

**Weiterentwicklung und Erprobung eines
semikontinuierlichen Online-Verfahrens zur
Bestimmung von Teerkonzentrationen in
Biomassevergasungsprozessen**

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
Andreas Gredinger
aus Stuttgart

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 2018

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart

2018

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart. Mein besonderer Dank gilt hierbei dem Institutsleiter, Herr Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht, für die wissenschaftlicher Betreuung und die Übernahme des Hauptberichts. Für die Übernahme des Mitberichts möchte ich mich zudem bei Herr Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl bedanken.

Die vielen Jahre Instituts- und Forschungsarbeit und das Erreichen der Promotion wären aber ohne meine zahlreichen Kollegen nicht möglich gewesen. Dabei gilt mein ausdrücklicher Dank zuerst meinen Abteilungsleitern der Abteilung Dezentrale Energieumwandlung (DEU): Herr Dipl.-Ing. Mariusz Zieba für die Anstellung am Institut, und den Herren Dipl.-Ing. Heiko Dieter und Dipl.-Ing. Reinhold Spörl für die entspannte Vertragssituation und die Möglichkeit, meine experimentelle Forschung und die Entwicklungsarbeiten auch nach Ablauf des ursprünglichen Projekts noch weiterführen zu können.

Die familiäre Atmosphäre in der Abteilung war vor allem auch bei Rückschlägen in der Anfangszeit immer Motivation für mich, das Ziel der Promotion nicht aufzugeben. Namentlich erwähnen möchte ich dabei die Kollegen aus der Vergasungsgruppe: Nina Armbrust, Marcel Beirow, Selina Hafner, Craig Hawthorne, Norman Poboß, Max Schmid, Daniel Schweitzer und Gebhard Waizmann. Weiter danken möchte ich Theodor Beisheim für viereinhalb Jahre guter Kollegialität im Büro und die vielen Diskussionen auch zu Themen außerhalb des Fachbereichs. Nicht unerwähnt sollen an dieser Stelle auch die Kollegen Gerrit Hofbauer, Heiko Holz, Matthias Hornberger und Henning Luhmann bleiben. Hilfreich in (elektro)technischen Fragestellungen waren auch immer Marc Hein, Carola Lepski und Vladimir Stack Lara.

Zum Gelingen der Arbeit trug aber auch wesentlich die Unterstützung der *Ratfish Analysensysteme GmbH* und dort vor allem des Geschäftsführers Herr Gernot Heiler bei. Ohne seinen unermüdlichen Einsatz, auch in schwierigen Projektzeiten, wäre

die Realisierung des Messgeräts und damit das Beenden der Arbeit nicht möglich gewesen. Dies werde ich niemals vergessen!

Meinen Studenten Dennis Hummel, Moritz Ott, Daniel Redl, Georg Rumpel und Uwe Schmid danke ich für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten. Sie waren mir eine unersetzliche Hilfe.

Darüber hinaus standen das Sekretariat um Ursula Docter, Renate Klein, Beate Koch, Antje Radszuweit und Marja Steinlechner, das IFK-Labor unter der Leitung von Wolfgang Roß, sowie die IFK-Werkstatt um Ralf Nollert und Thomas Froschmeier immer hilfestellend zur Verfügung.

Weiter bedanke ich mich bei meinem Vater Franz Gredinger, für die sprachliche Korrektur des Manuskripts, sowie bei Daniel Schweitzer, Theodor Beisheim und Norman Poboß für die wertvollen Hinweise bei der inhaltlichen Fertigstellung.

Abschließend möchte ich mich ausdrücklich bei meiner Familie, nämlich meiner Mutter Elvira Gredinger, meinem Vater Franz Gredinger, meinem Bruder Martin Gredinger und meiner Schwägerin Tamara Gredinger, aber auch bei meinen zahlreichen Freunden für die endlose Geduld mit meiner durch die regelmäßigen Rückschläge hervorgerufenen schlechten Laune und das dafür aufgebrachte Verständnis bedanken. Meiner Freundin Aida Masumi danke ich zudem für das Ertragen meiner regelmäßigen, unaufgefordert vorgetragenen Fortschrittsberichte und Zeitplananpassungen bei der Erstellung der schriftlichen Ausarbeitung der Arbeit. Ihre Geduld gab mir jederzeit zusätzliche Motivation für die Fertigstellung der Dissertation.

Stuttgart, September 2017

Andreas Gredinger

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	x
Kurzfassung	xvi
Abstract	xix
1 Einleitung	1
1.1 Herausforderungen der Teermessung und Motivation der Arbeit	2
1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung	5
1.3 Methodik und bereits veröffentlichte Ergebnisse	5
2 Grundlagen der Teerbildung, Teerdefinition und Teerkonzentrationsbestimmung	7
2.1 Bildung und Struktur der Biomasse	7
2.2 Biomassevergasung, Teerbildung, Teerdefinition und Eigenschaften . . .	11
2.2.1 Die Biomassevergasung	11
2.2.2 Teerbildung bei der Biomassevergasung	13
2.2.3 Definition und Eigenschaften von Teeren	16
2.2.4 Beispielhafte Teerkonzentrationen	18
2.2.5 Klassifizierung von Teeren	20
2.3 Probenahme- und Analyseverfahren zur Bestimmung von Teerkonzentrationen	22
2.3.1 Nasschemische Verfahren - Das <i>Tar Protocol</i>	23
2.3.2 Online-Verfahren	27

2.4	Nachteile bisheriger etablierter Teeranalyseverfahren und Anforderungen an eine optimierte Teermessmethode	27
3	Das semikontinuierliche Online-Teermessverfahren	31
3.1	Grundprinzip der Messmethode	31
3.2	Historie des Messverfahrens	33
3.3	Weiterentwicklung des Messverfahrens	35
3.3.1	Die beheizte Analytik	36
3.3.2	Funktionsprinzip eines Flammenionisationsdetektors	38
3.3.3	Der Teerkondensatabscheider	43
3.3.4	Elektronik und Betriebssoftware	46
4	Inbetriebnahme und Genauigkeit des Online-Verfahrens	47
4.1	Signalauswertung und Kalibrierung	47
4.2	Genauigkeit, Wiederholbarkeit, Nachweisgrenzen und Responsefaktoren	49
4.3	Einfluss der Messgeräteelektrodenparameter auf die Detektorgenauigkeit .	54
4.3.1	Ofen- und Detektortemperatur	54
4.3.2	Wasserstoff- und Brennluftdruck	55
4.3.3	Trag- und Spülgasvordruck	57
4.3.4	Bypass- und Probeschleifendruck	59
4.3.5	Probenahme- und -analysezeiten	60
4.4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Messgeräteelektrodenparameter	61
5	Auswahl des Teerkondensatabscheiders	63
5.1	Erzeugung von Testgasen mit kondensierbaren Kohlenwasserstoffen . .	64
5.2	Mögliche Teerkondensatabscheidematerialien und ihre Eigenschaften . .	65
5.3	Abscheideverhalten vorausgewählter Materialien im Messverfahren . . .	70
5.3.1	Abscheideverhalten bei Verwendung von Einzelteersubstanzen .	70
5.3.2	Abscheideverhalten bei Verwendung von Produktgas	76
5.3.3	Einfluss der Teerkondensatabscheideraufbereitung	81
5.3.4	Verbesserung des Abscheideverhaltens durch Optimierung von Messgeräteelektrodenparametern	83
5.3.5	Variation der Teersubstanzkonzentrationen	84
5.3.6	Variation der Abscheidetemperatur	86
5.4	Einfluss von Produktgaswasserstoff und Produktgaswasserdampf	88
5.4.1	Einfluss der Produktgaswasserstoffkonzentration	89

5.4.2	Einfluss der Produktgaswasserdampfkonzentration	92
5.5	Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Teerkondensatabscheiderauswahl	95
6	Experimentelle Vergleichsmessungen mit dem <i>Tar Protocol</i>	97
6.1	Die Technikumsanlage	98
6.2	Vergleichsmessungen in einer Luftvergasung	100
6.2.1	Versuchsplan und Versuchsdurchführung	100
6.2.2	Ergebnisse und Interpretation der Vergleichsmessungen	103
6.3	Vergleichsmessungen in einer Wasserdampfvergasung	110
6.3.1	Versuchsplan und Versuchsdurchführung	110
6.3.2	Ergebnisse und Interpretation der Vergleichsmessungen	111
6.4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Vergleichsmessungen	118
7	Anwendung des Online-Verfahrens zur Optimierung eines Biomasse-	
	vergasers	121
7.1	Der 2,8 MW _{th} -CIUDEN-Wirbelschichtvergasers	122
7.2	Teerkonzentrationen im Auslegungsfall	124
7.3	Optimierung der Vergaserbetriebsparameter	126
7.3.1	Variation der Luftzahl	126
7.3.2	Variation der Dosierstelle	128
7.3.3	Variation der thermischen Leistung	130
7.3.4	Luftstufung	132
7.4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Anwendung des Online-Verfahrens	135
8	Zusammenfassung und Ausblick	139
8.1	Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten	139
8.2	Ausblick und mögliche weitere Optimierungen des Online-Messverfahrens	141
A	Ausgewählte Teersubstanzen und ihre chemischen Eigenschaften	143
B	Weitere Messtechnik, Kalibrier- und Testgase	149
C	Daten, Zahlenwerte und Beispiele	153
D	Messgerät, Messgerätefirmware und Betriebssoftware (GUI)	173
	Literaturverzeichnis	183

Symbolverzeichnis

Formelzeichen lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A_i	pA	FID-Flächensignal der Substanz i
A_{ref}	pA	FID-Flächensignal der Referenzsubstanz
c_i	g m^{-3}	Massenkonzentration der Komponente i
$f_{c,i}$	–	kohlenstoffbezogener Kalibrierfaktor der Komponente i
H_u	MJ kg^{-1}	(unterer) Heizwert
M	kg	Masse
\tilde{M}	g mol^{-1}	Molare Masse
n	–	Luftzahl
N	–	Anzahl (Messzyklen)
p	mbar	Druck
P	MW	Leistung
RF	–	Responsefaktor
S_i	pA	FID-Signal der Substanz i
S_{ref}	pA	FID-Signal der Referenzsubstanz
t	s	(Betriebs)Zeit
T	K	Temperatur
u_o	m s^{-1}	Leerrohrgeschwindigkeit (in einer Wirbelschicht)
V	m^3	Volumen
x_i	kg kg^{-1}	Masseanteil der Komponente i
$x_{C,i}$	kg kg^{-1}	Kohlenstoffmasseanteil der Komponente i
y_i	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	Volumenanteil der Komponente i

Formelzeichen griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
Δ	–	Differenz
ϑ	°C	Temperatur
ξ	–	Verhältnis
ρ	kg m ⁻³	Dichte
ρ_i	kg m ⁻³	Dichte der Komponente i
σ	–	Standardabweichung
X	mol mol ⁻¹	Molanteil

Indizes

Abkürzung	Bedeutung
Analyse	Analysephase des Messgeräts
Br	Brennstoff
Bypass	Produktgasbypass im Messgerät
C	(in Kohlenwasserstoffen organisch gebundener) Kohlenstoff
Filter	Kondensatabscheider des Messgeräts
Ga	Vergaser (engl.: Gasifier)
gas	bei Umgebungsbedingungen permanent gasförmig (in dieser Arbeit C ₁ bis C ₆)
GKWS	Gesamtkohlenwasserstoff
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser(dampf)
i.N.	im Normzustand ($T = 273,15\text{ K}$ und $p = 1,01325\text{ bar}$)
i.R.	im Rohzustand
Kal	Kalibrierung bzw. Kalibriergas
KWS	Kohlenwasserstoff(e)
laden	Ladephase des Messgeräts

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Abkürzung	Bedeutung
Luft	Umgebungsluft / Brennluft
Messwert	Mit dem Online-Teermessgerät oder einem anderen Messgerät ermittelter Messwert/Rohwert
N ₂	Stickstoff
PS	Probeschleife im Messgerät
ref	Referenz(substanz)
S/C	Wasserdampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis (engl.: Steam-to-Carbon)
Schmelz	Schmelzpunkt
Siede	Siedepunkt
Spritze	Spritze in der Spritzenpumpe des Testgasgenerators
spülen	Spülzeit des Messgeräts
stp	im Normzustand ($T = 273,15\text{ K}$ und $p = 1,01325\text{ bar}$) (engl.: standard temperature and pressure)
Teer	Teer bzw. Teersubstanz(en) nach Definition in Kapitel 2.2.3
Testgas	Prüf- bzw. Testgas
th	thermisch
TS	Teersubstanz
waf	im wasser- und aschefreien Zustand
wf	im wasserfreien Zustand
Zyklus	Messzyklus des Messgeräts

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
BFB	stationäre Wirbelschicht (engl.: Bubbling Fluidized Bed)
Br	Brennstoff
BTG	Biomass Technology Group BV
BTX	Aromatengruppe um Benzol, Toluol und Xylol
CAS	Chemical Abstracts Service

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Abkürzung	Bedeutung
	(Unterabteilung der American Chemical Society)
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CEN	Europäisches Komitee für Normung (franz.: Comité Européen de Normalisation)
CIUDEN	Fundación Ciudad de la Energía
DEMITAR	Development and Market Implementation of TAR analyzers
DFB	Dual zirkulierende Wirbelschicht (engl.: Dual Fluidized Bed)
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
EPA	Environmental Protection Agency
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GC-FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
GKWS	Gesamtkohlenwasserstoff
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: High Performance Liquid Chromatography)
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
IMR-MS	Ionenmolekülreaktion-Massenstektrometer
IT	Informationstechnik
IVD	Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (Vorgängerbezeichnung des IFK)
k.A.	keine Angabe(n)
KIC	Knowledge Innovation Community
KTH	Königliche Technische Hochschule (schwed.: Kungliga Tekniska Högskolan)
KWS	Kohlenwasserstoff(e) (alle denkbaren Formen, ausgehend von C ₁)
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
Ma.-%	Massenprozent
MBMS	Molecular-Beam Mass Spectrometer
MCU	Mikrocontroller
MFC	Massendurchflussregler (engl.: Mass Flow Controller)
n.b.	nicht bestimmbar (unterhalb der Bestimmungsgrenze)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Abkürzung	Bedeutung
NDIR	Nichtdispersive Infrarotabsorption
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAS	polyzyklische aromatische Substanzen
PID	Photoionisationsdetektor
PS	Probeschleife(n)
R&I	Rohrleitung und Instrumente
SD-Karte	sichere digitale Speicherkarte (engl.: Secure Digital Memory Card)
SER	sorptionsunterstützte Reformierung (engl.: Sorption Enhanced Reforming)
SPA	Solid Phase Adsorption
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
TDLAS	Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden (engl.: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOFMS	Time-of-flight Massenspektrometer
TS	Teersubstanz
TU	Technische Universität
Uni	Universität
USB	serielles Bussystem (engl.: Universal Serial Bus)
UV	Ultraviolett
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VOC	Volatile organic carbon (flüchtige Kohlenwasserstoffe)
Vol.-%	Volumenprozent
VUV	Vakuum-Ultraviolett
XML	Erweiterbare Auszeichnungssprache (engl.: Extensible Markup Language)

Kurzfassung

Die sogenannten *Teere* zählen nach wie vor zu einem der Hauptprobleme bei der Vergasung von Biomassen. Vor allem ihre aufwändige messtechnische Bestimmung mit heute gängigen Adsorptionsverfahren, die nur eine zeitlich verzögerte Angabe eines Mittelwerts über einen bestimmten Zeitraum zulassen, ist ein Grund für das Fehlen der routinemäßigen Bestimmung ihrer Konzentration in Vergasungsprozessen. Folglich gilt auch der Mangel an entsprechend verfügbarer instrumenteller Analytik noch heute als eine Ursache dafür, dass (industrielle) Vergasungsprojekte scheitern.

Im Rahmen der Bemühungen, diese Lücke in der Gasmesstechnik zu schließen und eine Alternative zu den konventionellen Adsorptionsverfahren zu schaffen, wurde in der Vergangenheit am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart ein Prototyp eines Online-Teermessgeräts entworfen, welches in dieser Arbeit bis hin zur Marktreife weiterentwickelt und umfassend erprobt wird. Es basiert auf einem Differenzmessverfahren, in dem die *Teere* auf einem entsprechenden Kondensatabscheider von den *permanent gasförmigen* Kohlenwasserstoffen des Produktgases getrennt werden. Als Kohlenwasserstoffdetektor wird ein FID eingesetzt.

Zuerst werden die gegenüber der Vorgängerversion des Prototyps realisierten notwendigen technischen Änderungen des Messgeräts und die Weiterentwicklungen seiner zugrundeliegenden Analytik beschrieben. Die durchgeführten Untersuchungen der Genauigkeit des verwendeten, neu entwickelten Detektors und der Wiederholbarkeit der Ergebnisse einzelner Messzyklen zeigen in einer beispielhaften Messreihe Abweichungen vom Mittelwert der Messwerte von unter 1 %. Die Nachweisgrenze der Teerkonzentrationen liegt, abhängig vom ausgewählten Messbereich, bei $50 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$, $250 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ oder $500 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$. Sie ist dabei aber jeweils unabhängig vom Kohlenwasserstoffgehalt des zu untersuchenden Gases. Die Einflüsse verschiedener Messgerätebetriebsparameter auf die Detektorempfindlichkeit werden ebenfalls gezeigt und optimale Betriebseinstellungen angegeben.

Bei der Ermittlung eines optimalen Teerkondensatabscheiders für die Trennung der

Kohlenwasserstoffe an der Grenze der Teerdefinition (Differenzmessung) zeigt sich, dass inerte Kondensatfallen nicht ausreichen, um *leichte* Kohlenwasserstoffe, wie bspw. BTX, vom restlichen Produktgas zu trennen. Als Lösung wird auf adsorptive Materialien zurückgegriffen. Als vielversprechendste Materialien erweisen sich dabei natürlich vorkommende (Schicht)silikate. Sie adsorbieren in einem großen Konzentrationsbereich alle Teersubstanzen mit Ausnahme von Toluol komplett, lassen aber *permanent gasförmige* KWS vollständig passieren. Bei Toluol und Benzol findet dagegen jeweils eine Teiladsorption statt. Bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen zeigte sich aber, dass sich die Teiladsorption der beiden Substanzen gegenseitig ausgleicht und somit die Angabe einer Teerkonzentration an der als Teer definierten Kohlenwasserstoffgrenze (zwischen Benzol und Toluol) grundsätzlich möglich ist.

Die Durchführung von Vergleichsmessungen mit dem standardisierten, konventionellen *Tar Protocol* bestätigen die zuvor in Laborumgebung gewonnenen Erkenntnisse. So liegen die Abweichungen der Ergebnisse der Teermessungen bzw. Teeranalysen des Online-Teermessgeräts und der GC-FID-Analysen des *Tar Protocol* sowohl in Produktgasen einer Luftvergasung als auch (mit Korrekturen um den Wasserstoff- und Wasserdampfeinfluss auf das Messverfahren) einer Wasserdampfvergasung in einem Band von $\pm 20\%$. Die absoluten Abweichungen liegen dabei immer unter der Marke von $2,5 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$.

Die Messzykluszeit von 60-90 Sekunden und die direkte Gasanalyse sowie Ausgabe der Messwerte erlaubt im Gegensatz zu konventionellen Teermessmethoden die unmittelbare Überwachung der Gesamtteerkonzentration eines Vergasungsprozesses. Im Falle von auftretenden Teerspitzen oder ähnlichen Ereignissen ist dann ein schnelles Eingreifen in die Prozessführung möglich. Der demonstrative Einsatz des weiterentwickelten Messgeräts an einem semiindustriellen Vergaser zur Ermittlung optimierter Vergaserbetriebsparameter mit dem Ziel einer minimierten Teerproduktion bestätigt abschließend die im Verlauf der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und getätigten Aussagen hinsichtlich eines instrumentellen Ersatzes konventioneller Teermessverfahren.

Abstract

Until today, the so-called *tars* are still one of the major drawbacks in gasification of biomass. One reason why their concentration in gasification processes is not determined on a continuous basis is their extensive, analytical determination with today's established adsorption methods. Furthermore, these methods permit only a time-delayed indication of an average value over a certain period of time. Consequently, the lack of appropriate and available instrumental analysis limits the feasibility of (industrial) gasification projects.

In order to close this gap in gas measurement technology and to provide an alternative to conventional adsorption methods, a prototype of an online measurement device was developed at the Institute of Combustion and Power Plant Technology of the University of Stuttgart in the past. In this work, the device is further developed and extensively tested to reach marketability. Its analytic is based on a differential measurement method, in which the *tars* are separated from the *gaseous* hydrocarbons of the producer gas on a suitable condensate separator. A FID is used as hydrocarbon detector.

Firstly, the necessary technical changes of the measurement device and the further developments of its underlying analytic are described. Investigations on the accuracy of the newly developed detector showed a good repeatability of the results of individual measurement cycles with deviations from their mean value of less than 1 %. The detection limit of the tar concentration is dependent on the selected measuring range and determined at $50 \text{ mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$, $250 \text{ mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ and $500 \text{ mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$. However, it is independent of the hydrocarbon concentration of the measured gas. The influences of different operational parameters of the measurement device on the sensitivity of the detector are also shown and ideal operational settings are specified.

As a further step, an optimum tar condensate separator for separation of the hydrocarbons at the molecular boundary of the tar definition (differential measurement) was identified. It is found that inert condensate traps are not sufficient to separate

light hydrocarbons, such as BTX, from the remaining producer gas stream. Therefore, adsorptive materials are used to solve this problem. The most promising materials are naturally occurring (layer) silicates. They adsorb, except for toluene, all tar substances completely in a large concentration range, but let gaseous hydrocarbons pass completely. The tar definition in this work is made at the molecular mass bigger than benzene, however, benzene is also partially adsorbed. Experiments showed, that the partial adsorption of toluene and benzene can balance each other at certain concentration ratios; thus permitting the measuring of the tar concentration according to the tar definition.

The conduction of comparative measurements with the standardized, conventional *Tar Protocol* confirms the findings obtained in the prior laboratory investigations. The results' deviations of the on-line measuring device and the GC-FID analyses of the *Tar Protocol* in producer gases of an air gasification are in the range of $\pm 20\%$. Same results (with corrections of the influence of hydrogen and vapor on the measuring method) were obtained in steam gasification. The absolute deviations never exceed the mark of $2.5 \text{ g}_C \text{ m}_{\text{stp}}^{-3}$.

The measurement cycle time of 60-90 seconds and the direct output of the measured values allow the direct monitoring of the total tar concentrations of a gasification process in the case of tar peaks occurrences or similar events. Therefore, a fast intervention in the process management is then possible. To complete the work, the further developed measurement device was demonstrated on a semi-industrial gasifier. Goal of the demonstration was the fast determination of optimized gasifier operational parameters with the aim of minimizing tar production. The results from the tests at IFK and the demonstration finally confirm the findings and statements gained and made during the course of the present work with regard to an instrumental replacement of conventional tar measurement methods.

Kapitel 1

Einleitung

Teere sind nicht erst seit der Vergasung von Kohle - und in den letzten Jahrzehnten auch vermehrt von Biomasse - im Bewusstsein der Menschheit. So belegen Funde von mit Teer und Pech versehenen Steinwerkzeugen ihre bewusste Verwendung schon am Ende des Mittelpleistozäns vor über 200.000 Jahren, und damit bereits vor der Entwicklung des Homo sapiens [116]. Im näheren Fokus der Wissenschaft stehen Teere allerdings erst seit Beginn der Industrialisierung. Mit der Destillation ölhaltiger Ausgangsstoffe und der immer weiter aufkommenden Nutzung auch kohlenwasserstoffhaltiger Feststoffe wurde zudem ihre analytische Bestimmung immer wichtiger [58, 59]. Verstärkt wurde dieser Effekt in den letzten Jahrzehnten durch das Wiederaufkommen der Vergasungsforschung im Rahmen der Bemühungen, Biomassen energietechnisch vielfältiger nutzbar zu machen. So führt der Einsatz von Biomassen und anderen fossilen Brennstoffen in Vergasungsprozessen im Vergleich zum Einsatz von Stein- oder Braunkohlen zur vermehrten und vor allem ungewollten Teerbildung [187].

Laut Duden [48] ist Teer ein *durch Schwelung, Verkokung oder Vergasung organischer Substanzen, z.B. Kohle, Holz, entstehender zähflüssiger, brauner bis tiefschwarzer, stechend riechender Stoff*. Das Wort Teer stammt aus dem Niederdeutschen *ter(e)* und bedeutete ursprünglich *der zum Baum Gehörende*. Bis heute gibt es allerdings weder in der Vergasungsforschung noch in der Vergasungsindustrie eine einheitliche Definition für den Begriff *Teer* [120, 187]. In den dort angesiedelten technischen Anwendungen wird er als das Kondensat bezeichnet, das man in den nachgeschalteten Anlagenteilen des Vergasers findet [164]. Vergleiche mit Definitionen, die Destillationsprodukte höher siedender Gemische von organischen Stoffen wie Pech, Bitumen oder Asphalt erklären, zeigen die Vielfalt der Ausdrücke, die für komplexe Gemische von oft unbekannter chemischer Zusammensetzung verwendet werden [134].

Im Grunde genommen enthalten bei der Vergasung entstehende Produktgase aber noch keinen Teer. Sie enthalten lediglich gasförmige Stoffe, die in ihrer Gesamtheit zu Teer kondensieren können, wenn sie weit genug abgekühlt werden [134]. Diese Kondensate bestehen aus einer Vielzahl an (meist (polyzyklisch) aromatischen) Kohlenwasserstoffen (PAK) [187], so dass der Begriff kondensierbare polyzyklische aromatische Substanzen (PAS) Teere im allgemeinen am besten beschreibt [185]. Diese PAS werden als Teer-vorläufer, Teersubstanzen, Teerkomponenten oder Teerbestandteile bezeichnet, nicht jedoch als Teer selbst [134]. Trotzdem wird für diese Substanzen in der Vergasungsforschung häufig vereinfachend der Begriff *Teer* verwendet [120]. Eine genaue Definition der Verwendung dieses Begriffs in dieser Arbeit folgt im Grundlagenkapitel 2.

Die Notwendigkeit der analytischen Bestimmung der Teersubstanzen ergibt sich durch die Schwierigkeiten, die die Präsenz dieser Substanzen im Produktgas hervorruft. So beinhalten die PAS einerseits noch chemisch gebundene Energie, die dem Produktgas meist irreversibel verloren geht. Andererseits kondensieren sie auf nachgeschalteten, kälteren Anlagenteilen und verursachen Verschmutzungen, die zu Leistungseinbußen oder auch kompletten Anlagenausfällen führen können [106]. Dementsprechend gilt es während der Prozessführung für die meisten nachgeschalteten Anlagenkomponenten, je nach Produktgasnutzung, entsprechende Teerkonzentrationsgrenzwerte einzuhalten [120]. Die möglichst vollkontinuierliche Erfassung der Teerkonzentrationen zur Überwachung und Optimierung von Vergasungsprozessen sowie deren nachgeschalteten Vergaseranlagenkomponenten ist daher eine elementare Voraussetzung für ihren effizienten und störungsfreien Betrieb. Sie gilt heutzutage als eine der größten technischen Hürden für den kommerziellen Durchbruch vor allem der Biomassevergasung [120].

1.1 Herausforderungen der Teermessung und Motivation der Arbeit

Trotz aller bisherigen Bemühungen stellt die Bestimmung von Teerkonzentrationen sowohl die Betreiber von Vergasungsanlagen als auch die Wissenschaft nach wie vor eine Vielzahl von Herausforderungen:

- Durch das Fehlen einer einheitlichen und allseits akzeptierten Teerdefinition ist oft nicht eindeutig, was genau als Teer verstanden wird, also welche Substanzen überhaupt erfasst werden sollen (und können).
- Es können grundsätzlich mehrere Tausend verschiedene PAS im Produktgas vor-

kommen [32]. Die meisten davon aber nur in sehr geringen Konzentrationen von teilweise nur wenigen $\text{mg m}_{\text{i,N.}}^{-3}$. Je nach Vergasungsverfahren entsteht auch immer ein unterschiedliches Gemisch an PAS. Die wenigen darin dominierenden Substanzen können aber über 90 Ma.-% der auftretenden Teere ausmachen. Die Bestimmung aller auftretenden PAS ist für eine ausreichend genaue Messung also nicht immer zwingend notwendig.

- Unklarheiten über den Umfang und die Auswahl der zu bestimmenden PAS beeinflussen zudem die Art und Weise, wie Teere nachgewiesen werden, was dann selbst bei identischer Probenahme- und Analysetechnik häufig zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann.
- Nicht automatisierte Verfahren können bei der Anwendung durch verschiedene Nutzer ebenso zu unterschiedlichen Ergebnissen führen [38] wie unterschiedliche Analysetechniken bei der Teerbestimmung aus derselben Probe.
- Da die meisten Analysegeräte für Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen arbeiten, die unterhalb der Taupunkttemperatur der Teersubstanzen liegen, können diese zwischen der Probenahme aus dem heißen Gasstrom und der Analyse kondensieren und dementsprechend das Ergebnis beeinflussen. Im schlimmsten Fall kondensieren die PAS im Analysegerät und verschmutzen dieses durch Ablagerungen irreversibel.
- Während für den Betrieb von Anlagen meist nur die Gesamtbeladung an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen von entscheidender Bedeutung ist, ist in der Forschung häufig auch die genaue Zusammensetzung der Teere von Interesse [126].
- Die Mehrzahl der in der Vergangenheit in Forschung und Industrie entwickelten Teerprobenahme- und -analyseverfahren arbeiten diskontinuierlich [51]. Ein zeitlich akzeptables Monitoring der im Prozess auftretenden Teersubstanzen und ihrer Konzentrationen (am besten in Echtzeit) ist damit nicht möglich. Dynamische Vorgänge in Vergasungsprozessen können nicht erfasst werden, da die Ergebnisse wegen der unabhängig voneinander stattfindenden Probenahme und Analyse oft erst Tage nach der Probenahme zur Verfügung stehen.
- Mit diskontinuierlichen Verfahren ist zudem die Untersuchung des Einflusses einzelner Vergaserbetriebsparameter auf die Teerbildung sehr aufwändig. Eine Optimierung von Anlagenkomponenten ist daher mit hohem zeitlichem sowie personalintensivem, und damit auch hohem finanziellem, Aufwand verbunden.

Erste Versuche, vergleichbare Teermess- bzw. Probenahme- und -analyseverfahren zu etablieren, wurden in der Vergangenheit bereits unternommen. Als Ergebnis entstand das *Tar Protocol* [38]: Eine auf Basis ähnlicher Ausgangsverfahren von verschiedenen europäischen Forschergruppen erarbeitete Vornorm zur diskontinuierlichen Probenahme von PAS in Lösemittel und nachfolgender Laboranalyse der Lösung mit einem gaschromatographischen und einem gravimetrischen Verfahren. Jedoch werden selbst hier durch die bei der Ausarbeitung teilnehmenden Institute und Forschungseinrichtungen in der Praxis unterschiedliche Aufbauten benutzt, die eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse erschweren [104]. Die Dauer der Probenahme und der nachfolgenden Probeaufbereitung und Analyse sowie der hohe Bedarf an Verbrauchsmitteln und speziell geschultem Personal bilden aber nur einen Teil der nicht gelösten Schwachstellen. So erlaubt die diskontinuierliche Methode kein zeitlich hoch aufgelöstes Monitoring der Teerkonzentrationen und damit nicht die Darstellung von Lastwechseln oder die Identifikation von Teerspitzen im Vergaserbetrieb, die oft schädlichere Auswirkungen auf die dem Vergaser nachgeschalteten Anlagenbereiche haben können, als ein durchschnittlich höherer, aber konstanter Teermassenstrom. Zwei mögliche, nicht miteinander vergleichbare Probeanalyseverfahren, die beide nicht die Gesamtheit der in der Vornorm als Teer definierten PAS erfassen, verhindern zudem die exakte Bestimmung aller im Produktgas vorhandenen Teerkomponenten und ihrer entsprechenden Konzentrationen. Aus all diesen Gründen wird auch heute noch, vor allem bei industriellen Vergasern, oft gänzlich auf eine umfassende Teermessung verzichtet.

Für die Beseitigung der genannten Herausforderungen der Teermessung und der Schwächen der bisherigen Messverfahren ist somit eine voll standardisierte, robuste, kontinuierlich arbeitende Messtechnik mit ausreichend hoher zeitlicher Auflösung notwendig. Deshalb wird seit geraumer Zeit an kontinuierlichen Online-Teermessverfahren gearbeitet, die die Nachteile bisher etablierter diskontinuierlicher Messverfahren überwinden sollen (siehe auch Kapitel 2.3.2). Zwar können auch mit all den bereits entwickelten Ansätzen noch keine Gesamtteerkonzentrationen ermittelt, aber die PAS je nach Verfahren einzeln oder in Gruppen (bspw. sortiert nach der Anzahl der aromatischen Ringe) oder aber auch nur einzelne Schlüsselkomponenten analytisch bestimmt werden [134].

Die Grundidee eines dieser Verfahren auf Basis einer Differenzmessung und drei erste Prototypen zur Entwicklung eines Messgeräts wurden bereits in der Vergangenheit an der Universität Stuttgart realisiert [126, 164]. Jedoch waren die für einen kommerziellen Erfolg der Messtechnik aber zwingend notwendigen technischen Weiterentwicklungen vor Beginn dieser Arbeit ebenso wie der Einfluss verschiedener Betriebsparameter der

Messtechnik und verschiedener Produktgas- und Teerzusammensetzungen in Zusammenhang mit der Auswahl geeigneter *Teerfallenmaterialien* für die zugrundeliegende Differenzmessung auf die Genauigkeit der Messergebnisse noch zu bestimmen.

1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, das Messverfahren auf Basis der bereits existierenden Prototypen in eine Vorserienversion und damit zu einem voll vermarktbareren Produkt weiterzuentwickeln. Die Vorserienversion soll sowohl software- als auch hardwareseitig sämtliche technischen Lösungen der zu kommerzialisierenden Version beinhalten und darüber hinaus eine im Vergleich zu den bisherigen Prototypen verbesserte Messgüte aufweisen. Im besten Fall kann sie die etablierten diskontinuierlichen Messverfahren ersetzen. Als Aufgaben lassen sich daraus folgende Punkte ableiten, die in den bisherigen Prototypen besondere Schwachstellen zeigten, bzw. in den bisherigen Arbeiten nicht im Fokus standen:

1. Eine Optimierung der Gaswegverschaltung im analytischen Bereich des Messgeräts, um eine Verlängerung der sehr kurzen Wartungsintervalle zu erreichen.
2. Eine Verkürzung der Analysezeit eines Messzyklus und eine Verlängerung der Standzeit des im Messgerät verwendeten *Teerfallenmaterials* auf über mehrere Stunden, um die Messergebnisse zeitlich höher aufzulösen und den Betrieb des Messgeräts automatisierter zu gestalten.
3. Die (experimentelle) Auswahl eines optimalen *Teerfallenmaterials* bzw. *Teerkondensatabscheiders* für die Trennung der Kohlenwasserstoffe an der in dieser Arbeit getroffenen und sich immer weiter durchsetzenden Teerdefinition.
4. Die Durchführung von Vergleichsmessungen mit dem *Tar Protocol*. Dabei sollen die Abweichungen in den ermittelten Messwerten durch die Teerzusammensetzung und die beiden unterschiedlichen Analyseverfahren erklärt werden können.
5. Die Demonstration der Vorserienversion an einem industriellen Vergaser.

1.3 Methodik und bereits veröffentlichte Ergebnisse

Entsprechend der Zielsetzung und Aufgabenstellung ergibt sich die folgende Methodik dieser Arbeit: Kapitel 2 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Grundlagen der Vergasung und die Bildung von Teersubstanzen, die für den experimentellen

Teil dieser Arbeit festgelegte Teerdefinition und alternative Teermessverfahren. Kapitel 3 beschreibt das in dieser Arbeit verwendete Teermessverfahren und die für die Realisierung des verwendeten Prototyps durchgeführten Weiterentwicklungen. Danach folgen die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten. Dabei wird die Inbetriebnahme und grundsätzliche Genauigkeit des weiterentwickelten Prototyps und des darin verwendeten Detektors sowie die Wiederholbarkeit der Ergebnisse in Kapitel 4 dargestellt. Die Auswahl eines optimalen *Teerfallenmaterials* für die dem Messprinzip zugrundeliegende Differenzmessung schließt sich in Kapitel 5 an. Auf der Basis dieser in Laborumgebung ermittelten Erfahrungen wurden optimale Messgeräteeinstellungen festgelegt, die für die Vergleichsmessungen der Messtechnik mit dem *Tar Protocol* verwendet und welche an einem Technikumsvergaser durchgeführt wurden und in Kapitel 6 dargestellt sind. Die Demonstration der weiterentwickelten Messtechnik an einem semi-industriellen Vergaser in Kapitel 7 und die Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse sowie ein Ausblick in Kapitel 8 schließen diese Arbeit ab.

Die technische Weiterentwicklung der Hard- und Software fand in enger Abstimmung und in mehreren Iterationsschritten mit dem Industriepartner *Ratfisch Analysensysteme GmbH* statt. Die Versuchsplanung, sämtliche experimentellen Untersuchungen, ferner die Auswertung und Evaluation der Ergebnisse, wurden mit Ausnahme der Messgerätedemonstration in Kapitel 7 vom Autor dieser Arbeit vorbereitet und durchgeführt. Je nach Umfang der Arbeiten halfen auch Kollegen der Abteilung DEU des IFK sowie vom Autor betreute Studenten im Rahmen verschiedenster studentischer Arbeiten [86, 144, 151, 153, 156] beim Betrieb der Versuchsanlagen und der Aufbereitung der gewonnenen Daten mit. Der Vergaserbetrieb während der Messgerätedemonstration in Kapitel 7 wurde vom CIUDEN organisiert. Die Online-Teermessung mitsamt ihrer Auswertung und Evaluation wurde aber wiederum vom Autor dieser Arbeit durchgeführt. Die Zwischenschritte der in dieser Arbeit vorgenommenen Weiterentwicklung des Messgeräts (Hard- und Software) wurden vom Autor bereits auf Konferenzen vorgestellt [70, 71]. Ein Auszug der Ergebnisse zur *Teerfallenmaterialauswahl* findet sich zudem in den Konferenzbeiträgen [72, 74] und im Fachzeitschriftenbeitrag [73]. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse der Vergleichsmessungen der Luftvergasung bereits im Konferenzbeitrag [75] und in der Fachpublikation [76] veröffentlicht. Die Demonstration des Messgeräts an einem semi-industriellen Vergaser in einer weiteren Journalpublikation war bei Abgabe der Dissertation vom Autor in Vorbereitung. Alle hier aufgeführten Veröffentlichungen wurden vom Autor ausgearbeitet, dokumentiert und eingereicht.

Kapitel 2

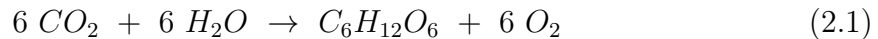
Grundlagen der Teerbildung, Teerdefinition und Teerkonzentrationsbestimmung

Als Ausgangspunkt der Arbeit wird in diesem Kapitel ein Überblick über die Bildung und die grundlegenden Eigenschaften von Biomassen gegeben. Dieser erfolgt überwiegend am Beispiel von Holz. Danach werden die wichtigsten Verfahrensschritte bei der Vergasung von Biomassen beschrieben. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Teerbildung. Für detailliertere Informationen zur Bildung und Vergasung von Biomasse sei an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur verwiesen. Weiter wird in diesem Kapitel definiert, welche der bei der Vergasung auftretenden PAS in dieser Arbeit als Teere angesehen werden. Als dritter Teil der Grundlagen werden dann die verschiedenen bisherigen Ansätze der Teermessung vorgestellt und eine Abgrenzung zu der in dieser Arbeit weiterentwickelten Methode vorgenommen.

2.1 Bildung und Struktur der Biomasse

Die verschiedenen konventionellen Biomassen, wie bspw. verschiedene Laubhölzer, unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung oft nur geringfügig [54, 95, 111, 147]. Ausgangspunkt ihrer Bildung ist im Allgemeinen die Photosynthese, bei der aus dem Kohlendioxid der Luft zusammen mit Wasser und unter Zufuhr von Licht unter Freisetzung von Sauerstoff das Monosaccharid Glucose entsteht. Die dabei ablaufende

chemische Reaktion ist in Gleichung 2.1 dargestellt:



Die entstehende Glucose ist dann der Ausgangspunkt für die Bildung der makromolekularen Strukturen der Biomasse. Es wird bereits hier deutlich, dass diese überwiegend aus den Hauptelementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen [95].

Bei der Betrachtung der Heizwerte und Kurz- und Elementaranalysen von unterschiedlichen Biomassen fällt zudem auf, dass ihre chemischen Elementarzusammensetzungen in trockenem und aschefreiem Bezugszustand zwar schon erkennbare Abweichungen aufweisen, die Werte aber im Vergleich zu bspw. einer Steinkohle trotzdem noch sehr ähnlich sind. Größere Abweichungen zwischen den verschiedenen Biomassen ergeben sich nur bei Nebenelementen wie zum Beispiel Stickstoff, Schwefel, Chlor oder dem Aschegehalt. Tabelle 2.1 gibt einen beispielhaften Überblick über die chemische Elementarzusammensetzung verschiedener Biomassen und den Vergleich mit Steinkohle.

Tabelle 2.1: Heizwerte und Zusammensetzung verschiedener Brennstoffe; Analyse der Holzpellets aus dieser Arbeit

Bestandteil	Einheit	Holz- pellets	Stroh	Klär- schlamm	Stein- kohle
Quelle			[155]	[157]	[15]
H _u	MJ kg _{i.R.} ⁻¹	17,1	14,8	9,2	26,2
Wasser	Ma.-% _{i.R.}	4,69	10,8	7,80	9,40
Flüchtige	Ma.-% _{waf}	81,48	80,57	47,8	40,27
Fixed-C *	Ma.-% _{waf}	18,52	19,43	52,2	59,73
Asche	Ma.-% _{wf}	0,46	5,94	47,5	9,61
C	Ma.-% _{waf}	50,4	49,5	48,8	80,3
H	Ma.-% _{waf}	7,80	6,35	7,40	5,29
N	Ma.-% _{waf}	n.b.	0,87	7,10	1,91
S	Ma.-% _{waf}	n.b.	0,17	2,30	0,61
Cl	Ma.-% _{waf}	n.b.	0,48	0,20	k.A.
O *	Ma.-% _{waf}	41,80	42,63	34,2	11,89

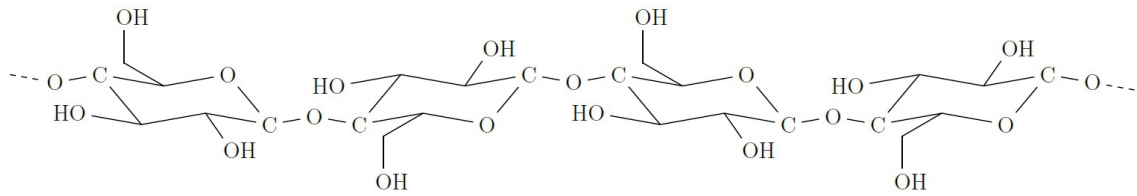
* Berechnet aus der Differenz zur Gesamtsumme 100 Ma.-%_{waf}.

Den im Vergleich zur Elementarzusammensetzung weitaus größeren Einfluss auf die Teerbildung bei der Vergasung hat aber die makromolekulare Zusammensetzung der Biomasse [53]. Die bei der Bildung der (konventionellen) Biomassen durch die Photosynthese gebildete Glucose polymerisiert zunächst weiter zu einer Vielzahl an Polysacchariden. Die drei dabei am häufigsten vorkommenden Polysaccharide sind die Biopolymere Cellulose, verschiedene Hemicellulosen und Lignin [95]. Ihre Strukturformeln sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Beispielhafte makromolekulare Zusammensetzungen verschiedener Biomassen zeigt zudem Tabelle 2.2.

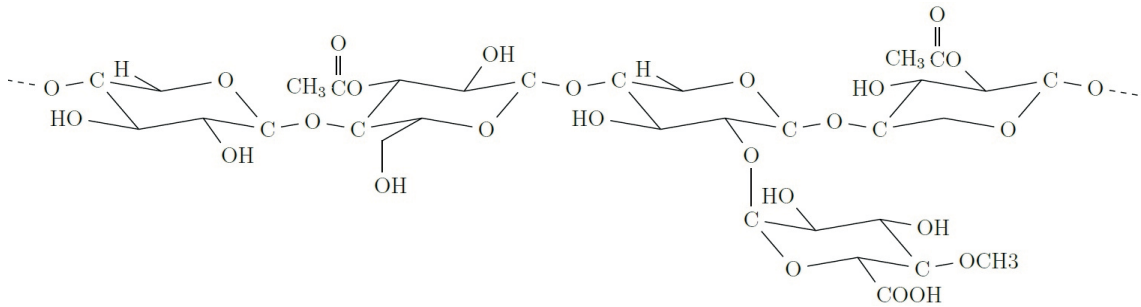
Tabelle 2.2: Anteile makromolekularer Struktur verschiedener Biomassen; alle Angaben in Ma.-%; Werte zusammengefasst aus den Übersichten in [95, 100, 169]

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Asche
Nadelhölzer	40 - 48	19 - 25	26 - 31	0 - 1
Laubhölzer	35 - 48	18 - 30	22 - 26	0 - 2
Halmgüter	23 - 43	14 - 34	11 - 19	2 - 11

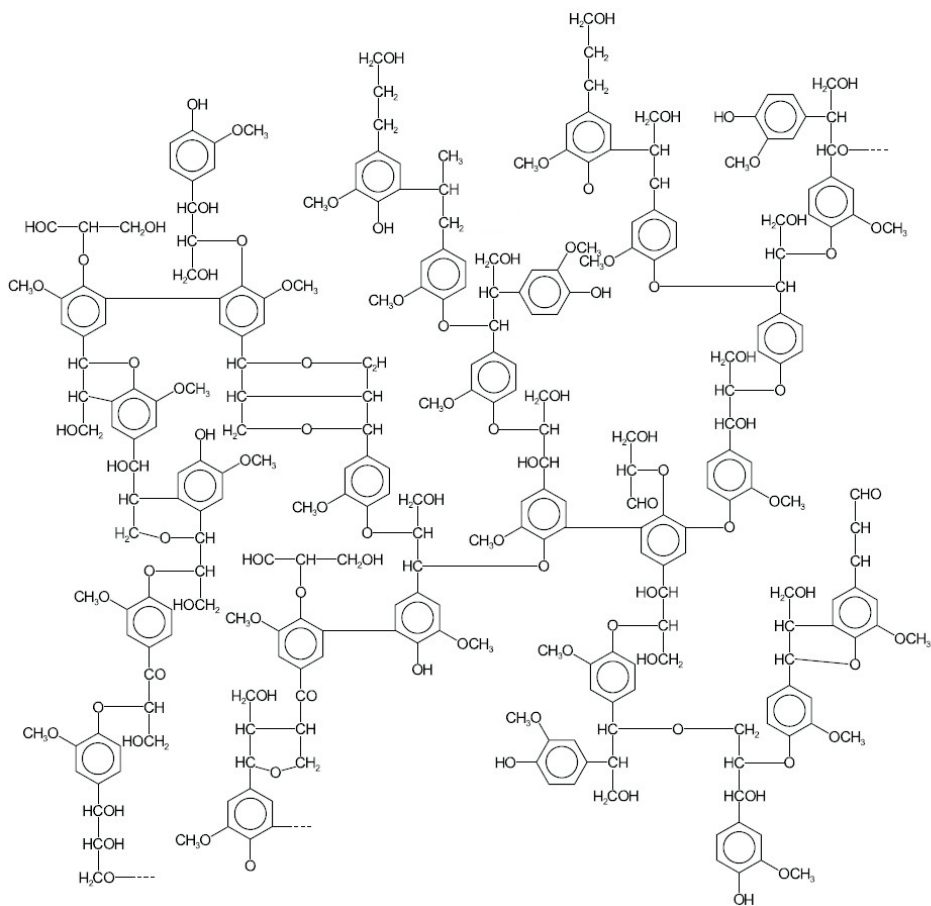
Sowohl Cellulose, Hemicellulose als auch Lignin bestehen ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Cellulose, als Hauptgerüst der Zellwand, besteht dabei aus bis zu 14.000 linear verknüpften Glucosemolekülen [95]. Die Hemicellulose besitzt eine ähnliche Struktur wie die Cellulose, mit 50 bis 300 polymerisierten Glucosemolekülen aber deutlich kürzere Polymerketten [169]. Zudem enthält Hemicellulose auch noch andere monosaccharidische, nicht glucosehaltige Derivate. Aromatische Strukturen können in Cellulosen und Hemicellulosen keine nachgewiesen werden. Lignin hingegen ist ein stark vernetztes dreidimensionales aromatisches Makromolekül aus Phenylpropanderivaten. Es dient in der Biomasse als Verbindungselement des cellulosischen Gewebes und ist zudem für die Verholzung der Zellwand verantwortlich; dementsprechend ist der Ligninanteil bei holzartigen Biomassen höher als bspw. bei Halmgütern (vgl. Tabelle 2.2). Ein Grundbaustein ist der Benzolring, der bei der Vergasung auch einen bedeutenden Einfluss auf die Teerbildung hat. Polyaromaten finden sich in der Ligninstruktur aber, anders als bei Kohlen, keine [100]. Der Anteil mineralischer Bestandteile der meisten Laub- und Nadelhölzer liegt bei unter 1 % (vgl. Tabellen 2.1 und 2.2). Er befindet sich größtenteils in der Rinde. Halmgutartige Biomassen besitzen höhere Aschegehalte als Holz und zudem deutlich mehr Chlor, das bei der Vergasung zur Bildung von Dioxinen und Furanen führen kann [114, 193].



(a) Cellulose



(b) Hemicellulose (am Beispiel Xylan)



(c) Lignin

Abbildung 2.1: Makromolekularer Aufbau der Biomassebestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin; Darstellungen übernommen aus [4, 30, 67, 92, 140, 147]

2.2 Biomassevergasung, Teerbildung, Teerdefinition und Eigenschaften

Unabhängig von der Art und Weise des genau verwendeten Prozesses wird die im vorhergehenden Unterkapitel beschriebene Struktur der Biomasse bei ihrer Vergasung aufgebrochen. Die Betrachtung der beschriebenen Moleküle (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) zeigt bereits, dass diese bei Erwärmung unter Sauerstoffmangel zu einer Vielzahl an kohlenwasserstoffhaltigen Zwischen- und Endprodukten zerfallen und reagieren können. Die folgenden Unterkapitel beschäftigen sich nun zusammenfassend mit den Umwandlungsvorgängen der Biomassevergasung sowie der dabei ablaufenden Teerbildung. Es folgen eine für diese Arbeit gültige Teerdefinition und mögliche Klassifizierungen verschiedener Teersubstanzen (PAS).

2.2.1 Die Biomassevergasung

Unabhängig vom jeweils verwendeten Prozess und Verfahren findet bei der thermochemischen Vergasung der Biomasse eine Zersetzung der organischen Brennstoffstruktur statt. Unter Wärmeeinfluss werden die Cellulose, Hemicellulose und das Lignin aufgespalten und mit einem Vergasungsmittel (Oxidationsmittel) zur Reaktion gebracht. Dieser Umwandlungsprozess läuft in vier Stufen ab [11, 82, 95, 106, 128]. Die einzelnen Schritte können sich je nach Vergasungsverfahren zeitlich und räumlich überschneiden [163]:

1. Aufheizung und Trocknung - Das Austreiben der Brennstofffeuchte
2. Pyrolytische Zersetzung - Die Freisetzung der flüchtigen Bestandteile und Zersetzung der Brennstoffstruktur
3. Vergasung durch das Vergasungsmittel - Die Teiloxidation der während der Pyrolyse entstandenen primären Produkte und des Koks
4. Gasphasenreaktionen - Die Reaktionen der während der Pyrolyse und Vergasung gebildeten gasförmigen Produkte

Im initiierten Trocknungsprozess wird das Biomassepartikel auf bis zu ca. 150 °C aufgeheizt [11]. Dabei verdampft das im Brennstoff vorliegende Wasser. Bei schneller Aufheizung kann es dabei zu einer Druckerhöhung im Biomassepartikel und damit zu einer Sprengung der Zellwände kommen. Somit kann schon in der Trocknungsphase eine strukturelle Veränderung der Molekülstruktur stattfinden [95].

Unter Abwesenheit eines Reaktionspartners beginnt ab einer Temperatur von ca. 150 °C die pyrolytische Zersetzung der vorhandenen makromolekularen Biomassebestandteile [11]. Bei diesem Vorgang spalten sich als erste Produkte gasförmige (u.a. flüchtige) Fragmente von den Grundstrukturen ab. Als fester Überrest der Ligninzersetzung bleibt dann mit fortschreitendem Abbau hauptsächlich Koks zurück. Die abgespaltenen Fragmente bestehen in dieser Phase aus den permanent gasförmigen Bestandteilen CO, CO₂, H₂, CH₄, C_xH_y¹, je nach eingesetztem Brennstoff auch aus gasförmigen Stickstoff-, Schwefel- und Chlorverbindungen, sauerstoffreichen Carbonsäure- und alkoholischen Verbindungen sowie hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. Alle bei der Abspaltung entstehenden, bei Raumtemperatur kondensierbaren Bestandteile - die sogenannten *Pyrolyseöle* - werden bereits als Primärteere bzw. in ihrer Gasphase als Primärteervorläufer bezeichnet [36, 120, 128, 129, 192].

Die entstehenden Pyrolyseprodukte können nun bei Temperaturen von ca. 650 °C bis 1200 °C sowohl mit dem Vergasungsmittel als auch mit anderen entstandenen Reaktionspartnern in einer Vielzahl von Vergasungs-, Sekundär- bzw. Gasphasenreaktionen sowie sekundären und tertiären Teerreaktionen weiter zur endgültigen Produktgaszusammensetzung reagieren.

Eine schematische Darstellung der Umwandlungsvorgänge bei der Biomassevergasung zeigt Abbildung 2.2.

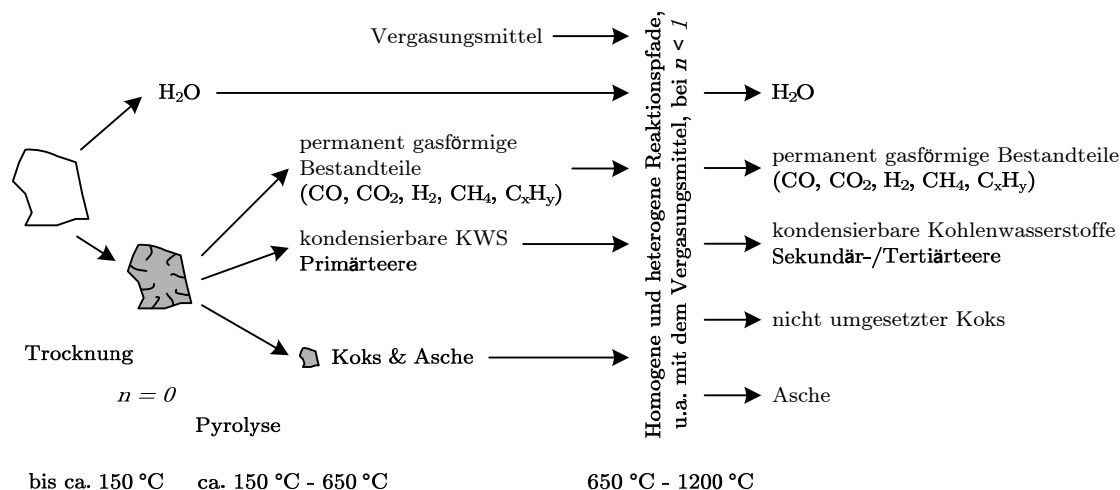


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Schema der Umwandlungsvorgänge bei der Biomassevergasung; Darstellung nach [109], erweitert mit Elementen aus [95, 147, 161]

¹ Zusammenfassung für bei Umgebungsbedingungen nicht-kondensierbare Kohlenwasserstoffe, gängigerweise C₁-C₄.

2.2.2 Teerbildung bei der Biomassevergasung

Die bei der Pyrolyse der Biomassenhauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin als erste organische Zerfallsprodukte entstehenden Primärteerverbindungen sind überwiegend noch sauerstoffreiche, hochmolekulare Brennstofffragmente [192]. Ihre Entstehung lässt sich nicht vermeiden. Sie treten bei der thermo-chemischen Zersetzung von Biomasse als ein natürlicher (Zwischen)Schritt auf [129]. Die dabei ablaufenden Vorgänge wurden in Grundlagenuntersuchungen schon mehrfach betrachtet, u.a. in [8, 49, 53, 117, 129, 158, 159]. Sie wurden von mehreren Autoren an verschiedenen Stellen zusammengefasst, darunter [147], und sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

Als erste gebildete Produkte treten überwiegend aus den entsprechenden Biomassenhauptbestandteilen gebildete Monomere und deren Fragmente auf [53]. Ihre Elementarzusammensetzung entspricht weitestgehend derjenigen der Ausgangssubstanz. Eine vollumfängliche Messung aller einzelnen Bestandteile ist nach [129] aufgrund der Vielzahl von Stoffen aber nicht möglich.

TGA-Untersuchungen von [160] zeigten, dass die Zersetzung von Cellulose ab einer Temperatur von 300 °C beginnt und schon bei Temperaturen bis 370 °C zu 90 % abgeschlossen ist. Morf [129] macht für den engen Temperaturbereich die einfache und lineare Makromolekülstruktur von Cellulose (vgl. Abbildung 2.1a) verantwortlich. Nach [8, 53, 117] entsteht dabei durch die Depolymerisation von Cellulose als Primärteer überwiegend das sauerstoffreiche Levoglucosan. In kleineren Mengen finden sich zudem sauerstoffhaltige Verbindungen, wie bspw. Furfural, und Carbonyl-Verbindungen. Kurzkettige Alkohole kommen ebenfalls vor.

Bei der durchgeführten TGA-Untersuchung von Hemicellulose zeigte sich für eine rund 90 prozentige Zersetzung der Modellschubstanz Xylan ein Temperaturfenster von 250 °C bis 360 °C. Grund hierfür ist nach [8, 129] die stärker verzweigte und damit weniger stabile Hemicellulose-Molekülstruktur (vgl. Abbildung 2.1b). Im Vergleich zur Cellulose-Pyrolyse konnten in [8, 53] für Hemicellulose ähnliche sauerstoffreiche Primärteerverbindungen nachgewiesen werden.

Die Pyrolyse des stark verzweigten Lignins (vgl. Abbildung 2.1c) beginnt in den genannten Untersuchungen hingegen bereits ab einer Temperatur von ca. 200 °C. Aufgrund der Vielfalt an funktionalen Gruppen erstreckt sie sich aber auch über einen weiten Temperaturbereich. Die pyrolytische Zersetzung ist größtenteils bis 500 °C abgeschlossen, wobei sich dabei aber nur ca. 60 % des vorhandenen Lignins zersetzen und als fester Rückstand Koks zurückbleibt [95]. Poboß fasst in [147] aus verschiede-

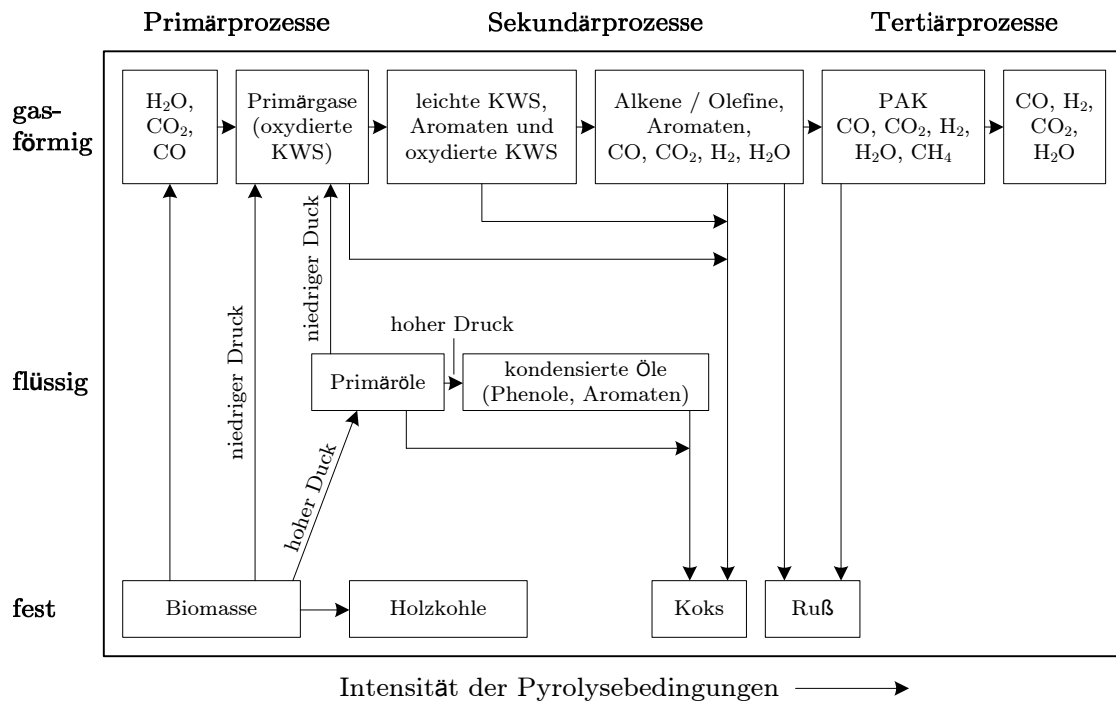


Abbildung 2.3: Vereinfachte Darstellung der Vorgänge bei der Biomassepyrolyse; Darstellung nach [53], übersetzt aus dem Englischen

nen Arbeiten zusammen, dass im Laufe der Ligninzersetzung als Primärteersubstanzen sauerstoffreiche, reaktionsfreudige, substituierte phenolische Strukturen wie Phenylpropanoide, Methylphenole, Methoxyphenole, Hydroxy-Methoxybenzaldehyde, Hydroxyphenole und Phenol entstehen. Es zeigen sich also schon in dieser Phase aromatische Grundformen mit einem Benzolring als Basis, die aus der Ligninstruktur hervorgehen. Weitere, sogenannte sekundäre Teersubstanzen können durch sekundäre Teerreaktionen unter Abgabe von nicht-kondensierbaren Bestandteilen aber auch durch Rekombination oder Zersetzung eines Primärteers entstehen. Dabei sind die Grenzen zwischen Primärteer und Sekundärteer fließend und manche Teerverbindungen können als Primärteer und Sekundärteer bzw. als Sekundärteer und Tertiärteer aufgeführt werden [120]. Die sekundären Teerreaktionen lassen sich in homogene und heterogene Reaktionspfade gliedern, auf welche aber nur oberflächlich eingegangen werden soll. Eine ausführlichere, zusammenfassende Beschreibung der Vorgänge findet sich u.a. in [147]:

- Als homogene sekundäre Teerreaktionen werden die Reaktionen bezeichnet, die zwischen den gasförmigen Teerverbindungen mit dem Vergasungsmittel, den nicht-kondensierbaren Bestandteilen und anderen Teerverbindungen ablaufen. Weiter zählen dazu auch Umwandlungsvorgänge innerhalb eines Teermoleküls.

- Zur Gruppe der thermischen Umwandlungsvorgänge gehören die von der Temperatur beeinflussten Reaktionen, bei denen kleinere Teerfragmente unter Freisetzung von H_2 entstehen [36, 109]. Weiter zählen dazu die Reaktionen ohne zusätzliche Reaktanten, wie bspw. die Kondensations- und Polymerisationsvorgänge. Abbildung 2.4 zeigt die Umwandlung der Teerverbindungen als Funktion der Vergasungstemperatur.
- Bei den sekundären Teerreaktionen mit einem Vergasungsmittel zerfallen die Primärteere unter Abspaltung von CO und H_2 zu kleineren Teerfragmenten [109, 120, 129, 187]. Der Einfluss von bspw. Luft, reinem Sauerstoff, Dampf oder CO_2 als Vergasungsmittel wurde in verschiedenen Arbeiten wie bspw. [36, 63, 78, 93, 111, 120, 128, 146] untersucht. Es wurde auch nachgewiesen, dass bei der Luftvergasung mit steigender Luftzahl die Teerausbeute, und dort vor allem die Konzentration der Primärteere, deutlich sinkt [52, 78, 102]. Verglichen mit Luft bzw. Sauerstoff-Wasserdampf als eingesetztem Vergasungsmittel, entsteht bei der reinen Wasserdampfvergasung nach [145] aber grundsätzlich mehr Teer. Dieser setzt sich dann allerdings vermehrt aus sauerstoffhaltigen PAS zusammen. Wie auch schon Poboß in seiner zusammenfassenden Beschreibung in [147] erwähnt, führt eine Erhöhung des Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnisses² nach [80, 83, 146, 149] dann aber wiederum grundsätzlich zu einer Reduzierung der Teerkonzentration.
- Das Wasserstoffcracken bezeichnet zudem H_2 -Reaktionen, die zu kleineren Teerfragmenten bzw. einer Art sauerstoffarmen Pyrolyseöls unter CH_4 -Abspaltung führen [95, 109, 187].

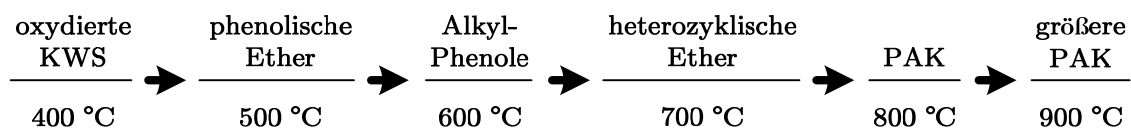


Abbildung 2.4: Umwandlung der Teerverbindungen in Abhängigkeit der Prozessstemperatur; Darstellung nach [49], übersetzt aus dem Englischen

Die vollständige Umwandlung der Primärteerverbindungen durch homogene sekundäre Teerreaktionen in nicht-kondensierbare Produktgasbestandteile kann nach

² Für eine Erklärung des Wasserdampf-zu-Brennstoffverhältnisses, siehe auch Kapitel 6.3.

[68, 69, 133, 187] nur bei hohen Temperaturen ($> 1000\text{ °C}$) bzw. Drücken (30 bar bis 200 bar), durch ausreichend hohe Verweilzeit (> 10 Sekunden) oder nach [33, 95, 111, 120, 187] nur in Anwesenheit eines Katalysators erreicht werden. Da sich hohe Prozesstemperaturen und -drücke aber negativ auf die Effizienz und Ökonomie von Vergasungsprozessen auswirken können, wird oft versucht die Teerverbindungen schon während der initiierenden Vergasungsschritte oder in der Vergasung nachfolgenden Schritten weiter zu reduzieren, um ein teearmes oder bestenfalls teerfreies Produktgas zu erhalten.

- Als heterogene sekundäre Teerreaktionen werden dann katalytische Gas-Feststoffreaktionen bezeichnet, bei denen Teerverbindungen an einer Feststoffoberfläche wie bspw. Koks, Asche oder ausgewählten Sorbentien katalytisch umgesetzt werden [187]. Diese Materialien können nach ihrer Herkunft (natürliche bzw. mineralische und synthetische (metallische) Materialien) oder nach ihrem Anwendungs-ort (innerhalb des Vergasungsreaktors (in-bed) oder nach dem Vergasungsreaktor (downstream)) eingeteilt werden [2, 109, 120]. [2, 33, 36, 65, 78, 103, 147, 172] u.a. geben jeweils eine Übersicht über in Frage kommende Materialien und eine erste Einschätzung ihres Einflusses.

2.2.3 Definition und Eigenschaften von Teeren

Wie bereits einleitend erwähnt existiert in Wissenschaft und Industrie bis heute keine allgemein akzeptierte Definition des Begriffs *Teer* [51, 106, 120, 187, 195]. Einigkeit besteht nur in der Annahme, dass Teere aus organischen Verbindungen durch thermische Vorgänge oder teiloxidative Umgebungen entstehen und weitgehend aromatisch sind [120]. In der Vergangenheit war vor allem in der Industrie die anwendungsnahe Meinung verbreitet, dass alle bei Umgebungsbedingungen kondensierbaren Substanzen bzw. Kohlenwasserstoffe als Teere bezeichnet werden sollten [106]. Auch in [16, 127] werden Teere als die rein kondensierbaren Substanzen bei 25 °C festgelegt. Weiter wurden in der Vergangenheit in vielen wissenschaftlichen Arbeiten bei der Definition verschiedene Teerfraktionen unterschieden. Die Definition richtete sich dabei nach der Teerentstehung, dem Vergasungsverfahren bzw. Reaktorkonzept, der Nachweismethode, dem Siedepunkt der Komponenten, der Molekülstruktur oder anderen Eigenschaften [135]. Dementsprechend findet man auch heute noch häufig die Bezeichnungen *leichte* und *schwere* Teere [21, 195], wobei auch die Bezeichnungen *hoch-* und *niederflüchtige* bzw. *niedrig* und *hoch siedende* Teere verwendet werden. Die Einringaromaten werden häu-

fig auch als BTX zusammengefasst. Des Weiteren existieren die Bezeichnungen VOC für flüchtige, sowie PAK für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe [126]. Die durch Gaschromatographie nachweisbaren Stoffe werden üblicherweise als GC- bzw. (je nach Detektionsverfahren) GC-MS- oder GC-FID-Teere zusammengefasst, die mit gravimetrischen Bestimmungsverfahren als gravimetrische Teere. Als Phenole werden alle Aromaten mit mindestens einer OH-Gruppe bezeichnet, nicht aromatische, sauerstoffhaltige Komponenten werden *Oxygenates* genannt. Eine umfangreiche Liste der in Teeren aus der Biomassevergasung am häufigsten vorkommenden PAS mit ihren verschiedenen chemischen Eigenschaften findet sich in Anhang A.

Um die immer weiter steigende Vielfalt an Bezeichnungen für die verschiedenen Teerfraktionen und vor allem auch an Teerdefinitionen einzudämmen, wurde im Verlauf der Entwicklung des *Tar Protocol*³ [38] eine Definition des Begriffs *Teer* für die Biomassevergasung festgelegt. Sie bezeichnet Teer explizit als:

Oberbegriff (unspezifische Bezeichnung) für die Gesamtheit aller organischen Verbindungen, die in dem Produktgas aus der Vergasung vorliegen, mit Ausnahme gasförmiger Kohlenwasserstoffe (C₁ bis C₆)

mit dem Zusatz:

Benzol zählt dabei nicht zu Teer.

Es werden dabei also ohne Ausnahme alle im Produktgas auftretenden Kohlenwasserstoffe mit einem molekularen Gewicht von $> 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ als Teer definiert. Diese Definition zielt im wesentlichen auf Erfahrungen aus Untersuchungen in Vergasungsprozessen ab, bei denen Stoffe Probleme vor allem durch Kondensation in der Gasreinigung und der motorischen Nutzung und durch Ablagerungen in Rohrleitungen gemacht haben, welche zu Verstopfungen führten und die später messtechnisch als Kohlenwasserstoffe mit einem Molekulargewicht schwerer als Benzol nachgewiesen wurden [195]. Zudem kann Benzol mit nasschemischen Probenahmen nur schwer vollständig erfasst werden (es gibt einen *Schlupf*) und stellt damit eine weitere Grenze zwischen permanent gasförmigen und kondensierbaren Kohlenwasserstoffen dar [106].

Da diese Definition trotz noch vorhandenen Kritikpunkten - wie bspw. der Frage nach dem entsprechenden Nachweisverfahren der PAS - in Wissenschaft und Industrie immer weitere Verbreitung findet, wurde sie auch für die vorliegende Arbeit ausgewählt. Die Auswahl des *Teerfallenmaterials* für die dem weiterentwickelten Online-

³ Die Erläuterung des *Tar Protocol* findet in Unterkapitel 2.3.1 statt.

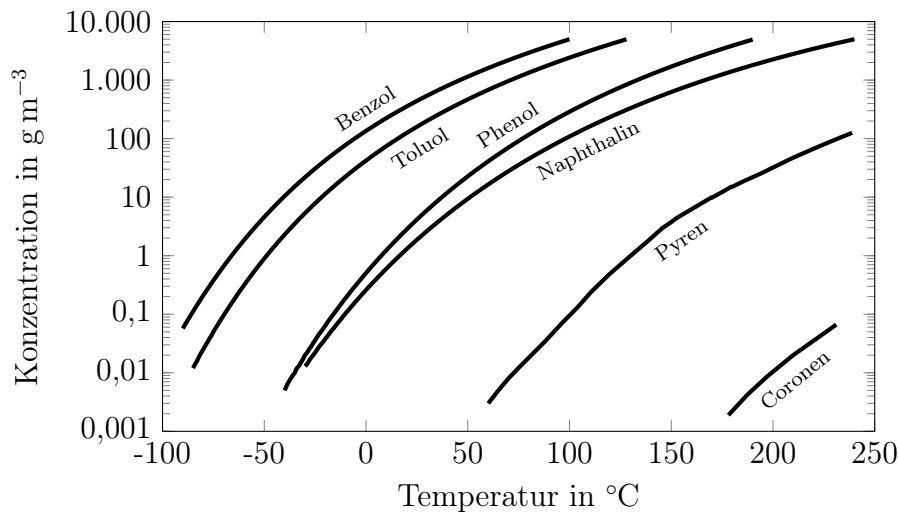


Abbildung 2.5: Sättigungskonzentrationen häufig bei der Biomassevergasung auftretender Teersubstanzen und von Benzol in Stickstoff; Stoffdaten aus der FactSage™ Datenbank *FactPS* [55] und der Dortmundur Datenbank [34]

Teermessverfahren zu Grunde liegende Differenzmessung wurde ebenfalls auf Basis dieser Definition getroffen (vgl. Kapitel 5). Häufig wird aber, wie auch in dieser Arbeit, als zusätzliche Information noch der Benzolgehalt mit angegeben.

