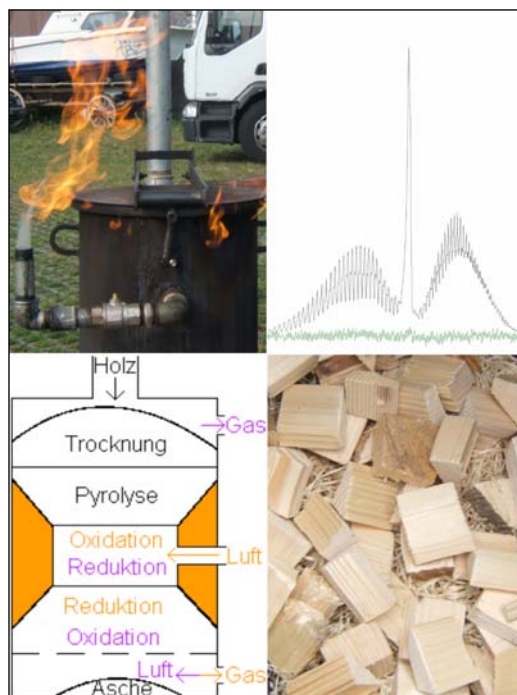


Holzvergasung

Ein Vergleich zwischen Gegenstromverfahren und
Gleichstromverfahren bezüglich der Inhaltsstoffe der entstehenden
Holzgase und bezüglich der Energieeffizienz



Oktober 2009

Vorgelegt von:

Roman Müller, Klasse 6c
Museggstrasse 12
6017 Ruswil

Referent:

Urban Marty
Zürcherstrasse 3
8853 Lachen SZ

Korreferent:

Thomas Häfeli
Sonnematt 1
6221 Rickenbach LU

Abstract

In der heutigen Zeit werden grosse Anstrengungen unternommen, um CO₂-neutrale und erneuerbare Energiequellen zu erschliessen. Eine entsprechende Möglichkeit, die aber noch sehr selten genutzt wird, ist die Holzvergasung. Dabei wird ein fester Brennstoff (z. B. Holz) in einen gasförmigen Brennstoff (Holzgas) umgewandelt.

In der vorliegenden Maturaarbeit wurden zwei Verfahren zur Vergasung von Holz und Holzkohle (Gegenstromverfahren und Gleichstromverfahren) bezüglich der Inhaltsstoffe (CO₂, CO, CH₄, CH₃OH, C₂H₆, C₂H₄) der entstehenden Holzgase verglichen. Aus diesen Daten wurde auch errechnet, wie energieeffizient die Verfahren sind.

Es wurde zu diesem Zweck ein Holzvergaser konstruiert, der mit beiden Verfahren betrieben werden konnte. Mit beiden Verfahren wurden Holzgase aus drei Rohstoffen (Tannenholz, Eschenholz und Holzkohle) hergestellt. Diese Holzgase wurden an der ETH Zürich mit einem Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer auf Inhaltsstoffe untersucht.

Die grössten Anteile am Holzgas machten CO₂ und CO aus (zusammen immer mehr als 80 %), gefolgt von CH₄ (1–11 %). Nur bei der Vergasung von Tannenholz und Eschenholz kamen noch kleine Anteile von CH₃OH, C₂H₆ und C₂H₄ hinzu. Der Vergleich der Verfahren ergab, dass die entstehenden Holzgase bei der Vergasung mit dem gleichen Rohstoff unterschiedlich zusammengesetzt sind, da der Vergasungsprozess beim Gegenstromverfahren und beim Gleichstromverfahren sehr unterschiedlich abläuft.

Die energetische Auswertung zeigte, dass bei der Vergasung von Tannenholz und Eschenholz das Gleichstromverfahren und bei der Vergasung von Holzkohle das Gegenstromverfahren effizienter ist. Die Begründung liegt darin, dass bei der Vergasung von Tannenholz und Eschenholz grosse Mengen an Teer entstehen und somit das Gleichstromverfahren effizienter ist. Bei der Vergasung von Holzkohle ist hingegen das Gegenstromverfahren effizienter, da bei diesem Verfahren kleine Mengen an Teer entstehen.

Bemerkung:

Wenn im Folgenden von Holzvergaser, Holzvergasung und Holzgas gesprochen wird, ist immer auch der Vergaser zum Vergasen von Holzkohle („Holzkohlevergaser“), die Vergasung von Holzkohle („Holzkohlevergasung“) und das dabei entstehende Gas („Holzkohlegas“) gemeint.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
1.1	Vorwort	3
1.2	Geschichte der Holzvergasung	3
1.3	Holzvergasung	4
1.4	Unterschied zwischen Vergasung und Verbrennung	7
1.5	Verbrennung von Holzgas	8
1.6	Vergasungsverfahren	8
1.7	Chemischer Aufbau von Holz	10
1.8	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer	11
1.9	Ziele	13
2	Material und Methoden	14
2.1	Vorgehensweise	14
2.2	Auswahl von Holz und Holzkohle	14
2.3	Selbst konstruierter Holzvergaser	15
2.4	Analyse der Holzgasproben mittels FT-IR-Spektrometer	22
3	Resultate	24
3.1	Inhaltsstoffliche Betrachtung	24
3.2	Energetische Betrachtung	26
4	Diskussion	27
4.1	Inhaltsstoffliche Betrachtung	27
4.2	Energetische Betrachtung	28
4.3	Betrachtung von Versuchsanordnung und Auswertung	29
5	Dank	30
6	Quellenverzeichnis	31
7	Anhang	33
7.1	Berechnungen	33
7.2	Resultate	35
7.3	IR-Spektren der Holzgasproben	37
7.4	IR-Referenzspektren	45
7.5	IR-Spektrenausschnitte und Interferogramme	48
7.6	Abbildungen und Fotos	50
8	Redlichkeitserklärung	56

1 Einführung

1.1 Vorwort

„Holzgas, was ist das?“, werden sich wohl viele Leute fragen, wenn sie diese Maturaarbeit in den Händen halten. Doch wenn man mit älteren Menschen spricht, die den zweiten Weltkrieg oder zumindest die Nachkriegszeit miterlebt haben, merkt man, wie präsent diese Technik zur Gewinnung von brennbaren Gasen einmal war.

Doch auch heute, in der Zeit der „alternativen Energiequellen“, der „nachwachsenden Rohstoffe“ und der „CO₂-neutralen Energiegewinnung“, wird das Thema Holzgas wieder aktueller. Immer mehr wird auf diesem Gebiet geforscht, da der Energiehunger, aber auch die nachwachsende Holzmenge nach wie vor sehr gross sind. Dies sind Gründe genug, um mit einer Maturaarbeit diese fast völlig in Vergessenheit geratene Technologie wieder aufzugreifen und auf diesem Gebiet Forschungsarbeit zu leisten. [1, 2]

1.2 Geschichte der Holzvergasung

Die ersten Versuche, Kohle zu vergasen, wurden im 17. Jahrhundert durchgeführt. Im 18. Jahrhundert wurden dann von Robert Gardener und John Berber die ersten Patente angemeldet. Der erste kommerzielle Vergaser geht auf den Hüttenmeister Karl Bischof (1812–1884), der 1839 einen Gasentwicklungssofen zur Herstellung von Heizgas aus Torf baute, zurück (siehe Abb. 1). Dieser gemauerte und daher stationäre Ofen funktionierte nach dem Prinzip der Gegenstromvergasung (siehe 1.6.1) und lief mit natürlichem Luftzug, das heisst ohne Gebläse. Das entstandene Gas wurde zur Eisenbearbeitung genutzt. Der Gasentwicklungssofen von Bischof erbrachte aber schon bald aufgrund der kleinen

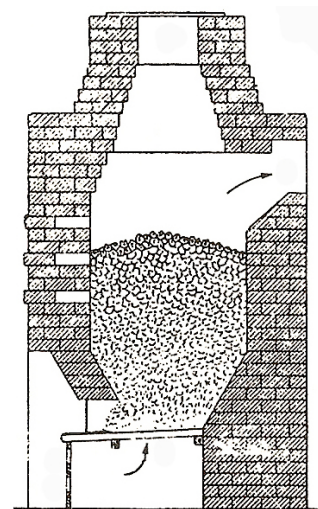


Abb. 1: Gemauerter Gasentwicklungssofen von Bischof [3]

Gasmenge zu wenig Leistung und wurde durch leistungsfähigere Druck- und Sauggasvergaser ersetzt. Bei diesen wird die Luft in den Vergaser hineingedrückt beziehungsweise das Gas herausgesaugt. [3, 4]

Ab etwa 1880 traten im westlichen Europa in Gewerbe- und Industriebetrieben immer mehr Gasmotoren auf, die mit Holzgas betrieben wurden. Schon bald aber wurden diese durch Dampfmaschinen und später durch Elektro-, Benzin- oder Dieselmotoren ersetzt. [3]

Ab 1900 wurden die bis anhin grossen stationären Holzvergasungsanlagen verkleinert, damit sie auch mobil auf Last- und Personenwagen eingesetzt werden konnten. Gegen Ende und nach dem Ersten Weltkrieg erlebte diese Holzgastechnik eine Renaissance. Da Treibstoffe wie Benzin kaum oder gar nicht erhältlich waren, wurden vor allem in Frankreich viele Fahrzeuge auf Holzgasbetrieb umgerüstet. In Europa waren Rohstoffe, die vergast werden konnten, wie Holz, Kohle, Torf und Anthrazit in grossen Mengen vorhanden. In dieser Zeit wurde auch das Gleichstromverfahren (siehe 1.6.2) von Julius Pintsch und Georges Imbert entwickelt. [3]

Der ganz grosse Durchbruch der Holzgastechnik gelang während des zweiten Weltkrieges. In dieser Zeit wurden über 6 000 000 Fahrzeuge mit Holzgas betrieben. Allein im Jahr 1945 stellte Imbert noch 500 000 Holzvergaser her. Neben Deutschland gehörten auch die Schweiz, Russland und Schweden zu den Ländern, in denen ein grosser Teil der Zivilfahrzeuge auf Holzgasbetrieb umgestellt wurde. Als nach dem Zweiten Weltkrieg die Ölversorgung wieder gewährleistet war, verschwanden die Holzvergaser schnell. [3, 5]

Heute gilt das Interesse wieder grossen und kleinen stationären Anlagen zur Herstellung von Holzgas für die Stromproduktion. [6]

1.3 Holzvergasung

Als Vergasung wird die Umwandlung eines festen Brennstoffes (z. B. Holz) zu einem gasförmigen Brennstoff durch unterstöchiometrische und damit nicht vollständige Oxidation mit Luft oder einem anderen Sauerstoffträger (z. B. Wasserdampf) bezeichnet (siehe 1.4). Dabei soll ein möglichst grosser Teil der im festen Brennstoff gebundenen Energie in gasförmig gebundene, nutzbare Energie umgewandelt werden. Das entstehende Holzgas kann dann in einem Motor oder in einer Gasturbine verbrannt werden. [4, 7]

Weitere Produkte der Holzvergasung sind in fester Form Russ, Asche sowie Karbonate und in flüssiger Form Pyrolyseöl, Teere und Phenole. Diese Nebenprodukte sind wie die unbrennbaren Bestandteile des Holzgases (CO_2 , N_2 , Ar) unerwünscht.

Die Vergasung ist ein thermochemischer Vorgang. Er kann in vier Phasen eingeteilt werden:

- Trocknung (Verdampfen des im Holz enthaltenen Wassers)
- Pyrolyse (Zersetzung des Holzes)
- Oxidation (Oxidation von C und H zur Deckung des Wärmebedarfs der endothermen Teilprozesse der Holzvergasung)
- Reduktion (Reduktion von CO_2 und H_2O , eigentliche Entstehung des Holzgases)

Alle diese Prozesse verlaufen zeitlich parallel aber räumlich getrennt. [2, 8]

1.3.1 Trocknung

10–30 % des Gewichts von Holz ist Wasser. In der Trocknungszone (siehe Abb. 5 und Abb. 6) wird bei einer Temperatur von bis zu 200 °C das im Holz enthaltene Wasser verdampft. Es finden noch keine chemischen Vorgänge statt. [2, 8]

1.3.2 Pyrolyse

In der Pyrolysezone (siehe Abb. 5 und Abb. 6) findet die thermische Zersetzung des Holzes statt. Die chemischen Vorgänge bei der Pyrolyse sind sehr kompliziert und in vielen Schritten noch unbekannt. Bei steigender Temperatur werden nach und nach Bestandteile des Holzes zuerst endotherm und später exotherm in kleinere Moleküle aufgespalten. Es entstehen Essigsäure (CH_3COOH), Ameisensäure (HCOOH), Methanol (CH_3OH), Wasserstoff (H_2) und Teere (hochsiedende Kohlenwasserstoffe), die sich verflüchtigen. Bei Temperaturen von über 700 °C findet man nach der Pyrolyse fast nur noch Kohlenstoff. [2, 4, 7, 8, 9]

Bei der Vergasung von Holzkohle findet der Pyrolysevorgang nicht oder nur sehr beschränkt statt, da dieser schon bei der Verkohlung erfolgt. [9]

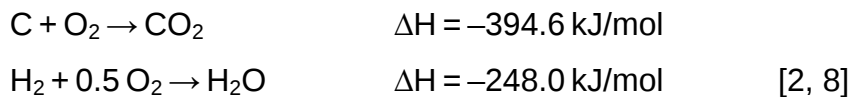
1.3.3 Oxidation

Die Oxidationszone (siehe Abb. 5 und Abb. 6) bildet sich im Bereich der Luftzufuhr aus. Es wird ein Teil der in der Pyrolysezone gebildeten Holzkohle oxidiert. Durch diesen exothermen Prozess wird der Energiebedarf für die endothermen Teilpro-

zesse der Holzvergasung (Erwärmung und Trocknung des Vergasungsgutes, Pyrolyse, Aufspalten der Pyrolyseprodukte beim Gleichstromverfahren, Reduktion der Oxidationsprodukte) bereitgestellt. Zusätzlich muss der Wärmeverlust des Holzvergasers ausgeglichen werden. [2, 8]

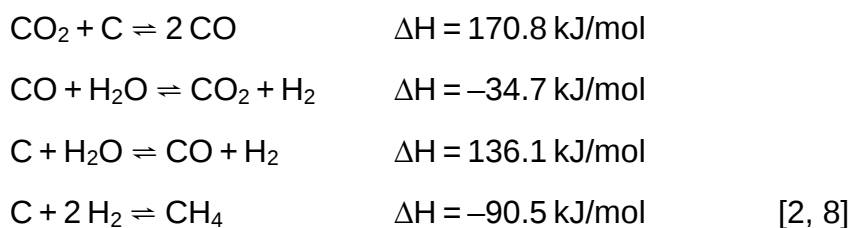
Es verbrennen Kohlenstoff und Wasserstoff exotherm zu CO_2 und H_2O . Der mögliche Temperaturbereich liegt bei 650–850 °C. [2, 8]

Es erfolgen folgende Reaktionen (für die Berechnung der Reaktionsenthalpien siehe 7.1.1):



1.3.4 Reduktion

Erst in der Reduktionszone (siehe Abb. 5 und Abb. 6) entstehen bei einer Temperatur von 650–850 °C die gewünschten brennbaren Gase. Bei der Reduktion werden die bei der Oxidation entstandenen Zwischenprodukte CO_2 und H_2O teilweise endotherm und teilweise exotherm mit C zu CO, CH_4 und H_2 reduziert. Hier findet mit folgenden Reaktionen die eigentliche Vergasung statt (für die Berechnung der Reaktionsenthalpien siehe 7.1.1):



Mit steigender Temperatur verschieben sich die Reaktionsgleichgewichte dieser Reaktionen von CO_2 und CH_4 in Richtung von CO und H_2 (siehe Abb. 2 und Abb. 3).

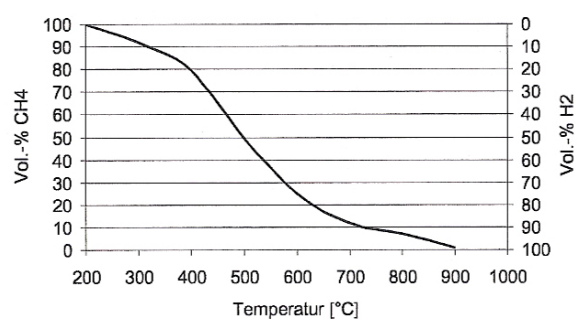
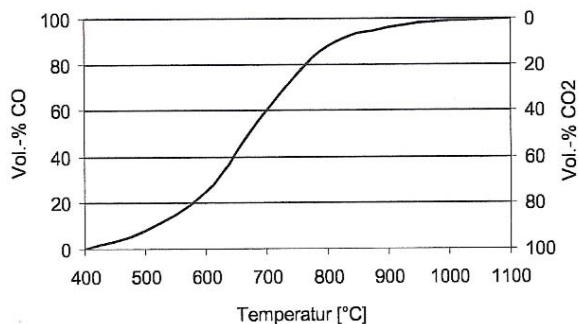


Abb. 2: Gleichgewichtskurve CO/CO_2 bei 1 bar [2] **Abb. 3:** Gleichgewichtskurve CH_4/H_2 bei 1 bar [2]

1.4 Unterschied zwischen Vergasung und Verbrennung

Bei der Vergasung findet im Gegensatz zur Verbrennung nur eine unterstöchiometrische Oxidation statt. Damit eine stöchiometrische (vollständige) Oxidation möglich ist, muss genügend Oxidationsmittel vorhanden sein. Die stöchiometrische Menge Oxidationsmittel ist die Menge, die man dem Brennstoff rechnerisch mindestens zu einer vollständigen Oxidation zuführen muss ($\lambda = 1$). [4, 10]

λ ist die Luftüberschusszahl. Sie ist definiert als das Verhältnis der zugeführten Luftmenge $m_{\text{Luft, zugeführt}}$ zu der für die vollständige Oxidation stöchiometrisch notwendigen Menge Luft $m_{\text{Luft, min}}$. [4, 10]

$$\lambda = \frac{m_{\text{Luft, zugeführt}}}{m_{\text{Luft, min}}}$$

Wenn $\lambda < 1$ ist, können nicht alle Stoffe vollständig oxidiert werden, das heisst, dass sie zuerst nur teilweise (z. B. $\text{C} \rightarrow \text{CO}$) und zu einem späteren Zeitpunkt, wenn genügend Oxidationsmittel vorhanden ist, vollständig oxidiert werden ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$). [4, 10] Die Vergasung ist ein Teilprozess der Verbrennung (siehe Abb. 4). Das wesentliche Merkmal der Vergasung ist die räumliche und zeitliche Trennung von Erzeugung und Verwertung des Holzgases. Wenn das erzeugte Holzgas direkt in der Brennkammer verbrennt wird, ist kein thermodynamischer Unterschied zwischen der Vergasung und der Verbrennung vorhanden. [4]

Um eine vollständige Verbrennung zu erreichen, muss $\lambda > 1$ sein, weil der rechnerische Wert auf einer idealen Reaktion basiert, die in der Praxis nicht erreicht wird. Bei der Vergasung ist es wichtig, dass dem Vergaser weder zu wenig noch zu viel Luft zugeführt wird. Wenn zu viel Luft eingeblasen wird, kommt es zu einer Verbrennung. Wenn zu wenig Luft zugeführt wird, gibt es zu wenig exotherme Oxidationsre-

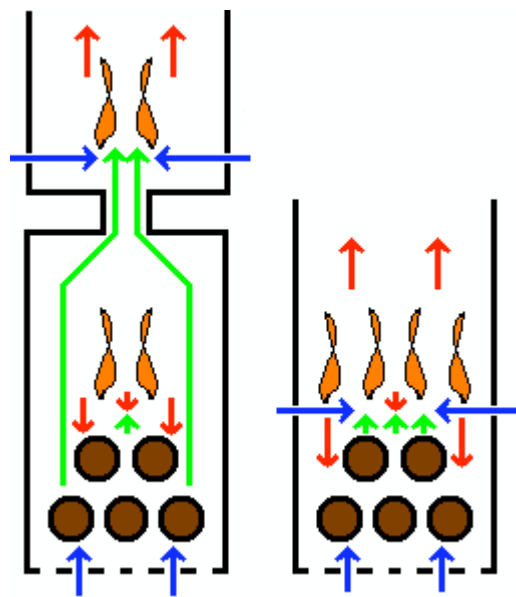


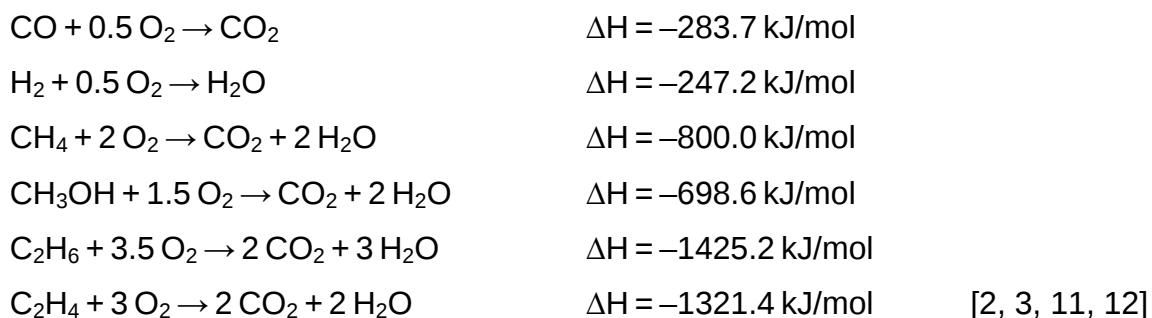
Abb. 4: Vergleich der Vorgänge bei der Vergasung (links) und bei der Verbrennung (rechts); blau: Luft; grün: Holzgas; rot: Wärmeenergie; braun: Holz; orange: Verbrennung/Oxidation von Holzgas

aktionen und somit wird zu wenig Energie frei, um den ganzen Vergasungsprozess in Betrieb zu halten. Um einen optimalen Vergasungswirkungsgrad zu erhalten, sollte $\lambda \approx 0.3$ sein. [4]

