

Björn Staiger

**Untersuchung stationärer und dynamischer  
Vorgänge bei der Teerentstehung in  
Biomassevergasern und Gasreinigungen  
mit Hilfe der kontinuierlichen Teeranalyse**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

**Untersuchung stationärer und dynamischer Vorgänge bei der  
Teerentstehung in Biomassevergäsern und Gasreinigungen  
mit Hilfe der kontinuierlichen Teeranalyse**

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik  
der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
Björn Staiger  
aus Tübingen

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. Klaus R.G. Hein  
Mitberichter: Professor Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff  
Tag der mündlichen Prüfung: 31. März 2010

Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD)  
der Universität Stuttgart

2010

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-329-0

D 93

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-329-0

## **Vorwort**

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart.

Die wissenschaftliche Betreuung erfolgte durch Herrn Professor Klaus R.G. Hein. Ich danke ihm für das entgegengebrachte Vertrauen, für die Förderung meiner Arbeit und die fachliche Unterstützung, sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts und die Übernahme des Hauptberichts.

Ebenso danke ich Herrn Professor Hartmut Spliethoff für die Unterstützung während der experimentellen Arbeiten an Einrichtungen der technischen Universität Delft, für das entgegengebrachte Interesse an meiner Dissertation und für die Übernahme des Mitberichts.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Roland Berger, der mir zu jeder Zeit für fachliche Diskussionen und praktische Hilfestellungen zur Verfügung stand und mir dabei stets konstruktive und kritische Anregungen gab.

Darüber hinaus trugen viele Mitarbeiter des Instituts zum Gelingen der Arbeit bei, insbesondere durch die Bereitstellung von Mess- und Versuchseinrichtungen sowie durch die Mithilfe bei der Durchführung vieler aufwändiger Experimente. An erster Stelle nenne ich die Herren Diplom-Ingenieure (FH) Jürgen Sprich und Joachim Kiess und bedanke mich bei ihnen für ihren unermüdlichen Einsatz beim Betrieb und bei der Instandhaltung des Teeranalysators während der experimentellen Arbeiten am IVD, aber auch für ihre Bereitschaft, mich auf den zahlreichen Reisen zu den überwiegend im Ausland gelegenen Vergaseranlagen, an denen Messungen stattfinden sollten, zu begleiten. Besonderer Dank gilt auch dem Werkstattmeister Herbert Höll und seinen Mitarbeitern mit ihrer schier unerschöpflichen Kreativität und Erfahrung bei der Konstruktion und Herstellung der technischen Einrichtungen. Ich danke ebenfalls den „guten Geistern“ des IVD für die Hilfe bei der Erfüllung vielerlei administrativer Aufgaben. Nicht vergessen möchte ich an dieser Stelle Frau Hassler, die den Abschluss meiner Promotion leider nicht mehr erlebt hat.

Hervorzuheben ist das äußerst angenehme Arbeitsklima am IVD, welches nicht nur durch einen kollegialen, mithin freundschaftlichen Umgang miteinander, sondern vor allem durch eine vorbehaltlose Kooperationsbereitschaft untereinander geprägt ist.

Herrn Heiller von der Firma Ratfisch Analysensysteme GmbH danke ich für die gute und unkomplizierte Zusammenarbeit.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie, bei meiner lieben Claudia und auch bei meinen Freunden dafür bedanken, dass sie mich auch während der schwierigen Phasen meiner Arbeit immerzu unterstützten und an das Gelingen glaubten.

Björn Staiger



## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Biomassevergasung zur dezentralen Strom-, Wärme- und Kraftstofferzeugung.....	3
2.1	Gasnutzung.....	3
2.2	Vergaserbauarten.....	8
2.2.1	Festbettvergaser.....	9
2.2.2	Wirbelschichtvergaser.....	11
2.2.3	Mehrstufige Vergaser.....	12
2.3	Gasreinigung .....	12
2.4	Die Definition und die Entstehung des Teers.....	15
2.4.1	Zusammensetzung von Holz und anderen Biomassen.....	15
2.4.2	Teerbildung bei der thermischen Umwandlung von Biomasse .....	17
2.4.3	Teere - Definition und chemische Eigenschaften.....	24
3	Messtechnische Bestimmung von Teeren .....	30
3.1	Diskontinuierlich arbeitende Teeranalysemethoden .....	30
3.1.1	Solid Phase Adsorption Methode der Königlich Technischen Hochschule Stockholm.....	34
3.1.2	Nasschemische Methode der VTT/Finnland.....	35
3.1.3	Nasschemische Methode nach vorläufigem CEN Standard (Tar protocoll) .....	36
3.2	Methode zur kontinuierlichen Teermessung des IVD.....	39
3.2.1	Prinzip der kontinuierlichen Teermessung.....	40
3.2.2	Anforderungen an den Detektor .....	41
3.2.3	Der Flammenionisationsdetektor .....	41
3.2.4	Hydraulische Realisierung der Differenzteermessung .....	45
4	Weiterentwicklung und Bewertung der kontinuierlichen Teermessung .....	48
4.1	Nachteile der existierenden Teermessverfahren .....	48
4.2	Vergleichende Bewertung der kontinuierlichen Teermessung gegenüber anderen Messverfahren .....	50
4.2.1	Vergleichsmessungen mit der CEN Methode .....	50
4.2.2	Vergleichsmessung mit der VTT-Methode.....	52
4.2.3	Vergleich mit der SPA Methode .....	54
4.3	Geräteaufbau des Teeranalysators TA 120-3 mit drei Probeschleifen.....	56

4.4	Betrieb des Teeranalysators TA 120-3.....	59
5	Untersuchung von Versuchsanlagen und Anlagenkomponenten.....	66
5.1	Experimentelle Studien an der elektrischen beheizten Wirbelschichtanlage ELWIRA des IVD.....	66
5.1.1	Reinigung von Holzgas mittels Gaswäsche .....	67
5.1.2	Abbau von Teeren in einem Plasmagenerator.....	70
5.1.3	Experimente zur Erzeugung wasserstoffreicher Produktgase.....	72
5.2	Der zweistufige Vergaser „Viking“ .....	74
5.3	Der 2 MW Versuchs-Wirbelschichtvergaser von TPS Termiska Processer .....	77
5.4	200 kW Gleichstrom-Festbettvergaser.....	80
5.5	1,5 MW Druckwirbelschichtvergasung mit keramischen Filter .....	82
6	Einsatz des Teer-Analysators an industriellen Vergaseranlagen .....	86
6.1	Atmosphärischer Wirbelschichtvergaser mit thermischer Gasnutzung in einem Kohlekessel .....	86
6.2	Atmosphärische Wirbelschicht zur Vergasung von Klärschlamm.....	89
6.3	Gaserzeugung mit dem mehrstufigen „Carbo-V <sup>®</sup> “-Verfahren.....	92
6.4	Gegenstromvergaser-Heizkraftwerk in Haboøre.....	95
7	Zusammenfassung und Ausblick .....	99
7.1	Entwicklung des kontinuierlich messenden Teeranalysators TA 120-3 .....	99
7.2	Vergleich des Teeranalysators mit anderen Messmethoden .....	100
7.3	Messungen an existierenden Vergasern und Teerabscheidern.....	100
7.4	Ausblick .....	103
	Anhang .....	104
	Literaturverzeichnis.....	133

## In der Arbeit verwendete Abkürzungen

AER	Absorption Enhanced Reforming
BCO	Bio crude oil
Btl	Biomass-to-liquids
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
ELWIRA	Elektrisch beheizte Wirbelschichtanlage
ESP	Electrostatic Precipitator
FID	Flammenionisationsdetektor
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe
FT	Fischer-Tropsch
GC	Gas Chromatograph
GUD	Gas und Dampf
HC	Hydrocarbons
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IVD	Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LCV	Low calorific value
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MS	Massen Spektroskopie
PAH	Polyaromatic Hydrocarbons
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
RDF	Residues derived fuel
REF	Recycling-Fuel
RME	Rapsölmethylester (Biodiesel)
RPS	Rotating Particle Separator
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
SPA	Solid Phase Absorption
SWS	Stationäre Wirbelschicht
VOC	Volatile organic carbon
wf	wasserfrei
ZWS	Zirkulierende Wirbelschicht

## Tabellenverzeichnis

2.1:	Einspeisevergütung für Strom aus Biomasse und Kraftwärmekopplung.....	4
2.2:	Anforderungen von Gasmotoren und Turbinen an die Gasqualität .....	6
2.3:	Zusammenstellung von Teerabscheidern .....	13
2.4:	Zusammensetzung verschiedener Biomassen, prozentualer Massenanteil .....	15
2.5:	Dissoziationsenergien verschiedener Bindungen.....	20
2.6:	Chemische und physikalische Eigenschaften beispielhafter Teerbestandteile .....	25
3.1:	Verschiedene Teermessverfahren.....	33
3.2:	Anforderungen an das Messverfahren.....	40
3.3:	Einfluss der Bindungsart auf das Ansprechverhalten des FIDs .....	44
3.4:	Responsefaktoren einiger Kohlenwasserstoffe .....	44
3.5:	Mit einem GC-FID ermittelte Responsefaktoren .....	45
4.1:	Betriebsbedingungen während der Vergleichsmessung.....	50
4.2:	Versorgungs- und Betriebsmittel zum Betrieb des Teeranalysators .....	58
4.3:	Vordrücke und Verbrauchswerte der Betriebsgase .....	60
4.4:	Stoffwerte für Methan und Propan.....	63
4.5:	Betriebsparameter.....	63
5.1:	Produktgaszusammensetzung.....	75
5.2:	Ergebnisse der Teermessung am Festbettvergaser.....	82
5.3:	Ergebnisse der Teermessung an der 1,5 MW Wirbelschichtvergasung.....	84
6.1:	Qualität des gereinigten Produktgases .....	97

## Abbildungsverzeichnis

2.1: Historischer Gegenstromholzvergaser der Firma Imbert .....	8
2.2: Funktioneller Aufbau von Festbettvergasern .....	9
2.3: Aufbau von Wirbelschichtvergasern .....	11
2.4: Prinzip des mehrstufiger Vergasers „Viking“ .....	12
2.5: Aufbau der Cellulose.....	16
2.6: Phenylpropanderivate als Grundbausteine des Lignins .....	16
2.7: Strukturschema von Buchenholzlignin .....	17
2.8: Mechanismus der Pyrolyse von Biomasse .....	19
2.9: Entgasungsrate fossiler und biogener Brennstoffe.....	22
2.10: Temperatureinfluss auf die Gaszusammensetzung .....	23
2.11: Luftzahleinfluss auf die Gasfreisetzung.....	23
2.12: Heizwert des Produktgases verschiedener Biomassen in Abhängigkeit der Luftzahl ....	23
2.13: Chemische Struktur von beispielhaften Teerkomponenten .....	26
2.14: Sättigungskonzentrationen einiger Teerkomponenten in Stickstoff .....	28
3.1: Aufbau des Gaschromatographen .....	32
3.2: Gaschromatographische Teeranalyse am Beispiel eines Vergasungsversuch von Buchenholz bei 700°C.....	32
3.3: SPA-Probenahme .....	34
3.4: Anordnung zur Probennahme von Teeren .....	35
3.5: Anordnung zur Bestimmung der schweren Teere.....	36
3.6: Anordnung nach vorläufigem CEN Standard .....	37
3.7: Probenaufbereitung und Analyse bei der Methode nach Tar protokoll .....	37
3.8: Detektierbarkeit der Teersubstanzen mit der gravimetrischen Verdampfungs- analyse und der GC-Analyse.....	38
3.9: Grundidee der Differenzteermessung.....	41
3.10: Aufbau eines Flammenionisationsdetektors .....	43
3.11: Schaltung mit einem Detektor und sequentieller Analyse .....	47
3.12: Hydraulische Realisierung mit einem Sechs- und einem Achtportventil .....	47
4.1: Vergleichsmessungen an der Versuchsanlage ELWIRA .....	51
4.2: Vergleich der Messung mit der VTT-Methode und dem TA 120-3 .....	52
4.3: Vergleichsmessung im Kraftwerk Lahti .....	54
4.4: Vergleichsmessung mit der SPA Methode.....	55
4.5: Vergleich mit der SPA Methode am Flugstromvergaser des IVD.....	56
4.6: Flussdiagramm des Teeranalysators.....	57

4.7: Blick in den Ofenraum des Teeranalysators TA 120-3 .....	59
4.8: Signalverlauf bei der Messung mit Methan und von Holzgas .....	62
4.9: Probenahme und Analyse in schneller Abfolge am Beispiel von Zigarettenrauch .....	64
5.1: Elektrisch beheizte Wirbelschichtanlage ELWIRA .....	68
5.2: Teergehalt im Rohgas der ELWIRA bei verschiedenen Parametereinstellungen, gemessen mit dem TA 120-3 .....	69
5.3: Teerkonzentrationen vor und nach der Gaswäsche, Bettmaterial Dolomit, gemessen mit der CEN Methode .....	69
5.4: Reinigungsleistung des Plasmagenerators im Produktgas der ELWIRA.....	71
5.5: AER-Prozess zur Erzeugung wasserstoffreicher Gase.....	72
5.6: Produktgaszusammensetzung und Teergehalt bei der absorptionsunterstützten Wasser- dampfvergasung (AER) von Holz in der ELWIRA .....	73
5.7: Der AER-Prozess mit abwechselnder Absorptions- und Desorptionsphase .....	73
5.8: Zweistufiger Vergaser „Viking“ .....	75
5.9: Teer- und HC-Konzentrationen im Reingas des „Viking“-Vergasers .....	76
5.10: Abbaurate von Teer bei der Verwendung von Dolomit in einer Laborwirbel- schichtanlage .....	78
5.11: Die 2 MW Wirbelschichtanlage von TPS .....	79
5.12: Ergebnisse der Teermessung an der 2 MW Wirbelschichtversuchsanlage vor und nach dem Teercracker .....	80
5.13: Fließbild des 200 kW Gleichstrom-Festbettvergasers .....	81
5.14: Vereinfachtes Schema der stationären Druckwirbelschichtanlage der technischen Universität Delft .....	83
5.15: Ergebnisse der Teermessung .....	84
6.1: Schema der Gesamtanlage in Lahti .....	87
6.2: Verlauf einer Teermessung im Wirbelschichtvergasers des Kraftwerks Lahti .....	88
6.3: Verfahrensschema der Klärschlammvergasung in einer stationären Wirbelschicht .....	91
6.4: Teerkonzentrationsmessungen vor und nach dem Vorlagebehälter.....	92
6.5: Das mehrstufige Carbo-V <sup>®</sup> -Verfahren .....	93
6.6: Ergebnis der Teermessung an der Carbo-V <sup>®</sup> -Anlage.....	94
6.7: Fließbild der Gegenstromvergasungsanlage in Harboøre .....	96
6.8: Ergebnis der Teermessung im Roh- und Reingas des Gegenstromvergasers .....	98
7.1: Gemessene Teerkonzentration an verschiedenen Anlagentypen .....	102
7.2: Reduktionsraten der untersuchten Gasreinigungstechniken .....	103

## Abstract

Biomass is an option to use renewable energy for the generation of heat, power and secondary fuels to substitute fossil fuels. The thermochemical gasification is an alternative technology to conventional biomass combustion. Gasification technology can generate power with high efficiency even in small scale power plants. It gives the option to produce gaseous and liquid fuels or basic chemicals from solid biomass.

The major obstacle for the application of biomass gasification is the high tar content of the generated gas. A number of different approaches in gasification and gas cleaning systems has been developed in the past. However, tar production in the gasification process and incomplete removal of tars by the gas cleaning systems are still problems preventing the technical and economical breakthrough of the biomass gasification technology. Due to these problems the determination of the tar content is important in terms of research as well as in industrial application. The established tar analysis methods are based on wet chemical sampling and GC-analysis. They are able to give detailed information about the different tar species existing in the gas. However, realtime process monitoring by measuring tars continuously is not possible up to now.

An online tar measurement method has been developed at the Institute of Process Engineering and Power Plant Technology (IVD) of the University of Stuttgart. The method is based on the comparison of the total hydrocarbon content in the hot gas and the corresponding value of the gas with all condensable tars removed. The hydrocarbon levels are measured by a flame ionization detector. The difference in the hydrocarbon levels corresponds with the tar concentration in the producer gas. The measurement system allows a sequential sampling from two sampling points, i.e. the producer gas before and after the gas cleaning system. One complete sampling and analysis run lasts two minutes, allowing a quasi online analysis of the tar concentration. This allows a continuous process monitoring.

Different types of gasifiers, such as fixed bed gasifiers or fluidised bed gasifiers in laboratory, pilot- or industrial scale have been investigated with the online measuring system. Biomass in the form of pellets and wood chips was used as well as special fuels like sewage sludge or RDF. Experiments have been done by sampling in the raw gas of gasifiers as well as in the clean gas. This was in order to evaluate the performance of the tar analyser on the one hand and to increase the knowledge about the dynamics of tar generation in gasification processes and of tar reduction in gas cleaning devices on the other hand. The results of the measurements showed variable tar concentrations in a range of a few milligrams up to about 40 g/m<sup>3</sup>.

Validation with other tar analysing methods was carried out to detect correspondence and differences. This allows the interpretation of the obtained results. The thesis gives a successful demonstration of the online Tar-Analyser being a suitable instrument to be used in research and industry and finally to help to improve gasifier technology.

# 1 Einleitung

Angesichts der Notwendigkeit, den Verbrauch fossiler Energieträger zu reduzieren, stellt die Verwendung der Biomasse als kohlenstoffhaltiger Energieträger eine vielversprechende Option dar. Diese Notwendigkeit ergibt sich aus der Endlichkeit der fossilen Energieressourcen und aus den lokalen und globalen Auswirkungen auf die Umwelt durch deren energetische Nutzung. Die Vorlage des offiziellen Berichts des Weltklimarats IPCC im Jahr 2007 führte zu einer Intensivierung der Diskussion um den Ausbau erneuerbarer Energien auf nationaler sowie internationaler Ebene.

Vor diesem Hintergrund wurde in der Bundesrepublik Deutschland das Erneuerbare Energien Gesetz, kurz EEG, verabschiedet [1]. Ziel dieses Gesetzes ist insbesondere die Förderung der Stromerzeugung auf der Basis erneuerbarer Energien. Das Gesetz verpflichtet die Stromproduzenten zur Abnahme und Einspeisung regenerativ erzeugten Stroms zu festgeschriebenen Vergütungssätzen. In der Folge entstanden in den letzten Jahren vermehrt Kraftwerksanlagen, in denen Biomasse als Brennstoff eingesetzt wird. Hierbei handelt es sich größtenteils um konventionelle Dampfkraftwerke kleineren Maßstabs.

Eine Alternative zur Verbrennung der Biomasse stellt die thermochemische Biomassevergasung dar. Diese Technik verspricht, besonders im kleinen Maßstab, höhere Wirkungsgrade als die konventionelle Dampftechnik. Sie eröffnet zudem weitere Möglichkeiten der Biomassenutzung, wie zum Beispiel die Umwandlung der Biomasse in synthetische Kraftstoffe.

Die Technik der Biomassevergasung ist jedoch mit bislang ungelösten Problemen behaftet. Das zentrale Problem ist die Entstehung von so genannten Teeren. Diese verursachen vielfältige Probleme in der Anlagentechnik. In der Vergangenheit wurden bereits vielfältige Anstrengungen zur Bewältigung der Teerproblematik unternommen. Die Bandbreite reicht von wissenschaftlichen Grundsatzuntersuchungen über die Teerentstehung bis hin zur technischen Entwicklung von Anlagen und Anlagenkomponenten im industriellen Maßstab.

Um die Teergehalte in Produktgasen bestimmen zu können, wurde von verschiedenen Forschungsinstitutionen eine Reihe von chemischen Analyseverfahren entwickelt. Die Bestimmung des Teergehalts erfolgt dabei grundsätzlich in zwei zeitlich und örtlich getrennten Schritten, nämlich der Probenahme vor Ort und der späteren Analyse im Labor. Auf diese Weise können die im Gas vorhandenen Teerspezies detektiert und mehr oder weniger genau quantifiziert werden.

Um darüber hinaus dynamische Vorgänge beim Betrieb von Vergasungsanlagen messtechnisch erfassen zu können, wurde ein kontinuierlich arbeitendes Messverfahren entwickelt.

Mit Hilfe des Verfahrens ist es möglich, den Gehalt an Teeren als kondensierbare Kohlenwasserstoffe sehr schnell zu bestimmen. Inhalt und Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines praxisorientierten Messgeräts zur kontinuierlichen Bestimmung von veränderlichen Teerkonzentrationen in Synthesegasen auf Basis der am IVD entwickelten Methode der Differenzteermessung. Mit Hilfe des Messgeräts sollten neue Möglichkeiten bei der Durchführung der notwendigen technischen Entwicklungsarbeit an Vergasungs- und Gasaufbereitungsanlagen eröffnet werden.

Im Verlauf der Arbeit wurden daher vielfältige Versuche und Messungen an Anlagen und Anlagenkomponenten durchgeführt. Auf diese Weise wurde zunächst das Messgerät schrittweise verbessert. Schließlich wurde die bis dahin nur wenig bekannte Dynamik bei der Entstehung der Teere und bei der Behandlung der teerhaltigen Gase untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können einen wesentlichen Beitrag zur Einführung der Vergasungstechnologie zur Marktreife und zu ihrem wirtschaftlichen Durchbruch leisten.

## **2 Biomassevergasung zur dezentralen Strom-, Wärme- und Kraftstoff-erzeugung**

Bei der thermochemischen Vergasung von Biomasse entsteht das Produkt- oder Synthesegas. Ziel ist die Erzeugung von heizwertreichen Gasen mit möglichst hohen Anteilen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht eine Reihe hochsiedender Kohlenwasserstoffe, welche im Folgenden als Teere bezeichnet werden.

Das Produktgas lässt sich auf verschiedene Art und Weise zur reinen Wärmeerzeugung oder zur kombinierten Wärme- und Stromerzeugung nutzen. Darüber hinaus kann es in flüssige Kraftstoffe oder sonstige chemische Produkte wie Methan oder Methanol umgewandelt werden. Im Folgenden werden zunächst die verschiedenen Möglichkeiten der Gasnutzung und der Gaserzeugung erläutert. Vor diesem Hintergrund wird am Ende des Kapitels auf die Definition und die Entstehung des Teers eingegangen.

### **2.1 Gasnutzung**

#### *Thermische Nutzung*

Bei der rein thermischen Nutzung in Kraftwerken oder in Feuerungen in der Kalk-, Zement- oder Glasindustrie werden die geringsten Anforderungen aller denkbaren Nutzungen an die Gasqualität gestellt. Das Temperaturniveau wird auf dem Wege von der Gaserzeugung bis zu dessen Nutzung im Kessel möglichst hoch gehalten, um die sensible Wärme im Gas ausnützen zu können. Dadurch wird gleichzeitig die Kondensation von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen vermieden. Auf eine Gasreinigung kann daher in der Regel verzichtet werden. Durch Vorschalten eines Vergasers können so auch bestehende, zuvor gas- oder ölgefeuerte Kessel mit Biomasse betrieben werden. Neben der vollständigen Umstellung kann auch eine Zufeuerung realisiert werden. Diese Möglichkeit wird bei kohlestaubgefeuerten Dampfkesseln genutzt und stellt eine interessante Alternative zur direkten Mitverbrennung von Biomassen in konventionellen Kraftwerken dar. Die Eigenschaften der Biomasse sind sowohl wegen ihres Ascheschmelzverhaltens als auch wegen ihrer chemischen Zusammensetzung problematisch und verursachen bei hohen Temperaturen, wie sie in Kraftwerksfeuerungen herrschen, Verschmutzungs- und Korrosionsprobleme [2]. Da die Asche bei der vorgeschalteten Vergasung im Vergaser verbleibt, treten diese Probleme hier nicht auf. Die Zufeuerung des Gases ist technisch einfach realisierbar und das Gas kann zudem als Stufenbrennstoff bei Reburning-Systemen zur Stickoxidemissionsminderung eingesetzt werden [3][4]. Anstelle der allgemein üblichen dezentralen Nutzung der Biobrennstoffe lassen sich

diese mit Hilfe eines vorgeschalteten Vergasers hervorragend in Großanlagen einsetzen. Der Vorteil von Großanlagen gegenüber dezentralen Anlagen ist die höhere energetische Effizienz und die geringeren Investitions- und Betriebskosten. Besonders in Skandinavien wurde diese Art der Produktgasnutzung vorangetrieben [5]. Ein Beispiel für eine bestehende Anlage ist das konventionelle Braunkohlekraftwerk mit vorgeschalteter Wirbelschichtvergasung im finnischen Lahti [6].

### *Direkte Stromerzeugung*

Zur Stromerzeugung in dezentralen Einheiten kommen derzeit Kolbenmotoren mit interner Verbrennung oder Turbinen, zukünftig auch Brennstoffzellen in Frage. Kolbenmotoren mit interner Verbrennung sind entweder fremdgezündete Gasmotoren nach dem Otto-Prinzip oder Zündstrahlmotoren, die nach dem Dieselpinzip arbeiten. Bei Motoren bis 5 MW sind Wirkungsgrade bis zu 40 % erreichbar, sie liegen also etwa im Bereich des konventionellen Dampfprozesses mittelgroßer Anlagen. Vorteilhaft ist hier, dass sich die Abwärme ohne Beeinflussung des elektrischen Wirkungsgrades nutzen lässt, während dieser bei der Wärmeauskopplung aus dem Dampfkreislauf gegenüber dem reinen Kondensationsbetrieb absinkt. Die Einspeisevergütungen für Strom aus Biomasse sowie die Zuschläge für die Wärmeauskopplung [7] sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

**Tabelle 2.1:** Einspeisevergütung für Strom aus Biomasse und Kraftwärmekopplung

Leistungsgröße und Nutzung	Vergütung
Bis 150 kW <sub>el</sub>	11,5 ct/kWh
150 bis 500 kW <sub>el</sub>	9,9 ct/kWh
500 bis 5000 kW <sub>el</sub>	8,9 ct/kWh
Über 5000 kW <sub>el</sub>	8,4 ct/kWh
Nutzung von Waldrestholz	4 bis 6 ct/kWh zusätzlich
Erzeugung von KWK-Strom	2 ct/kWh zusätzlich
Erzeugung von KWK-Strom und Leistung kleiner 5000 kW <sub>el</sub>	2 ct/kWh zusätzlich

Der geringere Heizwert des Produktgases führt zu geringeren motorischen Leistungen als beim Erdgasbetrieb, die Leistungseinbuße beträgt etwa 40 %. Daher kommen meist Turbomotoren zum Einsatz. Für die Klopffestigkeit des Gases ist der Wasserstoffanteil von entscheidender Bedeutung. Je größer der Wasserstoffanteil ist, desto niedriger ist die

Methanzahl, welche ein Maß für die Klopfestigkeit des Brenngases, entsprechend der Oktanzahl beim Benzin, darstellt. Die Methanzahl limitiert das Verdichtungsverhältnis, das zur Erzielung eines hohen thermodynamischen Wirkungsgrades und einer hohen Leistungsdichte möglichst hoch sein soll. Um die Emissionsgrenzwerte einzuhalten, werden die Motoren mit einer Luftüberschusszahl  $\lambda$  von 1,6 bis 1,8, also extrem mager, betrieben. So kann eine Reduzierung der Verbrennungstemperaturen erreicht werden, was die Einhaltung von Stickoxidgrenzwerten ermöglicht. Da das Brenngas viel CO enthält, bekommt der durch die Überschneidung der Ventilsteuerzeiten bedingte Gasschlupf Bedeutung. Eine katalytische oder thermische Nachbehandlung des Abgases ist daher meist erforderlich [8].

Zündstrahlmotoren arbeiten thermodynamisch nach dem Dieselfverfahren, besitzen jedoch zusätzlich auch eine Gas-Regelstrecke. Zusätzlich zum Gasgemisch wird ein variabler Anteil von Diesel oder Rapsölmethylester, kurz RME, eingespritzt. Dieser Anteil an flüssigem Brennstoff kann zwischen 10 % und 100 % variiert werden. Das bringt den Vorteil mit sich, dass der Zündstrahlmotor notfalls auch bei Ausfall der Gaserzeugungsanlage mit voller Leistung gefahren werden kann. Der Wirkungsgrad von Zündstrahlmotoren kann bis zu 38 % betragen und ist besonders im Teillastbetrieb höher als bei Ottomaschinen.

Motoren mit interner Verbrennung stellen hohe Anforderungen an die Gasqualität bezüglich Teer- und Partikelbeladung. Besonders Teer führt zu Ablagerungen in der Motorenperipherie, also in der Ansaugstrecke, im Turbolader, auf den Ventilen und sogar in den Zylindern. Teer und Partikel führen zu einer Ölverschlechterung, was mechanischen Verschleiß an den Lagern und den Zylinderwänden verursacht und verkürzte Wartungsintervalle erforderlich macht.

Für größere Einheiten kommt die Gasturbine als Wärmekraftmaschine in Frage [9]. Problematisch ist die Kondensation des Teers in der Verdichterstufe. Wird für die Gaserzeugung ein druckaufgeladener Vergaser verwendet, entfällt dieses Problem. Da die Turbinen jedoch empfindlich auf Staubbeladung reagieren, das Temperaturniveau zwischen Gaserzeuger und Turbinenbrennkammer gleichzeitig jedoch hoch gehalten werden muss, ist der Einsatz einer Heißgasfiltration notwendig [10][11]. Um höhere elektrische Wirkungsgrade zu erreichen, wird der Gasturbine ein Dampfprozess nachgeschaltet. Bei dieser Konfiguration, die auch als Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) bezeichnet wird, lassen sich theoretisch Wirkungsgrade von über 40 % erreichen [12]. Atmosphärisch betriebene [13] und druckaufgeladene [14] Wirbelschichtanlagen mit GUD-Prozess wurden im Rahmen von Demonstrationsprojekten realisiert, die kommerzielle Einführung scheitert bislang jedoch aus betriebswirtschaftlichen Gründen.

Mittlerweile findet auch die aus der Flugzeugtechnik stammende Kleinturbine Beachtung. Im Rahmen des EU Projektes TARGET [15] wurde eine Brennkammer für den Einsatz von Schwachgas (LCV-Gas) für Kleinturbinen entwickelt. Der Wirkungsgrad dieser Kleinturbinen ist mit etwa 20 % jedoch eher gering, eine kommerzielle Realisierung steht aus.

Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die Anforderungen verschiedener Arbeitsmaschinen und weiterer Anwendungen an die Gasqualitäten und zeigt demgegenüber die von unterschiedlichen Gaserzeugern zur Verfügung gestellte Qualität.

**Tabelle 2.2:** Anforderungen von Gasmotoren und Turbinen an die Gasqualität [16][17][18][19][42][79][85]

	Teer [g/m <sup>3</sup> ]	Partikel [g/m <sup>3</sup> ]	Lam. Flammen- Geschwindigkeit [cm/s]	NH <sub>3</sub> /HCN [mg/m <sup>3</sup> ]
Gasmotor	< 0,1	< 0,05	> 8	50-100
Turbine	< 0,005	< 0,03	-	10 - 30
Methanolsynthese	< 0,0001	< 0,00002		< 0,0001
Gleichstromvergaser	0,1-5	0,1 - 3		150 - 1000
Gegenstromvergaser	3-100	0,2 - 6	Erfüllt, wenn H <sub>2</sub> -	150 - 1000
Wirbelschichtvergaser	0,5 - 5	2 - 50	Gehalt > 7 %	150 - 1000
2-stufige Vergaser	< 0,1	0,1 - 3		150 - 1000

Die Brennstoffzellentechnologie verspricht noch höhere elektrische Wirkungsgrade von bis zu 50 %. Da Brennstoffzellen auf Brenngasverunreinigungen empfindlich reagieren, stellen sie jedoch auch höhere Anforderungen an das Produktgas. Konkrete Aussagen von Herstellerseite hierzu fehlen bislang, man geht jedoch von einem Faktor 10 hinsichtlich Teerbelastung, verglichen mit der motorischen Nutzung aus. Ausreichende Gasreinigung vorausgesetzt, kommen Schmelzkarbonatbrennstoffzellen (MCFC) und festkeramische Brennstoffzellen (SOFC) in Frage [20]. Diese tolerieren im Gegensatz zu anderen Brennstoffzellen ein wesentlich breiteres Brennstoffband, das heißt es tritt keine Vergiftung der Zelle auf, wenn beispielsweise CO, CO<sub>2</sub> oder Kohlenwasserstoffe im Brenngas enthalten sind [21]. Ein weiterer Grund dafür, dass die Kombination der SOFC mit einem Biomassevergaser vielversprechend ist, ist ihre hohe Betriebstemperatur, die das Auskondensieren von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen wie den Teeren vermeidet.

### *Synthetische Kraftstoffe*

Die Europäische Union will den Anteil biogener Kraftstoffe im Transportsektor erhöhen. Bis 2010 sollen sie einen Anteil von 5,75 % erreicht haben [22]. In Deutschland wurde die Richtlinie mit dem Biokraftstoffquotengesetz [23] in nationales Recht überführt. Derzeit werden herkömmlichen Kraftstoffen 7 % RME bzw. 5 % Bioethanol beigemischt. Eine gewisse Menge alternativer Kraftstoffe wird auch direkt an Tankstellen in Form von Pflanzenöl, Biodiesel und Bioethanol als E50 oder E85 angeboten oder findet Verwendung als Brennstoff in Blockheizkraftwerken, deren Betreiber dann in den Genuss der Einspeisevergütungen des EEG kommen. Die Bereitstellung dieser sogenannten Bio-Kraftstoffe der ersten Generation ist aufgrund der geringen Flächenerträge und der nur begrenzt zur Verfügung stehenden landwirtschaftlichen Flächen allerdings mengenmäßig begrenzt. In jüngster Vergangenheit wurden sie auch für den rasanten Preisanstieg für Agrarprodukte wie Weizen, Mais und Reis mitverantwortlich gemacht. Als Alternative zur Erzeugung von flüssigen Kraftstoffen aus Ölsaatpflanzen oder zucker- und stärkehaltigen Feldfrüchten wird die Umwandlung von lignocellulosehaltiger Biomasse in Flüssigkraftstoffe angesehen. Neben der Möglichkeit der Verzuckerung und anschließender mikrobiologischer Ethanol synthese wird an der Umwandlung der Biomasse in einen synthetischen Dieselmotorkraftstoff mit Hilfe der thermochemischen Vergasung und der Fischer-Tropsch Synthese (FT) gearbeitet [24]. Dieses Verfahren wurde in Deutschland zur Umwandlung von Kohle in Flüssigkraftstoffe bereits in den 30er Jahren angewendet. Die größten Anlagen zur Kohleverflüssigung befinden sich gegenwärtig in Sasolburg, Südafrika, da aufgrund der internationalen Handelsbeschränkungen gegen das Apartheidregime Mangel an Treibstoffen herrschte und versucht wurde, dieses Defizit durch heimische Kohle zu beseitigen. Bei der Fischer-Tropsch Synthese wird ein Synthesegas mit eisen- oder kobalthaltigen Katalysatoren in paraffinische Kohlenwasserstoffe umgesetzt.



Die Gleichung 2.1 zeigt, dass für die FT Synthese-Reaktion ein H/C Verhältnis von 4 anzustreben ist. Dies kann durch geeignete Vergasungsverfahren und Gaskonditionierung, die Wasser-Gas-shift Reaktion, erreicht werden.

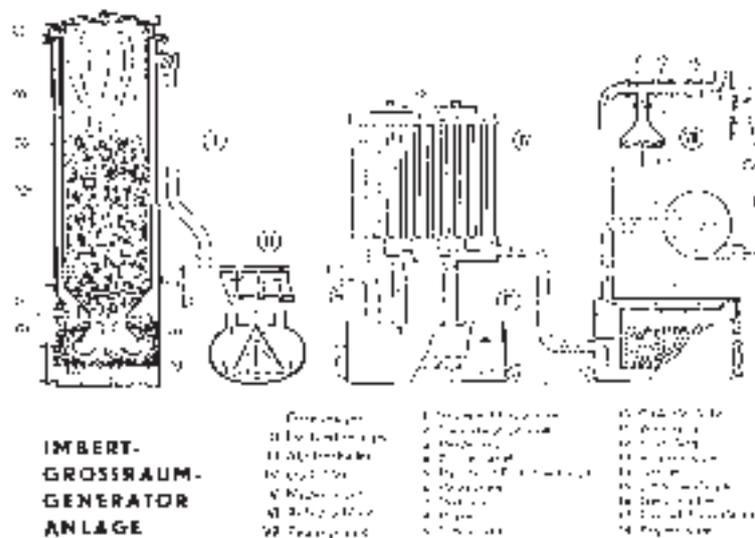


Besonderes Augenmerk ist auf die Gasreinigung zu legen, da vor allem Schwefel und Stickstoffverbindungen als Katalysatorgifte wirken. Die FT-Produkte, gasförmige, flüssige und wachsartige Kohlenwasserstoffe, werden in weiteren Veredelungsschritten wie Hydrocrackung und Destillation in die gewünschten Produkte umgewandelt [25][26]. Die Automobilindustrie verspricht sich Fortschritte bei Effizienz und Emissionsverhalten der Motoren durch synthetische Kraftstoffe, da deren chemische Zusammensetzung gezielt beeinflussbar ist und diese weniger Verunreinigungen enthalten [27].

Die Synthese von Methanol aus dem Produktgas stellt eine weitere Möglichkeit dar, Flüssigkraftstoffe aus Biomasse zu erzeugen [28][29]. Allerdings geht das Interesse seitens der Automobil- und Mineralölindustrie mehr in Richtung synthetischer Dieselkraftstoffe, da diese in konventionellen Motoren ohne größere Eingriffe einsetzbar sind und die Vielfalt der angebotenen Kraftstoffe an Tankstellen auf das heutige Maß beschränkt bleibt.

## 2.2 Vergaserbauarten

Bedingt durch das Streben nach Unabhängigkeit von Rohstoff- und Energieimporten in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts und durch den Brennstoffmangel nach Ende des Zweiten Weltkriegs wurde die Holzvergasung für den Antrieb von Kraftfahrzeugen, hauptsächlich von Lastkraftwagen und Ackerschleppern, genutzt [30]. Abbildung 2.1 zeigt den



**Abbildung 2.1:** Historischer Gegenstromholzvergaser der Firma Imbert [31]

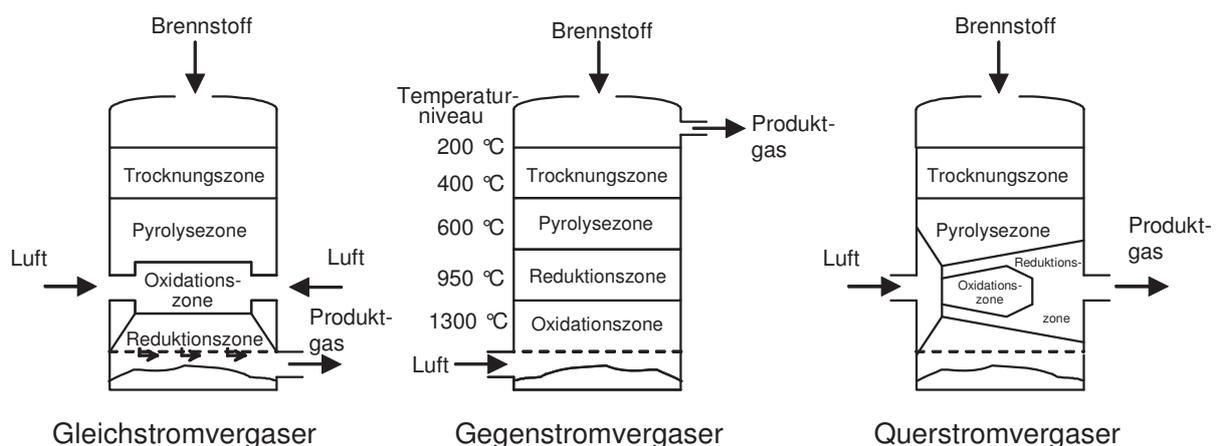
Imbertvergaser [31], der zum Beispiel in Ackerschleppern der Firma Lanz zum Einsatz kam und mit Buchenholzscheiten befeuert wurde.

Analog zur Verbrennungstechnik wurde eine Reihe von Vergasertypen entwickelt. Sie unterscheiden sich in Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser sowie einige sonstige Bauarten wie Drehrohr-, Flugstrom- oder mehrstufige Vergaser. Die Leistungsgrößen sind durch technische und wirtschaftliche Rahmenbedingungen beeinflusst. In Europa sind derzeit etwa 100

Anlagen zur Stromerzeugung in Betrieb. Die meisten Anlagen sind Versuchs- bzw. Demonstrationsanlagen und weisen nur kleine elektrische Leistungen auf. Ein Viertel der Anlagen hat eine Leistung zwischen  $150 \text{ kW}_{\text{el}}$  und  $20 \text{ MW}_{\text{el}}$  und nur ein verschwindend kleiner Teil besitzt eine noch größere Leistung. Anlagen mit größeren Leistungen als  $20 \text{ MW}_{\text{el}}$  fallen jedoch nicht mehr in das EEG und kommen daher nicht in den Genuss garantierter Stromeinspeisevergütungen. Dennoch geht die Entwicklung aufgrund der Gesetzmäßigkeiten der „Economy of Scale“ hin zu größeren Anlagen.

## 2.2.1 Festbettvergaser

Festbettvergaser bestehen aus einem stehenden Reaktor, der von einer Schüttung stückigen Brennstoffes abwärts durchwandert wird. Die Schüttung wird von einem Vergasungsmittel durchströmt. Bei diesen Anlagen handelt es sich in der Regel um Luft. Je nach der Vergasungsmittel- bzw. Produktgasstromrichtung unterscheidet man Gegenstrom- und Gleichstromvergaser. Oft finden sich auch die Bezeichnungen „aufsteigende Vergasung“ für Gegenstromvergaser und „absteigende Vergasung“ für Gleichstromvergaser. Außerdem gibt es einige Sonderbauformen, welche bestimmte Eigenschaften der oben genannten verschiedenen Bauformen vereinen, wie den Querstromvergaser. Der funktionelle Aufbau von Festbettvergasern ist in Abbildung 2.2 dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Funktioneller Aufbau von Festbettvergasern

### *Gleichstromvergaser*

Beim Gleichstromvergaser wandert der Brennstoff wie das Vergasungsmittel von oben nach unten und durchläuft dabei die verschiedenen Zonen der Vergasung. Die Zugabe der Luft erfolgt im unteren Drittel. Der Reaktor verjüngt sich in diesem Bereich. Hier bildet sich die Oxidationszone aus. Unterhalb dieser Zone bildet sich ein Glutbett aus Koks, welches die Reduktionszone bildet. Beim Passieren dieses Glutbetts werden die Pyrolyseprodukte teilweise aufgespalten. Dadurch sind die Bedingungen für ein teearmes Produktgas gegeben. Nachteilig am Gleichstromvergaser ist, dass das Produktgas den Reaktor mit einer sehr hohen Temperatur verlässt, was den Kaltgaswirkungsgrad mindert. Zudem entstehen in den verschiedenen Bereichen oft Inhomogenitäten in der Schüttung. Dabei bilden sich Kanäle, Brennstoffbrücken und kalte oder sehr heiße Zonen aus, worunter die Gasqualität und der Wirkungsgrad leiden.

In Gleichstromvergasern kommen vorwiegend grobe, stückige Brennstoffe zum Einsatz. Der maximal zulässige Wassergehalt beträgt etwa 20 %.

### *Gegenstromvergaser*

Die Richtung von Brennstoffstrom und Gasstrom ist hier entgegengesetzt. Das Vergasungsmittel wird durch den Rost in das Bett hinein gegeben. Wie beim Gleichstromvergaser durchläuft auch hier der Brennstoff sämtliche Zonen der Vergasung. Das Produktgas passiert jedoch nicht das heiße Glutbett, weshalb die hochmolekulare Teermoleküle nicht gecrackt werden. Ein Teil der Wärme wird an die Holzschüttung abgegeben, daher verlässt das Gas den Reaktor bei niedriger Temperatur. Ein Teil der Teere kondensiert bei der Abkühlung und wird in der Brennstoffschüttung zurückgehalten. Dennoch sind bei Gegenstromvergasern höhere Teerkonzentrationen zu erwarten.

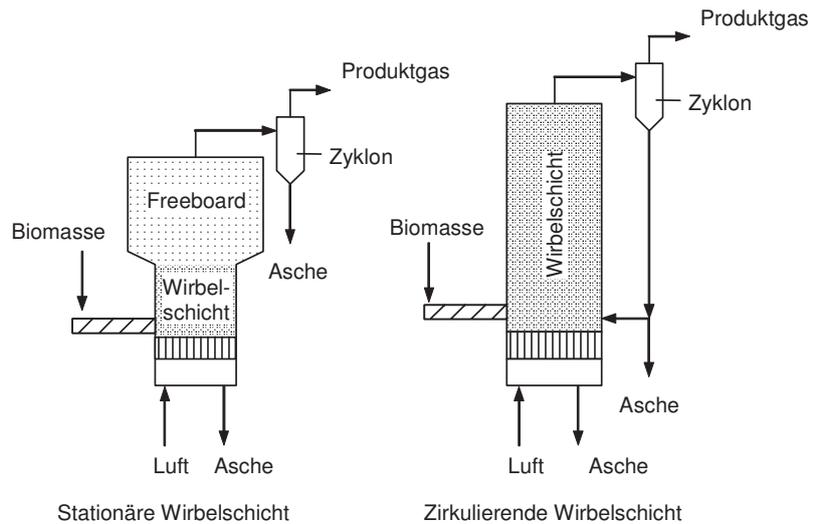
Die Wärmeabgabe an die Schüttung erlaubt den Einsatz feuchterer Brennstoffe bis etwa 40 % Wassergehalt. Auch bezüglich der Stückigkeit des Brennstoffs ist der Gegenstromvergaser flexibler.

### *Querstromvergaser*

Der Querstromvergaser stellt eine Mischform der oben beschriebenen Festbettvergasern dar. Sein Hauptvorteil ist die schnelle Anpassung an Lastwechsel. Auch hier passiert das Gas das Glutbett nicht und enthält daher viel Teer. Der Restkohlenstoffgehalt der Asche ist aufgrund der kleineren Reaktionszonen hoch. [32]

## 2.2.2 Wirbelschichtvergaser

Der Aufbau und die Funktionsweise der Wirbelschichtvergaser entspricht im Wesentlichen demjenigen der Wirbelschichtverbrennung [33], jedoch wird dem Reaktor keine Wärme entnommen. Der Wirbelschichtvergaser besteht aus einem zylindrischen Rohrreaktor, in dem der Brennstoff und ein Bettmaterial, beispielsweise Sand, durch einen von unten durch einen Düsenboden eintretenden Gasstrom mit genügend hoher Strömungsgeschwindigkeit fluidisiert wird. Bei der stationären Wirbelschicht wird das obere Ende des Reaktors zum sogenannten Freeboard erweitert. Hier verlangsamt sich die Strömung, wodurch eine Austragung des Wirbelbetts verhindert wird. Wird die Strömungsgeschwindigkeit so hoch, dass eine Austragung stattfindet, spricht



**Abbildung 2.3:** Aufbau von Wirbelschichtvergäsern

man von der zirkulierenden Wirbelschicht. Das ausgetragene Material wird in einem Zyklon abgeschieden und in den Reaktor zurückgeführt. Das Wirbelbett ist sehr homogen bezüglich Durchmischung, Temperaturverteilung und Wärme- und Stoffübergangsvorgängen. Es bietet daher sehr gute Bedingungen für den Vergasungsprozess. Die Gasproduktion ist sehr gleichmäßig hinsichtlich Gasmenge und Qualität. Die Gefahr der Teerbildung aufgrund von Totzonen besteht nicht. Da jedoch die Temperatur im Reaktor durch das Ascheschmelzverhalten von Biomasse limitiert ist, ist die thermische Aufspaltung der Teere gering. Die typische Vergasertemperatur liegt, wie bei Wirbelschichtverbrennungsanlagen, bei maximal 850°C. Es besteht jedoch die Möglichkeit spezielles Bettmaterial einzusetzen, welches eine katalytische Wirkung zur Teerreduzierung besitzt.

Der Brennstoffpartikeldurchmesser beträgt weniger als 40 mm um die Fluidisierung zu realisieren. Neben Holz können in der Wirbelschicht auch entsprechend aufbereitete halmgutartige Biomasse, RDF oder Klärschlamm verwendet werden.

### 2.2.3 Mehrstufige Vergaser

Durch die räumliche und teilweise auch zeitliche Trennung der verschiedenen Phasen der thermochemischen Umwandlung der Biomasse kann auf die Teilprozesse, insbesondere auf die Temperaturbedingungen, gezielt Einfluss genommen werden. Meist wird der Brennstoff in einer ersten Prozessstufe getrocknet und pyrolysiert. Dabei entstehen als Zwischenprodukte das Pyrolysegas und der Restkoks, welche dann weiter behandelt werden.

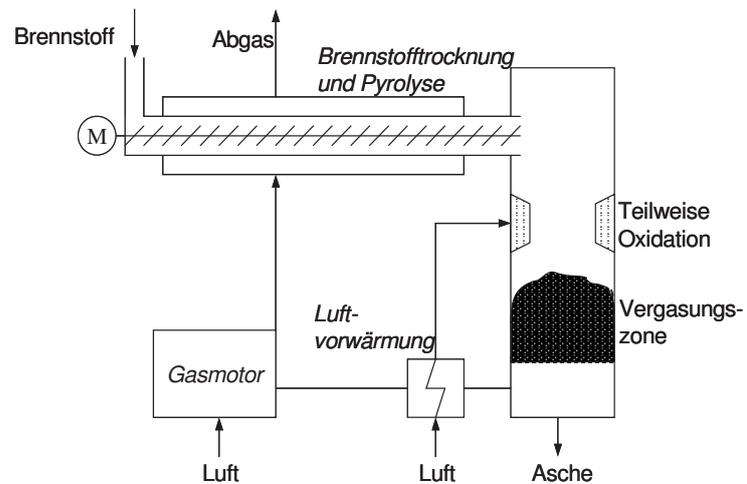


Abbildung 2.4: Prinzip des mehrstufiger Vergasers „Viking“

Stellvertretend für einen zweistufigen Vergaser ist in Abbildung 2.4 die schematische Darstellung einer Versuchsanlage der Technischen Universität Dänemark dargestellt [34], der „Viking“-Vergaser. Der Brennstoff wird hier in einer beheizten Schnecke getrocknet und pyrolysiert. Das Pyrolysegas und der Koks gelangen in einen zweiten Reaktor. Das Pyrolysegas wird unter Zugabe vorgeheizter Luft teilweise oxidiert und heizt den Reaktor auf über 1100°C. In der Vergasungszone wird der Koks in CO umgewandelt. Bei den hohen Temperaturen werden die Teere im Pyrolysegas und im Koksbett weitgehend zerstört.

Der Transport der Stoff- und Energieströme zwischen verschiedenen Anlagenteilen bedingt einen höheren Anlagenaufwand als bei den obengenannten Verfahren. Dafür ist eine höhere Gasqualität erzielbar, sodass die Gasreinigung einfacher ausgeführt werden kann. Weitere Beispiele für gestufte Vergasungsanlagen sind die von der Firma Choren Industries entwickelten CarboV<sup>®</sup>-Anlage [35][36], der „Blaue Turm“ in Herten [37] oder der IUTA Kombivergaser [38].

## 2.3 Gasreinigung

Da die Gasqualität hinsichtlich Teer und Partikelbelastung bei heutigen Vergasern in der Regel nicht ausreicht, muss eine Gasreinigung zwischen Gaserzeuger und Verbraucher vorgesehen werden. Investitions- und Wartungskosten tragen dabei entscheidend zu den Gesamtkosten bei. Bei der Abkühlung des Gases kondensieren die Teere und bilden Aerosole. Durch

die viskosen Eigenschaften der Teere sind sie schwer abzureinigen und können Filtereinheiten aufgrund der teilweise immensen Stoffströme in kurzer Zeit zusetzen. Tabelle 2.3 zeigt einige Gasreinigungstechniken und ihre Potentiale. Da die Werte unterschiedlichen Quellen entstammen und die physikalische und chemische Teerzusammensetzung sowie die Teerkonzentrationen stark variieren kann, sind direkte Vergleiche nur schwer möglich.

**Tabelle 2.3:** Zusammenstellung von Teerabscheidern [39][40][41]

	Temperatur [°C]	Teerminderung [%]
Schlauchfilter	200	25
Gewebefilter	200	50
Waschturm mit Wasser	50	25
Wäscher mit organischer Waschflüssigkeit (Diesel, RME, sonstige)	50	über 90
Sandbettfilter	20	95
Sägemehlbettfilter	50	10
Nasser Elektrofilter	50	60
Plasmaabscheider	300	n.a

Bei den meisten Abscheidetechniken entstehen Abfallprodukte. Um Kosten für deren Entsorgung zu vermeiden, sollten die Abfallströme in den Prozess zurückgeführt werden können. Eine gute Voraussetzung hierfür bietet das Auswaschen der Teere in einer organischen Flüssigkeit. So besitzt beispielsweise das Kraftwerk Güssing einen Wäscher mit Biodiesel als Waschflüssigkeit. Dieser wird schließlich im Dampferzeuger des Kraftwerks verfeuert, wobei der gelöste Teer kein Problem bei der Verbrennung darstellt. Ein anderes Konzept besteht darin, die kontaminierte Waschflüssigkeit als Brennstoff in Zündstrahl- oder Dieselmotoren zu verwenden. Auch hier sind keine Probleme durch den gelösten Teer zu erwarten. Erfahrungswerte stehen aber bislang aus.

Bettfilter mit Brennstoff als Bettmaterial stellen eine interessante Variante dar, da der abgeschiedene Teer mit dem Brennstoff wieder in den Reaktor zurückgeführt werden kann. Dabei muss auf die maximal zulässige Temperatur des Gases am Eingang des Filters geachtet werden, um keine vorzeitige Entgasung oder gar Entzündung des Brennstoffs zu provozieren. Die Abscheideleistungen sind leider eher gering. Auch besteht die Gefahr, dass sich im Filter abgeschiedene und wieder in den Reaktor eingebrachte Feinstäube aufkonzentrieren, was besonders bei Wirbelschichtreaktoren zu Problemen führt.

Beim Elektrofilter werden die Teilchen elektrostatisch aufgeladen und an einer Niederschlags Elektrode abgeschieden. Die Aufladung erfolgt durch Ionen und Elektronen, welche durch Sprühentladung an hochspannungsgeladenen Drähten als so genannte Korona entstehen. Beim Nasselektrofilter fließen die abgeschiedenen Teilchen zusammen mit kondensiertem Wasser ab. Im Heizkraftwerk Harboøre liegen bereits einige positive Betriebserfahrungen über die Teerabscheidung mittels Nasselektrofilter vor.

