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \Psi dV .$$

Hier ist das Volumen V_i das Volumen der Phase i . Die gewinkelten Klammern $\langle \cdot \rangle$ kennzeichnen den Mittelwert, der mit Hilfe des Integrals definiert ist. Die mikroskopischen Bilanzgleichungen enthalten räumliche Ableitungen, die auch gemittelt werden müssen. Dafür werden räumliche Mittelungstheoreme herangezogen, die für eine beliebige Variable folgendermaßen lauten

$$\langle \nabla \Psi \rangle = \nabla \langle \Psi \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_\Psi} \Psi \mathbf{n} dA$$

und für einen beliebigen Vektor

$$\langle \nabla \cdot \Psi \rangle = \nabla \cdot \langle \Psi \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_\Psi} \Psi \cdot \mathbf{n} dA .$$

Das **allgemeine zeitliche Transporttheorem** für eine bestimmte Phase k_1 lautet

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_{k_1}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \Psi_{k_1} \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{k_1/k_2}} \Psi_{k_1} \mathbf{w}_{k_2} \cdot \mathbf{n}_{k_1/k_2} dA - \frac{1}{V} \int_{A_{k_1/k_3}} \Psi_{k_1} \mathbf{w}_{k_3} \cdot \mathbf{n}_{k_1/k_3} dA . \quad (4.1)$$

Hier stehen k_2 und k_3 für zwei weitere Phasen, $\mathbf{n}_{k_1/k_2}$ ist der Normalenvektor, der von der Phase k_1 in die Phase k_2 zeigt und w_{k_i} ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase k_i bewegt.

Der lokale Wert Ψ lässt sich wie folgt in Mittelwert und Abweichung Ψ' zerlegen

$$\langle \Psi \rangle = \Psi - \Psi' .$$

Mit dieser Zerlegung und den Mittelungen ist es möglich, makroskopische Gleichungen abzuleiten (Appendix B). Nach der Mittelung der mikroskopischen Gleichungen liegen die Gleichungen in nicht-geschlossener Form vor, da die makroskopischen Gleichungen noch mikroskopische Terme in Integralform enthalten. Um die Gleichungen zu schließen, müssen die Integrale auf geeignete Art und Weise approximiert werden.

Im betrachteten System treten eine Reihe von physikalisch-chemischen Phänomenen auf, die schwierig zu behandeln sind, z. B. das Auftreten von heterogenen Reaktionen, die Änderung der Porosität, die Schrumpfung des Partikels, die Änderung der inneren Oberfläche und die Änderung der Porendurchmesser-Verteilung, die nach der Darstellung der zu lösenden Gleichungen wieder aufgegriffen wird.

Es werden die folgenden Vereinfachungen/Annahmen getroffen.

- Thermisches Gleichgewicht der Phasen.
- Vernachlässigung der Thermodiffusion.
- Vernachlässigung der Dissipation (Reibungsverluste) in der Energiebilanz.
- Gültigkeit des Gesetzes von Darcy sowohl für die Gasphase als auch für die nichtgebundene Feuchte.
- Gültigkeit des Fickschen Gesetzes für die Diffusionsstromdichte der gebundenen Feuchte.
- Vernachlässigung der Schrumpfung während der Trocknung und Pyrolyse.

Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Bilanzen, kann nun der Satz an Transportgleichungen für ein poröses Medium aufgestellt werden.

Im Folgenden wird die Kennzeichnung der Mittelwerte zur vereinfachten Darstellung fallen gelassen, so dass die makroskopischen Größen nicht mehr extra gekennzeichnet sind.

4.1.4 Massenbilanz

Gasphase

Mit dem Gasphasenvolumenanteil ε_g , der sog. Darcy-Gasgeschwindigkeit $\mathbf{u}_g$ und den massengemittelten Konversionsgeschwindigkeiten für Pyrolyse und Vergasung $\omega_{s/g}$ sowie Trocknung $\omega_{l/g}$ erhält man die Massenbilanz wie folgt

$$\frac{\partial \varepsilon_g \varrho_g}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho_g \mathbf{u}_g) + \omega_{s/g} + \omega_{l/g} . \quad (4.2)$$

Auf die verschiedenen Konversionsgeschwindigkeiten wird im Folgenden noch eingegangen.

Flüssige Phase

In die Bilanz für die flüssige Phase gehen die Größen Volumenanteil der flüssigen Phase ε_l , Dichte der Flüssigkeit ϱ_l , Diffusionsstromdichte der adsorbierten Feuchte $\mathbf{j}_b$ und die massengemittelte Verdampfungsgeschwindigkeit $\omega_{g/l}$ ein, so dass die Bilanz folgende Form annimmt

$$\frac{\partial \varepsilon_l \varrho_l}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho_l \mathbf{u}_l + \mathbf{j}_b) + \omega_{g/l} . \quad (4.3)$$

Die Diffusionsstromdichte der adsorbierten Feuchte erfolgt über Oberflächendiffusion.

Feste Phase

Für die feste Phase tritt kein Transport auf, da die feste Phase als starr angesehen wird. Mit dem Volumenanteil der festen Phase ε_s , der Feststoffdichte ϱ_s und der massengemittelten Konversionsgeschwindigkeit der Pyrolyse und Vergasung $\omega_{g/s}$ lautet die Massenbilanz für die feste Phase

$$\frac{\partial \varepsilon_s \varrho_s}{\partial t} = \omega_{g/s} . \quad (4.4)$$

4.1.5 Komponentenmassenbilanzen

Gasphase

Die Transportgleichungen für die Masse der gasförmigen Spezies i lauten mit dem Massenanteil der gasförmigen Komponenten Y_i , der effektiven Diffusionsstromdichte j_{eff_i} und den massengemittelten Konversionsgeschwindigkeiten ω_i

$$\frac{\partial \varepsilon_g \rho_g Y_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_g Y_i \mathbf{u}_g + \mathbf{j}_{\text{eff}_i}) + \omega_i \quad i = 1, \text{NS}_g . \quad (4.5)$$

NS_g bezeichnet die Anzahl der Gaskomponenten. Die massengemittelten Konversionsgeschwindigkeiten ω_i setzen sich zusammen aus den homogenen Reaktionen, der Pyrolyse und Vergasung sowie aus der Verdampfungsgeschwindigkeit je nach betrachteter Komponente i .

Feste Phase

In die Bilanz für die feste Phase gehen der Massenanteil der festen Spezies Y_i sowie die massengemittelte Konversionsgeschwindigkeit der Pyrolyse und Vergasung ω_i ein

$$\frac{\partial \varepsilon_s \rho_s Y_i}{\partial t} = \omega_i \quad i = 1, \text{NS}_s . \quad (4.6)$$

NS_s bezeichnet die Anzahl der festen Komponenten.

4.1.6 Impulsbilanz

Gasphase

In dem Strömungsregime, das als laminar ($\text{Re} \leq 1$) betrachtet werden kann, wird eine Proportionalität zwischen der Darcy-Geschwindigkeit und dem hydrostatischen Druckgradienten angenommen, wie sie auch in vielen Experimenten beobachtet werden konnte [44]. Mit der Permeabilität K_g und der Viskosität der Gasphase μ_g lautet das sog. Darcy-Gesetz

$$\mathbf{u}_g = -\frac{K_g}{\mu_g} \nabla P . \quad (4.7)$$

Allerdings konnte die Ableitung des Darcy-Gesetzes bisher nicht zufriedenstellend aus mikroskopischen Betrachtungen abgeleitet werden [43].

Flüssige Phase

Analog zur Darcy-Gasgeschwindigkeit wird auch die Geschwindigkeit der flüssigen Phase als proportional zum treibenden Druckgradienten angesetzt. Mit der Permeabilität der flüssigen Phase K_l , der Viskosität der flüssigen Phase μ_l und dem Kapillardruck P_c lautet das Darcy-Gesetz für die flüssige Phase

$$\mathbf{u}_l = -\frac{K_l}{\mu_l} \nabla(P - P_c) . \quad (4.8)$$

Der Kapillardruck lässt sich nach Perre [74] bestimmen und ist in der Tabelle C.2 zu finden.

4.1.7 Energiebilanz

Für die Energiebilanz wird thermisches Gleichgewicht angenommen, so dass für die einzelnen Phasen keine einzelne Bilanz aufgestellt werden muss.

$$\begin{aligned} (\varepsilon_g \varrho_g c_{p_g} + \varepsilon_l \varrho_l c_{p_l} + \varepsilon_s \varrho_s c_{p_s}) \frac{\partial T}{\partial t} = & - (\varrho_g c_{p_g} \mathbf{u}_g + \varrho_l c_{p_l} \mathbf{u}_l) \nabla T \\ & - \left(\sum_i c_{p_i} \mathbf{j}_{\text{eff}_i} + c_{p_l} \mathbf{j}_b \right) \nabla T + \nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T) \quad (4.9) \\ & - \sum_i h_i \omega_i - \omega_l \Delta h_v \quad i = 1, \text{NS}_g + \text{NS}_s , \end{aligned}$$

wobei h_i die Enthalpien der gasförmigen und festen Spezies sind, Δh_v ist die Verdampfungsenthalpie, λ_{eff} ist die effektive Wärmeleitfähigkeit, die auch die Strahlung enthält, T ist die Temperatur und c_{p_g} , c_{p_l} sowie c_{p_s} sind die spezifischen Wärmekapazitäten der gasförmigen, flüssigen und festen Phase.

4.2 Intrinsische Eigenschaften des porösen Mediums

4.2.1 Feststoffmatrix

Porosität/Volumenanteil

Zur Charakterisierung des freien Volumens in der Feststoffmatrix wird die makroskopische Größe Porosität bzw. Volumenanteil des porösen Mediums eingeführt. Steht V_f für das fluide (Gas und Flüssigkeit) und V_{tot} für das Gesamtvolumen, so lautet die Porosität bzw. der Volumenanteil

$$\varepsilon = \frac{V_f}{V_{\text{tot}}} .$$

Im Falle zweier nicht mischbarer fluiden Phasen bietet es sich an, mindestens zwei Volumenanteile einzuführen

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V_{\text{tot}}} \quad , \quad \varepsilon_l = \frac{V_l}{V_{\text{tot}}} \quad , \quad \varepsilon_s = 1 - \varepsilon_g - \varepsilon_l \quad .$$

Wird der Volumenanteil ohne Index verwendet, so handelt es sich immer um den Gasvolumenanteil.

Tortuosität

Die Porosität verrät nichts über die Geometrie des Porennetzwerkes. Dafür wird die Tortuosität τ eingeführt, die den Einfluss der komplexen Geometrie beschreibt. Die Tortuosität ist die relative gemittelte Länge, die ein Fluidpartikel von der einen zur anderen Seite durchqueren muss. Angenommen, die verwinkelten Poren verlaufen alle parallel, so lässt sich die Tortuosität als Verhältnis der Länge dieser Poren zur Länge der kürzesten Verbindung bestimmen.

$$\tau = [1,2 \quad \dots \quad 3,0] \quad \text{für Holz} \quad \tau = 3,0 \quad [57]$$

Permeabilität

Die Permeabilität berücksichtigt den makroskopischen Einfluss der porösen Struktur bzgl. des Widerstands auf die Strömung. Je größer die Permeabilität eines porösen Mediums, desto geringer der Widerstand auf eine aufgeprägte Strömung. Die Permeabilität ist eine intrinsische Eigenschaft der porösen Matrix, die nur auf geometrischen Betrachtungen basiert. $\mathbf{K}$ ist ein Tensor, der die Anisotropie der porösen Matrix berücksichtigt. Für isotrope poröse Medien, die aus regelmäßigen Körnern bestehen, kann die Permeabilität mit der Blake-Kozeny-Gleichung [72] abgeschätzt werden

$$K = \frac{d_{\text{pore}}^2 \varepsilon^3}{180(1 - \varepsilon)^2} \quad .$$

Hierbei ist d_{pore} ein charakteristischer Porendurchmesser.

4.2.2 Transportprozesse

Die Betrachtung einer Impulsstromdichte ist auf Grund der vereinfachten Impulsbilanz im porösen Medium nicht nötig.

Diffusionsstromdichte

Hier wird, wie in Kapitel 3, die Diffusionsstromdichte mit dem Fickschen Ansatz berechnet. Wolfinger hat in seiner Arbeit [21] die beiden Ansätze von Fick und Stefan-Maxwell [67] miteinander verglichen und keine bzw. zu vernachlässigende Unterschiede festgestellt.

In dieser Arbeit soll die konfigurale Diffusion sowie die Oberflächendiffusion vernachlässigt werden, so dass sich die Diffusion aus Knudsen- und molekularer Diffusion zusammensetzt. Der Knudsendiffusionskoeffizient wird beschrieben durch

$$D_{\text{knud}_i} = \frac{d_{\text{pore}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} .$$

d_{pore} ist der Porendurchmesser, M_i die molare Masse und R die universelle Gaskonstante.

Der Diffusionskoeffizient, der die molekulare Diffusion beschreibt, wird verwendet wie in Kap. 3.2.1 angegeben.

Um beide Diffusionsarten berücksichtigen zu können, wird folgender kombinierter Koeffizient, der effektive Diffusionskoeffizient, verwendet

$$D_{\text{eff}_i} = \frac{\varepsilon_g}{\tau} \overline{D}_i ,$$

wobei τ die Tortuosität ist.

$\overline{D}_i$ wird wie folgt berechnet

$$\frac{1}{\overline{D}_i} = \frac{1}{D_{M_i}} + \frac{1}{D_{\text{knud}_i}} .$$

Transportstromdichte der Feuchte

Die unterschiedlichen Feuchtebindungen sind unterschiedlichen Transportmechanismen ausgesetzt. Es werden zwei Arten von Transportmechanismen berücksichtigt, die je nach Feuchtegehalt zum Tragen kommen.

Ist der Feuchtegehalt X gering, so dass kein zusammenhängender Flüssigkeitsfilm zustande kommt, so kann die Feuchte nur durch Oberflächendiffusion transportiert werden. Dieser Vorgang wird mit dem Fickschen Ansatz beschrieben. Die treibende Kraft für das gebundene Wasser ist der Konzentrations- bzw. Partialdichtegradient

$$\mathbf{j}_b = -D_b \nabla \varrho_l .$$

Ist der Feuchtegehalt groß, so sind die Bindungskräfte der Feuchte an den Feststoff zu vernachlässigen und der Feuchtetransport aufgrund von Kapillarkräften ist zu berücksichtigen. Der Feuchtetransport der freien Flüssigkeit ist getrieben durch den Kapillardruckgradienten und kann mit dem Ansatz von Darcy (Glg. 4.1.6) beschrieben werden.

Wärmestromdichte

Die Art, wie die Wärmeleitung im porösen Medium voranschreitet, ist nicht nur von den Materialien der jeweiligen Phasen, sondern auch von der Geometrie der Feststoffmatrix abhängig. Verschiedene mathematische Modelle wurden entwickelt. In den folgenden Modellen ist die Annahme enthalten, dass ein lokales thermisches Gleichgewicht vorliegt. Es gibt also keine Temperaturdifferenz zwischen Feststoffmatrix und den fluiden Phasen, andernfalls sind die Zusammenhänge sehr komplex.

In die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten gehen die Wärmeleitfähigkeiten der drei Phasen Gasphase λ_g , flüssige Phase λ_l und feste Phase λ_s sowie ein Strahlungsanteil λ_{rad} ein. In Analogie zur Elektrotechnik wird angenommen, dass sich die reale Wärmeleitfähigkeit aus einem Netzwerk von in Serie

$$\frac{1}{\lambda_{\text{effSerie}}} = \frac{\varepsilon_g}{\lambda_g + \lambda_{\text{rad}}} + \frac{\varepsilon_l}{\lambda_l} + \frac{\varepsilon_s}{\lambda_s}$$

und parallel geschalteten Wärmeleitfähigkeiten

$$\lambda_{\text{effParallel}} = \varepsilon_g(\lambda_g + \lambda_{\text{rad}}) + \varepsilon_l\lambda_l + \varepsilon_s\lambda_s$$

bestimmen lässt. Die Wärmeleitfähigkeit in Serie liefert die niedrigsten Werte, während sich für die Parallelschaltung die höchsten Werte ergeben. Der folgende Ansatz kombiniert diese beiden Modelle

$$\lambda_{\text{eff}} = \xi\lambda_{\text{effSerie}} + (1 - \xi)\lambda_{\text{effParallel}} \quad .$$

ξ ist ein Wichtungsfaktor.

In dieser Arbeit findet das Modell von Siau [75] Anwendung. Die Wärmeleitfähigkeit wird auch hier als Netzwerk aus parallel und normal zur Faserrichtung geschalteten Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Es wird unterschieden zwischen gebundener und freier Flüssigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit für die Kombination aus Feststoff (Index s) und gebundener Flüssigkeit (Index lb) lautet für die beiden Richtungen, wobei der Index „index“ Platzhalter für normal bzw. parallel ist, wie folgt

$$\lambda_{\text{slbindex}} = \frac{\varepsilon_{\text{lb}}}{\varepsilon_{\text{lb}} + \varepsilon_s}\lambda_l + \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{\text{lb}} + \varepsilon_s}\lambda_{\text{sindex}} \quad .$$

Die Wärmeleitfähigkeit für die feste Phase berechnet sich dabei je nach Richtung nach folgendem Zusammenhang

$$\lambda_{\text{sindex}} = (1 - Y_{\text{char}})\lambda_{\text{Zellwandindex}} + Y_{\text{char}}\lambda_{\text{Koks}} \quad .$$

Y_{char} ist der Massenanteil der Holzkohle.

Mit $a = \sqrt{1 - \varepsilon_s - \varepsilon_{lb}}$ können die Wärmeleitfähigkeiten mit und ohne Auftreten freier Flüssigkeiten berechnet werden. Ist keine freie Flüssigkeit vorhanden, d. h. dass der Feuchtegehalt X kleiner ist als der Feuchtegehalt am Fasersättigungspunkt ($X < X_{FSP}$), so ergibt sich für die beiden Wärmeleitfähigkeiten

$$\lambda_{\text{normal}} = \frac{(1-a)\lambda_{\text{slb}_{\text{normal}}}^2 + a\lambda_g\lambda_{\text{slb}_{\text{normal}}}}{(1-a)^2\lambda_{\text{slb}_{\text{normal}}} + a(1-a)\lambda_g + a\lambda_{\text{slb}_{\text{normal}}}}$$

und

$$\lambda_{\text{parallel}} = (1 - \varepsilon_g)\lambda_{\text{slb}_{\text{parallel}}} + \varepsilon_g\lambda_g .$$

Tritt freie Flüssigkeit auf ($X > X_{FSP}$), so werden mit Hilfe von maximalen Wärmeleitfähigkeiten für die normale Richtung

$$\lambda_{\text{max}_{\text{normal}}} = \frac{(1-a)\lambda_{\text{slb}_{\text{normal}}}^2 + a\lambda_l\lambda_{\text{slb}_{\text{normal}}}}{(1-a)^2\lambda_{\text{slb}_{\text{normal}}} + a(1-a)\lambda_l + a\lambda_{\text{slb}_{\text{normal}}}}$$

und für die Parallelrichtung

$$\lambda_{\text{max}_{\text{parallel}}} = (\varepsilon_s + \varepsilon_{lb})\lambda_{\text{slb}_{\text{parallel}}} + (1 - \varepsilon_s + \varepsilon_{lb})\lambda_l$$

sowie einer maximalen Feuchte

$$X_{\text{max}} = \frac{(1 - \varepsilon_s)\varrho_l}{\varepsilon_s\varrho_s}$$

die jeweiligen Wärmeleitfähigkeiten bestimmt

$$\lambda_{\text{index}} = \lambda_{\text{slb}_{\text{index}}} + \frac{\lambda_{\text{max}_{\text{index}}} - \lambda_{\text{slb}_{\text{index}}}}{X_{\text{max}} - X_{FSP}}(X - X_{FSP}) .$$

Die Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{\text{Zellwand}}$, λ_{Koks} und λ_l werden über empirische Ansätze beschrieben, die in den Tabellen C.1 bzw. C.3 zu finden sind.

Porenstruktur

Basierend auf den grundlegenden Betrachtungen in Kap. 2.3.6 wird hier auf die mathematische Modellierung der mit der Porenstruktur einhergehenden Größen eingegangen. Für die Lösung des DGL-Systems muss die Porosität, im Zusammenhang mit den heterogenen Reaktionen die innere Oberfläche und zur Berechnung der effektiven Transportstromdichten für Energie und Speziesmassen der mittlere Porendurchmesser bekannt sein. Darüber hinaus ist bei der Berechnung der Vergasung/Verbrennung eines Holzpartikels die Schrumpfung des Partikels ein wichtiger Effekt.

Mit Hilfe der Bilanzgleichung zur Beschreibung der makroskopischen Feststoffdichte kann unter der Annahme einer konstanten Rohdichte des Feststoffs eine Gleichung für die radiale Änderung der Porosität aufgestellt werden.

Um die zeitliche Änderung der inneren Oberfläche berechnen zu können, werden folgende Annahmen getroffen

- Die interne Struktur des Feststoffes besteht aus parallel verlaufenden Zylindern.
- In einem Volumenelement befinden sich Zylinder mit einheitlichem Durchmesser.
- Während der Reaktion vergrößern sich die Poren bis diese so groß sind, dass sie sich berühren und im weiteren Verlauf überlappen und ineinander übergehen.

Die Änderung des Porenradius und somit der spezifischen Oberfläche berechnet sich durch geometrische Betrachtungen der Porenstruktur in Abhängigkeit der Porosität und somit des Umsatzes der Holzkohle. Die Ableitung der beschreibenden Gleichungen findet sich in [76].

Diese theoretischen Überlegungen liefern einen Zusammenhang zwischen Porosität, innerer Oberfläche und hydraulischem Porendurchmesser. Die starke Änderung der inneren Oberfläche wie sie experimentell bestimmt wurde [8, 46], kann damit aber nicht repräsentiert werden. So scheint es, dass während der Konversion der Feststoff nicht einfach nur an den vorhandenen Oberflächen in Gas konvertiert wird, sondern eine große Menge neuer Poren entsteht durch Bruchstellen oder Aufrauhung der Porenoberfläche.

In der Arbeit von Mermoud [7] wird folgender Zusammenhang zur Berechnung der spezifischen Oberfläche verwendet

$$\frac{a}{a_0} = \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} . \quad (4.10)$$

Dieser ist nicht theoretisch abgeleitet, beschreibt aber die experimentell gefundenen Werte gut. Dieser Ansatz kommt auch in dieser Arbeit zum Einsatz und ist in Abb. 4.2 dargestellt.

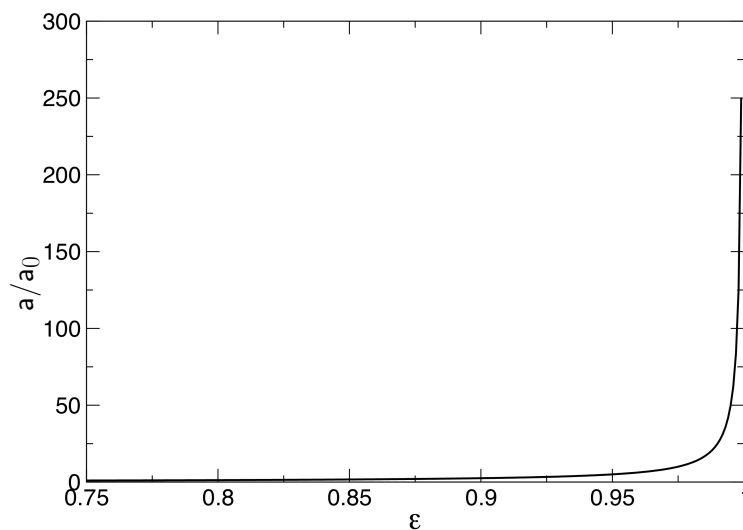


Abb. 4.2: Innere Oberfläche

Für die Porendurchmesser werden in den Simulationen gemittelte Werte angenommen, die sich während des Vergasungsprozesses nicht weiter verändern. Hier weist die Modellierung Ungenauigkeiten auf.

4.2.3 Thermodynamische Größen

Für die Lösung der Bilanzgleichungen ist die Bestimmung der spezifischen Enthalpie und der spezifischen Wärmekapazität notwendig. Diese werden für die Gasphase wie in Kap. 3.2.2 dargestellt bestimmt. Die Gleichungen zur Berechnung der Wärmekapazitäten für die flüssige und die feste Phase sowie der Verdampfungsenthalpie sind den Tab. C.3 und C.1 in Anhang C zu entnehmen.

4.2.4 Thermochemische Modelle

Eine wichtige Kategorie der Phänomene bei der Vergasung von porösen Brennstoffpartikeln sind jene, die dem Quellterm zugeordnet sind. Diese beinhalten die thermochemischen Konversionsmodelle.

ω_i bezeichnet die volumenspezifische Konversionsgeschwindigkeit bzw. Verdampfungsgeschwindigkeit, die sowohl heterogene (inklusive Adsorption und Desorption) und homogene Reaktionen als auch Trocknung und Pyrolyse umfasst.

Reaktionen in der Gasphase

Die homogenen Reaktionen finden im Gasvolumen statt. Für die homogenen Reaktionsterme muss die Reaktionsgeschwindigkeit neben der Molmasse mit der Porosität ε_g multipliziert werden. Die notwendigen Ansätze zur Beschreibung der homogenen Reaktionsgeschwindigkeit sind in Kapitel 3 zu finden.

Verdampfung

Der Prozess der Trocknung umfasst den Phasenwechsel der Feuchte vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand. Hier gibt es grundsätzlich zwei Kategorien. Die erste Kategorie geht von einem Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigphase aus. Die Annahme eines instantanen Gleichgewichts ist experimentell und theoretisch bestätigt [57]. Beschrieben wird dies mit einer Art „Übergangsbedingung“, die als treibendes Potential die Differenz zwischen der Gleichgewichtspartialdichte und der Partialdichte des Wasserdampfes verwendet. Damit gewährleistet ist, dass

sich das Gleichgewicht sofort einstellt, muss der „Übergangskoeffizient“ sehr groß ($k_{\text{verd}} > 10^5$ [57]) gewählt werden

$$\omega_1 = \varepsilon_1 k_{\text{verd}} (\hat{P}_1 M_{\text{H}_2\text{O}} / (RT) - \varrho_{\text{H}_2\text{O}}) .$$

Hier ist $\varrho_{\text{H}_2\text{O}}$ die Partialdichte des Wasserdampfes und $\hat{P}_1$ ist der Gleichgewichtsdruck. Für Feuchtegehalte X , die kleiner als der Feuchtegehalt am Fasersättigungspunkt X_{FSP} sind, liegt die gesamte Feuchte als am Feststoff sorptiv gebundene Feuchte vor, so dass sich der Gleichgewichtsdruck $\hat{P}_1$ aus den Adsorptionsisothermen ergibt. Liegt der Feuchtegehalt oberhalb von X_{FSP} , so ist $\hat{P}_1$ der Sättigungsdampfdruck der reinen Feuchte P_{is} und lässt sich beispielsweise mit der Antoine-Gleichung [77] bestimmen.

Andere Modellvorstellungen gehen nicht von einer Kopplung zwischen Gas- und flüssiger Phase aus. So werden entweder Temperaturen festgelegt, bei denen der Phasenwechsel stattfindet oder aber es wird ein kinetischer Ansatz zur Beschreibung der Verdampfung verwendet (siehe Abb. 2.9) .

Pyrolysereaktionen

Es schließt sich der Pyrolyseschritt an, der, wie bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert, einen sehr komplexen Prozess darstellt, der bis heute noch nicht zufriedenstellend beschrieben werden kann. Somit stellt die Pyrolyse die größte Unsicherheit dar. Die zentrale Aufgabe bei der Modellierung der Konversionsvorgänge biogener Feststoffe - seien es Verbrennungs- oder Vergasungsvorgänge - ist eine erfolgreiche Modellierung der Pyrolyse. Dieser Prozess ist entscheidend für den Gesamtprozess und seine gute Modellierung ist wünschenswert.

Alle Pyrolysemodelle beschreiben den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k mit dem Arrhenius-Ansatz

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

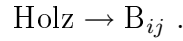
In dieser Arbeit wird das Modell von Miller et al. [27] herangezogen, das den Autoren zufolge in der Lage ist, unterschiedliche Biomassearten zu beschreiben. Dies wird gewährleistet über die Berücksichtigung von sich überlagernden Einzelreaktionen für Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Die Reaktionen werden als Reaktionen 1. Ordnung angesetzt, deren Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten über Arrhenius-Ansätze modelliert werden. Das Reaktionsschema ist in Kapitel 2 in Abb. 2.10 dargestellt und besteht aus Parallel- und Folgereaktionen. Als Komponenten werden Holz, Holz_{aktiv}, Holzkohle, Teer und Flüchtige, die mit A_i für die i -te Komponente gekennzeichnet werden und für die hier keine Unterscheidung nach Feststoff oder

Fluid vorgenommen werden soll, berücksichtigt. Folgende Gleichung beschreibt die Reaktionen

$$\hat{\omega}_j = k_j \varrho_{A_i} .$$

Für die kinetischen Parameter sei auf [27] verwiesen.

Mit diesem Modell ist es nicht möglich, die Zusammensetzung des Gases zu bestimmen. Da diese aber für das Partikelmodell unerlässlich ist, wurde auf ein weiteres Pyrolysemodell von Wolfinger [21] zurückgegriffen, das die Zusammensetzung des Gases liefert. Die Zusammensetzung des Gases und die Menge der Holzkohle spielen eine entscheidende Rolle für nachfolgende Prozesse wie Gasphasenchemie in der Umgebung und Oberflächenchemie. Das Modell besteht aus 23 Parallelreaktionen für folgende Komponenten H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 und Teer, die hier mit B_i bezeichnet werden sollen. Die Reaktionen lassen sich wie folgt zusammenfassen



Die massengemittelten tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich nach folgender Gleichung

$$\hat{\omega}_j = k_j \left(\varrho_{\max B_{ij}} - \varrho_{B_{ij}} \right)^n .$$

Hier ist $\varrho_{\max B_{ij}}$ der maximale Anteil der Feststoffdichte, der in die Komponente B_i in der Reaktion j umgesetzt wird und $\varrho_{B_{ij}}$ gibt den Anteil der Feststoffdichte an, der bereits in dieser Reaktion produziert wurde und ist nicht gleichbedeutend mit der Partialdichte der gleichen Komponente. Die beiden vorgestellten Modelle werden in Kap. 6 miteinander verglichen.