Um die Kondensationsfähigkeit der einzelnen PAS abschätzen zu können, ist zudem ihre Sättigungskonzentration von Bedeutung. Diese ist für einige ausgewählte Stoffe in Stickstoffumgebung und in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur in Abbildung 2.5 dargestellt. An den Sättigungskonzentrationen wird auch deutlich, dass Benzol selbst bei Umgebungsbedingungen noch bis zu einer Größenordnung von über 300 g m^{-3} gasförmig vorliegt, was als eine weitere Begründung dafür gilt, es nicht mit in die Definition der Teere aufzunehmen. Abweichende Sättigungskurven für die einzelnen Substanzen in Teergemischen müssen allerdings angenommen werden. Daraus ergeben sich je nach Teerzusammensetzung auch unterschiedliche Kondensationstemperaturen in realer Produktgasumgebung [179]. Auf einer Webseite des ECN [50] findet sich für diesen Zweck ein mit chemischen Eigenschaften der einzelnen PAS, theoretischen Annahmen und empirischen Daten hinterlegter Teertaupunktkalkulator für Produktgase.

2.2.4 Beispielhafte Teerkonzentrationen

Obwohl die grundsätzlichen Vorgänge der Teerbildung für alle Verfahren gleich sind, hängen die Teermenge und -zusammensetzung im Produktgas sehr stark von der Ver-

gaserbauart [118], dem Vergasungsprozess [37, 66, 78, 102, 195] bzw. den Betriebsparametern der Vergasung [3, 37, 78, 120, 179, 196] und der Brennstoffstruktur und seiner Eigenschaften [60, 113, 118, 120, 152, 195] ab. Das große Spektrum an auftretenden PAS sowie die unterschiedlichen Teerprobenahme- und -analyseverfahren tragen zudem dazu bei, dass bei der Teermessung nicht immer alle vorhandenen Substanzen erfasst werden [113, 120], was sowohl die Ermittlung des realen Teergehalts als auch einen Vergleich der Ergebnisse untereinander erschwert. In Tabelle 2.3 sind beispielhaft typische Teerkonzentrationen für verschiedene Vergasertypen zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Typische Teerkonzentration im Rohgas verschiedener Vergasungsprozesse; Werte zusammengefasst aus den Übersichten in [106, 111, 120, 126]

Vergaserbauart	Teergehalt im Rohgas	Einheit
Flugstromvergaser	0,01 - 3	$\text{g m}_{\text{i.N.}}^{-3}$
Festbett Gleichstromvergaser	0,04 - 12	$\text{g m}_{\text{i.N.}}^{-3}$
dual zirkulierende Wirbelschicht	1 - 20	$\text{g m}_{\text{i.N.}}^{-3}$
stationäre Wirbelschicht	2 - 50	$\text{g m}_{\text{i.N.}}^{-3}$
Festbett Gegenstromvergaser	3 - 150	$\text{g m}_{\text{i.N.}}^{-3}$

Flugstrom- und Gleichstromvergaser liefern ein Rohgas mit relativ geringem Teergehalt, wohingegen das Gas aus Gegenstromvergasern einen sehr hohen Teergehalt aufweist. Teere aus Gegenstromvergasern enthalten zudem viele sauerstoffhaltige sowie hochmolekulare Komponenten (Primärteere), was an der relativ niedrigen Temperatur liegt, bei der die Teere gebildet werden [120]. Der Teergehalt von Wirbelschichtvergasern liegt zwischen den beiden Festbettvergasern, in dual zirkulierenden Wirbelschichten ist der Anteil aber etwas geringer. In Flugstromvergasern treten durch die erhöhte Temperatur hauptsächlich Aromaten auf. In Wirbelschichtvergasern ist auch der Gehalt an Teeren mit Heteroatomen gering. Bei Temperaturen von 900 °C bestimmt Benzol mit ca. 50 % die Zusammensetzung der Aromaten. Phenole treten in Wirbelschichten nur bis ca. 800 °C auf. Die angegebenen Konzentrationsspannen sind relativ groß, da unkonventionelle Biobrennstoffe und katalytische Zusatzstoffe die dargestellten Zusammenhänge und Größenordnungen in beide Richtungen beeinflussen können.

Je nach Verwendung des Produktgases müssen unterschiedliche Teergrenzwerte eingehalten werden, die aber meist von allen Vergasertypen überschritten werden. Lediglich bei der rein thermischen Nutzung des Gases durch eine Verbrennung in einem Kessel ist eine Gasreinigung zur Teerentfernung eventuell nicht notwendig [9, 95]. Für

die Nutzung des Gases in Verbrennungsmotoren kann eine Teerentfernung auf bis zu $100 \text{ mg m}_{i,N}^{-3}$ ausreichend sein [14, 23, 24, 95, 106, 120, 167], für die Nutzung in Gasturbinen ist ein Wert von $< 5 \text{ mg m}_{i,N}^{-3}$ anzustreben [24, 120]. Wenn das Produktgas in Brennstoffzellen verwendet werden soll, sind je nach Ausführung Teerkonzentrationen von bis zu 0,5 Vol.-% vertretbar [18, 105, 120, 150]. Kommt das Produktgas mit Katalysatoren in Verbindung, die zur Synthese des erzeugten Produktgases eingesetzt werden (bspw. für eine Methanisierung oder zur Herstellung flüssiger Sekundärkraftstoffe), so müssen die Teerkonzentrationen zuvor auf teilweise unter $0,1 \text{ mg m}_{i,N}^{-3}$ gesenkt werden [95, 106]. Möglichkeiten zur Teerminderung während des Vergasungsprozesses oder in den nachgeschalteten Anlagenteilen von Vergasern durch *heiße* oder *kalte* Verfahren finden sich in entsprechender Fachliteratur [95]. Um sowohl die Teerkonzentrationen und Teerzusammensetzungen im entsprechenden Rohgas bestimmen zu können, als auch die Gasqualität in gereinigten Produktgasen zu überwachen, gibt es einen Bedarf an Teermessverfahren, die in allen dargestellten Konzentrationsbereichen Ergebnisse mit ausreichender Messgüte erzielen. Zudem sollen möglichst alle auftretenden PAS detektiert werden und nicht nur ein Auszug dieser bzw. bestimmte KWS-Gruppen.

2.2.5 Klassifizierung von Teeren

Da Teere aus der Biomassevergasung trotz der Dominanz einiger Aromaten im Gemisch aus bis zu mehreren tausenden verschiedenen Einzelsubstanzen bestehen, erscheint zur besseren Übersicht eine Klassifizierung von Teerkomponenten ähnlicher Eigenschaften hilfreich. Zu Beginn von Unterkapitel 2.2.3 wurden schon Möglichkeiten zur Klassifizierung verschiedener Teersubstanzgruppen auf Basis ihres Siedepunktes, ihrer Molekülstruktur, ihrer molaren Masse oder ihrer Nachweismethode genannt. Verschiedene Übersichten finden sich u.a. auch in [36, 101, 106, 109, 120, 135, 195]. Die beiden heute in der Wissenschaft am weitesten verbreiteten Methoden der Teerklassifizierung sind:

- Der zeitliche Ablauf der Teerbildung während des Pyrolyse- und Vergasungsprozesses nach Milne, Abatzoglou und Evans und ihre Einteilung in Primär-, Sekundär- und Tertiärteere [52, 120]. Das Aufkommen der Teerklassen als Funktion der Vergasungstemperatur ist entsprechend in Abbildung 2.6 dargestellt.
- Die durch das ECN entworfene Einteilung auf Basis der physikalischen Teereigenschaften, Wasserlöslichkeit und Kondensation, der Ringstruktur und der Nachweismethoden, resultierend in fünf verschiedenen Gruppen [50, 101, 148] und mit einigen Beispielen pro Gruppe dargestellt in Tabelle 2.4.

Die Ergebnisse der nasschemischen Vergleichsmessungen in Unterkapitel 6.2.2 und 6.3.2 werden zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit der Ergebnisse entsprechend der Klassifikation nach ECN eingeteilt.

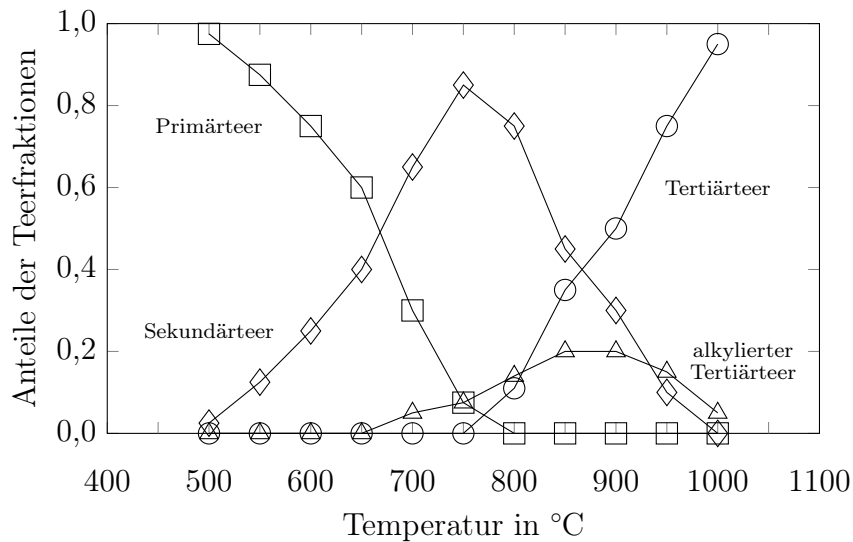


Abbildung 2.6: Beispielhafte Fraktionsverteilung der Primär-, Sekundär- und Tertiärteere in Abhängigkeit der Prozesstemperatur; Darstellung nach [52, 120]

Tabelle 2.4: ECN Teerklassen mit Nachweismethoden und Beispielen nach [50, 101, 148]

Klasse	Name	Nachweismethode	Beispiele
1	Nicht GC-detectierbar	<i>Tar Protocol</i>	gravimetrische Teere
2	Heterozyklische Aromaten	<i>Tar Protocol</i> oder SPA	Pyridin, Phenol, Kresol
3	Aromaten (1 Ring)	<i>Tar Protocol</i> oder SPA	Xylol, Styrol, Toluol
4	leichte PAK (2-3 Ringe)	<i>Tar Protocol</i> oder SPA	Naphthalin, Fluoren, Phenanthren, Anthracen
5	schwere PAK (> 3 Ringe)	<i>Tar Protocol</i> oder SPA	Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Benzo(a)pyren

2.3 Probenahme- und Analyseverfahren zur Bestimmung von Teerkonzentrationen

Ein großer Schwachpunkt der Bestimmung von Teersubstanzen und ihren Konzentrationen in Produktgasen bleibt ihre bisher nur unzureichend standardisierte Erfassung [104]. Den einzig wahren Teergehalt wird es in der Praxis oft auch nicht geben, da er trotz aller Versuche zur Findung einer einheitlichen Definition immer auch eine Frage der Produktgasnutzung ist. Die Vielfalt an je nach Vergasungsprozess und -parameter auftretenden Teerkomponenten und ihrer unterschiedlichen Konzentrationen ist oft auch nicht mit nur einer Probenahme- und -analysemethode nachzuweisen. Zudem ist die Analyse der durch Abkühlung kondensierten Teersubstanzen nahezu unmöglich, so dass schon die PAS als Teervorläufer in der Gasphase erfasst und entsprechend analysiert werden müssen und nicht bereits vor ihrer Probenahme und -analyse auskondensieren dürfen.

In der Vergangenheit wurde bereits eine Vielzahl an Probenahme- und Analysemethoden zur Teerbestimmung in Vergasungsprozessen entwickelt [126]. Eine von Neubauer und Biollaz [138] zusammengestellte und in [106] veröffentlichte Übersicht ist in Abbildung 2.7 gegeben. Es werden allerdings auch heute oft noch unterschiedliche Ausführungen der dort dargestellten Verfahren angewendet, vor allem bei den weit verbreiteten *Offline-Methoden* [104]. Seit dem Jahr 2016 werden zudem Weiterentwicklungen und Fortschritte im Bereich der Produktgasanalyse aus der Biomassevergasung - und dort vor allem der Analyse von Teer - mit ihrer entsprechenden Quellenangabe auf einer von Neubauer gepflegten Webseite⁴, der *Gas Analysis Wiki*, veröffentlicht und diskutiert. Teermess- bzw. -analysemethoden werden heutzutage vorrangig in *Offline-* und *Online-Verfahren* unterschieden. Dabei dominieren bei der Anwendung der *Offline-Verfahren* das *Tar Protocol* und die SPA-Methode [106]. Beide unterscheiden sich dabei hauptsächlich durch die Art der Probenahme (*nasschemisch* oder *trocken*). Die Analyse der gesammelten Substanzen findet bei den *Offline-Verfahren* zudem erst nach einer entsprechenden Probeaufbereitung und meist mit denselben Labormethoden in einem separaten Schritt statt [106], was grundsätzlich eine Vergleichbarkeit zumindest einzelner Teersubstanzen erlaubt. Da das als *nasschemische* Verfahren deklarierte *Tar Protocol* auch in den Vergleichsmessungen dieser Arbeit verwendet wird, wird es im ersten Unterkapitel dieses Abschnitts näher betrachtet. Für Informationen zu den in Abbildung 2.7 angesprochenen Kondensations- [50, 148, 177] und SPA-Methoden [20, 85, 88, 141–143]

⁴ <http://wiki.gas-analysis.info>

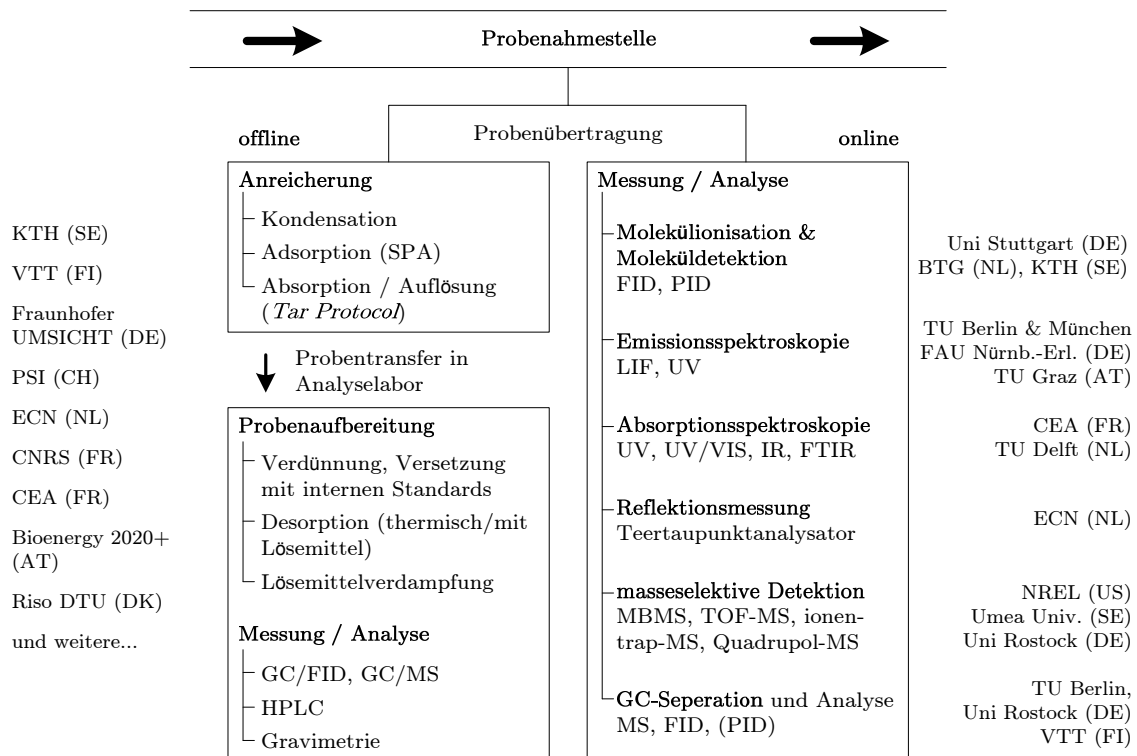


Abbildung 2.7: Übersicht über Verfahren zur Messung und Analyse von Teeren und teerbildenden Substanzen in Produktgasen aus der Biomassevergasung und Pyrolyse; eigene Darstellung nach [138], übersetzt aus dem Englischen

wird an dieser Stelle der Arbeit nur auf die angegebenen Fachveröffentlichungen sowie die angesprochene Webseite von Neubauer [136] verwiesen. Zu erwähnen ist lediglich noch, dass die Vielfalt an trockenen Adsorptionssubstanzen, die für die SPA-Methode in Frage kommen, der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wieder im Wege steht. Die in Konkurrenz zu dem in dieser Arbeit weiterentwickelten Messgerät stehenden *Online-Verfahren* werden im zweiten Unterkapitel dieses Abschnitts vertiefend zusammengefasst bevor eine Einordnung aller dargestellten Verfahren erfolgt und Anforderungen an eine optimale und dann auch in dieser Arbeit bestmöglich realisierte Messtechnik formuliert werden.

2.3.1 Nasschemische Verfahren - Das *Tar Protocol*

Das sogenannte *Tar Protocol* ist ein *nasschemisches* Teerprobenahme- und Analyseverfahren, das seit 1998 [120] in Zusammenarbeit verschiedener Forschungsinstitute auf Basis von zahlreichen Vorläuferprotokollen entwickelt wurde. Hintergrund war der Versuch, die bis dahin existierende Vielzahl an nasschemischen Verfahren in einem zu stan-

standardisieren. So wurden zuvor bspw. je nach Anwender als Teerwaschlösung unterschiedliche Lösemittel bei unterschiedlichen Temperaturen verwendet. Eine Übersicht über einige dieser Vorläuferprotokolle findet sich unter anderem in [107] und [126]. Sie basieren vom grundsätzlichen Aufbau her überwiegend auf der EPA-Methode 5 [175]. Die verschiedenen Entwicklungsschritte hin zum standardisierten Verfahren wurden von einer Vielzahl von Autoren begleitet und zusammengefasst, u.a. in [1, 19, 31, 111, 130–132, 148, 162, 173, 180]. Das Ergebnis der Entwicklung ist dann 2006 als Vornorm *Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen - Probenahme und analytische Bestimmung* vom CEN veröffentlicht worden [38] und gilt - trotz der immer weiteren Verbreitung der SPA-Methode - bis heute als einziger Standard in der Teermesstechnik. Zudem soll die Vornorm - wie in dieser Arbeit - als Vergleichsmaßstab für neue Verfahren dienen [126].

Das Messverfahren beruht auf der diskontinuierlichen extraktiven Probenahme eines repräsentativen Teils eines Produktgasstroms. Es besteht aus den beiden Schritten *Probenahme* und *Analyse*. Den Aufbau der Probenahmeeinheit zeigt Abbildung 2.8. Bei der Probenahme werden die partikelfreien, gasförmigen Teersubstanzen aus der Gasphase oberhalb der Kondensationstemperatur von 300 °C bis 350 °C in beheizten (40 °C) und gekühlten (-20 °C) Impingerflaschen mit Isopropanol als Absorptionsmittel aufgefangen. Das dabei entnommene Gasvolumen wird im wasserfreien Zustand mit einem Gaszähler gemessen, um später die Teerkonzentration berechnen zu können. Es ist mit der Probenahme grundsätzlich möglich, Teerkonzentrationen von $1 \text{ mg m}_{i,N}^{-3}$ bis $300 \text{ g m}_{i,N}^{-3}$ zu messen. Die Dauer der Probenahme hängt von der erwarteten Teerkonzentration ab. Es muss dabei sichergestellt sein, dass für eine zuverlässige Analyse oberhalb der Nachweisgrenzen der Analyseverfahren ausreichend Teersubstanzen im Lösemittel absorbiert worden sind. So werden Probenahmezeiten von ungefähr 10 bis zu 120 Minuten notwendig [111].

Die Analyse der gewonnenen Probe ist auf zweierlei Art und Weise möglich:

1. Durch Verdampfung des Lösemittels in exakt definierter warmer und vakuumierter Umgebung und anschließendes Wiegen des Verdampfungsrückstands.
2. Mittels gaschromatographischer Untersuchung der gewonnenen Lösemittelprobe.

Mit ersterem Verfahren ist die Ermittlung der Gesamtkonzentration an gravimetrisch bestimmbar Teeren möglich. Dabei ist zu beachten, dass die leichtflüchtigen Teerverbindungen (Teere mit niedriger molekularer Masse), wie bspw. auch Naphthalin, je nach vorliegender Konzentration und Zusammensetzung des Teergemischs ebenfalls teilwei-

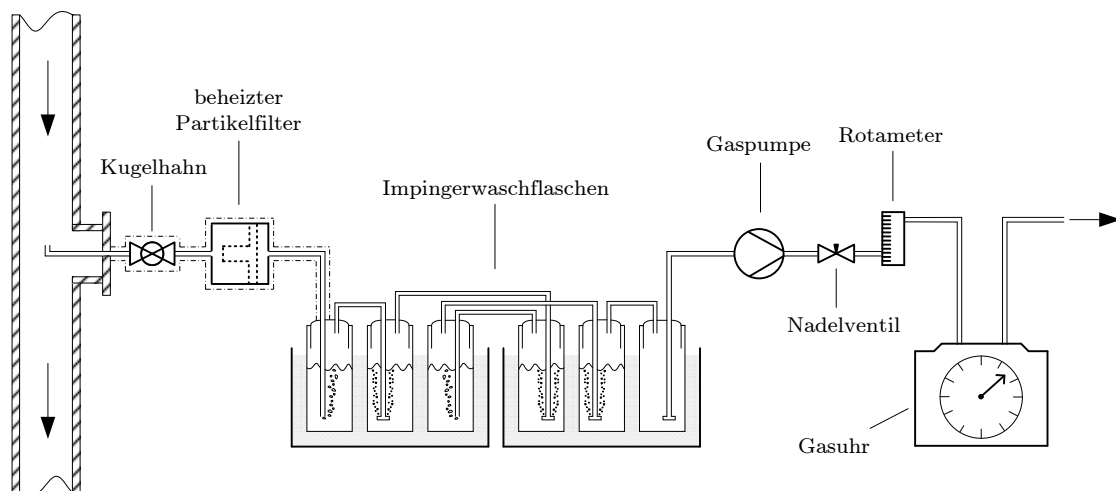


Abbildung 2.8: Probenahmeinheit des *Tar Protocol*; eigene Darstellung

se oder ganz verdampfen (vgl. Abbildung 2.9 und die dazugehörige Arbeit von Chen [29]). Das zweite Analyseverfahren ermöglicht die Bestimmung und Quantifizierung von Einzelsubstanzen der Gruppe der sogenannten GC-Teere. Mit der GC-Analyse (üblicherweise GC-MS oder GC-FID) werden in den meisten Vergasungsprozessen mehr als 80 % der Teersubstanzen bestimmt. Bei bestimmten Vergasungsverfahren mit niedrigen Vergasungstemperaturen kann der Wert aber auch deutlich niedriger sein [89]. Die mit der GC-Analyse nicht bestimmbar Substanzen haben eine relativ hohe Molekülmasse von $> 300 \text{ g mol}^{-1}$ (u.a. Primärteere) [38]. Der Anwender kann in Abhängigkeit von der Art der benötigten Information frei ein oder beide Verfahren auswählen, muss aber beachten, dass sich die beiden ermittelten Werte nicht ergänzen, sondern überlappen. Zudem ist das gravimetrische Verfahren nicht für Gase mit geringen Teerkonzentrationen geeignet, da es eine relativ hohe Nachweisgrenze hat [38, 194]. Die Vergleichspräzision ist zudem wesentlich geringer als bei der GC-Analyse. Die Überlappung der detektierbaren Teersubstanzen durch die beiden Analyseverfahren zeigt Abbildung 2.9. Der Anwender muss also bei der Angabe der Teerkonzentrationen immer auf das verwendete Analyseverfahren hinweisen.

Die Teerprobenahme und -analyse mit dem *Tar Protocol* ist allerdings mit einer großen Anzahl an Fehlerquellen behaftet. So können bei der Probenahme u.a. Undichtigkeiten des Probenahmeaufbaus durch häufiges Auf- und Abbauen und somit eine Verdünnung des zu untersuchenden Gases mit Umgebungsluft entstehen. Ungenauigkeiten bei der Lösemittelvolumenbestimmung oder Teerschlupf durch die letzte Impingerwaschflasche können ebenso das Ergebnis verfälschen wie Partikelrückstände nach einer unsaubere-

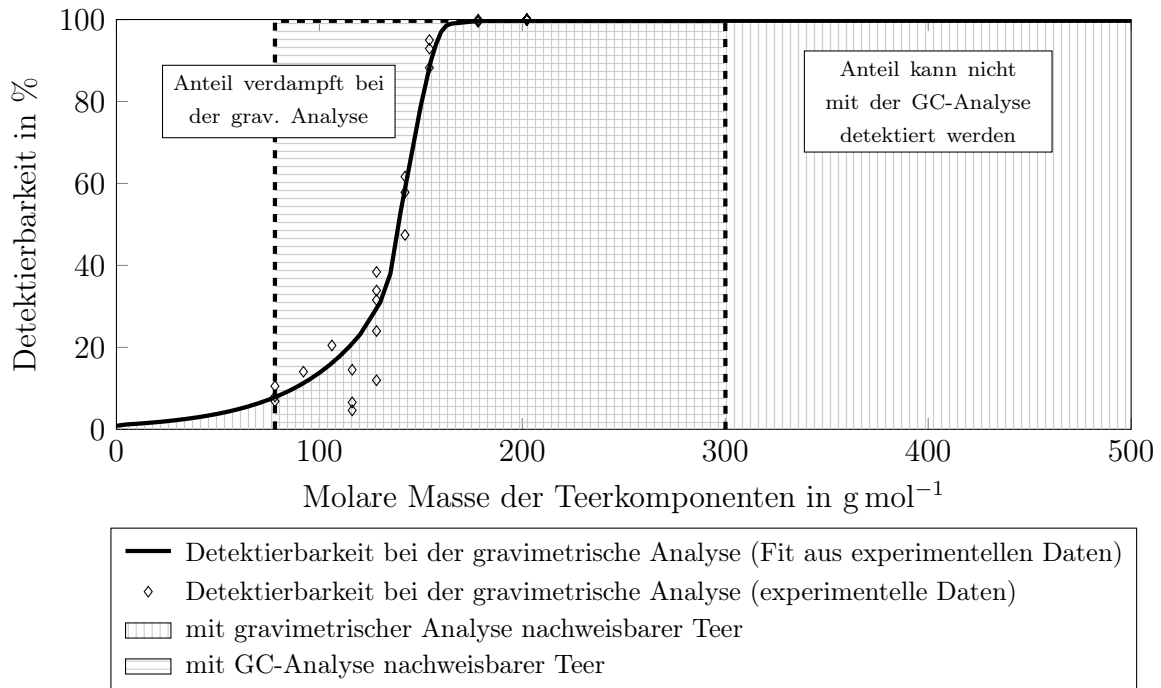


Abbildung 2.9: Detektierbarkeit der PAS durch das gravimetrische und GC-Analyseverfahren; eigene Darstellung, angelehnt an [179], mit Daten aus den experimentellen Untersuchungen von [29]

ren Probeaufbereitung. Ungenauigkeiten bei der Einspritzmenge in den GC sowie eine fehlerhafte Kalibrierung können zudem die Ergebnisse des Analyseverfahrens negativ beeinflussen. Schwierigkeiten entstehen aber auch bei der Bestimmung von zu kleinen Peaks im GC, die nur als Grundrauschen wahrgenommen werden, sowie dadurch, dass manche Teerkomponenten sich bei der Analyse nicht mehr vollständig von der Trennsäule lösen.

Trotz der Festschreibung der Probenahme- und -analysemethode in einer Vornorm werden aber selbst von den die Norm entwickelnden Instituten immer noch abgewandelte Formen eingesetzt [104], was die Ergebnisse nicht komplett vergleichbar macht. Dies gilt auch für diese Arbeit. Das erweiterte nasschemische Probenahmesystem zeichnet sich insbesondere durch einen den Kühlbädern und Waschflaschen vorgeschalteten Flüssigkeitsquench und weitere Anpassungen für die Adaption des Aufbaus an Wasserdampfvergasungsprozesse aus und wurde von Kübel [111] entwickelt. Die Abweichungen von der Vornorm bzw. Optimierungen sind dort ausführlich beschrieben.

2.3.2 Online-Verfahren

Bei der *Online-Analyse* von Teeren wird Produktgas in der Regel über eine beheizte Leitung und ein beheiztes Gasprobeventil direkt aus dem Prozess zum Analysegerät geleitet, so dass die zeitaufwändige Probenahme und -aufbereitung im eigentlichen Sinne entfällt. Somit ist grundsätzlich eine deutlich schnellere Aussage über den Teergehalt in Produktgasen möglich als bei den beschriebenen *Offline-Verfahren*. Erste Versuche zu Online-Analysen von Teeren fanden mittels sogenannter *Prozess-GCs* durch die Kopplung von für Laboranwendungen entwickelten Gaschromatographen mit der Produktgasleitung von Vergasungsprozessen statt [126] (vgl. auch Abbildung 2.7). Die Analysedauer von nur einer Probe betrug dabei aber trotzdem noch bis zu einer Stunde. Tabelle 2.5 zeigt zusammengefasst die dem Autor bekannten Institute, die sich in der jüngeren Vergangenheit mit der Entwicklung von Online-Teeranalysemethoden beschäftigt haben, sowie die zugrunde liegenden Messprinzipien. Detaillierte Informationen zu den einzelnen Verfahren finden sich in den entsprechenden Quellenangaben. Nachteilig wirkt sich bei fast allen angesprochenen Methoden und Verfahren der hohe Preis für die Anschaffung der Ausrüstung (vor allem bei laserbetriebenen Systemen) und teilweise auch für den Betrieb der komplexen Geräte durch geschultes Personal aus. Die relativ großen äußerlichen Abmessungen und das Gewicht erschweren die Feldeinsätze oft entsprechend. Zudem entstammen viele Ideen aus Laboranwendungen und sind somit eigentlich nicht für Industrieumgebungen geeignet. Die Entwicklungsstände der einzelnen Verfahren sind zudem sehr unterschiedlich. Häufig wurde nach anfänglichen Erfolgen oder Misserfolgen die Entwicklung auch wieder komplett eingestellt. Aktuell ist bei keinem der aufgelisteten Verfahren eine Markteinführung absehbar, auch wenn eine solche bei einigen ursprünglich angedacht war.

2.4 Nachteile bisheriger etablierter Teeranalyseverfahren und Anforderungen an eine optimierte Teermessmethode

Die Nachteile der bisher existierenden, *Offline-* und *Online-Teermessverfahren* wurden in den vorausgehenden Unterkapiteln bereits teilweise angesprochen. Es lässt sich zudem zusammenfassen, dass ihrer Entwicklung oft keine einheitliche Definition des Begriffs *Teer* zugrunde liegt. Der Fokus der Teermessung beziehungsweise Probeana-

Tabelle 2.5: Übersicht über dem Autor bekannte Online-Teermessverfahren

Entwickelnde Institution	Sensor / Technik Analyseverfahren	Dauer einer Messung	quantitativ / qualitativ	Quellen
ECN	Licht(reflexion) und Kondensation	vollkontinuierlich	quantitativ / qualitativ (kond. Gesamtteer)	[50, 148, 176–178, 186]
KTH / BTG	PID	vollkontinuierlich	quantitativ (KWS-Gruppen)	[5–7, 108]
CEA Grenoble	IMR-MS	semikontinuierlich (alle 25 Sekunden)	qualitativ und semiquantitativ	[35]
TU Graz / Uni Erlangen	Fluoreszenz und UV-Spektroskopie	semikontinuierlich	quantitativ	[12, 13, 97]
TU München	LIF und Laserspektroskopie	vollkontinuierlich	quantitativ	[96, 98, 115, 119] [121–123]
TU Berlin	LIF und Laserspektroskopie	(nahezu) vollkontinuierlich	bisher qualitativ	[170, 171]
NREL	MBMS	semikontinuierlich (4,5 Messungen/Minute)	quantitativ	[22, 25–28, 64]
TU Berlin	GC mit Laser Massen-spektrometrie (GC/LAMS)	semikontinuierlich (1 Messung/25 Minuten)	quantitativ	[135, 137, 139]
Uni Rostock	TOFMS mit Softphoto-ionisation durch VUV Laser	vollkontinuierlich	qualitativ (Pyrolyseproduktgruppen)	[57]

lyse liegt teilweise auf unterschiedlichen Substanzen und somit sind die Ergebnisse - trotz des Versuchs der Standardisierung durch das *Tar Protocol* - oft nicht vergleichbar, was vor allem ein Problem darstellt, wenn Teergrenzwerte eingehalten werden müssen. Zudem erlauben die *Offline-Methoden* nur die Ermittlung eines Mittelwerts über den Zeitraum der Probenahmedauer und nicht, wie bei den *Online-Verfahren*, eine zeitlich hoch aufgelöste Darstellung des Teerkonzentrationsverlaufs. Die Verfahren sind teilweise sehr aufwändig (zeitlich und finanziell) und die Messwerte stehen oft erst Tage nach der Probenahme zur Verfügung, was eventuell notwendige Eingriffe in den laufenden Vergasungsprozess unmöglich macht und Optimierungen von dem Vergaser nachgeschalteten Anlagenteilen deutlich verzögert. Die Anwendung durch verschiedene (auch ungeschulte) Personen birgt darüber hinaus eine Vielzahl an Fehlerquellen. Eine Auflistung zeigt Mörsch [126].

Die bisher bekannten Online-Teermessverfahren sind kommerziell nicht verfügbar. Ihr Aufbau und die zugrunde liegenden Messprinzipien sind teilweise sehr komplex, so dass für den Betrieb erfahrene Anwender notwendig sind. Ihr hoher, teilweise im deutlich sechsstelligen Bereich liegender Preis und ihre Empfindlichkeit gegenüber nicht labor-konformen Umgebungen sind zudem eine Schwachstelle.

Aus den Nachteilen der bisher verfügbaren Teermessverfahren und den Ansprüchen der Vergasungsforschung und -industrie ergeben sich daher Anforderungen an ein optimiertes bzw. ideales Teermesssystem. Dieses vereint in seiner Realisierung die folgenden Eigenschaften:

- Eine Robustheit gegen Partikel im Produktgas und Umgebungsvibrationen, wie man sie auch von den *Offline-Methoden* kennt.
- Die für *Online-Methoden* charakteristische direkte Probenahme und Gasanalyse.
- Eine zeitlich hoch auflösende Darstellung der Messergebnisse, also eine möglichst vollkontinuierliche, mindestens semikontinuierliche Probenahme und -analyse. Im Falle eines semikontinuierlichen Systems sollte sich die Messzykluszeit nur bis zu einem niedrigen Minutentakt bewegen.
- Ein vollautomatisierter Betrieb und damit ein einfacher Vergleich der damit unmittelbar gewonnenen Messwerte, ohne äußere Einflüsse des Bedieners.
- Eine Nachweisgrenze der Messwerte möglichst im Bereich der bisher angewendeten Teermessverfahren. Für Rohgase entspricht dies einer Konzentration von ca. $50 \text{ mg m}_{i,N}^{-3}$. Um mit dem Messsystem auch die Teerkonzentrationen in gereinig-

ten Produktgasen überwachen zu können ist je nach genauem Anwendungszweck eine Nachweisgrenze von weniger als $1 \text{ mg m}_{\text{i.N.}}^{-3}$ wünschenswert.

- Ein Abdecken des kompletten auftretenden Teersubstanzspektrums, also die Angabe der real vorkommenden Gesamtteerkonzentration; im besten Fall noch die Angabe der einzelnen auftretenden PAS.
- Die Schaffung eines neuen Standard- bzw. Vergleichsverfahrens für andere Teermesstechniken.
- Die Anschaffungskosten und Größe des technisch realisierten Messverfahrens sind vergleichbar mit denen konventioneller Permanentgasanalyseysteme.

Wie einleitend erwähnt, wurden in der Vergangenheit an der Universität Stuttgart bereits mehrere Schritte zur Entwicklung eines solchen Teermessverfahrens unternommen. Ein kommerzieller Durchbruch konnte aber aufgrund verschiedenster bestehender technischer und analytischer Schwachstellen nicht erreicht werden. Die vorliegende Arbeit begleitet nun den letzten Schritt der Verfahrensentwicklung hin zu einem vollständig kommerzialisierbaren Messgerät und gibt zudem noch Hinweise für weitere mögliche Optimierungen und Weiterentwicklungen.

Kapitel 3

Das semikontinuierliche Online-Teermessverfahren

Ein sich an einem idealen Teermesssystem orientierendes Online-Teermessverfahren entstand bereits in der Vergangenheit an der Universität Stuttgart. Bei seiner Realisierung wurde versucht nicht alle, aber ein Großteil der für ein solches System gewünschten Anforderungen zu realisieren. Die erste technische Umsetzung, Erprobung und auch erste Schritte zur Weiterentwicklung in ein kommerzialisierbares Produkt ist in vergangenen Arbeiten bereits ausführlich dokumentiert [16, 79, 81, 126, 127, 164–166]. In diesem Kapitel wird das Grundprinzip dieser Messmethode sowie die Historie des daraus entwickelten Messverfahrens bis hin zum Stand der Entwicklung vor Beginn dieser Arbeit erläutert. Aus Gründen der Lesbarkeit wird das Messverfahren dabei im restlichen Teil der Arbeit häufig nur noch als Messgerät bezeichnet. Aufbauend auf den zu Beginn der Arbeit noch vorhandenen technischen Mängeln des bis dahin aktuellen Messgeräts sowie den technischen Herausforderungen, der die Messmethode bei einem Dauereinsatz zu begegnen hat, wird abschließend die in dieser Arbeit durchgeführte Weiterentwicklung hin zu dem für den experimentellen Teil dieser Arbeit verwendeten Messgeräteprototyp dargestellt.

3.1 Grundprinzip der Messmethode

Das Grundprinzip der Messmethode basiert auf zwei mit identischem Produktgas gefüllten Probeschleifen, deren Inhalt nacheinander mit einem Kohlenwasserstoffdetektor analysiert wird. Dabei wird der Inhalt der ersten Probeschleife vor der Analyse durch den Detektor über eine *Teerfalle* geleitet, deren Aufgabe es ist, die Teere durch Kon-

denation vom restlichen Produktgas - und dabei insbesondere von den restlichen, permanent gasförmigen Kohlenwasserstoffen⁵, die nicht zu den Teeren zählen - zu trennen. Aus der ermittelten Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration (GKWS) der zweiten Probeschleife und der ermittelten Konzentration an teerfreien KWS aus der ersten Probeschleife kann durch eine Differenzbildung nach Gleichung 3.1 die Teerkonzentration errechnet werden. Die Messmethode wird deshalb auch *Differenz-Messmethode* genannt. Sie wurde in dieser Form für die Online-Teermessung von Oliver Mörsch in den 1990er Jahren am IVD erfunden und patentiert [124, 125], und in zwei ersten Prototypen technisch zu einem Messverfahren entwickelt [126]. Basisuntersuchungen des Messverfahrens sind dort entsprechend dargestellt. Abbildung 3.1 zeigt das Grundprinzip der Messmethode.

$$c_{Teer} = (PS\ 2) c_{GKWS} - (PS\ 1) c_{KWS,gas} \quad (3.1)$$

Im Messgerät geht der sequenziellen Analyse der beiden Probeschleifen eine voran geschaltete Ladephase voraus, in der Produktgas in die beiden Probeschleifen geleitet wird. Die Ausführung aller drei Schritte ergibt - zusammen mit einer möglichen Spülphase nach der Analyse der Probeschleifen - einen Messzyklus. Das Messverfahren ist somit semikontinuierlich. Das Messsignal des Detektors wird während eines Messzyklus kontinuierlich aufgezeichnet. Es ergibt sich dadurch ein für das Messverfahren charakteristischer grafischer Verlauf des Messsignals, wie er in Abbildung 3.2 dargestellt und aus der Gaschromatografie bekannt ist. Die detektierten Kohlenwasserstoffmengen aus beiden Probeschleifen werden hierbei als für das Messverfahren charakteristische *Peaks* dargestellt, deren Fläche der jeweils ermittelten Kohlenwasserstoffmenge entspricht. Der erste *Peak* ist durch den erhöhten Druckverlust und das vergrößerte Leitungsvolumen durch die *Teerfalle* auch bei teerfreiem (aber kohlenwasserstoffhaltigem) Gas immer etwas kleiner und breiter als der zweite. Er behält dabei der Theorie nach aber die gleiche Fläche. Werden Teere aus dem Produktgas auf der *Teerfalle* abgeschieden, verringert sich aber seine Breite und vor allem Höhe und somit auch seine Fläche entsprechend. Detailliertere Beschreibungen zum Messverfahren finden sich noch in Kapitel 3.3 und Kapitel 4.

⁵ Als permanent gasförmige Kohlenwasserstoffe gelten heutzutage allgemein Kohlenwasserstoffe mit einem bis vier Kohlenstoffatomen (C₁-C₄, in Kapitel 2.2.1 auch als C_xH_y bezeichnet). Im Rahmen der Teerdefinition in Kapitel 2.2.3 wird aber bereits darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit als Teer erst Kohlenwasserstoffe mit einer molaren Masse > 78,11 g mol⁻¹ gelten, was in der Regel Benzol mit C₆ entspricht. Dementsprechend gelten für die Differenzmessung des Messgeräts Kohlenwasserstoffe mit einem bis sechs Kohlenstoffatomen (C₁-C₆) als permanent gasförmige Kohlenwasserstoffe.

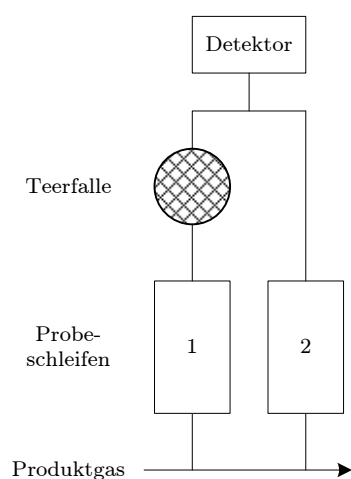


Abbildung 3.1: Grundprinzip der Messmethode

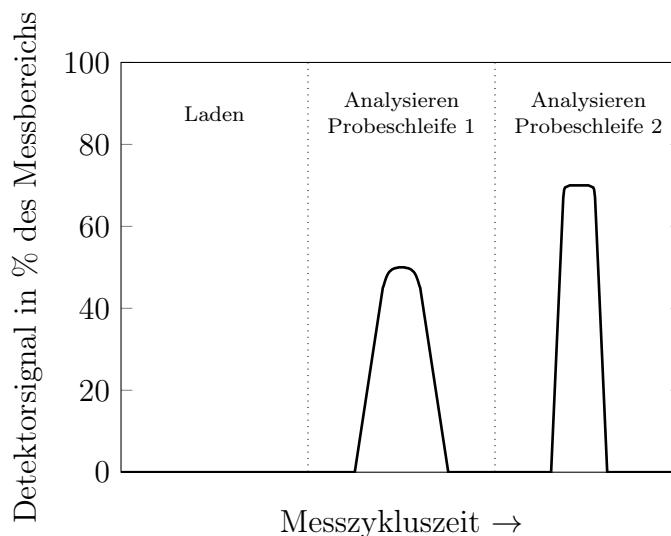


Abbildung 3.2: Charakteristischer Verlauf des Detektorsignals während eines Messzyklus

3.2 Historie des Messverfahrens

In den vergangenen Jahren wurde die im vorherigen Unterkapitel dargestellte, von Oliver Mörsch erfundene Messmethode und die daraus realisierten Prototypen zuerst nur am IVD, später auch in Zusammenarbeit mit der Firma *Ratfisch Analysensysteme GmbH* (an die das aus dem Messverfahren entwickelte Patent [124, 125] lizenziert wurde) stetig weiterentwickelt. Eine Übersicht über die wichtigsten Entwicklungsschritte gibt Tabelle 3.1.

Neben typischen Entwicklungsschritten in der Konzeptionierungsphase in den Anfangsjahren, wie bspw. der Verwendung von zwei Probeschleifen zur Kompensation negativer Einflüsse von Detektordrifts anstatt eines vollkontinuierlichen Aufbaus mit zwei Detektoren, ergaben sich im Laufe der Zeit auch weitere, unvorhergesehene Herausforderungen. So führte der bisher in Wissenschaft und Technik noch recht seltene Umgang mit Teeren in technischen Analysegeräten und der damit verbundene Erfahrungsmangel für die technische Realisierung der Messmethode in Form eines Analysators (Messgeräts) zu immer neuen, nicht erwarteten, Restriktionen und zwang zu Umbauten bzw. Weiterentwicklungen. Als ein Beispiel von vielen sei hier die Auswahl und der mehrfache Austausch entsprechender Materialien für die Realisierung des analytischen Teils des Messgeräts genannt, in dem vor allem die hohen Temperaturen von 300 °C und die Präsenz von reduzierenden Gasen Probleme bereiteten. Die Implementierung der Messmethode in ein vollautomatisches Messgerät und dessen Weiterentwicklung über

Tabelle 3.1: Historie und Dokumentation des Messverfahrens

Jahr	Aktivität
ca. 1993	Idee der Messmethode durch Oliver Mörsch Beginn der Entwicklungsaktivitäten am IVD
ca. 1994	Realisierung des ersten Messaufbaus am IVD Konzeptionelle Verifizierung der Messmethode
ca. 1996	Erster Prototyp des Messgeräts
ca. 1998	Zweiter, weiterentwickelter Prototyp des Messgeräts
Juli 1998	Patentanmeldung; Offenlegungsschrift 198 32 411 A1 [124]
März 1999	Patentoffenlegung
2000	Dissertation Oliver Mörsch <i>Entwicklung einer online Methode zur Bestimmung des Teergehalts im Gas aus der Vergasung von Biomasse</i> [126]
Oktober 2000	Lizenzvertrag zwischen IVD, Oliver Mörsch und der <i>Ratfish Analysensysteme GmbH</i> mit dem Ziel der Kommerzialisierung
2001	Erster Prototyp der <i>Ratfish Analysensysteme GmbH</i> verfügbar
Oktober 2001	Veröffentlichung des Patents; Patentschrift 198 32 411 C2 [125]
2002	Start der ersten Kommerzialisierungsphase des Messgeräts durch die <i>Ratfish Analysensysteme GmbH</i>
2010	Dissertation Björn Staiger <i>Untersuchung stationärer und dynamischer Vorgänge bei der Teerentstehung in Biomassevergasern und Gasreinigungen mit Hilfe der kontinuierlichen Teeranalyse</i> [164]
bis 2011	Einsatz des Prototyps der <i>Ratfish Analysensysteme GmbH</i> in verschiedenen Forschungsprojekten des IVD/IFK im Bereich der Biomassevergasung
August 2011	Start des KIC-Projekts <i>DEMITAR</i> (Development of a 2 nd generation FID based online tar analyzer) Beginn der Weiterentwicklung im Rahmen der vorliegenden Arbeit

die vergangenen Jahre wurde daher in kleinen Schritten und mit mehreren verschiedenen Prototypen vollzogen. Nach wie vor vorhandene technische Schwächen im beheizten, analytischen Teil und in der Software des (letzten) *Ratfishprototyps* machten für einen dauerhaft kommerziellen Erfolg jedoch eine erneute technische Weiterentwicklung

notwendig. Zusätzliche bisher unzureichend beantwortete wissenschaftliche Fragestellungen, wie bspw. die Auswahl eines für die in Kapitel 2.2.3 getroffene Teerdefinition optimalen Filtermaterials für die Realisierung der *Teerfalle*, wurden in der Vergangenheit neben der technischen Umsetzung ebenfalls noch nicht ausreichend beantwortet und sollten im Rahmen der Weiterentwicklung in dieser Arbeit in den Fokus gerückt werden.

3.3 Weiterentwicklung des Messverfahrens

Auf der Basis der über die Jahre hinweg gesammelten Betriebserfahrungen mit dem *Ratfischprototyp* wurde im KIC-Projekt *DEMITAR* vom Autor der Arbeit und in enger Zusammenarbeit mit dem Industriepartner *Ratfisch Analysensysteme GmbH* ein weiterer Prototyp als aktuellste Messgeräteversion - die zweite Generation - entwickelt. Der Prototyp wurde vor allem zu Beginn seiner Weiterentwicklung entsprechend der ermittelten Untersuchungsergebnisse bei der Inbetriebnahme, aber auch auf Basis der über die Projektlaufzeit gewonnenen weiteren Betriebserfahrungen, in mehreren Iterationsschritten bis hin zu einem vollständig vermarktbaaren Produkt weiter optimiert. Nach der Inbetriebnahme wurde er vom Autor für alle experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet.

Der Aufbau des Messverfahrens ist in ein kompaktes und tragbares Messgerätegehäuse implementiert. Das Messgerät hat ein Gewicht von 16 Kilogramm. Eine Ansicht des fertigen Aufbaus zeigt Abbildung D.1. Der Aufbau und die damit verbundenen Weiterentwicklungen des Messgeräts lassen sich dabei in vier Bereiche gliedern:

- Die beheizte Analytik / Der Ofenraum
- Der Flammenionisationsdetektor (FID)
- Der Teerkondensatabscheider / Die *Teerfalle*
- Die Elektronik und Betriebssoftware

Das vereinfachte R&I-Fließschema der im neuesten Prototyp umgesetzten Gaswegverschaltung ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Obwohl ein Großteil der Anstrengungen während der Weiterentwicklung dafür aufgebracht werden musste, die Anordnung der Gaswegverschaltung im Ofenraum (allen voran das Schieberventil) und die Elektronik bzw. die Betriebssoftware zu optimieren, liegen ihr trotzdem vorrangig klassische mechanische, elektrotechnische und IT-Entwicklungsaufgaben zugrunde. In den entsprechenden folgenden Unterkapiteln 3.3.1 und 3.3.4 werden daher nur die wichtigsten im

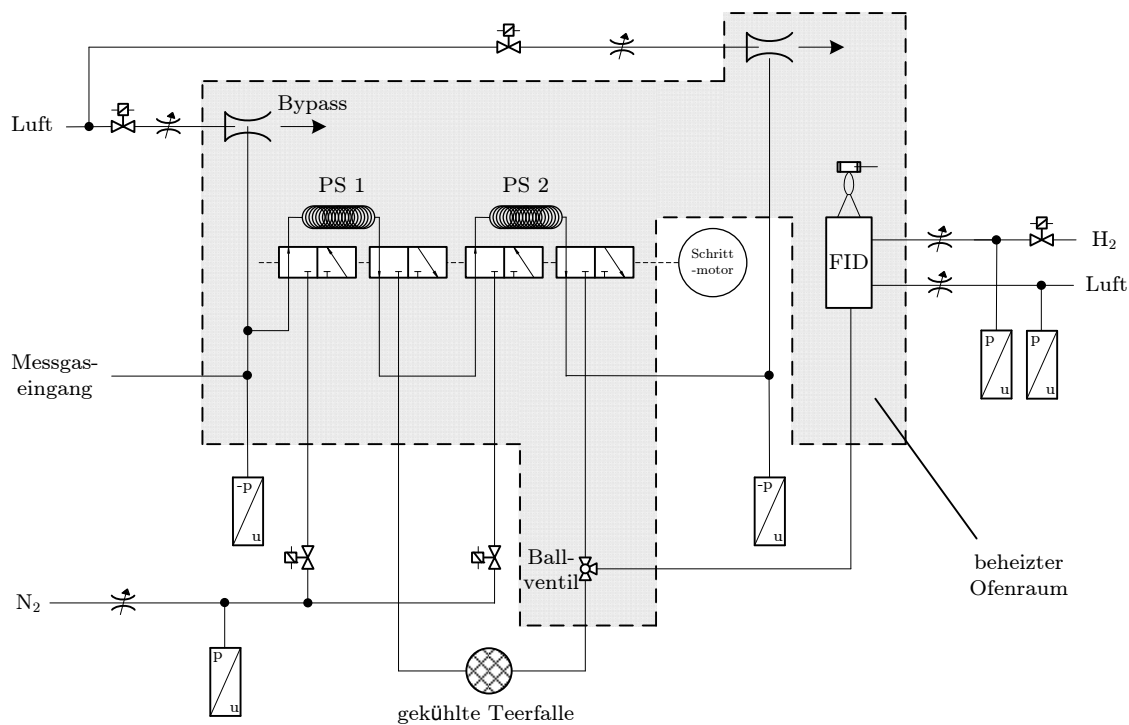


Abbildung 3.3: Vereinfachtes R&I-Fließschema des technisch umgesetzten Messverfahrens; Darstellung in der Ladephase, Abgasleitungen nicht eingezeichnet

Rahmen der Weiterentwicklung diskutierten Lösungsansätze und die im Vergleich zu den vorherigen Messgeräteversionen vorgenommenen Änderungen angesprochen. Die Messgüte des Messverfahrens und Interpretation der Ergebnisse der in Kapitel 4 bis Kapitel 7 durchgeführten experimentellen Untersuchungen basieren hingegen fast ausnahmslos auf der Weiterentwicklung und Adaption des für das Messverfahren verwendeten Flammenionisationsdetektors und *Teerfallenmaterials*. Aufgrund des Einflusses dieser beiden Komponenten auf die gemessenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen bzw. die Trennung der KWS an der Grenze der gewählten Teerdefinition hat ihre Weiterentwicklung bzw. Verwendung im Messverfahren einen überwiegend wissenschaftlichen Hintergrund, der in dieser Arbeit im Fokus stehen soll. Den entsprechenden Unterkapiteln 3.3.2 und 3.3.3 wird im Verhältnis zum aufgebrauchten Entwicklungs- und Forschungsaufwand dementsprechend mehr Raum eingeräumt.

3.3.1 Die beheizte Analytik

Das Herz des Messverfahrens ist der durch eine Heizwendel beheizte und thermisch isolierte Ofenraum. Ein wärmebeständiger Ventilator sorgt dafür, dass die erhitzte Luft im

Ofenraum gleichmäßig verteilt wird. In ihm befinden sich nahezu sämtliche Produktgaswege sowie deren Einrichtungen für die Verschaltung bzw. den Gasfluss als auch der FID. Die Beheizung des gesamten Ofenraums auf 300 °C verhindert ein Auskondensieren auch hochmolekularer PAS. Noch höhere Temperaturen zur vollständigen Vermeidung sämtlicher theoretisch möglicher Kohlenwasserstoffdepositionen bringen aber noch stärkere Restriktionen bei der Materialauswahl mit sich. So ist bereits bei der Verwirklichung des in Abbildung 3.3 dargestellten Aufbaus bei 300 °C die größte Hürde das Design des Schieberventils. Es ist für das Umschalten der Gaswege zwischen Lade- und Analysephase zuständig und stellt im Ofenraum auch die größte Änderung bzw. Weiterentwicklung im Vergleich zu den vorherigen Messgeräteversionen dar. Bei diesen wurde die Gaswegverschaltung noch mit 2-Positions-Schaltventilen aus GC-Anwendungen realisiert [126, 164], deren geringe mechanische Stabilität und hohe Ausfallrate bei 300 °C aber zu regelmäßigen Betriebsausfällen führte und eine komplette Neugestaltung nötig machte. Trotzdem haben auch die Betriebserfahrungen mit dem neugestalteten Schieberventil gezeigt, dass seine gasdichte Realisierung in einem Umfeld von kohlenwasserstoffhaltigem und reduzierendem Gas bei 300 °C eine nicht zu unterschätzende Herausforderung darstellt.

Eine weitere bedeutende Änderung zum vorhergehenden *Ratfischprototyp* ist die Reduzierung von insgesamt drei (eine ohne, zwei mit *Teerfalle*) auf nur noch zwei Gasprobeschleifen (eine ohne, eine mit *Teerfalle*). Die Reduzierung auf nur noch zwei Gasprobeschleifen wirkt sich verkürzend auf die Gesamtdauer eines Messzyklusses aus. Sie kann dadurch von ca. 120 Sekunden auf nur noch rund 90 Sekunden reduziert werden, was einer Erhöhung der Messzyklusfrequenz um rund ein Drittel entspricht. Der Inhalt der Probevolumina ist gegenüber den älteren Versionen mit ca. 2 ml hingegen unverändert. Das Messgas zum Füllen der Probevolumina wird während der Ladephase mit einer Venturidüse aus einem Messgasbypass gesaugt, dessen Unterdruck geringer ist als der in den Probeschleifen. Durch die Differenz der beiden Unterdrücke kann die Fließgeschwindigkeit eingestellt werden. Durch den Bypass strömt im Betrieb ein Messgasfluss von ca. 1,5 l min⁻¹. Im Vergleich zu den vorherigen Messgeräteprototypen ist nur noch ein gemeinsamer Gaseinlass für Prüf- und Messgas vorhanden. Dies reduziert zusätzlich die Komplexität und die Anzahl an beweglichen Teilen im Ofenraum. Ein auf 300 °C beheizter Umschaltport zwischen Prüf- und Messgas kann optional noch nachträglich extern realisiert werden, um ein regelmäßig notwendiges An- und Abschrauben der Mess- bzw. Prüfgasleitung zu vermeiden. Entsprechende elektrische Anschlüsse für die ebenfalls notwendige Heizung sind am Messgerät bereits vorgesehen.

Der FID ist ebenfalls in den Ofenraum integriert. Seine Eigenschaften und Weiterentwicklung werden im folgenden Unterkapitel ausführlich erläutert.

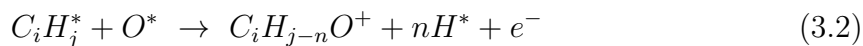
3.3.2 Funktionsprinzip eines Flammenionisationsdetektors

Da im Messverfahren in beiden Probeschleifen ein Gasgemisch aus (komplexen) KWS und anderen Produktgasbestandteilen untersucht wird, dabei jedoch nur die Menge der Kohlenwasserstoffe detektiert werden soll, wurde für die technische Realisierung der Messmethode ein Flammenionisationsdetektor (FID) als Kohlenwasserstoffsensor ausgewählt [126]. Er gilt in der Gasanalytik schon seit Jahrzehnten als Stand der Technik zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen bzw. deren Kohlenstoffgehalts [47, 56, 62, 90, 99, 181, 189]. Das Messprinzip des FID lässt sich vereinfacht mit der Ionisierung von organisch gebundenen Kohlenstoffmolekülen in einer Wasserstoff-Diffusionsflamme erklären [46, 56, 62]. Die durch Anlegen eines elektrischen Feldes entstehenden freien Ladungsträger können danach mit einer Saugspannungsquelle (üblicherweise ca. 200 V) abgesaugt werden [46, 47, 90, 188]. Die fließende Stromstärke befindet sich dabei im pico-Ampère Bereich (pA) [47, 99] und wird für die Ausgabe je nach Anwendung entsprechend verstärkt [17, 46, 90, 99]. Bei der Realisierung der in dieser Arbeit weiterentwickelten Version des Messgeräts wurde die Verstärkung so ausgewählt, dass Messbereiche in einer Größenordnung von 0 g m^{-3} bis 12 g m^{-3} (klein), 0 g m^{-3} bis 60 g m^{-3} (mittel) und 0 g m^{-3} bis 120 g m^{-3} GKWS (groß) eingestellt werden können, um sowohl niedrige als auch hohe Teerkonzentrationen zuverlässig nachweisen zu können. In erster Näherung ergibt sich bei der im FID fließenden Stromstärke ein nahezu proportionaler Verlauf zwischen der Anzahl der organisch gebundenen Kohlenwasserstoffatome im Messgas und dem entstehenden Messsignal (equal per carbon response) [17, 46, 47, 56, 62, 84, 99, 174, 181, 189, 191]. Die Linearität geht dabei über mehr als sieben Zehnerpotenzen [126], darüber hinaus kann es zu Abweichungen von der Kennlinie kommen. Die Struktur des in diesem Unterkapitel folgend weiter zusammengefassten Funktionsprinzips des FID orientiert sich überwiegend an [126].

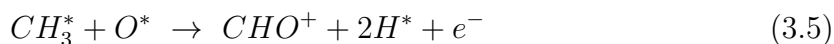
Über die genauen Abläufe bei der Ionisierung in der Wasserstoffdiffusionsflamme gibt es unterschiedliche Theorien. Allgemein wird als Vorgang eine Ionisierung durch Chemieionisation beschrieben [17, 47, 90, 190]. Dabei strömt Wasserstoff zusammen mit dem Messgas über eine Düse laminar in eine Luftatmosphäre. Es bildet sich die in Abbildung 3.4 dargestellte FID-Flamme mit einer Vorwärm- bzw. Pyrolysezone, einer nur ca. einem Zehntel Millimeter dicken Reaktionszone und einer sauerstoffreichen

Nachoxidationszone aus. Die Ionisation der Moleküle resultiert dabei aus der stark exothermen Reaktion des organischen Kohlenstoffs in der Flamme [62].

Nach Sternberg beruht die Ionenbildung in der Flamme auf dem CH-O-Mechanismus [168]. Diesen zeigt im Allgemeinen Gleichung 3.2.

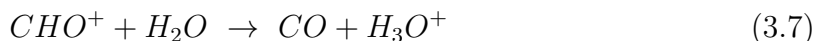
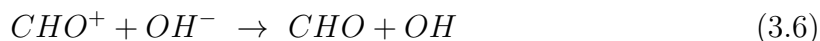


Die Gleichungen 3.3 bis 3.5 zeigen den Prozess am Beispiel von Ethan. Dabei werden in der Vorwärmzone durch pyrolytische Spaltungsprozesse beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe zuerst CH-Radikale gebildet. Erst in einem zweiten Schritt erfolgt dann deren Oxidation unter Abgabe der Elektronen.



Die Ionenausbeute in der FID-Flamme ist insgesamt sehr gering. Es bildet sich in der Regel nur ein Ionenpaar aus ca. 500.000 KWS-Atomen [90]. Da die Grundionisation der reinen Wasserstofflamme jedoch nochmals um mehrere Größenordnungen kleiner ist und der FID damit ein vernachlässigbares Grundrauschen hat (u.a. [56]), ergibt sich trotzdem eine relativ niedrige Nachweisgrenze [90, 188].

Auf dem Weg der bei der Ionisation gebildeten Produkte zu den Absaugelektroden kann durch die in Gleichung 3.6 bis 3.8 dargestellten Rekombinationsprozesse eine Verringerung der Detektorempfindlichkeit auftreten [112, 188]. Aus Gleichung 3.7 und 3.8 wird zudem ersichtlich, dass die Signalgröße auch von der H₂O-Konzentration abhängt.



Die Abnahme der Detektorempfindlichkeit kann zusätzlich auch durch Mechanismen hervorgerufen werden, die keine Ionen freisetzen, wie bspw. die in Gleichung 3.9 und 3.10 dargestellten Sauerstoffreaktionen [112]. Diese Reaktionen spielen vor allem dann eine Rolle, wenn das Messgas Sauerstoff enthält, da in die innere Pyrolysezone der

Diffusionsflamme von außen nahezu kein Sauerstoff gelangt [126]. Ein gegenüber der Kalibrierung des Detektors zunehmender Sauerstoffgehalt im Messgas verringert das FID-Signal um etwa 1 % pro Prozentpunkt Sauerstoff [188, 189, 191]. Dieser Effekt tritt bei Produktgasen aus thermo-chemischen Vergasungsprozessen aufgrund des in der Regel sauerstofffreien Produktgases jedoch nicht auf. Ein entsprechendes Beispiel aus in dieser Arbeit durchgeführten Laborversuchen ist trotzdem in Abbildung C.1 dargestellt.



Sofern die Gase nicht in zu großer Menge vorkommen, können Querempfindlichkeiten des Detektors gegenüber H_2O , CO , NO und CO_2 aufgrund ihrer bereits teilweisen oder vollständig vollzogenen Oxidation vernachlässigt werden [46, 47, 62, 110]. Ihr Einfluss auf das Messsignal ist meist kleiner als 0,5 % des Messbereichsendwerts [184, 188]. Anorganische oder halogenierte Kohlenstoffverbindungen wie bspw. CS_2 oder $CHCl_3$ werden vom FID, wenn überhaupt, dann nur mit einer um mehrere Größenordnungen geringeren Empfindlichkeit erfasst, das sie keine CH -Radikale bilden können [110, 112, 126, 188].

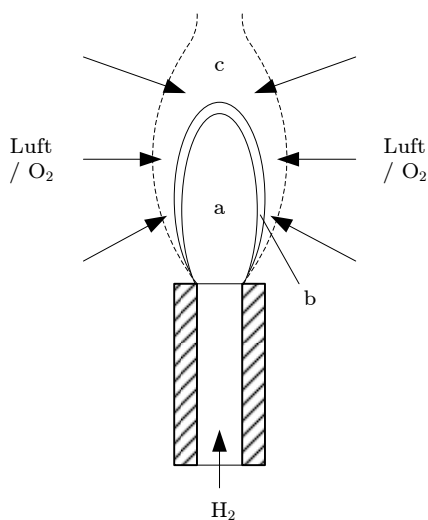


Abbildung 3.4: Schema einer Diffusionsflamme; Darstellung nach [110, 188], a = Vorwärm-/Pyrolysezone, b = Reaktionszone (ca. 0,1 mm), c = Nachoxidationsz.

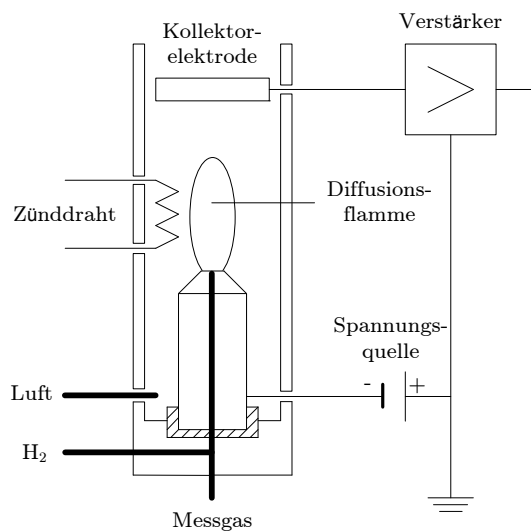


Abbildung 3.5: Schematischer mechanischer und elektrischer Aufbau eines FID; Darstellung nach [47, 112, 126]

In Abbildung 3.5 ist schematisch der mechanische und elektrische Aufbau eines Einelektroden-FID dargestellt. Dabei werden das Messgas und der Brennstoffwasserstoff zusammen über die Brennerdüse zugeführt, während die Brennluft zur Ausbildung der Diffusionsflamme in den umgebenden Ringspalt geleitet wird. Als Elektrode (Kathode) dient die gegenüber der Masse isolierte Düse. Die sogenannte Kollektorelektrode (Anode) wird dabei üblicherweise als Rohr ausgebildet, das den oberen Flammenraum umschließt [126]. Diese Anordnung ist gegenüber einem 2-Elektroden-detektor empfindlicher und bietet somit Vorteile in der Sensibilität [112]. Ein Elektrometerverstärker wandelt den bei der Ionisierung auftretenden Stromfluss in ein Messsignal um. Ein Glühdraht dient zur Zündung der Flamme beim Start des FID.

Neben den bereits angesprochenen Einflüssen ist die konstruktive Gestaltung des FID (Düsen-, Brenner- und (Absaug-)Elektrodengeometrie) für die Empfindlichkeit und damit auch die Sensibilität und Linearität eines FID verantwortlich. Ferner gilt dies auch für die angelegte Saugspannung und vor allem für die Betriebsweise des Detektors (u.a. die Flüsse von Brennluft, Brenngas und dem Messgas) [46, 62, 90, 112, 181, 184, 188, 191]. Das FID-Design und die Betriebsverhältnisse sowie Verunreinigungen beeinflussen also neben der im Messgas vorhandenen organisch gebundenen Kohlenstoffkonzentration ebenfalls - teils sehr deutlich - das Messsignal [46, 90]. Die Einstellungen müssen deswegen im Betrieb immer konstant sein [183] und sollten auf ihren Auslegungswerten gehalten, Verunreinigungen im Detektor zudem vermieden werden. Da der FID im weiterentwickelten Messverfahren mit Ausnahme des Detektorkopfs im 300 °C heißen Ofenraum platziert ist und es auf dem freien Markt keine FID mehr separat, also ohne dazugehöriges Messgerät, zu kaufen gibt, wurde für das Online-Teermessgerät entsprechend der Temperaturvorgaben und Entwicklungszielstellungen eigens ein neuer, entsprechend sensitiver Einelektroden-FID konstruiert. Er zeichnet sich gegenüber anderen FID durch seine schmale und hohe Form aus. Der Stromfluss wird in einer Frequenz von 10 Hz ausgelesen. Eine Skizze und ein Foto des im Messgerät verbauten Detektors ist in den Abbildungen D.2 und D.3 dargestellt.

Wie bereits einleitend erwähnt ist das elektrische Signal, das im FID durch die Ionisierung der C-Atome hervorgerufen wird, laut Theorie näherungsweise proportional zur Anzahl der organisch gebundenen Kohlenstoffatome. Ein gewisser Einfluss der KWS-Molekülstruktur auf das Messsignal ist in der Praxis aber nicht zu übersehen. Verschiedene Gruppen an KWS werden nämlich grundsätzlich selektiv angesprochen [46, 62]. Als Responsefaktor (RF) wird dabei das Verhältnis des FID-Signals zwischen einer bestimmten Substanz und einer in der selben Konzentration gemessenen Referenzsubstanz

bezeichnet. Den dabei grundsätzlich vorliegenden Einfluss der Kohlenstoffbindungsart zeigt beispielhaft Tabelle 3.2. Weitere Zusammenfassungen zeigt [56]. Allerdings haben Untersuchungen in der Vergangenheit gezeigt, dass sich auch für Komponenten innerhalb der Gruppen leichte Unterschiede im Ansprechverhalten zeigen können [154, 174]. Zudem ist der Response - wie bereits erwähnt - grundsätzlich abhängig vom jeweiligen Gerät und den Betriebsbedingungen, so dass er bei einem neuen FID-Design für jeden Stoff neu ermittelt werden muss [184, 188]. Diese Eigenschaften erlauben aber auch die Konstruktion eines strukturoptimierten FID für spezielle Anwendungsbereiche bzw. KWS-Gruppen, bei denen die gleiche Konzentration verschiedenster organischer Stoffe möglichst das gleiche Signal liefert [62].

Tabelle 3.2: Prinzipieller Einfluss der C-Bindungsart auf den Response des FID; Auszug aus [168]

Art der C-Bindung	Beitrag zum Response
Aliphatisch C–C	1
Aromatisch	1
Olefinisch C=C	0,95
Azetylenisch C≡C	1,3
Carbonyl C=O	0
Nitril C≡N	0,3

Das tatsächliche Ansprechverhalten des Detektors auf einzelne KWS wird also durch die einzelnen Responsefaktoren determiniert [62, 189]. Die Definition und Bestimmung für diese stoffspezifischen Responsefaktoren ist in der Literatur nicht einheitlich. Gans und Baumbach geben in [62] eine ausführliche Übersicht. Sie können - wie am IVD/IFK in der Vergangenheit und auch in dieser Arbeit geschehen - unter anderem kohlenstoffkonzentrationsbezogen gemäß Gleichung 3.11 bestimmt werden.

$$RF = \left(\frac{S_i}{c_{C,i}} \right) \left(\frac{S_{ref}}{c_{C,ref}} \right)^{-1} \quad (3.11)$$

Sollen die Responsefaktoren aus dem Vergleich von Peakflächen gewonnen werden, dann gilt anstatt S_i bzw. S_{ref} A_i bzw. A_{ref} . Als Bezugs- bzw. Referenzsubstanz (*ref*) dient in der Gasanalyse - vor allem bei Gasgemischen - meist Propan [62, 183, 190]. Der Referenzsubstanz wird dabei per Definition der Wert 1 zugeordnet. In Tabelle 3.3 sind für einige Kohlenwasserstoffe kohlenstoffbezogene Responsefaktoren aus der Literatur und

vom in dieser Arbeit verwendeten FID zusammengestellt. Gans und Baumbach [62], J.U.M. [94], Jockel [91] und Tong [174] geben eine noch deutlich umfassendere Übersicht über weitere KWS aus andern Substanzklassen, die prinzipiell auch die Aussagen in Tabelle 3.2 und 3.3 bestätigt.

Tabelle 3.3: Kohlenstoffbezogene Responsefaktoren einiger KWS in Bezug zu Propan

Substanz	Summenformel	nach [47]	nach [62]	nach [189–191]	FID dieser Arbeit
Propan	C_3H_8	1,00	1,00	1,00	1,00
Methan	CH_4	1,00		1,26	0,90
Methanol	CH_4O	0,77	0,68-0,94	0,78	
Ethanol	C_2H_6O	0,90		0,76	
Butan	C_4H_{10}	0,95		1,01	
Benzol	C_6H_6	0,97		1,14	1,10
Phenol	C_6H_6O				0,96
Toluol	C_7H_8	1,00	0,86 - 0,99	1,08	1,09
Xylol	C_8H_{10}	0,95	1,04	1,08	1,10
Inden	C_9H_8				1,07
Naphthalin	$C_{10}H_8$				1,08

Es ist erkennbar, dass sich die verschiedenen Responsefaktoren im Bezug zu Propan meist um den Wert 1 bewegen. Auch wenn für (alkylierte) PAK außer den selbst ermittelten nur wenige weitere Literaturwerte vorliegen, liegen die bekannten Werte in einem Bereich von ca. 0,9 bis 1,1 und der maximale Fehler somit bei ca. 10 %. Abweichungen vom Referenzwert können sich in Gasgemischen aber auch teilweise wieder kompensieren, so dass generell von einem kleineren Fehler ausgegangen werden kann. Sauerstoffhaltige Substanzen weisen aufgrund ihrer bereits vorhandenen Teiloxiation aber grundsätzlich einen niedrigeren Responsefaktor auf [46, 62, 174, 183, 189, 191]. Noch stärker ist der Einfluss bei stickstoffhaltigen KWS [174]. Halogenierte KWS sind mit dem FID nach Kalibrierung mit Propan teilweise kaum noch nachweisbar [62, 174, 188].

3.3.3 Der Teerkondensatabscheider

Der Teerkondensatabscheider (oder auch Teerfilter - im bisherigen Verlauf der Arbeit *Teerfalle* genannt) hat die Aufgabe, die Teere für die dem Messgerät zugrunde liegen-

de Differenzmessung aus dem Produktgas der ersten Probeschleife abzutrennen. Das aktuelle Unterkapitel befasst sich dabei nur mit dem mechanischen Aufbau des Teerkondensatabscheiders bzw. der Teerfiltereinheit, wie sie für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche verwendet wurde, und der Weiterentwicklung auf Grund der gesammelten Betriebserfahrungen. Betrachtungen zu den theoretisch verwendbaren und in dieser Arbeit verwendeten Filtermaterialien finden sich in Kapitel 5.

