

# Experimentelle Untersuchung von Lösungsmitteln für die Abscheidung von Teeren aus Synthesegas

Autor:

Fedor Schuster

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung  
der Studienrichtung Maschinenbau an der Technischen Universität Graz über das Institut für  
Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer:

Dipl.-Ing.Dr.techn. Andreas Schweiger

Beurteiler:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer

Institut für Wärmetechnik  
Technische Universität Graz



In Kooperation mit der Firma Agnion  
Highterm Research GmbH



Graz am 10.09.2012

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

---

## Kurzfassung

**Stichwörter:** Absorption, Gaswäsche, Lösungsmittel, Teerabscheidung, Biomassevergasung

Bei der allothermen Vergasung von biogenen Stoffen entsteht ein mit Teer verunreinigtes Produktgas. Für eine gasmotorische Nutzung wird dieses Synthesegas in einer Absorptionswäsche von den Teerverbindungen gereinigt und gekühlt. Als Stand der Technik wird für die Gaswäsche Rapsmethylester (RME) als Waschmittel eingesetzt, der als „Betriebsstoff“ durch die fortlaufende Teerbeladung verbraucht wird.

In dieser Arbeit wurden alternative Lösungsmittel auf ihre Beladungsfähigkeit mit Teer und ihr Emulsionsverhalten mit dem auskondensierenden Wassergehalt des Produktgases untersucht.

Nach einem definierten Anforderungsprofil wurden 7 verschiedene Lösungsmittel ausgewählt, welche in einer Voruntersuchung im Labor mit einzelnen Teerverbindungen synthetisch beladen und auf ihre Lösungsfähigkeiten hin getestet wurden.

An einem Wäscherprüfstand, welcher im Zuge dieser Arbeit aufgebaut wurde, konnten alle 7 Lösungsmittel mit dem Produktgas eines allothermen Wasserdampfvergasers in einem Langzeitversuch von je ca. 120 h auf Betriebsstabilität und Beladungsfähigkeit hin untersucht werden. Dabei wurde das eintretende Synthesegas von einer Temperatur von 350°C auf eine Austrittstemperatur von 65°C gekühlt wobei das auskondensierte Wasser in einem Absetzbecken bei 50°C vom Solvent getrennt und kontinuierlich ausgeschleust wurde.

Während der Versuchsdauer wurden in regelmäßigen Abständen Gasproben des ein- und austretenden Gasstroms sowie Proben des Lösungsmittels und des Kondensatwassers für die Bestimmung des Beladungsverlaufs entnommen.

Aus den Beobachtungen der Versuchsverläufe konnte gezeigt werden, dass sich die Lösungsmittel Shellsol T, Fragoltherm® Q32N und Rapsöl aufgrund des hohen Dampfdrucks bzw. des schlechten Emulsionsverhaltens für die Absorptionswäsche nicht eignen.

Die Ergebnisse der Solventanalysen zeigten für RME die höchste Beladungsfähigkeit mit 166 g<sub>Teer</sub>/L. Im Vergleich dazu erreichten die getesteten Lösungsmittel (Solvent D 120, Rapsöl, Heizöl Leicht, Dioctyladipat (DOA), Fragoltherm® Q32A) deutlich geringere Werte, wobei DOA mit 122 g<sub>Teer</sub>/L die höchste Beladung der alternativen Lösungsmittel erreichte.

Ein Vergleich der spezifischen Kosten zeigte, dass Heizöl Leicht aus ökonomischer Sicht zu RME konkurrenzfähig ist.

---

## Abstract

**Keywords:** absorption, gas scrubbing, solvents, tar removal, biomass gasification

The allothermal gasification of biogenic materials generates a producer gas that is contaminated with tar. For the use in a gas motor, this synthesis gas is purified from the tar compounds and cooled in one procedural step in an absorptive scrubber. As state-of-the-art, rapeseed methyl ester (RME) is used as detergent, which is continuously consumed.

In this thesis, alternative solvents were investigated with regard to their loading capacity for tar and their emulsion behavior with the condensed water content of the producer gas.