Für die kinetischen Parameter sei auf [21] verwiesen.

$\hat{\omega}_j$ sind die tatsächlichen, massengemittelten Reaktionsgeschwindigkeiten. Die in den Bilanzgleichungen zu berücksichtigenden Terme resultieren aus der Addition der Einzelreaktionen für die Komponente, die je nach Phase k (entweder fest oder fluid) mit dem jeweiligen Volumenanteil multipliziert werden

$$\omega_{ik} = \sum_{j=1}^{NR} \varepsilon_k \nu_{ij} \hat{\omega}_{jk} .$$

Vergasungsreaktionen

Zur Beschreibung der Vergasungsreaktionen werden in der Literatur [35, 37, 38, 78] sehr unterschiedlich detaillierte Ansätze verwendet. Der exakte Ablauf der Chemie auf der Oberfläche von Holzkohle ist nicht bekannt. Da Holzkohle zu über 85 % aus Kohlenstoff besteht (siehe Tabelle 2.2), wird meist angenommen, dass diese als Graphit modelliert werden kann. Neben Reaktionen mit Sauerstoff sind jene mit

CO₂ und Wasserdampf zu berücksichtigen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden flächenspezifisch formuliert.

Drei Typen von Reaktionsmodellen sind zu finden [78]:

- Globalreaktionen mit Arrhenius-Ansätzen n -ter Ordnung,
- Zusammengefasste Reaktionen basierend auf Elementarreaktionen und
- Elementarreaktionen.

Bei dem ersten Typ von Reaktionsmodell werden experimentelle Daten einer Reaktion des Feststoffs mit einer Komponente der Gasphase an einen Arrhenius-Ansatz derart angepasst, dass ein Geschwindigkeitsgesetz mit der Ordnung n abgeleitet werden kann. Es werden keine mikroskopischen Vorgänge auf der Oberfläche berücksichtigt. Diese Reaktionsmodelle sind beschränkt auf die Reaktionsbedingungen, bei denen die Experimente durchgeführt wurden. In der Arbeit von Hurt [78] sind globale kinetische Parameter aus Veröffentlichungen zahlreicher Autoren für die atmosphärische Verbrennung von Koks gegenübergestellt worden. Dabei zeigt sich, dass sich die Parameter in mindestens zwei Temperaturbereichen stark unterscheiden. Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 4.1 für diese beiden Temperaturbereiche angegeben.

	Niedrige Temperaturen (600 - 800 K)	Hohe Temperaturen (1200 - 1700 K)
Globale Reaktionsordnung n	0,6 - 1,0	0
Globale Aktivierungsenergie E_a	105 - 180 kJ/kmol	105 - 180 kJ/mol

Tab. 4.1: Charakteristische globale kinetische Parameter für die atmosphärische Verbrennung von Koks [78]

Es wird ersichtlich, dass der Ansatz globaler Kinetik stets nur für einen beschränkten Temperaturbereich Gültigkeit besitzt.

Das zweite Modell basiert auf Elementarschritten, die unter der Annahme eines Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption zusammengefasst werden. Hier unterscheidet man wiederum zwei Arten je nach Ablauf der Oberflächenreaktion.

Beim **Eley-Rideal** Mechanismus reagiert ein Molekül A der Gasphase mit einem adsorbierten Molekül B auf der Feststoffoberfläche [79]. Die flächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit $\dot{s}$ ist also sowohl abhängig vom Partialdruck P_A der Komponente

A in der Gasphase als auch vom Bedeckungsgrad Θ_B der adsorbierten Komponente B auf der Feststoffoberfläche. Dies führt zu einem Geschwindigkeitsgesetz der Form



Der Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad Θ_B und Gasdruck kann durch Adsorptionsisothermen beschrieben werden, so dass sich unter Verwendung der Langmuirschen Adsorptionsisothermen ergibt

$$\Theta_B = \frac{K P_B}{1 + K P_B} \quad ,$$

wobei K die Adsorptionsgleichgewichtskonstante darstellt. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet dann

$$\dot{s} = k P_A \frac{K P_B}{1 + K P_B} \quad .$$

Bei einer Reaktion zweier an der Oberfläche adsorbierter Moleküle A und B (**Langmuir-Hinshelwood-Kinetik**) hängt die Reaktionsgeschwindigkeit $\dot{s}$ von den Bedeckungsgraden Θ der beiden Spezies ab [79]



Setzt man die Langmuirschen Adsorptionsisothermen

$$\Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad , \quad \Theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

für die Bedeckungsgrade beider Spezies A und B ein, erhält man das Geschwindigkeitsgesetz in der Form

$$\dot{s} = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad . \quad (4.11)$$

Es existieren weitere Formen der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik, die von den verwendeten Reaktionsgleichungen abhängen. Die obige Gleichung (4.11) kann folgendermaßen gedeutet werden

$$\dot{s} = \frac{\text{Geschwindigkeitsfaktor} \cdot \text{treibende Kraft}}{\text{Inhibitionsterm}} \quad .$$

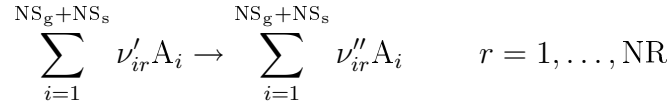
Der Geschwindigkeitsfaktor beinhaltet die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, die treibende Kraft wird von den Partialdrücken beschrieben. Der Inhibitionsterm setzt die Reaktionsgeschwindigkeit herab, er beschreibt die Verteilung der besetzten aktiven Zentren durch die Oberflächenspezies. Die aktiven Zentren werden auch von Komponenten besetzt, die nicht an der Reaktion beteiligt sind und so die Reaktionsgeschwindigkeit hemmen.

Der dritte Typ der Reaktionsmodelle basiert auf detaillierter Kinetik. Die Reaktionskinetik der Oberflächenreaktionen ist analog zu den Gasphasenreaktionen durch

Elementarreaktionen gegeben. Diese umfassen neben den Reaktionen auch die Adsorption und Desorption. Da die Oberflächenplatzdichte als konstant angenommen wird, muss die Anzahl der Plätze in jeder der NR Oberflächenreaktionen auch konstant sein. Mit den Oberflächenplätzen σ_i erhält man

$$\sum_{i=\text{NS}_g+1}^{\text{NS}_g+\text{NS}_s} \nu_{ir} \sigma_i = 0 \quad r = 1, \dots, \text{NR} \quad .$$

Dabei ist $\nu_{ir} = \nu''_{ir} - \nu'_{ir}$. Die Elementarreaktionen werden ausgeschrieben als



mit A_i als Symbol der Spezies i , ν'_{ir} und ν''_{ir} sind die stöchiometrischen Koeffizienten.

Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{s}_i$ von Spezies i (Gas- und Oberflächenspezies) durch elementare Reaktionsgleichungen wird wie folgt berechnet

$$\dot{s}_i = \sum_{r=1}^{\text{NR}} \nu_{ir} k_{f_r} \prod_{j=1}^{\text{NS}_g+\text{NS}_s} c_j^{\nu'_{jr}} \quad i = 1, \dots, \text{NS}_g + \text{NS}_s \quad .$$

Hier ist k_{f_r} der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion r und c_j die Konzentration der Spezies j .

Da die Reaktionsgeschwindigkeit einer Oberflächenreaktion nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Bedeckung abhängt, wird der Geschwindigkeitskoeffizient k_{f_r} mit einem modifizierten Arrhenius-Ansatz berechnet, bei dem die Aktivierungsenergie E_{a_r} als Funktion der Bedeckungsgrade Θ_i der Oberflächenspezies i dargestellt wird

$$k_{f_r} = A_r T^{\beta_r} \exp \left[-\frac{E_{a_r}}{RT} \right] f_r(\Theta_1, \dots, \Theta_{\text{NS}_s})$$

mit

$$f_r = \prod_{i=1}^{\text{NS}_s} \exp \left[\frac{\varepsilon_{ir} \Theta_i}{RT} \right] \quad .$$

ε_{ir} ist der Wert, um den sich die Aktivierungsenergie E_{a_r} bei vollständiger Bedeckung mit der Spezies i ändert, A_r ist der präexponentielle Faktor und β_r ist der Temperaturexponent.

Zur Beschreibung der Adsorption von Gasphasenspezies an der Oberfläche kann anstelle der Geschwindigkeitskoeffizienten ein Haftkoeffizient S_r verwendet werden, der die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption eines Teilchens nach der Kollision mit der Oberfläche angibt. Der Haftkoeffizient ist hauptsächlich abhängig von der Temperatur und vom Bedeckungsgrad der Oberflächenspezies. Er lässt sich unter der

Annahme von Langmuir'schem Verhalten der Adsorption in einen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fr} überführen.

In dem Partikelmodell kommen sowohl sehr einfache Globalreaktionen, die mit sehr wenigen Reaktionen auskommen, als auch ein detaillierter Mechanismus nach Mießen [35] (siehe Tabellen 2.3 und 2.4) zum Einsatz.

Das Ein-Schritt-Modell für die Vergasung mit Wasserdampf ($C_s + H_2O \rightarrow CO + H_2$) wird in Langmuir-Hinshelwood-Form [7] angegeben

$$\dot{s}_{char} = - \frac{k_1 P_{H_2O} + k_4 P_{H_2O} P_{H_2} + k_5 P_{H_2O}^2}{1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}} \varrho_{char} / M_{char} \quad . \quad (4.12)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_i werden mit dem Arrhenius-Ansatz beschrieben. Die kinetischen Parameter sind bei Mermoud [7] nachzulesen.

Alle in dem Unterkapitel Vergasungsreaktionen aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze sind flächenbezogen formuliert. Um diese in den Kontinuumsungleichungen verwenden zu können, müssen sie mit der spezifischen Oberfläche a , wie sie in Kapitel 4.2.2 vorgestellt wurde, multipliziert werden. Darüber hinaus wird mit dem Massenanteil Y_{char} dem Umstand Rechnung getragen, dass während der Pyrolyse noch nicht der gesamte Anteil von Holz in Holzkohle gewandelt worden ist.

$$\omega_i = a Y_{char} M_i \dot{s}_i \quad .$$

4.3 Vereinfachungen

Die eindimensionale Beschreibung ist die Grundlage des implementierten Partikelmodells. Es werden dieselben Symmetriebedingungen angesetzt wie in Kapitel 3.3.1.

Massenbilanz

– der Gasphase

$$\frac{\partial \varepsilon_g \varrho_g}{\partial t} = \frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} \left(y^n \varrho_g \frac{K_g}{\mu_g} \frac{\partial P}{\partial y} \right) + \omega_{s/g} + \omega_{l/g} \quad (4.13)$$

– der festen Phase

$$\frac{\partial \varepsilon_s \varrho_s}{\partial t} = \omega_{g/s} \quad . \quad (4.14)$$

– der flüssigen Phase

$$\frac{\partial \varepsilon_l \varrho_l}{\partial t} = \frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} y^n \left(\varrho_l \frac{K_l}{\mu_l} \frac{\partial (P - P_c)}{\partial y} + D_b \frac{\partial \varrho_l}{\partial y} \right) + \omega_{g/l} \quad (4.15)$$

Komponentenmassenbilanz

– der Gasphase

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \varrho_g Y_i) = \frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} y^n \left(\varrho_g D_{\text{eff}_i} \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial y} + \varrho_g Y_i \frac{K_g}{\mu_g} \frac{\partial P}{\partial y} \right) + \omega_i \quad i = 1, \text{NS}_g \quad (4.16)$$

– der festen Phase

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \varrho_s Y_i) = \omega_i \quad i = 1, \text{NS}_s . \quad (4.17)$$

Energiebilanz

$$\begin{aligned} (\varepsilon_g \varrho_g c_{p_g} + \varepsilon_l \varrho_l c_{p_l} + \varepsilon_s \varrho_s c_{p_s}) \frac{\partial T}{\partial t} &= \left(\varrho_g c_{p_g} \frac{K_g}{\mu_g} \frac{\partial P}{\partial y} + \varrho_l c_{p_l} \frac{K_l}{\mu_l} \frac{\partial (P - P_c)}{\partial y} \right) \frac{\partial T}{\partial y} \\ &\quad - \left(\sum_i c_{p_i} D_{\text{eff}_i} \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial y} + c_{p_l} D_b \frac{\partial \varrho_l}{\partial y} \right) \frac{\partial T}{\partial y} \\ &\quad + \frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} \left(y^n \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_i h_i \omega_i - \Delta h_v \omega_l \\ &\quad i = 1, \text{NS}_g + \text{NS}_s , \end{aligned} \quad (4.18)$$

Auch hier wird das System mit Hilfe der Zustandsgleichung (3.17) geschlossen.

Lösen des Gleichungssystems

In diesem Kapitel werden alle noch ausstehenden Informationen für die Berechnung des physikalischen Problems präsentiert werden. Neben den Gleichungen zur Kopplung der Partikelmodellgleichungen mit den Gleichungen für die umgebende Strömung werden alle notwendigen Randbedingungen und Anfangswerte aufgeführt. Darüber hinaus werden numerische Aspekte bezüglich der Lösung des Systems diskutiert.

5.1 Grenzschichtgleichungen

Die Gleichungen, die die Staupunktströmung beschreiben, werden in Anhang A hergeleitet. Diese können kompressibel oder inkompressibel aufgestellt werden.

5.1.1 Numerische Aspekte

Inkompressible Formulierung

Das System inkompressibler Gleichungen (siehe Glg. 3.18 - 3.22) enthält nur die tangentialen Impulserhaltungsgleichung, während sich die radiale Geschwindigkeit aus der Kontinuitätsgleichung unter Vernachlässigung des instationären Terms berechnen lässt. Die zweite Impulserhaltungsgleichung wird somit nicht berücksichtigt.

Um allgemein Systeme partieller Differentialgleichungen (PDEs) zu lösen, wird häufig die sog. method of lines (MOL) angewendet. Diese überführt die PDEs in gewöhnliche Differentialgleichungen (ODEs), indem die örtlichen Ableitungen diskretisiert werden. In dieser Arbeit wurde die Finite-Differenzen-Methode für die Diskretisierung verwendet. Nun liegt ein Gleichungssystem bestehend aus ODEs und algebraischen Gleichungen vor, welches als Differential-Algebraisches-Gleichungssystem

(DAEs) zusammengefasst werden kann. Diese Herangehensweise hat den Vorteil, dass DAE-Software genutzt werden kann, die die Zeitdiskretisierung übernimmt. In dieser Arbeit wurde die DAE-Software LIMEX vom Zuse-Institut Berlin (ZIB) [80] verwendet, die neben der Zeitdiskretisierung eine adaptive Zeitschrittweitensteuerung umfasst.

Ein DAE-System unterscheidet sich von den ODEs (ausschließlich gewöhnliche Differentialgleichungen) dadurch, dass die Anfangsbedingungen durch das Auftreten von algebraischen Gleichungen Beschränkungen erfahren. Bei gewöhnlichen Differentialgleichungssystemen sind die Anfangsbedingungen frei wählbar und die Lösung liegt abhängig von den Anfangsbedingungen irgendwo im Zustandsraum. Bei den DAE-Systemen hingegen sind die Lösungen auf einen Unterraum des Zustandsraums beschränkt. Anfangswerte sind z. T. nicht frei wählbar, sondern über die algebraischen Gleichungen und somit über das System bereits festgelegt. Die Zahl der Freiheitsgrade ist herabgesetzt. Deshalb ist es sehr wichtig, dass die Anfangswerte konsistent gewählt werden. An einfachen Beispielen kann man zeigen, dass die Anfangswerte durch Differentiation der algebraischen Gleichungen bestimmt werden können. Dies bedeutet, dass DAE-Solver nicht nur integrieren, sondern auch in der Lage sind zu differenzieren [81].

Bei diesem System sind die radialen Geschwindigkeiten v_L mit $L = 1$, NGP (NGP steht für die Anzahl der Gitterpunkte) und der Eigenwert Λ die algebraischen Variablen, d. h. dass deren Werte mittels algebraischer Gleichungen ohne Zeitableitung bestimmt werden. So kann der Vektor, der die abhängigen Variablen enthält, in zwei Anteile unterteilt werden, in die differentiellen Variablen $\mathbf{x}$

$$\mathbf{x} = [(Y_i)_1, T_1, G_1, \dots, (Y_i)_L, T_L, G_L]^T \quad \text{mit} \quad L = 1, \text{NGP}$$

und in die algebraischen Variablen $\mathbf{z}$

$$\mathbf{z} = [v_1, \dots, v_L, \Lambda]^T \quad \text{mit} \quad L = 1, \text{NGP} .$$

Da der Eigenwert Λ keine Funktion des Ortes ist, muss dafür nur eine Variable berücksichtigt werden. Die Randbedingungen der differentiellen Variablen können auch über Differentialgleichungen formuliert werden.

Mit diesen beiden Vektoren kann das DAE-System umgeschrieben werden zu

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}}{dt} &= \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{z}) , \\ 0 &= \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{z}) . \end{aligned}$$

Klassifiziert werden DAE-Systeme über den Index des Systems. Der Index ist ein Maß für die numerischen Schwierigkeiten, die bei seiner Lösung auftreten. Der **differentielle Index** gibt die Anzahl der Ableitungen an, die nötig sind, um das DAE-System in ein gleich bedeutendes ODE-System zu überführen. Die DAE-Software

LIMEX [80] kann DAE-Systeme mit einem Index kleiner gleich Eins lösen. Das vorgestellte System ist dadurch gekennzeichnet, dass es einen hohen DAE-Index (größer zwei) aufweist [82].

Damit zumindest ein Index-2-System vorliegt, muss das Produkt der Jakobi-Matrizen $g_{\mathbf{x}}\mathbf{f}_{\mathbf{z}}$ regulär sein [81]. Betrachtet man die diskretisierte Kontinuitätsgleichung am Rand, so liegt hier keinerlei Abhängigkeit von $\mathbf{x}$ vor, was bedeutet, dass die Jakobi-Matrix singulär wird und somit auch das Produkt singulär ist. Das bedeutet, dass der Index größer zwei ist.

Kompressible Formulierung

Um die damit verbundenen numerischen Schwierigkeiten zu beheben, wird eine Indexreduktion des Systems durchgeführt. Dies geschieht über eine Rückkopplung des Druckes in die Strömungsdynamik. Das DAE-System wird in eine kompressible Formulierung überführt, indem die Druckfluktuation über die Zustandsgleichung für ideale Gase in die Kontinuitätsgleichung eingesetzt wird. So ergibt sich für die Kontinuitätsgleichung folgende Schreibweise

$$\frac{\varrho}{P_{\text{tot}}} \frac{\partial P_{\text{fluc}}}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \varrho \bar{M} \sum \frac{1}{M_i} \frac{\partial Y_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}(\varrho v) - \varrho G. \quad (5.1)$$

Neben der Druckfluktuation P_{fluc} muss nun auch die radiale Geschwindigkeit als abhängige Variable gelöst werden, so dass das DAE-System um eine Gleichung erweitert wird

$$\varrho \frac{\partial v}{\partial t} = -\varrho v \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial P_{\text{tot}}}{\partial y} + \mu \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial y} (\mu G).$$

Die beschreibenden Gleichungen sind im Anhang A hergeleitet und sind auch in der Arbeit von Raja [82] nachzulesen.

Hier lassen sich die differentiellen und algebraischen Variablen zusammenfassen zu

$$\mathbf{x} = [P_1, v_1, (Y_i)_1, T_1, G_1, \dots, P_L, v_L, (Y_i)_L, T_L, G_L]^T \quad \text{mit} \quad L = 1, \text{NGP}$$

und

$$\mathbf{z} = [\Lambda].$$

So ergibt sich das DAE-System wie oben zu

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}}{dt} &= \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{z}), \\ 0 &= \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{z}). \end{aligned}$$

Das Produkt der beiden Jakobi-Matrizen ist in diesem Fall regulär und somit konnte der Index reduziert werden. Das DAE-System weist nun den Index 2 auf in Hessenberg-Form [81]. Der Index des Systems kann weiter auf 1 reduziert werden, wenn für den Eigenwert Λ folgende Substitution eingeführt wird

$$\frac{d\phi}{dt} = \Lambda(t) .$$

Weitere Aspekte

Die Diskretisierung dieser kompressiblen Formulierung der beschreibenden Gleichungen bringt eine aus den Drucktermen resultierende Instabilität mit sich. Um diese in den Griff zu bekommen, wird ein versetztes Gitter (staggered grid) eingeführt mit einer Lokalisierung der Geschwindigkeit v an den Kontrollvolumen-Wänden und des Druckes P im Innern des Kontrollvolumens.

Der erste Gitterpunkt liegt sowohl für das eigentliche als auch für das versetzte Gitter direkt an der Oberfläche der Kugel. Der zweite Gitterpunkt des versetzten Gitters ist an der Stelle $x_{st}^1 = \frac{x^1}{2}$. Alle weiteren berechnen sich nach folgendem Zusammenhang

$$x_{st}^{L+1} = \frac{x^{L+1} + x^L}{2} \quad \text{mit} \quad L = 1, \text{NGP}-1 .$$

Darüber hinaus wird der Kontinuitätsgleichung (Glg. 5.1) ein stabilisierender Term additiv hinzugefügt

$$C \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} .$$

Dieser hat Diffusionscharakter, so dass eine Dämpfung von starken Druckschwankungen erfolgt. Die Konstante C wurde auf $1 \cdot 10^{-7}$ gesetzt.

Die Diskretisierung der einzelnen Differentiale lässt sich wie folgt zusammenfassen: Konvektive Terme werden mit dem Upwind-Verfahren (1. Fehlerordnung) diskretisiert, während diffusive Terme mit Zentralen Differenzen (2. Fehlerordnung) diskretisiert werden [68].

Das Gitter wird adaptiv verfeinert, d. h. dass bei Auftreten besonders großer Gradienten Gitterpunkte hinzugefügt werden, die bestenfalls woanders wieder eingespart werden können. Die gewünschte obere Grenze an Gitterpunkten kann optional angegeben werden.

5.1.2 Anfangsbedingungen

Als Anfangsbedingungen werden Profile angesetzt (siehe Abb. 5.1 und 6.2). Für die Temperatur T und den tangentialen Geschwindigkeitsgradienten G werden Profile

angesetzt, die einer Gauß-Kurve ähnlich sind, während alle anderen Größen mit S-förmigen Profilen beschrieben werden.

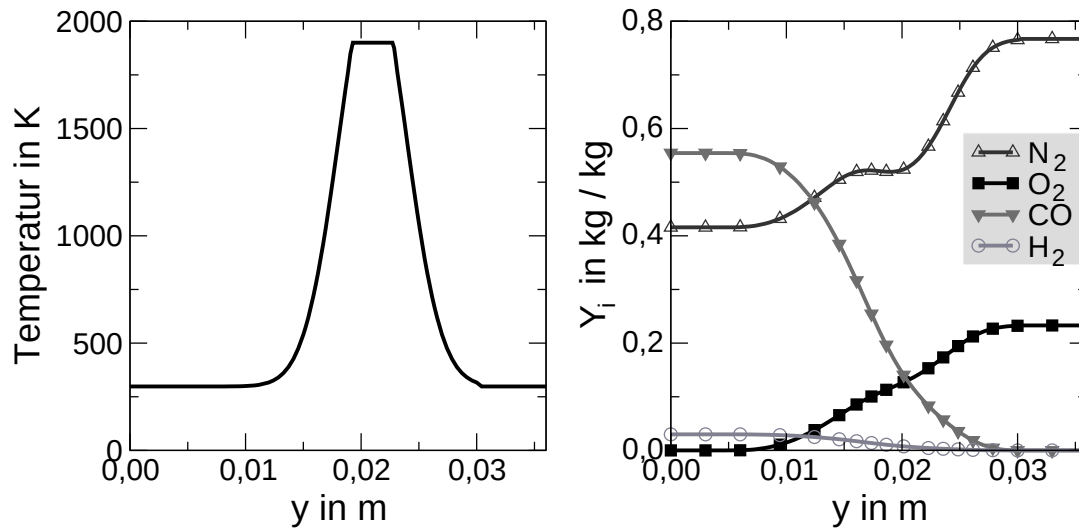


Abb. 5.1: Anfangsprofile der Temperatur und der Massenbrüche der Komponenten

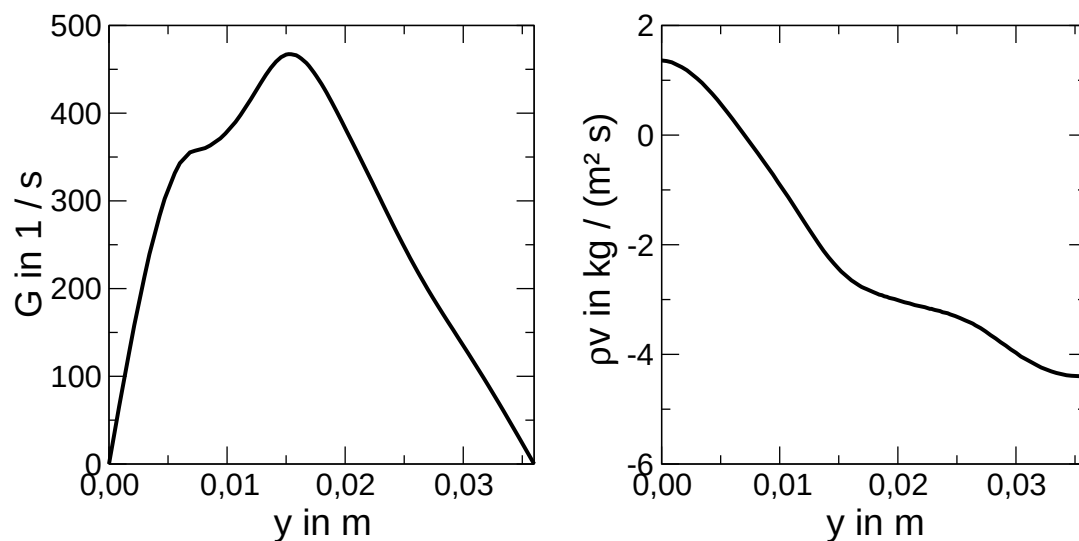


Abb. 5.2: Anfangsprofile des tangentialen Geschwindigkeitsgradienten G und der Massenströmdichte ρv

5.1.3 Randbedingungen

Es wurden zwei unterschiedliche Konfigurationen betrachtet, bei denen jeweils unterschiedliche Randbedingungen verwendet werden.

Gegenstromkonfiguration

Die erste Konfiguration, mit der das kompressible System validiert wurde, beschreibt eine Gegenstromkonfiguration (siehe Abb. 5.3), bei der Brennstoff und Luft aufein-

ander zu strömen. Es handelt sich hierbei um eine nicht-vorgemischte bzw. eine partiell-vorgemischte Flamme.

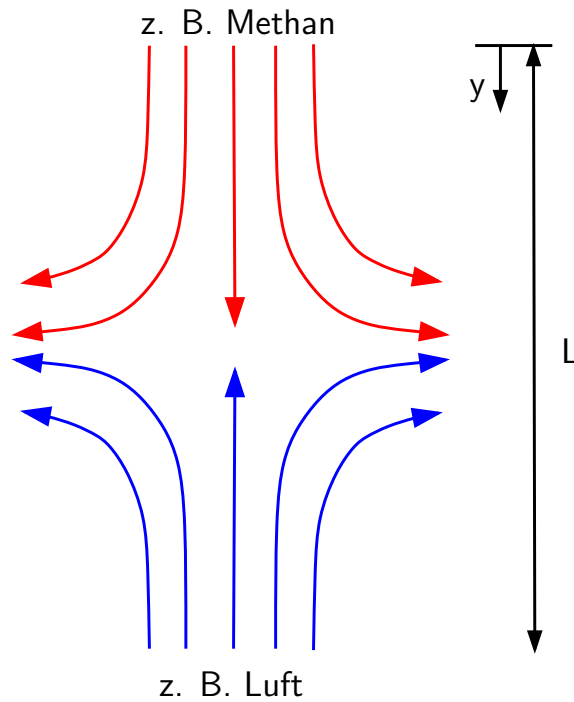


Abb. 5.3: Gegenstromkonfiguration

Es werden Dirichlet-Randbedingungen verwendet.

Die Randbedingungen am Oxidator-Einströmrund (Index a) lassen sich wie folgt formulieren

$$\Phi = \Phi_a \quad \text{mit} \quad \Phi = G, v, T, P_{\text{fluc}}, X_i. \quad (5.2)$$

Randbedingungen	G_a	v_a	T_a	$(P_{\text{fluc}})_a$	$(X_{\text{O}_2})_a$	$(X_{\text{N}_2})_a$
Werte	0 1/s	3,78 m/s	298 K	0 Pa	0,21	0,79

Tab. 5.1: Beispiel für Randbedingungen am Lufrand einer Gegenstromkonfiguration

Die Randbedingung des Eigenwertes lässt sich implizit über die tangential Impuls-gleichung festlegen. G selbst ist am Rand Null, d. h. nach der örtlichen Diskreti-sierung liegt eine algebraische Gleichung vor, die die Berechnung des Eigenwertes zulässt.

Die Randbedingungen am Brennstoff-Einströmrund (Index f) lassen sich wie folgt formulieren

$$\Phi = \Phi_f \quad \text{mit} \quad \Phi = G, v, T, P_{\text{fluc}}, X_i. \quad (5.3)$$

Randbedingungen	G_f	v_f	T_f	$(P_{\text{fluc}})_f$	$(X_{\text{CO}})_f$	$(X_{\text{H}_2})_f$	$(X_{\text{N}_2})_f$
Werte	0 1/s	1,67 m/s	298 K	0 Pa	0,40	0,30	0,30

Tab. 5.2: Beispiel für Randbedingungen am Brennstoffrand einer Gegenstromkonfiguration

Wenn die Randbedingungen wie oben angegeben formuliert werden, ist das System überbestimmt. Es liegen, mit NS als Anzahl der Spezies, $8 + 2 \text{ NS}$ Randbedingungen vor, aber $7 + 2 \text{ NS}$ werden nur benötigt. Deshalb wird der Druck am Brennstoffrand nicht vorgegeben, sondern selbst ausgerechnet.

