

Peter Quicker, Andrea Kruse, Kathrin Weber, Dennis Blöhse

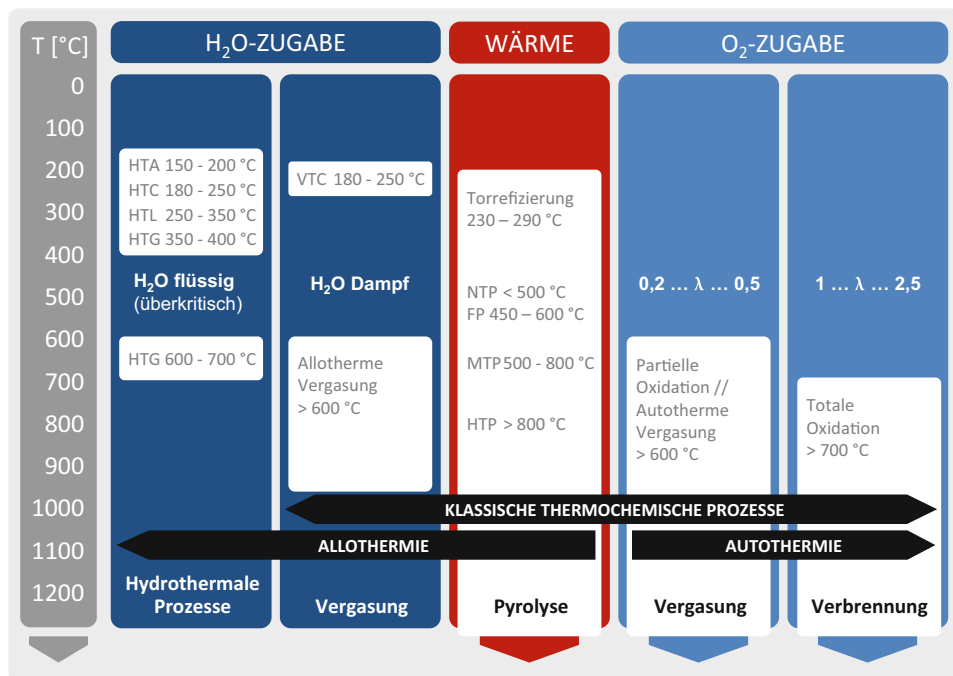
## 2.1 Überblick Thermochemische Prozesse

Peter Quicker

Die Karbonisierung von Biomassen kann durch unterschiedliche thermochemische Prozesse realisiert werden. Abb. 2.1 zeigt eine grafische Übersicht der wichtigsten dieser Prozesse. Von den aufgeführten Verfahren sind die Pyrolyse und Vergasung (als „trockene“ Prozesse) sowie die Hydrothermale und die Vapothermale Karbonisierung grundsätzlich für die Herstellung von Biomassekarbonisaten geeignet.

Aktuell gezielt zur Karbonisierung angewendet werden pyrolytische Prozesse, die Hoch-, Mittel- und Niedertemperaturpyrolyse sowie die Torrefizierung, bei der es sich ebenfalls um eine milde Form der Pyrolyse handelt. Außerdem wurden in den letzten Jahren sogenannte hydrothermale Prozesse entwickelt, bei denen Biomasse in der Regel in heißem Wasser, das durch Druckbeaufschlagung im flüssigen Zustand gehalten wird, bei Temperaturen von etwa 180–260 °C karbonisiert wird. Bei der Vapothermalen Karbonisierung erfolgt die Behandlung mit heißem Wasserdampf.

Auch bei Vergasungsverfahren und der Flash-Pyrolyse fallen kohlenstoffreiche Reststoffe an, die im Prinzip Biomassekarbonisate darstellen. Da diese Stoffe allerdings Nebenprodukte der Verfahren bilden, ist die Produktqualität unter Umständen für eine hochwertige Nutzung nicht ausreichend. So können Kokse aus der Vergasung organische Schadstoffe wie PAK enthalten oder aufgrund der weitgehenden Umsetzung der organischen Bestandteile hohe Aschegehalte aufweisen. Karbonisate aus der Flash-Pyrolyse haben in der Regel niedrige Kohlenstoffgehalte.