7 different solvents were selected by a defined requirements profile, which, in a preliminary laboratorial investigation, were loaded with synthetic tar compounds to test their solvating capacity.

A small scale gas scrubber was designed and built up to examine the operational stability and loading capacity of each solvent in long term test of about 120 h per item.

The incoming synthesis gas was cooled down from 350 °C to an exit temperature of 65 °C whereby the condensed water was separated from the solvent and continuously discharged in a settling tank at a temperature of 50 °C.

During the experimental period, samples of the entering- and exiting gas stream as well as samples of the solvent and the condensate water were periodically taken for the determination of the loading curves.

The observations of the experiments showed that the investigated solvents Shellsol T, Fragoltherm® Q32N and rapeseed oil are not suitable as detergents in a wet gas scrubber due to the high vapor pressure and the poor emulsion behavior respectively.

The results of the solvent analysis showed the highest loading capacity of 166 g<sub>Tar</sub>/L for RME. By comparison, the tested solvents (Solvent D 120, rapeseed oil, fuel oil (light), Dioctyladipate (DOA), Fragoltherm® Q32A) reached much lower values, wherein DOA reached the highest loading with 122 g<sub>Tar</sub>/L.

From an economic point of view, a comparison of the specific costs showed that fuel oil (light) is competitive to RME.

---

## Vorwort

Diese Diplomarbeit entstand am Institut für Wärmetechnik der TU Graz in Kooperation mit der Firma Agnion Highterm Research GmbH im Zeitraum vom November 2011 bis August 2012.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Schweiger für die außergewöhnlich tolle Betreuung und ohne ihn diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Danke für die lehrreiche und spannende Zeit.

Von Seiten des IWT möchte ich mich herzlich bei Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer für die Beurteilung dieser Arbeit bedanken und für die Möglichkeit diese experimentelle Arbeit am Institut realisieren zu können.

Außerdem möchte ich mich herzlich beim Team der Werkstatt für die großzügige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bedanken.

Ich möchte diese Arbeit meiner lieben Mama Corinna und meinem schon verstorbenen Papa Klaus widmen. Ich danke euch für die ganze Wärme und Liebe die ihr mir in meinem Leben gegeben habt.

Ich möchte mich auch herzlich beim ganzen Team der AGNION Highterm Research bedanken. Für die vielen konstruktiven und spannenden Diskussionen und vor allem für den ganzen Spaß den wir miteinander hatten.

Ich möchte mich auch bei meiner ganzen Familie und Freunden bedanken die mich im Laufe meines Studiums und meines Lebens begleitet und unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt meiner geliebten Freundin Judith für die große Unterstützung und einfach dafür, dass du da bist.

Fedor Schuster

Graz, August 2012

---

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Aufgabenstellung .....	3
2. Theoretischer Hintergrund .....	5
2.1. Gasentstehung bei der Biomassevergasung .....	5
2.1.1. Thermochemische Umwandlung der Vergasung .....	5
2.1.2. Phase 1: Aufheizung und Trocknung.....	5
2.1.3. Phase 2: Pyrolytische Zersetzung, Teerentstehung .....	6
2.1.4. Phase 3: Vergasung.....	10
2.1.5. Produktgaseigenschaften.....	13
2.2. Gasreinigung.....	15
2.2.1. Stand der Technik .....	16
2.2.2. Absorptionswäsche .....	19
2.2.3. Stoffdurchgang bei der Absorption .....	20
2.2.4. Absorptionsmittel.....	23
2.2.5. Bauformen von Absorbern.....	24
2.3. Analysemethoden .....	33
2.3.1. Nasschemische Probenahme.....	34
2.3.2. SPA-Probenahme .....	35
2.3.3. Vergleich der Probenahmetechniken.....	37
3. Versuchsvorbereitung.....	38
3.1. Simulation Absorptionsprozess .....	38
3.2. Flutpunktberechnung.....	40
3.3. Lösungsmittelauswahl .....	43
3.4. Löslichkeitsversuche im Labor .....	45
3.4.1. Versuchsdurchführung .....	45
3.4.2. Versuchsergebnisse.....	46
4. Versuchsaufbau.....	48
4.1. Allothermer Wirbelschichtvergaser .....	49
4.2. Absorptionswäscher.....	50
4.2.1. Rohrleitungs- und Instrumentierungs Schema (R&I).....	51