1.5 Verbrennung von Holzgas

Der Zweck der Holzgasherstellung ist das anschliessende Verbrennen des entstandenen Holzgases in einem Motor oder in einer Gasturbine. Bei einer optimalen Verbrennung des Holzgases werden alle Stoffe zu CO_2 und H_2O oxidiert. Die wichtigsten Oxidationsreaktionen sind im Folgenden aufgeführt. Bei der Verbrennung finden auch noch Oxidationsreaktionen von Stoffen statt, die im Holzgas nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind. [2, 3, 11, 12]

Die Oxidationsreaktionen sind folgende (für die Berechnung der Reaktionsenthalpien ΔH siehe 7.1.1):



1.6 Vergasungsverfahren

1.6.1 Gegenstromverfahren

Im Gegenstromvergaser findet eine aufsteigende Vergasung statt und es hat eine ausgedehnte Oxidationszone. Die Luft passiert den Vergaser von unten nach oben und das Holz von oben nach unten. Die Luft tritt unten in den Vergaser ein, passiert den Rost, die Oxidations-, die Reduktions-, die Pyrolyse- und dann die Trocknungszone und tritt oben als Holzgas wieder aus (siehe Abb. 5). Der Gegenstromvergaser erreicht einen sehr hohen Vergasungswirkungsgrad, da die in der Oxidationszone erhitzten Gase ihre Wärme in der Reduktions-, Pyrolyse- und Trocknungszone wieder abgeben können und so den Vergaser mit tiefen Temperaturen (70–200 °C) wie-

der verlassen. So bleibt viel Wärmeenergie im Vergaser, was in der Oxidationszone und in der Reduktionszone eine hohe Temperatur herbeiführt. Dies lässt wiederum die Reaktionsgleichgewichte in der Reduktionszone auf die Seite von CO und H₂ verschieben, was bezüglich der gasförmig gebundenen nutzbaren Energie ein hochwertiges Holzgas ergibt. Jedoch hat das Holzgas aus dem Gegenstromvergaser einen hohen Anteil an schwerflüchtigen Teeren, da diese erst nach der sehr heißen Oxidationszone ins Holzgas gelangen und somit nicht mehr gespalten werden können. Es ist also eine umfangreiche Gasreinigung nötig, da diese Teere sonst einen holzgasbetriebenen Motor verkleben. [2, 3, 11, 12]

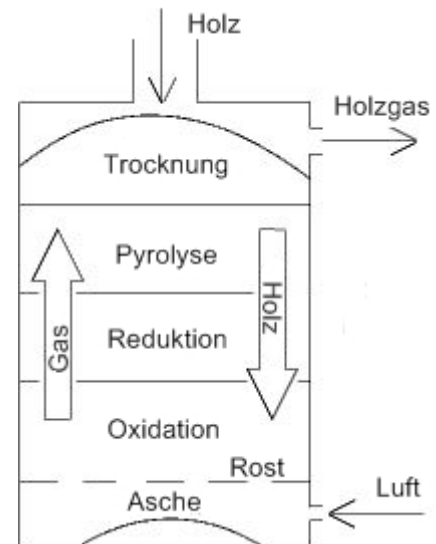


Abb. 5: Holzgasgewinnung mittels Gegenstromverfahren [nach 12]

1.6.2 Gleichstromverfahren

Im Gleichstromvergaser findet eine absteigende Vergasung statt. Die Luft passiert den Vergaser wie das Holz von oben nach unten. Die Luft kommt erst in der Oxidationszone in den Vergaser und passiert die Trocknungszone und die Pyrolysezone nicht. Im Gegensatz zur Gegenstromvergasung passieren im Gleichstromverfahren sämtliche im Holz enthaltenen Stoffe die Oxidationszone. Sowohl der Wasserdampf aus der Trocknungszone als auch die Pyrolyseprodukte können somit in der Oxidationszone aufgespalten werden. Darum entsteht beim Gleichstromvergaser ein weitgehend teearmes Gas. Typisch für den Gleichstromvergaser ist die Verengung in der Oxidationszone. Sie ist nötig, um örtlich die Gasgeschwindigkeit zu erhöhen und somit eine gut ausgebildete Glutzone entstehen zu lassen. Dies ist deshalb nötig, weil bei der Gleichstromvergasung die

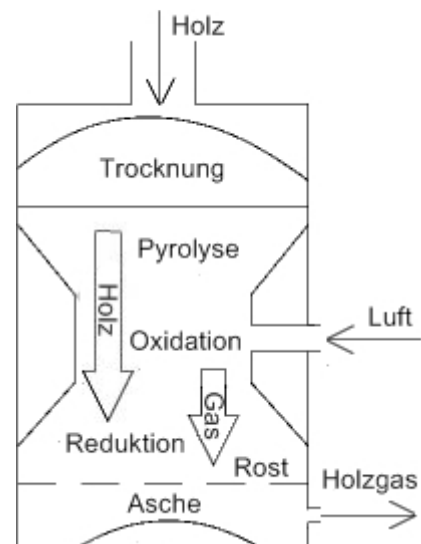


Abb. 6: Holzgasgewinnung mittels Gleichstromverfahren [nach 12]

heissen Gase aus der Oxidationszone und aus der Reduktionszone die Trocknungszone und die Pyrolysezone nicht mehr passieren und so das Vergasungsgut nicht vorwärmen können. Zusätzlich kann der Vergaser aufgrund der kleineren Oxidationszone besser auf den unterschiedlich grossen Gasbedarf eines Motors angepasst werden. [2, 3, 11, 12]

1.7 Chemischer Aufbau von Holz

Holz besteht zum grössten Teil aus Lignin, Zellulose und Hemizellulose (siehe Tab. 1). Das Lignin verbindet Zellulose und Hemizellulose, die dem Holz Struktur und Festigkeit geben. Cellulose ist ein wasserunlösliches, kettenförmig aufgebautes Molekül aus Cellubiose (ein Disaccharid). Im Gegensatz dazu ist die Hemicellulose aus verschiedenen Monosacchariden aufgebaut. Von Lignin gibt es verschiedene Arten. Es ist jedoch immer ein Makromolekül, welches aus substituierten Phenylpropanoid-Einheiten besteht. [2, 13, 14, 15, 16]

Die löslichen Stoffe sind Öle, Harze und Fettsäuren (alkohollöslich), Pigmente (etherlöslich) und Kohlenhydrate (wasserlöslich). [11]

Tab. 1: Zusammensetzung von Weich- und Hartholz in Massen-% aufgeteilt nach Stoffen (Lignin, Zellulose / Hemizellulose, mineralische Bestandteile, lösliche Stoffe) [2]

	Lignin	Zellulose / Hemizellulose	mineralische Bestandteile	lösliche Stoffe
Weichholz	26–38	41–60	0.2–0.5	14–20
Hartholz	25–30	45–58	0.5–0.8	16–24

Bei Holz handelt es sich nicht um einen homogenen, nach einfachen Gesetzen aufgebauten Grundstoff, sondern der Aufbau ist von Art, Alter und Beschaffenheit abhängig. Die einzige Möglichkeit Holz zu beschreiben ist, sich auf Mittelwerte zu stützen. Holzarten werden in Weichholze (Darrdichte $\rho_0 < 550 \text{ kg/m}^3$) und Hartholze ($\rho_0 > 550 \text{ kg/m}^3$) eingeteilt. Die Darrdichte ρ_0 ist die Dichte von Holz mit 0 % Wassergehalt. In Tab. 2 ist die Elementarzusammensetzung von zwei den bei Versuchen verwendeten sehr ähnlichen Holzarten aufgeführt. Fichte ($\rho_0 = 430 \text{ kg/m}^3$) ist wie Tanne ($\rho_0 = 410 \text{ kg/m}^3$) ein weiches Nadelholz und Buche ($\rho_0 = 680 \text{ kg/m}^3$) ist wie Esche ($\rho_0 = 670 \text{ kg/m}^3$) ein hartes Laubholz. [2, 17]

Tab. 2: Mittlere Elementarzusammensetzung von trockenem Holz ohne Rinde in Massen-% [2, 11]

Holzart	C	H	O	N	Cl	K, Ca, Mg, Fe, Al, Si
Fichte	50.31	6.20	43.08	0.04	<0.001	0.37
Buche	49.06	6.11	44.17	0.09	<0.001	0.57

Die in Tab. 2 aufgeführten Elementarzusammensetzungen ergeben für Holz folgende Verhältnisformel: $C_{10}H_{14}O_7$. Holz enthält im Durchschnitt nur etwa 0.5 % mineralische Bestandteile (K, Ca, Mg, Fe, Al, Si), so dass bei der Vergasung nur mit mässiger Aschebildung gerechnet werden muss. [2]

1.8 Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer

1.8.1 Aufbau eines FT-IR-Spektrometers

In einem Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FT-IR-Spektrometer) wird ein Michelson-Interferometer eingesetzt, bei dem Licht im Infrarotbereich verwendet wird. Dieser Bereich schliesst sich an das langwellige Ende des sichtbaren Spektralbereichs an und erstreckt sich bis zu den Mikrowellen. Die Infrarotstrahlung (Wellenlänge $\lambda = 800\text{--}1\,000\,000\text{ nm}$) der IR-Quelle (glühendes Siliciumcarbid SiC) wird durch einen halbdurchlässigen Strahlenteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Die zwei Teilstrahlen werden je von einem Spiegel reflektiert und dann durch die Messzelle und somit durch die Probe geleitet. Die beiden Strahlen werden dann beim Detektor wieder kombiniert. [8, 18]

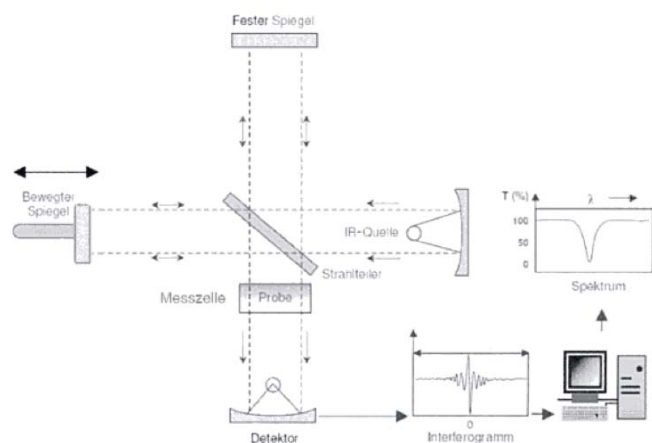


Abb. 7: Aufbau eines FT-IR-Spektrometers [nach 20]

Die Intensität der Infrarotstrahlung von der Quelle ist bei jeder Wellenlänge zeitlich immer gleich. Jedoch unterscheiden sich die Intensitäten von Wellenlänge zu Wellenlänge. [19]

1.8.2 Funktionsweise eines FT-IR-Spektrometers

Wenn einer der beiden Spiegel verschoben wird, entsteht am Detektor ein Interferogramm (siehe Abb. A24). Dieses ist eine Funktion der Intensität gegen die Verschiebung δ des beweglichen Spiegels. Das Interferogramm wird dann über eine Fourier-Transformation von einem Computer in ein Spektrum umgerechnet. [20]

Die Technik der IR-Spektrometrie basiert darauf, dass Schwingungen von Molekülen durch Absorption elektromagnetischer Strahlung im Infrarotbereich angeregt werden. Bei der IR-Spektrometrie wird Infrarotstrahlung im ganzen Wellenlängenbereich mit einer unbestimmten Intensität (ist von Wellenlänge zu Wellenlänge unterschiedlich und hängt von der Infrarotquelle ab) durch die evakuierte Messzelle geleitet. Aus dem beim Detektor entstehenden Interferogramm wird errechnet, welche Intensität die Infrarotstrahlung bei jeder Wellenlänge hat. Dies ist die so genannte Backgroundmessung (siehe Abb. A14 und Abb. A15). Die gemessene Intensität hängt von den von der IR-Quelle abgesandten Strahlen und von der Strahlenabsorption des Spektrometers selber ab (Messzelle, Luft und Feuchtigkeit im Spektrometer, Optische Komponenten wie z. B. Spiegel). Danach wird die Messzelle mit dem zu messenden Gas gefüllt und wieder in das Spektrometer eingesetzt. Dann wird wieder ein Interferogramm aufgenommen und daraus die Intensität der Strahlung bei jeder Wellenlänge berechnet. Bei dieser Messung wird zusätzlich zur Strahlung, welche schon bei der Backgroundmessung absorbiert wurde, auch noch IR-Strahlung von der Probe in der Messzelle absorbiert. Die Differenz zwischen den Intensitäten der Background- und der Probemessung bei einer bestimmten Wellenlänge wurde von der Probe absorbiert.

Die Absorption erfolgt jedoch nur, wenn es im Molekül ein Dipolmoment gibt, das verändert werden kann (z. B. bei CO, H₂O, CH₄, CH₃OH) oder wenn durch die Schwingungen eines unpolaren Moleküls (z. B. C₂H₆, C₂H₄) ein Dipolmoment entsteht. Nur so kann die elektromagnetische Infrarotstrahlung mit den Molekülen wechselwirken. Das bedeutet, dass mit dem Infrarotspektrometer zum Beispiel Wasserstoff und Stickstoff nicht gemessen werden können. Des Weiteren heisst das, dass die Resultate der Messungen keine absoluten Volumenanteile sind. Sie können aber miteinander ins Verhältnis gesetzt werden. Dies hat auch noch den Vorteil, dass der Druck und somit die Gesamtintensität der Absorption in der Messzelle keine Rolle spielen. [19, 20, 21]

Die Wellenlängenbereiche, in welchen Infrarotstrahlung von der Probe absorbiert werden, können dann bestimmten Molekülen zugeordnet werden. Die Stärke der Absorption ist proportional zur Konzentration des Stoffes in der Probe. Somit kann das gemessene Spektrum mit einem Referenzspektrum, das bei einer bekannten Konzentration aufgenommen wurde, verglichen und dadurch die Konzentration dieses Stoffes in der Probe bestimmt werden (siehe Abb. A22 und Abb. A23). [20, 19, 21]

Zum Beispiel wird im Wellenzahlbereich von zirka 630 cm^{-1} bis zirka 720 cm^{-1} die Knickschwingung und im Wellenzahlbereich von zirka 2250 cm^{-1} bis zirka 2290 cm^{-1} die asymmetrische Streckschwingung von Kohlenstoffdioxid angeregt (siehe Abb. 8). Die Knick- und die asymmetrische Streckschwingung beziehen sich auf die Schwingungen der O-Atome um das C-Atom herum. [19]

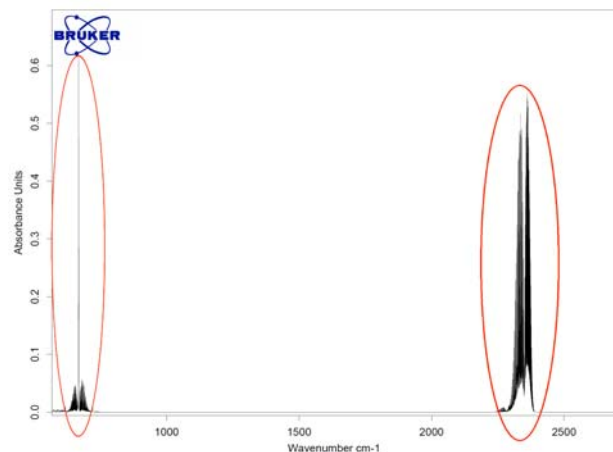


Abb. 8: IR-Spektrum von Kohlenstoffdioxid; linker grosser Peak: Absorption der Knickschwingung; rechter grosser Peak: Absorption der asymmetrischen Streckschwingung

1.9 Ziele

Die Ziele dieser Maturaarbeit bestanden darin herauszufinden, inwiefern Holzgase, welche im Gegenstromverfahren und welche im Gleichstromverfahren hergestellt wurden, in ihrer Zusammensetzung sich unterscheiden und worin die Gründe dafür liegen. Weiter sollte bestimmt werden, welches der beiden Verfahren effizienter ist, um die im festen Brennstoff gebundene Energie in Energie zu überführen, die in einem gasförmigen Stoff gebunden und nutzbar ist.

2 Material und Methoden

2.1 Vorgehensweise

Um den Vergleich bezüglich der Inhaltsstoffe der beim Gegenstromverfahren und beim Gleichstromverfahren entstehenden Gase und bezüglich der Effizienz der beiden Verfahren möglichst breit abzustützen, wurde mit beiden Verfahren in einem selbst konstruierten Vergaser Holzgas aus drei verschiedenen Rohstoffen hergestellt. Es wurde ein Weichholz (Tanne), ein Hartholz (Esche) und Holzkohle gewählt (siehe 2.2). Die bei den sechs Versuchen entnommenen Proben der entstehenden Holzgase wurden dann an der ETH Zürich mit einem FT-IR-Spektrometer auf ihre Inhaltsstoffe untersucht.

2.2 Auswahl von Holz und Holzkohle

Die Kriterien für die verwendeten Holzarten waren, dass der Dichteunterschied möglichst gross war und dass das Holz lokal gut erhältlich war. Die Wahl fiel auf das sehr weiche Tannenholz ($\rho_0 = 410 \text{ kg/m}^3$) und auf das sehr harte Eschenholz ($\rho_0 = 670 \text{ kg/m}^3$). [17]

Um einen möglichst grossen Kontrast zum Holz zu haben, wurde zusätzlich Holzkohle verwendet, die im Retortenverfahren hergestellt wurde. Diese hat einen höheren Kohlenstoffgehalt (83–86 %) als die traditionell hergestellte und unterscheidet sich so klarer vom Holz. [22]

Das Holz wurde in Stücke mit den Kantenlängen bei der Grundfläche von zirka 2 bis 6 cm und der Höhe von 4 bis 6 cm gehackt (siehe Abb. 9). Diese Kantenlängen, die etwas kleiner sind als die von Bierter/Gaegauf [11] als optimal beschriebenen Kantenlängen von 5 bis 9 cm, haben sich als besser geeignet herausgestellt. Es gab im Vergaser keine Brückenbildung und die Holzstücke rutschten gut nach.



Abb. 9: Gehackte Tannenholzstücke für den Einsatz im Holzvergaser

2.3 Selbst konstruierter Holzvergaser

2.3.1 Aufbau des selbst konstruierten Holzvergasers

Aufgrund der gleichen Grundstruktur von Gegenstrom- und Gleichstromvergaser war es möglich, einen Vergaser (siehe Abb. 10 und Abb. 11) zu bauen, der sowohl im Gegenstrom- (violett) als auch im Gleichstromverfahren (orange) betrieben werden konnte (siehe Abb. A27 bis Abb. A34 im Anhang).

Damit der Vergaser mit beiden Verfahren betrieben werden konnte, brauchte er fünf Öffnungen (3 für Luft und Holzgas, 1 für Holz, 1 für Asche).

Bei einem Vergaser, dessen Holzgas einen Motor antreibt, wird das Holzgas vom Motor aus dem Vergaser gesaugt. Da der Versuchsvergaser nicht an einen Motor angeschlossen wurde, brauchte es zusätzlich einen Ventilator. Dieser drückte die Luft an den jeweiligen Öffnungen in den Vergaser hinein

(Druckgasverfahren). Der entscheidende Vorteil des Druckgasverfahrens gegenüber dem Sauggasverfahren (Gas wird aus dem Vergaser gesaugt) ist die Tatsache, dass das Holzgas den Ventilator nicht passiert. Somit lagert sich im Ventilator kein Kondensat ab und beschädigt ihn nicht schon nach wenigen Betriebsstunden. Der Ventilator hatte eine Leistung von 30 W und wurde mit elektrischem Strom betrieben.