Zyklone werden vorwiegend zur Partikelabscheidung verwendet. Ein Teil der Teere wird dabei als Anlagerung an die Partikel mit abgeschieden. Eine interessante Variante stellt der Rotationspartikelabscheider dar. Inwiefern er sich für die Abscheidung aerosolförmiger Teere eignet, wird derzeit noch untersucht [42].

Die Gasreinigung mittels Plasma findet derzeit vorwiegend im Abluftbereich statt. Zwischen hochspannungsgeladenen Platten bildet sich ein Plasma aus, in dem Radikale gebildet werden. Ein bekannter Mechanismus funktioniert über die Ozonbildung, welches die Teere oxidiert [43]. Da im Produktgas wenig Sauerstoff vorhanden ist, geht der Weg hier über noch unbekannte Reaktionsmechanismen. Unklar ist bislang auch, welche Energiemengen, bezogen auf den Produktgasstrom, zur Erzeugung des Plasmas notwendig sind.

Die katalytische Umsetzung der Teere hat den Vorteil, dass keine Reststoffe entstehen und dass die chemische Energie des Teeres im Gas bleibt und so der energetischen Nutzung zur Verfügung steht. Die Katalysatoren, meist Teercracker genannt, können als monolytische Wabenstruktur oder als Fest- oder Wirbelbett ausgeführt sein. Als natürliche Katalysatoren werden Dolomit oder Kalkstein verwendet [44]. Bei Wirbelschichten können diese Materialien auch direkt im Vergasungsreaktor als Bettmaterial verwendet werden. Daneben zeigen Eisen und besonders Nickel katalytische Wirkung.

Die Teerkonversionsraten hängen stark von den Bedingungen ab. Sie können über 90 % betragen [45][46]. Betrachtet man die Anforderungen an die Reingasqualitäten, so sieht man, dass vor den Katalysator weitere Reinigungsstufen geschaltet werden müssen. Wird beispielsweise eine Maximalkonzentration von  $50 \text{ mg/m}^3$  gefordert, so dürfte das Rohgas bei einer 97,5-prozentigen Konversions- oder Abscheiderate nur  $2 \text{ g/m}^3$  Teer enthalten, was viele Vergaser bei weitem nicht gewährleisten. Problematisch ist auch die Deaktivierung der Katalysatoren durch Kohlenstoff und  $\text{H}_2\text{S}$ , daher muss das Gas vorher ausreichend entstaubt werden. Zudem sind die Kosten für solche Apparate sehr hoch, weshalb sie bislang kommerziell noch nicht im Einsatz sind.

## 2.4 Die Definition und die Entstehung des Teers

Um die Teerbildung aus Biomasse verstehen zu können, ist zunächst ihre molekulare Zusammensetzung und Struktur zu betrachten. Diese sind schließlich verantwortlich für die Eigenschaft der Biomasse, während der Pyrolyse oder der Vergasung Teere zu bilden.

### 2.4.1 Zusammensetzung von Holz und anderen Biomassen

Die verschiedenen Pflanzenarten unterscheiden sich in ihrer molekularen Zusammensetzung nur wenig. Der Aufbau der Pflanzenmasse aus Kohlendioxid und Wasser unter Zufuhr von Lichtenergie wird als Photosynthese bezeichnet:



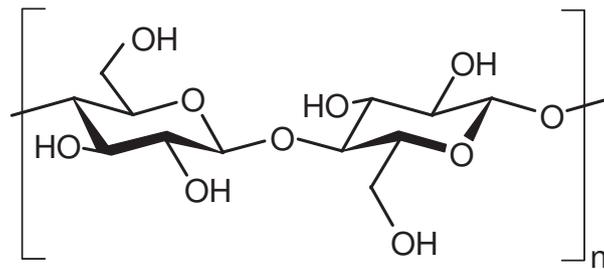
Aus den gebildeten Monosacchariden bildet die Pflanze schließlich Polysaccharide, darunter die drei Hauptbestandteile der Biomassen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Die Zusammensetzung verschiedener Biomassen ist in Tabelle 2.4 wiedergegeben.

**Tabelle 2.4:** Zusammensetzung verschiedener Biomassen, prozentualer Massenanteil [47][48]

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin
Nadelholz	44 - 50	20 - 22	18 - 30
Laubholz	40 - 50	26 - 28	22 - 26
Weizenstroh	38 - 40	17 - 24	6 - 21

#### *Cellulose*

Cellulose besteht aus Makromolekülen, gebildet aus bis zu 15000 Glukosebausteinen, die, jeweils um 180° verdreht, kettenförmig angeordnet sind. Die Ketten lagern sich teils kristallin, teils amorph strukturiert zu Mikrofibrillen aneinander. Die Alternierung der Ringebenen begünstigt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und van-der-Waals Kräfte. Die Fibrillen bilden die stabilen und elastischen Bauelemente der Zellwände. Die Struktur der Cellulose ist in Abbildung 2.5 zu sehen.



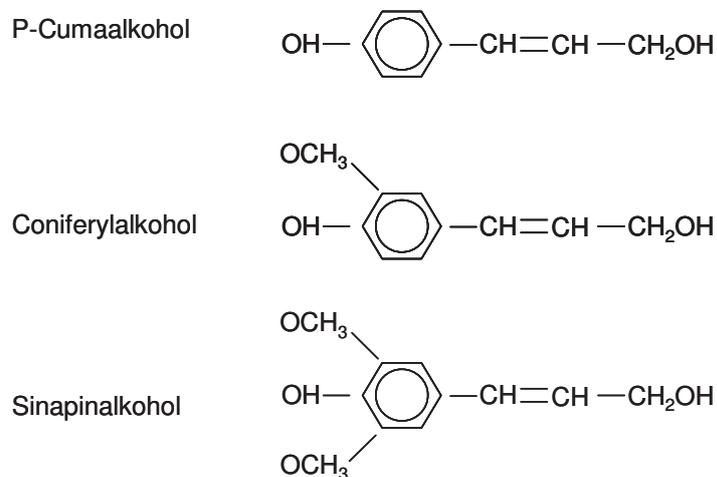
**Abbildung 2.5:** Aufbau der Cellulose

### *Hemicellulose*

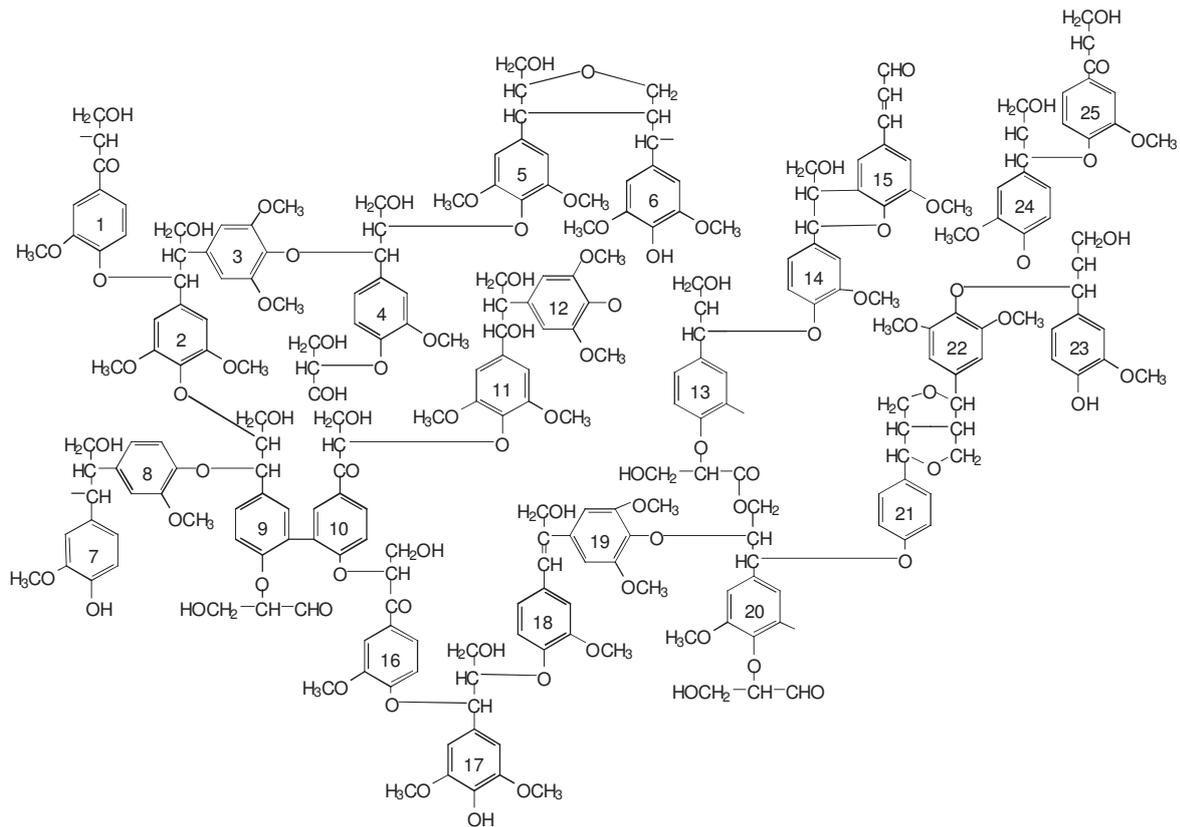
Hemicellulose besteht aus Polyglukosen niedrigen Polarisationsgrads sowie aus kurzkettigen Polysacchariden, die neben Glukose auch andere monosaccharidische Derivate enthalten. Diese sind kettenförmig oder in verzweigten Ketten angeordnet. In der Mikrostruktur des Holzes bildet die Hemicellulose neben dem Lignin eine Stützwirkung aus.

### *Lignin*

Die Grundbausteine des Lignins sind Phenylpropanderivate, wie sie in Abbildung 2.6 zu sehen sind. Diese Bausteine sind über verschiedene Bindungsarten verknüpft und bilden ein dreidimensional vernetztes Makromolekül. Ein Strukturschema von Buchenholzlignin zeigt die Abbildung 2.7. Das Lignin ist mit den anderen Holzbestandteilen chemisch und physikalisch eng vernetzt und bildet zwischen diesen eine Art Kitt. Holz stellt somit gewissermaßen einen natürlichen Verbundwerkstoff dar. Damit erklären sich auch seine werkstofftechnischen Eigenschaften wie Biugsamkeit oder Zähigkeit.



**Abbildung 2.6:** Phenylpropanderivate als Grundbausteine des Lignins



**Abbildung 2.7:** Strukturschema von Buchenholzlignin

### *Mineralische Verbindungen*

Der Aschegehalt bei heimischen Laub- und Nadelgehölzen liegt meist bei unter 1 %. Der größte Teil der Asche befindet sich in der Rinde. Daher weisen Brennstoffe wie Durchforstungsholz und Straßenbegleitgrün höhere Aschegehalte als Stammholz auf. Bei den Aschebestandteilen dominieren Kalzium-, Kalium- und Magnesiumoxide, sowie Phosphate, Sulfate und Silikate [49]. In Spuren treten je nach Herkunft der Biomasse weitere Stoffe auf, wie Kupfer, Mangan und Titan, aber auch Schadstoffe wie Nickel, Chrom und Blei. Letztere machen besondere Probleme bei der Ascheverwertung [50]. Halmgutartige Biomassen besitzen höhere Aschegehalte als Holz. Ihre Asche enthält viel Chlor, das zu Korrosion an Anlagenteilen führt und die Bildung von Dioxinen und Furanen zur Folge haben kann. Ihr hoher Alkalienghalt führt zu einer Herabsetzung der Ascheerweichungstemperatur, wodurch die Verschmutzungs- und Verschlackungsneigung zunimmt [51].

### **2.4.2 Teerbildung bei der thermischen Umwandlung von Biomasse**

Die Biomassevergasung ist ein thermochemischer Prozess, der in folgende Teilschritte zerfällt, die sich je nach Vergasungsverfahren zeitlich und räumlich überschneiden:

- Trocknung: Austreibung der Brennstofffeuchte
- Pyrolyse: Freisetzung der flüchtigen Bestandteile
- Vergasung: Teilweise Oxidation der Pyrolysegase und des Kokes
- Sekundärreaktionen: Reaktionen der gebildeten Produkte

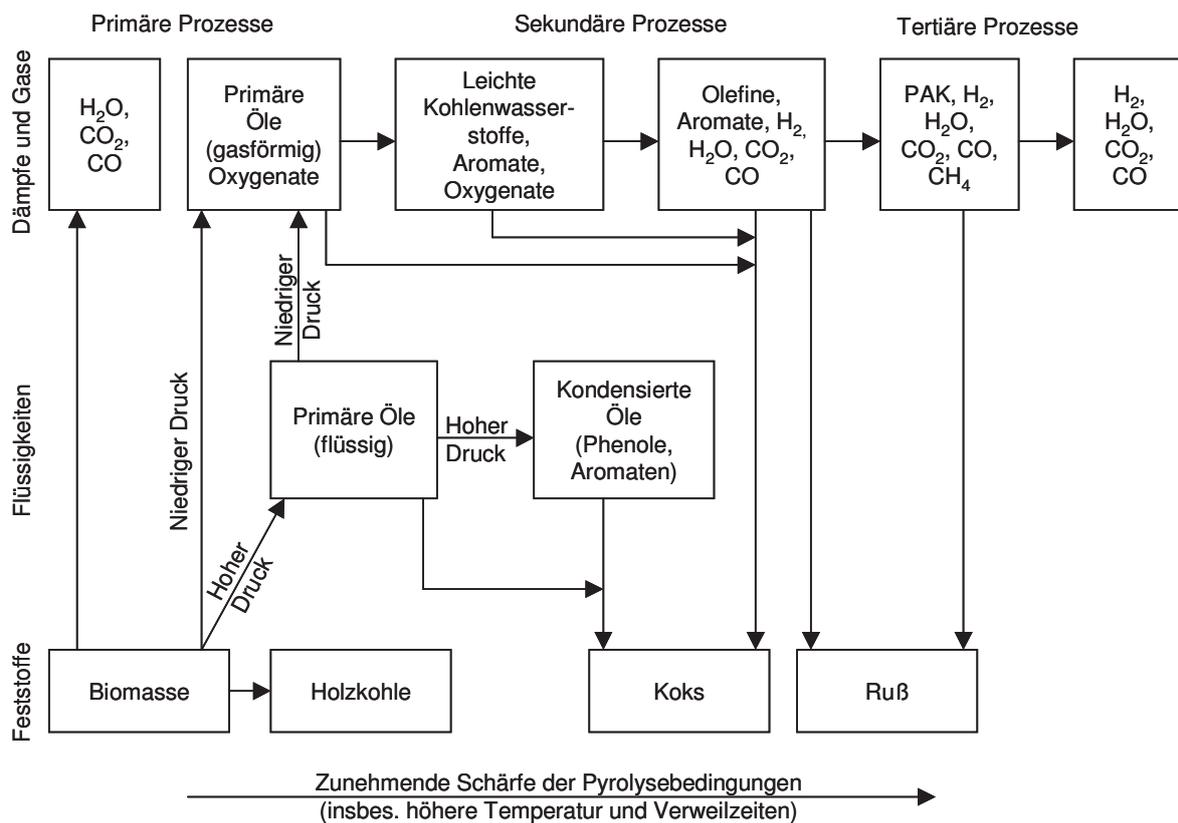
### *Trocknung*

Bei diesem Prozess wird das Wasser in der Biomasse verdampft und ausgetrieben. Man unterscheidet freies und gebundenes Wasser. Ersteres befindet sich in den mikroskopischen und makroskopischen Hohlräumen zwischen den Zellen. Letzteres ist physikalisch und chemisch gebunden. Bei der Trocknung muss Energie zugeführt werden, der Heizwert des Brennstoffs wird bei steigendem Wassergehalt also geringer. Die Energie wird benötigt, um das Wasser auf Verdampfungstemperatur zu erwärmen, zu verdampfen und zu überhitzen. Das gebundene Wasser muss zudem durch Desorption mobilisiert werden. Die Volumenzunahme bei der Verdampfung verursacht eine Zunahme des Drucks im Holz und führt schließlich zur Rissbildung, wodurch die Austreibung erleichtert wird. Der Wassergehalt nimmt Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit und auf die Wärmekapazität der Biomasse. Die örtliche Temperatur ist auf die Verdampfungstemperatur begrenzt. Die Erwärmung bis zur Zersetzungstemperatur wird also durch hohe Wassergehalte verzögert. Die Trocknung ist bei etwa 170°C abgeschlossen.

### *Pyrolyse*

Die Pyrolyse läuft unter inerten Bedingungen ab und unterscheidet sich damit von der Vergasung, bei der immer ein Oxidationsmittel zugeführt wird. Oxidationsreaktionen sind also nur durch im Brennstoff gebundenen Sauerstoff möglich. Je nach Zielsetzung und Art der gewünschten Produkte spricht man auch von Entgasung, Karbonisierung oder Verkokung. Bei der Betrachtung des gesamten Vergasungsprozesses ist die Pyrolyse der erste thermochemische Teilprozess. Ab etwa 250°C beginnt die Zersetzung der Bestandteile der Biomasse. Es entstehen kohlenwasserstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Gase, darunter auch dampfförmige aromatische Kohlenwasserstoffe, welche als Teere bezeichnet werden. Zurück bleibt der Pyrolysekoks als fester Reststoff. Der Pyrolyseprozess beinhaltet eine Vielzahl von Reaktionsvorgängen, die sich grob in primäre und sekundäre Reaktionen einteilen lassen.

Ab 250°C beginnt die Depolymerisation der thermisch am wenigsten beständigen Biomassebestandteile Cellulose und Hemicellulose. Ihre Makromoleküle brechen auseinander. Aliphatische Strukturen werden aufgebrochen, durch Dealkylierung werden Methan und weitere Kohlenwasserstoffe, durch Dehydrierung wird Wasserstoff freigesetzt. Es bildet sich der Pyrolysekoks. Weitere Crack-, Radikal- und Kondensationsreaktionen schließen sich an. Die gebildeten Reaktionsprodukte können nun ihrerseits Reaktionen untereinander eingehen, welche als Sekundärreaktionen bezeichnet werden. Bei homogenen Gas-Gas Reaktionen wie bei Crackreaktionen bilden sich bei höheren Temperaturen leichtere Komponenten. Zusätzlich finden heterogene Reaktionen der Pyrolysegase mit dem Pyrolyserückstand statt. Die Bildung von Ruß sowie erneute Bildung von größeren Molekülen durch Repolymerisation werden gelegentlich auch als tertiäre Reaktionen bezeichnet. Abbildung 2.8 zeigt die Produktbildung bei der Pyrolyse von Biomassen in Abhängigkeit der Prozessbedingungen [52].



**Abbildung 2.8:** Mechanismus der Pyrolyse von Biomasse

Da die Reaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind, hängt die Gaszusammensetzung von den Prozessbedingungen, vor allem von der Temperatur, teilweise auch vom Druck ab. Die wichtigsten homogenen und heterogenen Reaktionen sind die folgenden:

Homogene Wassergasreaktion:



Methanisierung:



Heterogene Wassergasreaktion:



Boudouard-Reaktion:



Methanzerersetzung:



Betrachtet man die Dissoziationsenergien verschiedener organischer Bindungen in Tabelle 2.5, so wird deutlich, warum Pyrolysegase einen hohen Anteil an aromatischen Komponenten aufweisen. Der Kohlenstoffring als Grundstruktur bildet ein chemisch träges System, das nur schwer mit anderen Atomen reagiert und sich nur mit hohem Energieeinsatz aufbrechen lässt.

**Tabelle 2.5:** Dissoziationsenergien verschiedener Bindungen:

Bindung	[kJ/mol]	Bindung	[kJ/mol]
C = C	615	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	419
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Benzolring)	544	C-H (Methan)	415
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	480	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - OH	381
O - H	465	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>3</sub>	356
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - H	460	C-C (aliphatisch)	348
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - OH	460	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> - OH	327
C - H (Ethen)	444	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	301

Die Prozess- und Brennstoffparameter nehmen Einfluss auf die Pyrolyseprodukte. Im Folgenden wird der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit, der Temperatur im Reaktor, der Verweilzeit, des Wassergehalts und der Brennstoffzusammensetzung beschrieben:

Die Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst die Entgasungsrate, die Menge und die Zusammensetzung der Entgasungsprodukte. Bei geringen Aufheizraten beginnt die Entgasung bereits bei kleineren, stetig steigenden Temperaturen, was die Menge und Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte beeinflusst, bis die Entgasungsrate einen kritischen Wert erreicht und alle Entgasungsreaktionen quasi bei der im Reaktor herrschenden Temperatur ablaufen. Bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten nimmt die Entgasungsrate zu. Die Aufenthaltszeit der Primärprodukte im Korn wird kürzer, so dass weniger Sekundärreaktionen ablaufen können. Hochmolekulare Verbindungen werden so schnell ausgetrieben, dass ihnen keine Zeit zur Zersetzung bleibt und sie aus dem Reaktor abgeführt werden können. Diese Prozessführung nennt man Schnellpyrolyse oder fast pyrolysis [53][54]. Sie ist besonders zur Gewinnung von flüssigen Pyrolyseprodukten geeignet. Diese werden als Biooils oder BCOs bezeichnet und finden ihre Anwendung als Rohstoff für die chemisch-stoffliche Weiterverarbeitung [55] oder als Energieträger [56].

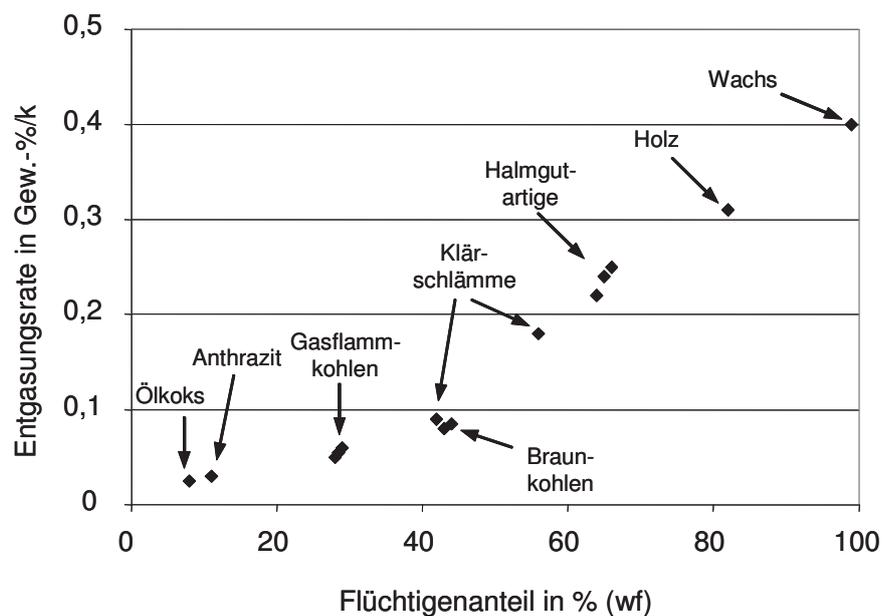
Die Reaktionstemperatur ist die entscheidende Prozessgröße der Pyrolyse. Sie bestimmt die Degradation der molekularen Strukturen und beeinflusst die oben genannten Gleichgewichtsreaktionen. Damit ist sie für die Menge und die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte verantwortlich. Die Gasproduktion steigt stetig mit der Temperatur, ebenso wie die Zersetzung von komplexen Molekülen zugunsten von leichteren Komponenten wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Bei Temperaturen zwischen etwa 700°C bis 900°C erreicht die Konzentration an Kohlenwasserstoffen ein Maximum. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden schließlich die aromatischen Strukturen der Teere aufgebrochen. Diese sind bei Temperaturen von etwa 1200°C nicht mehr existenzfähig.

Sehr kurze Verweilzeiten des Brennstoffs limitieren die Primärreaktionen, es kommt zu erhöhter Koksproduktion und zu unvollständiger Entgasung. Zieht man die Entgasungsprodukte schnell aus dem Reaktor ab, können Sekundärreaktionen nicht ablaufen, während bei langen Verweilzeiten der Primärprodukte Sekundärreaktionen mit dem Pyrolysekoks ablaufen können.

Biogene Brennstoffe weisen eine große Streuung im Wassergehalt auf. Mit steigendem Wassergehalt erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit des Brennstoffs, die Wärmekapazität nimmt ab. Der ausgetriebene Wasserdampf kann kurzzeitig eine isolierende Hülle um das Brennstoffkorn erzeugen, was die Wärmeübertragung von der Umgebung an den Brennstoff behindert. Durch die längere Trocknungsphase und die kühlende Wirkung durch die Verdampfung stellen sich im Brennstoff länger geringere Temperaturen ein, damit steigt der Teergehalt. Durch den höheren Wasserdampfanteil weisen die Pyrolysegase einen geringeren

Heizwert auf. Erst bei sehr hohen Temperaturen kann eine erhöhte Wasserstoffbildung beobachtet werden.

Die Brennstoffzusammensetzungen von Biomasse und von Kohlen unterscheiden sich deutlich, insbesondere weisen Biomassen höhere Flüchtigengehalte auf. Die chemische Bindung flüchtiger Bestandteile in die Brennstoffmatrix ist zudem geringer. Daher beginnen die Entgasungsreaktionen bei deutlich geringeren Temperaturen. Abbildung 2.9 zeigt die Entgasungsraten einiger fossiler und biogener Brennstoffe [57].



**Abbildung 2.9:** Entgasungsrate fossiler und biogener Brennstoffe

### *Vergasung*

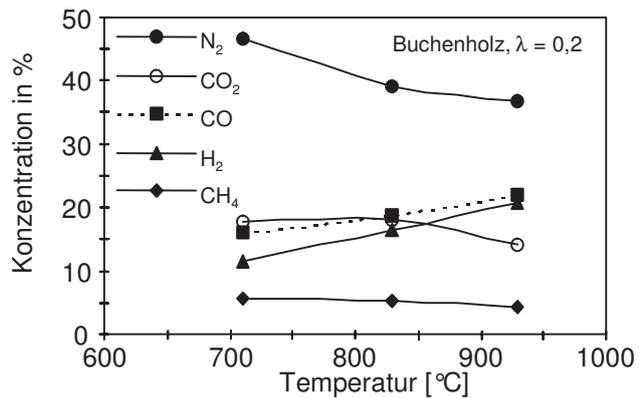
Um einen Brennstoff vergasen zu können, wird ein Vergasungs- oder Oxidationsmittel benötigt. Als Vergasungsmittel dienen im allgemeinen Luft, Wasserdampf oder reiner Sauerstoff. Sowohl die Pyrolysegase als auch der Restkohlenstoff können oxidiert und in gasförmige Komponenten umgewandelt werden. In der Realität laufen Pyrolyse- und Vergasungsreaktionen parallel ab, wobei sowohl das Design des Reaktors als auch die Prozessführung entscheidende Rollen spielen. Der Mechanismus der Vergasung ist dem der Pyrolyse sehr ähnlich, die Einflussfaktoren, namentlich Aufheizgeschwindigkeit, Reaktionstemperatur und -atmosphäre, Verweilzeit und Druck, sind dementsprechend vergleichbar. Wird Luft oder Sauerstoff als Vergasungsmittel benützt, so liefert die freiwerdende Energie aus den Oxidationsreaktionen die nötige Temperatur zur Aufrechterhaltung des Prozesses.

Man spricht hier von autothermer oder gar exothermer Vergasung. Dient hingegen Wasserdampf als Oxidationsmittel, so muss Wärmeenergie von außen zugeführt werden. Diese Art des Vergasungsprozesses wird allotherm genannt.

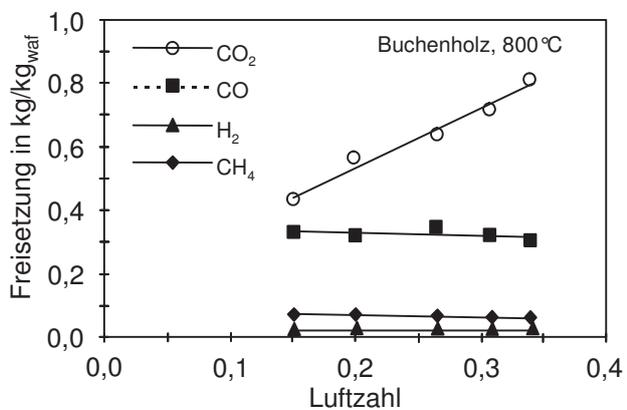
Bei langsamer Aufheizung laufen Pyrolyse und Vergasung nacheinander ab, das heißt der Brennstoff wird zunächst entgast und die Produkte der Entgasung werden anschließend vergast. Wird der Brennstoff dagegen schnell vergast, so konkurrieren Entgasungs- und Vergasungsreaktionen. Großen Einfluss nimmt die Reaktionstemperatur. Im Rahmen einer Grundlagenuntersuchung zur Eignung der Vergasung zur Erzeugung von Brenngasen, die in Motoren und Turbinen eingesetzt werden können, wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter untersucht [58]. Die Hauptbestandteile von Produktgasen, welche aus Biomassen erzeugt werden, sind  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  und andere Kohlenwasserstoffe, darunter auch die Teere. Wird Luft als Vergasungsmittel benützt, enthält das Produktgas außerdem einen erheblichen Anteil an Stickstoff.

Abbildung 2.10 zeigt die volumetrische Produktgaszusammensetzung bei der

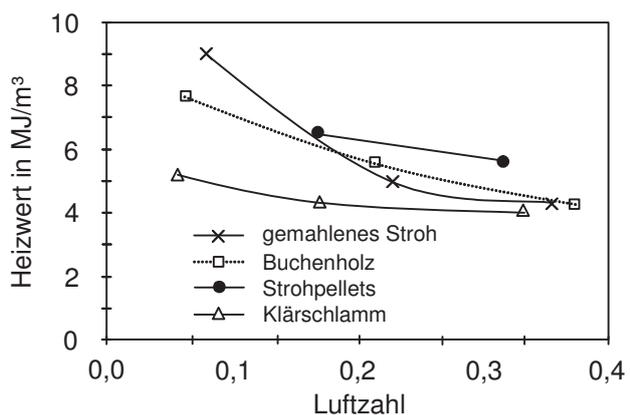
Vergasung von Buchenholz bei einer Luftzahl  $\lambda$  von 0,2. Mit steigender Temperatur verändert sich die Konzentration entsprechend der Verschiebung der oben gezeigten Reaktionsgleichgewichte zugunsten von  $\text{CO}$  und Wasserstoff.



**Abbildung 2.10:** Temperatureinfluss auf die Gaskonzentration



**Abbildung 2.11:** Luftzahleinfluss auf die Gasfreisetzung



**Abbildung 2.12:** Heizwert des Produktgases verschiedener Biomassen in Abhängigkeit der Luftzahl

In Abbildung 2.11 ist die Freisetzung der Hauptbestandteile bei einer konstanten Temperatur von 800°C über einer variierten Luftzahl  $\lambda$  zu sehen. Mit steigender Luftzahl wird mehr Kohlendioxid als Produkt vollständiger Kohlenstoffoxidation gebildet. Da mit steigender Luftzahl auch der Stickstoffgehalt zunimmt, nimmt der Heizwert des erzeugten Gases ab. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.12 zu sehen. Bei luftbetriebenen Vergasern sind die Heizwerte in der Regel auf Werte zwischen 4 bis 8 MJ/m<sup>3</sup> beschränkt, bei der Dampf- oder Sauerstoffvergasung lassen sich durchaus 15 bis 20 MJ/m<sup>3</sup> erreichen [59]. Im Vergleich dazu besitzt Erdgas einen Heizwert von etwa 37 MJ/m<sup>3</sup> [60]. Das Produktgas aus der Biomassevergasung wird daher auch als Schwachgas oder LCV-Gas bezeichnet.

Am Beispiel der Festbettvergasung soll der Einfluss der Prozessführung als Gegenstrom- bzw. als Gleichstromvergasung erklärt werden, da diese die Sekundärreaktionen in Form von homogenen und heterogenen Oxidationsreaktionen maßgeblich bestimmt. Bei gleicher Luftzahl und Reaktionstemperatur entstehen unterschiedliche Produkte. Bei der Gleichstromvergasung werden die Gase schneller nach unten abgezogen, sodass vermehrt heterogene Reaktionen der hochmolekularen, gasförmigen Primärprodukte mit dem Pyrolysekoks stattfinden können. Daher werden die Anteile dieser hochmolekularen Komponenten reduziert und es entsteht ein teearmes Gas. Der Koksausbrand ist aufgrund des Sauerstoffmangels nicht vollständig.

Bei der Gegenstromvergasung hingegen sind die Bedingungen für einen vollständigen Koksausbrand günstiger, da die Luft von unten in den Reaktor eintritt, so dass der Koks durch den Sauerstoff oxidiert werden kann. Das nach oben abgezogene Gas enthält dafür größere Anteile an hochmolekularen Produkten.

### **2.4.3 Teere - Definition und chemische Eigenschaften**

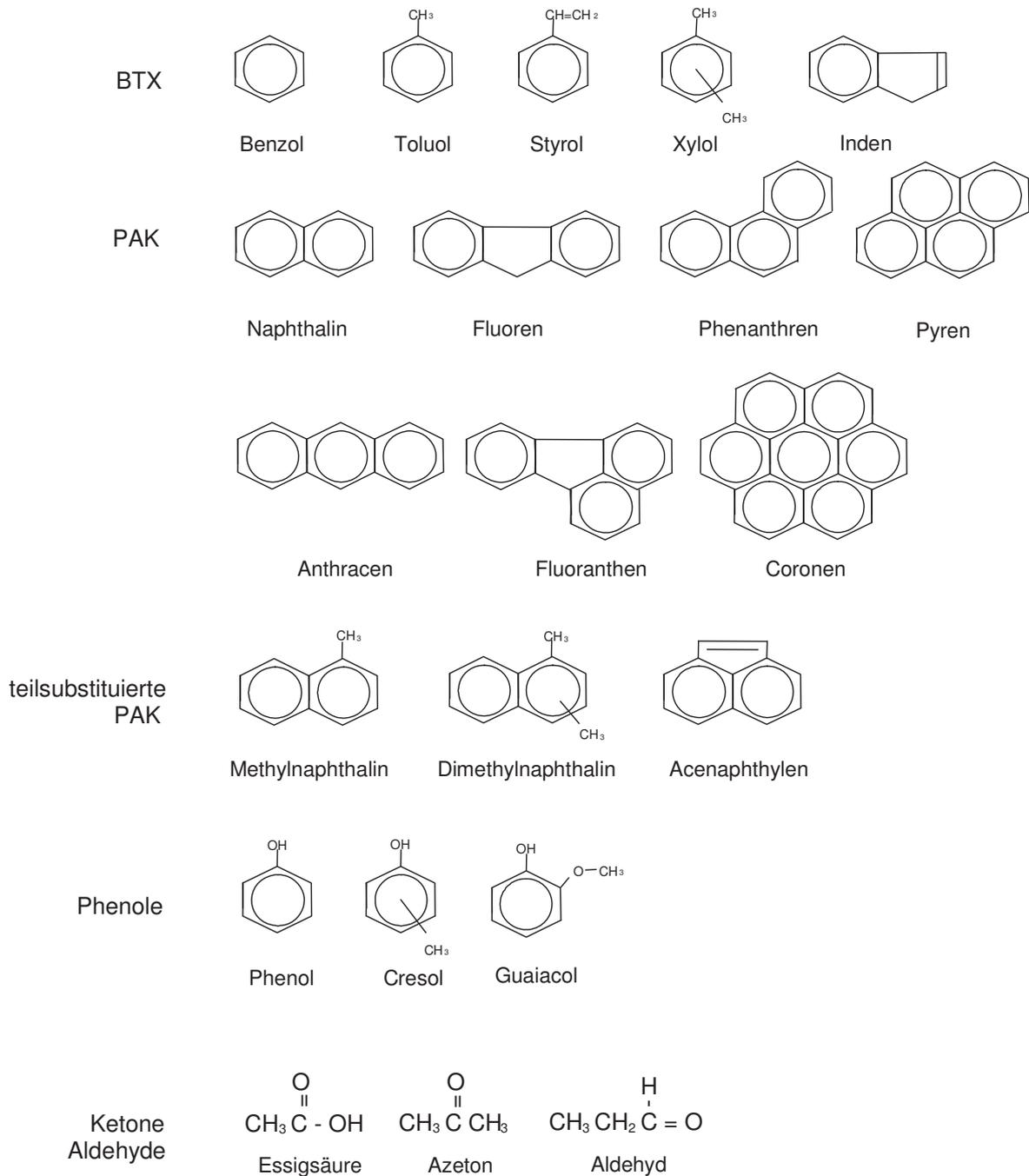
In der technischen Anwendung der Biomasse-Vergasung wird als Teer das Kondensat bezeichnet, das man in den dem Reaktor nachgelagerten Anlagenteilen findet. Diese Ablagerungen bestehen größtenteils aus polyzyklischen und zyklischen Kohlenwasserstoffen, welche zusammen mit Ruß, Flugaschepartikel und Wasser einen schwarzen, hochviskosen und charakteristisch riechenden Rückstand bilden. Eine einheitliche Definition des Begriffs Teer besteht bislang nicht, jedoch gehören Kondenswasser, Ruß- und Aschepartikel nicht zu den Teeren, sondern werden als Begleitstoffe betrachtet.

Eine weitgefaste Definition bezeichnet als Teer die Stoffgruppe aller organischen Substanzen mit einer Molmasse von 78 und höher, schließt also das Benzol ein, das nach dieser

Definition als leichteste Substanz in der Stoffgruppe der Teere gilt. Vielfach werden je nach Messverfahren unterschiedliche Teerfraktionen unterschieden. Hierbei wird oftmals der Siedepunkt als charakterisierendes Kriterium verwendet. Dementsprechend wird zwischen leichten und schweren, niedrig- und hochsiedenden oder hoch- und niederflüchtigen Teeren unterschieden. Insgesamt sind etwa dreißigtausend verschiedene Teerspezies bekannt, die zwar größtenteils nur in Spuren vertreten sind, in Summe jedoch erhebliche Stoffmengen bilden können. In Abbildung 2.13 sind die molekularen Strukturen einiger beispielhaft ausgewählter Substanzen aufgezeigt. Ihre wichtigsten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 2.6 zusammengestellt. Die Einfacharomaten Benzol, Toluol und Xylol werden vielfach als BTX-Fraktion bezeichnet. Neben der Bezeichnung VOC für flüchtige Kohlenwasserstoffe trifft man auf die Abkürzungen PAK oder PAH für polyzyklische Kohlenwasserstoffe (Polyaromatic Hydrocarbons).

**Tabelle 2.6:** Stoffeigenschaften beispielhafter Teerbestandteile [61]

	Summenformel	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Molare Masse [g/mol]
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5,5	80,1	78,11
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	- 95	111	92,14
Styrol	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	- 30,6	145	104,1
Inden	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	- 2	182	116,16
Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	80	218	128,173
Phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	98,5	332	178,23
Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	156	293,5	202,26
Anthracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	217	340	178,24
Flouranthen	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	109 - 111	384	202,26
Coronen	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	438 - 440	525	300,36
1-Methylnaphthalin	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	- 30,8	245	142,20
Acenaphthylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	92	280	152,18
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	41	182	94,11
o-Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	31	191	108,14
Guaiacol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	28 - 32	205,05	124,14
Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	17	118	60,05
Azeton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	- 95	56	58,08
Propanal	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	- 81	49	58,08



**Abbildung 2.13:** Chemische Struktur von beispielhaften Teerbestandteilen

Eine Untergruppe der PAK stellen die teilsubstituierten PAK dar, die Seitengruppen wie beispielsweise Methylgruppen aufweisen. Enthalten die Stoffe OH-Gruppen, so werden sie als Phenole bezeichnet. Als Oxygenate werden organische, nicht-aromatische Verbindungen wie Essigsäure, Azeton etc. bezeichnet. Phenole und Oxygenate fallen innerhalb der Teere durch ihre Wasserlöslichkeit auf.

Auf europäischer Ebene ist eine Arbeitsgruppe von Mitgliedern verschiedener Länder dabei, eine Richtlinie zur Messung von Teeren, die bei der Luft- bzw. Sauerstoffvergasung von Biomasse in Festbett- und Wirbelschichtanlagen entstehen, zu erarbeiten [62][63][64]. In der vorläufigen Richtlinie wird folgende Definition für den Begriff „Teer“ gegeben:

*Generic (unspecific) term for entity of all organic compounds present in the producer gas excluding gaseous hydrocarbons (C1 through C6). Benzene is not included in tar.*

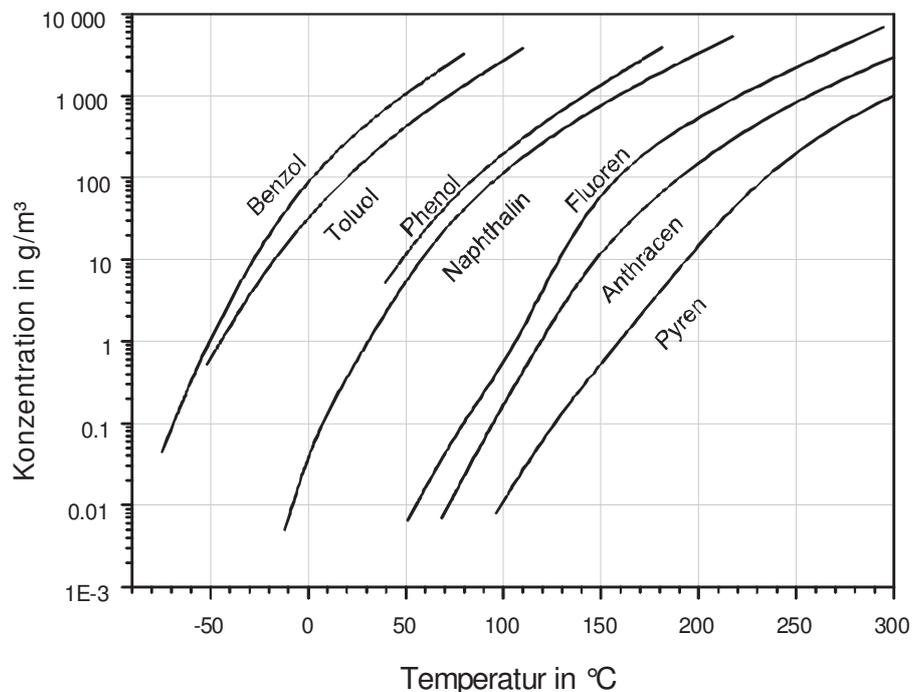
Das Messverfahren besteht aus zwei separaten Analyseschritten und unterscheidet gravimetrisch messbare sowie mittels Gaschromatographie detektierbare Teere. Die Gaschromatographie macht die Bestimmung und Quantifizierung von Einzelsubstanzen bis zum Coronen mit einer Molmasse von 301 und einem Siedepunkt von 525°C möglich.

Die Vergaserbauart hat entscheidenden Einfluss auf die Teerbildung und auf die Art der Teere. Die Bildungsgeschichte folgt den oben beschriebenen Mechanismen, wobei bis zu vier Schritte unterschieden werden [65]. Der erste Schritt ist die Bildung der primären Teere aus der Pyrolyse. Die primären Teere entstehen direkt durch den Abbau der Biomasse. Ihre elementare Zusammensetzung entspricht weitgehend derjenigen der Ausgangssubstanz. Sie enthalten dementsprechend viel Sauerstoff. Der Aufbau von Lignin ist verantwortlich für die Bildung aromatischer Strukturen bei den Primärteeren. Daneben findet man eine große Anzahl von Ketonen und Aldehyden, Alkoholen und Karbonsäuren als Abbauprodukten der Polyzucker Zellulose und Hemizellulose. Diese primären Teere treten mangels geeigneter Bedingungen für weitere Reaktionen besonders bei der Gegenstromvergasung auf. Weitere Temperaturerhöhung führt schließlich zur Bildung der sekundären Teere. Ein großer Teil der zellulosebasierten Teere wird zu CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt. Der verbleibende Rest und durch Gasphasenreaktionen und Reaktionen mit dem Koks neugebildete Substanzen bilden schließlich die sekundären Teere. Diese sind, vom Phenol abgesehen, weitgehend frei von Sauerstoff und besitzen aromatische Strukturen. Oberhalb von ca. 800°C findet man schließlich die Hochtemperatur- oder Rekombinationsteere.

Sie entstehen aus Molekülfragmenten, das heißt aus Spaltprodukten der primären und sekundären Teere, ihre Struktur ist also nicht mehr durch die Biomasse vorgebildet.

Eine weitere Gruppe sind die Schwersteere, die durch Polymerisation und Oligokondensation entstehen. Sie füllen die Lücke zwischen dem Coronen mit sieben Benzolringen und dem Ruß und tragen als Vorläufersubstanzen auch zur Rußbildung bei. Bei Gleichstromfestbettvergasern passiert das Gas die heiße Oxidationszone des Koksbeds, weshalb man in ihren

Produktgasen überwiegend sekundäre Teere findet. Die verschiedenen Teerbestandteile können an unterschiedlichen Stellen des Prozesses Probleme bereiten. Bei Motoren und Verdichtern löst sich der Teer im Schmieröl, was zu einer Verschlechterung dessen Schmiereigenschaften führt. Kürzere Ölwechselintervalle oder erhöhter Verschleiß sind die Folge. Saure und basische Bestandteile führen zu Korrosion. Hauptproblem ist jedoch das Auskondensieren der Teere und die Bildung der Ablagerungen entlang des Gaswegs. Besonders Ventile und Filter sind anfällig gegen Verstopfen. Durch die Druckerhöhung in Verdichtern von Turbinen oder Turboladern besteht ebenfalls die Gefahr der Kondensation. Ob Teerbestandteile bei Abkühlung den Taupunkt unterschreiten, hängt vom Dampfdruck ab. Abbildung 2.14 [66] zeigt die Sättigungslinien einiger Teerbestandteile in Stickstoff.



**Abbildung 2.14:** Sättigungskonzentration einiger Teerbestandteile in Stickstoff

Bei einer angenommenen Temperatur von 50°C an der kältesten Stelle der Anlage beträgt die Sättigungskonzentration von Benzol noch über 1000 g/m³. Daher wird der Gehalt von Benzol in Produktgasen für den Anlagenbetrieb meist als unkritisch angesehen. Naphthalin hingegen beginnt hier schon ab einer Konzentration von 4 bis 5 g auszukondensieren. Größere Moleküle wie das Pyren mit vier Benzolringen sind bei dieser Temperatur bereits vollständig ausgefallen. Die Kurven in Abbildung 2.14 zeigen reine Zweistoffgemische, also jeweils eine einzelne Teerbestandteile in Stickstoff. In realen Produktgasen, welche aus sehr vielen ver-

schiedenen Teerbestandteile bestehen, verschieben sich die Sättigungskonzentrationen infolge der Ähnlichkeit der Molekülstrukturen hin zu höheren Temperaturen. Die Kenntnis der Konzentration einzelner Bestandteile ist daher für die Abschätzung von Kondensationswirkungen in technischen Anlagen unzureichend.

### **3 Messtechnische Bestimmung von Teeren**

Die Messung des Teergehalts in Produktgasen ist bei der Beurteilung sowohl von Vergasungsprozessen als auch von Anlagenkomponenten zur Gasreinigung unerlässlich. Um den sicheren Betrieb von Arbeitsmaschinen oder Kraftstoff-Synthesanlagen zu gewährleisten, muss in der Regel ein zulässiger maximaler Teergehalt im Reingas sicher und dauerhaft eingehalten werden, was eine Überwachung zwingend erfordert. Teere bilden ein Stoffgemisch mit einer großen Bandbreite von Eigenschaften. Dies macht die Bestimmung des Teergehalts in Produktgasen überaus schwierig.

#### **3.1 Diskontinuierlich arbeitende Teeranalysemethoden**

Das Prinzip der meisten bisher existierenden Teermessmethoden beruht auf der Sammlung der Teere in einer Probenahmeverrichtung und der anschließenden Analyse der Probe im Labor. Lediglich bei der Verwendung eines Prozessgaschromatographen wird das Messgas direkt der Analyse zugeführt. Gemeinsames Ziel der verschiedenen Verfahren ist die Quantifizierung der Teerkonzentrationen, die meisten Verfahren erlauben darüber hinaus auch die Bestimmung einzelner Teerspezies. Die Verfahren unterscheiden sich erheblich bezüglich ihres apparativen Aufwands bei der Probenahme und des zeitlichen Aufwands bei der Analyse. Um ein geeignetes Messverfahren auszuwählen muss Klarheit über die Zielsetzung der Teermessung herrschen. Wie aus den unterschiedlichen Definitionen des Begriffs Teer bereits hervorgeht, lassen sich die Ergebnisse, welche die verschiedenen Teermessverfahren liefern, nur schwer vergleichen und interpretieren. Während das Interesse im Bereich der Forschungs- und Entwicklungsarbeit oftmals auf der Bestimmung der genauen Teerzusammensetzung liegt, genügt dem Anlagenbetreiber normalerweise die Kenntnis der Gesamtkonzentration an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen und eine Aussage über deren Kondensationsneigung in seiner Anlage.

Bei der Probenahme werden die Teerverbindungen aus dem Messgas abgeschieden und angereichert. Dies kann trocken oder nasschemisch mit Lösemitteln erfolgen. Trockene Methoden nützen die hohen Siedepunkte der Teerverbindungen aus. Diese werden auf einem Filter abgeschieden oder in einer Kühlfalle kondensiert. Problematisch ist der Schlupf, da der Teer auch bei niedrigen Temperaturen hohe Dampfdrücke haben kann. Zu Aerosolen kondensierte Anteile müssen durch geeignetes Filtermaterial ebenfalls abgefangen werden. Je

nach Temperatur kondensiert auch Wasserdampf. Eine Temperatur über 100°C kann dieses verhindern, führt aber zu Verlust der niedrigsiedenden Teerspezies.

Bei der nasschemischen Probenahme werden die Teere in einem Lösemittel abgefangen. Hierbei wird das Gas durch eine Kolonne von mehreren Waschflaschen geleitet, um den Schlupf der Substanzen zu reduzieren. Die Waschflaschen müssen gekühlt werden, damit das Lösemittel und leichtflüchtige Teerbestandteile nicht verdampfen. Hierbei entsteht ein Zielkonflikt, da bei niedrigen Temperaturen kondensierendes Wasser einfriert. Um ein Einfrieren der Probenahme zu verhindern, wird oft eine Wasserfalle vorgeschaltet, jedoch wird die Probenahme durch Einfrieren der Apparatur in der praktischen Anwendung oftmals behindert und in ihrer zeitlichen Dauer limitiert.

Bei der anschließenden Analyse der Proben können verschiedene Analysemethoden angewendet werden.

#### *Gravimetrische Analyse*

Die Auswertung der trocken gewonnenen Proben erfolgt direkt durch Auswiegen. Ein Filterelement wird vor und nach dem Beladen gewogen. Aus der Gewichtszunahme und dem Messgasvolumen wird der Teergehalt bestimmt. Staub- und Russpartikel, die einen Vorfilter passieren konnten, werden dabei ebenso mitgewogen wie auskondensiertes Wasser, was einen prinzipiellen Nachteil dieser Methode darstellt. Die Verfälschung durch Wasser kann nur durch Beheizung auf über 100°C vermieden werden, wodurch jedoch die leichte Teerfraktion verloren geht. Auch der Verlust von schwereren Teeren durch Verdampfung kann nicht ausgeschlossen werden.

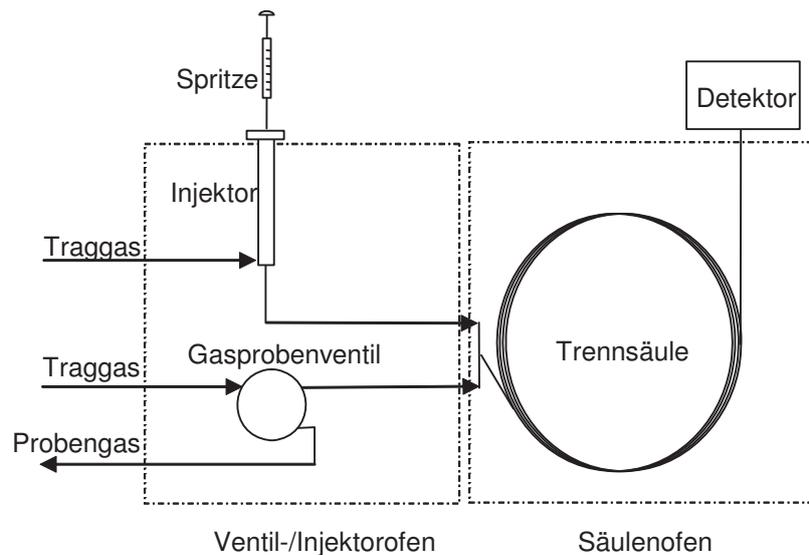
#### *Verdampfungsanalyse*

Die Teere werden in einem Lösemittel gesammelt. Dieses wird kontrolliert verdampft, anschließend wird der Verdampfungsrückstand ausgewogen. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung schwerer Teere, da leichtere Komponenten bei der Verdampfung verloren gehen. Beim Naphtalin geht man von einem Verlust von über 70 % aus, Teere schwerer als Penantren werden zuverlässig erfasst.

Die Verdampfungsanalyse ist Bestandteil des Teermessverfahrens nach vorläufigem CEN Standard und wird zur Erfassung der schweren Teere benützt, die bei der gaschromatographischen Analyse nicht bestimmt werden können.

