

Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Aufheizrate in der Pyrolyse auf die Bildung von Benzol und Teerverbindungen

Förderkennzeichen 03KB046
(Aktenzeichen 0203V0147)



*Gefördert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages*

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Abschlussbericht

**Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur,
Verweilzeit und Aufheizrate in der Pyrolyse auf die
Bildung von Benzol und Teerverbindungen**

| | |
|--------------------|---|
| Fördermittelgeber: | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit |
| Autoren: | Reinhold Egeler, Franz Heigl, Dr. Tina Horstkotte, Tobias Engelfried, Nicolas Schafmann, Florian Brechleiter |
| Projektträger: | Projektträger Jülich (PtJ) |
| Projektlaufzeit: | 01.09.2010 bis 31.05.2013 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|--|-----|
| 1 | Projektziel und Aufgabenstellung..... | 7 |
| 2 | Ausgangssituation..... | 8 |
| 2.1 | Wissenschaftliche und technische Grundlagen..... | 8 |
| 2.1.1 | Stand der Wissenschaft..... | 8 |
| 2.1.2 | Stand der Technik aus Sicht der Patentliteratur..... | 9 |
| 2.1.3 | Stand der Technik aus Sicht der Entwicklung und des Marktes..... | 9 |
| 2.2 | Vorarbeiten des Antragstellers..... | 10 |
| 3 | Planung und Ablauf..... | 20 |
| 3.1 | Ursprüngliche Planung..... | 20 |
| 3.2 | Abweichender Ablauf durch veränderte Projektinhalte (Änderungsantrag)..... | 21 |
| 4 | Ergebnisse..... | 23 |
| 4.1 | Literatur- und Patentrecherche..... | 23 |
| 4.1.1 | Literaturrecherche..... | 23 |
| 4.1.2 | Patentrecherche..... | 26 |
| 4.2 | Versuchstand Pyrolyse..... | 40 |
| 4.3 | Teer- und Benzolmessverfahren..... | 45 |
| 4.3.1 | Teermesstechnik..... | 45 |
| 4.3.2 | Benzolanalytik..... | 51 |
| 4.3.2.1 | Gaschromatographische Verfahren..... | 51 |
| 4.3.2.2 | Vorversuche zur Auswahl geeigneter Lösungsmittel..... | 63 |
| 4.3.2.3 | Nasschemisches Verfahren (vereinfachte DIN CEN/TS 15439)..... | 72 |
| 4.3.2.4 | Adsorption an Feststoffe (Anwendbarkeit/Vereinfachung von DIN EN 14662-2)..... | 79 |
| 4.3.2.5 | Messung möglicher Vorläufersubstanzen von Benzol..... | 87 |
| 4.4 | Versuchsdurchführung..... | 89 |
| 4.4.1 | Pyrolyseversuche..... | 89 |
| 4.4.2 | Versuchsreihen am Biomassevergaser PGW 300..... | 94 |
| 4.5 | Versuchsergebnisse und Auswertungen..... | 96 |
| 4.5.1 | Ergebnisse der Batch- und Pyrolyseversuche..... | 96 |
| 4.5.2 | Korrelationen zur Beurteilung der Gasqualität..... | 104 |
| 4.5.2.1 | Korrelationen zwischen Teer und Benzol..... | 104 |
| 4.5.2.2 | Korrelationen zwischen Teer und Methan..... | 106 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.5.2.3 | Korrelationen zwischen Temperaturen und Benzol | 107 |
| 4.5.3 | Ergebnisse aus ergänzenden Messungen am PGW 300 | 109 |
| 4.5.3.1 | Einfluss der Brennstofffeuchte auf die Gaszusammensetzung | 109 |
| 4.5.3.2 | Verweilzeit und Aufheizrate | 113 |
| 4.5.3.3 | Einfluss der Pyrolyseendtemperatur | 118 |
| 4.5.3.4 | Einfluss unterschiedlicher Biomassen | 119 |
| 4.5.3.5 | Temperatureinflüsse auf die Gaszusammensetzung und Gasqualität | 124 |
| 5 | Gegenüberstellung der Ziele und Ergebnisse..... | 125 |
| 6 | Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung | 129 |
| 7 | Nutzen und Verwertung | 131 |
| 8 | Zusammenarbeit mit anderen Stellen und Fortschritte Dritter..... | 133 |
| 9 | Veröffentlichungen | 134 |
| 10 | Anhang A Erfolgskontrollbericht | X |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 2.1: Erste Pyrolyseversuche mit Glasröhren | 12 |
| Abbildung 2.2: Festbettreaktor mit Ascheverdichtung | 14 |
| Abbildung 2.3: Gaswerte mit langer und verkürzter Reduktionszone | 15 |
| Abbildung 2.4: Kombiniertes Festbett-/Wirbelbettreaktor | 17 |
| Abbildung 2.5: Verschiedene Teerkonzentrationen in Produktgasen | 18 |
| Abbildung 4.1: Dreiecksdiagramm mit den Ergebnissen aus der Literatur zur Pyrolyse | 24 |
| Abbildung 4.2: Gaserträge in Abhängigkeit von Aufheizrate und Temperatur (Daten von Pütün /21/) | 26 |
| Abbildungen 4.3 und 4.4: Darstellung der Vergasersysteme von Briens et al. /5/ (links) und Wilkomirsky Fuica /26/ (rechts) | 27 |
| Abbildung 4.5: Verfahrensschema Biomassepyrolyse-Anlage der Patentschrift von Bridgwater et al. /4/ | 28 |
| Abbildung 4.6: Vereinfachte Darstellung des Pyrolyseverfahrens von Linne et al. /15/ | 28 |
| Abbildung 4.7: Pyrolyseverfahren zur Gewinnung von Pyrolyseöl nach Ostan et al. /18/ | 29 |
| Abbildungen 4.8 und 4.9: Schematische Darstellung der Anlagen von Hölter et al. /11/ (links) und Hochreiter /10/ (rechts) | 30 |
| Abbildung 4.10: Konstruktionsschema der Verschmelungsanlage von Bauknecht und Lutze /2/ | 31 |
| Abbildung 4.11: Schema der zweistufigen Vergaseranlage nach Kiener /13/ | 32 |
| Abbildung 4.12: Konstruktionsschema des Vergasungsreaktors nach Spindler und Bauermeister /24/ | 33 |
| Abbildung 4.13: Schematische Zeichnung der Vergaseranlage nach Eder /6/ | 34 |
| Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des Vergaser-Anlagenkonzepts von Huber /12/ | 35 |
| Abbildung 4.15: Prinzip der zweistufigen Vergaseranlage von Schmid /23/ | 36 |
| Abbildung 4.16: Anlagenschema zur Biomassevergasung nach Bentzen et al. /3/ | 37 |
| Abbildung 4.17: Konstruktionsschema des Doppelvergaser-Reaktors nach Michel-Kim /16/ | 39 |
| Abbildung 4.18: Schematische Darstellung des Pyrolyse-Batchreaktors | 40 |
| Abbildung 4.19: Betriebsbereiter Pyrolyse-Batchreaktor | 41 |
| Abbildung 4.20: Technische Zeichnung des Pyrolyse-Versuchsstandes | 42 |
| Abbildung 4.21: Fertiggestellter Pyrolyse-Versuchsstand | 43 |
| Abbildung 4.22: Waschflaschenkolonne der nasschemischen Teermessung (links) und Gasreinigung für die Permanentgasmessung (rechts) | 44 |
| Abbildung 4.23: Aufbau nach DIN CEN/TS 15439 | 47 |
| Abbildung 4.24: Waschflaschenkaskade für Messung nach DIN CEN/TS 15439 bei den SWRO | 48 |
| Abbildung 4.25: Schema vereinfachte nasschemische Teermessung in Anlehnung an DIN CEN/TS 15439 | 48 |
| Abbildung 4.26: Teerprobenahme in Anlehnung an DIN CEN/TS 15439 | 50 |
| Abbildung 4.27: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen | 52 |
| Abbildung 4.28: Darstellung eines detektierten Stoffes als Peak in einem Chromatogramm | 53 |
| Abbildung 4.29: Chromatogramm Prüfgas-Peaks dreier Konzentrationsstufen (Kalibrierung Online-GC/FID) | 55 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 4.30: Kalibriergerade für das Online-GC/FID vom 02.10.2013 (PG0,5 - PG3000)..... | 56 |
| Abbildung 4.31: Chromatogramm von Prüfgas-Peaks dreier Konzentrationsstufen (Kalibrierung MicroBox-I).... | 58 |
| Abbildung 4.32: Kalibriergerade der MicroBox-I vom 08.08.2013 (PG 30 - PG 1000) | 59 |
| Abbildung 4.33: Chromatogramm von Prüfgas-Peaks dreier Konzentrationsstufen (Kalibrierung MicroBox-II)... | 61 |
| Abbildung 4.34: Kalibriergerade der MicroBox-II vom 12.03.2013 (PG 0,5 - PG 30)..... | 62 |
| Abbildung 4.35: Impinger-Waschflasche /19/ | 65 |
| Abbildung 4.36: Ergebnisse der Verdunstungsverluste verschiedener Lösemittel /19/..... | 66 |
| Abbildung 4.37: Ergebnis-Chromatogramm für Benzol in Isopropanol (Standardlösung) | 68 |
| Abbildung 4.38: Kalibriergerade des GC-MS/FID für Benzol in IPA | 69 |
| Abbildung 4.39: Ergebnis-Chromatogramm für Benzol in Ethanol (Standardlösung) | 70 |
| Abbildung 4.40: Kalibriergerade des GC-MS/FID für Benzol in EtOH..... | 70 |
| Abbildung 4.41: Schema der nasschemischen Benzolmessung..... | 72 |
| Abbildung 4.42: ausgetragene Benzolkonzentration bei Durchströmungsversuchen mit Luft /19/ | 73 |
| Abbildung 4.43: Benzolkonzentration im Abgas der Waschflasche (Schlupfbetrachtung)..... | 74 |
| Abbildung 4.44: Bestimmung der ausgetragenen Benzolmenge | 75 |
| Abbildung 4.45: Wiederfindungsraten der ersten Waschflaschenversuche (PG 1000 bei -15 °C; 20 L/h; IPA) /19/76 | |
| Abbildung 4.46: Wiederfindungsraten für Waschflaschen-Versuche nach weiterer Optimierung (PG 1000; RT; IPA) | 77 |
| Abbildung 4.47: Vergleich des Benzolaustrages bei unterschiedlichen Flüssen bzw. Benzolkonzentrationen im Prüfgas..... | 78 |
| Abbildung 4.48: Schema des Versuchsaufbaus zur Benzolmessung mittels Adsorption..... | 80 |
| Abbildung 4.49: Validierung-Benzoldurchbruch beim Beladen der Sorbenzien..... | 81 |
| Abbildung 4.50: Desorptionsraten von Aktivkohle mit verschiedenen Lösungsmitteln..... | 83 |
| Abbildung 4.51: Desorptionsraten von XAD-2 mit verschiedenen Lösungsmitteln | 84 |
| Abbildung 4.52: Desorptionsraten von Aktivkohle mit Ethanol (Desorption mit Ultraschall)..... | 85 |
| Abbildung 4.53: Desorptionsraten von Aktivkohle unterschiedlicher Ethanolmenge (Desorption mit und ohne Ultraschall) | 86 |
| Abbildung 4.54: Chromatogramm der Messung von Prüfgas (Propan, Ethan, Ethen, Methan) mittels Online-GC | 88 |
| Abbildung 4.55 a und b: Waschflaschenkolonne, gekühlt (a); Teer im Rohrinne nach Versuchsende (b) | 90 |
| Abbildung 4.56: Anlagenschema PGW 300 mit Messpunkten..... | 94 |
| Abbildung 4.57: Vergasungsanlage PGW 300 | 95 |
| Abbildung 4.58: Vergleich von Temperatur- und Volumenanstieg der Batchversuche 2 und 4..... | 99 |
| Abbildung 4.59: 3. Batchversuch: Vergleich Druckanstieg mit Temperaturanstieg | 99 |
| Abbildung 4.60: Permanentgaszusammensetzung der Pyrolyseversuche 2, 4 und 5 | 103 |
| Abbildung 4.61: Benzol-Teer-Korrelation für Messungen mit > 50 mg/m ³ Teer (verschiedene Anlagen der SWRO) | 104 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 4.62: Benzol-Teer-Korrelation bei Messungen an externen Holzvergaseranlagen..... | 105 |
| Abbildung 4.63: Korrelation Methan-Teer über alle Messungen (verschiedene Anlagen)..... | 106 |
| Abbildung 4.64: Korrelation von Benzolgehalt im Produktgas und Temperatur bei Untersuchungen an der Vergaseranlage der SWRO | 107 |
| Abbildung 4.65: Korrelation von Benzolgehalt im Produktgas und Temperatur bei Untersuchungen an der Vergaseranlage der SWRO | 108 |
| Abbildung 4.66: Gaswerte bei verschiedenen Holzfeuchten..... | 109 |
| Abbildung 4.67: Gas- und Benzolwerte bei verschiedenen Brennstofffeuchten | 110 |
| Abbildung 4.68: Gaskonzentration am 29.09.2012 bei einer Brennstofffeuchte von 11 % | 111 |
| Abbildung 4.69: Gaskonzentration am 15.08.2012 bei einer Brennstofffeuchte von 6,7 % | 112 |
| Abbildung 4.70: PGW 300 mit variabler Länge des beheizten Bereichs der Pyrolyseschnecke | 113 |
| Abbildung 4.71: Gaswerte Versuch 2.10.2012 | 114 |
| Abbildung 4.72: Gaswerte Versuch 07.10.2012 | 114 |
| Abbildung 4.73: Gaskonzentrationen am 22.03.2013 bei unterschiedlichen Längen der Pyrolysezone | 115 |
| Abbildung 4.74: Gaskonzentrationen am 05.09.2012 bei unterschiedlichen Längen der Pyrolysezone | 116 |
| Abbildung 4.75: Temperaturwerte Pyrolyse lang / Pyrolyse kurz | 117 |
| Abbildung 4.76: Temperaturwerte 21.08.2012 Versuch mit Waldhackschnitzel | 119 |
| Abbildung 4.77: Gaswerte 21.08.2012 Versuch mit Waldhackschnitzel | 120 |
| Abbildung 4.78: Gaswerte 25.09.2012 – Versuch mit Waldhackschnitzel | 121 |
| Abbildung 4.79: Gaswerte 26.10.2011 Versuch Graspellets mono | 122 |
| Abbildung 4.80: Gaswerte 28.12.2011 Versuch Graspellets 50 % gemischt mit Hackschnitzel | 123 |
| Abbildung 4.81: Korrelation von Temperatur-Benzol..... | 124 |
| Abbildung 7.1: Zusammensetzung und Benzolgehalt des Produktgases aus der Biomasse-Vergaseranlage PGW 300 (beispielhafte Werte aus dem Jahre 2012)..... | 131 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| Tabelle 4.1: Übersicht verschiedener Methoden zur Teerbestimmung..... | 46 |
| Tabelle 4.2: Daten zur Methode für die Messung von Benzol mittels Online-GC/FID..... | 54 |
| Tabelle 4.3: Auflistung der Prüfgase zur Kalibrierung des Online-GC/FID..... | 55 |
| Tabelle 4.4: Daten zur Methode für die Messung von Benzol mittels MicroBox-I..... | 57 |
| Tabelle 4.5: Auflistung der Prüfgase zur Kalibrierung der MicroBox-I..... | 58 |
| Tabelle 4.6: Daten zur Methode für die Messung von Benzol mittels MicroBox-II..... | 60 |
| Tabelle 4.7: Auflistung der Prüfgase zur Kalibrierung der MicroBox-II..... | 61 |
| Tabelle 4.8: Untersuchte Lösungsmittel für die Benzolanalytik..... | 63 |
| Tabelle 4.9: Gefährdungsaspekte und Kennzahlen der eingesetzten Lösungsmittel /19/..... | 64 |
| Tabelle 4.10: Daten zur Methode für die Messung von Benzol mittels GC-MS/FID..... | 67 |
| Tabelle 4.11: Konzentrationen der Benzolstandardlösungen in IPA..... | 68 |
| Tabelle 4.12: Konzentrationen der Benzolstandardlösungen in EtOH..... | 69 |
| Tabelle 4.13: Übersicht der verschiedenen Sorbentien..... | 80 |
| Tabelle 4.14: Auflistung der für die Versuche verwendeten Prüfgase..... | 81 |
| Tabelle 4.15: Prüfgas zum Test der Messung von Propan, Ethan, Ethen und Methan..... | 87 |
| Tabelle 4.16: Rahmenbedingungen Batchversuche..... | 89 |
| Tabelle 4.17: Rahmenbedingungen Pyrolyseversuche..... | 91 |
| Tabelle 4.18: Ermittlung der Durchlaufzeit..... | 92 |
| Tabelle 4.19: Massenbilanzen der Batchversuche..... | 96 |
| Tabelle 4.20: Aufheizraten der Batchversuche..... | 97 |
| Tabelle 4.21: Teeranalyse Batchversuche..... | 98 |
| Tabelle 4.22: Teeranalyse der Pyrolyseversuche..... | 101 |
| Tabelle 4.23: Aufheizraten der Pyrolyseversuche..... | 101 |
| Tabelle 5.1: Ziele und Ergebnisse des Förderprojekts PyRO..... | 125 |
| Tabelle 6.1: Mittelverwendung im Projekt PyRO..... | 129 |
| Tabelle 6.2: Zeitplanung im Projekt PyRO..... | 130 |

1 Projektziel und Aufgabenstellung

Mit dem Projekt sollte zunächst der Stand des Wissens über die Optimierungsmöglichkeiten der Pyrolyse im Sinne der Holzvergasung, das heißt möglichst geringe Teer- und möglichst hohe Gaserträge, zusammengetragen werden.

Ein weiteres Ziel war die Bestimmung günstiger Betriebsparameter der Pyrolyse für den Betrieb einer Vergasungsanlage durch eigene Untersuchungen.

Im Rahmen des Projekts sollte auch betrachtet werden, ob zwischen Teer, Benzol und ggf. auch anderen Permanentgasen Zusammenhänge bestehen, sodass eine Leitsubstanz zur Beurteilung der Produktgasqualität bestimmt werden kann, ohne dass die Messung von Teer notwendig ist.

Projektbegleitend war geplant, Messverfahren zur Analyse von Teer und Benzol hinsichtlich ihrer Eignung für die Entwicklung und Optimierung von Biomassevergasungsanlagen zu überprüfen und gegebenenfalls weiterzuentwickeln.

Zentrales Ziel des Projektes war es letztlich, die Grundlagen für ein Vergasungsverfahren mit einem Produktgas ohne Teer und nur geringen Konzentrationen an Benzol zu entwickeln und so einen Beitrag zur Entwicklung von Vergasungsanlagen zur Marktreife zu leisten.

2 Ausgangssituation

2.1 Wissenschaftliche und technische Grundlagen

2.1.1 Stand der Wissenschaft

Die Pyrolyse von Biomasse, insbesondere von Holz, wird seit Jahrhunderten mit unterschiedlicher Zielsetzung betrieben.

Eine erste Literaturrecherche mit den Begriffen „Biomasse“ und „Pyrolyse“, jeweils in Deutsch und Englisch, hat zu etwa 4000 Literaturstellen geführt. So könnte spontan der Eindruck entstehen, die Pyrolyse sei umfassend und vollständig erforscht. Allerdings sind die veränderbaren Parameter (Temperatur, Druck, Verweilzeit, Feuchte, Partikelgröße u. a.) in Verbindung mit den Einsatzstoffen (alle Arten natürlicher fester Biomasse und deren Bausteine wie z. B. Cellulose) so vielfältig, dass sich in mehreren Gebieten der Pyrolyse durchaus Lücken im Kenntnisstand ergeben.

Die grundlegenden Zusammenhänge der Holzkohleproduktion wurden unter anderem in einer Studie über den allgemeinen Stand des Wissens von Antal und Grønli /1/ sowie in einer Arbeit von Purdy /20/ veröffentlicht. Die Autoren betrachten darin alle wesentlichen Einflussparameter und deren Auswirkung, wodurch daraus, trotz gänzlich anderer Zielsetzung, auch Rückschlüsse auf die Bildung der bei der Holzvergasung erwünschten Gase und auf die Holzkohlequalität möglich sind.

Über das Zusammenwirken von Pyrolyse, Oxidation und Reduktion oder den unmittelbaren Einfluss der Pyrolyse auf den Vergasungsprozess wurden bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt. So hat sich Morf /17/ bei der Untersuchung der Sekundärreaktionen von Teer mit der Pyrolyse beschäftigt und auch aus seiner Sicht den Stand des Wissens zusammengetragen. In eigener Forschungsarbeit hat Morf Messungen über die Bildung von Benzol während und nach der Pyrolyse durchgeführt. Einzelne Untersuchungen über die Bildung von Teeren und Monoaromaten sind auch von Koidl bekannt /14/.

Über die Möglichkeit, im Sinne einer Leitsubstanz aus den Konzentrationen höhermolekularer Aromaten Rückschlüsse auf die Benzolkonzentration zu ziehen, finden sich in der wissenschaftlichen Literatur bisher keine Hinweise¹.

¹ Der Nachweis eines Zusammenhangs zwischen Teer, Benzol und ggf. anderen Permanentgasen hätte den Vorteil, dass eine im Vergleich zum Teer einfacher messbare Substanz zur Prozessregelung und zur Beurteilung der Gasqualität genutzt werden könnte.

2.1.2 Stand der Technik aus Sicht der Patentliteratur

Bereits in der historischen Patentliteratur (in der Regel vor 1900) sind zahlreiche Verfahren zur Erzeugung von Synthese- und Holzgas mit unterschiedlichen Anlagen- und Verfahrenstechniken überliefert. In der jüngeren Patentliteratur ist darüber hinaus eine große Zahl an neuen oder modifizierten Verfahren zur Optimierung der Vergasung beschrieben, von denen einzelne auf eine verfahrenstechnische Trennung von Pyrolyse, Oxidation und Reduktion abzielen. Dazu wird bei den gestuften Verfahren der Oxidation, in unterschiedlicher Anordnung, eine Vorheiz- oder Pyrolyseschnecke vorgeschaltet. Auch die verfahrenstechnische Trennung von Oxidation und Reduktion ist in unterschiedlicher Form beschrieben.

Keine dieser Patentanmeldungen enthält jedoch einen Hinweis auf die von den Stadtwerken Rosenheim (SWRO) vertretene Hypothese, dass nur durch eine getrennte und ausgeprägte Pyrolyse die vollständige Entgasung der Holzstücke sowie eine ausreichende Verweilzeit der Teere in der Oxidationszone gewährleistet werden kann.

2.1.3 Stand der Technik aus Sicht der Entwicklung und des Marktes

Der Stand der Technik wird vor allem durch die Marktsituation wiedergegeben. Dazu dient folgende Einschätzung für Anlagen im Leistungsbereich bis 500 kW_{el}:

Den SWRO sind etwa 60 Hersteller oder Entwickler von Holzvergasungsanlagen bekannt. Davon haben neun Hersteller nach eigenen Angaben mehr als 70 Anlagen an Endkunden verkauft (Stand Ende 2009). Die Angaben darüber, wie viele Anlagen davon tatsächlich in Betrieb sind, unterscheiden sich je nach Quelle erheblich. Ein hohes Maß an Eigenleistung der Betreiber und weitreichende Kompromissbereitschaft gegenüber den Herstellern war zu diesem Zeitpunkt entscheidend für den Betrieb der Anlagen.

Neben den verkauften Anlagen sind eine Reihe von Prototypen und Eigenentwicklungen innovativer Privatpersonen in Betrieb oder in Bau. Diese Anlagen sind jedoch in Bezug auf Sicherheitstechnik, Emissionsschutz und Genehmigungsfähigkeit in der Regel bei weitem nicht ausgereift und haben daher mittelfristig kaum eine Chance auf Marktreife.

Beim Großteil der entwickelten Anlagen handelt es sich um einen klassischen Gleichstrom-Festbett-Vergaser mit einer Einschnürung in der Oxidationszone. Bei dieser Reaktorbauweise stellt sich verfahrensbedingt eine kurze Pyrolysezone (ca. 5 cm) oberhalb der Oxidationsschicht ein, auf die kein Einfluss genommen werden kann. Dies bedeutet, dass die Biomasse relativ schnell aufgeheizt wird und die Verweilzeiten innerhalb der Pyrolysezone sehr kurz sind. Durch die ebenfalls kurze Oxidationszone (5 bis 10 cm bei einer Düsenebene) können unvollständig pyrolysierte Holzstücke in die Reduktionszone gelangen und dort abschließend ausgasen. Die Folge ist eine deutliche Verschlechterung der Gasqualität durch die Bildung von Teeren.

Zur Abscheidung der Teere sind dann nachgeschaltete Sekundärmaßnahmen, wie eine aufwändige, meist nasse Gasreinigung, notwendig. Diese Maßnahmen erhöhen jedoch die Investitionskosten und führen zu gesondert zu entsorgenden Abfallstoffen aus der Vergasung.

Nur wenige Hersteller verfolgen das Prinzip der gestuften Vergasung mit getrennter Pyrolyse. Zusammenhänge zwischen der Betriebsweise der Pyrolyse und der Entstehung von Teer und die daraus folgenden optimalen Betriebsbedingungen wurden bisher nicht beschrieben.

2.2 Vorarbeiten des Antragstellers

2006 haben die SWRO eine Studie über die regionalen Möglichkeiten der Nutzung regenerativer Energien durchgeführt. Ergebnis daraus ist, dass für die SWRO, aufgrund der vorhandenen Eigenerzeugung und den energiepolitischen Zielen, die Holzvergasung die attraktivste Technologie ist. Wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist neben dem hohen elektrischen Wirkungsgrad vor allem die leichte Speicherbarkeit der Biomasse und der entstehenden Wärme als Voraussetzung für eine bedarfsorientierte (und ökonomische) Betriebsweise.

Geeignete Anlagen waren zum damaligen Zeitpunkt am Markt nicht verfügbar. Nachdem auch Verhandlungen mit Entwicklern nicht zu befriedigenden Ergebnissen führten, haben sich die SWRO entschlossen, mit der Entwicklung eines eigenen Verfahrenskonzeptes zu beginnen.

Für die Verfahrensentwicklung wurden folgende technische Rahmenbedingungen festgelegt:

- Entwickelt werden soll ein Gleichstrom-Vergaser.
- Die Entwicklung erfolgt in kleinen Schritten, um sowohl die finanziellen als auch die technischen Risiken gering zu halten.
- Die Gasreinigung erfolgt nur mit einem Staubfilter.
- Aus ökonomischen und ökologischen Gründen muss ein Vergaser entwickelt werden, der auch minderwertige Brennstoffe verwerten kann (u. a. auch Straßenbegleitgrün oder Strauchschnitt).

Aus damaliger Sicht (2006) schien zunächst die Gleichstrom-Festbettvergasung dasjenige Verfahren zu sein, welches mit geringem anlagentechnischen Aufwand die besten Gaswerte erzielen kann. Durch die eigenen Erkenntnisse aus der Entwicklung ist daraus der Pyrolyse-Gleichstrom-Wirbelbettvergaser (PGW) entstanden.

Die Entwicklung in kleinen Schritten war zum einen durch den Sicherheitsaspekt begründet. Zum anderen waren auch wirtschaftliche Überlegungen relevant. Änderungen an kleinen Anlagen sind

naturgemäß weitaus günstiger umzusetzen, während die zu untersuchenden verfahrenstechnischen Zusammenhänge weitgehend unabhängig von der Anlagengröße sind.

Die Gasreinigung sollte ausschließlich durch einen Staubfilter erfolgen. Wäscher jeder Art sind technisch aufwändig, führen immer zu zusätzlichen Abfällen und sind häufig auch verantwortlich für unangenehme Geruchsentwicklung in Vergasungsanlagen.

Die besondere Anforderung, auch geringwertige Brennstoffe vergasen zu können, ergibt sich vorrangig aus der Überlegung, dass hochwertige Biomasse auch sehr gut fossile Brennstoffe in häuslichen Heizanlagen ersetzen kann. Minderwertige oder verschmutzte Biomasse (kein Abfall!) ist daher langfristig sicher kostengünstiger und eröffnet zusätzliches ökologisches Potential.

Vorversuche

Um erste Erfahrungen mit dem thermochemischen Vergasungsprozess zu sammeln, wurden im Frühjahr 2007 in einer hochtemperaturfesten Glasröhre handelsübliche Holzpellets vergast. Ziel waren grundlegende Erkenntnisse darüber, wie sich innerhalb einer Schüttung die einzelnen Zonen der Vergasung (Pyrolyse, Oxidation, Reduktion) ausbilden. Bereits bei diesem einfachen Versuch konnte nach kurzer Zeit ein brennbares Gas erzeugt werden, das in einer sauberen blauen Flamme verbrannt wurde (siehe Abbildung 2.1).



Abbildung 2.1: Erste Pyrolyseversuche mit Glasröhren

Reaktoren V150 und V300

Anfang April 2007 wurde eine Online-Gasanalyse für die Komponenten CO, CO₂, CH₄, H₂ und O₂ aufgebaut. Ende Juni 2008 konnte der erste funktionsfähige Versuchsreaktor mit Gasreinigung und Gaskühlung in Betrieb genommen werden. Mit diesem Vergaser, der einen Innendurchmesser von 150 mm aufweist (V 150), konnten in der Folgezeit knapp 200 Betriebsstunden mit 6-8 Stunden Laufzeit je Versuch gefahren werden.

Bei diesen Versuchen wurde unter anderem die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von den Prozesstemperaturen und der Biomassequalität (Feuchte, Größe) untersucht. Wichtige Erkenntnisse ergaben sich aus Veränderungen bei der Lufteindüsung (Höhe über Rost, Anzahl der Düsenebenen) sowie durch unterschiedliche Verteilung auf Primärluft (Zuführung seitlich durch Kanäle) und Sekundärluft (Zuführung von oben über die Hackschnitzelschüttung).

Die Gasqualität war in der Regel sehr gut und auch über mehrere Stunden hinweg auf konstantem Niveau. Die Volumenanteile der Brenngase lagen mit 20 bis 23 % bei CO und 14 bis 18 % bei H₂ zum Teil deutlich über den bekannten Literaturwerten. Der Methananteil betrug, abhängig von den Oxidations- und Reduktionstemperaturen, ein bis fünf Volumenprozent. Erste halbquantitative Messungen von Teer durch die TU Dresden ergaben sehr geringe Werte unterhalb der Nachweisgrenze des Messverfahrens.

Im März 2008 wurde als erster Scale-Up-Schritt ein Reaktor mit einem Innendurchmesser von 300 mm (V 300) und einer thermischen Leistung von ca. 120 kW aufgebaut. Die Brennstoffbeschickung wurde auf einen teilautomatischen Betrieb umgestellt und um eine Förderschnecke mit Schleusensystem erweitert.

Mit dem Vergaser V 300 wurden ab September 2008 die am V 150 begonnenen Versuche fortgeführt. Insgesamt wurde dieser Vergaser mehrere hundert Stunden betrieben.

Erkenntnisse zur Gleichstromvergasung

Bereits am V 150 hatte sich gezeigt, dass nach längerem Betrieb die Druckverluste im System anstiegen. In der Folge verschlechterte sich die Gasqualität und das System musste abgefahren werden. Die gleichen Probleme stellten sich auch am V 300 ein. Nachdem die Anlage mit mehreren Druckmessen-

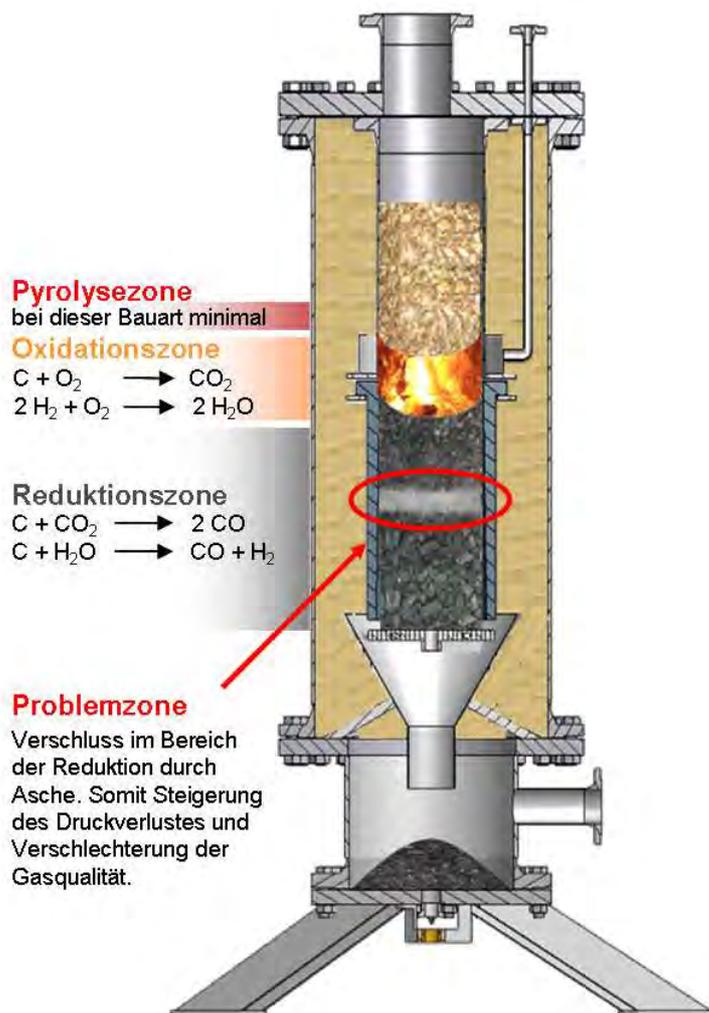


Abbildung 2.2: Festbetteaktor mit Ascheverdichtung

richtungen ausgerüstet war, konnte der Druckanstieg eindeutig dem Vergaser zugeordnet werden. Über ein Leitsystem konnte auch die Entwicklung verfolgt werden. Vermutet wurde eine Aufkonzentration und Verdichtung von Asche in der Reduktionszone.

Um dies zu belegen, wurde der Inhalt eines Vergasers nach acht Stunden Betrieb mit Stickstoff beaufschlagt, damit praktisch „eingefroren“, und anschließend der Kern vorsichtig entnommen.

Das Ergebnis zeigt die Fotomontage in Abbildung 2.2. Etwa 15 bis 20 cm unterhalb der Oxidationszone nimmt in der Reduktionszone die Aschekonzentration erheblich zu (grauer Bereich). Nach etwa fünf bis zehn Zentimetern nimmt die Aschekonzentration wieder ab. Gleichzeitig nimmt ab hier die Korngröße der

Holzkohle wieder zu. Die Ascheverdichtung war damit als systemimmanentes Problem erkannt, das nicht ohne nachteilige Auswirkungen an anderer Stelle gelöst werden konnte.

Das hat folgenden Hintergrund:

Grundsätzlich besitzt die lange Kohleschicht der Reduktionszone zwei Aufgaben. Zum einen wirkt sie sich sehr positiv auf die Gasqualität aus, weil sie als eine Art Filter, ggf. sogar mit katalytischen Eigenschaften, wirkt und die Zersetzung eventuell entstandener sekundärer oder tertiärer Teere unterstützt. Als Zweites verlängert sie die Verweilzeit der Oxidationsgase CO_2 und H_2O im reduzierenden Bereich, was zu höheren Nutzgaskonzentrationen führt. Die Zunahme der Korngröße der Holzkohle im unteren Bereich erklärt sich damit, dass sich die Boudouard- und Wassergasreaktionen in diesem Bereich immer mehr dem thermodynamischen Gleichgewicht nähern. Mit zunehmender Länge der Reduktionszone erfolgt daher im hinteren Bereich nur noch eine geringe Umsetzung des Kohlenstoffs.

Um die Aussagen zu belegen, wurde die Reduktionszone durch konstruktive Maßnahmen in weiteren Versuchen soweit verkürzt, dass sich der Entstehungsort der Asche im Bereich des Rostes befindet. Erwartungsgemäß verschlechterte sich dadurch die Gasqualität. Die Veränderung ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

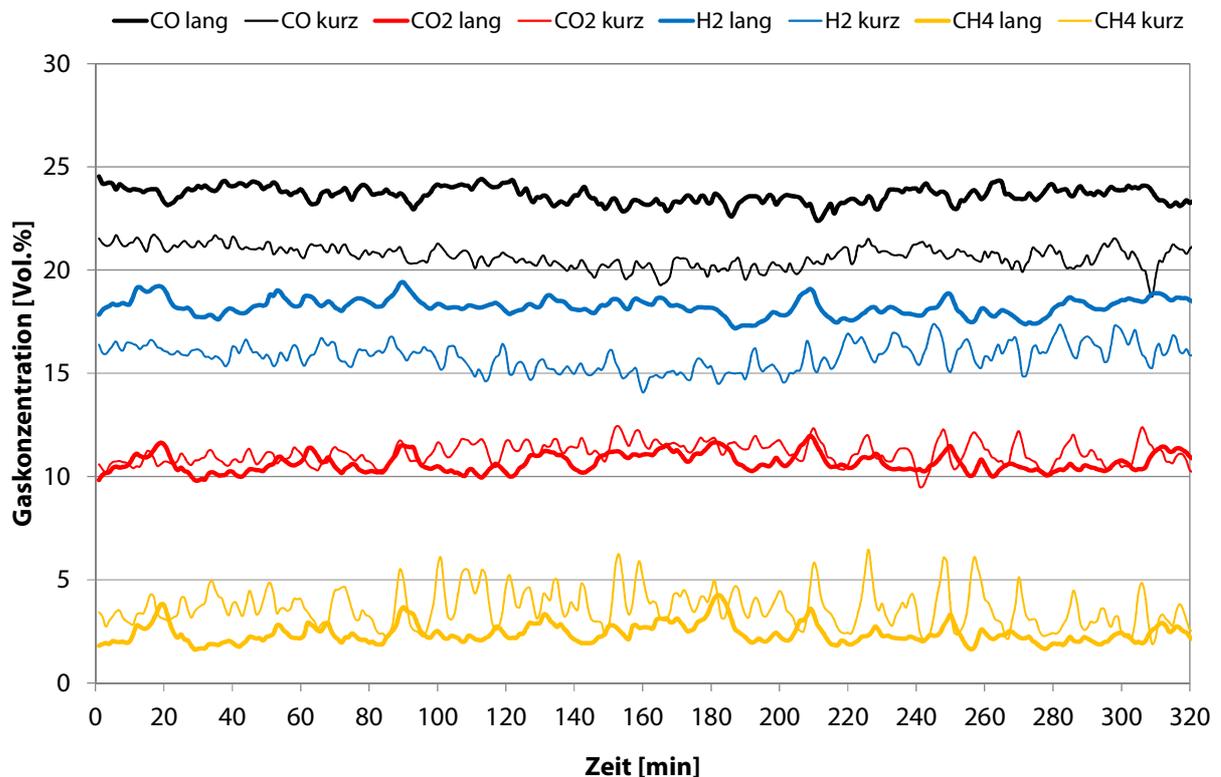


Abbildung 2.3: Gaswerte mit langer und verkürzter Reduktionszone

Die fetten Linien zeigen jeweils die Gaskonzentrationen bei langer Reduktionszone, die dünnen Linien die Werte bei verkürzter Reduktionszone. Wie deutlich erkennbar ist, haben die

Konzentrationen der Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid jeweils um etwa 2 - 3 Vol.-% abgenommen.

Die Erkenntnis, dass eine verkürzte Reduktionszone zu einer Verschlechterung der Gasqualität führt, lässt sich auch aus Herstellerangaben ableiten. Allerdings wurde die Problematik der Ascheentstehung und deren Konsequenzen bisher weder in der wissenschaftlichen, noch in der Hersteller-Literatur thematisiert.

Mit den bis dahin durchgeführten Versuchen, Messungen und Entwicklungen haben die SWRO eigenes Wissen über Sicherheits-, Verfahrens- und Anlagentechnik sowie über die Möglichkeiten und Grenzen der Festbettvergasung aufgebaut. Daraus konnten für die weitere Entwicklungsarbeit folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Eine klassische Gleichstromfestbettvergasung kann dauerhaft, wenn überhaupt, nur mit Brennstoffen hoher Qualität (z. B. in Bezug auf Korngröße und Aschegehalt) funktionieren. Für den Einsatz minderwertiger Biomasse ist sie nicht geeignet, da es systembedingt, durch die Asche in der Reduktionszone, regelmäßig zu Verstopfungen kommt.
- Wenn das Asche-Verstopfungsproblem gelöst werden kann, könnte mit einem modifizierten Festbettverfahren, bei niedrigen Investitionen, ein Produktgas mit hoher Qualität erzeugt werden. Eine Lösung für das Ascheproblem kann die Umkehrung der Strömungsrichtung des Produktgases, zumindest in der Reduktionszone, sein.
- Eine hohe Gasqualität kann nur bei Temperaturen in der Reduktionszone von über 850 °C gewährleistet werden.
- Temperaturen über 1050 °C erhöhen in der Oxidationszone das Risiko der Schlackebildung.
- Eine bestmögliche thermische Kopplung der verschiedenen Zonen des Vergasers, vor allem von Oxidations- und Reduktionszone, ist Voraussetzung für das Erreichen der notwendigen Temperaturen.
- Die notwendigen Mindesttemperaturen führen zu einer Obergrenze für die zulässige Brennstofffeuchte, die bei etwa 20 % liegt. Biomasse mit höherer Feuchte muss, ggf. mit Niedertemperaturwärme aus der Vergasungsanlage, vorgetrocknet werden.

Gestufte Vergasung mit Wirbelbett

Die verfahrenstechnische Lösung für die Problematik der Ascheverdichtung wurde nach einem fehlgeschlagenen Zwischenschritt gefunden, indem die bisherige Gleichstromfestbettvergasung um 180° gedreht und mit einer Pyrolyseschnecke ausgerüstet wurde. Das Konzept ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

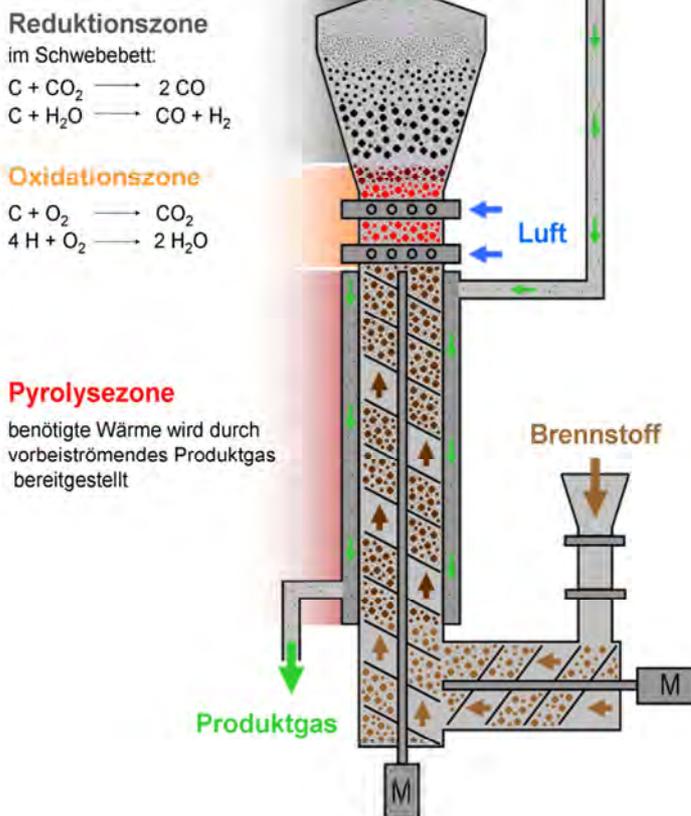


Abbildung 2.4: Kombiniertes Festbett-/Wirbelbettreaktor

Die Pyrolysegase und Dämpfe steigen auf und gelangen gemeinsam mit dem Pyrolysekoks in die Oxidationszone. Dort werden durch unterstöchiometrische Zugabe von Luft die gasförmigen Bestandteile aus der Pyrolyse bei Temperaturen um 1.000 °C teilweise oxidiert. Durch die hohen Temperaturen werden die vorhandenen höhermolekularen Verbindungen gecrackt. Die in der Oxidationszone entstehende Wärme aus der (Teil-)Verbrennung versorgt den Reduktionsbereich mit der notwendigen Energie für die endothermen Reduktionsreaktionen. Durch die kompakte Bauweise ist eine gute thermische Kopplung der Reaktionszonen mit geringen Energieverlusten gewährleistet.

Das beschriebene Vergasungskonzept wurde in zahlreichen Versuchen getestet. Ein erster Dauerversuch wurde Ende April 2009 durchgeführt. Die Anlage konnte 32 Stunden störungsfrei mit Motor betrieben werden. Gasqualität und Temperaturen des Systems haben sich während des

Der besondere Vorzug des Systems zeigt sich vor allem in der Reduktionszone. Die Strömung der Gase führt dort zu einer lockeren Schüttung oder einem Wirbelbett, so dass sich die Ascheteile nicht partiell aufkonzentrieren und zu einer Verstopfung führen können, sondern bei ausreichender Gasgeschwindigkeit mit dem Produktgasstrom ausgetragen werden.

In der Pyrolyseschnecke wird die Biomasse im ersten Verfahrensschritt vollständig in Holzkohle, höhermolekulare Dämpfe (Teer) und flüchtige Pyrolysegase (CO , CO_2 , H_2 , CH_4) umgesetzt.

Versuchs nicht verändert. Dieses Verfahrenskonzept wurde daher parallel zur Bearbeitung des Projekts weiterentwickelt und verfeinert.

Erkenntnisse aus dem Betrieb des Wirbelbettvergasers

Die bis zum Zeitpunkt der Antragstellung gesammelten Daten ließen im Zusammenhang mit den durchgeführten Teermessungen nach DIN CEN/TS 15439 bereits erste tendenzielle Interpretationen zu.

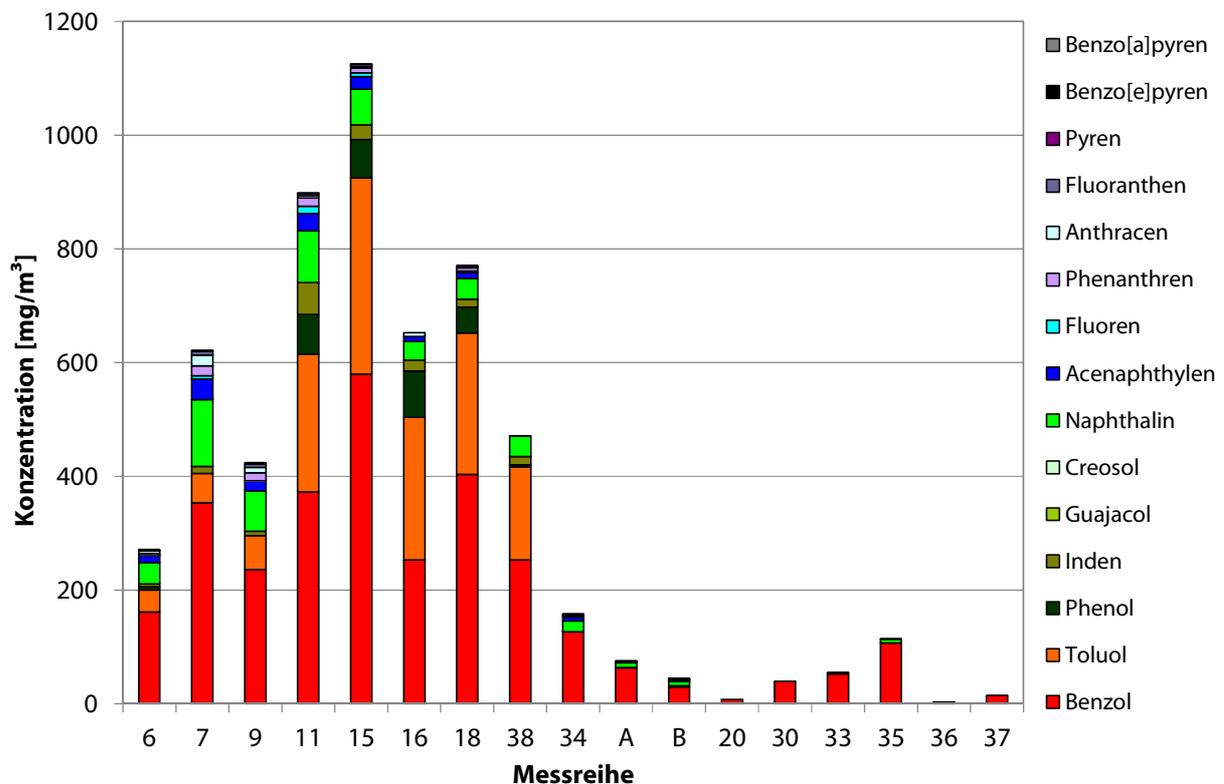


Abbildung 2.5: Verschiedene Teerkonzentrationen in Produktgasen

So war bei den in den Vormonaten und während des Dauerversuchs durchgeführten Benzol- und Teermessungen auffällig, dass der größte Anteil an den gemessenen Konzentrationen immer aus Benzol bestand (siehe Abbildung 2.5). Sehr deutlich war erkennbar, dass bei höheren Teerkonzentrationen der Benzolanteil immer zwischen 40 und 60 % liegt. Bei Konzentrationen unter 200 mg/m^3 an Gesamtteer stieg dieser Anteil deutlich an. Bei sehr niedrigen Teergehalten ($<50 \text{ mg/m}^3$) waren die Konzentrationen an höher molekularen Aromaten so gering, dass sie messtechnisch nicht mehr erfasst werden konnten. Bei der Messung wurde nur noch Benzol festgestellt.

Diese Ergebnisse haben zu der Hypothese geführt, dass

- die gesamte Teerkonzentration in der Regel nicht höher sein wird als das 1,5-fache der gemessenen Benzolkonzentration und
- bei der Messung von einem Benzolgehalt unter 50 mg/m^3 keine weiteren Teerverbindungen im Produktgas enthalten sind.

Ferner ist nach Aussagen von Motorherstellern davon auszugehen, dass Benzolemissionen aus den Motoren in erster Linie durch den Motorschlupf entstehen. Dieser Motorschlupf beträgt etwa 1 bis 3 %, bezogen auf das Gemischvolumen (Brennstoff und Luft). Da bei Holzgasmotoren zur Verbrennung etwa das gleiche Volumen an Luft wie an Produktgas erforderlich ist, kann daraus geschlossen werden, dass die Emissionen etwa bei 0,5 bis maximal 1,5 % der Rohgaskonzentrationen liegen.

Bereits zum Zeitpunkt des Projektantrages erschien es daher von großer Bedeutung, durch weitere Messungen einen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von Teer und Benzol nachzuweisen. Sollte das gelingen und der Motorschlupf bekannt sein, wäre es möglich, nur anhand von deutlich einfacher realisierbaren Benzolmessungen im Rohgas die Gasqualität zu regeln und sogar die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte zu garantieren².

² Zum Zeitpunkt der Antragstellung stand ausschließlich das Benzol im Fokus. Es war nicht berücksichtigt worden, dass eine Nachbehandlung der Motorabgase durch einen Oxidationskatalysator auch zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte für Kohlenmonoxid zwingend notwendig ist.

3 Planung und Ablauf

3.1 Ursprüngliche Planung

Die Abwicklung des Projektes war zunächst in insgesamt 9 Arbeitspakete unterteilt. Vorgesehen war im Einzelnen:

- **AP 1:** Darstellung des Wissensstands bezüglich Pyrolyse von Biomasse durch Literatur- und Patentrecherchen in verschiedenen Datenbanken
- **AP 2:** Auslegung, Konstruktion und Bau einer Pyrolyseschnecke
- **AP 3:** Überprüfen der Messtechnik durch Vergleich der Ergebnisse mit genormten Messverfahren
- **AP 4:** Durchführen von Pyrolyseversuchen mit verschiedenen Biomassen, Feuchten, Aufheizraten und Pyrolyseendtemperaturen sowie anschließende Analyse der Pyrolyseprodukte
- **AP 5:** Verfassen eines Zwischenberichts
- **AP 6:** Auswertung der Messergebnisse im Hinblick auf wiederkehrende Muster beim Auftreten von bestimmten Teerverbindungen und im Hinblick auf eine möglichst einfach messbare Leitsubstanz
- **AP 7:** Weitere Pyrolyseversuche
- **AP 8:** Versuche zu den Auswirkungen unterschiedlicher Reduktions- und Oxidationstemperaturen auf die Pyrolyseprodukte
- **AP 9:** Veröffentlichung der Ergebnisse auf Fachtagungen und in einem Abschlussbericht

3.2 Abweichender Ablauf durch veränderte Projektinhalte (Änderungsantrag)

Nachdem an dem PyRO-Versuchsstand mehrere Versuche durchgeführt wurden, traten sicherheits-, mess- und anlagentechnische Probleme auf, die in dieser Form nicht absehbar waren. Besonders schwerwiegend war ein Brandfall, der nur aufgrund glücklicher Umstände zu keinem Personenschaden und lediglich geringem Sachschaden geführt hat. Die Durchführung weiterer Versuche hätte am Versuchsstand umfangreiche Umbauten erfordert, die aus Sicht der SWRO nicht mehr in einem angemessenen Verhältnis zu den erwarteten Ergebnissen gestanden hätten.

Etwa zeitgleich wurden im Rahmen der Entwicklung am Rosenheimer Versuchsvergaser PGW 300 im März 2012 erstmals Benzolwerte um 200 mg/m^3 im Holzgas gemessen. Mitte August wurden erstmals Werte um 100 mg/m^3 analysiert. Damit war der Nachweis erbracht, dass das Ziel von PyRO, Holzgas mit einer Benzolkonzentration $< 100 \text{ mg/m}^3$ zu erzeugen, grundsätzlich erreichbar ist. Es galt zu hinterfragen, ob weitere Versuche zur Pyrolyse notwendig und zielführend sind.

Im Sinne dieses Projektes parallel laufende Auswertungen im Zeitraum Oktober/November 2012 zur eigenen Entwicklung haben inzwischen auch gezeigt, dass Benzol als Leitsubstanz für Teer dienen kann. Diese, mittlerweile als gesichert zu betrachtende Erkenntnis, eröffnet die Möglichkeit, auf Teermessungen zu verzichten und stattdessen nur noch das einfacher und genauer messbare Benzol für eine Anlagenoptimierung zu verwenden.

Aufgrund dieser Entwicklung hat es sich angeboten, die weiteren Messungen unmittelbar am vorhandenen Vergaser der SWRO durchzuführen. Ein wesentlicher Vorteil dabei war unter anderem, dass der PGW 300 mit einer weit umfangreicheren Messtechnik ausgestattet war, als der PyRO-Versuchsstand. Ferner waren unmittelbare Aussagen über die Produktgasqualität möglich, da der Einfluss von Oxidations- und Reduktionszone bereits mit berücksichtigt war. Messungen am PyRO-Versuchsstand hätten nur zu Aussagen über Gaskonzentrationen nach der Pyrolyse geführt. Ein weiterer Vorteil war, dass der PGW 300 regelungstechnisch weitgehend optimiert war und so gezielt einzelne Parameter verändert werden konnten.