Der Vergaser wurde auf der Grundlage des Plans eines Gleichstromvergasers von Graf [6] (siehe Abb. A26) erstellt und aufgrund der vorhandenen Materialien leicht angepasst. Dieser Vergaser wird in Entwicklungsländern zur Herstellung von Holzgas für die Stromproduktion gebraucht. Bei der Planung wurde von diesem erprobten Gleichstromvergaser ausgegangen, da die Geometrie eines Gleichstromvergaser für ein Funktionieren der Vergasung entscheidend ist. Bei der Gegenstromvergasung ist die Geometrie nicht heikel und die Grösse des Vergasers hat eine untergeordnete Rolle und sie kann ohne Probleme angepasst werden. [4, 11]

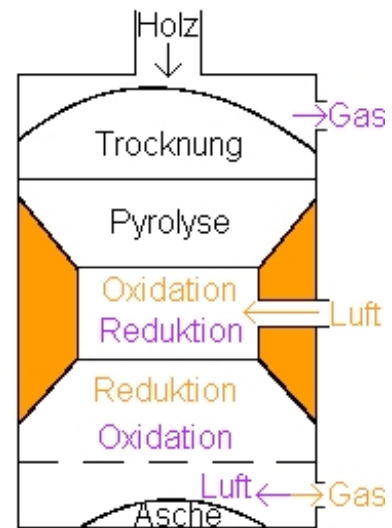


Abb. 10: Schema des selbst konstruierten Vergasers, der im Gegenstrom- (violett) und im Gleichstromverfahren (orange) betrieben werden kann

Der Vergaser wurde aufgrund der hohen Temperaturen aus Metall und Schamottstein, einem doppelt gebrannten feuerfesten Ton, hergestellt. [23]

Das Grundgerüst des Vergasers ist ein Metallrohr mit einem Aussendurchmesser von 355 mm und mit einer Wandstärke von 5 mm (siehe Abb. 11). Am Boden wurde eine Metallplatte eingeschweisst. Für die drei Luft-/Holzgasöffnungen wurden Löcher gebohrt und dann Rohre mit einem Kugelhahn angeschweisst. Die Tür bei der Öffnung zum Herausnehmen der Asche wurde mit einem feuerfesten Dichtungsband abgedichtet. Der Deckel ist ebenfalls mit einer Dichtung ausgestattet und kann mit einer Feder gesichert werden. So wird der Deckel im Falle einer Verpuffung nicht weggeschleudert, der Druck kann aber trotzdem abgebaut werden. Zuunterst im Vergaser ist ein herausnehmbarer Metallrost eingebaut.

Des Weiteren wurde aus Schamottzement ein Schamottzylinder gegossen. Dieser wird beim Betrieb im Gleichstromverfahren in den Vergaser eingesetzt. Dieser Schamottzylinder sorgt gleichzeitig für die gleichmässige Verteilung der Hitze in der Oxidationszone und für die Verengung. Weil der Zylinder nicht direkt auf, sondern zirka 7 cm über dem Rost platziert ist, wird der Querschnitt unter dem Zylinder wieder grösser.

Die Lufteinlassdüse beim Gleichstromvergaser ist aus Stahl und hat einen Innendurchmesser von 10 mm. Diese kann schmelzen und muss nach vielen Betriebsstunden eventuell ersetzt werden. Im Rohr, durch welches das Holzgas den Vergaser verlässt, ist Stahlwatte eingesetzt, damit die Flamme des entzündeten Holzgases nicht in den Vergaser zurückschlagen und somit eine Verpuffung auslösen kann.

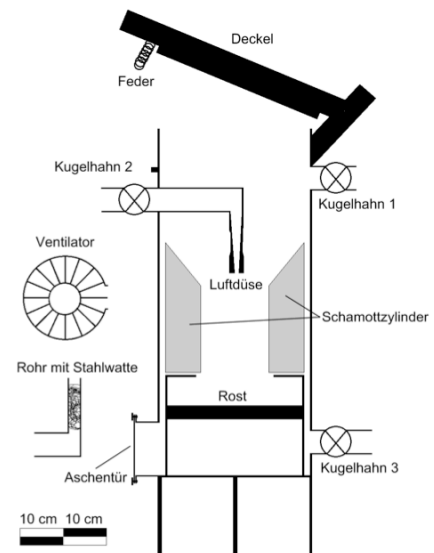


Abb. 11: Querschnitt durch das Zentrum des selbst konstruierten Vergasers mit eingesetztem Schamottzylinder (herausnehmbar), Ventilator (mobil) und einem Rohr mit Stahlwatte (mobil)

2.3.2 Betrieb im Gegenstromverfahren

2.3.2.1 Geräte und Material

- selbst konstruierter Holzvergaser (siehe 2.3.1)
- Ventilator
- zwei Gummischläuche
- Dreiweghahn
- drei evakuierte Glaskoben Duran 1l (siehe Abb. 12)



Abb. 12: Glaskolben für den Transport der Holzgasproben zum Ort der Analyse

2.3.2.2 Chemikalien

- 18 kg Tannenholz (2 Jahre luftgetrocknet), 18 kg Eschenholz (2 Jahre luftgetrocknet), 12 kg Holzkohle (Grillkohle Barbecue Grill Club), gekauft bei Landi Rottal Ruswil (siehe 2.2)
- Luft. Zusammensetzung von trockener Luft in Vol-%: N_2 (78.09 %), O_2 (20.95 %), Ar (0.93 %), CO_2 (0.03 %). Hinzu kommen bis $20 \text{ g/m}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (Luftfeuchtigkeit). [24, 25]
- unbehandelte Holzwolle, gekauft bei Landi Rottal Ruswil (siehe Abb. 13)



Abb. 13: Unbehandelte Holzwolle zum Anfachen des Feuers im Vergaser

2.3.2.3 Versuchsaufbau

Beim Betrieb im Gegenstromverfahren (siehe Abb. 14) war der Schamottzylinder nicht in den Vergaser eingesetzt. Der Ventilator drückte die Luft beim geöffneten Kugelhahn 3 in den Vergaser und das Holzgas verliess den Vergaser bei Kugelhahn 1. Es passierte die Stahlwatte und wurde bei der Probeentnahme in den Glaskolben geleitet. Vor und nach der Probeentnahme wurde das Holzgas an der Luft verbrannt. Der Kugelhahn 2 war geschlossen.

Bei der Probeentnahme wird das Holzgas aufgrund des Unterdrucks im Glaskolben von fast 1 bar in den Glaskolben gesaugt. Es wurde ein Dreiweghahn benutzt, damit der Gummischlauch bis auf das sehr kurze Stück vom Dreiweghahn zum Glaskolben mit Holzgas gefüllt werden konnte. Somit verfälschte die noch im restlichen Gummischlauch enthaltene Luft die Probe nur sehr geringfügig.

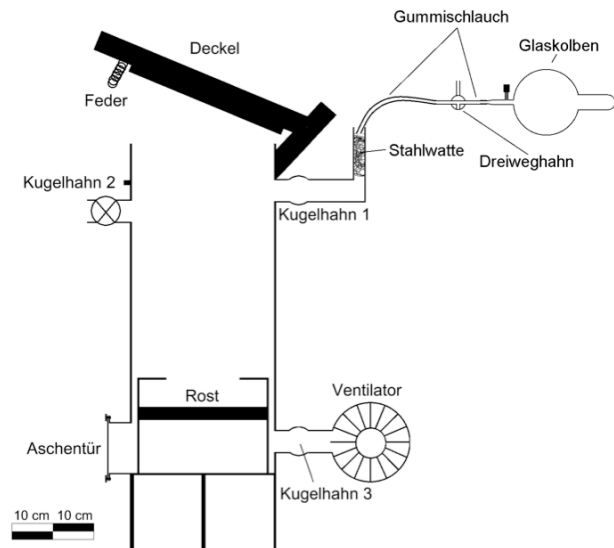


Abb. 14: Versuchsaufbau bei der Probeentnahme beim Betrieb im Gegenstromverfahren

2.3.2.4 Durchführung

Die Versuche wurden in Ruswil im Freien jeweils bei sonnigem Wetter und einer Temperatur von zirka 28 °C durchgeführt.

Die folgenden Schritte 1 bis 18 wurden dreimal wiederholt (für Tannenholz, Eschenholz sowie Holzkohle).

1. Deckel, Aschentür, Kugelhahn 1 und Kugelhahn 3 wurden geöffnet und Kugelhahn 2 wurde geschlossen.
2. Auf den Rost wurden eine 10 cm hohe Schicht Holzwolle und einige Stücke Holz / Holzkohle gelegt.
3. Die Holzwolle wurde von unten durch die Aschentür angezündet.
4. Nach zwei Minuten wurden die Aschentür geschlossen und der Ventilator gestartet.
5. Bis der halbe Vergaser mit verkohltem Holz / Holzkohle gefüllt war, wurden nach und nach Holzstücke (bei Tannenholz und Eschenholz je zirka 14 kg, bei Holzkohle zirka 9 kg) in den Vergaser geworfen. Dies dauerte zirka eine halbe Stunde.
6. Es wurde Holz / Holzkohle in den Vergaser geworfen (bei Tannenholz und Eschenholz je zirka 4 kg, bei Holzkohle zirka 3 kg).

7. Der Vergaserdeckel wurde geschlossen.
8. Der Ventilator wurde im 4-Sekunden-Takt ein- und ausgeschaltet.
9. Das beim Kugelhahn 1 austretende Holzgas wurde entzündet.
10. Nach genau zwei Minuten wurde die Flamme erstickt.
11. Der Gummischlauch, welcher zum Dreiweghahn führt, wurde in das Rohr mit der Stahlwatte, wo das Holzgas aus dem Vergaser austritt, gesteckt (bei Kugelhahn 1).
12. Das Gas wurde durch den ersten Gummischlauch und durch den Dreiweghahn (Position 1) ins Freie geleitet (siehe Abb. 15).
13. Der Dreiweghahn wurde auf Position 2 gedreht und der evakuierte Glaskolben wurde geöffnet. Das Holzgas strömte in den Glaskolben (Position 2).
14. Der nun mit Holzgas gefüllte Glaskolben wurde geschlossen und der Gummischlauch wieder entfernt.
15. Das aus dem Vergaser austretende Holzgas wurde wieder entzündet.
16. Der Holzvergaser wurde geöffnet und dann wurde gewartet, bis alles Holz / alle Holzkohle verbrannt war.
17. Der Ventilator wurde ausgeschaltet.
18. Es wurde gewartet, bis der Vergaser ausgekühlt war.

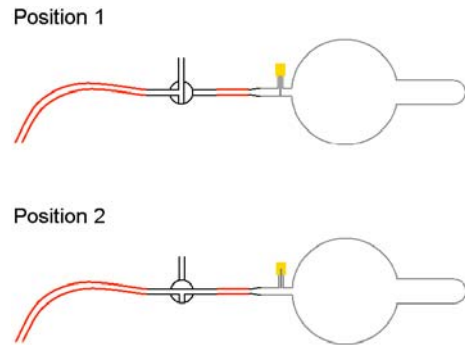


Abb. 15: Ablauf beim Entnehmen der Holzgasprobe mit Hilfe zweier Gummischläuche, einem Dreiweghahn und einem evakuierten Glaskolben: Position 1: Das Holzgas wird durch den ersten Gummischlauch und durch den Dreiweghahn ins Freie geleitet; Position 2: Das Holzgas wird durch beide Gummischläuche und durch den Dreiweghahn in den Glaskolben gesaugt.

2.3.3 Betrieb im Gleichstromverfahren

2.3.3.1 Geräte und Material

Die Geräte und das Material sind dieselben wie beim Betrieb im Gegenstromverfahren (siehe 2.3.2.1).

2.3.3.2 Chemikalien

Die Chemikalien sind dieselben wie beim Betrieb im Gegenstromverfahren (siehe 2.3.2.2).

2.3.3.3 Versuchsaufbau

Beim Betrieb im Gleichstromverfahren (siehe Abb. 16) war der Schamottzylinder im Vergaser eingesetzt. Der Ventilator drückte die Luft beim geöffneten Kugelhahn 2 in den Vergaser und wurde durch eine Luftdüse in den Innenraum des Schamottzylinders geleitet. Das Holzgas verliess den Vergaser bei Kugelhahn 3. Es passierte die Stahlwatte und wurde bei der Probeentnahme in den Glaskolben geleitet. Vor und nach der Probeentnahme wurde das Holzgas an der Luft verbrannt.

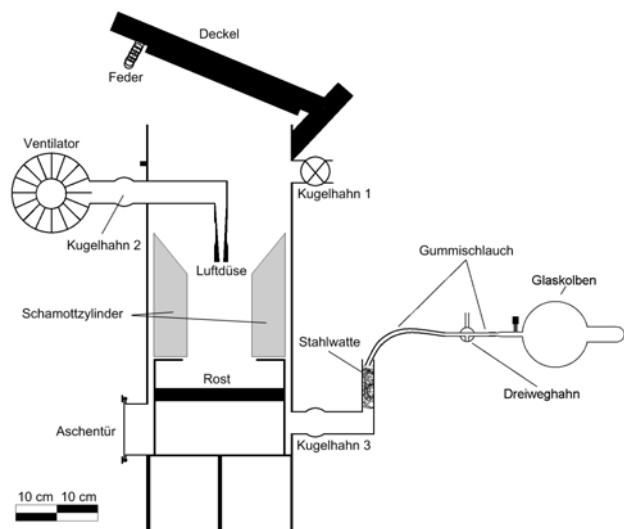


Abb. 16: Versuchsaufbau bei der Probeentnahme beim Betrieb im Gleichstromverfahren

Der Kugelhahn 1 war geschlossen. Die Aschentür und der Deckel waren zu Beginn offen und der Ventilator ausgeschaltet.

Die Probeentnahme verläuft genau gleich wie beim Gegenstromverfahren (siehe 2.3.2.3)

2.3.3.4 Durchführung

Die Versuche wurden in Ruswil im Freien jeweils bei sonnigem Wetter und einer Temperatur von zirka 28 °C durchgeführt.

Die folgenden Schritte 1 bis 17 wurden dreimal wiederholt (für Tannenholz, Eschenholz sowie Holzkohle)

1. Deckel, Aschentür, Kugelhahn 2 und Kugelhahn 3 wurden geöffnet und Kugelhahn 1 wurde geschlossen.

2. Auf den Rost wurden eine 10 cm hohe Schicht Holzwolle und einige Stücke Holz / Holzkohle gelegt.
3. Die Holzwolle wurde von unten durch die Aschentür angezündet.
4. Bis der halbe Vergaser mit verkohltem Holz / Holzkohle gefüllt war, wurden nach und nach Holzstücke (bei Tannenholz und Eschenholz je zirka 12 kg, bei Holzkohle zirka 8 kg) in den Vergaser geworfen. Dies dauerte zirka eine halbe Stunde. Die Luft floss aufgrund des natürlichen Luftzugs bei einem Feuer von unten (durch die Öffnung zum Herausnehmen der Aschen) nach oben.
5. Die Aschentür wurde geschlossen und der Ventilator gestartet (Wechsel der Strömungsrichtung der Luft. Die Luft durchfließt den Vergaser nun von oben nach unten).
6. Es wurde nochmals Holz / Holzkohle in den Vergaser geworfen (bei Tannenholz und Eschenholz je zirka 2 kg, bei Holzkohle zirka 1 kg) und es wurde zehn Minuten gewartet.
7. Es wurde ein weiteres Mal Holz / Holzkohle in den Vergaser geworfen (bei Tannenholz und Eschenholz je zirka 4 kg, bei Holzkohle zirka 3 kg).
8. Der Vergaserdeckel und die Aschentür wurden geschlossen.
9. Das bei Kugelhahn 3 austretende Holzgas wurde entzündet.
10. Nach genau zwei Minuten wurde die Flamme erstickt.
11. Der Gummischlauch, welcher zum Dreiweghahn führt, wurde in das Rohr mit der Stahlwatte, wo das Holzgas aus dem Vergaser austritt, gesteckt (bei Kugelhahn 3).
12. Das Gas wurde durch den ersten Gummischlauch und durch den Dreiweghahn (Position 1) ins Freie geleitet (siehe Abb. 15).
13. Der Dreiweghahn wurde auf Position 2 gedreht und der evakuierte Glaskolben wurde geöffnet. Das Holzgas strömte in den Glaskolben. Der nun mit Holzgas gefüllte Glaskolben wurde geschlossen und der Gummischlauch wieder entfernt.
14. Das aus dem Vergaser austretende Holzgas wurde wieder entzündet.
15. Der Holzvergaser wurde geöffnet und dann wurde gewartet, bis alles Holz / alle Holzkohle verbrannt war.
16. Der Ventilator wurde ausgeschaltet.
17. Es wurde gewartet, bis der Vergaser ausgekühlt war.

2.4 Analyse der Holzgasproben mittels FT-IR-Spektrometer

2.4.1 Geräte und Material

- 1 Messzelle (siehe Abb. A35)
- Vorrichtung zum Übertragen der Holzgasproben vom Glaskolben in die Messzelle (siehe Abb. A36)
- Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer IFS 66v/S von Bruker Optics
- Referenzspektren von CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, C₂H₆, C₂H₄ [26]

2.4.2 Chemikalien

- 6 Holzgasproben in Glaskolben Duran 1 l (siehe Abb. 12)

2.4.3 Durchführung

1. Die Messzelle wurde evakuiert und ein Backgroundspektrum aufgenommen.
Die folgenden Schritte 2 bis 8 wurden für jede der sechs Proben zweimal durchgeführt.
2. Das zu messende Holzgas wurde vom Glaskolben in die evakuierte Messzelle übertragen (siehe Abb. A36).
3. Die Messzelle wurde in das Spektrometer eingesetzt.
4. Das Interferogramm wurde automatisch aufgenommen (16 Scans).
5. Das Interferogramm wurde durch einen Computer mit Hilfe einer Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet.
6. Die Differenz zwischen der Background- und der Probemessung wird durch den Computer errechnet.
7. Die Referenzspektren und das Spektrum wurden übereinander gelegt. Die Referenzspektren wurden auf der Ordinatenachse so gestreckt oder gestaucht, dass die Peaks gleich hoch waren wie diejenige des Probenspektrums (siehe Abb. A22 und Abb. A23). Der Streckungsfaktor wurde in die Resultatetabelle (siehe Tab. A2) übertragen.

Die Streckungsfaktoren für die Peaks der einzelnen Stoffe wurden immer bei den gleichen Peaks bestimmt (z. B. bei CO_2 die Peaks bei $\lambda^{-1} = 2252 / 2254 / 2256 / 2258 \text{ cm}^{-1}$, siehe 7.4).

8. Die Messzelle wurde aus dem Spektrometer herausgenommen und evakuiert.

2.4.4 Auswertung

Es wurden immer nur die Stoffe CO_2 , CO , CH_4 , CH_3OH , C_2H_6 und C_2H_4 untersucht und betrachtet. Das Gemisch dieser Stoffe ist ein Teil des Holzgases und wird im Folgenden Kohlenstoffvergasungsgemisch genannt. Dagegen wurden die Anteile von H_2 , N_2 und weiteren Stoffen nicht untersucht.

Die einzelnen Streckungsfaktoren jeder Probe wurden durch die Summe aller Streckungsfaktoren dieser Probe geteilt und somit ins Verhältnis miteinander gestellt (siehe Tab. A3). Mit diesem Schritt wurde der Innendruck der Messzelle und somit die Intensität aller Absorptionen irrelevant gemacht, da nun alle nicht absolute, sondern relative (ins Verhältnis gestellte) Werte sind.

Von den je zwei Messungen (allein beim Gegenstromverfahren mit Holzkohle wurden drei Messungen gemacht, da ein Verdacht auf einen Fehler beim Spektrometer bestand, der sich aber nicht erhärtete) wurde der Durchschnitt für jeden Stoff berechnet (siehe Tab. A4).

Zusätzlich wurden die Temperaturen, die in der Reduktionszone des Holzvergasers herrschten, abgeschätzt (siehe Tab. 3). Diese Schätzung wurde mittels dem aus dem CO -Anteil und dem CO_2 -Anteil errechneten $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ -Verhältnis und der Abb. 2 vorgenommen.

Ausserdem wurde die Energie berechnet, welche bei der vollständigen Oxidation eines Mols C-Atome des Kohlenstoffvergasungsgemisches zu Wasser und Kohlenstoffdioxid frei wird (siehe 1.5). Diese Energie ist im Holzgas gebunden und nutzbar. So kann gezeigt werden, wie effizient das Gegenstrom- und das Gleichstromverfahren sind. Das Ziel der Holzvergasung ist ja, einen möglichst grossen Teil der im Holz gebundenen Energie in Energie überzuführen, welche in gasförmigen Stoffen gebunden ist,.

3 Resultate

Die im Folgenden erwähnten Anteile der einzelnen Gase sind immer Volumenanteile und beziehen sich auf das Kohlenstoffvergasungsgemisch und nicht auf das Holzgas.

Im Nachstehenden werden für die Versuche Abkürzungen verwendet. Die Abkürzung setzt sich zusammen aus dem Rohstoff (T: Tannenholz, E: Eschenholz, H: Holzkohle), dem Verfahren (_{Gegen}: Gegenstromverfahren, _{Gleich}: Gleichstromverfahren) und der Nummer der Messung. Ist keine Nummer angegeben, handelt es sich um den Durchschnitt der zwei bzw. drei Messungen. Zum Beispiel bezeichnet $H_{\text{Gegen } 1}$ die erste Messung des Kohlenstoffvergasungsgemisches des Holzgases, welches bei der Vergasung im Gegenstromverfahren entstand.