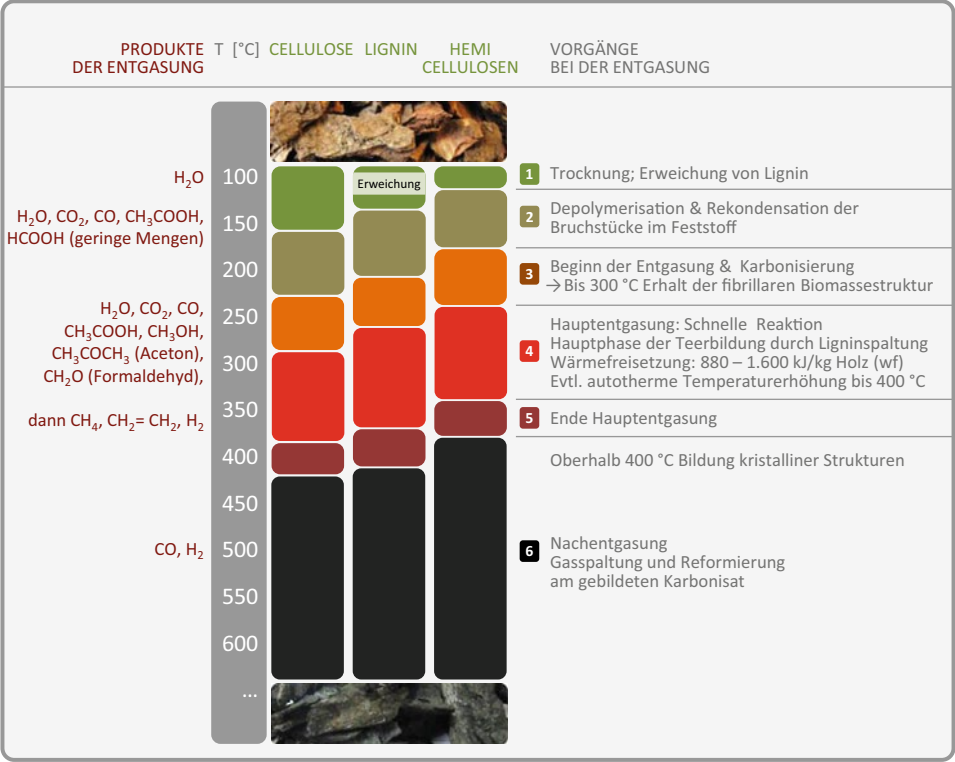
**Abb. 2.1** Thermochemische Prozesse – Versuch einer erweiterten Einteilung. (Verändert nach [617])

## 2.2 Karbonisate durch Pyrolyse

Andrea Kruse

Die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes durch Pyrolyse erfolgt im Wesentlichen durch die Abspaltung von Wasser, Kohlendioxid und anderer sauerstoffhaltiger Substanzen aus den Biomassepartikeln. Diese thermochemische Umwandlung ohne Zusatz eines Lösungsmittels lässt sich wie folgt beschreiben: Das Biomassepartikel trocknet zunächst, danach steigt die innere Temperatur stark genug an, dass kovalente Bindungen gespalten werden können. Dabei werden organische Substanzen mit niedrigen Siedepunkten gebildet, die das Partikel verlassen. Zu diesen Verbindungen gehören unter anderem Essigsäure und Methanol, die aus den Holzdestillaten gewonnen und vermarktet werden können. In der Gasphase erfolgen weitere Reaktionen, wie die Spaltung zu einfachen Verbindungen wie Kohlenmonoxid und Wasser, aber auch die Polymerisation zu höhermolekularen Verbindungen bis hin zu Koks. Bei den als trockene Verfahren bezeichneten Pyrolyseprozessen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Wärmetransfer ins Innere des Partikels limitiert.

Die pyrolytische Umwandlung von Biomasse in Karbonisate ist, wie bereits erwähnt, eine Folge der Abspaltung von Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und flüchtigen organischen Substanzen. Letztere werden in der Regel ein- oder mehrstufig kondensiert.

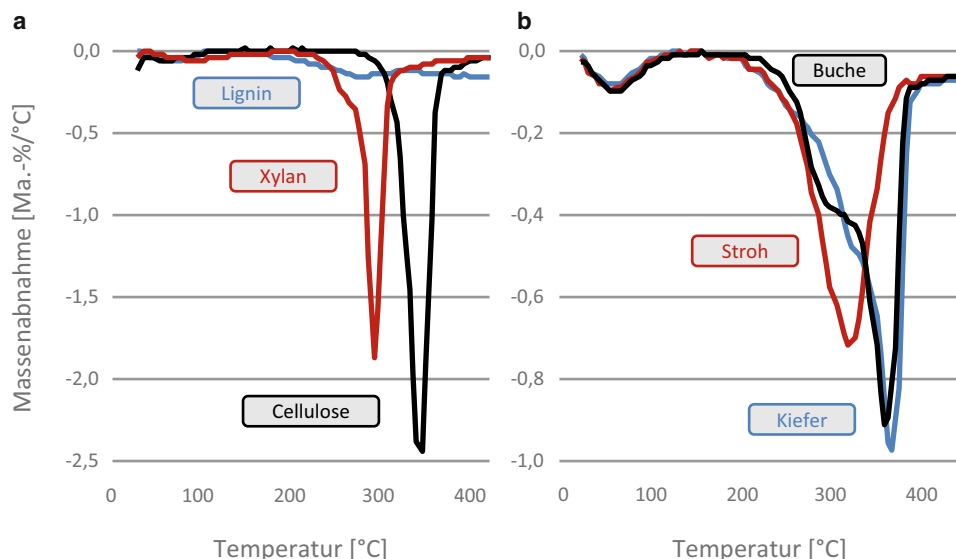


**Abb. 2.2** Temperaturabhängigkeit der pyrolytischen Karbonisierung von Biomassebestandteilen, thermochemische Vorgänge und entstehende gasförmige Produkte