Die SWRO kamen daher zu dem Ergebnis, dass weitere Versuche am PGW 300 im Sinne des Zieles von PyRO mehr und bessere Ergebnisse liefern können, als Versuche am PyRO-Versuchsstand.

Am 25. November 2012 wurde daher ein Änderungsantrag gestellt. Dieser hat zu folgenden Änderungen bei den Inhalten und der Struktur der Arbeitspakete geführt:

- **AP 1:** Analyse der verfügbaren wissenschaftlichen- und Patentliteratur: Literaturrecherche (keine inhaltlichen Änderung jedoch im Umfang erweitert)

- **AP 2:** Aufbau eines Versuchsstandes für Pyrolyseversuche: Pyrolyseschnecke

Inhaltliche Änderungen:

Keine technischen Umbauten; keine Fertigstellung der technischen Dokumentation des Pyrolyseversuchsstandes, da an diesem keine weiteren Versuche mehr durchgeführt werden

- **AP 3:** Auswahl und praktische Überprüfung geeigneter normierter Analyseverfahren:

Validierung der Benzol- und Teermesstechnik

Inhaltliche Änderungen:

Teermessungen im Motorabgas sind aufgrund der aktuellen Erkenntnisse (November 2012) nicht notwendig, da Messungen von z. B. Benzo(a)pyren durch akkreditierte Laboratorien immer Werte unterhalb der Nachweisgrenze ergeben haben; durch die Erkenntnisse zur Korrelation von Benzol und Teer werden die Adsorptionsversuche in Anlehnung an DIN 14 662-2 mit Benzol durchgeführt

- **AP 4:** „Pyrolyseversuche“ → wird zusammengeführt mit **AP 7** „Versuche II“ zu **AP7 NEU** „Gasqualität und Korrelation“

Inhaltliche Änderungen:

Keine weiteren Messungen am Pyrolyseversuchsstand, stattdessen ergänzende Messungen an den Vergaseranlagen PGW 100 und PGW 300

Es werden keine weiteren Teermessungen durchgeführt, da aufgrund der inzwischen nachgewiesenen Korrelationen Rückschlüsse von den Benzolkonzentrationen auf die Teerkonzentrationen möglich sind.

Keine Untersuchungen heterogener Nachreaktionen und von Pyrolysekoks (beides technisch nicht mehr möglich)

- **AP 5:** Zwischenbericht → wird zusammengeführt mit **AP 6** „Auswertung“ zur **AP 6 NEU** „Auswertung und Zwischenbericht“ ,

Inhaltliche Änderungen:

In die Auswertung werden auch alle F&E-Ergebnisse der SWRO mit einbezogen.

- **AP 8:** Einfluss der Oxidations- und Reduktionstemperatur (keine Änderungen)
- **AP 9:** Abschlussbericht (keine Änderungen)

4 Ergebnisse

4.1 Literatur- und Patentrecherche

4.1.1 Literaturrecherche

Die im Rahmen dieses Förderprojektes durchgeführte Literaturrecherche zur Pyrolyse und den möglichen Einflussfaktoren umfasst mehr als 150 Quellen. Die Ergebnisse im Einzelnen werden in einem getrennten Papier veröffentlicht. Im Folgenden sind die Erkenntnisse aus dieser Recherche zusammengefasst dargestellt.

Die Literaturrecherche hat ergeben, dass die wesentlichen Parameter zur Beeinflussung der Pyrolyse die Pyrolyseendtemperatur und die Aufheizrate (Temperaturgradient) sind. Aufgrund dessen werden nur diese hier behandelt. Der Einfluss weiterer Parameter, wie die Brennstofffeuchte, die Verweilzeit der festen und flüchtigen Bestandteile, die Art des Brennstoffs oder katalytische Prozesse werden in der Langfassung der Literaturrecherche beschrieben.

Einflussfaktor Pyrolyseendtemperatur

Viele Literaturstellen zum Thema Pyrolyse berichten bezüglich des Einflusses der maximalen Pyrolysetemperatur (Pyrolyseendtemperatur) über eine Erhöhung der Permanentgasbildung mit steigender Temperatur zulasten von Teer/Kondensat und Kohle. Dieses Phänomen wird bei unterschiedlichen Brennstoffen, Aufheizraten, Verweilzeiten und Drücken beobachtet und weist dabei lediglich eine unterschiedliche Intensität auf. Die maximale Pyrolysetemperatur ist jedoch offensichtlich der dominierende Parameter für die entstehenden Anteile von Gas, Teer und Kohle. Höhere Pyrolysetemperaturen führen immer zu höheren Ausbeuten an gasförmigen Reaktionsprodukten.

Einflussfaktor Aufheizrate

Bezüglich der Aufheizgeschwindigkeit wird zwischen einer langsamen (slow) Pyrolyse und einer schnellen (flash) Pyrolyse unterschieden. Bei der Flash-Pyrolyse liegt die Aufheizrate je nach Verfahren und Brennstoffgröße (Durchheizungszeit) bei über 1000 K/s. Bei der Slow-Pyrolyse, wie sie auch bei der Biomassevergasung stattfindet, betragen die Aufheizraten, ebenfalls abhängig vom Verfahren zwischen 10 K/s (d. h. ca. 600 K innerhalb einer Minute) und 1 K/s (d. h. einer Verweilzeit von 10 min in der Pyrolyse zur Aufheizung um 600 K). Eine Sonderstellung nimmt die Herstellung von Holzkohle ein. Hier wird das Holz über einen Zeitraum von Tagen aufgeheizt und gast dabei aus.

So unterschiedlich wie die Aufheizraten bei der Pyrolyse sind auch die Zielsetzungen. Bei der Flash-Pyrolyse steht die Pyrolyseölerzeugung im Vordergrund. Bei der Vergasung soll vorrangig ein gasförmiger Energieträger entstehen. Bei der Holzkohleherstellung ist der Feststoff Holzkohle das Ziel.

Diese Zusammenhänge können sehr gut in einem Dreiecksdiagramm dargestellt werden. Die drei Seiten des Diagramms bilden jeweils die Anteile der Pyrolyseprodukte Kohle, Teer und Gase ab. Der Begriff Kohle steht dabei für den verbleibenden Feststoffanteil nach der Pyrolyse. Bei einer vollständigen Pyrolyse wäre es reiner Kohlenstoff. Der Begriff Teer steht für alle kondensierbaren Pyrolyseprodukte, das heißt Öle, Kondensate und auch höhermolekulare Teere. Der Begriff Gase steht schließlich für die entstehenden Permanentgase wie CO, H₂ oder auch Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und andere. In dieser Fraktion ist auch der Wasserdampf enthalten.

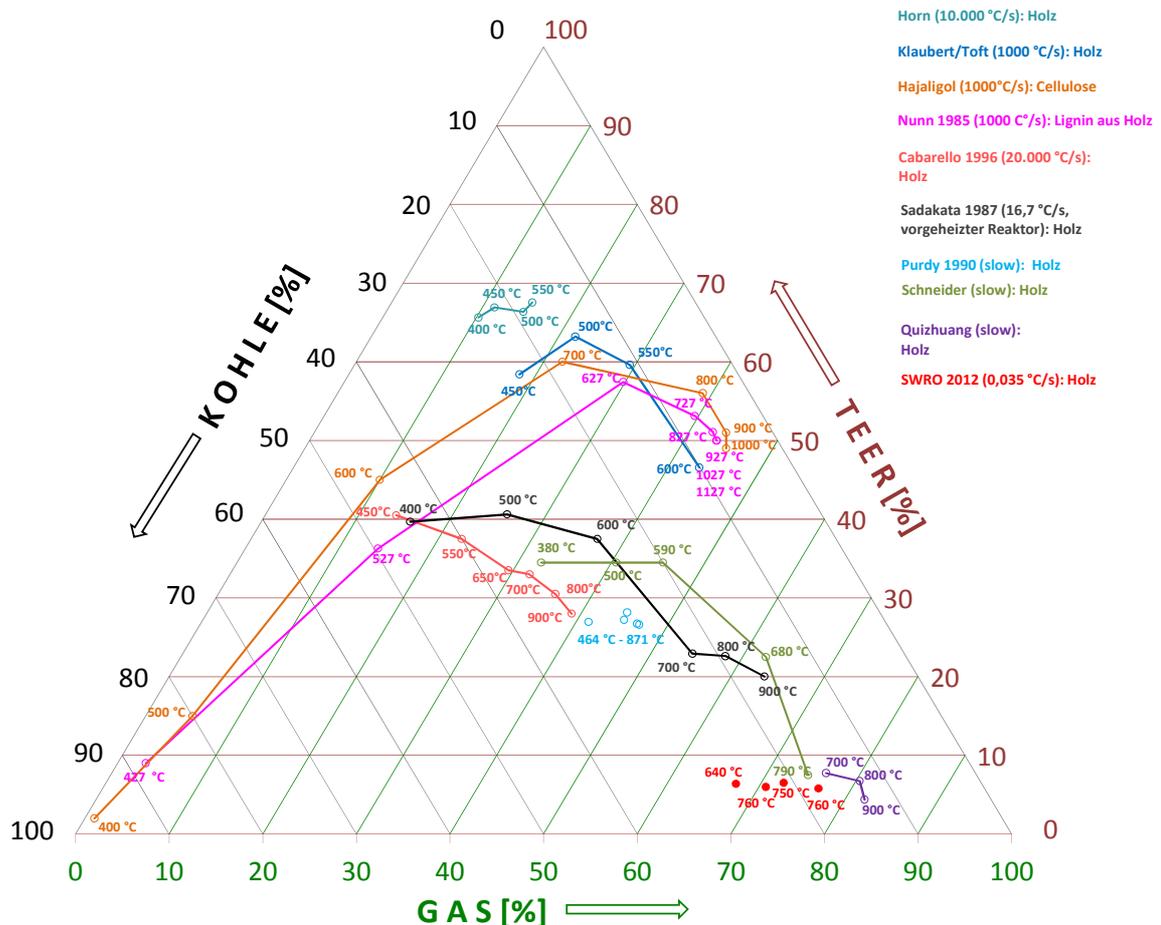


Abbildung 4.1: Dreiecksdiagramm mit den Ergebnissen aus der Literatur zur Pyrolyse

In das Diagramm in Abbildung 4.1 sind alle Werte aus der Literaturrecherche eingetragen, für die mindestens zwei Produkterträge, also z. B. Kohle und Teere oder Teere und Gas, von den Autoren angegeben wurden.

In dieser Darstellung sind die möglichen Extrema der Pyrolyse deutlich erkennbar. Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen entsteht, unabhängig von der Aufheizrate, überwiegend Kohle.

Bei sehr hohen Aufheizraten (1.000 bis 10.000 K/s) kann der Ertrag an Teer im Bereich zwischen 40 und 65 % durch die maximale Pyrolysetemperatur beeinflusst werden. Höhere Temperaturen führen immer zu höheren Gas- und geringeren Kohleerträgen.

Bei niedrigen Aufheizraten wie sie bei der Biomassevergasung zum Einsatz kommen bestehen ähnliche Möglichkeiten. Allerdings wird hier durch steigende Pyrolyseendtemperaturen der Teergehalt auf unter 10 % reduziert, während der erwünschte Gasanteil auf über 70 % gesteigert werden kann. Erkennbar ist auch, dass sich schon bei vergleichsweise niedrigen Aufheizraten um 16 K/s (ca. 1000 K/min) auch bei Pyrolyseendtemperaturen um 600 °C bereits mehr als dreimal so viel Teer entsteht, wie bei den Versuchen der SWRO.

Da sich die Aufheizraten von Gleichstrom-Festbettvergasern in dem Bereich um 10 K/s bewegen, könnte ein Grund für deren schlechtere Gasqualität die höheren Teergehalte sein, die bei der Pyrolyse entstehen. Erst bei Aufheizraten von 5 K/s (300 K/min) und weniger scheint der Einfluss der Pyrolyseendtemperatur die Gaserträge zu bestimmen. Diesen Schluss lassen zumindest die Ergebnisse der Pyrolyse von Tabak (Abbildung 4.2) zu. Das Bild zeigt, dass bei 700 °C kein Unterschied mehr zwischen 7 oder 300 K/min besteht.

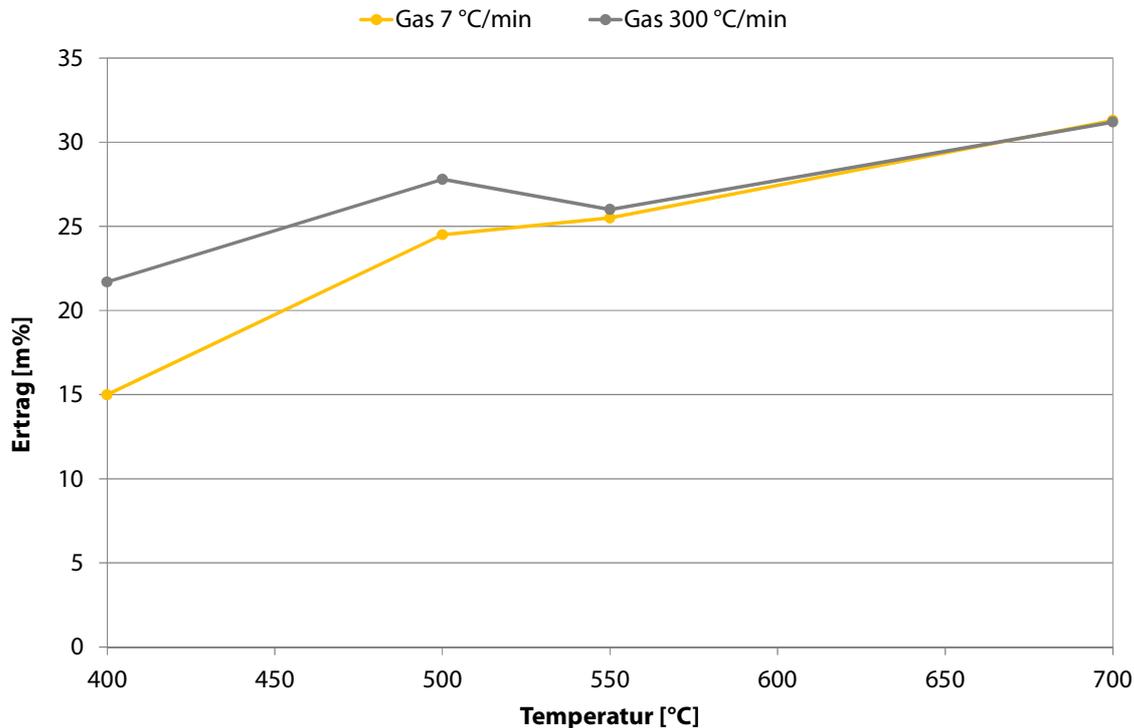


Abbildung 4.2: Gaserträge in Abhängigkeit von Aufheizrate und Temperatur (Daten von Pütün /21/)

Die Tendenz, dass unter Verwendung niedriger Aufheizraten, in Kombination mit einer hohen Maximaltemperatur, ein hoher Gasanteil zulasten der Anteile von Kohle und Teer entsteht, bestätigten auch die Ergebnisse der Batchversuche, welche im Rahmen der Diplomarbeit von Engelfried /7/ bei den Stadtwerken Rosenheim durchgeführt wurden (Vergleich Kapitel 4.5.1).

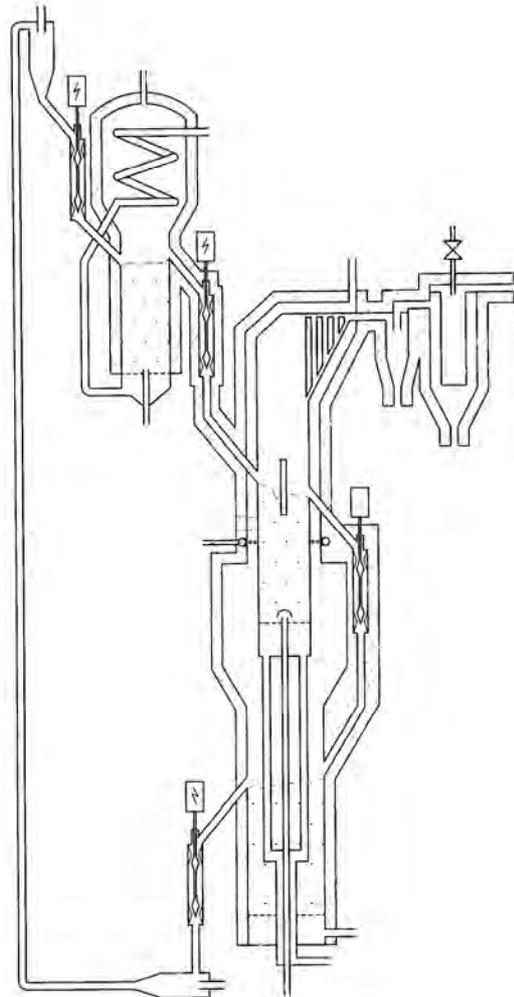
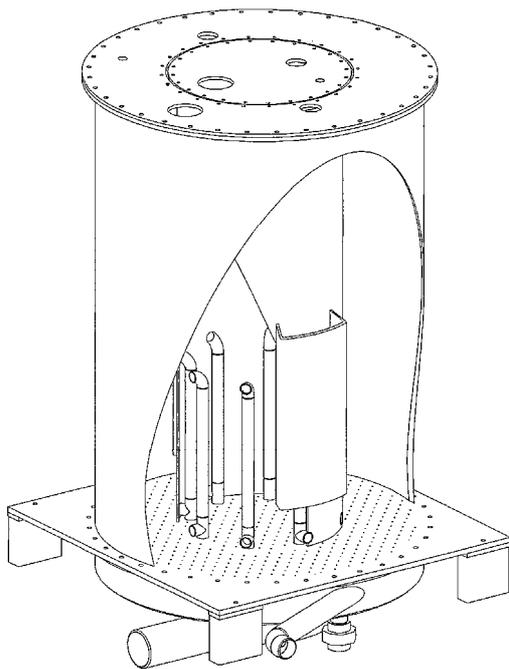
4.1.2 Patentrecherche

Die Patentrecherche zum Projekt „PyRO“ wurde hinsichtlich der Schwerpunkte „Pyrolyse von Biomasse (ohne Vergasung)“ und „gestufte Vergasung von Biomasse mit separater Pyrolyseeinheit“ durchgeführt. Die Recherche hat zu zwölf Patenten zur Biomassepyrolyse und zwölf Patenten zur gestuften Biomassevergasung mit separater Pyrolyse geführt.

Bezüglich der Pyrolyse von organischem Material bzw. Biomasse werden verschiedene Konzepte verfolgt, die letztlich alle auf eine Erhitzung des Einsatzstoffes auf die erforderlichen Temperaturen von ca. 400 bis 600 °C und das Auffangen der entstehenden Pyrolyseprodukte abzielen. Während einige Erfinder in ihren Patentschriften die Quelle bzw. energetische Herkunft der Pyrolysewärme nicht näher ausführen, stellen andere das gesamte Konzept der Wärmeherkunft und –nutzung dar.

Die vorgeschlagenen Pyrolysesysteme von **Briens** et al. (CA 2 660 497) und **Wilkomirsky Fuica** (CA 2 729 575) /5/, /26/ arbeiten mit zwei bzw. drei miteinander in Verbindung stehenden Reaktoren.

Während bei ersterem um den eigentlichen Pyrolysereaktor im gesamten Umfang ein Verbrennungsreaktor zur Wärmebereitstellung angeordnet ist, beschreibt die Patentschrift von /26/ ein Verfahren mit drei seriellen Reaktoren (Schnellpyrolysereaktor, Verbrennungsreaktor und Reaktor zur Vorwärmung des inertes Bettmaterials), welche auf geeignete Weise miteinander verbundenen sind.



Abbildungen 4.3 und 4.4: Darstellung der Vergasersysteme von Briens et al. /5/ (links) und Wilkomirsky Fuica /26/ (rechts)

Bei der Patentschrift von **Bridgwater, Gerhauser** und **Effendi** (CA 2 660 497) /4/ wird primär die Verfahrenstechnik zur Verhinderung einer Phasenseparation im produzierten Pyrolyseöl durch Additivzugabe beschrieben, die konstruktive Ausgestaltung des Reaktorsystems ist nicht genauer ausgeführt.

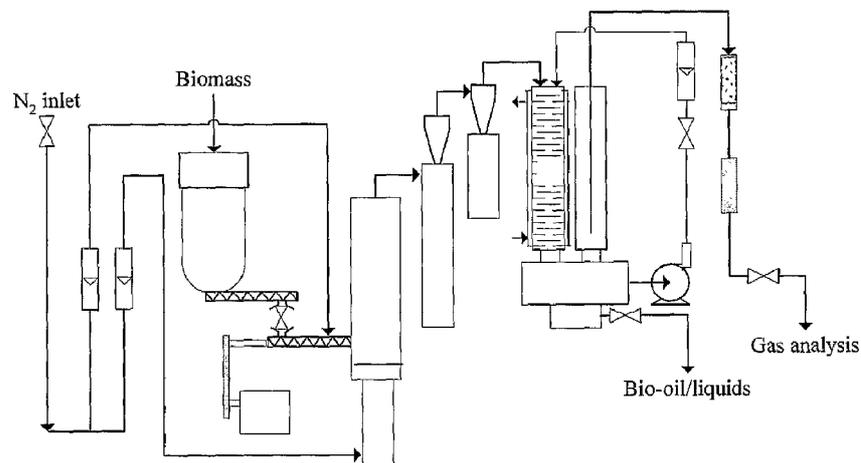


Abbildung 4.5: Verfahrensschema Biomassepyrolyse-Anlage der Patentschrift von Bridgwater et al. /4/

Linne, Schultze und **Kempe** (DE 196 45 367 A1) /15/ stellen ein Pyrolysesystem vor, bei welchem der vertikal angeordnete Reaktor selbst im Unterdruck betrieben und durch eine Brennkammer indirekt mit Wärme versorgt wird. Letztere wird mit den entstehenden Pyrolysegasen gespeist. Das primär gewünschte Produkt dieser Verfahrenstechnik ist der entstehende Pyrolysekoks.

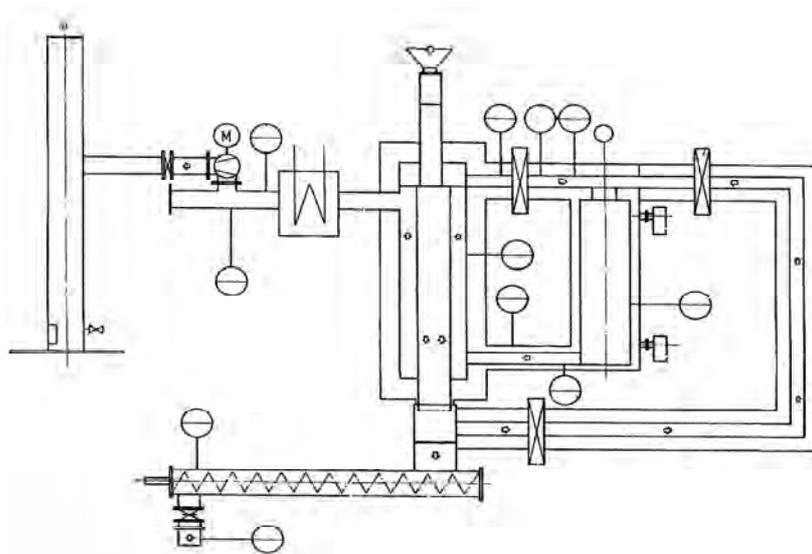


Abbildung 4.6: Vereinfachte Darstellung des Pyrolyseverfahrens von Linne et al. /15/

Ostan, Chiesa und Zanaboni (EP 0069 159 A1) /18/ entwickelten ein Pyrolysesystem mit diabatischen Reaktoren, beschreiben aber vorwiegend die komplexe Verfahrenstechnik und weniger die konstruktiv-apparative Ausgestaltung der Anlage.

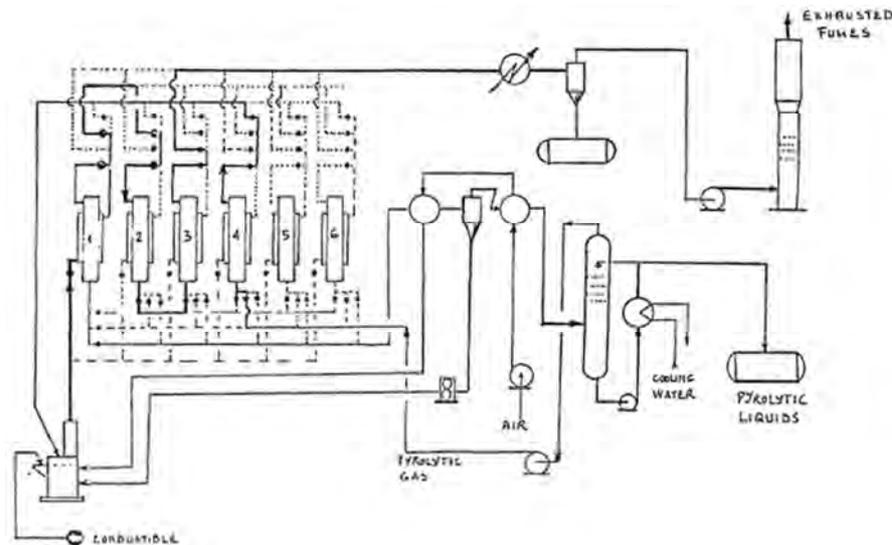
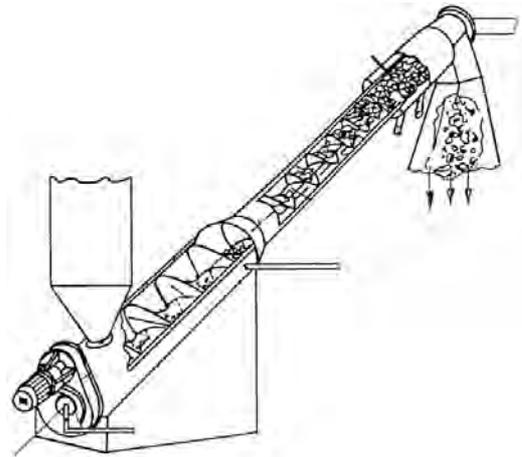
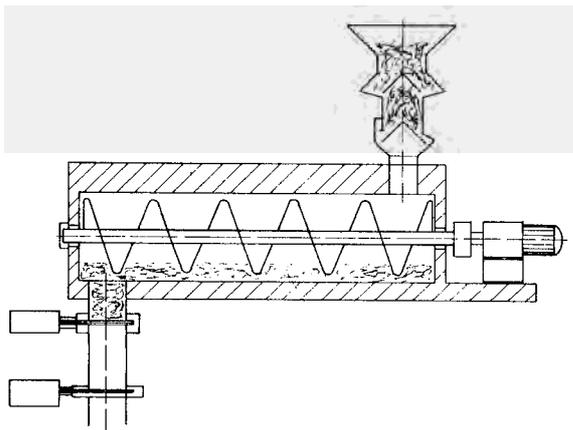


Abbildung 4.7: Pyrolyseverfahren zur Gewinnung von Pyrolyseöl nach Ostan et al. /18/

Ein hinsichtlich der Aufheiztechnik besonderes Verfahren stellt das Patent von **Taylor, McMahon und Garth** (CA 2 700 104) /25/ dar, bei welchem die Aufheizung des Einsatzstoffes nicht mittels konventioneller Wärmezuführungstechniken sondern durch hochfrequente elektromagnetische Bestrahlung im Bereich von 500 MHz bis 100 GHz erfolgt, während das Material gerührt wird. Der Vorgang läuft in einem geeignet dimensionierten, gasdichten Behälter ab, um den weitgehenden Ausschluss von Sauerstoff während der Pyrolyse zu gewährleisten. Während der Entwicklung der Erfindung stellte sich heraus, dass bei der angewandten Aufheizung der Biomasse mittels Mikrowellen-Strahlung geringere Prozesstemperaturen notwendig sind als bei konventionellen Techniken und dennoch der gleiche Pyrolysegrad und eine vergleichbare Produktqualität erreicht werden können.

In den Patenten von **Hölter** et al. (DE 31 26049 A1) und **Hochreiter** (DE 199 32822 C2) /11; 10/ werden Pyrolyseverfahren beschrieben, bei denen der Reaktor aus einem Doppelmantel-Hohlzylinder mit darin befindlicher Förderschnecke besteht. Die für den Pyrolyseprozess erforderliche Wärmeenergie wird bei diesen Systemen über den Doppelmantel zugeführt, wobei in den beiden Patentschriften explizit ein, durch den äußeren Hohlraum strömendes, heißes Gas als Wärmeträger genannt wird. Dieses gibt während der Durchströmung Wärme an den zu pyrolysierenden Einsatzstoff ab und heizt diesen somit entlang dessen Förderweges auf die erforderlichen Temperaturen von 280 bis 450 °C auf. Das heiße Gas kann dabei beispielsweise Abgas aus naheliegenden Verbrennungsmotoren oder Rauchgas aus der Verbrennung von übrigen

Pyrolysegasen und -dämpfen sein. Im Falle von /10/ ist dieses Gas genauer als Abgas eines Motors beschrieben und die Welle der Förderschnecke in Hohlbauweise zur zusätzlichen Durchströmung mit dem heißen Abgas ausgeführt. Weiterhin wird bei der Anlage von /10/ am Ende der schrägen Rohreinheit eine gewisse Menge an Sauerstoff eingedüst, um eine Oxidation des gebildeten Kokes und des Pyrolyseöls zu erreichen. Produktionsziel dieser Anlage ist ein brennbares Pyrolysegas.



Abbildungen 4.8 und 4.9: Schematische Darstellung der Anlagen von Hölter et al. /11/ (links) und Hochreiter /10/ (rechts)

Vergasungsverfahren mit separater Verschwelungs- bzw. Pyrolyseeinheit

Neben einer Kurzbeschreibung des Vergasungsverfahrens erfolgt zu jedem Konzept noch eine kurze Bewertung/Klassifizierung hinsichtlich der Aspekte Pyrolysetechnik, thermische Kopplung und Strömungsrichtung des Gases im Verhältnis zum Massenstrom und zur Schwerkraft.

Henrich, Dinjus und Meier (WO 03/033624 A1) /9/ beschreiben eine Anlage zur Flugstromvergasung von Biomasse bei entsprechend hohen Temperaturen von etwa 1500 °C und Drücken von mindestens 50 bar. Dabei wird die Biomasse zunächst einer Schnellpyrolyse bei etwa 500 °C und Atmosphärendruck in einem außenbeheizten Drehrohr unterzogen und anschließend der Flugstromvergasung zugeführt. Die Produkte der schnellen Pyrolyse werden massenmäßig von Bioöl dominiert. Aus dem produzierten Rohgas wird dann, unterstützt durch einen Kupferkatalysator, Methanol synthetisiert. Verbleibende nicht umgesetzte Gase werden in Motoren verstromt.

Fazit:

- separate, dem Vergasungsprozess vorgelagerte Schnellpyrolyse
- thermische Kopplung bzw. Wärmequelle für die Pyrolyse nicht genauer beschrieben
- flugstromvergaser-typische Produktgasströmung

Bauknecht und **Lutze** (DE 196 14689 A1) /2/ beschreiben ein vergleichbares Verfahren einer multivalent einsetzbaren Anlage zur thermischen Behandlung von Ausgangssubstanzen mit einer schräg gelagerten Schweltrommel, in der eine schneckenförmige Fördereinrichtung zum Transport des Einsatzstoffes enthalten ist. Die Fördereinrichtung ist von einem Mantel gasdicht umgeben. In definiertem Abstand dazu befindet sich die äußere Wandung des Reaktors, so dass dazwischen ein Heizraum entsteht, der mit einem Heizmedium, beispielsweise den Abgasen einer industriellen Einrichtung, durchströmt wird und zur indirekten Erwärmung der Ausgangssubstanz dient. Am Reaktor ist eine Absaugeinrichtung für die durch die thermische Behandlung gegebenenfalls entstandenen Dämpfe und Gase vorgesehen. Sind diese brennbar, können sie zur Beheizung der Anlage genutzt werden.

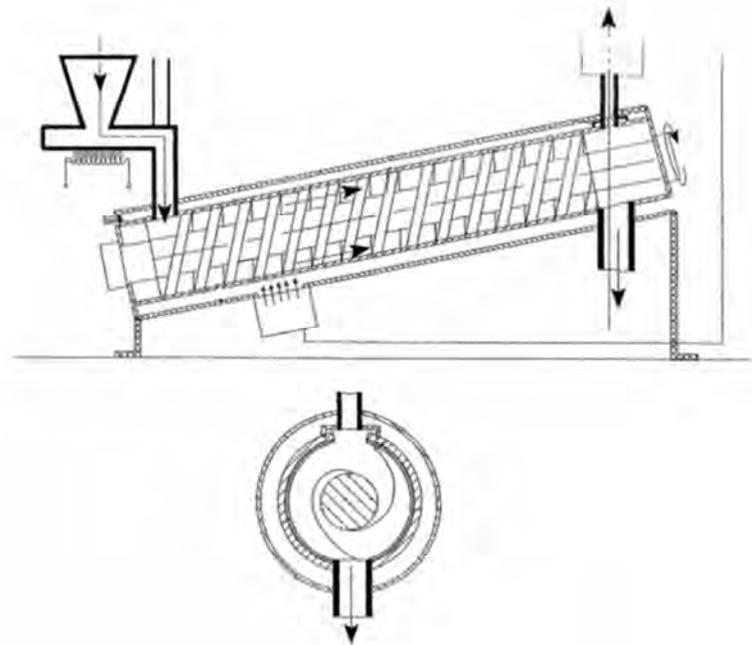


Abbildung 4.10: Konstruktionsschema der Verschwelungsanlage von Bauknecht und Lutze /2/

In der Patentschrift von **Kiener** (P29 27 240) /13/ wird eine zweistufige Vergaseranlage mit einer dem Vergaser vorgeschalteten Schweltrommel erläutert, welche die separate Pyrolyseeinheit darstellt und beispielsweise durch Motorabgase, die den Hohlraum des Doppelmantels durchströmen, beheizt wird. Die Gesamtanlage enthält ferner einen, in mehrere übereinanderliegende Abteile untergliederten Schachtreaktor, welcher zumindest teilweise mit dem Schwelkoks gefüllt ist und im oberen Abschnitt und im Bodenbereich Zuführungen für vorgewärmte Luft sowie im mittleren Abschnitt Anschlüsse zum Absaugen der erzeugten Brenngase aufweist. Der obere Teil ist als freie Wirbelkammer für die Schwelgase ausgebildet, in welche ein mit Schwelgasen und vorgewärmter Luft beschickter Ejektorbrenner mündet.

Fazit:

- separate Schweltrommel-Pyrolyse im Doppelmantelrohr
- Motorabgase als mögliche Wärmequelle für den Verschmelzungsprozess
- Produktgas-Abzug kurz unterhalb der Reaktormitte innerhalb der Koksschüttung
=> Gasströmung im Wesentlichen entlang der Schwerkraft

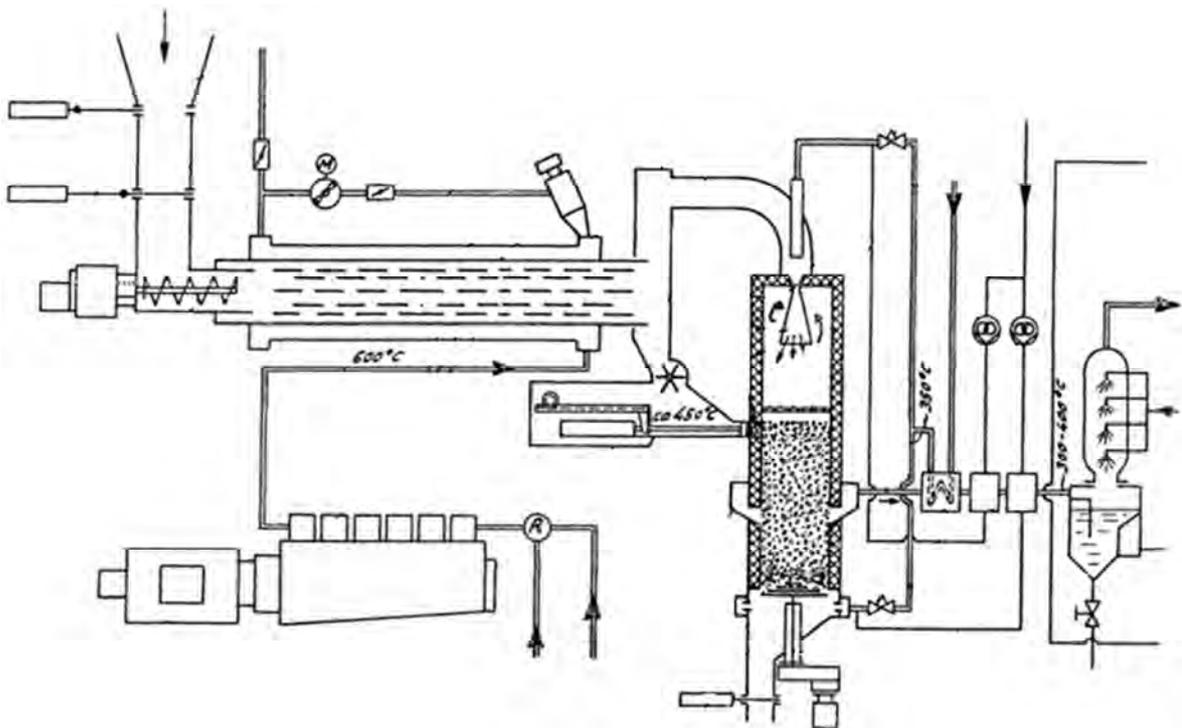


Abbildung 4.11: Schema der zweistufigen Vergaseranlage nach Kiener /13/

Die Erfindung von **Spindler** und **Bauermeister** (EP 1 167492 B1) /24/ behandelt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Brenngases aus Biomassen, insbesondere Holz, in einem geometrisch optimierten Festbettreaktor zylindrischer und teils konischer Form. Als Vergasungsmittel werden Wasserdampf und vorgewärmte Luft unter Normaldruck eingesetzt. Ferner soll das vorgeschlagene Verfahren die Möglichkeit bieten, ein Produktgas mit einem vergleichsweise geringen Stickstoffgehalt und somit einem relativ hohen Heizwert (H_u) von bis zu $11 \text{ MJ/m}^3_{\text{N}}$ zu produzieren, was durch den partiellen Einsatz von Wasserdampf als Vergasungsmittel erreicht wird. Darüber hinaus wird der eingesetzten Biomasse ein anorganischer (Misch)-Katalysator zugesetzt, um die Aufspaltung langkettiger organischer Verbindungen (Teere) zu fördern, was letztlich zu einer Reduktion des Teergehalts im Produktgas beiträgt.

Fazit:

- Ort der Pyrolyse innerhalb des Reaktors und somit nur bedingt von der Oxidationszone räumlich abgetrennt
- Bezug der thermischen Energie für die Pyrolyse aus heißem Produktgas durch geeignete Führung desselben
- absteigende Vergasung im Festbett

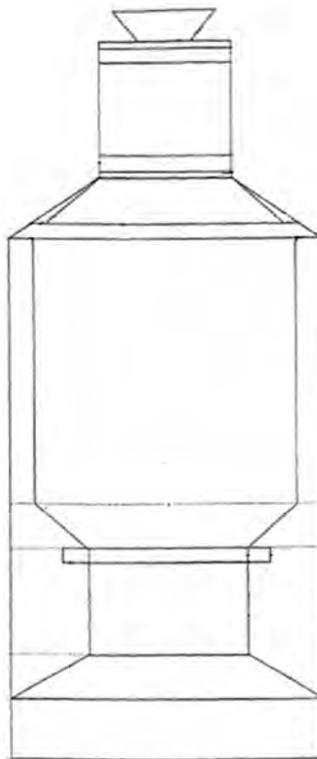


Abbildung 4.12: Konstruktionschema des Vergasungsreaktors nach Spindler und Bauermeister /24/

Die Erfindung von **Eder** (DE 10 2006 059 485 A1) /6/ beinhaltet zwar eine durch Motorabgas beheizte Förderschnecke zum Transport des Brennstoffs in den Reaktor, allerdings wird darin der Brennstoff nur vorgewärmt, eine vollständige Pyrolyse findet erst im nachgeschalteten Vergasungsreaktor statt. Der Brennstoff bewegt sich innerhalb des Reaktors, angeschoben durch die eintragende Förderschnecke, mit dem Gastrom von unten nach oben.

Fazit:

- Pyrolyse im unteren Reaktorbereich durch Wärmeeintrag aus der Oxidationszone, somit gewöhnliche thermische Kopplung wie in Gleichstrom-Festbettreaktoren üblich
- Gasströmung entgegen der Schwerkraft nach oben

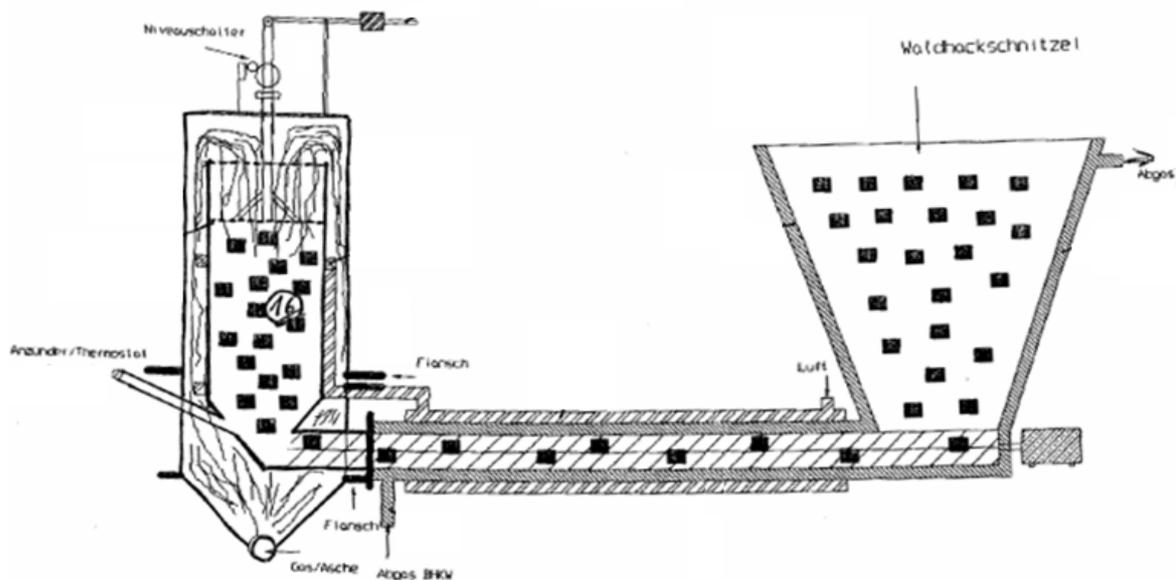


Abbildung 4.13: Schematische Zeichnung der Vergaseranlage nach Eder /6/

Das mehrstufige Vollstrom-Vergasersystem von **Huber** (DE 10 2007 012 452 A1) /12/ mit einer dem Vergasungsreaktor vorgeschalteten Pyrolyseschneckeneinheit besitzt eine senkrechte Pyrolyseschnecke, keine Transportvorrichtung innerhalb des Vergasungsreaktors und leitet das Vergasungsmittel mit erhöhtem Druck in die Oxidationszone ein. Innerhalb des Vergasungsreaktors bildet sich im oberen Bereich ein stabiles Schwebebett, welches vorzugsweise kein Bettmaterial benötigt. Die Einbringung der für den Pyrolyseprozess benötigten Wärme erfolgt entweder durch Eindüsung von heißen Gasen oder mittels autothermer Pyrolyse. Ein mit heißem Produktgas durchströmter Doppelhohlzylinder zur effektiven, ausschließlichen Wärmeeinbringung in das zu pyrolysierende Gut in der Pyrolyseeinheit wird nicht erwähnt. Als Besonderheit weist das Vergasungskonzept getrennte Einheiten für die Oxidation und die Reduktion auf.

Fazit:

- in senkrecht gelagertem Schneckenförder-Rohr ablaufende Pyrolyse mit Wärme aus innerer Beheizung
- thermische Kopplung durch getrennte Einheiten nicht optimiert
- Gasströmung entgegen dem Gravitationsfeld von unten nach oben

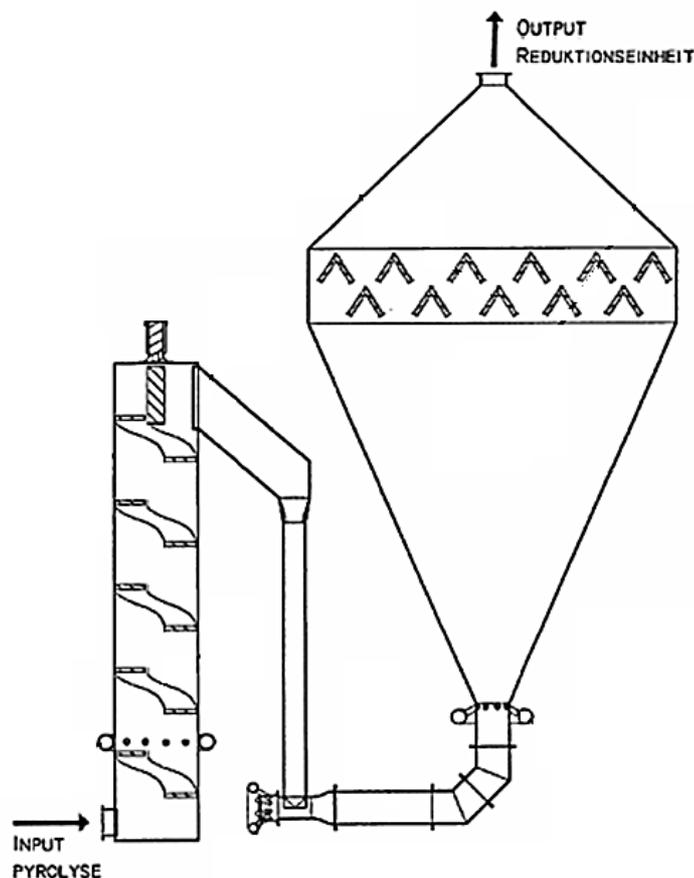


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des Vergaser-Anlagenkonzepts von Huber /12/

Die Vergasungsanlage von **Schmid** (DE 3239428 A1) /23/ beinhaltet eine separate, schräg gelagerte Pyrolyseeinheit, welche eine beispielsweise schneckenartige Fördereinrichtung beinhaltet und durch einen mittels Doppelmantel gebildeten, äußeren, von heißem Gas durchströmten Hohlraum mit Wärme versorgt wird. Dabei handelt es sich um das aus dem Reaktor abgezogene Produktgas, welches gegebenenfalls durch eine Nachverbrennung weiter aufgeheizt wird. Die Vergasereinheit (Reaktor) selbst arbeitet nach dem Festbettprinzip und weist keine Wirbelschicht auf. Weiterhin beinhaltet der Vergaser keine Brennstofffördereinheit.

Fazit:

- separate, dem Reaktor vorgelagerte Pyrolyseeinheit mit Wärmezufuhr durch heißes Produktgas im Doppelmantel
- Oxidations- und Reduktionszone direkt übereinander befindlich, somit erforderlicher Wärmeaustausch wie für ein Festbettssystem typisch;
- Gasfluss entlang der Schwerkraft nach unten durch die Koksschüttung bei seitlichem Gasabzug

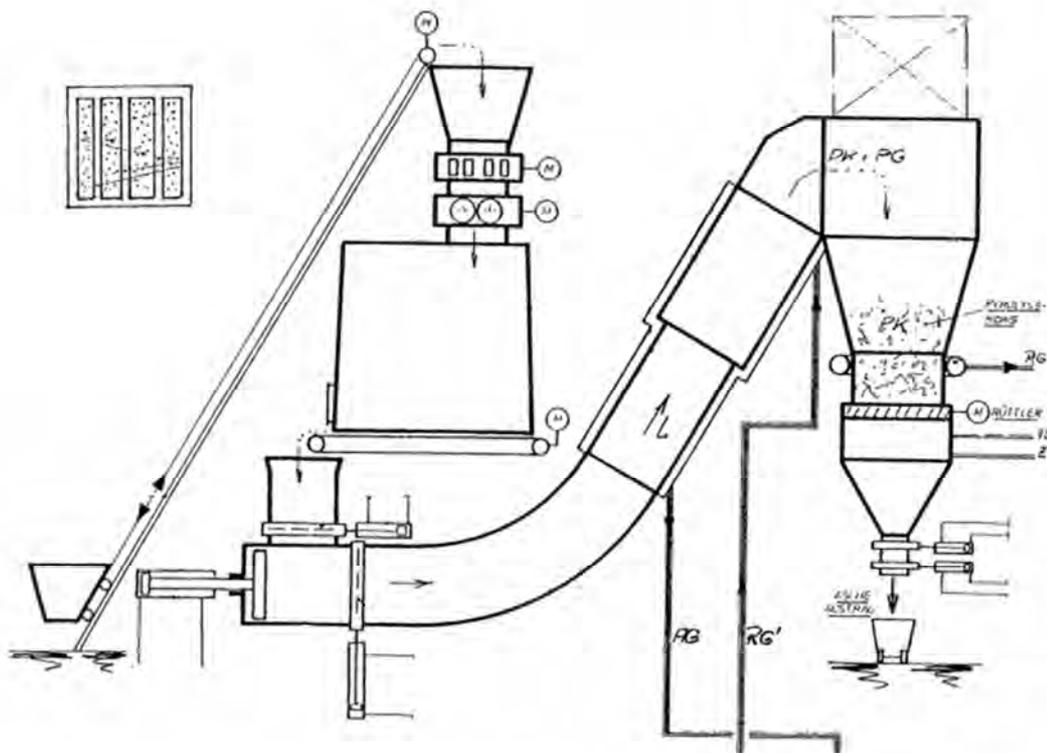


Abbildung 4.15: Prinzip der zweistufigen Vergaseranlage von Schmid /23/

In der Patentschrift von **Bentzen, Henriksen** und **Hummelsh** (EP 1 278 813 B1) /3/ wird ein mehrstufiges Verfahren mit (Dampf-) Trocknung, separater Pyrolyseschnecke, getrennter Oxidationsstufe und Reduktion sowohl im Gleichstrom als Festbett, als auch in zirkulierender Form eines Fließbettes beschrieben. Dabei wird sowohl bei der Pyrolyse als auch bei der Oxidation eine kontrollierte Menge an überhitztem Wasserdampf zugegeben. Die Temperaturen in der Pyrolyseschnecke liegen zwischen 300 und 800 °C, die der Oxidationszone bei etwa 1000 °C, gefolgt von einer Oxidationsteilzone mit endothermischer Dampfvergasung und geringeren Temperaturen. Die Anlagentechnik ist komplex und nach Aussagen des Erfinders nur für Anlagengrößen von 1 bis 250 MW geeignet.

Fazit:

- Separates, dem Vergasungsreaktor vorgelagertes Pyrolyse-Doppelmantelrohr mit Förderschnecke, welches durch heißes Produktgas aus dem Reaktor beheizt wird
- Gasströmung im Reaktor entlang der Schwerkraft von oben nach unten, Gasabzug am Reaktorboden, unterhalb der auf einem Rost befindlichen Koksschicht

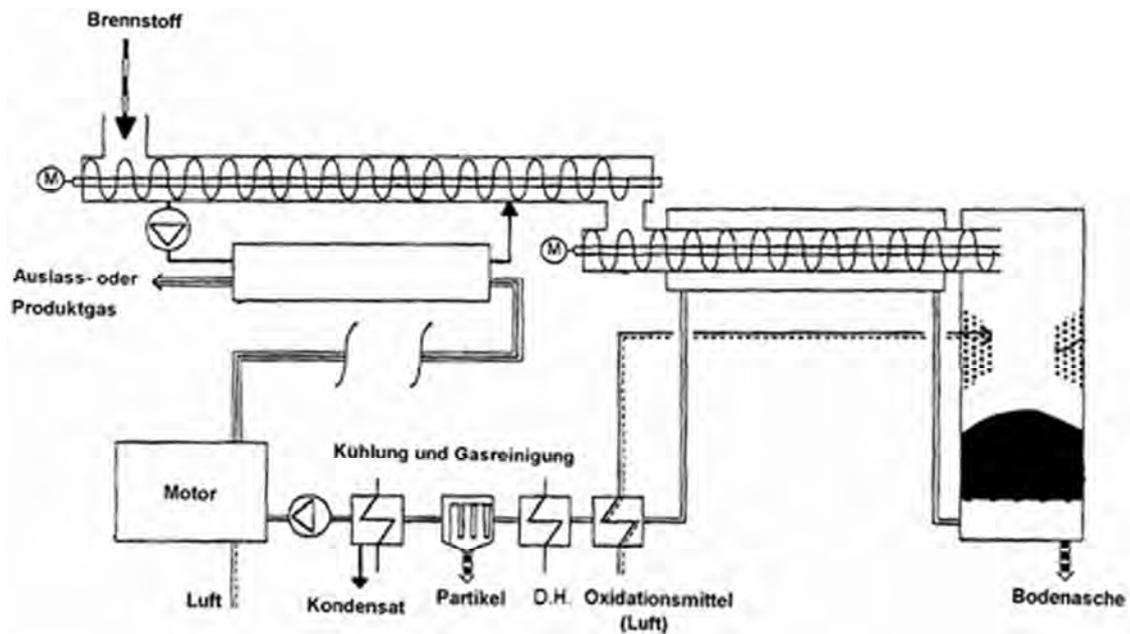


Abbildung 4.16: Anlagenschema zur Biomassevergasung nach Bentzen et al. /3/

Die Erfindung zur Biomassevergasung von **Hebecker, Bendix** und **Martin** (DE 102 24 018 A1) /8/ kann folgendermaßen beschrieben werden: Das Verfahren beinhaltet die Trocknung und Pyrolyse der eingesetzten Bioenergieträger und anderer organischer Stoffe bei Temperaturen von 500 - 600°C in einem Reaktor sowie die Verbrennung, Vergasung und das Cracken der entstehenden Pyrolyseprodukte und Reststoffe bei Temperaturen bis 1200°C in einem weiteren, dem ersten Reaktor nachgeschalteten Reaktor. Die Trocknung des Brennstoffs kann dabei durch zusätzliche Einbringung von dosierten Mengen heißer Luft unterstützt werden. Die Verbindung der zwei Reaktoren wird hierbei durch eine schachtartige Konstruktion geschaffen. Im räumlichen Teil nach der Brennstoffzuführung werden die Bioenergieträger und anderen organischen Stoffe zunächst getrocknet und anschließend durch die indirekte Beheizung des Reaktors pyrolysiert. Anschließend werden die gasförmigen und festen Pyrolyseprodukte sowie Reststoffe über die Öffnung im Reaktor und die schachtartige Zuführung in den verjüngenden Abschnitt des zweiten Reaktors bis unterhalb des kanalförmigen Einbauteiles geleitet und dort mit den unter bis zu 30 bar Überdruck zugeführten Gasen und/oder Gasgemischen und/oder Wasserdampf vermischt, verwirbelt und ganz oder teilweise verbrannt, vergast und gecrackt. Die Reaktionsprodukte werden mit der nach oben gerichteten Gasströmung transportiert, wobei die Gasströmung durch das kanalförmige Einbauteil limitiert und zwangsweise in Richtung der Reaktorwandung geführt wird. Dort gelangt sie in den oberen Teil, wodurch eine weitere Umsetzung stattfinden kann. Danach werden die entstandenen gasförmigen Produkte einer Energiegewinnungsanlage zugeführt.