Staupunktströmung

Die zweite Konfiguration ist der ersten ähnlich, auch hier strömen Brennstoff und Luft aufeinander zu (siehe Abb. 3.1). Allerdings ist der Brennstoffstrom nicht konstant, sondern dieser ergibt sich beispielsweise aus dem Abbrandverhalten eines Brennstoff-Partikels.

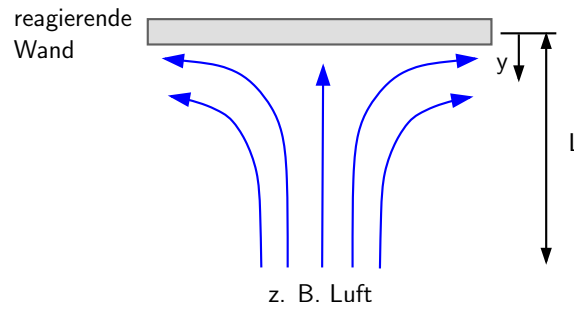


Abb. 5.4: Konfiguration einer Staupunktströmung

Der Brennstoffrand ist eine reagierende poröse Wand. Eine Abwandlung dieser Konfiguration ist die Anströmung einer katalytisch aktiven Wand (siehe Abb. 5.4).

Die Randbedingungen am Oxidator-Einströmrund (Index a) lassen sich wie oben formulieren

$$\Phi = \Phi_a \quad \text{mit} \quad \Phi = G, v, T, P_{\text{fluc}}, X_i. \quad (5.4)$$

Randbedingungen	G_a	v_a	T_a	$(P_{\text{fluc}})_a$	$(X_{\text{O}_2})_a$	$(X_{\text{N}_2})_a$
Werte	0 1/s	3,78 m/s	298 K	0 Pa	0,21	0,79

Tab. 5.3: Beispiel für Randbedingungen am Lufrand einer Staupunktströmung

Der Druckgradient wird indirekt über die modifizierte Kontinuitätsgleichung berechnet.

Das Partikelmodell und die umgebende Gasphase werden gekoppelt über die Randbedingung bei $y = R$. Die Kopplungsgleichungen werden im Unterkapitel 5.2 abgeleitet.

Der Druck wird indirekt über die tangentiale Impulsbilanz bestimmt.

5.2 Partikelmodell

Die in Kap. 4 angegebenen Differentialgleichungen sind erst mit entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen lösbar.

5.2.1 Numerische Aspekte

Die Vorgehensweise ist analog zu der in Kap. 5.1 beschriebenen. Auch hier wird die DAE-Software LIMEX [80] herangezogen, um das diskretisierte System zu lösen. Es gibt bei diesen Gleichungen keinerlei Einschränkungen bzgl. des Indexes. Die Darcy-Gleichung zur Beschreibung der Geschwindigkeit wird direkt in die konvektiven Terme eingesetzt. Es resultieren diffusionsartige Terme, die ebenso mit den Zentralen Differenzen approximiert werden.

Die Anzahl der Gitterpunkte (NGP) wird jeweils vor der endgültigen Berechnung variiert, um schnelle Rechenläufe bei gleichzeitig geringem numerischen Fehler zu garantieren.

5.2.2 Anfangsbedingungen

Ausgehend von einem kalten feuchten Holzpartikel lassen sich die Anfangsbedingungen für das gesamte Rechengebiet wie folgt für die einzelnen abhängigen Variablen angeben

$$\Phi = \Phi_0 \quad \text{mit} \quad \Phi = T, Y_i, P, \varepsilon_g, \varepsilon_l . \quad (5.5)$$

Anfangswerte	T_0	$(\varepsilon_g)_0$	$(\varepsilon_l)_0$	$(Y_{N_2})_0$	$(Y_{CO_2})_0$	P_0
Werte	298,15 K	0,66	0,04	0,9	0,1	1 bar

Tab. 5.4: Beispiel für Anfangswerte zur Berechnung der Vergasung von Buchenholzpartikeln

5.2.3 Randbedingungen

Zentrum $y = 0$

Im Zentrum des Partikels können Symmetriebedingungen angesetzt werden

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad \text{mit} \quad \Phi = T, Y_i, \varrho_g, p, \varepsilon_l, \quad (5.6)$$

die beinhalten, dass der Gradient aller Variablen im Zentrum Null ist. Für die Kontinuitätsgleichung der festen Phase muss keine Randbedingung formuliert werden, da sie keine Gradienten enthält.

Partikelrand $y = R$

In der Arbeit von Valencia-Lopez [83] wird eine Massenübergangsbedingung für den Rand zwischen einem porösen Medium und einem homogenen Fluid hergeleitet, wobei die Porosität des porösen Mediums als konstant angenommen und auch keine Änderung der Oberfläche in Betracht gezogen wird. Die hergeleitete Gleichung enthält Unbekannte, die mittels Experimenten bestimmt werden müssten, was den Autoren zufolge keine leichte Aufgabe ist. Deshalb müssen Vereinfachungen getroffen werden, um in der Lage zu sein, Bedingungen am Rand zu formulieren, die jederzeit verfügbar sind.

Betrachtet man den Rand zwischen einem porösen Medium mit sich verändernder Porosität und Oberfläche, so müssen zur Beschreibung der zeitlichen Änderung einer Oberflächenpartialdichte, die beobachtet wird bei normaler Bewegung mit der Geschwindigkeit der Verlagerung, folgende Phänomene berücksichtigt werden

- laterale Bewegung der Teilchen i auf der Oberfläche (Oberflächendiffusion),
- Änderung der Größe der Oberfläche (Schrumpfen/Ausdehnen),
- Fluss der Teilchen i aus der Gasphase an den porösen Festkörper,
- Fluss der Teilchen i vom porösen Festkörper in die Gasphase und
- Oberflächenreaktionen.

An der Oberfläche werden Druck, Temperatur und Komponentenmassen als kontinuierlich angenommen.

Eine Möglichkeit die Flächenbilanz am Rand zu formulieren, wird in [83] vorgestellt. Es wird zunächst eine generalisierte Bilanzgleichungen aufgestellt, die in der Lage

ist Gebiete im homogenen fluiden Medium, im porösen Medium und an der Grenzfläche (, die sowohl das fluide als auch das poröse Medium umfasst,) zu beschreiben. Dann werden mit Hilfe der Analyse von Zeit- und Längenskalen Vereinfachungen getroffen, so dass man die üblichen Bilanzen im Fluid sowie im porösen Medium erhält. Betrachtet wird nun ein Volumen V_∞ , das beide Medien (fluid und porös) umfasst. Volumenintegration der generalisierten Bilanz über V_∞ und Subtraktion der über die jeweiligen Teilvolumina integrierten Bilanzen für Fluid und poröses Medium liefert die Übergangsbedingung. Diese enthält einen Exzess-Speicherterm, der nur schwer zu beschreiben ist. Diese Vorgehensweise ist sehr aufwändig und soll aus diesem Grund hier nicht weiter verfolgt werden.

Eine andere Herangehensweise ist die Betrachtung zweier an der Grenzfläche sich berührender Volumina, eines im Fluid (V^+) und eines im porösen Medium (V^-). Für die Volumina soll gelten, dass sie gerade so groß sind, dass die Einflüsse, die auf die betrachtete extensive Größe wirken, erfasst werden.

Folgende Bilanzgleichung umfasst sämtliche Phänomene, die zu berücksichtigen sind

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \psi(x, t) dV = - \int_{\partial V^-} \Phi^- \cdot \mathbf{n}_{PM/BL} dA - \int_{\partial V^+} \Phi^+ \cdot \mathbf{n}_{BL/PM} dA + \int_V (\rho \pi_{in} + \rho \pi_{ex}) dV. \quad (5.7)$$

$\mathbf{n}_{BL/PM}$ ist der Normalenvektor, der von der Grenzschicht zum porösen Medium gerichtet ist.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Phasengrenzfläche werden als über die gesamte Phasengrenzfläche gemittelte Größen beschrieben (Mean Field Ansatz). Konsequenz dieser Herangehensweise ist z. B., dass Oberflächendiffusion nicht erfasst werden kann. Darüber hinaus wird die sich verändernde Oberfläche vernachlässigt.

Die Bilanz (5.7) wird für die Bilanzgrößen aufgestellt und dann lässt man das Volumen auf eine Fläche schrumpfen (Grenzübergang $\Delta x \rightarrow 0$), um eine differentielle Bilanz zu erhalten.

Am Beispiel der Partialdichte der Komponente i lässt sich die Bilanz wie folgt formulieren

$$\underbrace{\frac{\partial \varrho_{PGF_i}}{\partial t}}_{\text{Speicher PGF}} = \underbrace{-\varepsilon_g \varrho_{PM_i} \mathbf{v}_{PM_i} \cdot \mathbf{n}_{PM/BL} - \varrho_{BL_i} \mathbf{v}_{BL_i} \cdot \mathbf{n}_{BL/PM}}_{\text{Austausch zwischen Festkörper und Gasphase}} + \underbrace{(1 - \varepsilon_g) M_i \dot{s}_{PGF_i}}_{\text{Heterogene Reaktionen}}.$$

Der Index PGF wird eingeführt, um die oberflächenbezogenen Terme zu kennzeichnen, so ist beispielsweise ϱ_{PGF_i} die Oberflächendichte der Komponente i in kg/m^2 . Die Indizes BL und PM stehen für Grenzschicht respektive poröses Medium. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt den Fluss über das poröse Medium. Bei der

Integration über ∂V^- muss die Porosität ε eingeführt werden, um die tatsächliche Fluidfläche, die einen Fluss zulässt, zu berücksichtigen. Eine ähnliche Argumentation lässt sich für die an der PGF auftretenden heterogenen Reaktionen anbringen. Diese Reaktionen finden ausschließlich an der Oberfläche der festen Phase statt.

Die Akkumulation an der Oberfläche wird vernachlässigt, so dass auch der instationäre Term wegfällt. Die Normalenvektoren werden ausgewertet und man erhält folgende Gleichung

$$\varepsilon_g \varrho_{PM_i} \mathbf{v}_{PM_i} \big|_{y=I-} = \varrho_{BL_i} \mathbf{v}_{BL_i} \big|_{y=I-} + (1 - \varepsilon_g) M_i \dot{s}_{PGF_i} .$$

Diese Bilanz lässt sich **allgemein** für die anderen Bilanzgrößen formulieren

$$(\varepsilon_g \varrho \mathbf{v} \Phi) \big|_{y=I-} - \left(\Gamma_{\text{eff}} \frac{d\Phi}{dy} \right) \bigg|_{y=I-} = (\varrho \mathbf{v} \Phi) \big|_{y=I+} - \left(\Gamma \frac{d\Phi}{dy} \right) \bigg|_{y=I+} + \Pi_{\text{surf}}$$

Betrachtet man den Grenzfall eines festen (nicht-porösen) Feststoffs, so geht diese Formulierung mit $\varepsilon = 0$ in die Formulierung für eine Randbedingung einer heterogen reagierenden Wand über.

Es müssen Bilanzen für Masse, Energie und Komponentenmassen aufgestellt werden. Die Bilanz der **Masse** lautet

$$(\varepsilon_g \varrho \mathbf{v})_{y=I-} = (\varrho \mathbf{v})_{y=I+} + (1 - \varepsilon_g) \sum M_i \dot{s}_{PGF_i} .$$

Der Gasstrom vom porösen Partikel in die Grenzschicht besteht aus zwei Anteilen, dem konvektiven Strom aus dem Innern des Partikels und der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit der festen Komponente.

Für die **Komponentenmassen** lässt sich analog folgende Gleichung formulieren

$$(\varepsilon_g \varrho_i v) \big|_{y=I-} - \left(D_{\text{eff}_i} \frac{d\varrho_i}{dy} \right) \bigg|_{y=I-} = (\varrho_i v) \big|_{y=I+} - \left(D_i \frac{d\varrho_i}{dy} \right) \bigg|_{y=I+} + (1 - \varepsilon_g) M_i \dot{s}_{PGF_i} .$$

Zwei weitere Terme kommen hier dazu und zwar jene, die die Diffusion im porösen Medium sowie in der Grenzschicht beschreiben.

Für die **Energie** ergibt sich analog die folgende Flächenbilanz

$$\begin{aligned} \sum_i \varepsilon_g \varrho h_i (Y_i \mathbf{V}_i + Y_i \mathbf{v}) \bigg|_{y=I-} - \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{dT}{dy} \right) \bigg|_{y=I-} \\ = \sum_i \varrho h_i (Y_i \mathbf{V}_i + Y_i \mathbf{v}) \bigg|_{y=I+} - \left(\lambda \frac{dT}{dy} \right) \bigg|_{y=I+} \\ + \sum (1 - \varepsilon_g) \dot{s}_{PGF_i} M_i h_i + \sigma \epsilon (T_{PGF}^4 - T_U^4) . \end{aligned}$$

Die Oberflächenreaktionen werden im Falle der Verwendung der Kontinuumsannahme als über das Volumen verteilt angenommen; aus diesem Grund fallen die Oberflächenreaktionen aus der Bilanz heraus, da diese bereits in den Volumenbilanzen des porösen Mediums enthalten sind. Die äussere Oberfläche des Partikels ist darüber hinaus im Vergleich zur inneren vernachlässigbar.

Kann der Term, der die Reaktionsgeschwindigkeit beinhaltet, vernachlässigt werden, so fallen die konvektiven Terme unter Ausnutzung der Flächenbilanz für die Gesamtmasse aus den Bilanzen für die Energie und die Komponentenmassen heraus.

Die Bilanz für die **Komponentenmassen** lautet dann

$$-\left(D_{\text{eff}_i} \frac{d\varrho_i}{dy}\right)\Big|_{y=I-} = -\left(D_i \frac{d\varrho_i}{dy}\right)\Big|_{y=I+} .$$

Für die **Energie** erhält man

$$\sum_i \varepsilon_g \varrho h_i Y_i \mathbf{V}_i \Big|_{y=I-} - \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{dT}{dy}\right)\Big|_{y=I-} = \sum_i \varrho h_i Y_i \mathbf{V}_i \Big|_{y=I+} - \left(\lambda \frac{dT}{dy}\right)\Big|_{y=I+} + \sigma \epsilon (T_{\text{PGF}}^4 - T_{\text{U}}^4) .$$

Der Transport in der umgebenden Gasphase wird in den meisten detaillierten Partikelmodellen vereinfachend zusammengefasst und mit einem empirischen Ansatz für den Stoff- bzw. Wärmeübergang beschrieben. Die rechte Seite (RHS) der Gleichungen lässt sich damit schreiben als

$$\text{RHS} = \kappa(\Phi|_{\text{I}} - \Phi|_{\text{U}}) + \Pi_{\text{surf}} .$$

κ ist der allgemeine Übergangskoeffizient, der an experimentelle Daten angepasst wird und Π_{surf} fasst Prozesse auf der Oberfläche zusammen (z. B. Strahlung).

Die Bilanz für die **Komponentenmassen** lautet dann

$$-\left(D_{\text{eff}_i} \frac{d\varrho_i}{dy}\right)\Big|_{y=I-} = \beta(\varrho_{\text{PGF}_i} - \varrho_{\text{U}_i}) .$$

Die verwendete empirisch bestimmte Grösse β ist der sog. Stoffübergangskoeffizient, der für unterschiedliche Geometrien in [84] zu finden ist.

Hier wird β nach Dasappa [47] berechnet

$$\beta = \frac{D_g \text{Sh}}{d_{\text{pore}}} .$$

Mit der Sc-Zahl

$$\text{Sc} = \frac{\mu_g}{D_g \varrho_g}$$

und der Re-Zahl

$$\text{Re} = \frac{u d_{\text{pore}} \varrho_{\text{g}}}{\mu_{\text{g}}}$$

berechnen sich die laminare

$$\text{Sh}_{\text{lam}} = 0,664 \sqrt{\text{ReSc}}^{1/3}$$

und turbulente Sh-Zahl

$$\text{Sh}_{\text{turb}} = \frac{0,037 \text{ Re}^{0,81} \text{Sc}}{1 + 2,443 \text{ Re}^{-0,1} (\text{Sc}^{2/3} - 1)} .$$

Mit diesen ergibt sich die Sh-Zahl zu

$$\text{Sh} = 2 + \sqrt{\text{Sh}_{\text{lam}}^2 + \text{Sh}_{\text{turb}}^2} .$$

Für die **Energie** erhält man

$$\sum_i \varepsilon_{\text{g}} \varrho h_i Y_i \mathbf{V}_i \Big|_{y=\text{I-}} - \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{dT}{dy} \right) \Big|_{y=\text{I-}} = \alpha (T_{\text{PGF}} - T_{\text{U}}) + \sigma \epsilon (T_{\text{PGF}}^4 - T_{\text{U}}^4) .$$

α ist der sog. Wärmeübergangskoeffizient, der ebenso in [84] beschrieben ist.

Der Wärmeübergangskoeffizient α lässt sich analog zu β folgendermaßen bestimmen

$$\alpha = \frac{\text{Nu} \lambda_{\text{g}}}{d_{\text{pore}}}$$

Zu seiner Berechnung wird zunächst die Nu-Zahl für die laminare

$$\text{Nu}_{\text{lam}} = 0,664 \sqrt{\text{RePr}}^{1/3}$$

und turbulente Strömung bestimmt

$$\text{Nu}_{\text{turb}} = \frac{0,037 \text{ Re}^{0,81} \text{Pr}}{1 + 2,443 \text{ Re}^{-0,1} (\text{Pr}^{2/3} - 1)}$$

Nusselt berechnet sich aus den laminaren und turbulenten Nu-Zahlen zu

$$\text{Nu} = 2 + \sqrt{\text{Nu}_{\text{lam}}^2 + \text{Nu}_{\text{turb}}^2}$$

Es wird darüber hinaus eine Korrektur nach Kalson [85] verwendet, die den Effekt des aus dem Partikel ausströmenden Gases berücksichtigt

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{\varrho_{\text{g}} u c_{p_{\text{g}}}}{\exp(\varrho_{\text{g}} u c_{p_{\text{g}}}) - 1}$$

In dieser Arbeit wird sowohl dieser Ansatz als auch der exaktere, der die Gasphase selbst mitmodelliert, verwendet.

Diskussion der Ergebnisse

*Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse präsentiert. Einleitend wird zunächst die Validierung der kompressiblen Grenzschichtgleichungen durchgeführt. Danach werden die Simulationen zur Vergasung und Verbrennung eines Holzpartikels dargestellt und diskutiert. Das in dieser Arbeit entwickelte Tool trägt den Namen **RPM-TOOL**; dieser Name wird stets im Zusammenhang mit den eigenen durchgeführten Rechnung verwendet.*

*Für die Gasphase in der Umgebung des Partikels werden entweder **erstens** die Kontinuumsgleichungen für die ruhende Umgebung, **zweitens** die Grenzschichtgleichungen für die Staupunktströmung oder **drittens** empirische Übergangsbedingungen gelöst. Diese werden zur Vereinfachung im Folgenden wie folgt abgekürzt*

- 1. ruhende Gleichungen,*
- 2. Staupunktgleichungen,*
- 3. empirische Randbedingung.*

Es werden die einzelnen Phänomene, die während der Vergasung/Verbrennung von Holzpartikeln ablaufen im Detail betrachtet und mit experimentellen Daten validiert.

6.1 Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten

Um das Simulationstool zu überprüfen, reicht eine einfache Plausibilitätsbetrachtung nicht aus. Die Rechnungen sollten darüber hinaus mit Daten aus Experimenten verglichen werden. Die zur Verfügung stehenden Daten beschränken sich hauptsächlich auf die sog. integralen Daten sowie auf wenige örtliche Punkte. Gemessen

werden können zeitliche Massenabnahmen, Temperaturen an der Oberfläche und im Zentrum des Partikels, Massenströme der ausströmenden Gase und evtl. Konzentrationsprofile in der Umgebung des Partikels. Auf Grund der Komplexität der Vorgänge während der Vergasung/Verbrennung ist es sinnvoll, die Prozesse wenn möglich zu trennen. So werden zunächst die kombinierten Prozesse Trocknung und Pyrolyse betrachtet, dann die Pyrolyse alleine und zuletzt der Prozess der Vergasung/Verbrennung von Holzkohle.

Die berechneten Felder im Partikel können nicht im Detail überprüft werden und werden deshalb ausschließlich auf physikalische Plausibilität untersucht.

6.2 Grenzschichtgleichungen

Wie in Kap. 5.1 beschrieben wird hier die kompressible Beschreibung der Grenzschichtgleichungen herangezogen, um die das Partikel umgebende Gasphase zu berechnen.

Im Folgenden wird das neu implementierte DAE-System (diffa.96) mit dem inkompressiblen System (diffa.94) validiert. Das kompressible DAE-System wird sowohl mit einer älteren LIMEX-Version [80] als auch mit der derzeit aktuellen Version (4.2A1) gelöst.

Als Konfiguration wird eine Gegenstromanordnung gewählt und als Anfangs- und Randbedingungen werden die in Kap. 5.1.1 dargestellten Bedingungen verwendet.

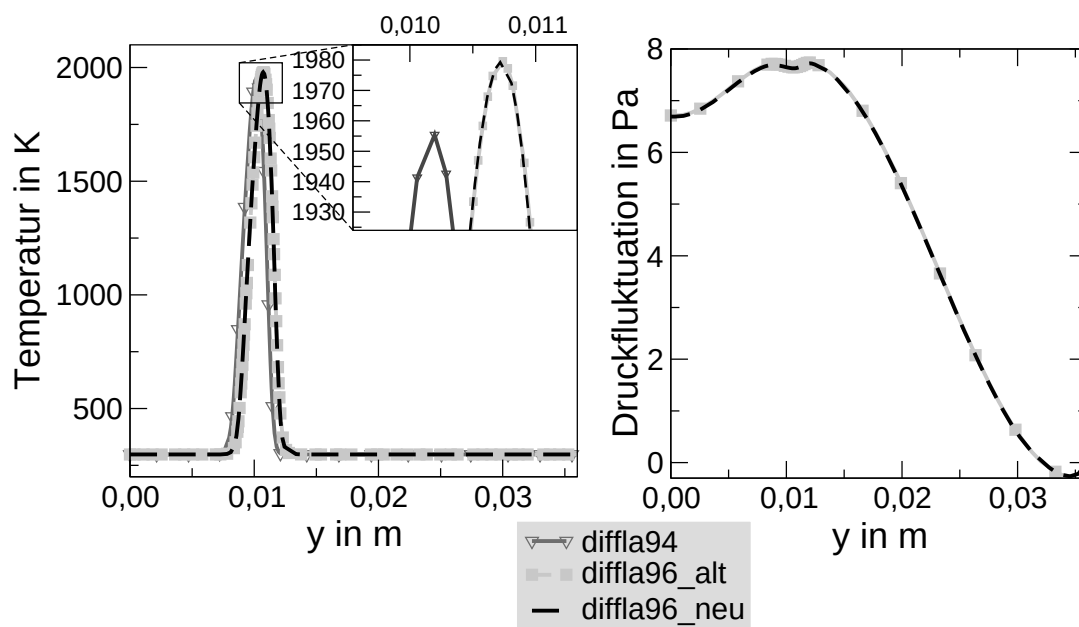


Abb. 6.1: Ergebnisprofile der Temperatur und des Drucks

In den Abb. 6.1 - 6.4 sind die stationären Profile (Temperatur, Druckfluktuation, Geschwindigkeiten und Massenanteile der Komponenten) für diese Konfiguration dargestellt. Es werden jeweils die Profile der inkompressiblen (dunkelgraue durchgezogene Linie) und kompressiblen Gleichungen (alter (hellgraue durchgezogene Linie) und neuer LIMEX (schwarze gestrichelte Linie)) miteinander verglichen.

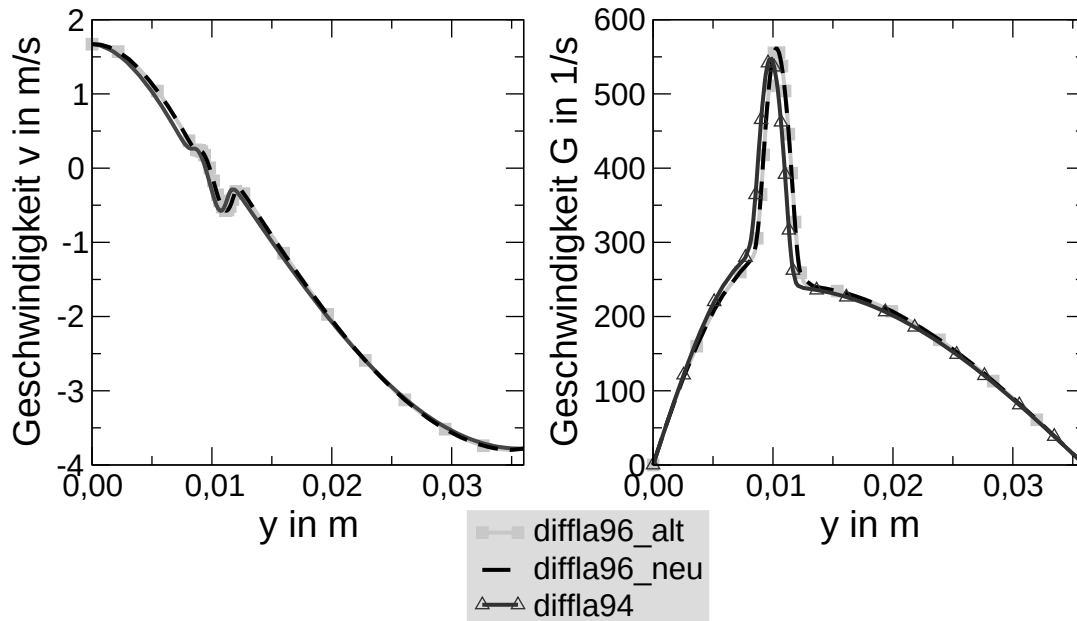


Abb. 6.2: Ergebnisprofile des tangentialen Geschwindigkeitsgradienten G und der radialen Geschwindigkeit v

Wie erwartet, gibt es keine erkennbaren Unterschiede der Ergebnisprofile für die kompressiblen Gleichungen bei Verwendung unterschiedlicher Versionen des LIMEX.

Vergleicht man allerdings die kompressible und die inkompressible Herangehensweise miteinander, so weisen die in den Abb. 6.1 - 6.4 dargestellten Ergebnisse einen leichten örtlichen Shift im Staupunkt auf, der vermutlich mit der besseren Berücksichtigung des Druckes und der Dichte zu erklären ist. Der Staupunkt der inkompressiblen Gleichungen liegt bei $y = 0,0102$ m, während der mit den kompressiblen Gleichungen berechnete bei $y = 0,0107$ m liegt und somit $\Delta y = 0,5$ mm auseinander. Die maximale Temperatur und der maximale tangentialer Geschwindigkeitsgradient G nehmen für die kompressiblen Gleichungen jeweils höhere Werte an und zwar sind die Differenzen $\Delta T \approx 20$ K bzw. $\Delta G \approx 10$ 1/s.

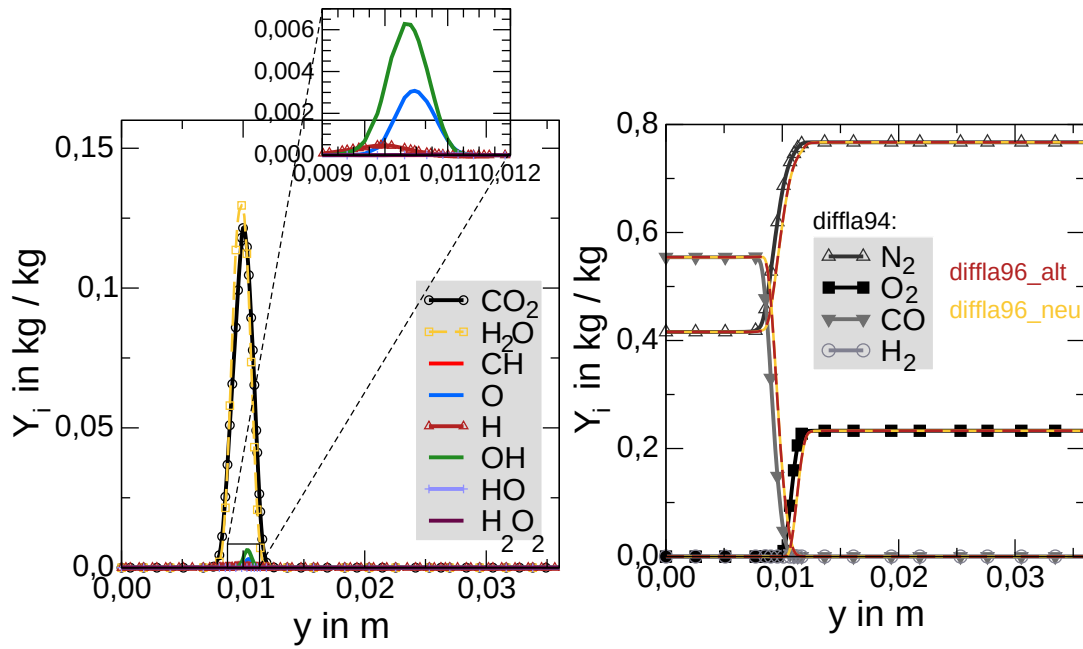


Abb. 6.3: Ergebnisprofile der Komponenten Y_i

Ähnlich sind die Diskrepanzen bei Betrachtung der anderen Größen. Besonders die Analyse der Massenanteile (Abb. 6.3 und 6.4) der Hauptkomponenten macht deutlich, dass nur in der nächsten Umgebung des Staupunktes Differenzen in den beiden Berechnungsgleichungen auftreten. In beiden Randbereichen stimmen die Verläufe überein.