3.1 Inhaltsstoffliche Betrachtung

Bei allen Proben, abgesehen von E_{Gleich} , war der Anteil an CO am grössten, gefolgt von CO₂ und Methan (siehe Abb. 17). Bei E_{Gleich} war der CO₂-Anteil leicht grösser als der CO-Anteil. Der CO₂-Anteil war immer zwischen 20 und 43 % und der CO-Anteil immer zwischen 39 und 79 %. Der Anteil von CO und CO₂ zusammen machte immer über 82 % bis fast 100 % aus.

Der Methananteil war bei allen Proben zwischen 8 % und 13 %, ausser bei H_{Gleich} . Dort war der Methananteil kleiner als 0.6 %.

Methanol, Ethan und Ethen waren in allen Proben, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Bei der Vergasung von Holzkohle, egal bei welchem Verfahren, war weder Methanol, noch Ethan, noch Ethen entstanden.

Bei der Gleichstromvergasung waren die Anteile von Ethan und Ethen, sofern überhaupt vorhanden, immer grösser als bei der Gegenstromvergasung.

Bei H_{Gegen} entstand zirka 8 % Methan, dagegen entstand bei H_{Gleich} praktisch kein Methan.

Bei der Vergasung von Eschenholz im Gegenstromverfahren war der Methanolanteil grösser als bei der Vergasung im Gleichstromverfahren. Bei der Vergasung von Tannenholz war hingegen der Methanolanteil bei der Vergasung im Gleichstromverfahren grösser.

Wenn beim gleichen Rohstoff bei einem Verfahren das Verhältnis $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ grösser war als beim anderen Verfahren, war der Methananteil kleiner (siehe Tab. 3).

Dieses Verhältnis war bei der Vergasung von Tannenholz und von Eschenholz beim Gegenstromverfahren und bei der Vergasung von Holzkohle beim Gleichstromverfahren grösser.

Die daraus geschätzte Temperatur im Vergaser war bei H_{Gleich} mit 760°C am grössten und bei E_{Gleich} mit 670°C am kleinsten. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Verfahren war bei gleich bleibendem Rohstoff nie grösser als 30°C (siehe Tab. 3).

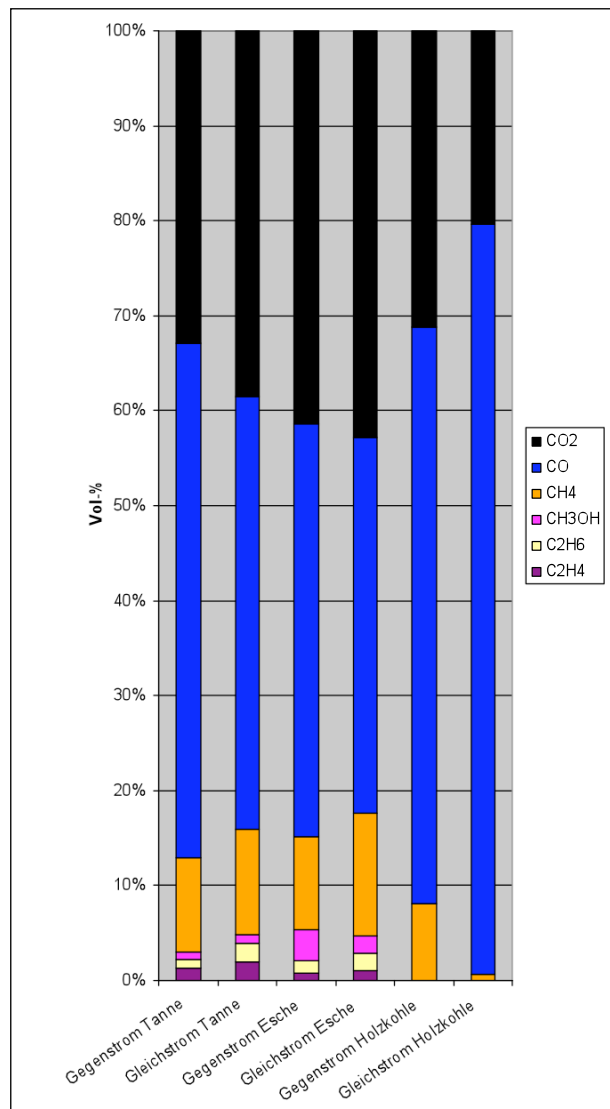


Abb. 17: Anteile von CO_2 , CO , CH_4 , CH_3OH , C_2H_6 und C_2H_4 im Kohlenstoffvergasungsgemisch bei der Vergasung von Tannenholz, Eschenholz und Holzkohle mittels Gegenstrom- und Gleichstromverfahren in Vol-%

Tab. 3: Anteile von CO , CO_2 und Methan in Vol-%, $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ -Verhältnis und die auf der Basis dieser Werte geschätzten Temperaturen in der Reduktionszone (T_{Gegen} : Tannenholz Gegenstrom, T_{Gleich} : Tannenholz Gleichstrom, E_{Gegen} : Eschenholz Gleichstrom, E_{Gleich} : Eschenholz Gleichstrom, H_{Gegen} : Holzkohle Gegenstrom, H_{Gleich} : Holzkohle Gleichstrom)

	T_{Gegen}		T_{Gleich}	E_{Gegen}		E_{Gleich}	H_{Gegen}		H_{Gleich}
CO-Anteil	54.2		45.7	43.6		39.6	60.7		79.0
CO ₂ -Anteil	32.9		38.5	41.3		42.9	31.2		20.4
CH ₄ -Anteil	9.8	<	11.0	9.7	<	12.9	8.1	>	0.6
Verhältnis CO/(CO+CO ₂)	0.62	>	0.54	0.51	>	0.48	0.66	<	0.79
Geschätzte Temperatur (°C)	710		690	680		670	730		760

3.2 Energetische Betrachtung

Die in den Gasen gebundene nutzbare Energie war je nach Verfahren und Rohstoff unterschiedlich (siehe Abb. 18 und Tab. A5). Bei der Vergasung von Tannenholz und von Eschenholz war die im Holzgas gebundene nutzbare Energie beim Gleichstromverfahren (267.4 kJ/mol bzw. 260.3 kJ/mol) höher als beim Gegenstromverfahren (262.9 kJ/mol bzw. 248.1 kJ/mol). Dagegen war diese Energie bei der Vergasung von Holzkohle im Gegenstromverfahren (237.3 kJ/mol) grösser als im Gleichstromverfahren (229.1 kJ/mol). Das heisst, dass bei der Vergasung von Tannenholz und Eschenholz das Gleichstromverfahren und bei der Vergasung von Holzkohle das Gegenstromverfahren effizienter war.

Zudem gab es deutliche Unterschiede bezüglich der Rohstoffe: Das Holzgas aus Tannenholz hatte am meisten gebundene nutzbare Energie, solches aus Eschenholz weniger und solches aus Holzkohle am wenigsten. Das heisst, dass die Vergasung von Tannenholz am effizientesten und die Vergasung von Holzkohle am wenigsten effizient war.

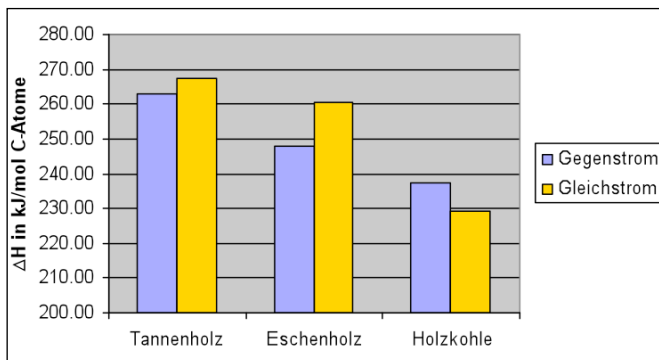


Abb. 18: Energie in kJ, die frei wird, wenn die Menge jedes Kohlenstoffvergasungsgemisches, die genau ein Mol C-Atome enthält, vollständig zu CO₂ und H₂O oxidiert wird.

4 Diskussion

4.1 Inhaltsstoffliche Betrachtung

Die untersuchten Holzgase wiesen bezüglich des Kohlenstoffvergasungsgemisches eine ähnliche Zusammensetzung auf wie das in [2] als durchschnittlich bezeichnete Holzgas (in Vol-%: CO (55–66 %), CO₂ (23–45 %), CH₄ (4–8 %), höhere Kohlenwasserstoffe (0.5 %)). Jedoch waren die CO-Anteile der Holzgase aus Tannenholz und aus Eschenholz wenig tiefer.

Dass bei der Vergasung von Holzkohle weder Methanol noch Ethan, noch Ethen entstanden war, ist damit zu begründen, dass diese Stoffe Pyrolyseprodukte oder Abbauprodukte davon sind. Da bei der Holzkohle aufgrund der vorhergehenden Verkohlung der Pyrolysevorgang nicht stattfindet, waren auch diese Stoffe nicht zu erwarten.

Die Tatsache, dass die Ethan- und Ethen-Anteile bei der Gleichstromvergasung jeweils grösser waren, kann man damit erklären, dass Ethan und Ethen Spaltungsprodukte von Teeren sind, die in der Pyrolysezone entstehen. Diese Teere können beim Gleichstromverfahren besser zu Ethan und Ethen gespalten werden, da sie nur bei diesem Verfahren die Oxidationszone passieren. Der Teil der Teere, der nicht zu Ethan und Ethen gespalten wurde, kondensierte schon bei relativ hohen Temperaturen und konnte daher nicht nachgewiesen werden. [27]

Der sehr hohe CO-Anteil (79 %) von H_{Gleich} kann damit erklärt werden, dass die Temperatur in der Reduktionszone wahrscheinlich sehr hoch und somit das CO/CO₂-Gleichgewicht stark auf die Seite von CO verschoben war. Vermutlich hat die Verengung des Gleichstromvergaser zu dieser sehr hohen Temperatur geführt. Doch dann stellt sich die Frage, warum bei der Gleichstromvergasung von Tannenholz und Eschenholz nicht auch solche Temperaturen herrschten. Das liegt daran, dass bei T_{Gleich} und E_{Gleich} in der Oxidationszone die Pyrolyseprodukte endotherm gespalten werden. Dies braucht viel Energie und lässt so die Oxidationszone und somit auch die Reduktionszone etwas abkühlen. Bei der Vergasung von Holzkohle entstehen keine Pyrolyseprodukte und darum wird auch keine Energie zum Spalten dieser Stoffe benötigt. Demzufolge sind bei der Vergasung von Holzkohle im Gleichstromverfahren die Temperaturen im Vergaser höher als bei Tannenholz und Eschenholz.

Dass sich im Vergleich zwischen zwei Verfahren bei gleich bleibendem Rohstoff die Methananteile gerade umgekehrt zum $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ -Verhältnis verhielten, ist mit den Temperaturen in der Reduktionszone zu erklären: Wenn das $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ -Verhältnis höher ist, ist auch die Temperatur höher (siehe Abb. 2). Das Gleichgewicht CH_4/H_2 (siehe Abb. 3) verschiebt sich bei steigender Temperatur und somit steigendem $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ -Verhältnis in Richtung H_2 und lässt so den Methananteil sinken.

Bei H_{Gleich} war der Methananteil extrem tief, da auch die Temperatur im Vergaser im Vergleich zu allen anderen Versuchen sehr hoch war und somit das CH_4/H_2 -Gleichgewicht auf die Seite von H_2 verschoben wurde.

4.2 Energetische Betrachtung

Ein Grund für die höhere Effizienz bei der Gleichstromvergasung als bei der Gegenstromvergasung von Tannenholz und von Eschenholz kann sein, dass beim Gleichstromverfahren die in den Teeren gebundene nicht nutzbare Energie durch die Spaltung der Teere in der Oxidationszone nutzbar gemacht wird. Die Teere verlassen bei der Gegenstromvergasung den Vergaser und werden nicht mehr zu Ethan und Ethen gespalten und kondensieren dann, bevor sie verbrennt werden können. Die im Holzgas gebundene nutzbare Energie ist anscheinend grösser, wenn mit dem Nachteil der in der Oxidationszone und somit in der Reduktionszone tieferen Temperatur und der daraus resultierenden Verschiebung des CO/CO_2 -Gleichgewichtes auf die Seite von CO_2 in der Oxidationszone die Teere gespalten werden, als wenn die Teere nicht verbrannt werden können (weil sie kondensieren) und dafür die Temperatur in der Oxidationszone und in der Reduktionszone grösser ist.

Bei der Vergasung von Holzkohle war aber das Gegenstromverfahren effizienter, da keine Pyrolyseprodukte im Spiel waren. Das Gleichstromverfahren konnte die Tatsache, dass alle Bestandteile des Rohstoffes die Oxidationszone durchfliessen nicht als Vorteil einbringen.

Da der H_2 -Anteil nicht gemessen werden konnte, sind alle Resultate zu relativieren. Im Allgemeinen wurde aber festgestellt, dass die Unterschiede der gasförmig gebundenen nutzbaren Energie zwischen Gegenstromverfahren und Gleichstromverfahren sehr gering sind (immer unter 5 %).

Es wurde bei beiden Verfahren mit den gleichen Reaktionsenthalpien gerechnet, obwohl die Gasaustrittstemperatur beim Gleichstromverfahren höher ist. Da aber bis zur Verbrennung in einem Motor oder in einer Gasturbine (nur das macht Sinn) das Holzgas zuerst noch gereinigt werden muss, ist die Verbrennungstemperatur nicht abschätzbar. Es wird vermutet, dass die Temperaturen nicht einen grossen Unterschied aufweisen. Da auch die Unterschiede der Reaktionsenthalpien bei verschiedenen Temperaturen nur gering sind, konnte das ohne relevante Verfälschung des Resultats gemacht werden.

4.3 Betrachtung von Versuchsanordnung und Auswertung

Beim Bau des Versuchsvergaser wurde auf den Plan von Graf 2007 [6] zurückgegriffen (siehe Abb. A26), welcher für die Vergasung von Holzkohle und nicht für die Vergasung von Holz ausgelegt ist. Auf diesen Plan zurückzugreifen war noch die bessere Variante, als einen Vergaser von Grund auf zu zeichnen, denn die Anordnung der Luftdüse und die Geometrie der Oxidationszone und der Reduktionszone sind entscheidend für eine funktionierende Vergasung. Dies konnte nicht selber gemacht werden und ein Plan von einem Vergaser für Holz war nicht erhältlich. [11]

Es war peinlich genau darauf zu achten, dass die Luftzufuhr optimal war. Es gab sichtbare Schwankungen in der Gasqualität. Bei guter Gasqualität war die Flamme des verbrennenden Holzgases fast unsichtbar. Wenn die Gasqualität sank, wurde die Flamme immer mehr orange und erlosch im Extremfall sogar. Die Proben wurden aber immer entnommen, wenn das Gas von guter Qualität war. Dies war stets nach exakt zwei Minuten der Fall.

Weiter konnte ein Peak bei $\lambda^{-1} = 1156 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. A1 und Abb. A2), welcher nur bei der Probe der Gegenstromvergasung von Tannenholz vorkam, nicht identifiziert werden. Aufgrund der Form des Peaks liegt wahrscheinlich kein Kohlenwasserstoff vor. [19]

5 Dank

Ohne die Unterstützung von Franz Wermelinger, Schlosser, Ruswil, und von Dr. Georg Seyfang von der ETH Zürich hätte ich meine Maturaarbeit niemals verwirklichen können. Franz Wermelinger hat entscheidend mitgeholfen, einen selbst konstruierten Vergaser zu erstellen. Er erfüllte immer alle Wünsche und erfüllte meine Vorstellungen. Er war sehr flexibel und gab viele konstruktive Infos, wie man den Vergaser genau bauen soll. Seine unbezahlbare Arbeit hat einen grossen Dank verdient.

Zudem kann ich mich sehr glücklich schätzen, dass ich das Angebot von „Schweizer Jugend forscht“ habe nutzen und so die Gase an der ETH Zürich mit Hilfe von Dr. Georg Seyfang habe auswerten können. Er investierte viel Zeit und erklärte alles sehr geduldig, was nicht selbstverständlich war. Es war eine tolle und auch herausfordernde Erfahrung, die Holzgase an der ETH auszuwerten.

Weiter danke ich Reto Bucher, Sager, und Josef Müller, Landwirt, beide aus Ruswil, für das Holz, denn ohne das Holz hätte es kein Holzgas gegeben. Ohne ihren Beitrag wäre diese Maturaarbeit nicht möglich gewesen.

Dem Referenten Urban Marty, Lachen SZ, danke ich für die Übernahme des Referats und für die zahlreichen kompetenten Informationen und Anregungen. Die Zusammenarbeit war sehr konstruktiv und wertvoll. Ebenso danke ich Thomas Häfeli, Rickenbach LU, für die Übernahme des Korreferats.

Auch meiner Familie gebührt ein grosser Dank für die grosse Unterstützung bei der Durchführung der Versuche, bei der Probenahme und beim Gegenlesen dieser Arbeit.

Danke!

6 Quellenverzeichnis

- [1] Berger, R.: Holzvergasung – Wo stehen wir und wie kann es weitergehen. Universität Stuttgart, Stuttgart 2006.
- [2] Spitz, M.: Kraftgas aus Holz zur alternativen Verwendung in Zündstrahl-Dieselmotoren. Shaker Verlag, Aachen 1999.
- [3] Eckermann, E.: Fahren mit Holz. Geschichte und Technik der Holzgasgeneratoren und Ersatzantriebe. Delius Klasing Verlag, Bielefeld 2008.
- [4] Steinbrecher, N. und Walter, J.: Marktübersicht dezentrale Holzvergasung: Marktanalyse für Holzvergaser-Systeme bis 5 MW. Institut für angewandte Ökologie e. V., Darmstadt 2001. <http://www.oeko.de/service/bio/dateien/de/bio-marktuebersicht-2001.pdf> (10.09.2009)
- [5] <http://de.wikipedia.org/wiki/Holzvergasung> (16.08.2009)
- [6] Graf, U.: Kleine Holzvergaser, Bremen 2007. <http://www.imtreibhaus.de/downloads/Holzvergaser.pdf> (10.09.2009)
- [7] Schneider, M.: Experimentelle und mathematische Modellierung der Festbettvergasung am Beispiel der Gleichstromvergasung von Holzschnitzeln – ein Beitrag zur Erhöhung der Prozesstransparenz (Dissertation). Technische Universität Dresden 2002. (aus dem Internet, nicht mehr online)
- [8] Lindauer, M.: Stand der Technik und Wirtschaftlichkeit von Holzvergasungsanlagen zur Gewinnung von Elektrischer Energie (Diplomarbeit). Hochschule für Wirtschaft und Umwelt Nürtingen-Geislingen 2006.
- [9] <http://de.wikipedia.org/wiki/Holzverkohlung> (04.10.2009)
- [10] Kaltschmitt, M. und Hartmann, H.: Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer, Heidelberg 2001.
- [11] Bierter, W. und Gaegauf C.: Holzvergasung. Umweltfreundliche und effiziente Energieholznutzung. C. F. Müller, Karlsruhe 1982.
- [12] <http://www.wka.tu-harburg.de/vergasung/wie/einleit.html> (28.12.2008)
- [13] Christen, H. R. und Baars, G.: Chemie. Sauerländer und Diesterweg, Aarau und Frankfurt am Main 1997.
- [14] <http://www.roempp.ch/prod/index1.html> (02.10.2009)
- [15] http://www.degupedia.de/info/tierernaehrung_grundlagen.html (20.08.2009)
- [16] <http://www.wissen.de/wde/generator/wissen/ressorts/natur/lebewesen/index?page=1179308.html> (20.08.2009)

- [17] <http://www.inaro.de/Deutsch/ROHSTOFF/industrie/HOLZ/Darrdichte.htm> (19.08.2009)
- [18] <http://www.winklmail.de/ianSS09/Texte/IR.pdf> (29.08.2009)
- [19] Dr. Georg Seyfang, Dozent am Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich, Rebhalde 10a, 8166 Niederweningen (Mündliche Mitteilungen von Januar bis August 2009)
- [20] Kessler, R. W.: Prozessanalytik. Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis. WILEY-VCH, Weinheim 2006.
- [21] <http://de.wikipedia.org/wiki/Infrarotspektroskopie> (09.09.2009)
- [22] http://www.grillkohle.de/index.php?option=com_content&view=article&id=182 (19.08.2009)
- [23] Knieriemen, H. und Frei, P.: Heizen mit Holz. Ökologisch und gesund. Das Praxisbuch für traditionelle und moderne Öfen, Herde und Heizsysteme. AT Verlag, Aarau und München 2003.
- [24] Baars, G.: Grundkenntnisse Chemie. Sauerländer Bildung, Aarau und Bern 1998.
- [25] <http://de.wikipedia.org/wiki/Luftfeuchtigkeit> (06.09.2009)
- [26] IR-Reference Spectra. Lab. Phys. Chemie, Hönggerberg, HCI, E239, ETH Zürich.
- [27] <http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/detert/downloads/oc0skript2.pdf> (09.09.2009)
- [28] <http://de.wikipedia.org/wiki/Enthalpie> (10.09.2009)
- [29] Chase, M. W. Jr.: Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph No. 9 NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition. American Chemical Society und National Institute of Standards and Technology. Melville und Maryland 1998.
- [30] Pamidimukkala, K. M., Rogers, D. und Skinner, G. B.: Ideal Gas Thermodynamic Properties of CH₃, CD₃, CD₄, C₂D₂, C₂D₄, C₂D₆, C₂H₆, CH₃N₂CH₃, and CD₃N₂CD₃. J. Phys. Chem. Ref. Data. 11 (1), 1982. 83-99.
- [31] Chen, S. S., Wilhoit, R.C und Zvolinski, B.J.: Thermodynamic Properties of Normal and Deuterated Methanols. J. Phys. Chem. Ref. Data. 6 (1), 1977.105-102.