Fazit:

- Separate, dem Vergasungsreaktor vorgelagerte Pyrolyseeinheit, die auch zur Vortrocknung des Brennstoffes verwendet wird
- Wärmebedarf Pyrolyseeinheit wird durch indirekte Beheizung aus dem Vergasungsreaktor bereitgestellt
- Nach oben, gegen die Schwerkraft gerichtete Gasströmung im Vergasungsreaktor

Abschließend wurde noch die Patentschrift EP 0 136 255 B1 von **Michel-Kim** /16/ untersucht und ausgewertet. Darin wird ein Doppelvergaser mit einem, zwischen Primär- und Sekundärvergaser geschalteten Zwischenvergaser mit Flugstromprinzip beschrieben. Dieser Flugstrom-Gaswandler mit seitlicher Luftzufuhr erhöht zusammen mit der in diesem Abschnitt vorliegenden Zentrifugalbewegung die Verweildauer des vom Primärreaktor abgegebenen Fluidstroms deutlich, wodurch hier Temperaturen von annähernd 1000 °C erreicht werden. Konstruktiv ist der Primärvergaser, innerhalb dessen die Verschwelung des Einsatzstoffes stattfindet, im unteren Bereich des Reaktorbehälters angeordnet und wird nach oben hin durch ein Sieb vom Raum des Flugstrom-Zwischenvergasers getrennt. Darüber befindet sich, abgetrennt durch einen ringförmigen Rost die Zone der sekundären Vergasung, an deren oberen Ende das Generatorgas abgezogen wird. Die Gasströmung erfolgt somit im Gleichstrom entgegen der Schwerkraft von unten nach oben. Die

Sekundärluftzufuhr erfolgt mittels durch den Reaktorunterdruck bedingten Ansaugens über einen Ringspalt im Bereich der Ummantlung des Sekundärvergasers und strömt tangential entlang dieser Ummantlung. Die Asche- und Schlackereste werden durch eine exzentrisch angeordnete Austragschnecke aus dem Reaktor transportiert. Das Schwelgut wird im Primärreaktor mit teilverbranntem Generatorgas beheizt.

Fazit:

- Verschwelung des Brennstoffes im Primärreaktor
- Unterteilung des Hauptreaktorbehälters in drei Zonen, keine externe Verschwelungsvorrichtung => gute thermische Kopplung durch kurze Strömungswege
- Gasströmung entgegen der Schwerkraft von unten nach oben

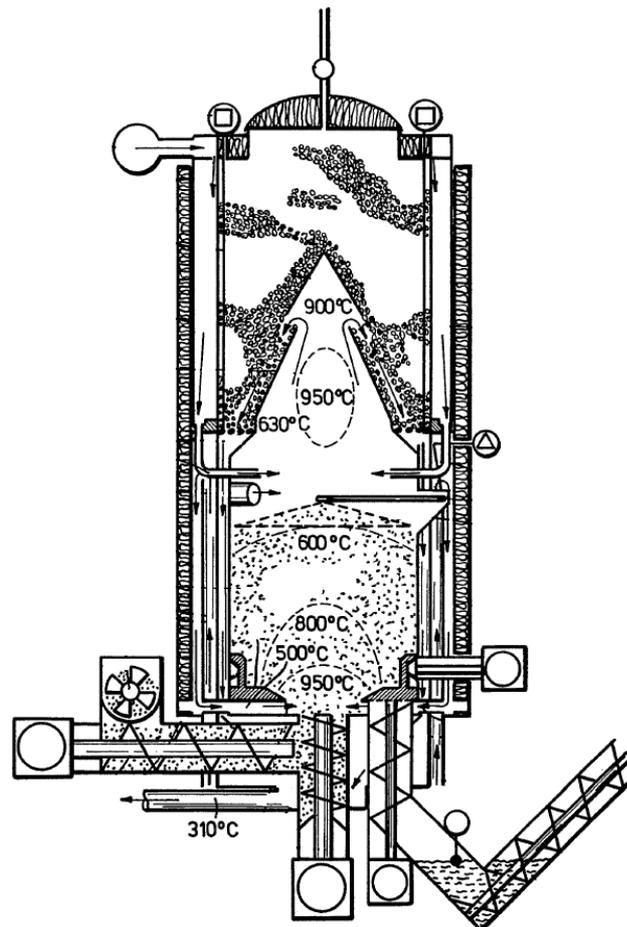


Abbildung 4.17: Konstruktionsschema des Doppelvergaser-Reaktors nach Michel-Kim /16/

4.2 Versuchstand Pyrolyse

Batchversuchsstand

Als Vorversuche und zur besseren Beurteilung des Verhaltens der kontinuierlich arbeitenden Anlage im Hinblick auf die Bildung von Gasen und Teer, die Druckentwicklung und das Aufheizverhalten der Heizmanschetten wurden zunächst kleinere Hackschnitzelmengen in einem Batch-Reaktor pyrolysiert. Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 zeigen den schematischen und technischen Aufbau des Reaktors³.

Der Rohrdurchmesser der Batchanlage entspricht dem des Pyrolyseversuchsstandes. Die Rohrlänge bietet Platz für eine Heizmanschette (1). Die beiden Enden des Rohres wurden durch jeweils einen Blindflansch verschlossen. Auf einer Seite ist der Blindflansch mit einem Kugelhahn (7) zum Ablassen der Pyrolysegase versehen, am anderen Ende dient der Blindflansch (3) zum Befüllen und Entleeren der Versuchsanlage. Des Weiteren ist die Batchanlage mit drei Thermoelementen (6) zur Erfassung der Innentemperatur sowie einem Manometer (5) zur Druckmessung ausgestattet. Um im Falle einer Störung das Gas kontrolliert ableiten zu können, wurde eine Gasleitung (4) angeschlossen.

Zur Ermittlung der im Pyrolysegas enthaltenen Teere wurde eine vereinfachte nasschemische Teermessung am Gasauslass installiert. Der Teergehalt wurde anschließend mittels GC-Analyse bestimmt. Im Anschluss an einen Balgengaszähler (9) zur Volumenbestimmung wurde eine Abgasleitung (10) installiert. Der Ablauf der Versuche wird in Kapitel 4.4.1 beschrieben.

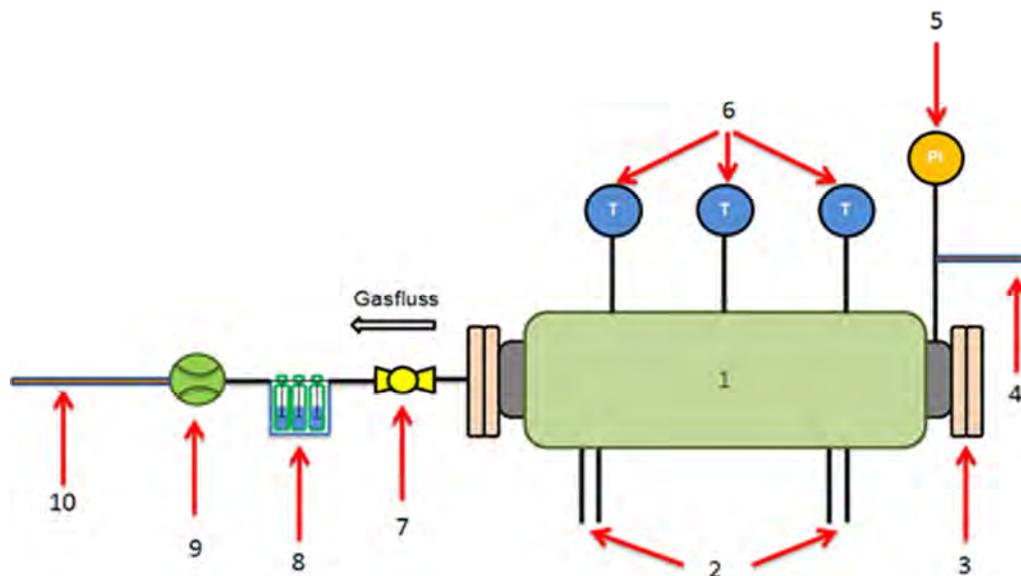


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung des Pyrolyse-Batchreaktors

³ Die Kosten für Planung und Bau dieses Batch-Reaktors wurden von den SWRO getragen.

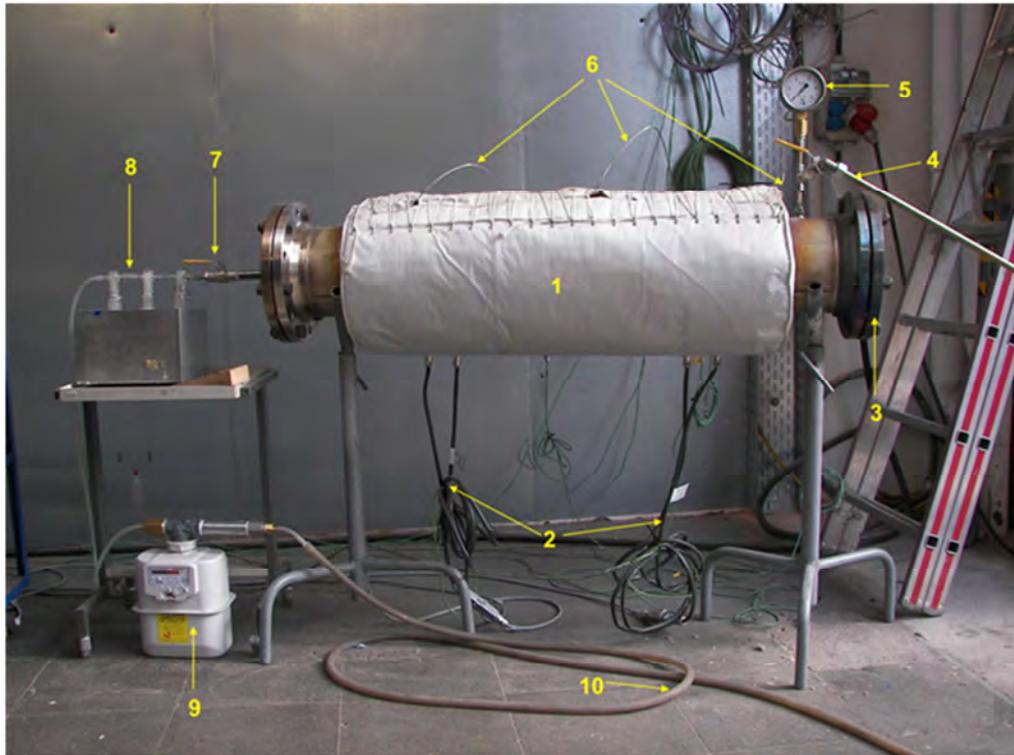


Abbildung 4.19: Betriebsbereiter Pyrolyse-Batchreaktor

Pyrolyseversuchsstand

Ziel dieses Arbeitspaketes waren Entwurf, Konstruktion und Aufbau eines Versuchsstandes im technischen Maßstab mit dem der Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die entstehenden Pyrolyseprodukte untersucht werden sollte.

Der Versuchsstand wurde im Rahmen einer Diplomarbeit entworfen und dimensioniert. Im Mittelpunkt stand dabei, neben den konstruktiven Aspekten, auch die Sicherheitsbetrachtung. Mit Hilfe des Versuchsstandes sollte es möglich sein, kontinuierlich ablaufende Pyrolysevorgänge zu untersuchen, um Aussagen über den Einfluss der Pyrolysetemperatur, der Aufheizrate und der Verweilzeit auf den Pyrolyseverlauf und der daraus resultierenden Gaszusammensetzung sowie der Gasqualität treffen zu können.

Aufgrund eines unverhältnismäßig hohen technischen und finanziellen Aufwands wurde die ursprüngliche Planung, die Pyrolyseschnecke um 180° drehbar zu lagern, sodass bei Bedarf Holzkohleproben aus den einzelnen Pyrolysezonen entnommen werden können, nicht umgesetzt.

Auf den Einbau einer Wiegeeinrichtung, wie zunächst angedacht, wurde ebenfalls verzichtet. Da die Versuche nur mit relativ geringen Holzmengen (1 bis 5 kg) durchgeführt wurden, wären die Kosten im Verhältnis zum Nutzen (mangelnde Aussagekraft durch großen Messfehler) nicht angemessen gewesen.

Die Fertigung der Pyrolyseschnecke erfolgte durch einen externen Dienstleister. Aufbau und Anbindung der Elektrotechnik wurden von eigenem Personal durchgeführt. Durch die genannten Vereinfachungen der Technik betragen die Kosten für die Pyrolyseschnecke nur etwa 40 % des im Projektantrag angesetzten Budgets.

Der Versuchsstand ist in Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus einem Stahlrohr (1) (Durchmesser DN 200), das über eine Länge von vier Metern durch vier getrennt regelbare Heizmanschetten (2) von jeweils einem Meter Länge beheizt wird. Auf diese Weise können vier Zonen mit unterschiedlichen Temperaturen geschaffen werden. Das erreichbare Temperaturmaximum liegt bei 900 °C. Zur Minimierung von Wärmeverlusten ist der beheizte Bereich einschließlich der angrenzenden Bauteile mit Steinwolle isoliert. Im Inneren des Rohres befindet sich eine drehzahlgeregelte Hohlachse (5). Durch geeignete Wahl von Schneckendrehzahl und Zonentemperaturen sollen verschiedene Aufheizraten im Pyrolysevorgang realisiert werden. Zur Überwachung des Pyrolysevorgangs sind über die Länge der Röhre acht Temperaturmessstellen sowie eine Druckmessung angebracht.

Die zu pyrolysierenden Hackschnitzel werden durch eine Ein-Kammer-Schleuse (3), welche das Eindringen von Luft und das Entweichen von Gas verhindert, in einen Vorlagebehälter (4) gefüllt. Von dort werden die Hackschnitzel von der Hohlachse durch die Temperaturzonen gefördert. Nach durchlaufen der letzten Temperaturzone, fällt der verbliebene Pyrolysekoks in einen Reststoffbehälter (6). Zur Gasmessung sind über zwei Entnahmestutzen (7) eine nasschemische Teermessung und eine Permanentgasmessung angeschlossen. Zusätzlich kann das entstehende Gas über eine absperrbare Leitung (8) einer Fackel zur kontrollierten Verbrennung zugeführt werden.

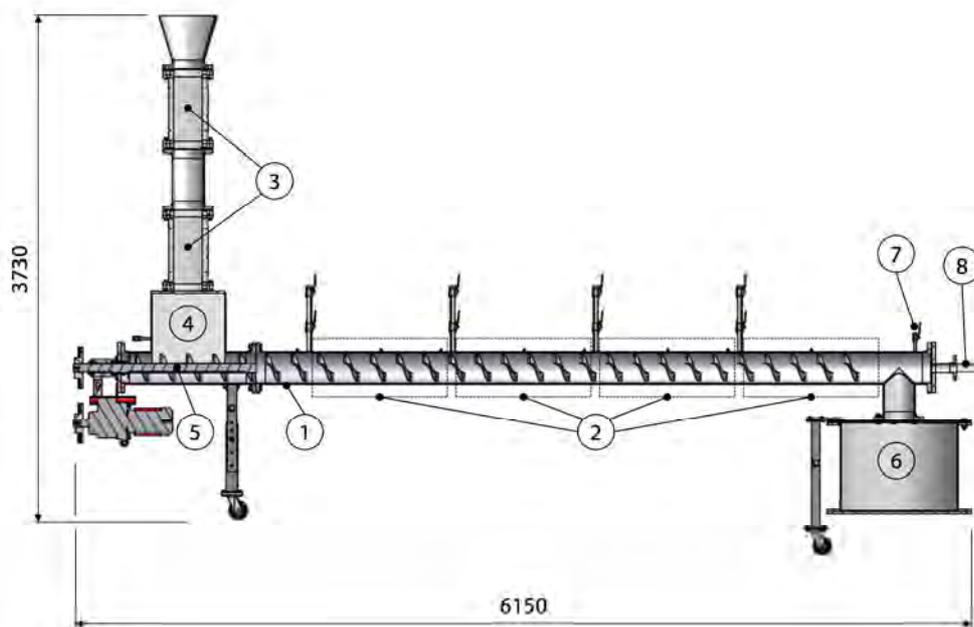


Abbildung 4.20: Technische Zeichnung des Pyrolyse-Versuchsstandes

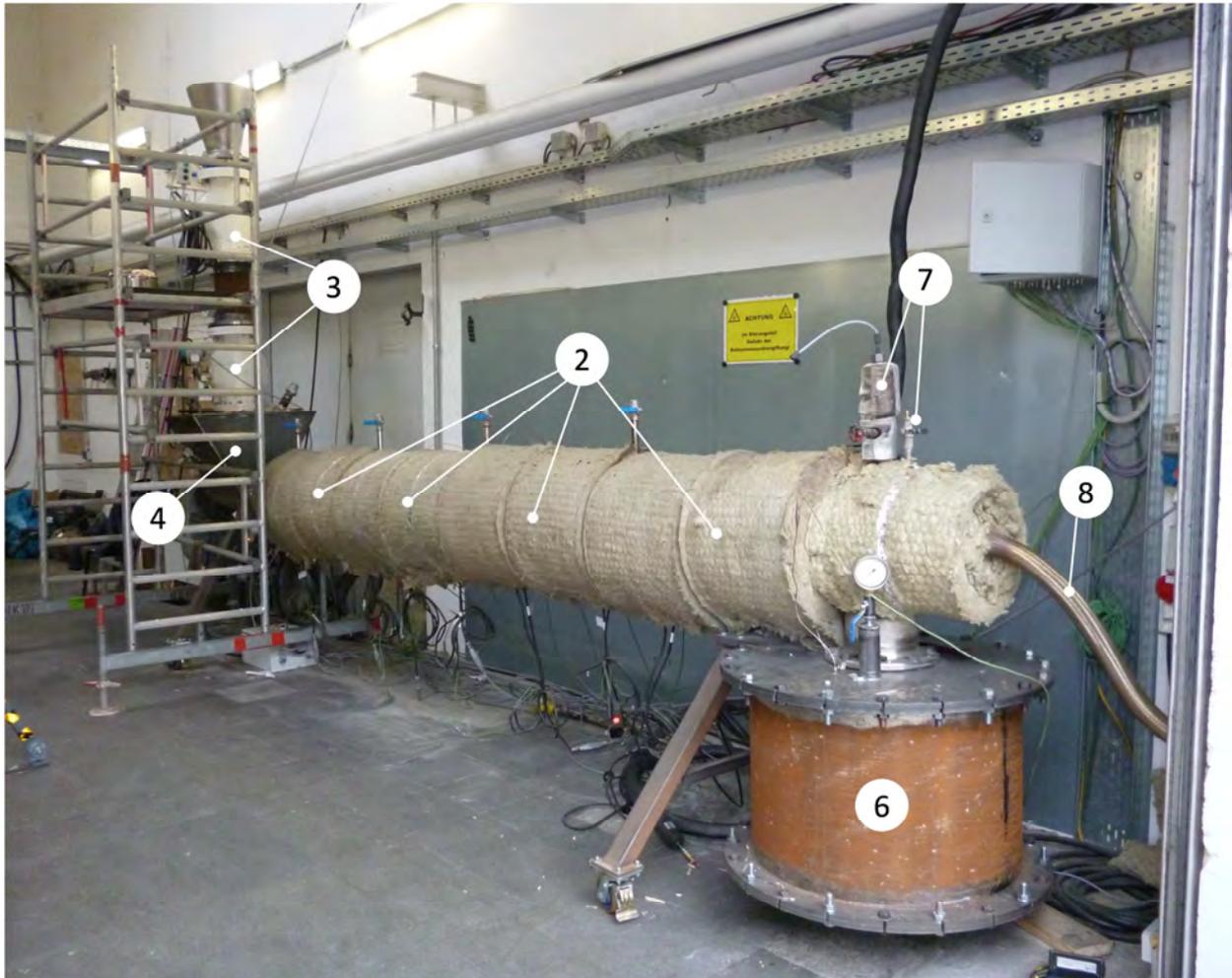


Abbildung 4.21: Fertiggestellter Pyrolyse-Versuchsstand

Der Messaufbau der Teermessung besteht aus einer gekühlten Isopropanol-Waschflaschenkolonne (siehe Abbildung 4.22) mit nachgeschaltetem GC-FID. Parallel dazu erfolgt die Permanentgasmessung durch ein Gerät der Fa. Messtechnik Eheim GmbH (Typ Visit 03-H). Um das Messgerät vor Verunreinigung zu schützen werden zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen (Abbildung 4.22), eine Kondensatfalle und ein Filter vorgeschaltet. Zur Bestimmung der entnommenen Gasmenge, wurden jeweils Balgengaszähler in die Abgasleitungen des Permanentgas-Messgeräts und der Teermessung installiert.



Abbildung 4.22: Waschflaschenkolonne der nasschemischen Teermessung (links) und Gasreinigung für die Permanentgasmessung (rechts)

4.3 Teer- und Benzolmessverfahren

Neben den Permanentgasanteilen sind vor allem die Benzol- und Teerkonzentrationen wichtige Kenngrößen für die Beurteilung des Vergasungsprozesses. Zudem sind Benzol und vor allem Benzo[a]pyren wichtige Parameter zur Emissionsbeurteilung von Abgasen aus Holzgas-BHKW. Während für die Permanentgasmessung verschiedene, gut funktionierende Systeme zur Verfügung stehen, stellt sich die Situation bei der Messung von Benzol und Teer anders dar. Hier unterscheiden sich die existierenden Messungen zum Teil deutlich in Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit. Ein wesentliches Ziel dieses Arbeitspaketes war daher die Untersuchung der verschiedenen Messtechniken auf Ihre Eignung zum Einsatz im Produkt- und Abgas von Holzvergasungsanlagen.

4.3.1 Teermesstechnik

In den folgenden Ausführungen umfasst der Begriff Teer höhermolekulare Kohlenwasserstoffe mit einer Kondensationstemperatur von mehr als 150 °C. Das heißt, dass Benzol nicht zu den Teeren gerechnet wird.

In Tabelle 4.1 sind einige Methoden zur Messung von Benzol gegenübergestellt. Das in der Tabelle als CEN Standard bezeichnete nasschemische Messprinzip ging inzwischen in der DIN CEN/TS 15439 auf und ist das einzige genormte Verfahren speziell für die Teermessung an Holzvergasungsanlagen.

Bereits 2008 wurde bei den SWRO im Rahmen einer Diplomarbeit eine Messung nach den entsprechenden Vorschriften aufgebaut /22/.

Da bei den SWRO umfangreiche Teermessungen ausschließlich nach dieser Methode durchgeführt wurden, beschränkt sich die untersuchte Teeranalytik auf dieses Verfahren.

Tabelle 4.1: Übersicht verschiedener Methoden zur Teerbestimmung

| Methode | Probenahme | Dauer der Messung | Aufbereitung | Analyse |
|--|--|-------------------|--------------|---------------------|
| Nasschemisch | | | | |
| Nach CEN Standard | Kondensation in Isopropanol bei -20 °C | 20-40 min | ja | GC-MS gravimetrisch |
| Adsorptionsmethoden | | | | |
| Tenax TA | auf Tenax TA bei Raumtemperatur | 1-2 min | nein | GC-MS |
| SPA der KTH Stockholm | auf Aminipropylsphanphase | 1-2 min | ja | GC-FID |
| Online | | | | |
| TA 120-3 | | 2 min | nein | FID |
| Teer Taupunkt Analyse der ECN | | 15 min +15min | nein | Optischer Sensor |
| Laser Spektroskopie des IES TU München | | < 1 s | nein | Laser Spektroskopie |
| Lasermassenspektrometrie | | Ca. 30 min | nein | GC-LAMS |

DIN CEN/TS 15439

Das Verfahren beruht auf einer diskontinuierlichen, isokinetischen Probenahme eines Gasstroms, der Partikel und Teerverbindungen enthält. Isokinetisch bedeutet dabei, dass das in die Sonde einströmende Gas die identische Geschwindigkeit aufweisen muss, wie das im Produktgas- bzw. Abgasrohr strömende Gas. Wie in Abbildung 4.23 zu sehen ist, erfolgt die Entnahme durch eine auf 350 °C beheizte Sonde mit Partikelfilter (Modul 1).

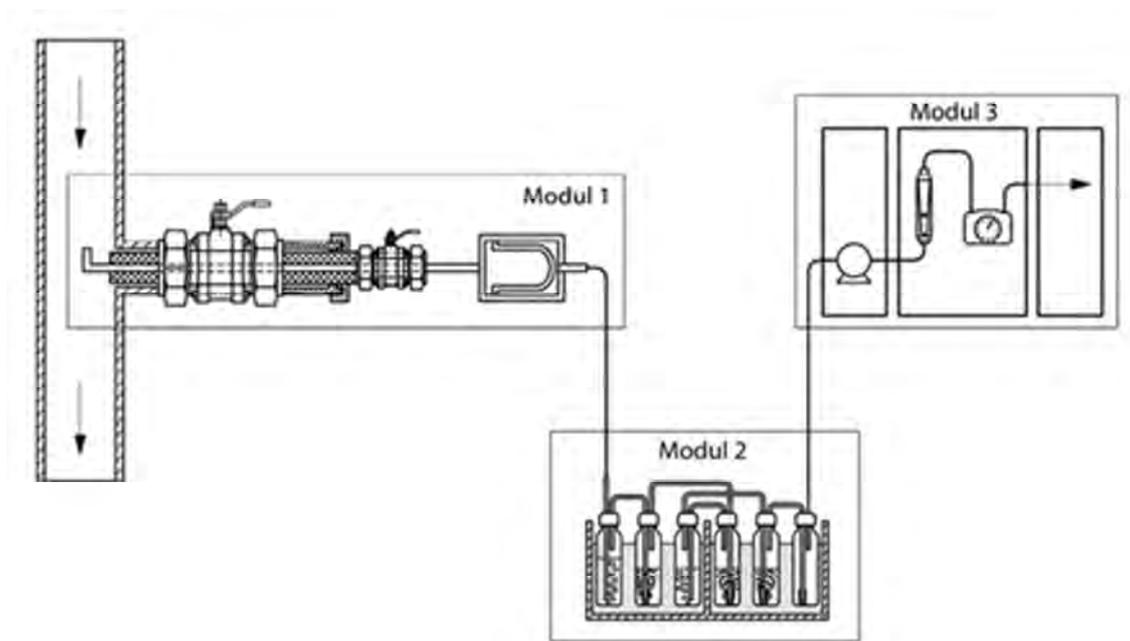


Abbildung 4.23: Aufbau nach DIN CEN/TS 15439

Mit Hilfe einer Pumpe wird das Gas durch eine Kaskade von gekühlten Waschflaschen gesaugt und dabei auf -20 °C abgekühlt (Modul 2). Durch diese Temperaturabsenkung kondensieren die Teerverbindungen und werden im Lösungsmittel absorbiert. Das austretende Gasvolumen wird im wasserfreien Zustand mit einem Gaszähler gemessen (Modul 3) /19/. Die im Partikelfilter zurückgehaltenen Verbindungen werden mit einem Lösemittel eluiert. Die Teerkonzentration des Eluates wird anschließend gravimetrisch bestimmt. Die Konzentrationsbestimmung der Analyten in den Waschflaschen erfolgt mit Hilfe einer GC-MS Analyse. Werden diese Ergebnisse dem aufgezeichneten Gasvolumen gegenübergestellt, kann die mittlere Konzentration der Analyten je m³ berechnet werden.

Der Aufbau der Messung, wie sie bei den SWRO realisiert wurde, ist in Abbildung 4.24 zu sehen.

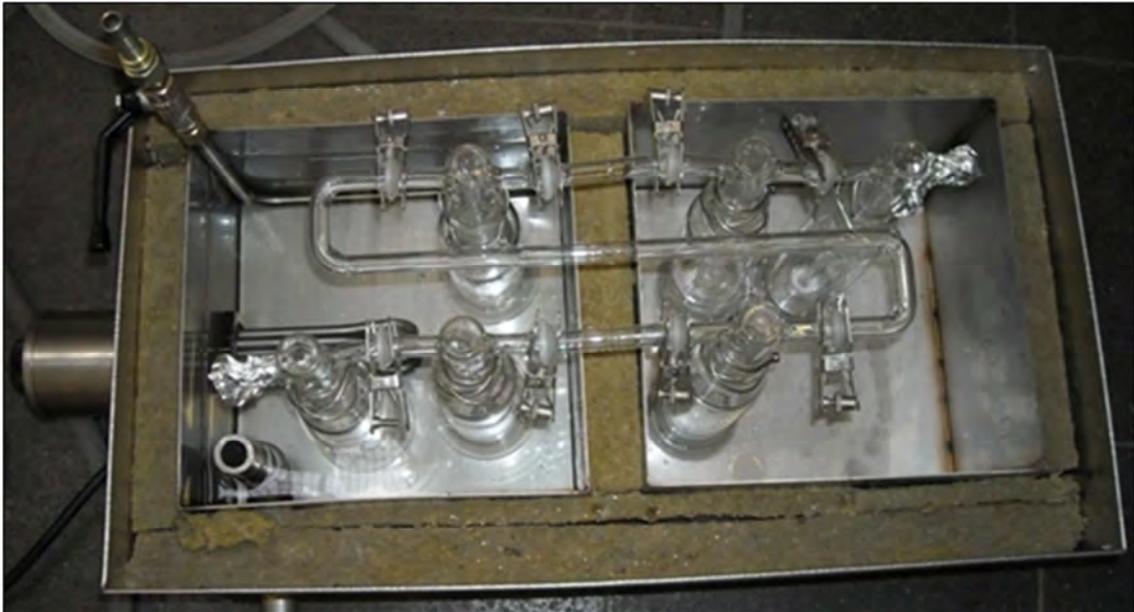


Abbildung 4.24: Waschflaschenkaskade für Messung nach DIN CEN/TS 15439 bei den SWRO

Im Verlauf der Teermessungen wurden zahlreiche Probleme des Messaufbaus deutlich. So wurden häufig Undichtigkeiten an den Glasverbindungen festgestellt, die zu Fehlmessungen führten. Ein weiterer Nachteil ist der hohe Zeitaufwand für eine Messung sowie das komplizierte Handling. Aus diesen Gründen wurde für Messungen ab Oktober 2010 ein vereinfachter Messaufbau in Anlehnung an die DIN CEN/TS 15439 eingesetzt (siehe Abbildung 4.25).

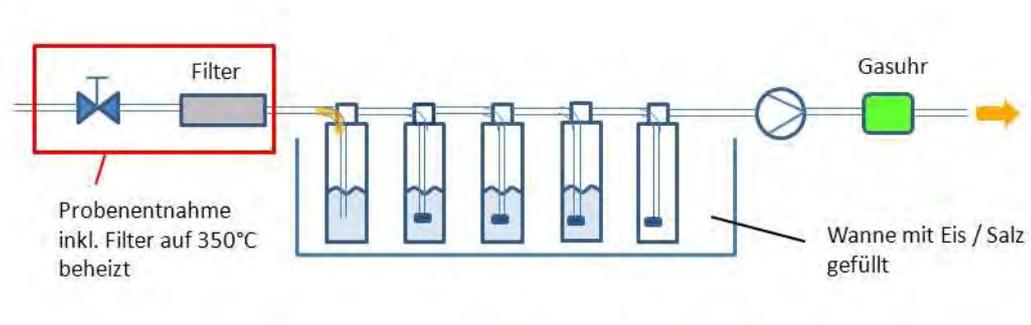


Abbildung 4.25: Schema vereinfachte nasschemische Teermessung in Anlehnung an DIN CEN/TS 15439

Gegenüber dem Normaufbau wurden folgende Veränderungen vorgenommen:

- Anstelle von sechs Waschflaschen werden nur noch fünf Waschflaschen verwendet.
- Auf den Einsatz von P3 Fritten wird verzichtet, um den hohen Druckverlust dieser feinporigen Filterplatten zu vermeiden. Stattdessen wurden Filterplatten mit einer maximalen Porosität von 2 eingesetzt.
- Die Verbindung der Waschflaschen untereinander sowie auch zum Filter erfolgt nicht mehr über Kugel-Pfanne-Verbinder aus Glas, da diese immer wieder Ursache von Undichtigkeiten waren. Stattdessen wurden Verbindungen aus Teflon mit geeigneten Übergängen auf Glasverschraubungen (GL 14) verwendet. Die Dichtheit des Systems wurde mehrfach mit einer Sauerstoffsonde nachgewiesen. Eine kontinuierliche Überwachung ist seitdem nicht mehr nötig.
- Statt zweier Behälter unterschiedlicher Temperatur befinden sich nun alle Waschflaschen in einem Behälter, der mittels einer Eis-Salz-Mischung auf ca. -20 °C gekühlt wird.
- Die Probenahme erfolgt nicht mehr über eine Sonde, sondern über angeschweißte Rohrstutzen. Somit wird auch der Anschluss der Messapparatur an externe Anlagen erleichtert.
- Da eine Messung nur noch nach Filter (und somit staubfrei) erfolgt, kann auf die isokinetische Probenahme verzichtet werden.
- Es wurde sichergestellt, dass die Temperatur an der Probenahmestelle sowie am Hülsenfilter immer mindestens 350 °C beträgt. So kann auf die aufwändige Extraktion der Hülsenfilter verzichtet werden. Durch mehrere Versuche wurde der Nachweis erbracht, dass sich im Eluat der Extraktion keine nachweisbaren Teerkonzentrationen befinden.

In Abbildung 4.26 ist der vereinfachte Messaufbau der Teerprobenahme in Anlehnung an DIN CEN/TS 15439 dargestellt.



Abbildung 4.26: Teerprobenahme in Anlehnung an DIN CEN/TS 15439

Fazit:

Die Erfahrungen aus etwa 80 Teerprobenahmen nach DIN CEN/TS 15439 bzw. vereinfachter DIN CEN/TS 15439 sowie zahlreicher Diskussionen mit Fachkollegen haben bezüglich der Teermessung zu folgender Einschätzung geführt:

- Teerprobenahme und -analytik sind sehr aufwändig und weisen infolge der vielen Prozessschritte eine relativ hohe Fehlerquote auf. Realistisch liegt die Gesamtmessunsicherheiten für Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse bei mindestens $\pm 20\%$.
- Probenahme und Analyse von Teeren können aus wissenschaftlicher Sicht durchaus zu interessanten Ergebnissen führen. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass
 - neben den Teeren auch verschiedene Betriebsparameter wie z. B. Temperaturen und Gaskonzentrationen gemessen werden, so dass Zusammenhänge darstellbar sind und
 - der Betrieb des Vergasers während des Probenahmezeitraums ausreichend konstant gehalten werden kann, so dass Korrelationen auch mit hinreichender Zuverlässigkeit abgeleitet werden können.
- Einzelne Teermessungen an Anlagen sind nur bedingt geeignet um den Vergasungsprozess bzw. die Gasqualität zu beurteilen, da sie jeweils nur einen Summenwert über einen sehr begrenzten Zeitraum von 30 bzw. 60 Minuten liefern.

- Teermessungen sind – unabhängig davon, ob nach DIN CEN/TS 15439 oder einem vereinfachten Verfahren durchgeführt – wegen des hohen zeitlichen und finanziellen Aufwands, der begrenzten Aussagekraft und der großen Messunsicherheit nicht für die Optimierung von Anlagen geeignet.

Aufgrund dieser Erkenntnisse konzentrieren sich die weiteren Untersuchungen auf die Frage, ob andere Gaskomponenten existieren, die einfacher zu messen sind und doch mit ausreichender Genauigkeit Rückschlüsse auf die Teerkonzentrationen im Holzgas zulassen.

In Frage kamen dabei vor allem Benzol und Methan. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 4.5.2 beschrieben.

4.3.2 Benzolanalytik

Für die Messung von Benzol in Produkt- bzw. Abgas von Holzvergasungsanlagen existiert derzeit noch kein genormtes Verfahren. Allerdings stellt Benzol weitaus geringere Anforderungen an entsprechende Messsysteme, weshalb hier mehrere vielversprechende Ansätze für die Analytik von Benzol in Holzgas vorhanden sind.

Im Rahmen dieses Projektes sollen folgende Methoden im Hinblick auf ihre Eignung für die Benzolanalytik getestet werden:

- verschiedene chromatographische Verfahren
- das Adsorptionsverfahren nach DIN EN 14662-2
- ein eigenes, in Anlehnung an DIN CEN/TS 15439 entwickeltes, nasschemisches Verfahren

Sowohl beim Adsorptionsverfahren als auch beim nasschemischen Verfahren wird das zu analysierende Benzol an einer Stelle der Messung in Lösungsmittel überführt. Da für diesen Einsatz mehrere Lösungsmittel in Frage kommen, wurden diese in Vorversuchen auf ihr Gefährdungspotential, die Handhabbarkeit sowie die Löslichkeit von Benzol untersucht. Die Vorversuche und die resultierenden Ergebnisse sind in Kapitel 4.3.2.2 beschrieben.

4.3.2.1 Gaschromatographische Verfahren

Chromatographie im Allgemeinen bezeichnet eine analytische Trennmethode, bei der die gesuchten Probenbestandteile zwischen zwei Phasen verteilt werden, von denen die eine stationär ist, während sich die andere in eine definierte Richtung bewegt. Durch diese Verteilung können die einzelnen Stoffe eines Gemisches getrennt detektiert und bestimmt werden.

Ein Gaschromatograph besteht im Wesentlichen aus drei integrierten Funktionen: Probeneinführung, Trennung und Detektion. Diese Funktionen werden vom Probenaufgabesystem, der Trennsäule bzw. dem Detektor ausgeführt (Abbildung 4.27).

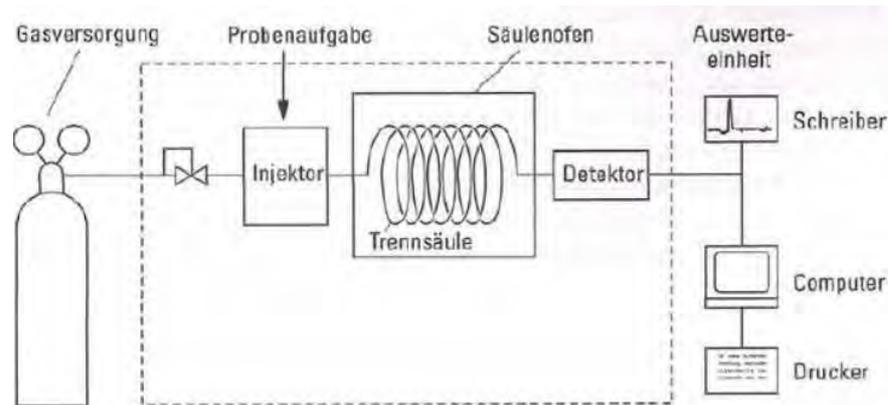


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen

Nach der Probenaufgabe über den Injektor wird das Gasmischung mittels eines Trägergases (mobile Phase) auf eine Trennsäule aufgegeben, die die stationäre Phase beinhaltet. Durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten in der mobilen Phase mit der stationären Phase der Säule benötigen die jeweiligen Stoffe unterschiedlich lange um die Säule zu passieren. Da diese Auftrennung für die Bestimmung der Inhaltsstoffe wesentlich ist, ist die Säule in einem speziellen Säulenofen untergebracht. Durch die regelbaren Temperaturprogramme können die Wechselwirkungen beeinflusst und die Trennung optimiert werden.

Die so aufgetrennten Komponenten werden unmittelbar nach dem Austritt aus der Säule durch einen Detektor erfasst. Mit Hilfe einer speziellen Software wird das Signal des Detektors graphisch in einem Chromatogramm dargestellt. Jeder Stoff erscheint dabei als Peak (Abbildung 4.28). Dabei wird neben dem Zeitpunkt des Austritts (Retentionszeit) auch die Menge (entspricht der Fläche des Peaks) erfasst.

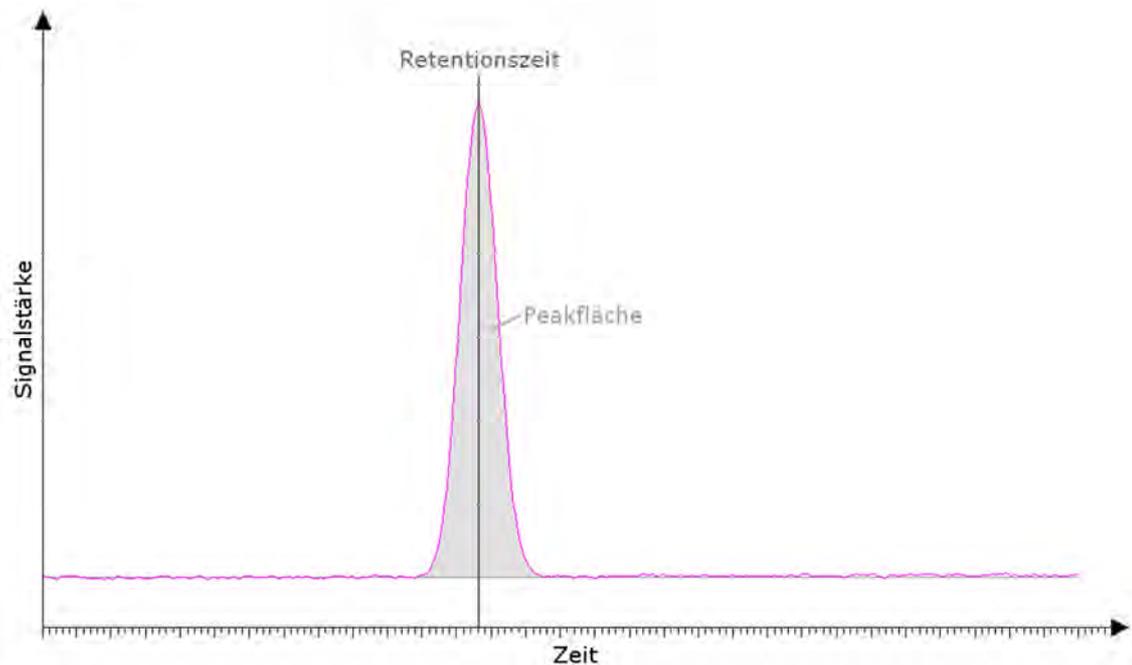


Abbildung 4.28: Darstellung eines detektierten Stoffes als Peak in einem Chromatogramm

Werden Prüfgase mit bekannten Konzentrationen des gesuchten Stoffes auf die gleiche Art gemessen, kann durch den Vergleich der Flächen auf die Konzentration des gesuchten Stoffes geschlossen werden.

Werden mehrere Prüfgase unterschiedlicher Konzentrationen gemessen, kann eine Kalibriergerade erstellt werden. Auf diese Weise kann die Konzentration des jeweiligen Stoffes über einen weiten Messbereich mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Clarus 580 – Perkin Elmer

Der Clarus 580 Online-GC mit Flammenionisationsdetektor (FID) wird zur quasikontinuierlichen Messung der Benzolkonzentration im Produktgas der Anlage sowie im Abgas des Motors eingesetzt. Als Trägergas wird Helium verwendet.

Die Besonderheit an diesem System besteht darin, dass die Probe nicht über einen Injektor auf die Trennsäule aufgegeben wird. Das Prüfgas wird hier direkt (online) über ein 10-Port Gasprobenventil in die Säule transportiert. Die Steuerung des Geräts sowie die Datenauswertung erfolgt über die Software „Totalchrome“.

Als Trennsäule wird eine unpolare Kapillarsäule von Perkin Elmer mit einer Copolymerphase aus DPDM-Siloxan (5 % Diphenyl und 95 % Dimethyl) verwendet. Die Typbezeichnung dieser Säule ist Elite-5. Die Länge der Säule beträgt 30 m, der Innendurchmesser 0,53 mm und die stationäre Phase hat eine Filmdicke von 5 µm.

In Tabelle 4.2 sind die Einstellungen des Online-GC/FID Systems für die Messung von Benzol dargestellt.

Tabelle 4.2: Daten zur Methode für die Messung von Benzol mittels Online-GC/FID

| Parameter | Einstellung |
|-----------------------------|--|
| Messintervall | 5 / 7 Minuten (abhängig vom zu messenden Gas) |
| Temperaturprogramm | Isotherm; 150°C |
| Trägergasfluss | 5 ml/min |
| Detektor | Typ: FID |
| | Temperatur: 280°C |
| H2 für Betrieb FID | 45 ml/min |
| Synth. Luft für Betrieb FID | 450 ml/min |

Der Messbereich hängt von den vorhandenen Prüfgasen ab. Grundsätzlich sind Konzentrationen von 0,1 bis mehrere tausend mg/m³ Benzol problemlos möglich.

Für die Kalibrierung des Online GC/FID-Systems bei den SWRO wurden neun Prüfgase unterschiedlicher Benzolkonzentrationen verwendet (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Auflistung der Prüfgase zur Kalibrierung des Online-GC/FID

| Prüfgasbezeichnung | Benzolkonzentration | Hersteller |
|--------------------|--------------------------------|--------------|
| PG 0,5 | 0,471 mg/m ³ ± 10 % | Air Liquide |
| PG 1 | 0,924 mg/m ³ ± 10 % | Air Liquide |
| PG 5 | 5,1 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 10 | 10,4 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 30 | 29,9 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 100 | 101 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 500 | 501 mg/m ³ ± 3 % | Westfalen AG |
| PG 1000 | 997 mg/m ³ ± 3 % | Westfalen AG |
| PG 3000 | 2998 mg/m ³ ± 3 % | Westfalen AG |

In der nachfolgenden Abbildung 4.29 sind beispielhaft die Benzolpeaks für drei Prüfgase übereinandergelegt. Darin sind deutlich die konzentrationsabhängigen Flächenunterschiede zu sehen. Die Retentionszeit liegt unabhängig von der Benzolkonzentration bei 3,63 Minuten.

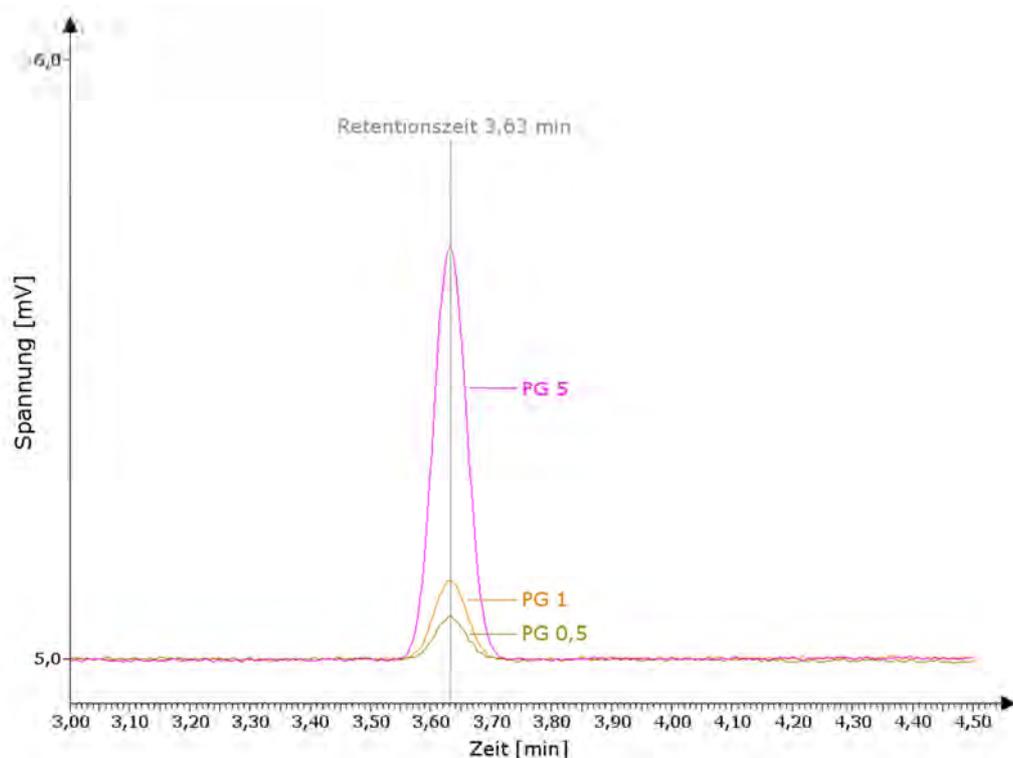


Abbildung 4.29: Chromatogramm Prüfgas-Peaks dreier Konzentrationsstufen (Kalibrierung Online-GC/FID)

In Abbildung 4.30 sind beispielhaft die Ergebnisse der Prüfgasmessungen sowie die mathematische Funktion der Kalibriergeraden der Kalibrierung vom 02.10.2013 dargestellt.

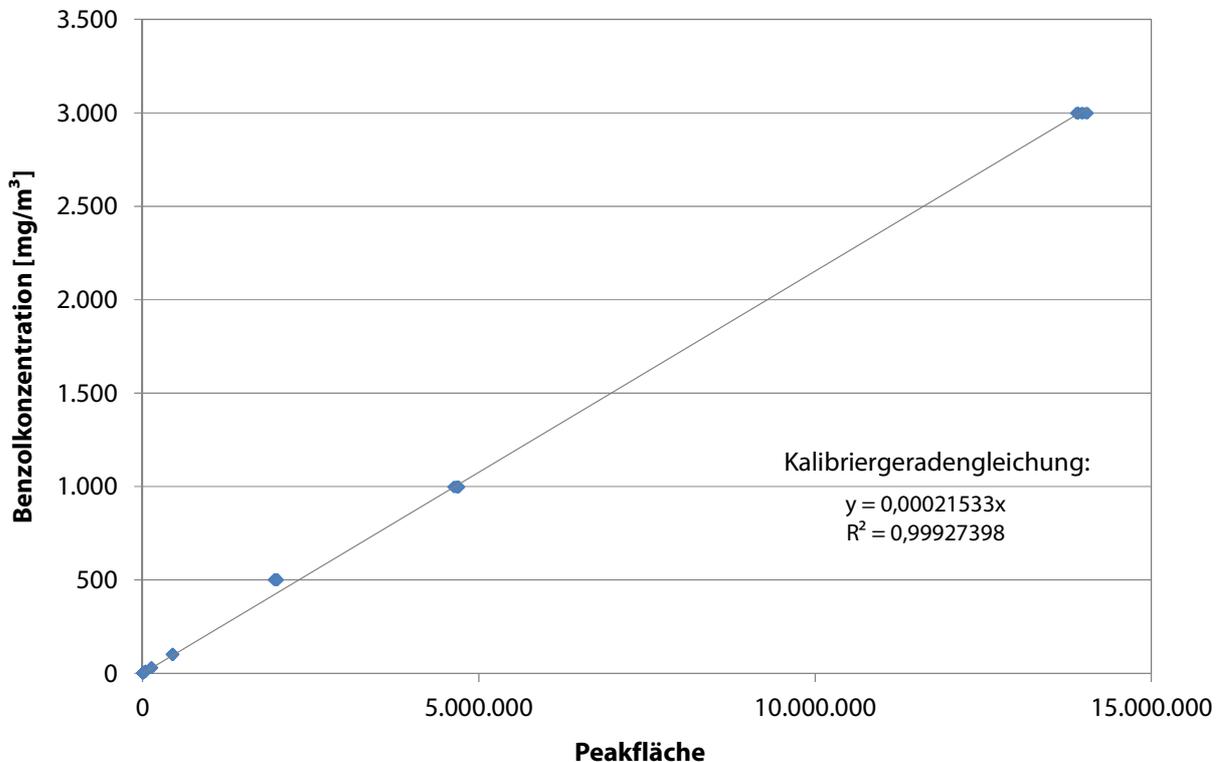


Abbildung 4.30: Kalibriergerade für das Online-GC/FID vom 02.10.2013 (PG0,5 - PG3000)

Daraus geht hervor, dass die Messpunkte einen linearen Zusammenhang aufweisen. R^2 ist das Bestimmtheitsmaß und damit das wesentliche Kriterium für die Qualität der Kalibriergeraden. Bei eins ist absolute Linearität gegeben. Der Wert von 0,99927398 spricht demnach für die sehr hohe Qualität der Kalibrierung.

Fazit

Das Clarus 580 von PerkinElmer ist ein sehr robustes Messgerät, mit dem die Benzolkonzentration sowohl im Produktgas der Anlage, als auch im Abgas des Motors mit reproduzierbar hoher Genauigkeit gemessen werden kann. Die Kalibriergerade in Abbildung 4.30 bestätigt die Einsatzmöglichkeit über einen weiten Konzentrationsbereich. Zudem ist das Gerät unempfindlich gegenüber im Gas enthaltener Feuchte. Sowohl das Gerät als auch die Software weisen eine hohe Benutzerfreundlichkeit auf. Aufgrund der Art der Probenaufgabe müssen die jeweiligen Druckbedingungen zum Probenahmezeitpunkt berücksichtigt werden, wodurch eine nachträgliche Bearbeitung der gemessenen Benzolwerte nötig ist. Dies kann sich aber voraussichtlich durch eine Änderung der Probenaufgabe erübrigen.

MicroBox-I von Elster Instromet (vormals SLS)

Die MicroBox-I von Elster Instromet wird zur mobilen Messung von Benzol im Produktgas von Biomassevergasanlagen eingesetzt. Es handelt sich dabei um einen Micro-GC, bei dem als Detektor ein Micro-WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) zum Einsatz kommt. Als Trägergas wird Helium verwendet.

Die Besonderheit dieses Systems liegt in seiner äußerst kompakten Bauart. Durch den Einsatz von Nanotechnologie konnten alle Bestandteile eines Gaschromatographen auf sehr kleinem Raum untergebracht werden. Die Steuerung erfolgt über einen Laptop mit der gerätespezifischen Software „GCM-Manager“.

Bei der verwendeten Trennsäule handelt es sich um eine Dünnschicht-Trennsäule des Typs „WCOT“ mit einer Länge von einem Meter. Als stationäre Phase wird plasmapolymersiertes Hexamethyldisiloxan (pp-HMDSO) eingesetzt.

In Tabelle 4.4 sind die Einstellungen für die Messung von Benzol mit der MicroBox-I aufgeführt.

Tabelle 4.4: Daten zur Methode für die Messung von Benzol mittels MicroBox-I

| Parameter | Einstellung |
|--------------------|------------------------|
| Messintervall | 2 Minuten |
| Temperaturprogramm | Starttemperatur: 80 °C |
| | Aufheizrate: 4 °C/s |
| | Endtemperatur: 220 °C |
| Trägergasfluss | 100 µl/min |
| Detektor | Typ: WLD |
| | Temperatur: 100 °C |

Der Messbereich dieses Systems bewegt sich (abhängig von den eingesetzten Prüfgasen) im Bereich von 30 bis zu mehreren tausend mg/m³ Benzol.

Für die Kalibrierung der MicroBox-I wurden drei Prüfgase unterschiedlicher Benzolkonzentrationen verwendet (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Auflistung der Prüfgase zur Kalibrierung der MicroBox-I

| Prüfgasbezeichnung | Benzolkonzentration | Hersteller |
|--------------------|-------------------------------|--------------|
| PG 30 | 29,9 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 100 | 101 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 1000 | 997 mg/m ³ ± 3 % | Westfalen AG |

In Abbildung 4.31 sind drei Peaks aus der Kalibriermessung in einem Chromatogramm dargestellt. Darin ist zu sehen, dass die Retentionszeit der PG1000-Messung von den beiden niedriger konzentrierten Prüfgasen abweicht. Dies hat zwar keine Auswirkungen auf die Qualität der Kalibrierung, bedeutet aber einen erheblichen Mehraufwand bei der Auswertung der einzelnen Messungen.