Damit ergeben sich grundsätzlich mindestens drei Produktströme: das feste Biomassekarbonisat, eine oder mehrere flüssige Phasen (wässrig, teerig/ölig) und die Gasphase. Die Zusammensetzung ist temperatur- und verweilzeitabhängig, aber auch die Art der eingesetzten Biomasse hat einen Einfluss. Biomasse besteht vorwiegend aus den drei organischen Komponente Hemicellulose, Cellulose und Lignin. Hemicellulose besteht aus verzweigten Ketten und ist die reaktivste Komponente. Bei den typischen Bedingungen der Torrefizierung, der mildesten Form der Pyrolyse, wird meist nur sie teilweise oder vollständig umgesetzt (vgl. Abb. 2.2).

Cellulose besteht aus unverzweigten Ketten, die aus diesem Grund leicht kristallisieren. Cellulose ist damit thermisch deutlich stabiler und karbonisiert erst bei höheren Temperaturen. Die thermische Spaltung von Cellulose wird seit Jahrzehnten untersucht, gibt aber noch immer Rätsel auf. Kinetische Untersuchungen mittels Thermogravimetrie weisen zunächst auf eine Umwandlung des Feststoffes hin, wobei erste flüchtige Bestandteile abgespalten werden. Ein zentraler Schritt der Verflüchtigung ist die Depolymerisation von Cellulose in Levoglucosan (Anhydroglucose, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) [29, 64]. Die Entstehung anderer flüchtiger Produkte sind Folgereaktionen der Cellulosebruchstücke [30].

Lignin ist ein dreidimensionales Netzwerk mit ganz unterschiedlichen chemischen Verknüpfungen. Dementsprechend werden die ersten chemischen Bindungen im Lignin

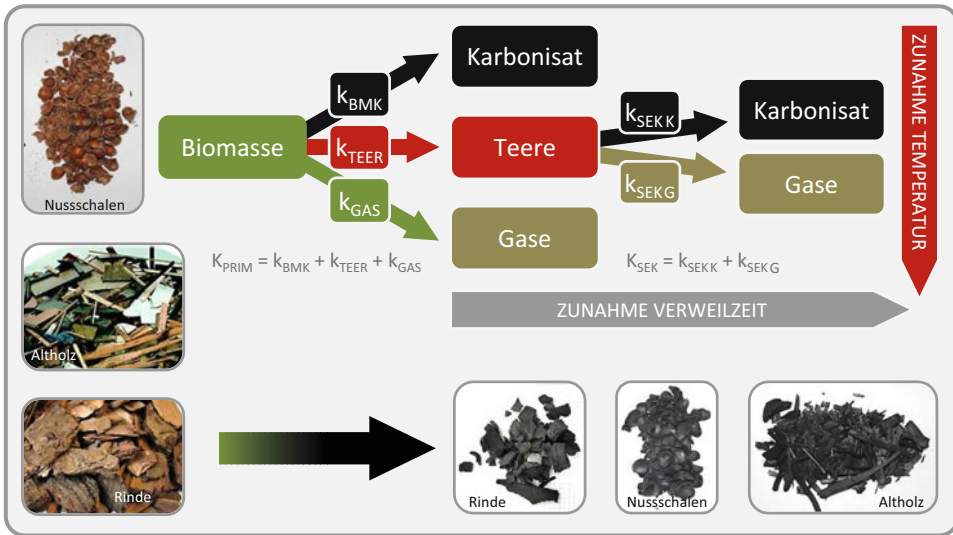


**Abb. 2.3** Differentialthermogravimetrische (DTG) Analysen von Lignin, Cellulose und Xylan als Modellschubstanz für Hemicellulose (a) sowie von unterschiedlichen Lignocellulosen (Buchen- und Fichtenholz sowie Stroh, b). [457]

schon bei relativ niedrigen Temperaturen von ca. 200 °C, andere erst bei 400 °C thermisch gespalten. Ein erheblicher Teil des Lignins bildet ein festes Karbonisat (Abb. 2.2).