7 Anhang

7.1 Berechnungen

7.1.1 Berechnungen von Reaktionsenthalpien

Die Reaktionsenthalpien $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ wurden aus den Bildungsenthalpien ΔH_f (f für engl. formation, Bildung) berechnet (siehe Tab. A1). Die Differenz der Summe der Bildungsenthalpien der Produkte und der Summe der Bildungsenthalpien der Edukte ist die Reaktionsenthalpie. Die Bildungsenthalpien der stabilsten Formen der Elemente (z. B. O_2 , H_2) sind gemäss Definition 0. [28]

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = \sum \Delta H_{f, \text{Produkte}} - \sum \Delta H_{f, \text{Edukte}}$$

Die Reaktionsenthalpien $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ der Reaktionen, welche im Vergaser aktuell sind (Oxidations- und Reduktionsreaktionen, siehe 1.3.3 und 1.3.4), wurden auf der Basis der Bildungsenthalpien bei einer Temperatur von 1000 K = 727 °C und einem Druck von 1 bar berechnet.

Die Reaktionsenthalpien ΔH der Reaktionen, welche bei der Verbrennung des Holzgases relevant sind (siehe 1.5), wurden auf der Basis der Bildungsenthalpien bei einer Temperatur von 600 K = 237 °C und einem Druck von 1 bar berechnet.

Tab. A1: Bildungsenthalpien ΔH_f von der bei der Holzvergasung respektive Holzverbrennung relevanten Gase bei 600 K und 1000 K in kJ/mol [29, 30, 31]

	600 K	1000 K
CO	-110.2	-111.9
CO ₂	-393.8	-394.6
CH ₄	-83.3	-90.5
CH ₃ OH	-184.8	-187.2
C ₂ H ₆	-96.7	-106.2
C ₂ H ₄	44.3	37.6
H ₂ O	-244.8	-248.0

7.1.2 Berechnungen für die energetische Auswertung

Die Energie, welche bei der vollständigen Oxidation der Menge des Kohlenstoffvergasungsgemisches, die ein Mol C-Atome enthält, zu Wasser und Kohlenstoffdioxid frei wird, wird im Folgenden $\Delta H_{1 \text{ Mol C}}$ genannt. Sie ist der Quotient der Energie, die bei der vollständigen Oxidation eines Mols Moleküle des Kohlenstoffvergasungsgemisches zu Wasser und Kohlenstoffdioxid frei wird ($\Delta H_{1 \text{ Mol Moleküle}}$), und der Anzahl Mol C-Atome, die in einem Mol Moleküle des Kohlenstoffvergasungsgemisches enthalten sind.

$\Delta H_{1 \text{ Mol Moleküle}}$ wurde berechnet, indem bei jedem Stoff (CO , CO_2 , CH_4 , CH_3OH , C_2H_6 und C_2H_4) der Anteil an einem Mol Moleküle des Kohlenstoffvergasungsgemisches (siehe Tab. A4) mit der Energie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ multipliziert wurde. Diese Werte wurden aufsummiert. $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ wurde für jedes Molekül, wie in 7.1.1 beschrieben, berechnet. Die Anzahl Mol C-Atome, die in einem Mol Moleküle des Kohlenstoffvergasungsgemisches enthalten sind, wurde folgendermassen berechnet: Für jeden Stoff wurde der Anteil am Kohlenstoffvergasungsgemisch mit der Anzahl C, die es in dem jeweiligen Molekül hat (bei CO , CO_2 , CH_4 und CH_3OH je eines, bei C_2H_6 und C_2H_4 je zwei), multipliziert. Auch diese Werte wurden aufsummiert.

$$\begin{aligned}\Delta H_{1 \text{ Mol C}} &= \frac{\Delta H_{1 \text{ Mol Moleküle}}}{\text{Anzahl Mol C pro Mol Moleküle}} \\ &= \frac{(\omega_{\text{CO}_2} \cdot \Delta H_{\text{ReaktionCO}_2}) + (\omega_{\text{CO}} \cdot \Delta H_{\text{ReaktionCO}}) + (\omega_{\text{CH}_4} \cdot \Delta H_{\text{ReaktionCH}_4}) + (\omega_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \Delta H_{\text{ReaktionCH}_3\text{OH}}) + (\omega_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot \Delta H_{\text{ReaktionC}_2\text{H}_6}) + (\omega_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \Delta H_{\text{ReaktionC}_2\text{H}_4})}{(\omega_{\text{CO}_2} \cdot C \text{ pro CO}_2) + (\omega_{\text{CO}} \cdot C \text{ pro CO}) + (\omega_{\text{CH}_4} \cdot C \text{ pro CH}_4) + (\omega_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot C \text{ pro C}_2\text{H}_6) + (\omega_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot C \text{ pro C}_2\text{H}_4)} \\ &= \frac{\omega_{\text{CO}_2} \cdot (0) + \omega_{\text{CO}} \cdot (-283.7) + \omega_{\text{CH}_4} \cdot (-800.0) + \omega_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (-698.6) + \omega_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot (-1425.2) + \omega_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot (-1321.4)}{(\omega_{\text{CO}_2} \cdot 1) + (\omega_{\text{CO}} \cdot 1) + (\omega_{\text{CH}_4} \cdot 1) + (\omega_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot 2) + (\omega_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot 2)}\end{aligned}$$

ω steht für die Volumenanteile des jeweiligen Stoffes am Kohlenstoffvergasungsgemisch (siehe Tab. A4).

7.2 Resultate

Tab. A2: Streckungsfaktoren der Referenzspektren von CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, C₂H₆ und C₂H₄ zur Angleichung ihrer Peaks an diejenigen der IR-Spektren der Holzgasproben und die Summe der Streckungsfaktoren jeder Probe (T_{Gegen}: Tannenholz Gegenstrom, T_{Gleich}: Tannenholz Gleichstrom, E_{Gegen}: Eschenholz Gleichstrom, E_{Gleich}: Eschenholz Gleichstrom, H_{Gegen}: Holzkohle Gegenstrom, H_{Gleich}: Holzkohle Gleichstrom)

	T _{Gegen} 1	T _{Gegen} 2	T _{Gleich} 1	T _{Gleich} 2	E _{Gegen} 1	E _{Gegen} 2	E _{Gleich} 1	E _{Gleich} 2	H _{Gegen} 1	H _{Gegen} 2	H _{Gegen} 3	H _{Gleich} 1	H _{Gleich} 2
CO ₂	8.50	2.30	10.00	3.90	9.00	5.50	8.00	3.80	7.50	2.60	5.40	3.20	1.60
CO	14.00	3.80	12.50	4.40	10.00	5.50	7.40	3.50	13.00	5.00	12.00	12.80	6.00
CH ₄	2.50	0.70	2.90	1.10	2.10	1.30	2.50	1.10	1.80	0.70	1.50	0.10	0.05
CH ₃ OH	0.20	0.05	0.25	0.10	0.80	0.40	0.35	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₆	0.25	0.07	0.50	0.20	0.30	0.15	0.35	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄	0.30	0.10	0.50	0.20	0.20	0.10	0.20	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe	25.75	7.02	26.65	9.90	22.40	12.95	18.80	8.80	22.30	8.30	18.90	16.10	7.65

Tab. A3: Ins Verhältnis gesetzte Streckungsfaktoren der Referenzspektren von CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, C₂H₆ und C₂H₄ zur Angleichung ihrer Peaks an diejenigen der IR-Spektren der Holzgasproben aus Tab. A2 (Einzelne Streckungsfaktoren einer Probe geteilt durch die Summe aller Streckungsfaktoren dieser Probe). Diese Verhältnisse sind die Anteile der Stoffe im Kohlenstoffvergasungsgemisch. (T_{Gegen}: Tannenholz Gegenstrom, T_{Gleich}: Tannenholz Gleichstrom, E_{Gegen}: Eschenholz Gleichstrom, E_{Gleich}: Eschenholz Gleichstrom, H_{Gegen}: Holzkohle Gegenstrom, H_{Gleich}: Holzkohle Gleichstrom)

	T _{Gegen} 1	T _{Gegen} 2	T _{Gleich} 1	T _{Gleich} 2	E _{Gegen} 1	E _{Gegen} 2	E _{Gleich} 1	E _{Gleich} 2	H _{Gegen} 1	H _{Gegen} 2	H _{Gegen} 3	H _{Gleich} 1	H _{Gleich} 2
Summe	25.75	7.02	26.65	9.90	22.40	12.95	18.80	8.80	22.30	8.30	18.90	16.10	7.65
CO ₂	0.33	0.33	0.38	0.39	0.40	0.42	0.43	0.43	0.34	0.31	0.29	0.20	0.21
CO	0.54	0.54	0.47	0.44	0.45	0.42	0.39	0.40	0.58	0.60	0.63	0.80	0.78
CH ₄	0.10	0.10	0.11	0.11	0.09	0.10	0.13	0.13	0.08	0.08	0.08	0.01	0.01
CH ₃ OH	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₆	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tab. A4: Durchschnitt der zwei bzw. drei Messungen der Anteile von CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, C₂H₆ und C₂H₄ am Kohlenstoffvergasungsgemisch für jede Holzgasprobe (siehe Tab. A3) (T_{Gegen}: Tannenholz Gegenstrom, T_{Gleich}: Tannenholz Gleichstrom, E_{Gegen}: Eschenholz Gleichstrom, E_{Gleich}: Eschenholz Gleichstrom, H_{Gegen}: Holzkohle Gegenstrom, H_{Gleich}: Holzkohle Gleichstrom)

	T _{Gegen}	T _{Gleich}	E _{Gegen}	E _{Gleich}	H _{Gegen}	H _{Gleich}
CO ₂	0.329	0.385	0.413	0.429	0.312	0.204
CO	0.542	0.457	0.436	0.396	0.607	0.790
CH ₄	0.098	0.110	0.097	0.129	0.081	0.006
CH ₃ OH	0.007	0.010	0.033	0.018	0.000	0.000
C ₂ H ₆	0.010	0.019	0.012	0.018	0.000	0.000
C ₂ H ₄	0.013	0.019	0.008	0.011	0.000	0.000

Tab. A5: Anzahl Mol der C-Atome, die in einem Mol Moleküle des Kohlenstoffvergasungsgemisches enthalten sind. Energie $\Delta H_{1 \text{ Mol Moleküle}}$, die bei der vollständigen Oxidation von einem Mol Moleküle des Kohlenstoffvergasungsgemisches frei wird und die Energie $\Delta H_{1 \text{ Mol C}}$, die bei der vollständigen Oxidation von der Menge des Kohlenstoffvergasungsgemisches, welche ein Mol C-Atome enthält, frei wird. Differenzen von $\Delta H_{1 \text{ Mol C}}$ zwischen dem Gegen- und dem Gleichstromverfahren in absoluten Zahlen und in Prozenten (T_{Gegen}: Tannenholz Gegenstrom, T_{Gleich}: Tannenholz Gleichstrom, E_{Gegen}: Eschenholz Gleichstrom, E_{Gleich}: Eschenholz Gleichstrom, H_{Gegen}: Holzkohle Gegenstrom, H_{Gleich}: Holzkohle Gleichstrom)

	T _{Gegen}	T _{Gleich}	E _{Gegen}	E _{Gleich}	H _{Gegen}	H _{Gleich}
Anzahl Mol Moleküle	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Anzahl Mol C-Atom	1.02	1.04	1.02	1.03	1.00	1.00
$\Delta H_{1 \text{ Mol Moleküle}}$ in kJ/mol	-268.9	-277.8	-253.3	-267.8	-237.3	-229.1
$\Delta H_{1 \text{ Mol C}}$ in kJ/mol	-262.9	-267.4	-248.1	-260.3	-237.3	-229.1
Differenz in kJ/mol	-4.5	4.5	-12.2	12.2	8.2	-8.2
Differenz in Prozent	1.7	1.7	4.9	4.7	3.5	3.6

7.3 IR-Spektren der Holzgasproben

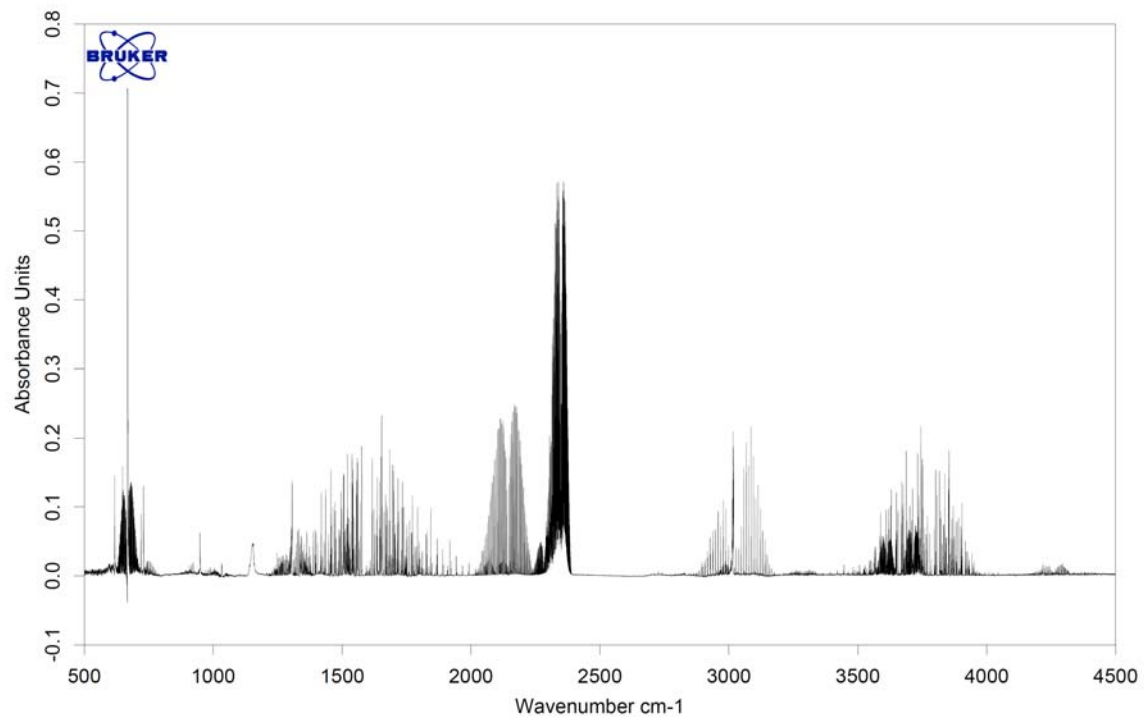


Abb. A1: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Tannenholz hergestellten Holzgases, Messung 1 ($T_{\text{Gegen 1}}$)

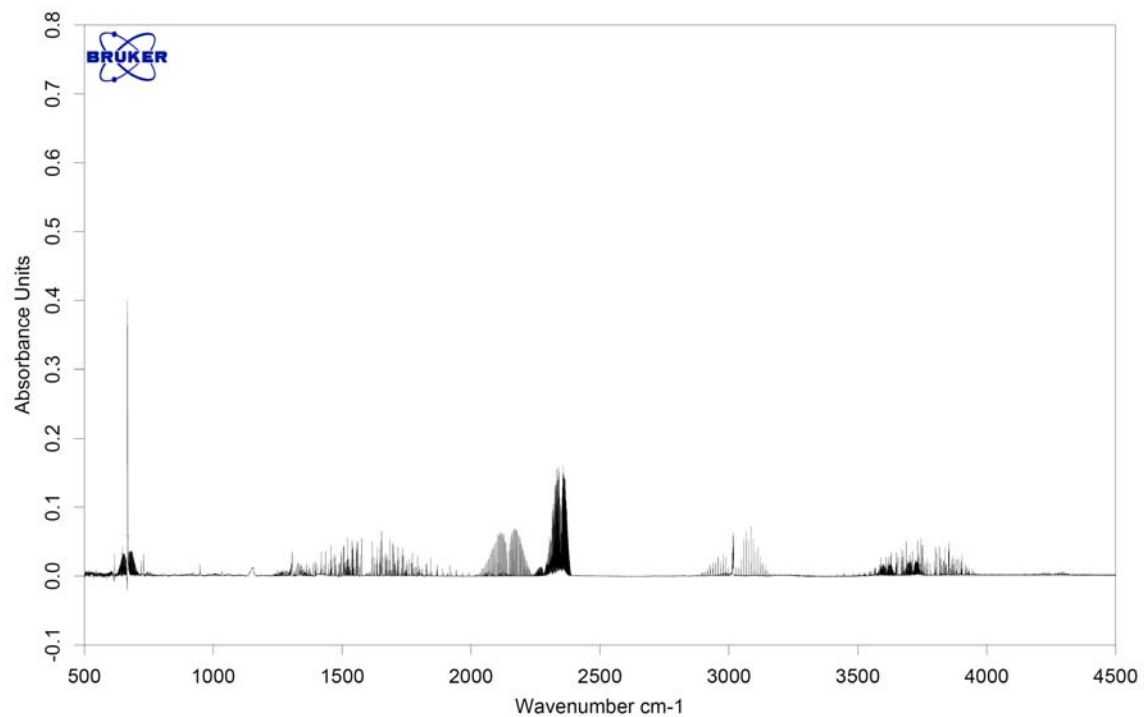


Abb. A2: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Tannenholz hergestellten Holzgases, Messung 2 ($T_{\text{Gegen 2}}$)

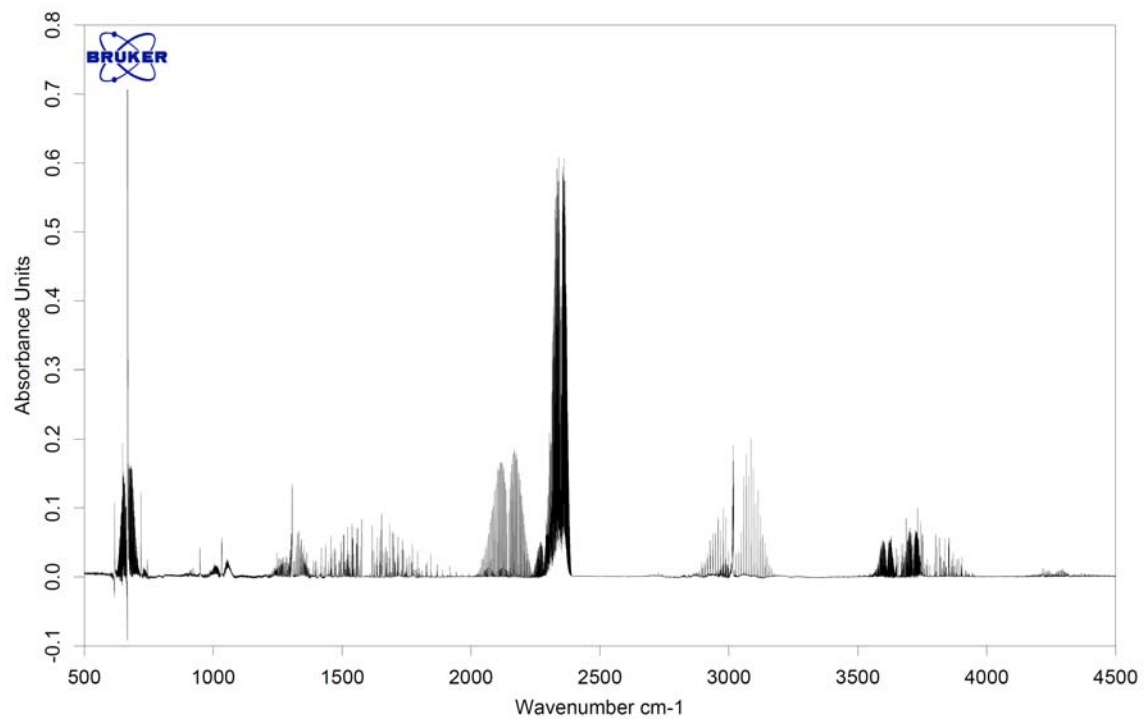


Abb. A3: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Eschenholz hergestellten Holzgases, Messung 1 ($E_{\text{Gegen 1}}$)