Da die Kondensationsfähigkeit der einzelnen Teersubstanzen neben der Konzentration vor allem auch von der Temperatur abhängt (vgl. Abbildung 2.5), muss der Teerkondensatabscheider auf einer möglichst geringen Temperatur gehalten werden. Um lange Gasflusswege und somit Totzeiten, sowie eine unnötige Verlängerung der Messzyklenzeit zu vermeiden, ist die Teerfiltereinheit direkt neben dem Ofenraum angebracht. Durch dessen Strahlungswärme, sowie den Wärmeeintrag durch das einströmende, 300 °C heiße Messgas, ist eine Aufheizung weit über die Messgeräteumgebungstemperatur hinaus aber nicht vermeidbar, so dass eine aktive Kühlung der Filtereinheit stattfinden muss. Diese Kühlung wird im Messgerät - wie auch in den vorausgehenden Geräteversionen - mit Peltierelementen realisiert. Diese erlauben mit relativ geringem Aufwand eine Kühlung auf bis zu 17 °C unter die unmittelbare Umgebungstemperatur. Um neben dem beheizten Ofenraum bereits im Vorfeld relativ geringe Umgebungstemperaturen zu erreichen, sind in das Messgerätegehäuse in der Umgebung des Teerkondensatabscheiders zusätzliche Lüfter eingebaut. So kann die Temperatur der Filtereinheit mit den Peltierelementen je nach Umgebungsbedingungen theoretisch auf bis zu ca. 5 °C abgesenkt werden. In wärmerer Kraftwerksumgebung zeigte sich allerdings eine minimale Filtertemperatur von nur rund 20 °C als realisierbar. Den schematischen Aufbau der Filtereinheit zeigt Abbildung 3.6.

Zusätzlich zur Kühlung der Filtereinheit erlauben die Peltierelemente aufgrund ihrer physikalischen Beschaffenheit auch eine Aufheizung des Teerkondensatabscheiders. Dies ermöglicht grundsätzlich ein Ausheizen und -spülen des eingesetzten Filtermaterials, und somit nach einer möglicherweise eintretenden Sättigung dessen, auch eine Regeneration bei bis zu ca. 80 °C. So kann als ein Hauptziel der Messgeräteweiterentwicklung die Einsatzzeit des Messgeräts gegenüber den vorigen Prototypen theoretisch auf mehrere Hundert Messzyklen und somit mehrere Stunden oder auch Tage verlängert werden, und das Messgerät kann über einen längeren Zeitraum ohne Wartung bzw. daran gebundenes Bedienpersonal eingesetzt werden. Dazu ist allerdings eine vollständige Teerkondensatabscheidung über die gesamte Einsatzzeit sicherzustellen.

Die vollständige und dauerhafte Teerkondensatabscheidung setzt neben der Abkühlung

und Kondensation der Teere sowie der Auswahl (und eventuell regelmäßigen Regeneration) eines entsprechenden Filtermaterials (siehe auch Kapitel 5) auch eine ausreichende Filtermenge zur Aufnahme bzw. Filteroberfläche zur Kondensation der Teere voraus. Um demgegenüber die Totzeiten durch einen zu großen Filterraum zu verringern, wurde dieser auf ca. 0,85 ml (ein Zylinder mit 6 mm Durchmesser und 30 mm Höhe) begrenzt. Um ein einfaches und schnelles Einsetzen und Wechseln des Filtermaterials realisieren zu können, ist es in einer wechselbaren Filterhülse mit insgesamt größeren Abmessungen untergebracht. Diese wird nach dem Befüllen nur noch in die gekühlte Teerkondensatabscheiderereinheit eingeschoben und darin gasdicht verschraubt. Ein grafisches Beispiel der Filterhülse findet sich in Abbildung 3.7.

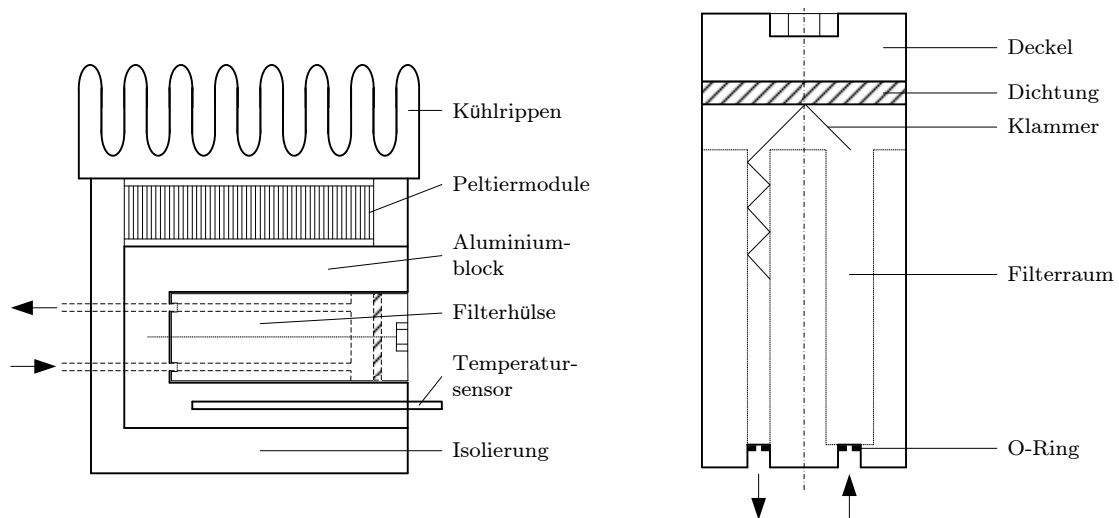


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Teerkondensatabscheiders; Darstellung nach [126]

Abbildung 3.7: Schema der wechselbaren Filterhülse

Da im Rahmen der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit nach einer gewissen Betriebszeit im Übergangsbereich zwischen Ofenraum und Teerkondensatabscheiderereinheit zu früh auskondensierte Teere regelmäßig zu Verstopfungen der Gaswegkapillaren geführt haben, wurde die Filterhülse für die im Anschluss geplante Serienversion nochmals umkonstruiert. Der Ein- und Auslass der Filterhülse wurde dabei mit *Nasen* versehen, die nach dem Einbau der Filterhülse bis in den Ofenraum hineinreichen. So können eventuell auftretende Verstopfungen mit dem Wechsel der Filterhülse beseitigt werden. Auf den Einbau eines *Filterhülsenrevolvers* - zum gleichzeitigen Einsatz einer Filterhülse im Messbetrieb und parallelen Ausheizen und -spülen bzw. Regenerieren einer bereits verwendeten, zweiten Filterhülse in einer Art Bypassleitung - wurde aber aus Zeit- und Komplexitätsgründen bisher verzichtet.

3.3.4 Elektronik und Betriebssoftware

Im Vergleich zu den älteren Prototypen des Messgeräts werden in der in dieser Arbeit weiterentwickelten Version zur Überwachung der verschiedenen Betriebszustände und zur Steuerung der elektronischen und mechatronischen Messgerätebestandteile fast ausschließlich digitale Regler und Steuereinheiten eingesetzt. Eine Ausnahme bildet die Einstellung der Drücke der Betriebsgase und der Venturidüsen, die aus Komplexitätsgründen weiterhin über ein Nadelventil manuell eingestellt, aber ebenfalls digital angezeigt und verarbeitet werden. Für die Verarbeitung der Signale und die weitere Steuerung der Messgeräteelektronik wird im Vergleich zu den früheren Versionen wegen der gestiegenen Komplexität der Elektronik im Gegensatz zu einer SPS ein handelsüblicher Mikrocontroller (MCU), wie er auch aus Mobiltelefonen oder anderer Unterhaltungselektronik bekannt ist, eingesetzt. Er verarbeitet auch die auf einer SD-Karte gespeicherte und komplett neu entwickelte Firmware des Messgeräts. Während die älteren Geräteversionen noch ausschließlich mit der Firmware betrieben werden konnten und die Verwendung einer externen Bediensoftware (auf einem externen Anzeigegerät, wie bspw. einem Laptop) zur besseren Visualisierung optional war, ist dies bei der weiterentwickelten Version nicht mehr möglich. Trotz allem erlaubt die Verbindung der Elektronik bzw. des MCU mit einem Touchpanel auf der Vorderseite des Messgeräts die Anzeige verschiedener Regelparameter wie Temperaturen oder Drücke. Zudem lassen sich dort bspw. noch die Stellparameter des Schieberventils einstellen und der Detektor zünden sowie weitere Informationen zur Netzwerkverbindung auslesen. Über ein Netzkabel (Ethernetverbindung) lässt sich das Messgerät mit einem externen Eingabegerät (Tablet, Notebook, PC oder bspw. dem Steuerungscomputer eines Vergasers) verbinden. Die auf dem externen Eingabegerät zusätzliche installierbare, ebenfalls komplett neu entwickelte und für den Betrieb des Messgeräts notwendige Bediensoftware erlaubt im Zusammenspiel mit der Firmware und dem MCU die Eingabe sämtlicher vorgesehener Steuerungsbefehle inklusive der Einstellungen und das Starten der Messzyklen sowie die Anzeige der verschiedenen Sensor- bzw. Detektorsignale. Eine Anzeige des Verlaufs aller bereits im Betrieb ermittelten Messwerte mit Zeitstempel erlaubt zudem eine erste Auswertung der Messergebnisse direkt am Messgerät. Für detaillierte Betrachtungen und Auswertungen der Messergebnisse lassen sich sämtliche Daten eines Messzyklusses (nach dessen Beendigung) in einer XML-Datei (pro Betriebstag) über eine USB-Schnittstelle exportieren. Eine Auswahl an Screenshots der Touchpaneloberfläche sowie der Bediensoftware ist in Anhang D abgebildet.

Kapitel 4

Inbetriebnahme und Genauigkeit des weiterentwickelten Online-Verfahrens

Nach der Realisierung der in Kapitel 3.3 beschriebenen und für ein zuverlässiges Messverfahren notwendigen Weiterentwicklungen zu einem neuen Messgerät wurde dieses werksseitig in Betrieb genommen, um grundlegende *technische* Gerätefähigkeiten wie bspw. das An- und Ausschalten der Heizungen oder das Öffnen und Schließen von Ventilen auf den entsprechenden Eingabebefehl der Bediensoftware hin sicherzustellen. Dieses Kapitel beinhaltet die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte *wissenschaftliche* Inbetriebnahme des Messgeräts. Es beinhaltet einerseits die Beschreibung der Detektorsignalauswertung und Messgerätekalibrierung sowie Hinweise zu stoff- und konzentrationsspezifischen Responsefaktoren, welche sich durch die unterschiedliche Ionisierung der verschiedenen KWS im FID ergeben. Andererseits werden die grundsätzliche Genauigkeit des Messgeräts, die Wiederholbarkeit der Ergebnisse, sowie die generelle Nachweisgrenze für Teerkonzentrationen auf Basis der Differenzmessung untersucht. Der Einfluss der Messgerätebetriebsparameter auf das Messsignal, und damit verbunden auch auf die Messgerätegenauigkeit, runden das Kapitel ab.

4.1 Signalauswertung und Kalibrierung

Wie bereits in Kapitel 3.3 angesprochen, wird das Messsignal des FID in Form eines schwachen Stroms kontinuierlich von der Betriebselektronik aufgezeichnet und ausgegeben. Während eines vollständigen Messzyklusses entstehen so die beiden, für die dem Messgerät zugrunde liegende Differenzmessung charakteristischen und in Abbildung 3.2 dargestellten *Peaks*. Die Fläche unterhalb eines *Peaks* entspricht dabei der

jeweils akkumulierten Menge (Integral) des durch die Ionisierung der KWS aus den entsprechenden Probeschleifen entstandenen Stroms. Um eine Umrechnung der mit dem Detektor und der Betriebselektronik aufgezeichneten Strommenge in eine Kohlenwasserstoffkonzentration vornehmen zu können, ist eine vorherige Kalibrierung des Messgeräts bzw. des Detektors notwendig. Um diese vorzunehmen werden ein oder mehrere Messzyklen mit einem Kalibrierogas bekannter Kohlenwasserstoffkonzentration durchgeführt. Da Kalibriergase mit kondensierbaren Kohlenwasserstoffen bzw. Teeren bei Umgebungsbedingungen nicht speicherbar sind, sondern höchstens zur direkten Verwendung hergestellt werden können, wird als Kalibrierogas für das Messgerät - wie bei FID für die Verwendung zur Messung von KWS-Gemischen üblich - ein bei Umgebungsbedingungen permanent gasförmiger KWS mit einem ähnlichen Responsefaktor wie der der gängigen Teersubstanzen (bspw. Propan, vgl. Tabelle 3.3) verwendet. Der bei einer Kalibrierung ermittelten Strommenge A_{Kal} (*Peakfläche*) kann so die organisch gebundene Kohlenstoffmassenkonzentration des verwendeten Kalibriergases zugerechnet werden. Dabei wird die organisch gebundene Kohlenstoffmassenkonzentration des Kalibriergases in einem Kalibriermesszyklus ($c_{C,Kal}$) mit der ermittelten *Peakfläche* (A_{Kal}) ins Verhältnis gesetzt und ein kohlenstoffbezogener Kalibrierfaktor $f_{C,Kal}$ gebildet. Die Berechnung des Kalibrierfaktors zeigen die beiden Gleichungen 4.1 und 4.2. Dieses Vorgehen wird für beide Probeschleifen separat durchgeführt, um systematische Fehler, wie bspw. herstellungsbedingte Unterschiede im Probevolumen, ausschließen zu können.

$$c_{C,Kal} = y_{KWS} \cdot \rho_{KWS} \cdot x_{C,KWS} \quad (4.1)$$

$$f_{C,Kal} = \frac{c_{C,Kal}}{A_{Kal}} \quad (4.2)$$

Bei einer Teermessung mit Produktgas aus der Vergasung ergeben sich die Massenkonzentrationen des organisch gebundenen Kohlenstoffs für die beiden *Peaks* dann jeweils durch Gleichung 4.3.

$$c_{C,KWS} = f_{C,Kal} \cdot A_{KWS} \quad (4.3)$$

Die Teerkonzentration wird dann abschließend durch die Differenzbildung der beiden Kohlenstoffmassenkonzentration aus den beiden Probeschleifen nach Gleichung 3.1 berechnet. Das dem Messgerät zugrunde liegende Differenzverfahren mittels zweier separater Probeschleifen ist also kein Verfahren zur direkten Messung von Teer- bzw. Kohlenwasserstoffkonzentrationen. Vielmehr wird mithilfe eines kohlenstoffbezogenen Kalibrierfaktors ein Vergleich zwischen der bekannten organisch gebundenen Kohlenstoff-

menge in einem abgeschlossenen Volumen aus Kalibriergas und der unbekannt organisch gebundenen Kohlenstoffmenge eines Produktgases aus einem Vergasungsprozess durchgeführt. Weiter wird durch die während der Kalibrierung vollzogene Berechnung des kohlenstoffbezogenen Kalibrierfaktors auch nicht die Kohlenwasserstoffkonzentration direkt, sondern nur eine auf dem im Messgas organisch gebundenen Kohlenstoff basierende *Kohlenstoffäquivalentkonzentration* $c_{c,KWS}$ ermittelt. Ist die Zusammensetzung des KWS-Gemisches im Messgas - wie bei Teeren aus der Biomassevergasung üblich - bei Durchführung der Messung nicht bekannt, so können die Messwerte nicht unter Zuhilfenahme der Responsefaktoren korrigiert werden. Sollen die Messergebnisse des Online-Teermessgeräts dann später mit den Ergebnissen anderer Messverfahren verglichen werden, so muss dies entsprechend berücksichtigt bzw. die FID-Messung mit dem Zusatz *Kohlenstoffäquivalent* oder ähnlichen Hinweisen wie bspw. *Kohlenstoff* ($c_{C,i}$) kenntlich gemacht werden. Ebenso ist es für den Betrachter der Ergebnisse hilfreich, wenn ein Bezug zum verwendeten Kalibriergas, wie bspw. *Ergebnis in $g_C m^{-3}$ auf Propan* oder ähnliches, hergestellt wird.

Sofern für die Berechnung der organisch gebundenen Kohlenstoffmassenkonzentration im Kalibriergas (Gleichung 4.1) die Dichte im Normzustand verwendet wird, können die Teerkonzentrationen grundsätzlich auch im Normzustand angegeben werden ($g_C m_{i,N}^{-3}$). Bei Teermessungen in üblicherweise feuchtem Produktgas können die Messwerte bei Kenntnis der Wasserdampfkonzentration dann - wie in Kapitel 5.4.2 und 6 durchgeführt - auf den trockenen Normzustand korrigiert werden. Ist die Wasserdampfkonzentration - wie in Kapitel 7 - nicht bekannt, sollte die Konzentrationsangabe mit dem Hinweis *in feuchtem Produktgas* oder Ähnlichem angegeben werden.

4.2 Genauigkeit, Wiederholbarkeit, Nachweisgrenzen und Responsefaktoren

Für die Genauigkeit des Messverfahrens ist neben dem Teerkondensatabscheidematerial die Präzision des Detektors von elementarer Bedeutung. Um eine generelle Aussage über die Genauigkeit des Messverfahrens treffen zu können, wurden deshalb im Rahmen der wissenschaftlichen Inbetriebnahme mehrere grundlegende Tests des weiterentwickelten Detektors und Messprinzips durchgeführt. Um die verschiedensten betriebsbedingten Einflüsse auf das Messverfahren auszuschließen, wurden die Tests in diesem Unterkapitel alle bei gleichen Betriebseinstellungen des Messgeräts durchge-

führt. Um exakt identische Kohlenwasserstoffkonzentrationen zu garantieren, wurden zudem für diese Tests nur konventionelle, bei Umgebungsbedingungen permanent gasförmige Testgase jeweils aus einem bestimmten Anteil von Propan oder Methan in Stickstoff verwendet. Eine Übersicht der verwendeten Testgase zeigt Tabelle B.1.

Um die Wiederholbarkeit der Ergebnisse einzelner Messzyklen zu untersuchen, wurden in allen drei Messbereichen mit den angesprochenen Testgasen jeweils 40 identische Messzyklen durchgeführt. Beispielhaft sind in Abbildung 4.1 die für beide Probeschleifen ermittelten Konzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff bei der Verwendung von Testgas mit 5,13 Vol.-% Propan in Stickstoff ($84,251 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$) im größten Messbereich dargestellt. Das Gas diente dabei gleichzeitig als Kalibriergas.

Die Standardabweichungen (σ) der dargestellten Messreihe belaufen sich für Probeschleife 1 auf $271 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ und für Probeschleife 2 auf $542 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$. Der auf den Mittelwert der Messungen bezogene Variationskoeffizient ist 0,32 % (PS 1) bzw. 0,64 % (PS 2). Es zeigt sich zudem, dass die gemessenen Konzentrationen für beide Probeschleifen in der Messreihe innerhalb einer Abweichung von ca. 1 % liegen. Die beiden ermittelten Kohlenstoffäquivalentkonzentrationen weisen somit auch im dargestellten, idealen Fall - im oberen Drittel des Messbereichs und mit homogenem Testgas mit nur einem KWS und ohne Teersubstanzen - einen Grundfehler bzw. eine Schwankungsbreite von ca. $\pm 1 \%$ auf. Diese Schwankungsbreite kann als Grundrauschen bezeichnet werden und gilt, wie der Verlauf in Abbildung 4.2 zeigt, auch nach der Anwendung der Differenzmessung aus den Probeschleifen 2 und 1 für die ermittelte Teerkonzentration, die in diesen Versuchen im idealen Fall bei $0 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ liegen sollte.

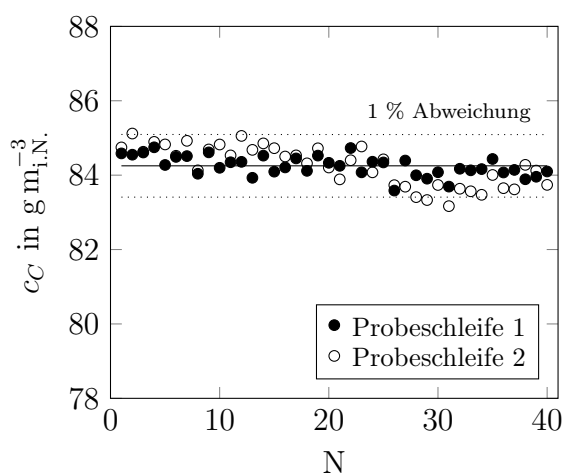


Abbildung 4.1: Beispielhafte Messreihe mit Propan als Testgas

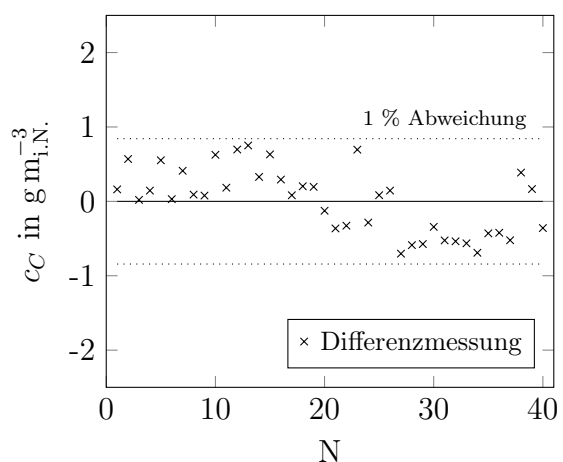


Abbildung 4.2: Ergebnis der Differenzmessung aus beiden Probeschleifen

Eine Berechnung der Wiederholbarkeit über einen längeren Zeitraum, wie sie der VDI in [182] vorschlägt, konnte aufgrund der vielen, teils auch bedeutenden, Änderungen im Messaufbau während des Zeitraums der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Die stetigen Modifikationen und Verbesserungen der beheizten Analytik hätten einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Ergebnisse gehabt. Das Grundrauschen der Differenzmessung bei der Verwendung von Testgasen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die maximale Schwankungsbreite (gestrichelte Linie) in allen drei Messbereichen jeweils unabhängig von der Kohlenwasserstoffkonzentration im Testgas ist. Sie beträgt im großen Messbereich ca. $500 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$, im mittleren Messbereich ca. $250 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ und im kleinsten Messbereich ca. $50 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$. Eine Erklärung für die proportionale Abhängigkeit des Grundrauschens von den Messbereichen ist die je nach ausgewähltem Messbereich verhältnismäßig stärkere oder schwächere FID-Signalverstärkung. Die ermittelten absoluten Werte von $500 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ (groß), $250 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ (mittel) und $50 \text{ mg}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ (klein) können zudem als Nachweisgrenze der Teerkonzentration im jeweiligen Messbereich angesehen werden. Sie entspricht zwar nicht exakt der in [182] geregelten Definition für die Bestimmung der Nachweisgrenze oder der in bspw. [46] festgelegten Bezeichnung, erweist sich in der Praxis aber als tauglicher. In Produktgasen mit dem Messgerät ermittelte Teerkonzentrationen können also unabhängig von ihrer Zusammensetzung und Abscheidung auf dem Teerkondensatabscheider grundsätzlich diesen Fehler aufweisen. Werte darunter sollten als unterhalb der mit dem Messgerät erreichbaren Nachweisgrenze angesehen werden.

Die in allen drei Messbereichen von der Kohlenwasserstoffkonzentration unabhängige maximale Schwankungsbreite hat allerdings einen weiteren zu beachtenden Effekt zur Folge. So nimmt der Variationskoeffizient der Messungen in allen Messbereichen mit abnehmender Kohlenwasserstoffkonzentration zu, da der gleichen absoluten Schwankungsbreite niedrigere Ausgangskonzentrationen zu Grunde liegen. Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft den Variationskoeffizienten der durchgeführten Prüfgastests über den großen Messbereich. So ist bei der Messung von Gasen mit einer Kohlenwasserstoffkonzentration von unter $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ von der Verwendung des großen Messbereichs abzusehen, da der systematische Fehler der Messungen stark ansteigt. Die relativen Schwankungen um den realen Wert nehmen also zu. Um Variationskoeffizienten von größer 1 % zu vermeiden, sollte ein Messen im unteren Drittel des Messbereichs vermieden werden. Gleiche Effekte konnten auch in den anderen beiden Messbereichen festgestellt werden. Eine gute Abschätzung der im Produktgas enthaltenen Kohlenwasserstoffkonzentra-

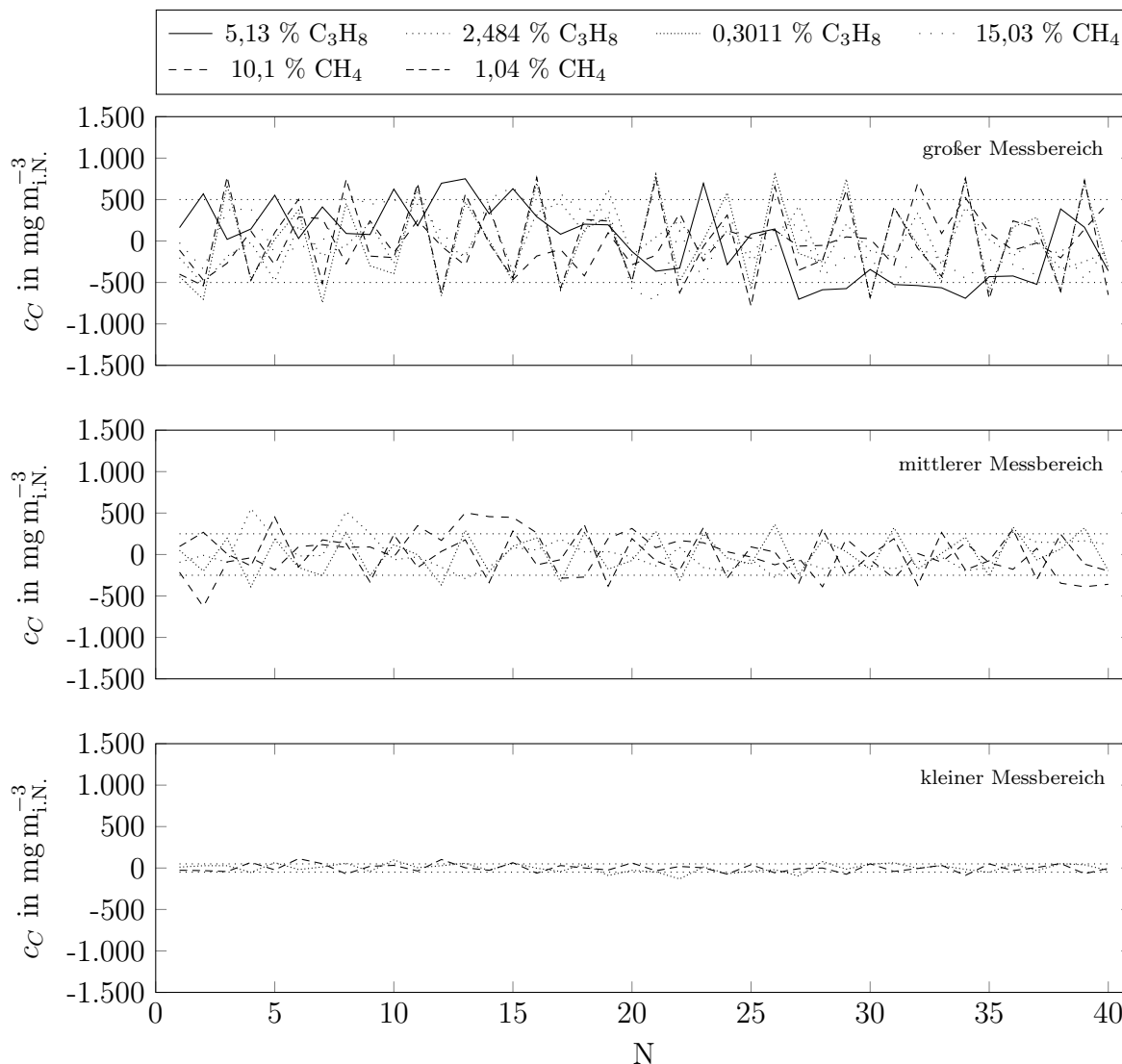


Abbildung 4.3: Streuung der Differenzmessung bei der Verwendung von Testgasen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen in allen drei Messbereichen

tionen ist daher vor der Messung für die korrekte Auswahl des Messbereichs und des Kalibriergases elementar.

Einen weiteren Grund für die Auswahl des passenden Messbereichs und einer Kalibriergaskonzentration in der Größenordnung der erwarteten Messwerte zur Verbesserung der Genauigkeit des Messverfahrens liefert die nicht durchgehend vorhandene Linearität des Detektors über den gesamten Messbereich. Obwohl die in Kapitel 3.3.2 dargelegte Theorie des FID überwiegend von einer starken Linearität ausgeht, zeigen die Ergebnisse aus Abbildung 4.5 einen deutlichen Abfall des konzentrationsabhängigen Responsefaktors im unteren Viertel des Messbereichs sowohl bei Propan, als auch

bei Methan. Die in der Theorie angesprochene Linearität kann (für Propan) nur in den oberen zwei Dritteln des Messbereichs bestätigt werden. Tong/Karasek [174] zeigen den Abfall von Responsefaktoren und einen Anstieg des Variationskoeffizienten im unteren Teil des Messbereichs bereits in ihrer Arbeit, wengleich der Einfluss dort deutlich geringer ausfällt. Weiter geht aus den hier dargestellten Ergebnissen hervor, dass der Responsefaktor von Methan im relativen Vergleich zu Propan in der unteren Hälfte des Messbereichs nur bei ca. 0,9 liegt und in der oberen Hälfte des Messbereichs, mit steigenden Konzentrationen, absolut und relativ zu Propan sogar noch weiter abfällt. Die Erklärung für diesen Effekt kann nur in einem unterschiedlichen Ionisationsverhalten von Methan im verwendeten FID liegen. Dies muss bei einer Angabe des mit dem Messgerät ermittelten Gesamtkohlenwasserstoffgehalts (PS 2) beachtet werden, da der Methananteil an den GKWS in allen bekannten, konventionellen Vergasungsprozessen in der Regel bei ca. 50 % liegt, wie auch die experimentellen Untersuchungen in Kapitel 6 dieser Arbeit gezeigt haben. Die Angabe des Gesamtkohlenwasserstoffgehalts in Produktgasen auf Basis der Messungen mit der zweiten Probeschleife wird daher bei einer Messgerätekalibrierung mit Propan wohl unterschätzt. Bei der Angabe des Teergehalts entfällt dieser Hinweis durch die Anwendung der Differenzmessung. Aufgrund der dargestellten Ergebnisse ist zudem eine Kalibrierung des Messgeräts mit Propan zu empfehlen.

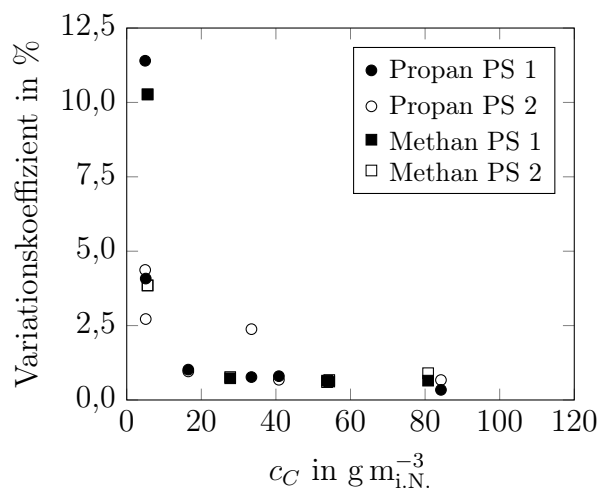


Abbildung 4.4: Variationskoeffizienten untersuchter Testgase im großen Messbereich

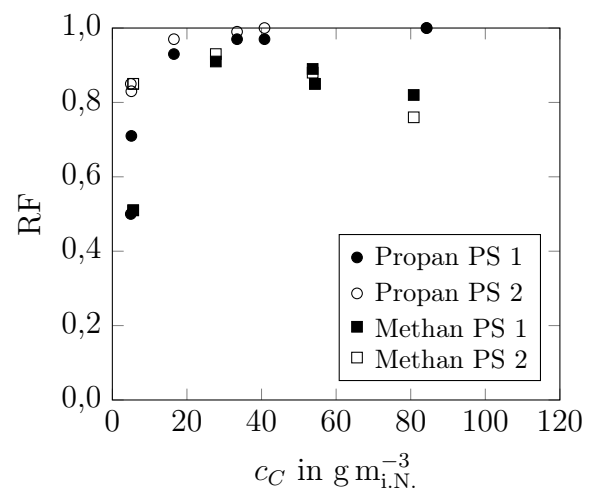


Abbildung 4.5: Responsefaktoren von Methan und Propan im großen Messbereich

4.3 Einfluss der Messgerätebetriebsparameter auf die Detektorgenauigkeit

Das Messgerät und der FID selbst haben wie in Kapitel 3.3 bereits angedeutet, verschiedene den Betrieb beeinflussende und vom Anwender veränderbare Parameter. Erfahrungsgemäß haben Variationen dieser Parameter einen deutlich größeren Einfluss auf die Messgenauigkeit als die in Kapitel 4.2 dargestellten grundsätzlichen Detektorungenauigkeiten. Ein Betrieb mit konstanten Einstellungen ist daher für genaue Messergebnisse von elementarer Bedeutung. In den folgenden Unterkapiteln werden die verschiedenen Betriebsparameter nun angesprochen und ihr Einfluss auf das Messverfahren erläutert. Wo es betriebstechnisch mit dem in dieser Arbeit weiterentwickelten Messgerät möglich war, sind die Einflüsse abweichender Betriebsparameter mit Daten aus experimentellen Untersuchungen belegt. Diese Untersuchungen wurden ebenso wie die Tests in Kapitel 4.2 mit den bei Umgebungsbedingungen permanent gasförmigen Testgasen Methan und Propan durchgeführt. Die angesprochenen Betriebsparameter sind:

- die Ofen- und Detektortemperatur
- der Wasserstoff- und Brennluftdruck
- der Trag- und Spülgasvordruck
- der Messgas- und Bypassdruck
- die Probenahme- und -analysezeiten

4.3.1 Ofen- und Detektortemperatur

Temperaturänderungen im beheizten Ofenraum des Messgeräts können das Messergebnis auf vielfältige Art und Weise beeinflussen. Aufgrund der Anordnung des FID im geschlossenen beheizten Ofenraum des Messgeräts und der darin konstruktiv sichergestellten homogenen Wärmeverteilung (vgl. Kapitel 3.3.1) kann davon ausgegangen werden, dass sowohl der FID als auch alle anderen im Ofenraum angeordneten Bestandteile der Analytik nach einer Aufheizzeit von ca. 90 Minuten (Betriebs Erfahrung) die vorgesehene Temperatur von 300 °C aufweisen. Durch die konstruktiv sichergestellte homogene Wärmeverteilung wirken sich aber eventuelle Temperaturänderungen im Ofenraum gleich auf mehrere Bereiche und Bauteile aus. Änderungen der Detektortemperatur haben dabei unter anderem Einfluss auf die Gasflussströme der Detektordüsen

oder direkt auf die Temperatur der Wasserstoffflamme und damit die Ionisierung der Kohlenwasserstoffe im Messbetrieb. Temperaturänderungen im Ofenraum selbst haben zudem Auswirkungen auf die Gasmenge in den Probeschleifen. Mörsch hat in seiner Arbeit [126] bereits gezeigt, dass eine Temperaturänderung um 1 K laut Gleichung 4.4 unabhängig von der Zusammensetzung und der Dichte des Gases eine Veränderung der Gasmasse in den Probeschleifen und somit folglich auch eine Änderung des Detektorsummensignals um 0,17 % hervorruft.

$$M = \rho(T) V = \rho_{i.N.} \frac{T_{i.N.}}{T} V \quad (4.4)$$

Bei dem in Kapitel 4.2 verwendeten Testgas mit 5,13 % Propan ($84,251 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$) ergibt sich dann schon ein Fehler von $147 \text{ mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ pro Kelvin Temperaturunterschied.

Ein weiterer Einfluss einer Temperaturänderung im beheizten Ofenraum auf das Messergebnis ergibt sich bei einer Abkühlung der Temperatur auf unter $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durch die Möglichkeit einer Kondensation von *schweren* Teersubstanzen in den Gasleitungen des Messgeräts. Als ein Effekt erreichen dabei nicht mehr alle Teere aus Probeschleife 2 den Detektor, wodurch die Differenzmessung verfälscht wird. Zusätzlich kann das wiederholte Kondensieren der PAS Verstopfungen in den Gasleitungen hervorrufen, die einen Weiterbetrieb des Messgeräts unmöglich machen.

Aus den genannten Gründen wurde in das Messgerät eine softwareseitige Sperre eingebaut, die das Starten eines Messzyklusses sowohl im Kalibrier-, als auch im Messmodus verhindert, wenn die Isttemperatur des Ofenraums von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ abweicht. Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss der Ofen- und Detektortemperatur wurden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen. Vergleichbare Einflüsse zeigt aber Mörsch in seiner Arbeit [126] mit einem älteren Prototyp.

4.3.2 Wasserstoff- und Brennluftdruck

Die Stärke der Ionisierung der Kohlenwasserstoffe im FID hängt hauptsächlich vom Verhältnis zwischen Wasserstoff und Brennluft in der FID-Flamme ab (vgl. auch Kapitel 3.3.2). Eine Änderung der zugeführten Wasserstoffmenge oder Brennluftmenge führt somit zu einer steigenden bzw. sinkenden Ionisierung und damit zu einer Erhöhung bzw. Abschwächung des FID-Signals. Zusätzlich muss für eine stabile Flamme bzw. eine stabile Verbrennung, auch bei der Zugabe von Messgas während eines Messzyklusses, ein passendes Verhältnis aus Wasserstoff und Brennluft gewählt werden. Da

der FID, wie in Kapitel 3.3.2 schon erwähnt, aufgrund der vorherrschenden Temperaturrestriktionen eine komplette Neukonstruktion der Firma *Ratfisch Analysensysteme GmbH* ist, wurden im Rahmen der wissenschaftlichen Inbetriebnahme umfangreiche Untersuchungen zur Flammenstabilität und Sensibilität bei variierenden Wasserstoff- und Brennluftdrücken durchgeführt.

Als Referenzausgangsdrücke wurden ein Wasserstoffdruck von 300 mbar und ein Brennluftdruck von 500 mbar gewählt. Vorausgehende Untersuchungen während der werksseitigen Inbetriebnahme haben auch unter Variation anderer Betriebsparameter gezeigt, dass bei diesen Werten grundsätzlich von einer stabilen Flamme ausgegangen werden kann. Zu hohe Brennluftdrücke im Verhältnis zum Wasserstoffdruck fördern ein Ausblasen der Flamme. Bei zu niedrigen Brennluftdrücken im Verhältnis zum Wasserstoffdruck zündet die Flamme nicht richtig und es wird ebenfalls keine stabile Verbrennung erreicht. Ausgehend von diesen Referenzbedingungen wurden beide Drücke in Schritten von 25 mbar variiert. Alle anderen Betriebsparameter wurden konstant gehalten. Für die Untersuchungen wurde ein Testgas mit 9,99 % ($53,711 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$) Methan in Stickstoff benutzt. Es wurden pro Einstellung jeweils 20 Messzyklen im größten Messbereich durchgeführt. Abbildung 4.6a zeigt das relative Messsignal (Wert bei Referenzeinstellungen = 1) der zweiten Probeschleife bei Variation des Wasserstoffdrucks und unterschiedlichen Brennluftdrücken, Abbildung 4.6b dagegen vice versa, das relative Messsignal der zweiten Probeschleife bei Variation des Brennluftdrucks und unterschiedlichen Wasserstoffdrücken.

Aus Abbildung 4.6a geht im untersuchten Bereich eine nahezu lineare Abnahme des FID-Signals um 0,29 % pro Millibar Wasserstoffdruckerhöhung und gleichbleibendem Brennluftdruck hervor. Eine Abnahme des Wasserstoffdrucks erhöht die Sensibilität des Detektors entsprechend. Abbildung 4.6b zeigt im untersuchten Bereich hingegen eine nahezu lineare Zunahme des FID-Signals um 0,47 % pro Millibar Brennluftdruckerhöhung und gleichbleibendem Wasserstoffdruck und entsprechend eine Abnahme der Sensibilität bei Verringerung. Ein Sensibilitätsmaximum scheint also bei einer Erhöhung des Brennluftdrucks auf rund 550 mbar und einer Verringerung des Wasserstoffdrucks auf rund 200 mbar zu liegen. Es ist dennoch nicht ratsam, diese Einstellungen zu verwenden, da der FID dann nur noch schwer zu zünden und nur instabil zu betreiben ist. Eine weitere Erhöhung des Brennluftdrucks und Absenkung des Wasserstoffdrucks hatte ein Erlöschen der Flamme zur Folge. Für alle nachfolgenden Versuche dieser Arbeit wurden daher die Referenzdrücke von 300 mbar für den Wasserstoff und 500 mbar für die Brennluft weiter beibehalten.

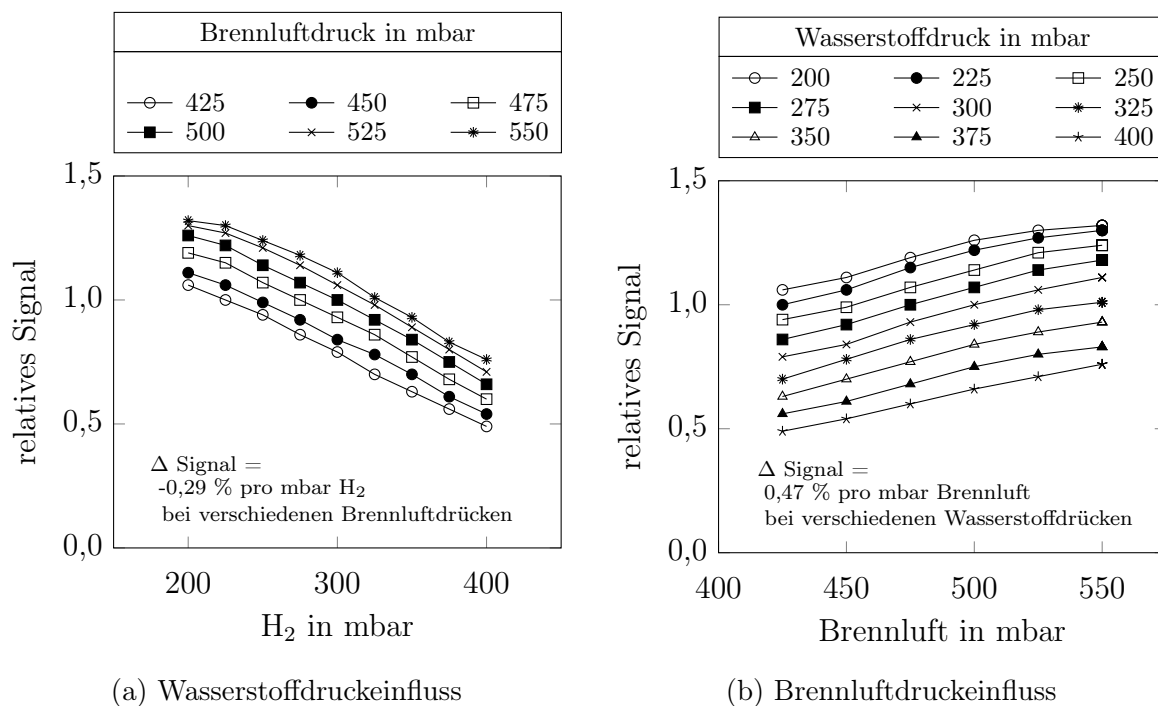


Abbildung 4.6: Einfluss des Wasserstoff- und Brennlufldrucks auf das FID-Signal

4.3.3 Trag- und Spülgasvordruck

Das Traggas spült den Inhalt der Probevolumen zum Detektor. Zudem kann während der Spülphase am Ende eines Messzyklusses der Traggasstrom dazu verwendet werden, den Teerfilter - je nach Auswahl des Materials - wieder von Kohlenwasserstoffen frei zu spülen bzw. zu regenerieren. Eine Erhöhung des Traggasstroms während der Messungen hat eine Erhöhung und dementsprechend einhergehende Verschlinkung der charakteristischen *Peaks* zur Folge, ein Absenken des Traggasstroms dagegen eine Verminderung der *Peakhöhe*, einhergehend mit einer Verbreiterung. Durch die Summenbildung (Integral) unter der *Peakfläche* dürfte eine Änderung des Traggasstroms und damit verbunden eine Änderung der *Peakhöhe* und *-breite*, theoretisch keine Änderung der ermittelten organischen Kohlenstoffkonzentrationen zur Folge haben. Wie in Kapitel 4.2 aber bereits angesprochen, ist die Sensitivität des Detektors nicht linear und lässt im unteren Drittel des Messbereichs deutlich nach, was auch für die Integralbildung eines einzelnen *Peaks* gilt, so dass sich trotz gleicher Kohlenwasserstoffkonzentration unterschiedliche Ergebnisse einstellen können. Zudem muss jederzeit darauf geachtet werden, dass der Vollausschlag des Messbereichs zu keiner Zeit erreicht wird, weil dann ein Abschneiden der *Peaks* an der oberen Grenze stattfindet und darüber hinaus ionisierte Kohlenwasserstoffe nicht weiter in die Summenbildung

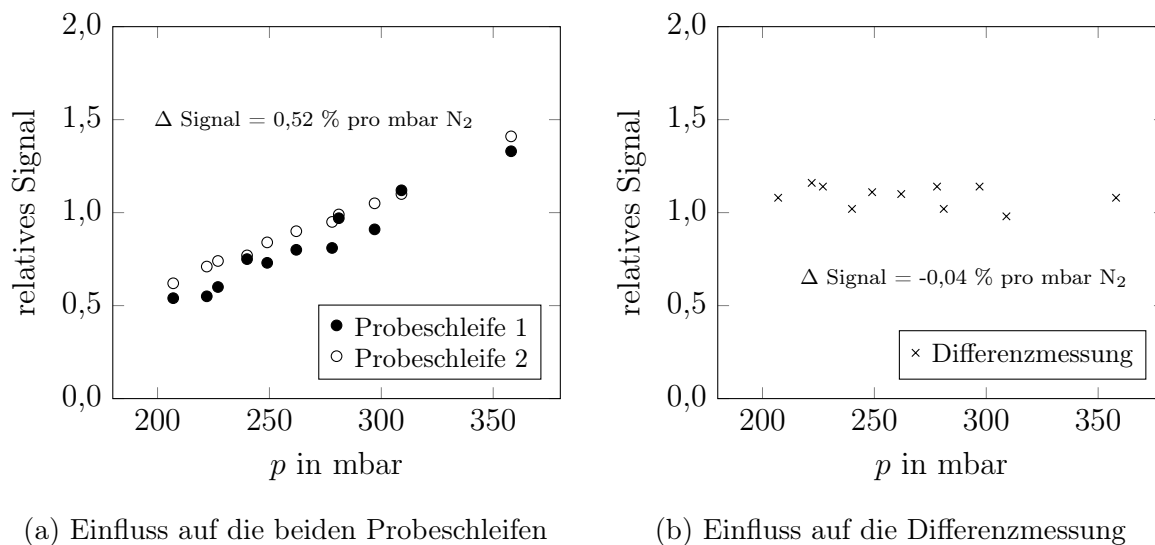


Abbildung 4.7: Einfluss des Traggasdrucks auf das FID-Signal

(Integralbildung) einfließen. Das ausgegebene Summensignal ist dann zu niedrig. Eine gute Abschätzung der erwarteten Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Produktgas ist daher elementar für die Auswahl des Messbereichs und Kalibrierungsgases und somit auch des Traggasdrucks, um große Einflüsse dieses Effekts zu vermeiden. Der Traggasstrom (und das Kalibrierungsgas) sollte daher so eingestellt (und ausgewählt) werden, dass der Ausschlag der erwarteten organischen Gesamtkohlenstoffkonzentration im Produktgas bei ca. 60 % bis 90 % des Messbereichs liegt, um nach oben und unten noch Platz für Schwankungen zu haben. Abbildung 4.7 zeigt den Einfluss der Variation des Traggasvordrucks auf die organischen Kohlenstoffkonzentration der beiden Probeschleifen und der angewendeten Differenzmessung. Für die Versuche wurde Testgas mit 1,04 % ($5,592 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$) Methan im kleinen Messbereich verwendet. Der Traggasdruck wurde ausgehend von 280 mbar bei der Kalibrierung zwischen 200 mbar und 360 mbar in überwiegend 10 mbar-Schritten variiert. Sämtliche weiteren Betriebseinstellungen wurden (auch gegenüber den bereits in diesem Kapitel gezeigten Untersuchungen) konstant gehalten. Nach jeder Variation des Traggasdrucks wurden 15 Messzyklen durchgeführt, aus denen jeweils der in Abbildung 4.7 dargestellte Mittelwert gebildet wurde.

Die Variation des Traggasdrucks hat im untersuchten Bereich einen nahezu linearen Einfluss auf das Messsignal bzw. die gebildeten Summenwerte (Integrale). Mit jedem Millibar Anstieg des Traggasdrucks steigt das Flächensignal um 0,52 % an (vgl. Abbildung 4.7a). Dies gilt für die Werte von beiden Probeschleifen, so dass es auf die Differenzbildung zur Teerbestimmung keine Auswirkungen hat (vgl. Abbildung 4.7b).

Die berechnete Signalabnahme bei der Differenzbildung von $-0,04\%$ pro Millibar Traggasdruck liegt im Bereich der experimentellen Ungenauigkeit und könnte mit einer Erweiterung der Datenbasis noch minimiert werden. Trotzdem sollte der eingestellte Traggasdruck nach der Kalibrierung des Messgeräts nicht mehr verändert werden, um auch für die Bestimmung des Gesamtkohlenwasserstoffgehalts aus Probeschleife 2 im Rahmen der Möglichkeiten verlässliche Werte zu erhalten.

4.3.4 Bypass- und Probeschleifendruck

Das Füllen der Probeschleifen wird durch das Ansaugen von Produktgas mit Hilfe von zwei Venturidüsen realisiert. Eine Beschreibung dazu wurde bereits in Kapitel 3.3.1 und Abbildung 3.3 gegeben. Wichtig ist aufgrund des seriellen Füllens der beiden Probeschleifen, dass der Druckunterschied zwischen beiden Venturidüsen, und somit zwischen dem Bypassstrom durch das Messgerät und den beiden Probeschleifen, ausreichend groß ist, um eine Befüllung der beiden Probeschleifen zu gewährleisten. Dabei muss gemäß Gleichung 4.5 der Druck in den Probeschleifen immer entsprechend kleiner als im Bypassstrom sein, um zu verhindern, dass die Bypassventuridüse die Probeschleifen in der Ladephase leer saugen anstatt sie zu füllen.

$$p_{PS} < p_{Bypass} \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse der Untersuchungen des Bypass- und Probeschleifendruckeinflusses dargestellt. Die Untersuchungen wurden mit Testgas mit $1,04\%$ ($5,592 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$) Methan im kleinen Messbereich und einer Probeschleifenladezeit von jeweils 10 Sekunden durchgeführt. Es wurden aus jeweils 15 Messzyklen mit identischen Betriebseinstellungen Mittelwerte gebildet. Die Variation des Bypass- und Probeschleifendrucks betrug jeweils 5 mbar oder 10 mbar. Alle weiteren Messgeräteeinstellungen wurden gegenüber den vorhergehenden Untersuchungen konstant gehalten.

Bei einer Druckdifferenz von ≤ -20 mbar ist das relative Messsignal jeweils bei 1. Das bedeutet, dass bei jeder Betriebseinstellung mit Druckdifferenzen ≤ -20 mbar beide Probeschleifen ausreichend mit Messgas befüllt werden. Je näher die Druckdifferenz gegen 0 geht, desto weniger werden die Probevolumen gefüllt und desto stärker fällt das relative Messsignal ab. Dass die Werte der zweiten Probeschleife immer zuerst abfallen weist darauf hin, dass durch die serielle Anordnung (vgl. Abbildung 3.3) zuerst die erste Probeschleife komplett befüllt wird, bevor auch diese während der Ladephase nicht ausreichend mit Messgas versorgt wird. Druckdifferenzen von -15 mbar können allerdings

zum vollständigen Befüllen der Probeschleifen auch noch bei genügend großem Bypass- unterdruck ausreichend sein. So zeigten sich bei einem Bypassdruck von -10 mbar und einem Probeschleifendruck von -25 mbar ebenfalls noch keine Betriebsprobleme.

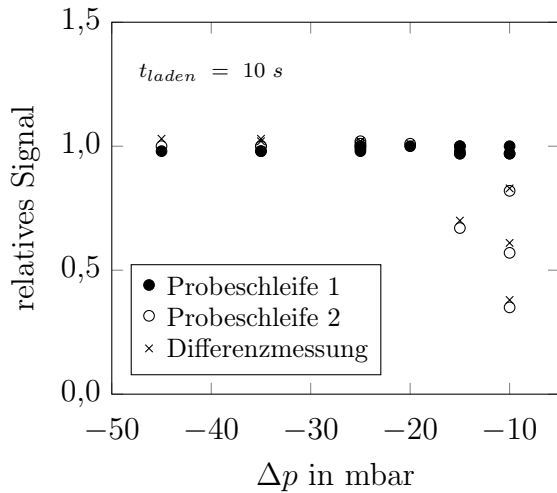


Abbildung 4.8: Einfluss des Venturidüsen-differenzdrucks auf die Füllmenge der Probeschleifen

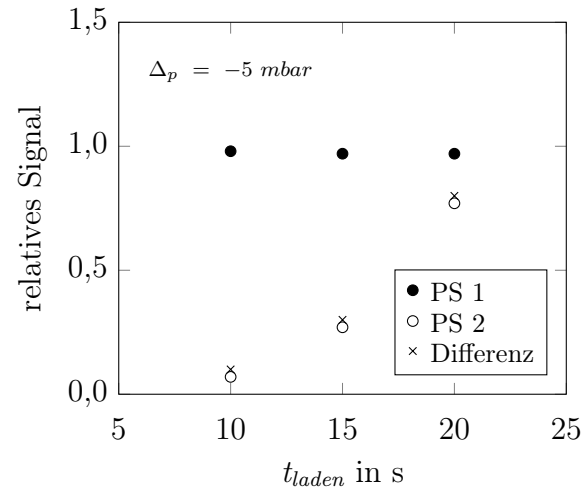


Abbildung 4.9: Einfluss der Ladezeit auf die Füllmenge der Probeschleifen

4.3.5 Probenahme- und -analysezeiten

Sofern die Druckdifferenz des Bypass- und Probeschleifendrucks nicht ausreichend groß gewählt ist oder aus bestimmten Gründen nicht gewählt werden kann, ist ein vollständiges Befüllen der beiden Probeschleifen mit Messgas nicht gewährleistet. Der Effekt des unzureichenden Befüllens kann jedoch durch die Verlängerung der Ladezeit vermieden werden. Abbildung 4.9 zeigt in einem Beispiel aus den in Kapitel 4.3.4 durchgeführten Versuchen mit einer Druckdifferenz von -5 mbar ($p_{Bypass} = -20$ mbar, $p_{PS} = -25$ mbar), dass die Verlängerung der Ladezeit die zweite Probeschleife vollständiger füllt. Im vorliegenden Fall könnte ab einer Ladezeit von ca. 25 Sekunden mit einer vollständigen Füllung und somit verlässlichen Messwerten gerechnet werden. Um unnötig lange Ladephasen zum Füllen der Probevolumen und damit eine unnötige Messzykluszeitverlängerung zu vermeiden, sollte aber immer ein ausreichend großer Differenzdruck der beiden Gasströme durch das Messgerät priorisiert werden.

Um sicherzustellen, dass das komplette Probeschleifenvolumen analysiert wird, muss die Analysezeit zudem entsprechend lange gewählt werden. Je nach Kohlenwasserstoff-

konzentration im zu messenden Gas und eingestelltem Traggasdruck kann der Zeitpunkt des Analysephasenendes einfach an der grafischen Oberfläche, wie sie schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt ist, abgelesen werden. Eine eventuell zu lang eingestellte Analysezeit kann dann im laufenden Betrieb durch entsprechende Einstellungen in der Betriebssoftware verkürzt und somit die Zeit für einen Messzyklus verringert werden. Es muss lediglich sichergestellt sein, dass die Inhalte beider Probeschleifen vor Beendigung des jeweiligen Analysezyklusses (*Peak 1* und *Peak 2*) komplett zur FID-Flamme gespült wurden und das Messsignal wieder den Nullwert erreicht. Grafisch bedeutet das, dass keiner der beiden *Peaks* vor Beendigung der Analysephase am rechten Rand abgeschnitten werden darf. Da der Druckverlust und das Totvolumen des Teerkondensatabscheiders den Traggasstrom der ersten Probeschleife verzögern, dauert auch seine Analyse immer etwas länger als die der zweiten Probeschleife. Die Analysezeit der Probeschleifen richtet sich demnach also immer nach dem ersten Peak. Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit experimentell gewonnenen Erfahrungen hat sich gezeigt, dass eine Gesamtladezeit von 10 Sekunden (bei einem Venturidüsendifferenzdruck von -20 mbar) und eine Analysezeit von 15 Sekunden pro Probeschleife für alle Eventualitäten ausreichend ist. Zusammen mit der nachfolgenden Spülzeit von ca. 30 Sekunden und etwas Zeitverlust durch das Schalten des Schieberventils zwischen den verschiedenen Phasen wird so eine Dauer von rund 80 Sekunden pro Messzyklus erreicht. In bestimmten Fällen kann die Dauer eines Messzyklusses durch die notwendige Variation der Betriebsparameter aber auch höher oder niedriger sein.

4.4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Messgerätinbetriebnahme

Im Rahmen der in diesem Kapitel vorgenommenen Inbetriebnahme konnten die Grundgenauigkeiten des Messgeräts herausgefunden werden. Zudem wurden die wesentlichen Grundeinstellungen des Messgeräts ermittelt und der Einfluss ihrer Änderungen auf das Messsignal und das zugrundeliegende Differenzmessverfahren quantifiziert. Die durchgeführten Untersuchungen und die ermittelten optimalen Grundeinstellungen bilden die Basis für die in den kommenden Kapiteln vorgenommenen Teerkondensatabscheidermaterialienuntersuchungen und Vergleichsmessungen.

Das Grundrauschen des Messgeräts liegt im Normalfall bei einem Wert von $< 1 \%$ der Kohlenwasserstoffkonzentration des Messgases. Bei Verwendung von Testgasen mit

permanent gasförmigen Kohlenwasserstoffen verschiedener Konzentration zeigte sich allerdings in allen durchgeführten Messreihen ein von der Kohlenwasserstoffkonzentration unabhängiges absolutes Grundrauschen. Es liegt im großen Messbereich bei $500 \text{ mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$, im mittleren Messbereich bei $250 \text{ mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ und im kleinen Messbereich bei $50 \text{ mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$. Bei niedrigen Kohlenwasserstoffkonzentrationen in einem zu großen Messbereich ergibt sich daher ein teilweise deutlich größeres Grundrauschen als die genannten 1 % der Kohlenwasserstoffkonzentration des Messgases. Die Ermittlung der Responsefaktoren zeigte zudem, dass die Messbereiche nicht wie in der Literatur genannt (vgl. Kapitel 3.3.2) über sieben Zehnerpotenzen [126] linear sind. Die Auswahl des passenden Messbereichs und eines Prüfgases in der passenden Konzentration für die jeweilige Messung ist somit elementar. Aufgrund der ermittelten Ergebnisse ist von der Messung im jeweils unteren Drittel der drei Messbereiche abzuraten.

Die Variation der FID-Wasserstoff- und Brennluftdrücke und somit auch -gasflüsse zeigte den aus Kapitel 3.3.2 erwarteten Einfluss. Mit steigendem Wasserstoffanteil bzw. sinkendem Brennluftanteil in der FID-Flamme sinkt die Sensibilität des Detektors und umgekehrt. Das Verhältnis von 300 mbar Wasserstoffdruck und 500 mbar Brennluftdruck wurde auch aufgrund der dann vorhandenen Stabilität der FID-Flamme als optimal eingestuft und somit als Grundeinstellung für die kommenden experimentellen Untersuchungen ausgewählt.

Zusätzlich zeigte die Traggasdruckvariation einen deutlichen und linearen Einfluss auf die Ergebnisse der beiden Probeschleifen. Als Ergebnis wird festgehalten, dass nach einer Kalibrierung keine Änderungen am Traggasdruck mehr vorgenommen werden dürfen, da schon kleine Änderungen einen großen Einfluss auf das Messergebnis haben. Dies ist auch bei der Auswahl entsprechend genauer Druckminderer und -sensoren bei der Manufaktur des Messgeräts zu beachten.

Als letzte vom Anwender veränderbare Betriebseinstellung des Messgeräts wurde der Einfluss der Differenz zwischen Probeschleifen- und Bypassdruck untersucht. Bei Druckdifferenzen negativer als -20 mbar konnten die Probeschleifen immer ausreichend gefüllt werden. Eine Verlängerung der Ladephase kann zudem das unvollständige Befüllen der Probeschleifen bei zu kleinen Differenzdrücken verhindern, was dann aber eine Verlängerung der Gesamtmesszyklenzeit zur Folge hat. Ist der Bypassdruck ≤ -10 mbar, so sind auch Druckdifferenzen von -15 mbar ausreichend. Für die in den kommenden Kapiteln vorgenommenen Untersuchungen wurden daher ausschließlich ein Bypassdruck von -10 mbar und ein Probeschleifendruck von -25 mbar als Grundeinstellung gewählt.

Kapitel 5

Auswahl des Teerkondensatabscheiders

Wie in Kapitel 3.3 bereits angesprochen, basiert die Weiterentwicklung des Teermessgeräts im Wesentlichen auf den drei Funktionen: beheizte Analytik, Flammenionisationsdetektor und Teerkondensatabscheider. Während die Weiterentwicklung der beheizten Analytik bereits in Kapitel 3.3.1 abschließend behandelt und die Genauigkeit des neu entwickelten Detektors in Kapitel 4 ausführlich mit bei Umgebungsbedingungen nicht-kondensierbaren kohlenwasserstoffhaltigen Testgasen untersucht wurde, wird im vorliegenden Kapitel 5 die Auswahl eines geeigneten Teerkondensatabscheiders für die dem Messprinzip zugrundeliegende Differenzmessung beschrieben. Nur wenn die Abscheidung der Teere gemäß der Definition aus Kapitel 2.2.3 in der *Teerfalle* realisiert werden kann, ist es möglich, mit dem Differenzverfahren die entsprechende Teerkonzentration in Produktgasen zu ermitteln. Für die Auswahl eines geeigneten Teerkondensatabscheiders sind nun Untersuchungen mit genau definierten Teersubstanzen und -konzentrationen notwendig.

Kapitel 5.1 beschreibt folgend den für die Untersuchungen dieses Kapitels aufgebauten Prüfstand zur Erzeugung von Testgasen mit kondensierbaren KWS, bevor in Kapitel 5.2 grundsätzlich in Frage kommende Abscheidematerialien und ihre grundlegenden Eigenschaften diskutiert werden. Kapitel 5.3 zeigt die experimentelle Auswahl eines geeigneten Teerkondensatabscheidematerials. In Kapitel 5.4 wird dann der Einfluss verschiedener Störfaktoren in Produktgasen auf die Abscheidung und zusätzlich auf das Detektorsignal untersucht. Kapitel 5.5 fasst dann abschließend die gewonnenen Ergebnisse zusammen.

5.1 Erzeugung von Testgasen mit kondensierbaren Kohlenwasserstoffen

Testgase mit bei Umgebungsbedingungen kondensierbaren Bestandteilen sind nicht speicherbar und müssen deshalb zur Verwendung direkt vor Ort erzeugt werden. Neben bspw. von Mörsch in [126] angesprochenen und in der Chemie häufig verwendeten Sättigungsverfahren ist die Injektion mittels einer Spritzenpumpe in einen heißen Gasstrom eine weitere Möglichkeit, flüssige und feste Teerkomponenten genau definiert in Gasphase zu bringen. Die Zumischung von Wasserstoff und Wasserdampf in den verschiedenen Teere enthaltenden heißen Traggasstrom erlaubt zudem die Erzeugung eines genau definierten produktgasähnlichen Synthesegases. Ein weiterer Vorteil gegenüber Sättigungsverfahren ist die bei Verwendung einer exakten Spritzenpumpe geringere Schwankung in der Teerkonzentrationen im erzeugten Testgas.

Am IFK wurde im Rahmen einer vom Autor betreuten Bachelorarbeit [153] ein solcher Testgasgenerator ausgelegt, aufgebaut, in Betrieb genommen und optimiert. Abbildung 5.1 zeigt das Anlagenschema und seine verschiedenen Bestandteile.

In seiner aktuellen Konfiguration besteht die Gasversorgung des Testgasgenerators aus einem MFC für die Dosierung von wahlweise Druckluft oder Stickstoff (Arbeitsbereich bis 900 l h^{-1}) und einem MFC für die Zumischung von Wasserstoff (Arbeitsbereich bis 200 l h^{-1}) in das Trägergas. Ein Magnetventil schneidet die Gasversorgung hinter den beiden MFC im Störfall ab. Hinter dem Magnetventil heizt ein handelsüblicher Heizschlauch der Firma *Winkler GmbH* das Trägergas auf bis zu $450 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Die Zumischung von Wasserdampf erfolgt in einem ersten Mischblock. Die Erzeugung von bis zu 750 g h^{-1} Dampf mit einer Temperatur von bis zu $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt mit einem pulsationsarmen Laborverdampfer [61]. Das Wasser für die Dampfgenerierung wird mit Hilfe von HPLC-Pumpen zum Dampferzeuger gefördert. Die Fördermenge wird zudem mit einer Waage unter dem Wasservorratsbehälter und der Gewichtsabnahme über die Zeit kontrolliert. In einem zweiten Mischblock werden mit einer Spritzenpumpe die Teersubstanzen in den Traggasstrom injiziert. Es ist dabei möglich, zwei Spritzen parallel (mit gleicher Vorschubgeschwindigkeit) zu verwenden. Durch selbst entwickelte Spritzenheizungen können zudem auch einige bei Umgebungsbedingungen feste Teersubstanzen verwendet werden. Das überschüssige Testgas wird in gekühlten Waschflaschen bei $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ in Isopropanol von den Teersubstanzen gereinigt und der teerfreie Traggasstrom in einen Gasabzug geleitet. Die Mischblöcke sowie die Anschlussstellen zwischen den Heizschläuchen und den Mischblöcken sind mit handelsüblichen Heizschnüren der Fir-

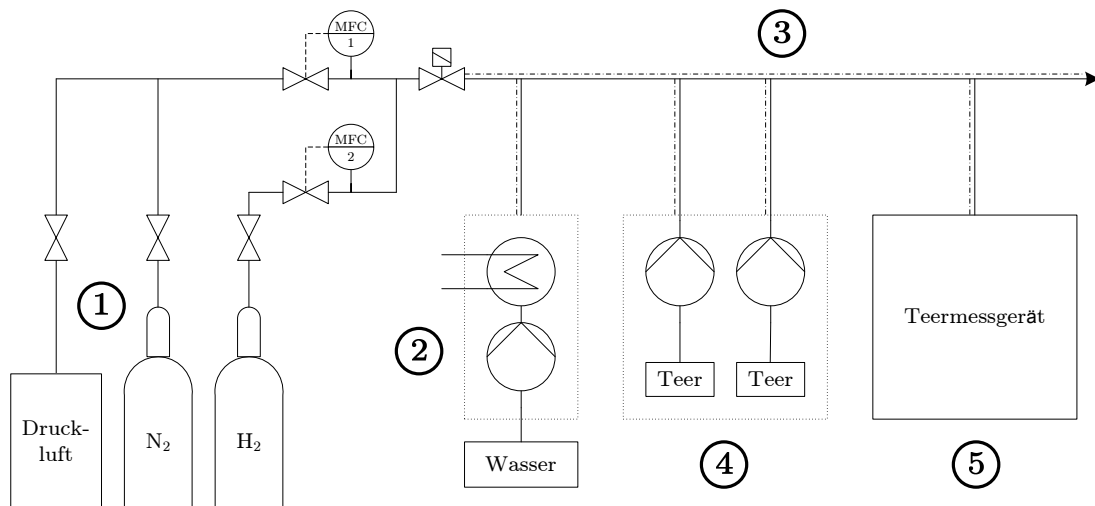


Abbildung 5.1: Schema des Testgasgenerators: (1) Gasversorgung, (2) Dampferzeugung, (3) beheizte Leitung, (4) Spritzenpumpe mit beheizten Spritzen, (5) Teermessgerät

ma *Horst GmbH* beheizt. Der Testgasgenerator ist zudem ab dem Magnetventil durchgehend thermisch isoliert. Die Gastemperatur wird mit Thermoelementen vom Typ K überwacht. Beide MFC, das Magnetventil und sämtliche Heizungen werden mit der Software LabVIEW™ der Firma National Instruments, der Dampferzeuger, die HPLC-Pumpen und die Spritzenpumpe über eigene Bedienfelder bzw. Software gesteuert. Die einstellbare Teersubstanzkonzentration geht theoretisch weit über $50 \text{ g m}_{\text{i.N.}}^{-3}$ hinaus. Durch das maximale Spritzenvolumen von 10 ml verkürzt sich die Betriebszeit dann aber drastisch.

5.2 Mögliche Teerkondensatabscheidematerialien und ihre Eigenschaften

Für eine dauerhaft korrekte Differenzmessung ist die Auswahl eines geeigneten Teerkondensatabscheidematerials elementar. Da nur die in der *Teerfalle* verbleibenden KWS bei der Anwendung der Differenzmessung als Teere angegeben werden, wird ein Abscheidematerial benötigt, welches nur die als Teere definierten KWS zurück hält und alle anderen unbeeinflusst passieren lässt. Diese Trennung muss auch möglichst dauerhaft erfolgen, um die Anzahl der Filterwechselintervalle zu minimieren und das Messgerät im Dauereinsatz und ohne zusätzlichen Personalaufwand für die Filterwechsel und damit verbundene Neukalibrierung betreiben zu können. Eine Sättigung des Abscheidemate-

rials und ein damit verbundenes *Durchbrechen* der Teere auf diesem sollte bestenfalls nie bzw. nur nach einer ausreichend langen und bekannten Betriebszeit einsetzen. Das Abscheidematerial sollte zudem in der Lage sein, die bei der Abkühlung des Gases entstehenden KWS-Aerosole aufzufangen. Eine Regeneration des Abscheidematerials nach einer möglicherweise eintretenden Sättigung durch bspw. eine entsprechende Spülung oder eventuell auch durch ein zusätzliches Ausheizen direkt in der Anwendung ist ebenfalls wünschenswert. Weiter kommt bei der Auswahl einschränkend hinzu, dass das Volumen und die Materialdichte bzw. -packung in der Filterhülse nicht zu groß werden dürfen, um Totzeiten im Analysevorgang und den Druckverlust in der Anwendung möglichst gering zu halten. Frühere Arbeiten von Mörsch [126] und Staiger [164] begegneten diesen Umständen bei der Auswahl der Filtermaterialien nur in Ansätzen. Kurze Standzeiten von teilweise unter einer Stunde bzw. Messzyklenzahlen im niedrigen zweistelligen Bereich waren die Folge, anschließend musste der Kondensatabscheider erneuert werden.

Grundsätzlich sind für die Verwendung als Kondensatabscheider im Messgerät eine Vielzahl verschiedener Materialien aus unterschiedlichen Material- und Stoffgruppen denkbar. Neben weitgehend inaktiven Materialien, die nur als Kondensationsoberfläche für die gebildeten Aerosole bei der Abkühlung des Gases dienen, ist auch der Einsatz von Kohlenwasserstoffadsorbentien möglich, welche die Abscheidung der Teere aus dem Gas aktiv unterstützen. So kommen aus dieser Gruppe grundsätzlich alle Kolonnenpackungsmaterialien aus der Gaschromatographie oder auch Adsorptionsmaterialien aus der weiteren Luftanalytik in Frage. In Tabelle 5.1 ist eine Übersicht an grundsätzlich in Frage kommenden Materialgruppen und daraus jeweils einige Beispiele aufgeführt.