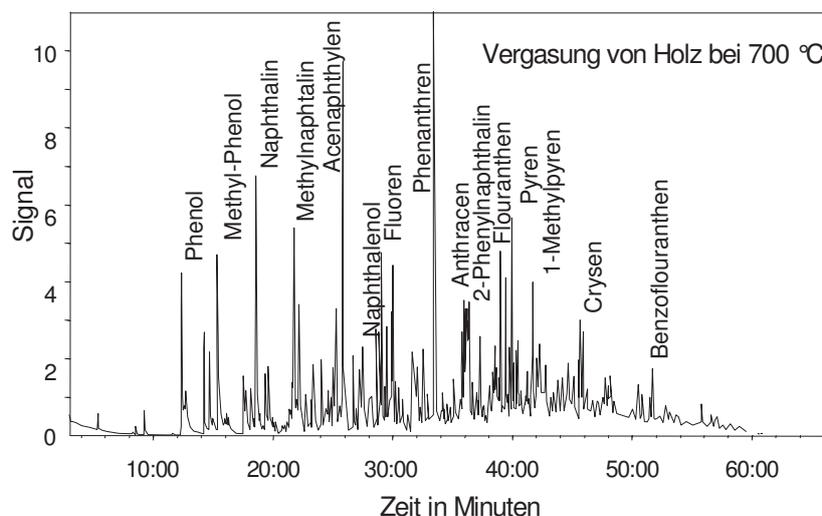
## Gaschromatographie

Der Gaschromatograph (GC) erlaubt die detaillierte Bestimmung der einzelnen, in einem Lösemittel gelösten Teerkomponenten. Die Aufgabe der Probe erfolgt durch Einspritzen in einen Traggasstrom, der sie als Gaspfropf durch die Trennsäule transportiert. In der Trennsäule stellt sich für jede Komponente ein Gleichgewicht zwischen



**Abbildung 3.1:** Aufbau des Gaschromatographen

Adsorption und Desorption ein. Dadurch erfolgt eine Auftrennung des Gemischs und es ergibt sich für jede Komponente eine charakteristische Durchlaufzeit durch die Säule, welche als Retentionszeit bezeichnet wird. Die so aufgetrennten Komponenten werden einem Detektor zugeführt. Zur Teeranalyse eignen sich zwei Detektorprinzipien, nämlich der Flammenionisationsdetektor (FID) und das Massenspektrometer (MS). Beim FID wird das kohlenwasserstoffhaltige Messgas mit Wasserstoff gemischt und in einer Flamme verbrannt. Hierbei wird der organische Kohlenstoffanteil ionisiert. Zwischen der Flammendüse und einer umgebenden Elektrode wird eine Spannung angelegt. Der Ionenstrom ist proportional zur



**Abbildung 3.2:** Gaschromatographische Teeranalyse am Beispiel eines Vergasungsversuch von Buchenholz bei 700°C

Konzentration organischer Kohlenstoffatome. Beim MS wird das Messgas durch Ionenbeschuss ionisiert und durch ein homogenes Magnetfeld geschickt. Die Ablenkung, welche die Moleküle von ihrer ursprünglich geraden Bahn erfahren, ist von der Masse der ionisierten Moleküle abhängig [67]. Die Kalibrierung ist aufgrund der Vielzahl von Komponenten sehr aufwändig. Dementsprechend ist ein großer Teil der Spezies nicht identifizierbar. Auch die Bestimmung der Gesamtmasse bzw. der Konzentration ist schwierig und mit großen Unsicherheiten behaftet. Nicht alle Teerbestandteile sind detektierbar, da sie nur teilweise wieder von der Säule desorbieren. Insbesondere hochsiedende Komponenten können nicht detektiert werden, wobei die Grenze bei Choronen mit 7 Benzolringen liegt. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer gaschromatographischen Teeranalyse.

In Tabelle 3.1 sind einige Verfahren zusammengestellt. Sowohl die an der Königlich Technischen Hochschule Stockholm entwickelte Absorptions-Methode als auch die nass-chemische Methode von VTT Finnland konnten bei Messkampagnen an Vergasungsanlagen im Rahmen dieser Arbeit gemeinsam mit dem Verfahren zur kontinuierlichen Teermessung des IVD angewendet und verglichen werden. Das IVD verfügt außerdem über eine Apparatur für die Messung nach vorläufigem CEN-Standard, welche ebenfalls mit dem kontinuierlich arbeitenden Messverfahren verglichen wurde. Diese drei Verfahren werden nachfolgend vorgestellt.

**Tabelle 3.1:** Verschiedene Teermessverfahren

<b>Methode nach</b>	<b>Probenahme/Lösungsmittel</b>	<b>Dauer der Probenahme</b>	<b>Bestimmung des Teergehalts</b>
VTT Finnland	Filter 200°C / Dichlormethan (-79°C)	20 min	Gravimetrisch durch Verdampfen des Lösemittels/GCMS
KTH Schweden	100 ml auf SPA-Röhrchen (Solid Phase Absorption)	1 min	Extraktion mit Lösemittel
ETH Zürich/Verenum [68]	Anisol (Methoxibenzol)	3 - 5 h	Extraktion, Gravimetrisch durch Verdampfen des Lösemittels/GCMS
vorläufiges Standardverfahren nach CEN Tar Protocoll	Isopropanol (-20°C)	25 - 50 min	Gravimetrisch durch Verdampfen des Lösemittels/GC

### 3.1.1 Solid Phase Adsorption Methode der Königlich Technischen Hochschule Stockholm

Die Solid Phase Adsorption Teerbestimmungsmethode, kurz SPA-Methode, der Königlich Technischen Hochschule Stockholm basiert auf der Adsorption der Teere an einer festen Amino-Phase [69]. Zur Probenahme werden mit einer Spritze 100 ml Messgas innerhalb einer Minute aufgesogen. Hinter der Spritzennadel befindet sich eine Festphasen Extraktionssäule aus 100 mg Aminopopylsilanphase, an der die Teere bei Umgebungstemperatur kondensieren. Direkt nach der Probenahme wird das beladene Adsorbens von der Spritze entfernt und verschlossen, um Verluste durch Desorption der Beladung zu vermeiden. Die Probenaufbereitung und die Analyse erfolgt später im Labor. Die Probe wird mit Dichlormethan extrahiert und das Eluat wird in zwei Aliquote aufgeteilt, die mit p-Etoxyphenol und tert-Butylcyclohexan als internem Standard versehen werden. Die Phenole werden durch Zugabe von N,O-bis(Trimethylsilyl)trifluoroacetamid zu Trimethylsilylether derivatisiert. Die Analyse erfolgt schließlich mit einem Gaschromatographen mit Find-Detektor unter Benützung einer CP-Sil 8 CB Säule für Aromaten und Phenole mit jeweils unterschiedlichen Temperaturprogrammen.

Die beiden Hauptvorteile der SPA-Methode sind die kurze Probenahmezeit und die geringen Materialkosten durch die Verwendung handelsüblicher Komponenten, die dem Medizinbedarf entstammen. Durch die kurze Probenahmezeit kann bei schneller Abfolge mehrerer Probenahmen in gewissem Umfang der zeitlich aufgelöste Verlauf der Teerkonzentration bestimmt werden. Obwohl die Handhabung grundsätzlich sehr einfach und anwendungsfreundlich erscheint, können in der Praxis

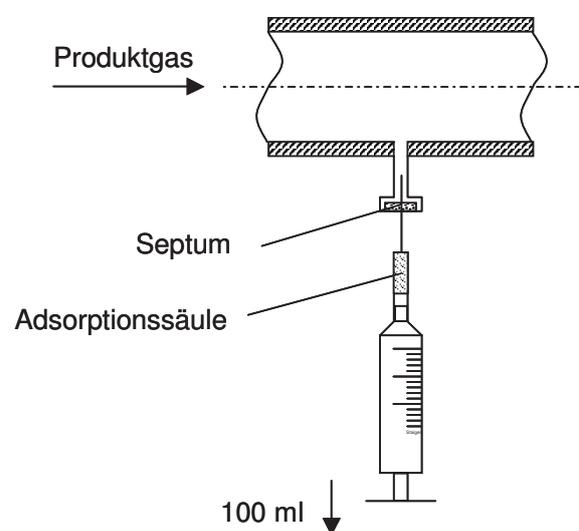


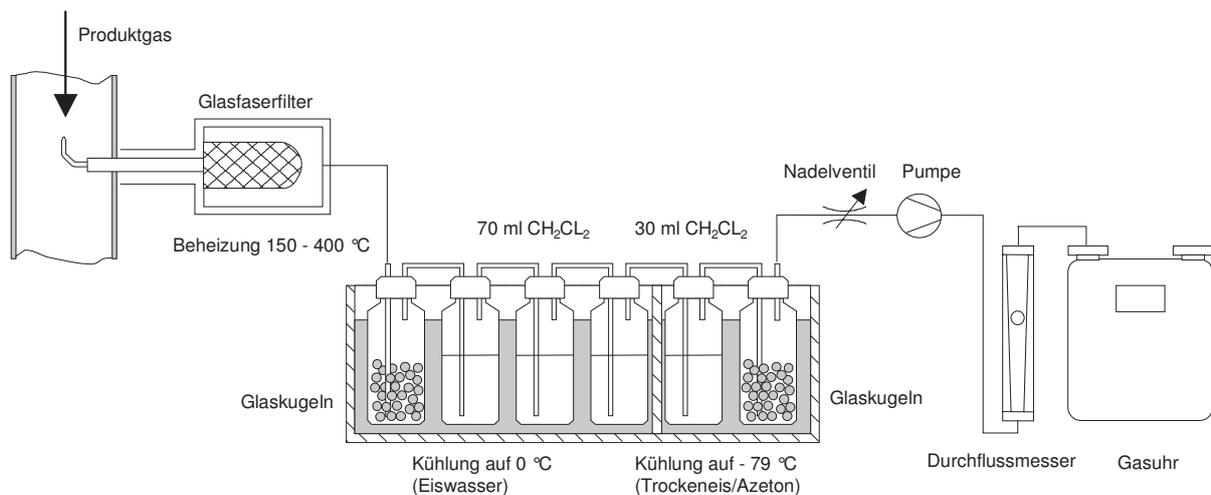
Abbildung 3.3: SPA-Probenahme

jedoch erhebliche Probleme bei der Verwendung auftreten, wie sich während der durchgeführten Messungen herausstellte. Die Beheizung der Messstelle gestaltet sich schwierig bis unmöglich, da die verwendeten Materialien des Septums und der Spritzennadel nicht temperaturbeständig sind. Die Kondensation von Teer in der Spritzennadel kann also nicht ausgeschlossen werden. Bei einigen durchgeführten Messungen kam es daher zur Verstopfung der Nadel. Durch den notwendigen aufzubringenden Unterdruck kann es zu

Falschlufteintrag kommen, wodurch verdünntes Messgas eingesogen werden kann und in der Folge die Teerkonzentration unterschätzt wird. Eine isokinetische Messung ist zudem nicht möglich. Die Methode eignet sich aufgrund der geringen Gasmenge, die bei der Probenahme über das Adsorbens geleitet wird, nur für größere Teerkonzentrationen. Die KTH entwickelt derzeit eine Variante der SPA-Methode für geringe Teergehalte unter Verwendung einer Gaspumpe zur Erhöhung des Messgasvolumens.

### 3.1.2 Nasschemische Methode der VTT/Finnland

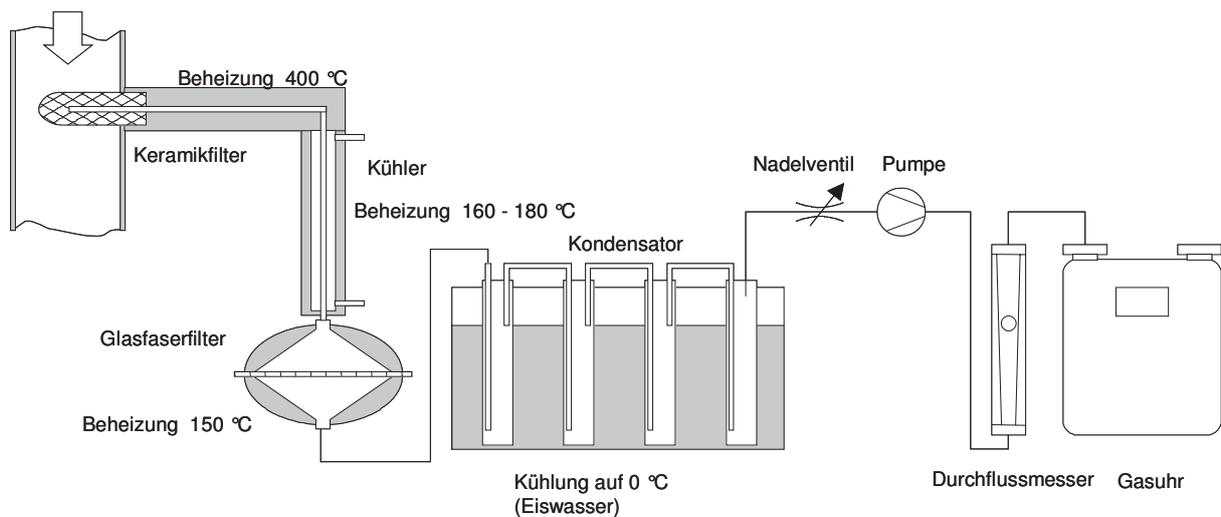
Bei dieser nasschemischen Teermessmethode wird Dichlormethan bei 0°C und -79°C als Lösungsmittel eingesetzt. Zunächst werden im Messgas enthaltene Partikel auf einem elektrisch beheizten Filter abgeschieden. Um Eisbildung zu vermeiden, wird das Gas zunächst über eine nur mit Glaskugeln gefüllte und auf 0°C gekühlte Waschflasche geführt. Daran schließen sich drei mit Dichlormethan gefüllte Waschflaschen an. Da das Lösemittel bei 0°C teilweise verdampft, folgt eine weitere Waschflasche mit Dichlormethan, die nun mittels



**Abbildung 3.4:** Anordnung zur Probennahme von Teeren

Trockeneis auf -79°C gekühlt wird. Die letzte Waschflasche ist wieder nur mit Glaskugeln gefüllt und ebenfalls auf -79°C gekühlt. Der Durchfluss des Messgases lässt sich über ein Nadelventil einstellen und mit einem Durchflussmesser und einer Gasuhr messen. Der Inhalt aller Waschflaschen wird zusammengemischt und, bei hohem Partikelgehalt, filtriert. Der Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Zu jeweils 25 ml der Probe werden 5 mg Dodekan als interner Standard zugegeben. Die Analyse erfolgt dann mit einem GC-FID oder GC-MS. Als Säule dient eine HP Ultra 2 (50 m x 0.32 mm, phase 0.52 mm).

Die Vereisung in den Waschflaschen kann die Messzeit limitieren. Daher kann bei niedrigen Teergehalten keine ausreichende Menge für eine Verdampfungsanalyse zur Bestimmung der schweren Teere gesammelt werden. Hierfür existiert entsprechend Abbildung 3.5 eine zweite Probenahmeanordnung, bei der die Teere in einem Wärmetauscher bzw. auf einem Filter abgeschieden werden. Der Wärmetauscher wird mit Lösungsmittel ausgespült. Die auf dem Filter abgeschiedenen Teere werden extrahiert. Die so gewonnene Lösung kann nun mittels Verdampfungsanalyse und eventuell mittels Gaschromatographie analysiert werden.

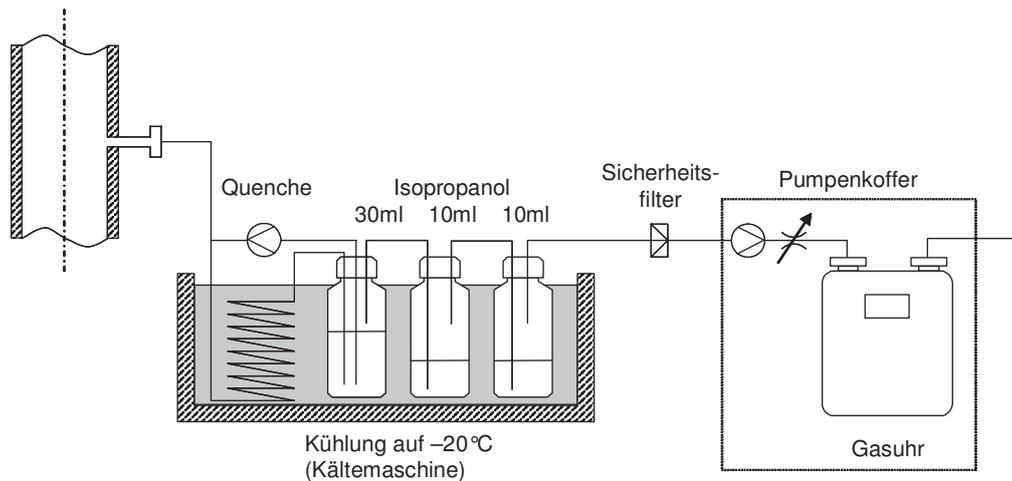


**Abbildung 3.5:** Anordnung zur Bestimmung der schweren Teere

### 3.1.3 Nasschemische Methode nach vorläufigem CEN Standard (Tar protocoll)

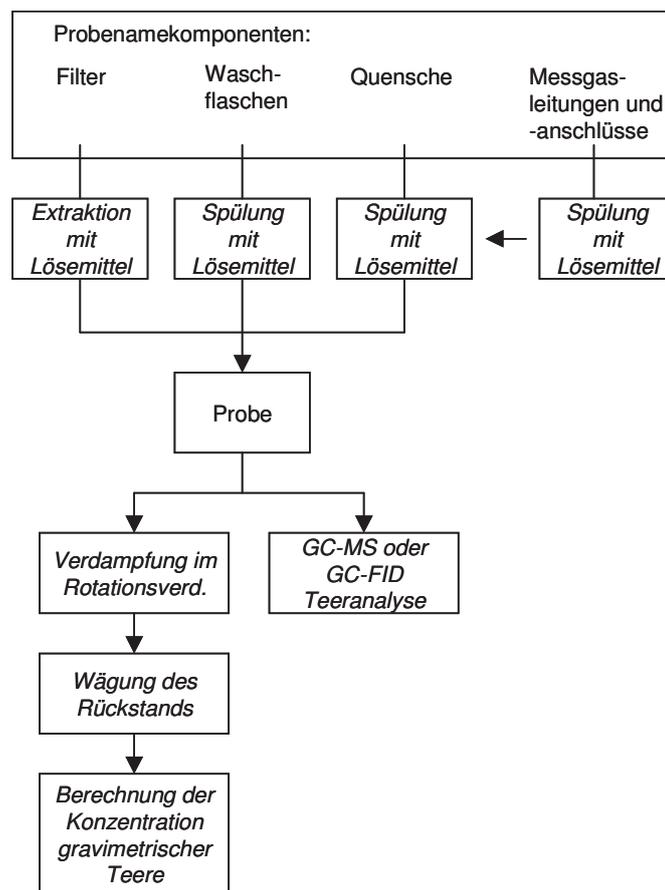
Am IVD wurde eine Apparatur in Form einer transportablen Messvorrichtung nach der vorläufigen Guideline entsprechend dem CEN-Standard aufgebaut [70]. Als Lösungsmittel wird Isopropanol verwendet. Für das Laborpersonal ist der Umgang mit Isopropanol als Lösungsmittel deutlich unproblematischer als zum Beispiel der Umgang mit Dichlormethan, welches bei der oben beschriebenen Methode der VTT verwendet wird. Ein weiterer Grund für die Bevorzugung von Isopropanol gegenüber Ethanol war unter anderem die Befürchtung der Entstehung zoll- und steuertechnischer Probleme in den skandinavischen Ländern.

Das 300°C heiße Messgas wird in einem vertikalen Fallrohr mit Isopropanol auf eine Temperatur von -20°C gequenchet. Nach dem Durchlaufen einer 5 m langen Kühlschlange gelangt es in eine erste Waschflasche mit 300 ml Isopropanol. Das Lösungsmittel dieser



**Abbildung 3.6:** Anordnung nach vorläufigem CEN Standard

Waschflasche wird mit einer Pumpe in ständigem Umlauf durch die Quenche, die Kühlschlange und die Waschflasche gehalten. Dadurch erreicht man eine gute Abkühlung des Messgases bei gleichzeitiger Durchmischung mit dem Lösungsmittel [71]. Zwei weitere Waschflaschen sollen garantieren, dass die Teersubstanzen vollständig in Lösung gehen. Die Kühlschlange und die Waschflaschen befinden sich in einem Kaltsolebad, das von einer Kältemaschine auf einem Temperaturniveau von  $-20^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Ein Sicherheitsfilter, bestehend aus Silikagel,

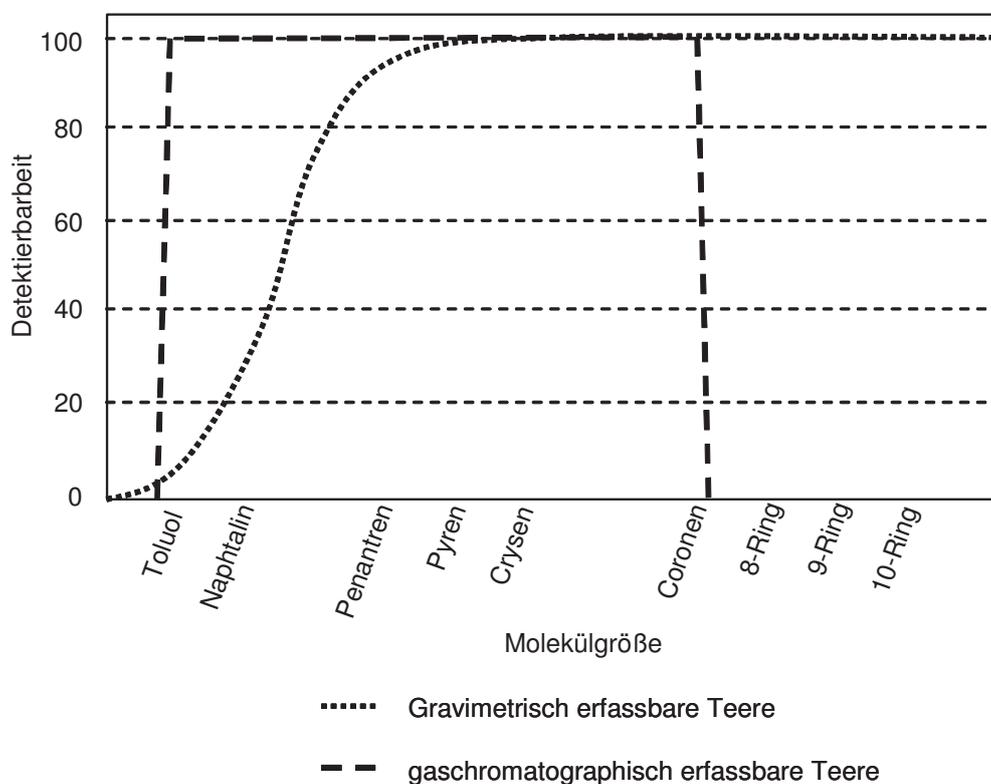


**Abbildung 3.7:** Probenaufbereitung und Analyse bei der Methode nach Tar protocoll

Aktivkohle und Quarzwolle, schützt einen durchflussgesteuerten Pumpenkoffer, der mit einer integrierten Druck- und Temperaturmessung die Förderung und die Bestimmung des Messgasvolumenstroms übernimmt. Der Gasfluss beträgt zwischen 2 und 4 Normliter pro Minute.

Die Guideline fordert ein Minimum von 100 Litern für das zu analysierende Gasvolumen. Dies führt zu einer sehr langen Probenahmezeit von 25 bis 50 Minuten.

Der Inhalt der Waschflaschen und der mit Isopropanol ausgespülte Rückstand aus den gasführenden Leitungen werden zu einer Gesamtprobe gemischt. Ruß und Aschepartikel werden abzentrifugiert. Die Analyse zerfällt dann in zwei Teilanalysen, der gravimetrischen Analyse und dem Aufschluss im GC-MS. Die gravimetrische Analyse erfolgt im chemischen Labor des IVD, die GC-MS Analyse wird bei der Fraunhofer-Umsicht Gesellschaft in Oberhausen durchgeführt. Abbildung 3.8 zeigt die Detektierbarkeit der Substanzen während der zwei Teilanalysen. Bei der gravimetrischen Analyse verdampft ein Teil der leichten Teere mit dem Lösungsmittel. Toluol verdampft fast vollständig, Naphtalin geht immerhin noch zu etwa 70 % verloren, erst größere Moleküle als Penantren verbleiben zu über 90 % im auswiegbaren Rückstand. Der Analysebereich des Gaschromatographen ermöglicht die Erfassung der leichten Teere und reicht bis zum Coronen. Substanzen, die aus acht und mehr Benzolringen bestehen, können mit dem Gaschromatographen nicht mehr detektiert werden. Die Auswertung der CEN-Methode ergibt also immer zwei anzugebende Werte, die „gravimetrischen Teere“ und die „GC(MS)-Teere“ bzw. die „GC(FID) Teere“. Die Bildung eines exakten Summenwertes ist nicht möglich.



**Abbildung 3.8:** Detektierbarkeit der Teersubstanzen mit der gravimetrischen Verdampfungsanalyse und der GC-Analyse

### 3.2 Methode zur kontinuierlichen Teermessung des IVD

Am IVD wurde eine Methode zur kontinuierlichen Teermessung entwickelt. Die Anforderungen an das Messverfahren ergaben sich folgerichtig aus den einschränkenden Eigenschaften der vorstehend beschriebenen, nasschemischen Methoden. Das neue Messverfahren wurde zunächst in Form eines prototypenhaften Messgeräteaufbaus umgesetzt [72][73].

Der Ansatz ist durch drei Zielsetzungen definiert:

- Möglichst kurze Probenahme- und Analysezeiten
- einfache Bedienung und Handhabung
- Beschränkung auf gängige notwendige Betriebsmittel und daraus resultierend geringe Kosten.

Da das Problem in Vergaseranlagen die Kondensation des Teers bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen in den einzelnen Anlagenkomponenten darstellt, muss das System genau hierüber eine Aussage treffen können. Um die Tauglichkeit von Produktgasen zum Betrieb von Motoren beurteilen zu können, muss die Nachweisgrenze für kondensierbare Bestandteile deutlich unter diesem Wert liegen. Im Sinne eines Prozess-Monitorings sollen dynamische Vorgänge und Spitzenbelastungen detektierbar sein. Die Messung muss also kontinuierlich stattfinden. Die Messzeit muss so gering wie möglich sein, das heißt in der Größenordnung von höchstens einer bis wenigen Minuten und sich in kurzem Intervall wiederholen lassen. Das System muss Messzeiten über mehrere Stunden erlauben. Zur ständigen Überwachung von Anlagen ist die Möglichkeit eines Dauereinsatzes wünschenswert. Um eine kontinuierliche Messung zu ermöglichen, muss das Messgas direkt in den Messaufbau geleitet werden. Zur Vermeidung von Kondensation im Messaufbau, muss eine Temperierung des gesamten Messsystems möglich sein.

Die Bedienung soll einfach und wenig zeitintensiv sein, um dem Betriebspersonal von Anlagen den unkomplizierten Umgang zu ermöglichen und eigens für die Messung bereitgestelltes Personal entbehrlich zu machen. Als Betriebsmittel sollen nur handelsübliche Gase zum Betrieb und zur Kalibrierung des Geräts verwendet werden müssen. Um Feldmessungen zu ermöglichen, müssen die Gerätschaften und die notwendigen Betriebsmittel und sonstiges Zubehör kompakt sein und idealerweise in einem PKW mitgeführt werden können. Ein Online-Monitoring soll den Betriebszustand von Anlagen und den Erfolg von Eingriffen in den Anlagenbetrieb oder Optimierungsschritten ohne umständliche Auswertung sofort sicht-

bar machen. Die Messdaten sollen mit üblicher PC-Software erfasst, dokumentiert, weiter bearbeitet und schließlich präsentiert werden können. Die Anforderungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

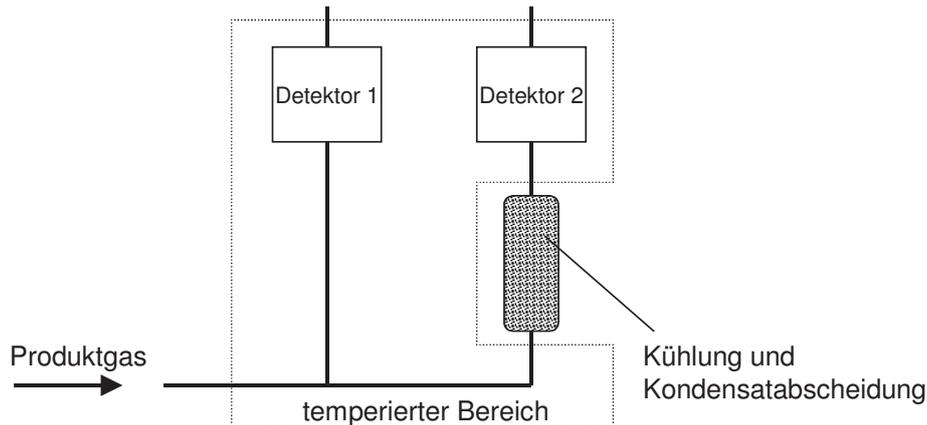
**Tabelle 3.2:** Anforderungen an das Messverfahren

Anforderung	Mindestanforderung	Ideale Eigenschaft
Systemtemperatur	300°C	400°C - 500°C
Probe- und Analysezeit	wenige Minuten	kontinuierlich
Nachweisgrenze	kleiner 100 mg/m <sup>3</sup>	10-20 mg/m <sup>3</sup>
Nachweisbare Komponenten	kondensierbare HC	einzelne Teerkomponenten
Messbereich	ausreichend für alle Rohgase von Luft- und Dampfvergäsern	←
Bedienung	unkompliziert	automatisch bzw. unbemannt
Transportfähigkeit	transportabel	tragbar von einer Person und transportabel in PKW
Monitoring und Datenerfassung	visualisiert	online auf handelsüblichen PCs

### 3.2.1 Prinzip der kontinuierlichen Teermessung

Die Grundidee der kontinuierlichen Bestimmung der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe ist, das Messgas in zwei Teilströme aufzutrennen. Es ist möglich, aus einem der beiden Teilströme den kondensierbaren Anteil der Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Der Kohlenwasserstoffgehalt der beiden Teilströme wird verglichen.

Das Messprinzip lässt sich also folgendermaßen definieren: Die Bestimmung der Teerkonzentration erfolgt indirekt durch Differenzbildung aus der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration des unbehandelten Messgases und derjenigen eines Messgasteilstroms, aus dem die kondensierbaren Kohlenwasserstoffe abgetrennt wurden, der also nur den flüchtigen Kohlenwasserstoffanteil enthält. Abbildung 3.9 zeigt das grundsätzliche Prinzip der Differenz-Teerbestimmung.



**Abbildung 3.9:** Grundidee der Differenz-Teermessung

### 3.2.2 Anforderungen an den Detektor

An erster Stelle bei der Entwicklung steht die Identifikation eines geeigneten Detektionsprinzips. Der Detektor muss die Erfassung sämtlicher zur Messung notwendigen Gasbestandteile ermöglichen. Dies sind alle möglicherweise auftretenden Kohlenwasserstoffverbindungen in Produktgasen, wobei allein die Fraktion der Teere ein umfangreiches Spektrum an Substanzen enthält. Die weiteren hauptsächlich enthaltenen Bestandteile in Produktgasen sind Stickstoff, Wasserstoff, Wasserdampf sowie CO und CO<sub>2</sub>. Sauerstoff ist durch den Luftmangel bei Vergasungsprozessen nicht vorhanden. Gegenüber diesen Komponenten sollen seitens des Detektors möglichst keine Querempfindlichkeiten vorliegen. Um die Temperierung der gesamten Messstrecke einhalten zu können, muss die Temperaturbeständigkeit gegeben sein. Diese Eigenschaften vereint der Flammenionisationsdetektor (FID).

### 3.2.3 Der Flammenionisationsdetektor

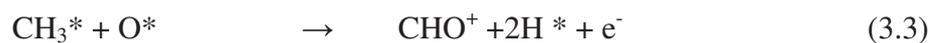
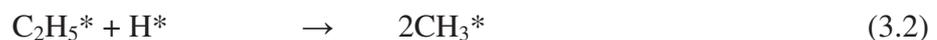
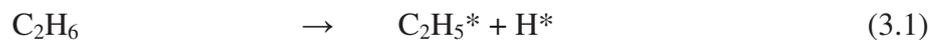
Mit dem Flammenionisationsdetektor lässt sich die Konzentration an Kohlenwasserstoffen in Gasen bestimmen. Er findet breite Anwendung bei der technischen Gasanalyse im Bereich der Emissionsmessung zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffkonzentrationen als Summenwert [74] und in der GC-Technik zum Detektieren von Einzelkomponenten.

Das Messprinzip des Flammenionisationsdetektors basiert auf der Ionisation von organisch gebundenen Kohlenstoffatomen in einer Wasserstoffflamme und der Absaugung der durch die

Ionisation entstandenen Ladungsträgern in einem elektrischen Feld. Das Messsignal ist näherungsweise proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome.

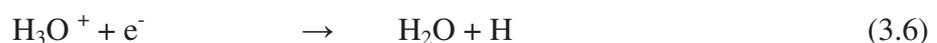
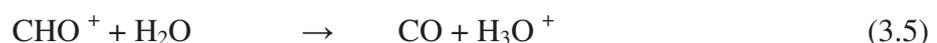
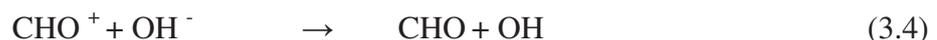
Über eine Düse strömt der Wasserstoff zusammen mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Messgas laminar in die Luftatmosphäre. Es bildet sich eine laminare Diffusionsflamme aus, die aus drei Zonen besteht. Im Inneren wird der Wasserstoff vorgewärmt. Diese Zone ist umgeben von der Reaktionszone, welche nur etwa ein Hundertstel Millimeter dick ist, sowie der sauerstoffreichen Nachoxidationszone. Die stark exotherme Reaktion in der Reaktionszone führt zur Ionisation der Moleküle. Die Verbrennungsprodukte werden als Abgas nach außen abgeführt.

Am Beispiel von Ethan wird der Ionisationsmechanismus und die Oxidation gezeigt:



Die Ionisationsrate ist mit 1:500.000 sehr niedrig. Gegenüber der Grundionisation der reinen Wasserstoffflamme ist sie jedoch um mehrere Größenordnungen höher, was die Bedingungen für ein geringes Grundrauschen und eine niedrige Nachweisgrenze schafft.

Durch Rekombinationsvorgänge wird die Detektorempfindlichkeit verringert:



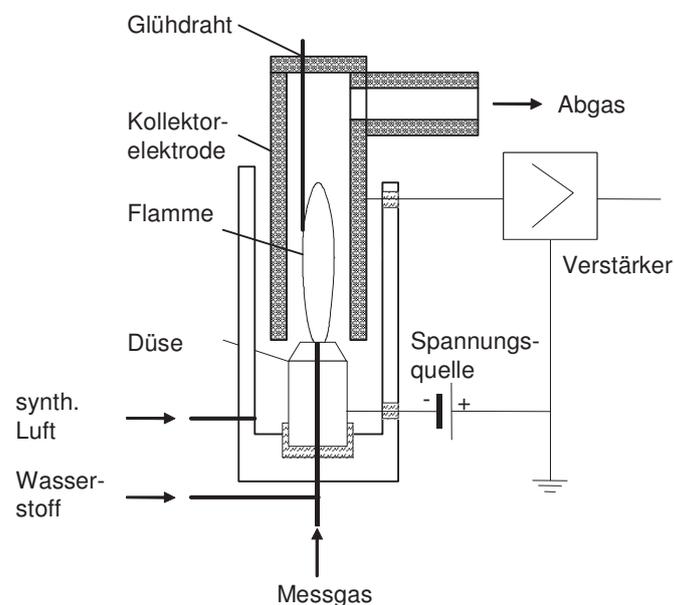
Querempfindlichkeiten gegenüber Wasser, CO oder CO<sub>2</sub> treten praktisch nicht auf. Ebenso ist die Querempfindlichkeit auf anorganische Verbindungen wie HCl, CS<sub>2</sub> etc. vernachlässigbar, da diese keine CH\* Radikale bilden können. Sauerstoff jedoch beeinflusst das FID Signal durch Reaktionen, die nicht zur Ionenbildung führen, nach folgendem Mechanismus:



Ein zunehmender Sauerstoffgehalt im Messgas verringert das FID-Signal um etwa 1 % pro Prozentpunkt Sauerstoffanteil. Prüfgase in synthetischer Luft ergeben damit ein um bis zu 25 % verringertes Signal gegenüber solchen gleicher Kohlenwasserstoffkonzentration in Stickstoff.

Da die Produktgase aus Vergasungsprozessen normalerweise keinen oder nur sehr wenig Sauerstoff enthalten, schränkt die Sauerstoffquerempfindlichkeit die Verwendung des FIDs zur Bestimmung von Teerkonzentrationen nicht ein. Sie ist vielmehr bei der Analyse von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen, die immer einen gewissen Anteil Restsauerstoff enthalten, von Bedeutung.

Abbildung 3.10 zeigt den Aufbau des FIDs. Das Messgas wird mit dem Wasserstoff vorgemischt und gelangt durch eine Brennerdüse in den Brennraum. Synthetische Luft wird in den die Düse umgebenden Ringspalt zugegeben. Die gegen das Gehäuse elektrisch isolierte Düse dient als Kathode. Die Anode, die so genannte Kollektorelektrode, ist als Rohr ausgeführt und umschließt die Flamme. Die angelegte Spannung von etwa 200 V saugt die gebildeten Elektronen ab, wobei Ströme in der Größenordnung von  $10^{-11}$  -  $10^{-4}$  mA entstehen. Diese müssen zur weiteren Auswertung elektrisch verstärkt werden. Ein Glühdraht dient zur Zündung der Flamme beim Start des FIDs.



**Abbildung 3.10:** Aufbau eines Flammenionisationsdetektors

Das elektrische Signal, welches im FID durch die Ionisierung der C-Atome hervorgerufen wird, wird als Response bezeichnet. Es ist näherungsweise proportional zur Anzahl der organisch gebundenen C-Atome. In der Praxis zeigt sich jedoch ein gewisser Einfluss der

Molekülbindungsart bzw. der Molekülstruktur auf das Messsignal, was ein unterschiedliches Ansprechverhalten des FIDs auf verschiedene Kohlenwasserstoffspezies zur Folge hat. Das Verhältnis des FID-Signals zwischen einer bestimmten Substanz und einer in derselben Konzentration gemessenen Referenzsubstanz wird als Responsefaktor bezeichnet.

**Tabelle 3.3:** Einfluss der Bindungsart auf das Ansprechverhalten des FIDs [75]

Kohlenstoffbindung		FID-Response
Aliphatisch	C - C	1
Aromatisch	C - C	1
Olefinisch	C = C	0,95
Azetylenisch	C $\equiv$ C	1,3

Der Einfluss der Bindungsart ist in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Der FID spricht auf aliphatische und aromatische Bindungen in gleichem Maße an, weshalb er für die Teermessung grundsätzlich geeignet ist. Es zeigt sich jedoch, dass unterschiedliche Moleküle gleicher Bindungsart durchaus zu einem unterschiedlichen Response führen können, was den vorhandenen Einfluss der Molekülstruktur zeigt.

**Tabelle 3.4:** Responsefaktoren einiger Kohlenwasserstoffe

Substanz	Formel	Responsefaktor		
		nach Dobson [76]	nach Gans/ Baumbach [77]	nach Wandinger [78]
Referenzsubstanz		Propan	Propan	Propan
Methan	CH <sub>4</sub>	1.00	k.A.	1.26
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.00	1.00	1.00
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.95	k.A.	1.01
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.97	k.A.	1.14
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1.00	0.86 – 0.99	1.08
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	0.77	0.68 – 0.94	0.78
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.90	k.A.	0.76

Neben der Molekülstruktur hat auch der konstruktive Aufbau des FIDs und die Betriebsweise desselben einen Einfluss auf den Response. Da Oxidationsprozesse zu Ionisationsvorgängen in der Flamme führen, nimmt der Beitrag von bereits teiloxidierten Molekülen zum Response

mit zunehmender Oxidationsstufe ab. In Tabelle 3.4 sind einige bekannte Responsefaktoren zusammengestellt. Als Bezugsgröße dient Propan. Die Responsefaktoren weichen um maximal 25 % vom Bezugswert nach oben und unten ab. Da grundsätzlich Stoffgemische vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass die Abweichungen zumindest teilweise kompensiert werden.

Literaturwerte für Teerspezies liegen nicht vor. An einem Gaschromatographen mit FID-Detektor wurden am IVD die Responsefaktoren einiger Substanzen bestimmt und auf Naphthalin bezogen. Sie sind in Tabelle 3.5 wiedergegeben. Die Responsefaktoren nehmen mit steigender Molekülgröße ab. Durch nicht vollständiges Eluieren der Substanzen von der GC-Säule mit zunehmender Molekülgröße kann der Responsefaktor zusätzlich unterschätzt werden.

**Tabelle 3.5:** Mit einem GC-FID ermittelte Responsefaktoren [79]

Komponente		Responsefaktor
Naphthalin	$C_{10}H_8$	1.00 (Bezugswert)
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	0.88
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	0.98
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	0.92
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	0.91
Fluoranthren	$C_{16}H_{10}$	0.85
Pyren	$C_{16}H_{10}$	0.85

### 3.2.4 Hydraulische Realisierung der Differenzteermessung

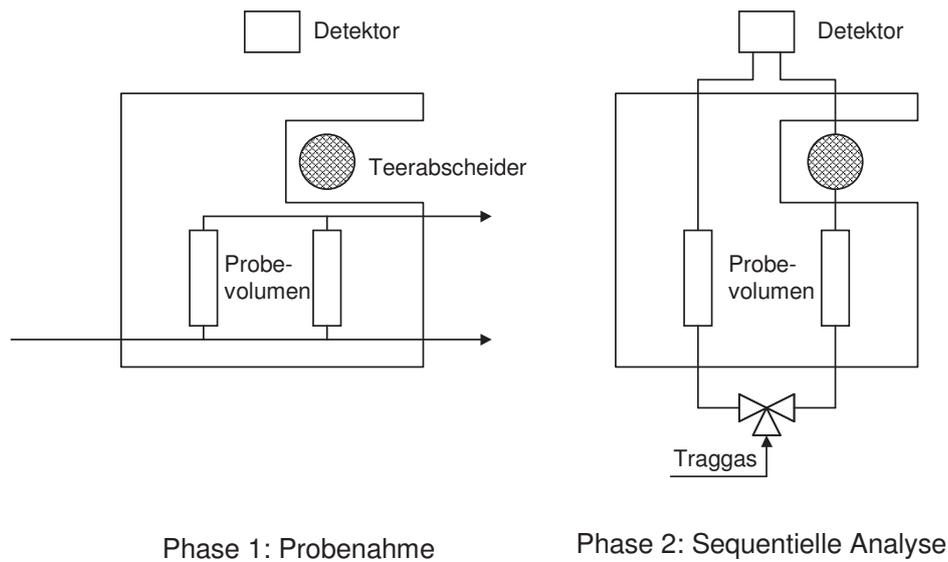
Die Grundidee der Differenzteemessung wurde in Kapitel 3.2.1 erläutert. Sie wird durch einen geeigneten Aufbau realisiert. Da der Anteil der Teere und damit die Differenz der Kohlenwasserstoffkonzentrationen beider Teilströme sehr klein ist, muss Wert auf möglichst hohe Messgenauigkeit gelegt werden. Mögliche Fehler in beiden Messungen sollen sich aufheben. Bei der Verschaltung nach Abbildung 3.9 werden zwei Detektoren benötigt. In der Praxis ist es jedoch sehr schwierig, zwei FIDs über einen längeren Zeitraum synchron zu betreiben. Es können Drifterscheinungen auftreten, die dann einen unverhältnismäßig großen Fehler verursachen. Der Aufbau mit einem Detektor macht jedoch ein kontinuierlich arbeitendes Messsystem unmöglich.

Ein weiterer Grund für den Übergang zum diskontinuierlichen Verfahren ergibt sich aus dem Umstand, dass Produktgase Wasserdampf enthalten. Das Wasser wird als im Brennstoff enthaltene Feuchte in den Prozess eingebracht oder entsteht als Reaktionsprodukt infolge des Wasserstoffanteils im Brennstoff. Größere Mengen Wasserdampfs führen auch Produktgase, die mit Hilfe der Wasserdampfvergasung erzeugt werden. Die Bestimmung des Wasserdampfgehalts in Produktgasen mit herkömmlichen Feuchtemessverfahren ist leider nur schwer bis unmöglich, da diese Geräte durch den hohen Teergehalt schnell verschmutzen. Eine rechnerische Kompensation der Konzentrationsänderung ist so nicht möglich.

Wie oben beschrieben, misst der FID nicht die Konzentration der organisch gebundenen Kohlenwasserstoffatome im Messgas, sondern deren Anzahl. Die Konzentration ergibt sich, indem man das Messsignal auf die Konzentration des Referenzgases bezieht. Voraussetzung hierfür ist, dass bei Kalibrierung und der Messung exakt gleiche Massenströme im Detektor vorliegen. Wenn jedoch aus einem Teilstrom des Messgases der Wasserdampf infolge der Abkühlung zum Zwecke der Teerabscheidung auskondensiert und damit entfernt wird, ändert sich der Volumenstrom. Ein direkter Vergleich der Kohlenwasserstoffkonzentrationen der beiden Teilströme ist nicht mehr möglich, da der teerfreie, trockene Strom eine höhere Konzentration aufweist und damit scheinbar eine Teerzunahme stattfindet.

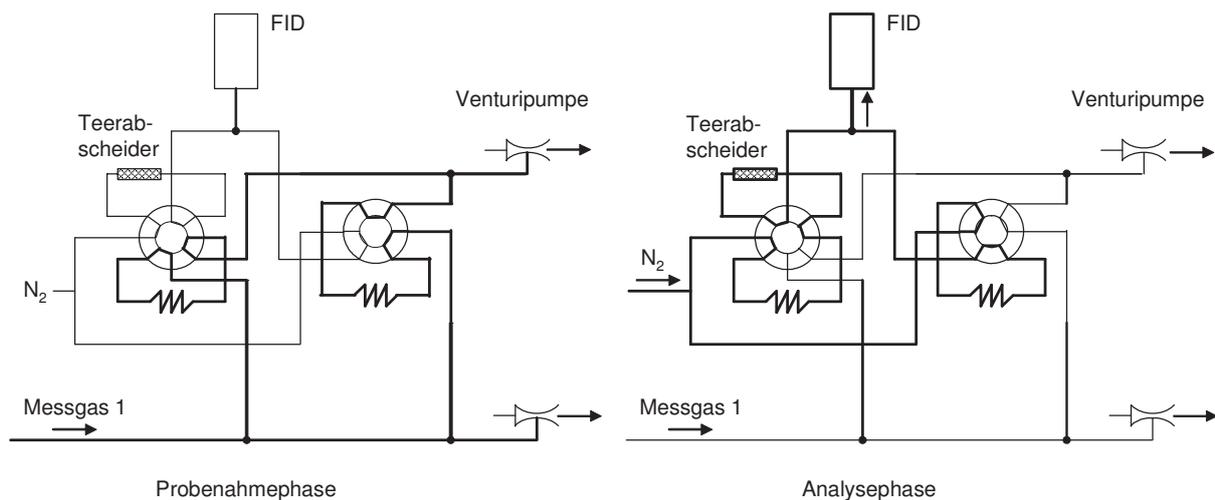
Der Übergang zum diskontinuierlichen Verfahren löst das Problem der Wasserdampfkondensation. Durch das Befüllen und anschließende Analysieren zweier gleich großer Probevolumina wird die Messung unabhängig von den Konzentrationen in den beiden Gasvolumenströmen. Bei der Analyse wird vielmehr die Anzahl der Kohlenstoff-Atome bestimmt, die sich in den Probevolumina befinden. Im Gegensatz zur Konzentration wird die Anzahl der C-Atome durch Entfernen einer dritten Gaskomponente wie dem Wasserdampf also nicht beeinflusst. Das Messsystem wird somit unabhängig vom Wasserdampfanteil im Produktgas.

Diese Überlegungen führen zu folgender Schaltungsvariante nach Abbildung 3.11. In einer ersten Phase erfolgt die Beladung der Probevolumina mit dem Messgas. In der anschließenden Analysephase werden die Probevolumina sequentiell mit Hilfe eines Traggases zum Detektor transportiert und analysiert.



**Abbildung 3.11:** Schaltung mit einem Detektor und sequentieller Analyse

Die Schaltung mit einem Detektor und sequentieller Analyse entsprechend Abbildung 3.11 erfordert geeignete Ventile zur Umschaltung der Gasflusswege während der Probenahme- bzw. Analysephase. Die hydraulische Realisierung erfordert ein Sechsportventil für die Messgasstrecke ohne Teerabscheidung, sowie ein Achteportventil für die Messgasstrecke mit Teerabscheider. Abbildung 3.12 zeigt vereinfacht die entsprechende Verschaltung und die Ventilstellungen während der Probenahme- bzw. Analysephase.



**Abbildung 3.12:** Hydraulische Realisierung mit einem Sechs- und einem Achteportventil

## **4 Weiterentwicklung und Bewertung der kontinuierlichen Teermessung**

Die im Kapitel 3 beschriebenen diskontinuierlichen Messmethoden bergen im Wesentlichen drei Nachteile, die nachfolgend beschrieben und erörtert werden. Diese Nachteile stellen die Motivation zur Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Bestimmung von Teerkonzentrationen am IVD dar. Die diskontinuierlichen Verfahren werden mit dem kontinuierlich messenden Verfahren verglichen. Abschließend wird die endgültige Umsetzung des kontinuierlichen Messverfahrens in Form des Teeranalysators TA 120-3 beschrieben.

### **4.1 Nachteile der existierenden Teermessverfahren**

Die verschiedenen Teermessverfahren basieren nicht auf einer einheitlichen Definition der Stoffgruppe „Teer“. So legt jede Forschergruppe, die an der Entwicklung einer Teermessmethode arbeitet, eine eigene Definition zugrunde. In der Praxis bedeutet dies, dass die jeweilige Definition zumeist dem Analysebereich des Verfahrens folgt. Diese Aussage stellt keine Bewertung eines bestimmten Ansatzes zur Entwicklung eines Mess- und Analyseverfahrens oder eines bestimmten Verfahrens dar. Die Konsequenz ist jedoch, dass der Vergleich der Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Verfahren gewonnen wurden, nicht ohne weiteres möglich ist. Die Aussage über den Teergehalt eines Produktgases, das ein Vergasungsreaktor zur Verfügung stellt, garantiert eben nicht unbedingt die Einhaltung der Grenzwerte für nachgeschaltete Anlagenkomponenten, wenn diese mit Hilfe anderer Messverfahren festgelegt wurden. Demgegenüber sind Aussagen von Motorenherstellern, dass eine Arbeitsmaschine bei einer bestimmten Teerkonzentration ohne Bedenken betrieben werden kann, nur bedingt hilfreich, wenn nicht klar ist, wie sie ermittelt wurden. Die Etablierung des Verfahrens nach dem Tar protocol als Referenzverfahren unter Berücksichtigung der dort gegebenen Definition von Teer verspricht hier zukünftig eine deutliche Verbesserung.

Die erforderliche Mindestdauer für die Probenahme stellt bei den meisten Verfahren in der Praxis einen weiteren entscheidenden Nachteil dar. Das Ergebnis der Messung stellt nur einen Mittelwert über die Probenahmezeit dar. Zudem ist die Nachbereitungszeit eines Messzyklus durch die notwendigen Spül- und Reinigungsarbeiten oft sehr langwierig, was die Zeit bis zur nächsten Messung verlängert oder den Aufbau mehrerer Messaufbauten bedingt. Aussagen über das dynamische Verhalten von Vergasern, das Auftreten von Spitzenwerten etc. sind so nicht möglich. Hohe Teerkonzentrationen sind jedoch für das Auftreten von Kondensation und damit für das Entstehen von Ablagerungen verantwortlich, weshalb auch kurzfristige

Spitzenwerte sehr schädlich sein können, auch wenn im regelmäßigen Betrieb einer Anlage niedrige Mittelwerte vorherrschen. Darüber hinaus kann der Effekt von operativen Eingriffen bei Vergaseranlagen gar nicht, oder aber erst nach der Auswertung der Proben, die oftmals erst nach mehreren Tagen oder gar einigen Wochen vorliegt, beobachtet werden. Die Entwicklung und insbesondere das Festlegen der optimalen Fahrweise einer Anlage werden erschwert und verzögern sich deutlich. Mit dem zeitlichen Aufwand vergrößert sich naturgemäß auch der finanzielle Aufwand technischer Entwicklungen. Neuartige Prozesse, die während der Entwicklungsphase diskontinuierlich betrieben werden, lassen sich nur unzureichend beschreiben, da sich diskontinuierliche Konzentrationsverläufe oder kurzzeitig auftretende Phänomene der Beobachtung entziehen.

Der Arbeitsaufwand bei der nasschemischen Teermessung ist stets beträchtlich, da er aus vielen Arbeitsschritten besteht, aus denen wiederum eine Vielzahl von möglichen Fehlerquellen resultiert. Bereits bei der Probenahme können Fehler durch ungenaues Abmessen der Lösungsmittelmenge, Falschlufteintrag, Teerschleupf und Verdampfung von Lösungsmittel entstehen. Anschließend ist die Qualität der Messung durch den zeitlichen Verzug der Aufbereitung und Analyse infolge Versand und Wartezeiten in den Labors gefährdet, da während dieser Zeit Teile der Probe durch Desorption oder Verdampfung verloren gehen können. Bei der Analyse mittels GC besteht schließlich die Gefahr weiterer Fehlerquellen, zum Beispiel durch Ungenauigkeiten bei der Einspritzmenge in den GC und bei der Kalibrierung desselben. Manche Substanzen desorbieren nicht vollständig von der Säule und kleine Peaks, die in großer Zahl auftreten, werden unter Umständen ungenau bestimmt. Alle diese Fehler lassen sich durch sehr sorgfältiges Arbeiten minimieren. Dies setzt jedoch äußerst fachkompetentes und lohnintensives Personal für das Durchführen der Messung und die Auswertung im Labor voraus. Für den Anlagenentwickler und -betreiber stellt dies eine besondere Herausforderung oder sogar Überforderung dar.

Ein weiterer Nachteil ist der große Verbrauch an organischen Lösungsmitteln. Diese sind, wie beispielweise das Dichlormethan, umweltschädlich und gesundheitlich bedenklich. Bei der Verwendung von Isopropanol wie im Tar protocol vorgeschlagen, lässt sich dieser Nachteil in Grenzen halten.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass keines der Verfahren eine dauerhafte und kontinuierliche Überwachung der Gasqualität mit überschaubarem Aufwand und zeitnah verfügbarem Ergebnis erlaubt.

## 4.2 Vergleichende Bewertung der kontinuierlichen Teermessung gegenüber anderen Messverfahren

In mehreren Versuchen wurden Messungen mit dem Teeranalysator 120-3 (vgl. Kapitel 4.3) und mit den oben beschriebenen Methoden zur gleichen Zeit durchgeführt. Diese Vergleichsmessungen fanden sowohl in Technikumsanlagen als auch in industriellen Anlagen statt. Die Durchführung dieser Vergleichsmessungen erwies sich als außerordentlich schwierig. Im Labormaßstab ist es praktisch unmöglich, ein synthetisches Gemisch von Gasen verschiedener Teerspezies mit bekannter und über einen längeren Zeitraum konstanter Konzentration herzustellen.