Der typische Verlauf einer Karbonisierung bei niedrigen Temperaturen ist demnach die Abspaltung von kleineren Molekülen aus den Makromolekülen. Bei relativ niedrigen Temperaturen von ca. 300 °C wird zunächst nur Hemicellulose umgewandelt. Es werden zudem die schwächsten Bindungen des Lignins gespalten. Bei höheren Temperaturen werden dann Cellulose und Lignin umgesetzt, d. h. flüchtige Komponenten werden abgespalten und ein Feststoff mit einem höheren Kohlenstoffanteil bleibt zurück. Dieses unterschiedliche thermische Verhalten lässt sich mit thermogravimetrischen Untersuchungen illustrieren.

Abb. 2.3a zeigt die Ergebnisse solcher Analysen an drei Modellschubstanzen, die die Komponenten von Biomasse abbilden. Die Schubstanzen wurden einzeln vermessen und die Diagramme übereinander gelegt. Xylan dient hier als Modellschubstanz für Hemicellulose. Die DTG-Darstellung ist die erste Ableitung einer thermogravimetrischen Massenabnahme nach der Temperatur. Die dargestellten Peaks kennzeichnen demnach Phasen sehr starker Massenabnahmen bei einer bestimmten Temperatur. Es ist deutlich zu sehen, dass im Falle der Hemicellulose die Temperatur der Hauptreaktionsphase deutlich niedriger liegt als bei der Cellulose. Bei der Vermessung von Lignin wird kein Peak festgestellt, da es, wie erläutert, eine Vielzahl von unterschiedlichen Bindungen besitzt, die über einen weiten Temperaturbereich gelöst werden. In Abb. 2.3b sind DTG-Kurven von Buchen- und Fichtenholz sowie von Stroh dargestellt. Zwar sind die Peaks von Hemicellulose und Cellulose nicht getrennt ausgebildet, im Falle der Hölzer ist die Hauptzersetzungsphase der Hemicellulose jedoch als Wendepunkt (Schulter) erkennbar.



**Abb. 2.4** Vereinfachtes Schema der Biomassepyrolyse. Für die Aktivierungsenergien der Reaktionen gilt:  $E_{A,BMK} < E_{A,TEER} < E_{A,GAS}$ . Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{sek}$  ist bei Temperaturen unter  $650^\circ\text{C}$  sehr klein, die Reaktionsgeschwindigkeit gering. (Verändert nach [566])

Die Pyrolyse von Biomasse lässt sich als Konkurrenz dreier Reaktionspfade, zu Karbonisat, Pyrolyseöl/Teer und Gasen, mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien beschreiben. (Abb. 2.4). Entsprechend variiert der Anteil an festen, gasförmigen und flüssigem Produkt mit der Temperatur.

Die höhermolekularen organischen Substanzen im Pyrolysegas (Teere) können weiter reagieren und zu einem Karbonisat polymerisieren, das auch als sekundäres Karbonisat oder Koks bezeichnet wird. Auch dieses Produkt ist kohlenstoffreich und besitzt einen entsprechend hohen Heizwert (ca.  $30 \text{ MJ/kg}$ ), aber auch Eigenschaften, die sich von einem durch Niedertemperaturpyrolyse erzeugten Karbonisat unterscheiden, wie einen geringen Anteil an flüchtigen Komponenten und eine abweichende Oberflächenpolarität.

Damit sind die beiden wesentlichen Parameter zur Klassifizierung von Pyrolyseverfahren identifiziert: Temperatur und Reaktionszeit (vgl. Abb. 2.5). Auf zwei andere Einflussgrößen soll ebenfalls kurz eingegangen werden: Druck und Verdünnung.

Die in Abb. 2.4 dargestellte Polymerisation von Teerkomponenten zu sekundären Karbonisaten erfordert, dass die Komponenten miteinander in Kontakt treten und reagieren können.

Ist die Reaktionszeit sehr kurz, kann keine Polymerisation stattfinden. Dies ist das Prinzip der Schnell- oder Flash-Pyrolyse (s. u.). Wird die Pyrolyse in einem Gasstrom durchgeführt, wie z. B. bei einer Thermogravimetrischen Analyse, werden die Teerkomponenten nach der Bildung direkt ausgetragen und können ebenfalls nicht polymerisieren. Im Gegensatz dazu hat die Anwendung von Druck und längeren Reaktionszeiten eine Erhöhung der Reaktionsraten der flüchtigen Komponenten untereinander zur Folge [189]. Die Polymerisation führt zunächst zu Teeren mit polyzyklischen Aromaten, sogenannten sekundären und tertiären Teeren, bzw. letztlich zu Koks.