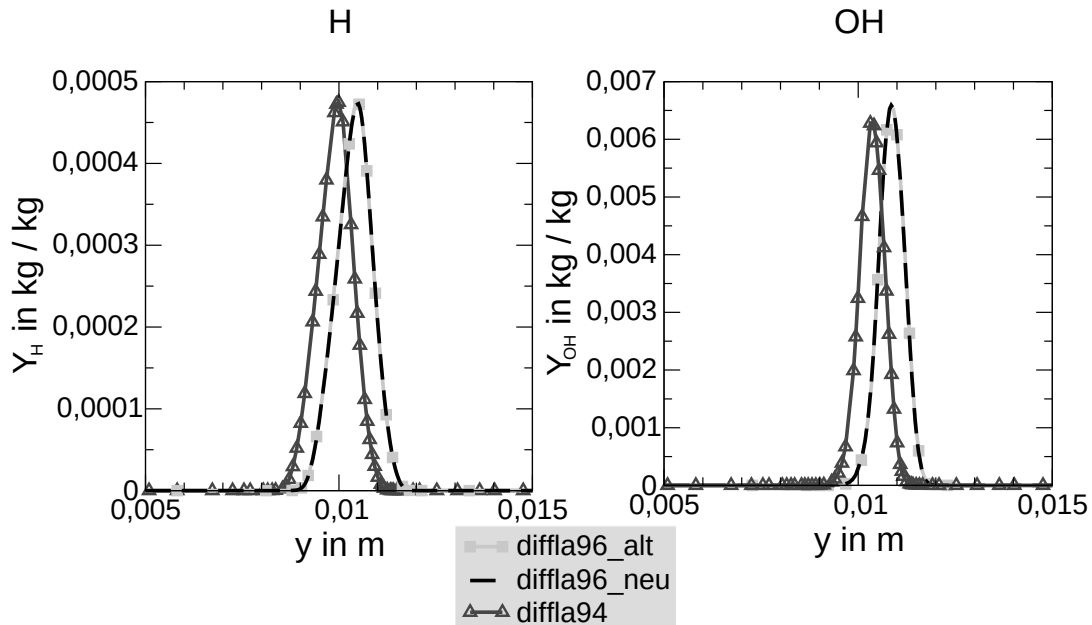


Abb. 6.4: Ergebnisprofile der Komponenten OH und H

In Abb. 6.4 sind die Massenanteile der Radikale OH und H noch einmal getrennt dargestellt. Auch hier ist ein geringer örtlicher Shift zwischen den kompressiblen und

inkompressiblen Berechnungen zu beobachten. Hinsichtlich der maximalen Massenanteile lässt sich für das H-Radikal keine Diskrepanz ausmachen, während sich für OH eine geringe Differenz von ca. 5 % ergibt.

6.3 Trocknung und Pyrolyse

Die Simulationen zur Pyrolyse und Trocknung werden mit den im Institut für Energietechnik durchgeführten Experimenten [86] validiert. Holzpartikel werden im Abgas eines Brenners vergast. Abb. 6.5 zeigt eine Prinzipskizze des experimentellen Aufbaus, in dem u. a. auch die Komponenten für ein Raman-Experiment dargestellt sind. Bei dem Brenner handelt es sich um einen McKenna-Brenner, einem Brenner mit einer flachen vorgemischten Flamme. In den durchgeführten Untersuchungen werden kugelförmige Buchenholzpartikel (Durchmesser: 15 mm) im Abgas des mit einer stöchiometrischen Methan-/Luft-/Stickstoffmischung betriebenen Brenners bei einer Temperatur von 900 K pyrolysiert.

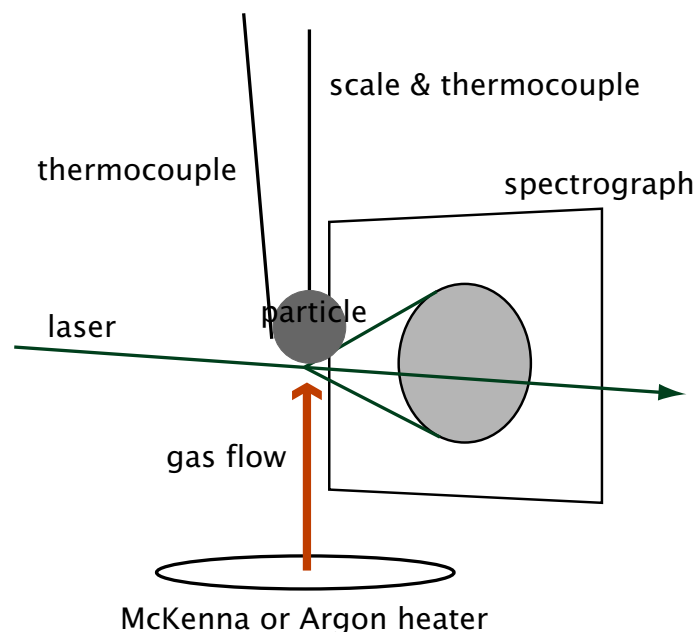


Abb. 6.5: Experimentelle Untersuchung der Pyrolyse eines Holzpartikels [86]

Für die Simulationen wird davon ausgegangen, dass die stöchiometrische Flamme ausschließlich die Totaloxidaionsprodukte H_2O und CO_2 sowie N_2 liefert. Für die Temperatur in der Umgebung wird die im Experiment bestimmte Temperatur in der Grenzschicht verwendet, so dass diese auf $T_U = 900 \text{ K}$ gesetzt wird (siehe Tab. 6.1 und 6.2). Es liegt eine Diskrepanz zwischen der Endtemperatur in der Grenzschicht und im Zentrum vor (siehe Abb. 6.6, Symbole), was darauf hinweist, dass

das Holzkohlepartikel auf Grund von Wärmestrahlung Energie an die Umgebung abgibt. Deshalb wird in der Simulation nicht nur die Wärmestrahlung des Gases an das Partikel, sondern auch die des Partikels an die Umgebung berücksichtigt.

Auf Grund der Tatsache, dass in der Umgebung auch Vergasungsmittel zur Verfügung steht, wird auch der Einfluss der Vergasungsreaktionen betrachtet. In der im Experiment betrachteten Zeit ist ein Einfluss dieser Reaktionen allerdings nicht spürbar.

Es werden Simulationen unter Verwendung der empirischen Randbedingung (3) und der ruhenden Gleichungen (1) durchgeführt (Abb. 6.6 - 6.8). Die Massenabnahmen bei Verwendung der empirischen Randbedingungen stimmen insgesamt besser mit den experimentellen Daten überein.

Anfangswerte	T_0	$(\varepsilon_g)_0$	$(\varepsilon_l)_0$	$(Y_{N_2})_0$	$(Y_{H_2O})_0$	$(Y_{CO_2})_0$	P_0
Werte	298,15 K	0,655	0,045	0,7249	0,1238	0,1513	1 bar

Tab. 6.1: Anfangswerte zur Berechnung der Pyrolyse und Trocknung von Buchenholzpartikeln

Bed. in der Umgebung	T_U	$(Y_{N_2})_U$	$(Y_{H_2O})_U$	$(Y_{CO_2})_U$	P_U	v_U
Werte	900 K	0,7249	0,1238	0,1513	1 bar	0,195 m/s

Tab. 6.2: Bedingungen in der Umgebung zur Berechnung der Pyrolyse und Trocknung von Buchenholzpartikeln

In Abb. 6.6 ist ein Vergleich zwischen den Experimenten (Symbole) und den Berechnungen unter Einsatz des RPM-TOOLS bei Verwendung der empirischen Gleichungen (3) (schwarze gestrichelte Linie) dargestellt. Als Reaktionsmodell für die Pyrolyse wird das in Wolfinger [21] präsentierte Modell verwendet, das parallel ablaufende Reaktionen für die Komponenten CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ und Teer berücksichtigt. Betrachtet man den Temperaturverlauf im Inneren des Partikels, so ist eine deutlich sichtbare Abweichung nur im Bereich der Trocknung zu erkennen. Diese ist auf die Gleichgewichtsannahme zwischen Dampf und Flüssigkeit zurück zu führen und führt dazu, dass für die Verdampfung zu schnell zu viel Energie abgeführt wird.

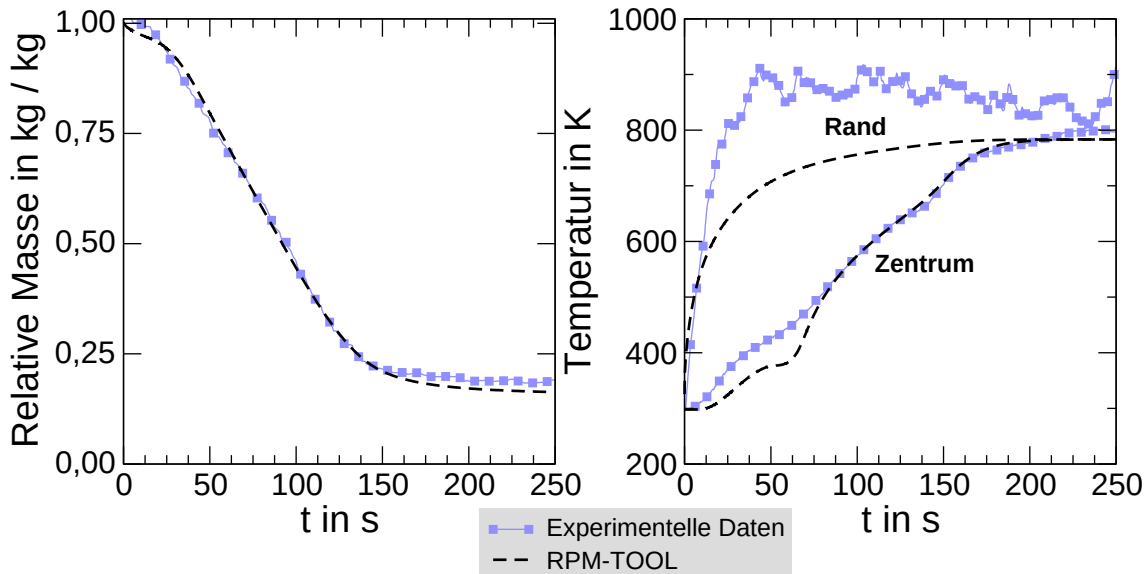


Abb. 6.6: Vergleich Simulation mit experimentellen Daten zur Pyrolyse einer Buchenholzkugel (15 mm); empirische Randbedingungen (3); Pyrolysemodell aus [21]

Wie darüber hinaus in Abb. 6.6 zu sehen ist, zeigt der Verlauf der Temperatur im Zentrum charakteristische Steigungsänderungen. Zunächst steigt die Temperatur im Innern an. Bei einer Zeit im Experiment von ca. 32 s und in der Berechnung von ca. 40 s nimmt die Steigung ab. Dies ist auf die bei der Trocknung aufzuwändige Energie und eventuell auf die verringerte Wärmeübertragung auf Grund der ausströmenden Gase zurück zu führen. Ist die Trocknung komplett abgeschlossen, so ist eine größere Steigung zu beobachten, die ca. bei 140 s (sowohl im Experiment als auch in der Simulation) einen weiteren Knick erfährt. Dieser ist auf das Ende der Pyrolyse zurück zu führen. Auf Grund der ausströmenden Gase wird die Wärmeübertragung an das Partikel verringert, so dass nach Ende der Pyrolyse die Temperatur stärker ansteigt.

Zum Vergleich werden auch Simulationen mit den ruhenden Gleichungen gezeigt (Abb. 6.7). Die durchgezogenen schwarzen Linien stellen diese Ergebnisse dar. Die Wärmeübertragung an das Partikel ist hier zu gering auf Grund der vernachlässigten Anströmung. Die Steigungsänderungen treten auch hier auf, nur dass ein Shift zu den experimentellen Verläufen zu beobachten ist. Auch die Massenabnahmen weisen einen Shift zu längeren Zeiten auf. Darüber hinaus zeigen die grauen durchgezogenen Linien Simulationen unter Verwendung der empirischen Übergangsbedingungen (1) mit einer sehr kleinen Geschwindigkeit. Diese Verläufe kommen den Ergebnissen unter Verwendung der ruhenden Gleichungen sehr nahe. Dies bestätigt die Vermutung, dass die vernachlässigte Anströmung ausschlaggebend für die Abweichung ist.

Das Thermoelement zur experimentellen Bestimmung der Randtemperatur befindet sich nicht auf der Oberfläche des Partikels, sondern in seiner Grenzschicht. Die

berechneten Profile (siehe Abb. 6.6 - 6.8) sind aber Temperaturen an der Oberfläche des Partikels. Somit wird klar, dass hier große Diskrepanzen zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Simulationen auftreten. Zum Vergleich ist in Abb. 6.7 nicht nur die Oberflächentemperatur, sondern auch ein berechnetes Temperaturprofil aus der Grenzschicht (rechte Abb.) dargestellt. Dieses Profil kommt dem experimentellen Verlauf sehr viel näher, auch wenn besonders im Bereich kleiner Zeiten große Abweichungen zu beobachten sind, die teilweise sicherlich auf die Trägheit des Thermoelements zurück zu führen sind.

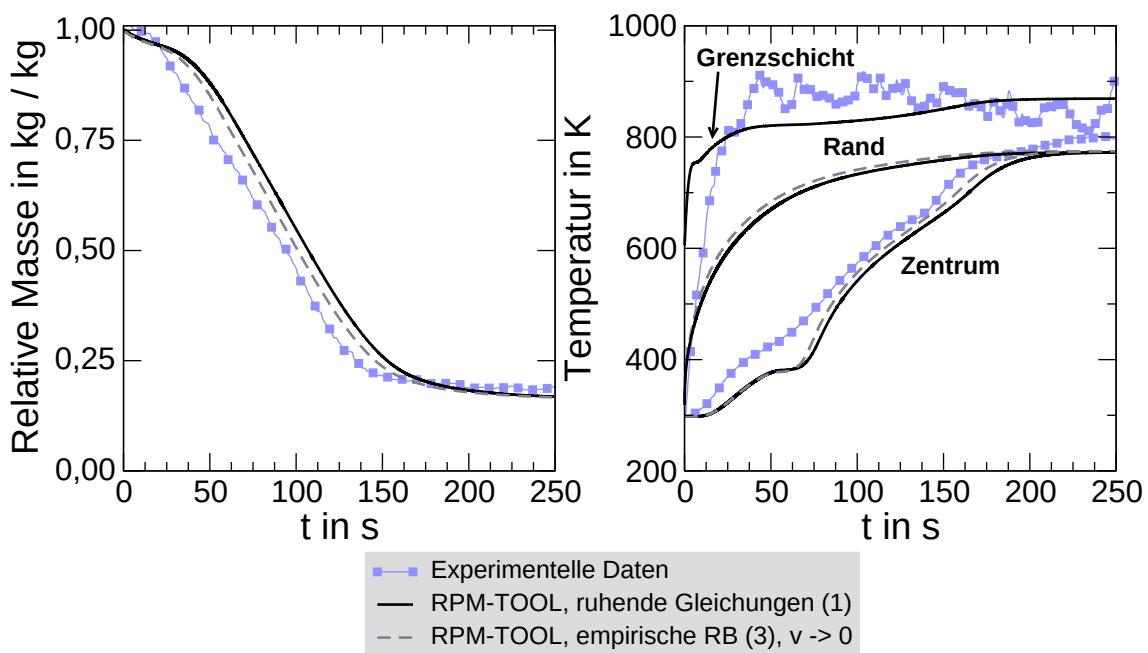


Abb. 6.7: Vergleich Simulation mit experimentellen Daten zur Pyrolyse einer Buchenholzkugel (15 mm); Vergleich der ruhenden Gleichungen (1) mit empirischen Randbedingungen (3) mit $v \rightarrow 0$; Pyrolysemodell aus [21]

In Abb. 6.8 ist die gleiche Konfiguration verwendet worden wie in Abb. 6.6, allerdings wurde ein anderes Reaktionsmodell [27] eingesetzt. Die Steigung der Massenabnahme weicht stark von der im Experiment ab. Darüber hinaus wird mit diesem Reaktionsmodell nicht die korrekte Restmasse erreicht. Die Diskrepanz beträgt ca. 0,1 kg/kg. Die Temperaturverläufe weisen nicht nur andere Steigungen auf, sondern erreichen auch zu früh die Endtemperatur. Sehr deutlich kommen allerdings hier die charakteristischen Steigungswechsel zum Vorschein.

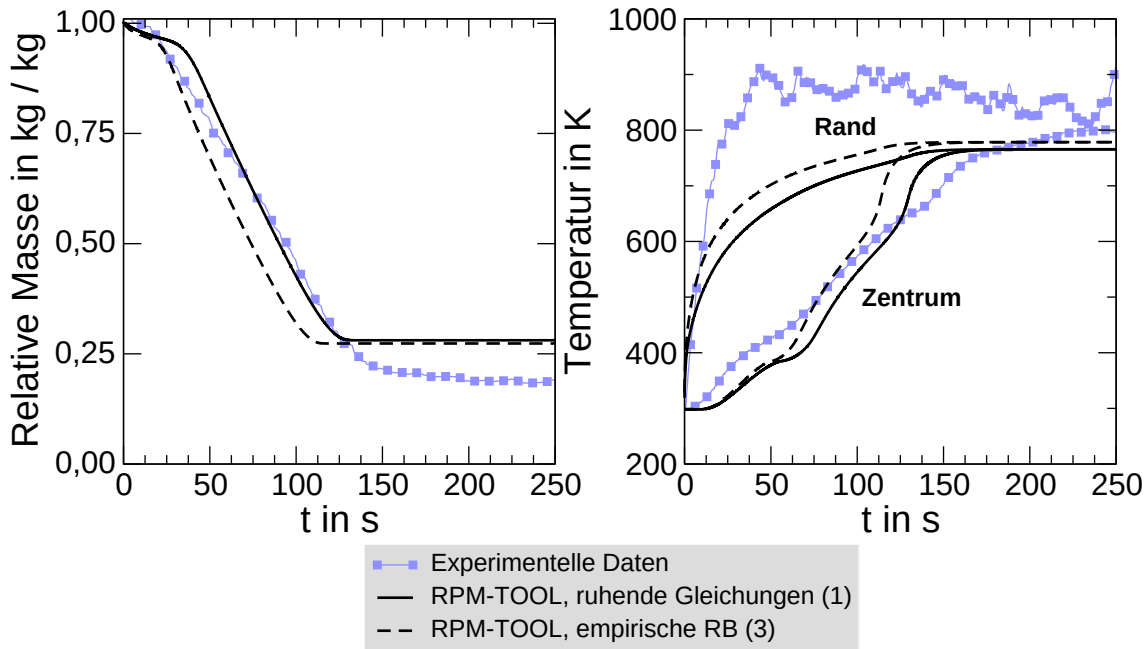


Abb. 6.8: Vergleich Simulation mit experimentellen Daten zur Pyrolyse einer Buchenholzkugel (15 mm); Vergleich der empirischen Randbedingungen (3) mit ruhenden Gleichungen (1); Pyrolysemodell aus [27]

Abb. 6.9 zeigt Temperaturprofile zu unterschiedlichen Zeiten im und außerhalb des Partikels unter Berücksichtigung der ruhenden Gleichungen (1).

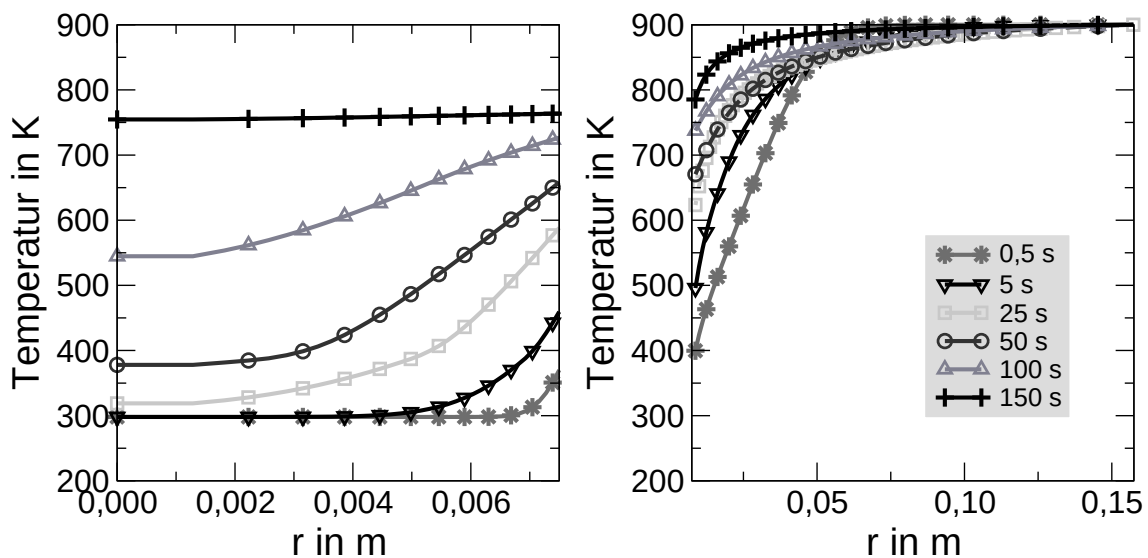


Abb. 6.9: Temperaturprofile während der Pyrolyse einer Buchenholzkugel (15 mm)

Die Temperaturverläufe sind physikalisch plausibel. Am Rand des Partikels tritt zu Beginn ein starker Gradient auf, der sich mit fortschreitender Zeit vergleichmäßigt. Der Wärmetransport an das Partikel findet im Falle der ruhenden Umgebung auf Grund von Wärmeleitung und Wärmestrahlung statt. Auf Grund der Strahlung des

Holzkohlepartikels an die Umgebung erreicht das Partikel aber nicht die Umgebungstemperatur.

An den Temperaturprofilen (z. B. nach $t = 50$ s) lässt sich ablesen, dass im Innern des Partikels der Trocknungsprozess noch nicht abgeschlossen ist, während weiter am Rand bereits so hohe Temperaturen erreicht werden, dass Pyrolyse einsetzt.

Vergleicht man die Verläufe nach $t = 25$ s und $t = 50$ s miteinander, so ist mit der Zeit eine deutlich Verringerung des Gradienten am Rand des Partikels festzustellen. Die Temperatur steigt in den verstrichenen 25 s bei $r = 0,006$ m stärker an als am Rand. Erklären lässt sich dies u. a. mit den während der Trocknung und Pyrolyse ausströmenden Gasen, die einen Kühleffekt bewirken.

6.4 Pyrolyse

Die Pyrolyse als vorgeschalteter Schritt der Holzvergasung wird zusätzlich untersucht.

Die Simulationen werden mit Experimenten und Simulationsergebnissen aus der Arbeit von Wolfinger [21] verglichen. In den Experimenten werden trockene Buchenholzquader (10 mm^2) verwendet, deren Ecken abgerundet sind, damit die Geometrie der einer Kugel näher kommt. Die Temperatur der Umgebung beträgt $T_U = 770 \text{ K}$ (siehe Tabellen 6.3 und 6.4). Das Gas in der Umgebung setzt sich ausschließlich aus Stickstoff zusammen. Experimentell wurden die zeitlichen Verläufe der Temperatur am Partikelrand und im Partikelzentrum sowie die Massenabnahme bestimmt. Darüber hinaus wurden Massenströme der Komponenten Teer, CO_2 , CO und H_2 aufgenommen (siehe Abb. 6.12).

Es werden Simulationen unter Verwendung der empirischen Randbedingungen (3) und der Staupunktgleichungen (2) durchgeführt (Abb. 6.10 - 6.11).

Anfangswerte	T_0	$(\varepsilon_g)_0$	$(Y_{\text{N}_2})_0$	P_0
Werte	298,15 K	0,7	1,0	1 bar

Tab. 6.3: Anfangswerte zur Berechnung der Pyrolyse von Buchenholzpartikeln

Bedingung in der Umgebung	T_U	$(Y_{\text{N}_2})_U$	P_U	v_U
Werte	770 K	1,0	1 bar	0,85 m/s

Tab. 6.4: Bedingungen in der Umgebung zur Berechnung der Pyrolyse von Buchenholzpartikeln

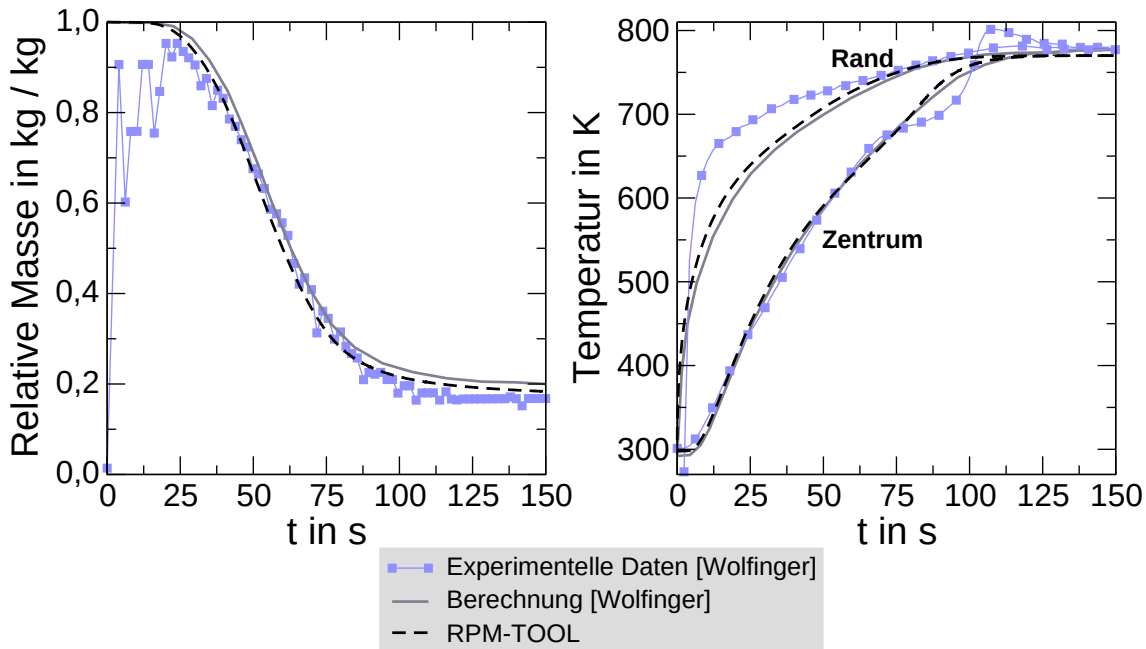


Abb. 6.10: Vergleich Simulation unter Berücksichtigung der empirischen Randbedingungen (3) mit experimentellen Daten zur Pyrolyse eines Buchenholzquaders (10 mm^2)

Abb. 6.10 zeigt die Simulationsergebnisse für die oben beschriebene Konfiguration. Die experimentellen Daten sind durch die quadratischen Symbole gekennzeichnet, die Simulationsergebnisse von [21] als durchgezogene graue Linie und die schwarze gestrichelte Linie stellt die Simulationsergebnisse, die mit dem RPM-TOOL berechnet wurden, dar.

Im linken Bild in Abb. 6.10 ist der Verlauf der Massenabnahme zu sehen. Abgesehen vom qualitativ richtigen Verlauf der Massenabnahme kann auch quantitativ eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Die Massenabnahme in den beiden berechneten Verläufen startet bei ca. 17 s. In diesem Bereich weist der experimentelle Verlauf große Schwankungen auf, die nicht physikalisch plausibel sind. Der dann folgende Verlauf (S-Kurve) kann sehr gut von den Berechnungen wiedergegeben werden. Nach ca. 75 s nimmt die Steigung der Massenabnahmen in allen drei Verläufen deutlich ab und nach ca. 100 s ist die Pyrolyse beendet, was sich in einem nahezu konstanten Verlauf der relativen Masse widerspiegelt. Der maximale prozentuale Fehler - abgesehen von den anfänglichen Schwankungen in den experimentellen Daten - ist kleiner 5 %.

Der Verlauf der Temperatur im Zentrum (rechtes Bild in Abb. 6.10) zeigt für die ersten 75 s eine gute Übereinstimmung. Ab Erreichen einer Temperatur von ca. 670 K ist im experimentell bestimmten Verlauf der Temperatur eine starke Abnahme der Steigung zu beobachten, die ca. 15 s anhält. Danach folgt ein starker Anstieg der Temperatur, bei dem sogar die Umgebungstemperatur überschritten wird. Erklärt

wurde dieses Verhalten in der Arbeit von Wolfinger [21] mit dem Auftreten sekundärer Reaktionen. Diese werden im RPM-TOOL nicht berücksichtigt, weshalb diese Steigungswechsel auch nicht abgebildet werden können. Allerdings zeigt der Temperaturverlauf, der mit dem RPM-TOOL bestimmt wurde, im Vergleich mit den Wolfinger-Simulationen, einen leichten Anstieg der Steigung bei ca. 85 s, der nicht zu einem Überschwingen der Temperatur führt. Dieser ist vermutlich darauf zurück zu führen, dass hier die Pyrolyse beendet ist. Während der Pyrolyse sorgen die ausströmenden Gase für eine Kühlung. Dies ist ein weiterer Aspekt, der seinen Teil zu dem starken Anstieg im experimentellen Verlauf beitragen könnte.

Der experimentelle Verlauf der Randtemperatur weicht laut Wolfinger [21] auf Grund der Tatsache, dass das Thermoelement nicht wirklich die Randtemperatur des Partikels bestimmt, vom berechneten Verlauf ab. Die Temperatur an der Oberfläche des Partikels wird nicht nur durch die Wärmeübertragung des Gases an das Partikel beeinflusst, sondern auch durch den Wärmetransport in das Partikel sowie durch Reaktionen. Das Thermoelement erfährt nicht dieselben Einflüsse wie das Holzpartikel.