---

4.2.2.	Einzelkomponenten.....	55
4.2.3.	Messinstrumente.....	60
4.3.	Fackel.....	62
5.	Versuchsdurchführung.....	63
5.1.	Anlagenbetrieb - Allothermer Wirbelschichtvergaser.....	63
5.1.1.	Inbetriebnahme.....	63
5.2.	Anlagenbetrieb - Absorptionswäscher.....	64
5.2.1.	Festlegung der Versuchsparameter.....	64
5.2.2.	Inbetriebnahme.....	66
5.2.3.	Datensicherung.....	67
5.2.4.	Probenahmen.....	68
6.	Auswertung der Versuchsergebnisse.....	70
6.1.	Allgemeine Anmerkungen.....	70
6.2.	Versuch 01 – RME.....	71
6.2.1.	Versuchsverlauf.....	72
6.2.2.	Versuchsergebnisse.....	74
6.3.	Versuch 02 – Shellsol T.....	76
6.3.1.	Versuchsverlauf.....	77
6.3.2.	Versuchsergebnisse.....	78
6.4.	Versuch 03 – Solvent D 120.....	79
6.4.1.	Versuchsverlauf.....	79
6.4.2.	Versuchsergebnisse.....	81
6.5.	Versuch 04 – Fragoltherm® Q-32-N.....	83
6.5.1.	Versuchsverlauf.....	84
6.6.	Versuch 05 – Rapsöl.....	86
6.6.1.	Versuchsverlauf.....	86
6.6.2.	Versuchsergebnisse.....	89
6.7.	Versuch 06 – Heizöl Leicht.....	91
6.7.1.	Versuchsverlauf.....	91
6.7.2.	Versuchsergebnisse.....	94
6.8.	Versuch 07 - Dioctyladipat.....	95
6.8.1.	Versuchsverlauf.....	96

---

6.8.2.	Versuchsergebnisse.....	98
6.9.	Versuch 08 – Fragoltherm® Q-32-A.....	100
6.9.1.	Versuchsverlauf .....	101
6.9.2.	Versuchsergebnisse.....	102
6.10.	Vergleichende Betrachtungen.....	104
6.10.1.	Emulsionsverhalten .....	104
6.10.2.	Beladungsfähigkeit .....	106
6.10.3.	Wirtschaftliche Betrachtungen .....	108
7.	Zusammenfassung und Ausblick .....	110
8.	Literaturverzeichnis.....	113
9.	Anhang .....	119
9.1.	Umrechnungstabelle Grenzbeladung für Laborversuche.....	119
9.2.	Berechnung Dampfverlust Shellsol T .....	120
9.3.	Messstellenliste.....	122
9.4.	Beispiel Temperaturverlauf.....	124



## Abkürzungsverzeichnis

AC <sup>2</sup> T	Austrian Competence Centre for Tribology
BIGCC	Biomass Integrated Gasification Combined Cycle
Bh	Betriebsstunden
BTX	Aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol
DOA	Diocyladipat
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
FID	Flamm-Ionisations-Detektor
GC	Gaschromatographie
GuD	Gas- und Dampf
IBN	Inbetriebnahme
IWT	Institut für Wärmetechnik
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
RME	Rapsmethylester
SPA	Solid Phase Adsorption
UNFCC	United Nations Framework Convention on Climate Change