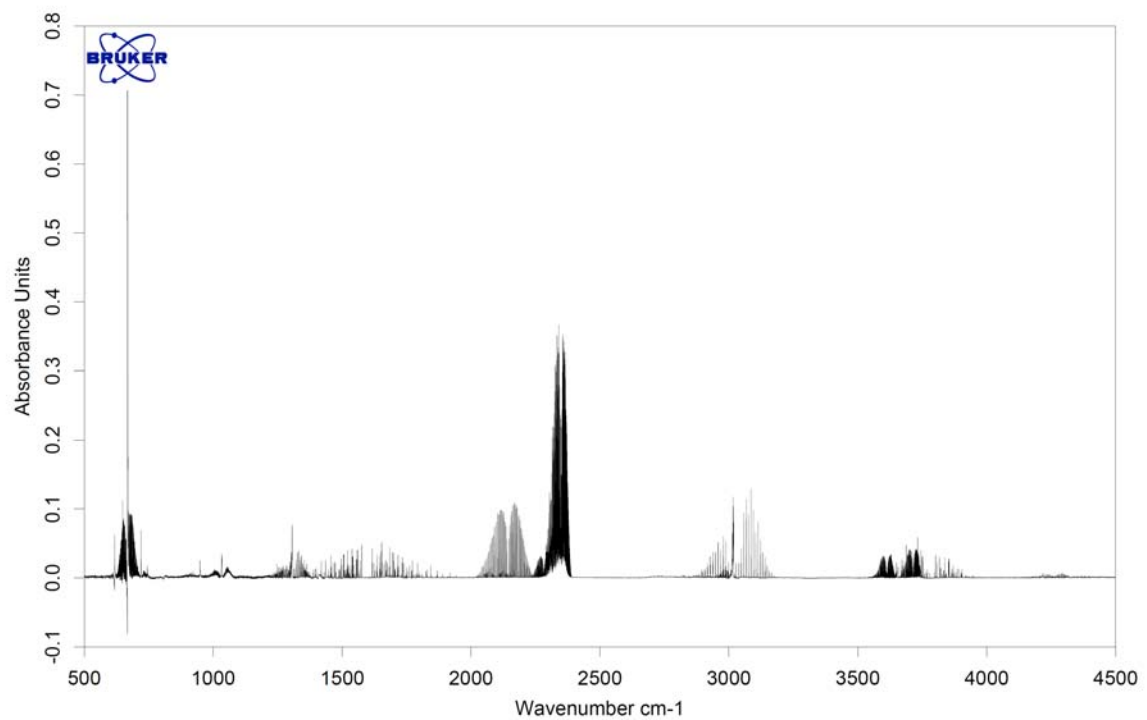


Abb. A4: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Eschenholz hergestellten Holzgases, Messung 2 ($E_{\text{Gegen 2}}$)

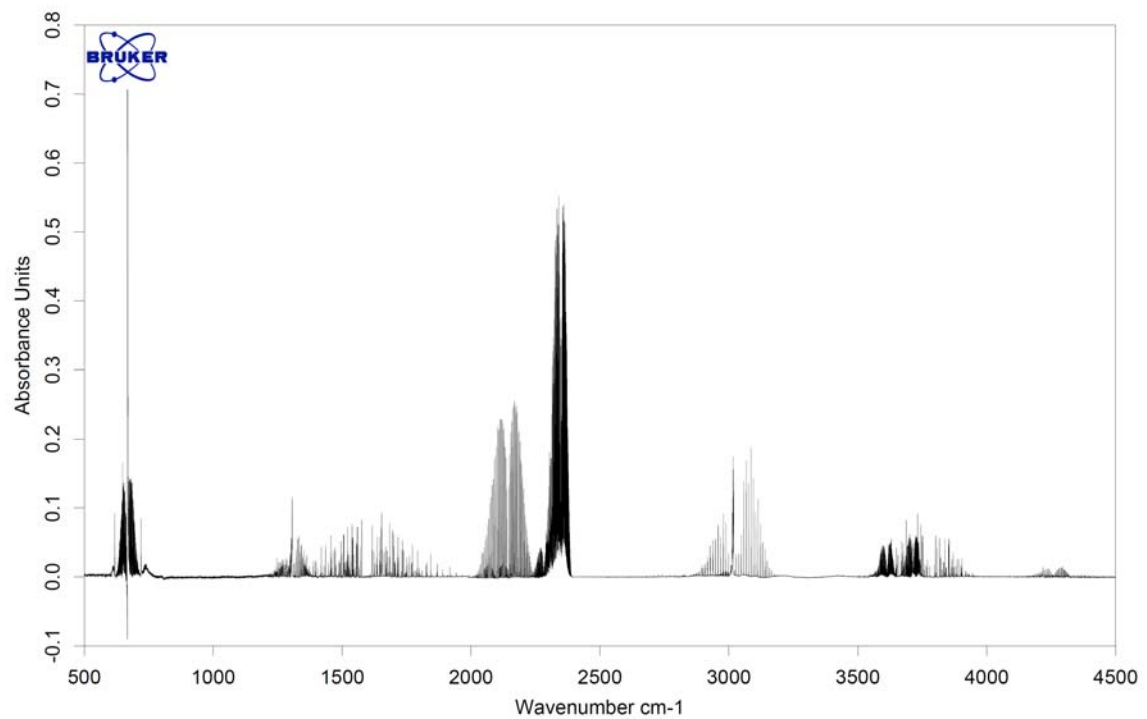


Abb. A5: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Holzkohle hergestellten Holzgases, Messung 1 ($H_{\text{Gegen 1}}$)

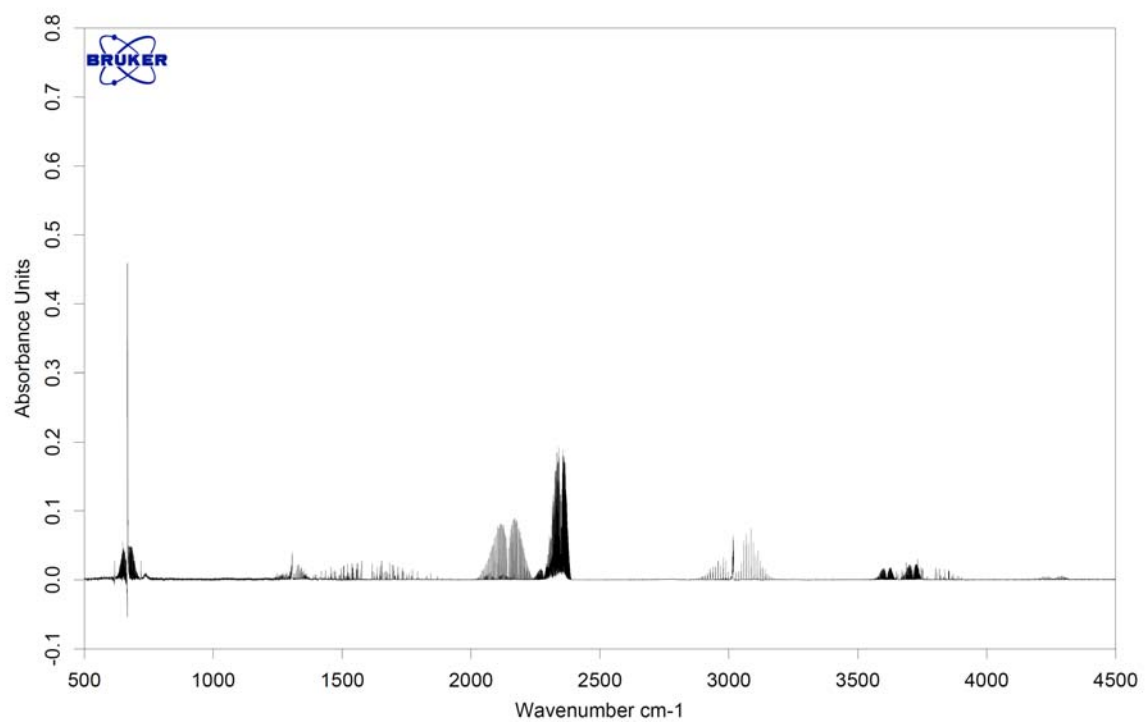


Abb. A6: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Holzkohle hergestellten Holzgases, Messung 2 ($H_{\text{Gegen 2}}$)

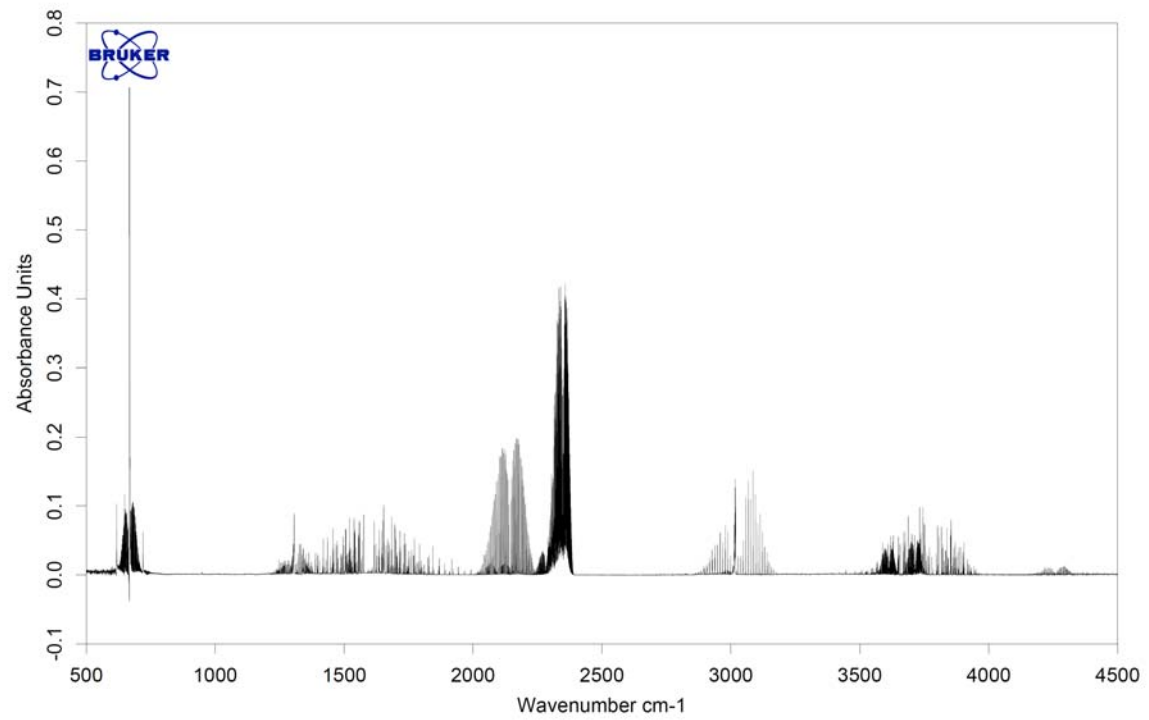


Abb. A7: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Holzkohle hergestellten Holzgases, Messung 3 ($H_{\text{Gegen 3}}$)

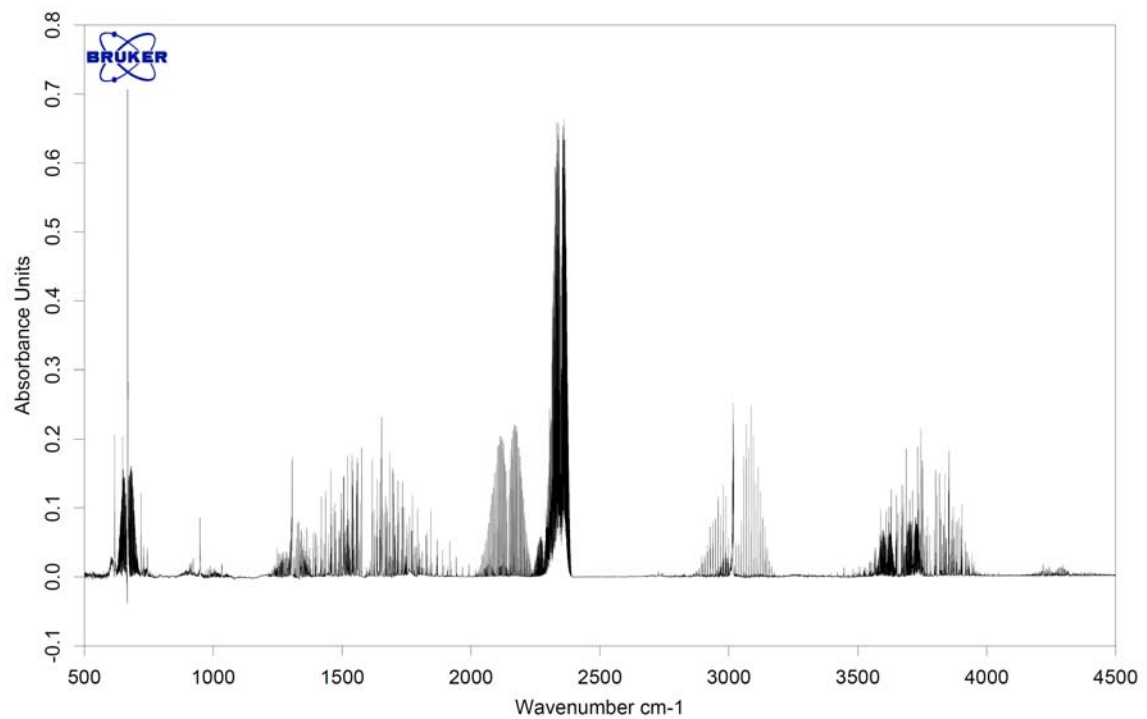


Abb. A8: IR-Spektrum des im Gleichstromverfahren aus Tannenholz hergestellten Holzgases, Messung 1 ($T_{\text{Gleich } 1}$)

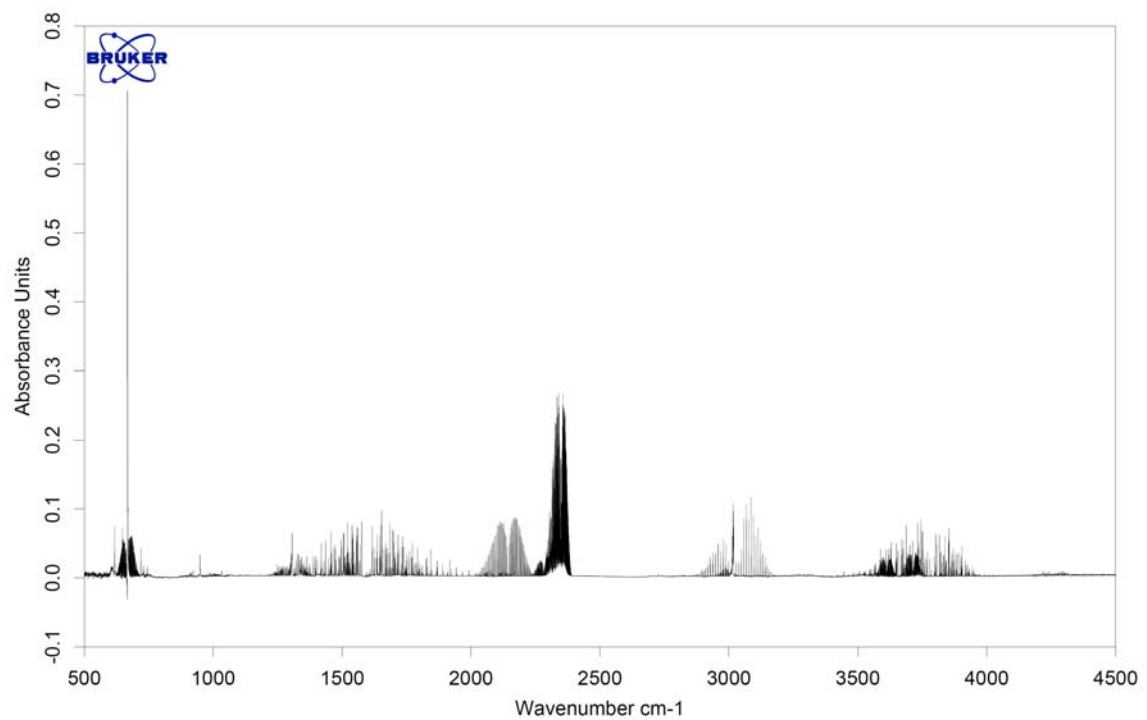


Abb. A9: IR-Spektrum des im Gleichstromverfahren aus Tannenholz hergestellten Holzgases, Messung 2 ($T_{\text{Gleich } 2}$)

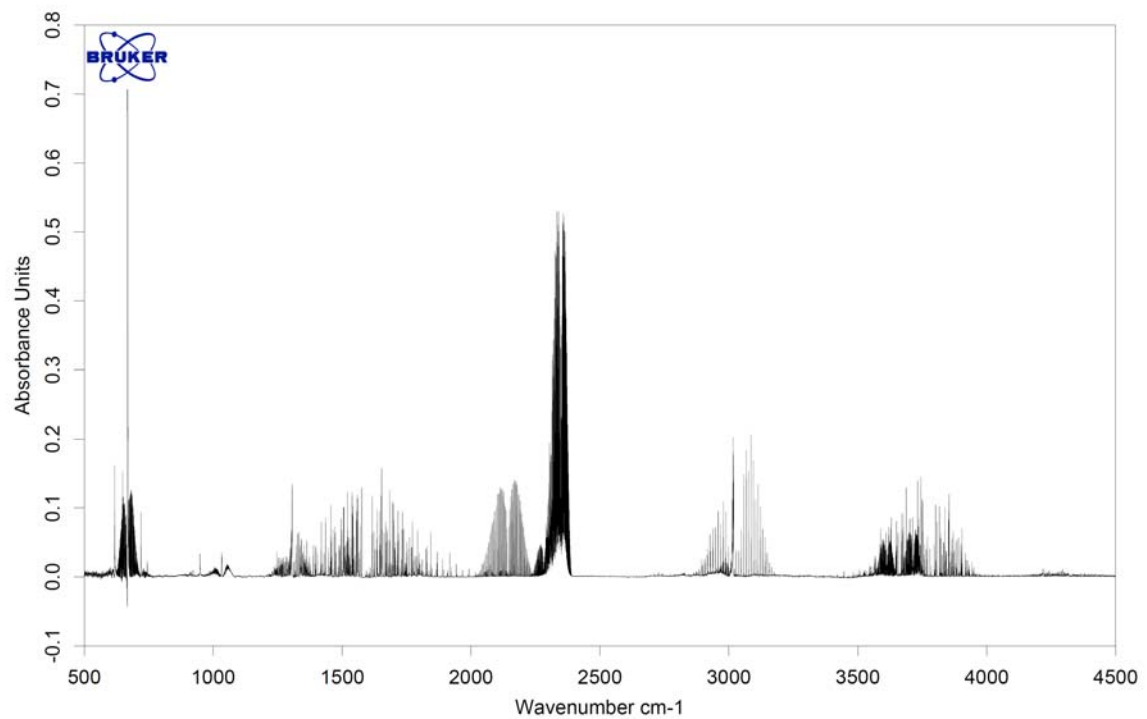


Abb. A10: IR-Spektrum des im Gleichstromverfahren aus Eschenholz hergestellten Holzgases, Messung 1 ($E_{\text{Gleich 1}}$)

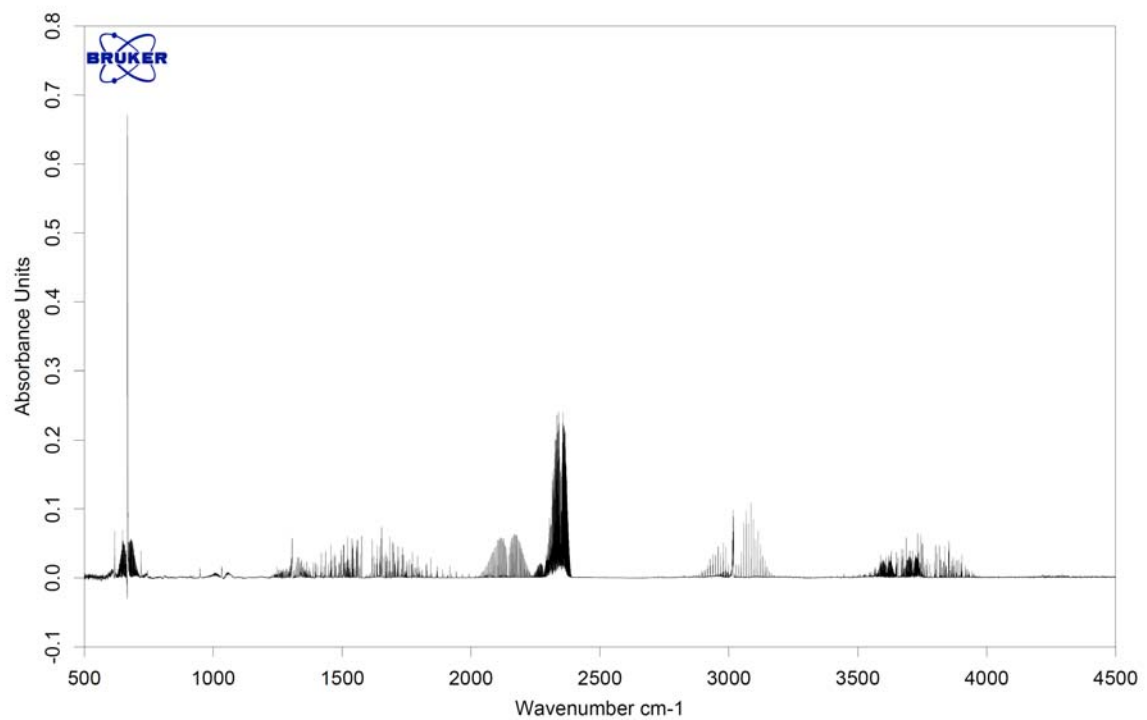


Abb. A11: IR-Spektrum des im Gleichstromverfahren aus Eschenholz hergestellten Holzgases, Messung 2 ($E_{\text{Gleich 2}}$)