Da die Gasqualität bei den Vergaseranlagen in der Praxis nicht konstant ist, kommt es besonders darauf an, beiden Messsystemen zur gleichen Zeit Produktgas mit gleicher Qualität zur Verfügung zu stellen. Nachstehend werden die durchgeführten Vergleichsmessungen beschrieben.

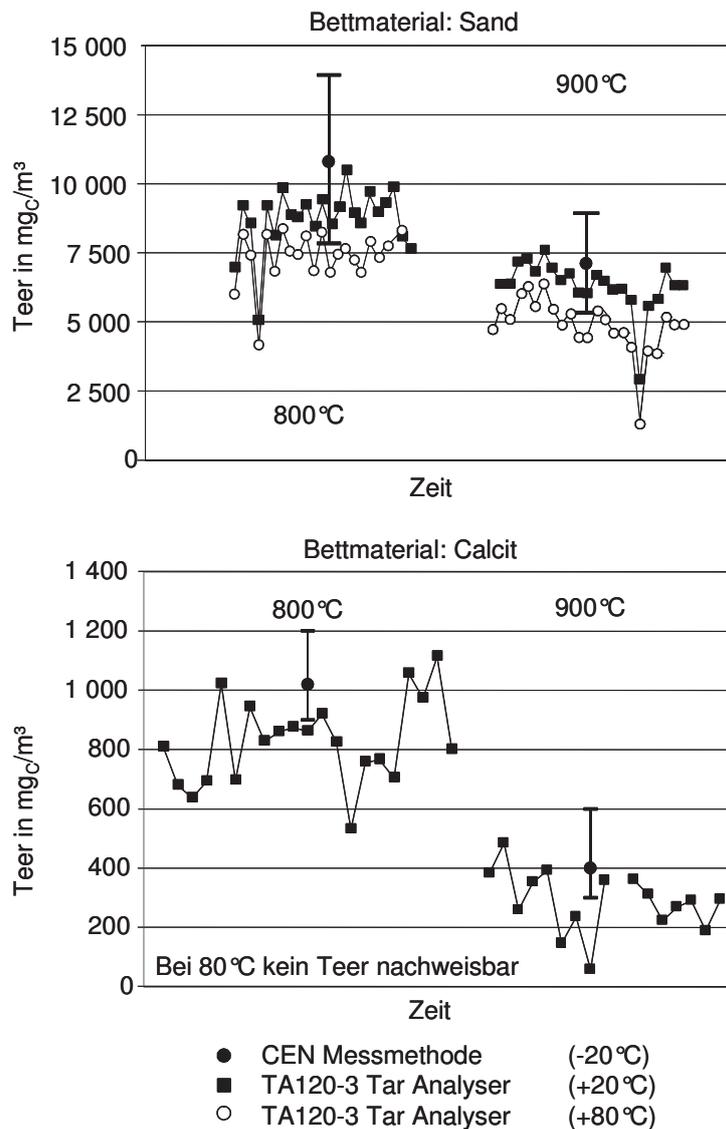
### 4.2.1 Vergleichsmessungen mit der CEN Methode

Die elektrische Wirbelschichtanlage ELWIRA des IVD erlaubt Vergasungsversuche unter definierten Betriebsparametern über einen Zeitraum von bis zu zwei Stunden. Die Anlage eignet sich daher besonders gut für Vergleichsmessungen mit verschiedenen Messmethoden. Während eines Versuchsprogramms mit Holzpellets als Brennstoff wurden folgende Betriebsbedingungen entsprechend Tabelle 4.1 gewählt.

**Tabelle 4.1:** Betriebsbedingungen während der Vergleichsmessung

Parameter	Wert
Luftzahl $\lambda$	0,25
Bettmaterial	Sand / Calcit
Vergasungstemperatur	800°C / 900°C

Abbildung 4.1 zeigt die Ergebnisse der beiden Analyseverfahren. Gemessen wurde im Rohgas am Ausgang des Reaktors. Die Teerkonzentration liegt unter Verwendung des katalytisch wirkenden Calcit als Bettmaterial eine Zehnerpotenz niedriger als beim konventionellen Sandbett.



**Abbildung 4.1:** Vergleichsmessungen an der Versuchsanlage ELWIRA

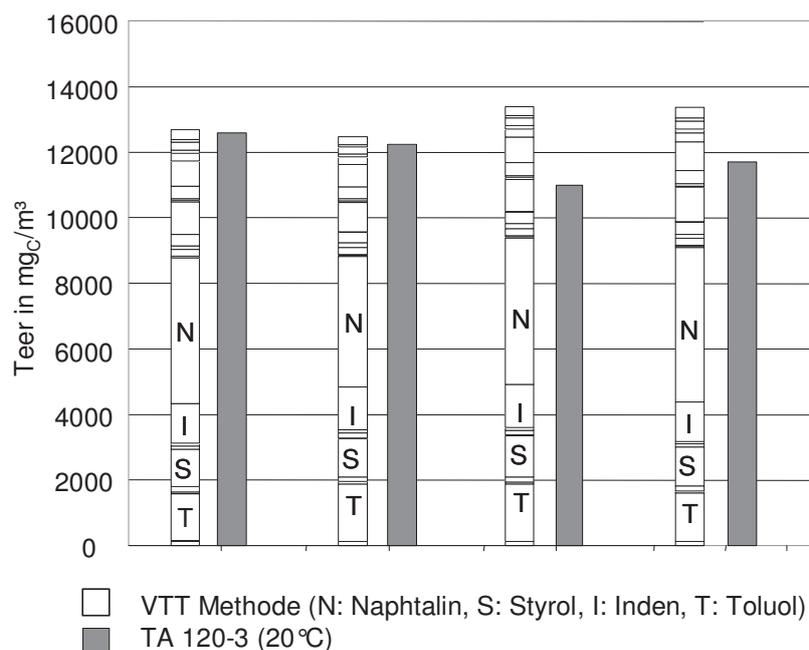
Die qualitative Betrachtung der beiden Messergebnisse zeigt anschaulich den prinzipiellen Unterschied zwischen der kontinuierlichen und der nasschemischen Methode. Der Teerwert, der mit der CEN-Methode ermittelt wurde, ist ein mittlerer Wert des während des Probenahmezeitraums von jeweils etwa 30 Minuten vorherrschenden Teerkonzentrationsverlaufs. Das Messergebnis des Teeranalysators detektiert darüber hinaus den zeitlichen Verlauf und die Schwankungen der Teerkonzentration. Die Teerabscheider des Teeranalysators wurden auf Temperaturen von 20°C und 80°C eingestellt. Die Unterschiede der absoluten Werte sind zumindest teilweise auf die verschiedenen Temperaturen der beiden Systeme zurückzuführen. Dies wird durch die unterschiedlichen Teerabscheidertemperaturen des Teeranalysators, die ebenfalls zu verschieden großen Teerwerten führen, zusätzlich verdeutlicht. Je tiefer die Temperaturen sind, desto mehr Teer wird in den Systemen zurückgehalten. Je höher die Temperaturen sind, desto mehr Teer kann das Messsystem passieren und wird auf diese

Weise nicht erfasst. Bei einer Abscheidetemperatur von 80°C kann im Calcitversuch schließlich kein Teer mehr nachgewiesen werden. Die qualitative Betrachtung zeigt einen tendenziellen Zusammenhang der beiden Verfahren. Diese tendenzielle Vergleichbarkeit bleibt über einen großen Messbereich erhalten. Das Experiment zeigt anschaulich, wie wichtig es ist, neben dem Teerkonzentrationswert das dabei verwendete Messverfahren und die Messbedingungen, wie beispielsweise die Systemtemperaturen, anzugeben.

#### 4.2.2 Vergleichsmessung mit der VTT-Methode

In einem Kraftwerk nahe der finnischen Stadt Lahti wurden Messungen zusammen mit dem Forschungsinstitut VTT Technical Research Centre of Finland durchgeführt. Die von VTT angewendete nasschemische Methode wurde im Kapitel 3.1.2 beschrieben. Im dem Braunkohlekraftwerk wird ein Wirbelschichtvergaser betrieben (vgl. Kapitel 6.1). In dieser Anlage werden unterschiedliche biogene Brennstoffe wie Altholz oder Waldrestholz zusammen mit aus Abfall hergestellten Ersatzbrennstoffen vergast. Das Gas wird ohne weitere Behandlung direkt in den kohlebefeuerten Kessel des Kraftwerks geführt.

Mit Hilfe des Teeranalysators TA 120-3 wurde am Ausgang des Reaktors etwa vier Stunden lang kontinuierlich gemessen. Die Temperatur des Teerabscheiders war dabei auf 20°C eingestellt. Während dieser Zeit nahm das Personal von VTT vier Proben an derselben Messstelle.



**Abbildung 4.2:** Vergleich der Messung mit der VTT-Methode und dem TA 120-3

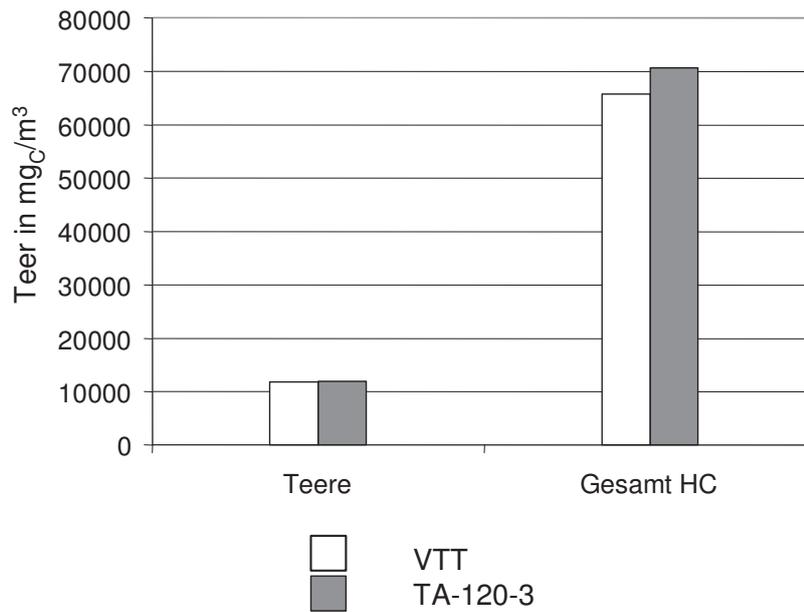
Abbildung 4.2 zeigt die Messungen von VTT, jeweils verglichen mit der zeitgleich durch den Teeranalysator gemessenen Teerkonzentration. Mit fortlaufender Messung zeigte der Teeranalysator einen konstanten bis leicht abnehmenden Verlauf der Teerwerte. Bei der VTT-Methode wichen die Werte gegen Ende der Messung etwas nach oben von den kontinuierlich gemessenen ab. Dies kann auf eine nachlassende Wirkung der Abscheidefilter zurückzuführen sein, schließlich lagen sehr hohe Teerkonzentrationen sowie eine schnelle Abfolge und daraus resultierend eine hohe Anzahl an Probenahmen vor.

An dieser Stelle wird zudem die Zusatzinformation der VTT Messung sichtbar, nämlich die Detektierung von einzelnen Teerspezies. Die größten Anteile an der Gesamtmenge hatten Naphtalin, Inden, Styrol und Toluol. Benzol wurde in der Messung nicht berücksichtigt.

Beide Methoden liefern qualitativ vergleichbare Ergebnisse. Abweichungen liegen in der Größenordnung von 1 % zu Beginn bis zu 19 % am Ende der etwa einen halben Tag währenden Messung.

Es zeigt sich, dass die VTT-Methode wie beim Vergleich mit der CEN-Methode etwas höhere Werte liefert, was auch in diesem Fall mit der niedrigeren Systemtemperatur zusammenhängen dürfte.

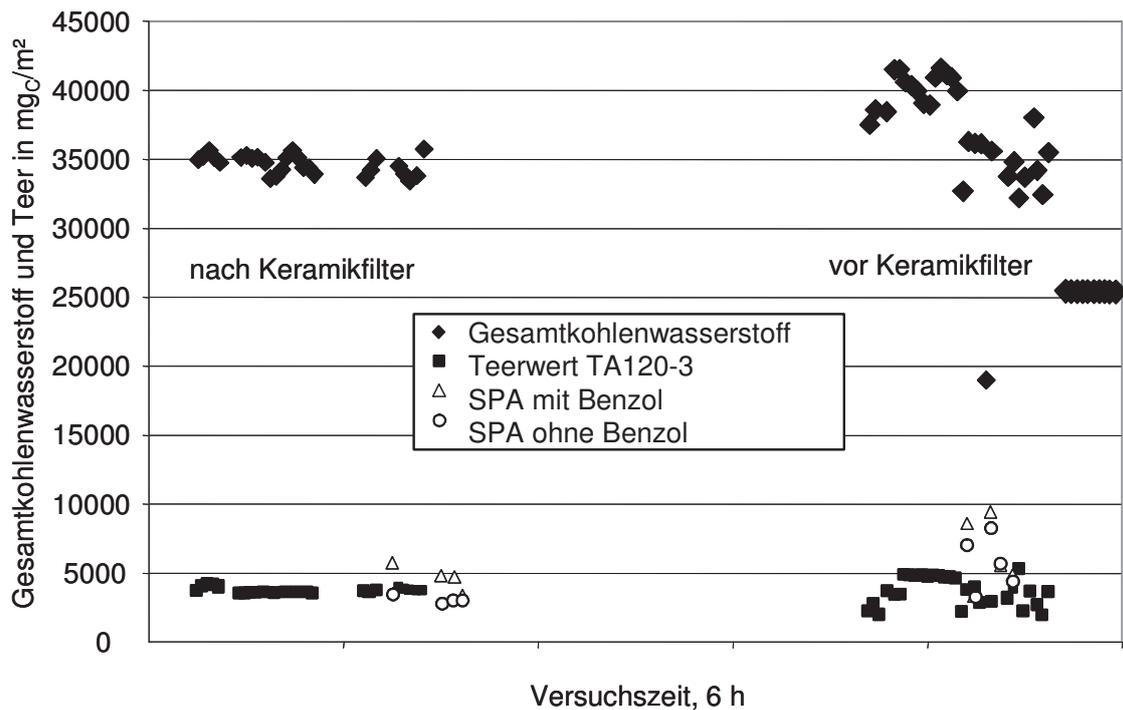
Ergänzend wurde ein Vergleich zwischen der von VTT errechneten und der vom Teeranalysator gemessenen Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration gezogen (vgl. Abbildung 4.3). Zur Ermittlung dieser Größe summierte VTT die gemessenen Gaskonzentrationen von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , Benzol und Teer auf. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die VTT Methode für die Teerbestimmung und nicht zur Messung eines Kohlenwasserstoffgehaltes entwickelt wurde. Der so ermittelte Wert wich um 7 % von der vom Teeranalysator als Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration gemessenen Wert ab. Die höheren Werte erklären sich damit, dass bei der Aufsummierung der von VTT gesammelten Kohlenwasserstoffe nicht alle Spezies erfasst werden.



**Abbildung 4.3:** Vergleichsmessung im Kraftwerk Lahti

#### 4.2.3 Vergleich mit der SPA Methode

Im Rahmen der Zusammenarbeit von Wissenschaftlern der Königlichen Technischen Hochschule Stockholm (KTH) und des IVD innerhalb des EU Projekts TARGET [15] wurden vergleichende Messungen mit dem Teeranalysator TA 120-3 und mit der SPA-Methode durchgeführt. An einer 1,5 MW Druckwirbelschichtvergaseranlage, welche sich im Technikum der Technischen Universität Delft befindet, wurden von den dortigen Wissenschaftlern SPA-Proben genommen, die in den Labors der KTH ausgewertet wurden. Die Wirbelschichtanlage ist mit einem keramischen Heißgasfilter ausgerüstet. Es wurde jeweils vor und nach dem Filter gemessen. Die Ergebnisse der kontinuierlichen Messung und die Ergebnisse der Messung mit der SPA-Methode sind in der Abbildung 4.4 gemeinsam dargestellt. Die Temperatur des Teerabscheiders am Teermessgerät war auf 20°C eingestellt. Die Werte der SPA-Methode sind jeweils mit und ohne Benzol aufgetragen. Die Ergebnisse nach dem Keramikfilter zeigen eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden, die Werte des Teeranalysators liegen grundsätzlich zwischen den oberen Werten der SPA-Methode mit und den unteren Werten ohne Benzol. Die Messung vor dem Keramikfilter wurde durch starke Gas- und Druckschwankungen ebenso erschwert wie durch die dort herrschenden Temperaturen. Um das Schmelzen der SPA-Proben zu verhindern, musste die Probe sehr schnell gezogen werden, worauf die starken Messwertschwankungen zurückzuführen sind.

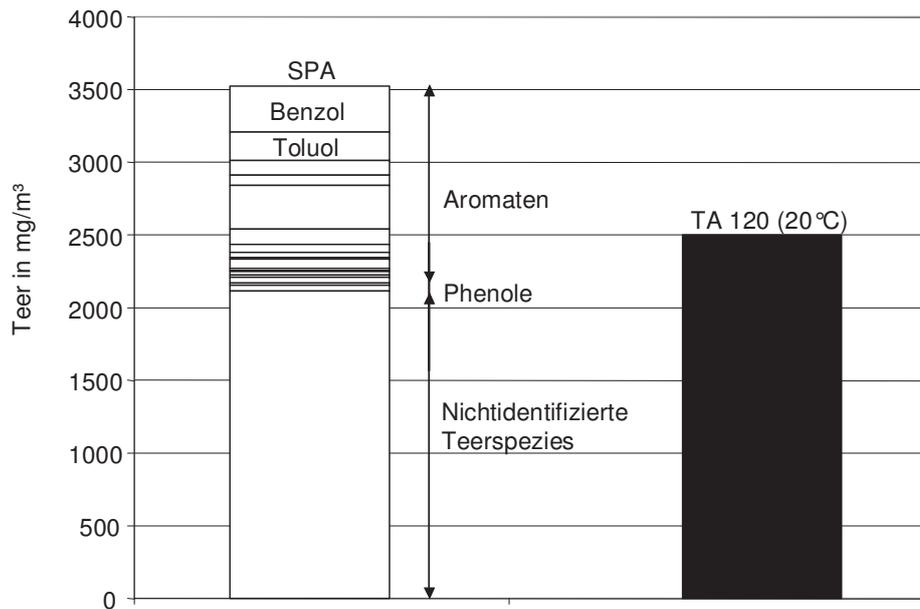


**Abbildung 4.4:** Vergleichsmessung mit der SPA Methode

Am Flugstromvergaser des IVD ergab sich eine weitere Möglichkeit, die beiden Methoden miteinander zu vergleichen (vgl. Abbildung 4.5). Bei dem Experiment wurde Braunkohle vergast. Bei der Probe lag eine Vielzahl an Teerspezies vor, welche nicht identifizierbar waren. Ihre jeweiligen absoluten Mengen waren sehr klein. Da sie jedoch in großer Zahl vorlagen, ergeben sie in der Summe einen recht großen Anteil an der Gesamtmenge.

Die SPA-Probe zeigt hier einen etwas höheren Wert, der dennoch in der gleichen Größenordnung liegt, besonders, wenn man den Benzolanteil nicht mit berücksichtigt. Die Abweichung beträgt dann etwa 20 %.

Generell zeigen die beiden Verfahren Messergebnisse derselben Größenordnung. Eine eindeutige Tendenz zwischen den Werten wie bei den Vergleichsexperimenten mit den nass-chemischen Methoden zeigt sich jedoch nicht, vielmehr traten Abweichungen in beide Richtungen auf. Es ist zu bedenken, dass die bei der Probenahme gesammelte Teermenge bei der SPA Methode sehr klein ist, weshalb sich hier ungünstige Umstände bei der Probenahme in Form von deutlichen Abweichung auswirken dürfte. Für eine eindeutige Erklärung reichen die Anzahl der Experimente jedoch nicht aus.



**Abbildung 4.5:** Vergleich mit der SPA Methode am Flugstromvergaser des IVD

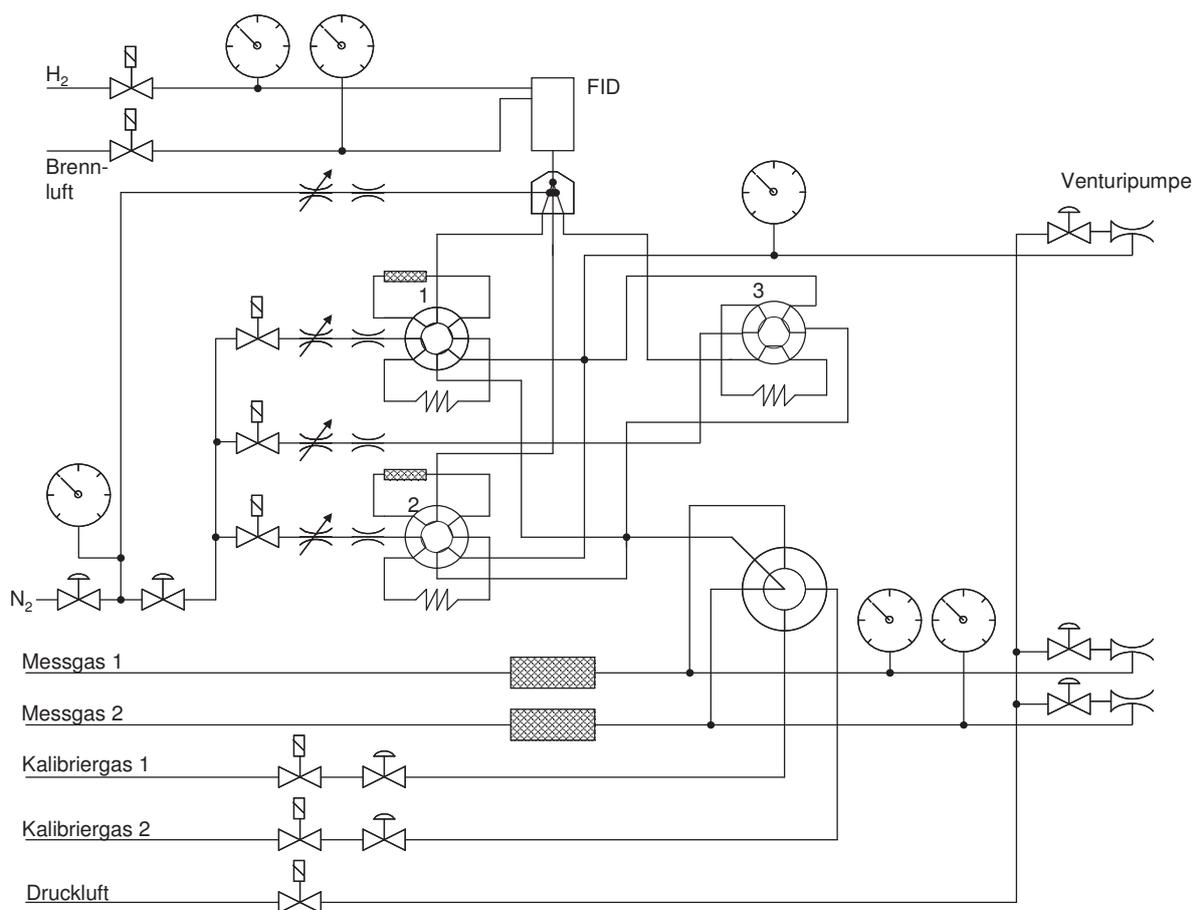
### 4.3 Geräteaufbau des Teeranalysators TA 120-3 mit drei Probeschleifen

Das Verfahren der kontinuierlichen Teermessung war zunächst am IVD in einem prototypenhaften Aufbau realisiert worden. Hieraus wurde der Teeranalysator 120-3 in der derzeitigen Ausführung als praxistaugliches Messsystem entwickelt.

Dabei wurde der Teeranalysator 120-3 mit einer weiteren Probeschleife und einem zweiten Teerabscheider ausgestattet. So besteht die Möglichkeit, durch unterschiedliche Temperierung der Teerabscheider oder aber unterschiedliche Filtermaterialien verschiedene Teerfraktionen zu unterscheiden. Abbildung 4.6 zeigt das Flussdiagramm des Teeranalysators. Das Gerät verfügt über insgesamt vier Gaseingänge. Zwei Eingänge dienen zur Kalibrierung mit Kalibriergasen unterschiedlicher Konzentration. Um gleiche Beladungsbedingungen wie bei der Produktgasmessung zu erreichen, sind die Drücke voreinstellbar und werden mit einem Druckregler konstant gehalten. Der Druck ist auf 10 mbar eingestellt. Weicht der von der zu untersuchenden Vergasungsanlage bereitgestellte Vordruck wesentlich ab, empfiehlt es sich, die Messgaseingänge zur Kalibrierung zu benützen und den Vordruck des Kalibriergases entsprechend einzustellen oder den Druck in den Kalibriergaseingängen entsprechend anzupassen.

Zwei parallele Messgaseingänge erlauben die gleichzeitig Untersuchung zweier unterschiedlicher Produktgase. So besteht die Möglichkeit, zur gleichen Zeit im Rohgas und im

Reingas zu messen, um beispielsweise die Wirkung von Gasreinigungseinrichtungen untersuchen zu können. Diese Eingänge sind mit Schutzfiltern ausgerüstet. Da der Gasfluss durch die Probenahmeinheit sehr gering ist, wird ein Teil des Messgases von jeweils einer Venturipumpe im Bypass geführt. Dieser Bypassstrom beträgt je nach Druckverhältnissen etwa 100 bis 300 l/h und entspricht im Wesentlichen dem Messgasvolumenstrom. Zwei Manometer dienen zur Überwachung des einstellbaren Unterdrucks in der Bypassleitung. So ist gewährleistet, dass zu jeder Zeit genügend Messgas konstanter Qualität zur Verfügung steht. Das Eingangsventil besitzt vier Stellungsmöglichkeiten zur Aufschaltung des gewünschten Geräteeingangs. Eine weitere Venturipumpe fördert das Gas gleichzeitig durch die drei Probeschleifen. Hierdurch werden alle drei Schleifen mit dem gleichen Gas gefüllt. Ein Einfluss durch schwankende Gasqualitäten wird so ausgeschlossen. Der Unterdruck, der nötig ist, um das Gas durch die Probeschleifen zu befördern, ist ebenfalls einstellbar und lässt sich durch ein Manometer überwachen.



**Abbildung 4.6:** Flussdiagramm des Teeranalysators

Sobald die Probevolumina vollständig beladen sind, werden diese sequentiell mit Hilfe eines Trägergases zum Detektor gefördert. Als Trägergas eignen sich nur Gase, auf die der Detektor nicht anspricht, namentlich Stickstoff oder Helium. Luft ist wegen der Querempfindlichkeit des FIDs gegenüber Sauerstoff nicht geeignet. Zunächst passiert das Gas der ersten Probeschleife die Teerabscheider. Das vom Teer befreite Gas strömt dann zur Analyse durch den Detektor. Analog erfolgt die Analyse der zweiten Probeschleife. Das dritte Probevolumen wird schließlich direkt zum Detektor gefördert und analysiert. Die Trägergasströme müssen synchronisiert werden, um jeweils gleiche Strömungsverhältnisse zu gewährleisten. Die Synchronisation der Trägergasströme erfolgt mit drei Nadelventilen. Normalerweise genügt die einmalige Einjustierung der Gasströme bei der ersten Inbetriebnahme des Geräts bzw. im Rahmen einer Wartung.

Beim Passieren des Sammlers vor dem Detektor kann eine geringe Menge des Gases in die Leitung zu einer anderen Probeschleife gelangen. Diese Gasmenge wird dann fälschlicherweise der nachfolgenden Gasanalyse zugeschlagen. Um diesen Effekt zu vermeiden, wird der Sammler ständig mit Stickstoff gespült. Dieser Spülgasstrom wird ebenfalls bei der ersten Inbetriebnahme eingestellt und muss nicht mehr verändert werden.

Die Empfindlichkeit des FID-Detektors wird entscheidend vom Druck des Brenngases und der Verbrennungsluft beeinflusst. Beide Versorgungsgase sind daher jeweils mit einem Durchflussregler versehen, um Einflüsse durch schwankende Vordrücke zu verhindern. Manometer erlauben die Überwachung der Drücke der beiden Gase.

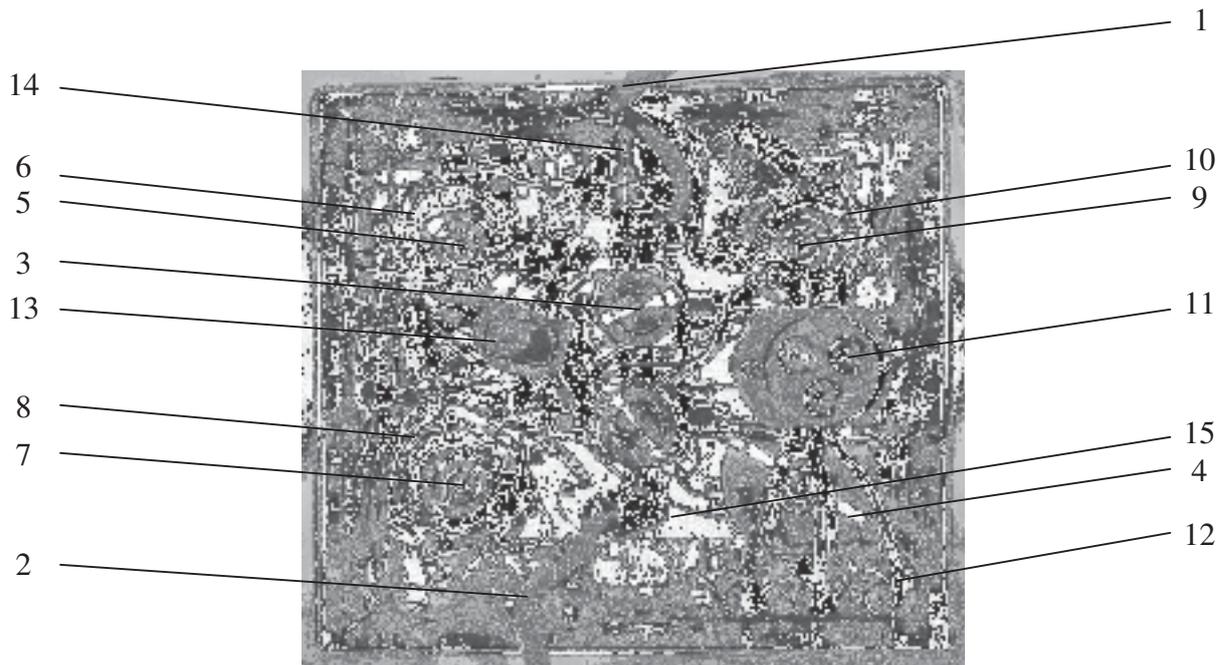
In der nachfolgenden Tabelle 4.2 sind die notwendigen Betriebsmittel mit ihrer jeweiligen Funktion zusammengestellt.

**Tabelle 4.2:** Versorgungs- und Betriebsmittel zum Betrieb des Teeranalysators

Betriebsmittel	Funktion
Wasserstoff	Brenngas des FID Detektors
Synthetische Luft	Brennluft des FID Detektors
Pressluft	Antrieb der Ventile Betrieb der Venturipumpen
Trägergas (N <sub>2</sub> , He)	Transport des Analysegasvolumens zum Detektor
Kalibriergas	Kalibration des Geräts vor und während der Messung

Sämtliche messgasführende Gerätekomponenten sind zur Vermeidung von Kondensation von Teeren in einem Ofenraum untergebracht. Dieser wird über eine elektrische Heizplatte auf

eine einstellbare Temperatur von maximal 300°C beheizt. Diese Grenztemperatur ergibt sich aus der Temperaturbeständigkeit der verwendeten Materialien, insbesondere der Ventile. Eine großzügige Wärmedämmung schützt den Bereich um den Ofenraum vor der Hitze und sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb des Ofens. Abbildung 4.7 zeigt den Blick in den Ofenraum bei abgenommener Geräterückseite.



- |                     |  |
|---------------------|--|
| 1: Messgaseingang 1 | 9: Probenventil 3                        |
| 2: Messgaseingang 2 | 10: Probeschleife 3                      |
| 3: Vorfilter        | 11: Venturipumpenblock                   |
| 4: Eingangsventil   | 12: Druckluftversorgung der Venturipumpe |
| 5: Probenventil 1   | 13: Sammler                              |
| 6: Probeschleife 1  | 14: FI-Detektor                          |
| 7: Probenventil 2   | 15: Heizplatte                           |
| 8: Probeschleife 2  |  |

**Abbildung 4.7:** Blick in den Ofenraum des Teeranalysators TA 120-3

#### 4.4 Betrieb des Teeranalysators TA 120-3

Im folgenden Kapitel werden die Inbetriebnahme zur Durchführung von Messungen und die Bedienung des Teeranalysators während der Messung beschrieben.

### *Anschlüsse und Betriebsstoffe*

Zum Betrieb des Teeranalysators sind folgende Versorgungs- und Betriebsmittel erforderlich, die in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Die notwendigen Gase sind im Handel standardmäßig erhältlich. So ist gewährleistet, dass nicht nur ortsfeste Messaufbauten, sondern auch Feldmessungen ohne lange Vorbereitungszeit unkompliziert durchgeführt werden können. Pressluft ist üblicherweise an den zu untersuchenden technischen Anlagen als Betriebsmittel verfügbar, andernfalls kann auch ein mobiler Kleinkompressor verwendet werden. Die Anschlüsse befinden sich an der Geräterückseite. Die Versorgungsgase werden mit 6 mm Swagelock Verschraubungen angeschlossen. Die als flexible Heizschläuche ausgeführten Messgasleitungen werden konstant auf 300°C beheizt und besitzen 12 x 1,5 mm Gewindeanschlüsse. Die besondere Konstruktion verhindert das Entstehen von Wärmebrücken an den Anschlüssen. So wird die Kondensation von Teer, und damit die Verstopfungsneigung in diesen erfahrungsgemäß kritischen Bereichen, vermieden. Die Heizungsregelungen für die Messgasleitungen sind im Teeranalysator selbst integriert.

**Tabelle 4.3:** Vordrücke und Verbrauchswerte der Betriebsgase

Betriebsgas	Vordruck	Verbrauch
Wasserstoff (4.6)	2 bar	2 l/h
Synth. Luft	3 bar	20 l/h
Trägergas (5.0)	2 bar	5 l/h
Druckluft (öl- und wasserfrei)	6 bar	-
Kalibriergas	1 bar	-

### *Probenahme- und Analysephase*

Eine Messung unterteilt sich beim Teeranalysator in vier Abschnitte (vgl. Abbildung 3.16). Im ersten Abschnitt findet die Probenahme statt. Die Probenventile sind in Ausgangsstellung und die Probeschleifen werden befüllt. Bei einem Durchfluss durch den Messaufbau von mindestens 1 l/h ist eine vollständige Befüllung nach zirka 25 Sekunden sichergestellt. Anschließend werden die Probenventile in Analysestellung gebracht. Durch den Traggasstrom des geöffneten Magnetventils 1 wird der Inhalt des ersten Probenvolumens über den Teerabscheider 1 zum Detektor gespült. Es ergibt sich Peak 1 als Maß für die gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Ist der Inhalt der ersten Probe vollständig zum Detektor gespült, so wird Magnetventil 1 geschlossen und Magnetventil 2 gibt den Traggasstrom für das zweite

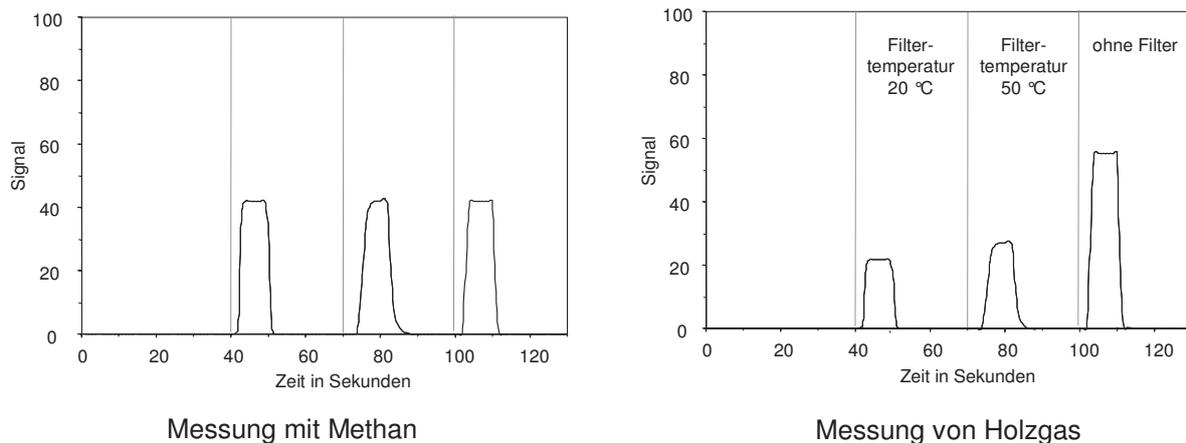
Probenvolumen frei. Dessen Inhalt wird über den Teerabscheider 2 zum Detektor geleitet. Anschließend wird Magnetventil 3 geschaltet und der Inhalt von Probenvolumen 3 wird direkt zum Detektor geleitet, wodurch sich der Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen ergibt.

Das FID-Signal wird während der gesamten Messung aufgezeichnet und parallel dazu ausgewertet. Dazu werden die Peakflächen durch Integration ermittelt und mit Hilfe der bei der Kalibrierung zuvor ermittelten Geräteresponsefaktoren in eine Konzentration umgerechnet. Abbildung 3.16 zeigt den Verlauf des Signals während einer Messung mit Methan und mit Holzgas. Das Signal kann Werte von 0 - 100 annehmen. Die Peakhöhe hängt dabei von der Kohlenwasserstoffkonzentration im Gas und vom Traggasstrom ab. Die Peakbreite hingegen hängt ausschließlich vom Traggasstrom ab und ergibt sich aus der Zeit, die notwendig ist, den gesamten Probeninhalt zum Detektor zu spülen. Die integrierte Fläche unter den Peaks ist weitgehend unabhängig vom Traggasstrom und stellt direkt ein Maß für den Kohlenwasserstoffgehalt im Probenvolumen dar. Dies erfolgt durch Aufsummieren des Signals, welches alle 0,1 Sekunden an den Rechner übertragen wird. Beispielsweise ergibt sich dann bei 10 Sekunden Signalstärke 50 eine Peakfläche von 5000 Flächeneinheiten. Mittels Kalibrierungen wird unter Verwendung eines Gases von bekannter Konzentration an Kohlenwasserstoffen der Flächeneinheit ein Konzentrationswert zugeordnet. Der Umrechnungsfaktor wird als Geräteresponsefaktor bezeichnet. Im vorliegenden Fall ist dieser definiert als:

$$\text{Res} = \frac{C_{\text{org}} - \text{Konzentration des Prüfgases} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{nm}^3} \right]}{\text{Flächeneinheiten bei der Prüfgasmessung}}$$

Da der FID auf organischen Kohlenstoff anspricht, die im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe aber sehr unterschiedliche C/H-Verhältnisse aufweisen, werden alle Werte sinnvollerweise als Masse des organisch gebundenen Kohlenstoffs pro Volumeneinheit [ $\text{mg}_C / \text{m}^3$ ] ausgedrückt. Um systematische Fehler, z. B. durch unterschiedlichen Inhalt der Probenvolumina zu vermeiden, wird bei der Kalibrierung für jede der drei Peakflächen ein eigener Responsefaktor ermittelt. Bei einer Messung ergeben sich dann folgende Werte:

Gesamtgehalt an HC:	$C_{\text{ges}}$	$= \text{Peak}_3 * \text{Res}_3$
Teer 1:	$\Delta_1$	$= C_{\text{ges}} - C_1 = \text{Peak}_3 * \text{Res}_3 - \text{Peak}_1 * \text{Res}_1$
Teer 2:	$\Delta_2$	$= C_{\text{ges}} - C_2 = \text{Peak}_3 * \text{Res}_3 - \text{Peak}_2 * \text{Res}_2$



**Abbildung 4.8:** Signalverlauf bei der Messung mit Methan und von Holzgas

### *Kalibrierung*

Bei der Kalibrierung werden die kohlenstoffbezogenen Responsefaktoren für die drei Peakflächen ermittelt. Es ergibt sich ein Signalverlauf entsprechend der linken Grafik in Abbildung 4.8. Anhand der Responsefaktoren wird dann bei der Messung aus den ermittelten Flächen der jeweilige Gehalt an organischem Kohlenstoff bestimmt. Die Flächen sind im Idealfall gleich groß, da das teerfreie Kalibriergas die Teerabscheider vollständig passiert. Der Teerwert wird dementsprechend zu null berechnet. Als Kalibriergas ist Methan am besten geeignet, da es auch in hohen Konzentrationen im Prüfgas stabil ist. Bei Propan besteht bei hohen Konzentrationen die Gefahr der Entmischung aufgrund des großen Dichteunterschieds, wobei sich das Propan unten in der Flasche anreichert. Bei der Entnahme ergibt sich so zunächst eine zu geringe und später, das heißt mit zunehmender Entleerung der Flasche, eine zu hohe Konzentration. Zudem ist Methan üblicherweise die Hauptkomponente der Kohlenwasserstoffe im Synthesegas. Für die Teerkomponenten lassen sich leider keine Prüfgase herstellen, da die maximale Konzentration vom Dampfdruck bestimmt wird und damit vom Gesamtdruck und von der Temperatur im Prüfgasbehälter abhängt.

Mit Hilfe der Stoffwerte für Methan und Propan aus Tabelle 4.4 errechnet sich die Kohlenstoffkonzentration eines Prüfgases aus einer bekannten Volumenkonzentration wie folgt:

$$\text{C-konz [mg C/m}^3] = \text{konz [vol\%]} * \text{Dichte [kg/m}^3] * \text{C-Anteil [kg C/kg]} * 10^6 \text{ [mg/kg]}$$

$$\text{Methan: C-konz [mg C/m}^3] = 5385 * \text{konz [vol\%]}$$

$$\text{Propan: C-konz [mg C/m}^3] = 16815 * \text{konz [vol\%]}$$

**Tabelle 4.4:** Stoffwerte für Methan und Propan

Komponente	Dichte	C-Gehalt	C-Gehalt
	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg C/kg]	[kg C/m <sup>3</sup> ]
CH <sub>4</sub>	0.72	0.75	0.54
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.01	0.82	1.65

Die ermittelten Responsefaktoren können in der Gerätesteuerung als Betriebsparameter hinterlegt werden. Sie werden bei jeder Inbetriebnahme des Teeranalysators neu bestimmt und wiederkehrend, das heißt spätestens nach Ablauf eines Messtags, überprüft.

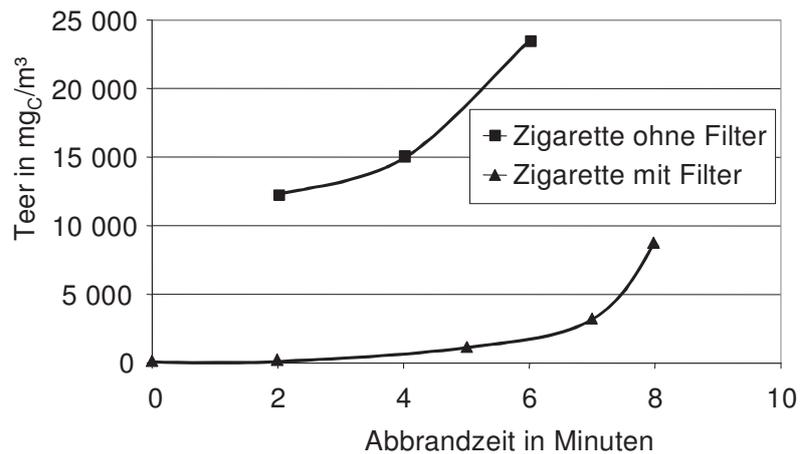
#### *Einstellung der Betriebsparameter*

Die SPS-Steuerung des Teeranalysators erlaubt die Einstellung der Betriebsparameter vor und notfalls auch während der Messung. Die Betriebsparameter sind am Gerät einstell- und hinterlegbar. Die Einstellung erfolgt direkt am Bedienfeld des Geräts oder alternativ via Datenkommunikation von einem Rechner aus. Die nachfolgende Tabelle 4.5 zeigt die Einstellbereiche der Betriebsparameter. Die empfohlenen Einstellungen wurden bei Messeinsätzen des Geräts an verschiedenen Vergaseranlagen empirisch erarbeitet und können als universelle Grundeinstellung dienen. Die tatsächlich verwendete Einstellung soll sich nach den Betriebsbedingungen der zu untersuchenden Anlage und der experimentellen Zielsetzung richten.

**Tabelle 4.5:** Betriebsparameter

Parameter	Wertebereiche	Empfohlen	Inkrement
Ofentemperatur T <sub>Oven</sub>	0 bis 300°C	300°C	1°C
Filtertemperatur T <sub>Filter1</sub>	0 bis 100°C	Entsprechend Anlage	1°C
Filtertemperatur T <sub>Filter2</sub>	0 bis 100°C	Entsprechend Anlage	1°C
Ladezeit t <sub>1</sub>	5 bis 9999 s	25	1 s
Analysezeit t <sub>2</sub>	5 bis 9999 s	30	1 s
Responsefaktor Res <sub>1</sub>	0 bis 9999	Entspr. Kalibrierung	1
Responsefaktor Res <sub>2</sub>	0 bis 9999	Entspr. Kalibrierung	1
Responsefaktor Res <sub>3</sub>	0 bis 9999	Entspr. Kalibrierung	1

Die nebenstehende Abbildung 4.9 zeigt anhand des Abbrandes von Zigaretten mit und ohne Filter, wie die Probenahme und die Analyse in schneller Abfolge stattfinden können. In einem Zeitraum von acht Minuten wurden vier Proben genommen und analysiert, woraus eine hohe zeitliche Auflösung des Signals resultiert, was bei der Untersuchung von dynamischen Vorgängen unbedingt notwendig ist.



**Abbildung 4.9:** Probenahme und Analyse in schneller Abfolge am Beispiel von Zigarettenrauch

#### *Kommunikation mit einem Rechner zur Gerätesteuerung und zur Messwerterfassung*

Zur externen Ansteuerung des Teeranalysators und zur Messwerterfassung dient die am IVD entwickelte Software „TA-120 Data Acquisition“. Die Kommunikation zwischen Gerät und Rechner erfolgt von der seriellen Schnittstelle des Messgeräts über ein Umsetzerkabel zur seriellen Schnittstelle des Rechners.

Neben der erwähnten Einstellung sämtlicher Betriebsparameter vor und während der Messung erlaubt die Software die vollständige Bedienung des Geräts vom Rechner aus. Insbesondere können die vier Messeingänge angewählt und die Messung in Form von Einzelmessungen oder in Form von Messserien gestartet und beendet werden. Eine Messserie besteht aus aufeinanderfolgenden Einzelmessungen, die automatisch nacheinander ablaufen. Die Pausenzeit zwischen den Einzelmessungen kann dabei beliebig festgesetzt werden, je nachdem, ob Wert auf das Detektieren von schnellen Schwankungen von Gaskonzentration, etwa bei einem sich unruhig verhaltenden Vergaser, oder auf der Überwachung einer Anlage über einen längeren Zeitraum hinweg gelegt wird. Jeder Einzelmessung innerhalb einer Messserie geht die Anwahl des Messeingangs voraus. Damit ist die automatische Überwachung mehrerer Messpunkte an verschiedenen Stellen möglich, wie beispielsweise im Reingas und im Rohgas zur Überwachung der Funktion einer Gasreinigungsanlage.

Die Messwerterfassung erfolgt ebenfalls über die Software. Die Gerätesteuerung des Teeranalysators schickt jede Sekunde ein Datentelegramm an die Messwerterfassung auf dem

Rechner. Das Datentelegramm enthält folgende für die Datenauswertung wichtige Information.

- Status des Geräts Aus / Heizen / Bereit
- Status der Messung Ladephase / Analysephase / Ende der Messung
- Stellung des Probeneingangsventils
- Ist-Temperatur des Ofens
- Ist-Temperatur der Filter
- Messwert 10 Werte, d.h. 1Wert/0,1 sec

Die Telegramme werden im Programm ausgewertet und fortwährend am Ende einer jeden Einzelmessung in einer Textdatei dokumentiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die dokumentierten Daten in das Tabellenkalkulationsprogramm Excel zu exportieren. Der Datenexport erfolgt ebenfalls am Ende jeder Einzelmessung in ein Tabellenblatt. Dies ermöglicht eine Bearbeitung des Messprotokolls, etwa durch Kommentierung oder graphische Auswertung der Messwerte bereits während der Messung.

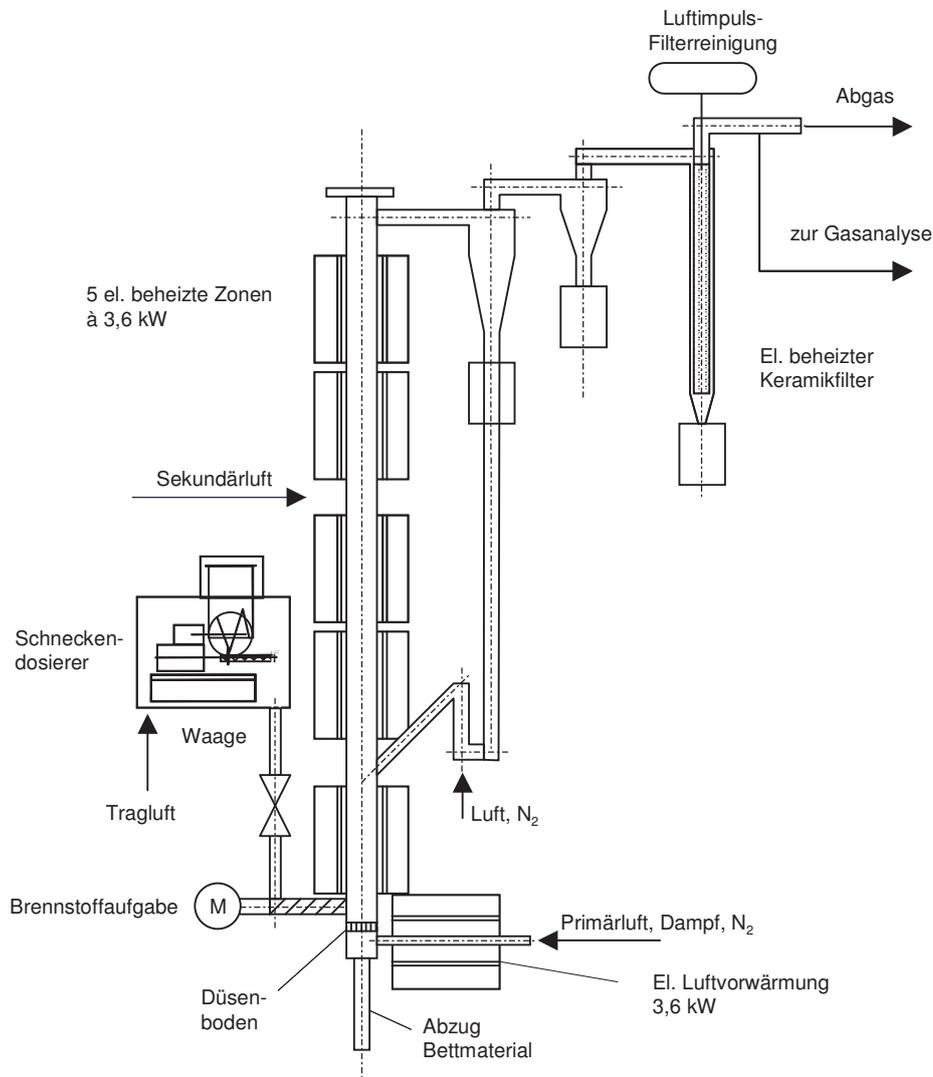
## **5 Untersuchung von Versuchsanlagen und Anlagenkomponenten**

Obwohl die Vergasung von Biomasse eine lange Geschichte hat, ist diese Technologie erst in der jüngeren Vergangenheit aufgrund der gegenwärtig aktuellen Fragestellungen bezüglich der Nachhaltigkeit der Energieversorgung und der Klimaproblematik in den Fokus von Wissenschaft und Wirtschaft gerückt. Nach einer Recherche des Instituts für Wärmekraftanlagen und Schiffsmaschinen der Technischen Universität Hamburg Harburg im Rahmen eines von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, kurz FNR, initiierten Forschungsprojekts, an dem auch das IVD als Projektpartner beteiligt war, sind derzeit weltweit gut 120 Anlagen in Betrieb, die mit einem Gasmotor oder einer Gasturbine ausgerüstet sind [80]. Ein Großteil dieser Anlagen dient der Forschung und Entwicklung. Technisch ausgereifte und kommerziell erfolgreiche Anlagen zur Wärme und Stromerzeugung sind indes nur wenige bekannt. Auf die Arbeit an solchen Anlagen wird im nachfolgenden Kapitel eingegangen. Derzeit befinden sich auch unterschiedliche Gasreinigungstechniken in der Entwicklung. Bei den in den folgenden Abschnitten beschriebenen experimentellen Untersuchungen an Versuchsanlagen und Anlagenkomponenten wurde das Teermessgerät als Instrument zur Forschungs- und Entwicklungsarbeit eingesetzt.

### **5.1 Experimentelle Studien an der elektrischen beheizten Wirbelschichtanlage ELWIRA des IVD**

Das IVD besitzt in seinem Versuchsfeld eine Wirbelschichtanlage, die sowohl stationär als auch zirkulierend betrieben werden kann. Sie besteht aus einem Reaktionsrohr von etwa 5 m Höhe, welches durch fünf elektrische Heizregister von jeweils 3,6 kW Heizleistung zonenweise temperiert werden kann. So können die Reaktionsbedingungen, wie sie in größeren Anlagen herrschen, gezielt eingestellt werden, was bei einer Anlage dieser geringen Größe normalerweise nicht möglich ist, da der Wärmeverlust über die Wandungen zu groß wäre. Der Brennstoff wird der Anlage durch einen Schneckendosierer, der sich auf einer Waage befindet, zugemessen und mittels einer Förderschnecke in die Anlage eingebracht. Die Möglichkeit sowohl Primärluft, welche dem Brennraum durch den Düsenboden zuströmt und für die Ausbildung des Wirbelbetts sorgt, als auch Sekundärluft zuzugeben, ermöglicht das Einstellen nahezu beliebiger Verbrennungs- bzw. Vergasungsbedingungen. Ein Dampferzeuger erlaubt überdies, Wasserdampf anstelle von Luft als Vergasungsmittel zu benützen und damit den Vergasungsprozess allotherm zu führen. Um ein stabiles Wirbelbett auch bei sehr niedriger Luftzahl erzeugen zu können, besteht außerdem die Möglichkeit dem

Vergasungsmittel Stickstoff beizumengen. Abbildung 5.1 zeigt den Aufbau der elektrischen Wirbelschichtanlage ELWIRA.