**Abb. 2.5** Produktverteilung bei schneller, mittelschneller und langsamer Pyrolyse, im Vergleich mit der Vergasung. (Verändert nach [84])

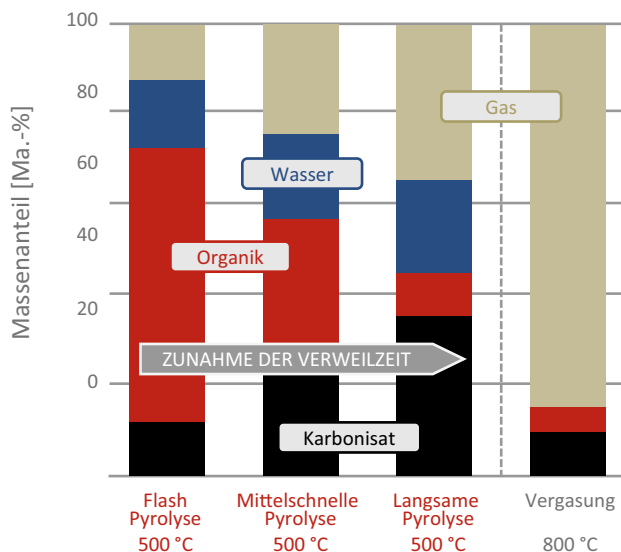


Abb. 2.6 zeigt die typischen Komponenten in primären, sekundären und tertiären Teeren. Charakteristisch sind die relativ geringen Anteile polyaromatischer Verbindungen bei primären und die deutlich höheren Anteile bei sekundären Teeren [362].

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Pyrolyseverfahren näher erläutert.

### 2.2.1 Torrefizierung

Im Deutschen müsste Torrefaction mit Dörren oder Röstung übersetzt werden. Diese Begriffe sind aufgrund ihres Gebrauches im Lebensmittelbereich allerdings irreführend. Daher hat sich der eingedeutschte Begriff Torrefizierung durchgesetzt. Als Folge der relativ niedrigen Temperaturen der Torrefizierung, die typischerweise zwischen 230 und 290 °C liegen, wird hier meist nur die Hemicellulose abgebaut, bei höheren Temperaturen auch Teile der Cellulose (siehe Abb. 2.2). Dies ist sehr gut anhand einer thermogravimetrischen Analyse von torrefiziertem Material zu erkennen.

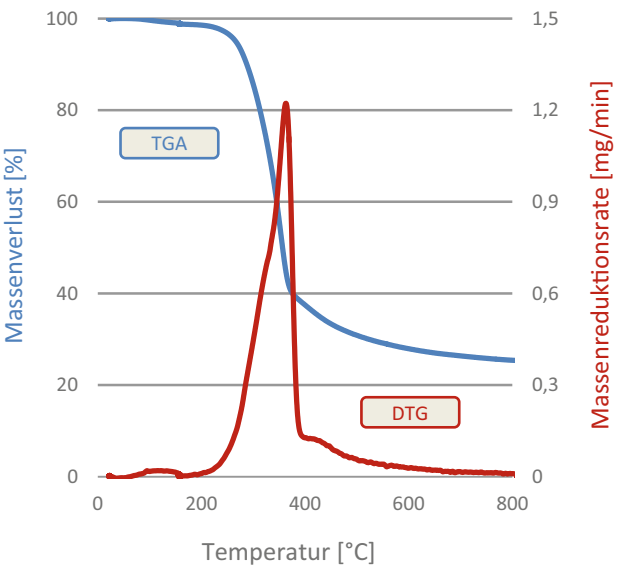
Abb. 2.7 zeigt die TGA-Kurve der Massereduktion (blau) und den DTG-Verlauf (Rate der Massenreduktion) von Buchenholz, das im Vorfeld der Analyse bei 250 °C pyrolysiert wurde. Im Vergleich zur DTG von unpyrolysiertem Buchenholz (Abb. 2.3) fehlt die Massenabnahme durch Spaltung von Hemicellulose, denn diese wurde schon bei der thermischen Vorbehandlung umgesetzt. Der Peak in der DTG-Kurve beginnt daher erst bei höheren Temperaturen und die Peakschulter ist kaum ausgeprägt.

Bei der Torrefizierung vermindert sich die Masse der Biomassepartikel ca. um 30 %, der Energiegehalt bleibt zu ca. 90 % erhalten. Der Anstieg der Energiedichte durch die Torrefizierung ist daher nur moderat. Der Brennwert beträgt etwa 20 bis 22 MJ/kg [553]. Vorteile von torrefizierter Biomasse sind die bessere Stabilität gegenüber mikrobiellen Angriffen und biologischem Abbau und insbesondere die sehr gute Mahlbarkeit. Je nach



**Abb. 2.6** Typische Strukturkomponenten von primären, sekundären und tertiären Teeren, verändert nach [362] sowie Fotos verschiedener Teerproben

**Abb. 2.7** TGA und DTG-Kurven von vorher bei 250 °C pyrolysiertem Buchenholz



Karbonisierungsgrad und Biomasse wird die Energie, die zum Mahlen benötigt wird, um den Faktor 3 bis 7 herabgesetzt [609]. Der Grund ist die Umwandlung der Faserstruktur der Biomasse bei der thermischen Behandlung. Aufgrund des Sauerstoffverlustes an der Oberfläche der Partikel und des hydrophoben Charakters ist nach der Torrefizierung eine Lagerung im Außenbereich möglich. Der Verlust der flüchtigsten Verbindungen eröffnet die Möglichkeit der Verbrennung in einer größeren Variationsbreite verschiedener Feue-

rungstypen, auch in solchen, die für die Verbrennung von Kohle konzipiert und nicht für unbehandelte Biomasse geeignet sind (vgl. Abschn. 5.1.1).