## Formelzeichen

$\dot{V}$	Volumenstrom [m <sup>3</sup> /s]
$\dot{m}$	Massenstrom [kg/s]
$\dot{n}$	Spezifischer Stoffmengenstrom [mol/m <sup>2</sup> .s]
A	Fläche [m <sup>2</sup> ]
A,B,C	Antoine Parameter [kPa, °C]
c	Molkonzentration [mol/m <sup>3</sup> ]
H	Henry-Konstante [mol/m <sup>3</sup> .Pa]
M	Molare Masse [kg/kmol]
p	Druck [bar]
p <sub>i</sub>	Partialdruck der Komponente i [bar]
p <sub>i,s</sub>	Dampfdruck der Komponente i [bar]
R	Universelle Gaskonstante [J/mol.K]
Re	Reynoldszahl [-]
Sc	Schmidtzahl [-]
Sh	Sherwoodzahl [-]
u <sub>L</sub>	Flüssigkeitsbelastung [m/s]

---

$u_V$	Gasbelastung [m/s]
$u_{V,Fl}$	Gasbelastung am Flutpunkt [m/s]
$V$	Volumen [m <sup>3</sup> ]
$x$	Molanteil (Flüssigphase) [mol/mol], Arithmetischer Mittelwert
$y$	Molanteil (Gasphase) [mol/mol]
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .s]
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]
$\Lambda_0$	Phasendurchsatzverhältnis [-]
$\rho$	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Standardabweichung
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient [-]

### Chemische Formeln

$O_2$	Sauerstoff
$C$	Kohlenstoff
$CH_4$	Methan
$CO_2$	Kohlenstoffdioxid
$H_2$	Wasserstoff

### Tiefgestellte Indizes

el	Elektrisch
G	Gasförmig
ges	Gesamt
i	Komponente i
L	Flüssig
th	Thermisch

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Leistungen und Wirkungsgrade verschiedener Arbeitsmaschinen .....	2
Abbildung 1.2: Anlagenschema Heat-pipe Reformer der Fa. Agnion Technologies .....	3
Abbildung 1.3: Anlagenschema Laborvergaser mit Gaswäscher am IWT .....	4
Abbildung 2.1: Zersetzungskurve der Holzbestandteile bei Pyrolyse .....	7
Abbildung 2.2: Entstehungspfade der Teerverbindungen .....	8
Abbildung 2.3: Teergehalt Produktgas aus Laborvergaser IWT .....	10
Abbildung 2.4: Gleichgewichtskurven, links: Boudouard-Reaktion, mitte: heterogene Wassergas-Reaktion, rechts: Methanreaktion .....	12
Abbildung 2.5: Heizwertkurve für verschieden Produktgase .....	14
Abbildung 2.6: Vergleich berechnetes und experimentell gemessenes chemisches Gleichgewicht .....	15
Abbildung 2.7: Begriffserklärung Absorption .....	20
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile an einer Phasengrenze für die Zweifilmtheorie .....	22
Abbildung 2.9: Sprühabsorber .....	26
Abbildung 2.10: Bauformen Venturiwäscher .....	27
Abbildung 2.11: Aufbau eines Rotationswäschers .....	28
Abbildung 2.12: Blasensäule .....	29
Abbildung 2.13: Aufbau einer Bodenkolonne .....	30
Abbildung 2.14: Aufbau einer Packungskolonne .....	31
Abbildung 2.15: Beispielhafte Auswahl unterschiedlicher Füllkörper. ....	32
Abbildung 2.16: Beispiel für strukturierte Packung .....	32
Abbildung 2.17: Modularer Aufbau der nasschemischen Probenahme nach .....	34
Abbildung 2.18: Probennahmeverrichtung für SPA-Methode .....	36
Abbildung 2.19: Vergleich der Durchschnittswerte der Hauptteerkomponenten von Synthesegas für die SPA-Methode und die nasschemische Probenahme .....	37
Abbildung 3.1: Simulationsfließbild Wäscheranlage .....	39
Abbildung 3.2: Flutpunktberechnung mit der Software SULCOL <sup>®</sup> .....	42
Abbildung 3.3: Versuchsaufbau Löslichkeitsversuche .....	46
Abbildung 3.4: Beladung von Rapsöl mit – links: Naphthalin, mitte: Fluoranthen, rechts: Versuchsende, alle Komponenten in Lösung.....	47