Als Materialien, die nur als Kondensationsoberfläche dienen und keine zusätzliche Adsorption aufweisen, kommen grundsätzlich Sintermetalle und Siliziumdioxide (SiO_2) in Betracht. So wurden in der Vergangenheit und beim Versuch der Kommerzialisierung des ersten *Ratfischprototypen* wegen des geringen und vor allem vollkommen reproduzierbaren Druckverlustes Filtereinsätze aus maschinell gesinterter Bronze verwendet. Diese dienen in dieser Arbeit für die experimentellen Voruntersuchungen zur Kondensatabscheiderauswahl in Kapitel 5.3 trotz des Wissens über zu kurze Standzeiten als Referenzmaterial. An ihnen sollen auch die Vorteile adsorptiver Materialien deutlich gemacht werden. Die Messprinzipentwicklung durch Mörsch wurde zudem auch mit Siliziumdioxiden wie bspw. Quarzwatte und Glaswolle als Abscheidematerial durchgeführt [126]. Dem Vorteil des sehr geringen Preises im Vergleich zu den Filtereinsätzen aus gesinterter Bronze stehen allerdings die Nachteile einer nicht exakt reproduzierba-

Tabelle 5.1: Zusammenstellung möglicher Kondensatabscheidematerialien

Materialgruppe	Beispiele	KWS-adsorptiv
Sintermetalle	Bronze (<i>CuZn</i>)	nein
	Titan (<i>Ti</i>)	nein
	Chrom-Nickel-Stahl (<i>CrNi</i>) (<i>Hastelloy, Inconel, Monel AISI</i>)	nein
Siliziumdioxide (<i>SiO₂</i>)	Quarzwatte	nein
	Glaswolle	nein
	Glasperlen	nein
Thermoplasten	Silicagel / Kieselgel	teilweise
	Celluloseacetat	teilweise
(natürliche) Silikate (<i>SiO₄</i>) / Tonmineralien	Schichtsilikate (<i>Muskovit, Montmorillonit, Kaolinit, Halloysit, Smektit</i>)	ja
	Alumino-/Aluminiumsilikate (<i>Feldspate, Zeolithe, Sillimanit</i>)	ja
	Magnesiumsilikate (<i>Talk, Sepiolith, Florisil[®]</i>)	ja
	Synthetisches Molekularsieb (<i>3A, 4A, 5A, 10X, 13X</i>)	ja
Kohlenstoff-/ Graphitbasiert	Aktivkohle	ja
	Carbotrap [®] , Carbopack [™] Kohlenstoffmolekularsieb (<i>Carbosieve[®], Carboxen[®]</i>)	ja
(Polymer)Harze und Siloxane	TENAX [®] TA	ja
	Chromosorb [®] Polydimethylsiloxan	ja

ren Menge an Material und vor allem der Packungsdichte bei der Füllung der Filterhülse gegenüber, weshalb sich bei jeder neuen Füllung stets ein anderer Druckverlust in der Anwendung ergibt. Silicagel ist zudem bekannt als teiladsorptives, kohlenwasserstoffaufnehmendes Trocknungsmittel. Aus der Gruppe der Siliziumdioxide wurden für die Voruntersuchungen aufgrund der einfachen Verfügbarkeit dennoch Quarzwatte, Glaswolle und Glasperlen ausgewählt. Letztere bieten gegenüber den anderen Silizium-

dioxiden aufgrund ihrer definierten Form und Oberfläche den Vorteil einer nahezu vollständig reproduzierbaren Packungsdichte und somit auch eines immer vergleichbaren Druckverlustes. Silicagel wurde bereits im Vorfeld der experimentellen Voruntersuchungen ausgeschlossen, da eine Regeneration von mit KWS beladenem Silicagel nur sehr schwer möglich ist und zudem - je nach Konzentration - auch permanent gasförmige KWS (C_1 - C_6)⁶ adsorbiert werden können, was die Differenzmessung verfälschen würde. Celluloseacetat aus der Gruppe der Thermoplaste ist ebenfalls teiladsorptiv gegenüber KWS und überwiegend durch die Verwendung als Zigarettenfilter bekannt. Da die vom Zigarettenrauch abzuscheidenden Bestandteile ebenfalls nahezu ausschließlich organische Verbindungen sind, erschien die Auswahl für die Voruntersuchungen naheliegend. Zudem sind bestimmte Untergruppen der Silikate (SiO_4) bzw. Tonminerale, die eine Schichtstruktur besitzen, kohlenwasserstoffadsorptiv und werden heute schon zur Aufbereitung und Reinigung der Produkte aus Biogasanlagen eingesetzt. Dabei machen sie sich ihre Schichtstruktur zunutze, in deren Zwischenräumen bestimmte Stoffgruppen eingelagert werden können. Neben einer unzähligen Menge verschiedener, natürlich vorkommender Schichtsilikate gibt es die Sonderformen Alumino-, Aluminium- und Magnesiumsilikate. Diese sind vergleichbar mit den Schichtsilikaten, haben aber neben dem Grundbaustein SiO_4 -Tetraeder zusätzlich noch AlO_4 -Tetraeder bzw. einen bedeutenden Anteil an Magnesiumoxid in ihrer Grundstruktur. Darüber hinaus existieren heute schon synthetische Schichtsilikate, die Molekularsiebe, die speziell für bestimmte Einsatzzwecke bzw. Adsorptionsaufgaben hergestellt werden. Für die Laboruntersuchungen zur Kondensatabscheiderauswahl in den folgenden Unterkapiteln wurden aus der Vielzahl der natürlich vorkommenden Tonminerale die Schichtsilikate mit den Handelsbezeichnungen GA1, GA2, MBC100 und MBC500 der Firma *DURTEC GmbH* ausgewählt. Zudem wurden von den Alumino- und Aluminiumsilikaten die Produkte A, B und C der Firma *Zeolith Umwelttechnik GmbH* verwendet. Eine Übersicht über die Hauptunterschiede der verwendeten natürlichen Schicht- und Aluminosilikate zeigt - sofern die Informationen vom jeweiligen Lieferanten verfügbar bzw. durch eigene Laboranalysen zu ermitteln waren - Tabelle 5.2. Das sogenannte Modul bezeichnet dabei das molare Verhältnis von SiO_2 zu AlO_2 nach Gleichung 5.1. Es zeigt sich aber entgegen den Erwartungen kein eindeutiger Unterschied in den Modulzahlen zwischen den ausgewählten Schicht- und Aluminosilikaten. Die Analyse der Hauptelemente der für die Laboruntersuchungen verwendeten Silikate bzw. Tonminerale findet sich in Tabelle C.10.

⁶ Siehe Kapitel 3.1 für eine in dieser Arbeit gültige Definition permanent gasförmiger KWS (KWS,gas).

Tabelle 5.2: Auszug der wichtigsten Eigenschaften und Bestandteile der verwendeten Silikate/Tonmineralien; Mineralbestand und spezifische Oberfläche von Datenblättern, Ermittlung von SiO_2 und AlO_2 zur Modulberechnung nach DIN EN ISO 16967 [45]

Adsorber	Mineralbestand	spezifische Oberfläche	Modul
	Montmorillonit ≥ 75 %		
GA1	Muskovit ≤ 10 %		3.23
	Cristobalit ≤ 10 %		
GA2	Halloysit ≥ 70 %		1.26
MBC100		170 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	4.17
MBC500			4.50
Zeolith A	Klinoptilolith 85 – 90 %		4.46
Zeolith B	Phillipsit & Chabasit	233 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	2.97
Zeolith C	Klinoptilolith 85 – 90 %		3.76

$$\text{Modul} = \frac{x_{\text{SiO}_2}}{x_{\text{AlO}_2}} \quad (5.1)$$

Der synthetische Molekularsieb 13X wurde zu Beginn der Voruntersuchungen ebenso getestet wie handelsübliche Aktivkohle und der graphitbasierte synthetische Carbotrap[®] B des Herstellers *Sigma-Aldrich* aus der Gruppe der Kohlenstoff- und graphitbasierten Adsorbentien. Doch ebenso wie bei TENAX[®] TA aus der Gruppe der polymerisierten Harze zeigte bei der ersten Verwendung im Messgerät schon dessen Kalibrierung, dass die genannten Stoffe bereits das Propan im Kalibriergas adsorbieren. Damit kommen diese Materialien aufgrund ihrer zu starken Adsorptionsneigung von bei Umgebungsbedingungen permanent gasförmigen KWS für die Differenzmessung nicht in Frage. Dies gilt ebenfalls für die verschiedensten Siloxane, die in unterschiedlichsten Formen und Bezeichnungen als Packungsmaterial von GC-Trennsäulen bekannt sind. Materialien, die in der *Solid Phase Adsorption* (SPA) eingesetzt werden, wie bspw. Supelclean[™] LC-NH₂, haben neben einer teilweisen Adsorption von bei Umgebungsbedingungen permanent gasförmigen KWS zusätzlich noch den Nachteil, leichte Teersubstanzen wie Toluol, Xylol und Styrol bei Umgebungsbedingungen ohne den Einsatz unverhältnismäßig großer Mengen von Adsorbens nicht vollständig adsorbieren zu können [20, 77]. Sie wurden daher ebenfalls nicht für die experimentellen Voruntersuchungen ausgewählt.

5.3 Abscheideverhalten vorausgewählter Materialien im Messverfahren

Anschließend an die theoretischen Betrachtungen möglicher Teerabscheider im vorangehenden Unterkapitel wurden nun die vorausgewählten Materialien unter definierten Bedingungen in Laborumgebung mit dem Testgasgenerator und zum Teil auch mit Produktgas aus der Vergasung untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war die Auswahl eines für die in Kapitel 2.2.3 getroffene Teerdefinition optimalen Teerkondensatabscheidematerials, vor allem auch in Hinblick auf die nachfolgenden Vergleichsmessungen in Kapitel 6 und eine Empfehlung für eine zukünftige Verwendung im Rahmen der Kommerzialisierung des Messgeräts. Der Anspruch an die Materialien ist dementsprechend eine gleichmäßige und dauerhafte Abscheidung der als Teere definierten Substanzen. KWS mit einer molaren Masse $\leq 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ sollen die Filtermaterialien ohne Kondensation bzw. Adsorption passieren, KWS $> 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ vollständig zurückgehalten werden. Zunächst wurde in Kapitel 5.3.1 mit allen vorausgewählten Materialien ein Basisversuch am Testgasgenerator durchgeführt, um die nach wie vor umfangreiche Anzahl an möglichen Materialien weiter zu reduzieren. Die nach dem Basistest noch verbliebenen Materialien wurden dann in Kapitel 5.3.2 mit Produktgas aus einem Luftvergasungsverfahren getestet und die Ergebnisse miteinander verglichen. Nach der dann folgenden Festlegung auf ein optimales Material wurden in den in Kapitel 5.3.3 bis 5.3.6 dargestellten Experimenten die Aufbereitung des Materials, die Einstellungen der Betriebsparameter des Messgeräts, sowie der Einfluss der einzelnen Teersubstanzkonzentrationen und der Kondensatabscheidetemperatur auf das Adsorptionsverhalten des ausgewählten Materials untersucht.

5.3.1 Abscheideverhalten bei Verwendung von Einzelteersubstanzen

Tabelle C.11 zeigt nochmals eine Übersicht aller im Rahmen des in diesem Unterkapitel vorgenommenen Basistests der experimentellen Vorauswahl untersuchten Materialien und die davon in der Filterhülse jeweils verwendeten Mengen. Die porösen, pulverförmigen bzw. pulverähnlichen Stoffe wurden dabei im Vorfeld der Untersuchungen gesiebt und vor allem aus Gründen des Druckverlusts eine Korngrößenklasse von 0,3 bis 0,4 mm als Referenzgröße festgelegt. Die während des Basistests verwendeten Betriebseinstellungen des Testgasgenerators sowie des Messgeräts sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Einstellungen des Testgasgenerators und Messgeräts im Basisversuch

Parameter	Symbol	Einstellung
Messgerät		
Kalibriergas	C_3H_8	4,945 g _C m _{i,N} ⁻³
Messbereich	klein	0-12 g _C m ⁻³
Ladezeit	t_{laden}	10 s
Analysezeit	$t_{Analyse}$	20 s
Spülzeit	$t_{spülen}$	5 s
Zykluszeit	t_{Zyklus}	71 s
Kondensatabscheidertemperatur	ϑ_{Filter}	20 °C
Wasserstoffdruck	p_{H_2}	300 mbar
Brennluftdruck	p_{Luft}	500 mbar
Anzahl Messzyklen	N	bis zu 350 (ca. 7 h)
Testgasgenerator		
Traggaskonzentration N ₂	y_{N_2}	100 Vol.-%
Traggaskonzentration H ₂	y_{H_2}	0 Vol.-%
Traggaskonzentration H ₂ O	y_{H_2O}	0 Vol.-%
Teersubstanzkonzentration	c_{TS}	10 g _C m _{i,N} ⁻³
Teersubstanz	TS	Toluol

Als Referenzteersubstanz (TS) wurde Toluol ausgewählt. Es ist aufgrund seiner flüssigen Phase bei Umgebungsbedingungen im Testgasgenerator einfach zu handhaben und zudem aufgrund seiner molekularen Masse von 92,14 g mol⁻¹ die erste (*leichteste*) relevante Teersubstanz in Bezug auf die in dieser Arbeit getroffene Teerdefinition (vgl. Kapitel 2.2.3). Toluol befindet sich somit auch im Grenzbereich zu den nicht mehr zu den Teeren zählenden KWS. Aufgrund seiner deutlichen Präsenz in verschiedenen Teerzusammensetzungen ist es aber auch eine der kritischsten Substanzen bei der teerdefinitionsgetreuen KWS-Trennung auf den Kondensatabscheidern im Messgerät. Die verwendete Konzentration von 10 g_C m_{i,N}⁻³ entspricht der Größenordnung gängiger Teerkonzentrationen im Rohgas verschiedener Vergasungsprozesse (vgl. Kapitel 2.2.4). Die Qualität der getesteten Kondensatabscheidematerialien wird nach Gleichung 5.2 als Verhältnis zwischen mittels dem Messgerät ermittelter Teersubstanzkonzentration aus Probeschleife 1 und 2 angegeben. Ein Wert von 0 bedeutet demnach eine vollständige Kondensation der Teersubstanz auf bzw. auch Adsorption der Teersubstanz durch das

Kondensatabscheidematerial. Ein Wert von 1 hingegen einen vollständigen *Durchbruch* der entsprechenden Substanz durch das Filtermaterial.

$$\xi_{TS} = \frac{c_{TS,PS1}}{c_{TS,PS2}} \quad (5.2)$$

In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse des Basisversuchs dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind dabei nur die Abscheidequalitäten der Materialien gesinterte Bronze, Celluloseacetat, GA1, GA2 und Zeolith A aufgeführt. Die weiteren getesteten, nicht-adsorptiven Materialien zeigten im Vergleich zu gesinteter Bronze nahezu identische Ergebnisse. Die Ergebnisse der weiteren adsorptiven Materialien waren wiederum nahezu identisch mit denen von GA1, GA2 und Zeolith A, vor allem in dem Bereich, in dem sich eine Sättigung des Materials eingestellt hatte.

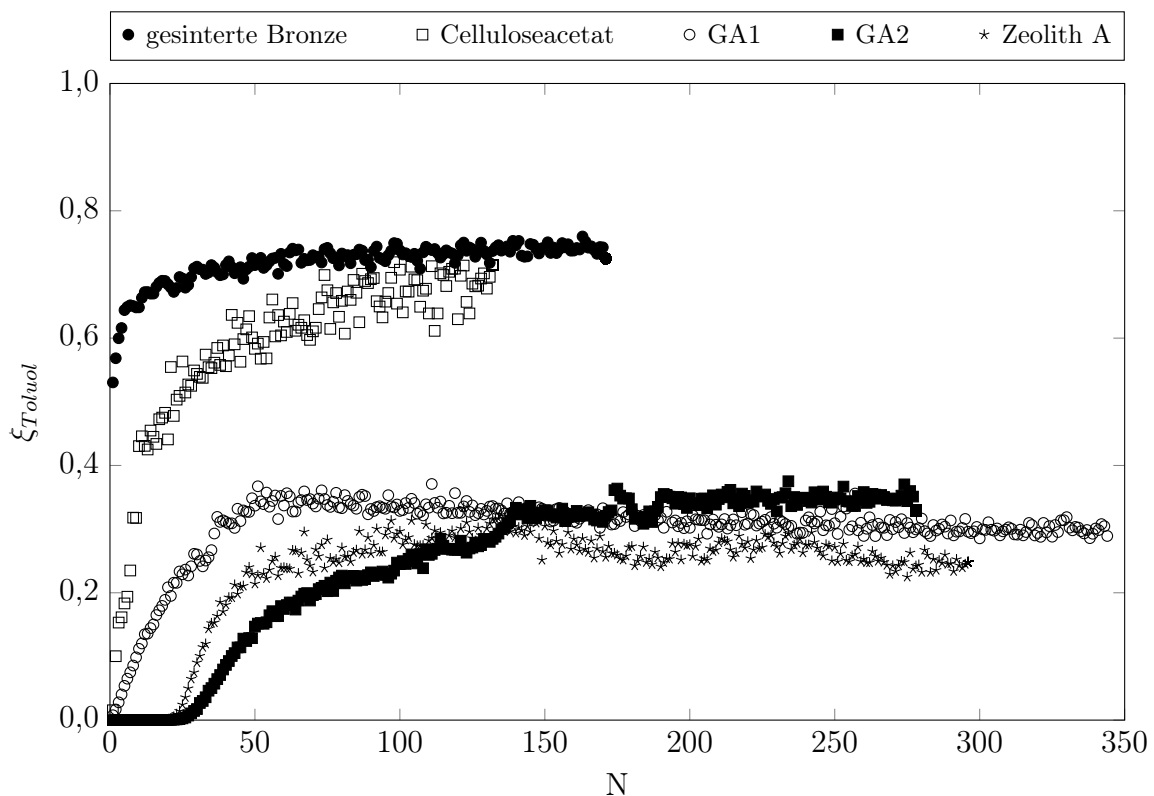


Abbildung 5.2: Toluoldurchbrüche durch verschiedene Teerabscheider im Basisversuch

Die Abscheidequalität der adsorptiven Stoffe war im Basisversuch - wie zu erwarten - deutlich besser als die der reinen Kondensatfallen. Obwohl es zu Beginn der Versuchsreihen, bis zum ca. 100. Messzyklus, sichtbare Unterschiede im Toluoldurchbruch gab, pendelte er sich bei den adsorptiven Stoffen nach einer unterschiedlich langen Sättigungsphase bei ca. 30 % ein und verblieb dort über die ganze Versuchsdauer von bis

zu 350 Messzyklen. Es kann aufgrund des Kurvenverlaufs davon ausgegangen werden, dass dieser Zustand auch noch über einen längeren Zeitraum hinweg anhalten würde. Wegen experimenteller Restriktionen wurde die Versuchsreihe allerdings nach knapp 350 Messzyklen beendet. Die nicht-adsorptive gesinterte Bronze hingegen zeigte gleich zu Beginn der Messreihe einen starken Durchbruch von über 60 % und pendelte sich dann, wie das Celluloseacetat, bei Werten von über 70 % ein. Lediglich der Anstieg des Durchbruchs des Celluloseacetats in den ersten rund 100 Messzyklen fand weniger schnell statt. Die Zahlenwerte der Messreihen finden sich ebenso wie zusätzliche Vergleichsdiagramme zu den gesättigten Phasen der einzelnen Messreihen in Anhang C.

Um die Abscheidequalität der Kondensatabscheider bei anderen Teersubstanzen zu untersuchen, wurden dieselben Tests mit Xylol, Inden, Phenol und Naphthalin wiederholt. Zudem wurden Versuchsreihen mit Benzol durchgeführt, um dessen Filterdurchbruch als molekular *schwerstem* KWS außerhalb der Teerdefinition zu analysieren. Dabei war folglich ein Durchbruchswert von 1 erwünscht. Ansonsten wurden alle Betriebseinstellungen aus Tabelle 5.3 beibehalten.

Da auch bei diesen Untersuchungen die Abscheidequalitäten innerhalb der Gruppe der adsorptiven und nicht-adsorptiven Materialien wieder nahezu identisch waren, werden bei der Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 5.3 - ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit - nur die Versuchsreihen mit den Materialien gesinterte Bronze, Celluloseacetat und GA1 als Referenzsubstanzen der jeweiligen Materialgruppen gezeigt. In Abbildung 5.3a zeigen die Ergebnisse der Abscheidequalitäten des Materials gesinterte Bronze einen deutlichen Trend der Verbesserung der Abscheidung bei immer *schwereren* Teersubstanzen. So passierten im Versuch von Anfang an rund 80 % des Benzols den Filter, was bei dieser Substanz allerdings auch gewünscht ist. Die nächst *schwereren* Substanzen Toluol und Xylol passierten den Filter nach einer anfänglichen Sättigungsphase noch zu rund 70 % bzw. 60 %, während Inden schon sehr schnell einen stabilen Filterdurchbruch von ca. 40 % aufwies. Die erste verwendete, bei Umgebungsbedingungen feste, Substanz Phenol brach im Versuch mit weiter steigender Tendenz zu ca. 20 % durch das Filtermaterial. Das in der Wissenschaft oft als Referenzteer verwendete und (molekular) schon recht *schwere* Naphthalin wurde trotz seines hohen Schmelzpunkts von 80 °C ebenfalls nicht lange komplett zurück gehalten. Es zeigte sich zwar, dass im durchgeführten Versuch weniger Durchbruch stattfand als bei allen anderen getesteten Substanzen, allerdings ist ein Durchbruchswert von ca. 10 % der Naphthalinmenge nach bereits rund 50 Messzyklen für einen Dauerbetrieb des Messgeräts nach wie vor zu viel.

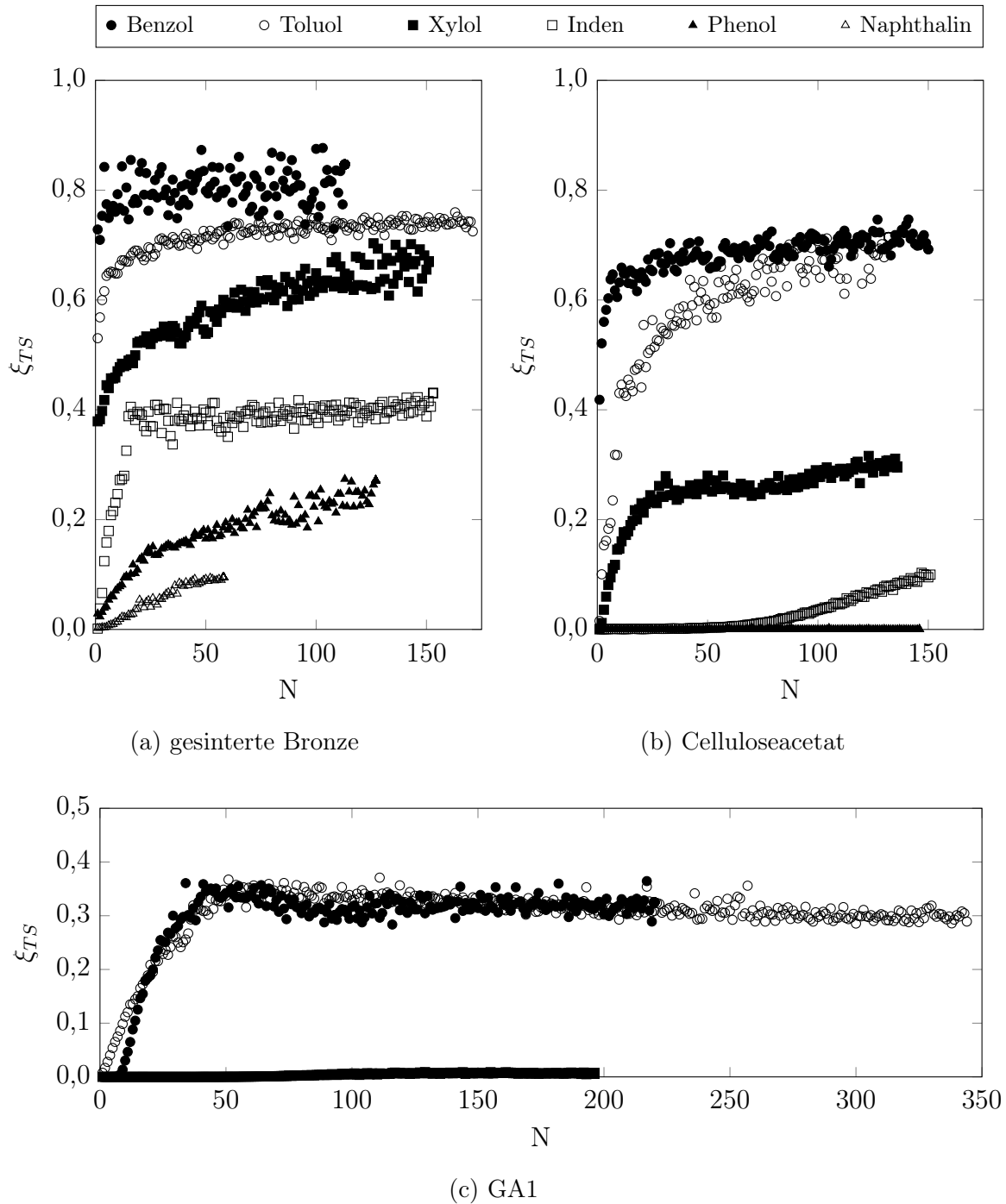


Abbildung 5.3: Teersubstanzdurchbrüche durch ausgewählte Kondensatsabscheider

Der Kondensatsabscheider aus Celluloseacetat zeigte in diesen Untersuchungen zwar noch keine Abscheidequalitäten, die für einen verlässlichen Betrieb des Messgeräts ausreichend sind, gegenüber gesintertter Bronze allerdings bereits deutliche Verbesserungen. So waren die Durchbruchswerte von Benzol und Toluol nach einer kurzen Sätti-

gungsphase nur noch bei rund 70 % und 60 % und der Xyloldurchbruch stabilisierte sich auf einem Niveau von 20 % bis 30 %. Die für eine verlässliche Differenzmessung gewünschten Ergebnisse zeigten sich allerdings bereits für die Teersubstanzen Phenol und Naphthalin. Daher kann davon ausgegangen werden, dass auch alle weiteren, *schwereren* Teersubstanzen vollständig vom Celluloseacetat adsorbiert werden können. Lediglich die Durchbruchswerte von Inden zeigten eine andere Tendenz als die vorerwähnten Ergebnisse. So stiegen diese nicht kurz nach Beginn an, um sich dann nach einer entsprechenden Sättigungsphase auf einem bestimmten Niveau zu stabilisieren. Vielmehr begann der Durchbruch zunächst sehr langsam und stieg dann stetig und linear weiter an.

Die Abscheidequalitäten der adsorptiven Materialien zeigten am Beispiel des GA1 (Abbildung 5.3c), dass bereits die Teersubstanzen Xylol und Inden vollständig vom Filtermaterial adsorbiert werden ($\xi_{TS} = 0,0$). Somit wiesen nach der bereits bekannten Sättigungsphase lediglich Benzol und Toluol einen Durchbruchswert von ca. 30 % auf. Auf die Untersuchung *schwererer* Teersubstanzen (in diesem Fall Phenol und Naphthalin) wurde aufgrund der bereits vorliegenden Ergebnisse und sichtbaren Abscheidetendenzen verzichtet. Um eine exakte Differenzmessung gemäß der für diese Arbeit getroffenen Teerdefinition zu erreichen, müsste der Durchbruchswert für Benzol aber noch deutlich höher (bestenfalls 1) und der für Toluol möglichst noch niedriger, bei bestenfalls 0 liegen.

Die Schwankungen der Messwerte sind in allen in Abbildung 5.2 und 5.3 dargestellten Versuchsreihen auch im jeweils gesättigten Bereich größer als das in Kapitel 4.2 ermittelte Grundrauschen des Messgeräts von 1 %. Die stärkere Abweichung wird aber im Wesentlichen auf die nicht gänzlich schwankungsfreie Teerdosierung der Spritzenpumpe des Testgasgenerators zurückgeführt. Beispiele dazu zeigt auch Rumpel in [153] und das in Abbildung C.1 dargestellte Beispiel der ermittelten Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration durch Probeschleife 2 bei der Verwendung von $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ Inden im Testgasgenerator.

Aus den bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Messreihen gewonnenen Erfahrungen und dem Fakt, dass Benzol und Toluol sich chemisch sehr ähnlich sind, konnte davon ausgegangen werden, dass es wohl kaum ein Material geben wird, das die KWS-Trennung chemisch molekülgenau an der Stelle der Teerdefinition vornimmt. Die folgenden Laboruntersuchungen und die Testreihen mit Produktgas aus der Vergasung - und somit auch die späteren Messreihen - konnten aber zeigen, ob sich der einerseits zu geringe Benzol- und andererseits zu große Toluoldurchbruch gegenseitig aufheben.

5.3.2 Abscheideverhalten bei Verwendung von Produktgas

Im Anschluss an die Versuchsreihen des vorherigen Unterkapitels wurden sämtliche nicht-adsorptive Materialien aufgrund ihres unzureichenden und gerade in der Anfangsphase in Bezug auf die spätere Sättigungsphase sehr ungleichmäßigen Abscheideverhaltens für die weitere Verwendung ausgeschlossen. Weil die untersuchten Teersubstanzen erfahrungsgemäß zusammen oft schon bis zu 50 Ma.-% des Gesamtteers in Produktgasen ausmachen, ist eine nahezu vollständige Abscheidung dieser Substanzen elementar für die Genauigkeit der Differenzmessung. Da die im Labor getesteten adsorptiven Materialien alle ein etwas unterschiedliches Verhalten vor Beginn der Sättigungsphase aufweisen und nach wie vor ein *Überlappungsbereich* an der Grenze der Teerdefinition zwischen Benzol und Toluol besteht, wurden die adsorptiven Materialien GA1, GA2 und Zeolith A für weiteren Erkenntnisgewinn zusätzlich einem Feldtest mit Produktgas aus der Vergasung unterzogen. Alle anderen adsorptiven Materialien wurden zu diesem Zeitpunkt ebenfalls für die weitere Verwendung ausgeschlossen. Ein wesentlicher Unterschied - und hier vor allem eine Verbesserung der angesprochenen Abscheidequalität - zu den genannten, weiter verwendeten, Materialien wurde bei ihnen nicht erwartet.

Als Vergasungsverfahren für die *Produktion* der realen Teerzusammensetzung wurde eine Luftvergasung von handelsüblichen Holzpellets (Zusammensetzung in Tabelle C.12) bei einer Luftzahl von 0,3 und einer Vergasungstemperatur von 800 °C in einer elektrisch beheizten Wirbelschicht ausgewählt. Die gewählten Vergaserbetriebseinstellungen entsprechen in etwa denen industrieller Luftvergasungsprozesse und anderer wissenschaftlicher Untersuchungen zu Teerentstehung und Teermessung [66, 102, 179]. Zudem war die zu erwartende GC-Teerkonzentration von ca. $8 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ aus vergangenen Experimenten bekannt und konnte auch ohne aufwändige Vergleichsmessungen als Orientierung für die Qualität der Online-Teermessung dienen. Der für die Untersuchungen genutzte Laborwirbelschichtvergaser wird in Kapitel 6.1 vorgestellt. Die elektrische Beheizung half die Betriebseinstellungen und damit auch die Menge und Konzentration der produzierten Teere bis auf durch das Schwanken der Brennstoffdosierung verursachte kleine Abweichungen konstant zu halten. Die benutzten Teerabscheidermaterialmengen entsprachen, wie bei den Laborversuchen im vorhergehenden Unterkapitel, den Werten aus Tabelle C.11. Die Messgerätebetriebseinstellungen waren identisch mit den Einstellungen der Laborversuche (siehe Tabelle 5.3). Lediglich die Teerfiltertemperatur war aufgrund der wärmeren Umgebungsbedingungen mit ca. 30 °C in allen Versuchen etwas höher. Als Kalibriergas wurde $33,438 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ Propan in Stickstoff

im mittleren Messbereich des Messgeräts verwendet. Die Dauer der Messreihen wurde aufgrund des zeitlichen und organisatorischen Aufwands bei der Durchführung immer nur so lange gewählt, bis jeweils deutliche Trends bzw. gesättigte Phasen zu erkennen waren. Beim Filtermaterial GA1 wurden drei, beim Zeolith A zwei und beim GA2 eine identische Messreihe durchgeführt.

Die dargestellten Ergebnisse der Untersuchungen zur Teerkondensatabscheidermaterialauswahl mit Produktgasen aus der Vergasung in Abbildung 5.4 zeigen durch die stabil verlaufenden Luftzahlen einen sehr gleichmäßigen Anlagenbetrieb ohne weitere Einflüsse auf den Vergasungsprozess, aus dem sich laut Theorie eine konstante *Produktion* an KWS im allgemeinen und Teeren im speziellen ergibt. Die Darstellung des GKWS ($c_{\text{KWS,ges}}$), der mit der zweiten Probeschleife des Messgeräts ermittelt wurde, bestätigt diese Aussage. Er bewegte sich in allen Messreihen durch die leicht schwankende Brennstoffdosierung stabil zwischen ca. $30 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ und $36 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ (in feuchtem Gas). Die gemessene Teerkonzentration ($c_{C,\text{Teer}}$) fiel jedoch in allen Messreihen konstant vom Anfangswert der erwarteten ca. $8 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ ab. Aufgrund des verwendeten Luftvergasungsprozesses (dabei ergibt sich über die Zeit kein Aufbau von Koks oder anderen teer knackenden Substanzen in der Wirbelschicht) ist eine Verringerung der Teerkonzentrationen im Produktgas bei gleichbleibenden Vergaserbetriebseinstellungen aber nicht zu erwarten. Nach rund 100 Messzyklen war die mit dem Messgerät gemessene Teerkonzentration aber nur noch halb so hoch wie zu Beginn der Messungen, bei Verwendung des Materials GA2 sogar nahe dem Wert $0 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$. Es fand dort also ein vollständiger Durchbruch der Teere über den Kondensatabscheider statt. Die Tatsache, dass sich die Werte nach ca. 50 Messzyklen nicht auf einem bestimmten Niveau einpendelten, wie man es aufgrund der Laborergebnisse aus Abbildung 5.3 erwarten konnte, sondern weiter abfielen, führte zu der Annahme, dass die poröse Struktur der als Abscheider verwendeten Silikate durch die Kondensation *schwerer* Teersubstanzen auf der Oberfläche versiegelt wurde und die *leichteren* Teersubstanzen, bei denen eine einfache Kondensation auf der Filteroberfläche aufgrund des geringen Dampfdrucks nicht stattfand, nicht weiter adsorbiert werden konnten. Mit zunehmender Messzyklenanzahl verstärkte sich zudem dieser Effekt.

Um die vermutete Versiegelung der porösen Oberfläche der verwendeten Silikate zu vermeiden, wurde in einer weiteren Testreihe im Filterraum der Filterhülse ein Vorfilter aus Celluloseacetat verwendet. Ein Grund für die Auswahl des Celluloseacetats als Vorfilter waren auch die dargestellten Ergebnisse der Laboruntersuchungen in Abbildung 5.3b. Sie zeigten deutlich, dass Teersubstanzen mit einer molekularen Masse größer als In-

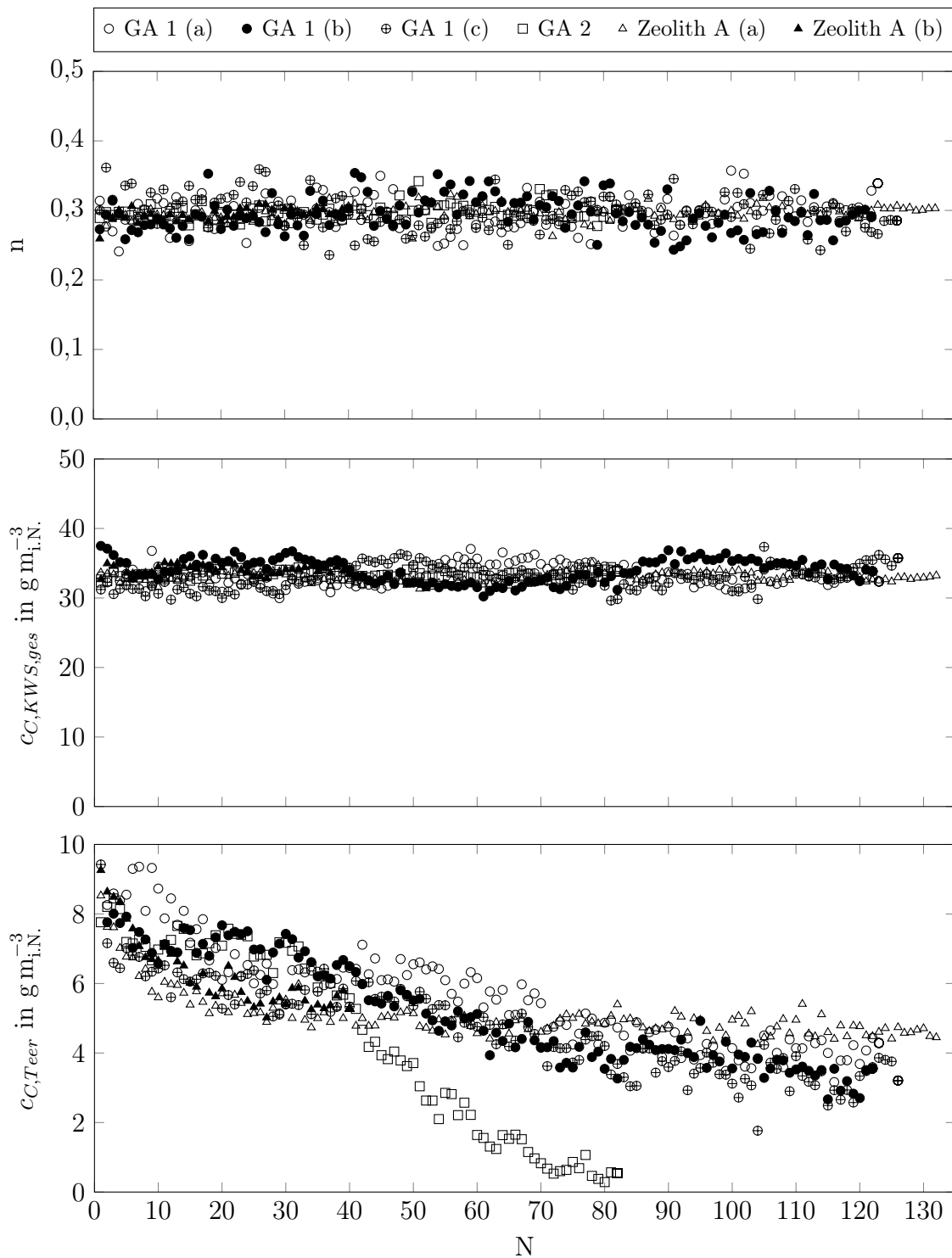


Abbildung 5.4: Abscheideverhalten vorausgewählter, adsorptiver Teerkondensatabscheider in einem Feldtest mit Produktgas aus der Luftvergasung von Holzpellets; $n = 0,3$ und $\vartheta_{Ga} = 800$ °C in einer elektrisch beheizten Laborwirbelschichtenanlage

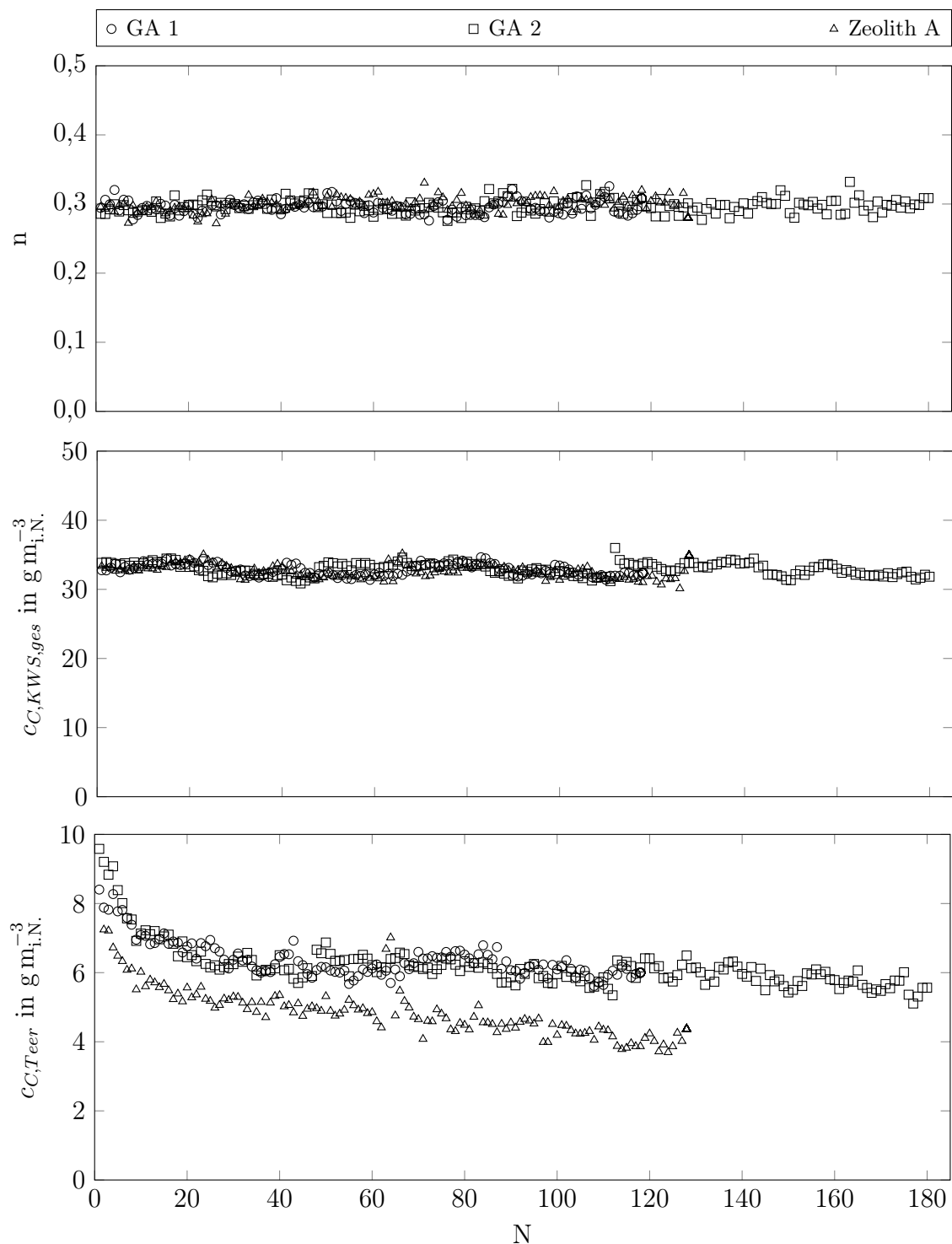


Abbildung 5.5: Abscheideverhalten vorausgewählter, adsorptiver Teerkondensatabscheider mit Vorfilter in einem Feldtest mit Produktgas aus der Luftvergasung von Holzpellets; $n = 0,3$ und $\vartheta_{Ga} = 800$ °C in einer el. beh. Laborwirbelschichtanlage

den bereits vollständig vom Celluloseacetat adsorbiert werden können. Aufgrund der im Vergleich zu den Laboruntersuchungen deutlich geringeren Konzentrationen aller einzelnen (*schweren*) Teersubstanzen im Produktgas aus der Vergasung musste in der Summe auch eine deutlich kleinere Menge dieses Filtermaterials ausreichen, so dass in der Filterhülse noch ausreichend Platz für die porösen Silikate zur Adsorption der *leichteren* Teersubstanzen bleibt. Die Menge an porösen Silikaten wurde durch die Verwendung des Vorfilters schließlich auf rund zwei Drittel im Vergleich zu den bisherigen Versuchen verringert. Sonst wurden alle weiteren Versuchs- und Betriebseinstellungen am Vergaser und Messgerät gegenüber den vorangehenden Untersuchungen konstant gehalten.

Die Ergebnisse der Messreihen mit Celluloseacetat als Vorabscheider sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die nur leicht schwankende Luftzahl sorgte, wie auch bei den Untersuchungen ohne Vorfilter, für einen stabilen Anlagenbetrieb des Vergasers. Die Konzentration an GKWS war daher auch in diesen Versuchsreihen sehr konstant bei ca. $31 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ bis $35 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ (in feuchtem Gas). Deutlich sichtbar ist aber der Einfluss der Verwendung des Vorfilters auf die gemessene Teerkonzentration, die im unteren Teil der Abbildung dargestellt ist. Bei allen drei verwendeten Silikattypen fand zu Beginn der Messreihen eine Sättigungsphase statt. Diese war nach ca. 30 bis 40 Messzyklen abgeschlossen. Der Zeitpunkt passt darüber hinaus gut zu den Ergebnissen aus Abbildung 5.3c. Nach der Sättigungsphase fand bei allen drei verwendeten Filtermaterialien nur noch eine ganz leichte Abnahme der gemessenen Teerkonzentrationen statt. Dieses Verhalten kann aber auch am Vergaserbetrieb liegen und muss seinen Ursprung nicht unbedingt im Verhalten der Abscheidematerialien haben. Eine weitere Erkenntnis war zudem die Vergleichbarkeit der Filtermaterialien. So waren die gemessenen Teerkonzentrationen bei Verwendung von GA1 und GA2 nahezu identisch bei ca. $6 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ (in feuchtem Gas) nach Erreichen der gesättigten Phase. Bei Verwendung von Zeolith A waren die Werte über die gesamte Versuchsreihe hinweg immer um etwa $1 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ bis $2 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ niedriger.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle der Teerkondensatabscheidermaterialauswahl also gesagt werden, dass eine Kombination aus einem Vorfilter aus Celluloseacetat, gefolgt von einem porösen Schichtsilikat, ein vielversprechender Ansatz zur Erreichung der Kohlenwasserstofftrennung an der Stelle zwischen Benzol und Toluol ist. Der Celluloseacetatvorfilter fungiert dabei als teiladsorptive Kondensationsoberfläche für *schwere* Teersubstanzen mit einer molekularen Masse größer als Inden, das Schichtsilikat als adsorptives Material für *leichtere* Teersubstanzen bis an die Teerdefinitionsgrenze beim

Übergang von Benzol zu Toluol. Nachteilig für eine dauerhaft korrekte Messung wirkt sich dabei allerdings noch die bei allen Filtermaterialien sichtbare Sättigungsphase zu Beginn einer Messreihe aus. Diesem Nachteil wird nun im weiteren Verlauf dieses Kapitels begegnet. Aufgrund der in diesem Unterkapitel gewonnenen Informationen über die Vergleichbarkeit der untersuchten Adsorbentien wurden die kommenden Untersuchungen aus Effizienzgründen allerdings nur noch mit dem GA1 und GA2 fortgeführt.

5.3.3 Einfluss der Teerkondensatabscheideraufbereitung

Für die weiteren Untersuchungen zur Auswahl eines optimalen Teerkondensatabscheidematerials verblieben nach den bisherigen Tests noch die Materialien GA1 und GA2. Beide werden - wie auch alle anderen getesteten Silikate bzw. Tonminerale - in Steinbrüchen abgebaut und vom Lieferanten chemisch unbehandelt in einer Korngröße von 1 mm bis 6 mm vertrieben. Für die Verwendung in der Filterhülse mit 30 mm Höhe und 6 mm Durchmesser wurden die Materialien mit einer Labormühle nochmals feiner aufgemahlen und in verschiedene Korngrößenklassen gesiebt. Um den Einfluss der Korngröße auf das Abscheideverhalten der Materialien zu untersuchen, wurden, ausgehend von der Referenzklasse 0,3 mm bis 0,4 mm, noch die Korngrößen 0 mm bis 0,3 mm und 0,4 mm bis 0,6 mm ausgewählt. Darüber hinaus wurden alle weiteren Betriebseinstellungen des Testgasgenerators und des Messgeräts gegenüber dem Basisversuch aus Kapitel 5.3.1 beibehalten (siehe auch Tabelle 5.3). Als Teersubstanz wurde wieder Toluol ausgewählt, da bei dessen Verwendung aufgrund der bisherigen Erfahrungen sichergestellt war, dass ein Teil der Konzentration den Filter passiert und so mögliche Änderungen in der Abscheidequalität sichtbar werden. Abbildung 5.6 zeigt nun die Abscheidequalitäten der unterschiedlichen Korngrößenklassen der beiden untersuchten Filtermaterialien GA1 und GA2.

Sichtbar war erneut eine Sättigungsphase der Materialien in der Anfangsphase aller durchgeführten Messreihen. Die gesättigte Phase war nach ca. 50 Messzyklen bei einem Durchbruchwert von ca. 30 % bis 40 % erreicht und über den weiteren Verlauf der Messreihen konstant geblieben. Lediglich die Referenzklasse 0,3 mm bis 0,4 mm des GA 2 brauchte deutlich länger um die Sättigung zu erreichen. Aufgrund der Tatsache, dass dies bei allen anderen Messreihen nicht beobachtet werden konnte, sollte dies an dieser Stelle aber ebenso wie die durchaus sichtbaren, aber geringen Unterschiede in den Ergebnissen der verschiedenen Messreihen nicht überinterpretiert werden. Vielmehr kann anhand der dargestellten Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass die Korngröße

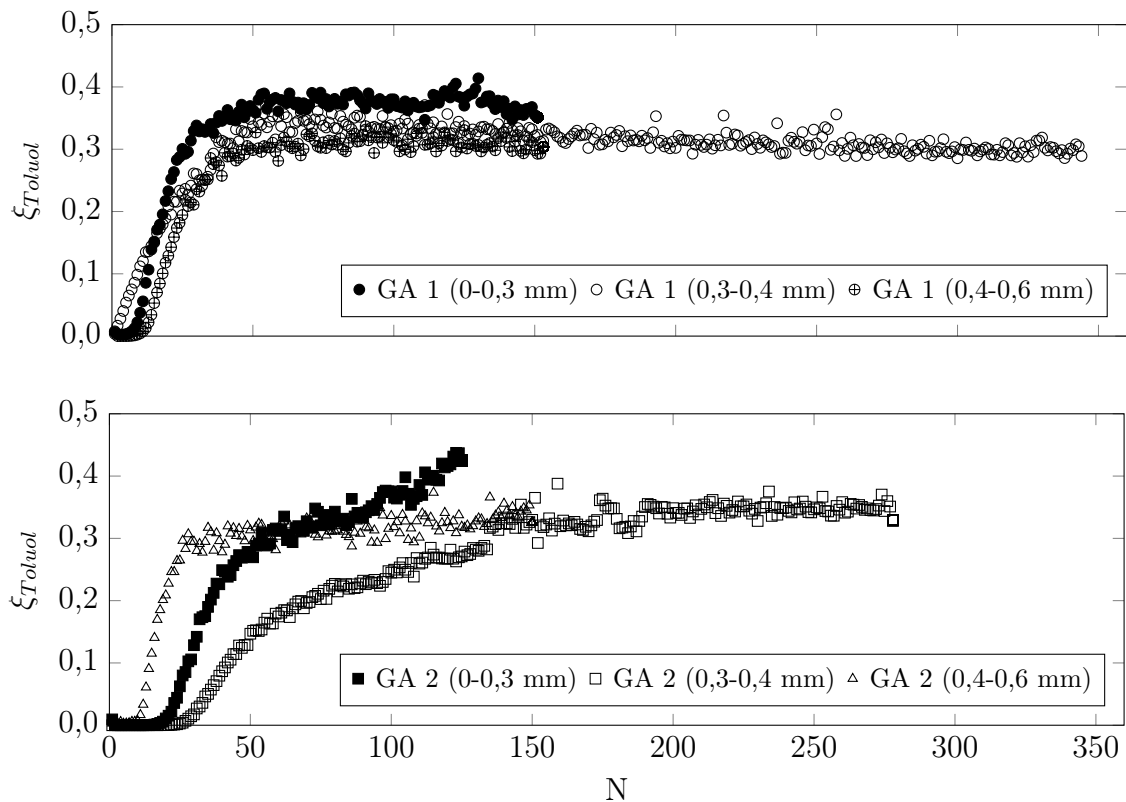


Abbildung 5.6: Toluolabscheidequalitäten bei der Variation der Korngröße vorausgewählter Teerkondensatabscheider

der verwendeten Materialien, vor allem auch aufgrund der porösen Oberfläche, keinen Einfluss auf die Qualität der Abscheidung und lediglich auf den Druckverlust des Gasstroms im Messgerät hat.

Aufgrund der Tatsache, dass sich die Abscheidequalitäten der adsorptiven Materialien in den bisher vorgestellten Testreihen nur sehr gering unterscheiden, und wenn, dann auch zumeist nur in der anfänglichen Sättigungsphase, wurde für den weiteren Verlauf der Arbeit der GA 1 mit der Referenzkorngrößenklasse 0,3 mm bis 0,4 mm als optimales Teerkondensatabscheidematerial für die Differenzmessung ausgewählt. Die Festlegung auf nur ein Material sollte an dieser Stelle für die noch kommenden, aufwändigeren Messreihen Zeitersparnisse bringen. Es konnte aufgrund der bisher gewonnenen Ergebnisse aber davon ausgegangen werden, dass sich die folgenden Ergebnisse auch bei der Verwendung der anderen, im Rahmen dieser Arbeit bereits getesteten Silikate nicht erheblich unterscheiden dürften und auch sie für eine Verwendung im Messgerät grundsätzlich in Frage kommen können.

5.3.4 Verbesserung des Abscheideverhaltens durch Optimierung von Messgeräteeinstellungsparametern

Als eine Möglichkeit, die Abscheidequalitäten des Teerkondensatabscheiders zu verbessern und dabei vor allem die Sättigungsphase ohne einen aufwändigen, regelmäßigen Austausch des Materials umgehen zu können kommt eine Regeneration des Materials nach jedem Messzyklus in Frage. Dies kann grundsätzlich durch ein Ausheizen und Spülen des Abscheidematerials realisiert werden. Weil aber das Aufheizen und nachträgliche Abkühlen des Teerkondensatabscheiders mehrere Minuten in Anspruch nimmt, widerspricht diese Lösung der Idee einer semikontinuierlichen Online-Messung in möglichst kurzen Zeitabständen. Als Ansatz zur Verbesserung des Abscheideverhaltens bleibt aber die Idee einer Filterspülung nach jedem Messzyklus erhalten. Diese hatte in allen bisherigen Messreihen bereits eine Dauer von 5 Sekunden. Einer Verlängerung der Messzykluszeit durch längeres Filterspülen am Ende eines solchen Zyklusses kann jedoch teilweise mit einer Verkürzung der Analysezeit begegnet werden, sofern sichergestellt ist, dass sämtliches Produktgas aus den Probeschleifen zum Detektor gelangt und die *Peaks* dadurch nicht vor Ende der Analysezeit abgeschnitten werden. Um den Einfluss einer geänderten Spülzeit auf die Abscheidequalität des Filtermaterials zu untersuchen, wurden, ausgehend vom Basisversuch (vgl. Tabelle 5.3), die Analysezeit ($t_{Analyse}$) pro Probeschleife von 20 Sekunden auf 15 Sekunden verkürzt und die Spülzeit nach einem Messzyklus ($t_{spülen}$) von 5 Sekunden auf 30 Sekunden erhöht. Es ergab sich dadurch allerdings eine leicht erhöhte neue Gesamtzykluszeit (t_{Zyklus}) von 86 Sekunden gegenüber 71 Sekunden im Basisversuch. Als zu untersuchende Substanzen wurden Benzol und Toluol ausgewählt, da sämtliche anderen im Rahmen dieser Arbeit getesteten Stoffe bereits bei den vorhergehenden Betriebseinstellungen vollständig auf den adsorptiven Materialien abgeschieden wurden. Im übrigen wurden alle anderen Betriebseinstellungen konstant gehalten.

Abbildung 5.7 zeigt die durch die Verwendung der geänderten Messgeräteeinstellungen verbesserten Abscheidequalitäten. Zuerst ist ersichtlich, dass die gesättigte Phase bereits nach deutlich kürzerer Zeit (ca. 10 bis 15 Messzyklen) erreicht wurde. Andererseits passierten auch nur noch ca. 20 % des Benzols und Toluols das Filtermaterial, im Gegensatz zu ca. 30 % bei den bisherigen Betriebsparametern. Aus Sicht der Toluoladsorption ist dies zwar gewünscht, jedoch könnte die ebenfalls verbesserte Benzolabscheidung auch zu höheren gemessenen Teerkonzentrationen im Produktgas führen als nach der Teerdefinition eigentlich im Gas vorhanden sind. Um die bei der

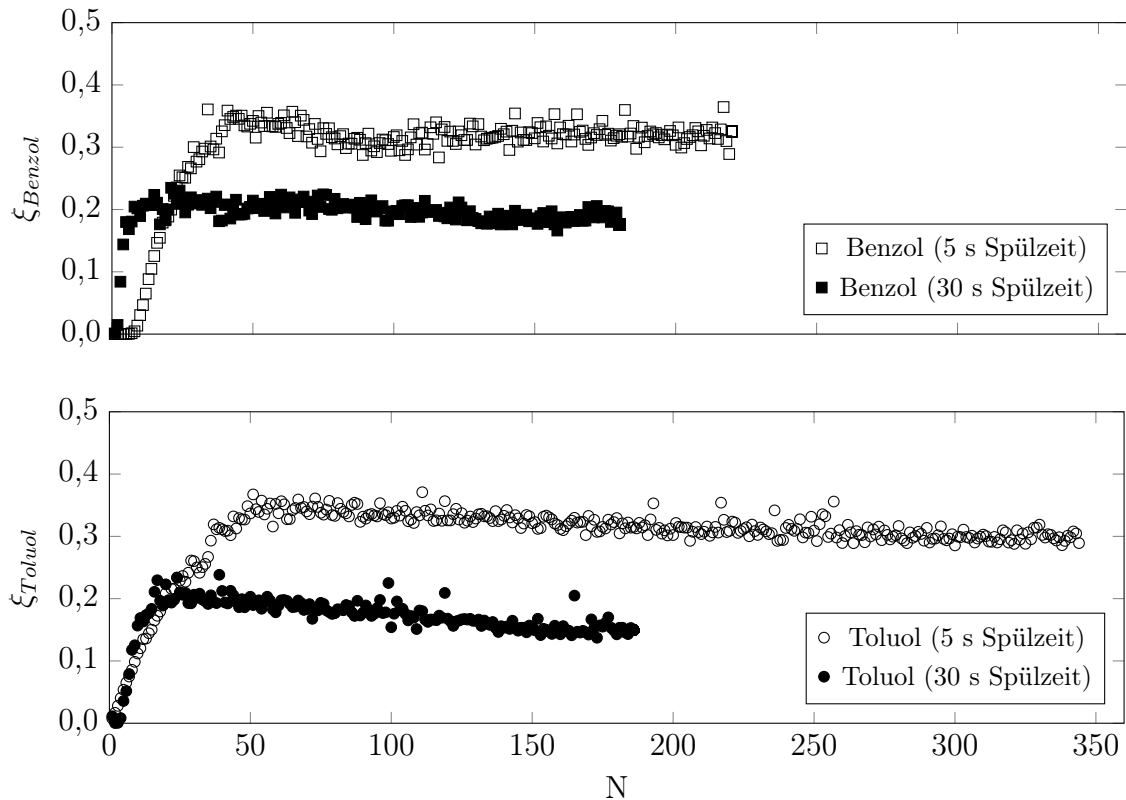


Abbildung 5.7: Benzol- und Toluolabscheidequalitäten des GA1 bei unterschiedlichen Messgerätebetriebseinstellungen

Vorauswahl mit Produktgas aus der Vergasung in Kapitel 5.3.2 sichtbare Sättigungsphase des Filtermaterials zu Beginn der Messreihen zukünftig zu vermeiden, wurden die neuen Betriebseinstellungen für die weiteren Laboruntersuchungen aber beibehalten.

5.3.5 Variation der Teersubstanzkonzentrationen

Nachdem alle bisherigen Laboruntersuchungen mit einer Teersubstanzkonzentration von $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ durchgeführt wurden, wird in diesem Unterkapitel der Einfluss von unterschiedlichen Konzentrationen der Modellsubstanzen auf die Abscheidequalität des Filtermaterials untersucht. Es wurden dazu die optimierten Messgerätebetriebseinstellungen aus Kapitel 5.3.4 mit verlängerter Spül- und verkürzter Analysezeit angewendet. Als Modellsubstanzen wurden Benzol und Toluol in einem Konzentrationsbereich von $1 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ bis $12 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ ausgewählt, da alle weiteren Teersubstanzen mit einem höheren Molekulargewicht in einer geringeren Konzentration als $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ auf Basis der bisherigen Ergebnisse eine vollständige Abscheidung auf dem Filter versprochen. Sonst wurden wiederum alle weiteren Betriebseinstellungen aus Tabelle 5.3 beibehalten.

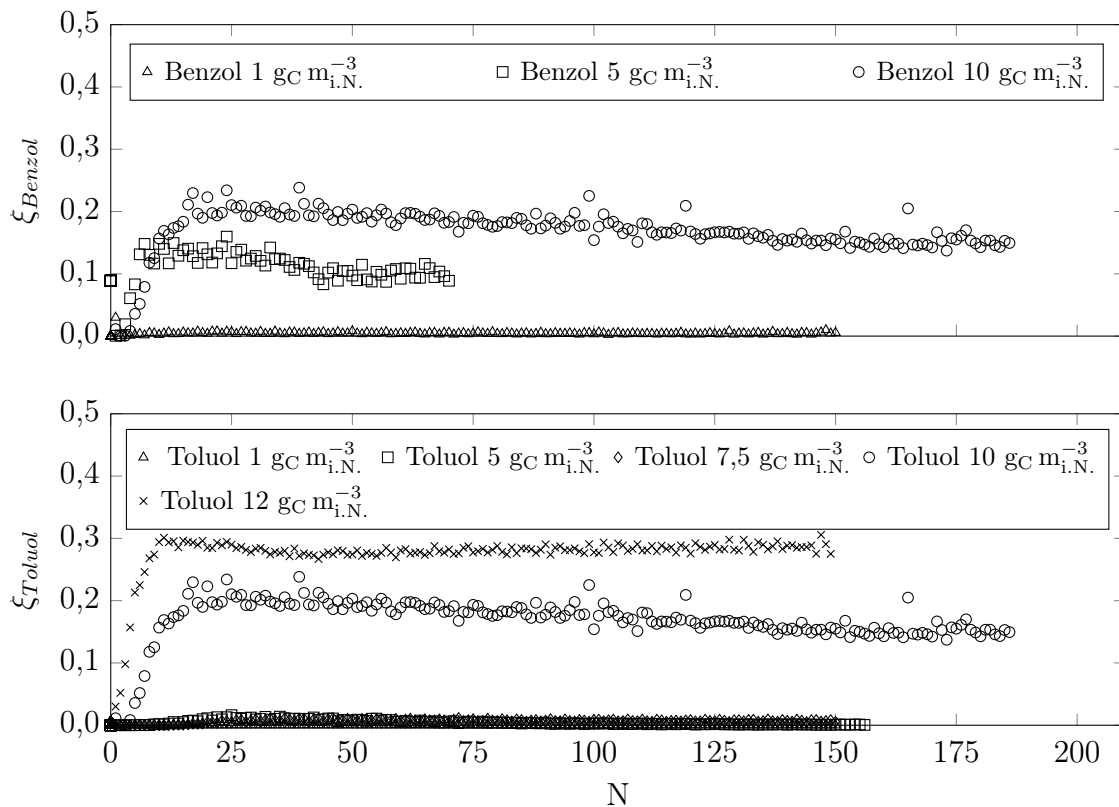


Abbildung 5.8: Benzol- und Toluolabscheidequalitäten des GA1 bei unterschiedlichen Teerkonzentrationen

Wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, hatte die Benzolkonzentration einen deutlich sichtbaren Einfluss auf das Abscheideverhalten des Teerfilters. Während der Filterdurchgang bei einer Benzolkonzentration von $1 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ in der gesättigten Phase bei unter 1 % lag, stieg er bei $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ in dieser Phase auf ca. 20 % an. Der Verlauf der Abscheidequalität über die Konzentration war dabei relativ linear, wie auch Abbildung 5.9 zeigt. Einen etwas anderen Verlauf zeigen dagegen die Toluoldurchbrüche in Abbildung 5.8 und 5.9. Während die Abscheidequalitäten von Toluol im Bereich von $1 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ bis $7,5 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ noch bei unter einem Prozent lagen, stieg der Toluoldurchbruch auf dem Filter bei einer Konzentration von $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ auf ca. 17,5 % im Bereich der gesättigten Phase an. Bei einer weiteren moderaten Erhöhung der Toluolkonzentration um 20 % auf $12 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ fand aber eine erneute, deutlich stärkere Steigerung des Durchbruchs auf knapp 30 % statt. Es ergab sich daraus, anders als beim Benzol, im untersuchten Konzentrationsbereich kein linearer, sondern ein exponentieller Verlauf der Durchbruchkurve. Eine mögliche Erklärung des Sachverhalts sind die doch sehr unterschiedlichen Siede- und Schmelzpunkte der beiden ansonsten chemisch ähnlichen Substanzen.

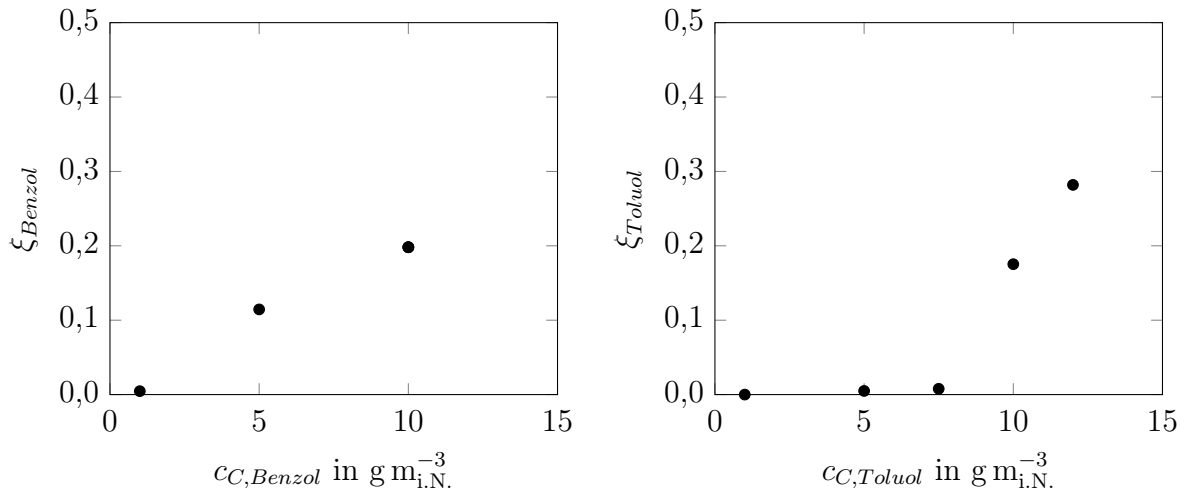


Abbildung 5.9: Benzol- und Toluolabscheidequalitäten des GA1 bei unterschiedlichen Teerkonzentrationen - Übersicht der Werte der gesättigten Phasen

5.3.6 Variation der Abscheidetemperatur

Eine weitere Möglichkeit, das Abscheideverhalten des Teerfilters zu beeinflussen bzw. zu verbessern, ist die Variation der Abscheidetemperatur in der Filterhülle (ϑ_{Filter}). Diese kann mit einem Peltierelement nicht nur auf ca. 17 °C unter die Umgebungstemperatur abgekühlt, sondern auch auf bis zu ca. 80 °C aufgeheizt werden. Ausgehend von den Betriebseinstellungen aus dem vorhergehenden Unterkapitel wurde für die Untersuchungen in diesem Unterkapitel die Abscheidetemperatur zwischen 20 °C und 60 °C variiert. Als Teersubstanz wurden für alle Testreihen ausschließlich 10 $\text{g}_C \text{m}_{i,N}^{-3}$ Toluol verwendet. Ansonsten wurden alle Betriebseinstellungen aus Tabelle 5.3 (mit Ausnahme der optimierten Spül- und Analysezeiten aus Kapitel 5.3.4) beibehalten.

Die Erhöhung der Filterhülisentemperatur (ϑ_{Filter}) hatte eine Verbesserung der Toluolabscheidung zur Folge. Dieses Ergebnis zeigen die Abbildungen 5.10 und 5.12a. In letzterer sind die Mittelwerte der Toluoldurchbrüche in der gesättigten Phase der Messreihen aus Abbildung 5.10 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Erhöhung der Filterhülisentemperatur von 20 °C auf 40 °C den Toluoldurchbruch von knapp 20 % auf rund 10 % senkt. Eine weitere Erhöhung der Filterhülisentemperatur auf 60 °C bewirkte (nach einer kurzen Einschwingphase) eine komplette Abscheidung des Toluols auf dem Filter. Da eine verbesserte Toluolabscheidung aber immer auch mit einer verbesserten Benzolabscheidung einher geht, und diese aufgrund der in dieser Arbeit gültigen Teerdefinition aus Kapitel 2.2.3 nicht angestrebt ist, ist eine verbesserte Toluolabscheidung in diesem Zusammenhang nicht immer wünschenswert. Um der verbesserten Benzol-

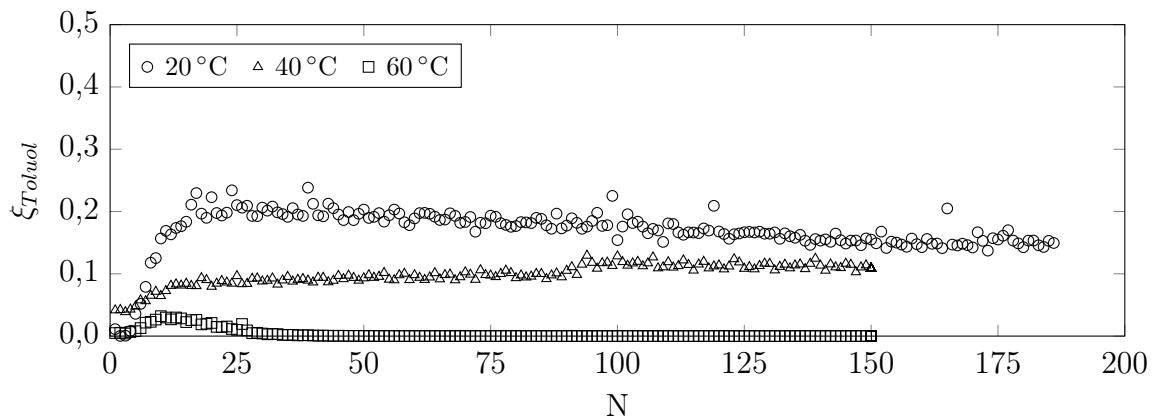


Abbildung 5.10: Abscheidequalität des GA1 bei unterschiedlichen Filtertemperaturen

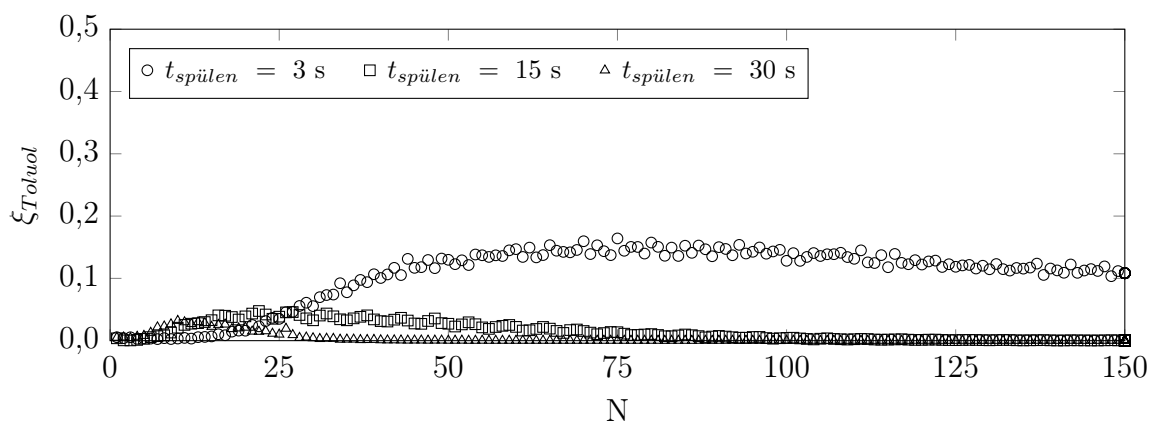
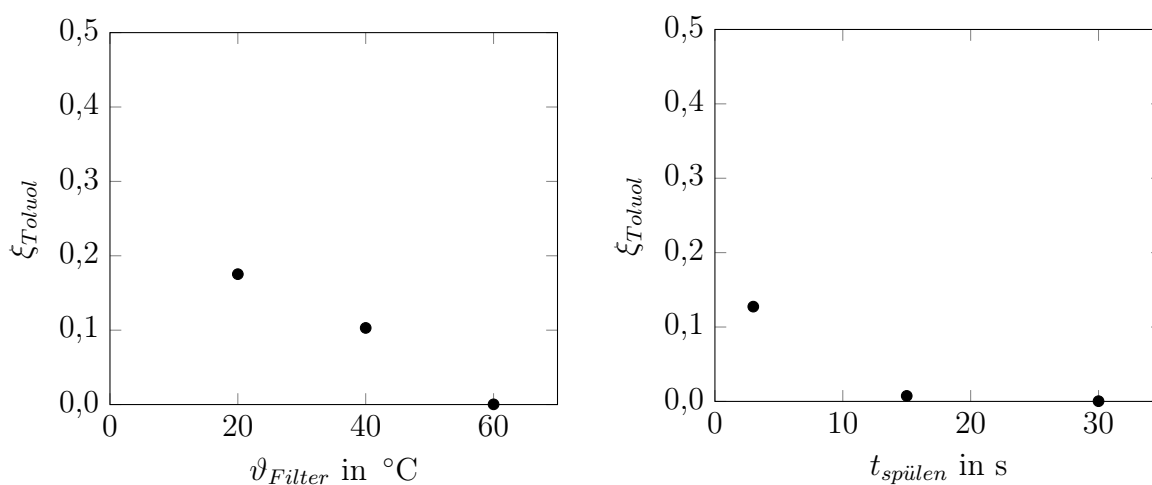


Abbildung 5.11: Abscheidequalität des GA1 bei unterschiedlichen Filterspülzeiten

und Toluolabscheidung - die laut Theorie im Feldeinsatz mit realem Produktgas wegen der zusätzlichen Benzolabscheidung zu einer erhöhten gemessenen Teerkonzentration führen sollte - zu begegnen, kann zusätzlich zur Erhöhung der Filterhülisentemperatur auch die Spülzeit ($t_{spülen}$) verringert werden, was zudem noch den positiven Nebeneffekt einer Messzykluszeitverkürzung hat. Die Abbildungen 5.11 und 5.12b zeigen dabei die Ergebnisse der Spülzeitenvariation bei einer Filterhülisentemperatur von 60 °C. Abbildung 5.12b zeigt dabei ähnlich wie Abbildung 5.12a die Mittelwerte der Toluoldurchbrüche in der gesättigten Phase, allerdings der Messreihen aus Abbildung 5.11. Eine Variation der Spülzeit von 3 Sekunden auf 15 Sekunden verringert dabei den Toluoldurchbruch in der gesättigten Phase von ca. 15 % auf 0 %. Die weitere Spülzeitverlängerung auf 30 Sekunden kann demnach keine weitere Verbesserung zeigen.

Aus den Ergebnissen dieses Unterkapitels lässt sich zudem, wie auch aus den Ergebnissen der Optimierung der Betriebsparameter in Kapitel 5.3.4, erkennen, dass eine

verlängerte Spülzeit die Sättigungsphase zu Beginn einer Messreihe umgeht und sich schneller der zudem bereits beschriebene, niedrigere Teersubstanzdurchbruch einstellt. Fraglich bleibt an dieser Stelle der Untersuchungen allerdings, ob eine höhere Filterhül- sentemperatur mit kürzerer Spülzeit oder eine niedrigere Filterhül- sentemperatur mit längerer Spülzeit vorteilhafter für eine Feldmessung mit Produktgas aus der Vergasung ist. Da die relativ lange (bis zu einer Stunde) andauernde Sättigungsphase zu Beginn der Filterverwendung für Feldmessungen eher unvorteilhaft im Hinblick auf verlässliche Messwerte gleich zu Beginn einer Messreihe ist, wurde in den Untersuchungen in den folgenden Kapiteln weiter mit einer Filterhül- sentemperatur (ϑ_{Filter}) von 20 °C und einer Spülzeit ($t_{spülen}$) von 30 Sekunden gearbeitet.