## 2.2.2 Schnellpyrolyse

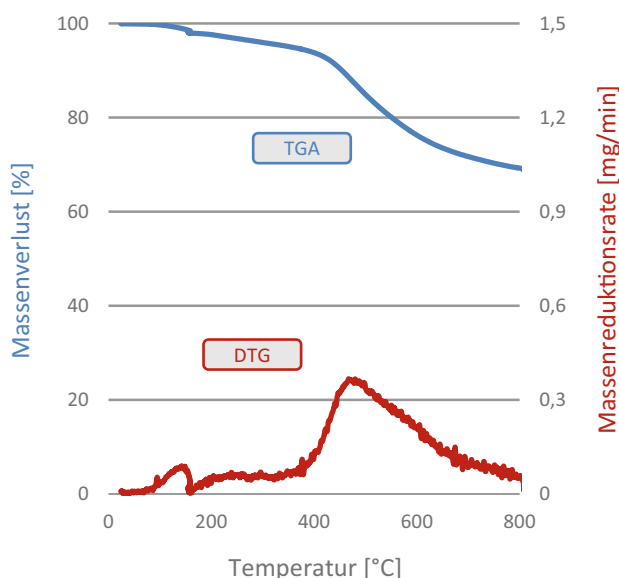
Bei der Schnellpyrolyse ist es das Ziel, das Zwischenprodukt der thermochemischen Umwandlung, das Pyrolyseöl, mit hohen Ausbeuten zu gewinnen. Daraus ergeben sich die Notwendigkeiten des schnellen Aufheizens, der kurzen Reaktionszeit und des schnellen und effizienten Abkühlens des Prozessgases [115, 118]. Aus der Kenntnis der Reaktionspfade in Abb. 2.4 und der zugehörigen kinetischen Parameter ergeben sich Reaktionszeiten im Bereich von einer bis wenigen, typischerweise zwei Sekunden, zumindest für die Gasphase. Die Aufheizung auf 450 bis 600 °C, den typischen Reaktortemperaturen, sollte demnach in weniger als einer Sekunde erfolgen und der Dampf möglichst schnell, in der Regel durch Einspritzung von Wasser oder Pyrolyseöl (Quenchen), abgekühlt werden, um eine Weiterreaktion zu verhindern. Die Ölausbeute beträgt bis zu 75 % der Trockensubstanz des eingesetzten Holzes. Bei Verwendung von Einsatzstoffen wie Stroh wird die Ölausbeute durch den katalytischen Effekt der vorhandenen Aschebestandteile vermindert [189]. Pyrolyseöl enthält neben den in Abb. 2.6 links gezeigten Komponenten auch noch geringe Mengen von Zuckern und Anhydro-Zuckern (Levoglucosan), d. h. sehr polaren Komponenten, darunter auch viele Säuren [1]. Als Folge der hohen Säurekonzentration (pH-Wert 2,5–3,5) wirkt es korrosiv [189]. Der hohe Sauerstoffgehalt der Substanzen, der kaum unter dem von Biomasse liegt, führt zu einem relativ niedrigen Heiz- bzw. Brennwert (16–19 MJ/kg [188]). Ein weiteres Charakteristikum ist der hohe Wassergehalt bis 30 %, der dafür sorgt, dass das Pyrolyseöl zwar zähflüssig, aber meist noch fließfähig ist (Viskosität 0,02–0,1 Pa · s [354], bzw. 0,035–0,055 Pa · s [119]). Ist der Wassergehalt im Pyrolyseöl aufgrund von feuchten Einsatzstoffen auf mehr als 30 % erhöht, kommt es zur Phasentrennung und sogenanntes Pyrolyselignin fällt aus [62]. Pyrolyselignin hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Lignin, die Moleküle sind allerdings kleiner. Meist kondensiert Pyrolyseöl daher in zwei Fraktionen, einer wässrigen und einer ölhaltigen. Die wässrige Phase enthält als organische Hauptkomponente Essigsäure.

Pyrolyseöl ist ein Zwischenprodukt, das nach der Bildung durch schnelles Abkühlen gewonnen wird. Entsprechend neigt es zu Folgereaktionen, der sogenannten Alterung [217]. Die Lagerfähigkeit lässt sich beispielsweise durch partielle Hydrierung verbessern, da bei der Hydrierung die reaktivsten Substanzen abreagieren und dann später nicht mehr polymerisieren können [116]. Pyrolyseöl kann in Kraftwerken verbrannt werden, ist aufgrund des hohen Wassergehaltes, des pH-Wertes und anderer Parameter aber nicht als Kraftstoff geeignet.