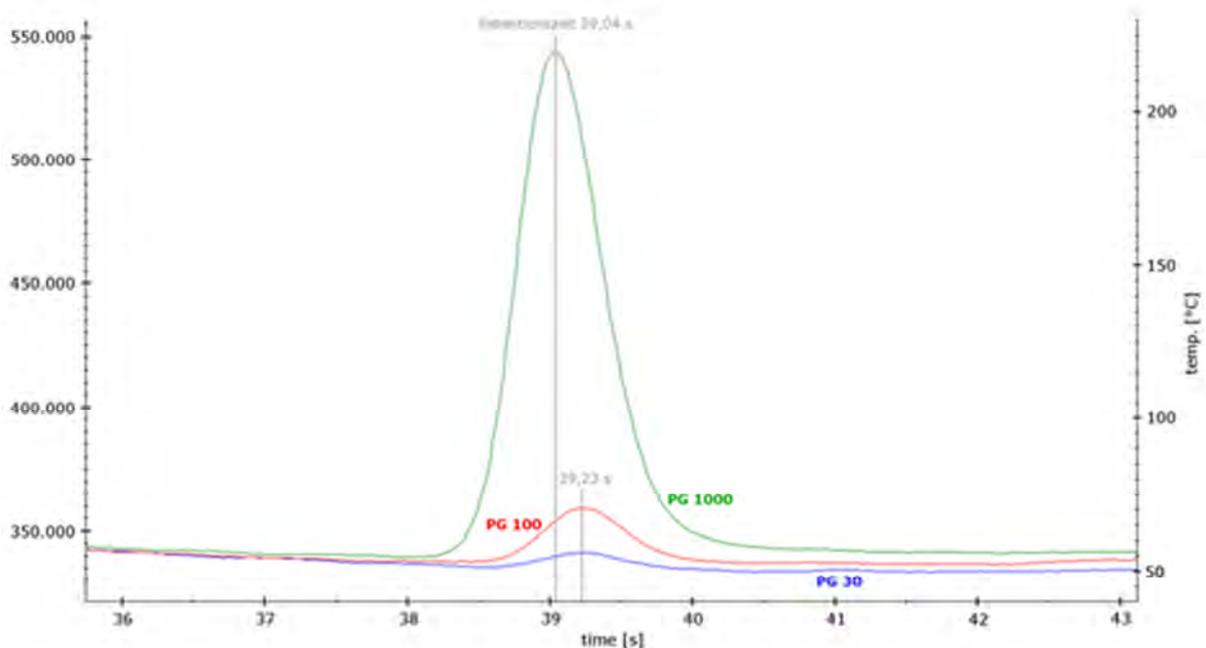


Abbildung 4.31: Chromatogramm von Prüfgas-Peaks dreier Konzentrationsstufen (Kalibrierung MicroBox-I)

Als Beispiel für eine Kalibrierung der MicroBox-I sind in Abbildung 4.32 die Ergebnisse der Prüfgasmessungen sowie die mathematische Funktion der Kalibriergeraden vom 08.08.2012 wiedergegeben.

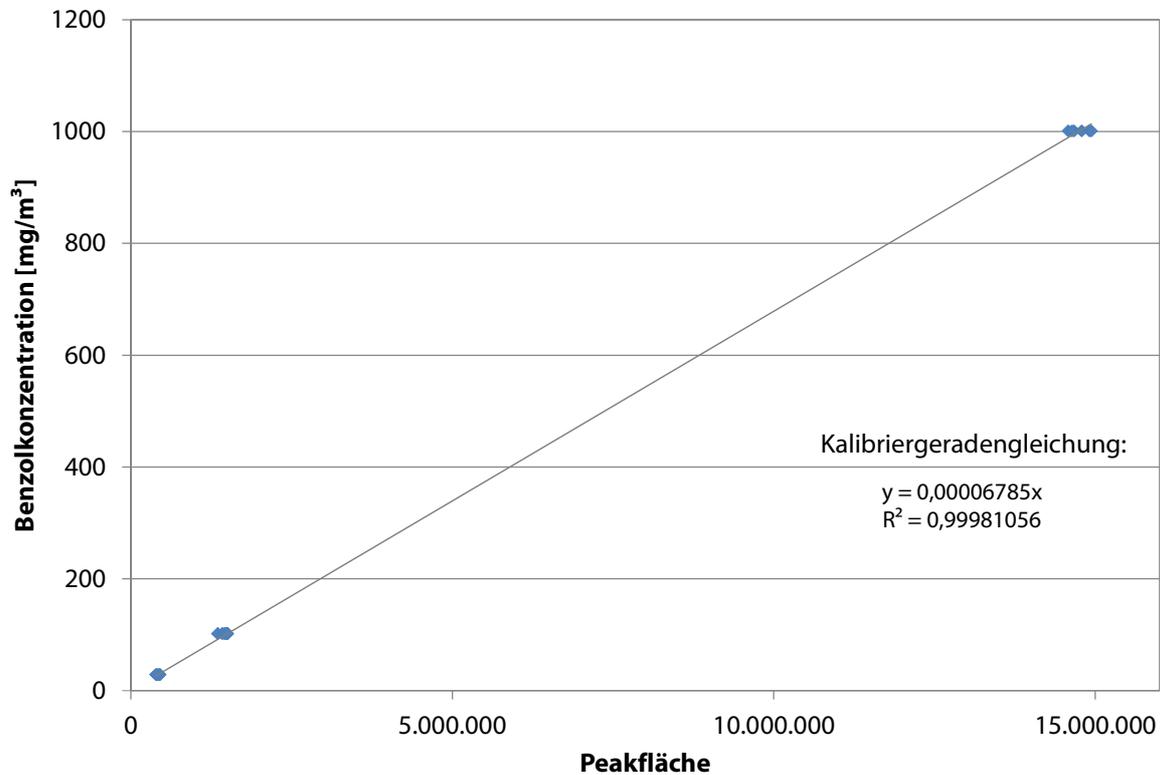


Abbildung 4.32: Kalibriergerade der MicroBox-I vom 08.08.2013 (PG 30 - PG 1000)

Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt sehr nahe an 1 und belegt die hohe Qualität der Kalibrierung.

Fazit

Die MicroBox-I ist aufgrund ihrer kompakten Bauform besonders gut für mobile, externe Messungen geeignet. Durch den Messbereich ist sie für die Benzolmessung im Produktgas vorzusehen. Wie aus Abbildung 4.32 hervorgeht, liefert die Messung in diesen Konzentrationsbereichen sehr gute Ergebnisse. Der Einsatz von Nanotechnologie bedingt bei einigen Bauteilen sehr klein dimensionierte Gaswege. Dies führt bei Gasen mit hohen Feuchteanteilen zu Problemen durch Verlegung des Gasweges. In Zusammenarbeit mit Elster Instromet wird aktuell ein speziell für dieses Problem entwickelter Filteraufbau zur Abscheidung von Feuchte getestet. Die bisherigen Versuche verliefen äußerst erfolgreich. Die Steuerung des Gerätes und besonders die Auswertung der Ergebnisse ist zum Teil umständlich. Allerdings soll dies in einer neuen Softwareversion verbessert werden.

MicroBox-II von Elster Instromet (vormals SLS)

Die MicroBox-II von Elster Instromet wurde speziell für die Messung von Benzol im Abgas von Gasmotoren an Vergasungsanlagen eingesetzt. Sie basiert auf einer Spezifikation der MicroBox-I. Auch bei diesem Micro-GC-System wird ein Micro-WLD als Detektor eingesetzt. Als Trägergas kommt ebenfalls Helium zum Einsatz.

Neben der kompakten Bauart liegt die Besonderheit dieses Systems in einer Anreicherungseinheit zur Bestimmung besonders kleiner Benzolkonzentrationen. Dabei kann das Gerät nicht per se kleinere Mengen detektieren. Um dies zu erreichen wird das Probengas über eine Aufkonzentrationseinheit („Trap“; gefüllt mit Tenax GR) geleitet, die das enthaltene Benzol adsorbiert. Nach einer definierten Zeit wird die „Trap“ aufgeheizt und das Benzol desorbiert. Auf diese Weise wird durch das System eine Benzolkonzentration gemessen, die weit über den realen Konzentrationen der Probe liegt. Da die Kalibrierung auf die gleiche Art erfolgt, muss keine manuelle Korrektur der Werte vorgenommen werden. Die Steuerung erfolgt über einen Laptop mit der gerätespezifischen Software „GCM-Manager Pro“.

Bei der verwendeten Trennsäule handelt es sich wieder um eine Dünnschicht-Trennsäule des Typs „WCOT“ mit einer Länge von einem Meter und einer stationäre Phase aus plasmapolymersierten Hexamethyldisiloxan (pp-HMDSO).

In Tabelle 4.6 sind die Einstellungen für die Messung von Benzol mit der MicroBox-II aufgeführt.

Tabelle 4.6: Daten zur Methode für die Messung von Benzol mittels MicroBox-II

| Parameter | Einstellung |
|---------------------------------|--------------------------|
| Messintervall | 8 Minuten |
| Temperaturprogramm „Trap“ | Starttemperatur: 40 °C |
| | Anreicherungszeit: 225 s |
| | Aufheizrate: 4 °C/s |
| | Endtemperatur: 300 °C |
| Temperaturprogramm „Trennsäule“ | Starttemperatur: 40 °C |
| | Aufheizrate: 2,5 °C/s |
| | Endtemperatur: 220 °C |
| Trägergasfluss | 1 ml/min |
| Detektor | Typ: WLD |
| | Temperatur: 80 °C |

Der praktische Messbereich dieses Systems bewegt sich (abhängig von den eingesetzten Prüfgasen) im Bereich von 0,1 bis zu mehreren tausend mg/m³ Benzol.

Die für die Kalibrierung verwendeten Prüfgase sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.7: Auflistung der Prüfgase zur Kalibrierung der MicroBox-II

| Prüfgasbezeichnung | Benzolkonzentration | Hersteller |
|--------------------|-------------------------------|--------------|
| PG 30 | 29,9 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 100 | 101 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 1000 | 997 mg/m ³ ± 3 % | Westfalen AG |

In Abbildung 4.33 sind die Peaks aus der Kalibriermessung von drei verschiedenen Prüfgaskonzentrationen in einem Chromatogramm dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass alle Gase unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen. Auch in diesem Fall hat dieser Umstand keine negativen Auswirkungen auf die Kalibrierung des Gerätes. Jedoch ist die Auswertung der Messungen durch die verschiedenen Retentionszeiten aufwändiger.

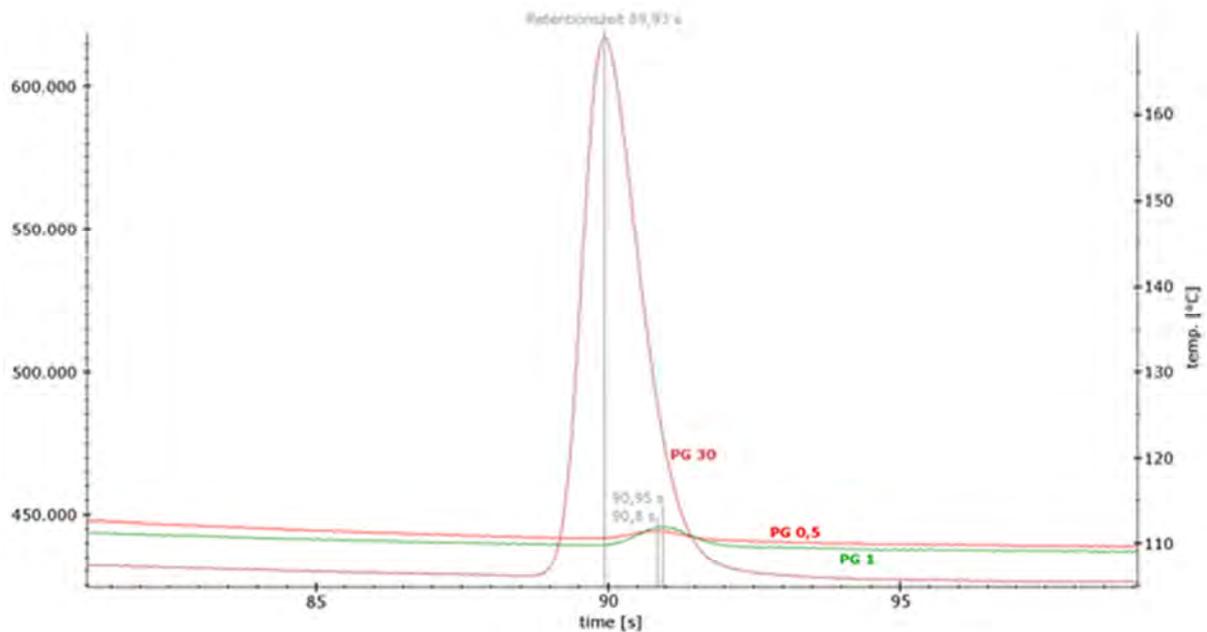


Abbildung 4.33: Chromatogramm von Prüfgas-Peaks dreier Konzentrationsstufen (Kalibrierung MicroBox-II)

Die Ergebnisse einer Kalibriermessung mit der MicroBox-II (vom 12.03.2012) sind in Abbildung 4.34 zu sehen. Neben der Kalibriergeraden ist auch das Bestimmtheitsmaß R^2 zur Bewertung der Linearität bzw. Qualität eingetragen.

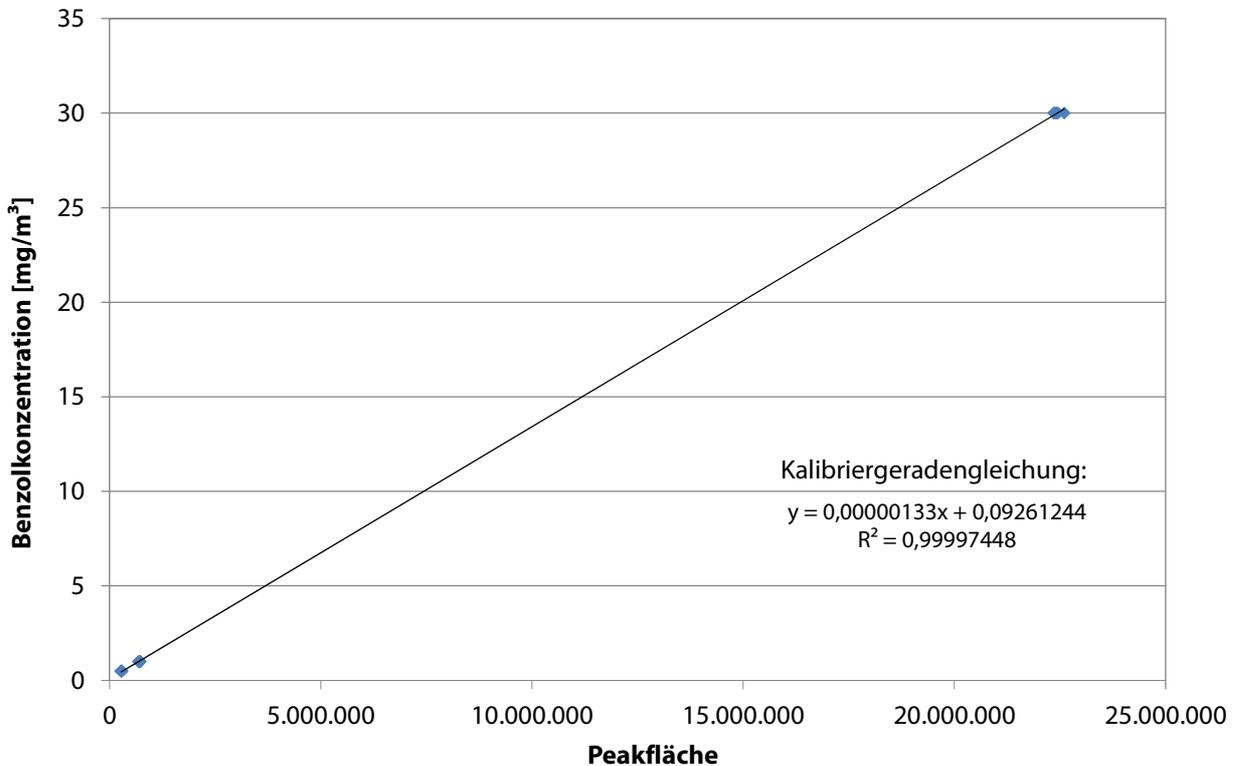


Abbildung 4.34: Kalibriergerade der MicroBox-II vom 12.03.2013 (PG 0,5 - PG 30)

Die Kalibrierung ist auch bei diesem Gerät wegen des Wertes von R^2 nahe 1 als sehr gut zu bewerten.

Fazit

Durch die kompakte Bauform der MicroBox-II ist diese besonders für den mobilen Einsatz geeignet. Die Möglichkeit sehr geringe Benzolkonzentrationen zu messen macht sie dabei vor allem für die Bestimmung der Benzolkonzentration im Abgas von Motoren interessant. Jedoch werden durch die Aufkonzentration längere Analysenabstände notwendig als beispielsweise bei Messungen mit der MicroBox-I. Bis auf diesen Unterschied ähneln sich beide MicroBox-Systeme sehr stark. Auch bei der Verwendung der MicroBox-II kann es durch hohe Feuchteanteile zu Problemen beim Gasfluss kommen. Die im Fazit zur MicroBox-I beschriebenen Feuchtigkeitsfilter können grundsätzlich aber auch bei diesem System eingesetzt werden. Versuche diesbezüglich wurden bislang aber noch nicht durchgeführt. Die Bedienung des Gerätes sowie die Auswertung der Ergebnisse mittels Software ist zum Teil umständlich. Die Benutzerfreundlichkeit soll auch bei diesem System mit der nächsten Software-Version verbessert werden.

Ergänzung

Im Zuge der Entwicklung wurden zwei weitere Hersteller von Gaschromatographen wegen eines Systems zur Messung von Benzol angefragt. Mit diesen Systemen konnten vor Ort keine erfolgreichen Messungen durchgeführt werden. Auch eine Optimierung der Systeme durch die Hersteller blieb bis heute erfolglos. Die Namen dieser Firmen sollen in diesem Bericht aber nicht genannt werden.

4.3.2.2 Vorversuche zur Auswahl geeigneter Lösungsmittel

Sowohl bei nasschemischen Verfahren als auch bei Methoden die auf Festphasenextraktion basieren, wird der Analyt an einer Stelle des Verfahrens in ein Lösungsmittel überführt, welches die zu analysierende Komponente adsorbiert. Anschließend kann die Konzentration der Komponente im Lösungsmittel gaschromatographisch bestimmt und mit Kenntnis weiterer Parameter, wie Gasmenge und Dauer der Absorption, auf die Konzentration der Komponente im zu untersuchenden Gasgemisch geschlossen werden. Diese Methode erlaubt keine kontinuierliche Messung, sondern ist vielmehr für kurze Versuche (z. B. am Pyrolysestand und Batchversuche) oder allenfalls punktuelle Messungen bei Langzeitversuchen geeignet.

Für die Qualität der Analyse ist die Wahl des richtigen Lösungsmittels ausschlaggebend. So muss einerseits Benzol gut darin löslich und andererseits das entstandene Gemisch im GC eindeutig analysierbar sein. Im Sinne einer einfachen Handhabung sollte das Lösungsmittel zudem ein möglichst geringes Gefährdungspotential aufweisen.

Die unter diesen Voraussetzungen untersuchten Lösemittel für den Einsatz bei der Benzolanalytik sind nachfolgend in Tabelle 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.8: Untersuchte Lösungsmittel für die Benzolanalytik

| Lösungsmittel | Dampfdruck bei 20 °C | Siedepunkt | Dichte bei 20 °C |
|-------------------|----------------------|------------|------------------------|
| Isopropanol (IPA) | 43 mbar | 82 °C | 0,78 g/cm ³ |
| Ethanol (EtOH) | 59 mbar | 78 °C | 0,79 g/cm ³ |
| n-Hexan | 160 mbar | 69 °C | 0,66 g/cm ³ |
| Aceton | 233 mbar | 56 °C | 0,79 g/cm ³ |

In einem ersten Schritt wurden die Lösungsmittel, unabhängig ihrer Tauglichkeit als Absorbens, auf Gefährdungs- und Handhabbarkeitsaspekte untersucht und verglichen. In Tabelle 4.9 sind die wichtigsten Kriterien zusammengefasst /19/. Hier wurde auch versucht, die verschiedenen Parameter zu gewichten und eine, wenn auch subjektiv geprägte, Rangfolge der Lösemittel zu erstellen.

Tabelle 4.9: Gefährdungsaspekte und Kennzahlen der eingesetzten Lösungsmittel /19/

| | Dichlormethan | n-Hexan | Isopropanol | Aceton | Ethanol |
|-------------------------|------------------------------------|--|---|------------------------------------|------------------------------------|
| Mensch | LD ₅₀ Ratte: 1600 mg/kg | LD ₅₀ Ratte: 28mg/kg | LD ₅₀ Ratte : 5280 mg/kg | LD ₅₀ Ratte: 2000 mg/kg | LD ₅₀ Ratte: 7060 mg/kg |
| | kanzerogen | reizt die Haut | reizt die Augen | | |
| | | möglicherweise fortpflanzungsgefährdend | | | |
| Allgemein | MAK: 360 mg/m ³ | MAK: 50 mg/m ³ | MAK: 200 mg/m ³ | MAK: 1200 mg/m ³ | MAK: 500 mg/m ³ |
| | nicht explosionsgefährlich | explosionsgefährliche Gemische mit Luft | explosionsgefährliche Gemische mit Luft | leicht entzündlich | leicht entzündlich |
| | Zündtemperatur: 605°C | Zündtemperatur: 240°C | Zündtemperatur: 425°C | Zündtemperatur: 465°C | Zündtemperatur: 425°C |
| | schwer brennbar | brennbar | brennbar | brennbar | brennbar |
| Umwelt | LC ₅₀ Fisch: | LC ₅₀ Fisch: | LC ₅₀ Fisch: | LC ₅₀ Fisch: | LC ₅₀ Fisch: |
| | 193mg/96h | 10mg/96h | 9648mg/96h | 1000mg/96h | 8140mg/96h |
| | biologisch abbaubar: 5-26%/28d | leicht biologisch abbaubar | leicht biologisch abbaubar | leicht biologisch abbaubar | leicht biologisch abbaubar |
| | WGK: 2 | WGK: 2 | WGK: 1 | WGK: 1 | WGK: 1 |
| | keine Bioakkumulation | Bioakkumulation | keine Bioakkumulation | keine Bioakkumulation | keine Bioakkumulation |
| Handhabung/Preis | nicht mit Säuren und Laugen lagern | explosionsgeschützte Armaturen verwenden | keine Lagerung bei Zündquellen | keine Lagerung bei Zündquellen | keine Lagerung bei Zündquellen |
| | extrem flüchtig | stark flüchtig | geringe Flüchtigkeit | sehr stark flüchtig | rel. geringe Flüchtigkeit |
| | 31 €/l | 25 €/l | 10 €/l | 12 €/l | 57 €/l |

Aufgrund der Angaben für LD₅₀, LC₅₀ und Flüchtigkeit sind die Lösemittel Dichlormethan, Aceton und n-Hexan unter dem Gesichtspunkt des Gefährdungspotentials, für weitere Anwendungen nicht zu favorisieren. Aus dieser Sicht bleiben Isopropanol und Ethanol als mögliche Lösungsmittel. Von beiden Substanzen stellt Isopropanol den unter dem gesundheitsgefährdenden Aspekt harmloseren Stoff dar und ist zudem kostengünstiger. In Tierversuchen wurden bei Isopropanol keine erbgutverändernde oder krebserzeugende Wirkung nachgewiesen. Ethanol hingegen kann Schäden an vielen inneren Organen verursachen. Ein besonderes Risiko besteht für Schwangere, es kann zu Entwicklungsstörungen beim Kind kommen /19/.

Im zweiten Schritt wurde die Eignung der Lösemittel anhand praktischer Versuche getestet. Um möglichst aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurden Durchströmungsversuche mit Waschflaschen durchgeführt, wie sie auch bei der nasschemischen Messung nach DIN CEN/TS 15439 eingesetzt werden (siehe Abbildung 4.35). Ein entscheidendes Kriterium war der Lösungsmittelverlust durch Austrag. Der Lösungsmittelverlust ist abhängig von Volumenstrom und Dampfdruck des Lösungsmittels. Hierzu wurden für die Dauer einer Stunde alle zehn Minuten die Lösemittelmengen in der Waschflasche gemessen. Die Flasche (Frittengröße P1) wurde dabei bei Umgebungstemperatur (22 °C) mit 300 L/h Luft durchströmt.

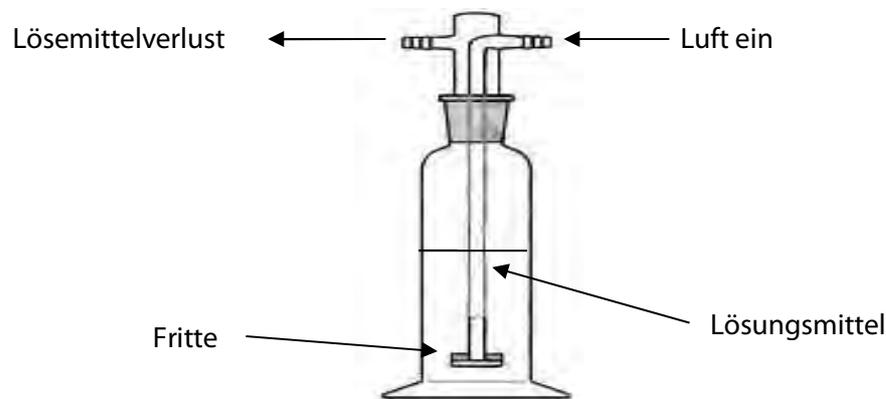


Abbildung 4.35: Impinger-Waschflasche /19/

Die Verdunstungsverluste der jeweiligen Lösemittel sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Anfangsfüllmenge betrug jeweils 100 mL. Wie aufgrund der hohen Dampfdrücke und der geringen Siedepunkte zu erwarten ist, verdunsteten Dichlormethan und Aceton sehr schnell. Nach 30 Minuten verbleiben von den ursprünglich 100 mL Aceton nur noch etwa 5 mL in der Flasche. Der Versuch mit Dichlormethan musste nach nicht einmal 10 Minuten abgebrochen werden, da das Lösemittel vollständig verdunstete und die Waschflasche aufgrund der entstehenden Verdunstungskälte komplett vereiste. Isopropanol und Ethanol verhalten sich etwa gleich, der Verlust beträgt nach 60 Minuten etwa 12 bzw. 15 %. Wird das Lösungsmittel zusätzlich gekühlt, reduziert sich auch die Verdunstungsrate.

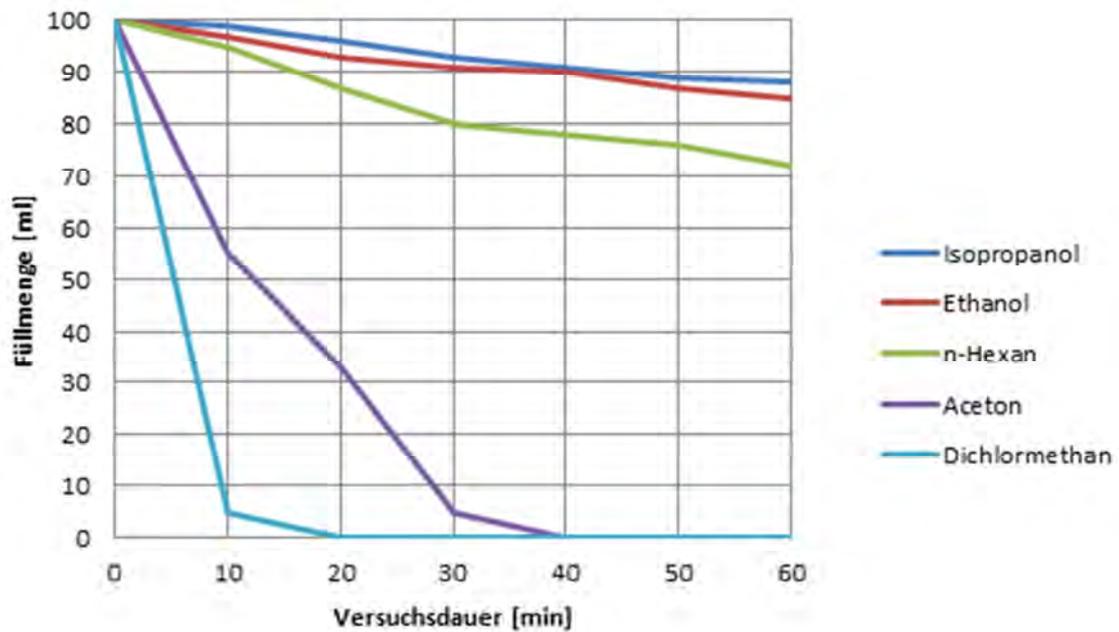


Abbildung 4.36: Ergebnisse der Verdunstungsverluste verschiedener Lösemittel /19/

Aufgrund der hohen Verdunstungsraten von Dichlormethan, Aceton und n-Hexan ist mit Problemen bei der Durchführung bzw. Auswertung entsprechender Versuchsreihen zu rechnen. Die Anwendung dieser Lösungsmittel für das vereinfachte Verfahren wurde damit neben dem erhöhten Gefährdungspotential, auch aus Gründen der schweren praktischen Handhabbarkeit ausgeschlossen.

Weitere Untersuchungen beschränkten sich daher auf Isopropanol und Ethanol. Dazu wurden Benzolstandardlösungen im jeweiligen Lösungsmittel hergestellt und die Analyse im Flüssiginjektions-Gaschromatographen durchgeführt.

Clarus 680 – PerkinElmer

Die Analyse der Eluate erfolgte mit einem Gaschromatographen von PerkinElmer. Bei diesem System handelt es sich um einen Gaschromatographen mit Massenspektrometer und Flammenionisationsdetektor (GC-MS/FID). Dieses Messsystem arbeitet grundsätzlich wie der unter Kapitel 4.3.2.1 beschriebene Clarus 580 von Perkin Elmer.

Der wesentliche Unterschied ist die Art der Probenaufgabe. Während dem Clarus 580 zur Online-Messung kontinuierlich Gas zugeführt wird, verfügt der Clarus 680 über ein Autosampler-System zur Aufgabe von flüssigen Proben. Zudem verfügt der Clarus 680 neben einem Flammenionisationsdetektor (FID) zusätzlich über ein Massenspektrometer, welches für die Bestimmung von unbekanntem Probenbestandteilen verwendet wird. Die Analysen der hier beschriebenen Versuchsreihen erfolgten aber ausschließlich mittels FID.

Als Trennsäule wird ebenfalls eine unpolare Kapillarsäule von PerkinElmer mit einer Copolymerphase aus DPDM-Siloxan (5 % Diphenyl und 95 % Dimethyl) verwendet. Die Typbezeichnung dieser Säule ist Elite-5MS. Die Länge der Säule beträgt 30 m, der Innendurchmesser 0,25 mm und die stationäre Phase hat eine Filmdicke von 0,25 µm.

Für die Bestimmung der hergestellten Lösungen wurden die in Tabelle 4.10 dargestellten Einstellungen verwendet.

Tabelle 4.10: Daten zur Methode für die Messung von Benzol mittels GC-MS/FID

| Parameter | Einstellung |
|-------------------------------|---------------------------|
| Temperaturprogramm | 45 °C für 4 min |
| | mit 20 °C/min auf 100 °C |
| | 100 °C für 1 min gehalten |
| | Gesamt: 7,75 min |
| Autosampler Injektionsvolumen | 0,5 µl |
| Trägergasfluss | 1 ml/min |
| Detektor | Typ: FID |
| | Temperatur: 350 °C |

Im ersten Schritt wurde die Eignung von Isopropanol untersucht. Dazu wurde eine Stammlösung mit einer Benzollösung der Firma Carl Roth GmbH (Reinheit > 99,5 %) angesetzt. Bei entsprechender

Verdünnung ergaben sich die in Tabelle 4.11 aufgeführten Verdünnungsstufen für fünf Benzolstandardlösungen unterschiedlicher Konzentrationen.

Tabelle 4.11: Konzentrationen der Benzolstandardlösungen in IPA

| Standard | Benzolkonzentration [mg/l] |
|----------|----------------------------|
| 1 | 0,998 |
| 2 | 1,996 |
| 3 | 4,990 |
| 4 | 9,980 |
| 5 | 100,690 |

Abbildung 4.37 zeigt ein typisches Chromatogramm mit den zeitlich getrennten Komponenten.

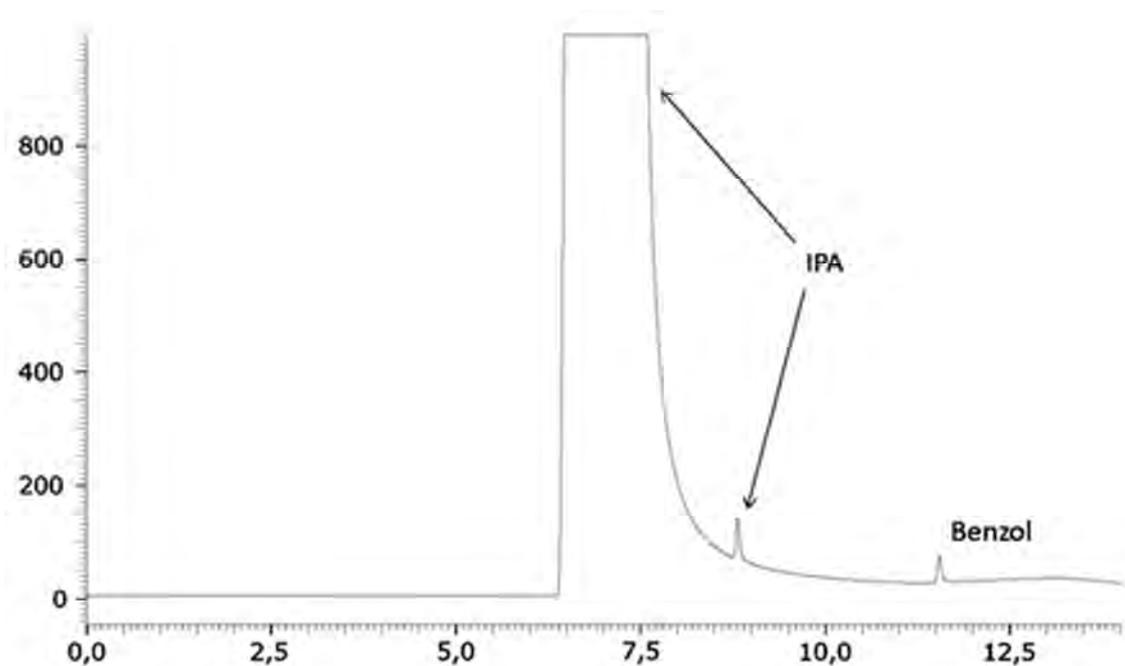


Abbildung 4.37: Ergebnis-Chromatogramm für Benzol in Isopropanol (Standardlösung)

Zur Ermittlung der Kalibrierfunktion wurden die Standardlösungen aus Tabelle 4.11 jeweils sechsmal analysiert. Abbildung 4.38 zeigt die daraus resultierende Kalibrierfunktion.

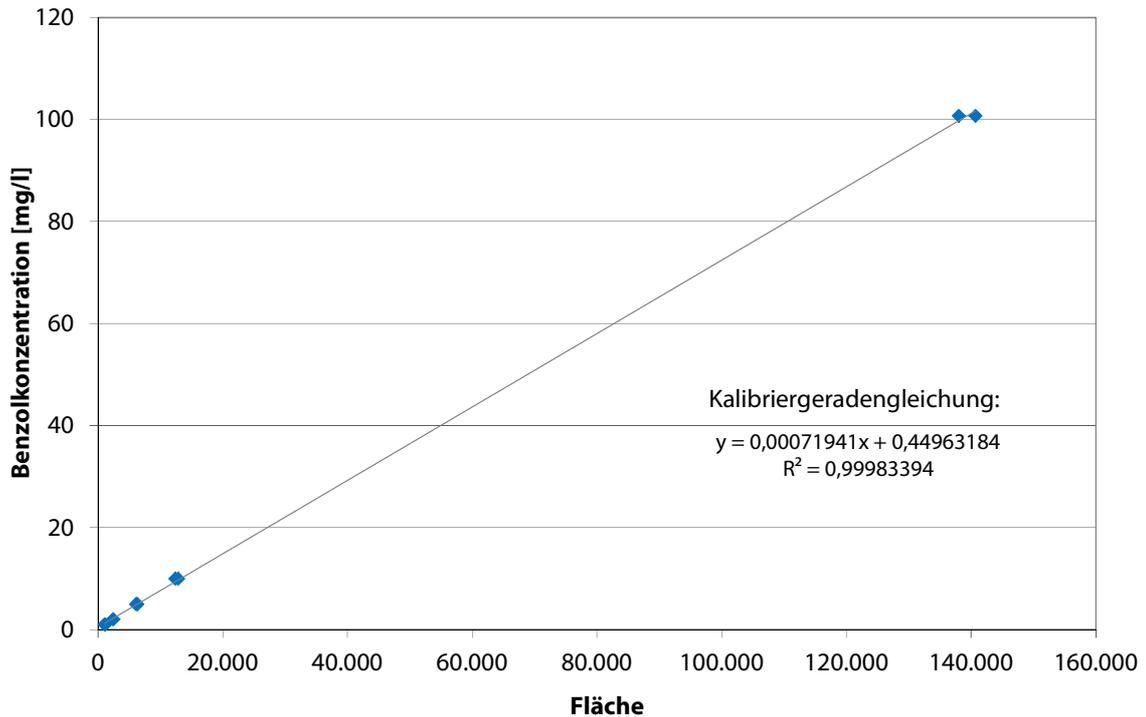


Abbildung 4.38: Kalibriergerade des GC-MS/FID für Benzol in IPA

Wie bei den Kalibriermessungen am Clarus 580 lässt sich die Qualität der Messung durch das Bestimmtheitsmaß (R^2) beurteilen. Der Wert von 0,9998 steht für die sehr gute Eignung von Isopropanol als Lösungsmittel für Benzol.

Im zweiten Schritt erfolgte der Eignungstest von Ethanol. Dazu wurden Benzolstandards in Ethanol hergestellt (Tabelle 4.12) und analysiert. Die Kalibriergerade ist in Abbildung 4.40 dargestellt.

Tabelle 4.12: Konzentrationen der Benzolstandardlösungen in EtOH

| Standard | Benzolkonzentration [mg/l] |
|----------|----------------------------|
| 1 | 0,490 |
| 2 | 0,998 |
| 3 | 1,996 |
| 4 | 4,990 |
| 5 | 9,980 |
| 6 | 100,690 |

In Abbildung 4.39 ist exemplarisch das Ergebnis einer Messung als Chromatogramm dargestellt. Deutlich ist der Benzolpeak bei einer Retentionszeit von ca. 11,5 Minuten zu sehen.

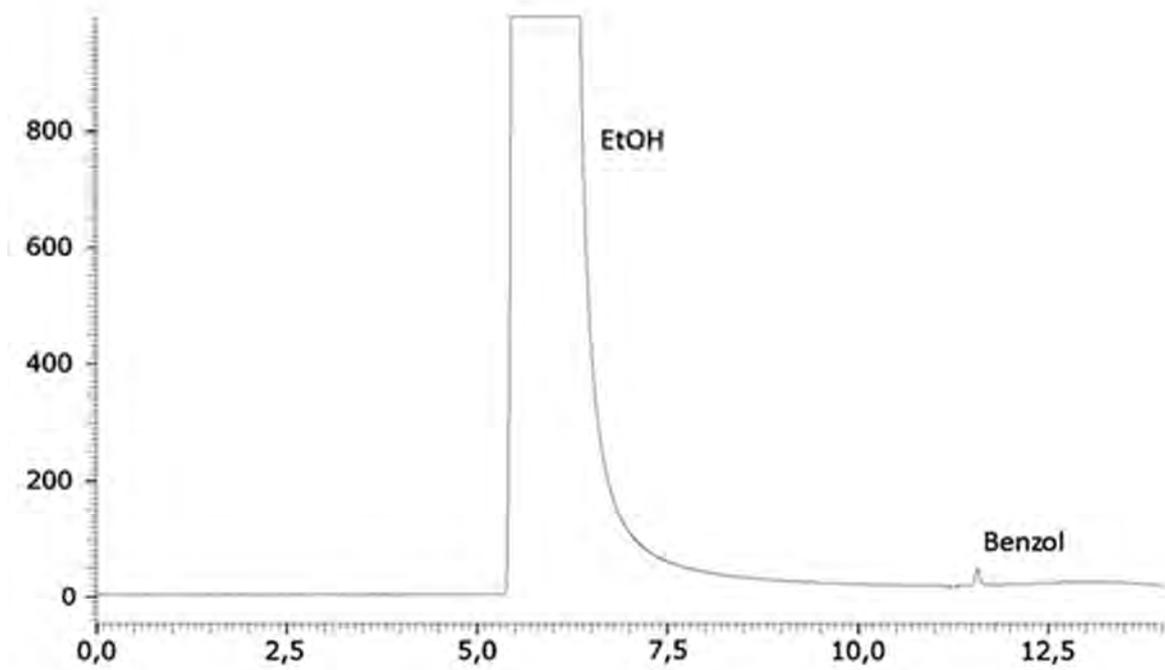


Abbildung 4.39: Ergebnis-Chromatogramm für Benzol in Ethanol (Standardlösung)

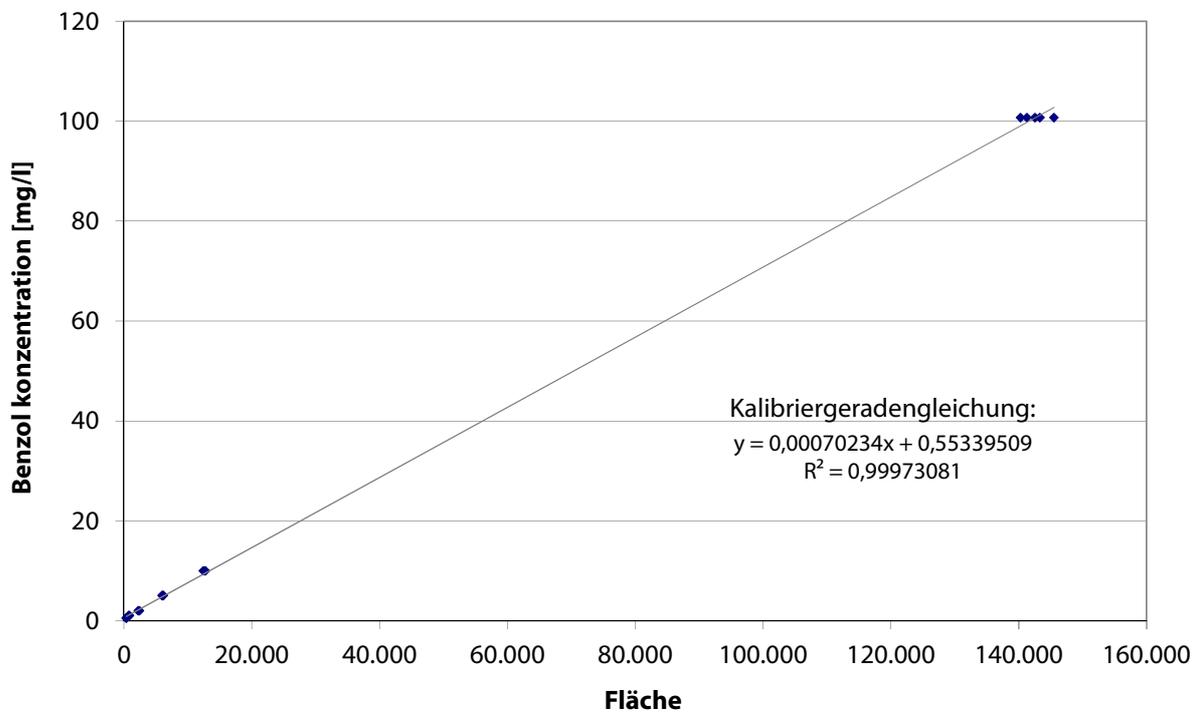


Abbildung 4.40: Kalibriergerade des GC-MS/FID für Benzol in EtOH

Es zeigte sich, dass Benzol in der gaschromatographischen Analyse sowohl in Isopropanol als auch in Ethanol gut messbar ist.

Aufgrund des geringeren Preises von nur 10 €/L im Vergleich zu 57 €/L für Ethanol, wurde in den folgenden Versuchen zur Vereinfachung und Validierung der Benzolmessung nach DIN CEN/TS 15439 und DIN EN 14662-2 vorrangig Isopropanol eingesetzt.

Fazit

Von den untersuchten Lösungsmitteln wurden Dichlormethan, Aceton und n-Hexan aufgrund ihres erhöhten Gefährdungspotentials sowie der hohen Verdunstungsverluste im Zuge der praktischen Versuche als Lösungsmittel für die weitere Anwendung ausgeschlossen. Bei den praktischen Tests zeigten sich die verbliebenen Lösungsmittel Isopropanol und Ethanol als gleich gut für die Analytik von Benzol geeignet. Jedoch ist Isopropanol kostengünstiger und deshalb als Lösungsmittel zu favorisieren.

4.3.2.3 Nasschemisches Verfahren (vereinfachte DIN CEN/TS 15439)

Aus den Erfahrungen der nasschemischen Teermessung nach DIN CEN/TS 15439 entstand das Vorhaben, ein einfaches nasschemisches Verfahren zur Bestimmung der Benzolkonzentration im Produktgas von Holzvergasungsanlagen zu entwickeln.

Dazu wurde das Verfahren nach DIN stark vereinfacht. Anstelle einer Waschflaschenkaskade sollte für die Adsorption nur eine Waschflasche gefüllt mit Isopropanol verwendet werden. Das Eluat soll anschließend im GC-MS/FID bestimmt und mit Hilfe des gemessenen Probengasvolumens die mittlere Benzolkonzentration über den Versuchszeitraum berechnet werden.

Um die Funktionsweise des Verfahrens zu überprüfen, wurden ein Versuchsstand gebaut und mehrere Versuchsreihen unter Laborbedingungen durchgeführt. In Abbildung 4.41 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

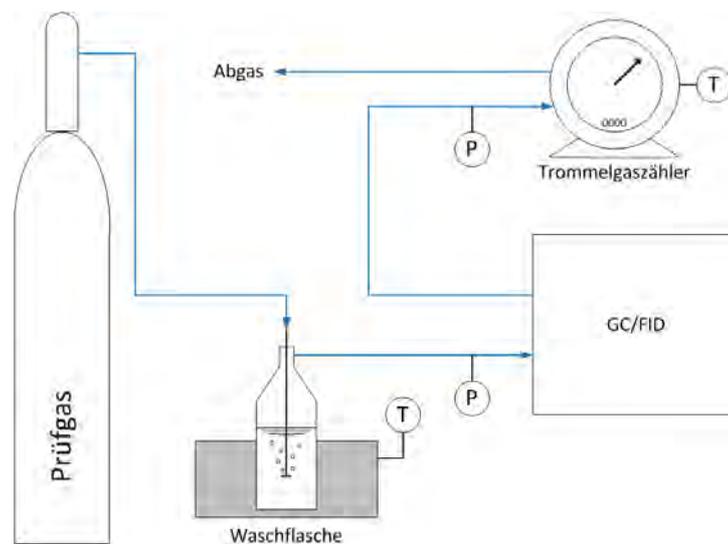


Abbildung 4.41: Schema der nasschemischen Benzolmessung

Als Ersatz für das Produktgas der Anlage wurde Prüfgas mit einer definierten Benzolkonzentration durch eine Waschflasche geleitet. Das Gas nach der Waschflasche wurde über den Online-GC-FID Clarus 580 von PerkinElmer (vgl. Kapitel 4.3.2.1) geführt, um Benzol zu erfassen, das mit dem Gasstrom aus der Waschflasche ausgetragen wird. Nach dem Gaschromatographen wurde die gesamte Gasmenge über einen Trommelgaszähler erfasst und das Abgas dann ins Freie abgeleitet. Durch diesen Messaufbau bestand die Möglichkeit, zum einen bilanziell die gesamte Benzolmenge zu erfassen, die sich in der Waschflasche befinden muss und zum anderen die Benzolmengen zu messen, die aus der Waschflasche ausgetragen wurden. Ziel der Messung und Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens war es, reproduzierbar nachzuweisen, dass mindestens 80 % des rechnerischen Benzolwertes in der Waschflasche wiedergefunden werden (siehe unten Massenbilanz).

Vorversuche: Ursache des Benzolaustrags

Zunächst sollten die möglichen Ursachen untersucht werden, die zu einem Austrag von Benzol aus der Waschflasche führen können. Einerseits könnte Benzol aufgrund des Flüssigkeits-Dampfgleichgewichtes aus der mit Benzol angereicherten Lösung wieder in die Gasphase übertreten. Zum anderen könnte Benzol die Waschflasche in Gasbläschen passieren ohne an der Phasengrenzfläche mit Lösemittel in Kontakt gekommen zu sein.

In einer ersten Versuchsreihe wurde daher Umgebungsluft durch eine Waschflasche geleitet, welche Lösungsmittel mit einer definierten Benzolkonzentration enthielt.

Für die Versuche wurde ein Benzolstandard in 100 ml Isopropanol pipettiert. Dieses Gemisch, mit einem Volumen von 100,05 ml und einer Benzolkonzentration von 29,6 mg/l, wurde daraufhin in eine Waschflasche gegeben, welche mit ca. 30 l/h Umgebungsluft durchströmt wurde. Dabei wurden mehrere unterschiedliche Fritten (P0-P2) eingesetzt und auch ohne Fritte gearbeitet (Px). Die ausgetragene Menge an Benzol wurde mit dem Online-GC/FID gemessen.

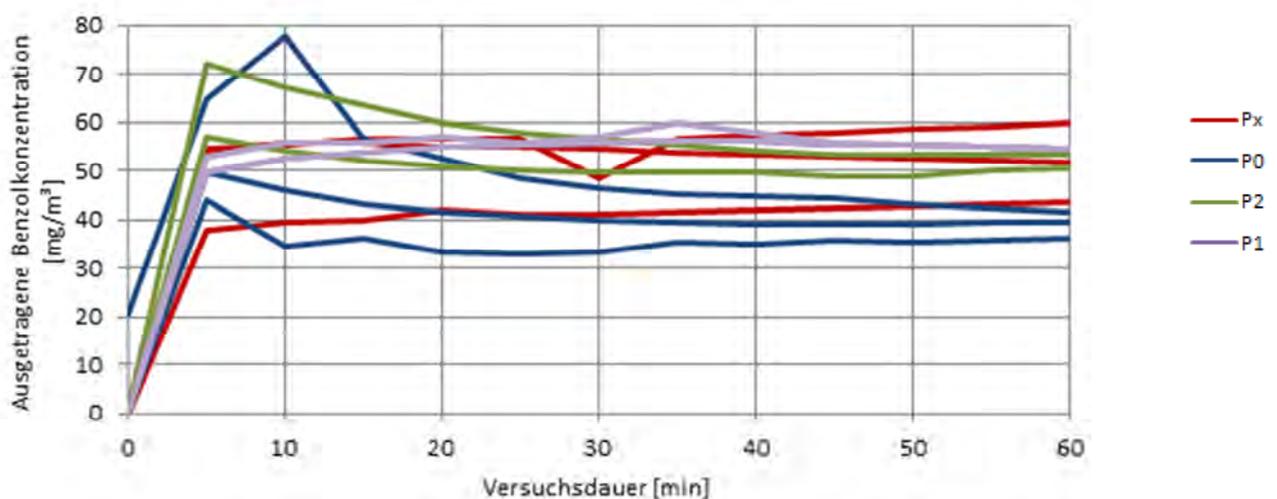


Abbildung 4.42: ausgetragene Benzolkonzentration bei Durchströmungsversuchen mit Luft /19/

Abbildung 4.42 zeigt den Verlauf des Benzolaustrages. Nach einem anfänglichen Anstieg der Konzentration bewegt sich der Austrag nach ca. 10 bis 30 Minuten nahezu linear in einem Konzentrationsbereich von 40 bis 60 mg/m³. Bei lediglich zwei Versuchen steigt die Anfangskonzentration über diesen Bereich hinaus, bevor sich der Austrag wieder auf ein konstantes Niveau einpendelt. Dies kann mit eventuell in den Kapillaren zurückgehaltenem Benzol erklärt werden, welches am Anfang des Versuchs wieder in das System eingetragen wurde. Die Abweichungen innerhalb der Versuche mit derselben Fritte lassen sich mit der ungenauen und schwierigen Einstellung des Flusses begründen, so dass davon ausgegangen wird, dass die

unterschiedlichen Porengrößen der eingesetzten Fritten keinen erkennbaren Einfluss auf den Benzolaustrag haben.

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden. Da die Waschflasche mit Umgebungsluft durchströmt wurde, kann Benzolschlupf als Ursache für den Benzolaustrag in diesem Fall ausgeschlossen werden. Es ist also davon auszugehen, dass hier der Benzolaustrag nur durch den Dampfdruck und das Einstellen eines Flüssigkeits-Dampfgleichgewichts verursacht wird.

In einem zweiten Schritt sollte diese Erkenntnis auf Versuche mit Prüfgas übertragen werden. Es wurden 2 Versuche mit Prüfgas 1000 durchgeführt, das mit 50 L/h über eine Fritte der Stärke P0 bei Raumtemperatur durch 100 mL Isopropanol geleitet wurde. Die Benzolkonzentration am Ausgang der Waschflasche ist in Abbildung 4.43 über die Dauer des Versuches abgebildet. Die eingefügten Trendlinien zeigen einen linearen Anstieg und deuten einen annähernden Durchgang durch „Null“ an. Daher wird Schlupf als Ursache für den Benzolaustrag ausgeschlossen.