**Abbildung 5.1:** Elektrisch beheizte Wirbelschichtanlage ELWIRA

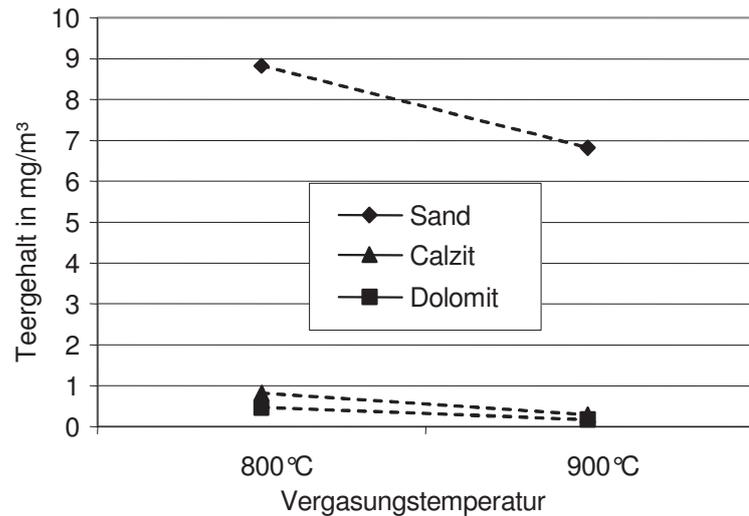
### 5.1.1 Reinigung von Holzgas mittels Gaswäsche

Die Eigenschaft des Teers sich in organischen Flüssigkeiten zu lösen kann zum Zwecke der Produktgasreinigung mit Hilfe der Gaswäsche ausgenutzt werden. Die ideale Waschflüssigkeit soll leicht verfügbar, kostengünstig und nach ihrer Verwendung im Prozess verwertbar sein. Heiz- oder Dieselöl vereinen diese Eigenschaften, besonders, wenn das Produktgas dem Antrieb eines Zündstrahlmotors dient, bei dem die gebrauchte Waschflüssigkeit als Zündöl eingespritzt wird. Der in der Waschflüssigkeit gelöste Teer soll beim Verbrennungsprozess thermisch umgesetzt und so beseitigt werden. Auf diese Weise entsteht ein abfallfreier

Prozess. Wird anstelle des Dieselöls Rapsölmethylester (RME) als Waschflüssigkeit eingesetzt, so entfällt der fossile Treibstoffanteil, der zur Reduzierung der Stromeinspeisevergütung nach EEG führt. Allerdings ist die Eignung der genannten Flüssigkeiten als Waschflüssigkeit bislang ebenso wenig abschließend untersucht, wie die Eignung der beladenen Waschflüssigkeiten als Kraftstoff bzw. Zündöl in einem Verbrennungsmotor.

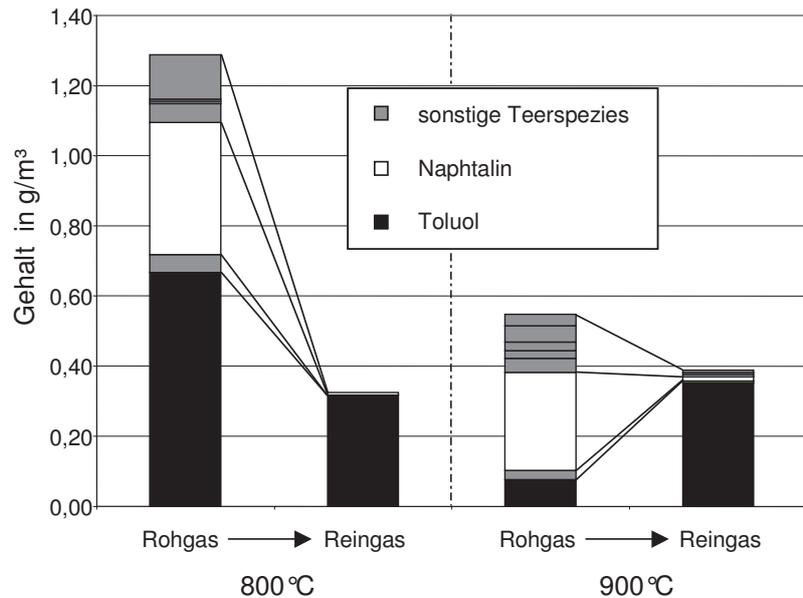
Um die grundsätzliche Eignung von Holzgas aus der Biomassevergasung unter prozessoptimierten Bedingungen mit nachgeschalteter Gaswäsche für die Nutzung in einem Zündstrahlmotor nachzuweisen, wurde an der Wirbelschichtanlage ELWIRA ein Gaswäscher mit zwei in Reihe geschalteten Waschkolonnen aufgebaut. Als Waschflüssigkeit wurde Dieselöl verwendet. Das Versuchsprogramm umfasste neben dem Referenzversuch mit Sand als Bettmaterial zwei Alternativmaterialien, nämlich Dolomit und Calzit. Die Vergasung wurde für jedes Bettmaterial in zwei Temperaturbereichen, bei 800°C und 900°C, mit Luft als Vergasungsmittel durchgeführt.

Die Ergebnisse der Teerkonzentrationsmessungen während der Vergasungsversuche mit den beschriebenen Betriebsparametervariationen sind als Rohgaskonzentration in der Abbildung 5.2 aufgetragen. Auffallend groß ist der Effekt der katalytischen Eigenschaft von Dolomit bzw. Calcit. Durch den Ersatz des Sandes durch diese beiden Materialien lassen sich die Teere um über 90 % reduzieren. Für die Nutzung in einem Motor ist jedoch eine weitere Reduzierung der Teerkonzentration notwendig, die mittels Gaswäsche realisiert werden soll. Bei der anschließenden Messung im Reingas ließen sich die Teerkonzentrationen jedoch mit der kontinuierlichen Teermessmethode nicht ohne weiteres bestimmen: Die gemessenen Werte lagen überraschenderweise durchweg um mehrere Gramm höher als im Rohgas. Da hinter dem Reaktor nirgendwo Prozessbedingungen herrschen, welche die Synthese von Teeren ermöglichen, ist die Erhöhung nur durch den Übergang zumindest von Teilen der



**Abbildung 5.2:** Teergehalt im Rohgas der ELWIRA bei verschiedenen Parametereinstellungen, gemessen mit dem TA 120-3

Waschflüssigkeit, die ja ein Gemisch unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 170 bis 390°C darstellt, in die Gasphase zu erklären. Die Desorption von zuvor ausgewaschenen Teeren scheidet aus, da das Phänomen auch bei unbeladenem Dieselöl auftritt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die verdampften Waschflüssigkeitsanteile ebenso



**Abbildung 5.3:** Teerkonzentrationen vor und nach der Gaswäsche, Bettmaterial Dolomit, gemessen mit der CEN Methode

wie die Teerfraktion in den Teerabscheidern kondensieren und dort zurückgehalten werden. Sie werden damit infolge der Differenzbildung vom Teermessgerät irreführend als „Teer“ detektiert, der dem Messprinzip folgend mit dem Begriff „kondensierbare Kohlenwasserstoffe“ gleichgesetzt wird. Die Messung der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration unterstützt diese Vermutung. Auch dieser Wert zeigt sich um dieselbe Größenordnung gegenüber dem Rohgaswert erhöht. Gewissheit bringt schließlich die gleichzeitig durchgeführte nasschemische Untersuchung nach der CEN Methode. Wie in Abbildung 5.3 zu sehen ist, beweist deren Auswertung die oben aufgestellte Theorie: Im Reingas wird bei jedem der durchgeführten Versuche ein ähnlicher Toluolanteil gefunden, gleich ob dieser Anteil im Rohgas ursprünglich höher oder sogar niedriger war. Dies bedeutet, dass leichte Fraktionen des Diesels, zu denen auch das Toluol gehört, ausgetrieben werden. Augenscheinlich wird dies durch einen Niederschlag in den Rohrleitungen. In jedem Fall können sie für den Prozess als unproblematisch angesehen werden, da sie sich gegebenenfalls leicht abtrennen und zusammen mit dem Zündöl verwerten lassen sollten. Der Störstoff Naphthalin als wesentlicher und typischer Bestandteil der Teerfracht im Produktgas wird in der Gaswäsche wirksam zurückgehalten.

Unter Ausklammerung der offen gebliebenen Fragen, was das Langzeitverhalten der Waschflüssigkeit und dessen Verwendbarkeit als Zündöl in einem Zündstrahlmotor angeht, lässt sich resümierend feststellen, dass dieses Verfahrenskonzept einen vielversprechenden Ansatz zur Reinigung von biomassestämmigen Produktgasen darstellt.

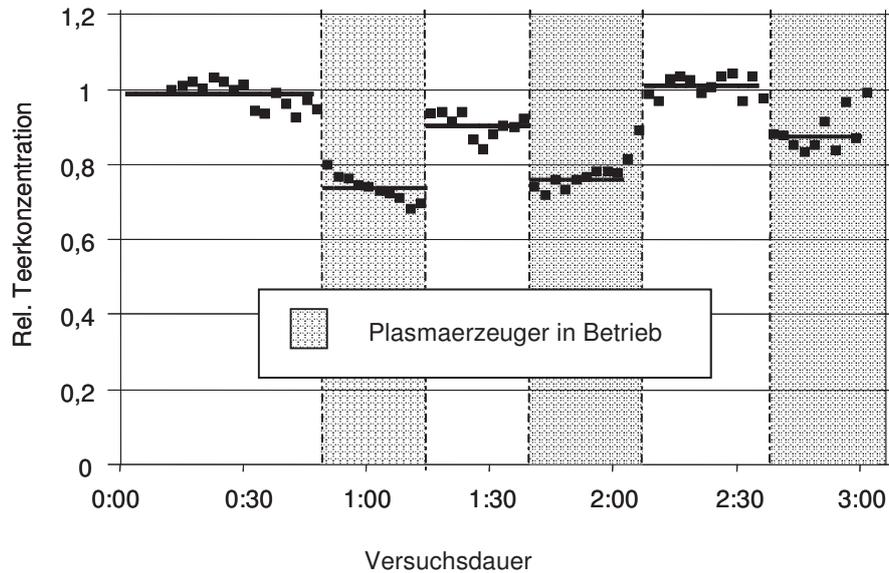
### 5.1.2 Abbau von Teeren in einem Plasmagenerator

Die Entfernung geruchsintensiver Stoffe aus kohlenwasserstoffbelasteter Abluft von Gewerbebetrieben geschieht in der Lüftungstechnik unter anderem mit Hilfe der Plasmatechnik. Im nahrungsmittelverarbeitenden Gewerbe und in der Gastronomie handelt es sich hauptsächlich um Öle und Fette aus Bratprozessen. Im produzierenden Gewerbe sind es vor allem Betriebe wie Hersteller von Bitumenbahnen oder ähnliches, deren Abluft von bituminösen oder teerhaltigen Substanzen gereinigt werden muss. Die auftretenden Konzentrationen sind in der Regel sehr gering und führen nicht zur Überschreitung von Grenzwerten. Ihre Beseitigung aus der Abluft ist vielmehr aus Geruchsminderungsgründen notwendig. In diesem Experiment wurde untersucht, ob sich derartige Plasmageneratoren grundsätzlich zur Reduzierung des Teergehalts in Produktgasen eignen.

Das Plasma wird als sogenanntes Niedertemperaturplasma zwischen metallenen Platten erzeugt, an die eine pulsierende Hochspannung angelegt wird. Es tritt optisch als violett leuchtendes Medium in Erscheinung. Der Chemismus des Teerabbaus ist noch nicht vollständig erforscht. Möglicherweise bilden sich aus dem Luftsauerstoff der Abluft im Plasma Sauerstoffradikale, welche die Kohlenwasserstoffmoleküle oxidativ zerstören.

Da in Produktgasen aber überhaupt kein molekularer Sauerstoff vorhanden ist, kann dieser Mechanismus so nicht ablaufen. Es wird jedoch angenommen, dass sich Sauerstoffradikale aus dem vorhandenen  $\text{CO}_2$  bilden. In diesem Experiment sollte nun untersucht werden, ob sich im sauerstofffreien Produktgasstrom überhaupt ein teermindernder Effekt nachweisen lässt. Zu diesem Zweck wurde der Prototyp eines Plasmagenerators zur Abluftreinigung ohne weitere Modifikation an der ELWIRA installiert. Die Vergasung von Biomasse mit Luft und Sand als Bettmaterial erzeugte ein Gas mit einer Teerbelastung von etwa 5 bis 7  $\text{g/m}^3$ . Das Gehäuse des Plasmagenerators wurde mit einer Wärmedämmung versehen. Eine zusätzliche Temperierung mit Hilfe einer elektrischen Heizung war aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Es war daher nicht auszuschließen, dass sich ein Teil des Teers an der Oberfläche des kühleren Metallgehäuses des Plasmagenerators niederschlägt. Um diesen Verlust zu kompensieren und nicht fälschlicherweise der Teerreduzierung durch das Plasma zuzuschreiben, wurden die Rohgaskonzentrationen an derselben Messstelle wie die Reingaskonzentration hinter dem Plasmagenerator bestimmt. Um die Reinigungsleistung zu ermitteln, wurde der Plasmagenerator periodisch an- und abgeschaltet. Abbildung 5.4 zeigt die Reinigungsleistung des Generators. Die Rohgaskonzentration wurde auf den Wert eins normiert, um Schwankungen in der von der Wirbelschicht bereitgestellten Teerkonzentration zu kompensieren. Die Konzentrationssprünge beim An- und Abschalten der Plasmaerzeugung sind im

Verlauf des kontinuierlichen Messsignals sehr deutlich zu sehen. Die Reinigungsleistung lag zu Beginn bei etwa 30 % und ließ im Verlauf des Experiments etwas nach, was wohl auf eine zunehmende Verschmutzung der Platten und auf die dadurch verminderte Plasmaerzeugung zurückzuführen ist.



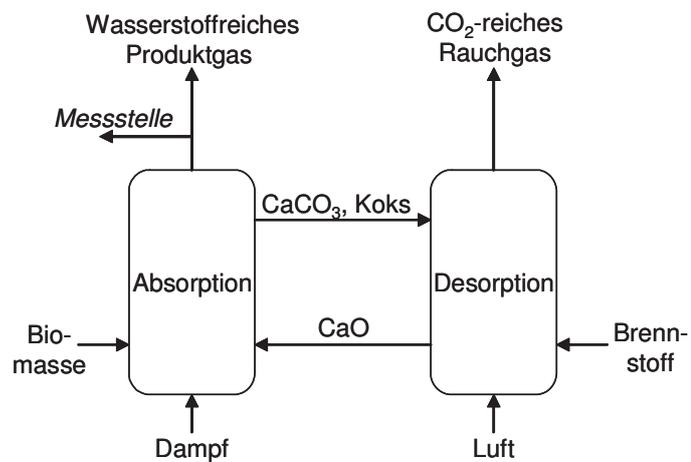
**Abbildung 5.4:** Reinigungsleistung des Plasmagenerators im Produktgas der ELWIRA

Es ist anzumerken, dass die Erzeugung des Plasmas durch elektrische Überschläge an hochspannungsführenden Teilen sehr instabil wurde, sobald höhere Leistungen gefordert wurden. Dies ist auf die stromleitende Eigenschaft des feuchten und kohlenstoffhaltigen Niederschlags auf den Isolatoren zurückzuführen. Daher konnte der Generator lediglich mit 0,1 kW elektrischer Leistung betrieben werden. Dies entspricht nur etwa einem Zehntel der eigentlichen Nennleistung im Abluftreinigungsbetrieb.

Begleitet durch eine grundlagenorientierte Untersuchung sollte der nächste logische Schritt die Modifikation des Generators hinsichtlich seiner elektrischen und wärmetechnischen Eigenschaften zur Anpassung an die spezifischen Eigenschaften von Produktgasen im Sinne eines dauerhaft stabilen Betriebs beinhalten. Notwendig ist auch die Ermittlung des spezifischen Energieeinsatzes, der zur Abgasreinigung benötigt wird, weil dieser sich wirkungsgradmindernd auf den Gesamtprozess auswirkt und einen Betriebskostenfaktor darstellt. Ein grundsätzlicher Nachweis des mindernden Einflusses des Plasmas auf die Teerkonzentration konnte mit dem beschriebenen Experiment jedoch bereits geführt werden.

### 5.1.3 Experimente zur Erzeugung wasserstoffreicher Produktgase

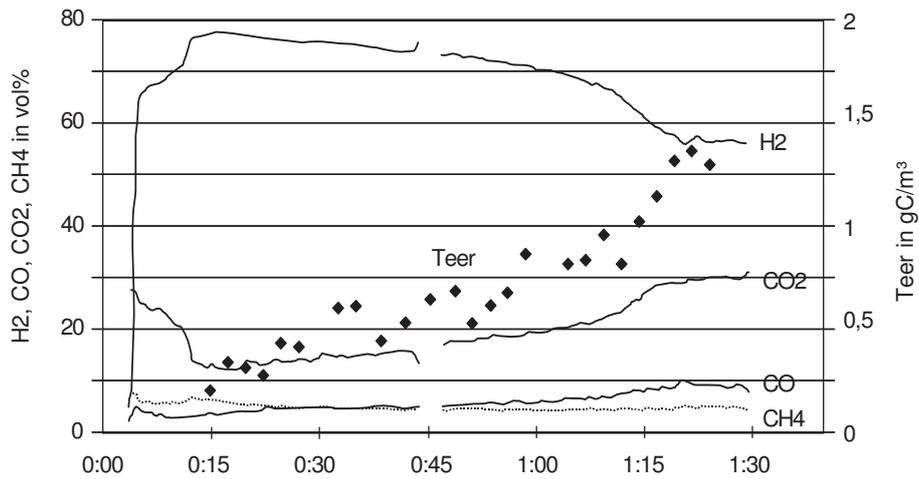
Das Bestreben, Holzgas nicht nur verbrennungsmotorisch zu nutzen, sondern auch biogene Kraftstoffe zu erzeugen oder Brennstoffzellen zu betreiben, erweckt den Wunsch nach wasserstoffreichen Produktgasen hoher, von bisherigen Verfahren nicht bereitgestellter, Qualität. Hierzu werden derzeit neue Verfahren zur Gaserzeugung entwickelt und erforscht. Ein vielversprechender Ansatz ist der AER-



**Abbildung 5.5:** AER-Prozess zur Erzeugung wasserstoffreicher Gase

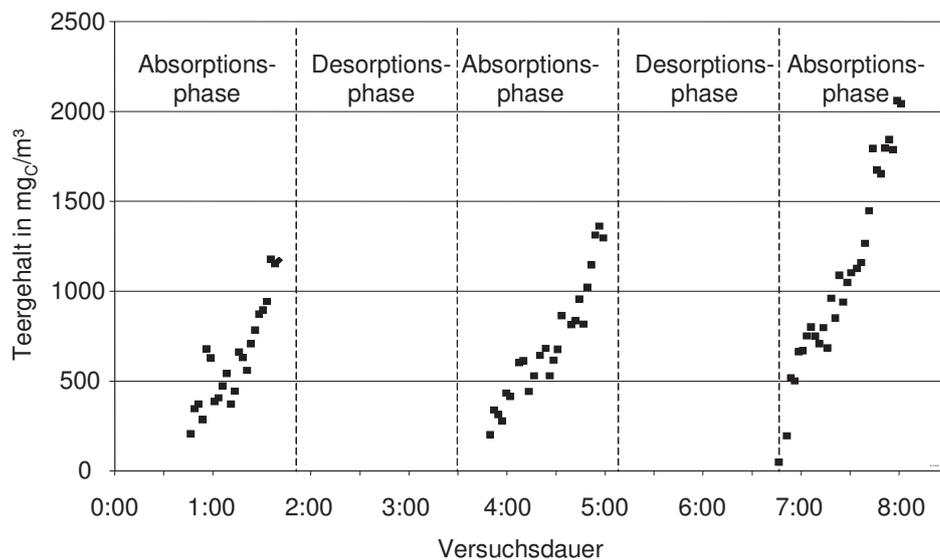
Prozess (Absorption Enhanced Reforming) [81][82]. Das Grundprinzip ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Während der Wasserdampfvergasung wird das entstehende  $\text{CO}_2$  durch ein Sorbens aufgenommen. Durch die Reduzierung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Reaktor lassen sich die Reaktionsgleichgewichte (vgl. Kapitel 2.4, Definition und Entstehung des Teers) verschieben. Auf diese Weise kann ein Produktgas hohen Wasserstoffgehalts bei gleichzeitiger Armut an CO und  $\text{CO}_2$  erzeugt werden. Die Regenerierung des Sorbens erfolgt in einem zweiten Prozess, bei welchem wiederum ein Gas entsteht, das zum einen reich an  $\text{CO}_2$ , zum anderen arm an sonstigen inerten Gasen ist. Damit ist eine günstige Ausgangslage für die weitere separative Behandlung des  $\text{CO}_2$  wie etwa die Deponierung unter Tage oder in der Tiefsee geschaffen.

Der AER-Prozess wurde am IVD in der Wirbelschichtanlage ELWIRA experimentell nachgebildet, indem Holzpellets mittels überhitzten Wasserdampfs unter Verwendung von verschiedenen Sorbentien wie beispielsweise calciniertem Dolomit ( $\text{CaOMgO}$ ) vergast wurden. Anstelle des oben beschriebenen kontinuierlichen Prozesses mit zwei Reaktoren, wie in Abbildung 5.5 dargestellt, wurde ein diskontinuierlicher Prozess realisiert, bei dem sich Absorptionsphase und Desorptions- bzw. Regenerierungsphase abwechselten. Neben der erreichbaren Gasqualität, namentlich der Wasserstoffausbeute und der Teearmut, wurden die Absorptionsfähigkeit und die Lebensdauer verschiedener Sorbentien untersucht. In Abbildung 5.6 lässt sich die absorptive Sättigung des Bettmaterials anhand der Änderung der Produktgaszusammensetzung ablesen.



**Abbildung 4.6:** Produktgaszusammensetzung und Teergehalt bei der absorptionsunterstützten Wasserdampfvergasung (AER) von Holz in der ELWIRA

Zu Beginn erfolgt die maximale Einbindung des CO<sub>2</sub> zugunsten der Entstehung einer sehr hohen Wasserstoffkonzentration. Die Teerwerte sind aufgrund der katalytischen Eigenschaften des Dolomits sehr gering. Bei zunehmender Sättigung steigt die CO<sub>2</sub>-Konzentration an, begleitet von einer zunehmenden Teerentstehung. Die nachlassende Regenerationsfähigkeit des Sorbens zeigt sich deutlich bei dem in Abbildung 5.7 dargestellten Experiment, bei dem das Sorbens den Zyklus dreimal hintereinander zu absolvieren hatte.



**Abbildung 5.7:** Der AER-Prozess mit abwechselnder Absorptions- und Desorptionsphase

Mit Hilfe der Experimente konnte nachgewiesen werden, dass es möglich ist, die Reaktionsgleichgewichte durch die interne CO<sub>2</sub>-Abscheidung im Vergaser in Richtung der gewünschten Produkte zu verschieben. Wasserstoffgehalte über 70 % lassen sich so erzielen. Gleichzeitig

wird der Teergehalt durch den Einsatz katalytisch wirkender Sorbentien in situ, das heißt direkt im Reaktor, reduziert. Der zyklische Verlauf des Teergehalts während der Absorptionsphasen wurde mit dem Teeranalysator gemessen. Auf diese Weise wurde die mit nachlassender Regenerierbarkeit geringer werdende katalytische Wirkung deutlich sichtbar.

## 5.2 Der zweistufige Vergaser „Viking“

Am Department of Mechanical Engineering der Dänischen Technischen Hochschule wurde ein zweistufiges Vergasungskonzept zur Erzeugung von Strom und Wärme entwickelt und in der Versuchsanlage „Viking“ realisiert [83]. Die Anlage ist auf eine Brennstoffleistung von 80 kW ausgelegt und hat bereits mehrere tausend Stunden Betrieb absolviert. Das Fließbild der Anlage ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

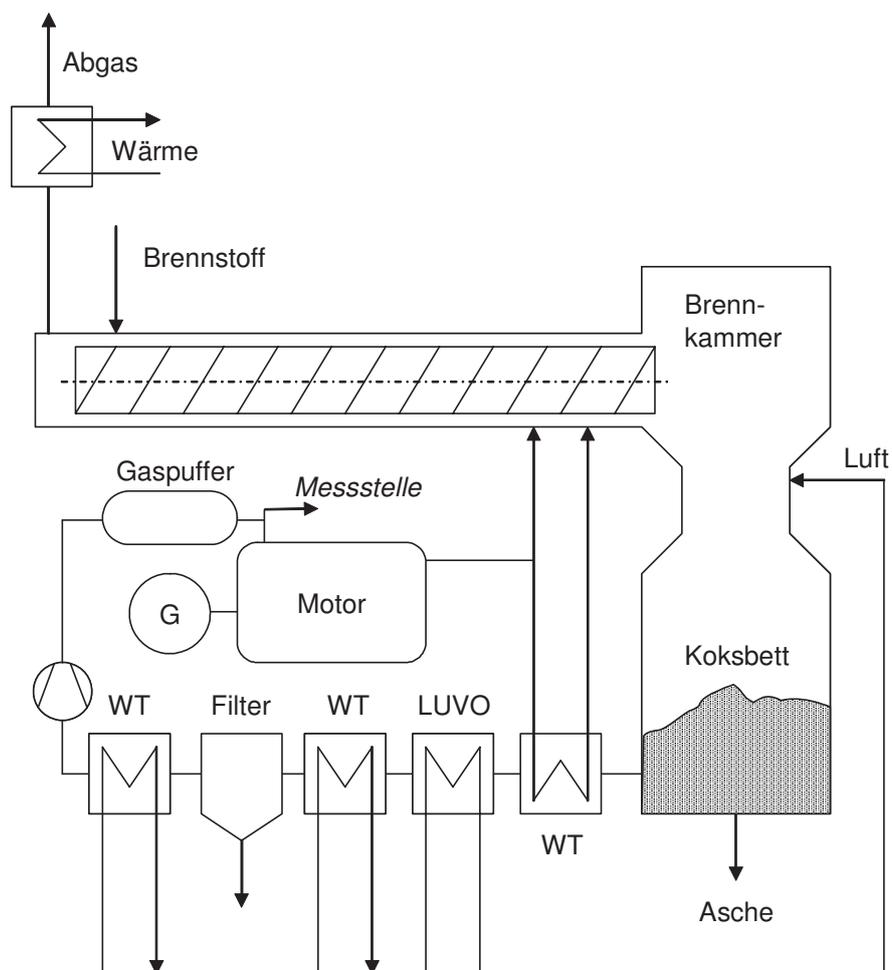


Abbildung 5.8: Zweistufiger Vergaser „Viking“

Der Brennstoff wird über eine Schleuse in den Vergaser gebracht. Dieser besteht aus einer beheizten Pyrolyseschnecke und einem Festbettreaktor. In der Pyrolyseschnecke wird der Brennstoff getrocknet und entgast. Die notwendige Wärme wird dem in einem Nacherhitzer auf 900 K temperierten Motorenabgas entnommen, welches die Ummantelung der Schnecke im Gegenstrom durchströmt. Auf diese Weise wird ein Teil der im Rohgas enthaltenen Wärmeenergie direkt in den Prozess zurückgeführt. Bevor das Abgas schließlich in den Kamin geleitet wird, wird ihm in einem Wärmeübertrager weitere Wärme entzogen, die als Nutzwärme zur Verfügung steht. Die Vergasungsluft wird durch das Rohgas in einem weiteren Wärmeübertrager auf etwa 600°C vorgewärmt, wodurch weitere Wärmeenergie in den Prozess zurückgeführt wird. Sie wird in den oberen Teil des Festbettreaktors geführt. Die Pyrolysegase treten aus der Schnecke in den Reaktor ein und werden dort teilweise verbrannt. In dieser Verbrennungszone herrschen Temperaturen oberhalb von 1200°C. Hier werden die bei der Pyrolyse entstandenen Teere nahezu vollständig zerstört. Der Pyrolysekoks fällt auf den Boden des Reaktors und bildet dort ein Koksbed. Mit Hilfe der teilverbrannten heißen Gase wird schließlich der Koks in Synthesegas umgewandelt, welches dann als Rohgas den Reaktor verlässt.

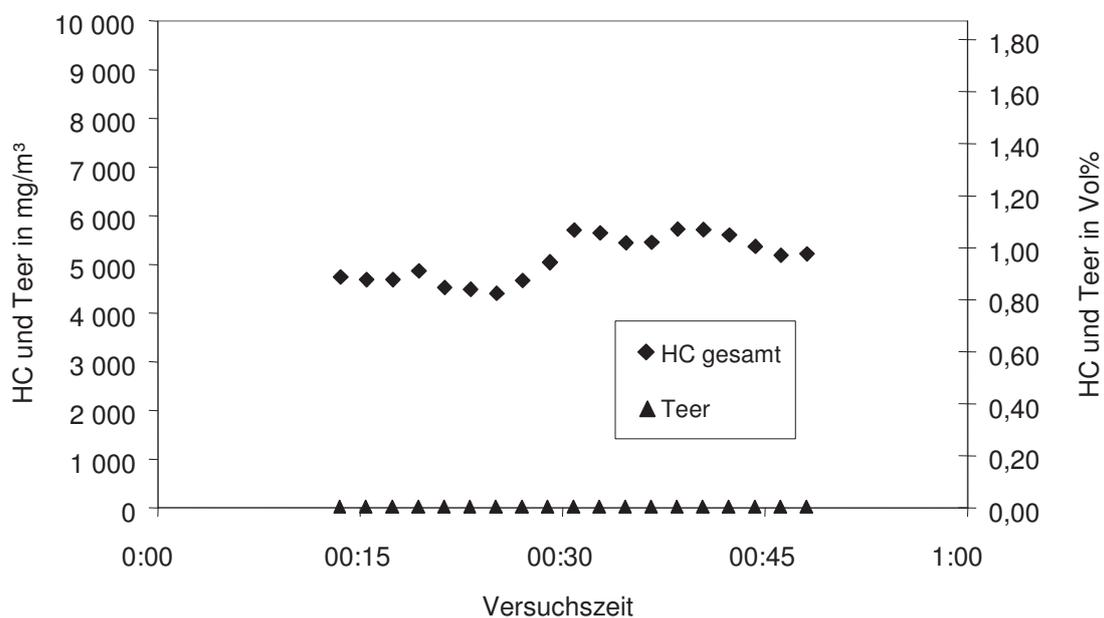
Das Rohgas wird in den beschriebenen Wärmeübertragern abgekühlt. Der im Gas vorhandene Flugstaub wird in einem Gewebefilter abgeschieden. In einem weiteren Wärmeübertrager wird das Gas auf etwa 50°C abgekühlt, wobei der größte Teil der noch vorhandenen Feuchte auskondensiert. Schwankungen in der Gasqualität werden in einem Gaspuffer ausgeglichen. Schließlich wird das Gas einem Ottomotor zugeführt, der einen elektrischen Generator antreibt.

**Tabelle 5.1:** Produktgaszusammensetzung

	Rohgas	Reingas
CO	16,1 %	18,3 %
CO <sub>2</sub>	12,6 %	14,4 %
CH <sub>4</sub>	1,0 %	1,1 %
H <sub>2</sub>	25,9 %	29,4 %
H <sub>2</sub> O	15,6 %	2,2 %
N <sub>2</sub>	28,3 %	32,1 %
H <sub>u</sub>	5,7 MJ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	6,5 MJ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>

Durch das zweistufige Konzept wird ein äußerst teearmes Produktgas erzeugt. Im Rahmen eines FNR-Projekts [84] wurde der Viking-Vergaser gemeinsam mit Wissenschaftlern der Universität Hamburg Harburg näher untersucht. Während einer Messkampagne lief die Anlage fünf Tage lang unterbrechungsfrei, wenn man von einer kurzen Störung in der Brennstoffzufuhr absieht. Die Tabelle 5.1 zeigt die Produktgaszusammensetzung.

Die Teer- und Gesamtkohlenwasserstoffmessung an der Vergasungsanlage der DTU erfolgte im Reingas. Die Messstelle befand sich hinter dem Gaspuffer. Die Temperatur des Gases entsprach in etwa der Umgebungstemperatur. An dieser Stelle beträgt der Druck in der Anlage ca. 10 mbar. Auf einen Vorfilter konnte aufgrund der Gasqualität verzichtet werden. Auf die üblicherweise notwendige beheizte Leitung konnte ebenfalls verzichtet werden, stattdessen war auf eine isokinetische Gasabsaugung zu achten, da der Teer bei solch geringer Temperatur als Partikel vorliegt. In der Messgasleitung war augenscheinlich keinerlei Kondensation von Wasser oder Teeren erkennbar. Vor dem Analysegerät wurde das Gas sicherheitshalber auf 300°C aufgeheizt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 5.9 zu sehen.



**Abbildung 5.9:** Teer- und HC-Konzentrationen im Reingas des „Viking“-Vergasers

Um die Messergebnisse des Teermessgeräts mit denen eines weiteren FID vergleichen zu können, wurde neben der massenbezogenen auch die volumenbezogene Konzentration als Methanäquivalent aufgetragen. Teere konnten nicht nachgewiesen werden. Die Werte waren durchweg kleiner als 1 % vom Kalibrierwert. An diesem Experiment zeigte sich schließlich die prinzipbedingte Limitierung des Nachweises von geringsten Teerkonzentrationen infolge

der Differenzmessung. Ist der Teerwert sehr gering gegenüber der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration, an die der Messbereich angepasst werden muss, kommt man in den Bereich der Nachweisgrenze. Eine differenzierende Aussage über die Teerkonzentration ist schließlich nicht mehr möglich, da deren Verlauf nicht mehr aufgelöst werden kann. Allerdings ist bereits die Aussage, dass sich der Teerwert unterhalb der Nachweisgrenze befindet, für den praktischen Überwachungsfall im Regelfall ausreichend. Im Falle des „Viking“-Vergasers jedenfalls kann man in der Tat von einem quasi „teerfreien“ Gas sprechen.

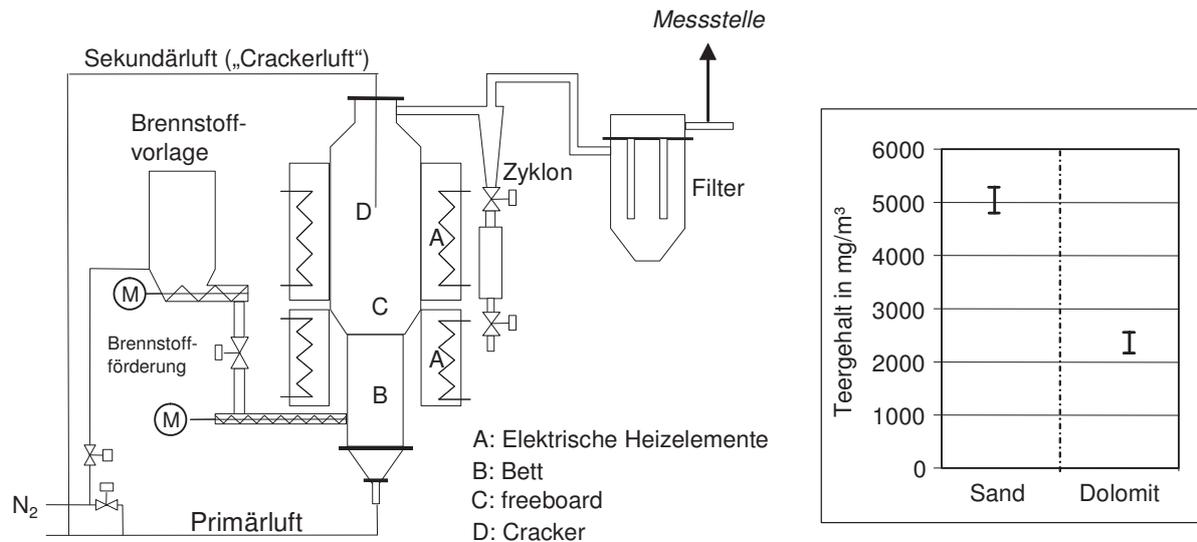
### **5.3 Der 2 MW Versuchs-Wirbelschichtvergaser von TPS Termiska Processer**

Die schwedische Forschungsgesellschaft TPS Termiska Processer betreibt am Standort Studsvik eine zirkulierende, atmosphärische Wirbelschichtvergasungsanlage. Die thermische Leistung dieser Versuchsanlage beträgt 2 MW. Das Charakteristikum dieses Prozesses ist, dass dem eigentlichen Vergasungsreaktor ein zweiter Wirbelschichtreaktor nachgeschaltet ist. Dieser zweite Wirbelschichtreaktor wird als „cracker“ bezeichnet. Er enthält katalytisch wirkendes Bettmaterial, welches den Teergehalt des Produktgases mindern soll. Die Wirksamkeit des Crackers sollte mit Hilfe des Teeranalysators untersucht werden.

Die Experimente standen im Zusammenhang mit der Entwicklung eines 10 MW leistenden Vergasers für die brasilianische Zuckerindustrie. In dieser Anlage sollen Abfallprodukte, die während der Herstellung von Zucker aus der Zuckerrohrpflanze anfallen, eingesetzt werden [85].

Zunächst wurden jedoch Vorversuche zum Nachweis der Wirksamkeit des Dolomits als Möglichkeit zur Teerreduzierung durchgeführt. TPS verfügt zu diesem Zweck über eine Kleinanlage im Labormaßstab. In dieser stationär betriebenen, elektrisch beheizten Wirbelschichtanlage mit einer thermischen Leistung von maximal 30 kW wird der zwei-stufige Vergasungsprozess der Großanlage in einem singulären Reaktor nachgebildet. Während des Experiments wird lediglich das aus Quarzsand bestehende Bettmaterial durch eine Mischung aus Quarzsand und gemahlenem Dolomit ersetzt.

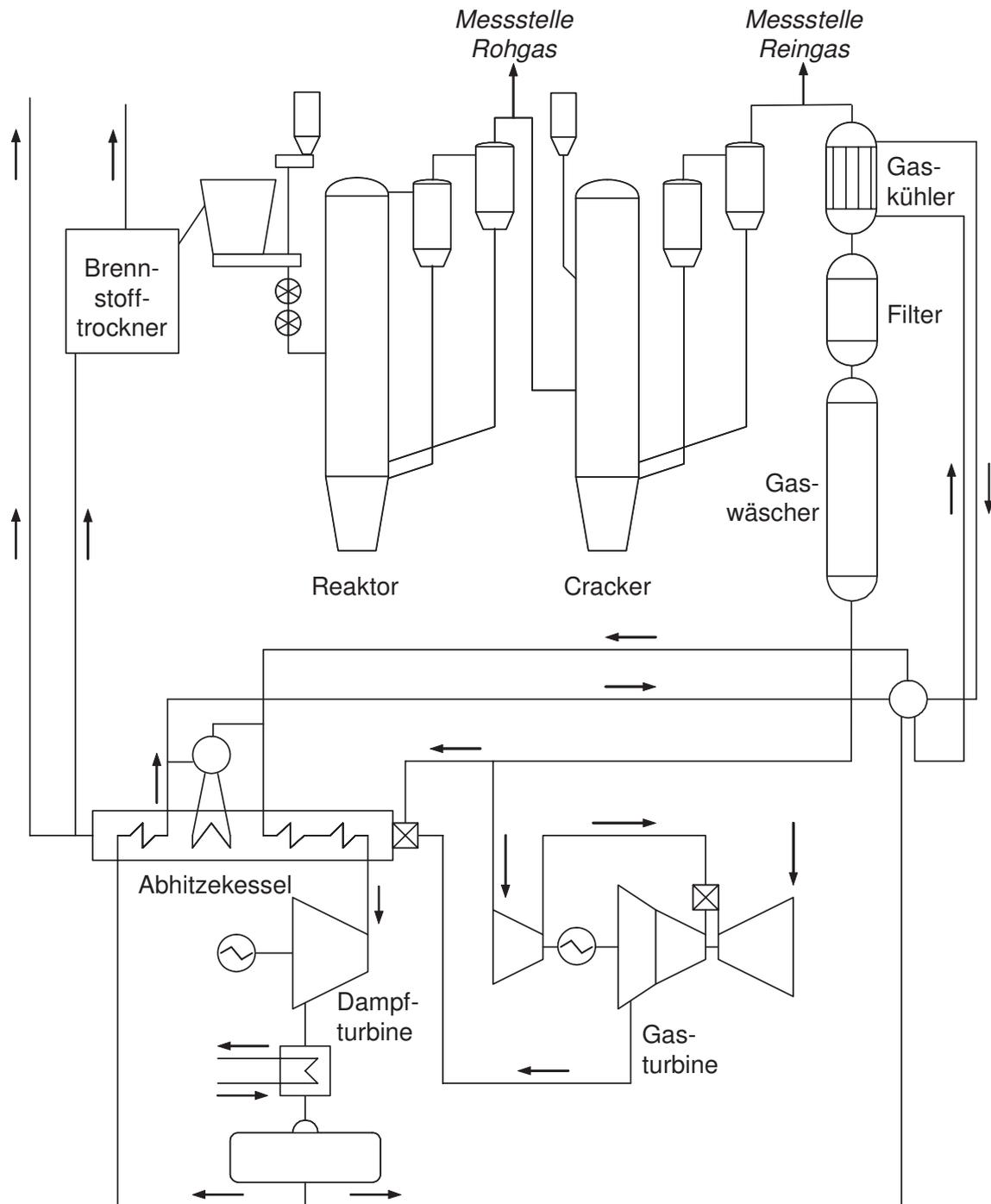
Bei dem Experiment, das mit Holz als Brennstoff bei einer Reaktortemperatur von 850°C durchgeführt wurde, wurde durch Verwendung des Dolomits bei einer Ausgangskonzentration von etwa 5 g/m<sup>3</sup> Teer im Produktgas eine Abbaurate des Teers bei etwas über 50 % erreicht. Die Anlage und die Ergebnisse des Vorversuchs sind in Abbildung 5.10 zu sehen.



**Abbildung 5.10:** Abbaurate von Teer bei der Verwendung von Dolomit in einer Laborwirbelschichtanlage

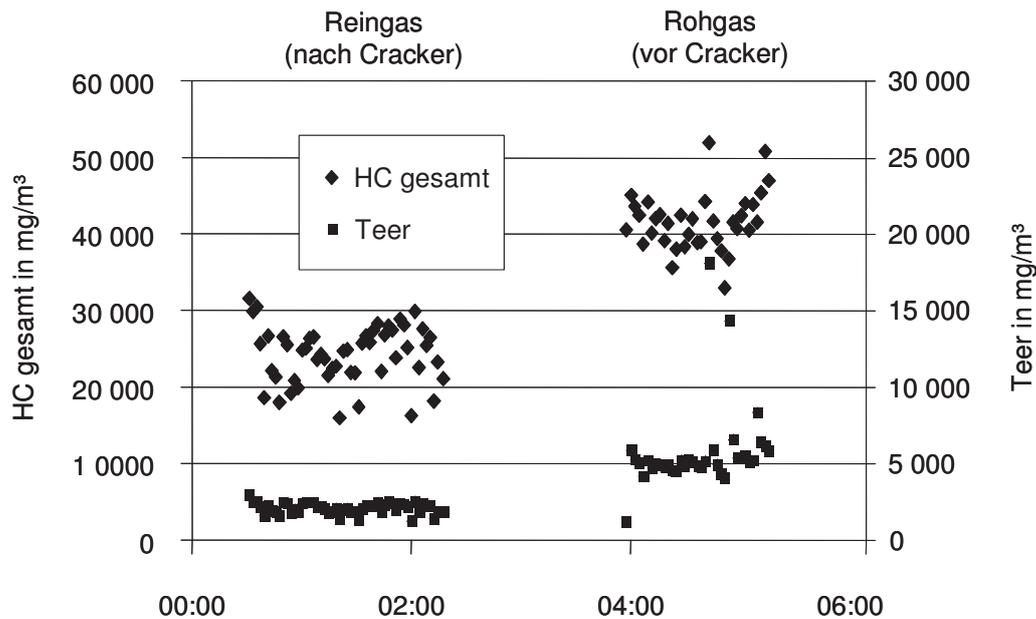
Das Anlagenschema der 2 MW Anlage in Studsvik ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Der Brennstoff wird vorgetrocknet und in einer Mühle aufbereitet. Durch eine Zentralschleuse gelangt er in die zirkulierende Wirbelschicht des Vergasungsreaktors. Vom Vergasungsreaktor gelangt das Gas direkt in den Cracker. Nach dem Verlassen des Crackers passiert das Produktgas einen Gaskühler, einen Filter und einen Nasswäscher. Um einen möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrad zu erzielen, wird das aufbereitete Gas in einem kombinierten Prozess, bestehend aus einem Gasturbinen- und einem nachgeschalteten Dampfturbinenprozess, verwertet.

Die Anlage befand sich während der Dauer des eintägigen Experiments in einem stationären Betrieb. Als Brennstoff kam Zuckerrohrabfall zum Einsatz, welcher nach dem Mahlvorgang in einer faserigen Form vorlag. Beheizte Messgasleitungen zur Probenahme waren an der Versuchsanlage bereits vorhanden. Gemessen wurde im Rohgas, zwischen dem Vergaser und dem Crackreaktor, und im Reingas nach dem Crackreaktor. Die Messzeit betrug jeweils etwa zwei Stunden.



**Abbildung 5.11:** Die 2 MW Wirbelschichtanlage von TPS

In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse dieses Experiments dargestellt. Die Messung erfolgte zuerst im Reingas und anschließend im Rohgas. Um zu verhindern, dass die hohe Teerbelastung des Rohgases zu Ablagerungen im Messsystem führt, welche das Messergebnis bei der Reingasmessung beeinflussen könnten, erfolge die Messung zuerst im Reingas und anschließend im Rohgas. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit den



**Abbildung 5.12:** Ergebnisse der Teermessung an der 2 MW Wirbelschichtversuchsanlage vor und nach dem Teercracker

Ergebnissen aus den Vorversuchen. Die Teerkonzentration im Rohgas liegt im Bereich von 5000 mg/m<sup>3</sup>. Nach dem Cracker waren hiervon noch etwas weniger als 2500 mg/m<sup>3</sup> nachweisbar, was einer Teerabbaurate von etwas mehr als 50 % entspricht.

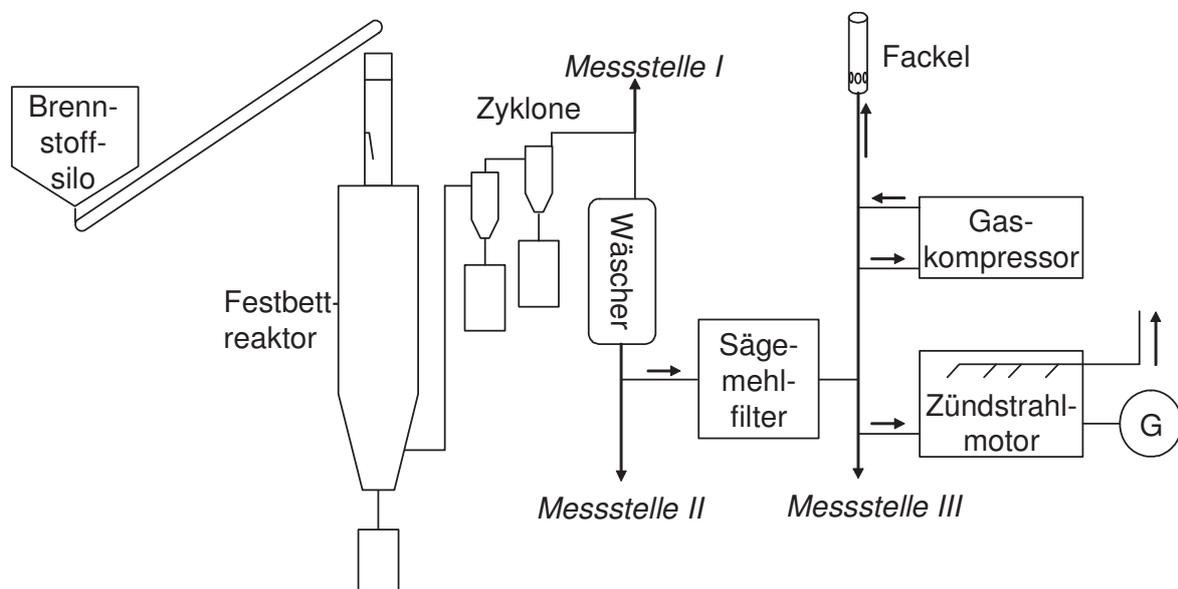
Der experimentelle Nachweis der Eignung des Konzepts der Teerreduktion in einem separaten Reaktor mit Hilfe von Dolomit als katalytischem Bettmaterial konnte erbracht werden.

#### 5.4 200 kW Gleichstrom-Festbettvergaser

Im niederländischen Hengelo betreibt die Firma HoSt einen Gleichstrom-Festbettvergaser mit einer Leistung von 200 kW, der sich noch in der Versuchs- und Entwicklungsphase befindet. Die Versuche dienen in erster Linie der Demonstration der Festbett-Vergasungstechnologie und der Erprobung verschiedener Gasreinigungskomponenten. Der ursprünglich für den Betrieb mit stückigem Holz entwickelte Festbettvergaser wurde mit Blick auf die Verwendung von kostengünstigerem Altholz mittlerweile auf den Betrieb mit Holzhackschnitzeln umgestellt.

Abbildung 5.13 zeigt das Fließbild der Anlage und die einzelnen Anlagenkomponenten. Die Hackschnitzel lagern in einem Brennstoffsilo und werden mit Hilfe eines Förderbandes in den Fallschacht gebracht. Durch eine Kammerschleuse gelangen sie in den Vergasungsreaktor.

Das Produktgas wird am unteren Ende des Reaktors abgezogen. Seine Temperatur beim Verlassen des Vergasers beträgt etwa 500°C. Zunächst erfolgt die Entstaubung des Gases in zwei Zyklonstaubabscheidern. An diese schließt sich ein Wäscher mit Wasser als Waschflüssigkeit an. Im Wäscher kühlt das Gas von etwa 400°C auf 40°C ab. Mit dieser Temperatur tritt es anschließend in einen Sägemehlfilter ein. Eine Schüttung aus Sägespänen soll die im Gas verbliebenen Partikel zurückhalten. Vorteil dieses Materials ist die Verwertbarkeit als Vergaserbrennstoff. Die hier abgeschiedenen Teere und andere Verunreinigungen werden so in den Prozess zurückgeführt und beim erneuten Durchlaufen des Vergasungsprozesses beseitigt. Die Gasnutzung erfolgt in einem Zündstrahlmotor. Beim An- und Abfahren des Reaktors oder bei sonstigen Störungen wird das Gas in einer Fackel verbrannt.



**Abbildung 5.13:** Fließbild des 200 kW Gleichstrom-Festbettvergasers

Im Rahmen des EU-Forschungsprojekts TARGET [15] wurde anstelle des Motors ein Schraubenverdichter installiert, der ursprünglich für die Verdichtung von Erdgas konzipiert wurde. In diesem Projekt wurde er auf seine grundsätzliche Eignung als Verdichterstufe für einen Gasturbinenprozess als Alternative zu einem Gasmotor untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Versuchsanlage um eine Kleinturbine, ausgerüstet mit einer auf Schwachgas angepassten Brennkammer erweitert. Die Teermessung mit dem Teeranalysator TA 120-3 erfolgte an drei Stellen, nämlich vor dem Wäscher, nach dem Wäscher bzw. vor dem Sägemehlfilter, und schließlich hinter demselben. Der Betrieb des Vergasers war während der Versuche durch vielfältige Schwierigkeiten geprägt, deren Ursachen überwiegend in den Brennstoffeigen-

schaften zu suchen sind. Besonders der Feuchtegehalt, aber auch die mangelnde Riesel-fähigkeit des Hackguts und damit einhergehend die Neigung zur Brückenbildung sind hier hervorzuheben. Die Schwierigkeiten, den Vergaser stabil zu betreiben, spiegeln sich in den Messergebnissen deutlich wider. Das Rohgas weist Teerkonzentrationen von bis zu 35 g/m<sup>3</sup> auf. Es wird angenommen, dass im Reaktor selbst ungleichmäßige Reaktionsbedingungen mit unterschiedlich temperierten Zonen und ungleichmäßiger Luftverteilung entstehen, wodurch einerseits die Teerbildung selbst gefördert und andererseits die Reduktion der bereits ent-standenen Teere in besonders heißen Bereichen verhindert wird. Es zeigt sich, dass die Festbettvergasung eine sehr sorgfältige Prozessführung verlangt, da ansonsten sehr viel Teer entsteht. Die Ergebnisse der vollzogenen Experimente sind in der Tabelle 5.2 zusammen-gestellt.

**Tabelle 5.2:** Ergebnisse der Teermessung am Festbettvergaser

Experiment	Messstelle		
	I (Rohgas) [g/m <sup>3</sup> ]	II (nach Wäscher) [g/m <sup>3</sup> ]	III (nach Sägemehlfilter) [g/m <sup>3</sup> ]
1	32,7	8,7 (-73 %)	6,0 (-30 %)
2	21,8	6,3 (-71 %)	6,1 (-1 %)
3	35	keine Messung	keine Messung

Trotz der Reinigungsleistung der Gasaufbereitung von über 70 % enthält das Reingas noch sehr viel Teer, so dass es sich nicht für eine motorische Nutzung eignet.

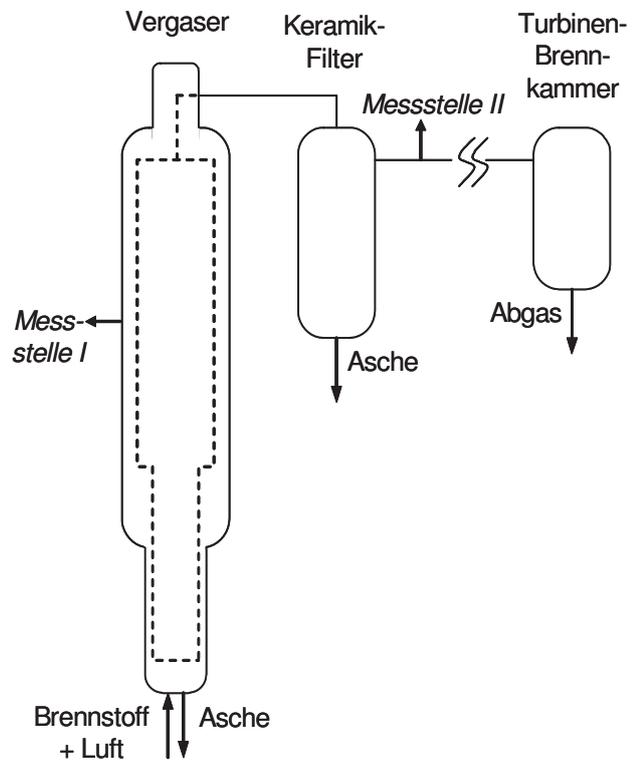
### 5.5 1,5 MW Druckwirbelschichtvergasung mit keramischen Filter

Im vorangegangenen Kapitel wurde ein Gasnutzungskonzept mittels Kleinstturbine vor-gestellt. Der Prozessschritt, der dabei die meisten Probleme aufwirft, ist die Verdichtung des Schwachgases. Bei diesem Schritt tritt Teerkondensation in besonderem Maße auf. Anderer-seits bietet das Turbinenkonzept grundsätzliche Vorteile gegenüber der Kolbenmotoren-technik. Die Teere verursachen nämlich in der Turbinenbrennkammer weniger Probleme, da sie bei den hohen Temperaturen, wie sie in der Brennkammer vorherrschen, nahezu vollständig verbrennen [86].