Pyrolyseöle haben einen starken charakteristischen Geruch, der an Räucherware erinnert. In der Tat wird über die Schnellpyrolyse Raucharoma, sogenannter Liquid Smoke hergestellt und in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Aufgrund des hohen Gehaltes an Phenolen (Abb. 2.6) kann Pyrolyseöl einen Teil des Phenols in Phenol-Formaldehyd-Harzen, z. B. bei der Produktion von Sperrholz oder Spanplatten, ersetzen [245]. Phenole und Levoglucosan



**Abb. 2.8** TGA und DTG-Kurven von vorher bei 450 °C für eine Stunde karbonisiertem Buchenholz



können auch aus Pyrolyseöl extrahiert werden [1, 200]. Die chemische Umsetzung von Pyrolyseölen mit stickstoffhaltigen Verbindungen führt zu einem Langzeitdünger [621].

### 2.2.3 Langsame und mittelschnelle Pyrolyse

Die sogenannte langsame Pyrolyse wird z. B. zur Herstellung von Grillkohle oder, nach anschließender Aktivierung, von Aktivkohle verwendet. Die Reaktionsbedingungen unterscheiden sich stark, je nach angewendetem Reaktortyp (s. u.). Die Pyrolysetemperaturen liegen typischerweise bei ca. 500 °C, und die Reaktionszeiten bei über einer Stunde bis zu Wochen bei Meilern. Damit wird eine vollständige Karbonisierung erreicht. Entsprechend sind bei der DTG-Kurve einer Probe aus Buchenholz, das für eine Stunde bei 450 °C pyrolysiert wurde, keine charakteristischen Peaks für Cellulose und Hemicellulose zu erkennen (Abb. 2.8). Es wird typischerweise in etwa zu gleichen Massenanteilen Gas, Flüssigkeit (Teer und Wasser) und festes Karbonisat gebildet (Abb. 2.5).

Die mittelschnelle (auch intermediäre) Pyrolyse liegt bezüglich Reaktionsbedingungen und Produktverteilung zwischen denen von Schnellpyrolyse und langsamer Pyrolyse. Die Heizraten liegen im Bereich zwischen 200 und 300 K/min, die Reaktionszeiten (Feststoff) betragen bis zu 10 Minuten und typische Temperaturen sind 400 bis 500 °C. Die Dampfphase hat üblicherweise eine kürzere Verweilzeit im Reaktor und wird möglichst schnell abgekühlt, um Folgereaktionen zu verhindern [362].

### 2.2.4 Reaktionskinetik

Peter Quicker und Kathrin Weber

Die Vorgänge, die zur Bildung eines Karbonisates als Produkt der Biomasseentgasung bzw. als Sekundärprodukt durch Abscheidung aus der gasförmigen Teerfraktion führen, sind vielfältig und komplex, wie dies bereits in den vorherigen Kapiteln angesprochen wurde. Entsprechend schwierig ist es, die beispielsweise in Abb. 2.4 dargestellten Reaktionsabläufe mathematisch zu beschreiben. Aufgrund der großen Bedeutung pyrolytischer Prozesse gibt es dennoch eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit dieser Thematik beschäftigen und kinetische Ansätze zur Beschreibung der pyrolytischen Karbonisation von Biomasse vorschlagen. Die Übersichtsbeiträge von Di Blasi [214] sowie Prakash und Karunanithi [607] geben hierzu einen guten Überblick, der aufgrund der großen Anzahl der Arbeiten zu diesem Thema aber nicht vollständig sein kann.

Im Folgenden werden zunächst einige grundlegende Erläuterungen zur Reaktionskinetik gegeben, die den fachlich weiter entfernten Lesern das Verständnis der anschließenden Ausführungen erleichtern sollen. Abschn. 2.2.4.2 gibt dann einen Überblick der grundlegenden Modellansätze, die in der Literatur zur Beschreibung der Biomassepyrolyse diskutiert werden. Die anschließenden beiden Abschnitte gehen schließlich auf die kinetische Beschreibung der primären Entgasungsreaktionen (Abschn. 2.2.4.3) und der sekundären Weiterreaktion der gebildeten gasförmigen Teerfraktion (Abschn. 2.2.4.4) ein, wie in Abb. 2.4 dargestellt.