(a) Temperaturvariation bei $t_{spülen} = 30$ s (b) Spülzeitvariation bei $\vartheta_{Filter} = 60$ °C

Abbildung 5.12: Toluolabscheidequalitäten des GA1 bei verschiedenen Filterhül- sentemperaturen und Spülzeiten - Übersicht der Werte der gesättigten Phasen

5.4 Einfluss von Produktgaswasserstoff und Produkt- gaswasserdampf

Neben den Teeren befinden sich in den zu analysierenden Produktgasen auch noch andere Bestandteile, die sowohl einen Einfluss auf die Qualität der Teerabscheidung auf den verwendeten Filtermaterialien, als auch auf das Signal des FID haben können. Beide Einflüsse können dementsprechend das Messergebnis verfälschen.

Während zum Einfluss von Wasserstoff auf das Teerabscheideverhalten von Schicht- silikaten in der Literatur noch keine Informationen verfügbar sind, ist zum Einfluss

von Wasserdampf laut Aussage des Materiallieferanten zumindest bekannt, dass er das Quellverhalten der Materialien begünstigen soll (hydrophil). Zudem kennt man vor allem bei Wasserstoff den grundsätzlichen Einfluss auf das Detektorverhalten. So zeigen schon die Abbildungen 4.6a und 4.6b, dass mit einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der FID-Flamme eine Signalabschwächung einhergeht. Gleiches ist demnach zu erwarten, wenn während der Analysephase eines Messzyklusses mit dem Produktgas zusätzlicher Wasserstoff aus den Probeschleifen zur Flamme geleitet und somit das Wasserstoff-zu-Brennluftverhältnis in der Flamme erhöht wird. Die Präsenz von Wasserdampf im Produktgas (feuchtes Gas) hingegen verdünnt einerseits die Teermenge in den Probeschleifen entsprechend der Wasserdampfkonzentration. Um Messwerte in Bezug auf den trockenen Normzustand zu erhalten muss der Messwert dann entsprechend der Wasserdampfkonzentration korrigiert werden. Andererseits verringert ein zu hoher Wasserdampfanteil im Messgas auch grundsätzlich die Ionisierung der KWS (vgl. Kapitel 3.3.2 und die Gleichungen 3.7 und 3.8).

Kapitel 5.4.1 zeigt nun den Einfluss von Wasserstoff im Produktgas auf das Abscheideverhalten des Teerkondensatabscheiders. Zusätzlich zu den Abscheideuntersuchungen ist in diesem Kapitel noch der Einfluss von Wasserstoff auf das Signal des FID dargestellt. Das anschließende Kapitel 5.4.2 zeigt dann den Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die beiden Zielgrößen.

5.4.1 Einfluss der Produktgaswasserstoffkonzentration

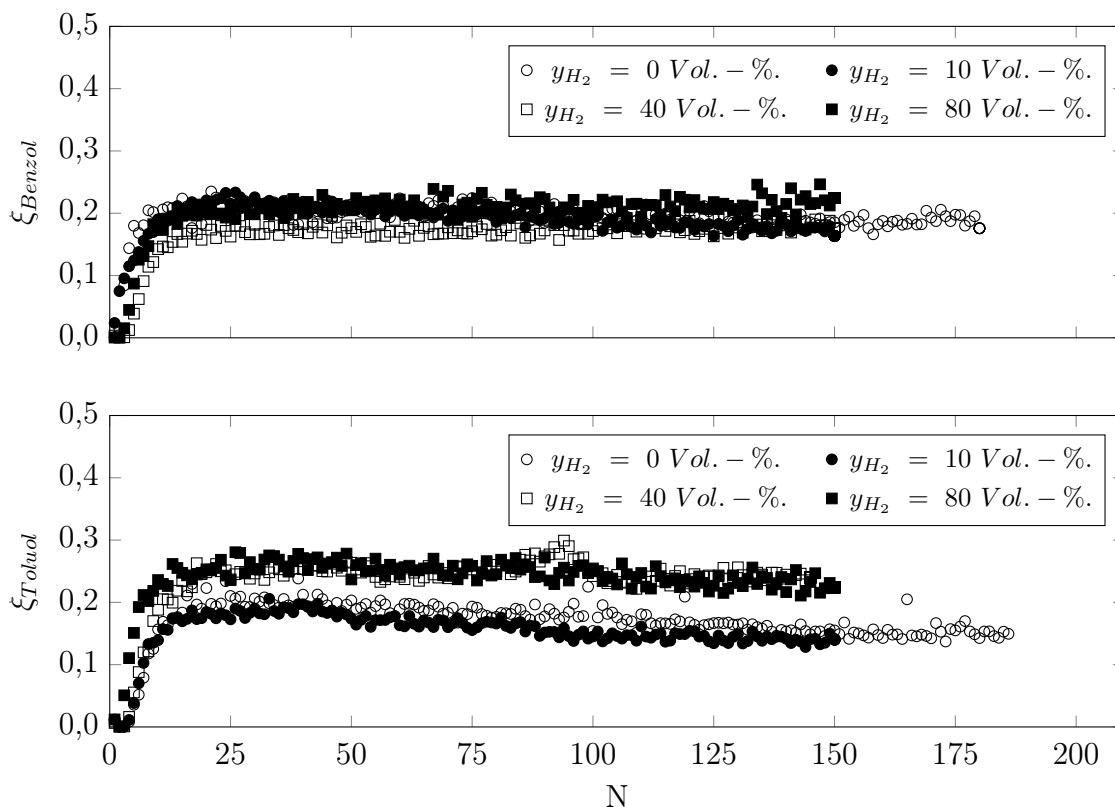
Wie bereits einleitend erwähnt, ist der Einfluss von Wasserstoff auf das Abscheideverhalten der als Teerkondensatabscheider verwendeten Silikate bisher gänzlich unbekannt. Zudem verringert sich mit der Zugabe von zusätzlichem Wasserstoff aus dem Messgas bei gleichbleibendem Detektorwasserstoff- und Detektorbrennluftdruck das Detektorsignal. Die beiden ermittelten KWS-Konzentrationen aus Probeschleife 1 und 2 werden damit in gleicher Relation wie die Differenz beider Werte, die Teerkonzentration, unterschätzt. Um den Einfluss verschiedener Wasserstoffkonzentrationen im Messgas auf das Abscheideverhalten der Teerkondensatabscheider und auf die beschriebene Abschwächung des Detektorsignals quantifizieren zu können, wurden am Testgasgenerator Untersuchungen mit Wasserstoff im Traggas durchgeführt. Die Probeschleifenanalysezeit ($t_{Analyse}$) des Messgeräts wurde bei den Untersuchungen gegenüber den Einstellungen im Basisversuch (dargestellt in Tabelle 5.3), wie in den diesem Unterkapitel direkt vorausgehenden Untersuchungen, auf 15 Sekunden eingestellt, die Spülzeit nach

Beendigung eines Messzyklusses ($t_{spülen}$), wie im vorausgehenden Unterkapitel festgelegt, auf 30 Sekunden. Die Wasserstoffkonzentration y_{H_2} des Traggases wurde bei den Untersuchungen in den Größen 0 Vol.-%, 10 Vol.-%, 40 Vol.-% und 80 Vol.-% variiert. Damit sollten die Wasserstoffkonzentrationen der Produktgase aus gängigen Luft-, Wasserdampf- und SER-Vergasungsprozessen im Vergleich zu einem (theoretisch) wasserstofffreien Produktgas abgebildet werden. Als Modellteer- bzw. KWS-Substanzen wurden Benzol und Toluol in einer Konzentration von $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ ausgewählt, da in den bisherigen Untersuchungen bei der gewählten Konzentration nur bei diesen beiden Substanzen ein Durchbruch des ausgewählten Teerkondensatabscheiders (GA1) festzustellen war.

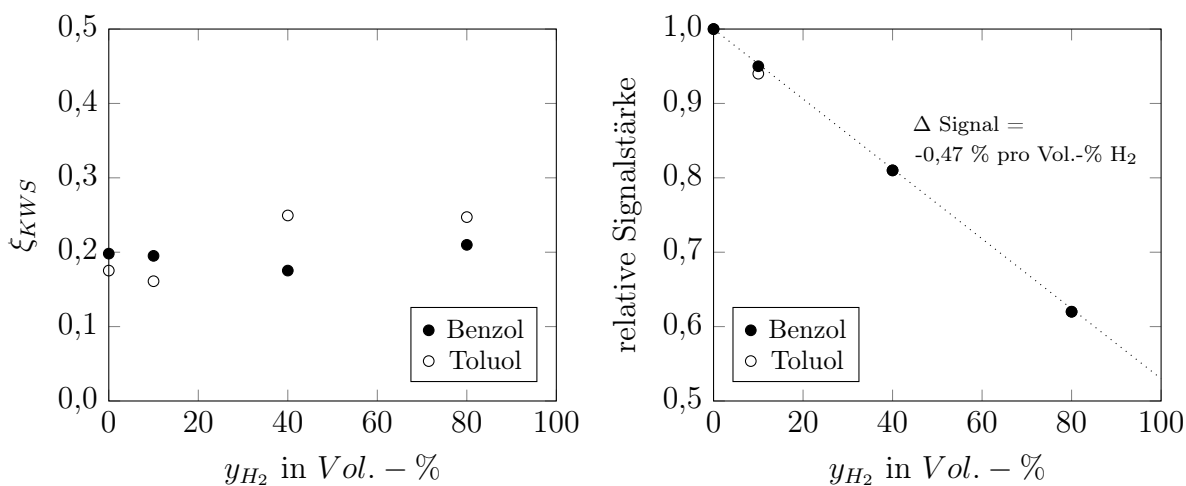
Wie die Abbildungen 5.13a und 5.13b zeigen, hatte der Wasserstoff im Traggas keinen sichtbaren Einfluss auf das Abscheideverhalten des untersuchten Teerkondensatabscheiders. Die Abscheidequalitäten waren sowohl in der Sättigungsphase als auch im gesättigten stabilen Bereich identisch. Sie lagen für Benzol in allen untersuchten Fällen bei ca. 20 %, für Toluol zwischen 16 % und 25 %. Die größere Schwankungsbreite bei den Untersuchungen mit Toluol wird an dieser Stelle auf experimentelle Umstände zurückgeführt.

Der Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die relative Signalstärke des Detektors ist in Abbildung 5.13c dargestellt. Sowohl bei der Verwendung von Benzol, als auch von Toluol, wurde ein linearer Verlauf der Signalabschwächung in Probeschleife 2 ermittelt. Beide Verläufe waren zudem auch in ihrer absoluten Abschwächung identisch, so dass erst einmal davon ausgegangen werden kann, dass die Zusammensetzung der Teere bzw. KWS keinen bzw. nur einen geringen Einfluss auf die Stärke der Abschwächung hat. Es konnte eine Signalabschwächung von 0,47 % pro Vol.-% Wasserstoff im Traggas bzw. Produktgas ermittelt werden. Mit Kenntnis der (feuchten) Wasserstoffkonzentration im Produktgas aus Vergasungsprozessen können also unter Verwendung von Gleichung 5.3 mit dem Messgerät ermittelte Teer- bzw. KWS-Konzentrationen um den Wasserstoffeinfluss auf den Detektor korrigiert werden. Dabei ist die Korrektur vor der Differenzbildung für beide Probeschleifen einzeln vorzunehmen.

$$C_{C,KWS,H_2\text{-korrigiert}} = \frac{C_{C,KWS,Messwert}}{1 - 0,47 \cdot y_{H_2,Messwert,feucht}} \quad (5.3)$$



(a) Benzol- und Toluolabscheidequalitäten des GA1



(b) Abscheidequalitäten des GA1 - Übersicht der Werte der gesättigten Phasen

(c) Relative Signalstärke von Benzol und Toluol in Probeschleife 2

Abbildung 5.13: Einfluss von unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen im Messgas auf das Abscheideverhalten des GA1 und das Detektorsignal

5.4.2 Einfluss der Produktgaswasserdampfkonzentration

Der Einfluss von Wasserdampf in Produktgasen stellt die komplexeste Fragestellung der in dieser Arbeit vorgenommenen Laboruntersuchungen dar. Er wurde in bisherigen Arbeiten zur im Messgerät angewendeten Differenzmessmethode noch nicht betrachtet. Insbesondere beim Einsatz des Messgeräts in Wasserdampfvergasungsprozessen ist eine Kenntnis über den Einfluss allerdings elementar. So kondensiert neben den Teeren auch Wasserdampf auf dem Kondensatabscheider aus, wodurch seine Eigenschaften und dabei hauptsächlich seine Adsorptionsfähigkeit beeinflusst werden können. Zusätzlich erwähnt bereits Wandinger, dass ein FID den Messwert grundsätzlich in feuchtem Zustand angibt [189]. Sofern sichergestellt ist, dass für die Berechnung des Kalibrierfaktors (Gleichungen 4.1 bis 4.3) die Dichte im Normzustand verwendet wurde - wie im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich geschehen - und das Produktgas keinen Wasserdampf enthält, können die ermittelte KWS- und Teerkonzentration immer direkt in Normbedingungen angegeben werden. Befindet sich allerdings im Gegensatz zum konventionellen, trockenen Kalibriergas Wasserdampf im Produktgas, so verdünnt dieses die KWS- und damit auch die Teermenge in den beiden Probeschleifen [184] im Vergleich zum trockenen Zustand. Der Theorie nach sind die im Analysevorgang ermittelten KWS- und Teerkonzentrationen somit um den Faktor der Verdünnung niedriger. Ein Wasserdampfanteil von bspw. 50 Vol.-% im Messgas verdrängt also die Hälfte der KWS und Teere in den Probeschleifen. Die bei der Analyse ermittelten *Peaks* bzw. FID-Summensignale werden dadurch (theoretisch) nur noch halb so groß, desgleichen die aus der Differenz der beiden *Peaks* berechnete Teerkonzentration. Dies muss bei der Anzeige des Messsignals entweder rechnerisch berücksichtigt (Korrektur der Wasserdampfverdünnung) oder bei der Angabe der ermittelten Messwerte ein entsprechender Hinweis bzw. Zusatz (bspw.: *Konzentrationen im feuchten Gas*) gegeben werden.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel sollen nun einerseits die hier aufgestellte Theorie der *Verdünnung* des Messgases in den Probeschleifen bestätigen, andererseits den Einfluss von Wasserdampf auf die Abscheidequalität des ausgewählten Filtermaterials aufzeigen. Verglichen mit den Messgeräte- und Testgasgeneratoreinstellungen bei den Untersuchungen zum Einfluss der Wasserstoffkonzentration im vorausgehenden Unterkapitel wurden in diesem Unterkapitel identische Betriebseinstellungen an Messgerät und Testgasgenerator gewählt. Lediglich die Wasserstoffkonzentration y_{H_2} des Testgasgenerators wurde wieder dauerhaft auf 0 Vol.-% eingestellt. Als Wasserdampfkonzentration y_{H_2O} wurden für die Untersuchungen zur Abscheidequalität 0 Vol.-%, 10 Vol.-%

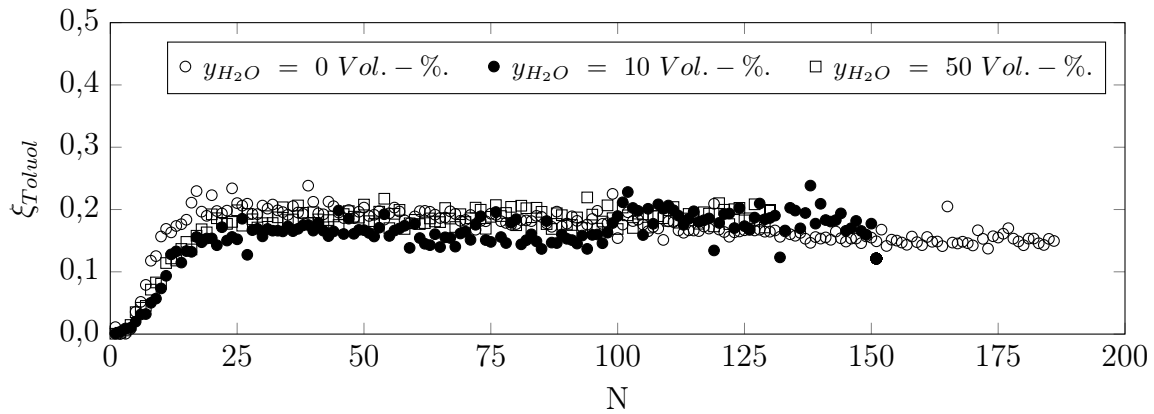
und 50 Vol.-% ausgewählt. Dies entspricht typischen Bereichen bei einer Luft- bzw. einer Wasserdampf- und wasserdampfbasierten SER-Vergasung. Als Modellteersubstanz wurde ausschließlich Toluol verwendet.

Obwohl Schichtsilikate bzw. Tonminerale grundsätzlich hydrophil sind, also Wasser anziehen und ein entsprechendes Quellverhalten aufzeigen, zeigen die Ergebnisse in Abbildung 5.14a und 5.14b, dass die Präsenz von Wasserdampf im Messgas im untersuchten Rahmen keinerlei Einfluss auf die Abscheidequalität hatte. Der Durchbruch auf dem Filtermaterial stellte sich, wie auch bei trockenen Bedingungen, nach einer kurzen Sättigungsphase bei einem Wert von ca. 17 % bis 18 % ein. Lediglich die Streuung der Messwerte in der Messreihe mit einem Wasserdampfgehalt von 10 Vol.-% war etwas größer. Dies lag allerdings an der leicht pulsierenden Dampfdosierung durch Tröpfchenbildung in der Verbindung zwischen Dampferzeuger und beheizter Leitung des Testgasgenerators. Auch eine nach den experimentellen Untersuchungen vorgenommene visuelle Überprüfung des Materials aus der Filterhülse zeigte keine Beeinflussung des Teerkondensatabscheiders. Es kann an dieser Stelle also zusammengefasst werden, dass Wasserdampf im Messgas unter den durchgeführten Bedingungen keinen Einfluss auf die Abscheidequalität des ausgewählten Filtermaterials hat.

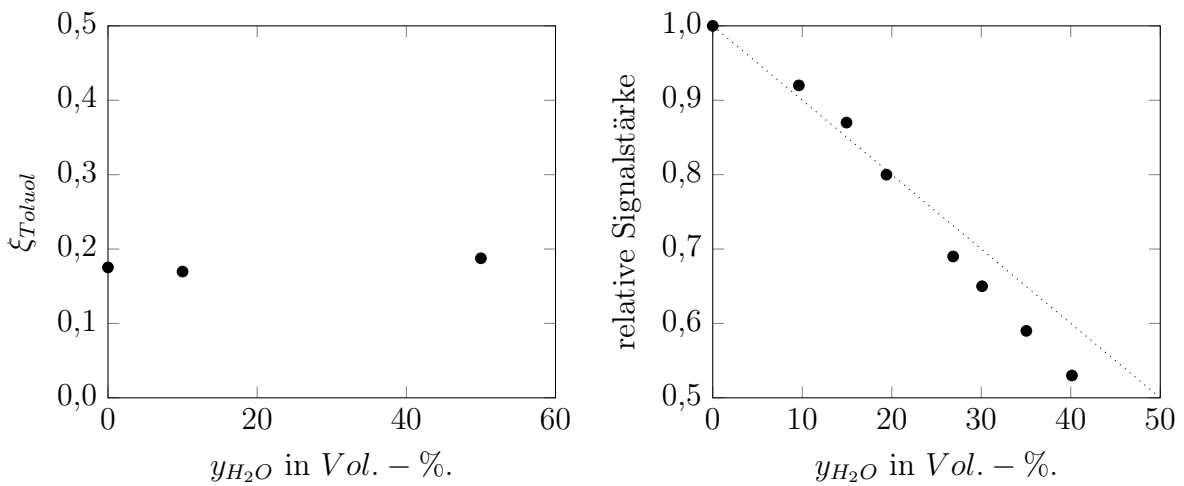
Um die Teerkonzentrationen in feuchten Produktgasen zukünftig auch nach Kalibrierung des Messgeräts mit einem trockenen Kalibriergas auf den trockenen Zustand beziehen zu können, muss allerdings trotzdem eine entsprechende Korrektur der Messwerte um den Wasserdampfeinfluss vorgenommen werden. Unter Kenntnis der Wasserdampfkonzentration muss die Korrektur nach der weiter oben aufgestellten Theorie nach Gleichung 5.4 erfolgen [184]. Die Idee, die Wasserdampfkonzentrationsmessung mit in das Messgerät zu implementieren und die Werte dann automatisch zu korrigieren, wurde zu Beginn der Entwicklung aber aufgrund der Komplexität der Aufgabe wieder verworfen. Die Wasserdampfkonzentration muss daher separat ermittelt und die Korrektur der Messwerte vor der Differenzbildung für jede Probeschleife einzeln durchgeführt werden.

$$c_{C,KWS,H_2O\text{-korrigiert}} = \frac{c_{C,KWS,Messwert}}{1 - y_{H_2O,Messwert}} \quad (5.4)$$

Die experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 5.14c bestätigen zudem die Annahme, dass die FID-Signalstärke (schwarze Marker) mit zunehmender Wasserdampfkonzentration im Produktgas stärker als durch den reinen Verdünnungseffekt (gepunktete Linie) erwartet abnimmt. Aufgrund der Nichtlinearität des Detektors im unteren Teil des Messbereichs (vgl. Abbildung 4.5) und zusätzlich auch durch die verringerte Io-



(a) Toluolabscheidequalitäten des GA1



(b) Toluolabscheidequalität des GA1 - Übersicht der Werte der gesättigten Phasen

(c) Relative Signalstärke von Toluol in Probebeschleife 2

Abbildung 5.14: Einfluss von unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen im Messgas auf das Abscheideverhalten des GA1 und das Detektorsignal

nisierung durch den steigenden Anteil an Wasserdampf im Messgas (siehe auch Gleichung 3.7 und 3.8) findet die Abnahme der relativen Signalstärke nicht über den ganzen Wasserdampfkonzentrationsbereich hinweg linear nach Gleichung 5.4 statt. Übersteigt die Wasserdampfkonzentration die Marke von ca. 20 Vol.-% ist ein stärkerer Abfall der relativen Signalstärke zu erkennen, der sich wahrscheinlich bei über 50 Vol.-% noch deutlich weiter verstärkt. Dieser nichtlineare Einfluss kann aber verringert und bestenfalls gänzlich ausgeschaltet werden, wenn die Kalibrierung schon mit einem Kalibriergas in der Größenordnung der erwarteten KWS-Konzentration im feuchten Zustand, oder noch besser mit einem feuchten Kalibriergas mit entsprechender KWS-Konzentration

durchgeführt wird. Die (feuchten) Messwerte befinden sich dann im Bereich des Kalibrierwerts. Ein entsprechender Erfahrungswert über die erwartete Teerkonzentration im zu untersuchenden Vergasungsprozess ist dafür allerdings notwendig.

5.5 Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Teerkondensatabscheiderauswahl

In Kapitel 5 wurde im Rahmen experimenteller Untersuchungen ein optimaler Teerkondensatabscheider für die dem Messgerät zugrunde liegende Differenzmessung ausgewählt. Basisuntersuchungen mit Einzelteersubstanzen in einer Konzentration von $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ an einem für die Auswahl entwickelten Testgasgenerator haben gezeigt, dass dabei nur adsorptive Materialien in Frage kommen. Inerte Kondensationsfallen waren nicht ausreichend um *leichte* Teersubstanzen vollständig vom permanent gasförmigen Produktgas abzuscheiden. Als adsorptive Materialien wurden dabei vor allem Silikate getestet. Die Untersuchungen ihrer Adsorptionsfähigkeit gegenüber den ausgewählten Teeren zeigten, dass sie bis auf Toluol alle getesteten Substanzen vollständig vom restlichen Messgas trennen können. Bei Toluol zeigte sich in den Untersuchungen aber durch eine nur zu ca. 30 % aufgetretene Abscheidung die Grenze ihrer Adsorptionsfähigkeit. An der Grenze zur Teerdefinition (vgl. Kapitel 2.2.3) zeigte sich aber auch, dass Benzol als *schwerster* nicht als Teer zählender KWS in der Anwendung ebenso zu ca. 30 % von den Silikaten adsorbiert wird. Die durch die Differenzmessung ermittelten Teerkonzentrationen könnten somit grundsätzlich überschätzt werden. Je nach Verhältnis von Benzol und Toluol im Messgas kann sich der Effekt der teilweisen Benzol- und nicht vollständigen Toluolabscheidung aber eventuell gegenseitig aufheben. Darüber hinaus zeigten Kohlenstoff- bzw. graphitbasierte Adsorbentien auch gegenüber permanent gasförmigen Kohlenwasserstoffen (C_1 - C_6) eine zu starke Adsorptionsneigung. Auch aus diesem Grund wurde geschlossen, dass es wohl kaum ein Material gibt, das die KWS-Trennung exakt an der *Teergrenze* bei $78,11 \text{ g mol}^{-1}$ vornimmt.

Untersuchungen mit Produktgasen aus einem Luftvergasungsprozess haben im weiteren Verlauf gezeigt, dass ein Vorabscheider aus Celluloseacetat das aufgetretene Belegen der porösen Oberfläche der Silikate durch *schwere*, nicht im Labor getestete Teersubstanzen verhindern kann. Eine Kombination aus Celluloseacetat und dem Schichtsilikat GA1 der Firma *DURTEC GmbH* schien aufgrund der gewonnenen Ergebnisse sehr erfolgversprechend für eine Teerabscheidung gemäß der in dieser Arbeit getroffene-

nen Teerdefinition zu sein. Die weiteren Laboruntersuchungen fanden daraufhin fast nur noch mit dem GA1 statt, weil aufgrund der ermittelten Ergebnisse keine großen Unterschiede im Vergleich zu den anderen getesteten Silikaten erwartet wurden.

Die folgenden Untersuchungen haben dann auch gezeigt, dass die Korngrößenverteilung des GA1 keinen Einfluss auf die Abscheidequalität hat. Aus Gründen eines beherrschbaren Druckverlustes wurde daher für den weiteren Verlauf eine Korngrößenklasse von 0,3 mm bis 0,4 mm gewählt. Die Verlängerung der einem Messzyklus folgenden Spülzeit von 3 Sekunden auf 30 Sekunden hatte dann aber eine deutliche Verkürzung der Sättigungsphase, von ca. 50 auf ca. 20 Messzyklen, wie auch eine Verbesserung der Benzol- und Toluolabscheidung des GA1 von ca. 30 % auf ca. 20 % zur Folge.

Vor allem durch die chemische Ähnlichkeit von Benzol und Toluol lag deren Abscheidung in den meisten Untersuchungen in vergleichbaren Größenordnungen. Lediglich bei der Variation der Teersubstanzkonzentrationen zeigten die beiden Substanzen kleine Unterschiede in ihrer Adsorptionsneigung. Während der Benzoldurchbruch auf dem GA1 linear von der Benzolkonzentration abhängt, findet ein sichtbarer Durchbruch von Toluol in der Anwendung erst ab ca. $8 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ statt.

Eine von 20 °C ausgehende Erhöhung der Filtertemperatur führte ebenfalls zu einer verbesserten, von der Temperatur linear abhängigen (und bei 60 °C kompletten) Abscheidung von Toluol. Da mit der verbesserten Abscheidung von Toluol aber auch immer eine verbesserte Abscheidung von Benzol einhergeht, welche aber nicht gewünscht ist, wurde entschieden für die weitere Verwendung des Messgeräts eine Filterhülse-temperatur von 20 °C beizubehalten.

Der in Produktgasen auftretende Wasserstoff und Wasserdampf zeigte in den durchgeführten Untersuchungen keinen Einfluss auf die Adsorptionsfähigkeit des GA1. Beide Gase haben aber einen Einfluss auf das Signal des FID, der sich bei Wasserstoff in den Untersuchungen abhängig von der Konzentration gemäß Gleichung 5.3 als vollkommen linear herausgestellt hat. Der Theorie nach ist der Einfluss von Wasserdampf auf die Menge der KWS in den Probeschleifen ebenfalls linear, da er das (trockene) Gas in beiden Probeschleifen seiner Konzentration entsprechend verdünnt (vgl. auch Gleichung 5.4). Aufgrund der durch die Verdünnung hervorgerufenen KWS-Detektierung im weiter unteren Teil des Messbereichs und der dort im Vergleich zum oberen Teil auftretenden Nichtlinearität (vgl. Abbildung 4.5) und zusätzlich durch die grundsätzlich durch Wasserdampf im FID hervorgerufene Signalabschwächung (siehe auch Gleichung 3.7 und 3.8) fällt das Detektorsignal bei steigenden Wasserdampfkonzentrationen aber deutlich stärker ab als durch die Theorie (Gleichung 5.4) erwartet wurde.

Kapitel 6

Experimentelle Vergleichsmessungen mit dem *Tar Protocol*

Die Ziele der Laboruntersuchungen in Kapitel 5 waren hauptsächlich die Auswahl eines für die Differenzmessung optimalen Teerkondensatabscheidematerials und dazu passender Messgerätebetriebseinstellungen. Dabei wurde mit dem GA1 der Firma *DURTEC GmbH* ein Filtermaterial identifiziert, das die KWS relativ genau an der in Kapitel 2.2.3 als Teer definierten molekularen Grenze zwischen Benzol und Toluol trennt. Die Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen sollten nun auf Messungen in teerhaltigen Produktgasen aus zwei verschiedenen Vergasungsprozessen übertragen werden. Durch Vergleichsmessungen der Online-Methode mit dem bisher in Wissenschaft und Technik dominierenden normierten nasschemischen Verfahren *Tar Protocol* (siehe Kapitel 2.3.1) sollte zudem gezeigt werden, wie sich die Messergebnisse des nasschemischen Teermessverfahrens und des Online-Teermessgeräts miteinander vergleichen lassen und ob sich bei Abweichungen der Messergebnisse charakteristische Schemata und Trends erkennen lassen. Außerdem wurde versucht zu zeigen, unter welchen Bedingungen sich das nasschemische Teermessverfahren durch das Online-Teermessgerät ersetzen lässt und welche zusätzlichen Vorteile sich durch den Einsatz des Online-Verfahrens gegenüber der Standardmethode ergeben.

In Kapitel 6.1 wird zuerst die Technikumsanlage beschrieben, an der die beiden Vergasungsprozesse realisiert und somit auch die Vergleichsmessungen durchgeführt wurden. Zusätzlich finden sich dort noch Informationen zur weiteren verwendeten Gasanalysetechnik. Kapitel 6.2 zeigt dann die Beschreibung, Versuchsdurchführung und Ergebnisse der Vergleichsmessungen von Produktgasen einer Luftvergasung. In Kapitel 6.3 folgt dann das identische Vorgehen bei einem Wasserdampfvergasungsprozess.

6.1 Die Technikumsanlage

Zur Erzeugung konstanter Produktgas- und Teerzusammensetzungen wurde sowohl für die Luft- als auch für die Wasserdampfvergasung eine stationäre, elektrisch beheizte Laborwirbelschichtanlage am IFK verwendet. Kern der unter Abbildung 6.1 schematisch dargestellten und in dieser Form für die Arbeit eingesetzten stationären Wirbelschichtversuchsanlage ist der 3,5 m hohe Vergasungsreaktor aus Edelstahl mit 15 cm Durchmesser (5). Er wird als stationäre Wirbelschicht eingesetzt und hat oberhalb des Wirbelbetts nach 0,7 m Höhe eine Querschnittserweiterung auf 20 cm. Diese dient dazu aufgrund zusätzlicher Gasmengen aus den Vergasungsprozessen einheitliche Fluidisierungsgeschwindigkeiten über die gesamte Reaktorhöhe sicherzustellen. Wahlweise kann die Wirbelschicht mit Dampf aus einem gravimetrisch geregelten Dampferzeuger (1) oder mit Luft, deren Fluss durch einen MFC geregelt wird, fluidisiert werden. Das Vergasungsmedium kann in einem Gasvorwärmer (2) auf bis zu 900 °C vorgeheizt werden, bevor es über die ebenfalls beheizte Windbox (3) und einen Düsenboden in den Wirbelschichtreaktor (5) eingeleitet wird und dort das Wirbelbett fluidisiert. Der Brennstoff wird mit einem unter Reaktordruck stehenden Zweischneckendosiersystem volumetrisch in das untere Drittel des Wirbelbetts gefördert (4), wodurch eine Durchmischung mit dem Bettmaterial sichergestellt ist [80]. Die erste Förderschnecke des Dosiersystems definiert dabei durch ihre Drehzahl die Dosiermenge. Zwei Zyklone scheiden die mit dem Produktgas am Reaktorausgang ausgetragenen Feststoffpartikel vom Gas ab (7). Feinere Feststoffpartikel werden zudem von einem nachgeschalteten Kerzenfilter aus Keramik (8) mit einer Porengröße von 2 µm abgetrennt, bevor das Gas in den Abgasstrang (9) in Richtung Produktgasfackel, Saugzug und Kamin einströmt. Eine Druckregelklappe erlaubt es zudem, den Druck im Abgasstrang einzustellen.

Alle beschriebenen Anlagenteile, vom Dampferzeuger bis hin zur Druckregelklappe inklusive der längeren, verbindenden Rohrleitungen zwischen den einzelnen Anlagenteilen, sind elektrisch beheizt und thermisch isoliert. Dadurch werden Prozesstemperaturen im Vergaser und Abgasstrang von bis zu 950 °C bzw. 600 °C erreicht. Zudem kann eine Kondensation von einzelnen Gasbestandteilen im Bereich hinter dem Reaktor vermieden werden. Der Anlagenbetrieb wird mit einer Reihe von Temperaturfühlern vom Typ N und Drucksensoren überwacht. So ist zwischen den verschiedenen bzw. in den einzelnen Anlagenteilen jeweils ein entsprechender Sensor angebracht. Der Wirbelschichtreaktor selbst wird mit jeweils sechs über seiner Höhe verteilten Temperatur- und vier Drucksensoren charakterisiert.

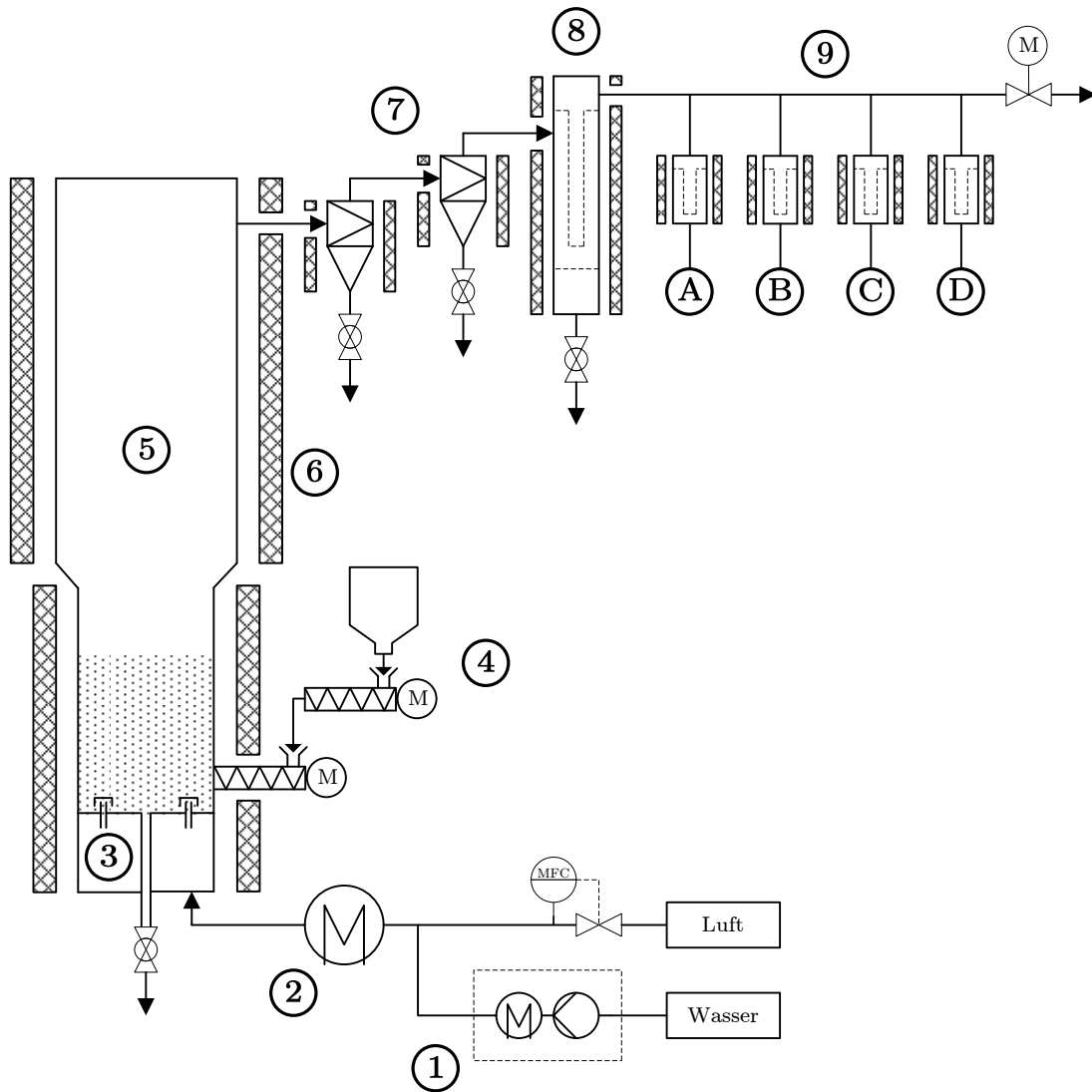


Abbildung 6.1: Anlagenschema Technikumsanlage: (1) Dampferzeuger, (2) Gasvorwärmer, (3) Windbox, (4) Brennstoffdosiereinheit, (5) stationärer Wirbelschichtvergaser, (6) elektrische Heizung, (7) Primär- und Sekundärzyklon, (8) Kerzenfilter, (9) Abgasstrang/Gasanalyse

Die Gasanalyse findet im Bereich des Abgasstrangs (9) statt. Für die für die Vergleichsmessungen durchgeführten Gasanalysen wurden vier parallele Messgasleitungen aufgebaut und jeweils ein Teilstrom des erzeugten Produktgases aus dem Abgasstrang entnommen. Die Messgasleitungen bestanden jeweils aus einem weiteren beheizten keramischen Kerzenfilter (siehe Beschriftung A bis D in Abbildung 6.1) und einer beheizten Messgasleitung bis hin zum Analyseverfahren bzw. Messgerät. Einen Überblick über die aufgebaute Gasanalyse am Abgasstrang sowie die verwendeten Messgeräte und -verfahren gibt Tabelle 6.1. Die Gasaufbereitung für die *Permanentgasanalyse* (D) ist in Abbildung B.1 dargestellt. Informationen zu den Messprinzipien der einzelnen Gaskomponenten des AO 2020 der Firma *ABB* und des Agilent Micro GC sowie zu den Genauigkeiten der eingesetzten Kalibriergase sind in Tabelle B.2 und B.3 aufgelistet. Die Messwerte des ABB AO 2020 wurden im 3-Sekunden-Takt von der Anlagenbetriebssoftware protokolliert, die des Agilent Micro GC nach jedem Messzyklus im 150-Sekunden-Rhythmus.

6.2 Vergleichsmessungen in einer Luftvergasung

Vergasungsprozesse mit Luft als Vergasungsmedium sind die einfachsten Vergasungsverfahren. Im Normalfall reicht dafür ein Reaktor aus, in dem eine autotherme Vergasung stattfindet. Dabei dient eine Teiloxidation des Brennstoffs als Wärmequelle. Das erzeugte Produktgas hat einen Heizwert von ca. $5 \text{ MJ m}_{\text{i.N.}}^{-3}$ und eignet sich damit neben der Verbrennung in einem Gasbrenner auch zur Stromerzeugung in einem Gasmotor. Aufgrund der einfachen Prozessführung und der im Vergleich zu anderen Vergasungsverfahren deutlich längeren Historie der Technik dominieren bis heute Luftvergasungsprozesse die Vergasungsindustrie. Um das Messgerät für Einsätze an diesen Prozessen zu validieren, wurden die ersten Vergleichsmessungen in einer luftgeblasenen Wirbelschichtanlage durchgeführt.

6.2.1 Versuchsplan und Versuchsdurchführung

Ziel der Vergleichsmessungen in der Luftvergasung war eine Einsatzdauer des Messgeräts von jeweils mindestens 6 Stunden bzw. 250 Messzyklen pro Vergaserbetriebseinstellung. Dafür wurde für jede Vergasereinstellung eine neue Teerkondensatabscheidung im Messgerät verwendet. Tabelle 6.2 gibt zudem die weiteren eingestellten Vergasungsprozessparameter für die durchgeführten Vergleichsmessungen wieder. Um

Tabelle 6.1: Aufbau und Übersicht der eingesetzten Gasanalyse

Messgas- leitung	Gasbestandteile	Filter- und Heiz- schlauchttemperatur	Gasaufbereitung	Analyseverfahren /Messgerät
A	Teer (online)	300 °C	nur Heißgasfiltration	Online-Messgerät
B	Teer (nasschemisch)	300 °C	nur Heißgasfiltration	DIN CEN/TS 15439 [38]
C	H ₂ O H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄	150 °C	nur Heißgasfiltration Kühlung bei -5 °C	BARTEC Hygrophil H 4230-10 [10] ABB AO 2020
D	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	150 °C	in Isopropanol und Trocknung bei 5 °C	Agilent 4900 Micro GC (10m PPU Säule)

an der elektrisch beheizten Laborwirbelschicht realistische Betriebsparameter zu erreichen, wurden die Luftzahlen den jeweiligen Vergasungstemperaturen angepasst. Die jeweils zusammengehörenden Werte basieren auf einschlägiger Literatur [66, 102, 179] sowie eigenen Erfahrungen an (semi)industriellen Luftvergäsern. Da die maximale Leistung der Dosieranlage beim verwendeten Brennstoff bei rund 6 kg h^{-1} liegt, musste bei den eingestellten Luftzahlen eine Fluidisierungsgeschwindigkeit von nur $0,25 \text{ m s}^{-1}$ gewählt werden. Die Betriebspunkte wurden variiert, indem die Brennstoffdosierung bei gleichbleibendem Luftstrom angepasst wurde. Die Vergasungstemperatur lag aufgrund der elektrischen Beheizung immer bei $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ der eingestellten Werte. Als Brennstoff wurden ausschließlich handelsübliche, zertifizierte Holzpellets eines lokalen Lieferanten gewählt. Die Brennstoffzusammensetzung findet sich in Tabelle C.12. Variationen in der Luftzahl resultierten aufgrund der schwankungsfreien Luftzugabe durch den MFC immer aus einer schwankenden Brennstoffdosierung. Ein Nachfüllen des unter Reaktordruck stehenden Brennstoffbehälters führte zudem zu einer kurzzeitigen inhomogenen Brennstoffdosierung und dadurch stärker als üblich schwankenden Luftzahlen in den Minuten nach der Wiederbefüllung. Als Messgeräteparameter wurden die in Kapitel 5.3.4 optimierten Einstellungen mit einer Filterspülzeit von 30 Sekunden, einer Analysezeit von 15 Sekunden pro Probeschleife und einer Gesamtmesszykluszeit von 86 Sekunden übernommen. In einer Stunde Betriebszeit sind somit 42 Messzyklen möglich. Als Teerfiltermaterial wurde der in Kapitel 5 ausgewählte GA1 mit Celluloseacetat als Vorfilter (siehe auch Kapitel 5.3.2) verwendet. Dabei wurde die Kammer der Filterhülse zu einem Drittel mit dem Vorfilter und nachfolgend zu zwei Drittel mit dem adsorptiven GA1 gefüllt. Die Filtertemperatur lag aufgrund der Umgebungsbedingungen im IFK-Technikum während der Versuche bei im Durchschnitt $33,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 6.2: Eingestellte Vergasungsprozessparameter für die Luftvergassungsvergleichsmessungen

Parameter	Symbol	Variationsbereich
Vergasungstemperatur	ϑ_{Ga}	700, 750, 800, 850, 900 $^\circ\text{C}$
Luftzahl	n	0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40 *
Fluidisierungsgeschwindigkeit	u_o	$0,25 \text{ m s}^{-1}$
Brennstoff	Br	zertifizierte PELLOX [®] Holzpellets

* Zur besseren Übersichtlichkeit wurde anstatt eines Kommas jeweils ein Semikolon gesetzt.

Während des kontinuierlichen und stabilen Vergaser- und Messgerätebetriebs wurden nach jeweils 1, 3 und 5 Stunden nasschemische Vergleichsmessungen nach der am IFK modifizierten [111] DIN CEN/TS 15439 [38] durchgeführt. Die Probenahmezeit lag bei jeweils 20 Minuten. Die GC-FID-Analyse der gewonnenen Teerproben wurde vom Labor des *Lehrstuhls für Energieverfahrenstechnik der Universität Erlangen-Nürnberg* durchgeführt, die gravimetrische Analyse vom Autor der Arbeit im Labor des IFK. Messungen zum Gehalt des Wasserdampfs im Produktgas wurden nach 0,5, 2,5 und 4,5 Stunden für jeweils 15 Minuten mit dem Analysegerät BARTEC Hygrophil H 4230-10 (Prallstrahlverfahren) [10] vorgenommen. Die Messzeit der Wasserdampfgehaltsmessung war wegen zunehmender Verschmutzung des Messgeräts durch Auskondensieren der Teere beschränkt. Die 15-minütigen Mittelwerte der Wasserdampfmessungen wurden dann für den Zeitraum bis zur nächsten Messung als konstant angenommen. Die Schwankungen innerhalb und unter den 15-minütigen Messungen lagen dabei bei \pm wenigen Zehntel Vol.-%.

6.2.2 Ergebnisse und Interpretation der Vergleichsmessungen

Der zeitliche Verlauf der ermittelten Online-Messwerte ist neben den Ergebnissen der nasschemischen Vergleichsmessungen beispielhaft für den Vergaserbetriebspunkt bei $\vartheta_{Ga} = 800$ °C und einer Luftzahl n von 0,3 in Abbildung 6.2 dargestellt. Anhand der zusätzlichen Darstellung der Luftzahl lässt sich ein grundsätzlich sehr stabiler Vergaserbetrieb erkennen. Dieser resultierte in stabilen Kohlenwasserstoff- und Teerkonzentrationen mit jeweils vergleichbarer Zusammensetzung der einzelnen Teersubstanzen, welche in der Darstellung zur besseren Übersicht gemäß der ECN-Klassifizierung (vgl. Kapitel 2.2.5) gruppiert sind⁷. Die Ergebnisse des Teermessgeräts (Rohwerte des Messgeräts, ohne Korrekturen des H₂- und H₂O-Einflusses) und der GC-FID-Analyse zeigten im dargestellten Beispiel eine sehr gute Übereinstimmung der Messwerte. Die online gemessenen und nach Gleichung 5.3 und 5.4 um den H₂- (6,04 (\pm 0,32) Vol.-%_{trocken}) und H₂O- (9,32 (\pm 0,21) Vol.-%) Einfluss korrigierten Werte zeigten gegenüber dem Rohwert um ca. 12 % bis 20 % erhöhte Konzentrationen. Außerdem ist sehr gut zu erkennen, dass die online gemessenen Teerkonzentrationen (sowohl *roh*, als auch korrigiert) deutlich über denen der gravimetrischen Analyse lagen, was die (teilweise) Abscheidung der BTX auf dem verwendeten Teerkondensatabscheider bestätigt. Es kann also davon

⁷ Die jeweils durch die nasschemischen Vergleichsmessungen ermittelten einzelnen Teersubstanzen und ihre Konzentrationen sind in Tabelle C.14 dargestellt.

ausgegangen werden, dass auch bei den in diesem Kapitel dargestellten Vergleichsmessungen eine teilweise Abscheidung von Benzol auf dem Filtermaterial stattfand, wie es die Ergebnisse der Laboruntersuchungen bereits erwarten ließen. Ein durch die zusätzliche Abscheidung von gravimetrischen und nicht mit GC bestimmbar Teeren in der Filterhülse gegenüber dem GC-FID-Wert höherer Online-Messwert kommt zwar grundsätzlich auch in Frage, diese (zusätzliche) Konzentration wird bei den untersuchten Vergasungsprozessparametern (Luftvergasung, $\vartheta_{Ga} = 800 \text{ °C}$, $n = 0,3$) aber als nicht ausreichend für den ermittelten Unterschied angenommen.

Die größeren Ausschläge bei der Luftzahl ($n < 0,27$ bzw. $n > 0,33$) resultieren aus dem Nachfüllen des Dosierbehälters. Die damit verbundenen Schwankungen in den Gaszusammensetzungen wurden allerdings sehr sensitiv und mit allen eingesetzten Online-Messtechniken erfasst. So wurden die Schwankungen in den Gaszusammensetzungen nach ca. 0,75, 2, knapp 3, 4 und 5,5 Stunden vom Analysegerät ABB AO 2020 (CH_4) und Agilent Micro GC (C_2 bis C_4) (sind in Abbildung 6.2 zusammengefasst als C_1 - C_4) sowie vom Online-Teermessgerät, sowohl von Probeschleife 2 (GKWS), als auch der Differenzmessung (online), zeitgleich erkannt und entsprechend sensibel detektiert. Dies wäre mit der konventionellen, nasschemischen Probenahme nicht möglich gewesen, wie auch die dritte durchgeführte nasschemische Vergleichsmessung nach 5 Stunden zeigt. Während das Teermessgerät aufgrund des sich immer weiter leerenden Dosierbehälters (und damit verbunden einer sinkenden Brennstoffdosierung und steigender Luftzahl des Vergasungsprozesses) eine sinkende Teerkonzentration anzeigte, ergab die GC-FID und gravimetrische Analyse der nasschemischen Teerprobenahme nur einen Mittelwert, der dieses Verhalten nicht widerspiegeln kann.

Ein zusätzlich aus den Laboruntersuchungen übertragener Aspekt war die schnellere Sättigung des Filtermaterials bei den gewählten Messgerätebetriebseinstellungen. Nachdem durch die Optimierung der Messgerätebetriebsparameter im Labor bei den *leichten* Teersubstanzen schon eine Verkürzung der Sättigungsphase erreicht werden konnte (nach ca. 15 anstatt ca. 40 Messzyklen), war im dargestellten Fall bei vergleichbaren Teerkonzentrationen ($8 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ zu $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ (Laboruntersuchungen)) aber deutlich komplexeren Teerzusammensetzungen nur noch ein Messzyklus notwendig (Messwert ca. $11,3 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$), bevor die dauerhaft gemessene Konzentration von ca. $8 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ erreicht wurde. Dass dieser erste Messwert die Sättigungsphase kennzeichnet und nicht zufällig erschien oder auf den Vergaserbetrieb zurückzuführen war, zeigt die mit Probeschleife 2 gemessene (konstante) GKWS-Konzentration. Dieselbe Beobachtung konnte darüber hinaus auch in den Ergebnissen der anderen Versuchspunkte der Vergleichs-

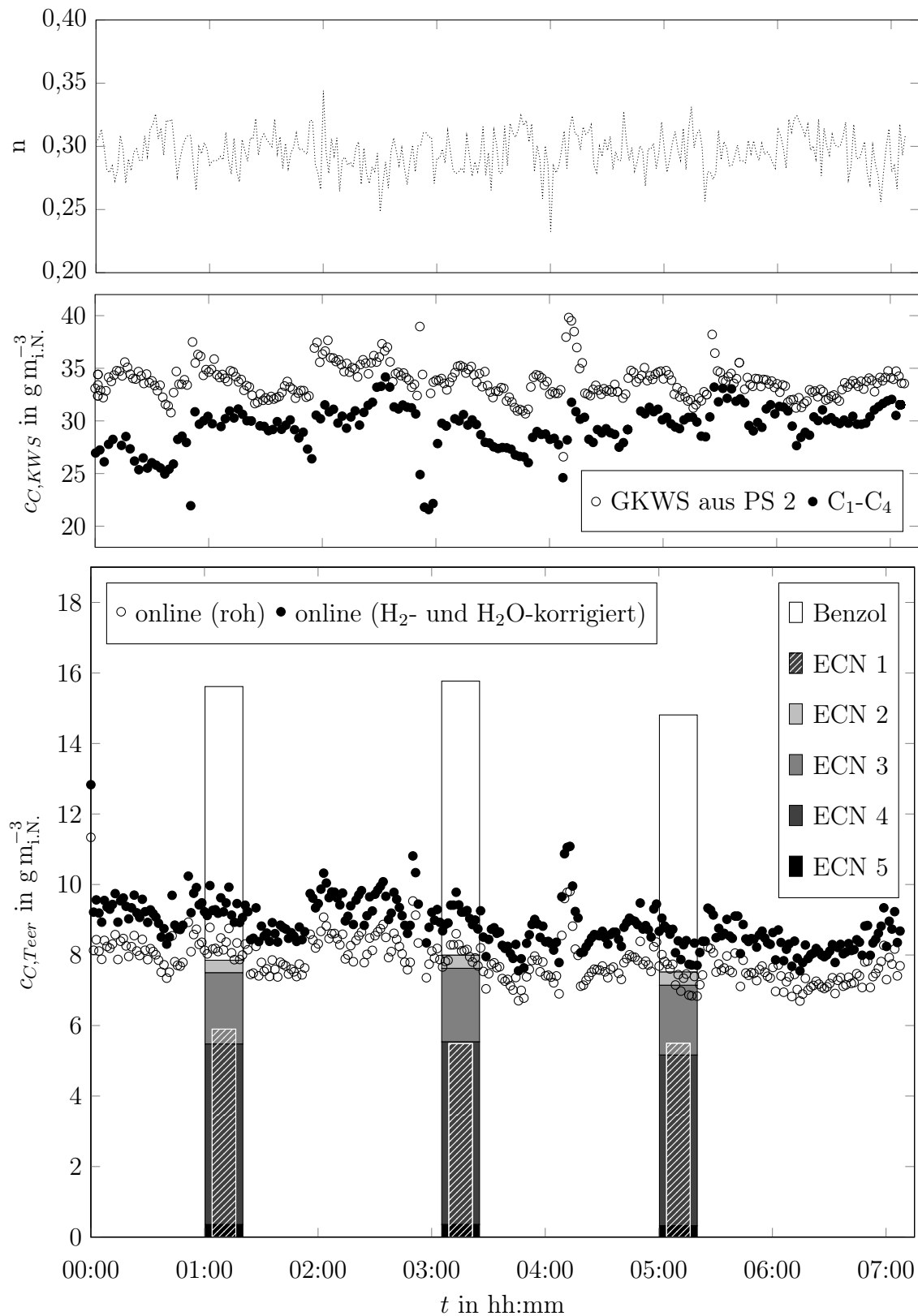


Abbildung 6.2: Zeitlicher Verlauf der Teervergleichsmessung im Vergaserbetriebspunkt mit $\vartheta_{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $n = 0,3$

messungen in der Luftvergasung festgestellt werden (nicht dargestellt).

Die bisher ermittelten Ergebnisse zeigten zudem vergleichbar stabile Verläufe der Online-Messwerte. Die mit dem Teermessgerät und den beiden Analysemethoden der nasschemischen Messung ermittelten Teerkonzentrationen weisen dabei abhängig von den Vergaserbetriebseinstellungen alle denselben, aus der Literatur bekannten, Trend auf: Mit steigender Luftzahl und Vergasungstemperatur sinken die Teerkonzentrationen. Während die Online- und GC-FID-Konzentrationen bei $\vartheta_{Ga} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ und $n = 0,2$ noch bei rund $14 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N.}^{-3}$ lagen, fielen sie bei $\vartheta_{Ga} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $n = 0,4$ auf bis zu $3 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N.}^{-3}$ bis $4 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N.}^{-3}$ ab. Abbildung 6.3a zeigt diesen Effekt. Die dargestellte, online gemessene Teerkonzentration ergibt sich dabei aus den Mittelwerten der entsprechend während der nasschemischen Probenahme vom Messgerät durchgeführten Messzyklen. Die absoluten Abweichungen der Messwerte der beiden Messverfahren lagen dabei immer im Bereich von $\pm 2 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N.}^{-3}$. Dies ergab mit Ausnahme des Vergaserbetriebspunktes bei $\vartheta_{Ga} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $n = 0,4$ eine relative Abweichung von maximal $\pm 20 \%$ (Abbildung 6.3c). Die Ausnahme begründet sich wohl durch eine zwar quantitativ gleichbleibende, aber erhöhte relative Abscheidung von Benzol, denn durch die höheren Vergasungstemperaturen wurden weniger Teere gebildet. Das Verhältnis zwischen der Benzolkonzentration und den GC-Teeren wird dabei bei steigender Vergasungstemperatur (und Luftzahl) immer größer (siehe auch Abbildung C.2). So hatte der Teerkondensatabscheider durch die geringeren Teerkonzentrationen einerseits mehr Kapazitäten zur Aufnahme von Benzol. Andererseits dominierte das Benzol bei diesen Betriebsbedingungen das KWS-Gemisch, was den Effekt verstärkte. Trotz allem zeigen die Ergebnisse, dass das Online-Teermessverfahren in Luftvergasungsprozessen ohne und mit möglichen Korrekturen des Messwertes aufgrund des H_2 - und H_2O -Einflusses die GC-Analyse der nasschemischen Teermessung bei einer Luftvergasung und präsenten Teerkonzentrationen von über ca. $3 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N.}^{-3}$ problemlos ersetzen kann. Eine entsprechende Korrektur der Messwerte durch den H_2 - und H_2O -Einfluss würde aber die zusätzliche Teilabscheidung von Benzol, wie sie aus den Laborversuchen bekannt ist, verstärkt sichtbar machen.

Ähnliche Effekte sind auch beim Vergleich der Messergebnisse der Online- und der gravimetrischen Analyse der nasschemischen Teermessung zu erkennen. Mit steigender Temperatur und Luftzahl sank die ermittelte Teerkonzentration bei beiden Analyseverfahren ab, wie Abbildung 6.3b zeigt. Die dabei im Vergleich zur GC-Analyse stärkeren absoluten und damit einhergehend auch prozentualen Abweichungen (siehe Abbildung 6.3d) lassen sich auf die sehr unterschiedlichen gravimetrischen Teerzusam-

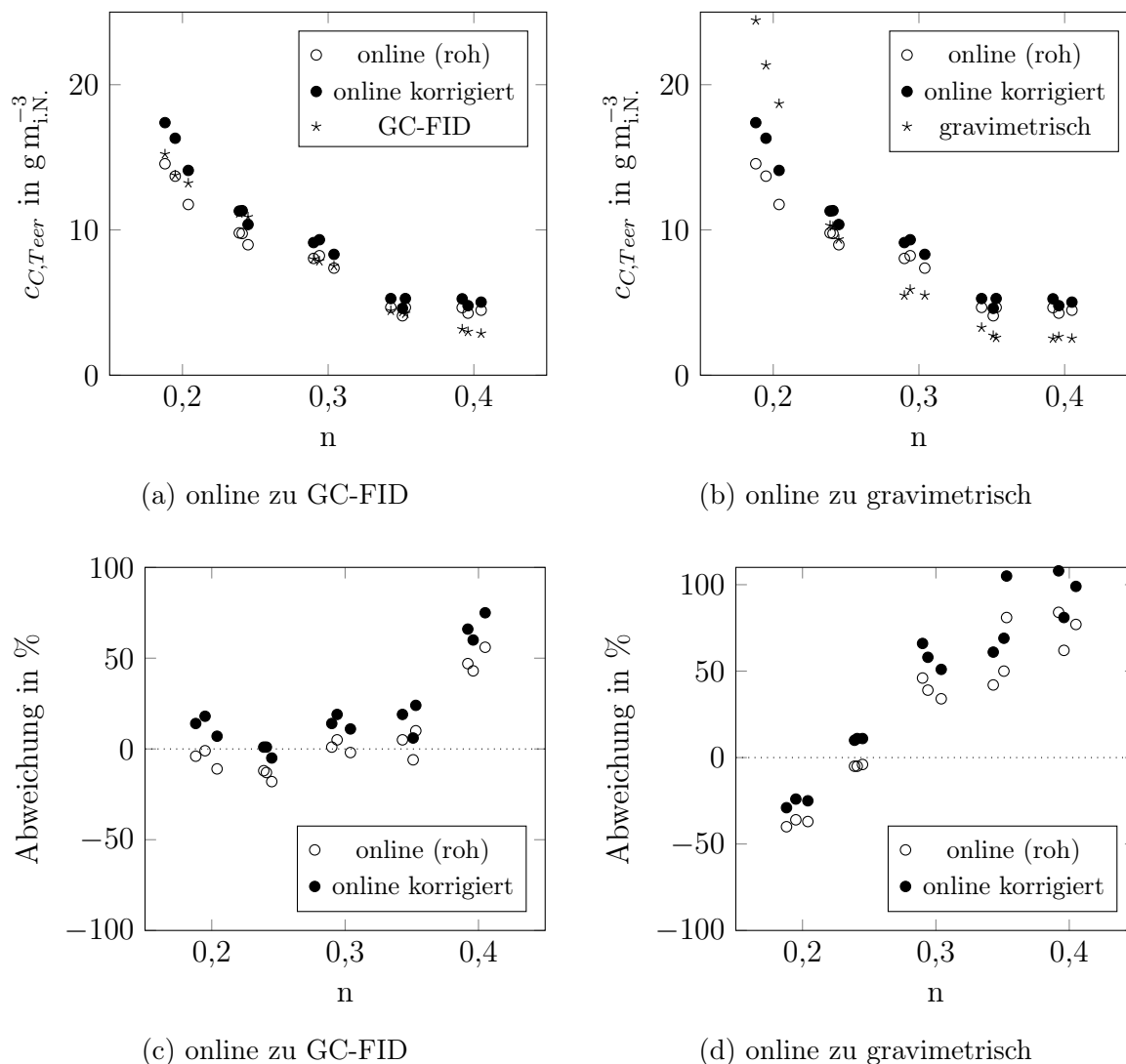
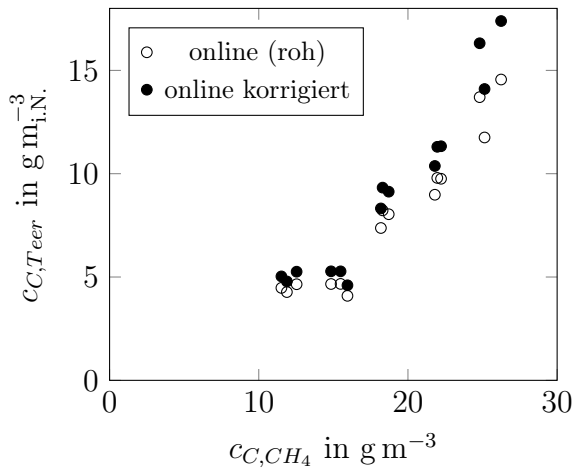


Abbildung 6.3: Übersicht der Online-, GC-FID- und gravimetrischen Teerkonzentrationen bei den Vergleichsmessungen im Produktgas aus der Luftvergasung; absolute Werte und Abweichungen zwischen den eingesetzten Messverfahren

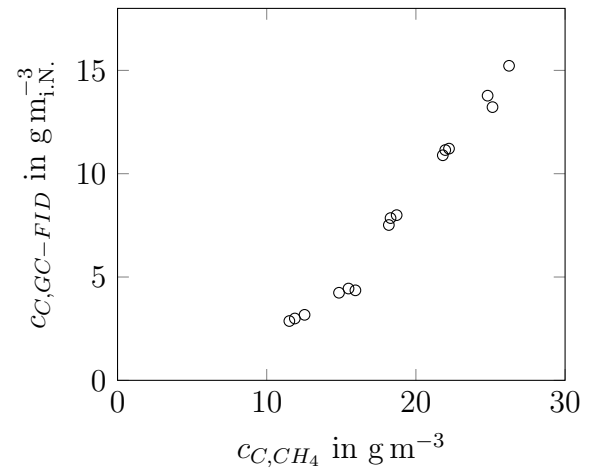
mensetzungen zurückführen. Während bei Betriebspunkten wie bspw. $\vartheta_{Ga} = 700\text{ °C}$ und $n = 0,2$ *schwere*, sauerstoffhaltige Brennstoffrückstände mit großer molekularer Masse wie bspw. Levoglucosan, Furfural und andere Phenole (die sogenannten Primärteere) den gravimetrischen Teer dominieren, sind es bei höheren Temperaturen und Luftzahlen verstärkt sauerstofffreie PAK (Tertiärteere). Da sauerstoffhaltige Substanzen im FID mit einem Responsefaktor von teilweise weit unter 1 detektiert werden (vgl. Kapitel 3.3.2), ergab sich somit auch ein niedrigerer Messwert. Die Dominanz von Benzol gegenüber den PAK bei höheren Vergasungstemperaturen erzeugte dort dann wiederum eine zusätzliche Abscheidung von Benzol auf dem Filtermaterial und

im Vergleich zum benzolfreien gravimetrischen Messwert höhere online gemessene Teerkonzentrationen. Die je nach Vergaserbetriebspunkt stark variierenden relativen Abweichungen der beiden Mess- bzw. Analyseverfahren in Abbildung 6.3d ergaben sich also aus den sehr unterschiedlichen Bestandteilen des gravimetrischen Teers.

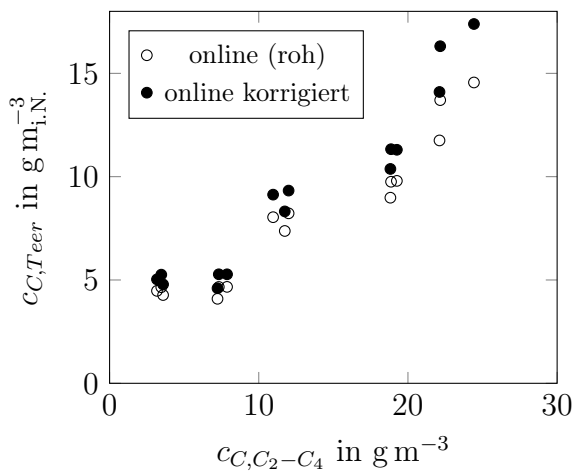
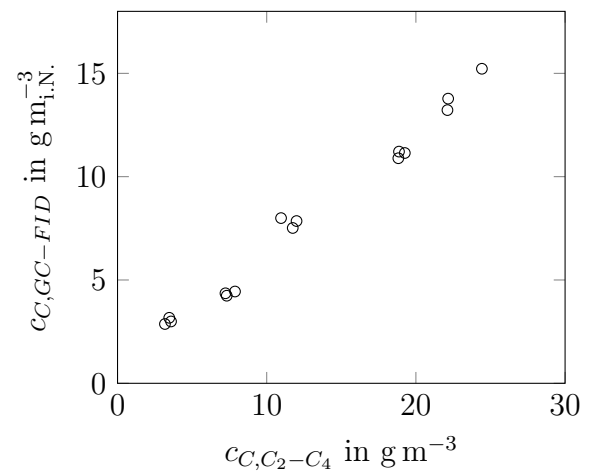
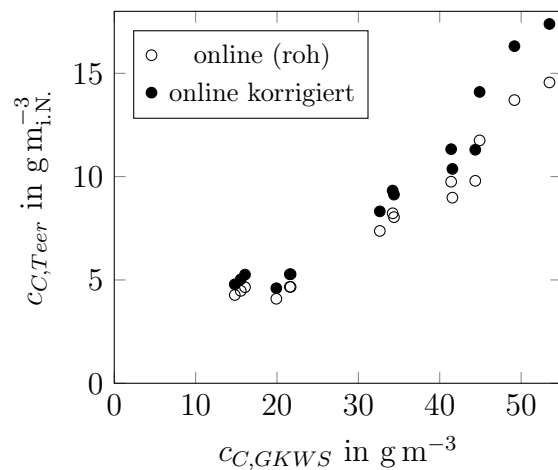
Neben dem in diesem Kapitel nachgewiesenen einfachen und zugleich dauerhaften Ersatz der nasschemischen Probenahme, und hier speziell der GC-Analyse durch das Online-Teermessgerät zur kontinuierlichen Prozessüberwachung, ergeben sich zudem noch weitere Vorteile für den Einsatz der weiterentwickelten Messmethode. So besteht grundsätzlich ein Zusammenhang zwischen den Konzentrationen einzelner permanent gasförmiger Kohlenwasserstoffgruppen und der Teere. Wie Abbildung 6.4 zeigt, war dieser Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von Methan, den mit dem Micro GC gemessenen nicht-kondensierbaren KWS (C_2 bis C_4) und den mit Probeschleife 2 des Online-Teermessgeräts ermittelten GKWS und den GC-FID sowie online gemessenen Teerkonzentrationen jeweils nahezu linear. So war - um nur ein mögliches Beispiel aus Abbildung 6.4 zu nennen - die Methankonzentration in den durchgeführten Untersuchungen jeweils rund 1,8 Mal so hoch wie die online gemessene Teerkonzentration (Rohwert). Die exakten Zahlenwerte zu Abbildung 6.4 finden sich in Tabelle C.16. Lediglich bei den online ermittelten Teerkonzentrationen in Größen von unter $3 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ wichen die Werte aufgrund der bereits beschriebenen zusätzlichen Benzolabscheidung auf dem Teerkondensatabscheider vom linearen Verlauf ab. Die Steigung des linearen Zusammenhangs ist abhängig von den verglichenen KWS-Gruppen und den Vergaserbetriebseinstellungen (Luftzahl-zu-Vergasertemperaturverhältnis, usw.). Nichtsdestotrotz kann durch eine entsprechende vorausgehende Bestimmung der KWS-Werte bzw. durch eine entsprechende *Vermessung* des Vergasers und durch die durch die *Vermessung* gewonnenen Kenntnisse über diese Zusammenhänge von bspw. dem Methangehalt im Produktgas ohne weitere zusätzliche Messtechnik auf die Teerkonzentration geschlossen werden. Da die Steigung der hier dargestellten linearen Verhältnisse aber je nach Vergasungsprozess und -anlage sowie eingesetztem Brennstoff variiert, müssen sie für jeden dieser Prozesse und Anlagen, als auch für den jeweils verwendeten Brennstoff, separat ermittelt werden. Dies kann - wie die hier dargestellten Ergebnisse zeigen - im Vergleich zur nasschemischen Probenahme mit deutlich vereinfachtem Aufwand ebenfalls mit dem in dieser Arbeit weiterentwickelten und erprobten Online-Teermessgerät geschehen. Eine spätere vollkontinuierliche Prozessüberwachung kann dann außer durch das Teermessgerät selbst bspw. auch durch die Messung des Methangehalts mit konventionellen Messgeräten der Permanentgasanalyse erfolgen.



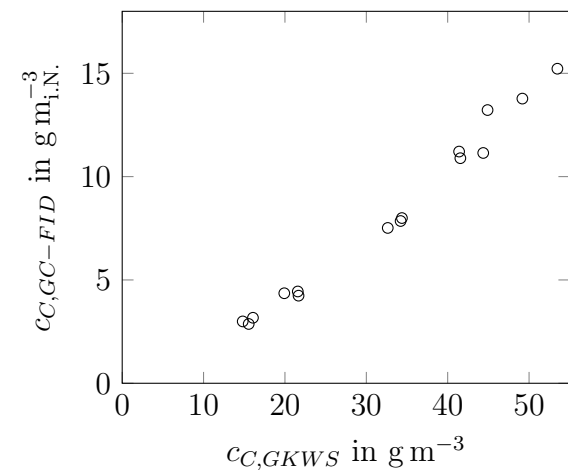
(a) Online-Teer- zu Methankonzentration



(b) GC-FID- zu Methankonzentration

(c) Online-Teer- zu C₂-C₄-Konzentration(d) GC-FID- zu C₂-C₄-Konzentration

(e) Online-Teer- zu GKWS-Konzentration



(f) GC-FID- zu GKWS-Konzentration

Abbildung 6.4: Abhängigkeiten der Konzentrationen verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen in den durchgeführten Luftvergasungsversuchen

6.3 Vergleichsmessungen in einer Wasserdampfvergasung

Um Produktgase aus Vergasungsprozessen neben der reinen Verbrennung auch als Ausgangsstoffe für Gassynthesen wie bspw. eine Methanisierung nutzen zu können, wurden in den vergangenen Jahren immer mehr wasserdampfbasierte allotherme Vergasungsprozesse entwickelt und entsprechende Anlagen realisiert. Der Unterschied zur Luftvergasung besteht überwiegend in der Verwendung von Wasserdampf anstelle von Luft als Vergasungsmedium und der Prozesswärmezufuhr aus einem zweiten, gekoppelten Reaktor. Vorteile für die Synthese sind ein nahezu stickstofffreies Produktgas mit einem Heizwert von ca. $15 \text{ MJ m}_{\text{i.N.}}^{-3}$ sowie deutlich erhöhte Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen als Ausgangsbasis für die nachfolgende Synthese. Allerdings bestehen Rohproduktgase aus Wasserdampfvergasungsprozessen zu ca. 40 Vol.-% bis 60 Vol.-% aus Wasserdampf. Da dieser, wie in Kapitel 5.4.2 gezeigt wurde, aber einen bedeutenden Einfluss auf das Messsignal des Teermessgeräts hat, wird das Messverfahren nach den bereits gezeigten Vergleichsmessungen in einer luftgeblasenen Wirbelschicht in diesem Kapitel zusätzlich für eine Wasserdampfvergasung validiert. Der Einfluss der erhöhten Wasserstoffkonzentration in Produktgasen aus Wasserdampfvergasungsprozessen wird bei den Untersuchungen ebenfalls mit einbezogen.