Das Problem der Teerkondensation lässt sich elegant umgehen, wenn man nicht das in einer atmosphärischen Vergasungsanlage erzeugte Produktgas verdichtet, sondern vielmehr den

gesamten Vergasungsprozess unter Druck setzt. So kann der problematische Verdichtungs-schritt an den Beginn des Gesamtprozesses verlagert werden. An dieser Stelle wird die Vergasungsluft dann bereits etwas höher als auf den notwendigen Turbineneingangsdruck verdichtet, so dass weitere Verdichtungsstufen während des Prozesses nicht mehr notwendig sind.

Zur Erforschung dieses Konzepts wurde an der technischen Universität Delft eine Druckwirbelschichtvergasungsanlage mit einer Leistung von  $1,5 \text{ MW}_{\text{th}}$  genutzt (vgl. Abbildung 5.14) [87]. Der gesamte Wirbelschichtreaktor befindet sich in einem Druckbehälter. Vorgeheizte Druckluft oder Wasserdampf als Vergasungsmittel tritt durch einen Siebboden in den Reaktor ein. Der Brennstoff wird durch ein Schleusensystem in einen vorge-lagerten Druckbehälter gebracht und von dort pneumatisch in den Reaktor gefördert. Um das Wirbelbett konstant zu halten, kann Bettmaterial ein- oder ausgeschleust werden. Die Wirbel-



**Abbildung 5.14:** Vereinfachtes Schema der stationären Druckwirbelschicht-

schicht wird stationär betrieben. Den oberen Teil des Reaktors bildet das Freeboard. Hier befinden sich mehrere Probenahmeverrichtungen, die über eine Stickstoffspülung verfügen. Die Gasreinigung erfolgt im Heißgas durch einen Keramikfilter. Drei Filterelemente werden abwechselnd mit vorgewärmtem Stickstoff gespült, so dass sich ein konstanter Druckverlust einstellt. Das Produktgas wird schließlich in einer Brennkammer verbrannt

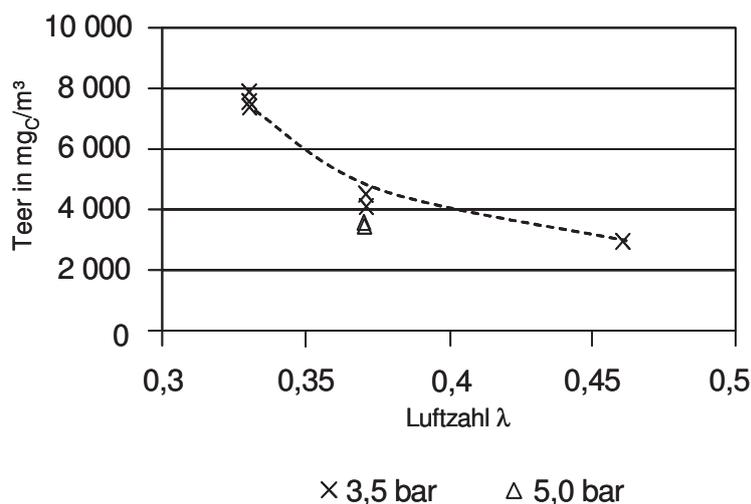
Ziel der durchgeführten Experimente war die Herstellung eines Produktgases, welches sich für den Einsatz in Turbinen eignet. Als Brennstoff diente Holz. Zum Vergleich wurde eine Braunkohle (Hambach) herangezogen. Der Teer wurde mit dem Teeranalysator TA 120-3 und mit der SPA-Methode gemessen. Zur Probenahme musste das Produktgas auf Atmosphärendruck entspannt werden. Hierzu wurde ein feineinstellbares und temperaturunempfindliches Nadelventil benützt. Es wurde wie die gesamte Messgasstrecke durch eine elektrische Begleitheizung vor Kondensation geschützt. Um den Druck am Messgeräteeingang konstant

zu halten und schädlichen Überdruck am Messgerät zu verhindern, wurde der Überschuss des Messgasstroms über zwei Blubberflaschen abgelassen.

In der Tabelle 5.3 und in Abbildung 5.15 sind die Ergebnisse der Teermessung zu sehen. Typische Temperaturen waren 850°C bis 900°C im Wirbelbett des Reaktors und etwa 800°C im Freeboard. Variiert wurden die Parameter Luftzahl  $\lambda$  und der Druck  $p$ . Die Luftzahl variierte zwischen 0,33 und 0,48, der Druck zwischen 3,5 und 5 bar. Nach dem Filter herrschten noch immer etwa 500°C.

**Tabelle 5.3:** Ergebnisse der Teermessung an der 1,5 MW Wirbelschichtvergasung

Brennstoff	Teergehalt [mg/m <sup>3</sup> ]	
	Im Freeboard	nach dem Keramikfilter
Holz	4513	3844
Holz	n.a.	4362
Holz	n.a.	2819
Holz	3597	7872
Holz	7813	7899
Braunkohle	488	733



**Abbildung 5.15:** Ergebnisse der Teermessung

Ein Teerabbau im Keramikfilter, etwa aufgrund katalytisch unterstützter Reaktionen mit Kohlenstoffpartikeln, fand nicht statt. Der Einfluss der Luftzahlvariation ist in Abbildung 5.15 deutlich zu sehen. Bei einer Erhöhung der Luftzahl von 0,33 auf 0,48 halbiert sich der

Teergehalt nahezu. Gleichzeitig sinkt der Heizwert durch die vermehrt stattfindenden Oxidationsreaktionen und durch die Verdünnung des Produktgases mit Luftstickstoff von über 4 MJ/m<sup>3</sup> auf 2,7 MJ/m<sup>3</sup>. Die Erhöhung des Drucks von 3,5 auf 5 bar hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Teerkonzentration.

## **6 Einsatz des Teer-Analysators an industriellen Vergaseranlagen**

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Messinstruments, welches sich zur Prozessüberwachung in Anlagen im industriellen Maßstab eignet. Erst einige wenige dieser Anlagen befinden sich im kommerziellen Betrieb. Das konsequente Voranbringen ihres Entwicklungsstands ist daher notwendig, wobei seitens der Betreiber natürlich besonders die Wirtschaftlichkeit im Vordergrund steht. Voraussetzung für eine Senkung der Betriebskosten ist die Verbesserung der Zuverlässigkeit und damit die Erhöhung der Verfügbarkeit der Anlagen, aber auch der Automatisierungsgrad und die Toleranz gegenüber alternativen und billigeren Brennstoffen. In den folgenden Kapiteln wird der Einsatz des Teeranalysators an solchen Anlagen beschrieben.

### **6.1 Atmosphärischer Wirbelschichtvergaser mit thermischer Gasnutzung in einem Kohlekessel**

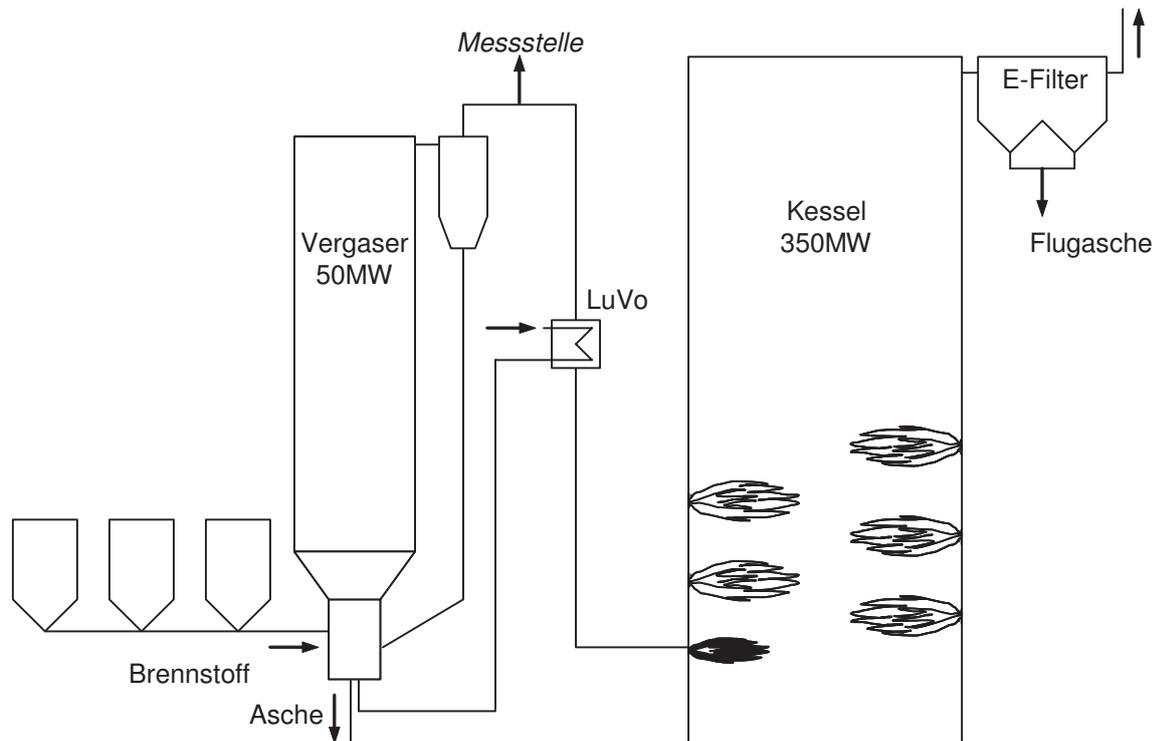
Das Konzept der thermischen Gasnutzung wurde in Finnland am Kraftwerk Lahti umgesetzt [88]. Das konventionelle Dampfkraftwerk mit 350 MW Feuerungswärmeleistung war ursprünglich mit Schweröl befeuert worden und wurde zwischenzeitlich auf Kohlestaubfeuerung umgestellt.

Um den Einsatz fossiler Brennstoffe zu reduzieren, wird ein Teil der Kohle durch Synthesegas substituiert. Daher wurde dem Kraftwerk ein atmosphärischer Wirbelschichtvergaser für biogene Brennstoffe nachträglich vorgeschaltet.

Der biogene Brennstoff für den Vergaser wird in einem Umkreis von 50 km um das Kraftwerk herum gewonnen. Der Brennstoff setzt sich im Wesentlichen aus Holz und Holzabfällen aus der Forstwirtschaft und der Holzverarbeitenden Industrie zusammen. Neuerdings kommt auch ein so genannter Recyclingbrennstoff zum Einsatz. Dieser Brennstoff besteht aus vorsortiertem Hausmüll und hausmüllähnlichem Gewerbeabfall, bestehend aus Kunststoffen, Papier und Karton sowie Holz. Geringenteils kommen auch besondere Abfälle wie Eisenbahnschwellen oder Autoreifen zum Einsatz. Bemerkenswert ist die hohe Feuchte von bis zu 60 % des nicht vorgetrockneten Brennstoffs.

Der Brennstoff gelangt nach einer mechanischen Aufbereitung und Vermischung in den Wirbelschichtvergaser. Seine Feuerungswärmeleistung beträgt 50 MW. Er besteht aus einem feuerfest ausgekleideten zylindrischen Reaktor, in dem der Brennstoff bei etwa 850°C vergast wird. Im Zyklon werden ausgetragene Partikel abgeschieden und in den Reaktor zurück-

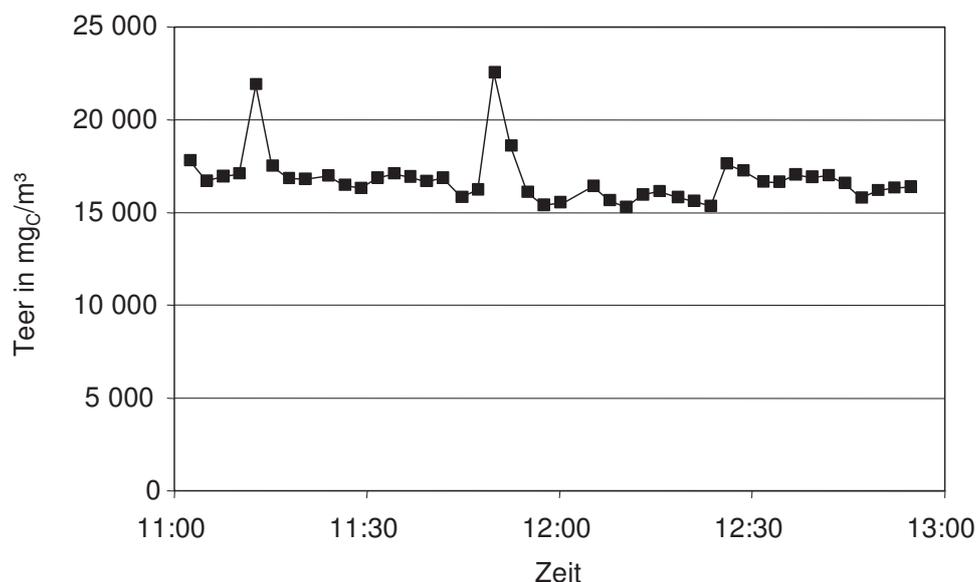
geführt. Das Produktgas wird in einem Luftvorwärmer auf 750°C abgekühlt und ohne weitere Behandlung zwei speziellen Schwachgasbrennern zugeführt, welche die untere Brennebene des Kraftwerkskessels bilden. Die Einbindung des Wirbelschichtvergasers in die Gesamtanlage ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.



**Abbildung 6.1:** Schema der Gesamtanlage in Lahti

Das Schwachgas ersetzt bis zu 15 % der Kohlemenge, was zu einer entsprechenden CO<sub>2</sub>-Einsparung führt. Die Einbindung des Wirbelschichtvergasers in den Kraftwerksprozess kann nach drei Probetriebsjahren als gelungen bezeichnet werden. Da die Asche des Vergaserbrennstoffs größtenteils im Vergaser selbst verbleibt und dort aus dem Prozess entfernt wird, sind zusätzliche Verschmutzungen oder Korrosionserscheinungen an Wärmeübertragerflächen, wie sie bei der direkten Zuführung von Ersatzbrennstoffen zu erwarten sind, ausgeblieben. Neben den Schwefeldioxidemissionen ist auch eine Reduzierung der Stickoxidemissionen erreicht worden. Dies wird auf den Ammoniakgehalt des Schwachgases und dessen kühlende Wirkung wegen des hohen Wasseranteils zurückgeführt. Der hohe Wasseranteil verbessert auch die Abscheideleistung des Elektrofilters, so dass bei den Staubemissionen ebenfalls ein leichter Rückgang zu verzeichnen ist.

Da der Betreiber vorhat, zukünftig vermehrt schwermetallbelastete Brennstoffe einzusetzen, wird über den Einsatz eines Filters zwischen Vergaser und Kessel nachgedacht, um die Schwermetalle noch vor dem Kessel abzuscheiden. Um ein Anlagenkonzept zur Staubabscheidung erarbeiten zu können, sind Kenntnisse über die auftretenden Teerkonzentrationen im Produktgas des Vergasers notwendig. Die Teerkonzentrationen wurden in einer dreitägigen Messkampagne mit dem Teermessgerät bestimmt. Gemessen wurde hinter dem Luftvorwärmer. Die Probenahme gestaltete sich wegen der hohen Temperatur des Produktgases schwierig, da dieses auf etwa 350°C gekühlt werden musste. Problematisch war jedoch nicht die Abkühlung des Gases an sich. Es bestand vielmehr die Gefahr, das Gas zu weit abzukühlen. Dies musste vermieden werden, um die Kondensation von Teeren zu vermeiden. Es wurde daher eigens eine mit Heißluft temperierbare Vorrichtung zur Probenahme konstruiert.



**Abbildung 6.2:** Verlauf einer Teermessung im Wirbelschichtvergaser des Kraftwerks Lahti

In Abbildung 6.2 ist der Verlauf der Teerkonzentration auszugsweise zu sehen. Der Teerwert variierte an den drei Tagen zwischen etwa 11 und 16 g/m<sup>3</sup>. Vereinzelt traten Spitzenwerte von über 20 g/m<sup>3</sup> auf. Bei der derzeitigen Betriebsweise verursachen diese hohen Teerkonzentrationen keinerlei Probleme, da bei dem hohen Temperaturniveau, das bis zu den Brennern gehalten wird, keine Kondensation auftritt.

Als Ergebnis der mit Hilfe des Teeranalysators durchgeführten Messung kann folgendes festgehalten werden: Das derzeit vorhandene, hohe Temperaturniveau sollte auch bei der vorgesehenen Filtration erhalten bleiben. Ansonsten würde nicht nur der Staub abgeschieden,

sondern auch der Teer auskondensieren. Es macht jedoch keinen Sinn, den Teer aus dem Gas zu entfernen. Anstatt nämlich den Teer aufwändig zu entfernen, kann die hierin enthaltene Energie im Kessel zur Wärmeerzeugung genutzt, und das Entstehen von Abfall aus dem Prozess vermieden werden.

## **6.2 Atmosphärische Wirbelschicht zur Vergasung von Klärschlamm**

Die in diesem Kapitel vorgestellte Anlage wurde speziell zur Behandlung von Klärschlamm entwickelt. Bisher wurde Klärschlamm entweder auf Deponien abgelagert oder als Dünger auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgebracht. Entsprechend der auf Grundlage des Abfallgesetzes erlassenen Technischen Anleitung Siedlungsabfall, kurz TASI [89], ist das Ablagern von unbehandelten Abfällen mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 5 % seit dem 01.06.2005 nicht mehr zulässig. Die Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ist unter gewissen Umständen zwar möglich [90]. Es wird jedoch befürchtet, dass biologische und chemische Schadstoffe, die im Klärschlamm enthalten sind, in die Böden gelangen und sich dort anreichern. Daher wurden EU-kofinanzierte Förderprogramme, wie beispielsweise das MEKA-Programm (Marktentlastungs- und Kulturgleichesprogramm) an den Verzicht auf die Ausbringung von Klärschlämmen gekoppelt, wodurch letztere für viele Landwirte unattraktiv wurde. Es muss außerdem davon ausgegangen werden, dass durch intensivere Klärung von steigenden Abwassermengen die anfallende Menge an Klärschlamm weiter zunimmt.

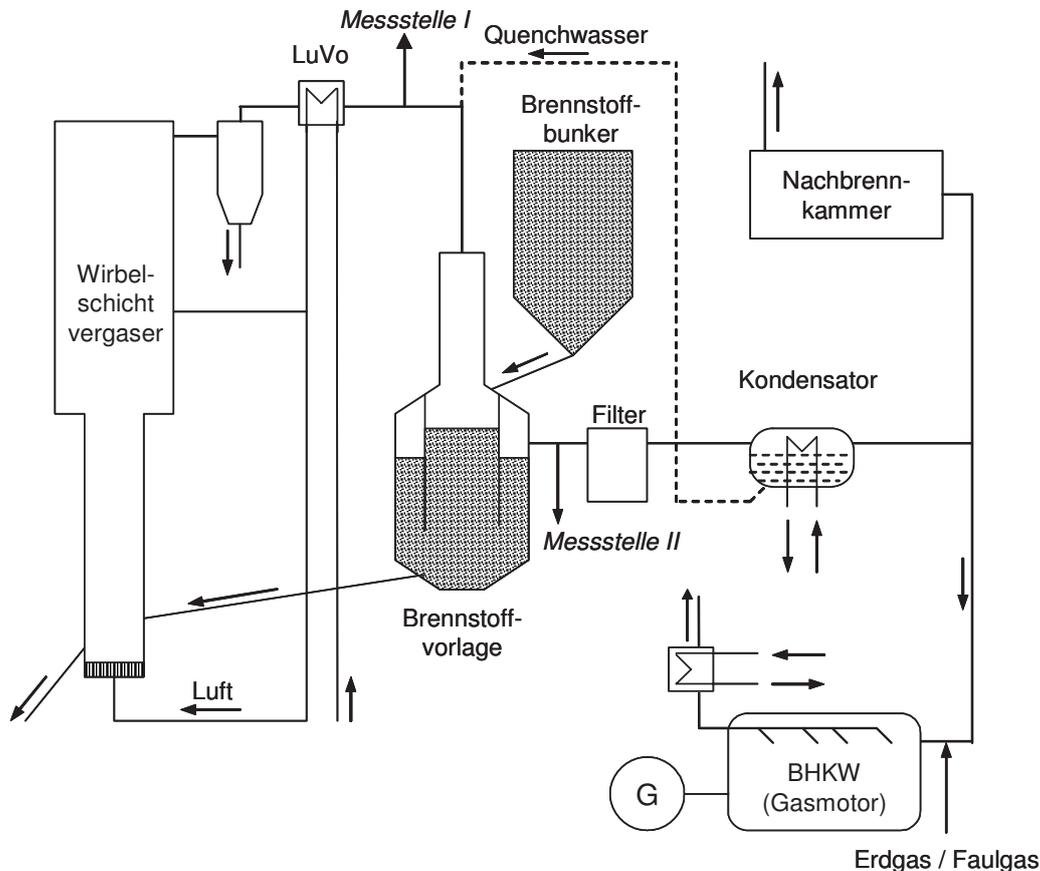
Vor diesem Hintergrund mussten alternative Verwertungs- und Entsorgungsmöglichkeiten geschaffen werden. Mittlerweile wird bereits ein großer Teil der Klärschlämme thermisch verwertet, indem er in Kohlekraftwerken oder sonstigen industriellen Feuerungsanlagen, beispielsweise in der Zementindustrie, mitverbrannt wird. Klärschlamm kann jedoch aufgrund seiner Brennstoffeigenschaften, namentlich Wassergehalt, Schadstoffbelastung oder Ascheschmelzverhalten zu feuerungstechnischen Problemen wie beispielsweise Verschlackung und Korrosion führen. Da es sich bei Klärschlamm nicht um Biomasse im Sinne der Biomasseverordnung [91], sondern um Abfall handelt, werden zudem immissionsschutzrechtliche Belange berührt.

Eine alternative Möglichkeit der Klärschlammverwertung ist dessen Vergasung in dezentralen Anlagen, die direkt auf dem Gelände einer Kläranlage errichtet werden. Neben der Vermeidung von weiten Transportwegen zu Großanlagen bietet dieser Ansatz weitere Vorteile. Wärme und Strom aus der Schwachgasnutzung mit Hilfe der Kraftwärmekopplung können

zur Deckung des Eigenbedarfs der Kläranlagen beitragen. Diese benötigen große Mengen an elektrischer Energie für den Antrieb der Kompressoren zur Belüftung ihrer Belebtschlammbecken. Außerdem müssen die Faultürme beheizt werden. Die nichtbrennbaren Bestandteile des Klärschlammes bilden bei der Vergasung ein schlackeartiges Granulat, das sich deponieren, aber auch als Zuschlagstoff im Tief- und Straßenbau verwerten lässt. Der steigende Preis für Phosphate als Rohstoff für die chemische Industrie lässt zudem eine höherwertige stoffliche Verwertung des Granulats mit seinem hohen Phosphorgehalt von etwa 7 % zunehmend attraktiv erscheinen [92]. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine Monobehandlung des Klärschlammes, damit die Klärschlammasche nicht mit anderen Aschen vermischt wird.

Auf dem Gelände einer Kläranlage im Raum Balingen wurde eine Demonstrationsanlage errichtet [93]. Es handelt sich hierbei um eine stationäre, atmosphärische Wirbelschichtanlage. Der ausgefaulte Klärschlamm wird mit einer solaren Trocknungsanlage vor Ort auf einen Trockensubstanzanteil von etwa 80 % getrocknet und liegt anschließend als Brennstoffgranulat vor. Die Anlage kann 230 kg/h dieses Granulats verarbeiten, was einer Leistung von etwa 450 kW entspricht. Das Schwachgas wird in einem Gasmotor mit Turbolader verbrannt. Dabei werden 70 kW elektrische und 140 kW thermische Energie erzeugt. Das Verfahrensschema ist in der Abbildung 6.3 zu sehen. Das Klärschlammgranulat gelangt vom Brennstoffbunker in einen Vorlagebehälter und von dort in den Reaktor. Bei 900 bis 1000°C findet die Vergasung statt. Der niedrige Heizwert des Klärschlammes von lediglich 6800 kJ/kg verlangt die Vorwärmung der Vergasungsluft im LuVo auf 600°C, damit der Prozess überhaupt autotherm ablaufen kann. Nach dem LuVo wird das Produktgas in einer Quenche durch Wassereindüsung sehr schnell auf etwa 130°C abgekühlt um das Entstehen von Dioxinen zu verhindern und den Teer weitgehend auszukondensieren. Mit dieser Temperatur gelangt das Gas in den Vorlagebehälter und durchströmt die Klärschlammeschüttung. Dabei wird ein Teil des Teers und des Flugstaubs abgeschieden und gelangt mit dem Brennstoff erneut in den Reaktor. Hier wird eine exakte Verfahrensführung verlangt: Auf der einen Seite muss sichergestellt sein, dass das Quenchwasser vollständig verdampft wird, auf der anderen Seite darf das Gas nicht zu heiß in den Vorlagebehälter eintreten, da ausgeschlossen sein muss, dass hier vorzeitig Vergasungsreaktionen ablaufen. Nach Durchlaufen eines Filters wird das Gas in einem Kondensator getrocknet, um den Heizwert des Schwachgases zu erhöhen. Das ausgefallene Kondensat wird als Quenchwasser verwendet, wodurch ein weitgehend geschlossener Kreislauf entsteht, so dass die Menge belasteten Abwassers klein gehalten wird. Nach dem Kondensator wird das Gas geringfügig erwärmt und gelangt schließlich in den Gasmotor. Es besteht die Möglichkeit dem Produktgas Erdgas oder Faulgas

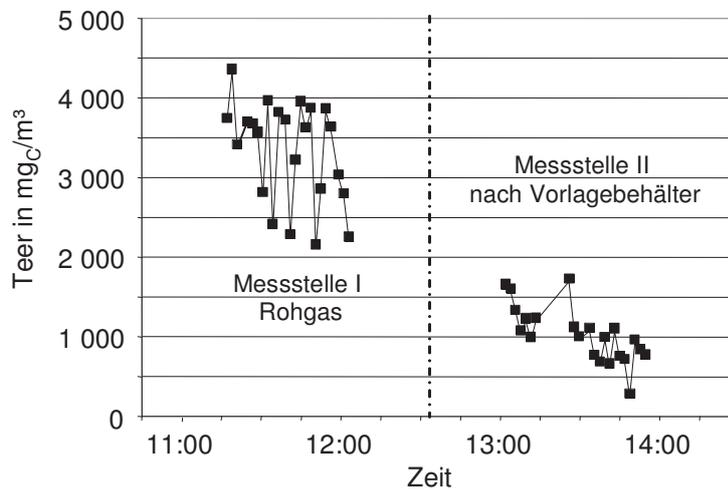
beizumischen. Alternativ, das heißt bei ungenügender Gasqualität oder bei Stillstand des Gasmotors, kann das Produktgas in einer Nachbrennkammer verbrannt werden.



**Abbildung 6.3:** Verfahrensschema der Klärschlammvergasung in einer stationären Wirbelschicht

Während der Inbetriebnahmephase der Anlage wurden Messungen durchgeführt. Ziel war die Analyse der Schwachgaszusammensetzung. Mit Hilfe des Teeranalysators wurden die auftretenden Teerkonzentrationen untersucht, um die Wirksamkeit des Vorlagebehälters hinsichtlich der Teerabscheidung feststellen zu können. Abbildung 6.4 zeigt die Teerkonzentrationen, gemessen im Rohgas nach dem LuVo und hinter dem Teerabscheider. Die Teerkonzentration geht von  $3,4 \text{ g/m}^3$  auf  $1,0 \text{ g/m}^3$  zurück. Hierbei muss noch berücksichtigt werden, dass zwischen den beiden Messpunkten durch die Wassereindüsung in der Quenche eine Verdünnung durch den entstehenden Wasserdampf stattgefunden hat. Mit Hilfe der Gesamtkohlenwasserstoffmessung lässt sich der Einfluss der Verdünnung durch den Wasserdampf rechnerisch kompensieren. Die Gesamtkohlenwasserstoffmenge nimmt zwischen den beiden Messstellen von etwa  $28 \text{ g/m}^3$  auf etwa  $18 \text{ g/m}^3$  ab. Diese Reduzierung um etwa 30 % ist größtenteils auf die Verdünnung mit Wasserdampf zurückzuführen. Korrigiert um diese Verdünnung ergibt sich also eine Teerreduktion von circa 60 % gegenüber dem Rohgas. Es ist

davon auszugehen, dass der Teer bereits vor dem Vorlagebehälter aufgrund des dort herrschenden Temperaturniveaus überwiegend als Aerosol vorliegt, welches den Filter zusammen mit dem Gasstrom passiert und von der Schüttung nur teilweise zurückgehalten werden kann.



**Abbildung 6.4:** Teerkonzentrationsmessungen vor und nach dem Vorlagebehälter

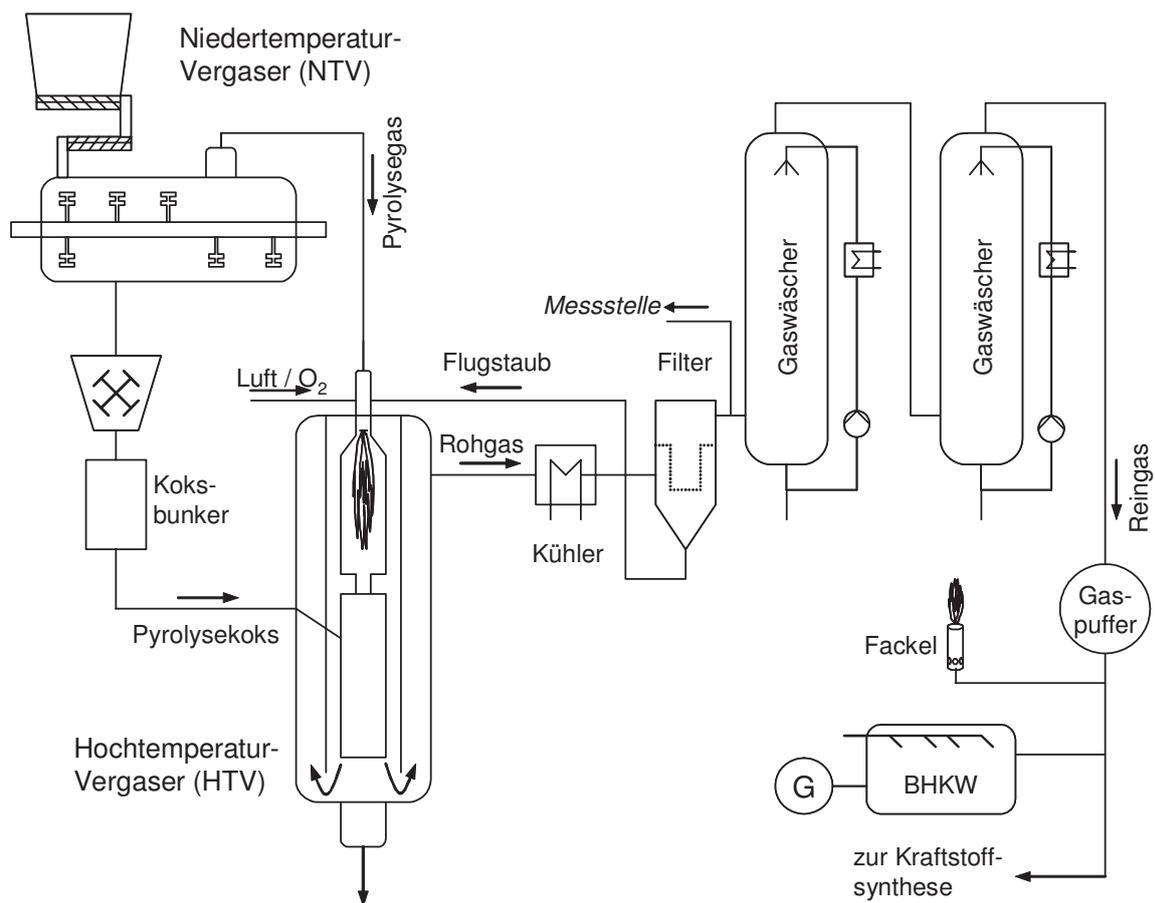
Dennoch ist die Klärschlammsschüttung im Vorlagebehälter als erste Reinigungsstufe sehr gut geeignet, insbesondere da sich der abgeschiedene Teer mit diesem Verfahren auf direktem Wege in den Prozess zurückführen lässt.

### 6.3 Gaserzeugung mit dem mehrstufigen „Carbo-V<sup>®</sup>“-Verfahren

In Freiberg/Sachsen betreibt die Firma Choren Industries GmbH eine Pilotanlage. Deren zweistufiges Vergasungskonzept wird als Carbo-V<sup>®</sup>-Verfahren bezeichnet. Die Anlage dient der Entwicklung und Erprobung des Vergasungsreaktors sowie der nachgeschalteten Gasaufbereitung. Während der Entwicklung wurden nach Angaben des Betreibers erfolgreich Versuche mit unterschiedlichen Brennstoffen unternommen, die mit Luft, Dampf oder reinem Sauerstoff vergast werden können. Diese Brennstoffe sind zum Beispiel Waldholzhack-schnitzel, Altholz, Autoreifen oder Kunststoffabfälle.

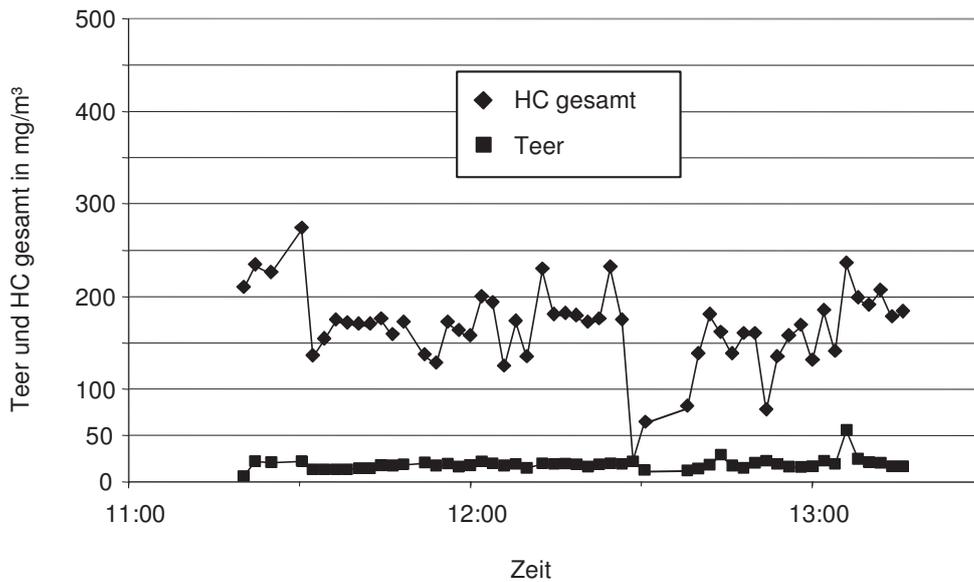
Derzeit wird vor allem die Umwandlung des erzeugten Produktgases in einen Flüssigkraftstoff mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese erprobt. Der als BTL (Biomass-To-Liquid) bezeichnete Flüssigkraftstoff soll sich zur Anwendung in handelsüblichen Dieselfahrzeugen eignen. Er setzt sich im Wesentlichen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen zusammen und

enthält praktisch weder Schwefel noch Aromaten. Auf Basis der derzeitigen Versuchsergebnisse plant Choren Industries zusammen mit Volkswagen und der Daimler AG in Lubmin bei Greifswald eine Anlage mit einer Jahreskapazität von 200 000 t BTL-Kraftstoff [94].



**Abbildung 6.5:** Das mehrstufige Carbo-V<sup>®</sup>-Verfahren

Das Fließbild der Carbo-V<sup>®</sup>-Anlage ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Der Brennstoff wird über ein Schleusensystem in den Niedertemperaturvergaser (NTV) eingebracht. In diesem Reaktor findet bei etwa 770° C die Trocknung und Entgasung des Brennstoffs statt. Zur Bereitstellung der für die Trocknung und für die endothermen Pyrolysereaktionen notwendigen Energie wird ein Teil des Brennstoffs mit vorgewärmter Luft oxidiert. Neben einem teerhaltigen Gas entsteht in diesem Reaktor der Pyrolysekoks. Der erzeugte Pyrolysekoks wird dem Niedertemperaturvergaser entnommen, in einer Mühle zerkleinert und zwischengespeichert. Das Pyrolysegas wird ohne weitere Behandlung in heißem Zustand in die gekühlte Brennkammer



**Abbildung 6.6:** Ergebnis der Teermessung an der Carbo-V® Anlage

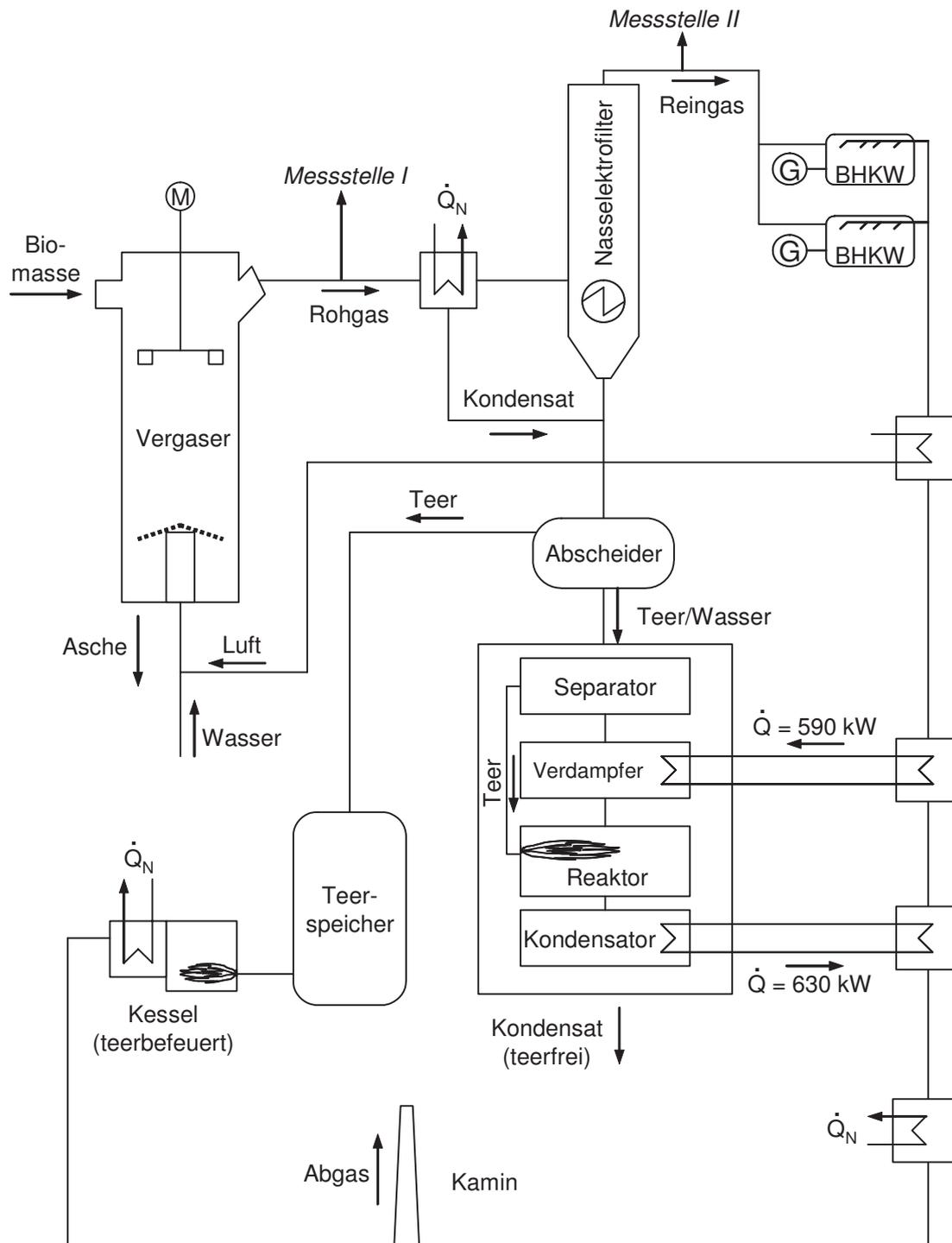
des Hochtemperaturvergasers geleitet und dort mit Luft oder reinem Sauerstoff verbrannt. Es entstehen Temperaturen zwischen 1200°C und 1500°C, die zu einer vollständigen Verbrennung der Teere beitragen. Der Pyrolysekoks wird in den heißen Gasstrom eingebracht und vergast. Durch die endothermen Reaktionen sinkt die Temperatur in der Vergasungskammer um etwa 500°C ab. Durch Wassereindüsung im unteren Teil des Reaktors wird die Temperatur des Rohgases auf eine maximale Austrittstemperatur von 900°C begrenzt und in einem Gaskühler auf 170°C abgekühlt. Die entnommene Wärme wird bei der Versuchsanlage in die Umgebung abgegeben. Sie soll zukünftig jedoch zur Vortrocknung des Brennstoffs und zur Luftvorwärmung genutzt werden. Die Flugasche, die während der Vergasung des feinausgemahlene, aschehaltigen Pyrolysekokes freigesetzt und mit dem Rohgas mitgerissen wird, wird in einem Gewebefilter abgeschieden. Sie wird zurück in die Brennkammer des Hochtemperaturreaktors gebracht. Dort schmilzt sie auf und tropft als verwertbare Schlacke in ein Wasserbad am Boden des Reaktors. Das entstaubte Synthesegas wird schließlich in einer zweistufigen, wasserbasierten Gaswäsche auf Umgebungstemperatur abgekühlt und gelangt so in einen Gaspufferspeicher.

Im Frühjahr 2003 wurden zusammen mit dem Institut für Wärmekraftanlagen und Schiffsmaschinen der Technischen Universität Hamburg Harburg Messungen an der Pilotanlage in Freiberg durchgeführt [80]. Ziel des Betreibers war, ein möglichst inertgasarmes Produktgas zu erzeugen, welches sich als Synthesegas für die Kraftstoffherzeugung eignet. Daher wurde Sauerstoff als Vergasungsmittel im Hochtemperaturvergasers gewählt. Vergast wurden vorgetrocknete Holzhackschnitzel mit einem Wassergehalt von 4,7 %. Der Brennstoff-

massenstrom betrug 175 kg/h, was einer thermischen Leistung von etwa 840 kW entspricht. Die Gasmessung im Reingas ergab einen CO-Gehalt von 32 % und einen Wasserstoffgehalt von 12 %, jeweils gemessen im trockenen Rauchgas. Die Teermessung wurde im Rohgas nach dem Filter durchgeführt. Abbildung 6.6 zeigt das Ergebnis der Messung. Der Teergehalt liegt deutlich unter 50 mg/m<sup>3</sup>. Eine Messung im Reingas konnte in das Messprogramm leider nicht integriert werden. Selbst wenn man bedenkt, dass das Rohgas an diesem Punkt einen gewissen Anteil an Wasserdampf, resultierend aus der Quenche, enthält, so kann man eingedenk der Abwesenheit von Stickstoff von einem äußerst teerarmen Gas sprechen. Damit bestätigt sich wie bei dem ebenfalls zweistufig arbeitenden „Viking“ Vergaser (vgl. Kapitel 5.2), dass dieses Verfahrenskonzept beste Voraussetzungen bietet, das Problem der Teerentstehung bereits während der Gaserzeugung zu lösen. Erkauft wird der Vorteil, die nachgeschaltete Gasaufbereitung relativ einfach halten zu können, freilich durch einen größeren verfahrenstechnischen Aufwand auf der Gaserzeugungsseite.

#### **6.4 Gegenstromvergaser-Heizkraftwerk in Haboøre**

Die Firma Babcock & Wilcox Vølund versorgt mit Hilfe eines Vergasungsheizkraftwerks die kleine dänische Ortschaft Harboøre mit Strom und Nahwärme [95]. Die Anlage wurde schrittweise errichtet. Im Jahre 1993 wurde zunächst der Vergasungsreaktor errichtet und erprobt, anschließend folgten die Gasaufbereitungseinrichtungen und zuletzt die Motorenanlage. Ergänzt wurde die Anlage um eine Abwasserbehandlungsanlage. Im Jahr 2002 ging die Anlage schließlich ans Netz und wird nunmehr kommerziell betrieben. Der Anlagenbetrieb erfolgt wärmegeführt, da die Einspeisung von regenerativ erzeugter Nahwärme in Dänemark attraktiv vergütet wird. Der Betrieb ist weitgehend automatisiert. Das Betriebspersonal besteht aus zwei Personen, die jedoch nur während der Tagzeit anwesend sind. Nachts und am Wochenende läuft die Anlage unbeaufsichtigt. Abbildung 6.7 zeigt die Anlage. Holzhackschnitzel mit einem Wassergehalt von 50 % werden in den oberen Teil des Festbettvergasers gebracht. Vorgeheizte Luft und Wasserdampf treten von unten durch einen Rost in den Vergaser ein. Das entstehende Gas strömt von unten nach oben, es handelt sich also um einen Gegenstromvergaser, das heißt um eine aufsteigende Vergasung (vgl. Kapitel 2.2.1). Beim Durchströmen der einzelnen Reaktionszonen und der Brennstoffschüttung gibt das Gas den Großteil seiner Wärme an den Brennstoff ab und verlässt den Reaktor mit einer Temperatur von 80°C. Ein Teil des auskondensierten Wassers und der Teere wird in der Brennstoffschüttung abgeschieden. Das wasserdampfgesättigte Gas wird in einem Gaskühler



**Abbildung 6.7:** Fließbild der Gegenstromvergassungsanlage in Harboøre

um weitere 40°C abgekühlt. Zuletzt wird es in einem Nasselektrofilter von mitgerissenen Wassertröpfchen und Teerpartikeln gereinigt. Das gereinigte Gas wird schließlich in zwei Gasmotoren mit einer installierten Leistung von jeweils 750 kW<sub>el</sub> verbrannt. Die Wärme des Motorenabgases wird zunächst für die Vorwärmung der Vergasungsluft genutzt. Das stark teerbeladene Kondensat aus dem Gaskühler und aus dem Nasselektrofilter wird in einem

Abscheidebehälter gesammelt. Ein Teil der Teere separiert sich vom Wasser und bildet eine Schwimmschicht, die abgezogen und in einem Tank gelagert wird. Dieser Teer wird in der Winterzeit in einem Kessel mit einem angepassten Brenner verbrannt. Die erzeugte Wärme wird in das Nahwärmenetz eingespeist. Der Rest des Kondensats gelangt in die Abwasseraufbereitungsanlage. In drei Schritten wird zunächst ein Teil des Teers separiert. Das Wasser wird mit Hilfe der dem Motorenabgas entnommenen Wärme vollständig verdampft. Der Teer verbrennt mit vorgewärmter Luft in einer Reaktionskammer, in die auch der Wasserdampf geleitet wird, wobei die restlichen Teere, die sich im Wasser gelöst hielten und zusammen mit dem Wasserdampf in den Reaktor gelangen, bei Temperaturen oberhalb von 800°C ebenfalls oxidiert werden. Das Abgas aus dem Reaktor wird kondensiert und die Abwärme zurück an das Motorenabgas übertragen. Dieser Wärmestrom ist um etwa 40 kW größer als derjenige, der zum Verdampfen des belasteten Wassers benötigt wird. Für den Betrieb der Abwasserbehandlungsanlage wird also keine Energie benötigt, vielmehr wird die chemisch gebundene Energie der Teere noch genützt. Bevor die Motorenabgase an die Umgebung abgegeben werden, werden sie in einem Wärmetauscher auf etwa 100°C abgekühlt. Auch diese ausgekoppelte Wärme wird in das Fernwärmenetz übertragen.

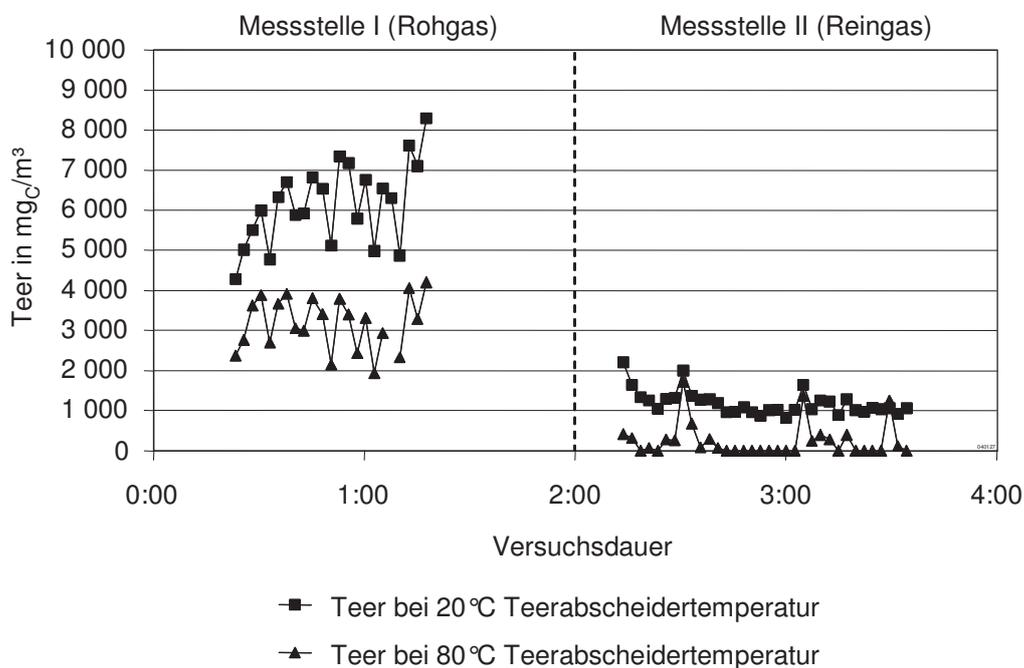
Zusammen mit dem Institut für Wärmekraftanlagen und Schiffsmaschinen der Technischen Universität Hamburg Harburg wurden Messungen an der Vergasungsanlage durchgeführt. Die nachfolgende Tabelle 6.1 enthält die Zusammensetzung des Reingases, gemessen nach dem Nasselektrofilter.

**Tabelle 6.1:** Qualität des gereinigten Produktgases

N <sub>2</sub>	38,1 % <sub>Vol</sub>
CO	23,2 % <sub>Vol</sub>
H <sub>2</sub>	12,4 % <sub>Vol</sub>
CO <sub>2</sub>	8,2 % <sub>Vol</sub>
CH <sub>4</sub>	2,7 % <sub>Vol</sub>
H <sub>2</sub> O	5,6 % <sub>Vol</sub>
H <sub>u</sub>	5,5 MJ/m <sup>3</sup>

Zur Bestimmung der Teerwerte wurde das Teermessgerät TA 120-3 verwendet. Das Ergebnis ist in der Abbildung 6.8 zu sehen. Die Temperaturen der Teerabscheider wurden auf 20°C und 80°C gesetzt. Bei 20°C Abscheidetemperatur im Teermessgerät betrug die Teerbeladung des

Rohgases nach dem Vergaser etwa  $6 \text{ g/m}^3$ . Damit wird bestätigt, dass bei der Gegenstromvergasung grundsätzlich hohe Teerbelastungen auftreten. Dies erklärt sich dadurch, dass das Produktgas nicht wie bei der Gleichstromvergasung die heiße Oxidationszone am unteren Ende des Reaktors passieren muss. Dafür verbleibt der Großteil der Wärmeenergie direkt im Reaktor. Beim Verlassen des Reaktors liegt bei dort herrschenden relativ niedrigen Gastemperaturen ein Großteil der Teere bereits partikelförmig vor. Diese lassen sich offensichtlich im Gaskühler und dem nachgeschalteten E-Filter sehr gut abscheiden, ohne dass es dabei zu stetig wachsenden Anbackungen und schließlich zu Verstopfungen in diesen Reinigungsstufen kommt. Die Partikel werden mitsamt dem kondensierenden Wasser ausgeschwemmt. Der Teerwert liegt nach der Reinigung noch bei etwa  $1 \text{ g/m}^3$ .



**Abbildung 6.8:** Ergebnis der Teermessung im Roh- und Reingas des Gegenstromvergasers

Die Messung mit  $80^\circ\text{C}$  Abscheidetemperatur ergibt schließlich ein anderes Bild. Hier wird von einigen Spitzen abgesehen kein Teer mehr detektiert. Bei Gastemperaturen über  $80^\circ\text{C}$  tritt also keine Teerkondensation im Reingasteil der Anlage auf, was sich durch den problemlosen Betrieb der Motoren in der Praxis bestätigt.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit bei der Entwicklung des Teeranalysators und bei der Untersuchung von Vergasungsanlagen und Anlagenkomponenten dargestellt und ein Ausblick auf sinnvolle fortführende Arbeiten gegeben.

### 7.1 Entwicklung des kontinuierlich messenden Teeranalysators TA 120-3

Um die Vorgänge bei der Teerentstehung in Biomassevergäsern untersuchen zu können, ist es notwendig, den Teergehalt der erzeugten Produktgase kontinuierlich messen zu können. Dies gilt sowohl für den Bereich der Forschung und Entwicklung, als auch für den Betrieb kommerzieller Anlagen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messinstrument zur kontinuierlichen Bestimmung des Teergehalts in Synthesegasen entwickelt. Die Messtechnik basiert auf der Methode der Differenzteermessung. Diese nutzt die physikalische Kondensationsneigung der Teere.