Grundsätzlich ist zu beachten, dass neben den eigentlichen reaktionskinetischen Vorgängen auch Stoff- (Poren- und Filmdiffusion) und Wärmetransportvorgänge (Konvektion, Wärmeübergang und -leitung) im Einzelkorn und im (bewegten) Haufwerk, dem Flugstrom oder der Wirbelschicht Einfluss auf den Fortgang der Reaktion haben. Werden diese bei der kinetischen Modellierung nicht berücksichtigt, hat das Modell idealen Charakter und kann im Hinblick auf den Betrieb von Praxisverfahren allenfalls hinweisgebend sein.

#### 2.2.4.1 Grundlegendes zur Kinetik von Reaktionen

Kinetische Ansätze erlauben die Vorhersage, wieviel von welchem Stoff in welcher Zeit bei einer chemischen Reaktion gebildet oder verbraucht wird. Ist ein Reaktionsgeschwindigkeitsansatz bekannt, können auf dieser Basis Umsätze vorausberechnet und Anlagen dimensioniert werden<sup>1</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat typischerweise die Einheit

$$r: \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.1)$$

<sup>1</sup> In der Regel gelten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze innerhalb eines bestimmten Temperatur- und Druckbereiches und sollten nicht darüber hinaus angewendet werden, wenn keine experimentellen Daten zur Verifizierung vorliegen.

und beschreibt damit, welche Menge eines Stoffes (in mol) pro Sekunde in einem Kubikmeter an Reaktionsvolumen, gefüllt mit Reaktionsmasse<sup>2</sup>, gebildet wird.

Bei heterogenen Reaktionen zwischen Flüssig- oder Gasphase und Feststoff(oberfläche) werden als Bezug anstelle des Reaktionsvolumens [m<sup>3</sup>] auch die Oberfläche [m<sup>2</sup>] oder die Masse [kg] des Feststoffs herangezogen.

Unter Verwendung der Masse als Bezugsgröße haben Reaktionsgeschwindigkeitsansätze die allgemeine Form:

$$r_j = k_j \cdot f(m_i) = k_{0j} \cdot e^{\left[\frac{-E_{Aj}}{RT}\right]} \cdot f(m_i) \quad (2.2)$$

Das bedeutet, die Geschwindigkeit der Reaktion  $j$  ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_j$  und – in welchem funktionalem Zusammenhang auch immer – von der Masse (Masseanteil, Konzentration etc.) des Stoffes  $i$  bzw. der Stoffe  $i$ .

Die Temperaturabhängigkeit der RG-Konstante wird über den bekannten exponentiellen Arrheniusterm berücksichtigt. Zur Berechnung dieses Terms ist die Kenntnis des sogenannten präexponentiellen Faktors (Stoßfaktor)  $k_{0j}$  und der Aktivierungsenergie  $E_{Aj}$  der Reaktion  $j$  erforderlich. Diese Parameter sind für jede Reaktion ( $j = 1 \dots n$ ) unterschiedlich und müssen im Rahmen einer kinetischen Modellierung, durch Abgleich der berechneten Modellergebnisse mit Messwerten aus Experimenten, solange angepasst werden, bis eine möglichst hohe Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten erzielt werden kann (Parameterschätzung).

Die in Gl. 2.2 nicht näher spezifizierte Funktion, mit der die Konzentrations- bzw. Massenabhängigkeit der Reaktion berücksichtigt wird, kann im einfachsten Fall und bei Vorliegen nur einer einzigen Reaktion ( $n=1$ ) in die folgende einfache Form übergehen (Reaktion erster Ordnung), die auch für Pyrolysemodelle häufig genutzt wird (obwohl bei der Pyrolyse natürlich sehr viele Reaktionen stattfinden):

$$r = -\frac{dm_i}{dt} = k \cdot m_i \quad (2.3)$$

Die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  wird nur von der sogenannten Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit, also der Geschwindigkeit des Massenverlustes der Komponente  $i$ , bestimmt.

Der funktionale Ausdruck zur Beschreibung der Masse-  $f(m_i)$  bzw. Konzentrationsabhängigkeit  $f(c_i)$  kann aber auch in sehr komplexe Terme (Polynome, mehrfach verschachtelte Quotienten etc.) übergehen, z. B. bei mehreren Edukten, Reaktionshemmung durch gebildete Produkte oder bei Berücksichtigung von Sorptionsvorgängen.

Zudem treten in der Praxis selten Einzelreaktionen, sondern vielmehr Reaktionsnetzwerke aus einer Vielzahl von Parallel- und Folgereaktionen auf, die sich bzw. die Konzentrationen der beteiligten Edukte und Produkte gegenseitig beeinflussen.

---

<sup>2</sup> Die Reaktionsmasse, auch Reaktionsgemisch, beschreibt die Gesamtheit der im Reaktor befindlichen Stoffmengen/-massen.

Biokohle

Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von  
Biomassekarbonisaten

Quicker, P.; Weber, K. (Hrsg.)

2016, XX, 443 S. 243 Abb., Hardcover

ISBN: 978-3-658-03688-1