---

Abbildung 4.1: Versuchsstandaufbau am IWT .....	48
Abbildung 4.2: Foto und 3D-CAD-Bild des allothermer Wirbelschichtreaktors .....	49
Abbildung 4.3: Foto und 3D-CAD-Bild der Absorptionswäscheranlage .....	51
Abbildung 4.4: Gasweg durch den Wäscher .....	52
Abbildung 4.5: Lösungsmittelweg im Wäscher .....	53
Abbildung 4.6: R&I des Laborwäschers .....	54
Abbildung 4.7: Foto und 3D-CAD-Zeichnung der Kolonne .....	55
Abbildung 4.8: Schnitt durch 3D-CAD-Zeichnung des Absetzbeckens .....	56
Abbildung 4.9: Foto und 3D-CAD-Bild des Absetzbeckens .....	57
Abbildung 4.10: links: Kondensatabscheider während Versuch, rechts: beide Waschflaschen vor Versuch .....	58
Abbildung 4.11: Visualisierung der Anlagensteuerung .....	59
Abbildung 4.12: Thermoelement Typ K .....	60
Abbildung 4.13: links: Relativdrucksensor, rechts: Differenzdrucksensor .....	61
Abbildung 4.14: Foto der Fackel .....	62
Abbildung 5.1: Webcam-Aufnahmen zu unterschiedlichen Versuchszeitpunkten .....	67
Abbildung 5.2: Probenspritze mit Adsorbenspatrone und Kanüle und SPA- Probenahmestelle in Gasaustrittsleitung nach Wäscher .....	68
Abbildung 6.1: Mittelwertbildung des Gesamtteergehaltes der Probenahmen aus Langzeitversuchen am Vergaser .....	71
Abbildung 6.2: Versuch 01 - Absetzbecken nach 3 Bh .....	72
Abbildung 6.3: Versuch 01 – Absetzbecken nach Versuchsende .....	73
Abbildung 6.4: Versuch 01 – Gesamtteergehalt Produktgas .....	75
Abbildung 6.5: Versuch 01 – Teergehalt Solvent (fiktiver zeitlicher Verlauf) .....	75
Abbildung 6.6: Versuch 01 - Kondensatwasserproben .....	76
Abbildung 6.7: Versuch 02- Absetzbecken nach Befüllung .....	77
Abbildung 6.8: Versuch 02 – Absetzbecken nach 4 Bh .....	77
Abbildung 6.9: Versuch 02 – Ausgetragenes Solvent in der 2. Waschflasche .....	78
Abbildung 6.10: Versuch 03 – Absetzbecken nach 3 Bh .....	80
Abbildung 6.11: Versuch 03 – Absetzbecken nach 114 Bh (Versuchsende) .....	80
Abbildung 6.12: Versuch 03 – Gesamtteergehalt Produktgas .....	82
Abbildung 6.13: Versuch 03 – Teergehalt Solvent .....	82
Abbildung 6.14: Versuch 03 - Kondensatwasserproben .....	83