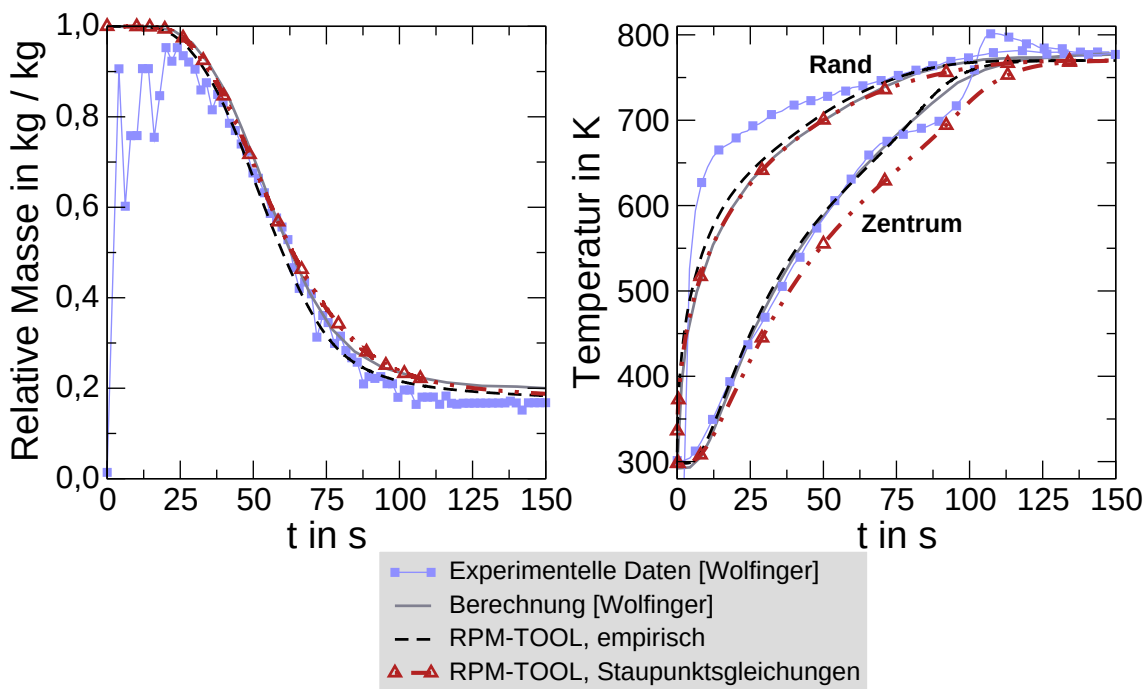


Abb. 6.11: Vergleich Simulation unter Berücksichtigung der Staupunktsgleichungen (2) (rote Dreiecke) mit experimentellen Daten zur Pyrolyse eines Buchenholzquaders (10 mm^2)

In Abb. 6.11 ist mit roten Dreiecken (Strich-Punkt-Linie) der berechnete Verlauf der Vergasung eines 10 mm^2 großen Buchenholzquaders unter Verwendung der Staupunktsgleichungen dargestellt. Während der Verlauf der Massenabnahme und Randtemperatur ähnlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt

wie die berechneten Verläufe unter Verwendung der empirischen Randbedingungen, weicht der Verlauf der Temperatur im Zentrum stärker von den experimentellen Daten ab. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung ist zum einen die Kopplungsbedingung für die Kontinuität. Hierfür wird angenommen, dass die Geschwindigkeit, die sich am letzten Gitterpunkt im porösen Medium berechnet, als Randbedingung für die Staupunktgleichungen angesetzt werden kann. Zum anderen gibt es Konvergenzprobleme, wenn die Anzahl der Gitterpunkte im porösen Medium zu groß ist, d. h. dass die Diskretisierungspunkte evtl. zu grob sind und dadurch numerische Ungenauigkeiten auftreten. Die Ursache für die Konvergenzprobleme konnte nicht ausfindig gemacht werden.

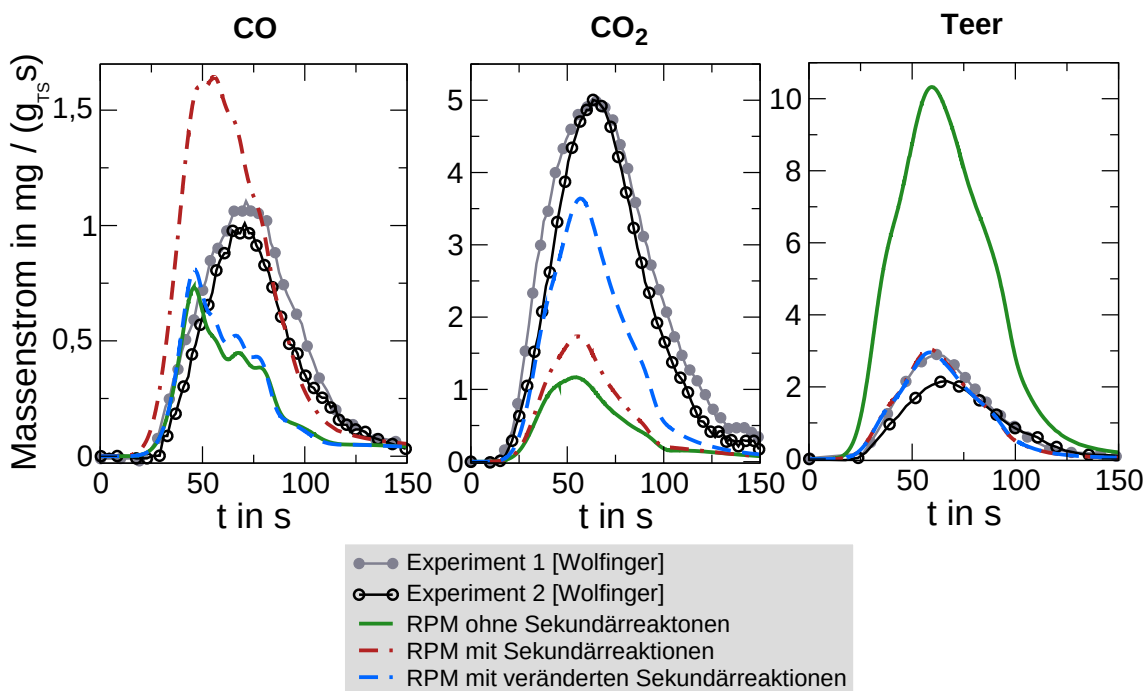


Abb. 6.12: Vergleich Simulation unter Berücksichtigung der Staupunktgleichungen (2) mit experimentellen Daten zur Pyrolyse eines Buchenholzquaders (10 mm), Bezogene Massenströme

In Abb. 6.12 sind bezogene Massenströme der Komponenten CO, CO₂ und Teer dargestellt. Die Symbole repräsentieren experimentelle Daten von Wolfinger [21], die hier zum Vergleich mit den Berechnungen herangezogen werden. Die grün dargestellten Verläufe zeigen Rechnungen mit dem RPM-TOOL. Es ist eine starke Unterschätzung der CO und CO₂-Verläufe bei gleichzeitiger Überschätzung des Teer-Verlaufs zu beobachten. Die gleiche Tendenz lässt sich in den Simulationen von Wolfinger (hier nicht dargestellt) feststellen. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Diskrepanzen darauf zurückzuführen sind, dass im Experiment Teer-Crack-Reaktionen ablaufen, die die Zusammensetzung stark verschieben. Diese sog. Sekundärreaktionen sind in den

Rechnungen nicht berücksichtigt. Um diese Unsicherheit aufzuklären, werden Sekundärreaktionen nach [87] implementiert, die in rot in der Abb. 6.12 dargestellt sind. Es konnte eine signifikante Verbesserung des Teer-Verlaufs erzielt werden. Sowohl das Maximum selbst als auch die Stelle des Maximums werden sehr gut abgebildet. CO wird allerdings deutlich überschätzt und CO₂ unterschätzt. Deshalb wird eine Modifikation der Sekundärreaktionen eingeführt: Bei der Reaktion von Teer wird ausschließlich CO₂ gebildet. Es resultiert eine akzeptable Übereinstimmung zwischen den berechneten (in blau dargestellt) und den experimentell bestimmten Verläufen. Noch besser fällt der Vergleich aus, wenn anstelle der hier im Experiment verwendeten Großpartikelwaage [21] ein Rohrofen [21] (Verläufe sind nicht dargestellt) eingesetzt wird. Der Rohrofen weist eine deutlich kürzere Verweilzeit auf. Die Maxima lauten dann für CO: 0,7 mg / (g_{TS} s), CO₂: 3,7 mg / (g_{TS} s) und für Teer: 2,1 mg / (g_{TS} s).

6.5 Vergasungsreaktionen

Die in Mermoud [7] präsentierten experimentellen Daten werden herangezogen, um die Simulationsergebnisse der Vergasung von Holzkohlekugeln mit Wasserdampf zu validieren. Die experimentelle Analyse wird in einem elektrisch beheizbaren Quartz-Reaktor durchgeführt. Vor der Analyse werden Buchenholzkugeln pyrolysiert, um Holzkohlekugeln herzustellen. Diese werden verschiedenen Temperaturen und Zusammensetzungen der Umgebung ausgesetzt. Darüber hinaus wird der Anfangsdurchmesser variiert (siehe Tab. 6.5 und 6.6). Die Durchmesserangaben beziehen sich auf die vor der Pyrolyse eingesetzten Buchenholzkugeln.

Anfangswerte	T_0	$(\varepsilon_g)_0$	$(\varepsilon_l)_0$	$(X_{N_2})_0$	$(X_{H_2O})_0$	P_0
Werte	298,15 K	0,75	0,0	0,6 / 0,8 / 0,9	0,4 / 0,2 / 0,1	1 bar

Tab. 6.5: Anfangswerte zur Berechnung der Vergasung von Holzkohlepartikeln

Bed. in der Umgebung	T_U	$(X_{N_2})_U$	$(X_{H_2O})_U$	P_U
Werte	1100 / 1200 / 1300 K	0,6 / 0,8 / 0,9	0,4 / 0,2 / 0,1	1 bar

Tab. 6.6: Bedingungen in der Umgebung zur Berechnung der Vergasung von Holzkohlepartikeln

Die Rechnungen von Mermoud [7] verwenden für die Beschreibung der Vergasungsreaktion mit Wasserdampf eine Reaktionsgleichung (siehe Glg. 4.12), deren kinetische Parameter zunächst an die experimentellen Daten angepasst wurden. Diese Reaktionsgleichung kommt auch im RPM-TOOL zum Einsatz.

Die Ergebnisse können mit den experimentellen Daten [7] als auch mit den in Mermoud [7] präsentierten Simulationen verglichen werden. Die spezifische Oberfläche am Anfang wird in der Arbeit von Mermoud [7] auf $275 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ festgelegt und dieser Wert wird auch im RPM-TOOL verwendet. Berechnet wird die spezifische Oberfläche nach Glg. 4.10.

Der Rechnungs-/ Messungsvergleich unter Verwendung des Reaktionsmodells von Mermoud [7] ist in den Abb. 6.13 - 6.15 dargestellt. Allen Verläufen gemeinsam ist der nahezu lineare Verlauf des Umsatzes, der sich auf Grund der Änderung der spezifischen Oberfläche so charakteristisch verhält.

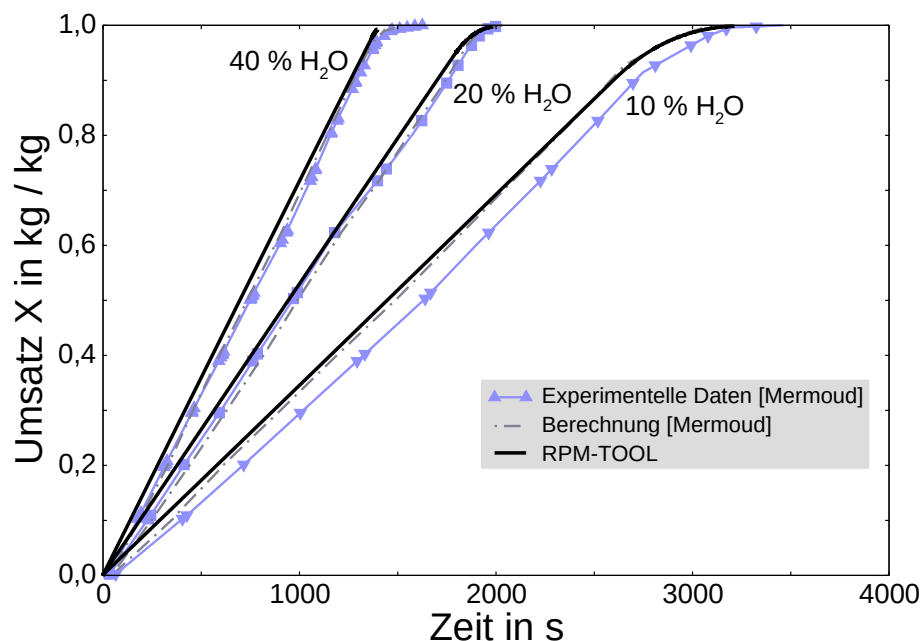


Abb. 6.13: Umsatz über Zeit für verschiedene Zusammensetzungen für die Vergasung von Holzkohlekugeln mit H_2O ($T = 1200 \text{ K}$, $d = 10 \text{ mm}$)

Abb. 6.13 präsentiert Umsatz-Verläufe in Abhängigkeit der Zeit für drei verschiedene Partialdrücke von H_2O . Die Temperatur in der Umgebung beträgt 1200 K und der Durchmesser des vor der Pyrolyse eingesetzten Buchenholzpartikels ist $d = 10 \text{ mm}$ (, d. h. der tatsächliche Durchmesser ist geringer). Mit steigendem H_2O -Partialdruck sinkt die für den Gesamtumsatz nötige Zeit. Für die Partialdrücke $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ bar}$ und $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4 \text{ bar}$ betragen die Abweichungen der Verläufe maximal 7% und liegen damit innerhalb der experimentellen Genauigkeit von 10% [7]. Der Verlauf des Umsatzes, der sich für einen kleinen Partialdruck von $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ bar}$ ergibt, zeigt größere Abweichungen. Aber auch diese Ergebnisse sind akzeptabel, da die Streuung der experimentellen Verläufe für diese Konfiguration sehr groß ist.

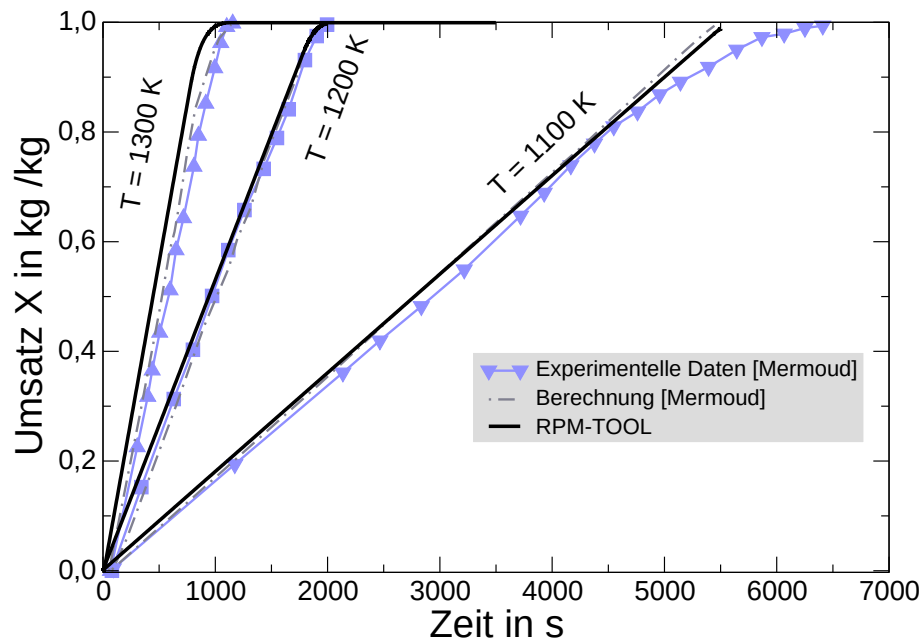


Abb. 6.14: Umsatz über Zeit für verschiedene Temperaturen für die Vergasung von Holzkohlekugeln mit H_2O ($p_{H_2O} = 0,2$ bar, $d = 10$ mm)

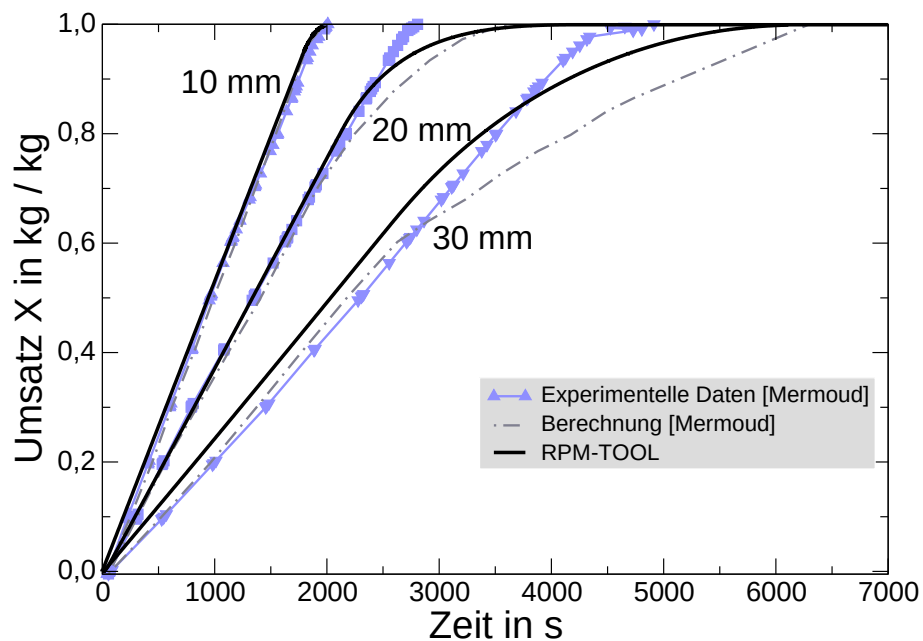


Abb. 6.15: Umsatz über Zeit für verschiedene Durchmesser für die Vergasung von Holzkohlekugeln mit H_2O ($p_{H_2O} = 0,2$ bar, $T = 1200$ K)

Abb. 6.14 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer verläuft der Umsatz. Die Temperatur spielt eine sehr wichtige Rolle und hat einen großen Einfluss auf die für den Gesamtumsatz notwendige Zeit. So verläuft die Vergasung des 10 mm großen Partikels bei 1200 K in ca. 2000 s komplett ab, während für 1100 K nahezu die dreifache Zeit benötigt

wird. Der Temperaturbereich des verwendeten Reaktionsmodells ist auf den während des Fittings der kinetischen Parameter verwendeten Bereich beschränkt.

Insgesamt gesehen ist auch die Übereinstimmung der in Abb. 6.15 dargestellten Umsätze für unterschiedliche Durchmesser akzeptabel. Hier kommt besonders für große Partikel der Einfluss der Transportprozesse im porösen Medium zum Tragen. Bei kleinem Durchmesser ($d = 10 \text{ nm}$) ist die maximale Abweichung kleiner 0,5 %. Je größer der Durchmesser, desto größer die Abweichung besonders bei hohen Umsätzen. Diese Diskrepanzen sind vermutlich auf Ungenauigkeiten in der Beschreibung der Transportprozesse im porösen Medium zurück zu führen.

6.6 Simulationen unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen

Mitchell et al. [37] haben die Reaktionen von CO mit O_2 in der Grenzschicht eines vergasenden Kohlepartikels untersucht.

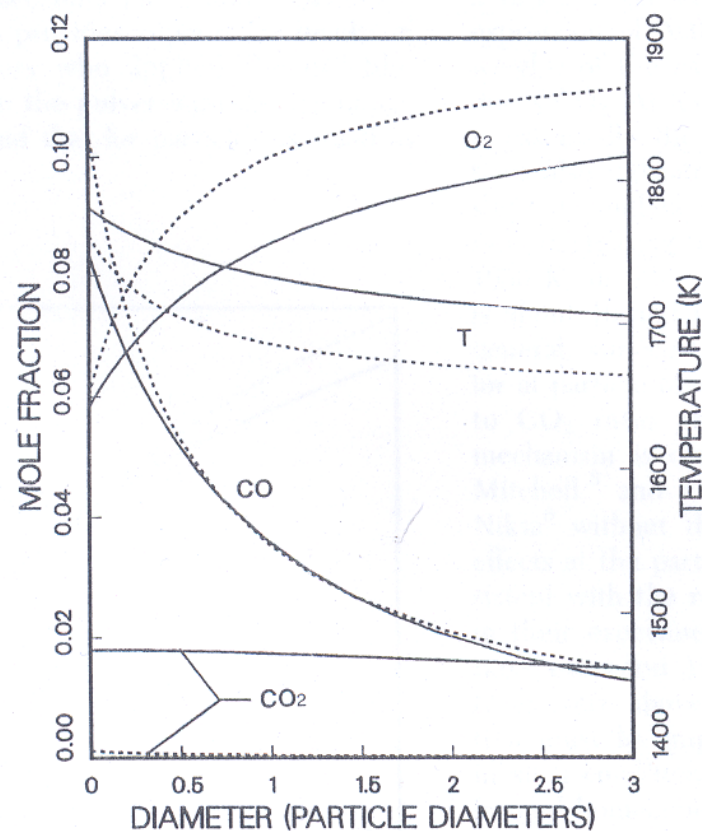


Abb. 6.16: Stoffmengenanteile und Temperaturen in der Grenzschicht eines vergasenden $100 \text{ }\mu\text{m}$ großen Kohlepartikels mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linien) Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht [37]

Abb. 6.16 zeigt Temperaturen und Stoffmengenanteile in der Grenzschicht eines 100 μm großen Kohlepartikels während der Vergasung in 12 % O_2 und 16 % H_2O (es ist nicht ersichtlich, ob es sich hierbei um Massen- oder Stoffmengenanteile handelt) bei einer Temperatur von 1650 K. Dargestellt sind stationäre Berechnungen mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linien) Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht.

Angelehnt an die Konfiguration von Mitchell wird hier ein in einer sauerstoffhaltigen heißen Umgebung (12 % Massenanteile O_2 , 16 % Massenanteile H_2O , Rest N_2 , $T = 1650$ K) vergasendes 150 μm großes Holzkohlepartikel (aus Buchenholz) betrachtet. Zur Berechnung der Vergasung des Holzkohlepartikels wird der detaillierte Reaktionsmechanismus von Mießen [35] (siehe Tabellen 2.3 und 2.4) eingesetzt und die Gasphasenreaktionen werden mit einem Mechanismus nach Warnatz [68] berücksichtigt. Als Randbedingung wird eine ruhende Umgebung (1) angesetzt, um die Prozesse in der Umgebung abbilden zu können. In den Tabellen 6.7 und 6.8 sind die Anfangswerte und die Umgebungsbedingungen aufgeführt.

Es wird der Einfluss der Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht untersucht und der Frage nachgegangen, ob die häufig anzutreffende Annahme eines stationären Zustands eine gerechtfertigte Vereinfachung ist. Um weitergehend beurteilen zu können, welche Einflüsse evtl. instationäres Verhalten hervorrufen, werden darüber hinaus Rechnungen mit konstant gehaltenen Volumenanteilen durchgeführt. Dies basiert auf der Annahme, dass - abgesehen vom Aufheizvorgang - die Änderung der Partikelmasse und somit die Änderung der Volumenanteile der Phasen (ε_g und ε_s) die ausschlaggebenden Parameter sind, die ein instationäres Verhalten auslösen. Im Folgenden stehen „stationäre“ Rechnungen für Rechnungen mit konstant gehaltenen Volumenanteilen.

In der Literatur sind keine vergleichenden experimentellen Daten zu finden, so dass hier keine Aussage über absolute Größen getroffen werden kann.

Anfangswerte	T_0	$(\varepsilon_g)_0$	$(\varepsilon_l)_0$	$(Y_{\text{N}_2})_0$	$(Y_{\text{H}_2\text{O}})_0$	$(Y_{\text{O}_2})_0$	P_0
Werte	298,15 K	0,73	0,0	0,72	0,16	0,12	1 bar

Tab. 6.7: Anfangswerte zur Berechnung der Vergasung von 150 μm großen Holzkohlepartikeln

Bed. in der Umgebung	T_U	$(Y_{\text{N}_2})_U$	$(Y_{\text{H}_2\text{O}})_U$	$(Y_{\text{O}_2})_U$
Werte	1650 K	0,72	0,16	0,12

Tab. 6.8: Bedingungen in der Umgebung zur Berechnung der Vergasung von 150 μm großen Holzkohlepartikeln

In Abb. 6.17 ist der zeitliche Verlauf der Oberflächentemperatur (links) und der Massenabnahme (rechts) für die vier Fälle (konstante Volumenanteile mit und ohne Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht, variable Volumenanteile mit und ohne Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht) abgebildet. Die Temperaturverläufe zeigen für alle Fälle zunächst ein ähnliches Aufheizverhalten, das sich durch eine Steigungsänderung bei $t = 0,008$ s auszeichnet. Diese ist auf den Beginn der Vergasung zurück zu führen. Die maximale Temperatur wird nach ca. 0,015 s erreicht. In allen Fällen ist eine Erhöhung der Temperatur gegenüber der Umgebungstemperatur zu beobachten. Die vier Verläufe lassen sich jeweils zu zwei Paaren zusammenfassen. Beinahe identisch verhalten sich Temperatur und relative Masse bei Annahme konstanter Volumenanteile. Nach Abschluss des Aufheizvorgangs bleibt die Temperatur konstant. Für die anderen Verläufe (variable Volumenanteile) erhält man nach ca. 0,008 s eine deutlich zu beobachtende Massenabnahme mit nahezu konstanter Steigung. Die relative Masse ist bei $t = 0,04$ s auf weniger als 10 % abgesunken. Danach nimmt die Steigung stark ab, so dass erst bei $t = 0,09$ s die gesamte Masse umgesetzt ist. Die Temperatur sinkt während der Vergasung leicht ab und erreicht nach Ende der Vergasung die Umgebungstemperatur. D. h., dass sich für die Temperatur kein stationäres Verhalten ergibt. Bei Konstanthalten der Volumenanteile hingegen ändert sich die Temperatur nicht mehr. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass das instationäre Verhalten mit der Änderung der Volumenanteile zusammenhängt.

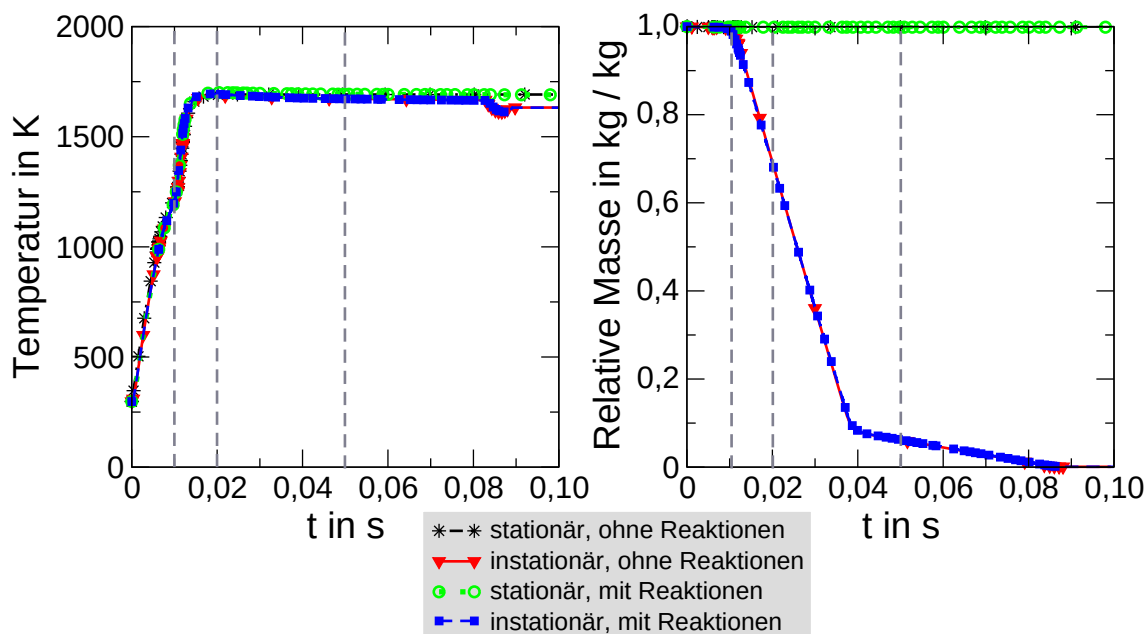


Abb. 6.17: Zeitliche Verläufe der Temperatur und relativen Masse während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel

Auf Grund der Tatsache, dass sich kaum ein Unterschied zwischen dem Verlauf mit oder ohne Berücksichtigung der homogenen Gasphasenreaktionen in der Umgebung

einstellt, ließe sich schließen, dass die Berücksichtigung homogener Reaktionen in der Grenzschicht kaum Rückwirkung auf die im Partikel ablaufenden Prozesse hat. Dies wird im Folgenden noch genauer beleuchtet.

Abb. 6.18 zeigt den örtlichen Verlauf der Temperatur und der Geschwindigkeit in der Umgebung nach $t = 0,02$ s, startend vom ersten Gitterpunkt in der Grenzschicht. Es ist interessant festzustellen, dass sich für die radialen Verläufe ein ganz anderes Bild ergibt als für die zeitlichen Verläufe. Jene Temperaturverläufe (linke Abbildung), die entweder die Gasphasenreaktionen berücksichtigen oder nicht, zeigen ähnliches Verhalten, so dass der Einfluss der variablen Volumenanteile hier eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Geschwindigkeit (rechte Abbildung) zeigt keine nennenswerten Unterschiede für die vier Fälle.

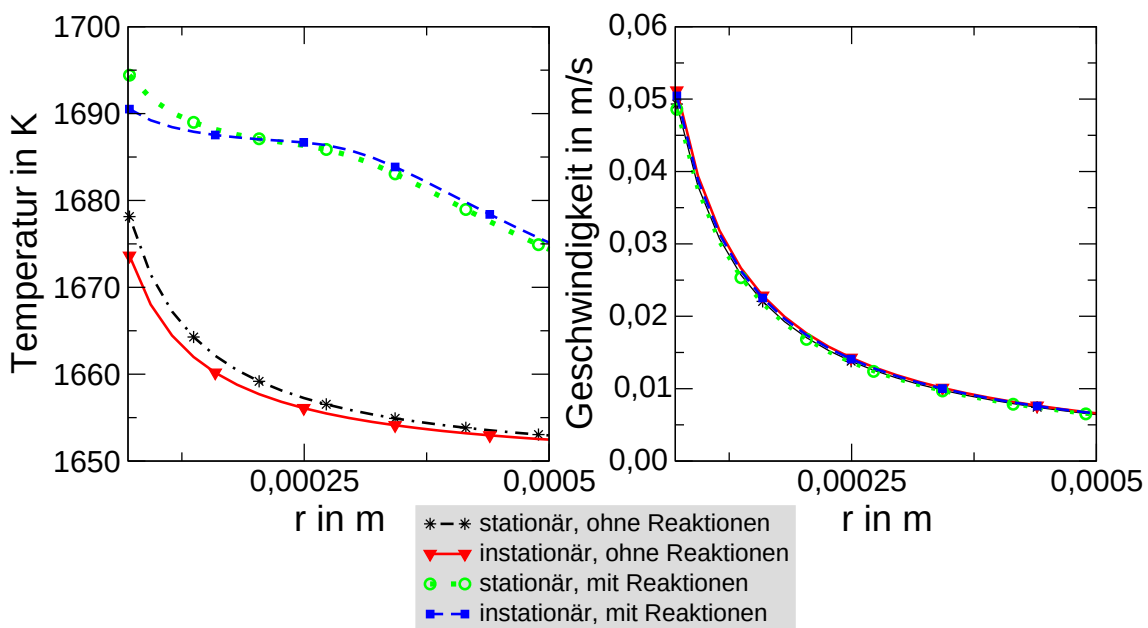


Abb. 6.18: Örtliche Verläufe der Temperatur und der Geschwindigkeit während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel nach $t = 0,02$ s

Um nun tatsächlich beurteilen zu können, inwieweit die variablen Volumenanteile instationäres Verhalten auslösen, wird zu einem weiteren Zeitpunkt, $t = 0,05$ s der radiale Verlauf der Temperatur und des Massenanteils CO_2 gezeigt (siehe Abb. 6.19).