Bei diesem Messprinzip wird der Messgasstrom in zwei Teilströme zerlegt. Aus einem der beiden Teilströme werden die Teere als kondensierbarer Anteil mit speziellen Teerabscheidefiltern entfernt und anschließend die Konzentration der verbliebenen leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe bestimmt. Im zweiten Teilstrom wird die Gesamtkonzentration der Kohlenwasserstoffe bestimmt. Zur Bestimmung der Konzentrationen dient ein Flammenionisationsdetektor. Vergleicht man die beiden Konzentrationswerte, so ergibt sich eine Differenz, welche ein Maß für die Teerkonzentration darstellt.

Auf Basis dieses Prinzips wurde mit Hilfe eines geeigneten Apparateaufbaus ein quasi-kontinuierlich arbeitendes Messverfahren realisiert. Ein Messzyklus, bestehend aus Probenahme- und Analysephase, dauert ein bis zwei Minuten. Die so realisierte zeitliche Auflösung des Messsignals eignet sich für die Untersuchung dynamischer Vorgänge: Einzelne Spitzenwerte oder starke Schwankungen der Teerkonzentration in Produktgasen lassen sich sicher detektieren. Teerkonzentrationen lassen sich in einem Bereich von der Nachweisgrenze bis hin zu etwa  $40 \text{ g/m}^3$  bestimmen. Die Nachweisgrenze ist aufgrund des Differenzmessprinzips von der jeweiligen Konzentration der Gesamtkohlenwasserstoffe abhängig. Sie beträgt etwa 0,25 % der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration. Die Möglichkeit, die Temperatur der Teerabscheider in einem Bereich von  $10^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  einzustellen lässt Rückschlüsse auf die Kondensationsneigung des Teers in verschiedenen Anlagenteilen von Vergasungsprozessen

zu. Damit können Aussagen über die Schädlichkeit der Teere in Abhängigkeit des in den jeweiligen Anlagenteilen vorherrschenden Temperaturniveaus gemacht werden.

Die Anzeige der Messergebnisse erfolgt am Gerät selber oder über eine Software an einem angeschlossenen Rechner. Die Messdaten können während der Messung in das Tabellenkalkulationsprogramm Excel exportiert und sofort visualisiert und bearbeitet werden.

Mit der Entwicklung des Teeranalysators TA 120-3 wurde die Anwendung des Prinzips der Differenzteermessung in Form eines praxistauglichen Messgeräts ermöglicht.

## **7.2 Vergleich des Teeranalysators mit anderen Messmethoden**

Der Teeranalysator TA 120-3 wurde im Verlauf seiner Entwicklung mit etlichen alternativen Messmethoden verglichen. Bei diesen nasschemisch arbeitenden Messmethoden werden die Teere in einer Probenahmevorrichtung abgeschieden und später im Labor analysiert. Die Laboranalyse liefert jeweils eine Information über die im Gas vorhandenen Teerspezies, eine Analyse des zeitlichen Verlaufs der Teerkonzentration ist jedoch mit diesen Methoden nicht möglich.

Der Vergleich mit diesen alternativen Messmethoden, unter anderem mit der im Tar Protocoll beschriebenen nasschemischen Methode nach CEN-Standard, hat gezeigt, dass die Ergebnisse in weiten Konzentrationsbereichen eine gute Übereinstimmung zeigen. Die mit der CEN-Methode ermittelten Teersummenwerte liegen etwas über den Messwerten, die der Teeranalysator TA 120-3 bei 20°C Abscheidetemperatur liefert. Das liegt daran, dass die Systemtemperatur der CEN-Methode bei - 20°C liegt.

Da die nasschemischen Messmethoden gänzlich unterschiedliche Ansätze verfolgen, ist trotz vergleichbarer Ergebniswerte immer eine interpretierende Überprüfung notwendig. Dabei muss man die der jeweiligen Methode zugrunde liegende Definition von Teer betrachten, weil es eine abschließende Definition für das Stoffgemisch „Teer“ nicht gibt. Da mit jeder Methode spezifische Aussagen getroffen werden können, ist je nach Zielsetzung der Messung ein kombinierter Einsatz sinnvoll oder sogar notwendig.

## **7.3 Messungen an existierenden Vergasern und Teerabscheidern**

Die vorstehend beschriebenen Arbeiten fanden überwiegend im Rahmen von Messkampagnen an Versuchs- und Pilotanlagen sowie an industriellen Anlagen statt. Problematisch bei dieser Vorgehensweise erwies sich die mangelhafte Verfügbarkeit der Anlagen, welche nicht

nur die Terminierung der Messungen erschwerte, sondern oftmals auch die Durchführung der Messarbeiten selbst unmöglich machte.

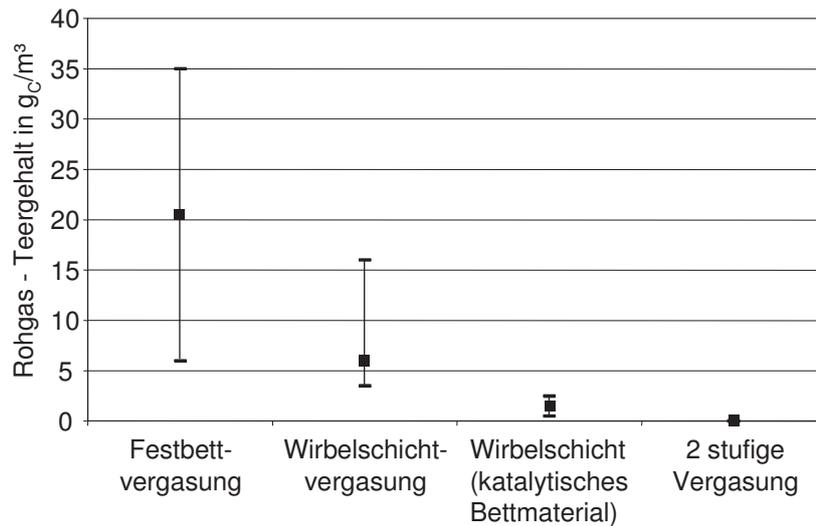
Bei den untersuchten Anlagen lassen sich zwei Problemfelder identifizieren. Zum einen hatten die Anlagen mit peripheren Problemen wie beispielsweise bei der Stoffstromförderung zu kämpfen. Diese Probleme sind jedoch nicht spezifisch für die Vergasungstechnologie und sollen daher an dieser Stelle nicht vertieft werden.

Das Hauptproblemfeld, das speziell der Biomassevergasung eigen ist, ist die Entstehung der Teere. Die Abbildung 7.1 zeigt die Bandbreite der Teerkonzentrationswerte, die im unbehandelten Produktgas der untersuchten Anlagentypen auftraten.

Die größte Bandbreite und auch die höchsten Werte wurden bei Festbettvergäsern gemessen. Bei diesem Vergasertyp ist der Vergasungsprozess naturgemäß schwierig zu beherrschen. Inhomogenitäten bezüglich der Brennstoffpartikelgröße und der Luftverteilung im Reaktor stören den Prozessverlauf. Es bilden sich zum Beispiel Brennstoffbrücken oder Luftkanäle. Diese Störzonen führen zu mangelhaften Gasqualitäten, da Strahlen teerreicher Gase aus kälteren Bereichen die heißen Reaktionszonen, bestehend aus teerreduzierend wirkender Glut, umgehen.

Diese Problematik besteht bei der Wirbelschichtvergasung nicht, da hier weitgehend homogene Reaktionsbedingungen herrschen, welche durch die Prozessführung gezielt beeinflusst werden können. Allerdings ist die maximale Prozessstemperatur durch das Ascheerweichungsverhalten der Biomasse begrenzt. Die für Wirbelschichtvergaser typische Prozessstemperatur von 850°C ist nicht hoch genug, um die Teere thermisch aufzuspalten. Produktgase von Wirbelschichtvergäsern weisen demnach Teergehalte von 5 g/m<sup>3</sup> und mehr auf. Durch den Einsatz von katalytischem Bettmaterial lässt sich der Teergehalt deutlich zu reduzieren. Die Abbauraten liegen dabei bei 50 bis 90 %.

Zweistufige Vergaser erzeugen aufgrund der hohen Temperaturen in der zweiten Reaktionszone nahezu teerfreie Produktgase, sodass sich die Gasaufbreitung auf die Entstaubung konzentrieren und eine Teerabscheidung je nach Anspruch an die Reinheit des Gases unterbleiben kann. Das Anlagenkonzept erfordert jedoch einen größeren apparativen Aufwand im Bereich des eigentlichen Vergasungsreaktors.



**Abbildung 7.1:** Gemessene Teerkonzentrationen an verschiedenen Anlagentypen

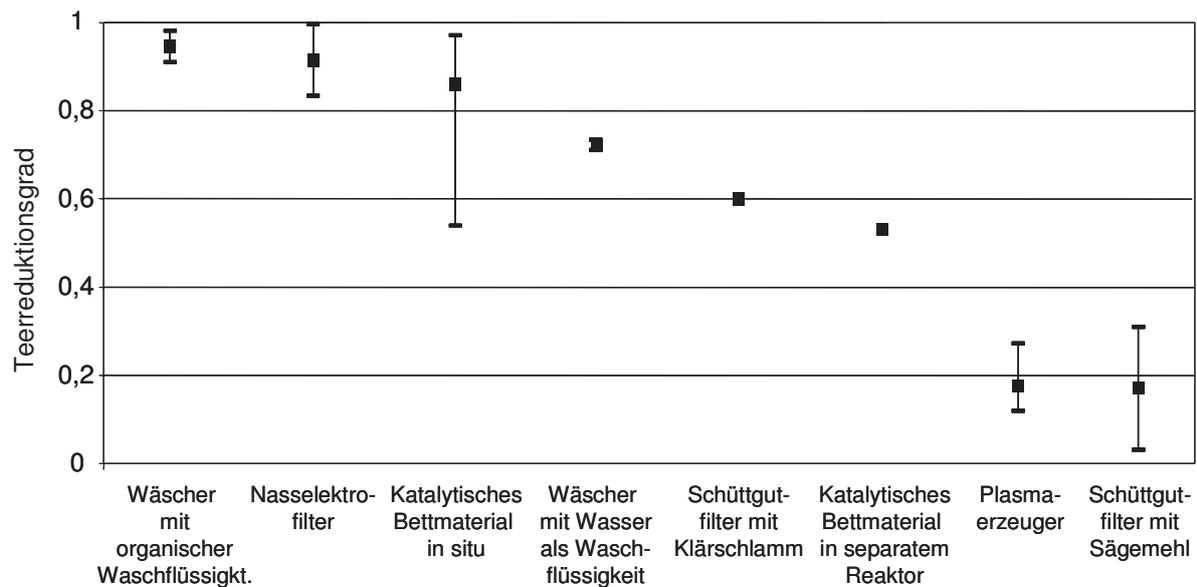
In Abbildung 7.2 sind die Teerreduktionsraten der untersuchten Gasreinigungsverfahren dargestellt. Neben den nachgeschalteten Verfahren wurde auch die Reduktion des Teers mit Hilfe von katalytischem Bettmaterial im Wirbelschichtreaktor, jeweils verglichen mit nicht-katalytischem Bettmaterial, in die vergleichende Darstellung aufgenommen.

Der Wäscher mit der organischen Waschflüssigkeit und der Nasselektrofilter weisen Abscheideraten von über 90 % auf. Eine ebenso hohe Reduktionsrate kann bei der Verwendung von katalytischem Bettmaterial erreicht werden, soweit es in situ, das heißt im Vergasungsreaktor selbst, zum Einsatz kommt.

Die Reinigungswirkung des Wassers ist deutlich geringer als diejenige von organischen Waschflüssigkeiten. Dies liegt daran, dass die meisten Teerspezies nicht oder nur wenig wasserlöslich sind. Wasser ist demnach für die Gasreinigung grundsätzlich weniger gut geeignet. Darüber hinaus ist eine aufwändige Reinigung oder Beseitigung des belasteten Wassers notwendig, denn im Gegensatz zu organischen Flüssigkeiten ist das belastete Wasser nicht innerhalb des Prozesses verwertbar.

Schüttgutfilter weisen ebenfalls nur geringe Abscheideleistungen auf. Dies liegt daran, dass die Teere bei der Abkühlung als Aerosol vorliegen. Da die Schüttungen für eine wirksame Filterung von kleinen Partikeln zu grob sind, passiert ein großer Teil des Teers die Schüttung. Der erwünschte Effekt, dass die Teere als Kondensat an der Oberfläche des Schüttguts kleben bleiben, bleibt aus.

Der Plasmaerzeuger zeigt ebenfalls nur eine geringe Reduktionswirkung. Da die Produktgase keinen Sauerstoff enthalten, kann sich an den Elektroden kein reaktives Ozon bilden. Die durchgeführten Experimente lassen aufgrund des Entwicklungsstands des Plasmaerzeugers jedoch keine abschließende Bewertung zu. Hier sind weitere Experimente mit einem stabiler laufenden Generator erforderlich.



**Abbildung 7.2:** Reduktionsraten der untersuchten Gasreinigungstechniken

Abschließend kann festgestellt werden, dass sich nur mit zweistufigen Vergasern ein ausreichend teearmes Gas erzeugen lässt, wenn auf eine weitere Gasaufbereitung verzichtet werden soll. Die übrigen Vergasertypen müssen mit einer wirksamen Gasreinigung ausgerüstet werden. Als derzeit beste verfügbare Techniken für die nachgeschaltete Gasreinigung haben sich organische Wäscher und Nasselektrofilter herausgestellt.

#### 7.4 Ausblick

Der kontinuierlich messende Teeranalysator TA 120-3 erwies sich als nützliches Werkzeug zur Untersuchung und Beurteilung von Vergaseranlagen und deren Komponenten, insbesondere bei dynamischen Vorgängen wie Anfahrvorgängen oder Brennstoffumstellungen. Dabei wurde die Einsatztauglichkeit sowohl für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten als auch für den Anlagenbetrieb festgestellt. Die zeitliche Auflösung des Messsignals von 1 bis 2 Minuten erwies sich als ausreichend.

Die Beschränkung der Methode besteht jedoch darin, die Zusammensetzung des Teers nicht bestimmen zu können. Der Einfluss der Abscheidetemperatur auf den Messwert bei unterschiedlicher Gaszusammensetzung sollte unter Einbeziehung nasschemischer Messmethoden, vorzugsweise der CEN-Methode, systematisch untersucht werden. Ziel sollte sein, Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Verhältnis der Abscheidetemperaturen mit den zugehörigen Messwerten des Teermessgeräts und den Ergebnissen der nasschemischen Analyse zu finden.

## **Anhang**

Anhang A 1: Bedienung des Tar Analyser TA 120-3..... 105

Anhang A 2: Datenerfassungsprogramm, Installation und Bedienung..... 121

## Anhang A 1: Bedienung des TA 120-3



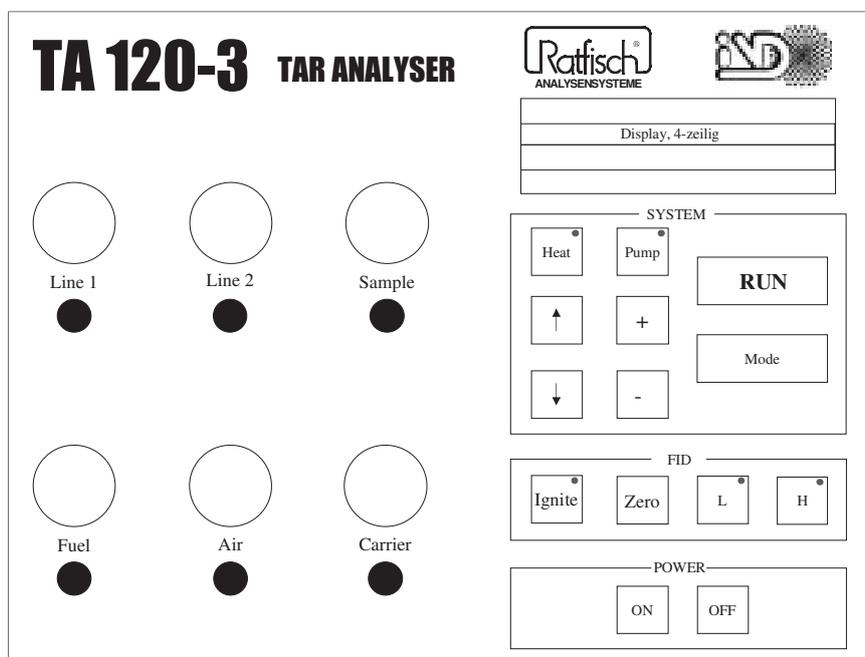
1	Geräteaufbau .....	106
1.1	Bedienelemente.....	106
1.2	Druck- und Durchflusskontrolle .....	109
1.3	Anschlüsse .....	109
1.4	Teerabscheider .....	110
1.5	Ventile.....	110
1.6	Venturipumpen .....	110
2	Inbetriebnahme .....	111
2.1	Gasanschlüsse .....	111
2.2	Elektrische Anschlüsse und Anschluss des Rechners.....	111
2.3	Sicherungen .....	112
3	Betrieb.....	112
3.1	Inbetriebnahme .....	112
3.2	Analysenablauf .....	112
3.3	Betriebsparameter .....	113
3.4	Kalibrierung .....	115
3.5	Einstellung des Nullpunktes .....	115
3.6	Genauigkeit und Wiederholbarkeit .....	115
4	Wartung .....	116
4.1	Teerabscheidefilter.....	116
4.2	Vorfilter im Ofen .....	116
5	Beenden einer Messung .....	117
6	Technische Daten.....	118
7	Fehlersuche und Beseitigung .....	119

## 1. Geräteaufbau

Der TA 120-3 verfügt über drei Probenahmeschleifen, von denen zwei über Teerabscheider analysiert werden. Es können zwei unterschiedliche Filtermaterialien und Temperaturen in einer Messung eingesetzt werden. Zudem verfügt das Gerät über ein Probenventil, mit dem vier verschiedene Eingänge angewählt werden können. Zwei davon sind als Messgaseingänge mit einer Aufnahme für Heizschläuche ausgerüstet, die anderen beiden dienen zum Anschluss von Kalibrier-/Nullgasen.

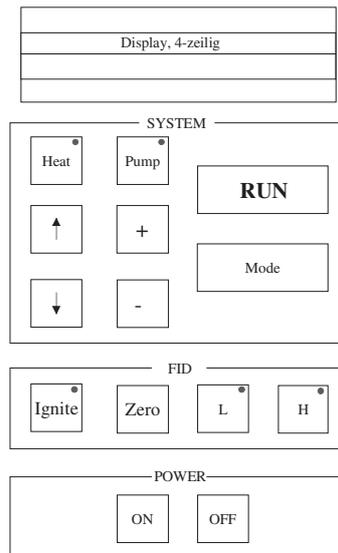
### 1.1 Bedienelemente

Abbildung A 1 zeigt die Frontansicht des Geräts. In der linken Hälfte der Frontplatte befinden sich die Manometer zur Überwachung der Gasversorgung und die Durchflussregler. In der rechten Hälfte befinden sich das Display und das Bedienfeld der Steuerung des Geräts und des FIDs.



**Abbildung A 1:** Frontansicht mit Bedienelementen

Abbildung A 2 zeigt das Bedienfeld des TA 120-3. Über die Tasten lassen sich die Betriebsparameter eingeben, die Messungen starten und die Ergebnisse aufrufen.



**Abbildung A 2:** Tasten des Bedienfeldes

Mit der "Heat"-Taste wird die Heizung des Ofenraums und der Filter ein und ausgeschaltet.

Mit der "Mode"-Taste kann zwischen folgenden Funktionen gewechselt werden:

RUN-Modus: Messungen können durchgeführt werden  
 SET Parameter: Eingabe der Sollwerte

Mit der "Run"-Taste wird eine Messung gestartet. Die ist nur möglich, wenn das Gerät bereit ist (Ofenraum ist auf Soll-Temperatur, keine Messung). Die Heat-LED blinkt dann rot/grün. Ist das Messgerät nicht bereit, leuchtet die LED rot.

Mit den "↑" und "↓" Tasten bewegen Sie den Cursor im Display. Abbildung A3 zeigt dabei die Abfolge der Anzeige im RUN- und im SET-Modus. Im SET-Modus wählen Sie die einzelnen Parameter aus und ändern und die Sollwerte mit den Tasten "+" und "-" entsprechend Tabelle A1. Der neu eingestellte Sollwert wird direkt übernommen. Im RUN-Modus können nur die einzelnen Seiten durchgeblättert werden.

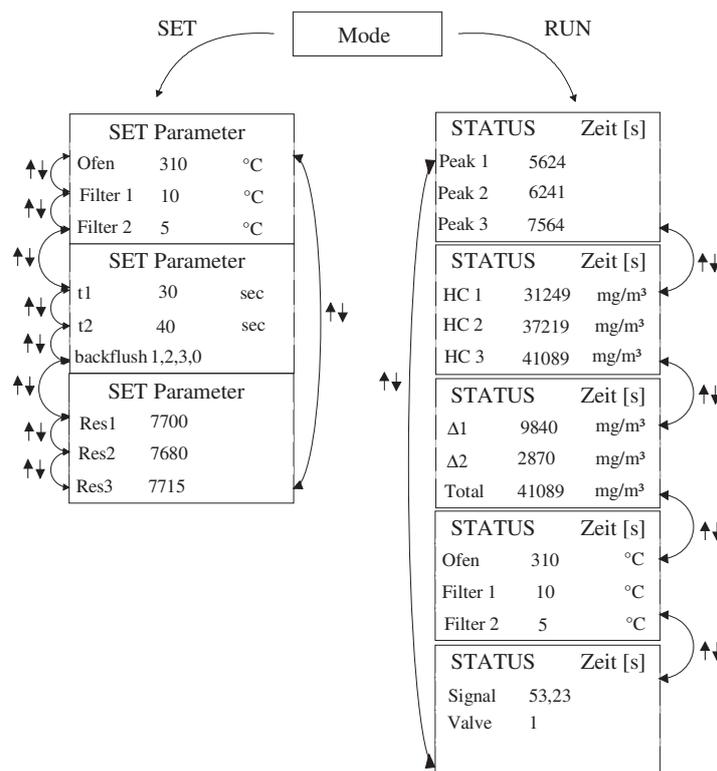
Im Set-Modus kann mit den "+"- und "-" Tasten der jeweils angezeigte Sollwert verändert werden. Die Veränderung wird dabei sofort wirksam. Tabelle A1 zeigt den gültigen Bereich für die verschiedenen Sollwerte sowie das Inkrement bei einmaligem Drücken von +/- . Im Feld "Spülen" wird die Rückspülung der Filter/Probeschleifen eingestellt. Es bedeuten:

- 0 keine Rückspülung
- 1 Rückspülung Loop 1
- 2 Rückspülung Loop 2
- 3 Rückspülung Loop 3
- 4 Rückspülung Filter 1 und 2

Im Run-Modus wählen Sie bei angezeigter Ventilstellung (Anzeige Signal/Valve) mit den "+" und "-" Tasten die Stellung des Probenventils.

Mit der Taste "Pump" werden die Messgaspumpen eingeschaltet. Für die Durchführung einer Analyse müssen die Messgaspumpen eingeschaltet sein. Ist die Pumpe eingeschaltet, leuchtet die LED auf.

**ACHTUNG:** An der Geräterückwand befindet sich ein Kippschalter. Ist dieser in Automatikstellung, dann kann die Pumpe nicht von Hand betrieben werden. Sie schaltet sich von selbst zu Beginn einer Analyse an und nach 16 Sekunden wieder ab.



**Abbildung A 3:** Abfolge der Anzeige im Run- und Set-Modus

**Tabelle A1:** Parameter und deren Wertebereich

Parameter	Wertebereiche	Inkremente
Ofentemperatur TOven	0 bis 300°C	1°C
Filertemperatur TFilter1	0 bis 100°C	1°C
Filertemperatur TFilter2	0 bis 100°C	1°C
Ladezeit t1	5 bis 9999 s	1.s
Analysezeit t2	5 bis 9999 s	1 s
Responsefaktor Res1	0 bis 9999	1
Responsefaktor Res2	0 bis 9999	1
Responsefaktor Res3	0 bis 9999	1
Spülen	0,1,2,3,4	-

Durch Drücken der "Ignite"-Taste erfolgt die Zündung des FIDs. Um Schäden am FID zu vermeiden (Durchbrennen des Glühdrahtes), glüht der Glühdraht dabei für zwei Sekunden auf, danach bleibt er 6 Sekunden lang gesperrt. Vor dem Zünden muss die Temperatur im Ofen mindestens 100°C erreicht haben, andernfalls besteht die Gefahr von Kondensation im Detektor. Wasserstoff und Brennluftzufuhr müssen einige Minuten vor dem Zünden geöffnet werden, damit die Leitungen gespült werden. Die Flammenkontrolle wird beim Drücken der „Ignite“-Taste aktiviert. Ist die Zündung des FIDs nicht erfolgt oder erlischt der FID, wird dies durch einen Signalton sowie durch die rote LED an der "Ignite"-Taste angezeigt.

Der Nullwert des Verstärkers wird durch wird mit Hilfe der "Zero"-Taste eingestellt. Wird die "Zero"-Taste gedrückt, blinkt die LED während der Nullung auf. Die Nullung ist nur im Lademodus möglich.

Mit den Tasten "L", "H" wird die Empfindlichkeit des Detektors eingestellt. Es stehen drei Messbereiche zur Verfügung :

Messbereich	Tastenkombination	Bereich
Messbereich LOW	Taste "L"	0 - 9 g/m <sup>3</sup>
Messbereich HIGH	Taste "H"	0 - 45 g/m <sup>3</sup>
Messbereich EXTENDED	Tasten "L" und "H" gleichzeitig	0 - 90 g/m <sup>3</sup>

Es muss darauf geachtet werden, dass der Vollausschlag während der Messung zu keinem Zeitpunkt erreicht wird.

## 1.2 Druck- und Durchflusskontrolle

Mit den drei unteren Druckreglern wird der Vordruck für das Traggas (Carrier), das FID-Brenngas (Fuel) und die FID-Brennluft (Air) eingestellt. Zur Kontrolle dient jeweils ein Manometer. Mit den drei oberen Druckreglern wird der Durchfluss durch die Bypassleitungen und durch den Messaufbau eingestellt. "Line 1" bzw. "Line 2" dienen zur Einstellung des Messgasflusses durch den Probeneingang 1 bzw. 2. Einstellbar sind Werte von 0 - 300 l/h. Bei hohen Werten kann es allerdings unter Umständen zu einem zu großen Unterdruck im Gerät kommen. Am Druckminderer "Sample" wird der Durchfluss durch die Probeschleifen eingestellt. Dieser gilt für alle vier Probeneingänge. Der Druck in der Sampleleitung muss etwas niedriger als an den Messgaseingängen ("Line 1" oder "Line 2") eingestellt werden. Die besten Messergebnisse werden bei einem leichten Überdruck am Messgaseingang erreicht (ca. 10 - 50 mbar, angezeigt am Manometer "Line 1" oder "Line 2"). Durch den Überdruck werden Einflüsse durch Falschluchtströme bei der Probenahme verhindert.

## 1.3 Anschlüsse

An der Geräterückwand befinden sich die Anschlüsse für die verschiedenen anzuschließenden Gase. Folgende Anschlüsse sind vorhanden:

Messgas 1		M12x1,5 , Edelstahl, für beheizten Schlauch
Messgas 2		M12x1,5 , Edelstahl, für beheizten Schlauch
Kalibriergas 3	Cal.Gas1	6mm Swagelock, Edelstahl, für Prüfgas
Kalibriergas 4	Cal.Gas2	6mm Swagelock, Edelstahl, für Prüfgas
Messgasausgang	Gas Out	6mm Swagelock, Edelstahl, Leitung zum Abgas
Wasserstoff	Fuel	6mm Swagelock, Edelstahl
Luft	Air	6mm Swagelock, Edelstahl

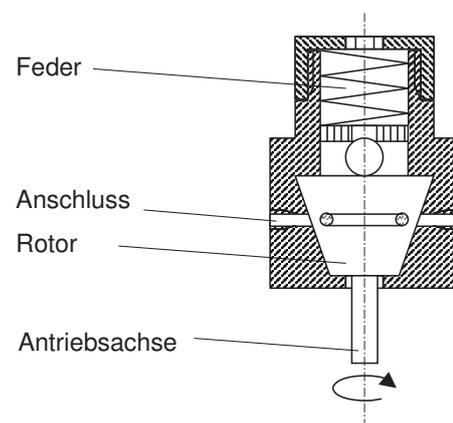
Traggas	Carrier	6mm Swagelock, Edelstahl
Druckluft	Comb. Air	6mm Swagelock, Edelstahl

## 1.4 Teerabscheider

Das Gerät ist mit zwei unabhängig voneinander thermostatisierbaren Teerabscheidern ausgestattet. Diese liegen im Gasstrom des Probenvolumens 1 (oberer Teerabscheider) bzw. 2 (unterer Teerabscheider). Nach Abnahme des Deckels sind die Teerabscheider zugänglich und können nach Lösen der beiden Halteschrauben entfernt werden. Der eigentliche Teerabscheider befindet sich in der großen Bohrung ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ). Die Durchströmung der Teerabscheider erfolgt während der Messung von der unteren zur oberen Anschlussleitung. Der Teerabscheider kann optional nach jeder Messung rückgespült werden. Zudem kann durch Ausheizen bei  $90^\circ\text{C}$  (automatisch während des Abfahrmodus des Geräts) eine weitgehende Regenerierung erzielt werden. Vor dem Wiedereinbau der Teerabscheider ist darauf zu achten, dass die Dichtungen richtig auf den Enden der Anschlussleitung sitzen.

## 1.5 Ventile

Die Ventile werden von der Firma Vichi Switzerland speziell für Gaschromatographen hergestellt (Abbildung A4). Sie bestehen aus einem kegelförmigen Rotor aus hochhitzebeständigem Kunststoffmaterial. Der Rotor befindet sich in einem Ventilkörper aus Edelstahl. Die Kegelform des Rotors erlaubt eine gewisse axiale Bewegung gegenüber dem Gehäuse und verhindert so ein Verklemmen infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungen von Rotor und Gehäuse. Eine Feder garantiert den für die Abdichtung notwendigen Anpressdruck über eine Zentrierscheibe und eine Lagerkugel. Die Ventile sind so eingebaut, dass der Rotor zu Wartungszwecken leicht ausgebaut werden kann. Der Antrieb erfolgt mit Hilfe pneumatischer Antriebe, die sich außerhalb des Ofenraumes befinden. Magnetventile übernehmen die Steuerung des pneumatischen Antriebs. Die Ventile können zwei Positionen einnehmen. Aufgrund der Symmetrieverhältnisse muss bei der Wartung des Sechsportventils auf die korrekte Einbaulage geachtet werden. Die Ventile dürfen nur kalten Zustand ausgebaut werden, um Beschädigungen der Gewinde zu vermeiden. Das Berühren der Rotorflächen mit den Fingern ist zu vermeiden.



**Abbildung A 4:** Ventil

## 1.6 Venturipumpen

Das Messgas wird mit Hilfe von Venturipumpen gefördert, die im Ofenraum des Geräts untergebracht und damit verschmutzungsunempfindlich sind. Der Ausbau darf nur im kalten Zustand erfolgen, um Beschädigungen der Gewinde zu vermeiden. Der maximal erzeugbare Unterdruck beträgt etwa  $-25 \text{ mbar}$ . Das abgesaugte Messgas wird zusammen mit der Abluft in die Umgebung abgegeben. Wenn in geschlossenen Räumen gemessen wird, muss das Abgas wegen der Vergiftungsgefahr durch einen Abluftschlauch ins Freie geblasen werden.

## 2. Inbetriebnahme des Geräts

### 2.1 Gasanschlüsse

Der Anschluss der Betriebsgase sowie der Messgas- und Prüfgasleitungen erfolgt mit 6 mm - Swagelockverschraubungen. Die Anschlüsse sind am Gehäuse bezeichnet. Zum Betrieb des Gerätes sind folgende Gase erforderlich:

#### FID Brenngas und Brennluft:

- Wasserstoff (Reinheit 4.6), Vordruck 2 bar, Verbrauch ca. 2 l/h
- Luft (Druckluft oder Flasche, öl- und wasserfrei!), Vordruck 3 bar, Verbrauch ca. 20 l/h

#### Traggas:

- Stickstoff/Helium Vordruck 2 bar, Verbrauch ca. 5 l/h

#### Ventilschaltung

- Druckluft, Vordruck 5 bar, Verbrauch ca. 50 l/h

#### Prüfgas

- entsprechend der erwarteten Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration im Messgas, beispielsweise 5 % Methan in Stickstoff, Vordruck max. 1 bar

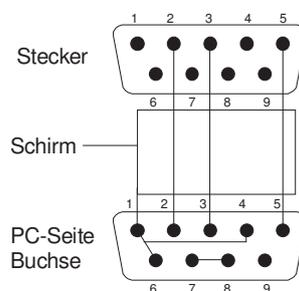
**Bemerkung:** Als Traggas kann ebenfalls Luft verwendet werden. Dies hat allerdings einen deutlichen Einfluss auf das Detektorsignal. Der Einsatz von Luft wird empfohlen, falls sich im Messgas ein nennenswerter Anteil Sauerstoff befindet.

### 2.2 Elektrische Anschlüsse und Anschluss eines Rechners

Die Versorgungsspannung des Geräts beträgt 220/230 V (50 Hz). Die Leistungsaufnahme beträgt maximal 1500 W.

Zum Datenaustausch mit einem Rechner dient die serielle Schnittstelle an der Gehäuserückwand (RS 485). Im mitgelieferten Verbindungskabel befindet sich ein Umsetzer auf RS 232. Mit diesem Kabel kann das Gerät direkt an die serielle Schnittstelle des Rechners (COM 1...) angeschlossen werden.

Soll ein Verlängerungskabel eingesetzt werden (max. 10 m), ist dieses entsprechend Abbildung A 5 zu verdrahten. Dieses Kabel wird zwischen das mitgelieferte Umsetzerkabel und den Rechner angeschlossen.



**Abbildung A 5:** Pinbelegung für ein Verlängerungskabel

## **2.3 Sicherungen**

An der Geräterückwand befindet sich der Zugang zu der Gerätesicherung (20 A). Durch Entfernen der Kappe (Drehen entgegen Uhrzeigersinn) kann die Sicherung ausgetauscht werden.

## **3 Betrieb**

### **3.1 Inbetriebnahme**

Damit das Gerät eingeschaltet werden kann, muss die Druckluft angeschlossen sein. Nach Einschalten des Geräts können die Heizung und die Pumpen eingeschaltet werden. Im Menü "Set Parameter" werden die Solltemperaturen des Ofens und der beiden Teerabscheider, die Abscheiderrückspülung, die Responsefaktoren und die Analyse und Ladezeit eingestellt. Nachdem die Ofen- und Detektortemperatur den gewünschten Wert erreicht hat, kann die Gasversorgung für das Gerät vorgenommen werden. Die jeweiligen Vordrücke werden nach Maßgabe der Tabelle A 2 an den Druckreglern eingestellt. Der Flammenionisationsdetektor wird nun durch Betätigen der "Ignite" Taste gezündet. Eine Messung kann nun durch Drücken der "RUN"-Taste gestartet werden.

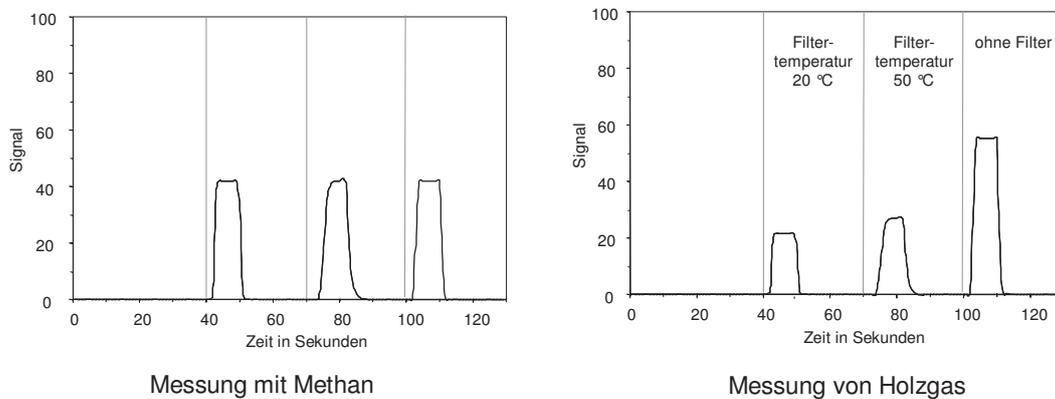
### **3.2 Analysenablauf**

Das FID-Signal wird während des Messzyklus (Run) aufgezeichnet und parallel dazu ausgewertet. Dazu werden die Peakflächen durch Integration (Summenbildung) ermittelt und mit Hilfe der bei der Kalibrierung festgestellten Responsefaktoren in eine Konzentration umgerechnet. Eine Messung unterteilt sich beim TA 120-3 in vier Abschnitte (Abbildung A 6). Im ersten Abschnitt sind die Probenventile in Ausgangsstellung und die Probevolumina werden befüllt. Bei einem Durchfluss durch den Messaufbau von mindestens 1 l/h ist nach 30 Sekunden eine vollständige Befüllung sichergestellt. Anschließend werden die Probenventile in Analysestellung gebracht. Durch den Traggasstrom wird der Inhalt des ersten Probenvolumens bei geöffnetem Magnetventil 1 über den Teerabscheider 1 zum Detektor gespült. Es ergibt sich Peak 1 als Maß für die gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Ist der Inhalt der ersten Probe vollständig zum Detektor gespült, so wird Magnetventil 1 geschlossen und Magnetventil 2 gibt den Traggasstrom für das zweite Probenvolumen frei. Dessen Inhalt wird über den Teerabscheider 2 zum Detektor geleitet. Anschließend wird Magnetventil 3 geschaltet und der Inhalt des Probenvolumens 3 wird direkt zum Detektor geleitet, wodurch sich der Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen ergibt. Abbildung A5 zeigt den Verlauf des Signals während einer Messung mit Methan. Das Signal kann Werte von 0 - 100 annehmen. Die Peakhöhe hängt dabei von der Kohlenwasserstoffkonzentration im Gas und vom Traggasstrom ab. Die Peakbreite hängt im Wesentlichen vom Traggasstrom ab und ergibt sich aus der Zeit, die notwendig ist, den gesamten Probeninhalt zum Detektor zu spülen. Die Fläche unter den Peaks ist weitgehend unabhängig vom Traggasstrom und stellt direkt ein Maß für den Kohlenwasserstoffgehalt im Probenvolumen dar. Zur Bestimmung der HC-Konzentration wird der Signalverlauf integriert und so die Peakfläche bestimmt. Über Kalibrierungen mit einem Gas mit bekannter Konzentration an Kohlenwasserstoffen wird der Fläche ein Konzentrationswert zugeordnet. Der Umrechnungsfaktor wird dabei als Responsefaktor bezeichnet. Im vorliegenden Fall ist dieser definiert als:

$$\text{Res} = \frac{C_{\text{org}} - \text{Konzentration des Prüf gases} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{nm}^3} \right]}{\text{Flächeneinheiten bei der Prüf gasmessung}}$$

Da der FID auf organischen Kohlenstoff reagiert, die im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe aber sehr unterschiedliche C/H-Verhältnisse aufweisen, werden alle Werte grundsätzlich als Gehalt organisch gebundenen Kohlenstoffs pro Volumeneinheit [ $\text{mg } C_{\text{org}} / \text{m}^3$ ] ausgedrückt. Um systematische Fehler, z.B. durch unterschiedlichen Inhalt der Probenvolumina zu vermeiden, wird bei der Kalibrierung für jeden Peak ein eigener Responsefaktor ermittelt. Bei einer Messung ergeben sich dann folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{HC gesamt: } C_{\text{ges}} &= \text{Peak}_3 \cdot \text{Res}_3 \\ \text{Differenz 1: } \Delta_1 &= C_{\text{ges}} - C_1 = \text{Peak}_3 \cdot \text{Res}_3 - \text{Peak}_1 \cdot \text{Res}_1 \\ \text{Differenz 2: } \Delta_2 &= C_{\text{ges}} - C_2 = \text{Peak}_3 \cdot \text{Res}_3 - \text{Peak}_2 \cdot \text{Res}_2 \end{aligned}$$



**Abbildung A 6:** Signalverlauf, Kalibriergas (5 %  $\text{CH}_4$  in  $\text{N}_2$ ) und Synthesegas

### 3.3 Betriebsparameter

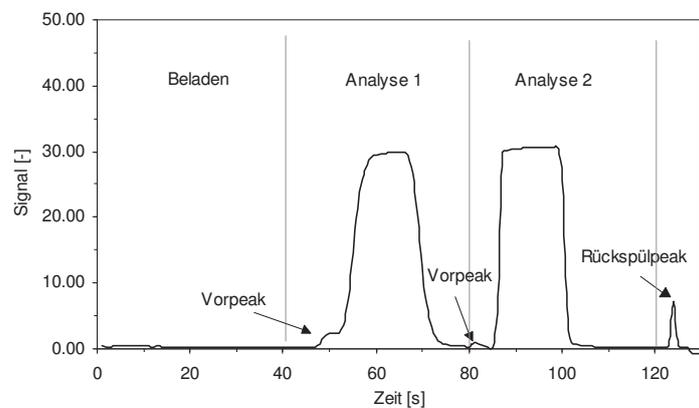
In der Tabelle A 2 sind die einzustellenden Parameter sowie empfohlene Richtwerte dargestellt.

**Tabelle A 2:** Betriebsparameter für die Teermessung

Parameter	Kriterium	Geeignete Werte
Ofentemperatur	Vermeidung von Kondensation, zulässige Temperatur für Ventile (max. 300°C)	300°C
Teerabscheider-temperatur	Abscheidung der kondensierbaren HC	0 - 100°C
Traggasvordruck	Peakhöhe, Peakbreite	variabel
Traggasstrom	Vermeidung von Schwingungen	fest eingestellt
Spülgasstrom	Vermeidung von Vorpeaks/Rückspülpeaks	fest eingestellt
Brenngasvordruck	stabile Flamme	0.8 bar
Luftvordruck	stabile Flamme	1.3 bar
Probenvordruck	Erlöschen der Flamme, Fehlmessung	variabel
Ladezeit	Beladung, Rückspülung	30 s
Analysezeit 1	vollständige Erfassung gasförmiger HCs	30 s
Analysezeit 2	gleich Analysezeit 1	30 s

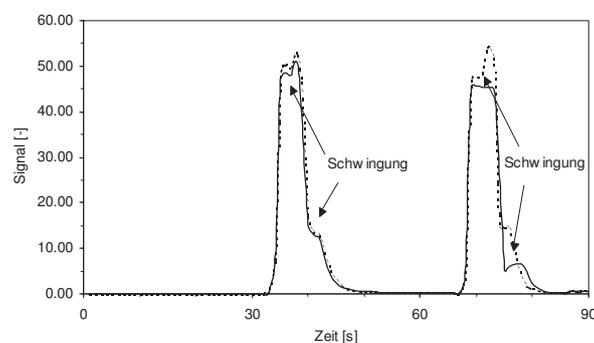
Durch eine Steigerung des Traggasstromes ergeben sich höhere und schlankere Peaks. Dadurch kann die Messzeit verringert werden. Dabei ist aber darauf zu achten, dass zu keinem Zeitpunkt der Messung der Vollausschlag erreicht wird. Andererseits sollte der Traggasstrom nicht zu klein gewählt werden, da zum einen die Messzeit zunimmt und zum anderen nicht die optimale Genauigkeit des FIDs ausgenutzt wird. Es wird empfohlen, den Traggasstrom so einzustellen, dass bei der maximal zu erwartenden Kohlenwasserstoffkonzentration im Messgas etwa 50 - 80 % des Vollausschlags erreicht werden.

Durch den Spülgasstrom wird verhindert, dass im T-Stück zum Detektor Gas in die jeweils nicht durchströmte Probenleitung gedrückt wird. Ein zu geringer Spülgasstrom äußert sich in Vorpeaks, die von in die Leitung gedrücktem Gas aus der vorhergehenden Messung verursacht werden und die jeweils direkt nach dem Umschalten des Traggasstromes auftreten. Aus dem gleichen Grund kommt es zu einem Rückspülpeak am Ende der Messung (Abbildung A 7). Der Spülgasstrom muss so lange gesteigert werden, bis diese Peaks vollständig verschwinden.



**Abbildung A 7:** Fehlerhafter Signalverlauf durch zu geringen Spülgasstrom

Bei einem ungünstigen Verhältnis von Traggasstrom zu Spülgasstrom kann es infolge von Resonanzerscheinungen zu Schwingungen des Gasstroms im Gerät kommen. Diese Schwingen wirken sich direkt auf dem Signalverlauf aus und führen zu fehlerhaften Ergebnissen. In Abbildung A 8 sind die Signalverläufe von zwei Messungen dargestellt, bei denen diese Schwingungen aufgetreten sind. Es ist zu erkennen, dass das Rechtecksignal von einer Schwingung mit einer Periodendauer von ca. 10 Sekunden überlagert ist. Durch eine geringe Änderung des Durchflussverhältnisses kann dieser Effekt beseitigt werden.



**Abbildung A 8:** Durch Schwingung der Gassäule verursachter fehlerhafter Verlauf

Durch eine Steigerung des Traggasvordrucks erhöht sich der Volumenstrom des Traggases und damit auch der Durchfluss durch den Detektor. Da der Inhalt der Probenvolumen davon nicht beeinflusst wird, wird im Idealfall lediglich die Peakhöhe, nicht aber die Peakfläche verändert. Allerdings beeinflusst der Durchfluss auch den Response des Detektors. Nach einer Veränderung des Traggasstroms müssen daher die Responsefaktoren neu bestimmt werden.

### 3.4 Kalibrierung

Bei der Kalibrierung werden die kohlenstoffbezogenen Responsefaktoren für die beiden Peakflächen ermittelt. Anhand dieser Faktoren wird dann bei der Messung aus den ermittelten Flächen der jeweilige Gehalt an organischem Kohlenstoff errechnet. Methan eignet sich als Kalibriergas, da es auch in hohen Konzentrationen im Prüfgas stabil ist. Bei Propan besteht bei hohen Konzentrationen die Gefahr der Entmischung aufgrund des großen Dichteunterschieds, wobei sich das Propan unten in der Flasche anreichert. Bei der Entnahme ergibt sich so zunächst eine niedrigere Konzentration als erwartet und mit zunehmender Entleerung der Flasche eine höhere. Zudem ist Methan die Hauptkomponente der Kohlenwasserstoffe im Gas.

**Tabelle A 3:** Kohlenstoffgehalt einiger Kohlenwasserstoffe

Komponente	Dichte	C-Gehalt	C-Gehalt
	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg C/kg]	[kg C/m <sup>3</sup> ]
CH <sub>4</sub>	0.72	0.75	0.54
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.17	0.92	1.08
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.26	0.86	1.08
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.36	0.80	1.08
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.01	0.82	1.65
Benzol	(3.62)	0.92	(3.34)
Toluol	(4.27)	0.91	(3.90)
Naphthalin		0.94	
Anthracen		0.94	

In Tabelle A 3 sind die Kohlenstoffgehalte für einige Gas- und Teerkomponenten wiedergegeben. Für ein Prüfgas mit 5 % Methan ergibt sich beispielsweise ein Kohlenstoffgehalt von 26,925 g/m<sup>3</sup>.

### 3.5 Einstellen des Nullpunkts

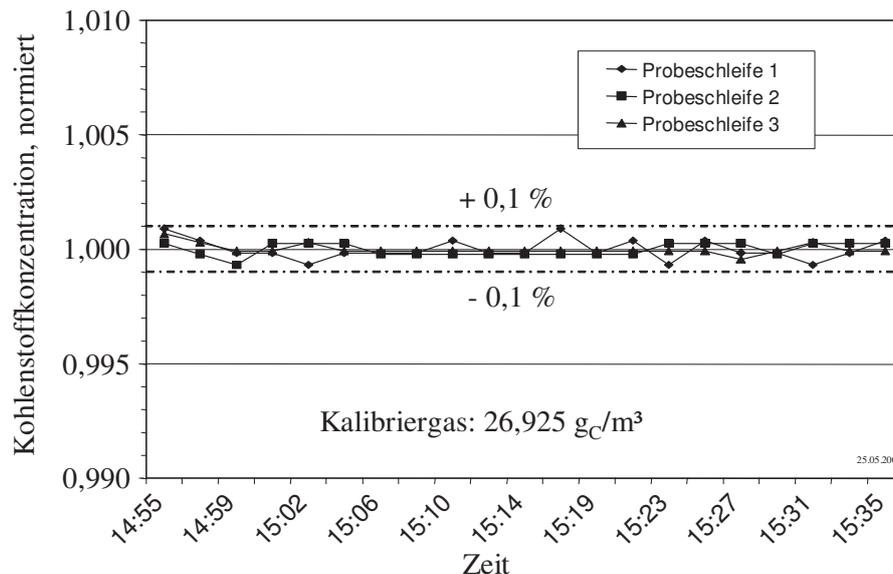
Das Detektorsignal wird jeweils über die Dauer der Analysephase der Probevolumina integriert. Die Basislinie, also das Signal bei kohlenwasserstofffreiem Gas, muss daher durch Justierung des Signalverstärkers auf Null gesetzt werden. Der verwendete Verstärker verfügt dazu über eine Offset-Einstellung. Die Einstellung erfolgt vor der Kalibrierung des Geräts unter Verwendung von Stickstoff oder Helium als Nullgas.

Da die Analysezeiten für alle drei Probevolumina gleich lang sind, wirkt sich die Einstellung des Nullpunktes nur auf die Bestimmung des Gesamtkohlenwasserstoffwerts aus, da sich der Fehler bei der Differenzbildung aufhebt. Insofern beeinflusst auch eine eventuelle Nullpunktdrift die Genauigkeit der Teermessung nicht.

### 3.6 Genauigkeit und Wiederholbarkeit

In Abbildung A 9 ist der Verlauf der Messwerte während einer Messung eines Kalibriergases mit 5 % Methan in Stickstoff über einen Zeitraum von 35 Minuten dargestellt. Die Schwan-

kungsbreite für die bei den jeweiligen Messungen ermittelten Konzentration liegt innerhalb eines absoluten Fehlers von 0.1 %. Da der Drift für beide Peaks identisch verläuft, ergibt sich für die Differenzmessung entsprechend nur eine sehr kleine Abweichung. Die Streuung der Differenz der beiden Messungen liegt bei  $\pm 25 \text{ mg/m}^3$  und damit um rund eine Größenordnung niedriger als die absolute Streuung der einzelnen Messungen. Demnach liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei einem Gehalt an kondensierbaren Bestandteilen von ca. 0.25 % des Gesamtgehalts der Kohlenwasserstoffe im Gas. Für die bei guten Vergasern typische Kohlenwasserstoffgehalte von ca.  $1\,000 \text{ mg/m}^3$  ergibt sich somit ein Grundrauschen von  $< \pm 25 \text{ mg/m}^3$ .



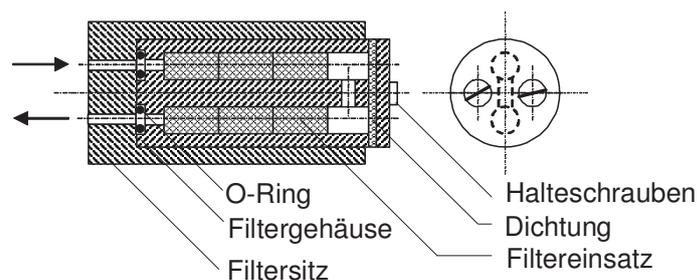
**Abbildung A 9:** Messung mit 5 % Methan in Stickstoff

## 4 Wartung

Je nach Teer- und Wassergehalt des Gases müssen die verschiedenen Filter im Gerät regelmäßig erneuert werden. Ebenso sind die Teflonschläuche in den beheizten Schläuchen visuell zu prüfen und gegebenenfalls zu erneuern.

### 4.1 Teerabscheidefilter

Die Teerabscheidefilter (Abbildung A 10) sind von hinten zugänglich. Nach Öffnen der Abdeckung und Entfernen der Isolation können die Teerabscheidefiltereinsätze durch Lösen der



**Abbildung A 10:** Teerabscheidefilter

je zwei Schrauben entfernt werden. Die Standzeit der Teerabscheidefilter bei Benutzung von adsorptiven Filtermaterialien kann nicht vorhergesagt werden. Sie ist abhängig von der Teerbeladung des Produktgases.

#### **4.2 Vorfilter im Ofen**

Die beiden Messgaseingänge sind jeweils mit einem Vorfilter zum Schutz vor eventuell im Gas noch enthaltenen Partikeln versehen. Da das Gas im Normalfall partikelfrei sein soll (Einsatz eines mindestens auf die Ofentemperatur beheizten Filters direkt an der Gasentnahmestelle), haben sie eine hohe Standzeit. Zum Entfernen und Reinigen des Filtereinsatzes wird die Verschraubung der Leitung vom T-Stück entfernt. Das Filtergehäuse kann jetzt aufgeschraubt werden. Mit einer Pinzette wird der Filtereinsatz (Sintermetallfilter) entnommen und durch Freiblasen oder mit Lösungsmittel gereinigt

#### **5 Beenden einer Messung**

Die Messung wird mit der "Off"-Taste beendet. Das Gerät geht dann in den "shutdown"-Modus. Die Filter werden durch das Aufheizen auf 80°C und durch das Spülen mit Traggas regeneriert. Gleichzeitig wird der Ofenraum auf 300°C beheizt. Die Dauer der Aufheizphase beträgt 1800 Sekunden. Anschließend schaltet die Beheizung automatisch aus und der Ofen kühlt langsam ab. Die Ventile werden periodisch betätigt, um ein Klemmen durch Wärmeausdehnung zu verhindern. Beim Erreichen einer Temperatur von 100°C schaltet das Gerät ab. Nun kann das Gerät von der Pressluft, vom Traggas und vom Stromnetz getrennt werden. Spätestens jetzt ist der FID vom Brenngas und der Luft zu trennen, um die Kondensation von feuchtem Abgas im Detektor zu vermeiden.