6.3.1 Versuchsplan und Versuchsdurchführung

Die Vergleichsmessungen in der Wasserdampfvergasung hatten, wie bei der Vergleichsmessung in der Luftvergasung, eine Dauer von jeweils mindestens 6 Stunden pro Versuchspunkt. Bei im Vergleich zu den Vergleichsmessungen in der Luftvergasung identischen Messgeräteeinstellungen ergaben sich daraus wieder mindestens 250 Messzyklen der Online-Messung mit einer Dauer von jeweils 86 Sekunden. Für jeden Versuchspunkt wurde erneut ein jeweils neu befüllter Kondensatabscheider mit Celluloseacetat als Vorfilter und GA1 als eigentliches Adsorptionsmaterial verwendet. Die Abscheidetemperatur lag im Betrieb witterungsbedingt (Umgebungstemperatur) bei durchschnittlich $21,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Tabelle 6.3 zeigt die weiteren Vergasungsprozessparameter für die durchgeführten Vergleichsmessungen. Die Vergasungstemperatur wurde dabei in $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten zwischen $750 \text{ }^\circ\text{C}$ und $850 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert. Da die Vergasungstemperatur in nicht elektrisch beheizten industriellen Wasserdampfvergasungen überwiegend vom S/C-Verhältnis abhängt, wurde dieses - wie im vorausgehenden Kapitel die Luftzahl der

Tabelle 6.3: Eingestellte Vergasungsprozessparameter für die Wasserdampfvergasungsvergleichsmessungen

Parameter	Symbol	Variationsbereich
Vergasungstemperatur	ϑ_{Ga}	750, 800, 850 °C
S/C-Verhältnis	$X_{S/C}$	1,2; 1,5; 1,8 mol _{H₂O} mol _{C,Br} ⁻¹ *
Fluidisierungsgeschwindigkeit	u_o	0,25 m s ⁻¹
Brennstoff	Br	zertifizierte PELLOX [®] Holzpellets

* Zur besseren Übersichtlichkeit wurde anstatt eines Kommas jeweils ein Semikolon gesetzt.

Vergasungstemperatur - den ausgewählten Vergasungstemperaturen angepasst. Daraus resultierten dann durch den Einfluss der Vergasungstemperatur nicht nur unterschiedliche Teerkonzentrationen, sondern durch das Anpassen des S/C-Verhältnisses auch unterschiedliche Teerzusammensetzungen in den einzelnen Versuchspunkten. Die weiteren Aussagen zum Vergaserbetrieb - und dort vor allem zur Brennstoffdosierung - bei der Luftvergasung in Kapitel 6.2.1 gelten auch für die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen. Die S/C-Verhältnisse wurden, wie die Luftzahlen in der Luftvergasung, durch Anpassen des Brennstoffmassenstroms eingestellt.

Die nasschemischen Vergleichsmessungen mit einer Dauer von 20 Minuten wurden erneut nach jeweils 1, 3, und 5 Stunden Vergaser- und Messgerätebetrieb durchgeführt. Die gewonnenen Proben wurden zudem wieder wie bei den Vergleichsmessung in der Luftvergasung beschrieben analysiert. Der Wasserdampfanteil im Produktgas wurde ebenso nach 0,5, 2,5 und 4,5 Stunden für jeweils 15 Minuten bestimmt und daraus ein Mittelwert gebildet. Die Schwankungen innerhalb und unter den 15-minütigen Messungen lagen dabei bei maximal 2 Vol.-%.

6.3.2 Ergebnisse und Interpretation der Vergleichsmessungen

Ein bedeutender Unterschied zur Luftvergasung ist das Entstehen von Kokspartikeln in Wasserdampfvergasungsprozessen. Während die Kokspartikel in einem industriellen System mit zwei gekoppelten Reaktoren stetig vom Vergaser in den zur Wärmeerzeugung notwendigen Verbrennungsreaktor geleitet werden und dort vollständig oxidieren, reichern sie sich in einem mit nur einem Reaktor ausgestatteten elektrisch beheizten System an. Sie schwimmen dann auf dem Bettmaterial auf und dienen wie bspw. Aktivkohle als katalytisches Material zur Reformierung von KWS und hier vor allem der

Teere. Dieser Zustand ist beispielhaft für den gesamten untersuchten Betriebsverlauf bei einer Vergasungstemperatur von 800 °C und einem S/C-Verhältnis von 1,5 in Abbildung 6.5 zu sehen. Sie zeigt bei einem stabilen Vergaserbetrieb bzw. S/C-Verhältnissen im Vergaser und gleichbleibender Vergasungstemperatur abnehmende Teerkonzentrationen sowohl bei der Online-Messung als auch bei den beiden Analysewerten der nasschemischen Vergleichsmessung. So halbierten sich die Teerkonzentrationen kontinuierlich und nahezu über die gesamte Betriebsdauer von ca. $15 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ auf ca. $8 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$. Ebenso sanken die Konzentrationen der mit Probeschleife 2 gemessenen GKWS leicht ab, während die mit dem ABB AO 2020 und Micro-GC gemessenen Konzentrationen an permanent gasförmigen KWS (C_1 - C_4) stabil blieben.

Die Messwerte des Online-Teermessgeräts sind in Abbildung 6.5 sowohl als Rohwert, als auch mit Korrekturen des H_2 - und H_2O -Einflusses nach Gleichung 5.3 und 5.4 dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Luftvergasung zeigt sie, dass bei den in einer Wasserdampfvergasung vorhandenen Wasserdampfkonzentrationen von 40 Vol.-% bis 60 Vol.-% und Wasserstoffkonzentrationen von über 30 Vol.-%_{trocken} eine Korrektur der Messwerte zwingend notwendig ist, um realistische Aussagen über die Teerkonzentrationen zu erhalten. Nur dann sind die Ergebnisse der Online-Messung im Bereich der Werte der GC-Analyse. Die zusätzliche Messung des Wasserdampfgehalts wird somit empfohlen. Für die Darstellung der Trends der Teer- und GKWS-Konzentrationen kann der Rohwert allerdings auch problemlos ohne Kenntnis der Wasserdampfkonzentration herangezogen werden. Der korrigierte Wert der Online-Messung lag im Vergleich zu den Vergleichsmessungen in der Luftvergasung weniger deutlich über den Werten der gravimetrischen Analyse. Dies deutet auf einen erhöhten Anteil an sauerstoffhaltigen Primärteeren im gravimetrischen Teeranteil hin, der vom FID wie es der Theorie nach auch zu erwarten war mit einem Responsefaktor von deutlich kleiner als 1 detektiert wird (vgl. Kapitel 3.3.2). Der im Vergleich zu den Vergleichsmessungen in der Luftvergasung leicht erhöhte (relative) Anteil an Teeren der Klasse ECN 2 (Phenole) bestätigt diese Aussage. Obwohl auch bei den korrigierten Werten der Online-Messung nicht sichtbar ist, dass ein Anteil des vorhandenen Benzols auf dem Kondensatabscheider des Messgeräts mit abgeschieden wurde, kann aufgrund der verminderten Responsefaktoren der in Wasserdampfvergasungsprozessen vorhandenen sauerstoffhaltigen Teer-substanzen davon ausgegangen werden, dass zumindest ein kleiner Anteil von Benzol auf dem Kondensatabscheider verblieben ist. Die beiden Einflüsse gleichen sich somit wohl weitestgehend aus.

Größere Sprünge in den Teerkonzentrationen resultierten aus dem Nachfüllen des Do-

sierbehälters und der damit verbundenen Schwankung des S/C-Verhältnisses, wie man es auch schon beim Anlagenbetrieb bei der Luftvergasung beobachten konnte. Sie sind an den identischen Stellen auch an den Werten des Gesamtkohlenwasserstoffs (PS 2 des Messgeräts) und der permanent gasförmigen KWS (C_1 - C_4) sichtbar. Die im Laufe der Zeit erfolgte Abnahme der Teerkonzentrationen durch die Reformierung der Teere am angereicherten Brennstoffkoks kann zudem am kleiner werdenden Abstand zwischen den Konzentrationen der permanent gasförmigen KWS (C_1 - C_4) und der GKWS aus Probeschleife 2 des Messgeräts erkannt werden. Die ebenfalls leichte Abnahme der mit anderen Messgeräten ermittelten Kurve an permanent gasförmigen KWS zeigt, dass die Teere und auch permanent gasförmigen KWS überwiegend zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid reformiert bzw. vom Koks adsorbiert und die Teere nicht einfach zu molekular kleineren Teerbestandteilen reformiert wurden (vgl. auch Kapitel 2.2.2).

Anders als bei den Untersuchungen in der Luftvergasung fand bei den hier gezeigten Untersuchungen noch eine kurze Sättigungsphase des Kondensatabscheiders statt. So dauerte es ca. 6 Messzyklen, bis sich stabile Messwerte einstellten. Ein möglicher Grund könnte die etwas geringere Teerkonzentration (Rohmesswert) als beim in Kapitel 6.2.2 gezeigten Luftvergasungsversuch sein. Da aber auch bei den anderen Luftvergasungsversuchen keine lange Sättigungsphase erkennbar war, kommt als weitere Möglichkeit noch ein zu Beginn instabiler Vergaserbetrieb in Frage, auch wenn die dargestellten S/C-Verhältnisse dies zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig bestätigen. Da der Start des Messgerätebetriebs schon kurz nach dem Erreichen eines stabilen Vergaserbetriebs erfolgte, ist es jedoch am wahrscheinlichsten, dass der Koksaufbau im Vergaser an dieser Stelle erst langsam eingesetzt hat.

Der aus der Theorie zu erwartende Trend von sinkenden Teerkonzentrationen bei steigender Vergasungstemperatur (verbunden mit steigenden S/C-Verhältnissen) wurde auch in den hier durchgeführten Untersuchungen sowohl mit dem Messgerät als auch mit den nasschemischen Vergleichsmessungen bestätigt. Er ist dargestellt in Abbildung 6.6a. Wie auch Abbildung 6.6c zeigt, konnten über alle drei Versuchspunkte hinweg im relativen Vergleich gute Übereinstimmungen zwischen dem wasserstoff- und wasserdampfkorrigierten Online-Messwert und der GC-FID Analyse festgestellt werden. Die Abweichungen der Messwerte liegen dabei in einem Band von -23 % bis +35 %. Die aufgezeichneten Messwerte zeigen zudem eine Tendenz zu größeren relativen Abweichungen zwischen den Online-Messwerten und der GC-Analyse bei höheren Vergasungstemperaturen und den damit verbundenen höheren S/C-Verhältnissen. Ein Grund dafür ist, wie auch bei der Luftvergasung, der im Vergleich zu den Teer-

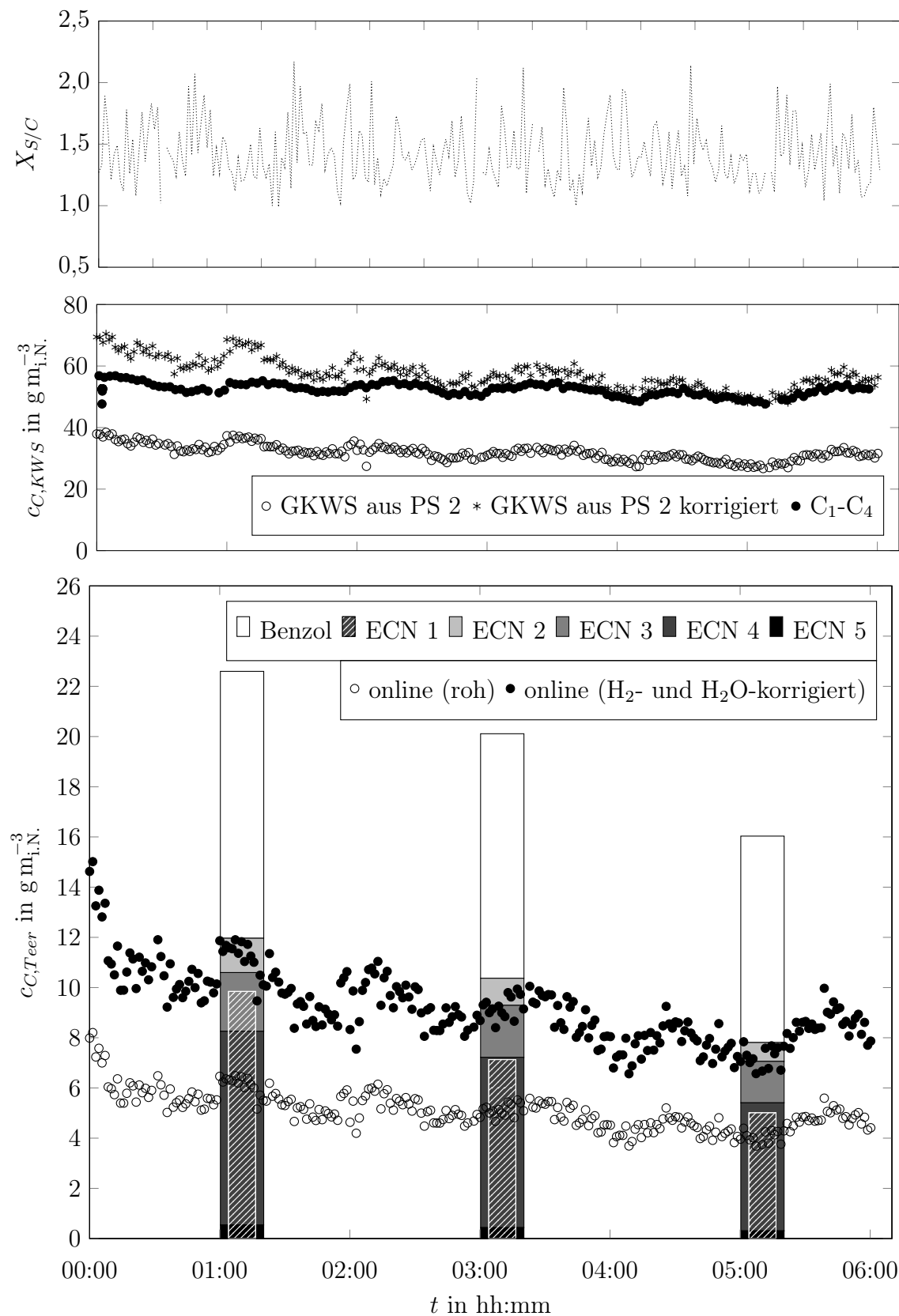


Abbildung 6.5: Zeitlicher Verlauf der Teervergleichsmessung im Vergaserbetriebspunkt mit $\vartheta_{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $X_{S/C} = 1,5$

substanzen bedeutend höhere Anteil an Benzol an den *höheren* Kohlenwasserstoffen. Während der Benzolanteil dabei bei $\vartheta_{Ga} = 750 \text{ °C}$ und $X_{SC} = 1,2$ noch bei ca. 35 % lag, nahm er bei $\vartheta_{Ga} = 850 \text{ °C}$ und $X_{SC} = 1,8$ Werte von rund 65 % an, und dies auch noch bei zusätzlich niedrigeren Gesamtteerkonzentrationen (vgl. auch Abbildung C.3). Dies führte dann wiederum zu einer prozentual und absolut höheren Abscheidung von Benzol auf dem Teerfilter und einem entsprechenden Einfluss auf den Vergleich mit den benzolfreien GC-Werten. Für Teerkonzentrationen bis $15 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ lagen die absoluten Abweichungen bei $\pm 1 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$. Bei höheren Konzentrationen nahmen auch die absoluten Abweichungen weiter zu.

Wie auch schon bei den Untersuchungen bei der Luftvergasung sind ähnliche Effekte beim Vergleich der Messergebnisse der korrigierten Online- und der gravimetrischen Analyse der nasschemischen Teermessung zu erkennen. Mit steigender Temperatur und dazugehörigem S/C-Verhältnis nahm die ermittelte Teerkonzentration bei beiden Analyseverfahren ab (Abbildung 6.6b). Die absolute Abweichung der beiden Messwerte lag dabei in den meisten Fällen bei $-0,3 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$ bis $2,5 \text{ g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$. Die relative Abweichung stieg mit steigender Temperatur und dazugehörigem S/C-Verhältnis dagegen deutlich an (Abbildung 6.6d). Die aus relativer Sicht deutlich höheren Online-Messwerte sind dabei wieder auf den aus absoluter Sicht ähnlichen, aber relativ gesehen deutlich höheren Benzolanteil im Kohlenwasserstoffgemisch zurückzuführen, der sich nicht in der gravimetrischen Analyse, aber bei diesen Vergasungseinstellungen immer stärker in der Online-Teermessung wiederfindet und dort verstärkt in die Differenzmessung eingeht. Wie auch schon bei der Luftvergasung unterstützte die Abnahme phenolartiger Substanzen bei höheren Vergasungstemperaturen diesen Effekt.

Abbildungen 6.7 zeigt analog zu den Ergebnissen der Vergleichsmessung in der Luftvergasung für die durchgeführten Untersuchungen in der Wasserdampfvergasung den Zusammenhang zwischen den GC-Teerkonzentrationen, den online ermittelten Teerkonzentrationen und den Werten des GKWS aus Probeschleife 2 des Teermessgeräts sowie des Methans und der weiteren permanent gasförmigen KWS (C_2 - C_4). Wiederum ist in allen Abbildungen ein überwiegend linearer Zusammenhang zwischen den einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen zu erkennen. Vor allem die Zusammenhänge zwischen den Werten der permanent gasförmigen KWS (CH_4 und C_2 - C_4), den GKWS und den GC-FID-Analysen zeigten im gewählten Vergaserbetriebsbereich einen sehr linearen Verlauf (Abbildung 6.7b, 6.7d und 6.7f). Mit kleinen Einschränkungen war dies auch im Vergleich zu den online ermittelten Teerkonzentrationen in Abbildung 6.7a, 6.7c und 6.7e zu beobachten, welche nur im Grenzbereich der Vergaserbetriebseinstellungen

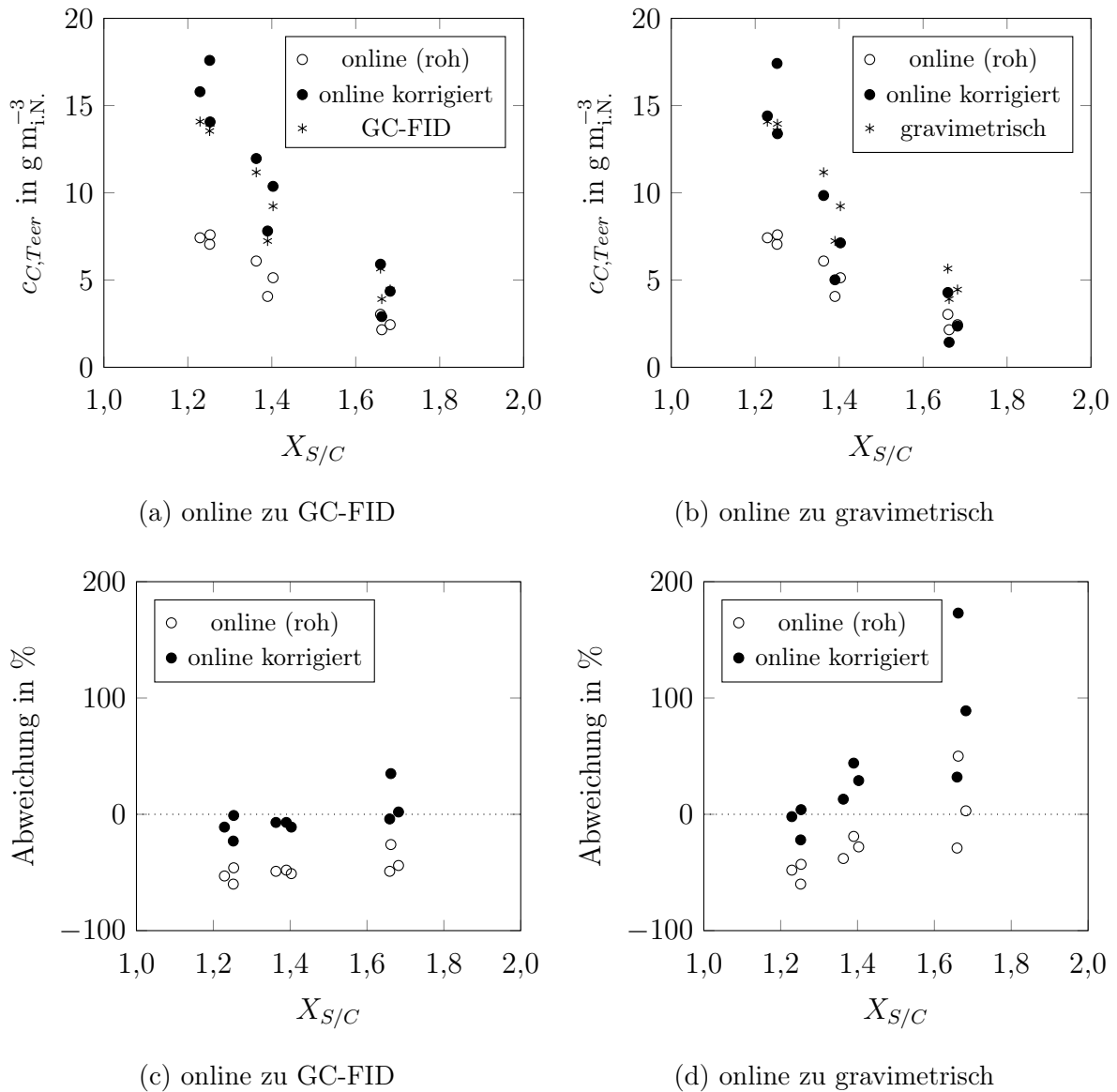
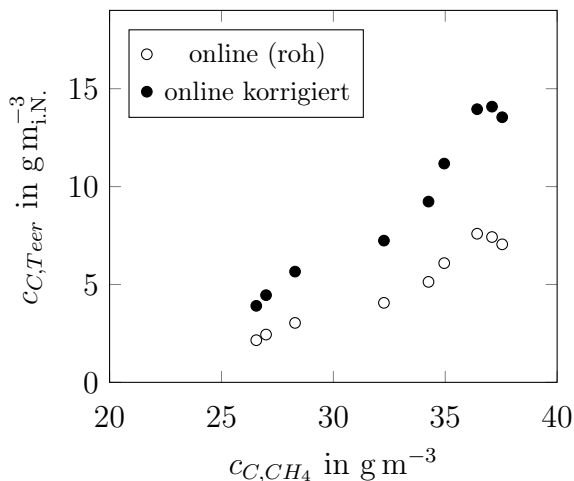
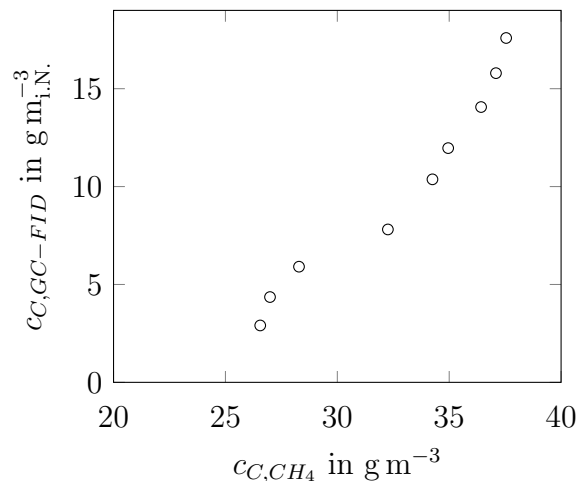


Abbildung 6.6: Übersicht der Online-, GC-FID- und gravimetrischen Teerkonzentrationen bei den Vergleichsmessungen im Produktgas aus der Wasserdampfvergasung; absolute Werte und Abweichungen zwischen den eingesetzten Messverfahren

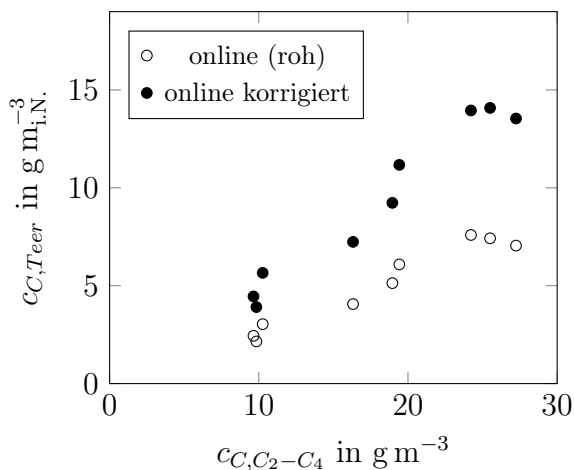
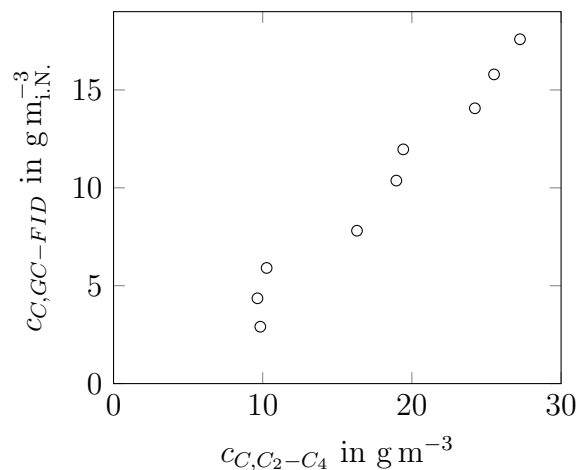
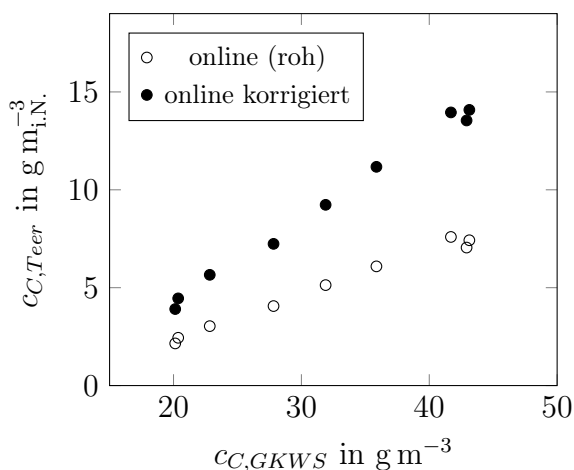
(bei hohen S/C-Verhältnissen) leichte Abweichungen vom linearen Trend aufwiesen. Als ein Beispiel sei auch hier der Zusammenhang zwischen den korrigierten Online-Teerkonzentrationen und dem Methangehalt genannt, bei dem der Methangehalt immer um ca. $23,5 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ höher als die Teerkonzentration ausfällt. (Alle Zahlenwerte aus den Diagrammen finden sich in Tabelle C.20.) Das Online-Teermessgerät eignet sich also neben der quasi-kontinuierlichen Prozessüberwachung eines Wasserdampfvergasers auch in Wasserdampfvergasungsprozessen zur Einstellung optimaler Betriebsparameter



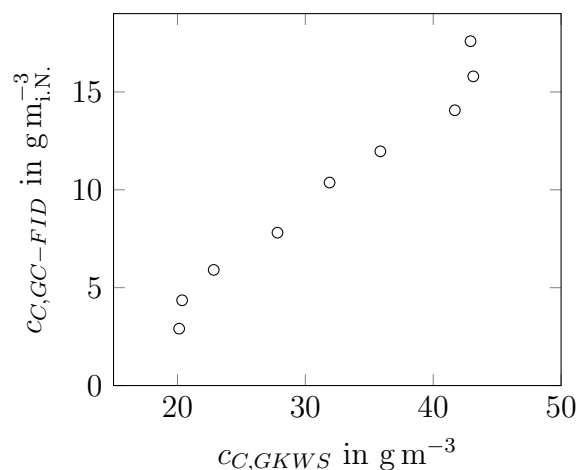
(a) Online-Teer- zu Methankonzentration



(b) GC-FID- zu Methankonzentration

(c) Online-Teer- zu C₂-C₄-Konzentration(d) GC-FID- zu C₂-C₄-Konzentration

(e) Online-Teer- zu GKWS-Konzentration



(f) GC-FID- zu GKWS-Konzentration

Abbildung 6.7: Abhängigkeiten der Konzentrationen verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen in den durchgeführten Wasserdampfvergassungsversuchen

und anschließender Überwachung durch andere, eventuell bereits vorhandene *Permanentsmessgeräte* zur Messung von Kohlenwasserstoffgruppen, wie dies auch schon für die Luftvergasung nachgewiesen wurde. Die entsprechenden Zusammenhänge müssen aber auch hier für jeden einzelnen Vergasungsprozess bzw. jede Vergasungsanlagenkonfiguration und den jeweils verwendeten Brennstoff separat ermittelt werden. Dies kann auch hier im Vergleich zur nasschemischen Probenahme mit deutlich vereinfachtem Aufwand ebenfalls mit dem Online-Teermessgerät durchgeführt werden.

6.4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Vergleichsmessungen

Nach der vorausgehenden Auswahl eines optimalen Teerkondensatabscheiders für die dem Messgerät zugrunde liegende Differenzmessung wurde dieser bzw. das Messgerät in Kapitel 6 im Rahmen von Vergleichsmessungen mit dem nasschemischen Standardteermessverfahren DIN CEN/TS 15439 [38] und mit Teeren aus einer Luft- und einer Wasserdampfvergasung validiert.

Zuerst konnte gezeigt werden, dass das Messgerät mit den in Laborumgebung als optimal festgelegten Betriebseinstellungen und mit dem als optimal erachteten Kondensatabscheider in beiden Vergasungsprozessen und bei unterschiedlich hohen Teerkonzentrationen und Teerzusammensetzungen ohne Wechsel des Teerkondensatabscheiders über mehr als sieben Stunden (bzw. 300 Messzyklen) betrieben werden kann. Eine noch längere Betriebszeit war aufgrund des Gesamtumfangs der Untersuchungen und der zu dem Zeitpunkt der Untersuchungen ((Weiter)entwicklungsphase) noch regelmäßig notwendigen Wartungsintervallen des Messgeräts nicht möglich. Die während den Validierungsmessungen ermittelten Messwerte folgten sensibel dem Einfluss der Luftzahl bzw. des S/C-Verhältnisses und somit auch dem Trend anderer gemessener Kohlenwasserstoffgruppen. Eine nach dem Erreichen der gesättigten Phase weiter zunehmende schleichende Sättigung des Kondensatabscheiders über den gesamten Zeitraum der einzelnen Betriebspunkte konnte in beiden Prozessen nicht festgestellt und die abschließenden Erkenntnisse aus den vorangehenden Laboruntersuchungen konnten somit bestätigt werden.

Da es aufgrund der jeweils unvollständigen Detektion der Teere durch die verschiedenen Analyseverfahren schwierig ist, die einzelnen Messwerte miteinander zu vergleichen (vgl. Kapitel 2.3.1), konnten keine exakt übereinstimmenden Werte zwischen den

verwendeten Mess- und Analyseverfahren ermittelt werden. Trotz allem war es aber möglich, mit dem Messgerät die GC-Teerkonzentrationen in der Luftvergasung ohne Korrektur des Wasserstoff- und Wasserdampfeinflusses in einem für die Zielstellung der Arbeit akzeptablen Bereich abzubilden. Mit entsprechend korrigierten Werten war dies auch in der Wasserdampfvergasung möglich. Die absoluten Abweichungen lagen dabei meist im Bereich von $\pm 2 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$, was einer relativen Abweichung von maximal $\pm 20 \%$ entsprach. Vor allem aufgrund der gegenüber der Standardmessmethode deutlich vereinfachten Ermittlung der Messwerte und dem Mangel an alternativen Online-Verfahren ist die Größenordnung der Abweichung aber zufriedenstellend. Aufgrund der deutlich inhomogeneren Zusammensetzung der gravimetrischen Teere konnte dieses Ziel für diese Teere jedoch nicht erreicht werden. So schwanken die relativen Abweichungen zwischen dem Online-Messverfahren und den durch die Standardmethode gravimetrisch ermittelten Teeren in der Luftvergasung - je nach Vergaserbetriebspunkt - zwischen -29% und 108% und in der Wasserdampfvergasung - je nach Vergaserbetriebspunkt - zwischen -22% und 173% . Die Abweichungen nahmen dabei, relativ und absolut, mit sinkenden (gravimetrischen und Gesamt-) Teerkonzentrationen zu.

Weiter konnte gezeigt werden, dass in allen Vergasungsprozessen ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen (bspw. CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$, GKWS, Teer) besteht. Somit erscheint es ausreichend, nach einer entsprechenden *Vermessung* eines Vergasers das Prozessmonitoring mit eventuell bereits vorhandenen *Permanentgasmessgeräten* zur Messung bestimmter Kohlenwasserstoffgruppen durchzuführen. Es konnte während der Untersuchungen aber auch gezeigt werden, dass das Online-Teermessgerät eine große (zeitliche und finanzielle) Hilfe ist, um die aufwändige *Vermessung* des Vergasers vorzunehmen.

Durch die erfolgreiche Validierung des Messgeräts, und dabei insbesondere des Teerkondensatabscheiders, in diesem Kapitel konnte ein weiterer Meilenstein der Weiterentwicklung des Messverfahrens erreicht werden. Als nächster Schritt sollte nun der beispielhafte Einsatz des Messgeräts an einem industriellen Vergaser folgen.

Kapitel 7

Anwendung des Online-Verfahrens zur Optimierung eines Biomassevergasers

Einer der Hauptgründe für die in dieser Arbeit dargestellten Weiterentwicklungen und Erprobungen des Messgeräts ist die bereits einleitend beschriebene Notwendigkeit eines robusten Messverfahrens zur im Vergleich zu konventionellen Messsystemen einfacheren Bestimmung von Teerkonzentrationen in Vergasungsprozessen und dabei vor allem einer zeitlich kleineren Auflösung und schnelleren Ausgabe der Messwerte. Damit sollen nicht nur Forschungsvorhaben im Bereich der Vergasung schneller und effizienter durchgeführt, sondern vor allem auch Betriebseinstellungen von industriellen Vergasern in Hinblick auf eine verminderte Teerproduktion untersucht und entsprechend optimiert werden. Während die vorangegangenen Kapitel die mechanische Weiterentwicklung des Teermessgeräts, dessen Genauigkeit, und dann vor allem den Vergleich der erzielbaren Ergebnisse zur standardisierten, konventionellen Messmethode (*Tar Protocol*) im Blick hatten, liegt das Hauptaugenmerk in diesem Kapitel auf der Erprobung und Demonstration des weiterentwickelten Messgeräts im Rahmen eines beispielhaften Einsatzes zur Betriebsüberwachung und -optimierung eines semiindustriellen Vergasers der spanischen CIUDEN. Um die Vorteile des Messgeräteinsatzes gegenüber dem Einsatz des *Tar Protocol* sichtbar zu machen, werden nach der Beschreibung des CIUDEN Wirbelschichtvergasers die online aufgezeichneten, durch typischerweise auftretende Schwankungen verschiedener Vergaserbetriebsparameter hervorgerufenen Veränderungen der Teerkonzentrationen dargestellt und interpretiert. Abschließend wird zudem der Einfluss einer Luftstufung auf die Teerkonzentration im Produktgas untersucht.

7.1 Der 2,8 MW_{th}-CIUDEN-Wirbelschichtvergaser

Der CIUDEN-Wirbelschichtvergaser (3), abgebildet in Abbildung 7.1, wird als autothermer, stationärer Wirbelschichtvergaser (BFB) mit Luft als Vergasungsmedium betrieben (1). Dabei besteht zudem die Möglichkeit einer zweistufigen Zugabe des Vergasungsmediums. Der Durchmesser des Vergasers beträgt im Bereich des Wirbelbetts 1,3 Meter. Im Freeboard findet eine Erweiterung des Durchmessers auf 2 Meter statt. Er hat eine Gesamthöhe von 5,5 Metern und ist innen feuerfest ausgemauert. Sein Profil kann über die gesamte Höhe mit insgesamt 19 Temperatur- und fünf Drucksensoren charakterisiert werden. Der Vergaser und seine Peripherie sind für die Verwendung von Holzpellets und Holzhackschnitzeln mit einer thermischen Brennstoffleistung von 2,8 MW ausgelegt. Der Brennstoff kann an zwei Stellen in den Reaktor dosiert werden, in oder auf das Wirbelbett (4). Der Brennstoffmassenstrom wird mit der Zellenradschleusen- und Förderschneckendrehzahl geregelt und sein aktueller Wert über eine Dosierdifferenzwaage an den Dosierbehältern berechnet. Am Freeboardausgang befinden sich gegenüber liegend zwei identische, ebenfalls ausgemauerte Zyklone (5) zur Abtrennung von Flugasche und abgeriebenem Bettmaterial aus dem erzeugten Produktgas. Am durchgehend thermisch isolierten Produktgasstrang (6) sind verschiedene Möglichkeiten zur Gasanalyse angebracht. Da das erzeugte Produktgas, entgegen der ursprünglichen Planung beim Bau der Anlage, an keiner Stelle auf dem CIUDEN Gelände weiter verwendet wird, findet nach dem Ende der Produktgasleitung eine Verbrennung in einer erdgasgestützten Fackel statt (7). Die Anlage wird mit einer SPS gesteuert. Die für die in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen durchgeführten Gasanalysen und entsprechenden Messprinzipien sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Der Siemens SITRANS SL Sauerstoffanalysator (A) wird wegen seines schnellen Ansprechverhaltens bei der Prozessüberwachung als Sicherheitssensor eingesetzt. Die Probenahme für das Online-Teermessgerät (B) war durchgehend auf 300 °C beheizt.

Tabelle 7.1: Aufbau und Übersicht der eingesetzten Gasanalyse

Messgas- leitung	Gas- bestandteile	Messgerät	Mess- prinzip
A	O ₂	SIEMENS SITRANS SL	TDLAS
B	Teer (online)	Online-Messgerät	Differenz-FID
C	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , O ₂	SIEMENS MicroSAM	GC

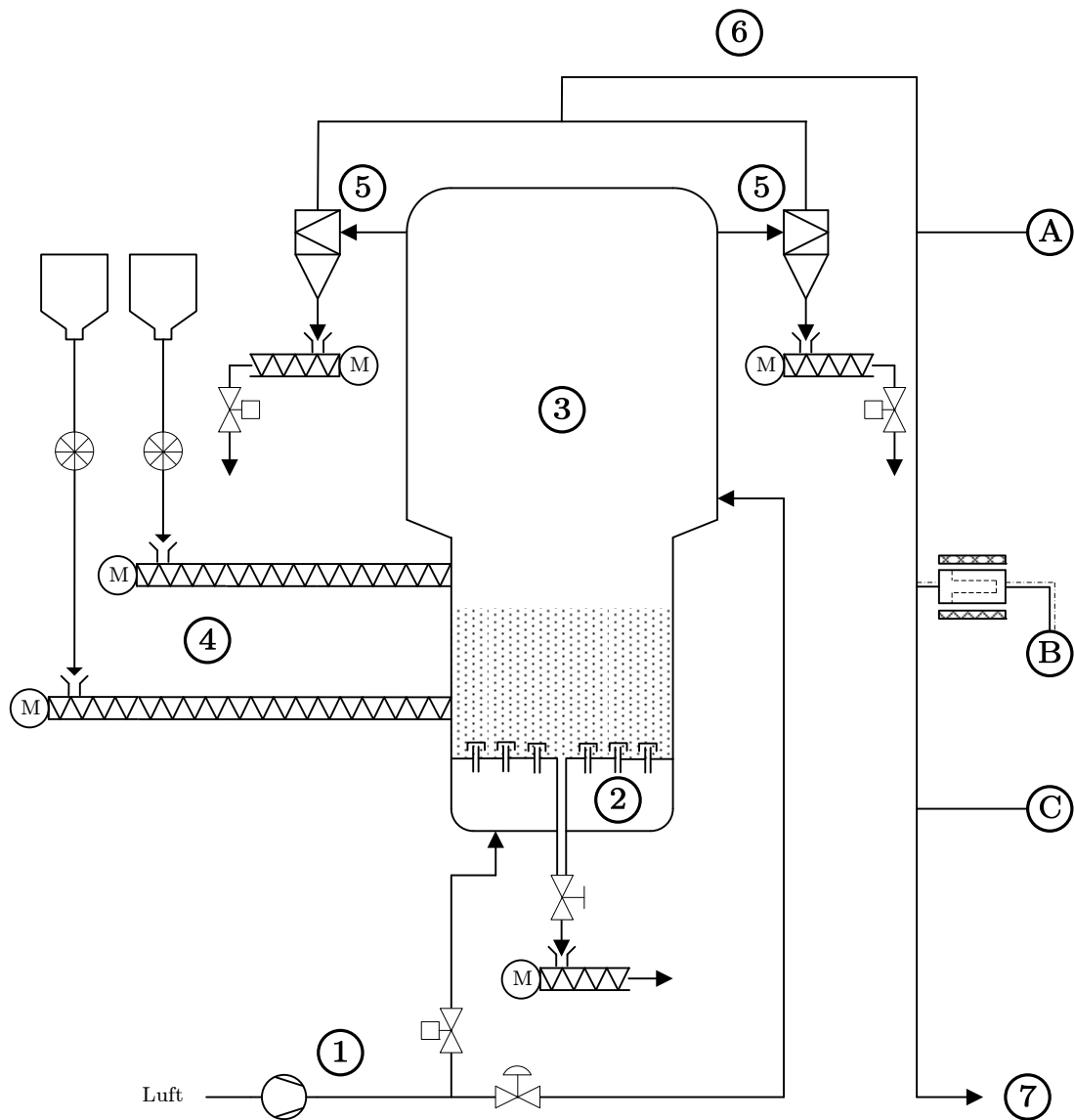


Abbildung 7.1: Vereinfachtes Anlagenschema des CIUDEN Luftvergasers: (1) Gebläse, (2) Windbox, (3) stationärer Wirbelschichtvergaser, (4) Brennstoffdosiereinheit, (5) Zyklone, (6) Produktgasstrang/Gasanalyse, (7) Abgasstrang (zur Fackel)

Für die Experimente zur Demonstration des Messgeräts wurden Holzhackschnitzel aus regionaler Produktion verwendet. Die Brennstoffzusammensetzung ist in Tabelle C.21 dargestellt. Das inerte Bettmaterial bestand aus aluminiumreichem Quarzsand. Seine Zusammensetzung kann ebenfalls Anhang C (Tabelle C.22) entnommen werden.

7.2 Teerkonzentrationen im Auslegungsfall

Grundsätzlich lässt sich am CIUDEN-Wirbelschichtvergaser ein sehr stabiler Anlagenbetrieb realisieren. Ein exemplarischer Verlauf ausgewählter Vergaserbetriebsparameter und gemessener KWS-Konzentrationen im Basisfall ist über eine Dauer von acht Stunden in Abbildung 7.2 dargestellt. Mit Ausnahme der Brennstoffdosierstelle repräsentieren die Vergaserbetriebsparameter im dargestellten Basisfall die Auslegungsparameter des Wirbelschichtvergaser. Die Vergaserbetriebsdaten wurden von CIUDEN bereitgestellt. Die Vergasertemperaturen lagen dabei vollkontinuierlich vor, die verschiedenen Waagen- und Messwerte der Brennstoffdosierung und der Gasanalyse jeweils semikontinuierlich. Die Soll- und Istwerte des Basisfalls über den achtstündigen Zeitverlauf zeigt Tabelle 7.2. Am Teermessgerät wurden dieselben Betriebseinstellungen wie bei der Validierung des Messverfahrens in Kapitel 6 gewählt. Daraus resultierten in den acht Stunden Vergaserbetriebszeit 336 Messzyklen mit einer Dauer von jeweils 86 Sekunden. Es wurde für alle Messzyklen nur ein (zu Beginn der Messreihe mit frischem Adsorptionsmaterial befüllter) Kondensatabscheider verwendet. Als Kalibriergas für das Teermessgerät kam jeweils Propan in Stickstoff mit einer Kohlenstoffkonzentration von $40,795 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ zum Einsatz.

Tabelle 7.2: Soll- und Istwerte der Vergaserhauptbetriebsparameter im Auslegungsfall

Betriebsparameter	Symbol	Sollwert	Istwert
Luftzahl	n	0,33	0,321
Leistung	P_{th}	2,80 MW	2,92 MW
Dosierstelle		auf Wirbelbett	auf Wirbelbett

Die trotz stabilem Anlagenbetrieb sichtbaren Schwankungen in Leistung, Luftzahl und Wirbelbetttemperatur resultierten aus der unstetigen Brennstoffdosierung, hervorgerufen durch das Dosiersystem und das Nachfüllen der Dosierbehälter. Die Lücken in der Darstellung von Leistung und Luftzahl in Abbildung 7.2 repräsentieren jeweils deren Nachfüllzyklen. Aufgrund des Dosierdifferenzwaagensystems ergaben sich durch das beim Nachfüllen ansteigende Dosierbehältergewicht für diese Zeiträume (rechnerisch) negative Dosierströme und somit auch falsche Werte für die Leistung und Luftzahl. Sie sind aus diesem Grund nicht dargestellt. Zudem nahm mit zunehmend leerem Dosierbehälter bei stabiler Zellradschleusen- und Förderschneckendrehzahl in der Anlage die Dosiermenge zu. Dadurch stieg die thermische Leistung und die Luftzahl sank.

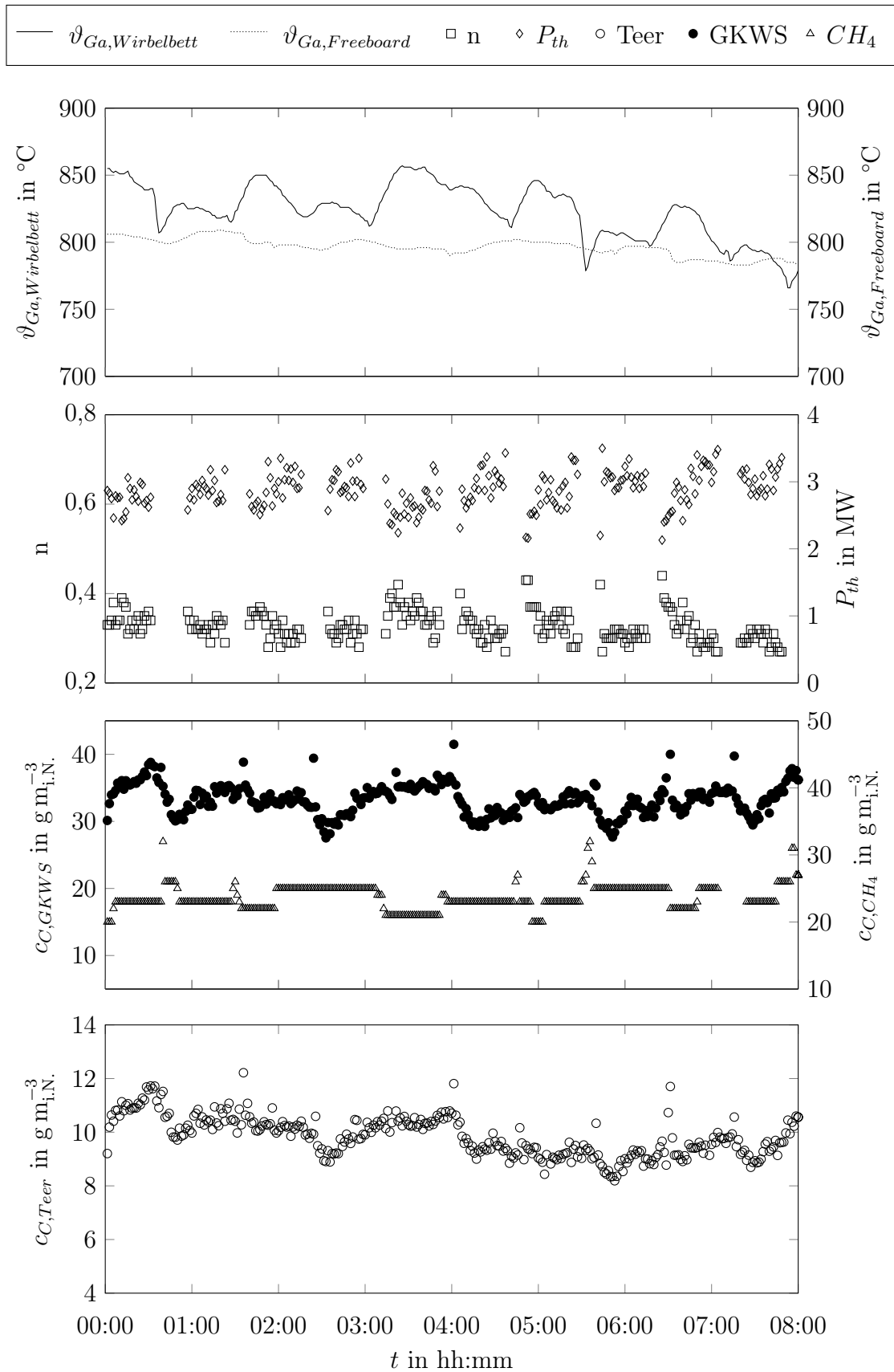


Abbildung 7.2: Betriebsverlauf des CIUDEN Wirbelschichtvergasers im Basisfall

Diese - nicht allzu großen, aber durchaus sichtbaren - Schwankungen in der Brennstoffdosierung hatten zudem wieder sofort sichtbare Einflüsse auf die Teerkonzentrationen zur Folge, die mit konventionellen Teermessmethoden in dieser Auflösung nicht darstellbar wären. So resultieren aus sinkenden Luftzahlen niedrigere Vergasungstemperaturen im Wirbelbett und dadurch auch höhere Konzentrationen an Teer und anderen KWS-Gruppen. Der Einfluss war in unterschiedlich starken Ausführungen bei jedem Nachfüllzyklus der Dosierbehälter sichtbar. Der unkorrigierte Rohwert der online gemessenen Teerkonzentration lag über den gesamten achtstündigen Zeitraum des Basisfalls hinweg im Durchschnitt bei $9,846 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$. Die Werte schwankten dabei allerdings - trotz sichtbar stabilem Anlagenbetrieb - um ca. $\pm 20 \%$ zwischen $8,2 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ und $11,7 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$. Zudem sind zum Zeitpunkt der Dosierbehälternachfüllung vereinzelt deutliche Teerspitzen zu sehen. Entsprechende Informationen sind für die Auslegung und den Betrieb von Teereinigungsanlagen, wie Katalysatoren und Wäscher, entsprechend wertvoll und bieten so, neben dem reinen hoch aufgelösten Prozessmonitoring, einen weiteren Mehrwert gegenüber konventionellen Teermessmethoden.

7.3 Optimierung der Vergaserbetriebsparameter

Um die Einflüsse der im Betrieb immer wieder schwankenden Luftzahl und Leistung und darüber hinaus auch der Auswahl der Brennstoffdosierstelle sowie einer Luftstufung auf den Vergasungsprozess und dabei hauptsächlich auf die Teerbildung quantifizieren zu können, wurden diese Parameter am Vergaser im Verlauf der Messgerätedemonstration kontrolliert variiert. Dabei sollten anhand der mit dem Messgerät ermittelten Messwerte Aussagen über einen Vergaserbetriebsbereich mit minimierten Teerkonzentrationen getroffen werden. Wenn nicht anders angegeben, wurden für alle untersuchten Parameter und Zielgrößen dazu bei jeweils stationären Betriebsbedingungen Mittelwerte über die Dauer von (je nach Betriebspunkt) 37 bis 167 Messzyklen (ca. 1 bis 4 Stunden bei $t_{Zyklus} = 86 \text{ s}$) gebildet.

7.3.1 Variation der Luftzahl

Eine der einfachsten Änderungen der Betriebsparameter in einem Luftvergasungsprozess ist die Variation der Luftzahl. Um die in den Prozess eingebrachte thermische Leistung dabei konstant zu halten, muss nur der zugeführte Luftvolumenstrom (Vergasungsmedium) verändert werden. Bei moderaten Änderungen des Luftvolumenstroms

Tabelle 7.3: Vergaserparameter und -zielgrößen bei der Variation der Luftzahl

Parameter	Einheit	■ $n = 0,3$	□ $n = 0,33$	Δ in %
Teer	$\text{g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$	8,715	8,591	-1,4
GKWS	$\text{g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$	37,445	36,769	-1,8
CH_4	$\text{g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$	25,884	24,721	-4,5
H_2	Vol.-%	9,90	10,07	1,7
CO	Vol.-%	12,92	12,78	-1,1
CO_2	Vol.-%	22,98	22,35	-2,7
n		0,296	0,322	8,8
$\vartheta_{Ga,Wirbelbett}$	$^{\circ}\text{C}$	734	747	1,8
$\vartheta_{Ga,Freeboard}$	$^{\circ}\text{C}$	731	728	-0,4
P_{th}	MW	3,06	3,12	2,0
Dosierstelle		in das Wirbelbett	in das Wirbelbett	-

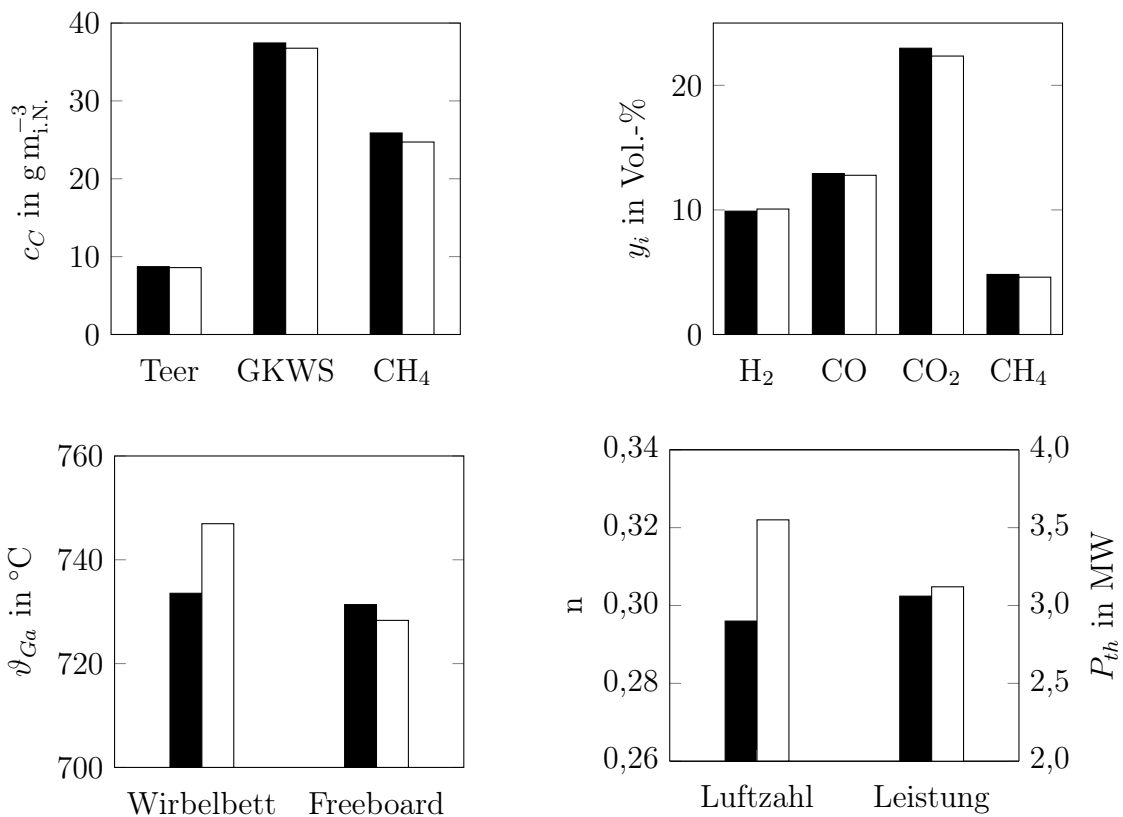


Abbildung 7.3: Vergaserparameter und -zielgrößen bei der Variation der Luftzahl

fällt auch der damit verbundene Einfluss der Gasverweilzeit im Reaktor gering aus. Die Luftzahl wurde im Rahmen der Messgerätedemonstration planmäßig vom Sollwert $n = 0,3$ auf den Sollwert $n = 0,33$ erhöht. In Tabelle 7.3 ist eine Übersicht der wichtigsten Vergaserbetriebsparameter und der während der Untersuchung der Luftzahlvariation ermittelten Zielgrößen dargestellt. Abbildung 7.3 illustriert die dargestellten Ergebnisse.

In industriellen Luftvergasungsprozessen findet durch die Erhöhung der Luftzahl auch automatisch eine Erhöhung der Vergasungstemperatur statt. Dies war auch hier im Bereich des Wirbelbetts zu sehen. Die realisierte Erhöhung der Luftzahl vom Istwert $n = 0,296$ auf den Istwert $n = 0,322$ ergab eine um 13 °C erhöhte Temperatur in der Vergasungszone. Gleichzeitig ging mit der erhöhten Vergasungstemperatur eine Reduzierung der Teer- und GKWS-Konzentrationen um $1,4\%$ bzw. $1,8\%$ einher. Ebenso nahm die Methankonzentration um $4,5\%$ ab und die Wasserstoffkonzentration stieg um $1,7\%$ an. Der Zusammenhang zwischen steigender Luftzahl, steigender Vergasungstemperatur und sinkenden Kohlenwasserstoffkonzentrationen (sowie damit verbunden steigenden Wasserstoffkonzentrationen) wurde schon in Kapitel 6 aufgezeigt. Da die Luftzahl bzw. damit verbunden die Vergasertemperatur nur moderat variiert wurde, fallen die Änderungen der Zielgrößen, und dabei vor allem die Verringerung der Teerkonzentration, aber nicht allzu groß aus. Diese Erkenntnis erlaubt allerdings auch einen flexibleren Anlagenbetrieb im untersuchten Luftzahlbereich ohne die Gefahr zu stark schwankender Teerkonzentrationen bzw. anderer fluktuierender Einflüsse auf die Produktgaszusammensetzung.

7.3.2 Variation der Dosierstelle

Wie Tabelle 7.4 und Abbildung 7.4 zeigen, hatte die Variation der Brennstoffdosierstelle einen deutlich größeren Einfluss auf den Vergasungsprozess und die zur Charakterisierung der Prozessoptimierung ausgewählten Zielgrößen als die im vorherigen Unterkapitel gezeigte Variation der Luftzahl (und Vergasertemperatur). So ändert sich durch die Brennstoffdosierung in unterschiedliche Bereiche des Reaktors auch die Vermischung des Brennstoffs mit dem Bettmaterial, was wiederum einen Einfluss auf die Brennstoffverweilzeit im Vergaser und dessen Temperaturen hat.

Der vorgenommene Wechsel der Brennstoffdosierung von der Dosierstelle in das Wirbelbett auf die Dosierstelle auf das Wirbelbett erhöhte die Konzentrationen der gemessenen Kohlenwasserstoffgruppen Teer, GKWS und Methan trotz damit einhergehender

Tabelle 7.4: Vergaserparameter und -zielgrößen bei der Variation der Dosierstelle

Parameter	Einheit	■ in Wirbelbett	□ auf Wirbelbett	Δ in %
Teer	$g_C m_{i,N}^{-3}$	8,591	9,306	8,3
GKWS	$g_C m_{i,N}^{-3}$	36,769	37,248	1,3
CH ₄	$g_C m_{i,N}^{-3}$	24,721	25,375	2,6
H ₂	Vol.-%	10,07	11,31	12,3
CO	Vol.-%	12,78	14,52	13,6
CO ₂	Vol.-%	22,35	21,17	-5,3
n		0,322	0,319	-0,9
$\vartheta_{Ga,Wirbelbett}$	°C	747	797	6,7
$\vartheta_{Ga,Freeboard}$	°C	728	770	5,8
P_{th}	MW	3,12	2,94	-5,8
Dosierstelle		in das Wirbelbett	auf das Wirbelbett	-

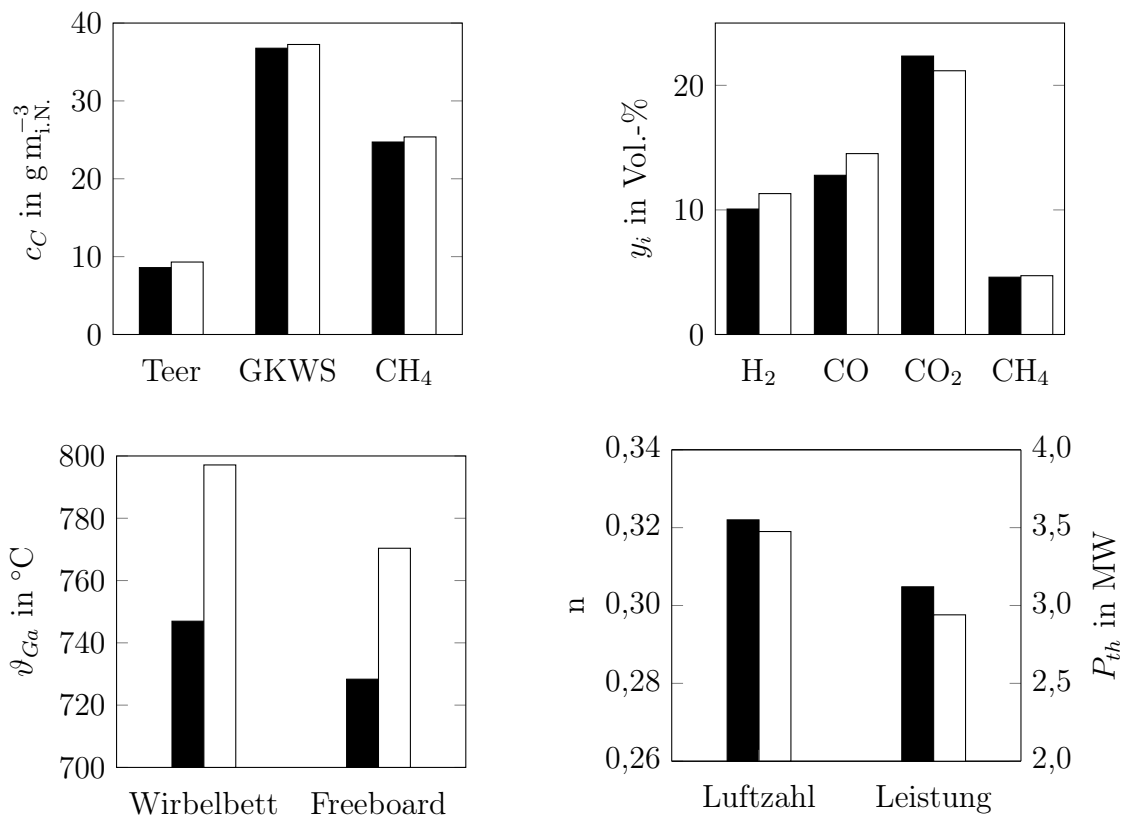


Abbildung 7.4: Vergaserparameter und -zielgrößen bei der Variation der Dosierstelle

Vergasungstemperaturerhöhung um rund 50 °C sowohl im Wirbelbett als auch im Freeboard um wenige Prozentpunkte. Dabei war auffällig, dass die Teerkonzentration mit 8,3 % deutlich stärker stieg als die Konzentrationen der nicht-kondensierbaren KWS, wie auch am Beispiel Methan mit einem Anstieg von nur 2,6 % sichtbar wurde. Eine wie bei der Variation der Luftzahl sichtbare Wechselwirkung mit einer sinkenden Wasserstoffkonzentration war dabei aber nicht ersichtlich, da diese mit 12,3 % ebenfalls deutlich anstieg anstatt abzufallen. Als Erklärung für diesen Effekt wurde die schon angesprochene geringere Verweilzeit des Brennstoffs im Wirbelbett bzw. eine verminderte Vermischung zwischen dem Brennstoff und dem heißen Bettmaterial und damit einhergehend auch ein verringerter Brennstoffumsatz vermutet, der vor allem die Bildung von Primärteeren begünstigt. Die zusätzlich um 13,6 % steigende Kohlenstoffmonoxidkonzentration bei einer um 5,3 % sinkenden Kohlenstoffdioxidkonzentration bestätigten diesen Eindruck.

7.3.3 Variation der thermischen Leistung

Unter Beibehaltung aller weiteren Betriebsparameter - und dabei vor allem der Luftzahl und dem Brennstoffheizwert - kann die durch den Brennstoff eingebrachte thermische Leistung eines Vergasers nur durch die Variation des Brennstoffstroms in entsprechendem Zusammenhang mit dem zugeführten Luftvolumenstrom geändert werden. Eine Erhöhung des Brennstoff- und Luftvolumenstroms erhöht somit die thermische Leistung und vice versa.

Die ermittelten Ergebnisse bei der Variation der thermischen Leistung zeigten dabei von allen Betriebsparametervariationen den größten Einfluss auf die untersuchten Zielgrößen. So führte ein Erhöhen der Leistung von 2,69 MW auf 3,06 MW zu einem Abfall der Teerkonzentrationen um 12,8 %, wie es in Abbildung 7.5 und Tabelle 7.5 zu sehen ist. Ebenso wiesen die Änderungen der GKWS- und Methankonzentration denselben Trend auf, wenn auch mit 9,2 % und 7,2 % in niedrigerem Ausmaß. Der Einfluss der während der Messreihen durch den Vergaserbetrieb nicht ganz identisch gehaltenen Luftzahl (und damit auch leicht sinkenden Vergasertemperatur) verringerte den Effekt der sinkenden Kohlenwasserstoffkonzentrationen aber etwas, so dass auf Basis dieser Ergebnisse bei identischen Luftzahlen von einem noch größeren Abfall der Teerkonzentrationen bei steigender thermischer Brennstoffleistung ausgegangen werden kann. Der gleichzeitige Abfall der Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen zeigte aber, dass, wie bei der Variation der Brennstoffdosierstelle, nicht nur ein stärkeres

Tabelle 7.5: Vergaserparameter und -zielgrößen bei der Variation der Leistung

Parameter	Einheit	■ $P_{th} = 2,8$ MW	□ $P_{th} = 3,0$ MW	Δ in %
Teer	$g_C m_{i,N}^{-3}$	9,995	8,715	-12,8
GKWS	$g_C m_{i,N}^{-3}$	41,236	37,445	-9,2
CH ₄	$g_C m_{i,N}^{-3}$	27,888	25,884	-7,2
H ₂	Vol.-%	10,69	9,90	-7,4
CO	Vol.-%	13,90	12,92	-7,1
CO ₂	Vol.-%	21,78	22,98	5,5
n		0,318	0,296	-6,9
$\vartheta_{Ga,Wirbelbett}$	°C	746	734	-1,7
$\vartheta_{Ga,Freeboard}$	°C	760	731	-3,8
P_{th}	MW	2,69	3,06	13,8
Dosierstelle		in das Wirbelbett	in das Wirbelbett	-

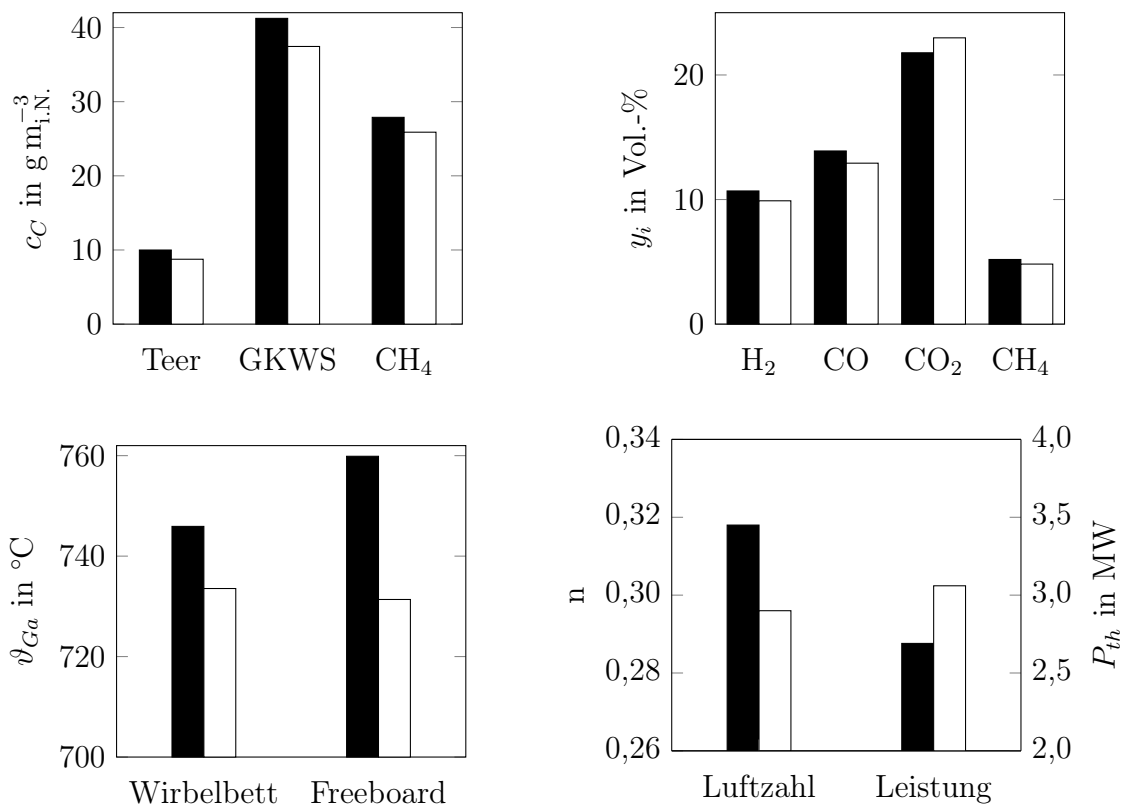


Abbildung 7.5: Vergaserparameter und -zielgrößen bei der Variation der Leistung

Teer cracken stattfand, was sich ebenso wie ein allgemein verbesserter Brennstoffumsatz vor allem in höheren Wasserstoffkonzentrationen gezeigt haben müsste, sondern dass die Teerbildungsvorgänge durch die Variation der thermischen Leistung in größerem und komplexerem Maße beeinflusst wurden, deren genaue Ursachen in weitergehenden Betrachtungen untersucht werden müssen.

7.3.4 Luftstufung

Die Luftstufung im CIUDEN Vergaser erlaubt es, einen Teil des als Fluidisierungsluft eingesetzten Vergasungsmediums oberhalb des Wirbelbetts in das Freeboard einzublasen (siehe Abbildung 7.1). Dies führt zu einer im Wirbelbett lokal niedrigeren Luftzahl (und Vergasungstemperatur) sowie einer geringeren Feststofffluidisierung und verändert somit den Vergasungsprozess im Wirbelbett. Die Zugabe von Sauerstoff (aus der Luft) in den Bereich oberhalb des Wirbelbetts (Sekundärluft) erhöht dabei die Freeboardtemperatur durch eine Teiloxidation des im Wirbelbett entstandenen Produktgases und lässt zudem weitere Sekundärreaktionen zu.

Für die Erprobung und Demonstration des Messgeräts im Rahmen der Luftstufungsuntersuchungen wurden mehrfach bei unterschiedlichen Luftzahlen und thermischen Leistungen die Umschaltbereiche zwischen Betriebspunkten mit Nutzung von nur Primärluft und Betriebspunkten mit einem zehnpromtigen Anteil an Sekundärluft bei sonst gleichbleibenden Vergaserbetriebseinstellungen untersucht. Da die Ergebnisse der Messreihen immer denselben Trend aufzeigten, ist in Abbildung 7.6 nur ein beispielhafter Verlauf eines Umschaltbereichs bei einer (Gesamt)luftzahl von 0,33, einer thermischen Leistung von 3 MW (jeweils Sollwert) und der unteren Brennstoffdosierstelle aufgezeigt. Die Teerkonzentrationen wurden dabei mit dem Teermessgerät im 2-Minuten-Rhythmus ermittelt ($t_{Zyklus} = 86$ s, mit 34 s Pause) und erlauben somit eine Darstellung des dynamischen Verhaltens des Vergasers anhand der online gemessenen Teerkonzentrationen. Tabelle 7.6 und Abbildung 7.7 zeigen dazu die Mittelwerte der beiden Betriebsbereiche - vor und nach der Öffnung des Sekundärluftventils.

Nach dem Umschalten auf den zehnpromtigen Sekundärluftanteil nach einer Betriebszeit von ca. 2 Stunden sank die Wirbelbetttemperatur erwartungsgemäß um rund 25 °C ab und die Freeboardtemperatur stieg um 27 °C an. Obwohl der eingestellte Sekundärluftanteil sofort erreicht wurde, dauerte es bis zu 30 Minuten bis wieder stabile Betriebszustände erreicht waren. Während der gesamten Übergangszeit sank die Teerkonzentration im Produktgas von im Schnitt $9,045 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ um 6,6 % auf $8,449 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$.