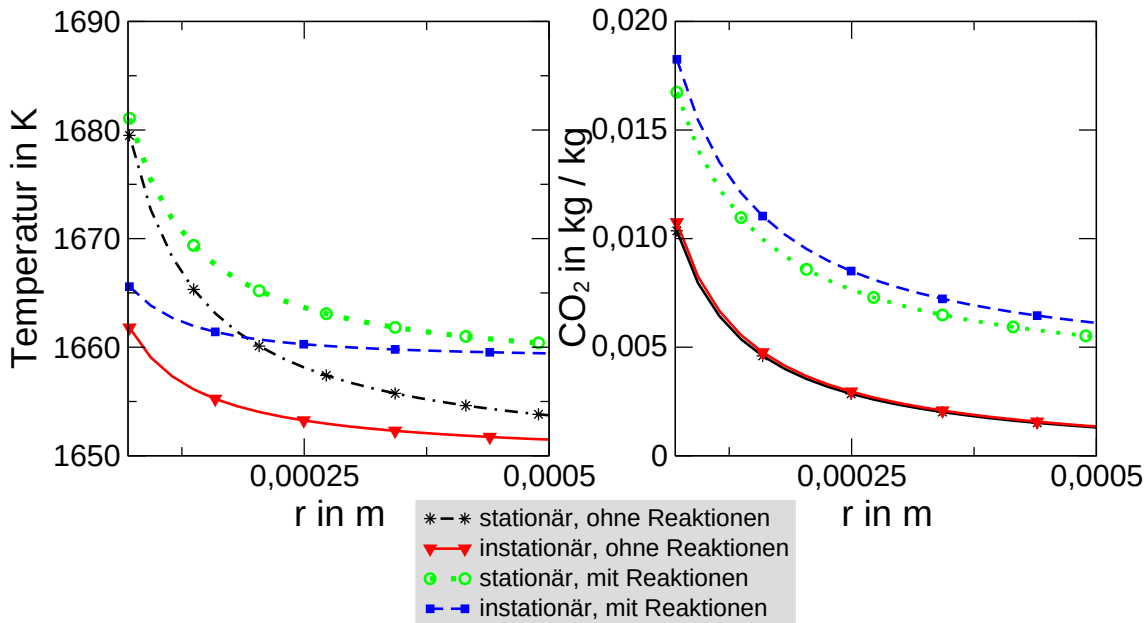


Abb. 6.19: Örtliche Verläufe der Temperatur und des Massenanteils von CO_2 während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel nach $t = 0,05\ \text{s}$

Die beiden Temperaturprofile im linken Bild der Abb. 6.19 mit variablem Volumenanteil weisen zwar deutlich voneinander abweichende Verläufe auf, die Temperaturen in der Nähe der Oberfläche des Partikels zeigen aber nur geringe Diskrepanzen. Hier lässt sich demnach der in Abb. 6.17 dargestellte Zusammenhang wieder finden. Ähnliches Verhalten lässt sich für die beiden Verläufe mit konstantem Volumenanteil beobachten.

Dies und der zeitliche Verlauf in Abb. 6.17 geben einen Hinweis auf die Abweichungen bei Vernachlässigung des transienten Verhaltens. Vergleicht man die Temperaturverläufe in Abb. 6.18 und 6.19 miteinander, so wären im Falle eines stationären Verhaltens keine Abweichungen zu diesen beiden Zeiten zu erwarten. Tatsächlich ist aber zu beobachten, dass nur der stationäre Verlauf ohne Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen in der Umgebung einen nahezu identischen Verlauf für die beiden Zeiten aufweist.

	ΔT
stationär, ohne Reaktionen	1 K
stationär, mit Reaktionen	13 K
instationär, ohne Reaktionen	12 K
instationär, mit Reaktionen	24 K

Tab. 6.9: Maximale Temperaturdifferenzen zwischen den Oberflächentemperaturen bei $t = 0,02\ \text{s}$ und $t = 0,05\ \text{s}$

Betrachtet man die maximalen Temperaturdifferenzen zwischen diesen beiden Verläufen, die in Tabelle 6.9 dargestellt sind, so wird deutlich, dass die Annahme eines

stationären Zustands eine grobe Vereinfachung ist. Selbst für die Rechnung mit konstanten Volumenanteilen unter Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen ergibt sich eine Differenz von ca. 13 K. Dies gibt darüber hinaus Anlass zu der Vermutung, dass die variablen Volumenanteile nicht alleine instationäres Verhalten hervorrufen, sondern auch die Gasphasenreaktionen in der Umgebung transientes Verhalten zeigen.

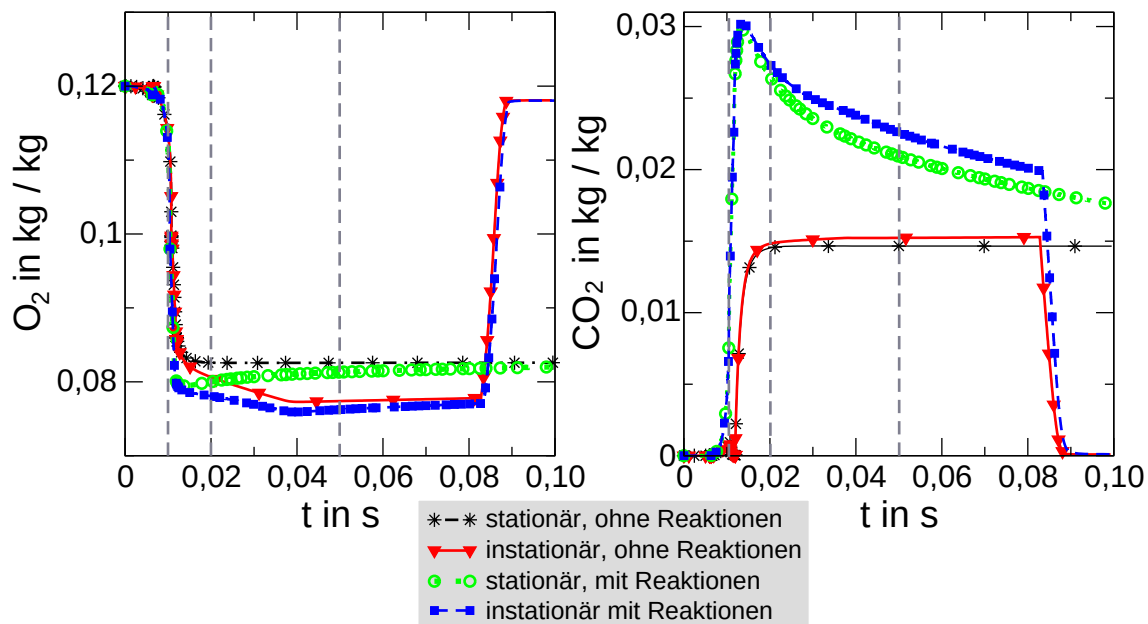


Abb. 6.20: Zeitliche Verläufe der Massenanteile von O_2 und CO_2 während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel

Einen weiteren Hinweis auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung des transienten Verhaltens und der Gasphasenreaktionen in der Umgebung liefern die zeitlichen Verläufe der Massenanteile der Komponenten O_2 und CO_2 (siehe Abb. 6.20). Die Verläufe unter Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen in der Umgebung zeigen nach dem Aufheizvorgang sehr deutlich ein instationäres Verhalten, das nicht vernachlässigt werden kann. Somit kann an dieser Stelle eindeutig festgehalten werden, dass die Vernachlässigung der Gasphasenreaktionen und die Annahme eines stationären Verhaltens die Berechnungsergebnisse verfälscht und somit nicht zulässig ist. Instationäres Verhalten wird demnach nicht nur durch die sich ändernden Volumenanteile sondern vor allem auch durch das Auftreten der Gasphasenreaktionen ausgelöst.

Die örtlichen Verläufe der Massenanteile der Spezies H_2 , H_2O , CO , CO_2 , O_2 und O nach $t = 0,02\ \text{s}$ sind den Abb. 6.21 - 6.23 zu entnehmen. Die Verläufe weisen jeweils mit bzw. ohne Gasphasenreaktionen in der Umgebung unterschiedliche Verläufe auf. Es ist deutlich abzulesen, dass in der Grenzschicht Gasphasenreaktionen stattfinden.

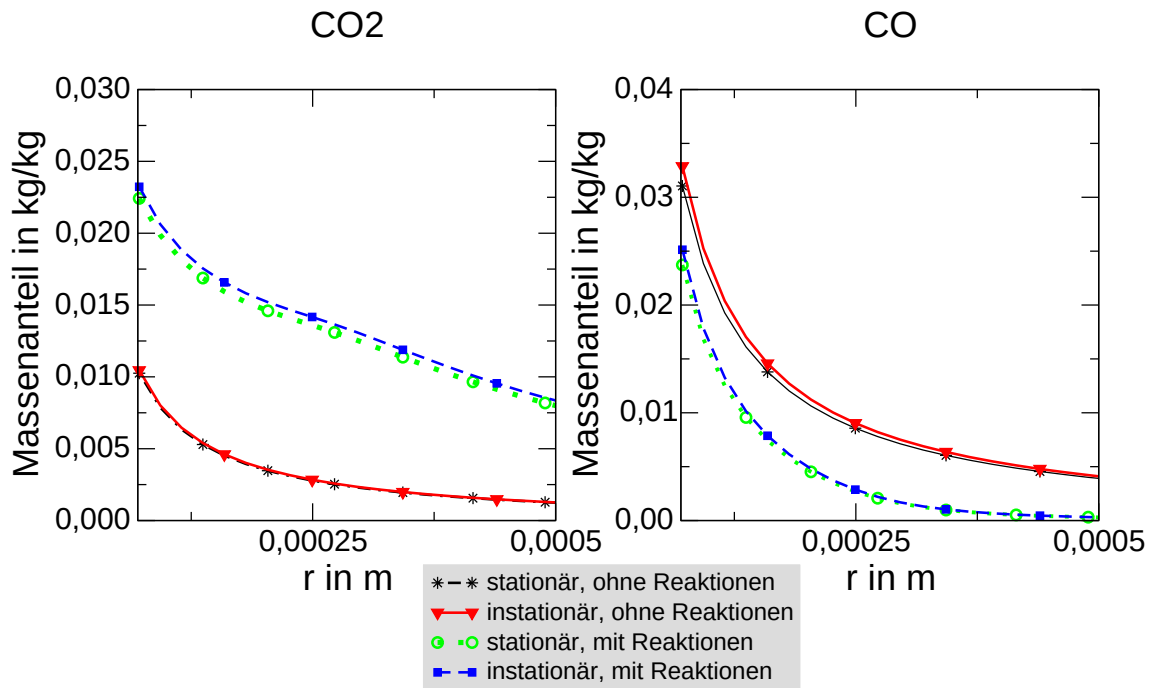


Abb. 6.21: Örtliche Verläufe der Massenanteile von CO und CO₂ während der Vergasung einer 150 µm großen Holzkohlekugel nach $t = 0,02$ s

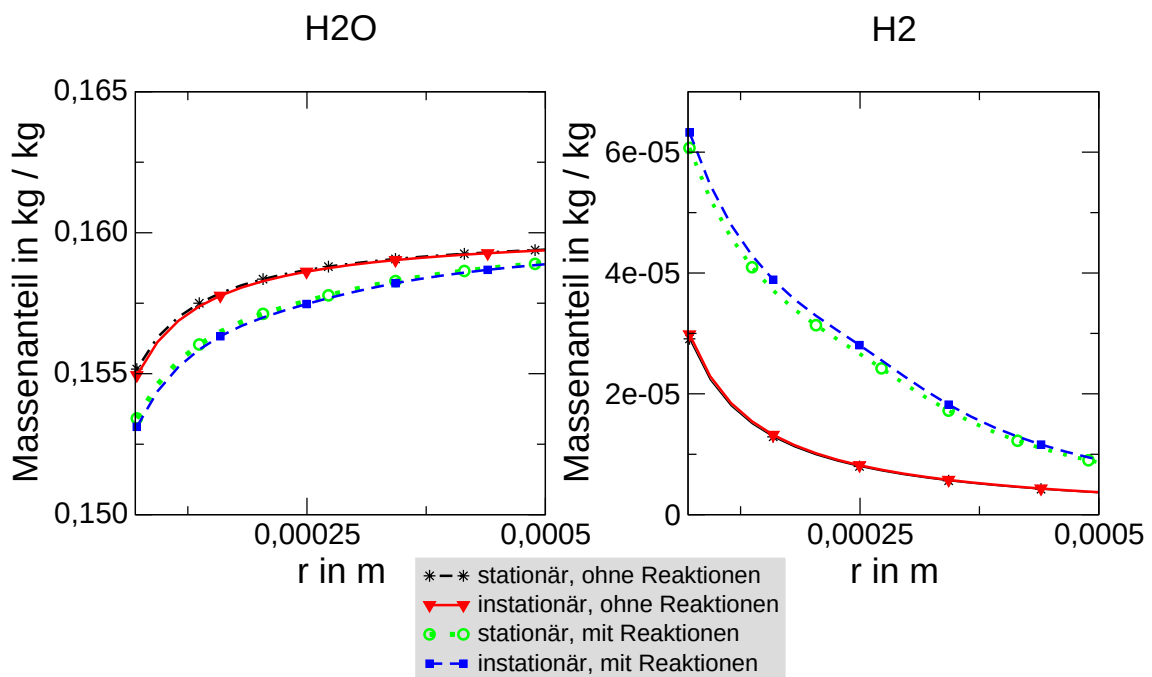


Abb. 6.22: Örtliche Verläufe der Massenanteile von H₂ und H₂O während der Vergasung einer 150 µm großen Holzkohlekugel nach $t = 0,02$ s

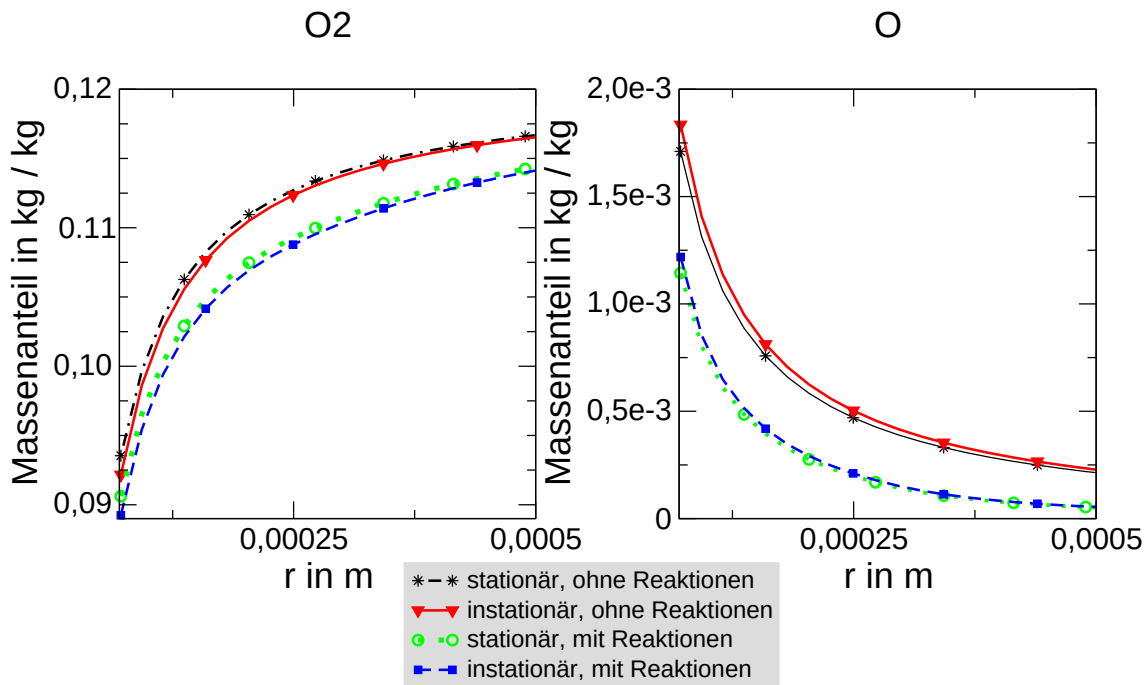


Abb. 6.23: Örtliche Verläufe der Massenanteile von O und O_2 während der Vergasung einer $150\ \mu\text{m}$ großen Holzkohlekugel nach $t = 0,02\ \text{s}$

Die Abb. 6.21 und 6.23 zeigen, dass in der Grenzschicht Teile des CO zu CO_2 oxidiert werden. Die Zusammensetzung ändert sich deutlich durch die Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen und auch die Temperaturen in der Umgebung zeigen für die Fälle mit oder ohne Gasphasenreaktionen in der Umgebung deutliche Unterschiede. Interessanterweise ist aber die Auswirkung auf das Partikel bzgl. der Temperatur gering. Das lässt darauf schließen, dass leichte Änderungen der Zusammensetzung in der Umgebung kaum Rückwirkung auf das Partikel zeigen und die im Partikel ablaufenden Prozesse hingegen einen dominanten Einfluss haben.

6.7 Analyse der Einzelprozesse

In diesem Unterkapitel werden Simulationen zur Analyse der Einzelprozesse durchgeführt. Die einzelnen Prozessschritte (Trocknung, Pyrolyse, Vergasungsreaktionen) werden getrennt voneinander betrachtet. Eine $7\ \text{mm}$ große Holzkugel wird in CO_2 und H_2O bei einer Umgebungstemperatur von $900\ \text{K}$ vergast. In den Tabellen 6.10 und 6.11 sind die Anfangswerte respektive Umgebungsbedingungen angegeben. In Abb. 6.24 sind in den ersten drei Zeilen die Einzelprozesse (1 - Trocknung, 2 - Pyrolyse, 3 - Vergasungsreaktionen) dargestellt und in der vierten Zeile sind vereinfachende Annahmen realisiert. Als vereinfachende Annahmen werden zum einen die lokale Hintereinanderschaltung der verschiedenen Prozesse und zum anderen die globale Hintereinanderschaltung der Prozesse betrachtet.

Interessant wäre auch ein Vergleich der Temperaturverläufe. Hierfür liegen aber keine experimentellen Daten vor.

Anfangswerte	T_0	$(\varepsilon_g)_0$	$(\varepsilon_l)_0$	$(Y_{\text{H}_2\text{O}})_0$	$(Y_{\text{CO}_2})_0$	P_0
Werte	298,15 K	0,66	0,04	0,43	0,57	1 bar

Tab. 6.10: Anfangswerte zur Berechnung der Einzelprozesse während der Vergasung von Buchenholzpartikeln

Bedingung in der Umgebung	T_U	$(Y_{\text{H}_2\text{O}})_U$	$(Y_{\text{CO}_2})_U$	P_U
Werte	900 K	0,43	0,57	1 bar

Tab. 6.11: Bedingungen in der Umgebung der Einzelprozesse während der Vergasung von Buchenholzpartikeln

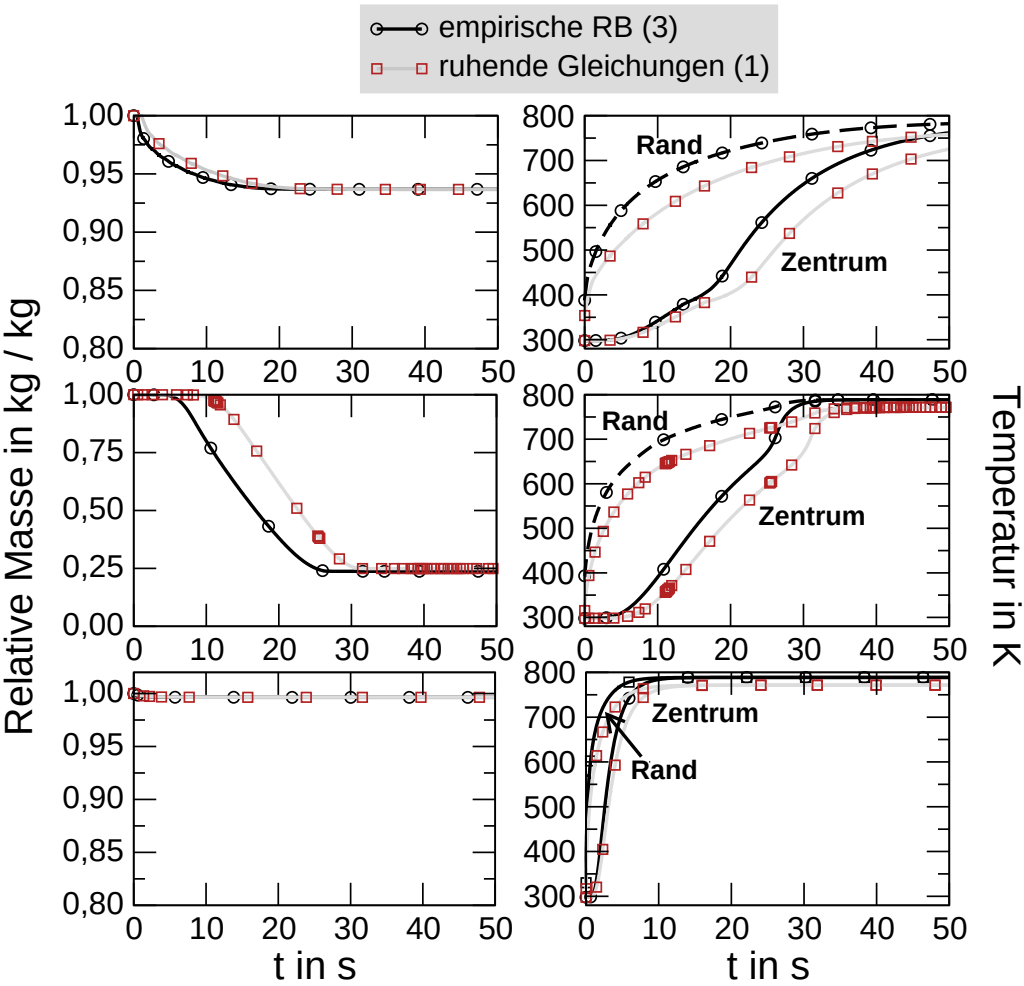


Abb. 6.24: Analyse vereinfachender Annahmen bei der Berechnung der Vergasung einer 7 mm großen Buche-Kugel

Die Kreise zeigen Berechnungen unter Verwendung der empirischen Randbedingung (3) und die Quadrate unter Verwendung der ruhenden Gleichungen (1).

Die erste Zeile der Abb. 6.24 zeigt den Prozess der **Trocknung** für die beiden Randbedingungen. Ca. 6 % Masseverlust werden bereits während der Trocknung erreicht. An den Temperaturverläufen ist abzulesen, dass für die Verdampfung der Feuchte Wärme nötig ist. Dies ist an den unterschiedlichen Steigungen der Zentrumstemperatur klar zu sehen. Vergleicht man die beiden Randbedingungen miteinander, so fällt auf, dass sich das Partikel bei Einsatz der empirischen Randbedingungen schneller aufwärmt. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die empirischen Randbedingungen von einer Anströmung ausgehen, während bei der zweiten Randbedingung eine ruhende Umgebung angesetzt wird. Dies gilt für alle weiteren Prozesse.

Die **Pyrolyse** ist in der zweiten Zeile der Abbildung 6.24 zu sehen. Es wird ein trockenes Partikel betrachtet. Die Pyrolyse startet erst, wenn eine Temperatur von ca. 480 K erreicht wurde. Dann verläuft der Massenverlust nahezu linear. Der Shift zwischen den beiden Randbedingungen beträgt ca. 8 s und ist deutlich ausgeprägter als bei der Trocknung respektive bei den Vergasungsreaktionen.

Eine Massenabnahme durch die **Vergasungsreaktionen** (Abb. 6.24, Zeile 3) ist nicht zu beobachten. Die Abnahme von weniger als einem halben Prozent ist auf die Änderung der Gasdichte zurück zu führen. Die betrachteten Zeiten sind zu gering als dass man die Auswirkungen der heterogenen Reaktionen beobachten könnte.

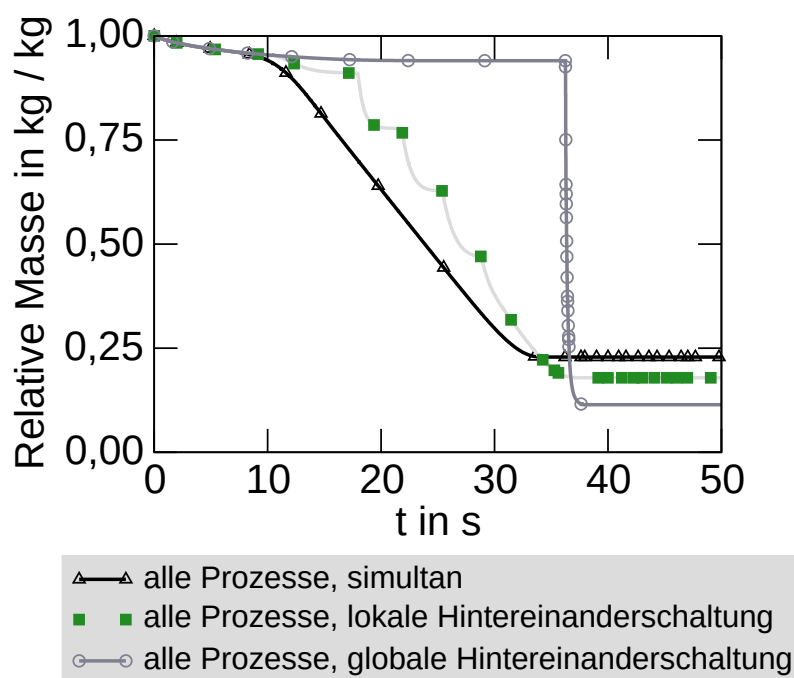


Abb. 6.25: Analyse vereinfachender Annahmen bei der Berechnung der Vergasung einer 7 mm großen Buche-Kugel

Die Abb. 6.25 zeigt die Massenabnahme für die kombinierte Betrachtung der in den Zeilen 1 - 3 der Abb. 6.24 gezeigten Prozesse. Es wird ein Vergleich zwischen Rechnungen, in denen eine Hintereinanderschaltung der Einzelprozesse angesetzt wird, mit denen, die auch Überlappungen zulassen, angestellt. Die Dreiecke zeigen den Verlauf bei simultaner Berücksichtigung aller Einzelprozesse (Trocknung, Pyrolyse, Vergasung). Die Quadrate geben den Verlauf für die Annahme einer lokalen Hintereinanderschaltung der Prozesse wieder, während die Kreise sogar eine globale Hintereinanderschaltung annehmen, d. h. erst nachdem ein Prozess komplett beendet ist, startet der nächste. Wird eine lokale Hintereinanderschaltung angenommen, so ist ein treppenförmiger Verlauf der Massenabnahme zu beobachten. Die Trocknung ist ein langsamer Prozess mit geringem Masseverlust (wie in der ersten Zeile der Abb. 6.24 zu sehen), der lokal zunächst komplett abgelaufen sein muss, damit daraufhin die Pyrolyse beginnen kann. Diese weist einen deutlich schnelleren und größeren Masseverlust auf, so dass sich hier steilere Steigungen ergeben. Die Pyrolyse startet bei bereits erhöhten Temperaturen, so dass sie lokal so schnell abläuft, dass danach die Trocknung wieder geschwindigkeitsbestimmend ist. Tatsächlich wird experimentell ein derartiger Masseverlust nicht beobachtet. Der Verlauf ist glatt und gleichmäßig, weshalb die getroffene Vereinfachung für große Partikel als nicht akzeptabel eingestuft werden kann.

Eine noch gröbere Vereinfachung ergibt sich, wenn man annimmt, dass die Pyrolyse erst startet, wenn die Trocknung komplett abgelaufen ist, also auch im Zentrum des Partikels. Der Prozess startet also wieder mit der Trocknung, die ca. nach 35 s komplett ($< 1\%$ der anfänglichen Feuchte) abgeschlossen ist. Jetzt weist das Partikel bereits so hohe Temperaturen auf, dass die eigentlich durch die Wärmeleitung limitierte Pyrolyse im gesamten Partikel gleichzeitig abläuft. Nach nicht einmal einer Sekunde ist die Pyrolyse bereits abgeschlossen und das Partikel hat ca. 83 % seiner Masse verloren.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die untersuchten vereinfachenden Annahmen für 7 mm große Buchenholzpartikel nicht akzeptabel sind.

6.8 Allgemeine Aspekte

Trotz der guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment sollen hier einige Aspekte der Modellierung kritisch beleuchtet werden.

Die 1D-Formulierung des Problems ist auf Grund der Zweidimensionalität der Konfiguration auf den ersten Blick problematisch. Man muss stets einen Kompromiss zwischen Detailtreue und Aufwand treffen. Legt man die Ergebnisse, die das RPM-

TOOL liefert, zu Grunde, so scheint eine 1D-Beschreibung für das betrachtete Problem akzeptabel zu sein.