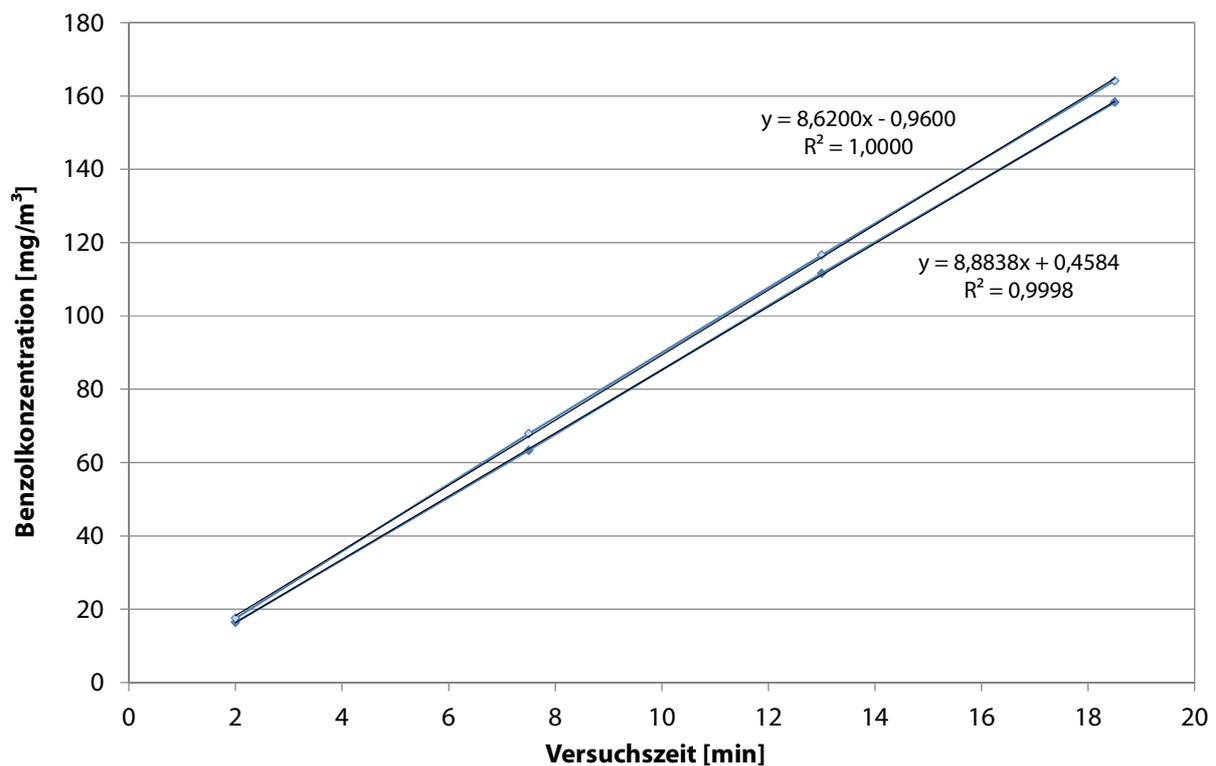


Abbildung 4.43: Benzolkonzentration im Abgas der Waschflasche (Schlupfbetrachtung)

Massenbilanz

Auf Basis der Erkenntnisse aus den Vorversuchen wurde angenommen, dass die Anreicherung von Benzol im Lösungsmittel bis zur Sättigung beliebig ist. Der bis dahin in allen Versuchen erfolgte lineare Austrag lieferte die Berechnungsgrundlage für die Benzolbilanzierung.

Abbildung 4.44 zeigt schematisch, wie die ausgetragene Benzolmenge berechnet wird. Da der online-GC nur quasikontinuierlich misst, wird mit Hilfe der Geradengleichung die Benzolkonzentration am Ende des Versuches berechnet. Die Versuchsdauer, die Zeit vom Öffnen bis zum Schließen des Prüfgashahns, wird mit einer Stoppuhr bestimmt.

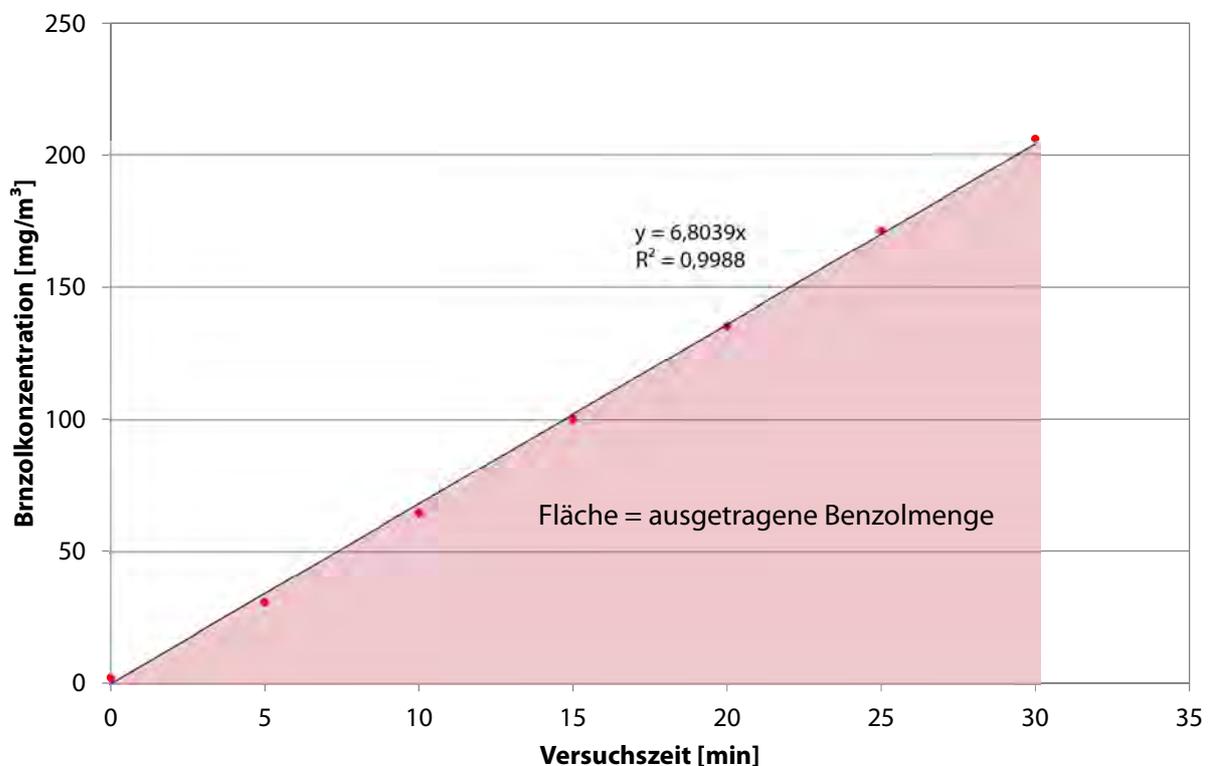


Abbildung 4.44: Bestimmung der ausgetragenen Benzolmenge

Die gesamte, durch die Waschflasche geleitete, Benzolmenge wird bestimmt aus Prüfgaskonzentration, Flussgeschwindigkeit und Versuchsdauer.

Die Benzolkonzentration im Eluat der Waschflasche wird durch Analyse mittels GC-MS/FID ermittelt.

Die folgenden Versuche sollen zeigen, ob die Summe der ausgetragenen Benzolmenge und der Benzolmenge im Eluat der Waschflasche der Benzolmenge entspricht, die aus dem Benzolgehalt des Prüfgases und dem Gasvolumen berechnet wurde. Die Ergebnisse dieser Bilanzierung werden im Folgenden als Wiederfindungsraten in Prozent angegeben.

Abbildung 4.45 zeigt die Wiederfindungsraten der bisherigen vergleichbaren und reproduzierbaren Versuche.

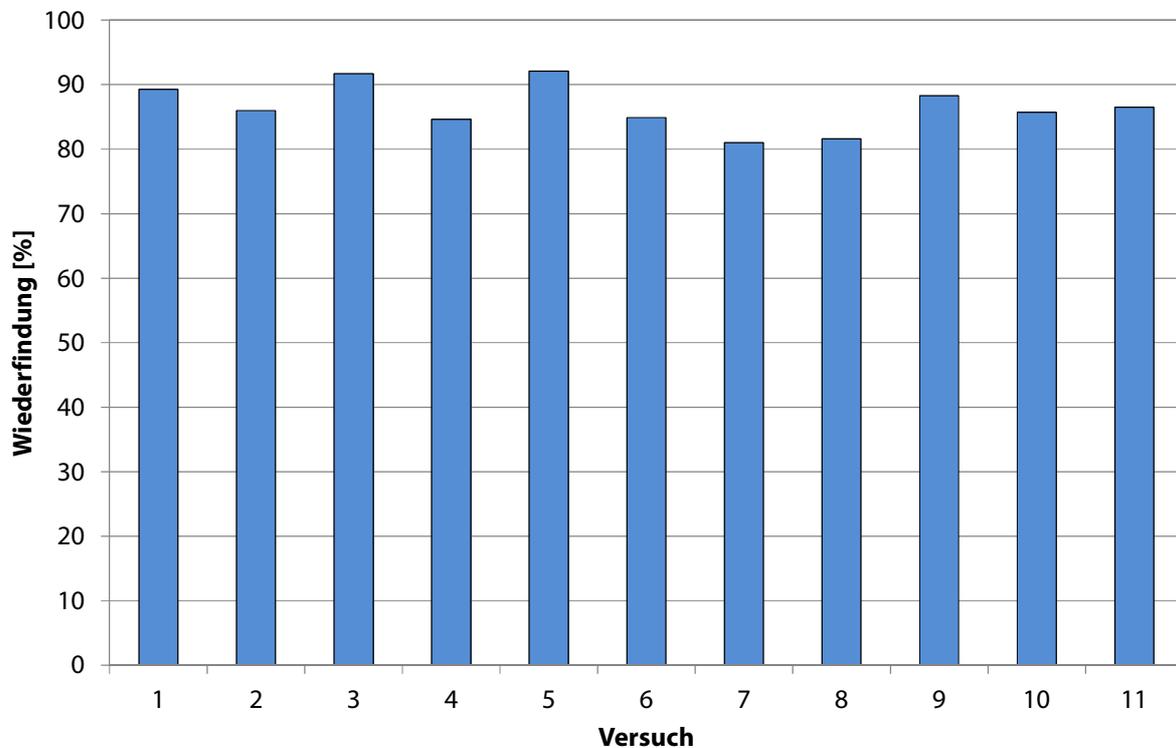


Abbildung 4.45: Wiederfindungsraten der ersten Waschflaschenversuche (PG 1000 bei -15 °C; 20 L/h; IPA) /19/

Die Benzol-Wiederfindungsraten waren durchgängig größer als 80 %, teilweise wurden auch 90-prozentige Wiederfindungen erreicht. Für eine systematische und vollständige Validierung der Methode, musste das Verfahren jedoch noch weiterentwickelt werden. So war das Potential der Wiederfindung mit gut 80 % noch nicht ausgeschöpft. Theoretisch sollten durch eine weitere Optimierung der Messtechnik mindestens 90 % erreicht werden können.

Im weiteren Entwicklungsverlauf wurden deshalb folgende Punkte verbessert:

- Versuchsaufbau (eigene, saubere Kapillaren, Bypässe für hohe Durchflüsse)
- Durchführung (Spülen der Kapillaren, zeitlicher Abgleich GC, Dummyflasche für Flusseinstellung)
- Analytik (Lösungsmittelvolumenmessung über Masse und Dichte, viel-Punkt-Kalibrierung mit Gerade)
- Berechnungsgrundlage (Prüfgasvolumen, Lösungsmittelvolumen, Berücksichtigung des stattfindenden Lösungsmittelaustrages)

Auf diese Weise ist es gelungen die Massenbilanz auf über 90 % zu steigern. Abbildung 4.46 zeigt die Ergebnisse ausgewählter Versuche, bei denen jeweils Prüfgas der Konzentration 1000 mg/m^3 (PG1000) bei Raumtemperatur (RT) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch Isopropanol (IPA) geleitet wurde.

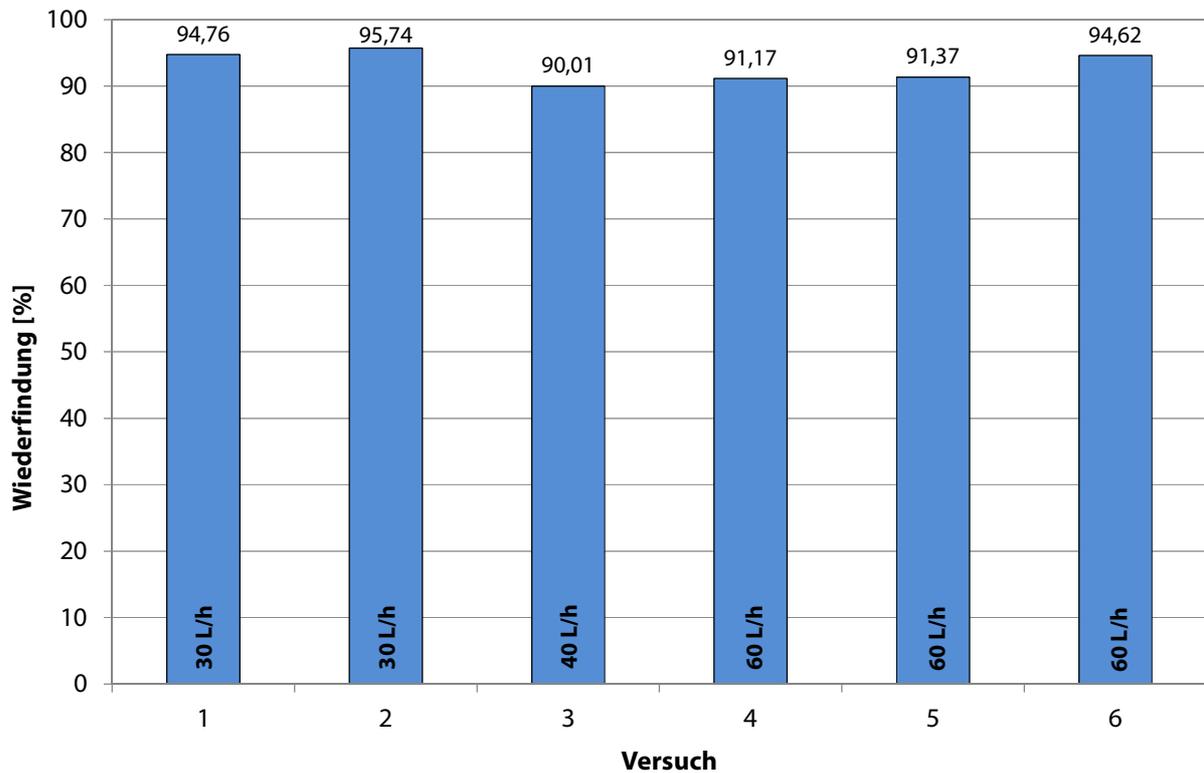


Abbildung 4.46: Wiederfindungsraten für Waschflaschen-Versuche nach weiterer Optimierung (PG 1000; RT; IPA)

Unabhängig von den eingestellten Flussgeschwindigkeiten geht die Benzolbilanz bis zu über 90 % auf. Eine Absenkung der Lösungsmitteltemperatur könnte die Wiederfindungsrate weiter erhöhen.

Im Hinblick auf spätere reale Bedingungen wurden verschiedene weitere Versuche mit höheren Flüssen, aber auch niedrigeren Benzolkonzentrationen für etwaige Emissionsmessungen durchgeführt.

Die Ergebnisse daraus, aber auch weitere theoretische Erkenntnisse haben gezeigt, dass bei kleinen Konzentrationen und hohen Gasdurchflüssen kein durchgängig linearer Austrag erfolgt. Die Austragskurve verläuft vielmehr polynomisch und nähert sich der eingesetzten Prüfgaskonzentration an (Abbildung 4.47).

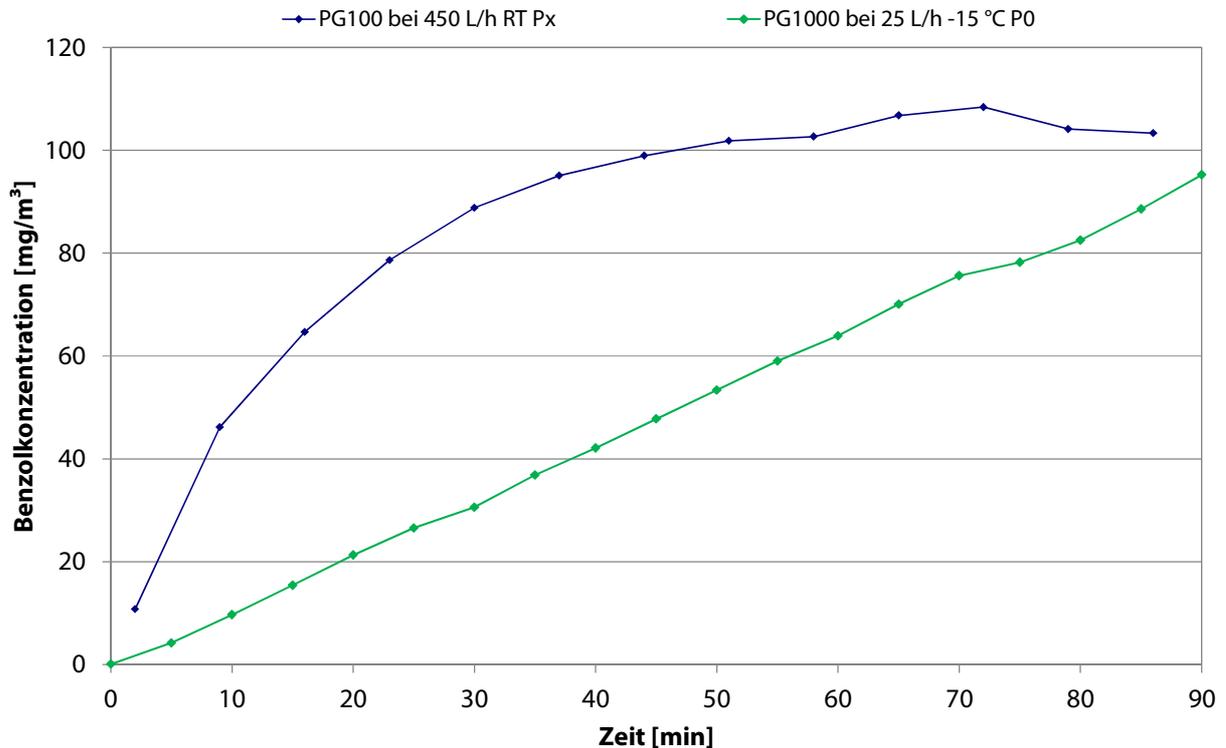


Abbildung 4.47: Vergleich des Benzolaustrages bei unterschiedlichen Flüssen bzw. Benzolkonzentrationen im Prüfgas

Während der Benzolaustrag aus der Waschflasche mit Isopropanol beim Durchleiten von 1000 mg/m^3 mit einem Fluss von 25 L/h über mehr als 90 Minuten nahezu linear verläuft, erfolgt die Anreicherung beim Einsatz von Prüfgas 100 mg/m^3 mit 450 L/h nur in den ersten 10 Minuten linear.

Ausgehend von dieser Erkenntnis kann nicht mehr von einer linearen Anreicherung von Benzol im Isopropanol bis zur absoluten Sättigung ausgegangen werden. Vielmehr zeigen die Ergebnisse, dass sich ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht in der Lösung einstellt.

Dies hat weitreichende Folgen für die praktische Anwendbarkeit des Verfahrens. Um mit dieser Methode belastbare Ergebnisse zu erhalten, müssten vor jeder Messung Laborversuche unter den praktischen Versuchsparametern (Konzentration, Durchfluss, Temperatur) erfolgen. Zudem müssten diese Parameter bei der praktischen Messung über den gesamten Zeitraum konstant sein.

Der damit verbundene Aufwand für eine Messung steht dem Vorhaben entgegen, ein einfach anwendbares Verfahren für die Bestimmung von Benzol zu entwickeln.

4.3.2.4 Adsorption an Feststoffe (Anwendbarkeit/Vereinfachung von DIN EN 14662-2)

Neben nasschemischen und gaschromatographischen Verfahren kann Benzol auch über die Adsorption an Feststoffen gemessen werden.

Dabei wird das Probengas über ein Glasröhrchen geleitet, welches mit einem geeigneten Adsorbens gefüllt ist. Das Benzol lagert sich an den Feststoff im Probenröhrchen an und wird in einem weiteren Schritt mit einem Lösungsmittel desorbiert. Anschließend wird die Benzolkonzentration im Eluat mittels GC-MS/FID bestimmt.

Dieses Verfahren wird nach DIN EN 14662 für die Messung der Benzolkonzentration in Raumluft verwendet. Nach dieser DIN-Vorschrift wird Benzol im Massenkonzentrationsbereich $0,5 - 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aus der Luft mit einer einstellbaren Pumpe (500 - 1000 mL/min) über einen Zeitraum von 24 Stunden an Aktivkohle adsorbiert und zur gaschromatographischen Analyse mit Schwefelkohlenstoff desorbiert. Das empfohlene Probeluftvolumen für Benzol beträgt so etwa 1 m^3 bei einer Probenahmedauer von 24 Stunden [DIN EN 14662-2, S.11].

Da die Norm die Bestimmung sehr kleiner Benzolkonzentrationen vorsieht, ist sie besonders für die Messung von Benzol im Abgas des Gasmotors interessant. Die Vorschrift muss für die Benzolbestimmung im Holzgas bzw. im Abgasstrom eines Gasmotors abgewandelt werden, da die Konzentrationen um ein Vielfaches höher sind als in der Luft. Zudem wird die Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, aufgrund seiner Toxizität, von vornherein ausgeschlossen. Laut Norm dürfen aber auch andere Sorbenzien bzw. Desorptionslösemittel verwendet werden, wenn äquivalente Verfahrenskenngrößen nachgewiesen werden [DIN EN 14662-2, S. 4]

Um den in der Norm beschriebenen Massenkonzentrationsbereich einzuhalten, mussten die Probenahmedauer sowie das Probenahmenvolumen entsprechend angepasst werden.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines einfach anzuwendenden „Feldanalyseverfahren“ für Benzol in Holzvergasungsanlagen und damit eine breite, kostengünstige Analytik an den vielen existierenden kleineren Holzvergasern zur Bewertung der Luftverschmutzung zu realisieren, wurden neben Aktivkohle auch die Sorbenzien XAD-2 und TENAX eingesetzt. Als Lösungsmittel für die Desorption wurden Isopropanol (IPA), Ethanol (EtOH), Methanol (MeOH) und Aceton untersucht.

Um das Verfahren zu testen, wurden Prüfgase verschiedener Benzolkonzentrationen ($1, 5$ und $10 \text{ mg}/\text{m}^3$) mit einem bestimmten Fluss über eine bestimmte Zeit durch die verschiedenen Sorbenzien geleitet. Die Menge der verwendeten Stoffe ist in Tabelle 4.13 dargestellt. Mittels Online-GC wurde die Benzol-Konzentration im Abgasstrom kontinuierlich überwacht, um einen eventuellen Durchbruch feststellen zu können. Mit den verschiedenen Lösemitteln wurde das Benzol anschließend desorbiert und mit dem GC-MS/FID-System analysiert. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.48 dargestellt.

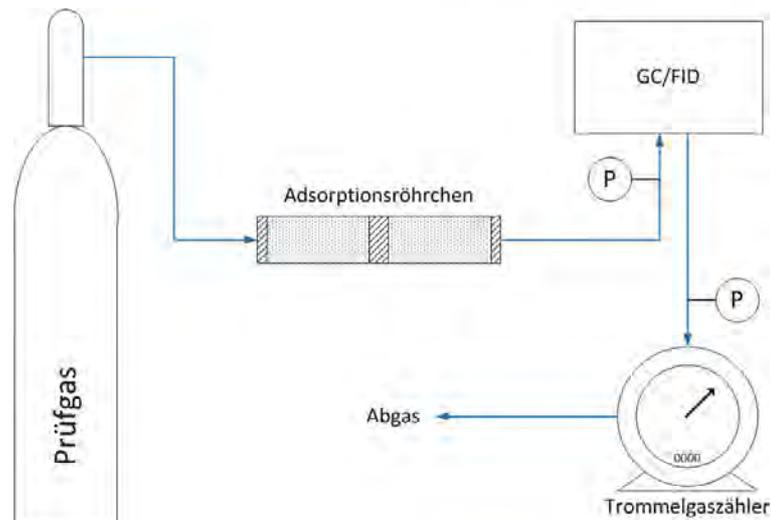


Abbildung 4.48: Schema des Versuchsaufbaus zur Benzolmessung mittels Adsorption

Die genauere Beschreibung der verschiedenen Materialien ist in Tabelle 4.13 dargestellt.

Tabelle 4.13: Übersicht der verschiedenen Sorbentien

| Adsorptionsmaterial | Eigenschaften | Menge | Hersteller |
|---|------------------------------|--------|------------------------------|
| Aktivkohle (Typ G) | 500 – 1000 m ² /g | 750 mg | Dräger Safty AG & Co.KGaA |
| XAD-2 (Polystyrol Copolymer) | 300 m ² /g | 100 mg | SKC Inc. |
| TENAX (2,6-diphenyleneoxid polymer) | 35 m ² /g | 400 mg | SKC Inc. |

Tabelle 4.14 zeigt die Informationen zu den verwendeten Prüfgasen.

Tabelle 4.14: Auflistung der für die Versuche verwendeten Prüfgase

| Prüfgasbezeichnung | Benzolkonzentration | Hersteller |
|--------------------|--------------------------------|--------------|
| PG 1 | 0,924 mg/m ³ ± 10 % | Air Liquide |
| PG 5 | 5,1 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |
| PG 10 | 10,4 mg/m ³ ± 10 % | Westfalen AG |

Beladung / Durchbruch

In einem ersten Schritt wurden Versuche durchgeführt, um die maximale Benzolmenge, die ein Sorbens aufnehmen kann, zu bestimmen.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abbildung 4.49 graphisch dargestellt.

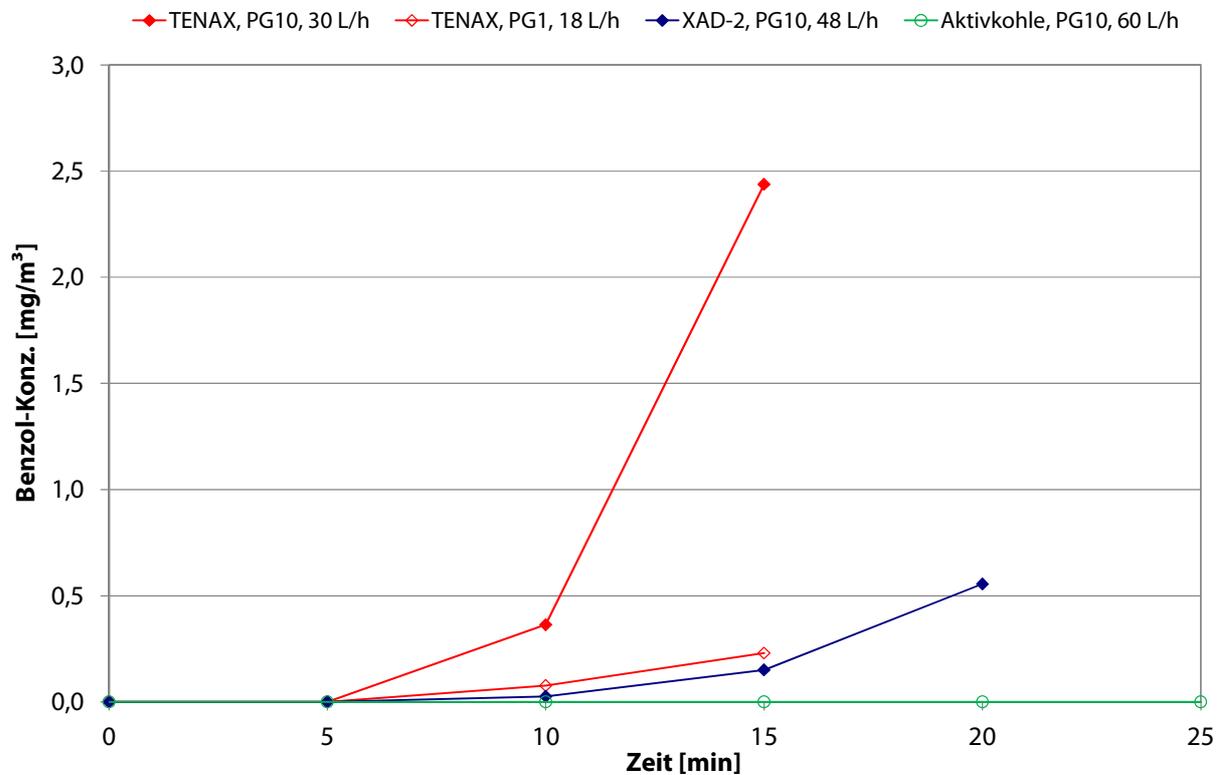


Abbildung 4.49: Validierung-Benzoldurchbruch beim Beladen der Sorbenzien

Für Tenax wurde zuerst ein Versuch mit PG10 und einem Fluss von 30 l/h durchgeführt. Unter diesen Bedingungen war nach 10 Minuten aber bereits ein deutlicher Durchbruch zu erkennen. In einem weiteren Versuch wurden deshalb sowohl die Benzolkonzentration des Prüfgases als auch der Volumenstrom reduziert (PG1, 18 l/h). Aber auch mit diesen Parametern war nach 10 Minuten Benzol im Abgasstrom enthalten. Geht man daher von einer maximalen Beladungszeit von fünf Minuten bis zum Durchbruch aus, könnte Tenax nur 1,4 µg Benzol adsorbieren. Da diese Menge sehr gering ist, wurde in den weiteren Versuchen von Tenax als Sorbens abgesehen.

Bei Beladung von XAD-2 mit PG10 und einem Volumenstrom von 48 l/h wurde nach 10 Minuten noch kein nennenswerter Durchbruch von Benzol gemessen. Unter diesen Probenahmebedingungen wurden 83,2 µg zurückgehalten.

Bei Aktivkohle wurde bei Verwendung von PG10 und einem Gasfluss von 60 l/h selbst nach 25 Minuten kein Durchbruch von Benzol registriert. Demnach ist die Benzolmenge die von der Aktivkohle zurückgehalten werden kann > 260,0 µg.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Adsorptionsvermögen sind die unterschiedlichen Adsorptionsflächen der verwendeten Materialien (vgl. Tabelle 4.13).

Desorption und Wiederfindung

In weiteren Versuchsreihen wurden die Wiederfindungsraten bei der Desorption von Aktivkohle und XAD-2 unter der Verwendung von Isopropanol, Ethanol, Methanol und Aceton untersucht.

Die Beladung der bei den Desorptionsversuchen verwendeten Röhrchen (Aktivkohle & XAD-2) fand unter gleichen Bedingungen statt.

In ersten Versuchsreihen wurde die Desorption von Aktivkohle mit den verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Um das Benzol von der Aktivkohle zu waschen, wurde das Sorbens mit 5 ml des Lösemittels ausgeschüttelt. Da sich die Aktivkohle im Eluat nur sehr schlecht absetzt, musste die Lösung vor der Analyse filtriert werden.

In Abbildung 4.50 sind Desorptionsraten von Aktivkohle mit den verschiedenen Lösungsmitteln abgebildet.

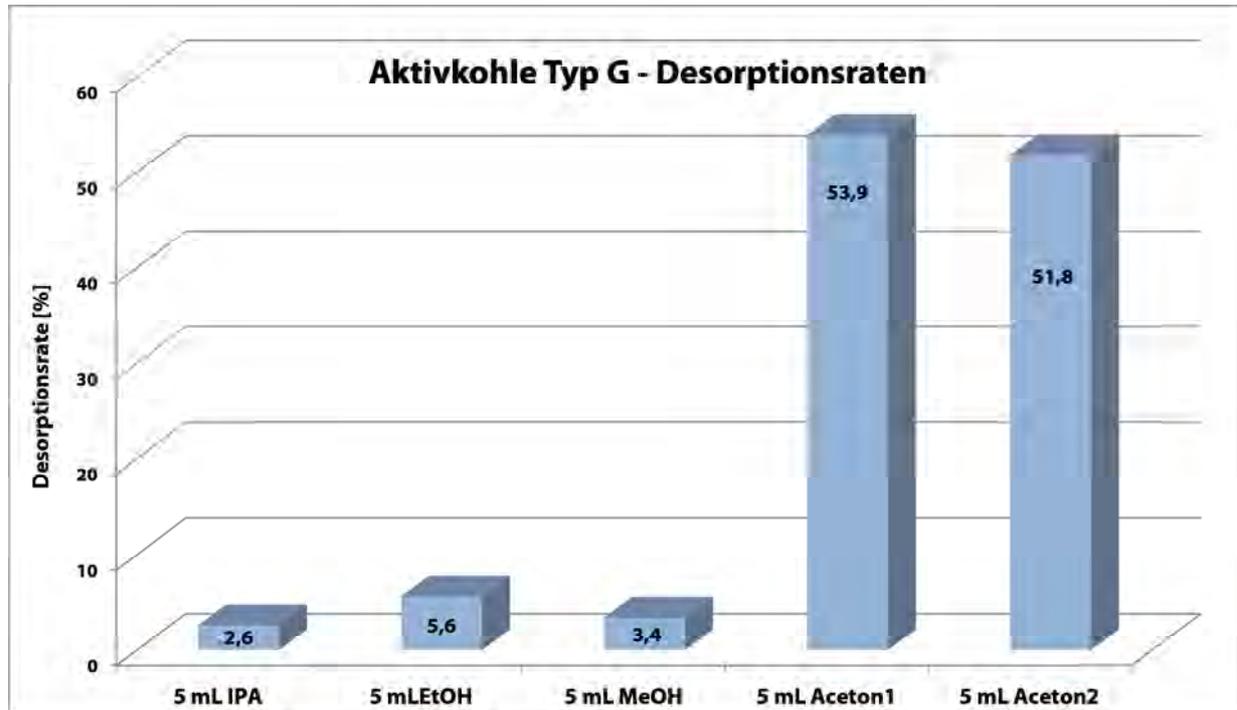


Abbildung 4.50: Desorptionsraten von Aktivkohle mit verschiedenen Lösungsmitteln

Da bei keinem Versuch ein Durchbruch von Benzol stattfand, musste die gesamte Benzolfracht auf der Aktivkohle zurückgehalten werden. Die Wiederfindungsraten beim Einsatz von IPA, EtOH und MeOH reichen von 2,6 bis 5,6 %. Die genannten Lösungsmittel sind demnach nicht geeignet, das adsorbierte Benzol auf einfache Weise für eine Analyse von der Aktivkohle zu spülen. Aceton dagegen löst Benzol wesentlich besser von der Aktivkohle ab. Hier werden Wiederfindungsraten von mehr als 50 % erreicht. Problematisch ist allerdings die hohe Flüchtigkeit von Aceton und damit mögliche Fehler durch eine Aufkonzentration des Benzols in Eluat.

Da die nötige Filtration sehr aufwändig ist und zudem leicht zu Fehlern führen kann, wurden alle weiteren Versuche mit XAD-2 durchgeführt. Dennoch könnte wegen ihrer höheren Kapazität auf Aktivkohle zurückgegriffen werden, wenn reales Holzgas adsorbiert werden soll. Die Desorption müsste dann jedoch weiter optimiert werden.

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Desorptionsausbeute der zur Verfügung stehenden Lösungsmittel bei XAD-2 untersucht. Dabei wurde das Sorbens wiederum mit 5 mL Lösungsmittel ausgeschüttelt. Einzelne Lösungsmittel wurden mehrfach untersucht. Die erzielten Ergebnisse finden sich in Abbildung 4.51 wieder.

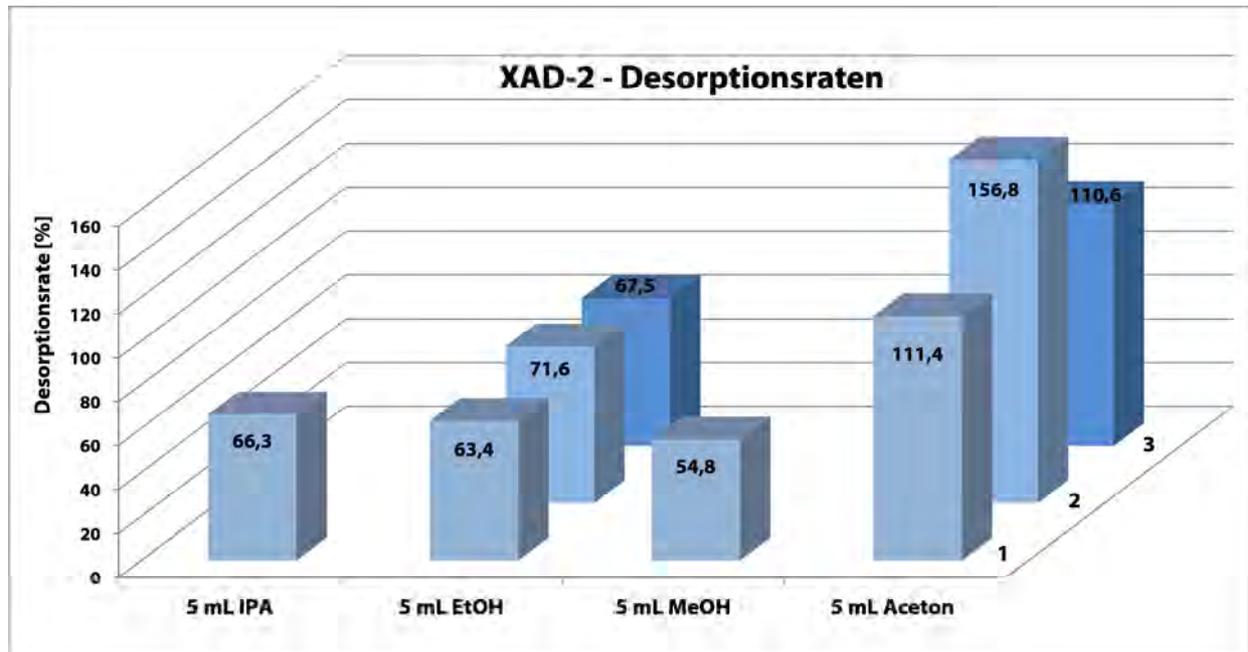


Abbildung 4.51: Desorptionsraten von XAD-2 mit verschiedenen Lösungsmitteln

Auffällig sind die durchgängig wesentlich höheren Desorptionsraten im Vergleich zur Benzoldesorption von Aktivkohle mit den gleichen Lösungsmitteln und jeweils gleicher Lösungsmittelmenge.

Wiederfindungsraten von 111,4 % weisen allerdings stark darauf hin, dass bei Verwendung von Aceton aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit eine Aufkonzentration der Lösung stattfindet. Trotz Verzicht auf Filtration und zügigem Arbeiten bei den nachfolgenden Versuchen 2 und 3 konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse (156,8 % und 110,6 %) erzielt werden. Im Folgenden wurde Aceton daher nicht mehr berücksichtigt.

Die erreichten Raten von 54,8 bis 71,6 % durch die Desorption mit IPA, EtOH und MeOH liegen zwar deutlich höher als bei Aktivkohle, müssen aber für eine belastbare Konzentrationsbestimmung noch weiter erhöht werden. Zu diesem Zweck soll zum einen die Suspension vor der Analyse mit Ultraschall behandelt und zum anderen die Lösungsmittelmenge zur Desorption erhöht werden.

Aus zeitlichen Gründen wurden die weiteren Versuche mit nur einem Lösungsmittel fortgesetzt. Aufgrund der wiederholbar guten Ergebnisse (vgl. Abbildung 4.51) fiel die Wahl auf Ethanol.

Optimierung

Da das Ausschütteln der Lösung nicht zu den gewünschten Desorptionsraten führte, sollte die Ausbeute durch die Behandlung der Suspension in einem Ultraschallbad erhöht werden. In Abbildung 4.52 sind die Ergebnisse der vier durchgeführten Versuche dargestellt.

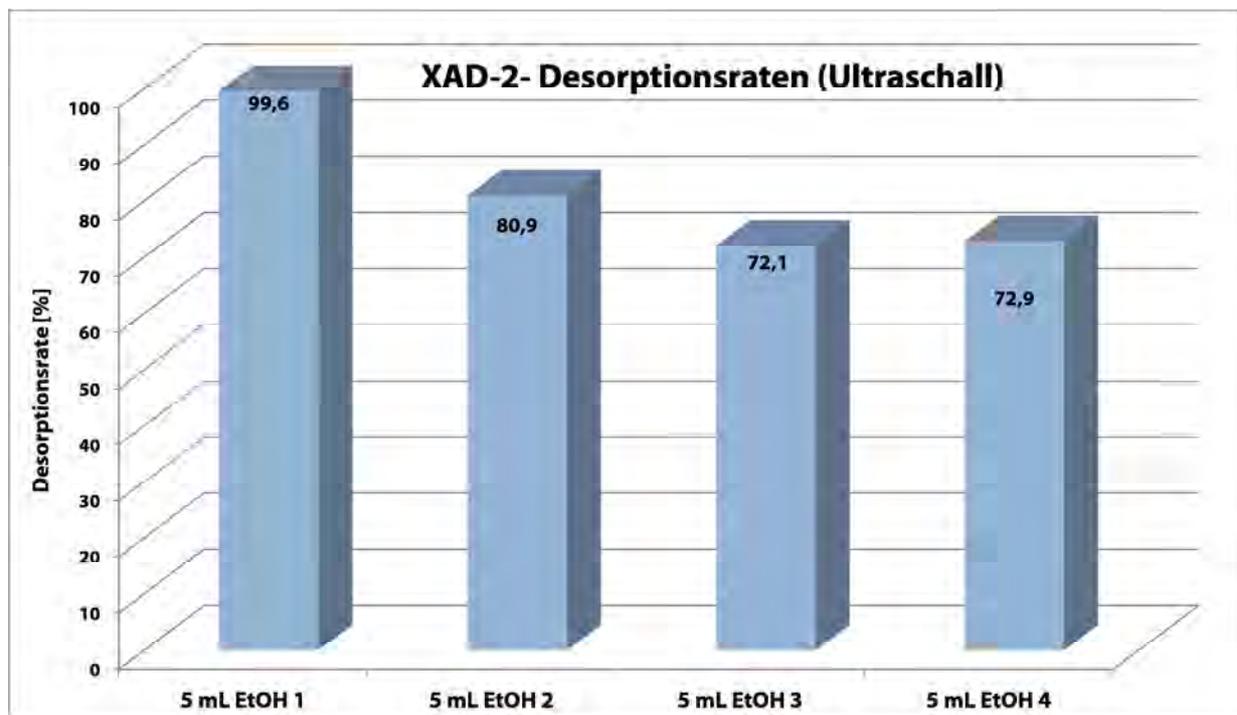


Abbildung 4.52: Desorptionsraten von Aktivkohle mit Ethanol (Desorption mit Ultraschall)

Die Behandlung mit Ultraschall erhöht die Desorptionsrate auf bisher 99,6 % (5 mL EtOH 1). Bei Wiederholungen (5 mL EtOH 2 - 4) wurden hingegen nur Wiederfindungsraten von 72 – 81 % erreicht.

Ursache hierfür könnten unterschiedliche Lagerzeiten der Adsorptionsröhrchen von der Beladung bis zur Desorption sein. So wurde das XAD-2-Röhrchen vom Versuch 1 am gleichen Tag aufgearbeitet und gemessen, das von Versuch 2. dagegen erst am anderen Tag und die beiden Versuche 3 und 4 erst zwei Tage später.

Als weitere Möglichkeit die Desorptionsrate zu erhöhen, wurde die Menge des verwendeten Lösungsmittels auf 10 ml erhöht. Die Suspension wurde sowohl mit als auch ohne Ultraschall behandelt, um die Ergebnisse mit früheren Resultaten vergleichen zu können.

In Abbildung 4.53 sind die Desorptionsraten von jeweils zwei Versuchen, mit und ohne Ultraschallbehandlung für den Einsatz von 5 bzw. 10 mL Ethanol dargestellt.

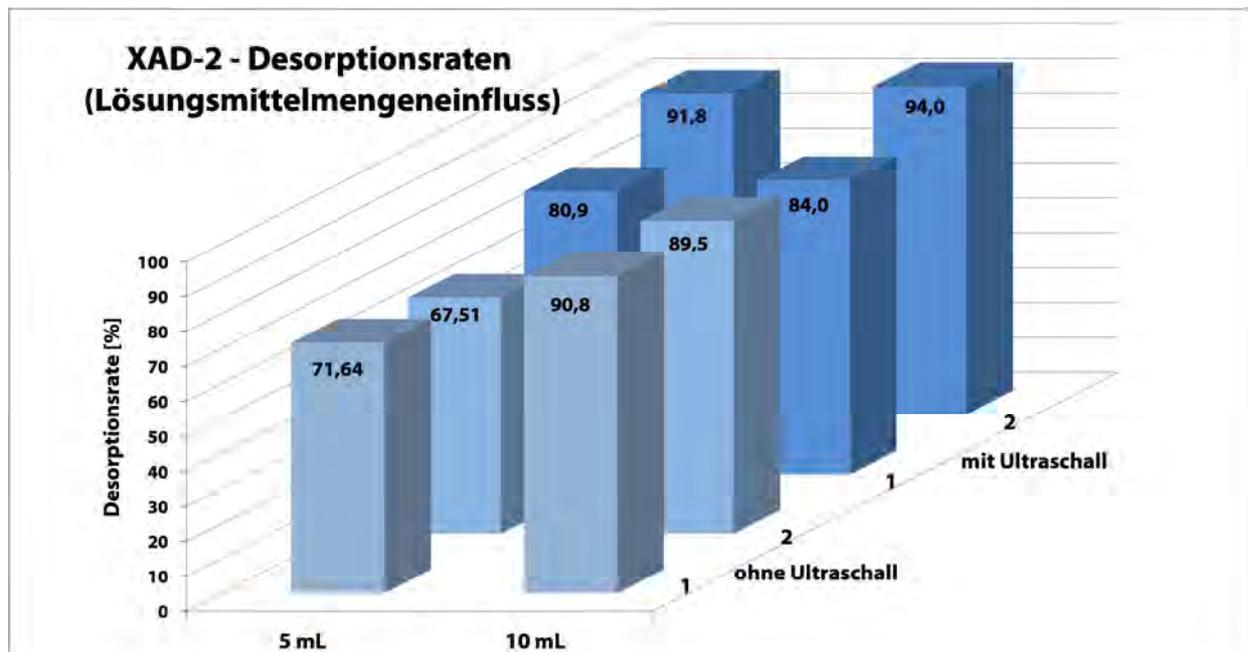


Abbildung 4.53: Desorptionsraten von Aktivkohle unterschiedlicher Ethanolmenge (Desorption mit und ohne Ultraschall)

Im Vergleich zur Desorption mit nur 5 mL Ethanol und erreichten Raten von 67,5 bis 71,6 % konnten die Wiederfindungsraten bei einer Aufarbeitung ohne Ultraschall bei Verwendung von 10 mL Ethanol auf durchschnittlich 90 % gesteigert werden. Bei Behandlung mit Ultraschall ist durch die Erhöhung der Lösungsmittelmenge nur eine geringfügige Verbesserung der Desorptionsrate von 2-3 % zu verzeichnen. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Einfluss der Ultraschallbehandlung bei Einsatz von 5 mL Ethanol größer ist als bei Einsatz von 10 mL Ethanol.

Fazit

Generell lässt sich sagen, dass der Einsatz von Adsorptionsröhrchen in Anlehnung an DIN EN 14662-2 für die Benzolmessung denkbar ist.

Die Verwendung von XAD-2 als Sorbens mit Ethanol als Lösungsmittel zur Desorption hat sich als vielversprechendste Kombination herausgestellt. Obwohl die Wiederfindungsraten noch nicht zufriedenstellend waren, ist eine Verbesserung dieser Werte durch Optimierungen in weiteren Versuchsreihen denkbar. Vielversprechend erwies sich der Einsatz von Ultraschall, der eine Erhöhung der Desorption von Benzol aus dem XAD-2-Material bewirkte und vor allem bei geringerem Lösungsmittelmengeneinsatz eine deutliche Auswirkung hat. Die Erhöhung der Lösungsmittelmenge hat vor allem bei einfacher Desorption, d. h. ohne Anwendung von Ultraschall, einen positiven Einfluss auf die Erhöhung der Desorptionsrate.

Aufgrund der geringen Beladungskapazitäten der Adsorbiermaterialien ist ihre Verwendung aber vor allem im Bereich der Emissionsmessung nach Gasmotor zu sehen. Um die vergleichsweise hohen Benzolkonzentrationen im Holzgas bestimmen zu können, müsste das Probenahmenvolumen drastisch reduziert werden. Dies stellt jedoch hohe Anforderung an die Probenahme, besonders an die Volumenbestimmung.

Da derzeit noch keine reproduzierbaren Desorptionsbedingungen erzielt werden konnten, wurden keine Versuche mit realem Holzgas bzw. Emissionen durchgeführt um diese Annahmen zu untersuchen.

4.3.2.5 Messung möglicher Vorläufersubstanzen von Benzol

Im Zuge dieses Projektes sollten auch die Konzentrationen von möglichen Vorläufersubstanzen von Benzol bestimmt werden. Als diese werden neben Methan auch Propan, Ethan und Ethin angesehen. Während Methan bei der stationären Permanentgasmessung im Produktgas der Anlage kontinuierlich erfasst wird, wurden die restlichen Stoffe bisher nicht analysiert.

Die Messung sollte durch die Verwendung des in Kapitel 4.3.2.1 beschriebenen Online-GC realisiert werden. Um zu überprüfen, ob die zusätzlichen Bestandteile mit der vorhandenen Konfiguration erfasst werden können, wurde ein Prüfgas mit definierten Gehalten von Methan, Propan, Ethan und Ethin auf den Online-GC aufgegeben. Informationen zum verwendeten Prüfgas sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst. Ein beispielhaftes Ergebnis-Chromatogramm ist in Abbildung 4.54 dargestellt.

Tabelle 4.15: Prüfgas zum Test der Messung von Propan, Ethan, Ethen und Methan

| Prüfgasbezeichnung | Konzentration | | | | Hersteller |
|--------------------|---|--|--|-------------------------------|--------------|
| | Propan 2.5 [C ₃ H ₈] | Ethen 2.5 [C ₂ H ₄] | Ethan 2.0 [C ₂ H ₆] | Methan 2.5 [CH ₄] | |
| PEEM | 505 ppm ± 2 % | 987 ppm ± 2 % | 1980 ppm ± 2 % | 5060 ppm ± 2 % | Westfalen AG |

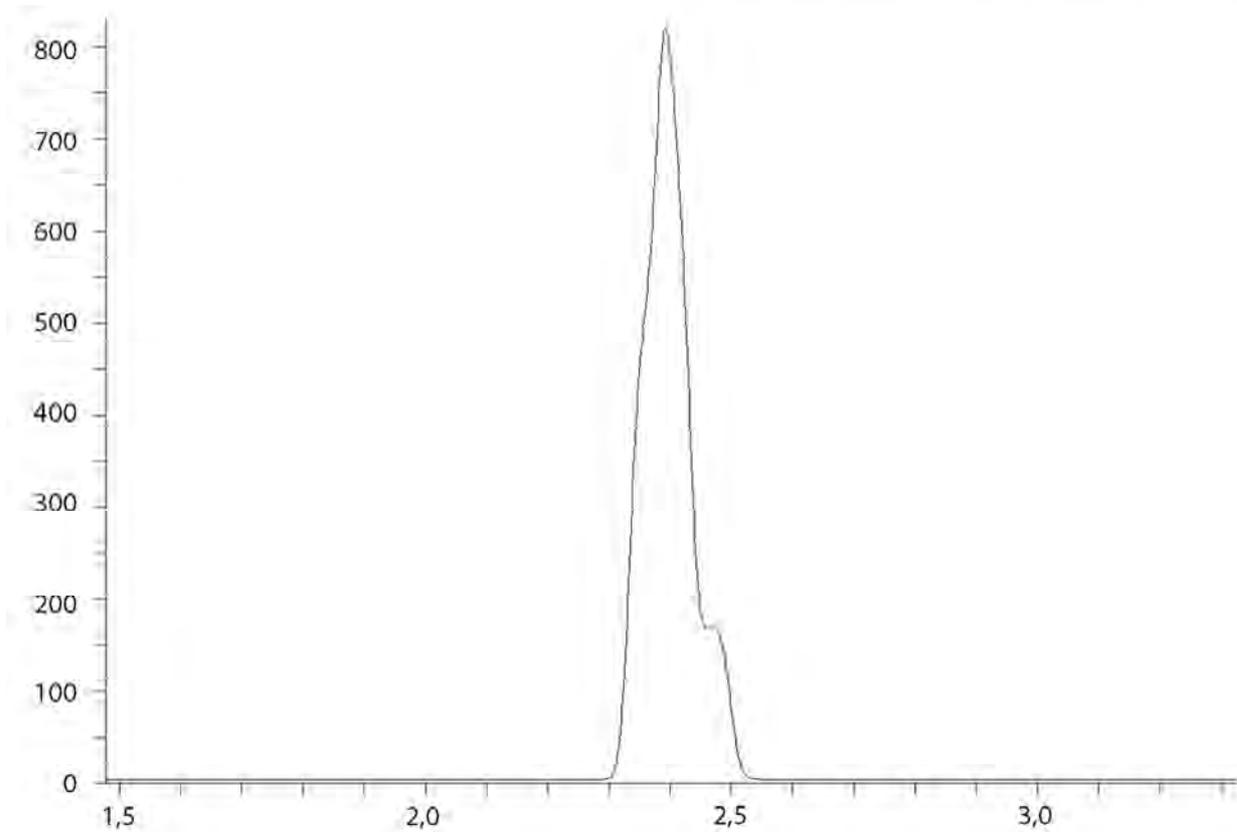


Abbildung 4.54: Chromatogramm der Messung von Prüfgas (Propan, Ethan, Ethen, Methan) mittels Online-GC

Aus dem Chromatogramm geht deutlich hervor, dass die einzelnen Substanzen mit der verwendeten Methode nicht aufgetrennt werden können. Die Trennung könnte eventuell durch die Veränderung der Geräte-Parameter verbessert werden. Da dieses Gerät primär der Erfassung des Benzolgehaltes dient und die Parameter entsprechend angepasst sind, war dies aber keine Alternative.

Fazit

Eine gleichzeitige Erfassung von Propan, Ethen, Ethan, Methan und Benzol war mit der vorhandenen Messtechnik nicht möglich. Von Optimierungsmaßnahmen wurde aber zugunsten der Benzolmessung verzichtet.

4.4 Versuchsdurchführung

4.4.1 Pyrolyseversuche

Versuchsdurchführung Batchversuche

Mit dem Batchreaktor wurden im Zeitraum vom 29.11. bis zum 07.12.2011 vier Vorversuche durchgeführt. Tabelle 4.16 fasst die einzelnen Versuchsbedingungen zusammen.

Tabelle 4.16: Rahmenbedingungen Batchversuche

| | Batchversuche | | | |
|--|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Datum | 29.11.2011 | 30.11.2011 | 06.12.2011 | 07.12.2011 |
| Versuchsschwerpunkt | Testlauf | Teerentwicklung | Druckentwicklung | Teerentwicklung |
| Holzfeuchte | 25% | 14% | 13% | 13% |
| Hackgutklasse | G30 | G30 | G30 | G30 |
| Holzmasse | 100 g | 100 g | 100 g | 100 g |
| Solltemperatur | 800 °C | 800 °C | 800 °C | 800 °C |
| Messzeit | 04:30 h | 04:00 h | 04:00 h | 04:00 h |
| Waschflaschen-Temperatur (Teermessung) | ungekühlt (12 °C) | ungekühlt (12 °C) | - | gekühlt (-20 °C) |

Der grundsätzliche Versuchsablauf gestaltet sich wie folgt:

- Die Holzfeuchte des Hackguts wird gemessen bzw. eine Probe zur späteren Feuchtebestimmung entnommen.
- Der geöffnete Versuchsstand wird auf 200 °C vorgeheizt.
- Das Hackgut (100 g) wird in die Rohrmitte aufgeben.
- Der Versuchsstand wird gasdicht verschlossen.
- Die Verbindung zur Teermessung (Waschflaschenkolonne, Abbildung 4.55 a) wird geöffnet und der Aufheizvorgang gestartet (Solltemperatur Heizmanschette 800 °C).
- Die Gasentwicklung wird beobachtet und protokolliert. Das Versuchsende ist erreicht, sobald diese vollständig zum Erliegen kommt.
- Die Beheizung wird abgeschaltet und die Verbindung zur Teermessung geschlossen.
- Die Waschflaschen werden der weiteren Teeranalyse (GC/MS-FID) zugeführt.
- Nach dem Abkühlen des Versuchsstandes wird dieser geöffnet.
- Der im Rohr kondensierte, feste Teer wird entnommen und für die Massenbilanz verwogen (Abbildung 4.55).
- Der verbliebene Koks wird entnommen und für die Massenbilanz verwogen.