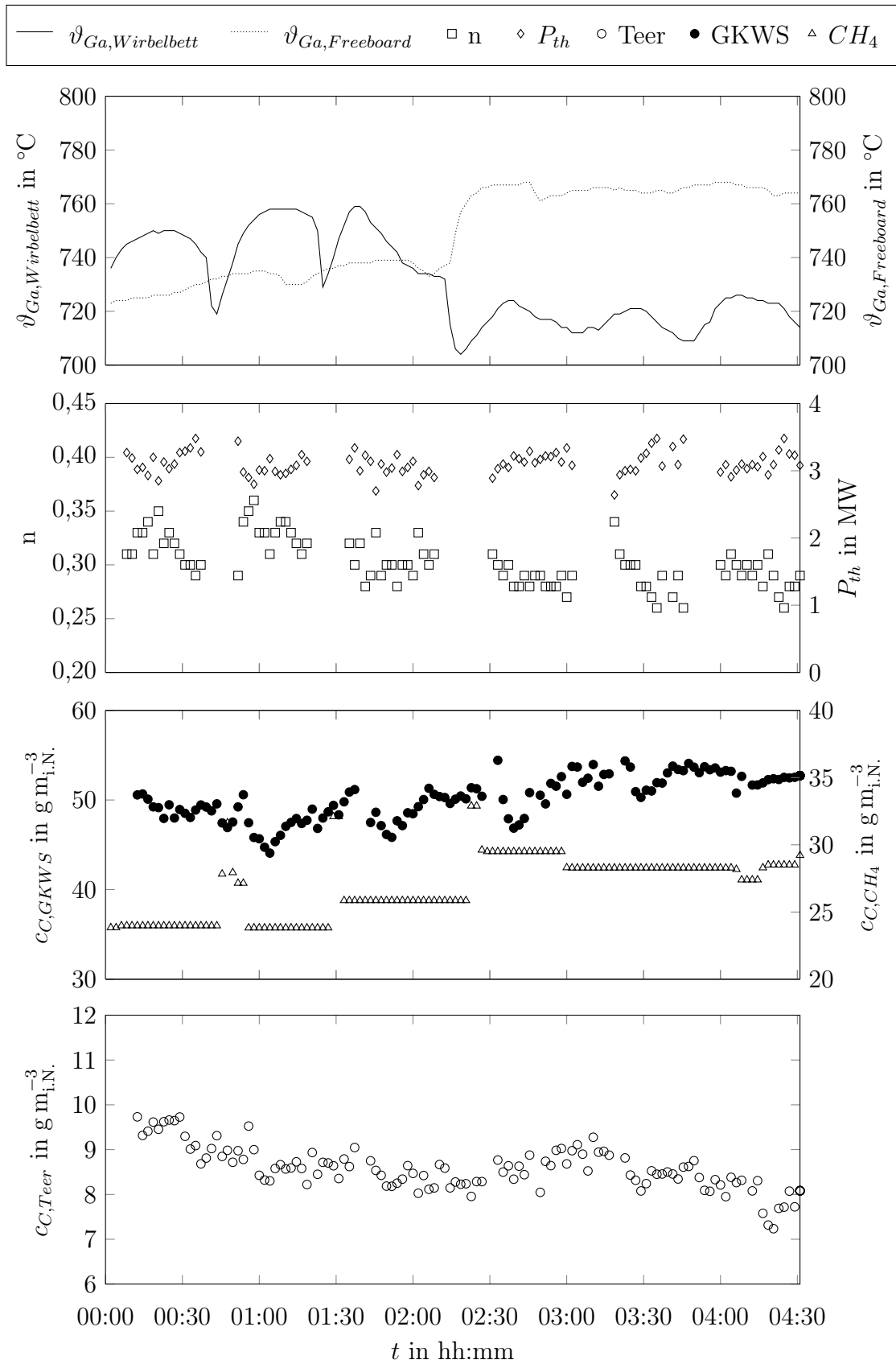


Abbildung 7.6: Betriebsverlauf des CIUDEN Wirbelschichtvergasers bei Luftstufung

Tabelle 7.6: Vergaserparameter und -zielgrößen bei der Luftstufung

Parameter	Einheit	■ nur Primärluft	□ 10 % Sekundärluft	Δ in %
Teer	$\text{g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$	9,045	8,449	-6,6
GKWS	$\text{g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$	48,434	51,368	6,1
CH ₄	$\text{g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$	24,721	28,079	13,6
H ₂	Vol.-%	10,07	9,85	-2,2
CO	Vol.-%	12,78	13,64	6,7
CO ₂	Vol.-%	22,35	21,59	-3,4
n		0,322	0,323	0,3
$\vartheta_{Ga,Wirbelbett}$	°C	747	721	-3,4
$\vartheta_{Ga,Freeboard}$	°C	728	755	3,6
P_{th}	MW	3,12	3,10	-0,6
Dosierstelle		in das Wirbelbett	in das Wirbelbett	-

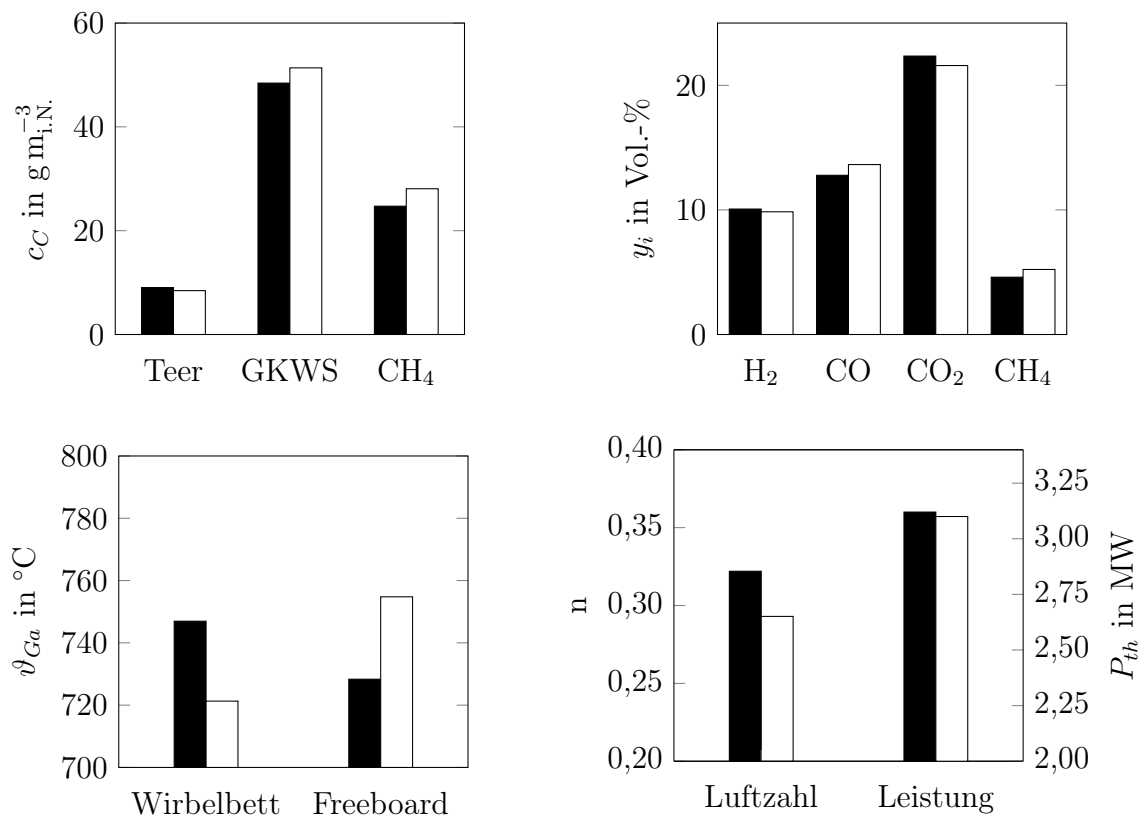


Abbildung 7.7: Vergaserparameter und -zielgrößen bei der Luftstufung

ab. Tendenziell waren, dem Verlauf in Abbildung 7.6 folgend, bei längerer Messung noch niedrigere Konzentrationen von im Schnitt rund $8 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ zu erwarten. Während die gemessene Teerkonzentration nach dem Umstellen auf den Sekundärluftbetrieb also abnahm, stiegen die Methan- und GKWS-Konzentrationen um 13,6 % bzw. 6,1 % an. Da die Kohlenstoffmonoxidkonzentration ebenfalls leicht anstieg (von 12,78 % um 6,7 % auf 13,64 %) und die Wasserstoffkonzentration mit 2,2 % nur minimal absank, konnte durch den Einsatz von Sekundärluft ein teervermindertes Produktgas mit einem deutlich höheren Heizwert (ohne den Teeranteil) erzeugt werden. Mit dem Online-Teermessverfahren konnte also nicht nur die Teerkonzentration während des dynamischen Verhaltens des Vergasungsprozesses im Übergangsbereich beim Start der Sekundärluftzugabe hoch aufgelöst aufgezeichnet werden. Es konnte darüber hinaus auch sehr schnell eine quantitative Aussage über den Einfluss der geänderten Vergaserbetriebseinstellungen auf den Teergehalt getroffen werden. Die Ergebnisse der Online-Teermessungen bei den Luftstufungsuntersuchungen zeigten zudem, dass bei größeren Änderungen bzw. Eingriffen in den Vergasungsprozess von steigenden oder sinkenden Methankonzentrationen nicht automatisch auf ebenfalls steigende oder sinkende Teerkonzentration geschlossen werden kann, wie es noch bei den Untersuchungen in Kapitel 6 zu sehen war. Dafür ist weiterhin eine entsprechend hoch aufgelöste (semikontinuierliche) Online-Teermessung notwendig, wie sie mit dem in dieser Arbeit weiterentwickelten, erprobten und in diesem Kapitel demonstrierten Messgerät vorgenommen werden kann.

7.4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Anwendung des Online-Verfahrens

Nach der Validierung des weiterentwickelten Teermessgeräts im Rahmen von Vergleichsmessungen an einem Laborwirbelschichtvergaser des IFK wurden die Vorteile des Messgeräts in diesem Kapitel an einem semiindustriellen Vergaser der CIUDEN demonstriert. Hauptziel der Demonstration war die Anwendung des Messgeräts zur - im Vergleich zu Standardteermessverfahren - vereinfachten Ermittlung optimierter Vergasungsprozessparameter mit dem Ziel einer verminderten Teerproduktion. Dabei wurde das Messgerät einerseits in einem Dauereinsatz über 8 Stunden bzw. 336 Messzyklen betrieben, um das Verhalten des Vergasers zu zeigen bzw. die Gesamtteerkonzentration des Produktgases während eines stabilen Anlagenbetriebs zu ermitteln. In einem

zweiten Schritt wurde der Einfluss der Vergaserbetriebsparameter Luftzahl (und damit verbunden auch Vergasertemperatur), Brennstoffdosierstelle, thermische Leistung und Luftstufung auf die Gesamtteerkonzentration des Produktgases untersucht. Nach den Untersuchungen konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Eine von 0,296 um 8,8 % auf 0,322 erhöhte Luftzahl hat nur eine geringe Auswirkung auf die Teer- und weiteren Kohlenwasserstoffkonzentrationen (GKWS, CH₄). Die Teerkonzentration nahm von 8,715 g_C m_{i,N}⁻³ nur um 1,4 % auf 8,591 g_C m_{i,N}⁻³ ab, die Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration von 37,445 g_C m_{i,N}⁻³ um 1,8 % auf 36,769 g_C m_{i,N}⁻³ und die Methankonzentration von 25,884 g_C m_{i,N}⁻³ um 4,5 % auf 24,721 g_C m_{i,N}⁻³. Die geringen Unterschiede werden überwiegend auf die durch die geringe Luftzahlveränderung nur um 13 °C erhöhte Vergasertemperatur zurückgeführt.
- Die Änderung der Brennstoffdosierstelle vom Bereich in das Wirbelbett in den Bereich auf das Wirbelbett hatte größere Auswirkungen auf die Teerkonzentrationen im Produktgas. So stieg die Teerkonzentration durch die Änderung von 8,591 g_C m_{i,N}⁻³ um 8,3 % auf 9,306 g_C m_{i,N}⁻³ an. Die Gesamtkohlenwasserstoff- und Methankonzentrationen stiegen dabei ebenfalls an, mit 1,3 % bzw. 2,6 % jedoch deutlich geringer.
- Durch die Erhöhung der thermischen Leistung von 2,69 MW auf 3,06 MW konnte die größte Änderung der Gesamtteerkonzentration ermittelt werden. Im entsprechenden Beispiel sank sie von 9,995 g_C m_{i,N}⁻³ um 12,8 % auf 8,715 g_C m_{i,N}⁻³ ab. Die Gesamtkohlenwasserstoff- und Methankonzentrationen sanken dabei ebenfalls, mit 9,2 % bzw. 7,2 % jedoch, ebenso wie bei der Änderung der Brennstoffdosierstelle, deutlich geringer.
- Die Stufung des Vergasungsmittels (Vergasungsluft) hatte ebenfalls einen positiven Effekt auf die Teerminimierung. So konnte die Teerkonzentration von 9,045 g_C m_{i,N}⁻³ um 6,6 % auf 8,449 g_C m_{i,N}⁻³ gesenkt werden. Die dabei - entgegen der bisherigen Trends - gleichzeitig ansteigenden Gesamtkohlenwasserstoff- und Methankonzentrationen (6,1 % bzw. 13,6 %) zeigen aber auch, dass bei der Luftstufung komplexere Änderungen im Vergasungsprozess auftreten.

Es kann an dieser Stelle zusammengefasst werden, dass alle genannten, im Rahmen der Messgerätedemonstration am CIUDEN-Wirbelschichtvergaser ermittelten Zusammenhänge mit dem Online-Teermessgerät ohne Zeitverlust direkt vor Ort und schnell

sowie ohne zusätzliche und aufwändige Probeanalyse identifiziert werden konnten. Eine schnelle und einfache Auswahl optimierter Vergaserbetriebsparameter mit dem Ziel der Minimierung der Teerkonzentration im Produktgas war somit möglich. Die Messergebnisse standen bereits während der Untersuchungen zur Verfügung und konnten direkt in die Diskussion über die weitere Versuchsplanung einfließen. Somit konnten zwei der Hauptziele der Entwicklung von Online-Teermessverfahren - und somit auch dieser Arbeit -, nämlich der Ersatz der bisher als Standard geltenden, aufwändigen nasschemischen Teeranalyse, sowie ein umfassendes *Teermonitoring* während eines Vergasungsprozesses, verwirklicht werden. Um die unterschiedlichen Teerbildungsvorgänge bei der Variation der Brennstoffdosierstelle, der thermischen Leistung und vor allem der Luftstufung wissenschaftlich genauer untersuchen zu können, ist allerdings auch eine Kenntnis der Zusammensetzung der Teere notwendig.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein in der Vergangenheit am IFK entwickeltes Online-Verfahren zur Bestimmung von Teerkonzentrationen in Vergasungsprozessen vom Stadium eines mit technischen Mängeln behafteten Prototyps bis hin zur Marktreife weiterentwickelt. Die beiden (technischen und wissenschaftlichen) Hauptziele der Weiterentwicklung im Rahmen dieser Arbeit waren:

1. Die Schaffung der Möglichkeit, das Messgerät möglichst im Dauereinsatz, mindestens jedoch mehrere Stunden bis hin zu einem Tag, und in diesem Zeitraum ohne zusätzlichen Wartungs- und Bedienungsaufwand, benutzen zu können sowie
2. die Sicherstellung einer Messgüte, die es erlaubt heute dominierende, konventionelle *Offline-Teermessverfahren* zu ersetzen.

Nach der Realisierung beider Hauptziele ist dann die Möglichkeit gegeben, die Gesamtteerkonzentration in Vergasungsprozessen ohne weitere Gasprobeaufbereitung und -analyse zu überwachen, d.h. ihren Verlauf in möglichst kleinen Zeitschritten und direkt während des Prozessbetriebs darzustellen.

8.1 Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten

Um die beiden Hauptziele der Weiterentwicklung zu erreichen, wurde zu Beginn der Arbeit auf Basis von Erfahrungen mit Vorgängermodellen und in enger Zusammenarbeit mit dem Industriepartner *Ratfish Analysensysteme GmbH* ein neuer Messgeräteprototyp gebaut. Die wesentlichen technischen Änderungen im neuen Modell waren:

- Eine komplette Umgestaltung der beheizten Analytik und dort vor allem der Gaswegerschaltung durch ein selbst entwickeltes Schieberventil anstatt pneumatisch

geregelten 2-Positions-Schaltventilen.

- Die komplette Neuentwicklung eines temperaturbeständigen FID mit dem Ziel nahezu identischer Responsefaktoren für kondensierbare Kohlenwasserstoffe.
- Die komplette Neuentwicklung einer zeitgemäßen Elektronik und Betriebs- und Auswertungssoftware.

Nach der Fertigstellung und werksseitigen Inbetriebnahme des neuen Prototyps wurde dieser auf seine grundsätzliche Genauigkeit, die Wiederholbarkeit der Messergebnisse und seine Nachweisgrenzen getestet. Zudem wurden Untersuchungen zu den Responsefaktoren verschiedener KWS und den Einflüssen unterschiedlicher Messgerätebetriebsparameter auf die Detektorgenauigkeit durchgeführt.

Die Auswahl eines optimalen Teerkondensatabscheiders zur Trennung der KWS an der Grenze der Teerdefinition (vgl. Kapitel 2.2.3) zeigte, dass nichtadsorptive Materialien nicht ausreichen, um *leichte* Teere, wie bspw. BTX, für die dem Messverfahren zugrunde liegende Differenzmessung aus dem zu analysierenden Produktgasstrom abzuscheiden. Im Verlauf dieser Untersuchungen konnten kohlenwasserstoffadsorptive Schichtsilikate in Kombination mit einem Vorabscheider aus Celluloseacetat als optimale Kondensatabscheider ermittelt werden. Dabei zeigte vor allem das Material GA1 der Firma *DURTEC GmbH* vielversprechende Ergebnisse und wurde deshalb für alle weiteren Untersuchungen ausgewählt und zudem für den weiteren Einsatz empfohlen.

Um das Messgerät und vor allem den ausgewählten Teerkondensatabscheider zu validieren, wurden Vergleichsmessungen mit dem *Tar Protocol* in einem Luft- und einem Wasserdampfvergasungsprozess mit verschiedenen Vergasungsbetriebsparametern an einer elektrisch beheizten Laborwirbelschicht am IFK durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die während der Luftvergasung ermittelten Rohwerte gut mit der GC-Analyse des *Tar Protocol* übereinstimmen. Die während der Wasserdampfvergasung ermittelten Rohwerte mussten aber um den Einfluss der Wasserstoff- und Wasserdampfkonzentration korrigiert werden, wenn nicht nur ein Trend der Teerkonzentration, sondern auch realistische absolute Werte angezeigt werden sollen.

Der abschließende Demonstrationseinsatz des Messgeräts an einem semiindustriellen Vergaser der CIUDEN zeigte, dass die beiden Hauptziele der Weiterentwicklung erreicht werden konnten. So konnte das Messgerät im Rahmen des Demonstrationseinsatzes nahezu eine Woche lang betrieben werden. Ein Kondensatabscheiderhülsenwechsel wurde dabei nur ein- bis zweimal pro Tag vorgenommen. Das dynamische Verhalten des CIUDEN-Vergasers bzw. seine Teerproduktion konnte dabei sowohl während ei-

nes stabilen Betriebspunkts, als auch nach geplant hervorgerufenen Änderungen der Vergaserbetriebseinstellungen aufgezeigt werden. Zudem standen die Messergebnisse unmittelbar zur Verfügung und konnten direkt in die Diskussion über die weitere Versuchsplanung einfließen.

8.2 Ausblick und mögliche weitere Optimierungen des Online-Messverfahrens

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit die beiden Hauptziele der Messgeräteweiterentwicklung erreicht wurden, gibt es nach wie vor eine Vielzahl an möglichen weiteren Untersuchungen, die im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Die wichtigsten dieser weiteren Untersuchungen lassen sich dabei wie folgt zusammenfassen:

- Die Verwendung einer Filterhülsenfüllung über die in dieser Arbeit maximale Messzyklenanzahl von 350 hinaus. So könnte sowohl am Testgasgenerator im Labor als auch am Laborvergaser ein Dauertest mit mehreren Hundert bzw. Tausend Messzyklen unter Verwendung nur einer Filterhülsenfüllung durchgeführt werden, um die maximale Kapazität der verschiedenen Kondensatabscheider zu ermitteln.
- Die in Kapitel 5 durchgeführten Laboruntersuchungen fanden ausschließlich mit Einzeltersubstanzen statt. Um die Ergebnisse der Vergleichsmessungen aus Kapitel 6 noch besser interpretieren zu können, kann auch ein Teergemisch aus mehreren PAS sowie ein Traggas mit Wasserstoff- und Wasserdampf verwendet werden.
- Das Messgerät kann grundsätzlich auch für die Gesamtteermessung in Kohlevergasungsprozessen verwendet werden. Da sich die Teerzusammensetzungen in Produktgasen aus der Kohlevergasung aber von denen der Biomassevergasung unterscheiden, muss eventuell ein anderer Kondensatabscheider verwendet werden.

Die in Kapitel 3 angesprochenen, in dieser Arbeit realisierten technischen Weiterentwicklungen haben zwar ausgereicht, um das Messverfahren zur Marktreife zu bringen, dennoch sind zur weiteren Optimierung des Messverfahrens noch weitere (technische) Verbesserungen möglich, die hier noch angesprochen werden sollen:

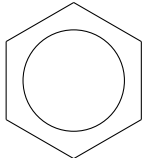
- Eine noch grundlegendere Untersuchung wert wäre die Ermittlung des Einflusses der Teersubstanzmenge in Zusammenhang mit seiner Strömungsgeschwindigkeit auf das Sättigungs- bzw. Aufnahmeverhalten und die Adsorptionsgrenzen der verschiedenen Kondensatabscheider. Dazu müsste aber ein neuer, entsprechender (auf über 300 °C beheizter) Teststand aufgebaut werden, da der technische Aufbau des Messgeräts keine ausreichend exakte Bestimmung der Gasströmungsgeschwindigkeit in den verbauten Kapillaren zulässt. Mit welchem Messgerät an diesem Teststand dann die auf dem Kondensatabscheider *durchbrechenden* Teersubstanzen ermittelt werden können, müsste aber noch entschieden werden.
- Um ein regelmäßiges (nach mehreren Stunden Betriebszeit) manuelles Wechseln der Filterhülse zu vermeiden, kann eine *Revolverlösung* angedacht werden, die nach einer bestimmten Betriebszeit die Filterhülse automatisch wechselt. Je nach verwendetem Kondensatabscheider kann dann eine zeitgleiche Regeneration des *verbrauchten* Materials erfolgen, bevor dieses erneut eingesetzt werden kann.
- Grundsätzlich haben die in dieser Arbeit verwendeten Schichtsilikate schon sehr gute Eigenschaften bei der Trennung der KWS an der Grenze der Teerdefinition gezeigt. Um die teilweise Adsorption von Benzol und Toluol aber genau an der Grenze der Teerdefinition vorzunehmen, wäre die Entwicklung eines synthetischen Abscheidematerials (bspw. ein synthetisches Molekularsieb) mit exakt diesen Trennungseigenschaften hilfreich.
- Die Ermittlung des Wasserstoff- und Wasserdampfgehalts für die notwendige Korrektur der Rohwerte muss gegenwärtig noch mit separaten Messgeräten erfolgen. Je nach Komplexität der entsprechenden Messverfahren kann ein oder können auch beide Verfahren in das Teermessgerät integriert werden.

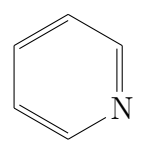
Die hier abschließend aufgezeigten Verbesserungsvorschläge können somit als Basis für eine weitere, zukünftige Entwicklung der Messtechnik dienen.

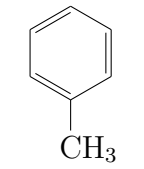
Anhang A

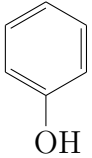
Ausgewählte Teersubstanzen und ihre chemischen Eigenschaften

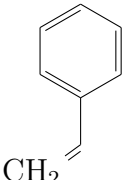
Teere aus der Vergasung bestehen, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, aus einer Vielzahl an unterschiedlichen PAS. Im Folgenden werden die am häufigsten auftretenden Teersubstanzen und ihre wichtigsten chemischen Eigenschaften aufgeführt. Die Daten sind ausschließlich [87] entnommen. Die Sortierung erfolgt auf Basis der molaren Masse \tilde{M} .

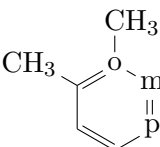
Strukturformel	Name: Benzol	Summenformel: C_6H_6
	CAS Nr.: 71-43-2	\tilde{M} : 78,11 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 6 °C	ϑ_{Siede} : 80 °C
	Aggregatzustand (20 °C): flüssig	ρ : 0,88 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: -	Klasse Evans-Milne: 3

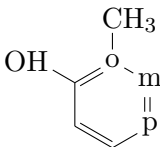
Strukturformel	Name: Pyridin	Summenformel: C_5H_5N
	CAS Nr.: 110-86-1	\tilde{M} : 79,10 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: -42 °C	ϑ_{Siede} : 115 °C
	Aggregatzustand (20 °C): flüssig	ρ : 0,98 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 2	Klasse Evans-Milne: 2

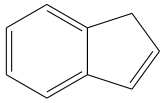
Strukturformel	Name: Toluol	Summenformel: C_7H_8
	CAS Nr.: 108-88-3	\tilde{M} : 92,14 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: -95 °C	ϑ_{Siede} : 111 °C
	Aggregatzustand (20 °C): flüssig	ρ : 0,87 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 3	Klasse Evans-Milne: 2/3

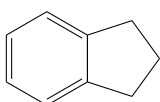
Strukturformel	Name: Phenol	Summenformel: C_6H_6O
	CAS Nr.: 108-95-2	\tilde{M} : 94,11 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 41 °C	ϑ_{Siede} : 182 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,07 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 2	Klasse Evans-Milne: 2

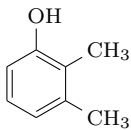
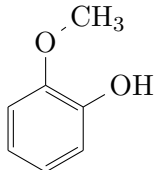
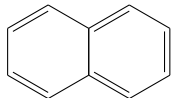
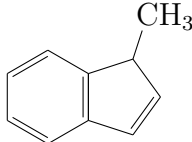
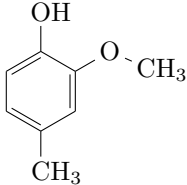
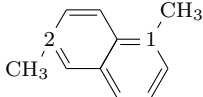
Strukturformel	Name: Styrol	Summenformel: C_8H_8
	CAS Nr.: 100-42-5	\tilde{M} : 104,15 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: -31 °C	ϑ_{Siede} : 145 °C
	Aggregatzustand (20 °C): flüssig	ρ : 0,91 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 3	Klasse Evans-Milne: 2/3

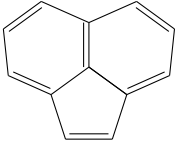
Strukturformel	Name: o-/m-/p-Xylol	Summenformel: C_8H_{10}
	CAS Nr.: 1330-20-7	\tilde{M} : 106,17 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: -25 / -48 / 13 °C	ϑ_{Siede} : 144 / 139 / 138 °C
	Aggregatzustand (20 °C): flüssig	ρ : 0,86-0,88 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 2	Klasse Evans-Milne: 2/3

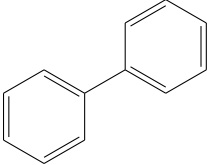
Strukturformel	Name: o-/m-/p-Kresol	Summenformel: C_7H_8O
	CAS Nr.: 1319-77-3	\tilde{M} : 108,14 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 31 / 11 / 35 °C	ϑ_{Siede} : 191 / 203 / 202 °C
	Aggr. (20 °C): fest / flüssig / fest	ρ : 1,05 / 1,03 / 1,03 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 2	Klasse Evans-Milne: 2

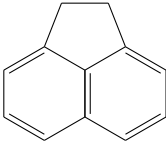
Strukturformel	Name: Inden	Summenformel: C_9H_8
	CAS Nr.: 95-13-6	\tilde{M} : 116,16 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: -2 °C	ϑ_{Siede} : 182 °C
	Aggregatzustand (20 °C): flüssig	ρ : 0,99 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 2/3

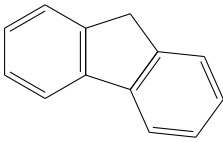
Strukturformel	Name: Indan	Summenformel: C_9H_{10}
	CAS Nr.: 496-11-7	\tilde{M} : 118,18 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: -51 °C	ϑ_{Siede} : 176 °C
	Aggregatzustand (20 °C): flüssig	ρ : 0,96 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 2/3

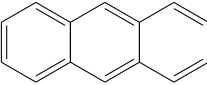
Strukturformel	Name: Xylenol (6 Isomere)	Summenformel: $C_8H_{10}O$
 2,3-Xylenol	CAS Nr.: 1300-71-6	\tilde{M} : 122,17 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 20 - 70 °C	ϑ_{Siede} : 200 - 220 °C
	Aggr. (20 °C): fest, Gem. flüssig	ρ : 1,01 - 1,02 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 2	Klasse Evans-Milne: 2
Strukturformel	Name: Guajakol	Summenformel: $C_7H_8O_2$
	CAS Nr.: 90-05-1	\tilde{M} : 124,14 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 27 - 29 °C	ϑ_{Siede} : 205 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,12 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 2	Klasse Evans-Milne: 2
Strukturformel	Name: Naphthalin	Summenformel: $C_{10}H_8$
	CAS Nr.: 91-20-3	\tilde{M} : 128,17 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 80 °C	ϑ_{Siede} : 218 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,14 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 3
Strukturformel	Name: Methylinden	Summenformel: $C_{10}H_{10}$
	CAS Nr.: 767-59-9	\tilde{M} : 130,19 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$:	ϑ_{Siede} : 199 °C
	Aggregatzustand (20 °C):	ρ : 0,99 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 2/3
Strukturformel	Name: Kreosol	Summenformel: $C_8H_{10}O_2$
	CAS Nr.: 93-51-6	\tilde{M} : 138,16 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 6 °C	ϑ_{Siede} : 221 - 222 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,09 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 2	Klasse Evans-Milne: 2
Strukturformel	Name: 1-/2-Methylnaphthalin	Summenformel: $C_{11}H_{10}$
	CAS Nr.: 90-12-0 / 91-57-6	\tilde{M} : 142,2 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: -31 / 35 °C	ϑ_{Siede} : 245 / 242 °C
	Aggr. (20 °C): flüssig / fest	ρ : 1,02 / 1,01 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 2/3

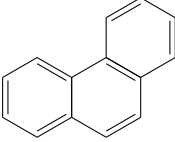
Strukturformel	Name: Acenaphthylen	Summenformel: $C_{12}H_8$
	CAS Nr.: 208-96-8	\tilde{M} : 152,18 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 78 - 82 °C	ϑ_{Siede} : 280 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 0,90 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 3

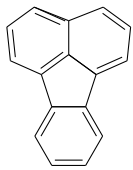
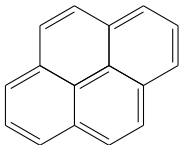
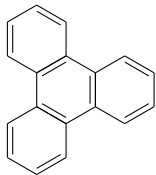
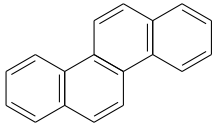
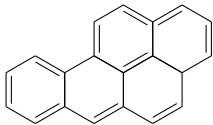
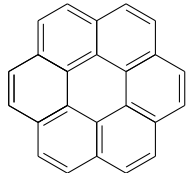
Strukturformel	Name: Biphenyl	Summenformel: $C_{12}H_{10}$
	CAS Nr.: 92-52-4	\tilde{M} : 154,21 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 69 °C	ϑ_{Siede} : 255 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,04 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 3

Strukturformel	Name: Acenaphthen	Summenformel: $C_{12}H_{10}$
	CAS Nr.: 83-32-9	\tilde{M} : 154,21 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 95 °C	ϑ_{Siede} : 278 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,15 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 3

Strukturformel	Name: Fluoren	Summenformel: $C_{13}H_{10}$
	CAS Nr.: 86-73-7	\tilde{M} : 166,22 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 116 - 117 °C	ϑ_{Siede} : 295 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,20 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 3

Strukturformel	Name: Anthracen	Summenformel: $C_{14}H_{10}$
	CAS Nr.: 120-12-7	\tilde{M} : 178,23 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 217 °C	ϑ_{Siede} : 340 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,24 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 3

Strukturformel	Name: Phenanthren	Summenformel: $C_{14}H_{10}$
	CAS Nr.: 85-01-8	\tilde{M} : 178,23 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 100 °C	ϑ_{Siede} : 340 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,18 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 3

Strukturformel	Name: Fluoranthen	Summenformel: $C_{16}H_{10}$
	CAS Nr.: 206-44-0	\tilde{M} : 202,26 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 105 - 110 °C	ϑ_{Siede} : 384 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ :
	ECN-Klasse: 4	Klasse Evans-Milne: 3
Strukturformel	Name: Pyren	Summenformel: $C_{16}H_{10}$
	CAS Nr.: 129-00-0	\tilde{M} : 202,26 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 156 °C	ϑ_{Siede} : 404 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,21 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 5	Klasse Evans-Milne: 3
Strukturformel	Name: Triphenylen	Summenformel: $C_{18}H_{12}$
	CAS Nr.: 217-59-4	\tilde{M} : 228,29 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 195 - 198 °C	ϑ_{Siede} : 438 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,30 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 5	Klasse Evans-Milne: 3
Strukturformel	Name: Chrysen	Summenformel: $C_{18}H_{12}$
	CAS Nr.: 218-01-9	\tilde{M} : 228,29 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 256 °C	ϑ_{Siede} : 448 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,27 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 5	Klasse Evans-Milne: 3
Strukturformel	Name: Benzo(a)pyren	Summenformel: $C_{20}H_{12}$
	CAS Nr.: 50-32-8	\tilde{M} : 252,32 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 177 - 178 °C	ϑ_{Siede} : 495 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ : 1,35 g cm ⁻³
	ECN-Klasse: 5	Klasse Evans-Milne: 3
Strukturformel	Name: Coronen	Summenformel: $C_{24}H_{12}$
	CAS Nr.: 191-07-1	\tilde{M} : 300,36 g mol ⁻¹
	$\vartheta_{Schmelz}$: 438 - 440 °C	ϑ_{Siede} : 525 °C
	Aggregatzustand (20 °C): fest	ρ :
	ECN-Klasse: 5	Klasse Evans-Milne: 3

Anhang B

Weitere Messtechnik, Kalibrier- und Testgase

Tabelle B.1: Auflistung der für die Durchführung der in dieser Arbeit vorgenommenen Messgeräteuntersuchungen verwendeten Kalibrier- und Testgase; die Genauigkeit der Kalibrier- und Testgaszusammensetzung wird vom Hersteller mit jeweils 2 % des Werts der Gaskonzentration angegeben. Füllgas ist jeweils Stickstoff.

KWS	Konzentration	
	in Vol.-%	in $\text{g}_\text{C} \text{m}_{\text{i.N.}}^{-3}$
Methan (CH_4)	1,04	5,592
	5,16	27,743
	9,99	53,711
	10,10	54,303
	15,03	80,809
Propan (C_3H_6)	0,3011	4,945
	0,3103	5,096
	1,005	16,505
	2,036	33,438
	2,484	40,795
	5,13	84,251

Tabelle B.2: Eingesetzte Messtechnik bzw. Messprinzipien des ABB AO 2020 und Agilent Micro GC für die Messung der permanent gasförmigen Produktgasbestandteile in Kapitel 6

y_i	Messbereich	Messprinzip
CO	0-50 Vol.-%	NDIR-Absorption
CO ₂	0-30 Vol.-%	NDIR-Absorption
CH ₄	0-20 Vol.-%	NDIR-Absorption
H ₂	0-100 Vol.-%	Wärmeleitfähigkeit
O ₂	0-25 Vol.-%	Paramagnetismus
C _x H _y	0-100 Vol.-%	GC-PPQ-Säule & Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Tabelle B.3: Auflistung der für die Durchführung der in Kapitel 6 dieser Arbeit vorgenommenen Messgeräteuntersuchungen verwendeten Kalibriergase für die *Permanentsgasmessgeräte* ABB AO 2020 und Agilent Micro GC; die Genauigkeit der Kalibrier- und Testgaszusammensetzung wird vom Hersteller mit jeweils 2 % des Werts der Gaskonzentration angegeben. Füllgas ist jeweils Stickstoff.

y_i	Konzentration
CO	10,1 Vol.-%
CO ₂	16,1 Vol.-%
CH ₄	10,1 Vol.-%
H ₂	30,3 Vol.-%
O ₂	8,07 Vol.-%
C ₂ H ₄	2,560 Vol.-%
C ₂ H ₆	1,040 Vol.-%
C ₃ H ₆	1,001 Vol.-%
C ₃ H ₈	1,054 Vol.-%
C ₄ H ₁₀	1,077 Vol.-%

Anhang C

Daten, Zahlenwerte und Beispiele

C.1 Sauerstoffeinfluss auf den FID

Der Einfluss von Sauerstoff im Messgas auf das FID-Signal wird in Kapitel 3.3.2 ausführlich erläutert. Im hier dargestellten Beispiel (GKWS-Konzentration, PS 2) verringert sich das Signal bei Verwendung von Druckluft als Traggas anstelle von reinem Stickstoff in den Laborversuchen bei der Teersubstanz Inden von $10,07 (\pm 0,34) \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$ um 32,2 % auf $6,86 (\pm 0,23) \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$. Weitere Informationen zum generellen Aufbau der Laborversuche finden sich in Kapitel 5.

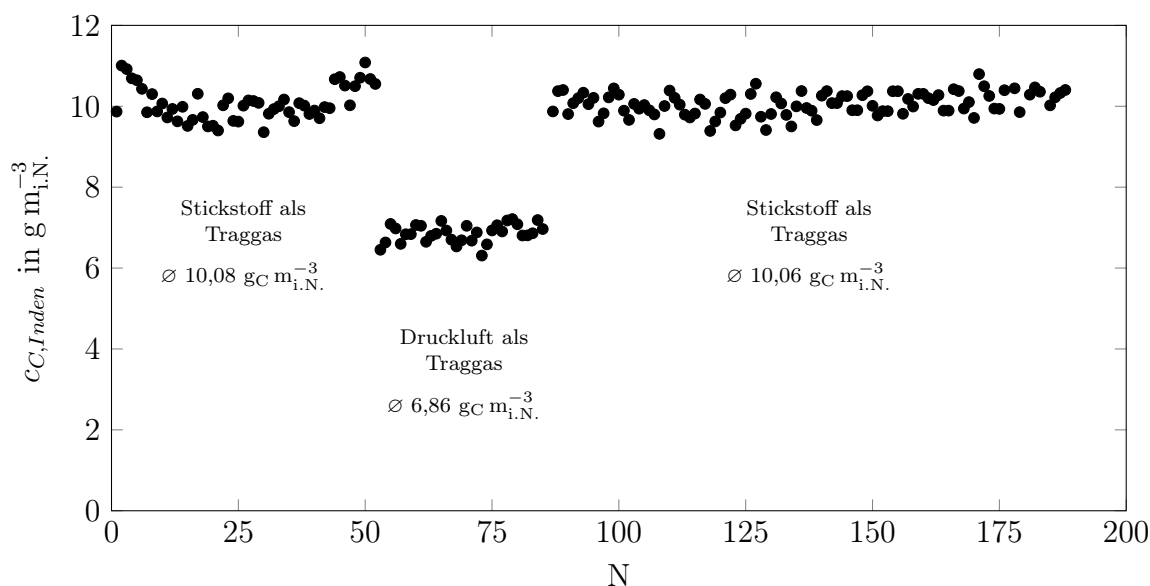


Abbildung C.1: Beispielhafte Darstellung der Verringerung des FID-Messsignals (aus Probeschleife 2) durch Sauerstoff im Messgas; verwendete Teersubstanz: Inden, gewählte Teerkonzentration: $10 \text{ g}_C \text{ m}_{i,N}^{-3}$

C.2 Zahlenwerte aus Kapitel 4

Die Tabellen in diesem Unterkapitel beinhalten die Zahlenwerte und teilweise noch zusätzliche Informationen wie Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten aus den Messreihen in Kapitel 4.

Tabelle C.1: Zahlenwerte aus den Abbildungen 4.1 und 4.2; Konzentrationen in $g_C m_{i,N}^{-3}$.

Messzyklus	PS 1	PS 2	Δ	Messzyklus	PS 1	PS 2	Δ
1	84,585	84,746	0,161	21	84,251	83,887	-0,364
2	84,550	85,119	0,569	22	84,729	84,401	-0,327
3	84,609	84,629	0,020	23	84,076	84,771	0,695
4	84,749	84,895	0,145	24	84,361	84,076	-0,285
5	84,274	84,826	0,552	25	84,342	84,425	0,083
6	84,491	84,521	0,030	26	83,586	83,731	0,145
7	84,512	84,923	0,411	27	84,393	83,690	-0,703
8	84,038	84,129	0,091	28	83,997	83,409	-0,588
9	84,613	84,691	0,078	29	83,905	83,331	-0,574
10	84,198	84,824	0,626	30	84,079	83,736	-0,343
11	84,347	84,531	0,184	31	83,692	83,167	-0,525
12	84,358	85,055	0,697	32	84,172	83,635	-0,537
13	83,929	84,680	0,751	33	84,130	83,566	-0,564
14	84,525	84,854	0,329	34	84,163	83,472	-0,691
15	84,094	84,725	0,631	35	84,435	84,005	-0,430
16	84,208	84,501	0,293	36	84,072	83,650	-0,422
17	84,450	84,532	0,082	37	84,141	83,618	-0,523
18	84,116	84,318	0,203	38	83,890	84,277	0,387
19	84,526	84,722	0,195	39	83,957	84,123	0,166
20	84,332	84,206	-0,126	40	84,099	83,739	-0,359
				Mittelwert	84,251	84,251	0,000
				Standardabweichung σ	0,271	0,542	0,437
				Variationskoeffizient	0,32 %	0,64 %	-

Tabelle C.2: Zahlenwerte aus Abbildung 4.3 (gr. Messb.); Konzentrationen in $\text{mg}_C \text{m}_{i,N}^{-3}$.

Mess- zyklus	Vol.-% $\text{mg}_C \text{m}_{i,N}^{-3}$	Propan (C_3H_8)			Methan (CH_4)		
		5,13 84.251	2,484 40.795	0,3011 4.945	15,03 80.809	10,10 54.303	1,04 5.592
1		161	-202	-430	-22	-109	-400
2		569	-522	-703	-339	-472	-540
3		20	-183	673	374	-268	772
4		145	-16	-458	388	119	-475
5		552	-481	20	-147	-288	103
6		30	180	371	-81	290	503
7		411	-178	-744	-11	270	-514
8		91	-54	454	560	-276	743
9		78	218	-299	440	243	-182
10		626	-273	-394	494	-142	-200
11		184	620	674	442	249	691
12		697	-42	-663	115	-62	-633
13		751	-177	471	-226	-295	563
14		329	389	6	510	428	-29
15		631	-369	-486	650	-467	-444
16		293	345	701	310	-181	767
17		82	461	-593	568	-102	-571
18		203	102	143	346	-420	261
19		195	616	288	390	100	241
20		-126	-171	-492	-582	-286	-484
21		-364	47	807	-721	-173	756
22		-327	245	-483	122	336	-625
23		695	-181	13	-476	-240	-64
24		-285	126	582	318	126	312
25		83	-221	-583	-152	33	-784
26		145	-78	804	150	131	655
27		-703	422	-151	203	-62	-353
28		-588	-314	-252	-424	-53	-231
29		-574	203	748	-186	50	614
30		-343	-117	-689	-200	27	-679
31		-525	-190	402	-573	-290	409

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Mess- zyklus	Vol.-% $\text{mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$	Propan (C_3H_8)			Methan (CH_4)		
		5,13	2,484	0,3011	15,03	10,10	1,04
		84.251	40.795	4.945	80.809	54.303	5.592
32		-537	338	-42	-70	700	-89
33		-564	-285	-485	-234	90	-427
34		-691	406	745	-451	524	756
35		-430	17	-607	-226	97	-696
36		-422	-178	169	-283	-112	243
37		-523	10	284	-412	-23	156
38		387	-341	-603	-69	-203	-607
39		166	-249	700	-460	143	731
40		-359	-127	-326	-56	459	-650
Mittelwert		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Standardabweichung σ		437	293	525	375	276	532

Tabelle C.3: Zahlenwerte aus Abbildung 4.3; Konzentrationen in $\text{mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$.

Mess- zyklus	Vol.-% $\text{mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$	mittlerer Messbereich				kleiner Messbereich	
		C_3H_8		CH_4		C_3H_8	CH_4
		2,484	0,3011	10,10	1,04	0,3011	1,04
		40.795	4.945	54.303	5.592	4.945	5.592
1		-94	51	-214	97	11	-27
2		-10	-200	-630	268	28	-31
3		-93	196	-89	7	28	-43
4		553	-390	-39	-138	-53	68
5		194	182	-186	452	66	-22
6		-18	-157	94	-150	-19	113
7		-12	-254	119	177	13	52
8		517	276	87	133	58	-71
9		254	-255	91	-331	-41	21
10		-64	120	-28	240	97	32
11		-28	-3	348	-156	4	-36
12		-153	-368	170	38	28	103
13		-291	290	504	177	57	3
14		-152	-208	457	-339	-28	-28

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Mess- zyklus	Vol.-% $\text{mg}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$	mittlerer Messbereich				kleiner Messbereich	
		C_3H_8		CH_4		C_3H_8	CH_4
		2,484 40.795	0,3011 4.945	10,10 54.303	1,04 5.592	0,3011 4.945	1,04 5.592
15		84	100	448	284	60	64
16		55	201	261	-125	-2	-62
17		185	-327	-287	-62	-42	30
18		31	264	-272	359	46	1
19		34	-177	193	-382	-91	-24
20		-29	-72	314	192	-28	61
21		-137	279	83	-76	-46	-33
22		87	-309	168	-188	-132	19
23		-157	249	142	324	13	3
24		-200	-41	33	-283	-69	-74
25		-59	-115	-30	92	-37	40
26		-277	364	-124	29	-20	-58
27		-72	-248	-40	-346	-97	-8
28		-170	175	-389	310	77	0
29		-139	35	189	-252	-14	-75
30		-137	-178	-60	-11	47	51
31		-173	323	-287	191	63	-41
32		-87	-177	12	-373	-3	-6
33		-32	16	-92	266	28	33
34		-196	210	141	-186	-16	-89
35		-159	-261	-99	-75	-52	50
36		269	333	-178	302	47	-31
37		148	-65	73	-300	-31	6
38		147	67	-346	245	53	55
39		165	321	-389	-115	39	-69
40		121	-195	-359	-199	-30	-4
	Mittelwert	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Standardabweichung σ	188	229	254	239	52	50

Tabelle C.4: Zahlenwerte aus Abbildung 4.4; Variationskoeffizienten in %

Propan in $\text{g}_C \text{m}_{i.N.}^{-3}$	Variationskoeffizient		Methan in $\text{g}_C \text{m}_{i.N.}^{-3}$	Variationskoeffizient	
	PS 1	PS 2		PS 1	PS 2
84,251	0,34	0,67	80,809	0,65	0,90
40,795	0,80	0,68	54,303	0,62	0,67
33,438	0,77	2,38	53,711	0,65	0,60
16,505	1,02	0,96	27,743	0,73	0,77
5,096	4,08	2,72	5,592	10,27	3,85
4,945	11,4	4,37			

Tabelle C.5: Zahlenwerte aus Abbildung 4.5

Propan in $\text{g}_C \text{m}_{i.N.}^{-3}$	Responsefaktor		Methan in $\text{g}_C \text{m}_{i.N.}^{-3}$	Responsefaktor	
	PS 1	PS 2		PS 1	PS 2
84,251	1,00	1,00	80,809	0,82	0,76
40,795	0,97	1,00	54,303	0,85	0,85
33,438	0,97	0,99	53,711	0,89	0,88
16,505	0,93	0,97	27,743	0,91	0,93
5,096	0,71	0,83	5,592	0,51	0,85
4,945	0,50	0,85			

Tabelle C.6: Zahlenwerte aus Abbildung 4.6

Wasserstoffdruck in mbar	Brennluftdruck in mbar						
	425	450	475	500	525	550	
200	1,06	1,11	1,19	1,26	1,3	1,32	
225	1,00	1,06	1,15	1,22	1,27	1,30	
250	0,94	0,99	1,07	1,14	1,21	1,24	
275	0,86	0,92	1,00	1,07	1,14	1,18	
300	0,79	0,84	0,93	1,00	1,06	1,11	
325	0,70	0,78	0,86	0,92	0,98	1,01	
350	0,63	0,70	0,77	0,84	0,89	0,93	
375	0,56	0,61	0,68	0,75	0,80	0,83	
400	0,49	0,54	0,60	0,66	0,71	0,76	

Tabelle C.7: Zahlenwerte aus Abbildung 4.7

Traggasdruck N₂ in mbar	PS 1	PS 2	Δ
207	0,54	0,62	1,08
222	0,55	0,71	1,16
227	0,60	0,74	1,14
240	0,75	0,77	1,02
249	0,73	0,84	1,11
262	0,80	0,90	1,10
278	0,81	0,95	1,14
281	0,97	0,99	1,02
297	0,91	1,05	1,14
309	1,12	1,10	0,98
358	1,33	1,41	1,08

Tabelle C.8: Zahlenwerte aus Abbildung 4.8

Differenzdruck in mbar	PS	Bypass	PS 1	PS 2	Δ
-10	-25	-15	1,00	0,82	0,83
-10	-20	-10	0,97	0,57	0,61
-10	-15	-5	0,97	0,35	0,38
-15	-25	-10	1,00	1,00	1,00
-15	-35	-20	0,97	0,98	1,00
-15	-15	0	0,97	0,67	0,70
-20	-25	-5	1,00	1,01	1,01
-25	-35	-10	1,00	1,02	1,02
-25	-25	-0	1,00	1,01	1,02
-25	-45	-20	0,98	0,99	1,01
-35	-35	-0	0,98	1,00	1,03
-35	-45	-10	0,98	1,00	1,02
-45	-45	-0	0,98	1,00	1,03

Tabelle C.9: Zahlenwerte aus Abbildung 4.9

Ladezeit in s	PS 1	PS 2	Δ
10	0,98	0,07	0,10
15	0,97	0,27	0,30
20	0,97	0,77	0,80

C.3 In Kapitel 5 getestete Teerkondensatabscheider

Tabelle C.10: Hauptelemente der in der experimentellen Vorauswahl in Kapitel 5 verwendeten Silikate/Tonmineralien; alle Angaben in Ma.-%, bestimmt nach DIN EN ISO 16967 [45]

Hauptelemente	<i>DURTEC GmbH</i>				<i>Zeolith GmbH</i>		
	GA1	GA2	MBC100	MBC500	A	B	C
Al ₂ O ₃	16,0	27,1	12,7	12,0	12,3	15,7	13,4
BaO	0,102	0,065	0,029	0,085	0,085	0,044	0,036
CaO	1,85	1,47	0,444	3,71	3,10	4,57	5,05
Fe ₂ O ₃	1,62	21,0	6,22	1,64	1,64	3,75	3,47
K ₂ O	1,15	0,046	2,32	2,28	3,08	6,72	1,61
MgO	2,34	0,842	1,14	0,839	0,409	0,729	1,38
MnO ₂	0,076	0,391	0,033	0,026	0,024	0,150	0,082
Na ₂ O	2,36	0,089	0,798	0,530	0,734	1,01	1,25
P ₂ O ₅	0,031	0,678	0,085	0,045	0,033	0,139	0,123
SO ₃	0,603	0,111	1,69	0,021	0,041	0,020	0,048
SiO ₂	59,9	39,6	61,1	62,4	63,6	53,8	58,3
SrO ₂	0,025	0,017	0,018	0,078	0,045	0,042	0,066
TiO ₂	0,111	3,31	0,872	0,217	0,206	0,465	0,535

Tabelle C.11: Im Rahmen des Basisversuchs in Kapitel 5.3.1 und für die weiteren Testreihen in Kapitel 5 untersuchte Teerkondensatabscheider

Material	Korngröße	Materialmenge*
gesinterte Bronze		3 Elemente (Höhe: je 10 mm, Ø6 mm)
Celluloseacetat		2 Elemente (Höhe: je 15 mm, Ø6 mm)
Glasperlen	0,3-0,4 mm	ca. 2.000 mg
Glaswolle		ca. 250 mg
Quarzwatte		ca. 200 mg
GA1	0,3-0,4 mm	ca. 750 mg
GA2	0,3-0,4 mm	ca. 620 mg
MBC100	0,3-0,4 mm	ca. 770 mg
MBC500	0,3-0,4 mm	ca. 760 mg
Zeolith A	0,3-0,4 mm	ca. 625 mg
Zeolith B	0,3-0,4 mm	ca. 690 mg
Zeolith C	0,3-0,4 mm	ca. 650 mg

* Die Abweichungen der Menge der pulverförmigen Abscheidematerialien lag bei allen Filterhülsenfüllungen bei max. ± 20 mg.

C.4 Brennstoffanalyse aus den experimentellen Untersuchungen in Kapitel 5.3.2 und 6

Tabelle C.12: Brennstoffanalyse der in Kapitel 5.3.2 und 6 eingesetzten, zertifizierten PELLOX[®] Holzpellets; bestimmt nach DIN EN 14780 [43], DIN EN 14774 [41], DIN EN 15148 [39], DIN EN 14775 [44], DIN EN 14918 [40] und DIN EN 15104 [42]

Kurzanalyse	Einheit	Anteil	Elementaranalyse	Einheit	Anteil
Wasser	Ma.-% _{i.R.}	4,69	C	Ma.-% _{waf}	50,38
Flüchtige	Ma.-% _{waf}	81,48	H	Ma.-% _{waf}	7,80
Fixed-C*	Ma.-% _{waf}	18,52	N	Ma.-% _{waf}	n.b.
Asche	Ma.-% _{wf}	0,46	S	Ma.-% _{waf}	n.b.
H _u	MJ kg _{i.R.} ⁻¹	17,092	Cl	Ma.-% _{waf}	n.b.
			O*	Ma.-% _{waf}	41,82

* Berechnet aus der Differenz zur Gesamtsumme 100 Ma.-%_{waf}.

C.5 Zahlenwerte und weitere Ergebnisse aus Kapitel 6

Tabelle C.13: Mittelwerte der Luftzahl und gemessenen Kohlenwasserstoffgruppen aus Abbildung 6.2

Parameter	Einheit	Mittelwert
n		0,30
$c_{C,GKWS,roh}$	g m _{i.N.} ⁻³	33,754
c_{C,C_1-C_4}	g m _{i.N.} ⁻³	29,302
$c_{C,Teer,roh}$	g m _{i.N.} ⁻³	7,828
$c_{C,Teer,korrigiert}$	g m _{i.N.} ⁻³	8,861

Tabelle C.14: Die durch die nasschemischen Vergleichsmessungen in Kapitel 6.2.2 ermittelten einzelnen Teersubstanzen und ihre Konzentrationen in gC m^{-3} .

Teersubstanz	Vergaserbetriebspunkt (θ_{Ca} in $^{\circ}\text{C}$) und Nummer der Teermessung														
	700 (1)	700 (2)	700 (3)	750 (1)	750 (2)	750 (3)	800 (1)	800 (2)	800 (3)	850 (1)	850 (2)	850 (3)	900 (1)	900 (2)	900 (3)
Benzol	4,960	4,373	4,275	6,159	6,106	6,116	7,762	7,774	7,292	6,972	7,163	6,982	5,448	5,890	5,546
Pyridin	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Phenol	2,748	2,553	2,443	1,584	1,513	1,563	0,302	0,324	0,317	0,019	0,019	0,016	0,013	0,012	0,012
Kresol	2,304	2,133	1,992	0,433	0,404	0,423	0,026	0,027	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Xylenol	1,054	0,954	0,876	0,198	0,185	0,195	0,029	0,022	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Toluol	2,860	2,552	2,483	2,371	2,328	2,364	1,360	1,401	1,323	0,407	0,416	0,401	0,072	0,074	0,075
Xylol	1,684	1,476	1,459	0,555	1,233	1,251	0,654	0,681	0,652	0,184	0,202	0,674	0,062	0,068	0,067
Indan	0,021	0,019	0,018	0,013	0,013	0,013	0,005	0,005	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Inden	1,222	1,113	1,086	1,381	1,367	1,437	0,746	0,795	0,763	0,300	0,314	0,308	0,100	0,103	0,107
Naphthalin	1,196	1,065	1,034	1,715	1,649	1,680	2,416	2,397	2,234	1,879	1,944	1,905	1,453	1,587	1,492
Methylnaphthalin	0,928	0,819	0,793	0,663	0,626	0,639	0,336	0,344	0,323	0,076	0,078	0,075	0,023	0,025	0,023
Biphenyl	0,091	0,080	0,076	0,119	0,111	0,114	0,157	0,154	0,140	0,084	0,085	0,084	0,041	0,044	0,043
Acetnaphylen	0,402	0,362	0,346	0,560	0,534	0,558	0,588	0,598	0,563	0,402	0,431	0,427	0,363	0,401	0,386
Acennaphthen	0,052	0,049	0,047	0,039	0,037	0,040	0,016	0,015	0,016	0,007	0,009	0,008	0,000	0,005	0,000
Fluoren	0,130	0,122	0,116	0,206	0,199	0,211	0,205	0,216	0,197	0,113	0,116	0,113	0,050	0,052	0,051
Phenanthren	0,235	0,212	0,201	0,340	0,316	0,331	0,466	0,466	0,425	0,370	0,399	0,385	0,302	0,347	0,326
Anthracen	0,133	0,119	0,115	0,170	0,150	0,158	0,190	0,196	0,180	0,110	0,123	0,113	0,078	0,091	0,083
Fluoranthren	0,079	0,076	0,067	0,120	0,112	0,115	0,181	0,180	0,165	0,154	0,168	0,163	0,169	0,197	0,181
Pyren	0,083	0,072	0,068	0,124	0,116	0,122	0,175	0,177	0,165	0,132	0,140	0,133	0,143	0,163	0,148
Gesamt (ohne Benzol)	15,222	13,776	13,222	10,591	10,892	11,213	7,852	7,995	7,517	4,239	4,442	4,805	2,870	3,170	2,993

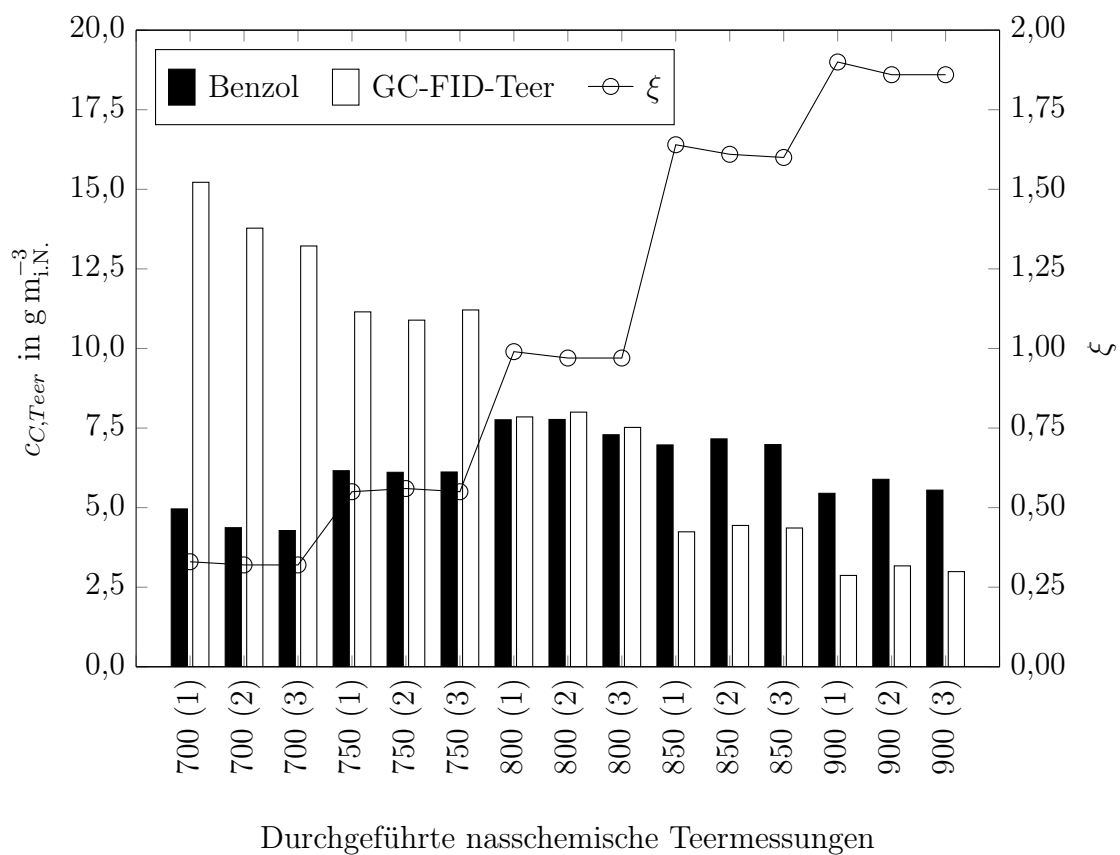


Abbildung C.2: Verhältnis von Benzol zu GC-FID-Teer bei den Luftvergasungsvergleichsmessungen

Tabelle C.15: Zahlenwerte aus Abbildung 6.3

n	online		GC-FID		gravimetrisch		online		online		online	
	roh	korrigiert	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	zu GC-FID	zu gravimetrisch	zu GC-FID	zu gravimetrisch	zu GC-FID	zu gravimetrisch
	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$	$\text{gC m}_{i,N}^{-3}$					%	%
0,188	14,558	17,388	15,222	24,431	24,431	24,431	-4	14	-40	-29		
0,195	13,704	16,313	13,776	21,342	21,342	21,342	-1	18	-36	-24		
0,204	11,753	14,099	13,222	18,690	18,690	18,690	-11	7	-37	-25		
0,239	9,796	11,301	11,145	10,304	10,304	10,304	-12	1	-5	10		
0,245	8,982	10,374	10,892	9,357	9,357	9,357	-18	-5	-4	11		
0,241	9,755	11,329	11,213	10,238	10,238	10,238	-13	1	-5	11		
0,294	8,226	9,326	7,852	5,898	5,898	5,898	5	19	39	58		
0,290	8,039	9,130	7,995	5,490	5,490	5,490	1	14	46	66		
0,304	7,372	8,319	7,517	5,498	5,498	5,498	-2	11	34	51		
0,353	4,662	5,276	4,239	2,578	2,578	2,578	10	24	81	105		
0,343	4,667	5,275	4,442	3,279	3,279	3,279	5	19	42	61		
0,351	4,090	4,600	4,356	2,723	2,723	2,723	-6	6	50	69		
0,405	4,474	5,030	2,870	2,527	2,527	2,527	56	75	77	99		
0,392	4,651	5,258	3,170	2,524	2,524	2,524	47	66	84	108		
0,396	4,272	4,786	2,993	2,644	2,644	2,644	43	60	62	81		

Tabelle C.16: Zahlenwerte aus Abbildung 6.4

CH_4	online	online korrigiert	GC-FID	$\text{C}_2\text{-C}_4$	GKWS
$\text{g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$	$\text{g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$	$\text{g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$	$\text{g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$	$\text{g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$	$\text{g}_C \text{ m}_{i.N.}^{-3}$
26,244	14,558	17,388	15,222	24,424	53,483
24,807	13,704	16,313	13,776	22,162	49,179
25,135	11,753	14,099	13,222	22,115	44,900
21,967	9,796	11,301	11,145	19,257	44,367
21,803	8,982	10,374	10,892	18,823	41,556
22,219	9,755	11,329	11,213	18,867	41,402
18,301	8,226	9,326	7,852	12,000	34,214
18,71	8,039	9,130	7,995	10,961	34,376
18,186	7,372	8,319	7,517	11,744	32,635
14,846	4,662	5,276	4,239	7,320	21,672
15,484	4,667	5,275	4,442	7,874	21,578
15,945	4,090	4,600	4,356	7,235	19,919
11,517	4,474	5,030	2,870	3,177	15,545
12,537	4,651	5,258	3,170	3,466	16,069
11,884	4,272	4,786	2,993	3,586	14,810

Tabelle C.17: Mittelwerte des S/C-Verhältnisses und der gemessenen Kohlenwasserstoffgruppen aus Abbildung 6.5

Parameter	Einheit	Mittelwert
$X_{S/C}$		1,43
$c_{C,GKWS,roh}$	$\text{g m}_{i.N.}^{-3}$	31,859
$c_{C,GKWS,korrigiert}$	$\text{g m}_{i.N.}^{-3}$	57,387
c_{C,C_1-C_4}	$\text{g m}_{i.N.}^{-3}$	52,363
$c_{C,Teer,roh}$	$\text{g m}_{i.N.}^{-3}$	5,098
$c_{C,Teer,korrigiert}$	$\text{g m}_{i.N.}^{-3}$	9,188

Tabelle C.18: Die durch die nasschemischen Vergleichsmessungen in Kapitel 6.3.2 ermittelten einzelnen Teersubstanzen und ihre Konzentrationen in $\text{gC m}^{-3}_{\text{i,N}}$.

Teersubstanz	Vergaserbetriebspunkt (ϑ_{G_a} in $^{\circ}\text{C}$) und Nummer der Teermessung								
	750 (1)	750 (2)	750 (3)	800 (1)	800 (2)	800 (3)	850 (1)	850 (2)	850 (3)
<i>Benzol</i>	8,827	8,461	8,387	10,633	9,742	8,223	9,764	8,352	6,469
Pyridin	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Phenol	3,370	2,852	2,491	1,102	0,879	0,600	0,095	0,076	0,035
Kresol	1,230	1,032	0,205	0,160	0,112	0,078	0,000	0,000	0,000
Xylenol	0,391	0,356	0,351	0,105	0,087	0,072	0,033	0,032	0,000
Toluol	3,488	3,261	3,178	2,203	1,955	1,560	0,571	0,412	0,266
Xylol	0,382	0,348	0,334	0,126	0,108	0,082	0,012	0,008	0,005
Indan	0,022	0,018	0,019	0,009	0,009	0,009	0,003	0,005	0,006
Inden	2,080	1,893	1,799	1,494	1,325	1,019	0,608	0,464	0,307
Naphthalin	2,699	2,502	2,382	3,252	2,893	2,219	2,621	2,003	1,432
Methylnaphthalin	1,007	0,895	0,839	0,494	0,425	0,306	0,091	0,063	0,009
Biphenyl	0,221	0,205	0,195	0,209	0,172	0,129	0,089	0,058	0,039
Acetnaphthylen	0,995	0,889	0,820	0,939	0,815	0,585	0,522	0,332	0,191
Acennaphthen	0,075	0,080	0,085	0,042	0,050	0,059	0,032	0,069	0,076
Fluoren	0,372	0,342	0,323	0,418	0,363	0,267	0,233	0,170	0,100
Phenanthren	0,518	0,462	0,429	0,588	0,501	0,353	0,438	0,299	0,197
Anthracen	0,299	0,253	0,237	0,282	0,238	0,162	0,160	0,110	0,076
Fluoranthren	0,249	0,230	0,214	0,306	0,253	0,180	0,227	0,150	0,098
Pyren	0,193	0,177	0,161	0,236	0,185	0,128	0,173	0,105	0,068
Gesamt (ohne Benzol)	17,590	15,794	14,063	11,965	10,370	7,810	5,908	4,357	2,906

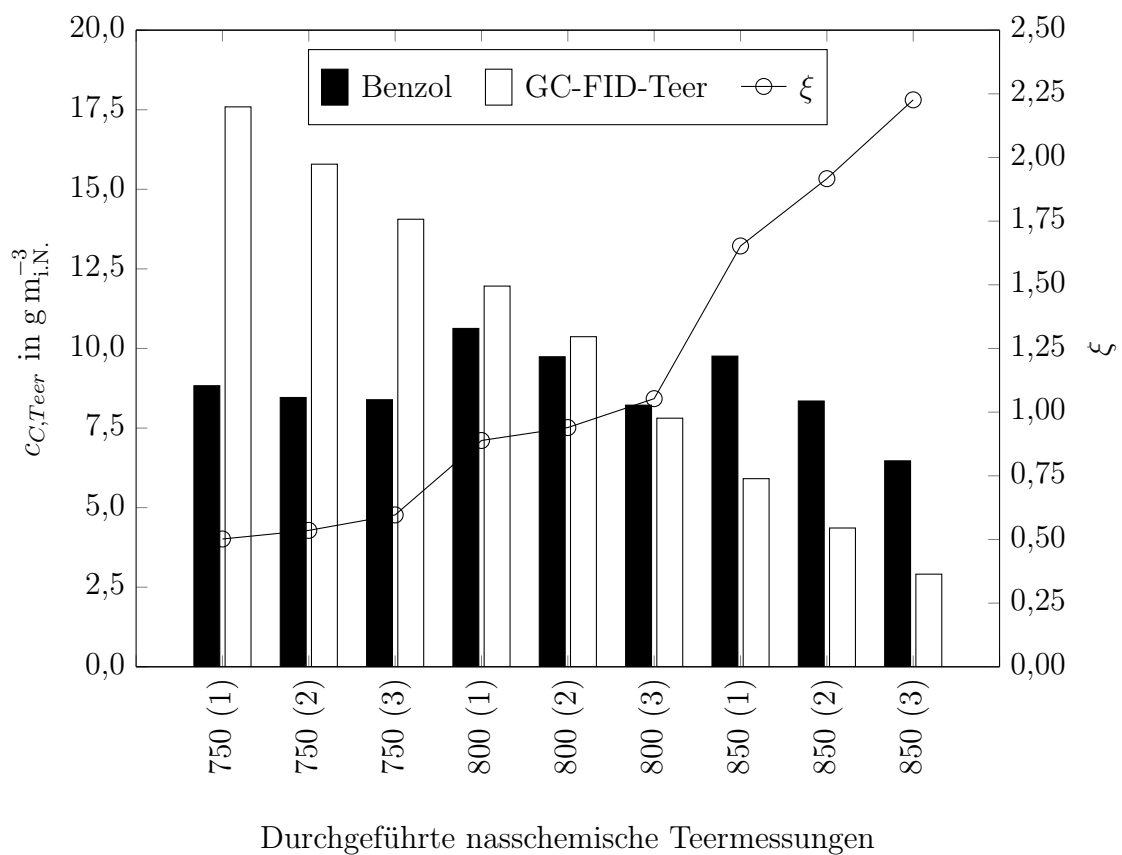


Abbildung C.3: Verhältnis von Benzol zu GC-FID-Teer bei den Wasserdampfvergä-
 sungsvergleichsmessungen

Tabelle C.19: Zahlenwerte aus Abbildung 6.6

$X_{s/C}$	online		GC-FID		gravimetrisch		online		online		%
	roh	korrigiert	GC $m_{i,N}^{-3}$	GC $m_{i,N}^{-3}$	GC $m_{i,N}^{-3}$	GC $m_{i,N}^{-3}$	zu GC-FID	zu gravimetrisch	korrigiert	korrigiert	
1,252	7,050	13,542	17,590	17,415	-60	-23	-60	-22	-60	-2	-22
1,229	7,423	14,083	15,794	14,406	-53	-11	-48	-2	-48	-2	-2
1,253	7,592	13,953	14,063	13,388	-46	-1	-43	4	-43	4	4
1,363	6,089	11,174	11,965	9,846	-49	-7	-38	13	-38	13	13
1,403	5,132	9,233	10,37	7,131	-51	-11	-28	29	-28	29	29
1,39	4,061	7,239	7,810	5,014	-48	-7	-19	44	-19	44	44
1,659	3,036	5,657	5,908	4,285	-49	-4	-29	32	-29	32	32
1,682	2,441	4,454	4,357	2,361	-44	2	3	89	3	89	89
1,662	2,153	3,909	2,906	1,433	-26	35	50	173	50	173	173

Tabelle C.20: Zahlenwerte aus Abbildung 6.7

CH_4	online	online korrigiert	GC-FID	$\text{C}_2\text{-C}_4$	GKWS	GKWS korrigiert
$\text{gC m}_i\text{-N.}^{-3}$	$\text{gC m}_i\text{-N.}^{-3}$	$\text{gC m}_i\text{-N.}^{-3}$	$\text{gC m}_i\text{-N.}^{-3}$	$\text{gC m}_i\text{-N.}^{-3}$	$\text{gC m}_i\text{-N.}^{-3}$	$\text{gC m}_i\text{-N.}^{-3}$
37,545	7,050	13,542	17,590	27,245	42,919	82,434
37,090	7,423	14,083	15,794	25,506	43,135	81,837
36,425	7,592	13,953	14,063	24,222	41,693	76,622
34,954	6,089	11,174	11,965	19,420	35,868	65,825
34,252	5,132	9,233	10,370	18,956	31,895	57,384
32,260	4,061	7,239	7,810	16,319	27,822	49,602
28,288	3,036	5,657	5,908	10,263	22,834	42,543
26,992	2,441	4,454	4,357	9,647	20,365	37,155
26,555	2,153	3,909	2,906	9,839	20,132	36,552

C.6 Brennstoff- und Bettmaterialanalyse aus den experimentellen Untersuchungen in Kapitel 7

Tabelle C.21: Brennstoffanalyse der in Kapitel 7 eingesetzten Holzhackschnitzel

Kurzanalyse	Einheit	Anteil	Elementaranalyse	Einheit	Anteil
Wasser	Ma.-% _{i.R.}	20,00 *	C	Ma.-% _{waf}	50,38
Asche	Ma.-% _{wf}	0,46	H	Ma.-% _{waf}	7,80
			N	Ma.-% _{waf}	n.b.
			S	Ma.-% _{waf}	n.b.
			O**	Ma.-% _{waf}	41,82

Analysedaten von CIUDEN

* Durchschnittswert verschiedener Brennstoffchargen über die gesamte Versuchswoche hinweg.

** Berechnet aus der Differenz zur Gesamtsumme 100 Ma.-%_{waf}.

Tabelle C.22: Zusammensetzung des in Kapitel 7 eingesetzten Bettmaterials

Hauptelemente	Einheit	Anteil	Hauptelemente	Einheit	Anteil
SiO ₂	Ma.-%	53,39	MgO	Ma.-%	7,90
Al ₂ O ₃	Ma.-%	13,61	Na ₂ O	Ma.-%	3,49
Fe ₂ O ₃	Ma.-%	9,15	K ₂ O	Ma.-%	0,48
CaO	Ma.-%	11,15	SO ₃	Ma.-%	-

Analysedaten von CIUDEN

Anhang D

Messgerät, Messgerätefirmware und Betriebssoftware (GUI)



Abbildung D.1: Frontansicht des in der Arbeit weiterentwickelten und für die experimentellen Untersuchungen der Arbeit verwendeten Messgeräts (Prototyp) mit externem, berührungsempfindlichem Eingabegerät (Industrie Tablet) mit aktiver Betriebs- und Auswertesoftware

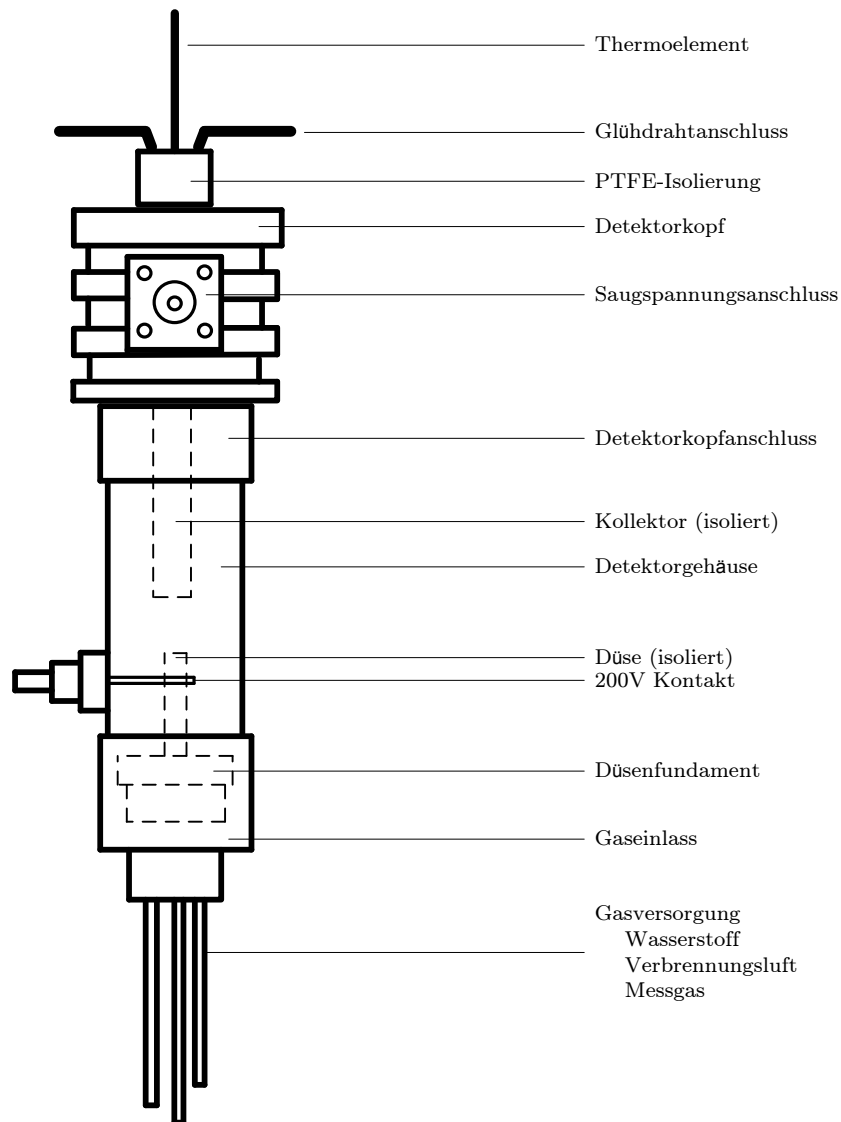


Abbildung D.2: Vereinfachte Skizze des im Messgerät verbauten Flammenionisationsdetektors



Abbildung D.3: Foto des im Messgerät verbauten Flammenionisationsdetektors

Das Teermessgerät verfügt auf der Frontseite über einen eingebauten Touchpanel, mit dem sich die wichtigsten Betriebseinstellungen anzeigen und einige Hardwareeinstellungen vornehmen lassen. Auch das Zünden des FID ist damit möglich. Abbildung D.4 zeigt die Struktur der zugrunde liegenden Software als Baumdiagramm. Screenshots der verschiedenen Oberflächen des Touchpanel sind in den Abbildungen D.5 und D.6 dargestellt. Dabei können im oberen Teil jeder Menüseite u.a. die Anzeige einer aktiven Netzwerkverbindung, eines aktiven USB-Sticks, einer aufgetretenen Fehler- bzw. Warnmeldung, des Betriebszustands (an/aus) des FID und die Uhrzeit abgelesen werden.