---

Abbildung 6.15: Versuch 04 – Absetzbecken nach 15,5 Bh.....	84
Abbildung 6.16: Versuch 04 – Absetzbecken nach Fluten der Anlage nach 21 Bh.....	85
Abbildung 6.17: Versuch 04 – Kondensatwasserentnahme Absetzbecken mit aufschwimmender Emulsionsschicht.....	85
Abbildung 6.18: Versuch 05 – Absetzbecken nach 2 B.Std.....	86
Abbildung 6.19: Versuch 05 – Absetzbecken nach 35 Bh.....	87
Abbildung 6.20: Versuch 05 – „Schauglas“, links: nach 26 Bh, rechts: nach 50 Bh.....	87
Abbildung 6.21: Versuch 05 – Absetzbecken nach Versuchsende nach 91,5 B.Std.....	88
Abbildung 6.22: Versuch 05 - Kondensatwasserproben.....	88
Abbildung 6.23: Versuch 05 – Gesamtteergehalt Produktgas.....	89
Abbildung 6.24: Versuch 05 – Teergehalt Solvent.....	90
Abbildung 6.25: Versuch 05 – Bilanzierung Teeraufnahme/Teerabgabe.....	91
Abbildung 6.26: Versuch 06 – links: Absetzbecken bei Umwälzbeginn Pumpe, rechts: Absetzbecken zu Versuchsbeginn.....	92
Abbildung 6.27: Versuch 06 – Trichterabscheider der Waschflaschen: links: nach 46 Bh, rechts: nach ca. 50 Bh mit RME-Vorlage.....	93
Abbildung 6.28: Versuch 06 – Absetzbecken nach 75 Bh.....	93
Abbildung 6.29: Versuch 06 – Teergehalt Solvent.....	94
Abbildung 6.30: Versuch 06 – Gesamtteergehalt Produktgas.....	95
Abbildung 6.31: Versuch 07 – Absetzbecken nach 39,5 Bh.....	96
Abbildung 6.32: Versuch 07 – Absetzbecken nach Versuchsende nach 123 Bh.....	97
Abbildung 6.33: Versuch 07 - Kondensatwasserproben.....	97
Abbildung 6.34: Versuch 07 – Gesamtteergehalt Produktgas.....	98
Abbildung 6.35: Versuch 07 – Teergehalt Solvent.....	99
Abbildung 6.36: Versuch 07 – Bilanzierung Teeraufnahme/Teerabgabe.....	100
Abbildung 6.37: Versuch 08 – Absetzbecken: links: nach 6 Bh, rechts: nach 24 B.Std.....	101
Abbildung 6.38: Versuch 08 – Absetzbecken nach 100 Bh.....	102
Abbildung 6.39: Versuch 08 - Kondensatwasserproben.....	102
Abbildung 6.40: Versuch 08 – Gesamtteergehalt Produktgas.....	103
Abbildung 6.41: Versuch 08 – Teergehalt Solvent.....	104
Abbildung 6.42: Vergleich der Beladungskurven der Lösungsmittel.....	107
Abbildung 9.1: Dampfdruckkurve Shellsol T.....	120

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: ECN – Teerklassen nach Bergmann et al. ....	9
Tabelle 2.2: Gaszusammensetzung und Heizwerte des Produktgases für verschiedene Vergasungsmittel .....	13
Tabelle 2.3: Physikalische Gasaufbereitungsverfahren mit Vor- und Nachteilen .....	19
Tabelle 2.4: Einteilung Absorber nach Art der Einbauten .....	25
Tabelle 3.1: Gewählte Lösungsmittel für die Versuchsreihe .....	44
Tabelle 3.2: Nach Massenbeladung gereichte Aromatenverbindungen für Löslichkeitsversuche .....	45
Tabelle 4.1: Sicherheitsgrenzwerte Anlage.....	60
Tabelle 5.1: Betriebsparameter allothermer Wirbelschichtvergaser .....	63
Tabelle 6.1: Kostenvergleich Cent pro gebundenem Gramm Teer .....	109

# 1. Einleitung

Aktuell decken die Industriestaaten genauso wie die gesamte restliche Welt ihren enormen Energiebedarf überwiegend durch die Verbrennung der fossilen Energieträger Gas, Kohle und Erdöl.

Durch die mit der Endlichkeit dieser Ressourcen verbundenen Preissteigerungen aber ebenso mit den vermuteten katastrophalen Auswirkungen der mit der Verbrennung dieser fossilen Energieträger verbundenen erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre, lassen nach Alternativen zur Deckung des Energiebedarfs suchen. Es wurden mit der Ratifizierung oder wenigstens einer formellen Bindung des Kyoto-Protokolls von 192 Staaten, Ziele zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen festgehalten (UNFCCC, 2011) und damit auch Grundlagen zu Förderungen zum finanziellen Ausgleich für die meist noch kostenintensive Stromproduktion mittels regenerativer Energien geschaffen (Ökostromgesetz in Österreich, EEG in Deutschland, etc.).