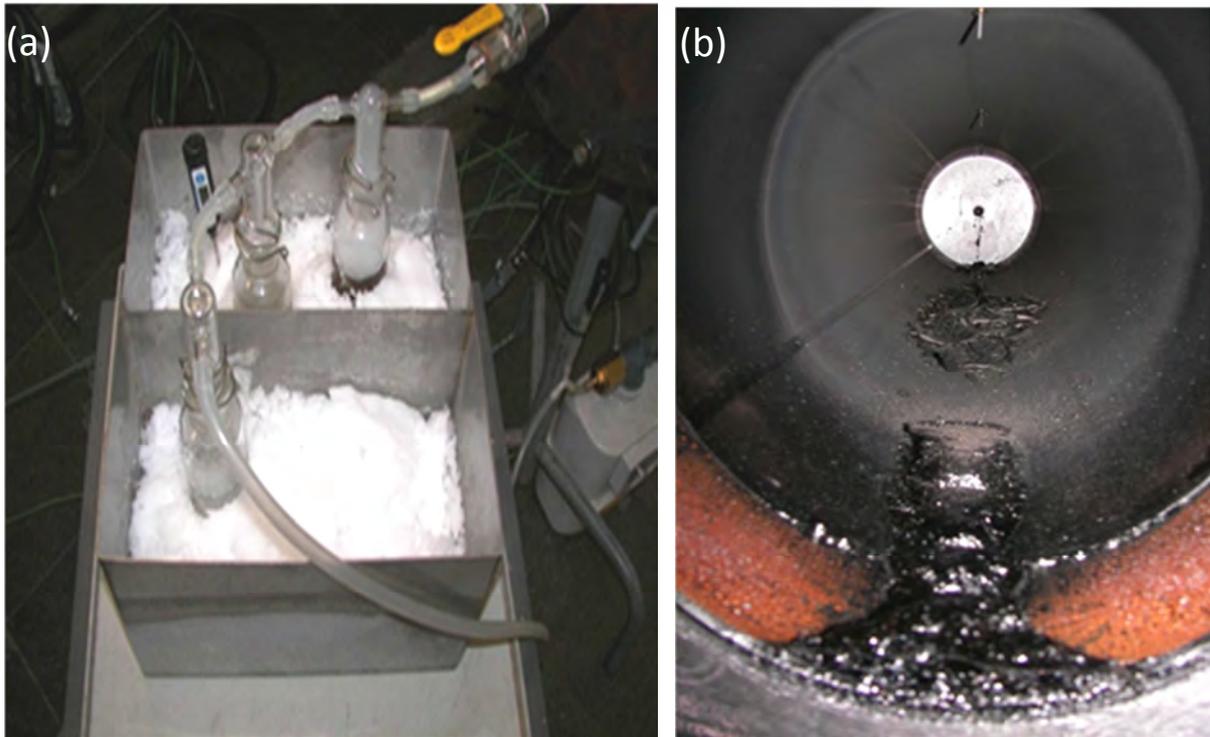


Abbildung 4.55 a und b: Waschflaschenkolonne, gekühlt (a); Teer im Rohrinne nach Versuchsende (b)

Abweichend von der beschriebenen Vorgehensweise lag das Hauptaugenmerk im dritten Versuch auf der Druckentwicklung im Versuchsstand. Eine Ableitung der entstandenen Gase fand während dieser Versuchsdurchführung nicht statt. Eine Teermessung wurde daher nicht durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuchsdurchgänge werden in Kapitel 4.5.1 beschrieben.

Versuchsdurchführung PyRO-Versuche

Anfang Dezember 2011 erfolgten Funktionstests aller Komponenten im Sinne einer kalten Inbetriebnahme. Am 22. Dezember 2011 wurde der kontinuierlich arbeitende Pyrolyseversuchsstand erstmals in Betrieb genommen. Es erfolgten insgesamt sechs Versuche mit naturbelassenen, vorgetrockneten Hackschnitzeln. In Tabelle 4.17 sind die wesentlichen Versuchsparameter und Rahmenbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 4.17: Rahmenbedingungen Pyrolyseversuche

| | Pyrolyseversuche | | | | | |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Datum | 22.12.2011 | 17.01.2012 | 23.01.2012 | 09.02.2012 | 15.02.2012 | 29.02.2012 |
| Versuchsschwerpunkt | kontinuierlicher Betrieb | definierte Hackgutmenge |
| Holzfeuchte | 14,3 % | 11,5 % | 14,9 % | 8,9 % | 8,9 % | 8,9 % |
| Hackgutklasse | G30 | | | G50 | | |
| Holzmasse | kontinuierlich | 5 kg | 5 kg | 1 kg | 1 kg | 1 kg |
| Schneckendrehzahl | 0,75 min ⁻¹ | | | 1,5 min ⁻¹ | | |
| Durchlaufzeit | kontinuierlich | ca. 60 min | Abbruch | 28 min | 28 min | Abbruch |
| Solltemperatur Zone 1 | 200 °C | | | | | |
| Solltemperatur Zone 2 | 400 °C | | | | | |
| Solltemperatur Zone 3 | 600 °C | | | | | |
| Solltemperatur Zone 4 | 800 °C | | | | | |

Die Versuche wurden nach folgendem Ablauf durchgeführt:

- Es wird eine Probe zur späteren Feuchtebestimmung entnommen.
- Der Versuchsstand wird auf die Solltemperaturen der Temperaturzonen vorgeheizt (Dauer ca. drei Stunden).
- Das Hackgut wird über die Schleuse aufgegeben.
- Der Start der Schnecke markiert den Versuchsbeginn. Zeitgleich wird die Probenahme für die Teermessung und die Permanentgasmessung gestartet.
- Die gemessenen Gasvolumina bei Teer- und Permanentgasmessung werden periodisch protokolliert.
- Das Versuchsende gilt nach Ablauf der errechneten Durchlaufzeit der Biomasse durch das gesamte Pyrolyserohr als erreicht.
- Die Waschflaschen werden der weiteren Teeranalyse (GC/MS-FID) zugeführt
- Nach dem Abkühlen des Versuchsstandes wird der Austragsbehälter abgenommen und der Koks verwogen.

Abweichend von dem beschriebenen Ablauf, wurde im ersten Versuch die Anlage während der gesamten Versuchslaufzeit mit Hackgut beschickt um einen kontinuierlichen Prozess zu simulieren. Der Start der Teermessung erfolgte erst als die beheizten Bereiche vollständig mit Hackgut gefüllt waren. Diese Betriebsweise war aufgrund der großen entstehenden Gasmenge in Verbindung mit extrem hoher Teerbildung nur sehr kurz möglich. Wegen der Gefahr der Verstopfung des Systems wurde die eingesetzte Hackgutmenge bei allen folgenden Versuchen reduziert (siehe Tabelle 4.17).

Während des dritten Durchgangs am 23.01.12 kam es aufgrund mehrerer, nahezu zeitgleich aufgetretener Probleme zu einem Gasaustritt mit anschließendem Brand. Es entstand kein Personenschaden und nur geringer Sachschaden. Um solche Ereignisse während der weiteren Versuche zu vermeiden, wurden zunächst das Sicherheitskonzept und der Versuchsplan überarbeitet. Ferner wurden die Materialmengen in den Durchgängen vier bis sechs weiter reduziert (siehe Tabelle 4.17) um das entstehende Gasvolumen zu verringern⁴.

Tabelle 4.18: Ermittlung der Durchlaufzeit

| | Ermittlung Durchlaufzeit | | |
|-----------------|--|--------------------------------|----------------------|
| | Schneckendrehzahl 1,5 min ⁻¹ und 1 kg Hackgut | | |
| | erstes Hackschnitzel [min] | letztes Hackschnitzel [min] | Verschleppung [m] |
| Schleuse 0 m | 0,0 | 0,0 | 0,00 |
| Wegpunkt 0,58 m | 3,0 | 7,5 | 0,95 |
| Wegpunkt 1,56 m | 7,5 | 12,5 | 1,05 |
| Wegpunkt 2,55 m | 12,0 | 17,0 | 1,05 |
| Wegpunkt 3,53 m | 16,0 | 22,0 | 1,26 |
| Austrag 4,52 m | 21,5 | 28,0 | 1,37 |

Vor Beginn des vierten Versuchs wurde das Transportverhalten der Biomasse in der Pyrolyseschnecke näher untersucht. Es hat sich gezeigt, dass in der Praxis für die Verweilzeit bei geringen Materialmengen nur ein relativ großer Zeitbereich angegeben werden kann, da es in der Schnecke zu Materialverschleppungen kommt. Das aufgegebene Hackgut wird von der Schnecke nicht en bloc bewegt. Mit fortschreitendem Transportweg verteilt sich das Material stattdessen auf einen immer größeren Bereich (siehe Tabelle 4.18). Demnach erreichen die zeitgleich aufgegebenen Hackschnitzel nicht zur gleichen Zeit den Austragsbehälter und durchlaufen auch gleichzeitig verschiedene Temperaturbereiche. Für die Auswertung der Versuche hatte das zur Folge, dass eine unmittelbare

⁴ Letztlich war dieser Beinaheunfall dann jedoch der Auslöser für den Abbruch der Versuche an der Pyrolyseschnecke und die Durchführung weiterer Versuche am PGW 300.

zeitliche Zuordnung der gemessenen Gaswerte zu Temperaturen in der Pyrolyse nicht mehr möglich war.

Mit den Versuchsdurchgängen fünf und sechs sollten die Resultate aus dem vierten Durchgang reproduziert werden. Erneute Überdruckprobleme führten jedoch zu einem Abbruch der Teermessung im fünften und sechsten Durchgang.

4.4.2 Versuchsreihen am Biomassevergaser PGW 300

Parallel zum Projekt PyRO wurde der Versuchsreaktor PGW 300 (siehe Abbildung 4.57) unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den Pyrolyseversuchen weiterentwickelt. Die dabei gewonnenen Betriebserfahrungen führten dazu, dass nach dem Brandfall am Pyrolyseversuchstand der Schwerpunkt für weiterführende Untersuchungen auf diese Anlage verlegt wurde (vergleiche Kapitel 3.2). Abweichend vom ursprünglichen Vorhaben erfolgt hier die Betrachtung des gesamten Vergasungsprozesses, das heißt einschließlich der auf die Pyrolyse folgenden Oxidations- und Reduktionsprozesse. Der schematische Aufbau der Anlage ist mit den wichtigsten Messpunkten in Abbildung 4.56 wiedergegeben. Durch diese Messtechnik wird der Prozess kontinuierlich überwacht.

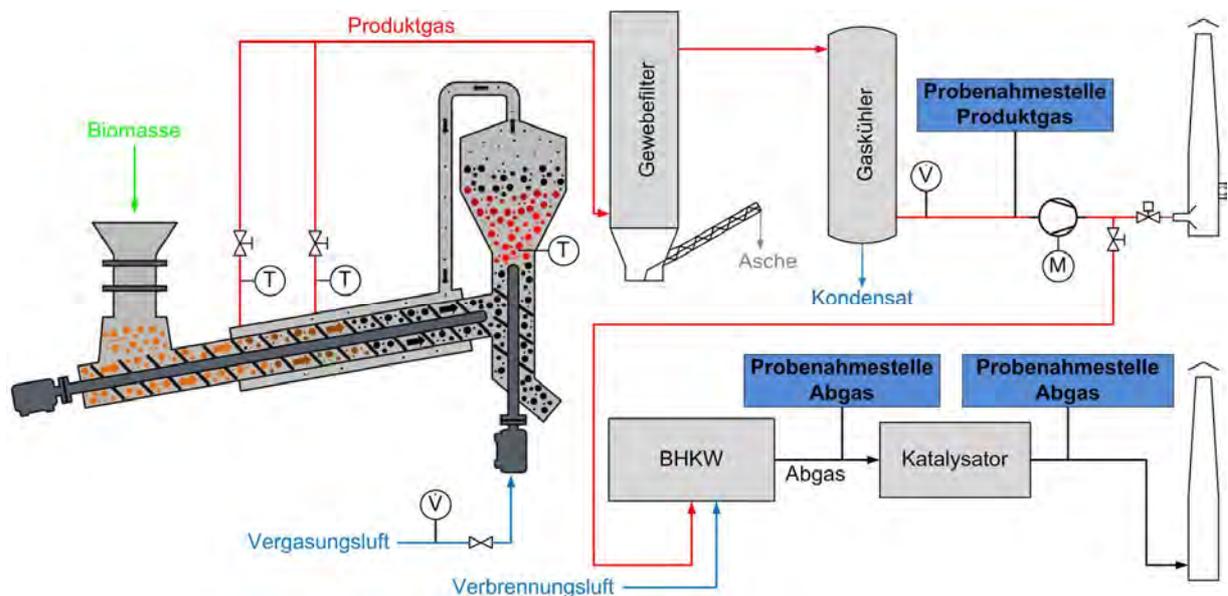


Abbildung 4.56: Anlagenschema PGW 300 mit Messpunkten

Zur Erfassung der Temperaturen sind an der Anlage mehrere Temperaturfühler verbaut. Davon sind fünf Sensoren im Bereich von Oxidations- und Reduktionszone sowie acht Sensoren am Pyrolyserohr angebracht. Auch die Volumenströme von Vergasungsluft und Produktgas werden erfasst. Die Brennstofffeuchte wird bei jeder Befüllung des Aufgabeebehälters mit einem kapazitiven Feuchtemessgerät (Humimeter BM2, Schaller GmbH) stichprobenartig ermittelt.

Zur Bestimmung der Gaskonzentrationen von CO, CO₂, O₂, H₂ und CH₄ steht ein Analysegerät (Multi Gas Analyser MAG 05, Dr. Födisch Umweltmesstechnik GmbH) zur Verfügung. Die Messung der Benzolwerte erfolgt quasikontinuierliche mit einem GC/FID von Perkin Elmer (Clarus 580). Die Gasfeuchte wird mit einem Messgerät (Hydrophil H 4230) der Fa. Bartec Benke GmbH bestimmt. Der Messpunkt ist zwischen Gewebefilter und Gaskühler angeordnet. Die Benzol-Messung erfolgt im Regelfall nach dem Gaskühler. Es sind jedoch auch Probenahmestellen nach dem BHKW und nach Katalysator vorhanden.



Abbildung 4.57: Vergasungsanlage PGW 300

Folgende Einflüsse und Parametervariationen auf die Holzvergasung wurden untersucht:

- Brennstofffeuchte
- Aufheizrate und Verweilzeit
- Maximaltemperatur der Pyrolyse
- Verschiedene Biomassen
- Prozesstemperaturen

Die Beschreibung der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.5.3.

4.5 Versuchsergebnisse und Auswertungen

4.5.1 Ergebnisse der Batch- und Pyrolyseversuche

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Pyrolyseversuchen wiedergegeben. Die zugrundeliegenden Daten wurden im Zeitraum vom 29. November 2011 (erster Batchversuch) bis 29. Februar 2012 (sechster Pyrolyseversuch) gesammelt.

Versuchsergebnisse Batchversuche

Um die prozentuale Verteilung der Pyrolyseprodukte zu bestimmen, wurden für die einzelnen Versuchsdurchgänge Massenbilanzen erstellt. Aus der Differenz der eingebrachten Holzmenge (100 g) und den Reststoffen (Holzkohle und Teer) wurden die Permanentgasanteile berechnet. Die Resultate dieser Bilanz gehen aus Tabelle 4.19 hervor.

Tabelle 4.19: Massenbilanzen der Batchversuche

| | Massenbilanz Batchversuche | | | |
|--|----------------------------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Datum | 29.11.2011 | 30.11.2011 | 06.12.2011 | 07.12.2012 |
| Holzfeuchte [%] | 25 | 14 | 13 | 13 |
| Hackschnitzel (feucht) bei Start [g] | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Koks [m%] | 17,7 | 23,3 | 26,3 | 21,1 |
| Teer [m%] | 5,8 | 5,9 | 6,4 | 6,5 |
| Permanentgas (feucht) [m%] <i>bilanziell ermittelt</i> | 76,5 | 70,9 | 67,3 | 72,4 |
| Permanentgas (trocken) [m%] <i>bilanziell ermittelt</i> | 56,5 | 58,6 | 55,8 | 60,9 |
| Permanentgas (trocken) [m%] <i>Balgengaszähler</i> | - | 62,9 | - | 59,3 |

Der etwas höhere Anteil an feuchten Permanentgasen im ersten Versuch ist wahrscheinlich auf die höhere Feuchte des Hackguts zurückzuführen. Der niedrigere Permanentgasanteil des dritten Versuchs kann mit der um 120 °C niedrigeren Pyrolyseendtemperatur erklärt werden (siehe Tabelle 4.20). Diese Beobachtung deckt sich in der Tendenz mit dem aus der Literatur bekannten Zusammenhang zwischen Temperatur und Gasertrag.

Anhand der am Balgengaszähler gemessenen Gasvolumina in Versuch 2 und 4 wurden die bilanziell ermittelten Permanentgasanteile überprüft. Unter Annahme einer Gasdichte von 1,14 kg/m³ bei 12 °C

und dem vollständigen Ausfall der Gasfeuchte in der Waschflaschenkolonne ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Bilanzwerte mit den Messwerten (Abweichung < 10 %).

Die Anteile von Kohle, Teer und Permanentgas der einzelnen Versuche wurden in das Dreiecksdiagramm in Abbildung 4.1 übertragen.

Aus der Versuchsdauer und der jeweiligen Differenz zwischen Pyrolyseendtemperatur und Starttemperatur wurden die mittleren Aufheizraten berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.20 dargestellt. Im Mittel betrug die Aufheizrate bei den Versuchen etwa 2 K/min (0,033 K/s).

Tabelle 4.20: Aufheizraten der Batchversuche

| | Aufheizraten Batchversuche | | | |
|----------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Datum | 29.11.2011 | 30.11.2011 | 06.12.2011 | 07.12.2012 |
| Versuchsdauer [min] | 270 | 240 | 240 | 240 |
| Starttemperatur [°C] | 209 | 210 | 201 | 214 |
| Pyrolyseendtemperatur [°C] | 758 | 760 | 638 | 749 |
| Aufheizrate [K/min] | 2,0 | 2,3 | 1,8 | 2,2 |

Während der Versuche 2 und 4 wurde jeweils eine nasschemische Teermessungen durchgeführt.

Die Ergebnisse in Tabelle 4.21 zeigen, dass im vierten Batchversuch drei zusätzliche Aromaten gefunden wurden. Gleichzeitig haben sich die Konzentrationen von Toluol und Naphthalin annähernd verdoppelt. Die Konzentration des Benzols hingegen ist nahezu gleich. Diese höheren Konzentrationen sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass beim vierten Versuch die Waschflaschen mit einer Eis/Salz-Lösung auf -20 °C gekühlt wurden. Die Versuchsbedingungen waren weitgehend gleich.

Die Konzentrationen von Benzol waren mit etwa 1200 mg/m³ im Vergleich zu den Messwerten aus den Versuchen am Pyrolyseversuchsstand deutlich niedriger (siehe Tabelle 4.22). Ein Grund dafür könnte die geringere Aufheizrate während der Batchversuche sein. Weitere Ursachen, wie Undichtigkeiten im Messaufbau (nach DIN CEN/TS 15439) oder Nachreaktionen im Pyrolysegas können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.21: Teeranalyse Batchversuche

| | | Teeranalyse Batchversuche | | | |
|--|---------------|---------------------------|-------------------|------------------|------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Datum | | 29.11.2011 | 30.11.2011 | 06.12.2011 | 07.12.2012 |
| Versuchsschwerpunkt | | Testlauf | Teerentwicklung | Druckentwicklung | Teerentwicklung |
| Konzentration [mg/m ³] | Benzol | keine Messung | 1140,0 | keine Messung | 1198,0 |
| | Toluol | | 235,3 | | 443,4 |
| | m/p-Xylol | | - | | 213,2 |
| | Naphthalin | | 238,1 | | 483,0 |
| | Acenaphthylen | | - | | 35,7 |
| | Acenaphthen | | - | | 269,4 |
| Gasvolumen (12 °C) [m ³] | | - | 0,0552 | - | 0,0520 |
| Waschflaschen-Temperatur (Teermessung) | | - | ungekühlt (12 °C) | - | gekühlt (-20 °C) |

In Abbildung 4.58 sind Temperaturverlauf und Permanentgasentwicklung der Versuche 2 und 4 über die Versuchsdauer aufgetragen. Bei beiden Versuchen ist eine Abnahme der Gasentwicklung nach ca. 50 Minuten zu beobachten. Ab diesem Zeitpunkt ist die Pyrolyse von Hemicellulose und Cellulose vermutlich weitgehend abgeschlossen, da die in der Literatur /27/ genannten Temperaturbereiche mit den höchsten Abbauraten dieser Bestandteile bereits durchschritten wurden. Die weitere Gasentwicklung ist überwiegend auf die thermochemische Zersetzung des Lignins zurückzuführen.

Abbildung 4.59 zeigt die Temperatur- und Druckentwicklung im dritten Versuch. Nach ca. 70 Minuten setzt eine Verringerung der Druckzunahme ein. In Verbindung mit dem geringeren Temperaturniveau in diesem Versuch greift der gleiche Erklärungsansatz wie für Abbildung 4.58.

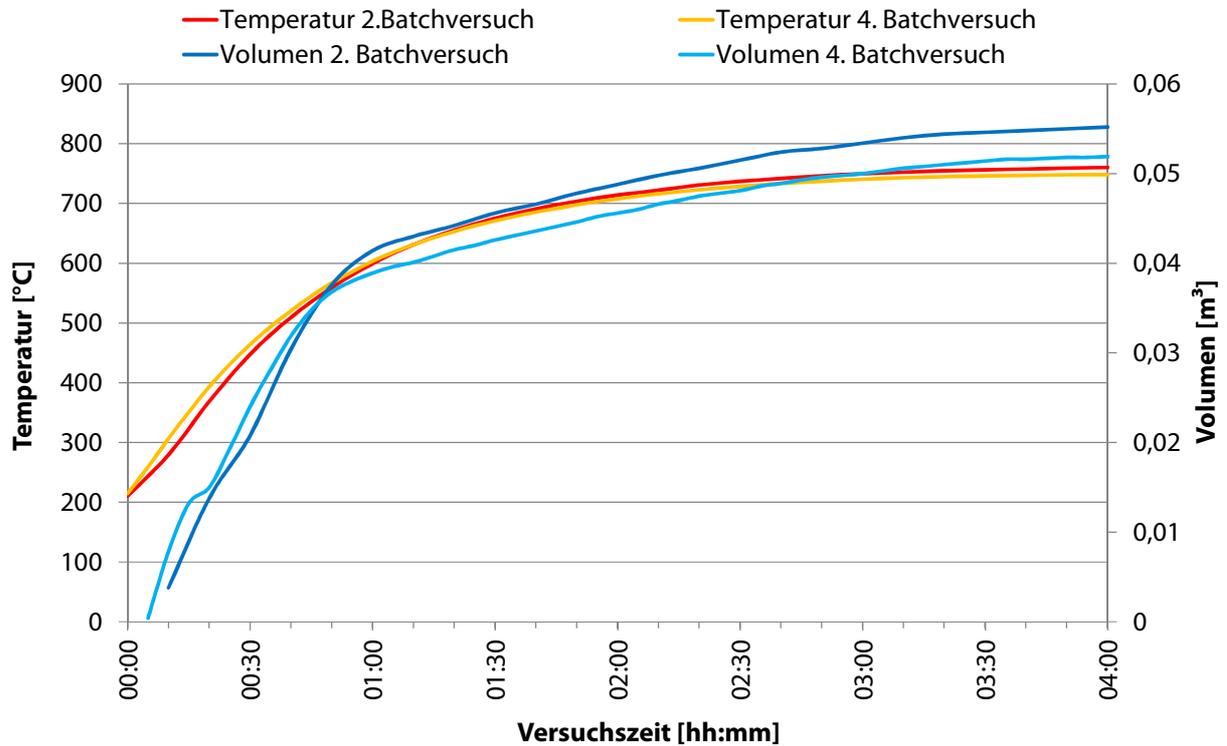


Abbildung 4.58: Vergleich von Temperatur- und Volumenanstieg der Batchversuche 2 und 4

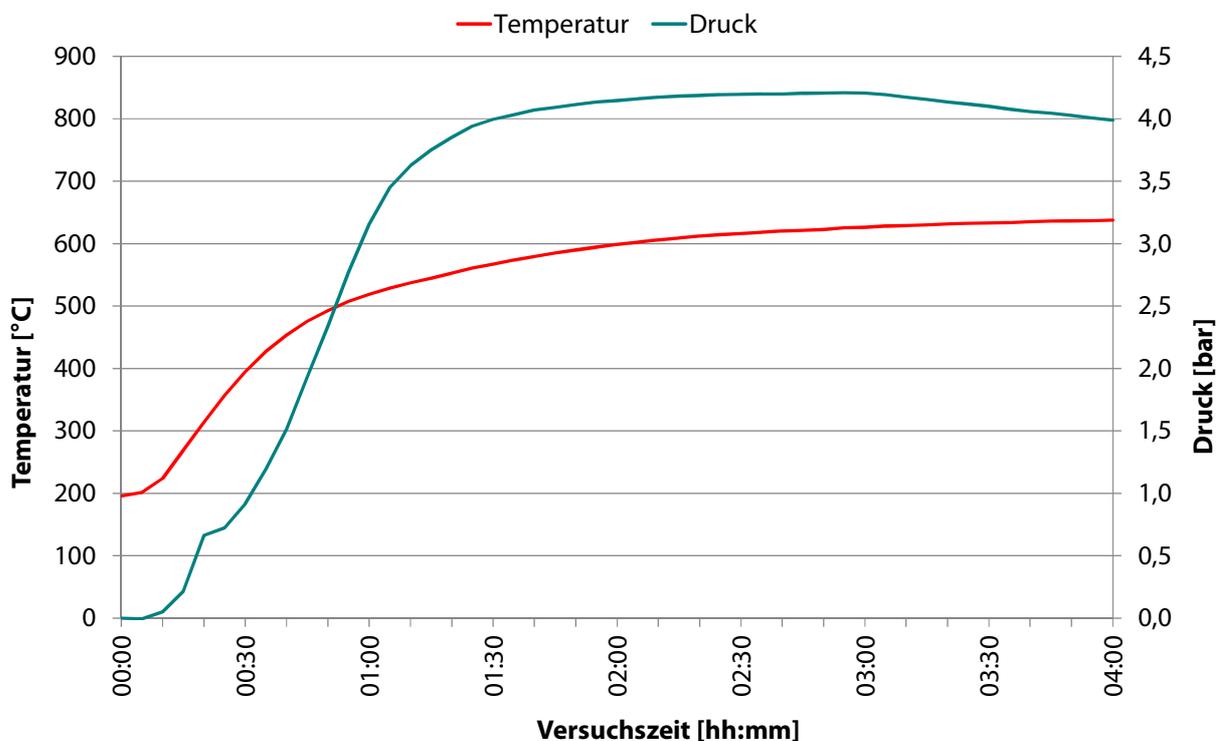


Abbildung 4.59: 3. Batchversuch: Vergleich Druckanstieg mit Temperaturanstieg

Versuchsergebnisse Pyrolyseversuche

Nach den Batchversuchen wurden im Zeitraum vom 22.12.11 bis 29.02.12 insgesamt sechs Versuche am Pyrolyseversuchsstand durchgeführt.

Eine für die Praxis wichtige Beobachtung aus dem ersten Pyrolyseversuch war, dass die Hackschnitzel bei kontinuierlicher Beschickung und einer Durchlaufzeit von ca. 30 Minuten nicht vollständig pyrolysieren. Da die Pyrolyseschnecke bei diesem Versuch vollständig gefüllt war, wurden die Hackschnitzel vermutlich nur ungenügend durchmischt und dadurch teilweise nicht ausreichend lang den notwendigen Temperaturen ausgesetzt. Für die theoretischen Betrachtungen bedeutet dies, dass in der Pyrolyseschnecke keine gleichmäßige Temperaturverteilung herrscht und so auch nur bedingt Aussagen über die möglichen Zusammenhänge zwischen Temperaturen und Gas- bzw. Teerertrag möglich sind.

Hinzu kam, dass durch die starke Gas- und Teerentwicklung der Versuchstand im kontinuierlichen Betrieb nur schwer beherrschbar war. Schließlich war auch die Versuchsdauer durch die Größe des Austragsbehälters limitiert. Aus diesen Gründen würde bei den weiteren Versuchen von einem kontinuierlichen Betrieb abgesehen.

Für den ersten, zweiten und vierten Versuch liegen Teeranalysen vor. Die Resultate sind in Tabelle 4.22 zusammengefasst. Auffällig sind die vielen Teerbestandteile im ersten Versuch, welche im zweiten Versuch nicht detektiert wurden. Ein Erklärungsansatz hierfür ist, dass die Pyrolyse des Hackguts beim ersten Versuch im Mittel aufgrund der unzureichenden Durchheizung bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfolgt ist.

Bei Pyrolyseversuch 5 und 6 mussten die Teermessungen aufgrund des starken Druckanstiegs abgebrochen werden.

Durch Variation der Schneckendrehzahl sowie der eingesetzten Hackgutmenge ergeben sich unterschiedliche Durchlaufzeiten und Aufheizraten. Die Werte für die Versuche 1 bis 6 sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst.

Tabelle 4.22: Teeranalyse der Pyrolyseversuche

| | Teeranalyse Pyrolyseversuche | | | | | | |
|--|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| Datum | 22.12.2011 | 17.01.2012 | 23.01.2012 | 09.02.2012 | 15.02.2012 | 29.02.2012 | |
| Versuchsschwerpunkt | kontinuierlicher Betrieb | definierte Hackgutmenge | |
| Konzentration [mg/m ³] | Benzol | 6609,8 | 7952,2 | Abbruch Messung | 4909,9 | Abbruch Messung | Abbruch Messung |
| | Toluol | 4568,9 | - | | 146,4 | | |
| | Ethylbenzol | 447,5 | - | | - | | |
| | m/p-Xylol | 2458,6 | - | | - | | |
| | o-Xylol | 680,7 | - | | - | | |
| | Naphthalin | 1663,4 | 85120,7 | | 1379,8 | | |
| | Acenaphthylen | 431,6 | - | | - | | |
| | Acenaphthen | 876,1 | - | | - | | |
| | Fluoren | - | 6677,3 | | 94,6 | | |
| Phenathren | - | 15302,5 | 91,1 | | | | |
| Gasvolumen Teermessung [m ³] | 0,0188 | 0,0036 | - | 0,0442 | - | - | |
| Waschflaschen-Temperatur (Teermessung) | gekühlt (-20 °C) | gekühlt (-20 °C) | - | gekühlt (-20 °C) | - | - | |

Tabelle 4.23: Aufheizraten der Pyrolyseversuche

| | Aufheizraten Pyrolyseversuche | | | | | |
|--|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Datum | 22.12.2011 | 17.01.2012 | 23.01.2012 | 09.02.2012 | 15.02.2012 | 29.02.2012 |
| Versuchsschwerpunkt | kontinuierlicher Betrieb | definierte Hackgutmenge |
| Schneckendrehzahl | 0,75 min ⁻¹ | | | 1,5 min ⁻¹ | | |
| Verweilzeit im beheizten Bereich [min] | 29,9 | 43,8 (Mittelwert) | 43,8 (Mittelwert) | 21,9 (Mittelwert) | 21,9 (Mittelwert) | 21,9 (Mittelwert) |
| Starttemperatur | 15 °C (Umgebungstemperatur) | | | | | |
| Pyrolyseendtemperatur | 800 °C (Temperatur Zone 4) | | | | | |
| Aufheizrate [K/min] | 26,3 | 17,9 | 17,9 | 35,9 | 35,9 | 35,9 |

Zu den Versuche 2, 4 und 5 liegen Permangentgaswerte (CO , CO_2 , H_2 und CH_4) vor. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.60 die Diagramme der Gaswerte gegenübergestellt. Die Ursache für die Unterbrechungen in den Kurven sind kurzzeitige Messbereichsüberschreitungen.

Die Konzentrationsverläufe des zweiten Pyrolyseversuches unterscheiden sich deutlich von denen der Versuche 4 und 5. Ursache dafür sind die unterschiedlichen Versuchsparameter.

Die Versuche 4 und 5 haben zu vergleichbaren Ergebnissen geführt. Der qualitative Verlauf der Gaswerte ist weitgehend identisch. Nach ca. 20 Minuten sinken die Werte aller Gasbestandteile bis das Pyrolysegas nach 35 Minuten eine gleichmäßige Zusammensetzung aufweist. Zu diesem Zeitpunkt kann davon ausgegangen werden, dass die Pyrolyse der eingesetzten Hackschnitzel weitgehend abgeschlossen ist.

Eine Zuordnung der entstanden Gaskonzentrationen zu einer Temperaturzone wurde nicht durchgeführt. Wie bereits im Kapitel 4.4.2 Versuchsdurchführung beschrieben, haben sich die Hackschnitzel bei den Versuchen 2 bis 6 entlang der Pyrolyseschnecke über einen immer größeren Bereich verteilt. Dadurch sind auch die Hackschnitzel zumindest zeitweise auf verschiedene Temperaturzonen verteilt. Belastbare Rückschlüsse von den Gaskonzentrationen auf die jeweiligen Temperaturen waren daher nicht möglich. Gleiches gilt für die Bilanzierung der Pyrolyseprodukte, da weder Koks, Teer noch Gas vollständig erfasst werden konnten.

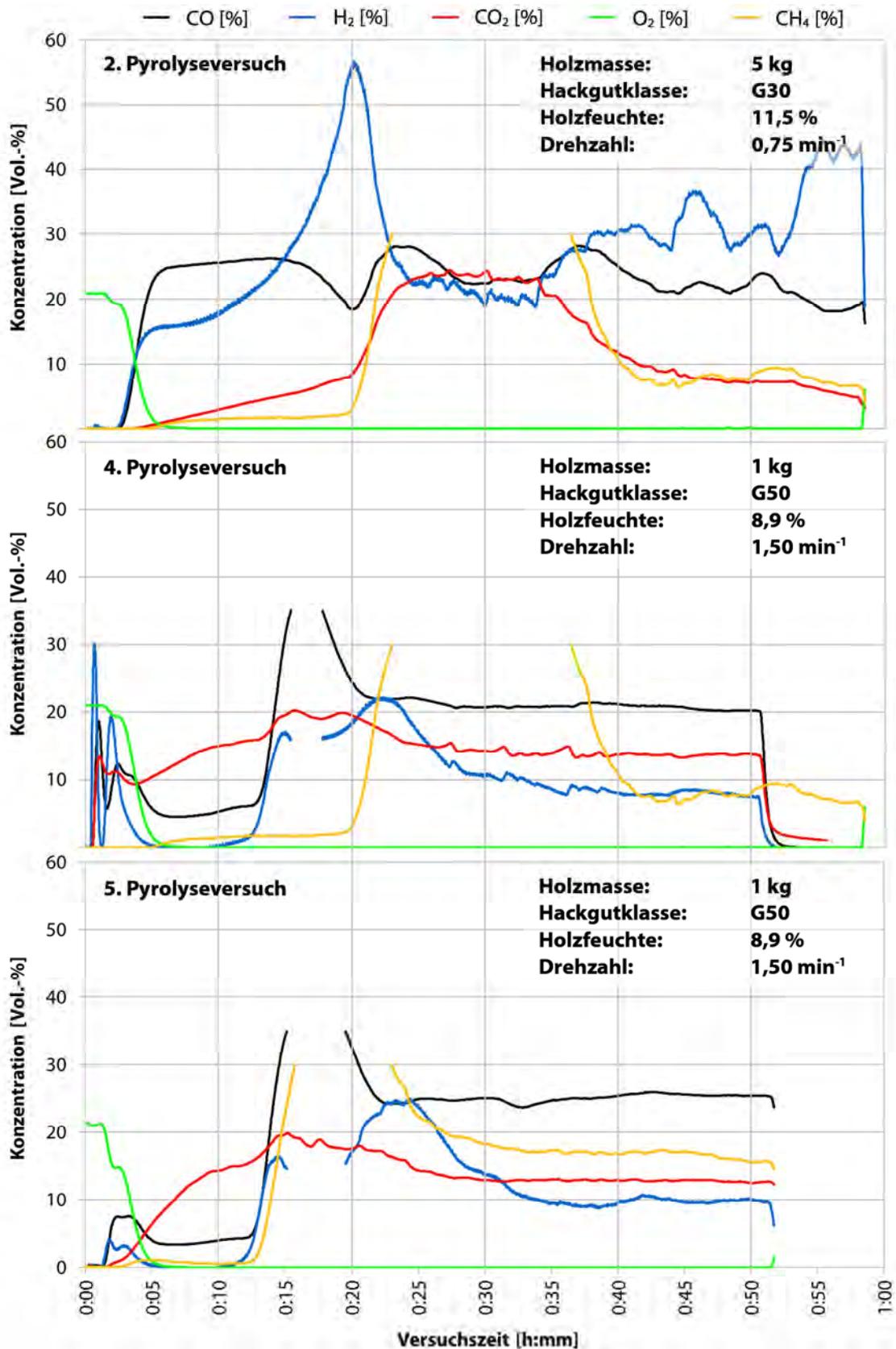


Abbildung 4.60: Permanentgaszusammensetzung der Pyrolyseversuche 2, 4 und 5

4.5.2 Korrelationen zur Beurteilung der Gasqualität

4.5.2.1 Korrelationen zwischen Teer und Benzol

Das auch heute noch größte Problem bei der Biomassevergasung ist die Entstehung von Teer bei der Pyrolyse. Teer im Produktgas führt fast zwangsläufig zu Ablagerungen in Rohrleitungen, Apparaten oder im Motor. Sekundärmaßnahmen zur Gasreinigung sind zwar technisch möglich, haben aber entsorgungspflichtige Abfälle zur Folge. Ein zentrales Ziel jeder Entwicklung ist es daher diesen Teer möglichst bereits im Verlauf des Vergasungsprozesses zu cracken. Eine Voraussetzung für solche verfahrens- und anlagentechnische Optimierungen ist die Kenntnis der Teerkonzentration im Prozess und die Wirkung von veränderten Prozessparametern auf diese Konzentration.

Die unmittelbare Messung von Teer z. B. nach DIN CEN/TS 15439 ist für die Prozessoptimierung nicht geeignet (vergleiche Kapitel 4.3.1), da die Messzeiträume relativ lang, die Verfahren sehr aufwändig und damit teuer, sehr komplex und somit fehleranfällig sind. Aufgrund dessen wurde von den SWRO bereits sehr früh nach Alternativen zur Teermessung gesucht. Die Hypothese war, dass es eine (oder mehrere) einfach und möglichst kontinuierlich messbare Leitsubstanzen geben sollte, die einen zuverlässigen Rückschluss auf die Teerkonzentration im Produktgas zulässt. Naheliegende Substanzen waren hier Benzol und Methan.

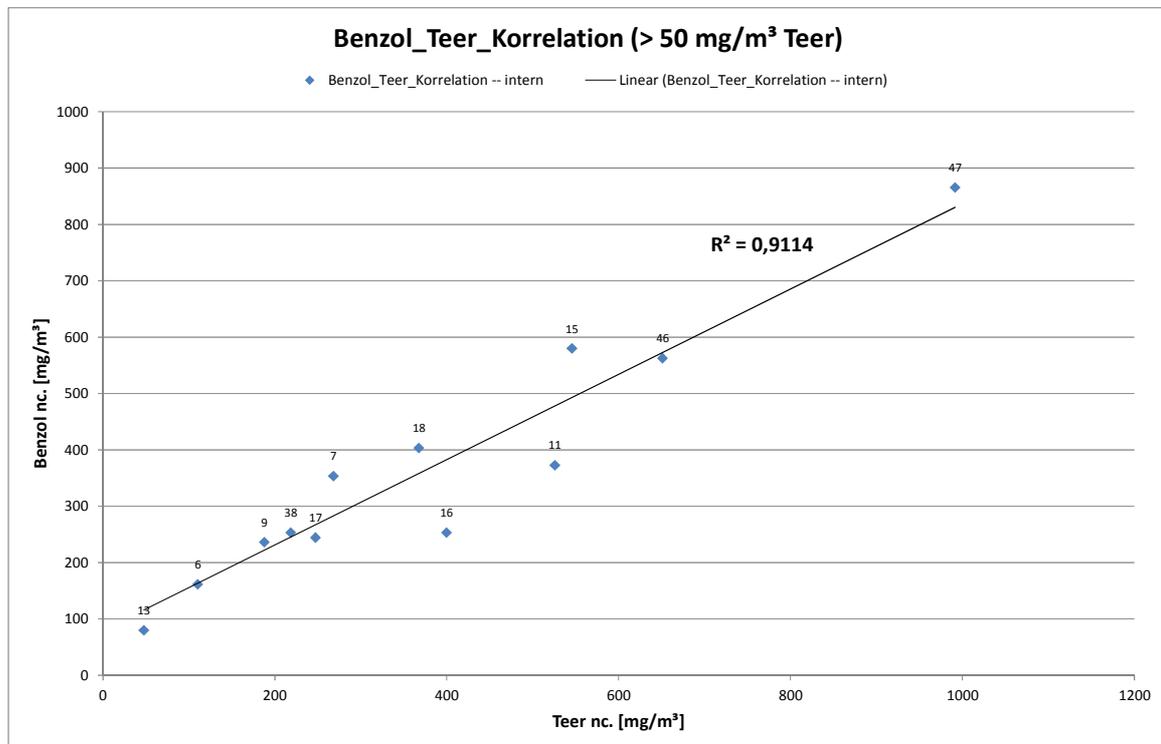


Abbildung 4.61: Benzol-Teer-Korrelation für Messungen mit > 50 mg/m³ Teer (verschiedene Anlagen der SWRO)

Um solche Zusammenhänge nachzuweisen wurden von den SWRO in den vergangenen Jahren ca. 80 Teermessungen nach DIN CEN/TS 15439 bzw. einer vereinfachten und damit weniger fehleranfälligen Methode an eigenen und externen Anlagen durchgeführt.

Abbildung 4.61 zeigt zunächst die Gegenüberstellung von Benzol- und Teerwerten⁵ für Werte aus diesen Messungen, bei denen die Teerkonzentrationen $> 50 \text{ mg/m}^3$ waren. Die Messungen mit weniger als 50 mg/m^3 Teer zeigen grundsätzlich ein ähnliches Bild. Allerdings sind die Messabweichungen bei diesen geringen Konzentrationen potenziell sehr groß. Die Werte wurden daher nicht dargestellt.

Wie die Grafik zeigt, besteht zwischen den Benzol- und Teerwerten ein eindeutiger Zusammenhang. Dass die Trendlinie die Ordinate nicht im Nullpunkt sondern bei ca. 80 mg/m^3 schneidet deutet darauf hin, dass es eine untere Benzolkonzentration gibt, bei der kein Teer mehr im Produktgas vorhanden ist. Zu einem vergleichbaren Bild führen die Messungen an externen Anlagen (Abbildung 4.62).

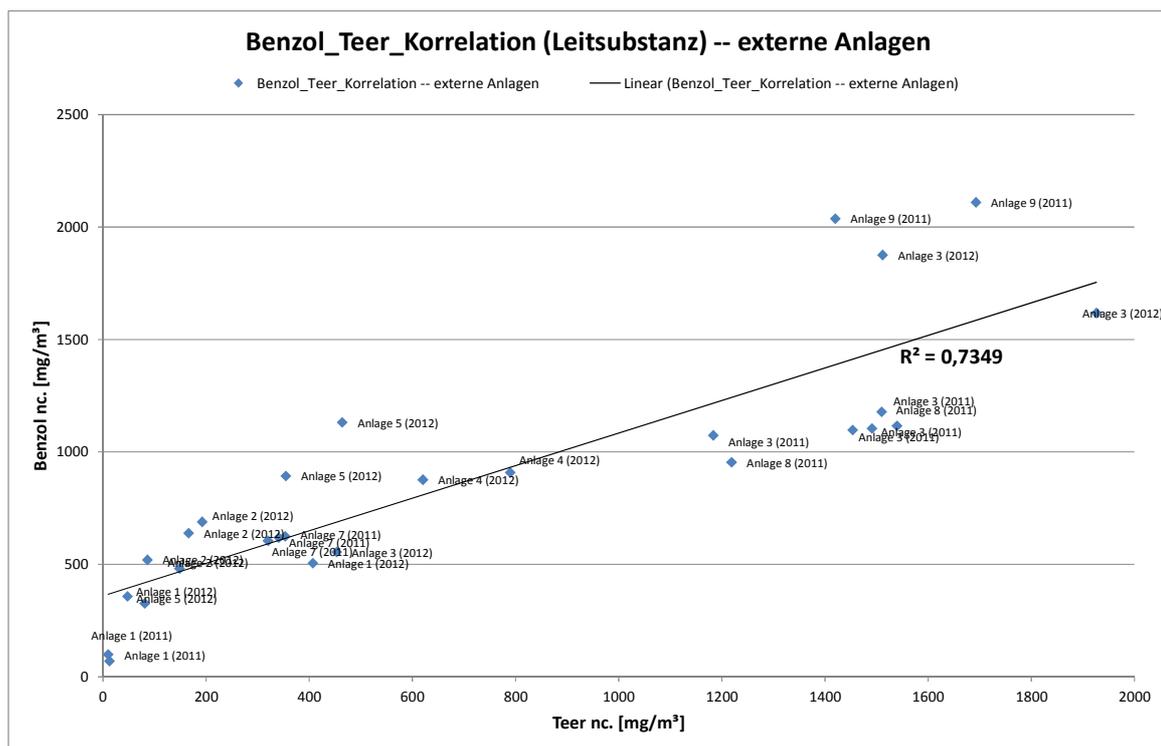


Abbildung 4.62: Benzol-Teer-Korrelation bei Messungen an externen Holzvergaseranlagen

⁵ Wie bereits in Kapitel 4.3.1 dargestellt, sind Teere in dieser Arbeit als höher-molekulare Kohlenwasserstoffe mit einer Kondensationstemperatur von mehr als 150 °C definiert. Demnach wird Benzol nicht zu den Teeren gerechnet.

Die Korrelation ist jedoch nicht so deutlich ausgeprägt, was im Wesentlichen auf erschwerte Bedingungen bei der Probennahme und damit größeren Messfehlern zurückzuführen sein dürfte. Hinzu kommt, dass die Messungen auch an unterschiedlichen Vergasungsverfahren durchgeführt wurden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass jedes Verfahren eine individuelle Abhängigkeit zwischen Benzol und Teer aufweist. Werden diese Werte, wie in Abbildung 4.62, in eine Grafik zusammengefasst, führt das zwangsläufig zu einer breiteren Streuung der Werte.

4.5.2.2 Korrelationen zwischen Teer und Methan

In einem weiteren Schritt wurde untersucht, ob auch eine Abhängigkeit zwischen Methan und Teer besteht. Dazu wurden, ähnlich wie in Abbildung 4.61, alle bei den SWRO analysierten Teerproben mit Werten $> 50 \text{ mg/m}^3$ eingetragen (siehe Abbildung 4.63), für die zeitgleich Methanwerte verfügbar waren.

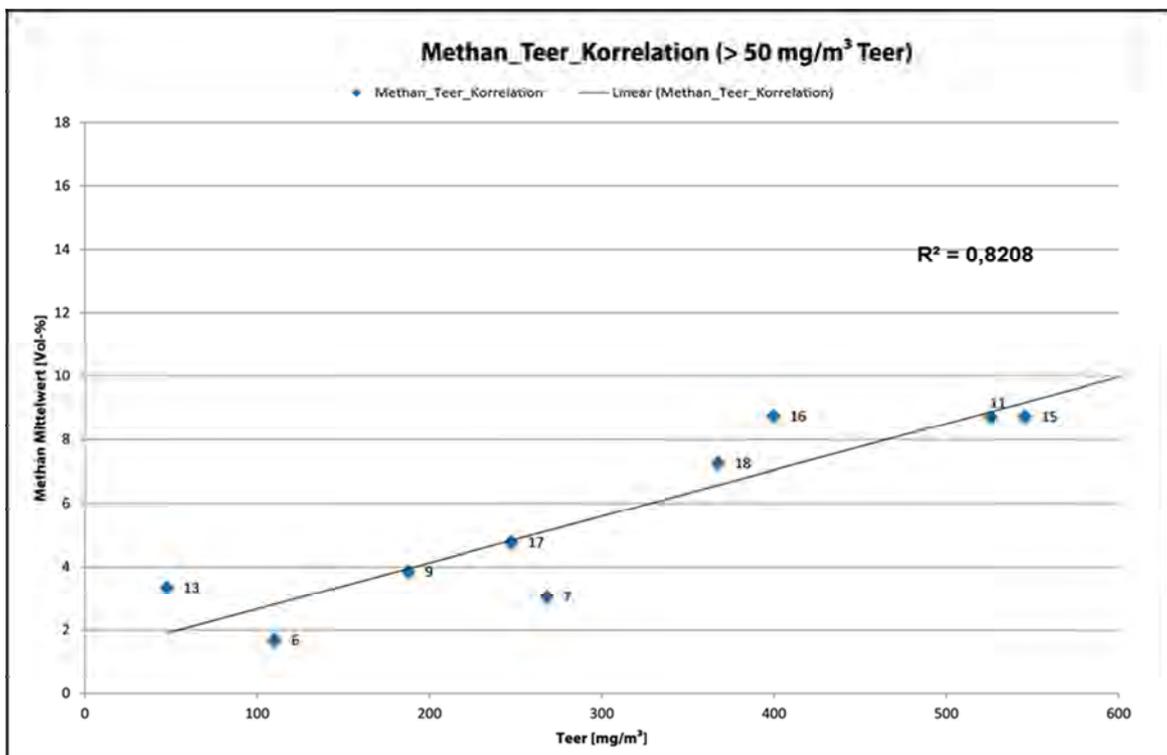


Abbildung 4.63: Korrelation Methan-Teer über alle Messungen (verschiedene Anlagen)

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine Abhängigkeit zwischen Teer und Methan besteht.

Anzumerken ist noch, dass sich diese Zusammenhänge zwischen Teer und Benzol ebenso wie zwischen Benzol und Methan in ihrer Grundsätzlichkeit inzwischen in mehreren tausend Betriebsstunden an der Anlage der SWRO immer wieder bestätigt haben.

Dieser als gesichert betrachtete Nachweis von Korrelationen ist auch der Grund dafür, dass zur Beurteilung der Gasqualität auf die aufwändige und nur bedingt aussagekräftige Messung von Teer verzichtet wird und stattdessen nur noch Benzol und Methan gemessen werden.

4.5.2.3 Korrelationen zwischen Temperaturen und Benzol

Die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Benzol und Temperaturen sind deutlich komplexer und führen nicht zu eindeutigen, sondern sogar zu widersprüchlichen Ergebnissen.

Es hat sich herausgestellt, dass in dem untersuchten Vergaser zwar zahlreiche Temperaturmessstellen vorhanden sind, viele dieser Temperaturen aber nur einen örtlichen Wert wiedergeben. Für den Nachweis von Korrelationen wäre jedoch ein repräsentativer Temperaturwert notwendig. Diese Problematik erschwert auch die regelungstechnische Optimierung.

Eine Analyse der Daten hat ergeben, dass zwischen den Temperaturwerten und den gemessenen Benzolwerten bei einem zeitlichen Versatz der Daten um fünf Minuten eine Korrelation besteht (Abbildung 4.64). Das heißt der Benzolwert wird nicht von der aktuellen Temperatur beeinflusst, sondern von einer Temperatur, die fünf Minuten früher im Reaktor geherrscht hatte. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Temperaturen aus der Pyrolyse „nachwirken“. Das heißt, dass sich bereits während der Pyrolyse entscheidet, welche Benzolkonzentrationen später im Produktgas enthalten sind.

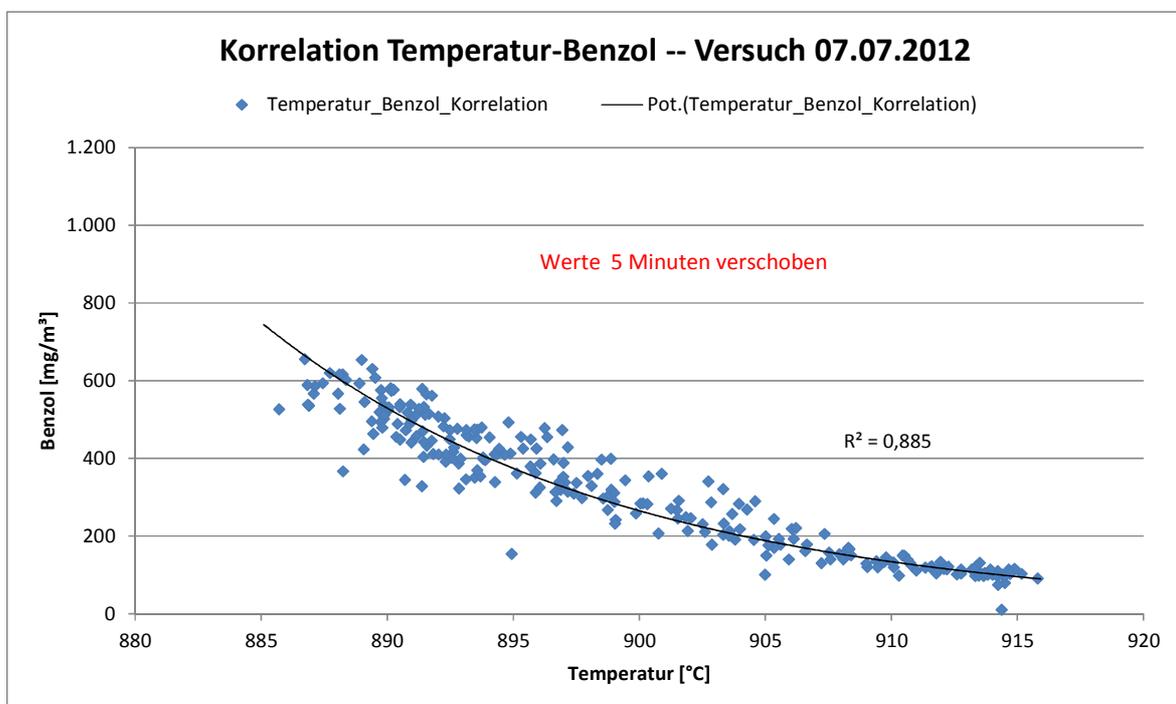


Abbildung 4.64: Korrelation von Benzolgehalt im Produktgas und Temperatur bei Untersuchungen an der Vergaseranlage der SWRO

Dieser Zusammenhang, nach dem mit steigender Temperatur immer mehr Benzol umgesetzt wird, ist an sich schlüssig. Allerdings steht dem an anderen Versuchstagen eine gegenläufige Abhängigkeit gegenüber, die in Abbildung 4.65 dargestellt ist. Vergleichbare Verläufe sowohl in die eine, als auch in die andere Richtung, ergaben sich für zahlreiche Betriebstage. Welche Betriebsparameter jeweils das Ergebnis bestimmen, ist bisher nicht bekannt und bedarf weiterer Untersuchungen. Die Temperatur kann daher vorerst nicht als Leitparameter für den Benzolgehalt im Gas verwendet werden.