Die Gleichgewichtsannahme für die Trocknung liefert keine besonders gute Beschreibung dieses Prozesses. Die Modellierung der Trocknung wurde in dieser Arbeit nicht im Detail analysiert, da dieser Prozess keinen signifikanten Einfluss auf Nachfolgeprozesse hat. Das eingesetzte meist vorgetrocknete Holz trocknet innerhalb kurzer Zeit und der entstandene Wasserdampf hat weder Auswirkung auf den Ablauf der Pyrolyse noch auf die Vergasung, da die Pyrolysegase den Wasserdampf vor Beginn der Vergasungsreaktionen bereits komplett verdrängt haben. Aus diesem Grund wurde entschieden, dass ein grobes Modell ausreichend ist.

Die Reaktionen, die die Pyrolyse beschreiben, zeigen für die betrachteten Fälle keinerlei Schwierigkeiten und liefern eine gute Beschreibung des Systems hinsichtlich Massenabnahmen und Temperaturverläufe im Zentrum und am Rand des Partikels. Mit dem Pyrolysemodell von Miller [27] liefern die Simulationsergebnisse schlechtere Übereinstimmung als mit dem Pyrolysemodell von Wolfinger [21]. Darüber hinaus ist man mit dem Miller-Modell nicht in der Lage, die Zusammensetzung des Gases zu bestimmen. Die Untersuchung ist dann auf die Pyrolyse beschränkt und Folgeprozesse wie Vergasungs- bzw. Verbrennungsreaktionen können nicht betrachtet werden. Das Pyrolysemodell von Wolfinger hingegen weist nicht nur eine verbesserte Beschreibung der Massenabnahmen und Temperaturverläufe auf, sondern ist auch in der Lage die Zusammensetzung des Pyrolysegases zu bestimmen. Die berücksichtigten Komponenten sind CO , CO_2 , H_2 , H_2O und CH_4 . Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung der Vergasung, so dass die Betrachtung der Komponenten sehr wichtig ist.

Die Berücksichtigung detaillierter Reaktionsmechanismen im Hinblick auf eine Kopplung an den Gesamtprozess ist auf Grund des erhöhten Rechenbedarfs nur dann praktikabel, wenn die Kopplung über Tabellen geschieht. Problematisch ist darüber hinaus die Verwendung detaillierter heterogener Reaktionen, da die CPU-Zeiten selbst für Einzelpartikel den zeitlichen Rahmen sprengen. Der Einsatz detaillierter heterogener Reaktionen ist nur dann sinnvoll durchführbar, wenn der betrachtete Partikeldurchmesser klein ist. Allerdings ist unklar welchen Zahlenwert die spezifische Oberfläche annimmt. Die Werte für die spezifische Oberfläche in der Literatur differieren sehr stark und besonders die Entwicklung der spezifischen Oberfläche mit der Zeit wird durch sehr unterschiedliche Funktionen beschrieben.

Die Transportprozesse im porösen Medium werden anscheinend sehr gut beschrieben, was auf Grund der guten Beschreibung der Zentrumstemperatur während der Pyrolyse geschlossen wird. Die Berechnungen zur Vergasung weisen für große Partikel hinsichtlich der Transportprozesse einige Defizite auf.

Die Schrumpfung des Partikels wird nur über eine kritische Porosität berücksichtigt. Während der Trocknung und Pyrolyse tritt somit keine Schrumpfung auf. Dies entspricht nicht der Realität. Eine bessere Beschreibung dieses Phänomens sollte in Folgearbeiten in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit umfasst die Modellierung und Simulation der Vergasung/Verbrennung poröser Brennstoffpartikel. Ergebnis ist ein Tool, das universell an unterschiedlichste Gesamtprozesse gekoppelt werden kann.

Es werden sowohl die inneren Prozesse im Partikel als auch die äußeren Prozesse in der Umgebung getrennt voneinander analysiert.

Die Modellierung der reaktiven gasförmigen Umgebung wird präsentiert. Dabei wird zwischen zwei verschiedenen Konfigurationen unterschieden. Eine Konfiguration basiert auf der Annahme einer ruhigen Umgebung. Dazu werden eindimensionale kugelsymmetrische Kontinuumsgleichungen formuliert. Desweiteren wird eine Staupunktkonfiguration betrachtet, deren Modellgleichungen sich aus den zweidimensionalen kartesischen Kontinuumsgleichungen unter Berücksichtigung von Grenzschichtannahmen ableiten lassen.

Darüberhinaus wird die Vorgehensweise zur Herleitung der Kontinuumsgleichungen für poröse Medien betrachtet und anhand zweier Beispiele illustriert. Die eindimensionalen kugelsymmetrischen Kontinuumsgleichungen zur Beschreibung der Vergasung einer Holzkugel werden präsentiert. Die Modellierung der Transportprozesse für das poröse Medium sowie die Modellierung der thermo-chemischen Konversionsprozesse (Trocknung, Pyrolyse, homogene und heterogene Reaktionen) wird ausführlich beschrieben und diskutiert.

Es werden die einzelnen Prozesse Trocknung, Pyrolyse, Vergasung und umgebende Gasphase weitgehend getrennt voneinander untersucht und mit experimentellen Daten validiert. Die Berechnungen zeigen gute Übereinstimmungen mit den Experimenten. Abweichungen werden analysiert und diskutiert. Die Modellierungsansätze werden kritisch diskutiert und Verbesserungen und Erweiterungen vorgeschlagen.

Die vereinfachenden Annahmen einer lokalen und globalen Hintereinanderschaltung der Einzelprozesse werden untersucht. Es zeigt sich, dass diese Vereinfachungen für 0,7 und 1,5 cm große Holzpartikel nicht anwendbar sind.

Verschiedene Randbedingungen werden miteinander verglichen: die empirischen Wärme- sowie Stoffübergangsbedingungen, eine Kopplung mit kugelsymmetrischen Kontinuumsgleichungen für die ruhende Umgebung und eine Kopplung mit Grenzschichtgleichungen, die auf einer Staupunktkonfiguration basieren. Die Übergangsbedingungen liefern für den Fall der Vergasung großer Partikel eine gute Beschreibung für den Partikelrand. Wird allerdings Luftüberschuss in der Umgebung betrachtet, so können in der Umgebung Gasphasenreaktionen auftreten, die zu erheblicher Wärmetönung führen. Diese kann durch die empirischen Randbedingungen nicht abgebildet werden.

Bei der Verwendung kugelsymmetrischer Kontinuumsgleichungen zur Beschreibung der Umgebung wird die Anströmung vernachlässigt, woraus eine Abweichung zum experimentellen Verlauf resultiert. Die Verwendung der Staupunktgleichungen kann die erwartete Verbesserung dieser Abweichung nicht erfüllen. Dies ist wahrscheinlich auf numerische Schwierigkeiten bei der Kopplung der beiden Gleichungssysteme zurückzuführen, die eine grobe Diskretisierung im Partikel erfordern.

Die Validierung der Komponentenmassenströme kann auf Grund fehlender Messwerte nicht sehr ausführlich durchgeführt werden. Die Zusammensetzung der Umgebung ist allerdings für den Gesamtprozess sehr wichtig. An einem Datensatz kann gezeigt werden, dass die Teer-Crack-Reaktionen einen erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung haben. Mit einem modifizierten Reaktionsschema für diese Reaktionen können die Massenströme der Komponenten CO, CO₂ und Teer gut abgebildet werden.

Es wird in den Untersuchungen zur Vergasung kleiner Holzkohlepartikel in einer sauerstoffhaltigen Umgebung unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen gezeigt, dass die Annahme einer Stationarität dieses Vorgangs nicht akzeptabel ist. Das instationäre Verhalten wird nicht nur durch die sich verändernde Partikelmasse, sondern vor allem auch durch die Gasphasenreaktionen in der Umgebung hervorgerufen. Für die gleiche Konfiguration wird die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Gasphasenreaktionen in der Umgebung untersucht. Es stellt sich heraus, dass die Gasphasenreaktionen einen deutlichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Umgebung haben.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen den Funktionsumfang des RPM-Tools, das viele Bereiche der Vergasung von Holzpartikeln bereits abdeckt. Zukünftige Arbeiten können sich auf die Verfeinerung der physikalischen Modelle konzentrieren. Besonderes Augenmerk sollte auf eine Validierung der Zusammensetzung der Pyrolysegase gelegt werden. Im Hinblick auf einen Einsatz im Gesamtprozess (z. B. Wirbelschichtreaktor) muss eine Parametrisierung der einflussnehmenden Größen durchgeführt werden und die wesentlichen Größen in Abhängigkeit dieser Parameter in geeigneter Form zur Verfügung gestellt werden.

Herleitung der Grenzschichtgleichungen

In diesem Kapitel werden die Grenzschichtgleichungen aus den zweidimensionalen Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Komponentenmassen abgeleitet. Basierend auf den Grenzschichtannahmen lassen sich die Bilanzgleichungen so reduzieren, dass sie nur noch eine Ortskoordinate enthalten.

A.1 Zweidimensionale Bilanzgleichungen

Die zweidimensionalen Bilanzgleichungen lassen sich aus den allgemeinen Bilanzgleichungen in Tensorschreibweise ableiten. Sie werden hier in kartesischen Koordinaten aufgeführt, um die Herleitung des Gleichungssystems für die Grenzschicht durchzuführen.

A.1.1 Massenbilanz

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{\partial \varrho u}{\partial x} - \frac{\partial \varrho v}{\partial y}, \quad (\text{A.1})$$

A.1.2 Komponentenmassenbilanz

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = -\left(\frac{\partial}{\partial x} j_{i,x} + \frac{\partial}{\partial y} j_{i,y}\right) - \frac{\partial \varrho_i u}{\partial x} - \frac{\partial \varrho_i v}{\partial y} + r_i M_i \quad i = 1, \text{NS}, \quad (\text{A.2})$$

A.1.3 Impulsbilanzen

$$\frac{\partial \varrho u}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\partial \varrho u u}{\partial x} - \frac{\partial \varrho v u}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{2}{3} \mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial \varrho v}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial \varrho u v}{\partial x} - \frac{\partial \varrho v v}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{4}{3} \mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad (\text{A.4})$$

A.1.4 Energiebilanz

$$\begin{aligned} \varrho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_i c_{p_i} \left(j_{i,x} \frac{\partial T}{\partial x} + j_{i,y} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_i \dot{r}_i h_i M_i \\ & + \left(u \frac{\partial P}{\partial x} + v \frac{\partial P}{\partial y} \right) - u \varrho c_p \frac{\partial T}{\partial x} - v \varrho c_p \frac{\partial T}{\partial y} . \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

A.2 Vereinfachung der Bilanzgleichungen

Dieses System wird nun mit Hilfe der Grenzsichtannahmen [70] reduziert. Es wird eine Stromfunktion der Form $\Psi(x, y) \equiv xV(y)$ eingeführt [69], die die Kontinuitätsgleichung identisch erfüllt. Dazu muss sie folgenden Bedingungen entsprechen

$$-\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \varrho v = -V, \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial y} = \varrho u = x \frac{\partial V}{\partial y}. \quad (\text{A.7})$$

Aus den beiden Gleichungen folgt, dass die radiale Geschwindigkeit v nur von y abhängt und die tangentielle Geschwindigkeit u sich linear mit x ändert.

$$v = -\frac{1}{\varrho} V, \quad (\text{A.8})$$

$$u = \frac{x}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y}. \quad (\text{A.9})$$

Diese Zusammenhänge werden in die zweidimensionalen Impulserhaltungsgleichungen (A.1.3) eingesetzt. Darüber hinaus wird angenommen, dass sämtliche Größen (ϱ , T , Y_i , ...) nicht von x abhängen.

Dafür wird die Impulserhaltungsgleichung in x -Richtung zunächst um die Redundanz der Kontinuitätsgleichung modifiziert

$$\varrho \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x} - \varrho u \frac{\partial u}{\partial x} - \varrho v \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{2}{3} \mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right). \quad (\text{A.10})$$

Einsetzen von Glg. (A.9) in (A.10) liefert

$$x \varrho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} - \varrho u \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) - \varrho v \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{x}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{x}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) \right).$$

Drei der in der Impulserhaltung (A.10) auftretenden Terme (4. - 6. Term auf der rechten Seite) werden auf Grund der oben aufgeführten Bedingungen direkt zu Null,

so dass diese Terme gar nicht in die Gleichung aufgenommen werden. Teilen durch x liefert

$$\varrho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) = - \frac{1}{x} \frac{\partial P}{\partial x} - \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right) \left(\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) - \varrho v \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) \right) .$$

Der letzte Term in dieser Differentialgleichung ist eine Ableitung 3. Ordnung, die reduziert werden kann. Dafür wird eine neue Funktion $G = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y}$ eingeführt. Dann liest sich die **Differentialgleichung für den Impuls in x -Richtung** wie folgt

$$\varrho \frac{\partial G}{\partial t} = - \underbrace{\frac{1}{x} \frac{\partial P}{\partial x}}_{\Lambda} - \varrho G^2 - \varrho v \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial G}{\partial y} \right) . \quad (\text{A.11})$$

Für die Impulserhaltungsgleichung in y -Richtung wird auch zunächst die Produktregel angewendet und man erhält unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung und der oben aufgeführten Bedingungen folgende Gleichung

$$\begin{aligned} -\varrho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V}{\varrho} \right) = & - \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{V}{\varrho} \right) - V \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{V}{\varrho} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\varrho} V \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{x}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2}{3} \mu \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{4}{3} \mu \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{V}{\varrho} \right) \right) . \end{aligned}$$

Ausnutzen der Annahme, dass V , $\partial V / \partial y$, ϱ , ... keine Funktionen von x sind, führt zu

$$\begin{aligned} -\varrho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V}{\varrho} \right) = & - \frac{\partial P}{\partial y} - V \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{V}{\varrho} \right) + \mu \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varrho} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{4}{3} \mu \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{V}{\varrho} \right) \right) . \end{aligned}$$

Hier wird jetzt auch die Funktion G eingeführt

$$\begin{aligned} -\varrho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V}{\varrho} \right) + V \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{V}{\varrho} \right) = & - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \frac{\partial}{\partial y} G \\ & - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2}{3} \mu G - \frac{4}{3} \mu \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{V}{\varrho} \right) \right) . \end{aligned}$$

Für die kompressible Beschreibung des Systems wird nun wieder für $V = -\varrho v$ gesetzt, so dass man folgende **Differentialgleichung für den Impuls in y -Richtung** erhält

$$\varrho \frac{\partial v}{\partial t} + v \varrho \frac{\partial v}{\partial y} = - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \frac{\partial G}{\partial y} - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu G - 2 \mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad (\text{A.12})$$

Für die Druckgradienten im System kann jeweils nur eine Abhängigkeit von y und t ausgemacht werden [69], so dass der tangentielle Druckgradient ($\Lambda = \frac{1}{x} \frac{\partial P}{\partial x}$) als Eigenwert des Systems auftritt

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) = 0 . \quad (\text{A.13})$$

Die Information dieses Eigenwertes ist implizit durch das System festgelegt und ist ein Grund für die Schwierigkeiten bei der Lösung des gesamten Differentialgleichungssystems.

Herleitung volumengemittelter Gleichungen

Ziel dieses Kapitels ist es, die Vorgehensweise zur Erhaltung volumengemittelter Gleichungen darzustellen. Dabei soll nicht jede Umformung im Detail betrachtet werden, sondern die strukturelle Herangehensweise offenbart werden. Im Vordergrund dieser Betrachtung steht eine kurze Einführung in die Volumenmittelung. Um dem Thema gerecht zu werden, reichen wenige Seiten nicht aus. Für Detailfragen sei auf Whitaker [72, 88] verwiesen.

*Es werden zwei verschiedene Beispiele erläutert. Eines ohne Änderung des Phasenvolumens (**Katalyse**) und eines mit veränderlichem Phasenvolumen (**Trocknung**).*

Katalyse: *Beim ersten Beispiel geht es um heterogen katalytische Reaktionen. Hier bleibt die feste Phase unveränderlich und es treten keine Gasphasenreaktionen auf.*

Trocknung: *Im zweiten Beispiel soll das Trocknen eines porösen Partikels betrachtet werden. Das Volumen der flüssigen und der Gasphase verändert sich.*

B.1 Definitionen

Jeder Punkt im Raum wird einem Mittelungsvolumen zugeordnet, welches invariant bzgl. Raum und Zeit ist. Für ein 3-Phasen-System gilt

$$V = V_g(x) + V_l(x) + V_s(x) .$$

Die Porosität (eingeführt in Kap. 4.2.1) lautet beispielhaft für die Gasphase

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V} .$$

Die verschiedenen Mittelungen sind in Kap. 4.1 nachzulesen. Sie sollen am Beispiel der Temperatur für die Gasphase hier wiederholt werden. Bei der Mittelung über

das Volumen treten verschiedene Temperaturen auf, die sauber voneinander unterschieden werden müssen.

Die **künstliche** Temperatur erhält man aus der Phasen-Mittelung

$$\langle T_g \rangle = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} T_g \, dV_0 .$$

Zielgröße ist die **intrinsische gemittelte (makroskopische)** Temperatur, die sich wie folgt bestimmen lässt

$$\langle T_g \rangle_g = \frac{1}{V_g} \int_{V_g} T_g \, dV .$$

Die beiden Temperaturen lassen sich über die Porosität ineinander überführen

$$\langle T_g \rangle = \varepsilon_g \langle T_g \rangle_g .$$

Bei beiden Größen handelt es sich um Mittelungsgrößen.

Hier ist das Volumen V_i das Volumen der Phase i . Die gewinkelten Klammern $\langle \cdot \rangle$ kennzeichnen den Mittelwert, der mit Hilfe des Integrals definiert ist. Die mikroskopischen Bilanzgleichungen enthalten räumliche und zeitliche Ableitungen, die auch gemittelt werden müssen. Dafür werden **räumliche Mittelungstheoreme** herangezogen, die für eine beliebige Variable lauten

$$\langle \nabla T \rangle = \nabla \langle T \rangle + \frac{1}{V_0} \int_A T \mathbf{n} \, dA . \quad (\text{B.1})$$

und für einen Vektor

$$\langle \nabla \cdot (\nabla \varrho_{g_i}) \rangle = \nabla \cdot \langle \nabla \varrho_{g_i} \rangle + \frac{1}{V_0} \int_A (\nabla \varrho_{g_i}) \cdot \mathbf{n} \, dA . \quad (\text{B.2})$$

Der lokale Wert T lässt sich in Mittelwert und Abweichung T' zerlegen

$$\langle T \rangle = T - T' .$$

Das **allgemeine zeitliche Transporttheorem** für eine bestimmte Phase (in diesem Fall für die flüssige Phase) lautet

$$\left\langle \frac{\partial T_l}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle T_l \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{l/g}} T_l \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_{l/g} \, dA - \frac{1}{V} \int_{A_{l/s}} T_l \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_{l/s} \, dA . \quad (\text{B.3})$$

$\mathbf{n}_{l/g}$ ist der Normalenvektor, der aus der flüssigen Phase (l) in die gasförmige Phase (g) gerichtet ist und $\mathbf{w}$ ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Phasengrenze bewegt.

B.2 Beispiel: Katalyse

B.2.1 Bilanzgleichungen auf mikroskopischem Level

Die Methode der Mittelung über ein REV (repräsentatives Elementarvolumen) wird an einem einfachen Beispiel erläutert, bei dem keine Änderung der festen Phase auftritt. Das physikalische Problem reduziert sich dann auf ein poröses Medium, an dessen Phasengrenzfläche heterogene Reaktionen stattfinden.

Die in Kapitel 3.4 hergeleitete Komponentenmassenbilanz lautet für die Gasphase (g)

$$\underbrace{\frac{\partial \varrho_{g_i}}{\partial t}}_{\text{Speicherterm Gas}} = \underbrace{-\nabla \cdot (\varrho_{g_i} \mathbf{v}_{g_i})}_{\text{Transport}} + \underbrace{M_i \dot{r}_{g_i}}_{\text{Homogene Reaktionen}} .$$

Die homogenen Reaktionen können vernachlässigt werden, so dass der letzte Term wegfällt

$$\frac{\partial \varrho_{g_i}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varrho_{g_i} \mathbf{v}_{g_i}) . \quad (\text{B.4})$$

Für die Bilanz an der Phasengrenzfläche (PGF) zwischen der festen Phase (s) und dem Gas (g) ergibt sich

$$\frac{\partial \varrho_{\text{PGF}_i}}{\partial t} = -\nabla_{\text{PGF}} \cdot (\varrho_{\text{PGF}_i} \mathbf{v}_{\text{PGF}_i}) - \mathbf{n}_{g/s} \cdot (\varrho_{g_i} \mathbf{v}_{g_i}) + \dot{s}_{\text{PGF}_i} M_i .$$

Der Index PGF wurde eingeführt um die oberflächenbezogenen Terme zu kennzeichnen, so ist beispielsweise ϱ_{PGF_i} die Oberflächendichte der Komponente i in kg/m².

Der Speicherterm beschreibt die zeitliche Änderung der Oberflächenpartialdichte. Der Normalenvektor $\mathbf{n}_{g/s}$ zeigt von der Gasphase zur festen Oberfläche. Das Symbol ∇_{PGF} gibt den Oberflächengradientenoperator an. Die laterale Bewegung der Spezies i auf der Oberfläche wird durch den ersten Term auf der rechten Seite repräsentiert. Der Fluss der Spezies i aus der Gasphase an die feste Oberfläche wird durch den zweiten Term beschrieben. Die Oberflächenreaktionen sind durch den dritten Term berücksichtigt.

Tritt keine Akkumulation an der Oberfläche und kein Transport auf der PGF auf, so vereinfacht sich die Bilanz zu

$$0 = -\mathbf{n}_{g/s} \cdot (\varrho_{g_i} \mathbf{v}_{g_i}) + \dot{s}_{\text{PGF}_i} M_i . \quad (\text{B.5})$$

Auf Grund von Adsorption und Desorption kann ein Netto-Massenstrom an der Wand auftreten, der mit der sog. Stefan-Geschwindigkeit beschrieben wird. Das ergibt sich aus der Gesamtmassenbilanz an der Phasengrenzfläche

$$0 = -\mathbf{n}_{g/s} \cdot (\varrho_g \mathbf{v}_g) + \sum_i \dot{s}_{\text{PGF}_i} M_i .$$

Folglich lässt sich für die Komponente unter der Annahme einer linearen Beschreibung der Adsorption und Desorption folgender Zusammenhang

$$\mathbf{n}_{g/s} \cdot (\varrho_{g_i} \mathbf{v}_{g_i}) = M_i(k_1 c_{g_i} - k_{-1} c_{\text{PGF}_i})$$

schreiben.

Setzt man dies in die Bilanz (B.5) für die PGF ein, so ergibt sich

$$0 = M_i(k_1 c_{g_i} - k_{-1} c_{\text{PGF}_i} - k_{\text{PGF}} c_{\text{PGF}_i}) .$$

Damit kann die schwer zu bestimmende Konzentration an der Phasengrenzfläche ermittelt werden

$$c_{\text{PGF}_i} = \left(\frac{k_1}{k_{\text{PGF}} + k_{-1}} \right) c_{g_i} .$$

Die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit an der Phasengrenzfläche lautet dann

$$\dot{s}_{\text{PGF}_i} = -k_{\text{PGF}} c_{\text{PGF}_i} = - \left(\frac{k_{\text{PGF}} k_1}{k_{\text{PGF}} + k_{-1}} \right) c_{g_i} .$$

Unter Vernachlässigung des konvektiven Transports lautet die Massenstromdichte

$$\varrho_{g_i} \mathbf{v}_{g_i} = -D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i} ,$$

die eingesetzt in die Oberflächenbilanz (Glg. (B.5)) zu folgendem Zusammenhang führt

$$0 = \mathbf{n}_{g/s} \cdot (D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i}) + k c_{g_i} M_i$$

mit

$$k = \left(\frac{k_{\text{PGF}} k_1}{k_{\text{PGF}} + k_{-1}} \right) .$$

Das zu betrachtende Randwert-Problem lässt sich wie folgt zusammenfassen

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial \varrho_{g_i}}{\partial t} = & \nabla \cdot (D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i}) , \\ \text{RB1:} \quad 0 = & \mathbf{n}_{g/s} \cdot (D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i}) + k c_{g_i} M_i , \\ \text{RB2:} \quad \varrho_{g_i} = & f(x, t) , \\ \text{AB:} \quad \varrho_{g_i} = & g(x) . \end{array}$$

Dieses Gleichungssystem ließe sich lösen, wenn RB2 und AB sowie die Lage der PGF bekannt wären. Allerdings ist die dadurch zugängliche Information des mikroskopischen porösen Mediums nicht von großem Interesse. Vielmehr ist man an den makroskopischen Größen interessiert. Diese sind über ein Mittelungsverfahren zugänglich.

B.2.2 Volumenintegration

Mit Hilfe der in Kap. B.1 eingeführten Definitionen kann nun die Integration

$$\frac{1}{V_0} \int_{V_g} \frac{\partial \varrho_{g_i}}{\partial t} dV = \frac{1}{V_0} \int_{V_g} \nabla \cdot (D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i}) dV$$

durchgeführt werden, die sich äquivalent auch wie folgt

$$\left\langle \frac{\partial \varrho_{g_i}}{\partial t} \right\rangle = \langle \nabla \cdot (D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i}) \rangle$$

schreiben lässt.

Unter Verwendung des allgemeinen Transporttheorems und wegen $V_s = \text{konst.}$ und $V_g = \text{konst.}$ erhält man für den Term auf der linken Seite

$$\left\langle \frac{\partial \varrho_{g_i}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \varrho_{g_i} \rangle}{\partial t} = \varepsilon_g \frac{\partial \langle \varrho_{g_i} \rangle_g}{\partial t} .$$

Jetzt hat man einen Ausdruck für die linke Seite gefunden, der mit der intrinsischen gemittelten Konzentration gebildet wird.

Glg. (B.2) kann verwendet werden, um die rechte Seite zu beschreiben

$$\langle \nabla \cdot (D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i}) \rangle = \nabla \cdot \langle D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i} \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_{g/s}} (D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i}) \cdot \mathbf{n}_{g/s} dA .$$

Setzt man dies in die eigentliche Gleichung ein, so erhält man

$$\varepsilon_g \frac{\partial \langle \varrho_{g_i} \rangle_g}{\partial t} = \nabla \cdot \langle D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i} \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_{g/s}} (D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i}) \cdot \mathbf{n}_{g/s} dA .$$

An dieser Stelle geht nun die Information der Randbedingung RB1 direkt in die Volumengleichung ein

$$\varepsilon_g \frac{\partial \langle \varrho_{g_i} \rangle_g}{\partial t} = \nabla \cdot \langle D_{M_i} \nabla \varrho_{g_i} \rangle - \frac{1}{V_0} \int_{A_{g/s}} k c_{g_i} M_i dA .$$

Vernachlässigt werden sollen an dieser Stelle die Änderungen des Diffusionskoeffizienten innerhalb des Mittelungsvolumen und darüber hinaus werden auch die Reaktionsgeschwindigkeiten im Mittelungsvolumen als konstant angenommen. So erhält man mit der spezifischen Oberfläche $a = \frac{A_{g/s}}{V_0}$ und der oberflächengemittelten Konzentration $\langle c_{g_i} \rangle_{\text{PGF}}$

$$\varepsilon_g \frac{\partial \langle \varrho_{g_i} \rangle_g}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{M_i} \langle \nabla \varrho_{g_i} \rangle) - a k \langle c_{g_i} \rangle_{\text{PGF}} M_i .$$

Glg. (B.1) wird nun herangezogen, um die Mittelung für $\langle \nabla \varrho_{g_i} \rangle$ durchzuführen

$$\varepsilon_g \frac{\partial \langle \varrho_{g_i} \rangle_g}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{M_i} \left(\nabla \langle \varrho_{g_i} \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_{g/s}} \varrho_{g_i} \mathbf{n}_{g/s} dA \right) \right] - ak \langle c_{g_i} \rangle_{\text{PGF}} M_i .$$

Die auftretenden Terme, die Konzentrationen bzw. Partialdichten enthalten, müssen mit Hilfe von **Längenskalenanalysen und Schließungsansätzen** so umformuliert werden, dass nur noch intrinsische gemittelte Größen auftauchen. Diese Umformungen sind in keinsten Weise trivial und erfordern umfassende Kenntnisse des betrachteten physikalischen Problems. Dieser kleine Einblick in die Volumenmittelung soll aber hier enden und es sei auf [72, 88] verwiesen.

Schlussendlich kommt Whitaker [72, 88] für das betrachtete System auf eine Differentialgleichung der Form

$$\varepsilon_g \frac{\partial \langle \varrho_{g_i} \rangle_g}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{\text{eff}_i} \nabla \langle \varrho_{g_i} \rangle_g) - ak \langle c_{g_i} \rangle_g M_i .$$

Hier ist D_{eff_i} der effektive Diffusionskoeffizient.

B.3 Beispiel: Trocknung

B.3.1 Bilanzgleichungen auf mikroskopischem Level

Es werden die wesentlichen Punkte der Volumenmittelung am Beispiel der Trocknung diskutiert.