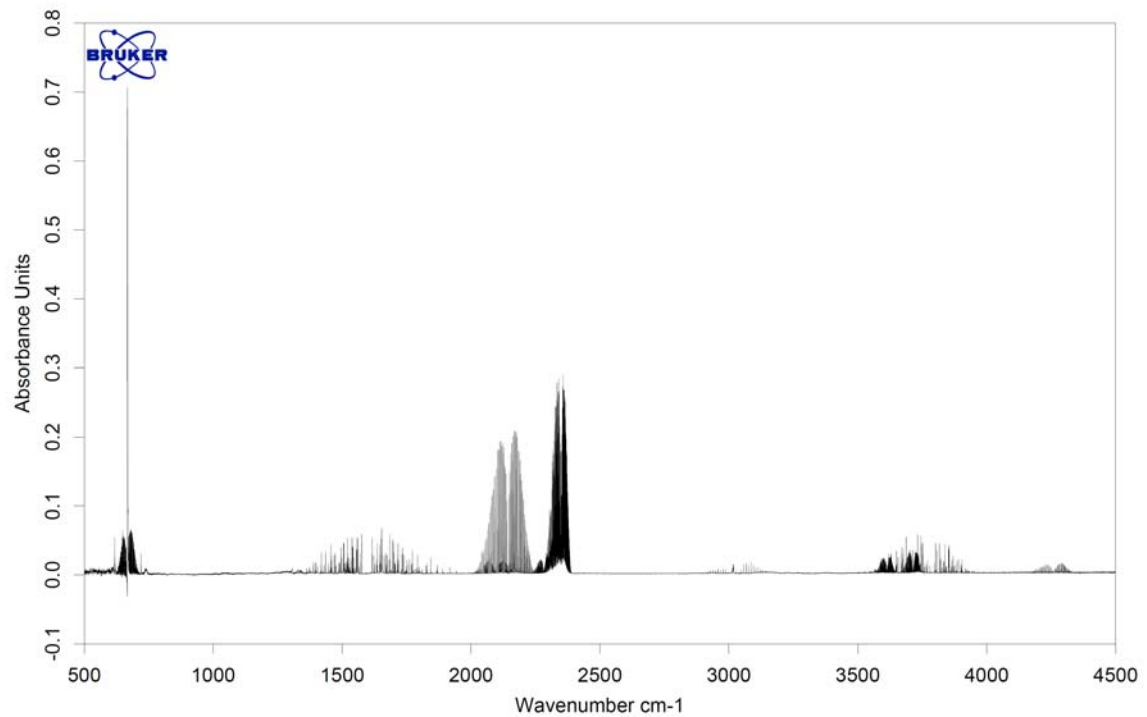


Abb. A12: IR-Spektrum des im Gleichstromverfahren aus Holzkohle hergestellten Holzgases, Messung 1 ($H_{\text{Gleich 1}}$)

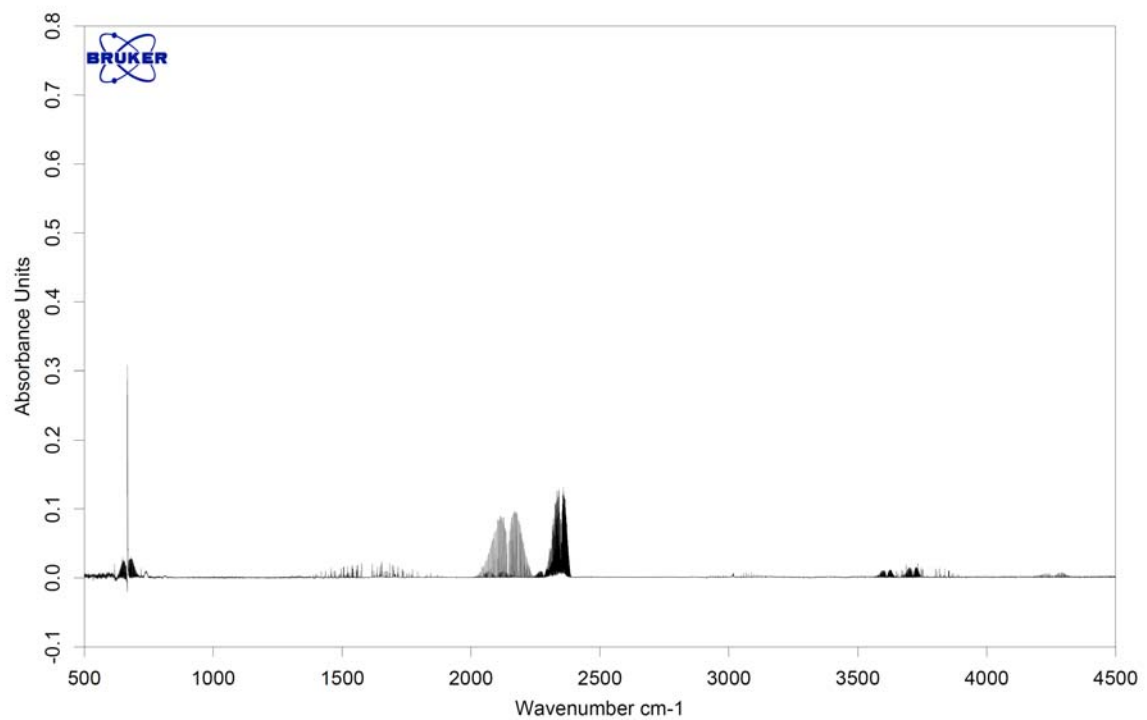


Abb. A13: IR-Spektrum des im Gleichstromverfahren aus Holzkohle hergestellten Holzgases, Messung 2 ($H_{\text{Gleich 2}}$)

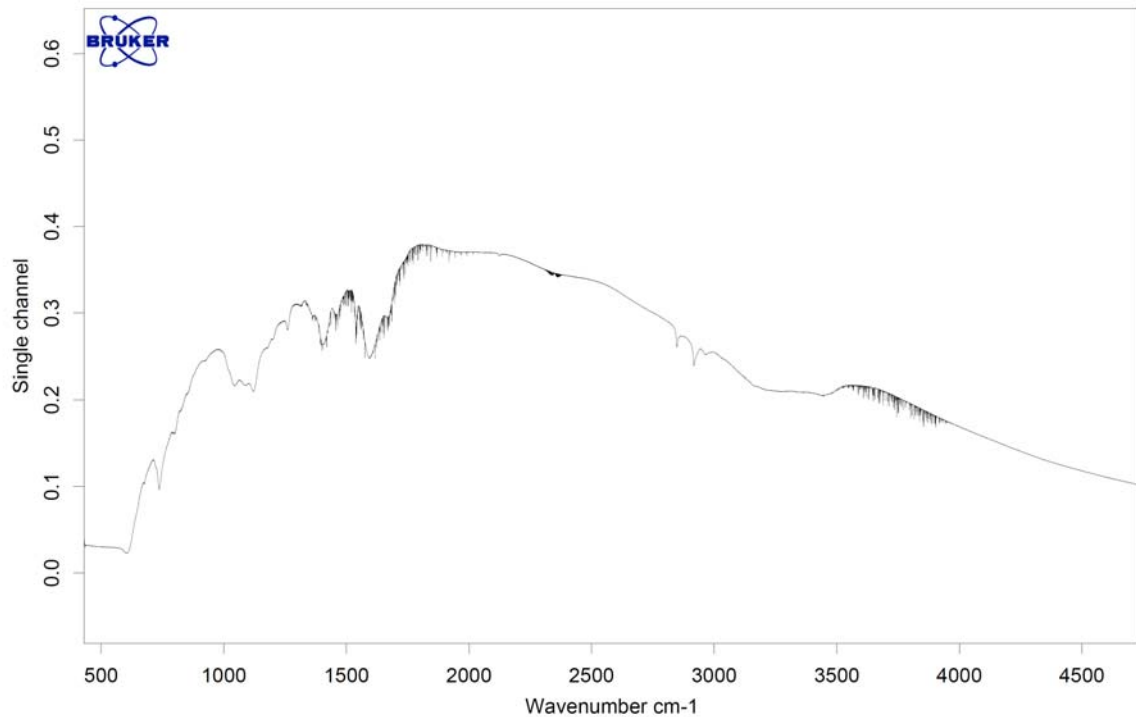


Abb. A14: Background-IR-Spektrum für alle Messungen

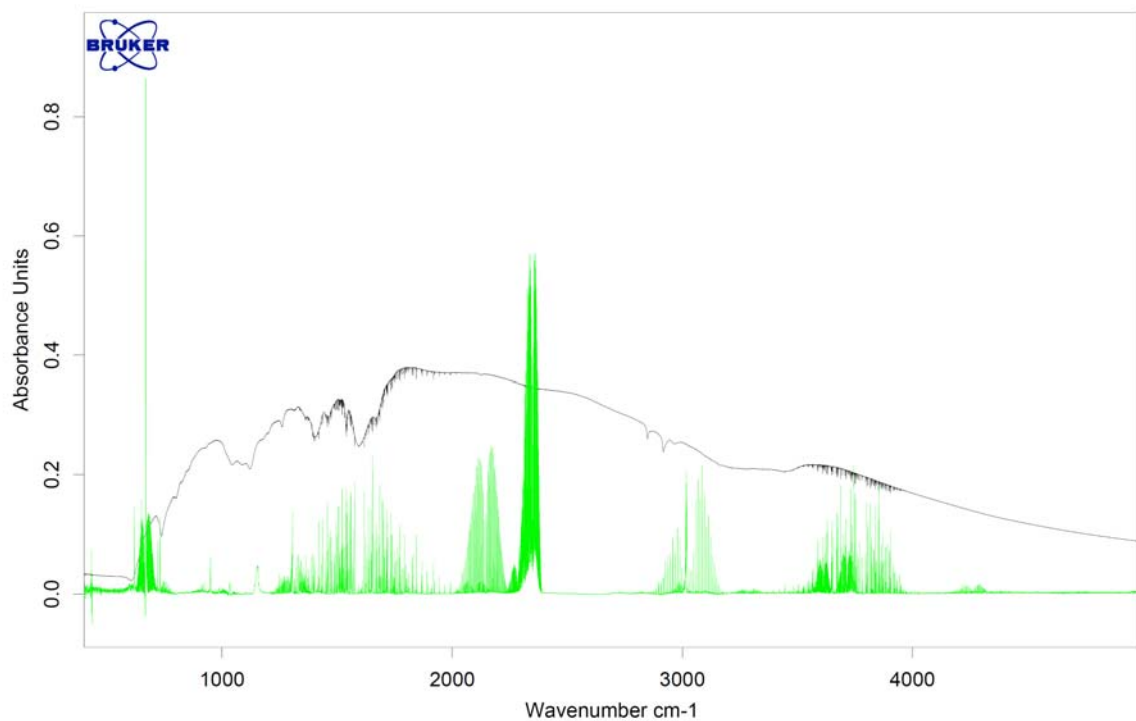


Abb. A15: Background-IR-Spektrum für alle Messungen (schwarz) mit dem IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Tannenholz hergestellten Holzgases, Messung 1 ($T_{\text{Gegen 1}}$) (grün)

7.4 IR-Referenzspektren

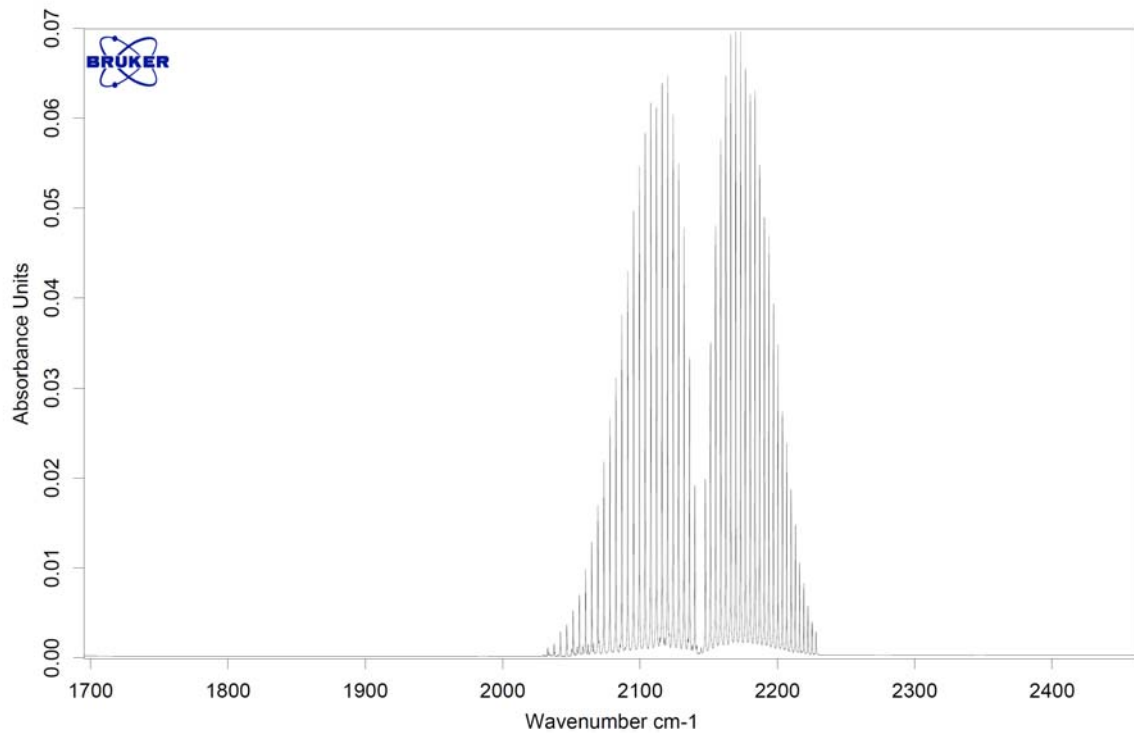


Abb. A16: IR-Referenzspektrum von Kohlenstoffmonoxid CO, jeweils gemessen bei den Peaks $\lambda^{-1} = 2033 / 2037 / 2042 / 2047 \text{ cm}^{-1}$ [26]

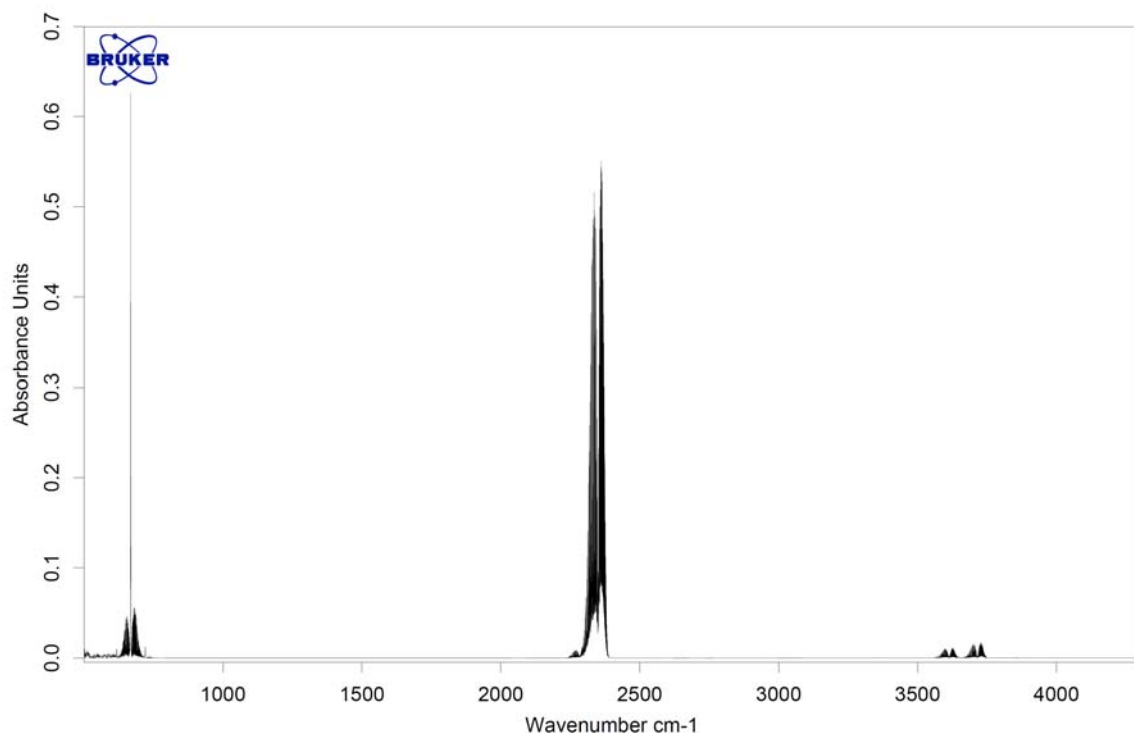


Abb. A17: IR-Referenzspektrum von Kohlenstoffdioxid CO₂, jeweils gemessen bei den Peaks $\lambda^{-1} = 2252 / 2254 / 2256 / 2258 \text{ cm}^{-1}$ [26]

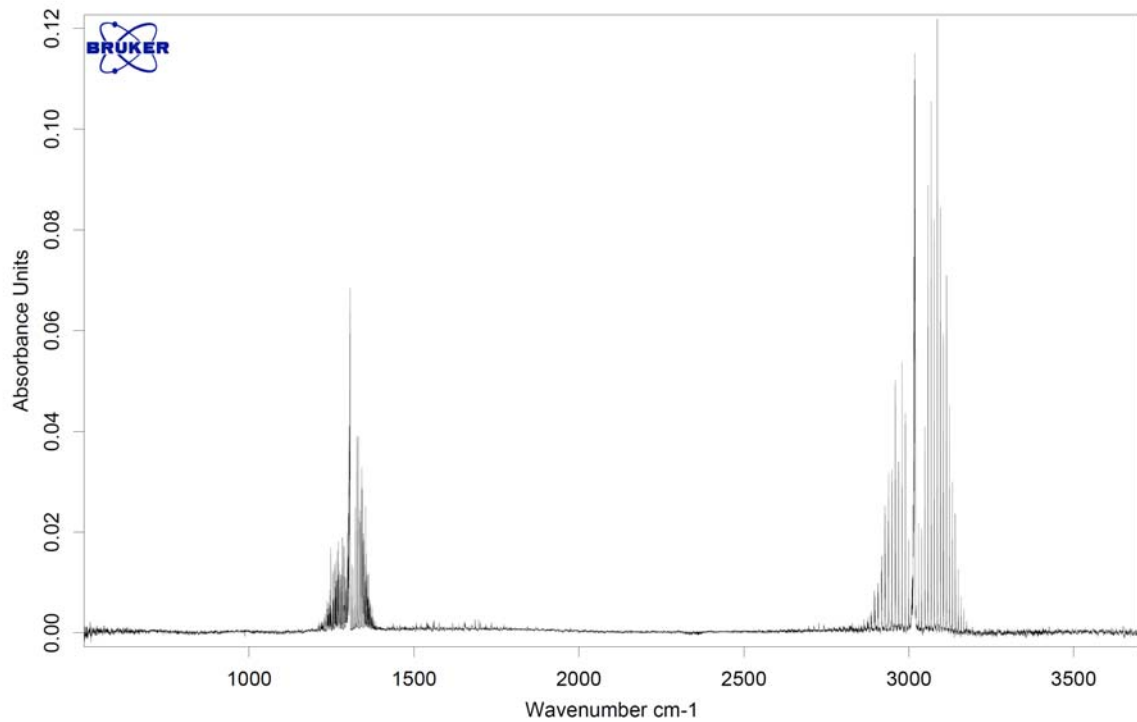


Abb. A18: IR-Referenzspektrum von Methan CH_4 , jeweils gemessen bei den Peaks $\lambda^{-1} = 1234 / 1236 / 1241 / 1245 \text{ cm}^{-1}$ [26]