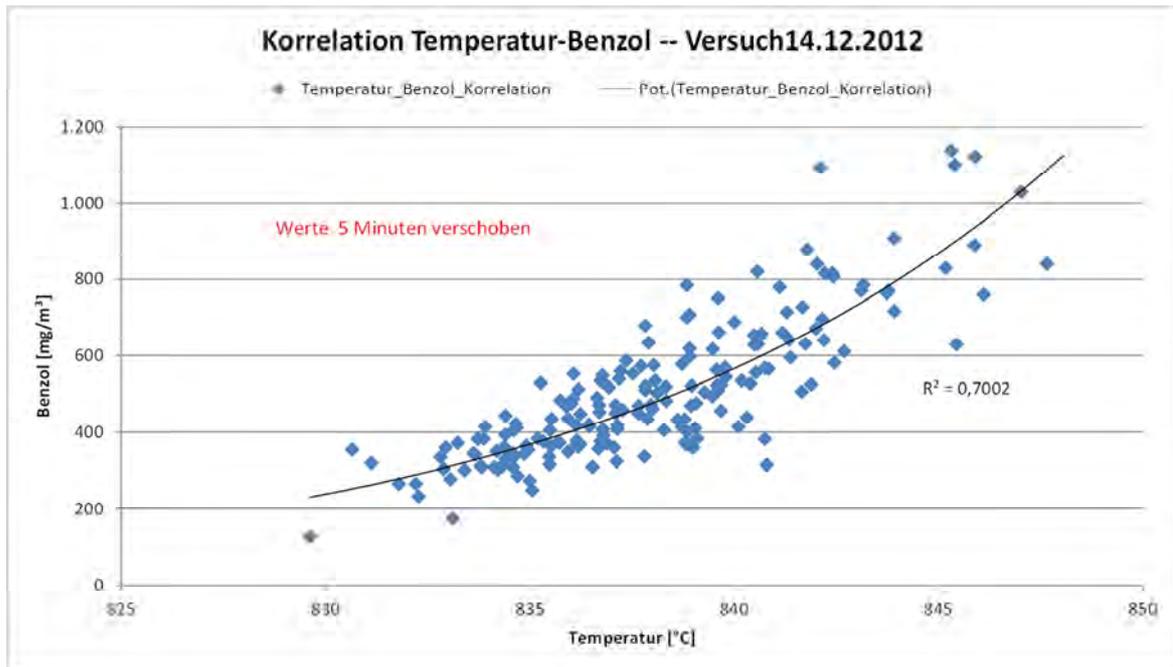


Abbildung 4.65: Korrelation von Benzolgehalt im Produktgas und Temperatur bei Untersuchungen an der Vergaseranlage der SWRO

4.5.3 Ergebnisse aus ergänzenden Messungen am PGW 300

Für die Untersuchungen über den Einfluss der Brennstofffeuchte, Verweilzeit und Aufheizrate der Biomasse in der Pyrolyse, der Pyrolysendtemperatur, dem Einfluss verschiedener Biomassearten und schließlich dem Einfluss von Gastemperaturen auf die Produktgaszusammensetzung wurden insgesamt 20 Betriebstage am PGW 300 herangezogen. Die Auswertung erfolgte dabei sowohl über die Tagesmittelwerte als auch qualitativ anhand der Grafiken für den Verlauf von Temperaturen und Gaswerten über den Tag.

4.5.3.1 Einfluss der Brennstofffeuchte auf die Gaszusammensetzung

Die Brennstofffeuchte wird häufig als ein Parameter mit wesentlichem Einfluss auf die Holzgasqualität diskutiert. Grundsätzlich wird bei höher Feuchte des Brennstoffes mehr Energie für die Trocknung des Holzes und für die Erwärmung des Wasserdampfes auf die Oxidationstemperaturen benötigt. Diese Energie entsteht durch die Verbrennung zusätzlicher Anteile an Kohlenstoff (oder Wasserstoff). Die Folge ist eine Zunahme der CO₂-Konzentration im Holzgas mit der Feuchte.

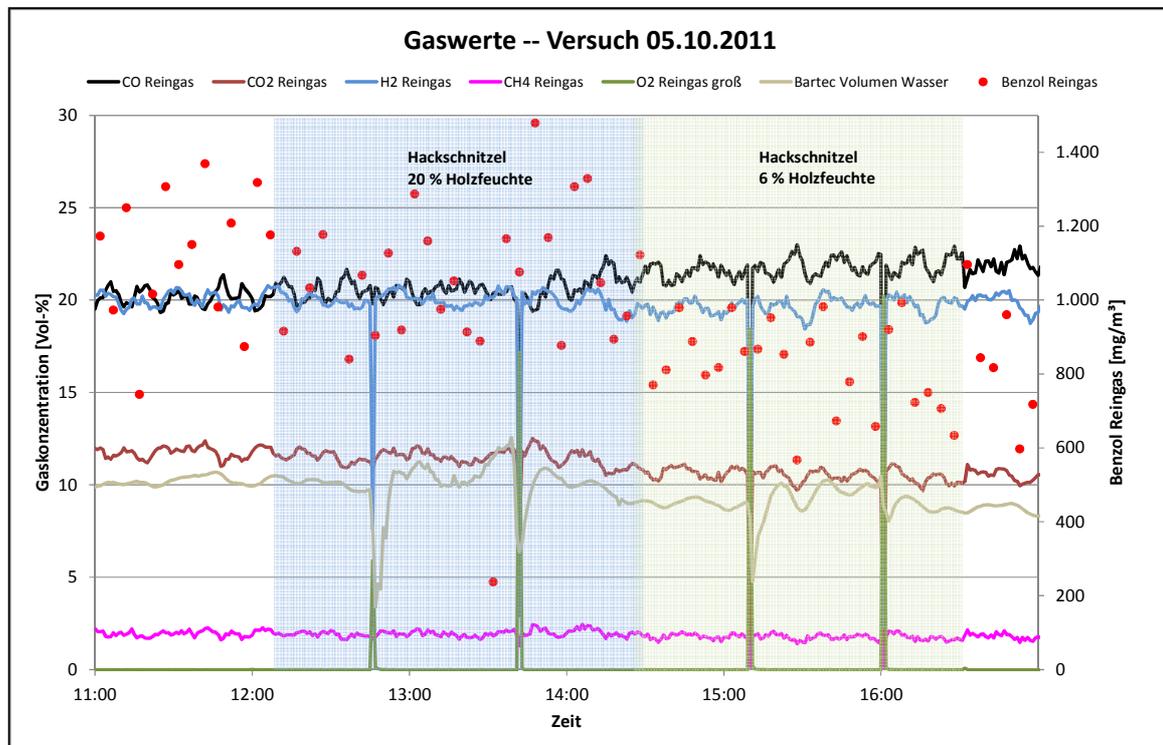


Abbildung 4.66: Gaswerte bei verschiedenen Holzfeuchten

Um den Einfluss der Feuchte auf die Gaszusammensetzung zu untersuchen wurden an einem Betriebstag zunächst Hackschnitzel mit 20 % Feuchtegehalt und anschließend Hackschnitzel mit 6 % Feuchtegehalt vergast. Wie Abbildung 4.66 zeigt, ändert sich die Gaszusammensetzung nach Aufgabe der trockenen Hackschnitzel in geringem Umfang. Die CO₂-Konzentration nimmt, wie erwartet, leicht ab, während die CO-Konzentration steigt. Die Wasserstoff und Methan bleiben nahezu unverändert.

Weitere Versuche mit unterschiedlicher Feuchte der verwendeten Biomasse führten zu ähnlichen Ergebnissen. In Abbildung 4.67 sind Werte für die Permanentgase und die Ergebnisse der Benzolmessungen von verschiedenen Versuchstagen mit unterschiedlicher Feuchte der eingesetzten Biomasse abgebildet.

Der leichte Anstieg des Wasserstoffgehalts bei höherer Feuchte entspricht den Erwartungen. Es ist anzunehmen, dass er sich aus der verstärkten Umsetzung der Brennstofffeuchte durch die Wassergasreaktion ergibt, wobei der Zusammenhang im Mittel über längere Zeiträume nicht sehr groß ist und auch von anderen Einflüssen überlagert wird.

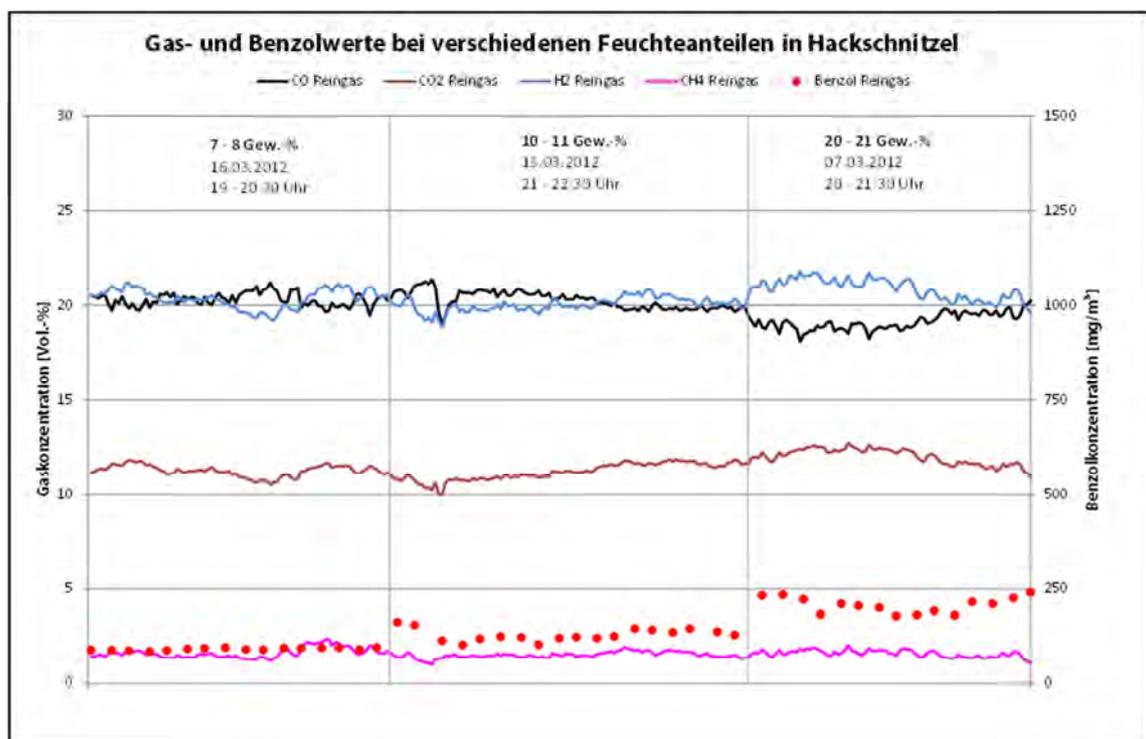


Abbildung 4.67: Gas- und Benzolwerte bei verschiedenen Brennstofffeuchten

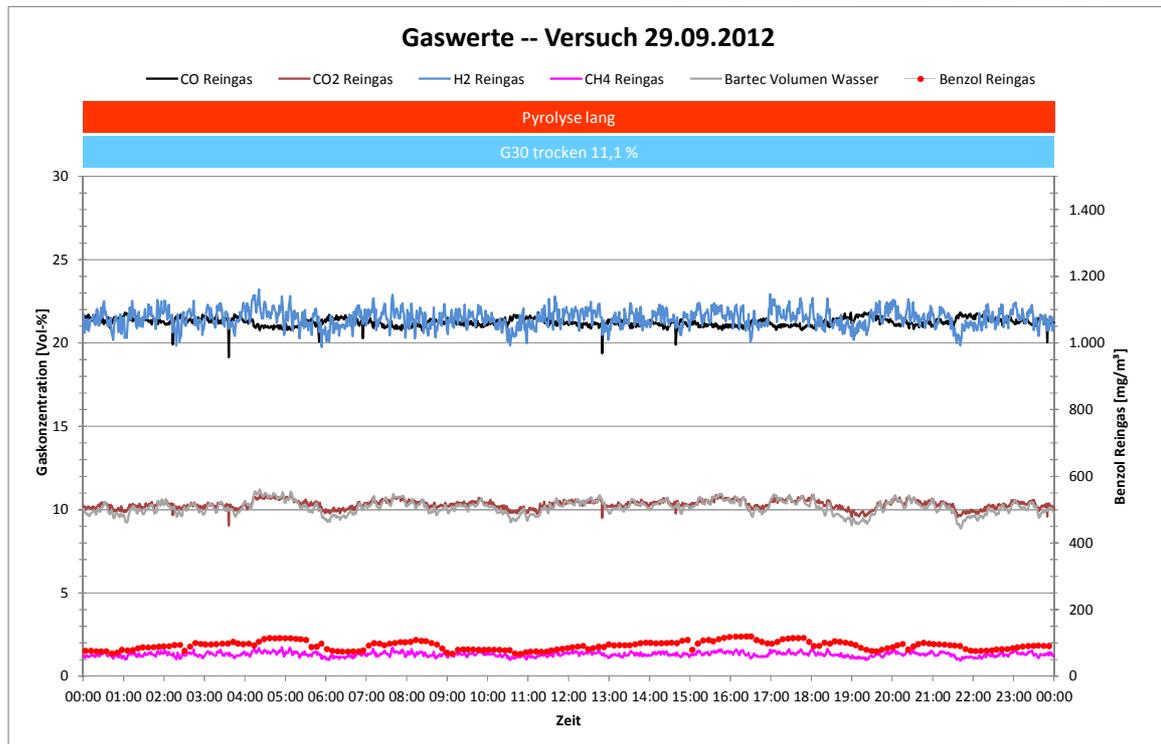


Abbildung 4.68: Gaskonzentration am 29.09.2012 bei einer Brennstofffeuchte von 11 %

Auch die folgenden Abbildungen bestätigen diese Tendenz. In Abbildung 4.68 ist ein Versuchstag dargestellt, an dem die durchschnittliche Brennstofffeuchte 11,1 % betrug. Vergast wurden G30 Hackschnitzel. Im Vergleich dazu wurden am 15.08.2012 mit vergleichbarer Leistung Hackschnitzel mit 6,7 % Feuchte eingesetzt.

Abbildung 4.69 zeigt die Gaswerte. Erkennbar ist auch hier wieder der Rückgang der CO₂-Konzentration mit der Holzfeuchte (hier von 10,3 Vol.-% am 29.09.2012 auf 9,3 Vol.-% am 15.08.2012).

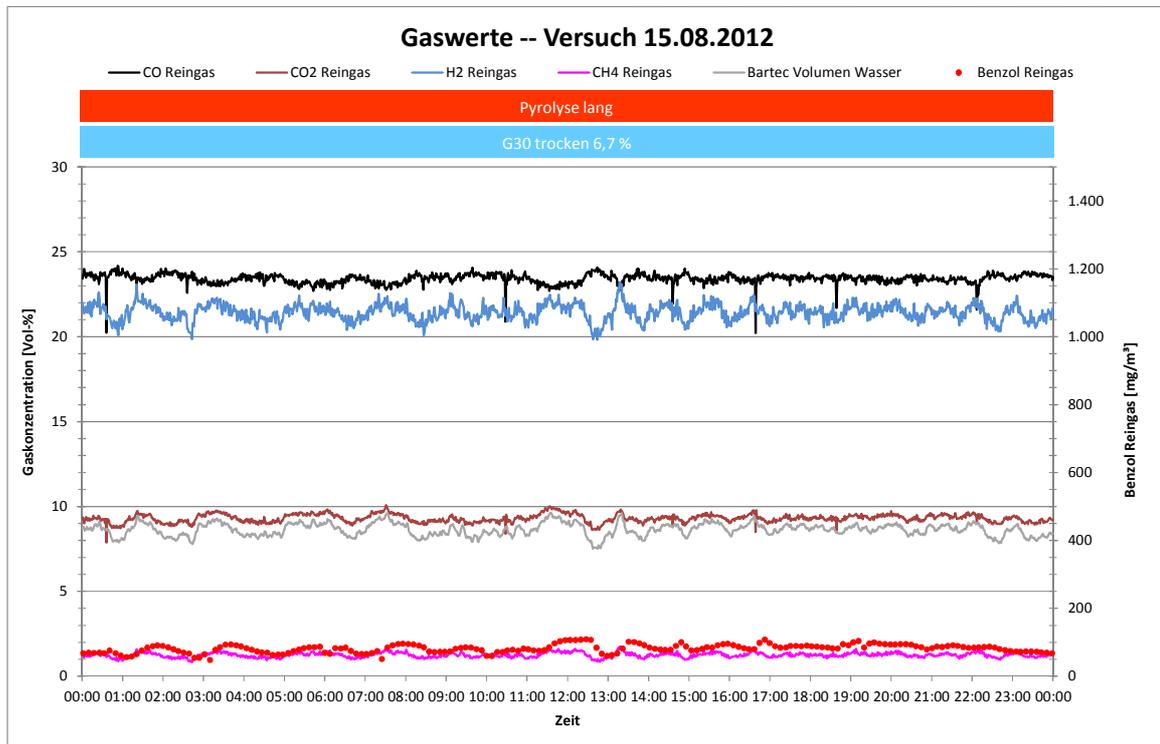


Abbildung 4.69: Gaskonzentration am 15.08.2012 bei einer Brennstofffeuchte von 6,7 %

Vom Feuchtegehalt des Brennstoffs wird auch die Gasfeuchte beeinflusst. Im Vergleich der beiden Versuchstage fällt sie von 10,1 Vol.-% bei 11 % Brennstofffeuchte auf 8,6 Vol.-% bei 6,7 % Feuchte im Brennstoff. Alle Werte sind wieder Tagesmittelwerte.

Auch der Anstieg der CO-Konzentration von 21,2 auf 23,4 Vol.-% im Tagesmittel ist wieder deutlich erkennbar. Die Methan- und Wasserstoffwerte waren auch an diesen Versuchstagen nahezu gleich.

Auffällig ist darüber hinaus, dass sich die Benzolwerte nur wenig verändern. Das heißt als Folge, dass auch die Bildung von Teer, zumindest bei diesen geringen Feuchtegehalten im Brennstoff, nicht beeinflusst wird.

Die Messungen haben gezeigt, dass Biomassen mit einer Feuchte von bis zu 20 % problemlos verwendet werden können. Bei noch höherer Feuchte wird der Prozess zunehmend instabil und der Heizwert des Gases sinkt ab. Aus diesem Grund erscheint es mit Blick auf die Gesamteffizienz des Prozesses sinnvoll, Biomassen mit mehr als 20 % Feuchte mit Niedertemperaturwärme vorzutrocknen.

4.5.3.2 Verweilzeit und Aufheizrate

Die Verweilzeit der Biomasse in der Pyrolyseschnecke und die Aufheizrate der Biomasse sind Parameter, die nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können. Sie sind von den geometrischen Verhältnissen der Pyrolyseeinheit und dem Biomassedurchsatz abhängig. Für die Auswertung wurden daher zum einen unterschiedliche Durchsätze des Vergasers und zum anderen der Einfluss unterschiedlicher Pyrolyselängen auf die Gasqualität und die Gaszusammensetzung betrachtet. Für die Untersuchungen zum Einfluss der Pyrolyselänge wurde der beheizte Bereich der Pyrolyseschnecke verändert. Durch eine Abzweigung (siehe Abbildung 4.70) konnte die Pyrolyseschnecke mit einer beheizten Länge von 1,7 oder 2,7 m betrieben werden.

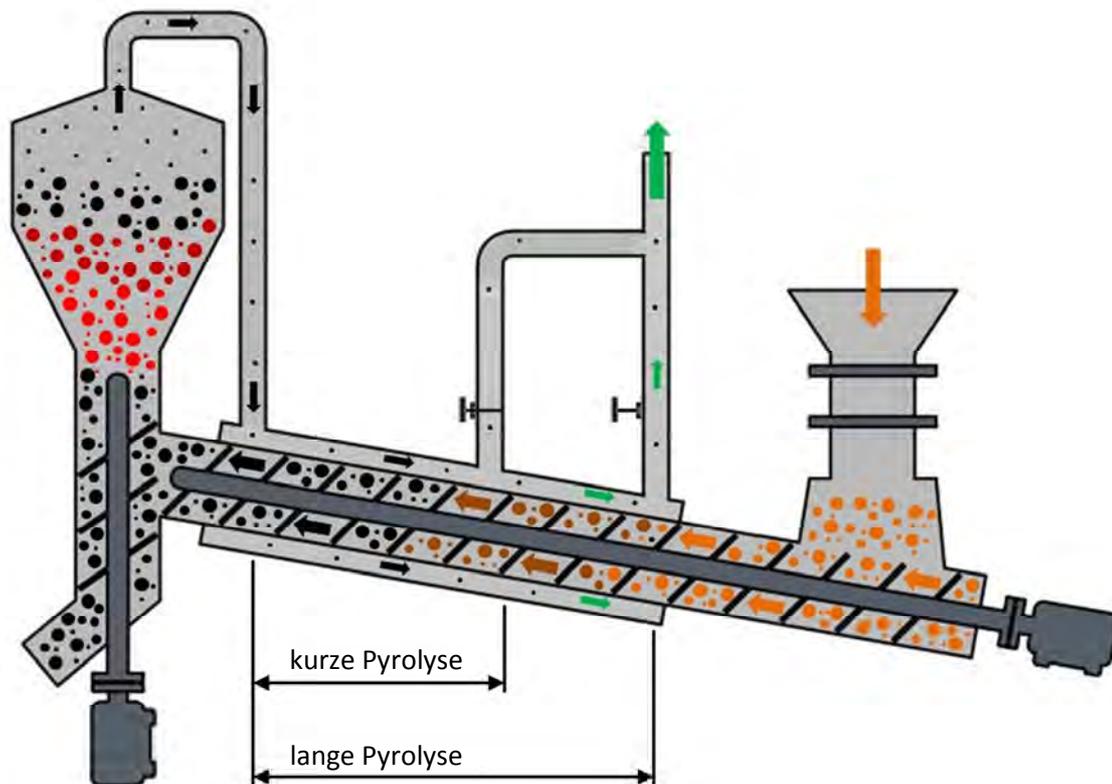


Abbildung 4.70: PGW 300 mit variabler Länge des beheizten Bereichs der Pyrolyseschnecke

Grundsätzlich hat eine niedrigere Leistung einen geringeren Durchsatz an Biomasse und damit durch die längere Verweilzeit in der Pyrolyseschnecke eine niedrigere Aufheizrate zur Folge. Durch das geringere Gasvolumen erhöht sich auch die Verweilzeit des Gases im Heizmantel und es wird mehr Wärme aus dem Produktgas an die Biomasse übertragen.

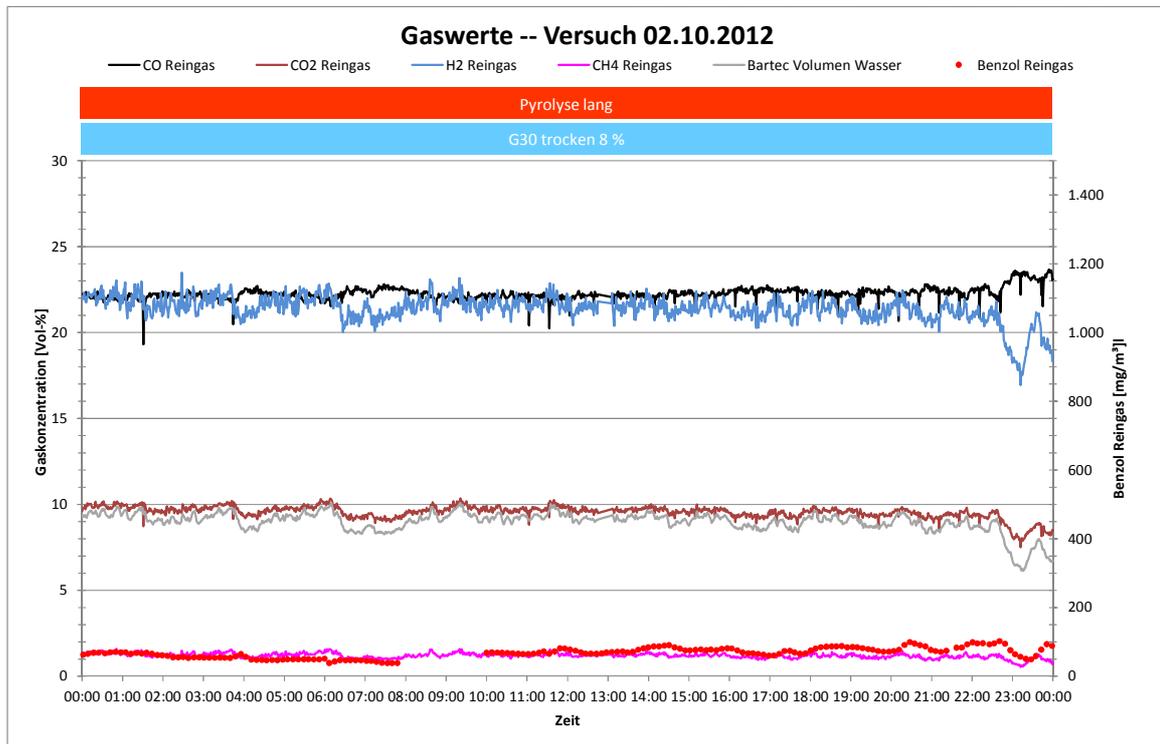


Abbildung 4.71: Gaswerte Versuch 2.10.2012

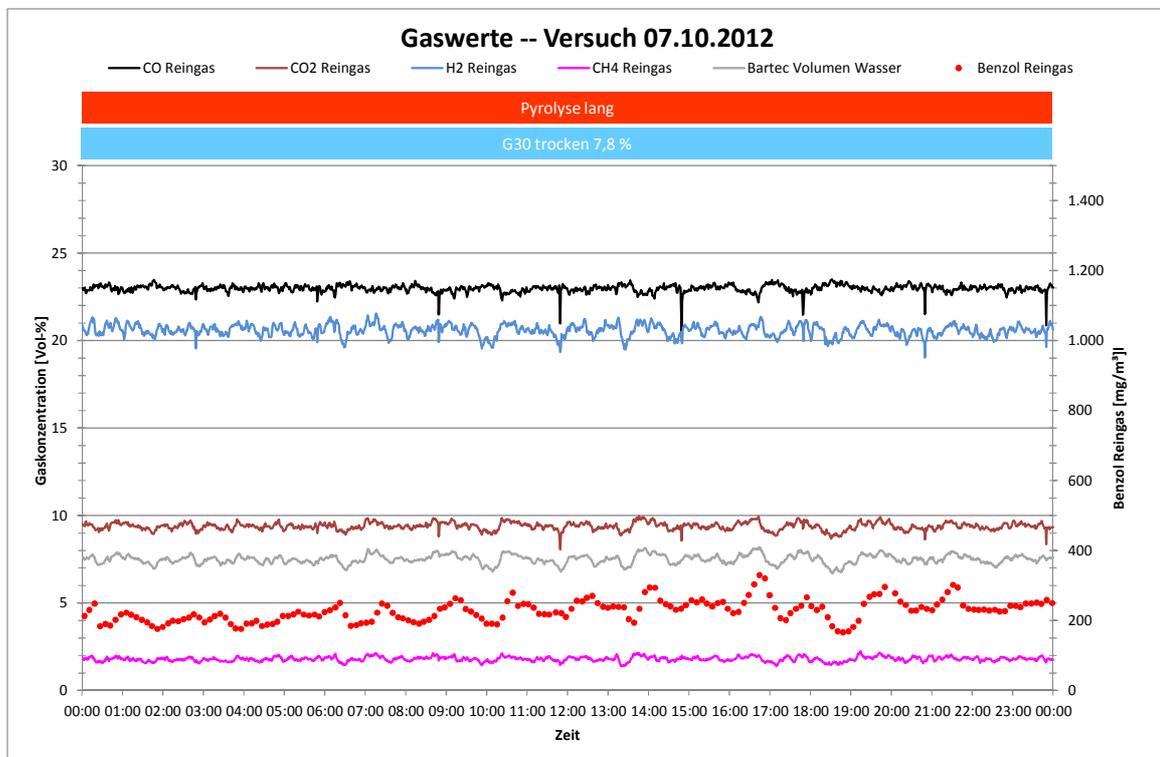


Abbildung 4.72: Gaswerte Versuch 07.10.2012

In Abbildung 4.71 und Abbildung 4.72 sind zwei Betriebstage mit weitgehend identischen Betriebsbedingungen und gleicher Feuchte der Biomasse aber unterschiedlicher Gaserzeugung dargestellt. Am 2.10.2012 lag die Gaserzeugung bei 99 m³/h am 7.10.2012 bei 62 m³/h. Wie die Grafiken zeigen, hat dieser Leistungsunterschied jedoch nur geringe Auswirkungen auf die Gaszusammensetzung. Überraschend ist vor allem, dass die Benzolwerte bei der höheren Leistung niedriger sind als bei der geringeren Leistung mit den um ca. 40 % höheren Verweilzeiten.

Abbildung 4.73 zeigt die Gaskonzentrationen am 22.3.2013 bei einem Wechsel von langer auf kurzer Pyrolysezone. Trotz der hohen Feuchte im Brennstoff von etwa 21 % im Tagesmittel, ist nach dem Wechsel der Pyrolyse keine Veränderung der Gaszusammensetzung erkennbar.

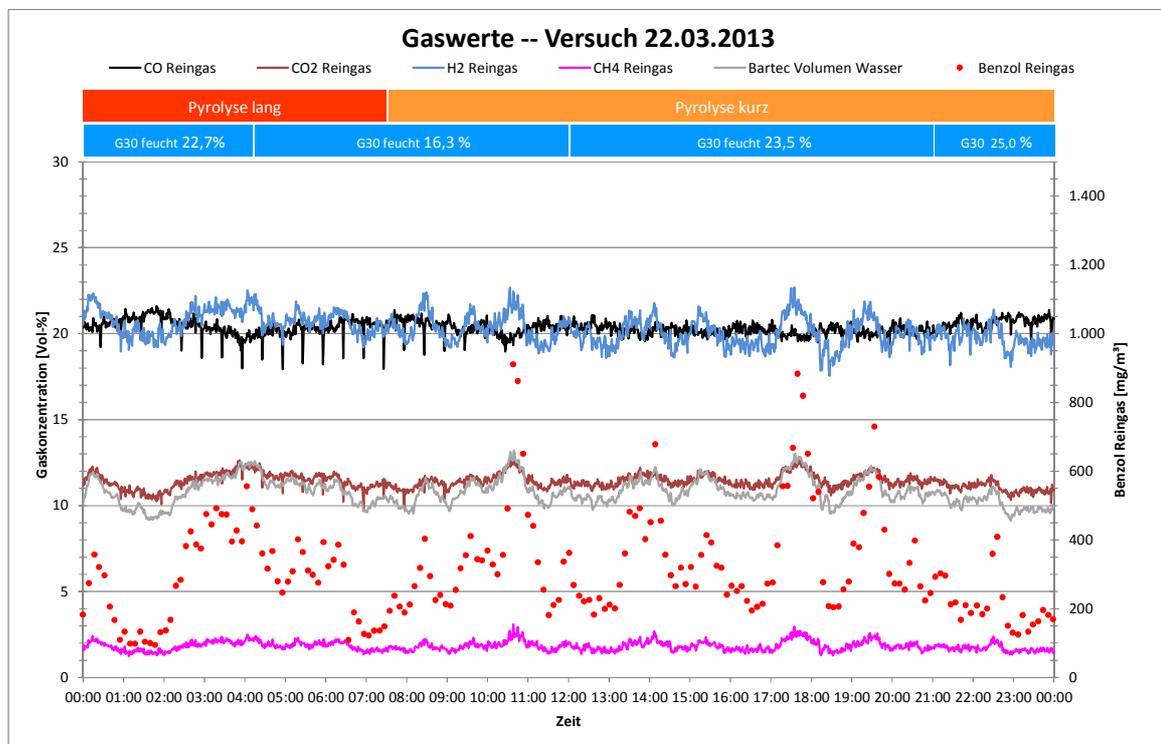


Abbildung 4.73: Gaskonzentrationen am 22.03.2013 bei unterschiedlichen Längen der Pyrolysezone

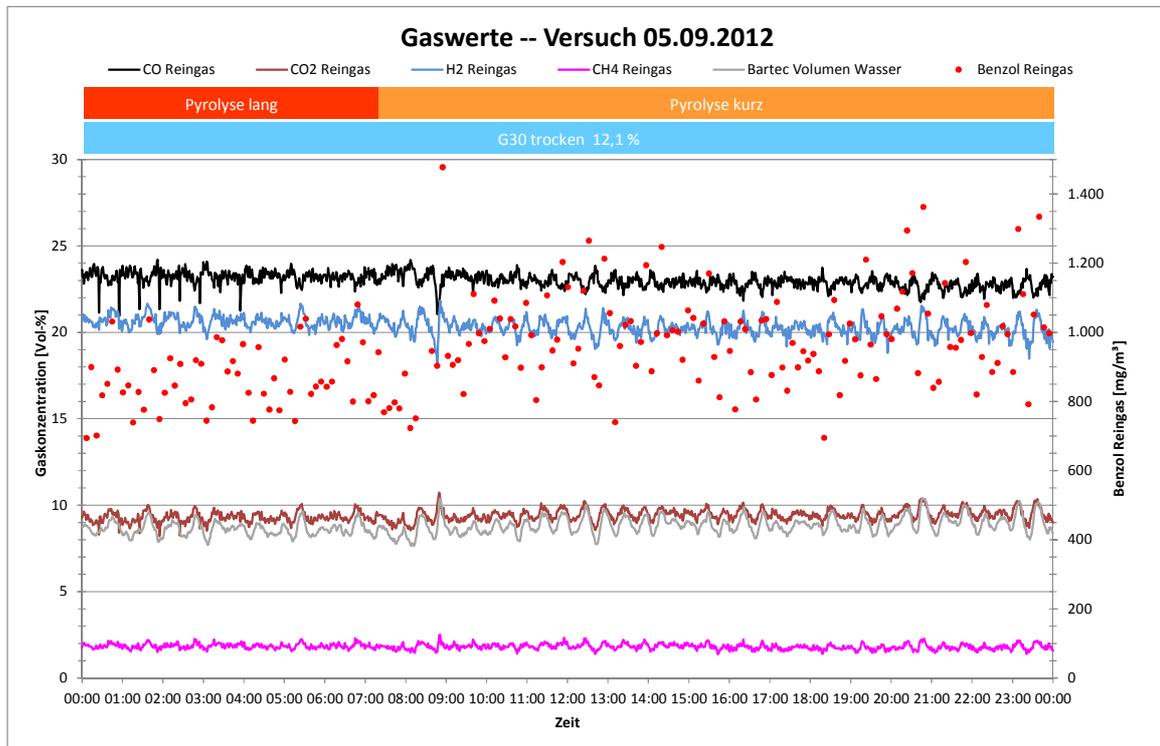


Abbildung 4.74: Gaskonzentrationen am 05.09.2012 bei unterschiedlichen Längen der Pyrolysezone

Abbildung 4.74 zeigt den Übergang von langer auf kurze Pyrolyse am 5.9.2012. Durch den gleichmäßigen Betrieb sind hier leichte Veränderungen zu erkennen. So nimmt die Streuung der Benzolwerte zu und auch deren Mittelwert steigt leicht an. Ferner nehmen CO und H₂-Konzentrationen ganz leicht ab. Zeitlich passen diese Veränderungen genau mit der Verkürzung der Pyrolyse zusammen.

Das wird vor allem auch in Abbildung 4.75 deutlich. Sie zeigt die Temperaturverläufe am 5. 9.2012. Es ist erkennbar, dass die Austrittstemperatur der Biomasse aus der Pyrolyse nach dem Umschalten auf verkürzte Pyrolyse langsam sinkt und sich nach ca. einer Stunde wieder stabilisiert. Allerdings ist das Temperaturniveau mit der kurzen Pyrolyse um ca. 50 K niedriger.

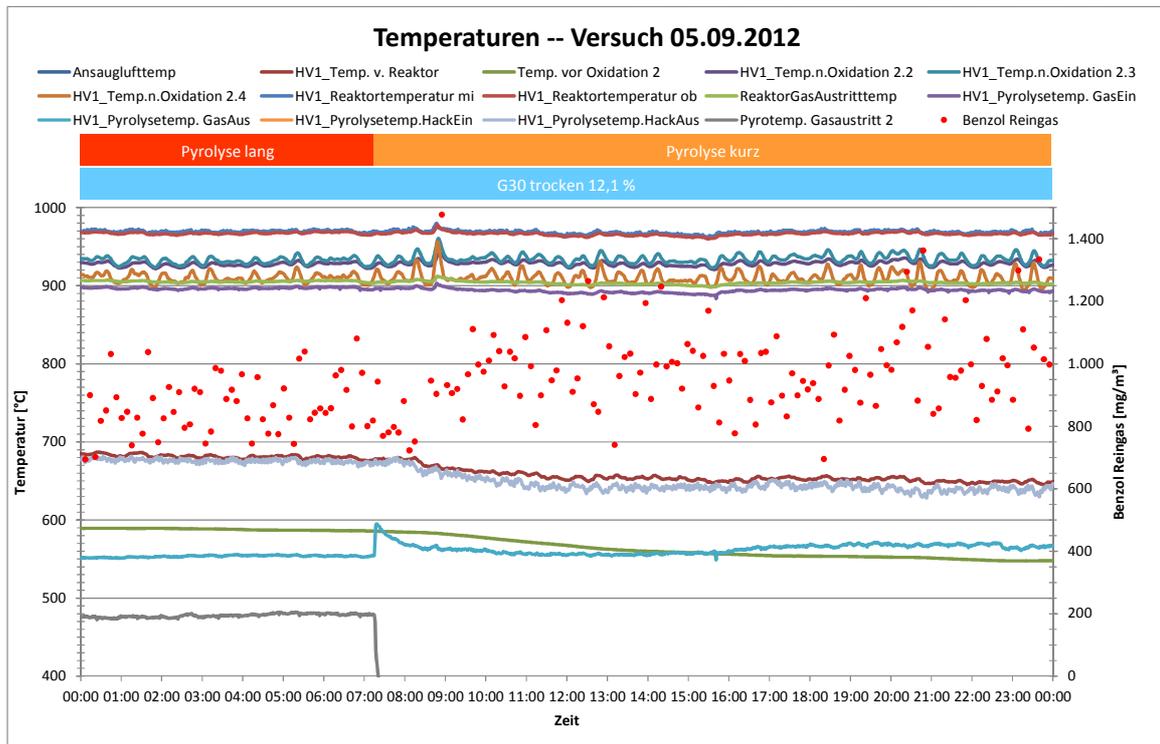


Abbildung 4.75: Temperaturwerte Pyrolyse lang / Pyrolyse kurz

Als Ergebnis der Untersuchungen hat sich somit gezeigt, dass sowohl eine Leistungssteigerung als auch eine Verringerung der beheizten Länge der Pyrolyse um bis zu 40 % keinen nennenswerten Einfluss auf die Gaszusammensetzung und die Gasqualität im Hinblick auf Benzol bzw. Teer hat.

Eine Erklärung für dieses durchaus überraschende Ergebnis ist, dass bei der Verkürzung der Pyrolyse bzw. der Steigerung der Leistung unter den untersuchten Bedingungen im Sinne der Bildung von Benzol und Teer noch keine kritischen Betriebszustände erreicht wurden. Mit höherer Austrittstemperatur des Produktgases aus dem Heizrohr der Pyrolyse, das heißt geringerer Wärmerückführung, nimmt allerdings auch der Wirkungsgrad leicht ab.

Erfreulich ist dieses Ergebnis im Hinblick auf die hohe Leistungsflexibilität, die das Rosenheimer Verfahren damit nachgewiesen hat.

4.5.3.3 Einfluss der Pyrolyseendtemperatur

Als Pyrolyseendtemperatur wird die Austrittstemperatur der pyrolysierten Biomasse aus der Pyrolyseschnecke bezeichnet. Dabei handelt es sich gleichzeitig um die Eintrittstemperatur der Pyrolyseprodukte in die Oxidationszone.

Die Auswertung der Versuchstage mit diesem Schwerpunkt hat zu ähnlichen Ergebnissen geführt, wie bei der Länge der Verweilzeit der Biomasse in der Pyrolyse. Auch die Maximaltemperatur hat auf die Gaszusammensetzung keinen signifikanten Einfluss. Lediglich für Benzol ergibt sich eine leichte Tendenz zu höheren Konzentrationen bei höheren Austrittstemperaturen.

Aus dem Anfahrbetrieb des Vergasers ist jedoch bekannt, dass bei Pyrolyseendtemperaturen unter 600 °C die Konzentrationen von CO und H₂ deutlich niedriger und die Benzolwerte höher sind.

Die niedrigsten Pyrolyseendtemperaturen innerhalb der Versuchsreihe lagen bei kurzer Pyrolyse und 70 m³/h Gasvolumenstrom bei 625 °C. Bei langer Pyrolyse ist die Pyrolyseaustrittstemperatur stark abhängig von der Produktgastemperatur und schwankt zwischen 650 und 710 °C, jeweils bei ca. 100 m³/h Gasvolumen. Bei Temperaturen über 700 °C scheinen die Benzolkonzentrationen zu steigen. Belastbare Korrelationen lassen sich jedoch nicht ableiten.

Ein Ergebnis dieser Versuchsreihe ist die Erkenntnis, dass möglicherweise der Energieeintrag in die Biomasse nicht der entscheidende Aspekt ist, sondern die vollständige Pyrolyse vor dem Eintritt in die Oxidationszone. Um diesen Gedanken abzuklären wären Versuche mit Hackschnitzeln mit definierter und einheitlicher Größe durchzuführen. Bei den bisherigen Versuchen sind in der Regel G30 Hackschnitzel, jedoch mit sehr hohem Feinkornanteil verwendet worden. Die Hackschnitzel sind daher wahrscheinlich auch bei kurzer Pyrolyse und niedrigerer Pyrolyseendtemperatur immer noch vollständig pyrolysiert.

4.5.3.4 Einfluss unterschiedlicher Biomassen

Im normalen Versuchsbetrieb werden in Rosenheim G30 Hackschnitzel mit unterschiedlicher Feuchte eingesetzt. Für die Versuche zum Einfluss unterschiedlicher Biomassen wurde an zwei Versuchstagen auf Waldhackschnitzel mit deutlich höherem Rindenanteil gewechselt. Die Auswirkungen auf die Temperaturen und Gaswerte am 21.08.2012 sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Nach dem Wechsel auf Waldhackschnitzel sinkt die Pyrolyseendtemperatur (siehe Abbildung 4.76) zunächst kurzzeitig um ca. 30 °C ab, erreicht aber nach ca. zwei Stunden wieder einen annähernd stationären Zustand bei einer Temperatur wie mit den normalen Hackschnitzeln. Trotz der nahezu gleichen Pyrolyseendtemperatur bleiben die Oxidationstemperaturen mit Waldhackschnitzeln jedoch etwas niedriger als bei Holzhackschnitzeln.

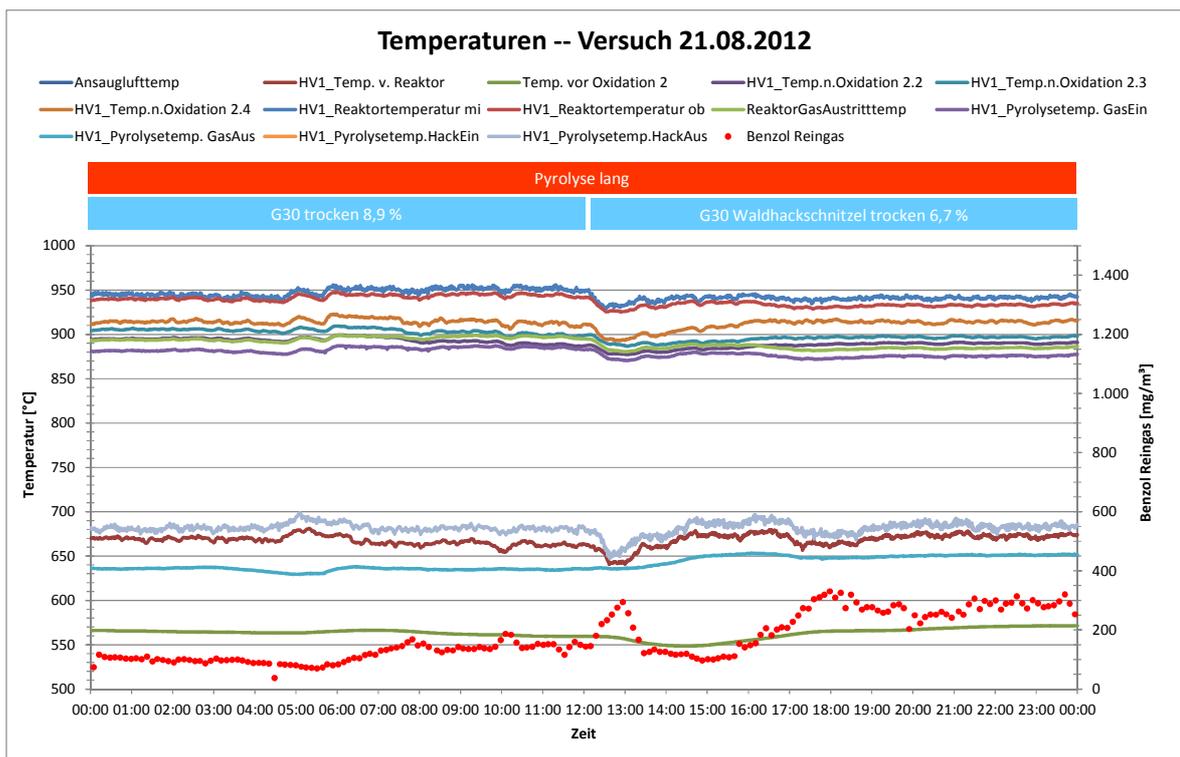


Abbildung 4.76: Temperaturwerte 21.08.2012 Versuch mit Waldhackschnitzel

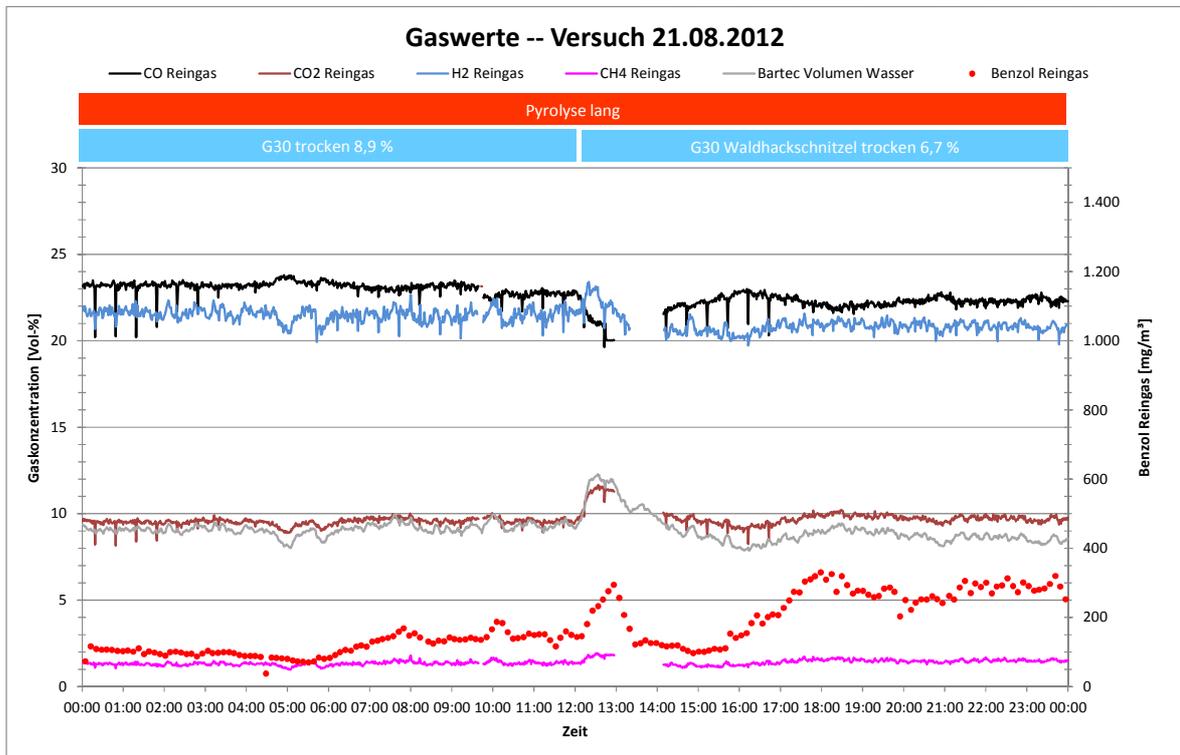


Abbildung 4.77: Gaswerte 21.08.2012 Versuch mit Waldhackschnitzel

Der Vergleich der Gaswerte aus der Vergasung feiner (G30), trockener Holz hackschnitzel mit ebenfalls trockenen Waldhackschnitzeln zeigt eine leicht verringerte Konzentration an CO und H₂ sowie eine Konzentrationserhöhung bei CO₂ und geringfügig auch CH₄ (Abbildung 4.77). Auffällig ist aber die deutlich höhere Benzolkonzentration (um 300 mg/m³) bei nahezu gleichbleibender Gasfeuchte und Pyrolyseendtemperatur (HV1_Pyrolysetemp. HackAus).

Der gleiche Effekt ist auch bei einem Versuch am 25.09.12 aufgetreten (Abbildung 4.78). An diesem Versuchstag wurden ab 12 Uhr Waldhackschnitzel mit einer Feuchte von 9,2 % aufgegeben (Abbildung 4.78). Nach einer Übergangszeit ist zum einen der Effekt der höheren Feuchte auf die Gaswerte zu erkennen- die CO-Werte fallen während die H₂-Werte steigen. Vor allem sind aber auch hier wieder die Benzolkonzentrationen im Vergleich zum Betrieb mit normalen Hackschnitzeln deutlich angestiegen.

In beiden Fällen ist der Anstieg der Benzolkonzentration aus Sicht der Gasqualität völlig unkritisch. Während der höhere Aschegehalt der Waldhackschnitzel aufgrund der begrenzten Versuchszeit keine Auswirkungen erkennen lässt, sind die steigenden Benzolwerte ein Hinweis auf veränderte Reaktionsbedingungen. Ob diese durch die Asche mit beeinflusst werden oder ob das auf den höheren Rindenanteil mit anderen Inhaltsstoffen zurückzuführen ist, konnte nicht untersucht werden.

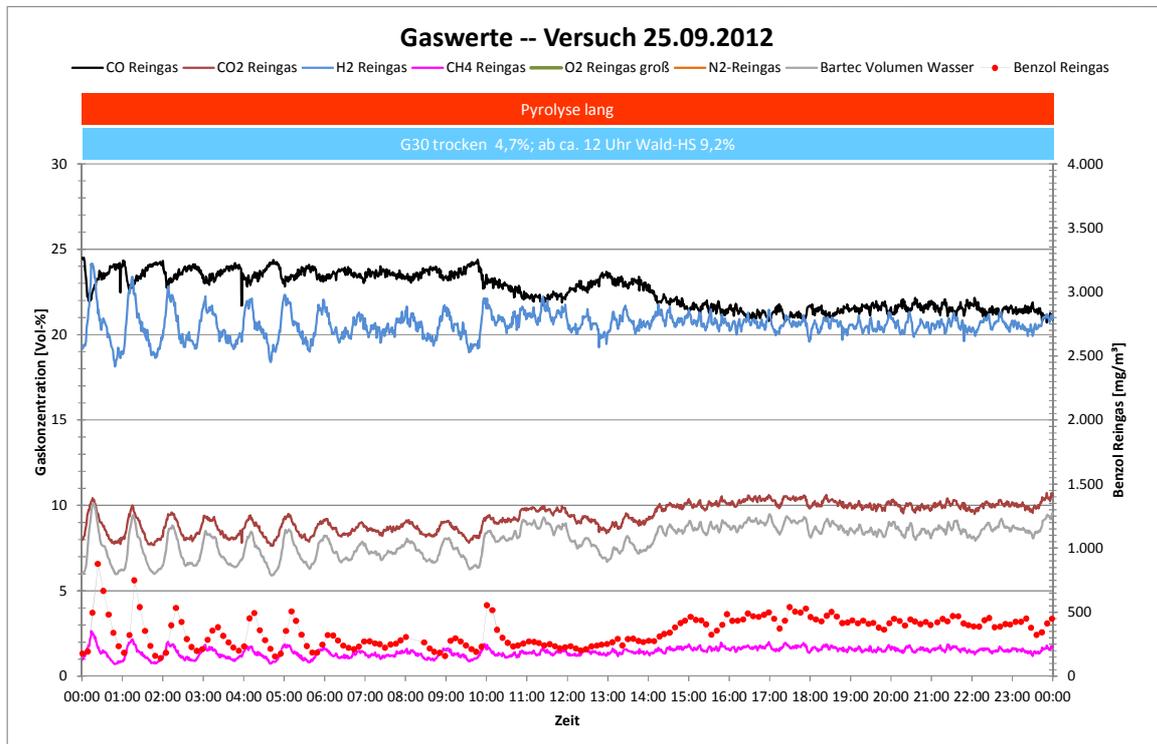


Abbildung 4.78: Gaswerte 25.09.2012 – Versuch mit Waldhackschnitzel

Bei Versuchen im Jahr 2011 wurden auch mehrfach Gaspellets vergast. Ein Versuch mit einer Mono-
vergasung von Graspellets (Abbildung 4.79) führte zu einem sehr unruhigen Betrieb und wurde nach
kurzer Zeit wieder abgebrochen. Gründe waren vermutlich zum einen der höhere Aschegehalt von
Graspellets und zum anderen, dass Pellets eine höhere Energiedichte aufweisen und daher andere
Anforderungen an die Regelungstechnik stellen.