Die Massenbilanz der Flüssigkeit wird hier für die Volumenmittelung zugrunde gelegt. Es finden keine chemischen Reaktionen statt. Die Bilanz lautet

$$\underbrace{\frac{\partial \varrho_l}{\partial t}}_{\text{Speicher Flüssigkeit}} = \underbrace{-\nabla \cdot (\varrho_l \mathbf{v}_l)}_{\text{Transport}} .$$

Für ein feuchtes poröses Partikel mit sich verändernder Oberfläche lautet die Bilanz an den Rändern

$$\varrho_l (\mathbf{v}_l - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{l/g} = \varrho_g (\mathbf{v}_g - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{g/l} .$$

B.3.2 Volumenintegration

Die Volumenmittelung der Massenbilanz für die flüssige Phase liefert

$$\left\langle \frac{\partial \varrho_l}{\partial t} \right\rangle = \langle -\nabla \cdot (\varrho_l \mathbf{v}_l) \rangle .$$

Der erste Term lässt sich mit Hilfe des allgemeinen Transporttheorems (B.3) wie folgt darstellen

$$\left\langle \frac{\partial \varrho_l}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \varrho_l \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{l/g}} \varrho_l \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_{l/g} dA - \frac{1}{V} \int_{A_{l/s}} \varrho_l \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_{l/s} dA$$

und der zweite wird mit Hilfe des räumlichen Mittelungstheorems zerlegt

$$\langle -\nabla \cdot (\varrho_l \mathbf{v}_l) \rangle = -\nabla \cdot \langle \varrho_l \mathbf{v}_l \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{l/g}} (\varrho_l \mathbf{v}_l) \cdot \mathbf{n}_{l/g} dA + \frac{1}{V} \int_{A_{l/s}} (\varrho_l \mathbf{v}_l) \cdot \mathbf{n}_{l/s} dA$$

$$\frac{\partial \langle \varrho_l \rangle}{\partial t} = -\nabla \cdot \langle \varrho_l \mathbf{v}_l \rangle - \frac{1}{V} \int_{A_{l/g}} \varrho_l (\mathbf{v}_l - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{l/g} dA - \frac{1}{V} \int_{A_{l/s}} \varrho_l (\mathbf{v}_l - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{l/s} dA \quad (\text{B.6})$$

Auf Grund der Tatsache, dass die feste Wand bei der Trocknung keine Verdrängungsgeschwindigkeit aufweist und die Wand selber undurchlässig ist, fällt der letzte Term in (B.6) weg und man erhält

$$\underbrace{\frac{\partial \langle \varrho_l \rangle}{\partial t}}_{\text{Speicher}} = \underbrace{-\nabla \cdot \langle \varrho_l \mathbf{v}_l \rangle}_{\text{Transport}} - \underbrace{\frac{1}{V} \int_{A_{l/g}} \varrho_l (\mathbf{v}_l - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{l/g} dA}_{\text{Verdunstungsstrom}} . \quad (\text{B.7})$$

Der letzte Term in (B.7) kann als Verdunstungsstrom $\langle \dot{m}_{l/g} \rangle$ identifiziert werden, der laut Randbedingung von der flüssigen Phase in die gasförmige Phase überführt wird.

Diese Gleichung ist nur ein kleiner Teil des Gleichungssystems zur Beschreibung der Trocknung. Viel komplizierter ist beispielsweise die Herleitung der volumengemittelten Energiebilanz für die Trocknung, bei der wieder **Längenskalenanalysen und Schließungsansätzen** zum Einsatz kommen, um eine Gleichung zu formulieren.

Stoffwerte

Die folgenden Stoffwerte sind dem VDI Wärmeatlas [84], der Arbeit von Wolfinger [21], der Arbeit von Grønli [8] und der Arbeit von Rummer [57] entnommen.

Stoffwert	λ_1	c_{p1}	σ	X	ϱ_l	μ_l	Δh_v	P_{LV}
Einheit	W/(m K)	J/(mol K)	N/m	-	kg/m ³	kg/(m s)	kJ/kg	Pa
Glg.	$\frac{1}{\sum_{j=1}^5 a_j T^{j-1}}$	$\frac{a_1 + a_2 \sqrt{T} + a_3 T}{a_4 + a_5 \sqrt{T} + a_6 T}$	$a_1(a_2 + a_3(T - 273,15)) \cdot 10^{-3}$	$\frac{\varepsilon_l \varrho_l}{\varepsilon_{ges}}$	$\frac{\sum_{j=1}^3 a_j T^{j-1}}{\sum_{j=4}^7 a_j T^{j-4}} M_{H_2O}$	$\frac{\sum_{j=1}^3 a_j T^{j-1}}{\sum_{j=4}^6 a_j T^{j-4}}$	$a_1 + a_2 T$	$10^{a_1 - \frac{a_2}{a_3 + T - 273,15}}$
a_1	$1,204455 \cdot 10^1$	$6,538497 \cdot 10^1$	$7,5439 \cdot 10^1$		$5,2196954 \cdot 10^4$	$-7,332444 \cdot 10^1$	$3,179 \cdot 10^3$	$7,19621$
a_2	$-9,0876 \cdot 10^{-2}$	$-7,07569$	$1,0$		$-1,2726543 \cdot 10^2$	$4,94613 \cdot 10^{-1}$	$2,5$	$1,73063 \cdot 10^3$
a_3	$2,95953 \cdot 10^{-2}$	$1,74503 \cdot 10^{-1}$	$-2,25 \cdot 10^{-3}$		$7,251956 \cdot 10^{-2}$	$-5,8621 \cdot 10^{-4}$		$2,33426 \cdot 10^2$
a_4	$-4,371 \cdot 10^{-7}$	$1,0$			$1,0$	$1,0$		
a_5	$2,49606 \cdot 10^{-10}$	$-1,0859 \cdot 10^{-1}$			$-2,977 \cdot 10^{-3}$	$-9,41831 \cdot 10^{-3}$		
a_6		$2,72318 \cdot 10^{-3}$			$3,5423 \cdot 10^{-6}$	$2,77748 \cdot 10^{-5}$		
a_7					$2,0207 \cdot 10^{-9}$			

Tab. C.1: Zusammenfassung der Ansätze und Koeffizienten der Stoffwerte für die flüssige Phase

Stoffwert	Δh_v	P_c		X_{FSP}	φ
Einheit	J/kg	Pa		-	-
$X \geq X_{\text{FSP}}$	$X < X_{\text{FSP}}$	$\varepsilon_1 \geq \varepsilon_{\text{IFSP}}$	$\varepsilon_1 < \varepsilon_{\text{IFSP}}$	$\frac{18(a_1+1)}{a_3(a_1+1/a_2-a_1a_2-1)}$	
Glg.	Δh_1	$a_1 \sigma \left(\frac{\varepsilon_1 \varrho_1}{\varepsilon_s \varrho_s} + a_2 \right)^{a_3}$	$a_1 \sigma \left(\frac{\varepsilon_{\text{IFSP}} \varrho_1}{\varepsilon_s \varrho_s} + a_2 \right)^{a_3}$	$a_4 + \sqrt{a_4^2 + \frac{1}{a_1 a_2^2}}$	
Glg.	$\Delta h_1 = a_1 + a_2 T$				
Glg.	$\Delta h_{\text{sorb}} = a_3 \Delta h_{\text{sorb}} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\text{lb}}}{\varepsilon_{\text{IFSP}}} \right)^2$				
a_1	$3,179 \cdot 10^3$	$1,364 \cdot 10^5$		$-45,7 + 0,3216 T - 5,012 \cdot 10^{-4} T^2$	
a_2	2,5	$-1,2 \cdot 10^{-4}$		$-0,1722 + 4,732 \cdot 10^{-3} T - 5,553 \cdot 10^{-6} T^2$	
a_3	0,4	$6,3 \cdot 10^1$		$1417 - 9,43 T + 1,853 \cdot 10^{-2} T^2$	
a_4				$\frac{1-18/(a_3 X)}{2a_2} - \frac{1-18/(a_3 X)}{2a_1 a_2}$	

Tab. C.2: Zusammenfassung der Ansätze und Koeffizienten der Stoffwerte für die flüssige Phase, die mit dem Fasersättigungspunkt (FSP) zusammenhängen

Stoffwert	λ_{Koks}	$\lambda_{\text{Zellwandseriell}}$	c_{PW}	c_{PC}
Einheit	W/(m K)	W/(m K)	N/m	-
Glg.	$a_1 \sqrt{T}$	$a_1 \cdot (a_2 + a_3 \cdot (T - a_4))$	$a_1 + a_2(T - 273,15)$	$(a_1 + a_2T - a_3T^2) \cdot 1000$
a_1	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$4,39 \cdot 10^{-1}$	$1,11368 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^{-1}$
a_2		1	4,8567	$2,09 \cdot 10^{-3}$
a_3		$8,6535 \cdot 10^{-4}$		$6,85 \cdot 10^{-7}$
a_4		$2,7315 \cdot 10^2$		

Tab. C.3: Zusammenfassung der Ansätze und Koeffizienten der Stoffwerte für die feste Phase

Literaturreferenzen

- [1] BRIDGWATER, A. V.: Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. In: *Chemical Engineering Journal* 91 (2003), S. 87–102
- [2] FENGEL, D.; WEGENER, G.: Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions. 1. Auflage. DeGruyter, Berlin, New York, ISBN 3-11008-481-3, 1984
- [3] DEMIRBAS, A.: Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. In: *Energy Conversion & Management* (2001), S. 1229–1238
- [4] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.: Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. 1. Auflage. Springer, Berlin, 2001
- [5] KÖGEL-KNABNER, I.: The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. In: *Soil Biology & Biochemistry* 34 (2002), S. 139–162
- [6] DI BLASI, C.: Physico-Chemical Processes Occuring Inside a Degrading Two-Dimensional Anisotropic Porous Medium. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41 (1998), S. 4139–4150
- [7] MERMOUD, F.; GOLFIER, F.; SALVADOR, S.; VAN DE STEENE, J.; DIRION, J. L.: Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle. In: *Combust. and Flame* 145 (2006), S. 59–79
- [8] GRØNLI, M.: A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass, The Norwegian University of Science and Technology, Diss., 1996
- [9] SATTLER, K.: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate. 3. Auflage. Wiley-VCH, ISBN 3-52730-243-3, 2001
- [10] KRISCHER, O.; KAST, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Band 1. 3. Auflage. Springer, Berlin, 1992
- [11] SOLOMON, P. R.; HAMBLEN, D. G.; CARANGELO, R. M.; SERIO, M. A.; DESHPANDE, G. V.: A General Model of Coal Devolatilization. In: *Energy & Fuels* 2 (1988), S. 405–422

- [12] DE SOUZA-SANTOS, M. L.: Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation and Equipment Operation. 1. Auflage. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel ISBN 0-8247-0971-3, 2004
- [13] ZAROR, Z. A.; PYLE, D. L.: The pyrolysis of biomass: A general review. In: *Proc. Indian Acad. Sci.* 5 (1982), S. 269–285
- [14] EMMONS, H. W.; ATREYA, A.: The science of wood combustion. In: *Proc. Indian. Acad. Sci.* 5 (1982), S. 259–268
- [15] HURT, R. H.; CALO, J. M.: The heat of reaction during the pyrolysis of wood. In: *Combust. and Flame* 17 (1971), S. 79–86
- [16] SIMONEIT, B. R. T.; ROGGE, W. F.; MAZUREK, M. A.; STANDLEY, L. J.; HILDEMAN, L. M.; CASS, G. R.: Lignin Pyrolysis Product, Lignans, and Resin Acids as Specific Tracers of Plant Classes in Emissions from Biomass Combustion. In: *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993), S. 2533–2541
- [17] ANTAL JR, M. J.; VARHEGYI, G.: Cellulose Pyrolysis Kinetics: the Current State of Knowledge. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), S. 703–717
- [18] MÜLLER-HAGEDORN, M.: Charakterisierung der Pyrolyse von Biomasse am Beispiel von Nadel- und Laubbaumholz. In: *Fortschritt-Berichte VDI*, ISBN 3-18-352305-X (2004)
- [19] LOHMANN, T.: Modellierung und Identifizierung der Reaktionskinetik der Kohlepyrolyse, TU Graz, Diss., 1997
- [20] PETEK, J.: Experimentelle Untersuchung der Pyrolyse, Verbrennung und Vergasung einzelner großer Brennstoffpartikel bei Wurfbeschickung, Technische Universität Graz, Diss., 1998
- [21] WOLFINGER, M. G.: Modellierung der thermischen Umsetzung nichtisothermer Holzpartikel in inerter und reaktiver Atmosphäre, Technische Universität Graz, Diss., 2001
- [22] ROSTAMI, M. R.; WRENN, S. E.: A biomass pyrolysis sub-model for CFD applications. In: *Fuel* 83 (2004), S. 1519–1525
- [23] NIKSA, S.: Predicting the Devolatilization Behavior of any coal from its ultimate analysis. In: *Combust. and Flame* 100 (1995), S. 384–394
- [24] FLETCHER, T. H.; KERSTEIN, A. R.; PUGMIRE, R. J.; SOLUM, M. S.; GRANT, D. M.: Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct use of carbon-13 NMR data to predict effects of coal type. In: *Energy & Fuels* 6 (1992), S. 414–431
- [25] SHAFIZADEH, F.: Introduction to pyrolysis of biomass. In: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 3 (1982), S. 283–305

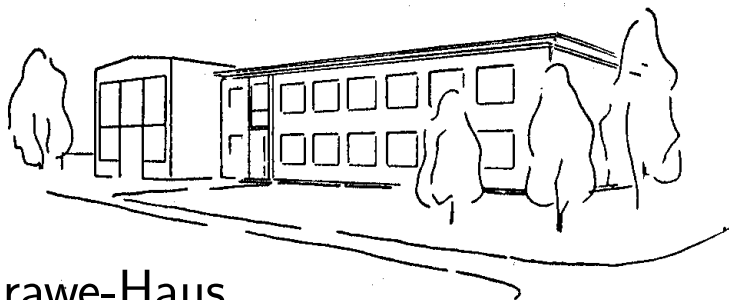
- [26] CHAN, W. R.; KELBON, M.; KRIEGER, B. B.: Modelling and Experimental Verification of Physical and Chemical Processes During Pyrolysis of a Large Biomass Particle. In: *Fuel* 64 (1985), S. 1505–1513
- [27] MILLER, R. S.; BELLAN, J.: A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics. In: *Combust. Sci. and Tech.* 126 (1997), S. 97–137
- [28] FOGLER, H. S.: Elements of Chemical Reaction Engineering. 4. Auflage. Prentice Hall, ISBN 0131278398, 2005
- [29] BREHM, A.: Heterogene Katalyse. Skript zur Technischen Chemie, Universität Oldenburg. 2003. – [www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Heterogene Katalyse.pdf](http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/HeterogeneKatalyse.pdf)
- [30] BAERNS, M.; HOFMANN, H.; RENKEN, A.: Chemische Reaktionstechnik. 3. Auflage. Wiley-VCH, ISBN 3-52730-841-5, 1999
- [31] CETIN, E.; MOGHTADERI, B.; GUPTA, R.; WALL, T. F.: Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. In: *Fuel* 83 (2004), S. 2139–2150
- [32] AARNE, I.; SUUBERG, E. M.: Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation. In: *Proc. Comb. Inst.* 27 (1998), S. 2933–2939
- [33] BREHM, A.: Stofftransport und Makrokinetik. Skript zur Technischen Chemie, Universität Oldenburg. 2003. – www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Makrokinetik.pdf
- [34] MOGHTADERI, B.: The state-of-the-art in pyrolysis modelling of lignocellulosic sold fuels. In: *Fire and Materials*. 30 (2006), S. 1–34
- [35] MIESSEN, G.; BEHRENDT, F.; DEUTSCHMANN, O.; WARNATZ, J.: Numerical Studies of the Heterogeneous Combustion of Char Particles Using Detailed Chemistry. In: *Chemosphere* 41 (2001), S. 609–613
- [36] LEE, C. J.; YETTER, R. A.; DRYER, F. L.: Transient Numerical Modeling of Carbon Particle Ignition and Oxidation. In: *Combust. and Flame* 101 (1995), S. 387–398
- [37] MITCHELL, R. E.; KEE, R. J.; GLARBORG, P.; COLTRIN, M. E.: The effect of CO conversion in the boundary layers surrounding pulverized-coal char particles. In: *Proc. Comb. Inst.* 23 (1990), S. 1169–1176
- [38] CHELLIAH, H. K.: The Influence of Heterogeneous Kinetics and Thermal Radiation on the Oxidation of Graphite Particles. In: *Combust. and Flame* 104 (1996), S. 81–94

- [39] CUNNINGHAM, R.; WILLIAMS, R.: Diffusion in gases and porous media. Plenum Press, New York, 1980
- [40] MASON, E. A.; MALINAUSKAS, A. P.: Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas Model. Elsevier, ISBN 0-444-42190-4, 1983
- [41] RIECKMANN, C.; KEIL, F.: Simulation and Experiment of Multicomponent Diffusion and Reaction in Three-Dimensional Networks. In: *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999), S. 3485–3493
- [42] TAYLOR, R.; KRISHNA, R.: Multicomponent Mass Transfer. 1. Auflage. John Wiley & Sons, 1993
- [43] ADLER, P. M.: Porous Media: Geometry and Transports. Butterworth-Heinemann Boston London Oxford, ISBN 0-7506-9236-7, 1992
- [44] ISTASSE, E.: Contributions à l' étude de la dispersion hydrodynamique et de son couplage à la convection naturelle en milieux poreux modèles fracturés, Université libre de Bruxelles, Diss., 2004
- [45] WAKAO, N.; SMITH, J. M.: Diffusion in catalyst pellets. In: *Chem. Eng. Sci.* 17 (1962), S. 825–834
- [46] KLOSE, W.; WÖLKI, M.: On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. In: *Fuel* 84 (2005), S. 885–892
- [47] DASAPPA, S.; PAUL, J. P.; MUKUNDA, H. S.; SHRINIVASA, U.: Wood-Char Gasification: Experiments and Analysis on Single Particles and Packed Beds. In: *Proc. Comb. Inst.* 27 (1998), S. 1335–1342
- [48] MANOCHA, S.; CHAUHAN, V.; MANOCHA, L.: Porosity development on activation of char from dry and wet babbool wood. In: *Carbon Sci.* 3 (2002), S. 133–141
- [49] BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D.: A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. In: *AIChE Journal* 26 (1980), S. 379–386
- [50] JÄRVINEN, R.; VAKKILAINEN, E.: Implementation of a Detailed Physical Black Liquor Combustion Model into Furnace Calculations. In: *IFRR Combustion Journal*, ISSN 1562-479X, Article Number 200206 (2002)
- [51] JÄRVINEN, M.: Numerical Modeling of the Drying, Devolatilization and Char Conversion Processes of Black Liquor Droplets, Helsinki University of Technology, Diss., 2002. – ISBN 951-666-617-5
- [52] BECK, N. C.; HAYHURST, A. N.: The early stages of the combustion of pulverized coal at high temperatures I: The kinetics of devolatilization. In: *Combust. and Flame* 79 (1990), S. 47–74

- [53] CHELLIAH, H. K.; MAKINO, A.; KATO, I.; ARAKI, N.; LAW, C. K.: Modeling of Graphite Oxidation in a Stagnation-Point Flow Field Using Detailed Homogeneous and Semiglobal Heterogeneous Mechanisms with Comparisons to Experiments. In: *Combust. and Flame* 104 (1996), S. 469–480
- [54] LAYTON, W. L.; SCHIEWECK, F.; YOTOV, I.: Coupling fluid flow with porous media flow. In: *SIAM J. Numer. Anal.* 40 (2003), S. 2195–2218
- [55] JÄGER, W.; MIKELIC, A.: On the interface boundary condition of Beavers, Joseph and Saffman. In: *SIAM J. Numer. Anal.* 60 (2000), S. 1111–1127
- [56] SHAVIT, U.; ROSENZWEIG, R.; ASSOULINE, S.: Free flow at the interface of porous surfaces: A generalization of the Taylor Brush configuration. In: *Transport in Porous Media* 54 (2003), S. 335–360
- [57] RUMMER, B.: Simulation der Trocknung, Pyrolyse und Vergasung großer Brennstoffpartikel, Technische Universität Graz, Diss., 1998
- [58] MUSARRA, S. P.; FLETCHER, T. H.; NIKSA, S.; DWYER, H. A.: Heat and Mass Transfer in the Vicinity of a Devolatilizing Coal Particle. In: *Combustion Science and Technology* 45 (1986), S. 289–307
- [59] GURGEL VERAS, C. A.; SAASTAMOINEN, L.; CARVALHO JR, J. A.; AHO, M.: Overlapping of the Devolatilization and Char Combustion Stages in the Burning of Coal Particles. In: *Combust. and Flame* 116 (1999), S. 567–579
- [60] GREMYACHKIN, V. M.; FÖRTSCH, D.; SCHNELL, U.; HEIN, K. R. G.: A Model of the Combustion of Porous Carbon Particle in Oxygen. In: *Combust. and Flame* 130 (2002), S. 161–170
- [61] LEE, J.; TOMBOULIDES, A. G.; ORSZAG, S. A.; YETTER, R. A.; DRYER, F. L.: A transient two-dimensional chemically reactive flow model: fuel particle combustion in a nonquiescent environment. In: *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996), S. 3059–3065
- [62] RAGHAVAN, V.; BABU, V.; SUNDARARAJAN, T.; NATARAJAN, R.: Flame shapes and burning rates of spherical fuel particles in a mixed convective environment. In: *Heat and Mass Transfer*. 48 (2005), S. 5354–5370
- [63] REINELT, D.; LAURS, A.; ADOMEIT, G.: Ignition and Combustion of a Packed Bed in a Stagnation Point Flow Part II: Heterogeneous and Homogeneous Reactions. In: *Combust. and Flame* 113 (1998), S. 373–379
- [64] MERMOUD, F.; SALVADOR, S.; VAN DE STEENE, J.; GOLFIER, F.: Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. In: *Fuel* 145 (2006), S. 1473–1482
- [65] SCHADE, H.; KUNZ, E.: Strömungslehre. 2. Auflage. DeGruyter, Berlin, New York, ISBN 3-11011-873-4, 2000

- [66] DZIUBEK, A.: Bilanzgleichungen. Skript der Projektgruppe Praktische Mathematik, TU Berlin. 2004. – www.math.tu-berlin.de/~dziubek/bilanzen.pdf
- [67] BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.: Transport Phenomena. 2. Auflage. Wiley-VCH, 2002
- [68] WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W.: Combustion. 2. Auflage. Springer, Heidelberg, ISBN 3-54065-228-0, 1999
- [69] KEE, R. J.; MILLER, J. A.; EVANS, G. H.; DIXON-LEWIS, G.: A Computational Model of the Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-Air Flames. In: *Proc. Comb. Inst.* 22 (1988), S. 1479–1494
- [70] GERSTEN, K.; KRAUSE, E.; OERTEL JR, H.; SCHLICHTING, H.: Grenzschicht-Theorie. 10. Auflage. Springer, Berlin, 2006
- [71] BEHRENDT, F.; WARNATZ, J.: Simulation of Partially Mixed Methane-Air Counterflow-Diffusion Flames and Comparison with Experimental Results. In: *Progress in Astronautics and Aeronautics* 131 (1991), S. 145–160
- [72] WHITAKER, S.: The Method of Volume Averaging, Theory and applications of transport in porous media. Kluwer academic publishers, Dordrecht, Boston, London, 1999
- [73] JOHANNSEN, K.: Numerische Aspekte dichtegetriebener Strömung in porösen Medien. – Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Habilitation, 2004
- [74] PERRE, P.; MARTIN, M.: Drying at high temperature of sapwood and heartwood: theory, experiment and practical consequence on kiln control. In: *Drying Technology* 12 (1994), S. 1915–1941
- [75] SIAU, J. F.: Transport Processes in Wood. 2. Auflage. Springer, Heidelberg, ISBN 3-871-2574-4, 1984
- [76] GRÜNIG, J.: Modellierung und Simulation der Oberflächenreaktionen bei der Vergasung von Holzkohle, Technische Universität Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [77] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E.: The properties of gases and liquids. McGraw Hill, New York, 1987
- [78] HURT, R. H.; CALO, J. M.: Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling. In: *Combust. and Flame* 125 (2001), S. 1138–1149
- [79] ATKINS, P. W.: Physikalische Chemie. 3. Auflage. Wiley-VCH, 2003
- [80] DEUFLHARD, P.; HAIRER, E.; ZUGCK, J.: One-Step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraic Systems. In: *Numer. Math.* 51 (1987), S. 501–516

- [81] BRENNAN, K. E.; CAMPBELL, S. L.; PETZOLD, L. R.: Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations. 2. Auflage. SIAM, Philadelphia, ISBN 0-89871-353-6, 1996
- [82] RAJA, L. L.; KEE, R. J.; PETZOLD, L. R.: Simulation of the transient, compressible, gas-dynamic behavior of catalytic-combustion ignition in stagnation flows. In: *Proc. Combust. Inst.* 27 (1998), S. 2249–2257
- [83] VALENCIA-LOPEZ, J. J.; ESPINOSA-PAREDES, G.; OCHOA-TAPIA, J. A.: Mass transfer Jump Condition at the Boundary between a Porous Medium and a Homogeneous Fluid. In: *Journal of Porous Media* 6 (2003), S. 33–49
- [84] VDI: VDI-Wärmeatlas. 10. Auflage. Springer, Heidelberg, ISBN-13: 978-3540255031, 2006
- [85] KALSON, P. A.: Response to Comments on Effect of Vapor Efflux from a Spherical Particle on Heat Transfer from a Hot Gas: In: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23 (1984), S. 269
- [86] WILMES, B.; KUHLMANN, U.; BEHRENDT, F.: Simulation and experiment of gasification of single wood particles, 20th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems - ICDERS, Montreal, Canada, 2005
- [87] BOROSON, M. L.; HOWARD, J.: Product Yields and Kinetics from Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars. In: *AIChE J.* 35 (1989), S. 120
- [88] Kap. 1 In: WHITAKER, S.: Coupled transport in multiphase systems: A theory of drying. Academic Press, San Diego, London, 1998



MITTEILUNGEN

aus dem Rudolf-Drawe-Haus der Technischen Universität Berlin

- [739] JÖRG LANGOHR: Zur Oxidativen Kopplung von Methan
Dissertation (2003)
- [740] NILS PAUST: Implementierung eines Ascheablagerungsmodells in den kommerziellen
CFD-code *FLUENTTM*
Diplomarbeit (2004)
- [741] NIKOLAS ROMMEISS: Zur Verwendung von Bindemitteln in der Pelletproduktion
Diplomarbeit (2004)
- [742] ARMIN MUGGLI: Genehmigungsvorbereitende Untersuchungen zu einem Holzheiz-
werk unter Berücksichtigung von Brennstoff und Emissionen
Diplomarbeit (2004)
- [743] SEBASTIAN MATERA: On reactive diffusive flows in porous media with regard to
gasification of biomass
Studienarbeit (2005)
- [744] YUNFEI KUO: Effekte der spezifischen Oberfläche von Li/MgO-Katalysatoren bei
der oxidativen Kopplung von Methan
Dissertation (2005)
- [745] IREEN KAMPRAD, JAN KNODEL: Entwicklung einer Online-Analytik für PAK im
Produktgas der Biomassevergasung
Projektarbeit (2005)
- [746] KICKI KLEVMAR: Kinetic Parameter Estimation for the Pyrolysis of Coal
Studienarbeit (2005)
- [747] JOCHEN GRÜNIG: Modellierung und Simulation der Oberflächenreaktionen bei der
Vergasung von Holzkohle
Studienarbeit (2005)
- [748] NADINE MIREILLE TCHUENDEM: Förder- und Dosierverhalten sowie Brennstoffcha-
rakterisierung holzartiger Biomasse für eine Wirbelschicht-Vergaseranlage
Diplomarbeit (2005)
- [749] INES BRAUNE: Ganzheitliche Systemanalyse in der Energieversorgung
Studienarbeit (2006)

- [750] AXEL FUNKE: Implementierung einer Richtlinie zur Messung vom Teergehalt in Produktgasen der Biomassevergasung
Diplomarbeit (2006)
- [751] KICKI KLEVMAR: Numerical Modelling and Simulation of Thermal Deactivation in 3D of Automotive Three-Way Catalytic Converters
Diplomarbeit (2006)
- [752] STEPHAN GERBER: Implementierung eines Euler-Lagrange-Verfahrens zur Modellierung einer inerten Fluid-Feststoff-Strömung
Diplomarbeit (2006)
- [753] MAX LAUTENBACH: Messung der Feinstaubemissionen bei Biomassefeuerungen und Bestimmung der Partikeldichte
Diplomarbeit (2006)
- [754] TIBOR DALENBURG: Theoretische Grundlagen des Projektmanagements und praktische Umsetzung im Rahmen der „International Engineering Summer School (IESS)“ der TU Berlin
Diplomarbeit (2006)
- [755] STEPHAN GERBER: Implementierung und Test einer Vier-Wege-Kopplung zur Berechnung dichter inerter Partikelströmungen
Diplomarbeit (2006)
- [756] KAPU SRINIVASA REDDY: Thermodynamic Analysis of Transfer Hydrogenation
Masterarbeit (2006)
- [757] ANJA MOROSKY: Aerodynamic Design, Parametric Studies and Optimisation of a Gasturbine Combustor Adopting CFD
Diplomarbeit (2006)
- [758] ANDREA DZIUBEK: Condensation in an inclined tube with a small diameter - Modelling, analysis and numerical simulation of a moving boundary problem with phase change and surface tension
Dissertation (2006)
- [759] PETER KASTEN: Entwicklung eines Prüfstands für Porenbrenner-Prototypen
Studienarbeit (2007)
- [760] MARIA GAGGL: Untersuchungen zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen mit mikroporösen Membranen aus Beton
Diplomarbeit (2007)
- [761] FELIX NELLES: Simulationsgestützte Untersuchung des Feinstaubverhaltens in einer Biomassefeuerung
Diplomarbeit (2007)
- [762] MATIJA BOGDANIĆ: Simulation von Autoabgasanlagen
Dissertation (2007)

-
- [763] NICO ZOBEL: The Representative Particle Model
Dissertation (2007)
- [764] HANS JÜRGEN FORSTER: Aufbau und Inbetriebnahme sowie experimentelle Untersuchungen zur Prozessführung einer Wirbelschichtvergasungsanlage zur Nutzung biogener Festbrennstoffe
Diplomarbeit (2007)
- [765] LENA KAISER: Solare Modernisierung in der Metropolregion Nürnberg - Technische Möglichkeiten und Marktpotenzial
Diplomarbeit (2007)
- [766] MARCUS WESSELS: Untersuchung zur SO₂-Reduzierung im Rauchgas der Klärschlammverbrennungsanlage des Klärwerks Ruhleben durch Zugabe von Kalkstein in den Verbrennungsprozess unter Verwendung einer Pilotanlage im großtechnischen Einsatz
Diplomarbeit (2007)
- [767] ANDRIAN SURYA WIJAYA: Vorbereitung eines modifizierten GC/MS-Gerätes für den Feldeinsatz an Vergasungsanlagen
Studienarbeit (2007)
- [768] FELIX MÜLLER: Experimentelle Untersuchungen zur Verflüssigung von holzartiger Biomasse
Studienarbeit (2007)
- [769] WENDELIN HOFFMANN-WALBECK: Anwendung der Impedanzspektroskopie für die Untersuchung von Biogasreformat in Brennstoffzellen
Diplomarbeit (2007)
- [770] BIRGIT WILMES: Modellierung und Simulation der Vergasung eines Holzpartikels unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen
Dissertation (2008)