Screenshots der Betriebs- und Auswertesoftware des externen Eingabegeräts finden sich darüber hinaus in den Abbildungen D.7 bis D.13. Die Verwendung der Betriebs- und Auswertesoftware auf einem externen Eingabegerät (Tablet, Notebook, PC) ist notwendige Voraussetzung für den Betrieb des Messgeräts und das Auslesen der aufgezeichneten Messdaten. Mit ihr werden die Netzwerkverbindung hergestellt und diverse Einstellungen und Anzeigen der verschiedenen Betriebsparameter (Temperaturen, Drücke, Messzykluszeit) sowie das Zünden des FID und die Kalibrierung des Messgeräts vorgenommen. Zudem ist sie notwendig für das Starten und Überwachen der Messzyklen sowie die Anzeige der verschiedenen Messwerte im Zeitverlauf. Weiter erlaubt sie auch den Export der aufgezeichneten Messdaten auf einen USB-Stick.

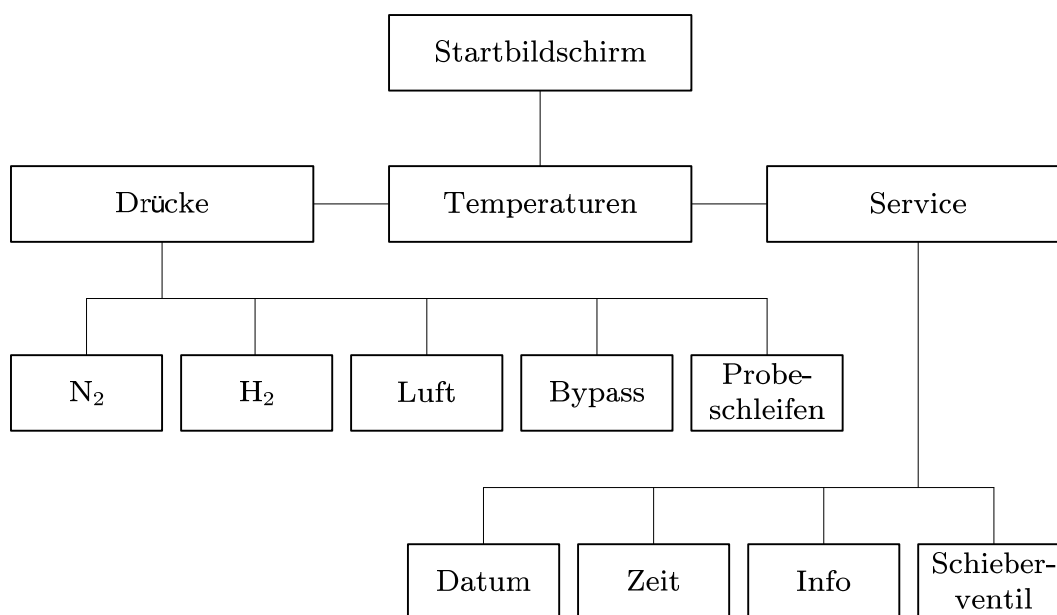
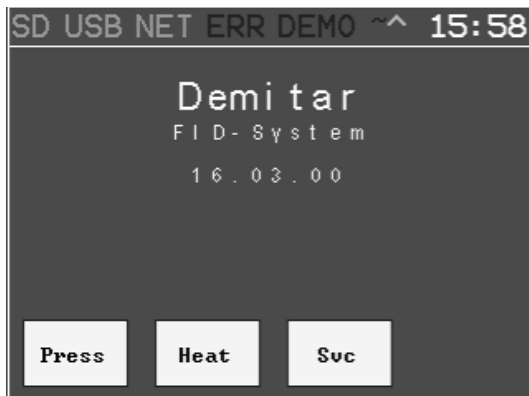
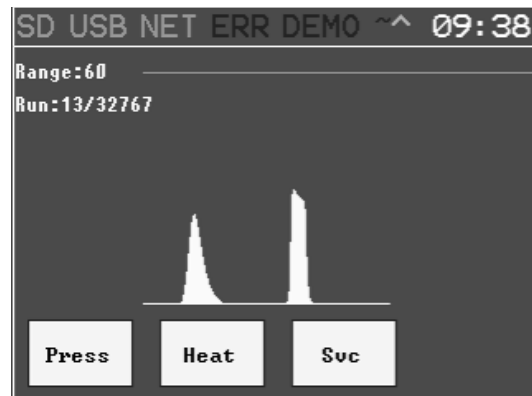


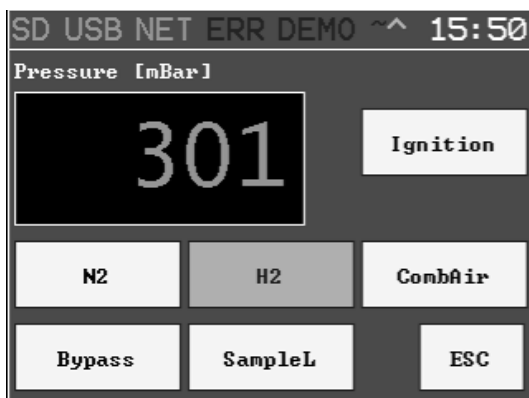
Abbildung D.4: Baumdiagramm der Touchpanelsoftwarestruktur



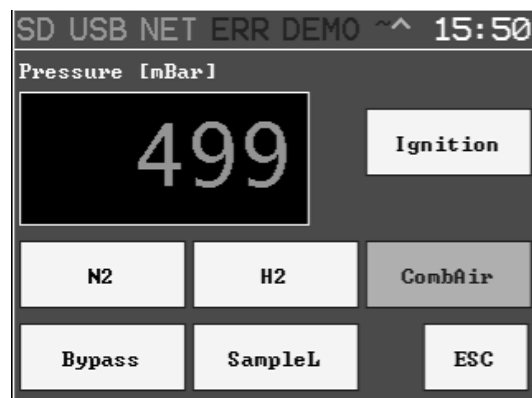
(a) Startbildschirm



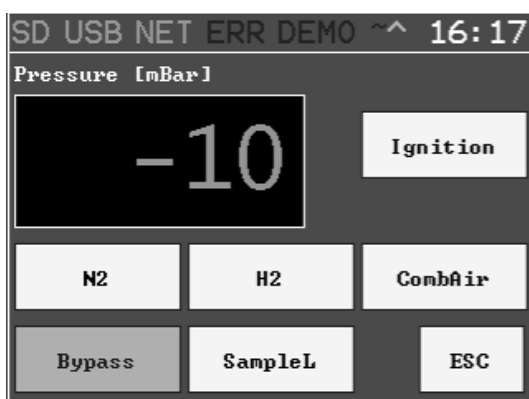
(b) Startbildschirm im Messbetrieb



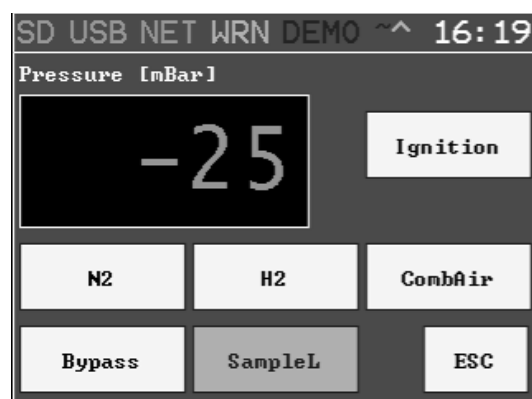
(c) Wasserstoffdruck



(d) Verbrennungsluftdruck

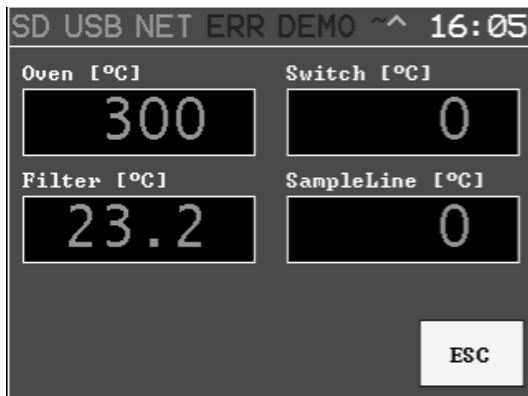


(e) Bypassdruck

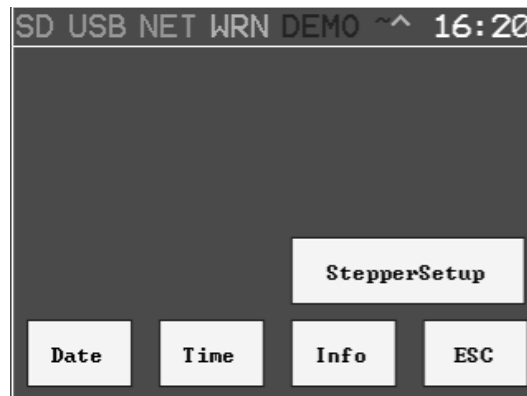


(f) Probeschleifendruck

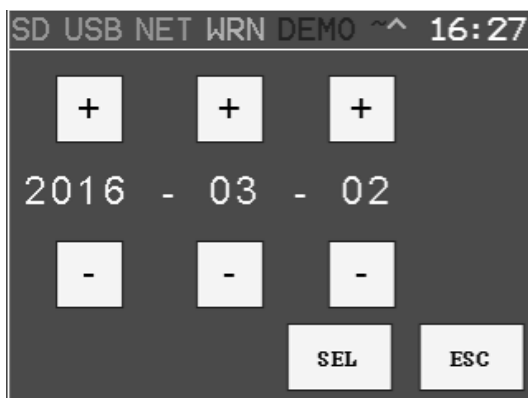
Abbildung D.5: Screenshots der Touchpaneloberfläche in den jeweiligen Menüs (1/2)



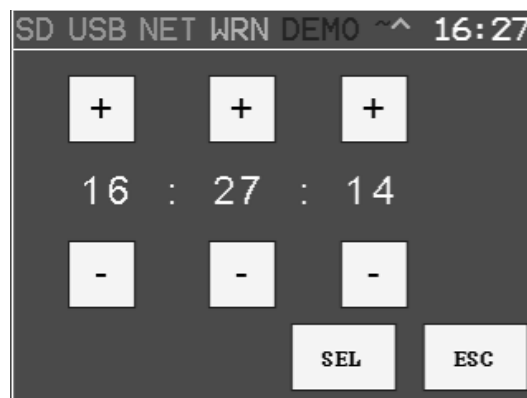
(a) Temperaturen



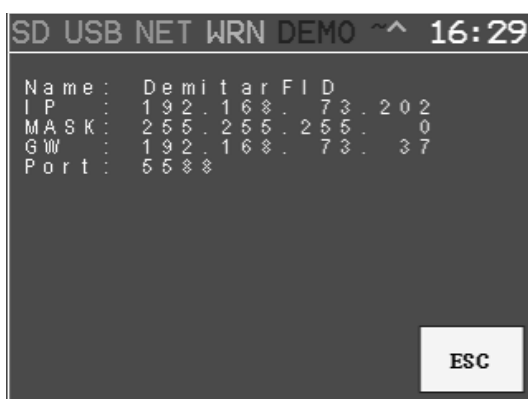
(b) Service / Einstellungen



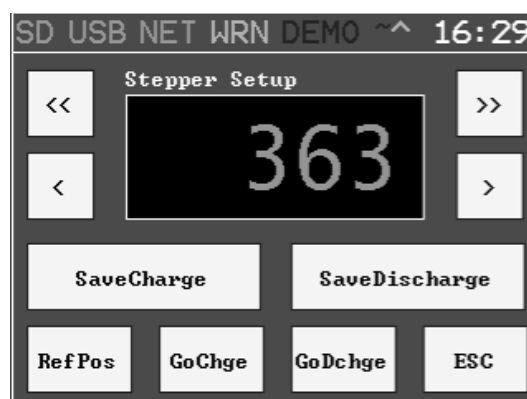
(c) Datumseinstellungen



(d) Zeiteinstellungen



(e) Verbindungsinformationen



(f) Schieberventilstellung

Abbildung D.6: Screenshots der Touchpaneloberfläche in den jeweiligen Menüs (2/2)

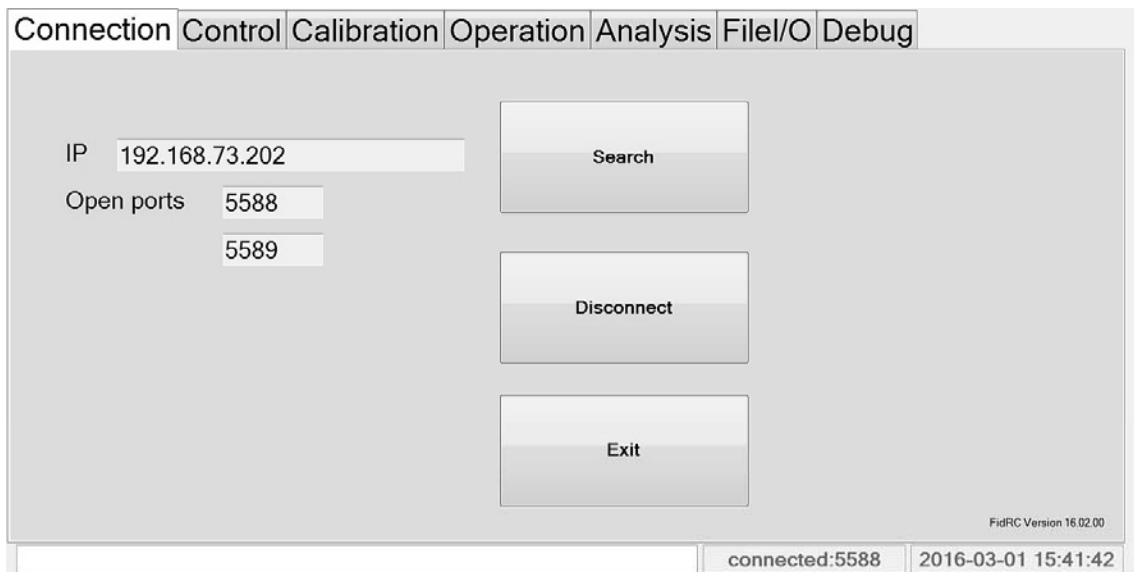


Abbildung D.7: *Connection*-Tab der Betriebs- und Auswertesoftware

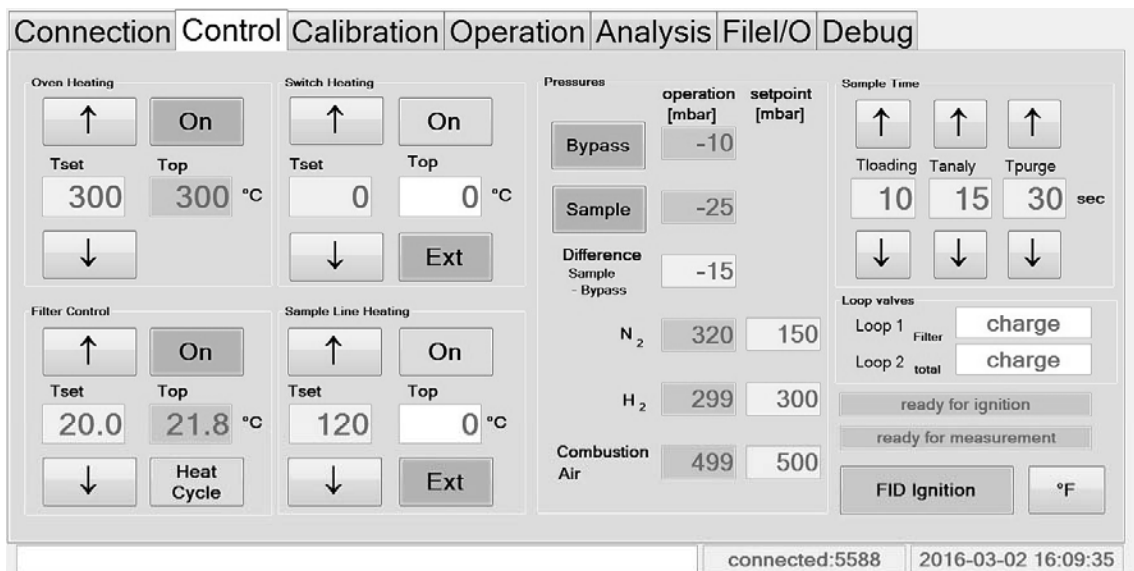


Abbildung D.8: *Control*-Tab der Betriebs- und Auswertesoftware

Connection Control **Calibration** Operation Analysis File/O Debug

Measurement Range

Extended: 0-120gC/m³

High: 0-60gC/m³

Low: 0-12gC/m³

Detector Value: 0.0 auto zero

ready for measurement

Calibration RUN

Runs: 10 ↑ ↓

Filter total

average FID value	106.78	114.59
response mg/m ³	382.068	356.006

Calibration Runs

Peak	Filter	Peak total
1	106.17	113.87
2	106.72	114.60
3	106.47	114.32
4	106.74	114.52
5	106.99	114.82
6	106.65	114.37
7	106.97	114.73
8	106.84	114.85
9	107.01	114.74
10	107.22	115.11

Select Clear One Clear All

Calibration Gas Properties

Amount HC in calibration gas: 2.48 vol.-% ↑ ↑↑ ↓ ↓↓

Density HC of calibration gas: 2.011 kg/m³ ↑ ↑↑ ↓ ↓↓

C-Content of calibration gas: 0.818 kgC/kg ↑ ↑↑ ↓ ↓↓

C-Concentration of calibration gas: gas: 40796 mg/m³

Sample Time

t loading: 10 t analyzing: 15 sec

connected:5588 2016-03-02 16:06:57

Abbildung D.9: Calibration-Tab der Betriebs- und Auswertesoftware

Connection Control Calibration **Operation** Analysis File/O Debug

Filter total

Peak	110.73	129.22
HC	42306.3	46003.3
Tar	3697.0	

FID Signal: 0.0 0.0 %

Runs: 250 ↑ ↑↑ ↓ ↓↓

Run interval (seconds): 10 ↑ ↓

Status: Stand-By

ready for measurement RUN

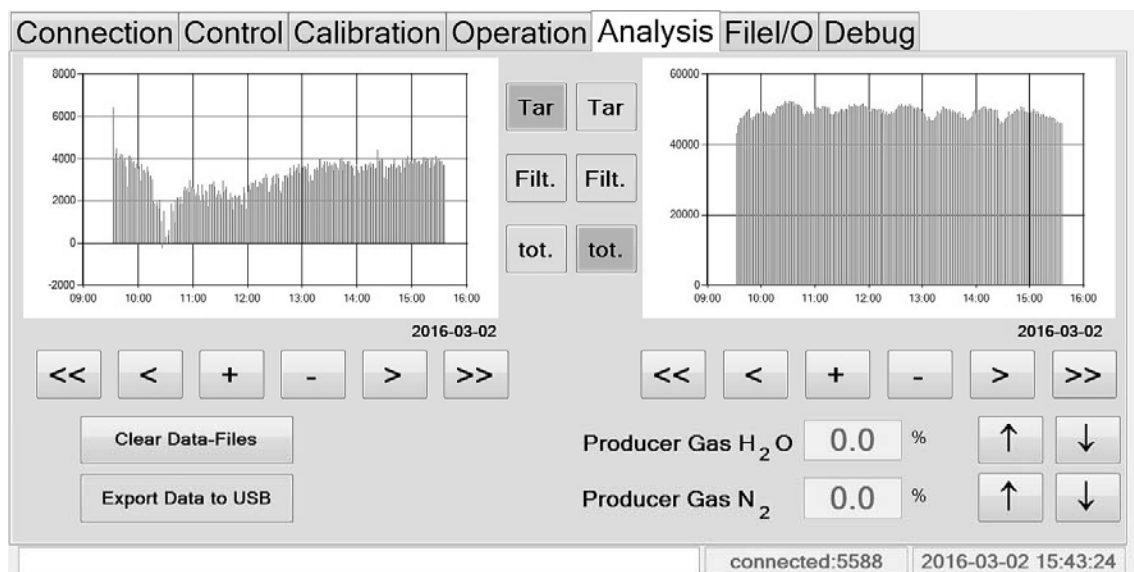
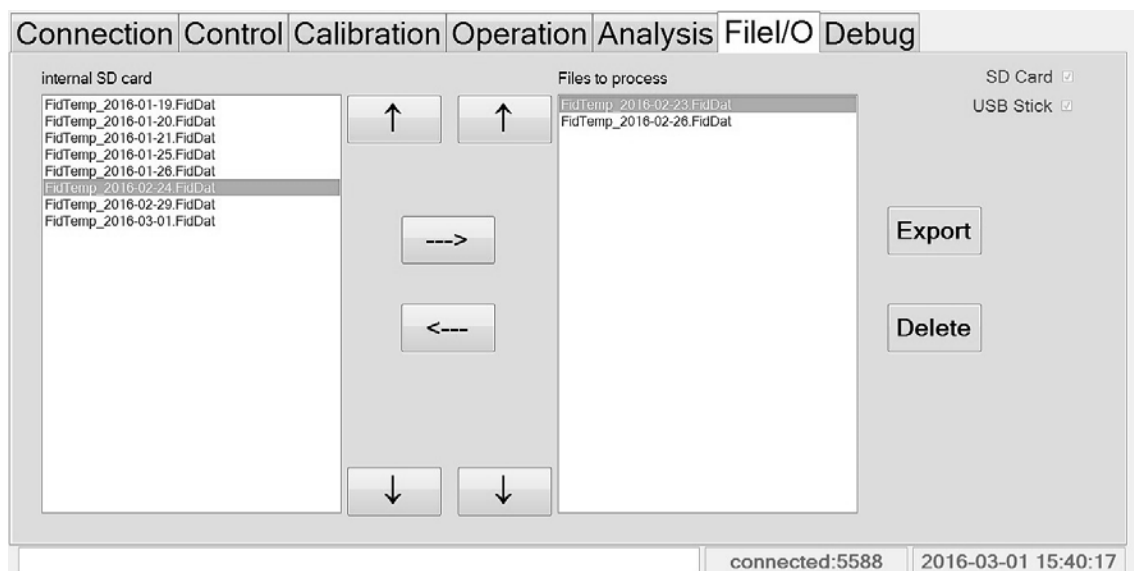
Measurement range: Extended High Low

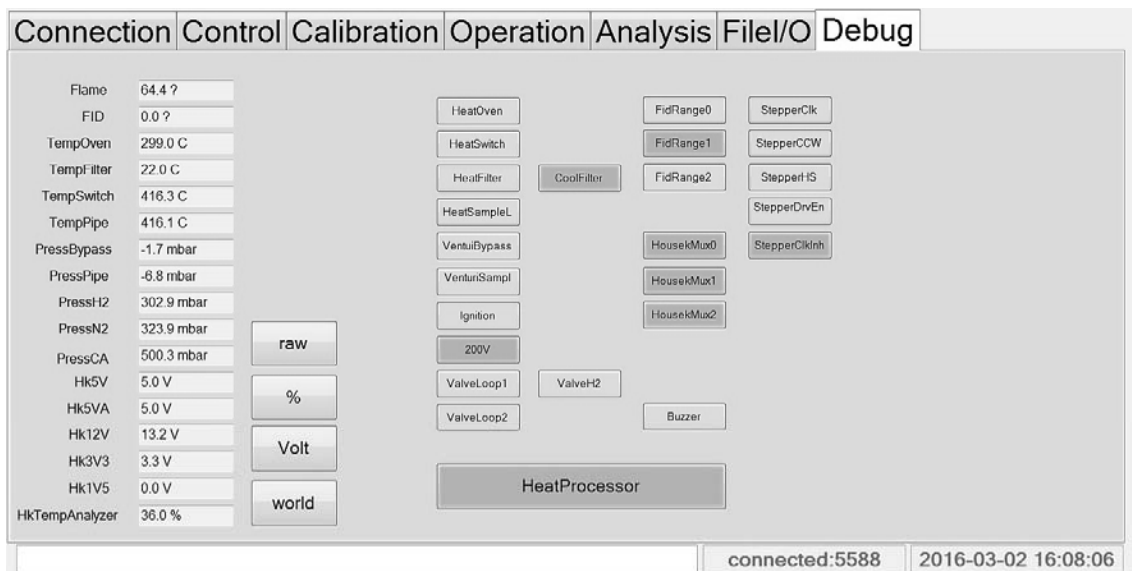
Last measurements

	Peak Filter	total	mgC/m ³
2016-03-02 15:32:52	109.53	128.41	3868.4
2016-03-02 15:34:18	110.80	129.29	3694.1
2016-03-02 15:35:44	110.73	129.22	3697.0

connected:5588 2016-03-02 15:42:27

Abbildung D.10: Operation-Tab der Betriebs- und Auswertesoftware

Abbildung D.11: *Analysis*-Tab der Betriebs- und AuswertesoftwareAbbildung D.12: *File*-Tab der Betriebs- und Auswertesoftware

Abbildung D.13: *Debug*-Tab der Betriebs- und Auswertesoftware

Literaturverzeichnis

- [1] ABATZOGLOU, N.; BARKER, N.; HASLER, P.; KNOEF, H.: The development of a draft protocol for the sampling and analysis of particulate and organic contaminants in the gas from small biomass gasifiers. *Biomass and Bioenergy* 18 (1), S. 5–17, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00065-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00065-3)
- [2] ABU EL-RUB, Z.; BRAMER, E. A.; BREM, G.: Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (22), S. 6911–6919, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie0498403>
- [3] ADEGOROYE, A.; PATERSON, N.; LI, X.; MORGAN, T.; HEROD, A.; DUGWELL, D.; KANDIYOTI, R.: The characterisation of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor. *Fuel* 83 (14-15), S. 1949–1960, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.006>
- [4] ADLER, E.: Lignin chemistry - Past, present and future. *Wood Science and Technology* 11 (3), S. 169–218, 1977. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00365615>
- [5] AHMADI, M.; BRAGE, C.; SJÖSTRÖM, K.; ENGVALL, K.; KNOEF, H.; VAN DE BELD, B.: Development of an on-line tar measurement method based on photo ionization technique. *Catalysis Today* 176 (1), S. 250–252, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.020>
- [6] AHMADI, M.; KNOEF, H.; VAN DE BELD, B.; LILIEDAHL, T.; ENGVALL, K.: Development of a PID based on-line tar measurement method – Proof of concept. *Fuel* 113, S. 113–121, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.075>
- [7] AHMADI SVENSSON, M.: Sampling and analysis of tars by means of photo ionization detection and solid phase micro extraction. KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2013. ISBN: 978-91-7501-861-4

- [8] ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P.: Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36 (2), S. 137–148, 1996. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370\(96\)00932-1](http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(96)00932-1)
- [9] BAKER, E. G.; BROWN, M. D.; MOORE, R. H.; MUDGE, L. K.; ELLIOTT, D. C.: Engineering analysis of biomass gasifier product gas cleaning technology. Pacific Northwest Lab., 1986. <https://www.osti.gov/scitech/biblio/5452542> (Zugriff am 1. Mai 2017)
- [10] BARTEC TOP HOLDING GMBH: Wasserdampfmessgerät HYGROPHIL H 4230-10. <http://www.bartec.de/de/produkte/analysen-und-messtechnik/gasfeuchtemesstechnik/hygrophil-h-4230-10/> (Zugriff am 29. Mai 2017)
- [11] BASU, P.: Combustion and gasification in fluidized beds. Taylor & Francis, 2006. ISBN: 9780849333965. <https://uicchemgroupa.wikispaces.com/file/view/Combustion+and+Gasification+in+Fluidized+Beds.pdf> (Zugriff am 11. April 2017)
- [12] BAUMHAKL, C.: Online Tar-Analysis by means of Fluorescence and Absorption Measurements. In: Measurement, Analysis and Monitoring of Condensable Gas Components (especially Tar) in Product-Gases from Biomass Gasification and Pyrolysis, 8. Juni 2011, Berlin. http://www.evur.tu-berlin.de/menue/workshops/tar_workshop/parameter/en/ (Zugriff am 8. Mai 2017)
- [13] BAUMHAKL, C.; KARELLAS, S.: Tar analysis from biomass gasification by means of online fluorescence spectroscopy. *Optics and Lasers in Engineering* 49 (7), S. 885–891, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlaseng.2011.02.015>
- [14] BEENACKERS, A.; MANIATIS, K.: Gasification Technologies for Heat and Power from Biomass. In: Biomass for Energy and Environment - Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, S. 228–259, Juni 1996. Elsevier
- [15] BEISHEIM, T.: Untersuchungen zum Verhalten von Kalkstein als Sorbens zur In-situ-Entschwefelung im Oxy-Fuel-Prozess mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung. Dissertation, Universität Stuttgart, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.18419/opus-8804>

- [16] BERGER, R.; STAIGER, B.; MOERSCH, O.; HEIN, K. R. G.: Kontinuierliche Teermessung - Eine neue Technik zur Optimierung und Prozessüberwachung von Vergasern. In: Tagungsband Glücksburger Biomasse-Forum, 6.-7. März 2001
- [17] BLADES, A. T.: The Flame Ionization Detector. *Journal of Chromatographic Science* 11 (5), S. 251–255, 1973. DOI: <http://dx.doi.org/10.1093/chromsci/11.5.251>
- [18] BOSSART, S. J.; CICERO, D. C.; ZEH, C. M.; BEDICK, R. C.: Gas Stream Cleanup - Technical Status Report, DOE-METC-91/0273. Morgantown Energy Technology Center,
- [19] BRAGE, C.; SJÖSTRÖM, K.; NEEFT, J.; VAN PAASEN, S. V. B.; SUOMALAINEN, M.; ZIELKE, U.; BUFFINGA, G. J.; HASLER, P.; GOOD, J.: An outline of R&D work supporting the Tar Guideline. KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2002. <http://www.tarweb.net/pdf/final-rd-report.pdf> (Zugriff am 6. Mai 2017)
- [20] BRAGE, C.; YU, Q.; CHEN, G.; SJÖSTRÖM, K.: Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel* 76 (2), S. 137–142, 1997. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00199-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00199-8)
- [21] BRAGE, C.; YU, Q.; SJÖSTRÖM, K.: A new method for the analysis of heavy tar in raw producer gases from biomass gasifiers. In: 15th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 1221–1223, 7.-11. Mai 2007, Berlin
- [22] BROWN, A. L.; DAYTON, D. C.; NIMLOS, M. R.; DAILY, J. W.: Characterization of biomass pyrolysis vapors with molecular beam, single photon ionization time-of-flight mass spectrometry. *Chemosphere* 42 (5-7), S. 663–669, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00240-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00240-X)
- [23] BTG BIOMASS TECHNOLOGY GROUP BV: Cleaning of Hot Producer Gas in a Catalytic, Reverse Flow Reactor - Final Report, JOU2-CT93-0408, EWAB 9605. NOVEM - Netherlands Agency for Energy and the Environment,
- [24] BTG BIOMASS TECHNOLOGY GROUP BV: Development of a Standard Procedure for Gas Quality Testing in Biomass Gasifier Plant/Power Generation Sys-

- tems - Final report, EWAB 9608. NOVEM - Netherlands Agency for Energy and the Environment,
- [25] CARPENTER, D. L.: Molecular Beam Mass Spectrometry for Analysis of Condensable Gas Components. In: Measurement, Analysis and Monitoring of Condensable Gas Components (especially Tar) in Product-Gases from Biomass Gasification and Pyrolysis, 8. Juni 2011, Berlin. http://www.evur.tu-berlin.de/menue/workshops/tar_workshop/parameter/en/ (Zugriff am 8. Mai 2017)
- [26] CARPENTER, D. L.; BAIN, R. L.; DAVIS, R. E.; DUTTA, A.; FEIK, C. J.; GASTON, K. R.; JABLONSKI, W.; PHILLIPS, S. D.; NIMLOS, M. R.: Pilot-Scale Gasification of Corn Stover, Switchgrass, Wheat Straw, and Wood - 1. Parametric Study and Comparison with Literature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (4), S. 1859–1871, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie900595m>
- [27] CARPENTER, D. L.; DEUTCH, S. P.; FRENCH, R. J.: Quantitative Measurement of Biomass Gasifier Tars Using a Molecular-Beam Mass Spectrometer - Comparison with Traditional Impinger Sampling. *Energy & Fuels* 21 (5), S. 3036–3043, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef070193c>
- [28] CARPENTER, D. L.; RATCLIFF, M. A.; DAYTON, D.: Catalytic Steam Reforming of Gasifier Tars - On-line Monitoring of Tars with a Transportable Molecular Beam Mass Spectrometer - Milestone Completion Report, NREL/TP-510-31384. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, USA, 2002. <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31384.pdf> (Zugriff am 8. Mai 2017)
- [29] CHEN, Y.: Untersuchung des Einflusses aschereicher Brennstoffe auf die nasschemische Teermessung. Studienarbeit, Universität Stuttgart, 2016
- [30] CHRISTOPHER, L. P.; YAO, B.; JI, Y.: Lignin biodegradation with laccase-mediator systems. *Frontiers in Energy Research* 2, S. 169–181, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2014.00012>
- [31] CODA, B.; ZIELKE, U.; SUOMALAINEN, M.; KNOEF, H.; GOOD, J.; LILIEDAHL, T.; UNGER, C.; VENTRESS, L.; NEEFT, J.; v.D. HOEK, H. W.; KIEL, J. H. A.: Tar measurement standard - A joint effort for the standardisation of a method for measurement of tars and particulates in biomass producer gases, ECN-RX-04-047. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2004. <ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2004/rx04047.pdf> (Zugriff am 6. Mai 2017)

- [32] COLLIN, G.; ZANDER, M.: Teer und Pech. In: BARTHOLOMÉ, E.; BUCHHOLZ-MEISENHEIMER, H.; KELKER, H.; KEMPER, F.; ULLMANN, F.: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie - Umweltschutz und Arbeitssicherheit, 4. neu bearb. und erw. Auflage. Verlag Chemie, 1981. ISBN: 3-527-20022-3
- [33] DAYTON, D.: A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction - Milestone Completion Report, NREL/TP-510-32815. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, USA, 2002. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.473.3709&rep=rep1&type=pdf> (Zugriff am 17. April 2017)
- [34] DDBST GMBH: Dortmunder Datenbank. <http://www.ddbst.com/ddb-search.html> (Zugriff am 8. Mai 2017)
- [35] DEFOORT, F.; THIERY, S.; RAVEL, S.: A promising new on-line method of tar quantification by mass spectrometry during steam gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy* 65, S. 64–71, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.04.001>
- [36] DEVI, L.: Catalytic removal of biomass tars - olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers. Technische Universiteit Eindhoven, 2005. ISBN: 90-386-2906-0. <https://pure.tue.nl/ws/files/3489137/200510623.pdf> (Zugriff am 11. April 2017)
- [37] DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J.: A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 24 (2), S. 125–140, 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00102-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00102-2)
- [38] DIN CEN/TS 15439: Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen - Probenahme und analytische Bestimmung, 2006-08.
- [39] DIN EN 15148: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Substanzen, 2010-03.
- [40] DIN EN 14918: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Heizwertes, 2010-04.
- [41] DIN EN 14774: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes - Ofentrocknung, 2010-04.
- [42] DIN EN 15104: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelles Verfahren, 2011-04.

- [43] DIN EN 14780: Feste Biobrennstoffe - Probenherstellung, 2011-09.
- [44] DIN EN 14775: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes, 2012-11.
- [45] DIN EN ISO 16967: Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung von Hauptelementen - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti, 2013-03.
- [46] DIN EN 12619: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs - Kontinuierliches Verfahren mit dem Flammenionisationsdetektor, 2013-04.
- [47] DOBSON, J. G.; KARAS, E. L.; ROONEY, T. B.: Anwendung von Flammenionisations-Detektoren für die Analyse kontinuierlicher Prozesse. *ATM - Archiv für technisches Messen und industrielle Messtechnik* 361, S. R25-R31, 1966
- [48] DUDEN: Teer. <http://www.duden.de/rechtschreibung/Teer> (Zugriff am 3. Februar 2017)
- [49] ELLIOTT, D. C.: Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils. In: SOLTES, E. J.; MILNE, T. A.: *Pyrolysis Oils from Biomass - Producing, Analysing and Upgrading*. American Chemical Society, 1988. ISBN: 0-8412-1536-7
- [50] ENERGY RESEARCH CENTRE OF THE NETHERLANDS: The ECN tar dewpoint site - Classification system. <http://www.thersites.nl> (Zugriff am 17. August 2016)
- [51] ENGVALL, K.: Tar analysis methods for small scale gasification systems, 2. Dezember 2016, Bozen, Italien. http://uchp.events.unibz.it/wp-content/uploads/2016/09/Tar-u-CHP-Bolzano_Klas-Engvall.pdf (Zugriff am 7. April 2017)
- [52] EVANS, R. J.; MILNE, T. A.: Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass. In: BRIDGWATER, A. V.; BOOCOCK, D. G. B.: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Springer Netherlands, 1997. ISBN: 978-94-010-7196-3
- [53] EVANS, R. J.; MILNE, T. A.: Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. - 1. Fundamentals. *Energy & Fuels* 1 (2), S. 123–137, 1987. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef00002a001>

- [54] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V.: Leitfaden feste Biobrennstoffe - Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen im mittleren und großen Leistungsbereich, 4., vollst. überarb. Aufl. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2014. ISBN: 9783000153891
- [55] F*A*C*T: FactPS - FACT pure substances database. Thermfact und GTT-Technologies. <http://www.factsage.com/> (Zugriff am 22. April 2017)
- [56] FAIOLA, C. L.; ERICKSON, M. H.; FRICAUD, V. L.; JOBSON, B. T.; VANREKEN, T. M.: Quantification of biogenic volatile organic compounds with a flame ionization detector using the effective carbon number concept. *Atmospheric Measurement Techniques* 5 (8), S. 1911–1923, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.5194/amt-5-1911-2012>
- [57] FENDT, A.; STREIBEL, T.; SKLORZ, M.; RICHTER, D.; DAHMEN, N.; ZIMMERMANN, R.: On-Line Process Analysis of Biomass Flash Pyrolysis Gases Enabled by Soft Photoionization Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 26 (1), S. 701–711, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef2012613>
- [58] FETZER, J.; KERSHAW, J. R.: Identification of large polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar pitch. *Fuel* 74 (10), S. 1533–1536, 1995. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00117-N](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(95)00117-N)
- [59] FETZER, J. C.: The Chemistry and Analysis of large PAHs. *Polycyclic Aromatic Compounds* 27 (2), S. 143–162, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10406630701268255>
- [60] FRANCO, C.; PINTO, F.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I.: The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel* 82 (7), S. 835–842, 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00313-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00313-7)
- [61] FREUND, A.; FRIEDRICH, G.; MERTEN, C.; EIGENBERGER, G.: Pulsationsarmer Laborverdampfer für kleine Flüssigkeitsströme. *Chemie Ingenieur Technik* 78 (5), S. 577–580, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.200500174>
- [62] GANS, W.; BAUMBACH, G.: Kalibrierverfahren zur quantitativen Bestimmung flüchtiger organischer Substanzen in Abluft und Abgasen mit dem Flammenionisationsdetektor. VDI Verlag, 1985. ISBN: 3181432156

- [63] GARCIA, X. A.; HÜTTINGER, K. J.: Steam gasification of naphthalene as a model reaction of homogeneous gas/gas reactions during coal gasification. *Fuel* 68 (10), S. 1300–1310, 1989. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90246-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(89)90246-9)
- [64] GEBHARD, S. C.; WANG, D.; OVEREND, R. P.; PAISLEY, M. A.: Catalytic conditioning of synthesis gas produced by biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 7 (1-6), S. 307–313, 1994. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00073-3](http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(94)00073-3)
- [65] GERBER, M. A.: Review of Novel Catalysts for Biomass Tar Cracking and Methane Reforming, PNNL-16950. U.S. Department of Energy, Richland, WA, USA, 2007. <http://www.pnnl.gov/publications/abstracts.asp?report=230683> (Zugriff am 23. August 2016)
- [66] GIL, J.; CORELLA, J.; AZNAR, M. P.; CABALLERO, M. A.: Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed - Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy* 17 (5), S. 389–403, 1999. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00055-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00055-0)
- [67] GLAZER, A. N.; NIKAIDO, H.: Microbial biotechnology Fundamentals of applied microbiology. W.H. Freeman & Company, 1995. ISBN: 9780716726081
- [68] GRÄBER, W.-D.; HÜTTINGER, K. J.: Chemistry of methane formation in hydrogasification of aromatics - 1. Non-substituted aromatics. *Fuel* 61 (6), S. 499–504, 1982. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90170-3](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(82)90170-3)
- [69] GRÄBER, W.-D.; HÜTTINGER, K. J.: Chemistry of methane formation in hydrogasification of aromatics - 2. Aromatics with aliphatic groups. *Fuel* 61 (6), S. 505–509, 1982. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90171-5](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(82)90171-5)
- [70] GREDINGER, A.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: Semi-Continuous Tar Analysis via FID - Laboratory Experiments and Further Development of an Online Tar Analyzer. In: 21st European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 863–867, 3.-7. Juni 2013, Kopenhagen. ISBN: 978-88-89407-53-0
- [71] GREDINGER, A.; POBOSS, N.; SCHEFFKNECHT, G.; KNOEF, H.; LILIEDAHL, T.: Continuous Tar Analysis via FID & PID - Online Analyzers for the Control and Monitoring of Gasifiers and Gas Cleaning Systems. In: 20th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 906–908, 18.-22. Juni 2012, Mailand. ISBN: 978-88-89407-54-7

- [72] GREDINGER, A.; SCHWEITZER, D.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: A measurement device for online monitoring of total tar in gasification systems. In: Proceedings of the 40th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, 31. Mai - 4. Juni 2015, Clearwater, Florida, USA. ISBN: 978-0-932066-40-4
- [73] GREDINGER, A.; SCHWEITZER, D.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: A Measurement Device for Online Monitoring of Total Tar in Gasification Systems. *Journal of Energy Resources Technology* 138 (4), S. 042205-1 - 042205-7, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1115/1.4032730>
- [74] GREDINGER, A.; SCHWEITZER, D.; WAIZMANN, G.; BEIROW, M.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: Current Status of the Further Development of a FID Based Online Tar Monitoring Device. In: 23rd European Biomass Conference and exhibition - Conference Proceedings, 1.-4. Juni 2015, Wien. ISBN: 978-88-89407-516
- [75] GREDINGER, A.; SPÖRL, R.; SCHEFFKNECHT, G.: Comparative Measurements of Tar Concentrations in Gasification Systems between an Online Method and the Tar Protocol. In: 24th European Biomass Conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 466–471, 6.-9- Juni 2016, Amsterdam. ISBN: 978-88-89407-165
- [76] GREDINGER, A.; SPÖRL, R.; SCHEFFKNECHT, G.: Comparison measurements of tar content in gasification systems between an online method and the tar protocol. *Biomass and Bioenergy*, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.026>
- [77] GROOTJES, S.: Solid Phase Adsorption (SPA) method for tar and sulphur compounds. In: 20th European Biomass Conference & Exhibition, 21. Juni 2012, Mailand, Italien. <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2012/112043.pdf> (Zugriff am 8. Oktober 2016)
- [78] HAN, J.; KIM, H.: The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis - An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2), S. 397–416, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.015>
- [79] HASLER, P.; NUSSBAUMER, T.: Kontinuierliche Teermessung mittels FID bei einem Holzvergaser, 200005. Schweizer Bundesamt für Energie, Bern, 2000. <http://www.bfe.admin.ch/php/modules/enet/streamfile.php?file=000000006630.pdf&name=000000200033> (Zugriff am 28. Juni 2016)

- [80] HERGUIDO, J.; CORELLA, J.; GONZALEZ-SAIZ, J.: Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (5), S. 1274–1282, 1992. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00005a006>
- [81] HERTHAN, T.; MOERSCH, O.; SPLIETHOFF, H.; HEIN, K.: Investigation on existing gasifier- and gas cleaning technologies with an online-tar measuring system. In: 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry - Proceedings of the conference held in Sevilla, Spain, 5-9 June 2000. James & James Ltd. ISBN: 1902916158
- [82] HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M.: Gasification, 2nd ed. Elsevier Science, 2008. ISBN: 978-0-7506-8528-3
- [83] HOFBAUER, H.; RAUCH, R.: Stoichiometric Water Consumption of Steam Gasification by the FICFB-Gasification Process. In: BRIDGWATER, A. V.: Progress in Thermochemical Biomass Conversion. Blackwell Science Ltd, 2001. ISBN: 9780470694954
- [84] HOLM, T.: Aspects of the mechanism of the flame ionization detector. *Journal of Chromatography A* 842 (1-2), S. 221–227, 1999. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00706-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00706-7)
- [85] HORVAT, A.; KWAPINSKA, M.; XUE, G.; DOOLEY, S.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J.: Detailed Measurement Uncertainty Analysis of Solid-Phase Adsorption - Total Gas Chromatography (GC)-Detectable Tar from Biomass Gasification. *Energy & Fuels* 30 (3), S. 2187–2197, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02579>
- [86] HUMMEL, D.: Auswahl und Erprobung verschiedener Filtermaterialien für ein weiterentwickeltes Onlineteermessgerät. Studienarbeit, Universität Stuttgart, 2015
- [87] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: GESTIS-Stoffdatenbank. <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (Zugriff am 8. Juni 2017)
- [88] ISRAELSSON, M.; SEEMANN, M.; THUNMAN, H.: Assessment of the Solid-Phase Adsorption Method for Sampling Biomass-Derived Tar in Industrial Environ-

- ments. *Energy & Fuels* 27 (12), S. 7569–7578, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef401893j>
- [89] JENSEN, P. A.; LARSEN, E.; JORGENSON, K. H.: Tar reduction by partial oxidation. In: CHARTIER, P.; FERRERO, G. L.; HENIUS, U.; HULTBERG, S.; SACHAU, J.; WIINBLAD, M.: Biomass for energy and the environment - Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, Vol. 2. Pergamon, 1997
- [90] JENTZSCH, D.; OTTE, E.: Detektoren in der Gas-Chromatographie. Akademische Verlagsgesellschaft, 1970
- [91] JOCKEL, W.: Stand der Emissionsmeßtechnik zur Bestimmung organischer Verbindungen als Gesamtkohlenstoff. In: VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE E.V.: Aktuelle Aufgaben der Messtechnik in der Luftreinhaltung - Kolloquium Heidelberg. VDI Verlag, 1990. ISBN: 3-18-090838-6
- [92] JOHN, P.: Biosynthesis of the major crop products - The biochemistry, cell physiology and molecular biology involved in the synthesis by crop plants of sucrose, fructan, starch, cellulose, oil, rubber, and protein. Wiley, 1992. ISBN: 978-0471935858
- [93] JÖNSSON, O.: Thermal Cracking of Tars and Hydrocarbons by Addition of Steam and Oxygen in the Cracking Zone. In: OVEREND, R. P.; MILNE, T. A.; MUDGE, L. K.: Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Springer Netherlands, 1985. ISBN: 978-94-010-8685-1
- [94] J.U.M.: FID Response Factors for all JUM Analyzers. J.U.M. Engineering GmbH. <http://www.jum-aerosol.com/fidresponsefactors.html> (Zugriff am 4. Januar 2017)
- [95] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H.: Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren, 3., aktualisierte Auflage. Springer Vieweg, 2016. ISBN: 978-3-662-47437-2
- [96] KARELLAS, S.: Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems. VDI Verlag, 2006. ISBN: 978-3-18-353706-8

- [97] KARELLAS, S.; KARL, J.: Analysis of the product gas from biomass gasification by means of laser spectroscopy. *Optics and Lasers in Engineering* 45 (9), S. 935–946, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlaseng.2007.03.006>
- [98] KARELLAS, S.; METZ, T.; KUHN, S.; KARL, J.: Online analysis of the tar content of the product gas from Biomass gasification. Application on the BioHPR. In: 14th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, 17.-21. Oktober 2005, Paris
- [99] KATZ, E.: Quantitative analysis using chromatographic techniques. Wiley, 1987. ISBN: 0471914061
- [100] KICHERER, A.: Biomasseverbrennung in Staubfeuerungen - Technische Möglichkeiten und Schadstoffemissionen. Dissertation, Universität Stuttgart. VDI Verlag, 1996. ISBN: 3-18-334406-8
- [101] KIEL, J. H. A.; VAN PAASEN, S. V. B.; NEEFT, J.; DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J.; MEIJER, R.; BERENDS, R. H.; TEMMINK, H. M. G.; BREM, G.; PADBAN, N.; BRAMER, E. A.: Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers - Final report SDE project P1999-012, ECN-C-04-014. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2004. <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/c04014.pdf> (Zugriff am 4. Mai 2017)
- [102] KINOSHITA, C. M.; WANG, Y.; ZHOU, J.: Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 29 (2), S. 169–181, 1994. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370\(94\)00796-9](http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(94)00796-9)
- [103] KIRNBAUER, F.; WILK, V.; KITZLER, H.; KERN, S.; HOFBAUER, H.: The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier. *Fuel* 95, S. 553–562, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.066>
- [104] KLEINHAPPL, M.; REINIKAINEN, M.: Tar protocol CEN / TS 15439 - Status and next steps. In: Gas Analysis 2013 Workshop, 10. Juni 2013, Copenhagen. http://briskeu.com/resources/documents/TOTeM%20%20Presentations/6_Kleinhappl_Targets_update_CEN_TS_15439_GAW_June_2013.pdf (Zugriff am 24. August 2016)
- [105] KLINGER, J.; KENNEDY, H.: Study of the Effects of Soot, Particulate and Other

- Contaminants on Molten Carbonate Fuel Cells Fueled by Coal Gas, DE-AC21-84MC21154. Energy Research Corporation, Danbury, Connecticut, 1987
- [106] KNOEF, H.: Handbook biomass gasification, Second edition. BTG Biomass Technology Group BV, 2012. ISBN: 978-90-819385-0-1
- [107] KNOEF, H.; KOELE, H.: Survey of tar measurement protocols. *Biomass and Bioenergy* 18 (1), S. 55–59, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00067-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00067-7)
- [108] KNOEF, H.; VAN DE BELD, B.; AHMADI, M.; SJÖSTRÖM, K.; BRAGE, C.; LIEDAHL, T.: Development of an online tar measuring method for quantitative analysis of biomass producer gas. In: 17th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 884–888, 29. Juni - 2. Juli 2009, Hamburg
- [109] KOPPATZ, S.: Outlining active bed materials for dual fluidised bed biomass gasification - In-bed catalysts and oxygen/carbonate looping behaviour. Dissertation, TU Wien, 2012. <http://repositum.tuwien.ac.at/obvutwhs/content/titleinfo/1623236> (Zugriff am 11. April 2017)
- [110] KRUGERS, J. F. J.: Ionization detectors in gas chromatography. Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, 1964. <http://repository.tue.nl/579498> (Zugriff am 7. Januar 2017)
- [111] KÜBEL, M.: Teerbildung und Teerkonversion bei der Biomassevergasung - Anwendung der nasschemischen Teerbestimmung nach CEN-Standard. Dissertation, Universität Stuttgart. Cuvillier Verlag, 2007. ISBN: 978-3-86727-224-7
- [112] LEIBNITZ, E.; STRUPPE, H. G.: Handbuch der Gaschromatographie, 3., überarbeitete und stark erweiterte Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1984. ISBN: 3891410018
- [113] LI, C.; SUZUKI, K.: Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (3), S. 594–604, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2008.01.009>
- [114] LOPES, E. J.; OKAMURA, L. A.; YAMAMOTO, C. I.: Formation of dioxins and furans during municipal solid waste gasification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 32 (1), S. 87–97, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00003163>

- [115] MAYERHOFER, M.: Laser induced fluorescence for gas phase tar. In: Measurement, Analysis and Monitoring of Condensable Gas Components (especially Tar) in Product-Gases from Biomass Gasification and Pyrolysis, 8. Juni 2011, Berlin. http://www.evur.tu-berlin.de/menue/workshops/tar_workshop/parameter/en/ (Zugriff am 8. Mai 2017)
- [116] MAZZA, P. P. A.; MARTINI, F.; SALA, B.; MAGI, M.; COLOMBINI, M. P.; GIACCHI, G.; LANDUCCI, F.; LEMORINI, C.; MODUGNO, F.; RIBECHINI, E.: A new Palaeolithic discovery - Tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed. *Journal of Archaeological Science* 33 (9), S. 1310–1318, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2006.01.006>
- [117] MCGRATH, T. E.; CHAN, W.; HAJALIGOL, M. R.: Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 66 (1-2), S. 51–70, 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00105-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00105-5)
- [118] MCKENDRY, P.: Energy production from biomass (part 3) - Gasification technologies. *Bioresource Technology* 83 (1), S. 55–63, 2002. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00120-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00120-1)
- [119] MENG, X.; MITSAKIS, P.; MAYERHOFER, M.; JONG, W. de; GADERER, M.; VERKOOIJEN, A. H.; SPLIETHOFF, H.: Tar formation in a steam-O₂ blown CFB gasifier and a steam blown PBFB gasifier (BabyHPR) - Comparison between different on-line measurement techniques and the off-line SPA sampling and analysis method. *Fuel Processing Technology* 100, S. 16–29, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.03.002>
- [120] MILNE, T. A.; ABATZOGLOU, N.; EVANS, R. J.: Biomass gasifier tars - Their nature, formation and conversion, TP-570-25357. The Biomass Energy Foundation, Golden, CO, USA, 1998. <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf> (Zugriff am 18. Juli 2016)
- [121] MITSAKIS, P.: Qualitative and quantitative analysis of biomass gasification tars by means of laser spectroscopy. In: 17th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 639–645, 29. Juni - 2. Juli 2009, Hamburg

- [122] MITSAKIS, P.: Online analysis of the tar content of biomass gasification producer gas. Dissertation, TU München, 2011. <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1071602/file.pdf> (Zugriff am 8. Mai 2017)
- [123] MITSAKIS, P.; KARELLAS, S.; SPLIETHOFF, H.: Application of laser spectroscopy for the quantitative analysis of biomass gasification tars. In: 16th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings - From Research to Industry and Markets, S. 652–658, 2.-6. Juni 2008, Valencia, Spain
- [124] MOERSCH, O.: Anordnung zur Messung des Gehalts an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen in kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, DE, Patent: DE000019832411A1, 18.07.1998
- [125] MOERSCH, O.: Anordnung zur Messung des Gehalts an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen in kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, DE, Patent: DE000019832411C2, 18.07.1998
- [126] MOERSCH, O.: Entwicklung einer online Methode zur Bestimmung des Teergehalts im Gas aus der Vergasung von Biomasse. Dissertation, Universität Stuttgart. VDI Verlag, 2000. ISBN: 3-18-385308-6
- [127] MOERSCH, O.; SPLIETHOFF, H.; HEIN, K. R. G.: Tar quantification with a new online analyzing method. *Biomass and Bioenergy* 18 (1), S. 79–86, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00068-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00068-9)
- [128] MORF, P.; NUSSBAUMER, T.: Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung - Phase 1: Literaturrecherche und weiteres Vorgehen - Zwischenbericht, 195256. Schweizer Bundesamt für Energie, Bern, 1998. <http://www.bfe.admin.ch/php/modules/enet/streamfile.php?file=000000005269.pdf&name=000000195256> (Zugriff am 11. April 2017)
- [129] MORF, P. O.: Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion. Dissertation, ETH Zürich, 2001. DOI: <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-004229756>. <https://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:24305?lang=de> (Zugriff am 11. April 2017)
- [130] NEEFT, J.: Rationale for setup of impinger train as used in the Technical Specification of Sampling and Analysis of Tar and Particles in the Product Gases of Biomass Gasification - Technical background document. NOVEM - Netherlands

- Agency for Energy and the Environment, Den Haag, 2005. http://www.eeci.net/results/pdf/Rationale-for-setup-of-impinger-trains-v2_Jan05.pdf (Zugriff am 6. Mai 2017)
- [131] NEEFT, J.; KNOEF, H.; ZIELKE, U.; SJÖSTRÖM, K.; HASLER, P.; SIMELL, P. A.; DORRINGTON, M. A.; GREIL, C.: Tar Protocol - Development of a Standard Method for the Measurement of Organic Contaminants (tar) in Biomass Producer Gases. In: 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry - Proceedings of the conference held in Sevilla, Spain, 5-9 June 2000. James & James Ltd. ISBN: 1902916158
- [132] NEEFT, J.; KNOEF, H.; ZIELKE, U.; SJÖSTRÖM, K.; HASLER, P.; SIMELL, P. A.; DORRINGTON, M. A.; THOMAS, L.; ABATZOGLOU, N.; DEUTCH, S. P.; GREIL, C.; BUFFINGA, G. J.; BRAGE, C.; SUOMALAINEN, M.: Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases, Version 3.3. Den Haag, 2002. <http://www.eeci.net/results/pdf/guideline-3.3-v2.pdf> (Zugriff am 25. Februar 2017)
- [133] NELSON, P. F.; HÜTTINGER, K. J.: The effect of hydrogen pressure and aromatic structure on methane yields from the hydrolysis of aromatics. *Fuel* 65 (3), S. 354–361, 1986. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90295-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(86)90295-4)
- [134] NEUBAUER, Y.: What is Tar. In: 21st European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, 3.-7. Juni 2013, Kopenhagen. ISBN: 978-88-89407-53-0
- [135] NEUBAUER, Y.: Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung mit Lasermassenspektrometrie. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-1943>
- [136] NEUBAUER, Y.: The Gas Analysis Wiki. <http://wiki.gas-analysis.info> (Zugriff am 2. Januar 2017)
- [137] NEUBAUER, Y.; BEHRENDT, F.: Application of Laser Mass Spectrometry for a Fast and Detailed Online Tar Analysis in Biomass Gasification. In: 15th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 850–854, 7.-11. Mai 2007, Berlin

- [138] NEUBAUER, Y.; BIOLLAZ, S.: Gas Analysis Working Group (GAW) - Status and perspectives. In: IEA Bioenergy, Task 33 Workshop, 26. Oktober 2016, Luzern, Schweiz. http://www.ieatask33.org/content/home/minutes_and_presentations/2016_Oct_WS/ (Zugriff am 2. Januar 2017)
- [139] NEUBAUER, Y.; SUN, R.; ZOBEL, N.; BEHRENDT, F.: Online-Monitoring of tar with a compact tar-analysis device based on photon induced fluorescence. In: 18th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 605–607, 3.–7. Mai 2010, Lyon. ISBN: 978-8889407561
- [140] NIMZ, H.: Beech Lignin - Proposal of a Constitutional Scheme. *Angewandte Chemie International Edition in English* 13 (5), S. 313–321, 1974. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.197403131>
- [141] OSIPOVS, S.: Sampling of benzene in tar matrices from biomass gasification using two different solid-phase sorbents. *Analytical and bioanalytical chemistry* 391 (4), S. 1409–1417, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-007-1809-7>
- [142] OSIPOVS, S.: Use of two different adsorbents for sampling tar in gas obtained from peat gasification. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 89 (8-12), S. 871–880, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/03067310802592755>
- [143] OSIPOVS, S.: Comparison of efficiency of two methods for tar sampling in the syngas. *Fuel* 103, S. 387–392, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.021>
- [144] OTT, M.: Laboruntersuchungen und Vergleichsmessungen eines weiterentwickelten Onlinetermessgeräts. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, 2016
- [145] PÉREZ, P.; AZNAR, P. M.; CABALLERO, M. A.; GIL, J.; MARTÍN, J. A.; CORELLA, J.: Hot Gas Cleaning and Upgrading with a Calcined Dolomite Located Downstream a Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam–Oxygen Mixtures. *Energy & Fuels* 11 (6), S. 1194–1203, 1997. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef970046m>
- [146] PFEIFER, C.; RAUCH, R.; HOFBAUER, H.: In-Bed Catalytic Tar Reduction in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (7), S. 1634–1640, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie030742b>

- [147] POBOSS, N.: Experimentelle Untersuchung der sorptionsunterstützten Reformierung. Dissertation, Universität Stuttgart, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.18419/opus-8856>
- [148] RABOU, LUC P. L. M.; ZWART, R. W. R.; VREUGDENHIL, B. J.; BOS, L.: Tar in Biomass Producer Gas, the Energy research Centre of The Netherlands (ECN) Experience - An Enduring Challenge. *Energy & Fuels* 23 (12), S. 6189–6198, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef9007032>
- [149] RAPAGNÀ, S.; JAND, S.; KIENNEMANN, A.; FOSCOLO, P. U.: Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy* 19 (3), S. 187–197, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00031-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00031-3)
- [150] RATCLIFF, M. A.; CZERNIK, S.: Specification of Balance of Plant Equipment to Integrate the Thermochemical Process Development Unit with a Molten Carbonate Fuel Cell - Milestone Completion Report, BP712130. Center for Renewable Chemicals Technology and Materials, Golden, CO, USA, 1997
- [151] REDL, D.: Auswahl und Erprobung von adsorptiven Materialien zur Teerabscheidung in einem weiterentwickelten Onlineteermessgerät. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, 2015
- [152] REED, T. B.; DAS, A.: Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems. Biomass Energy Foundation, 1988. <http://www.nrel.gov/docs/legosti/old/3022.pdf> (Zugriff am 1. Mai 2017)
- [153] RUMPEL, G.: Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme eines Apparats zur Erzeugung eines definierten Synthesegases mit kondensierbaren Kohlenwasserstoffen. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, 2013
- [154] SCANLON, J. T.; WILLIS, D. E.: Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept. *Journal of Chromatographic Science* 23 (8), S. 333–340, 1985. DOI: <http://dx.doi.org/10.1093/chromsci/23.8.333>
- [155] SCHMID, M.; BEIROW, M.; SCHWEITZER, D.; SPÖRL, R.; SCHEFFKNECHT, G.: Experimental Investigation on Steam-Oxygen Fluidized Bed Gasification of Biogenic Residues. In: 25th European Biomass Conference and exhibition - Conference Proceedings, 12.-15. Juni 2017, Stockholm. ISBN: 978-88-89407-17-2

- [156] SCHMID, U.: Experimentelle Online-Teer- und Vergleichsmessungen in Vergasungsprozessen. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, 2015
- [157] SCHWEITZER, D.; GREDINGER, A.; SCHMID, M.; WAIZMANN, G.; BEIROW, M.; SPÖRL, R.; SCHEFFKNECHT, G.: Steam gasification of wood pellets, sewage sludge and manure - Gasification performance and concentration of impurities. *Biomass and Bioenergy*, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.02.002>
- [158] SHAFIZADEH, F.: Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 3 (4), S. 283–305, 1982. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370\(82\)80017-X](http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(82)80017-X)
- [159] SHAFIZADEH, F.; FU, Y. L.: Pyrolysis of cellulose. *Carbohydrate Research* 29 (1), S. 113–122, 1973. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)82074-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82074-1)
- [160] SHAFIZADEH, F.; MCGINNIS, G. D.: Chemical composition and thermal analysis of cottonwood. *Carbohydrate Research* 16 (2), S. 273–277, 1971. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)81161-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)81161-1)
- [161] SIEFERT, I. G.: Stickstoff-, Chlor- und Schwefelbilanzen über das Biomasse-Block-Heiz-Kraftwerk Güssing. Dissertation, TU Wien, 2004
- [162] SIMELL, P.; STÅHLBERG, P.; KURKELA, E.; ALBRECHT, J.; DEUTSCH, S.; SJÖSTRÖM, K.: Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998. *Biomass and Bioenergy* 18 (1), S. 19–38, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00064-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00064-1)
- [163] SOUZA-SANTOS, M. L. d.: Solid fuels combustion and gasification - Modeling, simulation, and equipment operations, 2nd ed. Taylor & Francis, 2010. ISBN: 9781420047493
- [164] STAIGER, B.: Untersuchung stationärer und dynamischer Vorgänge bei der Teerentstehung in Biomassevergasern und Gasreinigungen mit Hilfe der kontinuierlichen Teeranalyse. Dissertation, Universität Stuttgart. Cuvillier Verlag, 2010. ISBN: 978-3-86955-329-0
- [165] STAIGER, B.; MOERSCH, O.; BERGER, R.; HEIN, K. R.: Entwicklung und Erprobung eines Meßverfahrens zur kontinuierlichen Bestimmung des

- Teergehaltes in Gasen aus der Vergasung von Biomassen, 14864. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Stuttgart, 2001. <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-14864.pdf> (Zugriff am 18. Juli 2016)
- [166] STAIGER, B.; WIESE, L.; BERGER, R.; HEIN, K.: Investigation on existing gasifier- and gas cleaning technologies with an online-tar measuring system. In: SWAAIJ, W. P. M. VAN: Biomass for energy, industry and climate protection - Proceedings of the Second World Biomass Conference. ETA-Florence Renewable Energies and WIP, 2004. ISBN: 88-89407-04-2
- [167] STASSEN, H.; KNOEF, H.: UNDP/World Bank small-scale gasifier monitoring programme - final findings. *Energy for Sustainable Development* 2 (1), S. 41–48, 1995. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0973-0826\(08\)60111-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0973-0826(08)60111-8)
- [168] STERNBERG, J. C.; GALLAWAY, W. S.; JONES, D.: The mechanism of response of flame ionization detectors. In: Gas Chromatography - Third International Symposium Held Under the Auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America, S. 231–267. Academic Press
- [169] STRUSCHKA, M.: Holzverbrennung in Feuerungsanlagen - Grundlagen, Emissionen, Entwicklung schadstoffarmer Kachelöfen. Dissertation, Universität Stuttgart. VDI Verlag, 1993. ISBN: 3-18-140815-8
- [170] SUN, R.; NEUBAUER, Y.; ZOBEL, N.; CARDENAS CHAVEZ, C.; BEHRENDT, F.: CONTAR - A New Continuous On-Line Tar-Analyser. In: 17th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 782–785, 29. Juni - 2. Juli 2009, Hamburg
- [171] SUN, R.; ZOBEL, N.; NEUBAUER, Y.; CARDENAS CHAVEZ, C.; BEHRENDT, F.: Analysis of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures by laser-induced fluorescence. *Optics and Lasers in Engineering* 48 (12), S. 1231–1237, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlaseng.2010.06.009>
- [172] SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J. R.: Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology* 73 (3), S. 155–173, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
- [173] TARWEB.NET: The international standard for tar and particle measurement in

- biomass producergas. BTG Biomass Technology Group BV. <http://www.eeci.net> (Zugriff am 6. Mai 2017)
- [174] TONG, H. Y.; KARASEK, F. W.: Flame ionization detector response factors for compound classes in quantitative analysis of complex organic mixtures. *Analytical Chemistry* 56 (12), S. 2124–2128, 1984. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ac00276a033>
- [175] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Method 5 - Determination of Particulate Emissions From Stationary Sources. *Federal Register* 36 (247), S. 24888–24895, 1971
- [176] VAN DER DRIFT, B.: Tar dew point - Past, present and future, ECN-M–11-088. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2011. <https://www.ecn.nl/publications/ECN-M--11-088> (Zugriff am 8. Mai 2017)
- [177] VAN PAASEN, S. V. B.; BOERRIGTER, H.; KUIPERS, J.; STOKES, A. M. V.; STRUIJK, F.; SCHEFFER, A.: Tar Dewpoint Analyser - For application in biomass gasification product gases, ECN-C–05-026. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2005. <https://www.ecn.nl/publications/ECN-C--05-026> (Zugriff am 8. Mai 2017)
- [178] VAN PAASEN, S. V. B.; BOERRIGTER, H.; KUIPERS, J.; STRUIJK, F.; STOKES, A. M. V.: On-Line Tar Dewpoint Measurements. In: 14th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings, S. 823–826, 17.-21. Oktober 2005, Paris
- [179] VAN PAASEN, S. V. B.; KIEL, J. H. A.: Tar formation in a fluidised-bed gasifier - Impact of fuel properties and operating conditions, ECN-C–04-013. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2004. <https://www.ecn.nl/publications/ECN-C--04-013> (Zugriff am 18. Juli 2016)
- [180] VAN PAASEN, S. V. B.; KIEL, J. H. A.; NEEFT, J.; KNOEF, H.; BUFFINGA, G. J.; ZIELKE, U.; SJÖSTRÖM, K.; BRAGE, C.; HASLER, P.; SIMELL, P. A.; SUOMALAINEN, M.; DORRINGTON, M. A.; THOMAS, L.: Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases , Final report documenting the Guideline, R&D work and dissemination, ECN-C-02-090. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2002. <https://www.ecn.nl/publications/PdfFetch.aspx?nr=ECN-C--02-090> (Zugriff am 6. Mai 2017)

- [181] VDI 3481 - Blatt 6: Messen gasförmiger Emissionen - Auswahl und Anwendung von C-Summenmessverfahren, Richtlinie, 1994-12.
- [182] VDI 2449 - Blatt 1: Prüfkriterien von Meßverfahren - Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission), Richtlinie, 1995-02.
- [183] VDI 3481 - Blatt 3: Messen gasförmiger Emissionen - Messen von flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere von Lösungsmitteln mit dem Flammenionisationsdetektor (FID), Richtlinie, 1995-10.
- [184] VDI 3481 - Blatt 4: Messen gasförmiger Emissionen - Messen der Konzentration von Gesamt-C und Methan-C mit dem Flammenionisationsdetektor (FID), Richtlinie, 2007-02.
- [185] VO-DINH, T.: Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds. Wiley XXIV, 1989. ISBN: 978-0-471-62889-7
- [186] VREUGDENHIL, B. J.; KUIPERS, J.: Tar Dewpoint Analyser as Tool in Biomass Gasification. In: 16th European biomass conference and exhibition - Conference Proceedings - From Research to Industry and Markets, S. 659–662, 2.-6. Juni 2008, Valencia, Spain
- [187] VREUGDENHIL, B. J.; ZWART, R. W. R.: Tar formation in pyrolysis and gasification, ECN-E-08-087. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2009. <https://www.ecn.nl/publications/ECN-E--08-087> (Zugriff am 6. Februar 2017)
- [188] WANDINGER, H.: Emissionsmeßtechnik an gasbetriebenen Geräten und Anlagen - Kohlenwasserstoff-Meßtechnik
- [189] WANDINGER, H.: Schnüffelnase - Kohlenwasserstoffe richtig messen mit dem Flammenionisationsdetektor. *CHEMIE TECHNIK* 26 (7), S. 18–21, 1997
- [190] WANDINGER, H.: Kalibrierung von Flammenionisationsdetektoren (FID) bei der Messung von Mehrkomponentengemischen. *Wasser, Luft & Boden* (10), S. 51–53, 1998
- [191] WANDINGER, H.: Messungen an Müllverbrennungsanlagen - Optimierung eines Flammenionisationsdetektors. *chemie anlagen verfahren*, S. 82–84, Februar 1995

- [192] WOLFESBERGER, U.; AIGNER, I.; HOFBAUER, H.: Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification of wood-Influence of temperature and pressure. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 28 (3), S. 372–379, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ep.10387>
- [193] YILDIZ BIRCAN, S.; KANAMORI, R.; HASEGAWA, Y.; OHBA, K.; MATSUMOTO, K.; KITAGAWA, K.: GC-MS ultra trace analysis of dioxins produced through hydrothermal gasification of biowastes. *Microchemical Journal* 99 (2), S. 556–560, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2011.07.009>
- [194] ZIELKE, U.; PETERSEN, F.; SUOMALAINEN, M.: Manual tar Measuring Method - Phase 2 - Round Robin Test 02 and 03, 1373/02-0009. Danish Energy Agency, Taastrup, Dänemark, 2004. http://www.eeci.net/results/pdf/497365_Report-RRT-round-02-and-03.pdf (Zugriff am 6. Mai 2017)
- [195] ZWART, R. W. R.: Gas cleaning downstream biomass gasification - Status Report 2009, ECN-E-08-078. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2009. <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2008/e08078.pdf> (Zugriff am 22. April 2017)
- [196] ZWART, R. W. R.; VAN DER HEIJDEN, S.; EMMEN, R.; DALL BENTZEN, J.; AHRENFELDT, J.; STOCHOLM, P.; KROGH, J.: Tar removal from low-temperature gasifiers, ECN-E-10-008. Energy research Centre of the Netherlands, Petten, 2010. <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2010/e10008.pdf> (Zugriff am 1. Mai 2017)