## 6 Technische Daten des TA 120-3

- **Detektor:**  
Flammenionisationsdetektor (FID)
- **Analysenraumtemperatur:**  
bis 300°C
- **Filtertemperaturen:**  
+10°C bis + 80°C
- **Anzahl der Analysenfilter:**  
Zwei
- **Anzahl der Meßgaseingänge:**  
Zwei
- **Meßbereiche:**  
3 Dekaden bis etwa 90 g<sub>C</sub>/m<sup>3</sup>
- **Analysenzeit pro Meßwert:**  
Variabel
- **Nachweisgrenze für Teer:**  
< 0,25 % des Gesamt-C-Gehalts
- **Reproduzierbarkeit:**  
± 0,1 % vom Meßwert
- **Linearität:**  
± 2 % vom Meßbereichsendwert
- **Meßgasvolumenstrom:**  
bis 300 l/h
- **Aufwärmzeit:**  
ca. 60 Minuten
- **Temperaturregelung:**  
PID-Regler
- **Umgebungstemperatur:**  
5-50°C
- **Signalausgang / Steuerung:**  
RS 485/232 - Schnittstelle
- **Alarmanzeigen/-signale:**
  - Probenventil
  - Ofentemperatur
  - Filtertemperatur 1 und 2
  - Sensorbruch (Temperatur)
  - Flammenkontrolle FID
- **Statusmeldungen:**
  - Status Analysenzyklus
  - Probeneingang
  - Ofentemperatur
  - Filtertemperatur 1 und 2
- **Versorgungsgase:**
  - Brenngas FID:
    - Wasserstoff (Reinheit 5.0), 2 bar, ca. 2 l/h
  - Brennluft FID:
    - syn. Luft (KW-frei), 3 bar, 20 l/h
  - Trärgas:
    - Stickstoff (Reinheit 5.0) oder Luft, 2 bar, 5 l/h
  - Ventilsteuerung:
    - Druckluft, 5 bar, 50 l/h
  - Prüfgas:
    - ca. 5 Vol.-% Methan in N<sub>2</sub> , max. 100 mbar
- **Gasanschlüsse:**  
6 mm Klemmringverschraubung
- **Netzanschluß:**  
230 V / 50 Hz / 1500 VA
- **Abmessungen:**  
6 HE x 19 “ x 480 mm (H x B x T)
- **Gewicht:**  
ca. 40 kg

## 7 Fehlersuche und Beseitigung

Am Gerät können die folgenden Fehlermeldungen auftreten:

Sample Valve ERROR: Probenventil schaltet nicht  
 Temperature sensor ERROR: Unterbrechung in den Leitungen zum Temperaturfühler

Bei der Fehlermeldungen "Temperature sensor" werden die Temperaturregler abgeschaltet.

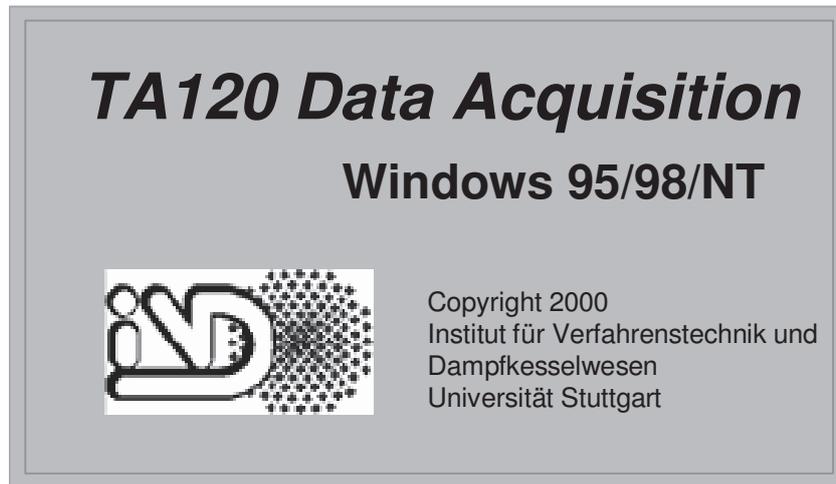
In der nachfolgenden Tabelle sind mögliche Störungen sowie deren Ursache und Beseitigung wiedergegeben. Achtung! Vor Öffnen des Gehäuses Netzstecker ziehen!

Fehler	Ursache	Beseitigung
Kein Display	Stromversorgung	Stromversorgung anschließen und Hauptschalter einschalten
	Sicherung herausgesprungen	Sicherungsautomaten einschalten, wenn Sicherung erneut herausspringt Kundendienst verständigen
	Spannungsversorgung Display	Steckverbindungen an SPS und Display überprüfen
Gerät reagiert nicht auf Bedienung über Tasten	Stecker abgerutscht	Steckverbindungen an SPS überprüfen
Gerät wird nicht Ready	Controll off	Controll auf on schalten
	Error aufgetreten	Fehlerursache beseitigen und Error mit ENTER quittieren
	Sicherung für Ofen oder Filter herausgesprungen	Sicherungsautomaten einschalten, wenn Sicherung erneut herausspringt Kundendienst verständigen
	Filtertemperaturen werden nicht erreicht	für ausreichend Kühlung des Gerätes sorgen, Sollwert Filtertemperatur verändern, (die Filter erreichen gegenüber Umgebungstemperatur maximal - 25°C bzw. + 55°C)
	Ofentemperatur (max 300°C) wird nicht erreicht	Steckverbindungen an SPS überprüfen
FID zündet nicht Zünddraht im Detektor glüht beim Zünden nicht auf  Zünddraht glüht beim Zünden auf	Stecker am Detektor abgerutscht	Stecker aufstecken <b>Achtung</b> Ofen und Detektor heiß
	Zünddraht defekt	Kundendienst verständigen
	Wasserstoff/Luftanschluss vertauscht	Gasversorgung richtig anschließen
	Wasserstoff/Luft nicht angeschlossen oder Vordruck zu niedrig	Gasversorgung richtig anschließen, Vordruckeinstellen

keine Peaks	FID brennt nicht	FID zünden
	kein Traggas	Traggas anschließen
	kein Messgas/Prüfgas	Probenventilstellung und Messgas/Prüfgasanschlüsse überprüfen
	Ventile schalten nicht	s. u.
	Signalleitung Detektor Verstärker nicht angeschlossen	Stecker an Detektor und Verstärker überprüfen
	Verstärker nicht angeschlossen	Stecker überprüfen
	Signalleitung Verstärker-SPS nicht angeschlossen/defekt	Stecker/Kabel überprüfen
große Unterschiede der Peakflächen bei der Kalibrierung	Temperaturen nicht stationär	ca. 2 Stunden nach Einschalten des Gerätes abwarten
	Filtereinsätze undicht	Dichtungen richtig einsetzen und Filter anziehen
FID geht aus	zu hoher Unterdruck (< - 50 mbar) im Messgas	Durchflüsse reduzieren, Verstopfungen beseitigen, Vorfilter reinigen
Probenventil schaltet nicht Anzeige „ERROR Sample Valve“	keine Steuerluft	Steuerluft anschließen
	Steuerluftdruck zu niedrig	Steuerluftdruck auf 5 bar einstellen
	Ventil klemmt	Steuerluftdruck kurzzeitig erhöhen (bis max. 10 bar), Ventil austauschen
Ventile schalten nicht	keine Steuerluft	Steuerluft anschließen
	Steuerluftdruck zu niedrig	Steuerluftdruck auf 6 bar einstellen
	Ventil klemmt	Ventil austauschen
Fühlerbruch, Anzeige „ERROR Temperature sensor“	Steckverbinder an SPS abgerutscht	Stecker überprüfen
	Bruch eines der Temperaturfühler	Kundendienst verständigen
keine Kommunikation mit Rechner (off-line)	Control auf man oder off	Control auf on schalten
	Verbindungskabel nicht angeschlossen	Gerät und Rechner mit Umsetzerkabel verbinden
	Error aufgetreten	Fehlerursache beseitigen und Error mit ENTER quittieren
	falsche COM-Schnittstelle	Im Programm die richtige Schnittstelle einstellen
	falsches Verlängerungskabel	nur Verlängerungskabel nach Anleitung verwenden
	Verbindungskabel nicht angeschlossen	Gerät und Rechner mit Umsetzerkabel verbinden
	Fehler im Programm	Windows neu starten Programm neu starten
Bypass-Durchflüsse lassen sich nicht einstellen	Pumpe aus	Pumpe einschalten
	Bypassfilter verschmutzt	Filter erneuern
	Verschmutzung in vorgelagertem Filtern	Filter reinigen

Ofentemperatur springt auf Fixwert bei eingestecktem Schnittstellenkabel	Umgebungstemperatur zu hoch	Messgerät in kühlerer Umgebung aufbauen
Messgasdurchfluss lässt sich nicht einstellen	Messgasfilter verschmutzt	Filter erneuern
	Vorfilter verschmutzt	Filter reinigen

## Anhang 2: Datenerfassungsprogramm



1	Kommunikation mit dem PC .....	123
1.1	Telegramm Messgerät - Rechner .....	123
1.2	Telegramm Rechner - Messgerät .....	123
2	Systemvoraussetzungen und Installation der Bedienungssoftware .....	125
2.1	Installation unter Windows 3.1/3.11 .....	125
2.2	Installation unter Windows 95/98/NT4 .....	125
3	Bedienung unter Windows 95/98/NT4 .....	125
3.1	Hauptfenster .....	125
3.2	Auswahl der Ergebnisdatei .....	128
3.3	Kommunikation mit Microsoft Excel .....	128
3.4	Sollwerte eingeben .....	129
3.5	Messung starten/beenden .....	130
3.6	Kalibrierung .....	130
3.7	Beenden des Programms .....	131
4	Ergebnisdatei .....	131

## 1 Kommunikation mit dem PC

Die Kommunikation zwischen dem Gerät und angeschlossenen Rechner erfolgt über die serielle Schnittstelle des Messgerätes (RS 485), das Umsetzkabel (RS 485 <-> RS232) und die seriellen Schnittstelle am Rechner. Wird das Programm TA 120 Data Acquisition verwendet, so übernimmt dieses die Interpretation der vom Gerät empfangenen Telegramme und sendet die zur Steuerung notwendigen Telegramme. Soll eine andere Software genutzt werden, muss sich diese an das vorgegebene Protokoll halten. Dieses wird unter 1.1 und 1.2 beschrieben. Das Protokoll besteht aus einer Folge von ASCII-Zeichen. Jedes Protokoll wird durch <esc> (ASCII-code 27) eingeleitet und durch Line-feed / Carriage-return (<LF><CR>, ASCII-code 13 bzw. 10) abgeschlossen. An zweiter Stelle steht die Gerätekenziffer des Empfängers. Diese ist 1 für das Messgerät und 2 für den Rechner.

### 1.1 Telegramm Messgerät - Rechner

Ist das Gerät eingeschaltet, so sendet es einmal pro Sekunde ein Telegramm an den Rechner. Dieses ist außerhalb und während einer Messung identisch aufgebaut:

```
<esc>2SPTTTttt111122223333...0000<LF><CR>
```

2	= Kennziffer Rechner
S	= Status (0 ... 9)
0	= OFF
1	= heizen
2	= bereit
3	= Laden Probenvolumen
4	= Start Analyse
5	= Probenvolumen 1
6	= Probenvolumen 2
7	= Probenvolumen 3
8	= Rückspülen
9	= Ende Messung
P	= Probeneingang (1 ... 4)
TTT	= Ofentemperatur (von 0 ... 330)
tt	= Filtertemperatur 1 (-5 .. 90)
tt	= Filtertemperatur 2 (-5 ... 90)
1111...0000	= 10 Meßwerte (je 0 ... 9999, alle 0.1 s)
<LF><CR>	= Ende des Telegramms

### 1.2 Telegramm Rechner - Messgerät

Vom Rechner aus lassen sich die Sollwerte übermitteln und eine Messung starten oder stoppen. Folgende Telegramme stehen zur Verfügung:

- Übermittlung der Sollwerte (Ventilstellung,  $T_{\text{Ofen}}$ ,  $T_{\text{Filter1}}$ ,  $T_{\text{Filter2}}$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $\text{Res}_1$ ,  $\text{Res}_2$ ,  $\text{Res}_3$ )
- Starten der Messung inkl. Übermittlung der Sollwerte (s.o.)
- Abbruch einer Messung und Rücksetzen aller Ventile

Die Länge aller Telegramme beträgt 39 Zeichen, der Aufbau ist identisch:

<esc>1SPTTTtttt11112222RRRRrrrrRRRRB0<LF><CR>

1	= Kennziffer Messgerät
S	=Start/Stop:
0	= Messung Stopp (alle weiteren Parameter werden nicht beachtet!)
1	= Sollwerte übernehmen, Messung starten
2	= Sollwerte übernehmen, keine Messung
P	= Probeneingang (1 ... 4)
TTT	= Sollwert Ofentemperatur (0 ... 330)
tt	= Sollwert Filtertemperatur 1 ( -5 ... 90)
tt	= Sollwert Filtertemperatur 2 (-5 ... 90)
1111	= Ladezeit t1
2222	= Analysezeit t2
RRRR	= Responsefaktor 1 (0 ... 9.999, Darstellung ohne Dezimalpunkt)
rrrr	= Responsefaktor 2 (0 ... 9.999, Darstellung ohne Dezimalpunkt)
RRRR	= Responsefaktor 3 (0 ... 9.999, Darstellung ohne Dezimalpunkt)
B	= Rückspülen
0	= kein Rückspülen
1	= Loop 1 rückspülen
2	= Loop 2 rückspülen
3	= Loop 3 rückspülen
1	= alle Loops rückspülen
0	= nicht belegt
<LF><CR>	= Ende des Telegramms

Da es sich bei der RS 485-Schnittstelle des Messgerätes um eine Zweileiterschnittstelle handelt, können nicht gleichzeitig Daten gesendet und empfangen werden. Das Programm muss daher vor dem Senden eines Protokolls sicherstellen, dass die Zeit dafür ausreicht. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, dass der Eingang eines Telegramms vom Messgerätes abgewartet und das Telegramm des Rechners direkt anschließend gesendet wird.

## 2 Systemvoraussetzungen und Installation der Bedienungssoftware

### 2.1 Installation unter Windows 3.1/3.11

Die Software ist auf allen PC mit Windows 3.1 bzw. 3.11 und einer seriellen Schnittstelle lauffähig. Die Installation erfolgt durch Kopieren der Dateien auf die Festplatte. Legen Sie dazu folgende Dateistruktur an:

C:\TA120	Programmdateien
C:\TA120\RAWDATA	Rohdaten der einzelnen Messungen
C:\TA120\RESULTS	Ergebnisdaten der Messreihen

Kopieren Sie nun sämtliche Dateien der beiden Disketten in das Verzeichnis C:\TA120.

### 2.2 Installation unter Windows 95/98/NT4

Die Software ist auf allen PC lauffähig, auf denen Windows (95/95/NT4) als Betriebssystem installiert ist und die über eine serielle Schnittstelle verfügen. Um die Software zu installieren, legen Sie die CD ROM (Label: TA 120-3 Data Acquisition für Windows 95/98/NT4) in das entsprechende Laufwerk ein und führen das Programm "SETUP.EXE" aus. Folgen Sie den Anweisungen des Setup-Programms.

## 3. Bedienung unter Windows 95/98/NT4

### 3.1 Hauptfenster

Gestartet wird das Programm durch Auswahl von "TA120.EXE". Abbildung A 11 zeigt den Aufbau des Hauptfensters.

Links oben wird das aktuelle Detektorsignal angezeigt (Signal). Der Vollausschlag des Signals ist bei dem Wert 99.99 erreicht. Unterhalb wird die Zeit seit Start der Messung (Run) in Sekunden angegeben (Run Time). 0 bedeutet, dass keine Messung läuft. Das Anzeigefeld File zeigt die aktuelle Datei, in der die Messergebnisse gespeichert werden (RAW File). Wird nichts angezeigt, bedeutet das, dass keine Ausgabedatei ausgewählt wurde. Ein Run kann nur bei ausgewählter Ausgabedatei gestartet werden.

Darunter werden die Istwerte der Temperaturen ( $T_{\text{Oven}}$ ,  $T_{\text{Filter 1}}$ ,  $T_{\text{Filter 2}}$ ) sowie die ausgewählte Stellung des Probenventils (Sample Port) angezeigt.

"Runs" gibt die Anzahl der noch auszuführenden Messungen an. Wird "1" angezeigt, läuft kein Messprogramm. Der aktuelle Wert wird nur verändert, wenn das eingegebene Messprogramm im Feld "Sample Sequenze" durchlaufen wurde. Die Zeit zwischen zwei Messungen kann im Feld "Time between Runs" eingetragen werden. Im Feld "Sample Sequenze" kann ein Messprogramm als Abfolge von Einzelmessungen mit jeweils wählbaren Probenventilstellungen eingegeben werden, z.B.: 111222333111. Im angegebenen Beispiel wird nacheinander dreimal von Port 1, dreimal von Port 2, dreimal von Port 3 und dreimal von Port 1 gemessen. "Backflush" gibt die Art des Rückspülens an, wobei nur Werte zwischen 0 und 4 zulässig sind. Es bedeuten:

- 0 : kein Rückspülen
- 1 : Rückspülen Loop 1
- 2 : Rückspülen Loop 2

- 3 : Rückspülen Loop 3
- 4 : Rückspülen aller Loops (1-3)

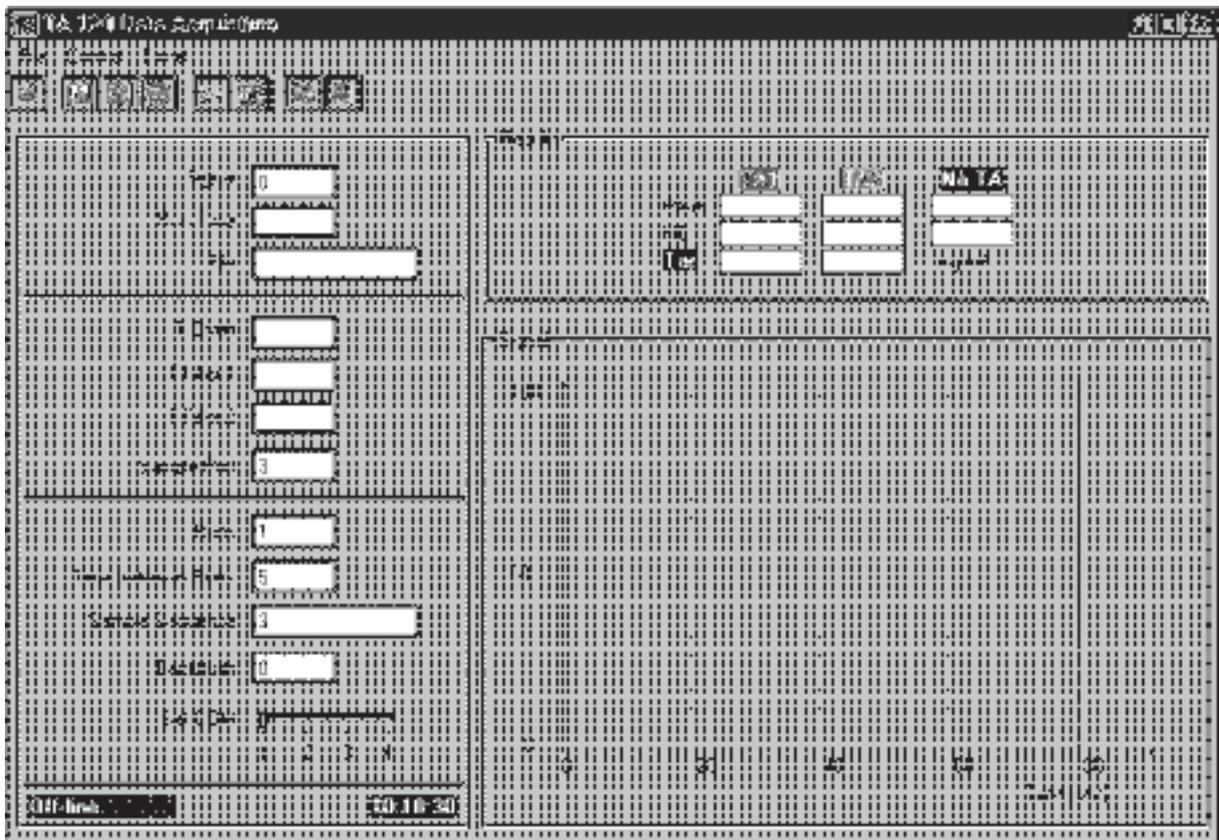
Mit dem Set COM Schieber, wird die COM-Schnittstelle des Rechners gewählt, an welcher das Messgerät betrieben werden soll.

Im Rahmen Results werden für die drei Probenvolumina (loops) die Peakflächen ("Peak") und die daraus berechneten Gehalte an organischem Kohlenstoff angezeigt ("HC"). Die Spalten "TA1", "TA2" und "No TAR" bezeichnen die loops 1, 2 und 3. In der untersten Zeile werden die Differenzen angegeben. Diese berechnen sich zu:

$$\text{Tar TA1} = \text{HC No TA} - \text{HC TA1}$$

$$\text{Tar TA2} = \text{HC No TA} - \text{HC TA2}$$

Der Wert "Tar" (bei "TA1" und "TA2") gibt die auf den Filtern 1 bzw. 2 zurückgehaltenen Kohlenwasserstoffe als Teerwert an.



**Abbildung A 11:** Elemente des Hauptfensters

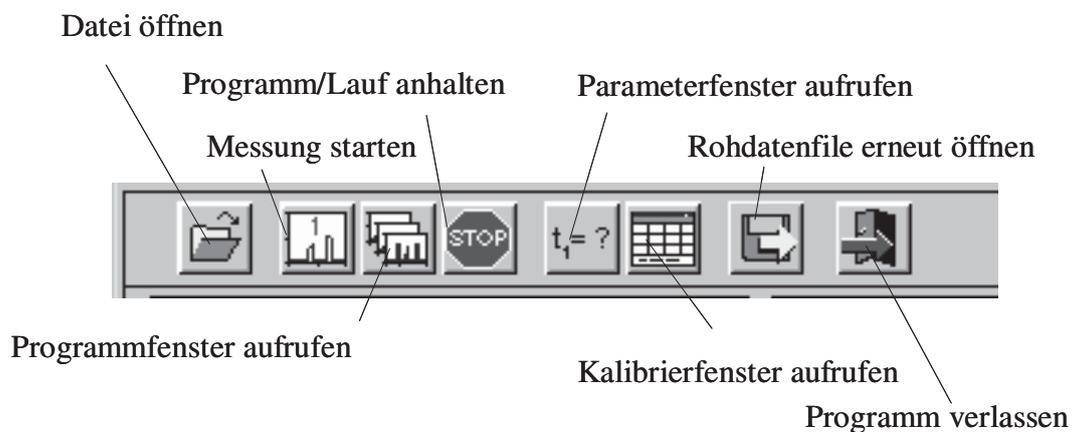
Im schwarzen Rahmen unten links wird der Status des TA 120-3 angegeben. Hierbei können folgende Meldungen auftreten:

- off-line      keine Verbindung zum Gerät
- heating      Ofentemperatur außerhalb Sollwertbereich
- ready        Gerät bereit zur Messung

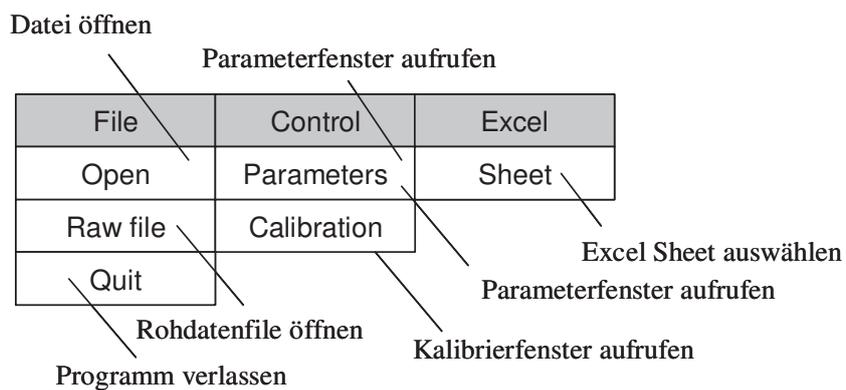
loading	Beladen der Probenvolumina
start analysis	Beginn der Analyse der Probenvolumen
loop 1 - 3	Probenvolumen 1 - 3 analysieren
end	Messung beendet
backflush	Leitung rückspülen

Der schwarze Rahmen unten rechts gibt die aktuelle Systemzeit an. Im Rahmen Signal wird der Signalverlauf des aktuellen Runs dargestellt.

Die Bedienung der Software erfolgt mit der Maus. Die einzelnen Funktionen können über Menüs oder über die Symbolleiste aufgerufen werden. Die Abbildungen A 12 und A 13 zeigen deren Inhalt und Bedeutung.



**Abbildung A 12:** Bedeutung der Symbole in der Symbolleiste



**Abbildung A 13:** Inhalt der Menüleiste

### 3.2 Auswahl der Ergebnisdatei

Durch Auswahl von "Open" im File-Menü oder Anklicken des entsprechenden Symbols erscheint das Dateiauswahlfenster (Abbildung A 14). Gewählt wird der Name der Ergebnisdatei (Erweiterung \*.dat). Die zugehörigen Rohdatenfiles werden automatisch als \*.001, \*.002 etc. benannt. Bereits vorhandene Ergebnisdateien werden nicht überschrieben.

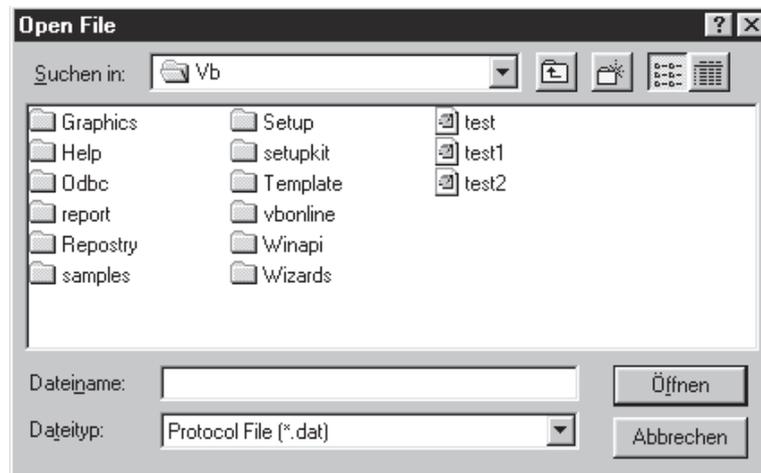


Abbildung A 14: Dateiauswahlfenster

### 3.3 Kommunikation mit Microsoft Excel

Durch Auswählen von "Excel-Sheet" in der Menüleiste kann die Kommunikation mit Microsoft Excel gestartet werden. Die Kommunikation kann nur gestartet werden, wenn eine Excel-Datei geöffnet ist und die Benennung des Excel-Tabellenblatts im Datenerfassungsprogramm und in der geöffneten Excel-Datei übereinstimmt. Die Software trägt in das Excel-Datenblatt die folgenden Werte ein: File, Date, Time, Peak1, Peak2, Peak3, HC1, HC2, HC3, Delta1 und Delta2 ein. Durch Erstellen eines Diagramms in Excel kann der Verlauf der Werte sofort visualisiert werden (Abbildung A 15).

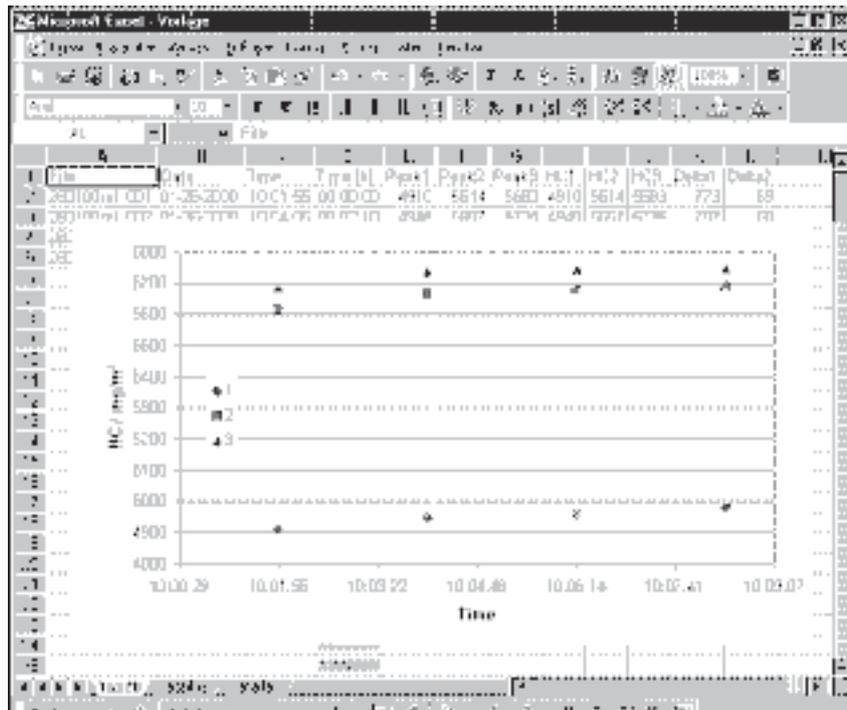


Abbildung A 15: Kommunikation mit Microsoft Excel

### 3.4 Sollwerte eingeben

Die Betriebsparameter des TA120 können direkt am Gerät oder über das Programm eingegeben werden. Zur Eingabe über das Programm dient das Sollwertfenster (SET Parameter). Die Responsefaktoren können mit dem Kalibrierfenster ermittelt werden (Abbildung A 16). Durch Anklicken von "Send" werden die Werte an das Gerät übertragen, gespeichert und das Fenster geschlossen, bei "Cancel" wird das Fenster geschlossen ohne die Änderungen zu übernehmen.

Abbildung A 16: Eingabefenster für Sollwerte und Messprogramm

### 3.5 Messung starten/beenden

Eine Messung kann erst gestartet werden wenn das Gerät bereit ist (Status = "ready"). Durch Anklicken des entsprechenden Symbols wird ein Lauf gestartet. Dabei wird die im Hauptfenster angewählte Probenventilstellung verwendet. Beim Start werden die aktuellen Sollwerte an das Gerät übermittelt.

Durch Anklicken des "Run-Continuously" Symbols wird ein Messprogramm gestartet (Runs und Sample Sequenz angeben).

Durch "Stop" kann eine Messung abgebrochen werden. Befindet sich das Programm in der Bearbeitung eines Messprogramms, so wird auch dieses beendet. Sobald das Gerät wieder bereit ist, kann ein neuer Lauf oder ein neues Messprogramm gestartet werden. Da bei einem Abbruch aber möglicherweise der Messaufbau nicht gespült wird, kann es beim ersten Lauf danach zu Fehlmessungen kommen.

### 3.6 Kalibrierung

Bei der Kalibrierung werden mit einem Prüfgas die Responsefaktoren der einzelnen Probevolumina ermittelt. Der Responsefaktor stellt dabei die Beziehung zwischen ermittelter Peakfläche und Kohlenwasserstoffkonzentration her. Die Berechnung erfolgt dabei folgendermaßen:

$$\text{Responsefaktor} = \text{Prüfgaskonzentration} : \text{Peakfläche}$$

#	File	Peak1	Peak2	Peak3	Delta1	Delta2
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

Loop 1    Loop 2    Loop 3

Average           

Response           

C cal:

Abbildung A 17: Kalibrierfenster

Zur Ermittlung der Responsefaktoren dient das Kalibrierfenster (Calibration). Es wird durch Auswahl im Menü oder durch Anklicken des entsprechenden Symbols aufgerufen. Abbildung A 17 zeigt das Fenster mit seinen Elementen.

Als erstes wird die Konzentration des verwendeten Prüfgases eingegeben. Sinnvoll ist dabei die Angabe des Kohlenstoffgehalts. Aus der Volumenkonzentration berechnet sich dieser wie folgt:

$$\text{C-konz [mg}_C\text{/m}^3\text{]} = \text{konz [vol\%]} * \text{Dichte [kg/m}^3\text{]} * \text{C-Anteil [kg}_C\text{/kg]} * 106 \text{ [mg/kg]}$$

Methan: C-konz [mg<sub>C</sub>/m<sup>3</sup>] = 5385 \* konz [vol%]

Propan: C-konz [mg<sub>C</sub>/m<sup>3</sup>] = 16815 \* konz [vol%]

Der dem Prüfgas entsprechende Wert wird nach Anklicken von Set Concentration eingegeben.

Bei geöffnetem Kalibrationsfenster werden die Ergebnisse der Messläufe automatisch eingetragen. Die Mittelwerte der Peakflächen und daraus wiederum die Responsefaktoren werden durch das Anklicken des Feldes „Calculate“ ermittelt. Um eine gute Genauigkeit zu erreichen, sollten mehrere Prüfgasläufe durchgeführt werden. Die Peakflächen dürfen sich dabei nicht nennenswert unterscheiden. Die Streuung der Differenzen Delta1 und Delta2 sollten unterhalb ± 30 mg/m<sup>3</sup> liegen. Einzelne Messläufe, bei denen die Peakflächen stark abweichen, können mit "Clear One" nach Eingabe der Zeilennummer entfernt werden. Mit "Clear all" werden alle Zeilen gelöscht.

Durch Anklicken von "Accept Response" werden die berechneten Responsefaktoren übernommen. Mit „End Calibration“ wird das Kalibrierfenster geschlossen. Im Sollwertfenster können die Responsefaktoren auch von Hand eingegeben und verändert werden.

### 3.7 Beenden des Programms

Durch Anklicken des entsprechenden Symbols in der Symbolleiste oder durch Auswählen von „Exit“ im File-Menu kann das Programm beendet werden (Abbildung A 18).

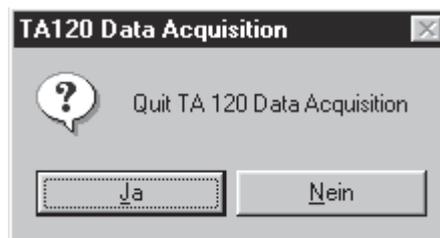


Abbildung A 18: Programmende

## 4 Ergebnisdatendatei

Die Ergebnisdaten werden im ASCII-Format in einer Ergebnisdatendatei (\*.dat) abgelegt und können mit einem Texteditor gelesen werden. Die Datei enthält 12 Spalten, die durch <TAB> getrennt sind. Die Daten können problemlos in ein Tabellenverarbeitungsprogramm zur Weiterverarbeitung exportiert werden. Folgende Daten werden abgelegt:

Pos = Ventilstellung Probeneingangsventil

File = Name des zugehörigen Rohdatenfiles, laufende Nummer des Messlaufs

Date,           = Datum  
 Time            = Uhrzeit (am Ende der Messung)  
 Peak1 - Peak3 = Integriertes Signal der drei Probenvolumina  
 HC1 - HC3     = berechnete Konzentration [mg/m<sup>3</sup>]  
 Delta1         = HC3 - HC1  
 Delta2         = HC3 - HC2

Beispiel:

Pos	File	Date	Time	Peak1	Peak2	Peak3	HC1	HC2	HC3	Delta1	Delta2
2	Test.001	02-05-2002	12:00:00	2607	2617	2712	22927	22923	22925	2	-2
2	Test.002	02-05-2002	12:00:00	2607	2617	2712	22927	22923	22925	2	-2
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Beim erneuten Laden der Datei werden neue Ergebnisdatenreihen am Ende angefügt, so dass die vorhandenen Daten erhalten bleiben und nicht überschrieben werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 21. Juli 2004 (BGBl. I S. 1918), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 7. November 2006 (BGBl. I S. 2550)
- [2] *Masia, A.B.T., Loux, J., Spliethoff, H.:* Slagging and Fouling in Biomass Co-Combustion. Tagungsband Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems, Energetika Marketing, Zagreb 2002
- [3] *Moersch O., Rüdiger H., Spliethoff H., Hein K.R.G.:* Biomassemitverbrennung durch Brennstofftrennstufung, Fachtagung Energie und Umwelt, Freiberg, 1996
- [4] *Rüdiger, H., Kicherer, A., Greul, U., Spliethoff, H., Hein K.R.G.:* Pyrolysis Gas from Biomass and Pulverised Biomass as Reburn Fuel in Staged Coal Combustion. Bridgwater, AV., Bookcock, D.G.B. (Hrg.): Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Blacky Academic & Professional, London 1997
- [5] *Haavisto, I.:* Fixed Bed Gasification for Heat Produktion. Kaltschmitt, M. und Bridgwater, AV. (Hrg.): Biomass Gasification and Pyrolysis, CPL Press Newbury UK, 1997
- [6] *Kurkela, E. et al.:* Solid Recovered Fuel Gasification for Co-Combustion in Pulverised Coal-fired Boilers - Lahti Case Study. Bridgwater, AV. (Hrg.): Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, CPL Press Newbury UK, 2003
- [7] Gesetz für die Erhaltung, Modernisierung und den Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung (Kraft-Wärmekopplungsgesetz), Bundesgesetzblatt Jahrgang 2002, Teil I, Bonn 2002
- [8] *Schneider, M.:* Special Gas Utilisation with Gas Engines: Requirements and Experiences Bridgwater, AV. (Hrg.): Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, CPL Press Newbury UK, 2003
- [9] *Haselbacher, H.:* Gas Turbines for Electricity Production from LCV Gas. Kaltschmitt, M. und Bridgwater, AV. (Hrg.): Biomass Gasification and Pyrolysis, CPL Press Newbury UK, 1997
- [10] *Kleinhappl, M.:* Gas Cleaning in Biomass Gasification Plants. Bridgwater, AV. (Hrg.): Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, CPL Press Newbury UK, 2003
- [11] *Van der Wel, M., de Jong, W., Spliethoff, H.:* Utilization and Development of Biomass Integrated Systems of Gasifiers, Gas Cleaning, Gas Compression and Gas Turbines within the EU Project TARGET (ENK-2000-00313). Tagungsband Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rom 2004

- [12] *Nussbaumer, T.:* Holzgas- und Holzgas/Erdgas-Kombikraftwerke, BWK Energiefachmagazin, Band 58, Nr.5, Springer-VDI-Verlag, Düsseldorf 2006
- [13] *Pitcher, K.F., Weeks, A.:* Arable Biomass Renewable Energy (ARBRE) - The Development of a Biomass Gasification - Combined Cycle Plant. Tagungsband 1<sup>st</sup> World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla 2000
- [14] *Ståhl, K.:* Värnamo Demonstration Plant, Berling Skogs, Trelleborg 2001
- [15] EU Projekt: The Influence of Tar Composition and Concentration on Fouling, Emission and Efficiency of Micro and Small Scale Gas Turbines by Combustion of Biomass Derived Low Calorific Gas, "TARGET" (ENK-2000-00313)
- [16] *Kaltschmitt, M.:* Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2001
- [17] Firmeninformation der Firma Deutz, 2004
- [18] Firmeninformation der Firma Jenbacher, 2004
- [19] *Nussbaumer, T.:* Wie ausgereift sind die Verfahren zur Biomassevergasung? Stand der Technik im Vergleich und Effizienzpotential, Tagungsband der Konferenz Grüne Investitionen in die Biomasse-Vergasung, Oberhausen, September 2001
- [20] *Kübel, M., Berger, R., Hein, K.R.G.:* Biomass Gasification - An option for SOFC fuel? Tagungsband 5th European Oxide Fuel Cell Forum, 2002
- [21] *Wendt, H.:* Brennstoffzellen, BWK Energiefachmagazin, Band 59. Nr 4, Springer-VDI-Verlag, Düsseldorf 2007
- [22] EU Direktive 2003, Richtlinie 2003/30/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 08. Mai 1993
- [23] Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundesimmissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und steuerrechtlicher Vorschriften (Biokraftstoffquotengesetz, BioKraftQuG), Bundesgesetzblatt Jahrgang 2006, Teil I Nr. 62, ausgegeben zu Bonn am 21.12.2006
- [24] *Schieder, D., Prechtel, S., Witzelsperger, J.:* Regenerative Flüssigkraftstoffe aus Lignocellulose haltiger Biomasse, Heft 12/05 des Fachmagazins Wasser und Abfall, Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft und Kulturbau, Reutlingen-Pfullingen 2006
- [25] *Boerrigter, H., den Uil, H., Calis, HP.:* Green Diesel via Fischer-Tropsch Synthesis: New Insight in Gas Cleaning and Process Design. Bridgwater, AV. (Hrg.): Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, CPL Press Newbury UK, 2003

- [26] *Schaub, G., Unruh, D., Rohde, M.*: Synthetic Transportation Fuels from Biomass via Fischer-Trosch Synthesis - Principles and Perspectives. DGMK-Tagungsbericht, Hamburg 2004
- [27] *Steiger, W.*: Synthetische Kraftstoffe - Neue Chance für Landwirtschaft und Industrie. DGMK-Tagungsbericht, Hamburg 2004
- [28] *Hasler, P., Nussbaumer, T., Bühler, R.*: Vergasung von Biomasse für die Methanol-Synthese. Schlussbericht im Sektor Technik Projekt BIOMETH, ENET, Bern 1994
- [29] *Ekbohm, T., et al.*: Cost-Competitive, Efficient Bio-Methanol/Bio-DME Production from Biomass via Black Liquor Gasification as Renewable Motor Fuels for Automotive Uses. Tagungsband Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rom 2004
- [30] *Finkbeiner, H.*: Versuche und Erfahrungen mit Holzgas zum Betrieb von Verbrennungsmotoren, VDI-Band 79 Nr. 7, Darmstadt, Februar 1935
- [31] *Oswald, W.*: Generator-Jahrbuch 1942, J. Kasper & Co., Berlin 1943
- [32] *Senger, W.*: Entwicklung eines kombinierten Gleichstrom-/Gegenstromvergasers, Entwicklungsstand der Holzvergasertechnik und motorische Verbrennung von Holzgas. Tagungsband, Landesgewerbeamt Baden-Württemberg, Karlsruhe 2000
- [33] *Doležal, R.*: Energetische Verfahrenstechnik. B.G.Teubner, Stuttgart 1983
- [34] *Henriksen, U. et al.*: The design and operation of a 75 kW two-stage gasifier, Tagungsband, 16<sup>th</sup> international conference of efficiency, cost optimization, simulation and environmental impact of energy systems, ECOS 2003, Kopenhagen
- [35] *Rudloff, M.*: Erfolgreiche Pilotanwendung des Carbo-V-Verfahrens, Tagungsband der Konferenz Grüne Investitionen in die Biomasse-Vergasung, Oberhausen, September 2001
- [36] *Wolf, B.M.*: Alles, was brennt, war Sonne, Choren Industries GmbH Freiberg, DGMK-Tagungsbericht, Hamburg 2004
- [37] *Mühle, H.-J., Mayer, M., Schmid, Ch.*: Gestufte Reformierung biogener Festbrennstoffe - Erste Betriebserfahrungen mit der 1-MW-Versuchsanlage „Der blaue Turm“ in Hertlen. DGMK Tagungsbericht, Hamburg 2002
- [38] *Senger, W.*: Entwicklung eines kombinierten Festbettvergasers. VDI-Umwelt, Bd. 28, Nr. 1/2, 1998

- [39] *Hasler, P., Bühler, R., Nußbaumer, T.:* Evaluation of gas cleaning technologies for biomass gasification. Tagungsband Biomass for Energy and Industry, C.A.R.M.E.N., Rimpfing 1998
- [40] *Hofbauer, H. et al.:* Biomass CHP Plant Güssing - A success Story. Bridgwater, AV. (Hrg.): Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, CPL Press Newbury UK, 2003
- [41] *Staiger, B., Wiese, L., Hein, K.R.G.:* Investigation of existing Gasifier- and Gas Cleaning-Technologies With An Online-Tar measuring system. Tagungsband Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rom 2004
- [42] *Brunner, T., Obernberger, I., Brouwers, J.J.H., Preveden, Z.:* Efficient and Economic Dust Separation from Flue Gas by the Rotational Particle Separator as an Innovative Technology for Biomass Combustion and Gasification Plants. Tagungsband Biomass for Energy and Industry, C.A.R.M.E.N., Rimpfing 1998
- [43] *Pemen, A.J.M., et al.:* Feasibility of Tar Removal by Means of Pulsed Corona Discharges. Tagungsband Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rom 2004
- [44] *Orio, A., Corella, J., Narvaez, I.:* Characterization and Activity of Different Dolomites for Hot Gas Cleaning in Biomass Gasification. Bridgwater, AV., Bookcock, D.G.B. (Hrg.): Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Blacky Academic & Professional, London 1997
- [45] *Corella, J., Toledo, J.M., Padilla, R.:* Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds, their Effectiveness for Tar Elimination. Tagungsband Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rom 2004
- [46] *Simell, P. et al.:* Gasification Gas Cleaning with Nickel Monolith Catalyst. Bridgwater, AV., Bookcock, D.G.B. (Hrg.): Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Blacky Academic & Professional, London 1997
- [47] *Dehne, H., Kreisig, D.:* Natürliche organische Makromoleküle, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1982
- [48] *Rüdiger, H.:* Pyrolyse von festen biogenen und fossilen Brennstoffen zur Erzeugung eines Zusatzbrennstoffes für Feuerungsanlagen. Berichte aus der Energietechnik, Shaker Verlag, Aachen 1997
- [49] *Struschka, M.:* Holzverbrennung in Feuerungsanlagen, Grundlagen - Emissionen - Entwicklung schadstoffarmer Kachelöfen, VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 15, Nr. 108, VDI-Verlag Düsseldorf 1993

- [50] *von Puttkamer, T., Hein, K.R.G.:* Schadstoffströme bei der Verbrennung naturbelassener Hölzer und holzartiger Biomassen im Hinblick auf die Ascheentsorgung, Abschlussbericht. Reihe Abfall Heft 76, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, März 2003
- [51] *von Puttkamer, T., Unterberger, S., Hein, K.R.G.:* Energetische Nutzung von Stroh in einer Staubfeuerung. DGMK-Tagungsbericht, Hamburg 2004
- [52] *Evans, J., Milne, T.A.:* Molecular Characterisation of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals. Energy and Fuels, 1. Jg., Nr. 2, 1987
- [53] *Bridgwater, A.V. et al. :* Fast pyrolysis, a Handbook. CPL Press, Newbury, Berkshire 1999
- [54] *Meier, D.:* Flash Pyrolyse zur Verflüssigung von Biomasse - Stand der Technik. DGMK-Tagungsbericht, Hamburg 2004
- [55] *Kübel, M., Gfrereis, C., Waizmann, J., Michel, M., Hein, K.R.G.:* Hydrogen Rich Syngas Production from Steam Gasification of BCO in a FB Reactor - Gas Composition and Tar Formation at Various Conditions. Tagungsband Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rom 2004
- [56] *Diebold, J.P., Bridgwater, A.V.:* Overview of fast pyrolysis for the production of liquid fuels. Bridgwater, AV., Bookcock, D.G.B. (Hrg.): Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Blacky Academic & Professional, London 1997
- [57] *Kicherer, A.:* Biomasseverbrennung in Staubfeuerungen - Technische Möglichkeiten und Schadstoffemissionen. Dissertation Universität Stuttgart, Stuttgart 1995
- [58] *Moersch, O., Spliethoff, H., Hein, K.R.G.:* Untersuchung der Möglichkeiten zur Minderung des Teergehalts bei der Wirbelschichtvergasung von Biomasse, Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az: 09294 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, IVD Berichte Bd. 4, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, Stuttgart 1998
- [59] *Storm, C., Moersch, O., Spliethoff, H., Hein, K.R.G.:* Biomass Gasification in Germany, Endbericht EU-Projekt AIR3-CT94-2284, IVD Berichte, Bd. 2, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, Stuttgart 1998
- [60] *Recknagel, H., Sprenger, E., Schrameck, E.H.:* Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik. 68. Auflage, Oldenburg Verlag, München 1998
- [61] *GESTIS-Stoffdatenbank des Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (BGIA), <http://www.dguv.de/bgia/de/gestis/index.jsp>, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin*

- [62] *Van Paasen, S.V.B., et al.*: Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases - final report documenting the guideline, R&D work and dissemination. Report ECN-C-02-090, ECN, Petten (NL), 2002
- [63] *Technical Committee CEN/TC BT/TF 143*: Measurement of organic contaminants (tar) in biomass producer gases. Document TC BT/TF 1143 WI CSC 03002.4:2004, [www.tarweb.net](http://www.tarweb.net)
- [64] *Coda, B. et al.*: Tar Measurement Standard: a Joint Effort for the Standardisation of a Method for Measurement of Tars and Particulates in Biomass Producer Gases, Tagungsband Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rom 2004
- [65] *Unger, C.*: Analytische Bestimmung höherer Kohlenwasserstoffe im Holzgas - Definition, Bedeutung, Möglichkeit und Grenzen. Entwicklungsstand der Holzvergaser-technik und motorische Verbrennung von Holzgas. Tagungsband, Landesgewerbeamt Baden-Württemberg, Karlsruhe 2000
- [66] *Schäfer, K., Lax, E. (Hrsg.)*: Zahlenwerte und Funktionen. Landolt-Börnstein, 6. Aufl., II Band, 2. Teil, Springer, Berlin, Heidelberg, 1960
- [67] *Stetter, H.*: Messtechnik an Maschinen und Anlagen. BG Teubner, Stuttgart, 1992
- [68] *Hasler, P., Salzman, R., Kaufmann, H.P., Nussbaumer, T.*: Method for the Sampling and Analysis of Particles and Tars from Biomass Gasifiers, Tagungsband Biomass for Energy and Industry, C.A.R.M.E.N., Rimpfing 1998
- [69] *Brage, C., Yu, Q. Chen, G. und Sjöström, K.*: Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. Fuel Volume 72, Nr. 2, 1997
- [70] *Kübel, M., Staiger, B., Berger, R., Hein, K.R.G.*: Vergleich der nasschemischen Teermessung nach vorläufigem EU-Standard mit dem Online-Teermessgerät TA 120-3. DGMK-Tagungsbericht, Hamburg 2004
- [71] *Hasler, P., Morf, P., Nußbaumer, T.*: Testing of a Sampling Train with a Liquid Quench System for Tar and Particles from Biomass Gasifiers. Test Report, Bundesamt für Energie, Zürich 2000
- [72] *Moersch, O., Spliethoff, H., Hein, K.R.G.*: Tar Quantification with a new on-line analyzing method, BioEnergy '98, Madison, Wisconsin, 1998
- [73] *Moersch, O., Spliethoff, H., Hein, K.R.G.*: Quasi Continuous Tar Quantification with a new Online Analyzing Method, Proceedings of the 10th European Conference and Technology Exhibition Biomass for Energy and Industry, Würzburg, 8-11 June 1998
- [74] VDI Richtlinie 3481, Blatt 6 (Vorentwurf): Messung gasförmiger Emissionen, Auswahl und Anwendung von C-Summenverfahren. VDI, Düsseldorf, 1986

- [75] *Katz, E.:* Quantitative Analysis using Chromatographic Techniques, Separation Science Series, JohnWiley & Sons, 1987
- [76] *Dobson, J.G., Karas, E.L., Rooney, T.B.:* Anwendung von Flammenionisationsdetektoren für die Analyse kontinuierlicher Prozesse, ATM, Lieferung 361, Seite R25-R44, 1966
- [77] *Gans, W., Baumbach, G.:* Kalibrierverfahren zur quantitativen Bestimmung flüchtiger organischer Substanzen in Abluft und Abgasen mit dem Flammenionisationsdetektor. Fortschrittsberichte VDI Reihe 15 Nr. 32. VDI Verlag, Düsseldorf, 1985
- [78] *Wandinger H.:* Messungen an Müllverbrennungsanlagen, cav, Februar 1995
- [79] *Mörsch, O.:* Entwicklung einer online Methode zur Bestimmung des Teergehalts im Gas aus der Vergasung von Biomasse, Fortschritt-Berichte VDI Nr. 853, Düsseldorf 2000
- [80] *Wiese, L.:* Energetische und ökonomische Analyse und Evaluierung der Biomassevergasung zur Stromerzeugung, Tagungsband zum workshop an der Technischen Universität Hamburg Harburg, Institut für Wärmekraftanlagen und Schiffsmaschinen, November 2004
- [81] *Michel, M. et al.:* Wasserdampfvergasung mit Hilfe eines absorptiven Bettmaterials zur Herstellung wasserstoffreicher Gase aus Biomasse, Tagungsband des deutschen Wasserstoff-Energetags, Essen 2004
- [82] *Marquard-Möllenstedt et al.:* Wasserstoffherstellung durch absorptionsunterstützte Wasserdampfvergasung von Biomasse, DGMK-Tagungsbericht, Hamburg 2004
- [83] *Dall-Bentzen, J., Henriksen, U., Hindsgaul, C., Brandt, P.:* Optimized two stage gasifier, Tagungsband 1<sup>st</sup> World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla 2000
- [84] *Wiese, L., Kather, A.:* Analyse und Evaluierung der thermochemischen Vergasung zur energetischen Nutzung von Biomasse, Schlussbericht, Förderkennzeichen 00NR180, Hamburg 2005
- [85] *Hallgren, A.:* Britische Erfahrungen mit dem EU-Projekt ARBRE, Tagungsband der Konferenz Grüne Investitionen in die Biomasse-Vergasung, Oberhausen, September 2001
- [86] *Van der Wel, M., Staiger, B., Ünal, Ö., de Jong, W., Spliethoff, H.:* Impact of tars on combustion of biomass derived low calorific value gas in gas turbines, Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“, in Velen/Westf, April 2002

- [87] *de Jong, W., Ünal, Ö., Andries, J., Hein, K.R.G., Spliethoff, H.:* Thermochemical conversion of brown coal and biomass in a pressurised fluidised bed gasifier with hot gas filtration using ceramic channel filters, measurements and gasifier modelling, *Applied Energy*, 74 (3-4), 2003
- [88] *Nieminen, J., Palonen, J.:* 3 Jahre Betriebserfahrung einer 60 MW<sub>th</sub>-Foster-Wheeler-Vergasungsanlage aus Lahti in Finnland, Tagungsband der Konferenz Grüne Investitionen in die Biomasse-Vergasung, Oberhausen, September 2001
- [89] Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall), Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstiger Entsorgung von Siedlungsabfällen vom 14. Mai 1993 (Bundesanz.-Anlage Nr. 99a)
- [90] Klärschlammverordnung (AbfKlärV), vom 15. April 1992 (BGBl. I, S. 912), geändert am 25. April 2002 (BGBl. I, S. 1492)
- [91] Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse - Biomasseverordnung, (BiomasseV) vom 21. Juni 2001 (BGBl. I, S. 1234), geändert durch die Verordnung vom 9. August 2005 (BGBl. I, S. 2419)
- [92] *Kley, G., Köcher, P., Brenneis, R.:* Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphordüngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung, Tagungsband Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall, Symposium am Umweltbundesamt, 2003
- [93] *Burgbacher, C.:* Klärschlammvergasung - Kläranlage Balingen, Bayrisches Landesamt für Umwelt: Neue Entsorgungswege für den bayrischen Klärschlamm - Technische Möglichkeiten und Erfahrungsberichte, Augsburg 2006
- [94] *Rudloff M.:* Biomass-To-Liquids (BTL) from the Carbo-V<sup>®</sup> Process: Technology and the latest developments, Tagungsband Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rom 2004
- [95] *Lundtorp, K.:* Up-draft Gasification - a Status on the Harboøre Technology, Tagungsband der Veranstaltung Strom und Wärme aus biogenen Festbrennstoffen, VDI-Berichtsnummer 2044, VDI Verlag, Düsseldorf 2008