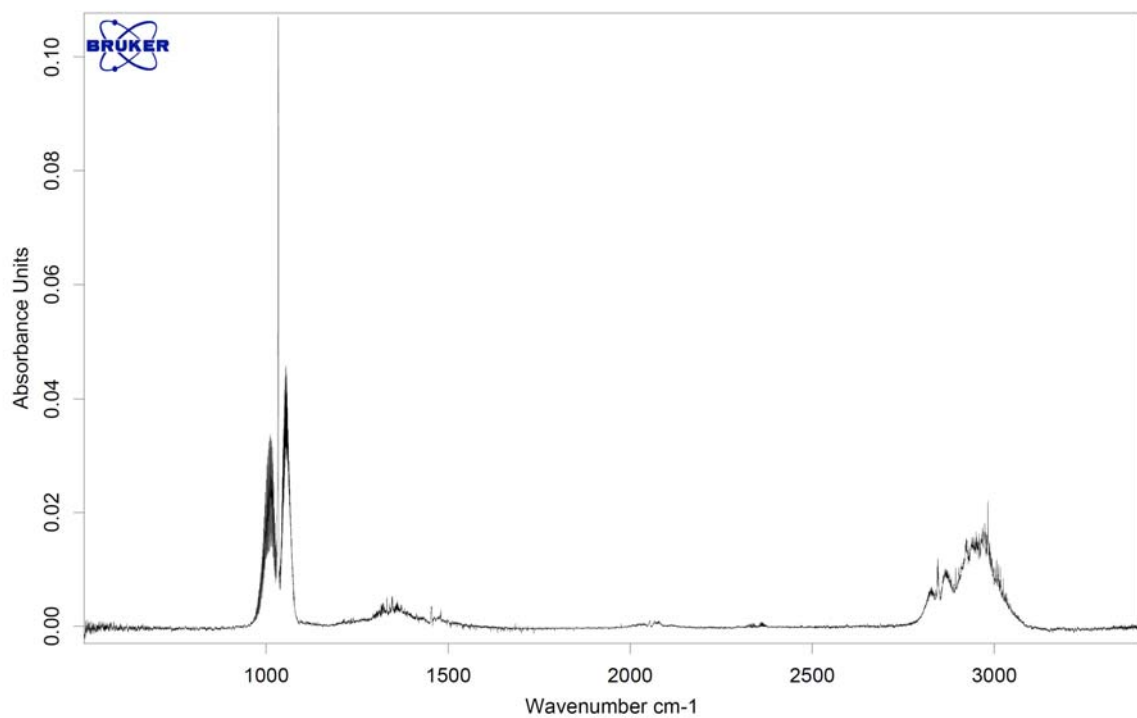


Abb. A19: IR-Referenzspektrum von Methanol CH_3OH , jeweils gemessen bei den Peaks $\lambda^{-1} = 1001 / 1002 / 1004 / 1006 \text{ cm}^{-1}$ [26]

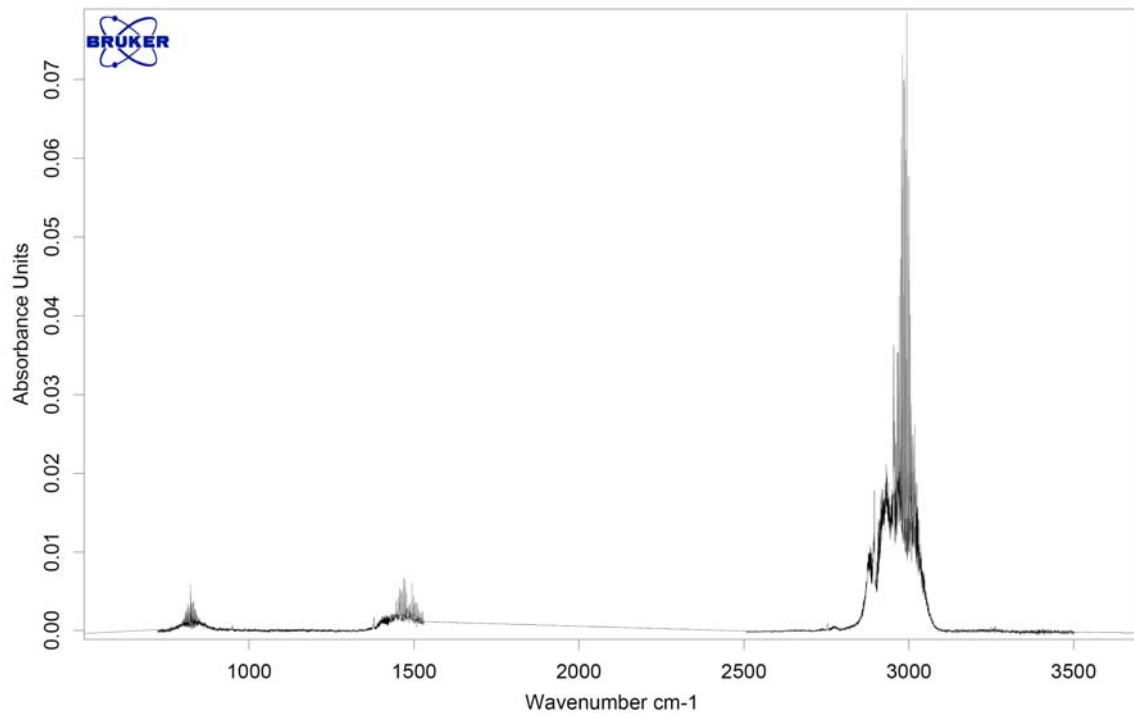


Abb. A20: IR-Referenzspektrum von Ethan C_2H_6 , jeweils gemessen bei den Peaks $\lambda^{-1} = 2981 / 2984 / 2987 / 2991 \text{ cm}^{-1}$ [26]

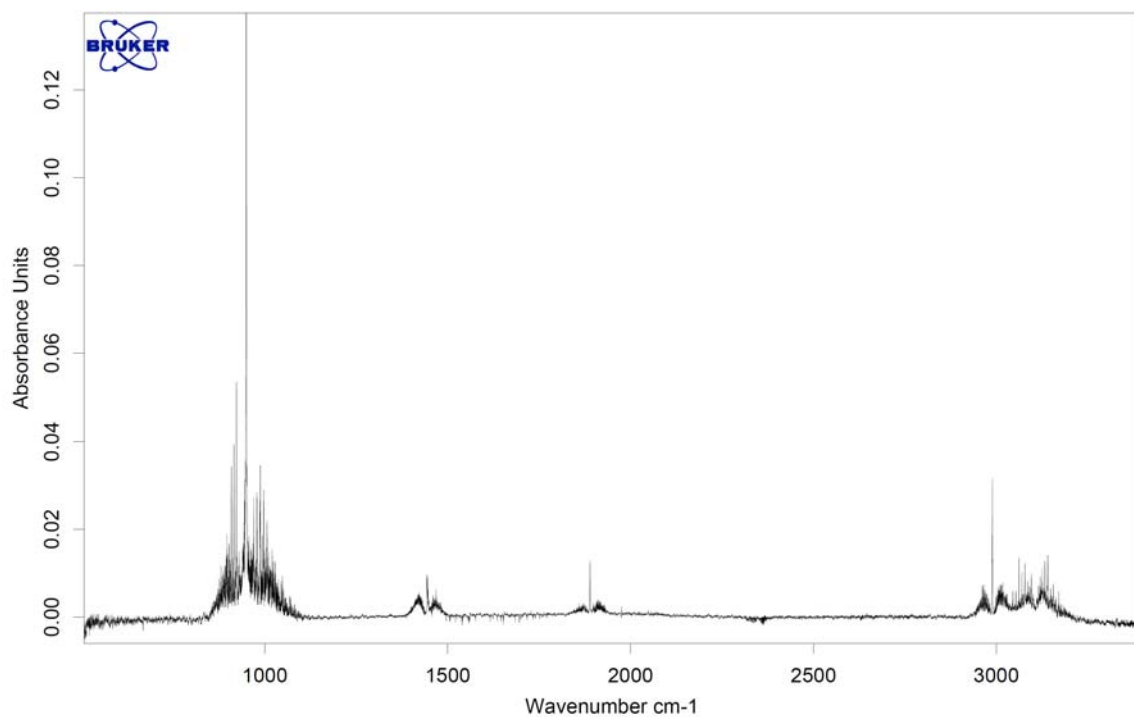


Abb. A21: IR-Referenzspektrum von Ethen C_2H_4 , jeweils gemessen bei den Peaks $\lambda^{-1} = 896 / 902 / 909 / 915 \text{ cm}^{-1}$ [26]

7.5 IR-Spektrenausschnitte und Interferogramme

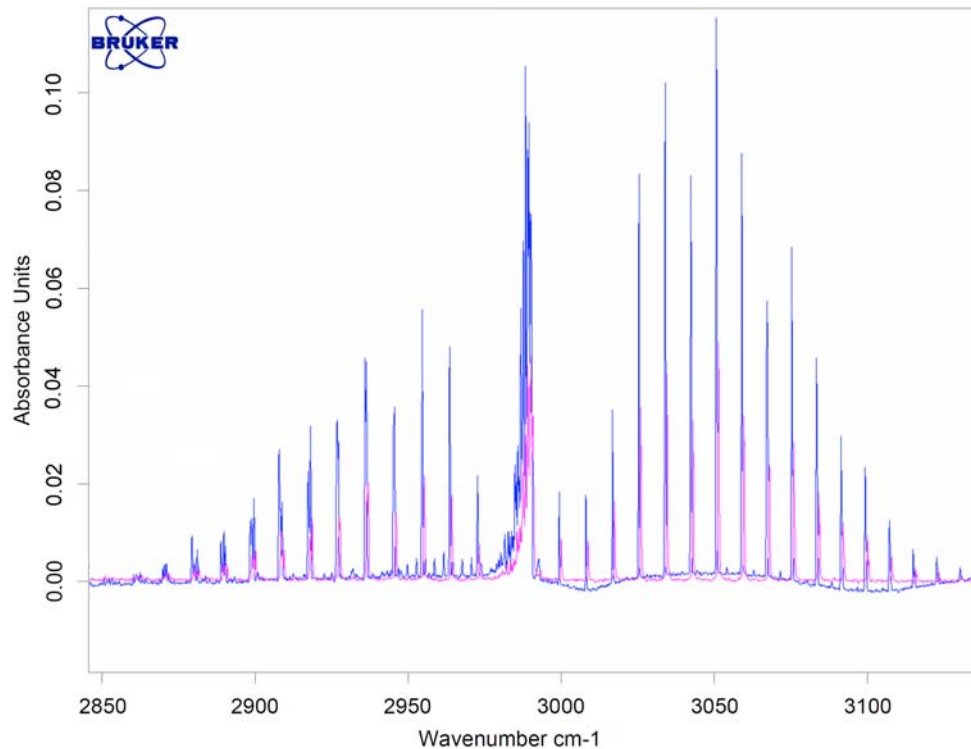


Abb. A22: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Holzkohle hergestellten Holzgases, Messung 3 ($H_{\text{Gegen 3}}$) in blau, mit dem ungestreckten IR-Referenzspektrum von Methan CH_4 in pink

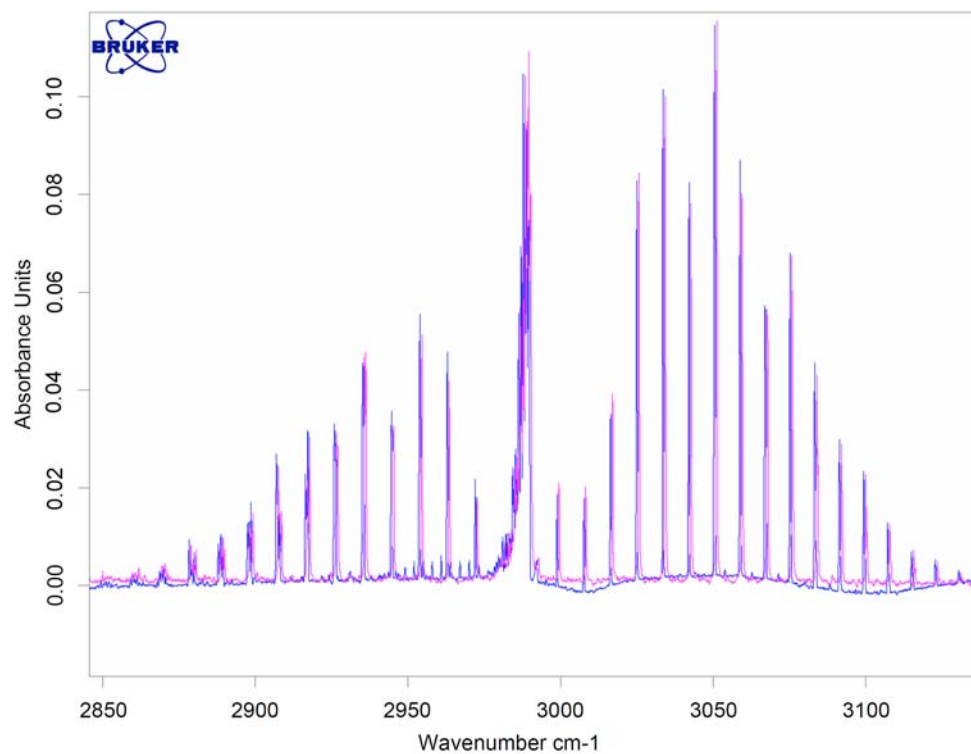


Abb. A23: IR-Spektrum des im Gegenstromverfahren aus Holzkohle hergestellten Holzgases, Messung 3 ($H_{\text{Gegen 3}}$) in blau, mit dem um den Faktor 1.5 gestreckten IR-Referenzspektrum von Methan CH_4 in pink

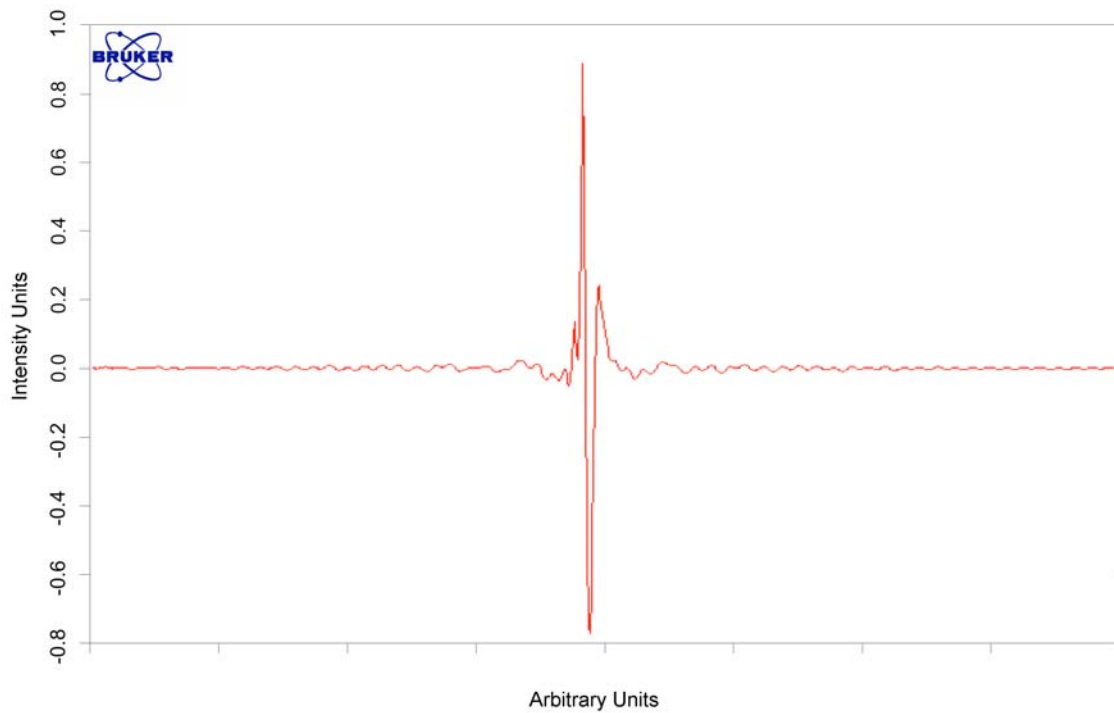


Abb. A24: Ausschnitt aus dem IR-Interferogramm des im Gegenstromverfahren aus Holzkohle hergestellten Holzgases, Messung 1 ($H_{\text{Gegen 1}}$). Arbitrary Units ist eine willkürliche Einheit. Bei einem Interferogramm ist es eine Längeneinheit. Es handelt sich um die Distanz δ , um die der bewegliche Spiegel des Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometers verschoben wird. Der Nullpunkt ist im Bereich der grössten Peaks, ist aber in diesem Fall nicht bekannt.

7.6 Abbildungen und Fotos

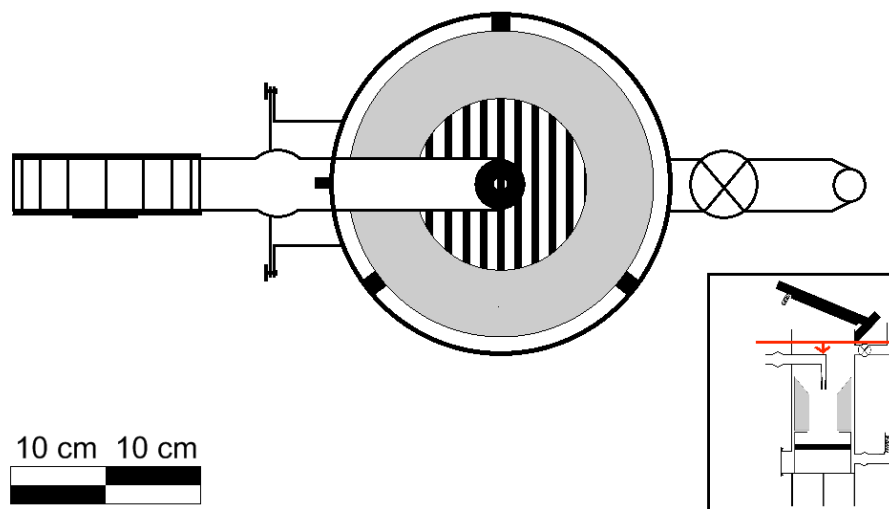


Abb. A25: Aufsichtplan (gesehen von der roten Linie mit Blick nach unten) des selbst konstruierten Vergasers beim Betrieb im Gleichstromverfahren (siehe Abb. 14)

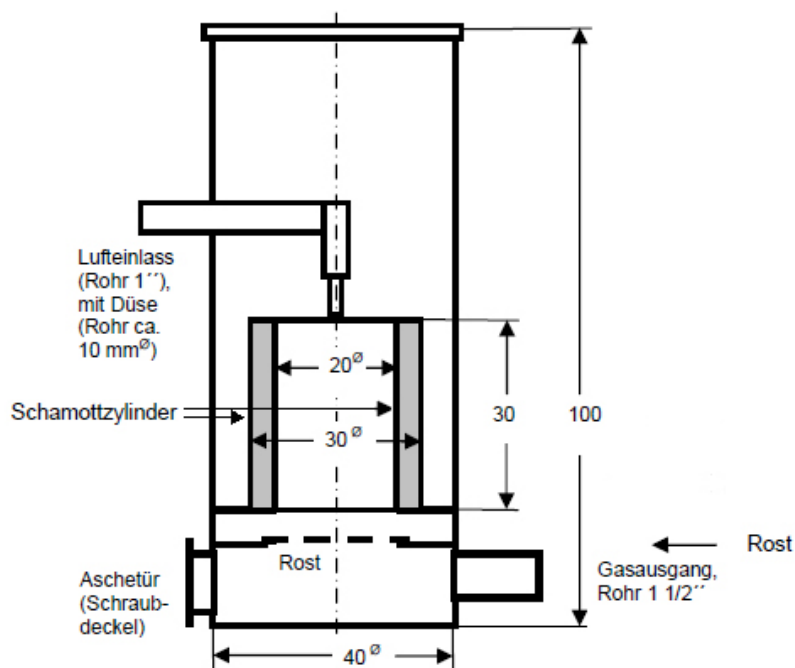


Abb. A26: Plan von einem Holzvergaser, der in Entwicklungsländern gebraucht wird, um Holzgas für den Antrieb eines Motors zur Stromgewinnung herzustellen [nach 6]



Abb. A27: Selbst konstruierter, noch ungebrauchter Holzvergaser



Abb. A28: Aufsicht auf den selbst konstruierten, noch ungebrauchten Vergaser (siehe Abb. A25)



Abb. A29: Sicht durch die Öffnung zum Herausnehmen der Asche (Aschentür entfernt) des selbst konstruierten Vergasers mit Dichtung (weiss)



Abb. A30: Selbst konstruierter Vergaser mit geöffnetem Deckel und Schamottzylinder auf dem Rost



Abb. A31: Selbst konstruierter Vergaser mit geöffnetem Deckel bei der Gegenstromvergasung von Tannenholz (T_{Gegen})



Abb. A32: Selbst konstruierter Vergaser beim Betrieb im Gleichstromverfahren



Abb. A33: Bei Kugelhahn 3 austretendes nicht entzündetes Holzgas, welches mittels Gleichstromvergasung von Holzkohle hergestellt wurde (H_{Gleich})



Abb. A34: Bei Kugelhahn 3 austretendes entzündetes Holzgas, welches mittels Gleichstromvergasung von Holzkohle hergestellt wurde (H_{Gleich})



Abb. A35: Messzelle, die in das FT-IR-Spektrometer eingesetzt wurde



Abb. A36: Vorrichtung zum Übertragen der Holzgasproben vom Glaskolben (links) in die Messzelle (rechts)

8 Redlichkeitserklärung

Ich bestätige, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet und verfasst zu haben. Sämtliche Textstellen, die nicht von mir stammen, sind als Zitate gekennzeichnet und mit dem genauen Hinweis auf ihre Herkunft versehen. Die verwendeten Quellen (gilt auch für Abbildungen, Grafiken u. ä.) sind im Literaturverzeichnis aufgeführt.

Ruswil, 30.10.2009

Roman Müller