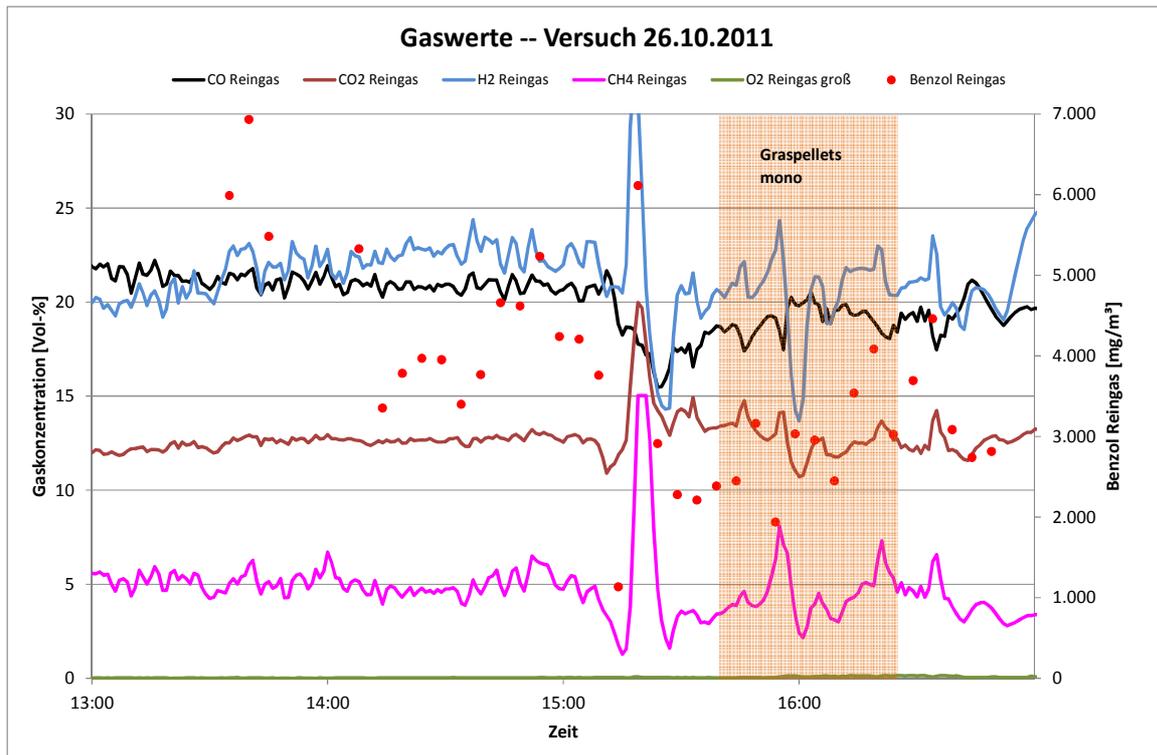


Abbildung 4.79: Gaswerte 26.10.2011 Versuch Graspellets mono

In einem weiteren Versuch am 28.12.2013 wurde eine Mischung aus 50 % Graspellets und 50 %
Hackschnitzel vergast. Wie Abbildung 4.80 zeigt stellten sich wieder regelungsbedingte
Schwankungen der Gaswerte ein. Die Mittelwerte der Heizgase CO, H₂ und CH₄ sind jedoch nahezu
unverändert. Das bedeutet, die Vergasung von Graspellets ist grundsätzlich möglich.

Problematisch bei einem längeren Betrieb ist jedoch der höhere Ascheanteil, der bei Gras über 10 %
betragen kann. Der Ascheschmelzpunkt von Grasaesche ist in der Regel auch wesentlich niedriger als
der von Holzashesche. Dies ist möglicherweise ein weiterer Grund, weshalb die Vergasung einer
Mischung funktioniert, während bei der Vergasung einer Monocharge sehr schnell
Verschlackungsprobleme im Vergaser auftreten.

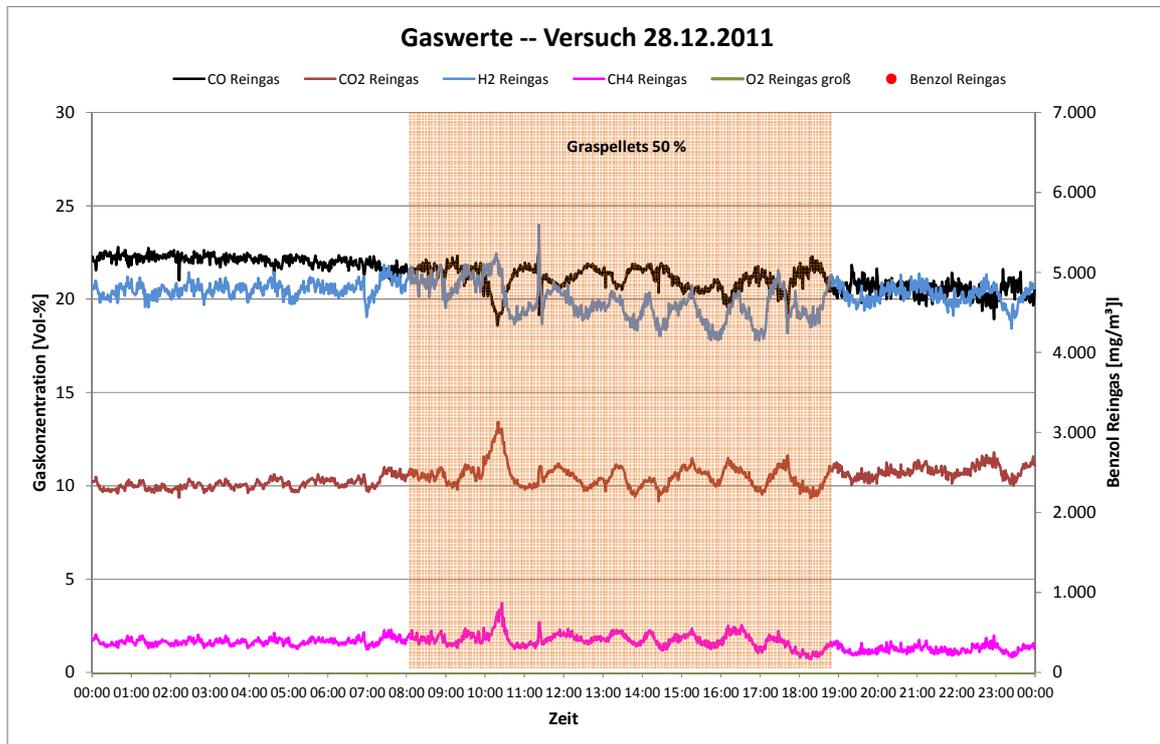


Abbildung 4.80: Gaswerte 28.12.2011 Versuch Graspellets 50 % gemischt mit Hackschnitzel

Offensichtlich ist die Vergasung anderer Biomassen in Anlagen, die für Holz optimiert sind, nicht ohne verfahrenstechnische Anpassungen möglich. Die Vergasung von Gras und anderen biogenen Reststoffen ist jedoch in jedem Fall ein wichtiges Thema für die Zukunft und wird daher auch in Anschlussprojekten bearbeitet.

4.5.3.5 Temperatureinflüsse auf die Gaszusammensetzung und Gasqualität

Für die betrachteten Versuchstage konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen den Oxidations- oder Reduktionstemperaturen und den Konzentrationen von CO oder CO₂ nachgewiesen werden. Bei Wasserstoff besteht eine leichte Tendenz für eine Abnahme der Konzentration wenn die Temperaturen im oberen Bereich der Reduktionszone 950 °C überschreiten. Bei Methan ist eine gegenläufige Tendenz erkennbar. Sowohl für den Wasserstoff als auch für das Methan gelten diese Aussagen jedoch nicht für alle Leistungen oder Brennstofffeuchten.

Der einzige relativ deutliche Zusammenhang, der aus der Analyse der Tagesmittelwerte abgeleitet werden kann, ist ein Anstieg der Benzolkonzentrationen mit der Reduktions- bzw. Gasaustrittstemperatur aus dem Reaktor. Dieser Zusammenhang widerspricht jedoch u.a. den Ergebnisse für den Versuchstag vom 7.7.2012 (siehe dazu auch Kapitel 4.5.2.3).

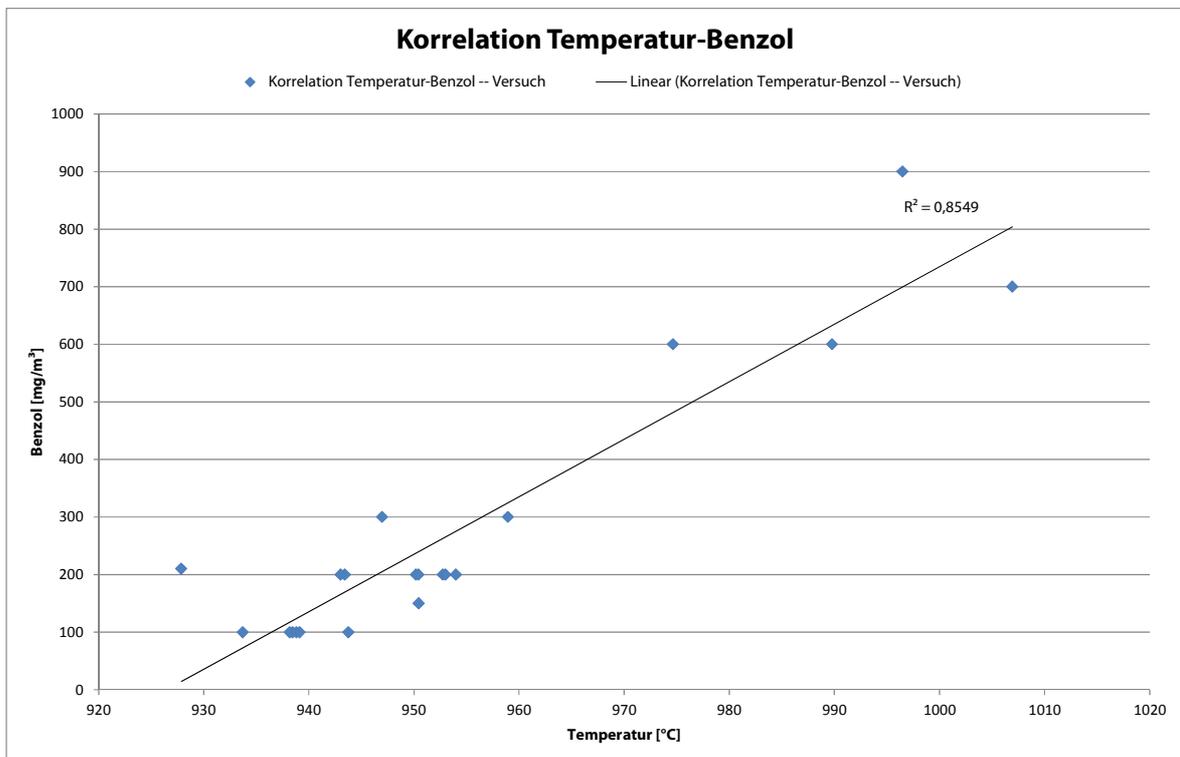


Abbildung 4.81: Korrelation von Temperatur-Benzol

5 Gegenüberstellung der Ziele und Ergebnisse

Tabelle 5.1: Ziele und Ergebnisse des Förderprojekts PyRO

| AP | Ziele (ursprünglich) | Ergebnis | Ziel erreicht? | Probleme/ Bemerkungen | Bezug zu Kapitel im AB |
|-----|---|---|----------------|---|------------------------|
| - | arbeitspaketbezogene Ziele | | | | |
| AP1 | Durchführung einer umfangreichen Literaturrecherche zum Stand des Wissens über das Projektthema; Strukturierung und Aufbereitung der Ergebnisse | etwa 155 Literaturstellen wurden untersucht, ausgewertet und die projektrelevanten Inhalte zusammengefasst | ja | erforderte deutlich mehr Aufwand als zu Projektbeginn angenommen | 4.1 |
| AP2 | Aufbau des Pyrolyse-Versuchsstandes (Pyro-Schnecke) | wie in AP2 beschrieben gebaut und fertiggestellt | weitgehend | technische Dokumentation wurde nicht fertiggestellt (siehe Änderungsantrag) | 4.2 |
| | Validierung Benzol- und Teermesstechnik | | | | 4.3 |
| AP3 | - Benzol in verschiedenen Lösungsmitteln (GC/MS) | untersucht und ausgewertet | ja | --- | |
| | - Adsorption/Desorption DIN 14662-2 | getestet, aber nicht optimiert | teilweise | nur Test, aber keine Optimierung | |
| | - Test der verschiedenen Verfahren mit Prüfgasen | alle Geräte wurden getestet und kalibriert | ja | --- | |
| | - Test verschiedener GC-Techniken | wurde durchgeführt | ja | --- | |
| | - Teermessungen im Produktgas | Teermessungen (nach DIN und vereinfacht) wurden durchgeführt; Aufgrund der Korrelationen künftig nur noch indirekte Messung von Teer über Benzol als Leitsubstanz | ja | weitergehende Validierung der Teermessung nicht notwendig | |
| | - Teermessung im Motorabgas (Benzo(a)pyren) | Keine Messung durchgeführt da Teerfreiheit über Korrelationen mit Benzol nachgewiesen | bedingt | Werte von TÜV, MBB waren ebenfalls < Nachweisgrenze | |

| AP | Ziele (ursprünglich) | Ergebnis | Ziel erreicht? | Probleme/ Bemerkungen | Bezug zu Kapitel im AB |
|------------|--|---|----------------|--|--------------------------------|
| AP4 | Untersuchung verschiedener Einflussparameter auf die Gasqualität | Siehe AP7 NEU | --- | Siehe Änderungsantrag vom 25.11.2012 | --- |
| AP5 | Zwischenbericht | Siehe AP6 NEU | nein | Siehe Änderungsantrag vom 25.11.2012 | --- |
| AP6 | Auswertung der Abhängigkeit des Holzgases von Betriebsparametern | Siehe AP6 NEU | --- | Siehe Änderungsantrag vom 25.11.2012 | --- |
| AP6 NEU | Untersuchung verschiedener Einflussparameter auf die Benzol- und Teerkonzentrationen | | | | |
| | - Verweilzeit bzw. Aufheizrate - Pyrolyseendtemperatur | untersucht und ausgewertet untersucht und ausgewertet | ja ja | Für die Auswertung werden neben den Ergebnissen des Pyrolyseversuchsstandes auch Messungen der SWRO an eigenen und externen Anlagen verwendet. | 4.5.1 4.5.1 und 4.5.3.5 |
| AP7 | weitere Versuche analog zu AP4 | Die zunächst vorgesehene zweite Versuchsreihe am Pyrolyseversuchsstand wurde nicht durchgeführt Ergebnisse siehe AP7 NEU | --- | Siehe Änderungsantrag vom 25.11.2012 | --- |

| AP | Ziele (ursprünglich) | Ergebnis | Ziel erreicht? | Probleme/ Bemerkungen | Bezug zu Kapitel im AB |
|------------|---|--|----------------|--|---------------------------|
| AP7 NEU | Untersuchung verschiedener Einflussparameter auf die Produktgaszusammensetzung | ursprünglich geplante, zweite Versuchsreihe am Pyrolyseversuchsstand wurde nicht durchgeführt (s. Änderungsantrag) | | Der größte Teil der Versuche wurde am Vergaser PGW300 durchgeführt. | |
| | - Brennstofffeuchte | untersucht und ausgewertet | ja | | 4.5.3.1 |
| | - Verweilzeit bzw. Aufheizrate | untersucht und ausgewertet | ja | Einfluss im betrachteten Temperaturbereich nur gering | 4.5.3.2 |
| | - Pyrolyseendtemperatur | untersucht und ausgewertet | ja | Einfluss im betrachteten Temperaturbereich nur gering | 4.5.3.3 |
| | - unterschiedliche Biomassen | untersucht und ausgewertet | teilweise | Es wurden nur Graspellets und Waldhackschnittel untersucht | 4.5.3.4 |
| | - Heterogene Nachreaktionen | nicht durchgeführt | nein | Mit vorhandenem Versuchsaufbau nicht möglich | --- |
| | - Untersuchungen von Pyrolysekoks | nicht durchgeführt | nein | Technisch zu aufwändig | --- |
| | - Messung von Ethan, Ethen, Ethin und Propan im Produktgas | Messung wurden durchgeführt, Einzelkomponenten waren jedoch im GC nicht trennbar | nein | erfolgreiche Messungen mit vorhandener Messtechnik nicht möglich | 4.3.2.5 |
| AP8 | Einfluss von Prozesstemperaturen auf Benzol- und Teerkonzentrationen | | | Die vorhandenen Temperaturmessstellen sind teilweise nicht repräsentativ für den Reaktorquerschnitt, daher überlagern andere Einflüsse die Temperaturwerte und führen bisher zu widersprüchlichen Ergebnissen. | 4.5.2.3 |
| | - Oxidationstemperatur | untersucht und ausgewertet | nein | | |
| | - Reduktionstemperatur | untersucht und ausgewertet | nein | | |

| allgemeine Projektziele | | | | | |
|-------------------------|--|---|----|-----|-------|
| 1 | Produktgas mit geringen Benzolgehalten < 100 mg/m ³ _N | konnte in Vergasungsreaktor PGW300 bei über längere Zeit (viele Tage) erreicht werden | ja | --- | |
| 2 | weitgehend tee-freies Produktgas | wurde in Vergasungsreaktor PGW300 erreicht; Nachweis über ca. 7500 Betriebsstunden | ja | --- | |
| 4 | wissenschaftliche Nachvollziehbarkeit der Versuchsergebnisse | Durch mehrere tausend dokumentierter Messungen gegeben | ja | --- | |
| 5 | Zusammenhang zwischen Benzolkonzentration und Teergehalt im Produktgas | Der Nachweis von Benzol als Leitsubstanz für den Teergehalt im Produktgas ist erbracht | ja | --- | 4.5.2 |
| 6 | Identifizierung optimaler Pyrolysebedingungen als Voraussetzung für gute Gasqualität bei Biomassevergasung, Auslegung der zugehörigen Pyrolyseschnecke | Indirekt über die Punkte 1 und 2 nachgewiesen; Auslegung anderer Baugröße inzwischen erfolgreich durchgeführt | ja | --- | |

6 Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung

Tabelle 6.1 zeigt die Mittelverwendung des Projektes PyRO, aufgetragen auf die Projektlaufzeit und die Kostenarten je Arbeitspaket.

In den Arbeitspaketen 1 und 3 überstiegen die Ist-Kosten den geplanten Kostenansatz, dagegen wurden in den Arbeitspaketen AP 6 NEU, AP 7 NEU, AP 8 und AP 9 die Kosten nicht ausgeschöpft.

In Summe übersteigen die tatsächlichen Projektkosten den Planansatz um ca. 10.750 €, welche die SWRO als Eigenanteil übernehmen.

Tabelle 6.1: Mittelverwendung im Projekt PyRO

| Arbeitspakete | Kostenart | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | Ist-Gesamtkosten | Plan-Gesamtkosten |
|--------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|
| AP 1 | 0837 Personalkosten | 6.649 € | 8.163 € | 11.858 € | 42.605 € | 69.275 € | 30.780 € |
| AP 2 | 0837 Personalkosten | 0 € | 12.234 € | 807 € | 0 € | 13.041 € | |
| | 0813 Materialkosten | 10.489 € | 10.152 € | 0 € | 0 € | 20.641 € | |
| | 0823 Fremdleistungen | 2.064 € | 5.364 € | 0 € | 0 € | 7.428 € | |
| | 0838 Reisekosten | 0 € | 1.565 € | 0 € | 0 € | 1.565 € | |
| | Gesamt AP 2 | | | | | 42.675 € | 42.675 € |
| AP 3 | 0837 Personalkosten | 0 € | 30.163 € | 12.502 € | 20.047 € | 62.712 € | 49.965 € |
| AP 4 | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 2.028 € | 0 € | 2.028 € | 2.028 € |
| AP 5 | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € |
| AP 6 und AP 6 NEU | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 18.124 € | 2.603 € | 20.727 € | 26.912 € |
| AP 7 und AP 7 NEU | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 21.927 € | 18.535 € | 40.462 € | 52.862 € |
| AP 8 | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 5.956 € | 1.313 € | 7.269 € | 14.136 € |
| AP 9 | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € | 15.034 € |
| Summe | | 19.202 € | 67.641 € | 73.202 € | 85.103 € | 245.148 € | 234.392 € |
| Summe Kostenarten | | | | | | | |
| | 0837 Personalkosten | 6.649 € | 50.560 € | 73.202 € | 85.103 € | 215.514 € | 175.097 € |
| | 0813 Materialkosten | 10.489 € | 10.152 € | 0 € | 0 € | 20.641 € | 42.401 € |
| | 0823 Fremdleistungen | 2.064 € | 5.364 € | 0 € | 0 € | 7.428 € | 11.395 € |
| | 0838 Reisekosten | 0 € | 1.565 € | 0 € | 0 € | 1.565 € | 5.500 € |
| Summe | | 19.202 € | 67.641 € | 73.202 € | 85.103 € | 245.148 € | 234.393 € |

Tabelle 6.2: Zeitplanung im Projekt PyRO

| Arbeits- pakete | in | | | Arbeits- pakete | in | | | tatsächlicher | | | | | |
|--------------------|--------------------|------------|----------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----|----------------------|---------------|----------------|------------|----------------|-----------|
| | geplanter Zeitraum | Monaten | | | Anpassung gem. Änderungsantrag | Monaten | | Bearbeitungszeitraum | in Monaten | | | | |
| AP 1 | Sep. 10 | bis | Feb. 11 | 6 | AP 1 | Sep. 10 | bis | Jan. 13 | 29 | Sep. 10 | bis | Sep. 13 | 38 |
| AP 2 | Okt. 10 | bis | Mrz. 11 | 6 | AP 2 | keine Änderung | | | | Okt. 10 | bis | Feb. 11 | 5 |
| AP 3 | Sep. 10 | bis | Mai. 11 | 9 | AP 3 | Sep. 10 | bis | Feb. 13 | 30 | Sep. 10 | bis | Aug. 13 | 37 |
| AP 4 | Jun. 11 | bis | Mai. 12 | 12 | | Zusammenlegung mit AP 7 NEU | | | | | | | |
| AP 5 | Jul. 11 | bis | Sep. 11 | 3 | | Zusammenlegung mit AP 6 NEU | | | | | | | |
| AP 6 | Jun. 12 | bis | Aug. 12 | 3 | AP 6 NEU | Mai. 12 | bis | Feb. 13 | 10 | Jan. 12 | bis | Okt. 13 | 22 |
| AP 7 | Sep. 12 | bis | Nov. 12 | 3 | AP 7 NEU | Aug. 12 | bis | Feb. 13 | 7 | Dez. 11 | bis | Mrz. 13 | 16 |
| AP 8 | Sep. 12 | bis | Nov. 12 | 3 | AP 8 | Mai. 12 | bis | Jan. 13 | 9 | Jul. 12 | bis | Mrz. 13 | 9 |
| AP 9 | Dez. 12 | bis | Feb. 13 | 3 | AP 9 | Mrz. 13 | bis | Mai. 13 | 3 | Sep. 13 | bis | Nov. 13 | 3 |
| Summe | Sep. 10 | bis | Feb. 13 | 30 | | Sep. 10 | | Mai. 13 | 33 | Sep. 10 | bis | Nov. 13 | 40 |

7 Nutzen und Verwertung

Im Rahmen des Projektes konnten von den SWRO umfangreiche Erfahrungen über die Messung von Teer und insbesondere Benzol aufgebaut werden. Im Rahmen eines Messworkshops wurden diese Erfahrungen an Vertreter von Forschungseinrichtungen, Hochschulen und Entwicklern weitergegeben.

Das Projekt hat einen wesentlichen Beitrag zum Nachweis der Korrelationen zwischen Teer, Benzol und Methan geleistet. Insbesondere dieses Ergebnis ist weitgehend übertragbar auf andere Vergasungsverfahren. Damit können auch andere Entwickler auf die aufwändigen Teermessungen verzichten und stattdessen die Optimierung der Anlagen auf der Grundlage von Benzol- und Methanmessungen vorantreiben.

Die im Rahmen dieses Förderprojektes gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse haben wesentlich zur erfolgreichen Entwicklung des Rosenheimer Vergasungsverfahrens beigetragen. Die Verwertung der Ergebnisse erfolgt bei den SWRO unmittelbar durch den Bau, den eigenen Betrieb und die Vermarktung von Vergasungsverfahren welche hervorragende Gaswerte aufweisen (siehe Abbildung 7.1) und so mit hoher Effizienz und minimalen Schadstoffemissionen Energie aus Biomasse erzeugen.

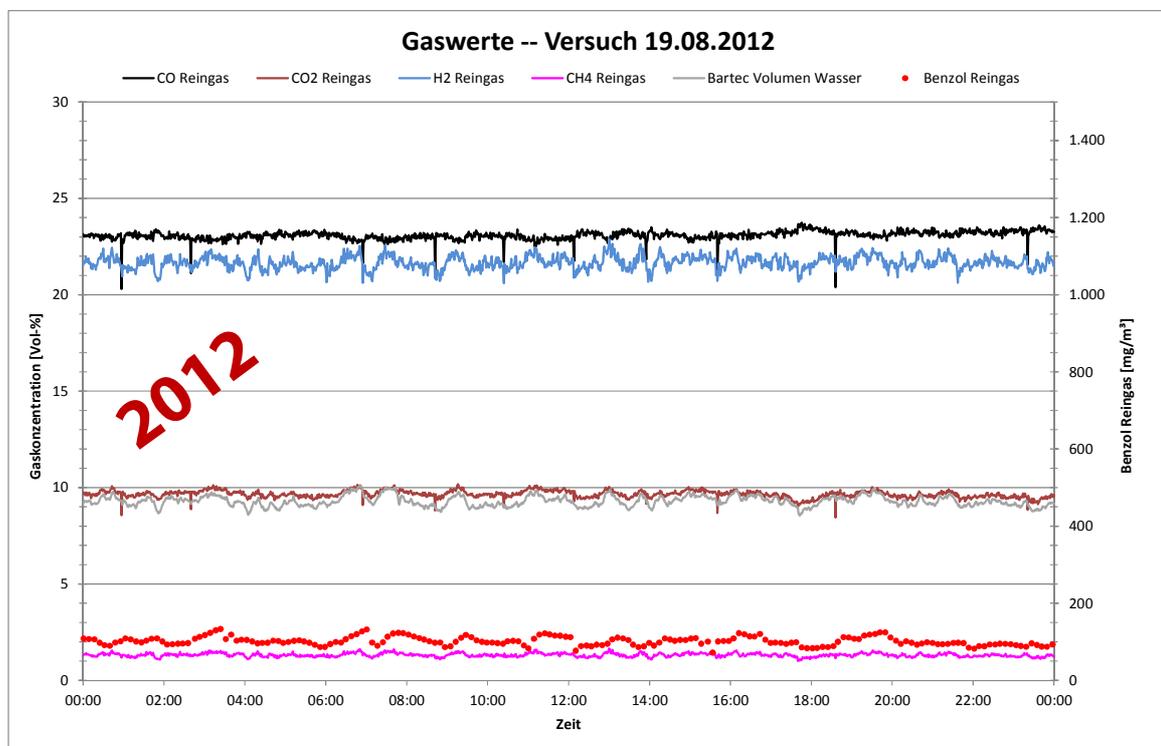


Abbildung 7.1: Zusammensetzung und Benzolgehalt des Produktgases aus der Biomasse-Vergaseranlage PGW 300 (beispielhafte Werte aus dem Jahre 2012)

Projektabschlussbericht PyRO

Die im Rahmen des Förderprojektes PyRO gewonnenen Resultate und Erkenntnisse, insbesondere jene aus den Versuchen an der Vergaseranlage PGW 300, sind auch in die Anmeldung des Gebrauchsmusters DE 20 2012 002 872 U1 und des sich in der Prüfungsphase befindlichen Europäischen Patentes EP 2 641 958 A1 eingeflossen.

8 Zusammenarbeit mit anderen Stellen und Fortschritte

Dritter

Unabhängig vom vorliegenden Projekt bestehen seit längerer Zeit sehr gute Kontakte zu zahlreichen Forschungseinrichtungen, sowie anderen Entwicklern. Im Rahmen des Projekts werden diese Kontakte zum offenen Erfahrungsaustausch und zur Überprüfung von Ergebnissen genutzt. Diese Netzwerke bleiben sicher auch erhalten und werden weiterhin von großem Nutzen für die Beteiligten sein.

An Fortschritten Dritter sind vor allem die Erfolge der Firmen Burkhardt, Spanner, Urbas und Xylogas zu nennen, die inzwischen mehrere 100 Anlagen erfolgreich bei Kunden in Betrieb haben.

9 Veröffentlichungen

Die wissenschaftlichen Erkenntnisse dieses Förderprojektes wurden durch Vorträge im Rahmen von Fachveranstaltungen oder durch die Veröffentlichung von Berichten dem interessierten Fachpublikum zur Verfügung gestellt.

Im Zuge folgender Veranstaltungen wurden Ergebnisse aus dem Projekt PyRO präsentiert:

- Vortrag „*Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Aufheizrate in der Pyrolyse auf die Bildung von Benzol und weiteren Teerverbindungen - PyRO*“ im Rahmen des 2. Statusseminars des BMU-Förderprogramms „*Energetische Biomassenutzung*“ in Berlin am 11/12.10.2010. Referent: Reinhold Egeler
- Messtechnikworkshop bei den Stadtwerken Rosenheim am 05.07.2011 mit über 30 Teilnehmern (darunter Vertreter verschiedener Hochschulen und Institute, Genehmigungsbehörden sowie Hersteller von Holzvergasungsanlagen)

Im Rahmen dieser Veranstaltung wurden verschiedener Messsysteme vorgestellt und praktische Workshops zu der Messung von Teer, Benzol, Permanent- und Abgasen durchgeführt.

Vorträge der Veranstaltung:

„*Grundlegende Normen und Verfahren*“

Referent: Reinhold Egeler

„*Prüfgase - Ein wichtiges Instrument zur Kalibrierung der Messtechnik*“

Referent: Franz Heigl

„*Stationäre kontinuierliche Permanentgasmessung an der Holzvergasung*“

Dr.-Ing. Holger Födisch, Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG

„*Mobile kontinuierliche Permanentgasmessung mit dem Visit03H Holzgasanalysator*“

Axel Kühnert, Messtechnik Eheim GmbH

„*Holzgasanalytik mit einem Online-GC/FID und einem GC/MS/FID am Beispiel von Benzol*“

Frank Trinkl, Perkin Elmer

„*Mobile Messung von Benzol mit einem Micro-GC der SLS Micro Technology GmbH*“

Reinhold Egeler

„Messung der emissionsrelevanten Abgaskomponenten an einem Holzgasmotor“

Sebastian Böttcher, ABB Automation GmbH

- Vortrag *„Experiences with measuring benzene“* im Rahmen der *19th European Biomass Conference* in Berlin am 07.11.2011. Referent: Veronika Schachinger
- Vortrag *„Vorteile der Vergasung durch Energieeffizienz und CO₂-Einsparung“* im Rahmen des 3. Statuskolloquium des BMU-Förderprogramms *„Energetische Biomassenutzung“* in Potsdam am 08.-09.11.2011. Referent: Reinhold Egeler
- Vortrag *„Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und Aufheizrate in der Pyrolyse auf die Bildung von Benzol und weiteren Teerverbindungen - PyRO“* im Rahmen der 5. Statuskonferenz des BMU-Förderprogramms *„Energetische Biomassenutzung“* in Leipzig am 14.11.2013. Referent: Reinhold Egeler

Quellen- und Literaturverzeichnis

- /1/ Antal, Michael Jerry; Grønli, Morten (2003): The Art, Science, and Technology of Charcoal Production †. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (8), S. 1619–1640.
- /2/ Bauknecht, M.; Lutze, H. (13. April): Multivalent einsetzbare Anlage zur thermische Behandlung von Ausgassubstanzen; Patent am 13. April. Veröffentlichungsnr: DE 196 14 689 A1.
- /3/ Bentzen, Dall Jens; Henriksen, Ulrik; Hummelsh, Reto (2003): Verfahren und System zur Zersetzung wasserhaltiger Brennstoffe oder anderer kohlenstoffhaltiger Materialien; Patent. Veröffentlichungsnr: DE 60120957T2 ; EP 1278813 B1 ; WO2001/068789.
- /4/ Bridgwater, Anthony; Gerhauser, Heiko; Effendi, Astrid (2007): Biomass Pyrolysis; Patent. Angemeldet durch Aston University am 06.08.2007.
- /5/ Briens, Cedric; Golden, Ronald; Berruti, Franco (2006): Apparatus and Process for the Pyrolysis of Agricultural Biomass; Patent. Angemeldet durch The University of Western Ontario am 07.06.2006.
- /6/ Eder, Franz (2008): Holzvergaser und Verfahren zur Verbrennung von Hackschnitzeln und/oder Pellets; Patent. Veröffentlichungsnr: AT009842U1.
- /7/ Engelfried, Tobias (2012): Versuchsplanung und Durchführung von Erstversuchen an einem Holzpyrolyseversuchsstand mit anschließender Auswertung, im Rahmen des BMU-Förderprojektes „PyRO“. HS Rosenheim, Rosenheim.
- /8/ Hebecker, Dietrich; Bendix, Dietmar; Harald, Martin (2003): Vorrichtung und Verfahren zur Energiegewinnung aus Bioenergieträgern und anderen organischen Stoffen; Patent. Angemeldet durch T&M Engineering GmbH. Veröffentlichungsnr: DE 102 24 018 A1.
- /9/ Henrich, Edmund; Dinjus, Eckhard; Meier, Dietrich (2002): Verfahren zur Pyrolyse und Vergasung von Biomasse; Patent. Angemeldet durch Forschungszentrum Karlsruhe GmbH am 12.10.2002.
- /10/ Hochreiter, Johann (2001): Vorrichtung zum Entgasen von organischen Substanzen; Patent. Angemeldet durch Hochreiter, Johann. Veröffentlichungsnr: DE 19932822 C2.
- /11/ Hölter, Heinz; Igelbüscher, Heinrich; Gresch, Heinrich; Dewert, Heribert (1983): Pyrolyseaktor mit statischem Reaktorkörper und rotierender, vorzugsweise schneckenartiger Materialförder- und -umwälzeinrichtung; Patent. Angemeldet durch Hölter, Heinz. Veröffentlichungsnr: DE 3126049 A1.

- /12/ Huber, Marcel Bernard (2008): Vergaser; Patent. Angemeldet durch MCI, Internationale Fachhochschulgesellschaft mbH, Innsbruck am 14.03.2008.
- /13/ Kiener, Karl (1979): Verfahren und Anlage zum Vergasen von stückigen Brennstoffen; Patent. Angemeldet durch Kiener, Karl am 05.07.1979. Veröffentlichungsnr: DE 29 27 240 A1.
- /14/ Koidl, F.R; Huber, M. B.; Kreutner, G.; Palatinus, A.; Giovannini, A. A. L.; Krueger, J. et al.: Impact Of The Pyrolysis Level On The Product Gas Composition And -Quality Of Multi-Staged Gasification Systems. MCI – University of Applied Science for Environmental-, Process- and Biotechnology Egger-Lienz Straße 120, Innsbruck, Austria SynCraft Engineering, Schwaz, Austria Austrian Bioenergy Centre, Graz, Austria. Graz;Schwaz.
- /15/ Linne, Susanne; Schultze, Karl-Michael; Kempe, Friedhelm (1998): Vorrichtung zur thermischen Behandlung, insbesondere Karbonisierung von biologischen Reststoffen; Patent. Angemeldet durch Kempe & John GmbH, Berlin. Veröffentlichungsnr: DE 196 45 367 A1.
- /16/ Michel-Kim, Herwig (1984): Reaktorvorrichtung zur Erzeugung von Generatorgas aus brennbaren Abfallprodukten; Patent am 10.09.1984. Veröffentlichungsnr: EP 0 136 255 B1.
- /17/ Morf, P. O. (2001): Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion. Dissertation. SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH, Zürich.
- /18/ Ostan, Raffaele; Chiesa, Franco; Zanaboni, Domenico (1981): Pyrolysis process of wood or more generically of substances containing organic carbonium; Patent. Angemeldet durch Ostan, Raffaele am 03.07.1981.
- /19/ Poxleitner, Josef (2011): Entwicklung eines Probenahmeverfahrens für Benzol im Produktgas einer Holzvergasungsanlage und Erstellung eines Validierungsplans. Diplomarbeit. Hochschule Weihenstephan, Triesdorf.
- /20/ Purdy, K.R; Campbell, M. (1990): Empirical Model of Slow Pyrolysis of Hardwood Chips. In: *Humana Press Inc.* 1990, 1990.
- /21/ Pütün, A.E.; Önal, E.; Uzun, B. B.; Özbay, N. (2007): Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue. In: *Industrial Crops and Products* 2007, 2007 (26), S. 307–314.
- /22/ Schachinger, Veronika (2009): Aufbau einer Probenahmeeinrichtung und Beprobung des Produktgases einer Biomassevergasungsanlage nach DIN CEN/TS 15439 sowie Analyse des Teer- und Partikelgehalts gravimetrisch und mit GC/MS. Diplomarbeit. Fachhochschule Weihenstephan, Triesdorf.
- /23/ Schmid, Karl (1982): Verfahren und Anlage zur Gewinnung von Generatorgas aus vorwiegend aufbereiteten nicht fossilen Abfallprodukten; Patent am 15.10.1982. Veröffentlichungsnr: DE 32 39 428 A1.

- /24/ Spindler, Herbert Prof. Dr.; Bauermeister, Ute Dr. (2001): Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines Brenngases aus Biomassen; Patent am 20.06.2001. Veröffentlichungsnr: EP 1 167 492 B1.
- /25/ Taylor, Rodney; McMahon, Lee; Way, Garth Philip Wilton (2010): Pyrolysis of Biomass; Patent. Angemeldet durch Energy Enviromental Limited am 14.04.2010.
- /26/ Wilkomirsky Fuica, Igor (2010): Equipment and process to produce biofuel from fast pyrolysis of biomass; Patent. Angemeldet durch Universidad de Concepcion am 20.04.2010.
- /27/ Yang, Haiping; Yan, R.; Hanping, C.; Dong Ho, L.; Zheng., C. (2007): Characteristics of hemi-cellulose, cellulose and lignin pyrolysis. In: *Fuel* 2007 (86), S. 1781–1788, zuletzt geprüft am 26.03.2010.

10 Anhang A: Erfolgskontrollbericht

1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Themenfeld 1: *Verbesserung und Weiterentwicklung der Rahmenbedingungen und Technologien zur effizienten Erschließung und Nutzung der biogenen Reststoffe*
[www.energetische-biomassenutzung.de]

Das Projekt hat zu wesentlichen neuen Erkenntnissen geführt, die eine Verbesserung und Weiterentwicklung der Technologie im Sinne des Themenfeldes 1 ermöglicht. Konkret arbeiten die Stadtwerke Rosenheim (SWRO) bereits an der Weiterentwicklung des Vergasers für den Einsatz biogener Reststoffe (siehe auch Nr. 3.4).

Themenfeld 3: *Entwicklung und Demonstration innovativer Bioenergietechnologien zur effizienten Bereitstellung von Strom und Wärme, insbesondere Biomasse-Vergasungstechnologien*
[www.energetische-biomassenutzung.de]

Durch das Forschungsprojekt PyRO ist in Verbindung mit der parallel verlaufenden eigenen Entwicklungsarbeit der SWRO ein Konzept für ein Vergasungsverfahren entstanden, das mit hoher Effizienz ein praktisch teerfreies Gas mit niedrigen Benzolgehalten erzeugen kann. Das Verfahren bildet damit die Grundlage für ein dauerbetriebsgeeignetes Vergasungskonzept zur effizienten Bereitstellung von Strom und Wärme.

2. Wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen

Die wesentlichen wissenschaftlich-technischen Ergebnisse aus der Kombination des Projektes PyRO, der Entwicklungsarbeit der SWRO sowie einem Messprogramm im Auftrag des Bayerischen Landwirtschaftsministeriums sind die Erkenntnisse über die Korrelationen zwischen Teer, Benzol und vermutlich auch Methan. Sie bilden die Grundlage für eine systematische Optimierung von Vergasungsanlagen, mit dem Ziel ein teerfreies Holzgas zu erzeugen.

Das wichtigste technische Ergebnis war die dauerhafte Erzeugung eines praktisch teerfreien Holzgases mit Benzolkonzentrationen um 100 mg/m^3 .

Als wesentliches Nebenergebnis haben die zahlreichen Versuche zur Messung von Benzol zu einem umfangreichen Wissen über die Benzolmessung an Holzvergasungsanlagen geführt. Durch die Forschungsarbeit stehen Erfahrungen über geeignete Geräte, über deren Betrieb und insbesondere auch über deren Kalibrierung zur Verfügung.

3. Fortschreibung des Verwertungsplans

3.1. Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom ZE oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u. a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten

Die SWRO haben über das neue Verfahrenskonzept ein Patent sowie ein Gebrauchsmuster zur Anmeldung gebracht. Das Gebrauchsmuster DE 20 2012 002 872 U1 wurde inzwischen erteilt, das Patent EP 2 641 958 A1 befindet sich derzeit noch im Prüfungsverfahren.

Aktuell sind erste Gespräche über die Vergabe von Lizenzen in Vorbereitung.

Die SWRO werden die Verfahren in jedem Fall für den eigenen Gebrauch nutzen, konkret befindet sich dazu ein erstes Projekt in der Planung.

3.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - z. B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien

Verwertung der Ergebnisse

Die SWRO beabsichtigt das entwickelte Vergasungsverfahren innerhalb der nächsten 12 bis 18 Monate um alle für einen Dauerbetrieb notwendigen Anlagenkomponenten zur Erzeugung von Strom und Wärme zu erweitern, als Produkt zu vertreiben und selbst einzusetzen.

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten sind derzeit allerdings sehr stark von der Entwicklung der Biomassepreise, der weiteren Förderung der Biomasse, insbesondere der biogenen Reststoffe sowie der Bewertung von Effizienz und Flexibilität von Erzeugungsanlagen abhängig.

Die politischen Entscheidungen in dieser Hinsicht, insbesondere in den nächsten Monaten, werden daher voraussichtlich den wirtschaftlichen Erfolg der SWRO mehr beeinflussen, als die technische Weiterentwicklung.

Funktionale Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen

Der Vorteil des Rosenheimer Verfahrens zur Biomassevergasung liegt in der Teerfreiheit des Produktgases. Durch die Teerfreiheit kann die Gasreinigung ausschließlich mit einem Staubfilter erfolgen. Eine weitergehende Reinigung, z. B. durch eine Gaswäsche, ist nicht erforderlich.

Nutzen für verschiedene Anwendergruppen

Die bisher vorliegenden Anfragen betreffen die Erzeugung von Wärme und Strom für unterschiedliche Verbraucher durch eine motorische Nutzung des Holzgases. Dies wird in Zukunft vermutlich auch der überwiegende Anwendungszweck sein. Es liegt jedoch auch eine Anfrage aus dem Bereich der keramischen Industrie vor, die eine unmittelbare Nutzung des Holzgases zur Wärmeerzeugung in einem Brennofen anstreben.

Umsetzungs- und Transferstrategien

Die SWRO wollen (wesentlich abhängig von den politischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen) das entwickelte Verfahren selbst betreiben, als Komplettanlage einschließlich Dienstleistungen an Kunden verkaufen und auch an Dritte Lizenzen vergeben.

3.3. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse, insbesondere die Erkenntnisse zur Benzolmessung sowie zu den Korrelationen von Teer, Benzol und Methan sind unabhängig von der Entwicklung in Rosenheim auf den Großteil heutiger Vergasungsanlagen übertragbar. Durch zahlreiche Vorträge wurden und werden sie dem interessierten Fachpublikum zur Kenntnis gebracht.

Im Rahmen des Projektes sind zahlreiche Kontakte zu anderen Forschungseinrichtungen entstanden, die auch immer wieder zum Erfahrungsaustausch genutzt werden.

3.4. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE-Ergebnisse

Eine wissenschaftliche und technische Weiterführung des Projekts erfolgt bereits durch die Projekte stROhgas, IbeKET und Holzgas-Plus. Während sich die Projekte stROhgas und IbeKET mit der Weiterentwicklung des vorhandenen Vergaserkonzepts für den Einsatz biogener Reststoffe beschäftigen, fließen in das Projekt Holzgas-Plus die Erfahrungen der SWRO bezüglich Benzolmesstechnik und Emissionsminderung durch Katalysatoren unmittelbar ein.

Aus technischer Sicht werden durch den Bau und die möglichst vollständige Dokumentation eines kleinen Vergasers mit einer elektrischen Leistung von ca. 20 kW_{el} die Voraussetzung für den Bau und die spätere Vermarktung eines kommerziellen Vergasers mit ca. 200 kW_{el} erarbeitet und so die Projektergebnisse in die Praxis umgesetzt.

4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Benzol- und Teermesstechnik

Aufgrund des nachgewiesenen Zusammenhangs zwischen Benzol und Teer wurde auf die Weiterentwicklung der Teermesstechnik verzichtet und der Fokus vielmehr auf die sichere und einfache Bestimmung der Benzolkonzentration als Leitsubstanz im Produkt- und Abgas gelegt.

Eine Anwendung der vereinfachten, nasschemischen Analyse für Benzol (nach DIN CEN/TS 15439) scheitert vermutlich aufgrund der Komplexität der im Vorfeld zu erfassenden Parameter, wie Gasfluss und zu erwartende Benzolkonzentration am Messpunkt, aus denen die optimale Probenahmedauer bestimmt werden müsste.

Die Analyse von Benzol durch Adsorption an und Desorption von einem festen Sorbens, z. B. XAD-2, nach DIN EN 14662-2 ist für kleine Konzentrationen vielversprechend. Aus Zeitgründen wurden hier jedoch noch keine abschließenden Optimierungen vorgenommen.

PyRO-Versuchsstand

Der vorgesehene kontinuierliche Betrieb der Pyrolyseschnecke war aufgrund der großen entstehenden Gasmenge in Verbindung mit extrem hoher Teerbildung nur sehr kurz möglich und wurde aus Sicherheitsgründen nicht wiederholt.

Beim Einsatz kleinerer Mengen an Hackschnitzeln (fünf Kilogramm beim 2. Versuch und ein Kilogramm bei den Versuchen vier und fünf) sind immer noch erhebliche Mengen an Teer entstanden, die das Leitungssystem für Gas- und Teerprobenahme und die Abgasführung sehr schnell zusetzten. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass sich die Hackschnitzel über einen breiten Bereich verteilen und somit nicht einem eindeutigen Temperaturbereich zugeordnet werden können. Dadurch können die gesammelten Ergebnisse nur schwer interpretiert werden.

Ein wesentliches Problem der Pyrolyseversuche bestand in der Erfassung der für eine Bilanzierung notwendigen Parameter. Vor allem die Bestimmung der in der Anlage verbliebenen Reststoffe Holzkohle und Teer war nur bedingt möglich.

Analyse von Ethan, Ethen, Ethin und Propan

Im Zuge der Messungen an den Vergasungsanlagen der SWRO sollten auch die Konzentrationen von Ethan, Ethen, Ethin und Propan bestimmt werden. Dazu wurden mit einem eigens dafür beschafften Prüfgas Messungen am Online-GC-System durchgeführt. Zwar konnten die entsprechenden Stoffe mit diesem Gerät detektiert werden, eine Auftrennung in die Einzelsubstanzen und vor allem eine zeitliche Trennung vom Methanpeak war jedoch mit der verfügbaren Trennsäule nicht möglich.

Heterogene Nachreaktionen

Mit dem verfügbaren Versuchsaufbau waren entsprechende Untersuchungen nicht möglich.

Untersuchungen von Pyrolysekoks

Diese Untersuchungen wurden nicht durchgeführt. Die Probenahme wäre nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand möglich gewesen. Ähnlich wie bei den heterogenen Nachreaktionen stand der notwendige Aufwand für die Untersuchungen in keinem angemessenen Verhältnis zum erwarteten Erkenntnisgewinn.

Einfluss von Prozesstemperaturen auf Teer- und Benzolkonzentrationen

Die Untersuchungen haben (bisher) nur zu widersprüchlichen Ergebnissen geführt. Ein Problem der Auswertungen war und ist, dass die vorhandenen Temperaturmessstellen keine über den Reaktorquerschnitt repräsentativen Temperaturen anzeigen. Die Temperatureinflüsse werden dadurch immer von anderen Parametern überlagert.

5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

- Besichtigung des aktuellen Vergasers in Rosenheim
- Präsentationen auf Messen (Renexpo, IFAT, Ligna u.a.)
- Weitere Mitarbeit am BMU-Förderprogramm „Energetische Biomassenutzung“
- Weitere Förderprojekte IbeKET, stROhgas (Aufbau von zwei 20 kW_{el}-Vergasungsanlagen)
- Aufbau einer 200 kW_{el} Vergasungsanlage (gefördert vom bayerischen Wirtschaftsministerium)
- Weiterer Austausch mit den bereits gewonnenen Projektpartnern und Kontakten

6. Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung

Tabelle zeigt die Mittelverwendung des Projektes PyRO, aufgetragen auf die Projektlaufzeit und die Kostenarten je Arbeitspaket.

Tabelle 1: Mittelverwendung Projekt PyRO

| Arbeitspakete | Kostenart | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | Ist-Gesamtkosten | Plan-Gesamtkosten |
|--------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|
| AP 1 | 0837 Personalkosten | 6.649 € | 8.163 € | 11.858 € | 42.605 € | 69.275 € | 30.780 € |
| AP 2 | 0837 Personalkosten | 0 € | 12.234 € | 807 € | 0 € | 13.041 € | |
| | 0813 Materialkosten | 10.489 € | 10.152 € | 0 € | 0 € | 20.641 € | |
| | 0823 Fremdleistungen | 2.064 € | 5.364 € | 0 € | 0 € | 7.428 € | |
| | 0838 Reisekosten | 0 € | 1.565 € | 0 € | 0 € | 1.565 € | |
| | Gesamt AP 2 | | | | | 42.675 € | 42.675 € |
| AP 3 | 0837 Personalkosten | 0 € | 30.163 € | 12.502 € | 20.047 € | 62.712 € | 49.965 € |
| AP 4 | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 2.028 € | 0 € | 2.028 € | 2.028 € |
| AP 5 | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € |
| AP 6 und AP 6 NEU | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 18.124 € | 2.603 € | 20.727 € | 26.912 € |
| AP 7 und AP 7 NEU | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 21.927 € | 18.535 € | 40.462 € | 52.862 € |
| AP 8 | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 5.956 € | 1.313 € | 7.269 € | 14.136 € |
| AP 9 | 0837 Personalkosten | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € | 0 € | 15.034 € |
| Summe | | 19.202 € | 67.641 € | 73.202 € | 85.103 € | 245.148 € | 234.392 € |
| Summe Kostenarten | | | | | | | |
| | 0837 Personalkosten | 6.649 € | 50.560 € | 73.202 € | 85.103 € | 215.514 € | 175.097 € |
| | 0813 Materialkosten | 10.489 € | 10.152 € | 0 € | 0 € | 20.641 € | 42.401 € |
| | 0823 Fremdleistungen | 2.064 € | 5.364 € | 0 € | 0 € | 7.428 € | 11.395 € |
| | 0838 Reisekosten | 0 € | 1.565 € | 0 € | 0 € | 1.565 € | 5.500 € |
| Summe | | 19.202 € | 67.641 € | 73.202 € | 85.103 € | 245.148 € | 234.393 € |

In den Arbeitspaketen 1 und 3 überstiegen die Istkosten den geplanten Kostenansatz, dagegen wurden in den Arbeitspaketen AP 6 NEU, AP 7 NEU und AP 8 die Kosten nicht gänzlich ausgeschöpft. AP 9 wurde komplett nach dem Projektende bearbeitet, so dass dort keine Stunden abgerechnet werden.

Diese Kostenverschiebung innerhalb der Arbeitspakete betrifft lediglich die Kostenart 0837 – Personalkosten. In Summe übersteigen die tatsächlichen Projektkosten den Planansatz um ca. 10.750 €, welche die Stadtwerke Rosenheim als Eigenanteil übernehmen. Zur Abrechnung kommen die bewilligten Projektkosten in Höhe von 234.393 € bzw. die bewilligten Bundesmittel von 117.196 €.

Tabelle zeigt die Zeitplanung des Projekts PyRO, die zeitlichen Anpassungen gemäß Änderungsantrag und die tatsächlichen Bearbeitungszeiträume.

Tabelle 2: Zeitplanung Projekt PyRO

| Arbeitspakete | geplanter Zeitraum | | | in Monaten | Arbeitspakete | Anpassung gem. Änderungsantrag | | | in Monaten | tatsächlicher Bearbeitungszeitraum | | | in Monaten |
|---------------|--------------------|------------|----------------|------------|---------------|--------------------------------|-----|----------------|------------|------------------------------------|------------|----------------|------------|
| | | bis | | | | | bis | | | | | bis | |
| AP 1 | Sep. 10 | bis | Feb. 11 | 6 | AP 1 | Sep. 10 | bis | Jan. 13 | 29 | Sep. 10 | bis | Sep. 13 | 38 |
| AP 2 | Okt. 10 | bis | Mrz. 11 | 6 | AP 2 | keine Änderung | | | | Okt. 10 | bis | Feb. 11 | 5 |
| AP 3 | Sep. 10 | bis | Mai. 11 | 9 | AP 3 | Sep. 10 | bis | Feb. 13 | 30 | Sep. 10 | bis | Aug. 13 | 37 |
| AP 4 | Jun. 11 | bis | Mai. 12 | 12 | | Zusammenlegung mit AP 7 NEU | | | | | | | |
| AP 5 | Jul. 11 | bis | Sep. 11 | 3 | | Zusammenlegung mit AP 6 NEU | | | | | | | |
| AP 6 | Jun. 12 | bis | Aug. 12 | 3 | AP 6 NEU | Mai. 12 | bis | Feb. 13 | 10 | Jan. 12 | bis | Okt. 13 | 22 |
| AP 7 | Sep. 12 | bis | Nov. 12 | 3 | AP 7 NEU | Aug. 12 | bis | Feb. 13 | 7 | Dez. 11 | bis | Mrz. 13 | 16 |
| AP 8 | Sep. 12 | bis | Nov. 12 | 3 | AP 8 | Mai. 12 | bis | Jan. 13 | 9 | Jul. 12 | bis | Mrz. 13 | 9 |
| AP 9 | Dez. 12 | bis | Feb. 13 | 3 | AP 9 | Mrz. 13 | bis | Mai. 13 | 3 | Sep. 13 | bis | Nov. 13 | 3 |
| Summe | Sep. 10 | bis | Feb. 13 | 30 | | Sep. 10 | | Mai. 13 | 33 | Sep. 10 | bis | Nov. 13 | 40 |

Zu erkennen ist, dass die beantragten Zeiträume aufgrund verschiedenster Gründe über den ursprünglichen Ansätzen liegen. Vor allem der zeitliche Mehraufwand für eine qualitativ angemessene Bearbeitung der Literatur- und Patentrecherche wurde unterschätzt. So wurde das Arbeitspaket von den SWRO bis September 2013 bearbeitet. Nahezu gleiches gilt für das AP 3 mit einer tatsächlichen Bearbeitungsdauer bis August 2013.

Auch die Auswertungen der zahlreichen Messungen, beispielsweise zu Temperaturabhängigkeiten, Gasqualitäten und Korrelationen konnten im Grunde erst kurz vor offiziellem Projektende oder bis in den Oktober 2013 durchgeführt werden. Der tatsächliche Mehraufwand für die SWRO liegt daher deutlich über den oben genannten 10.750 €.