Biomasse rückt neben Wasser, Wind, Sonne und der Geothermie als regenerativer Energieträger besonders verstärkt in den Focus, da

- Biomasse vor allem in walddreichen Regionen enorme technisch nutzbare Energiepotenziale bereitstellt
- Biomasse-Kraftwerke an den Stromverbrauch angepasst betrieben werden können, da die erzeugte Leistung nicht fluktuierenden Einflüssen wie Wind, Wasser oder Sonne ausgesetzt ist
- Die Energieerzeugungskosten durch den technologischen Entwicklungsstand im Vergleich zur Photovoltaik und der Geothermie geringer ausfallen.

Da aber Biomasse bei einer nachhaltigen Nutzung ebenfalls nur begrenzt zur Verfügung steht, bedarf es für eine großzügige Substitution bei der Strom- und Wärmeproduktion aus fossil befeuerten Kraftwerken, effizient betriebener Biomassekraftwerke.

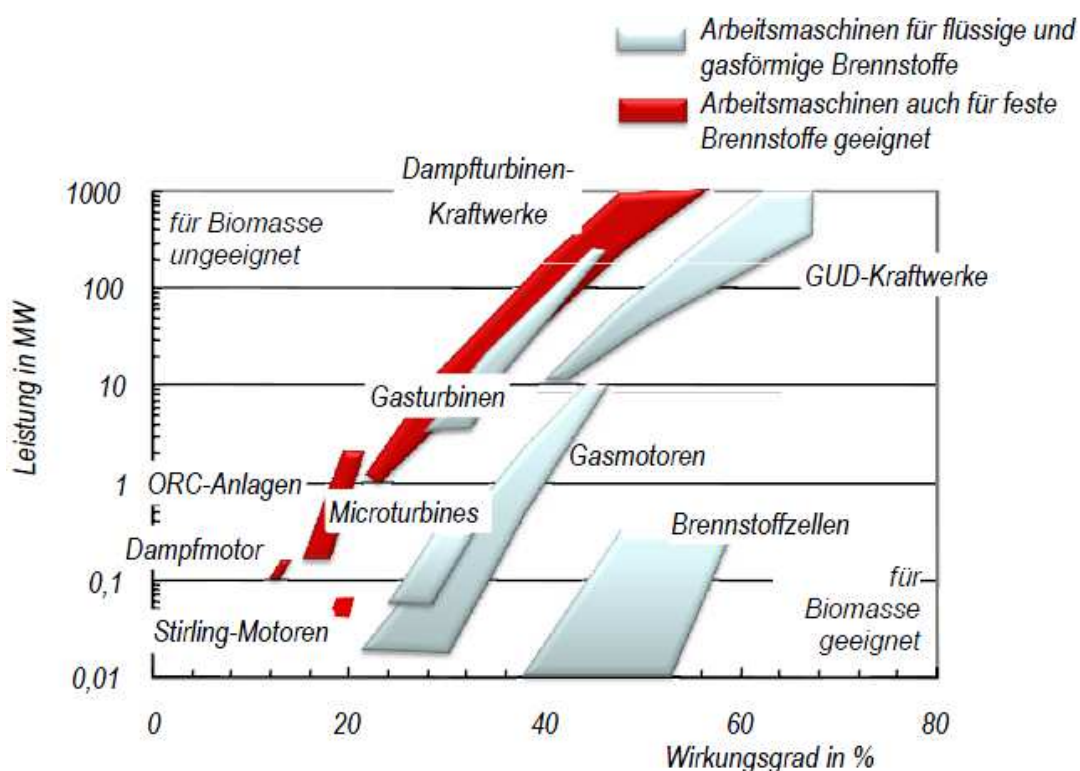
Der Großteil der in Österreich installierten Biomassekraftwerksanlagen sind Dampfkraftwerke, in denen die Biomasse verbrannt wird. Auch wenn die maximalen Anlagenleistungen mit bis zu 65 MW<sub>th</sub> (etwa Biomassekraftwerk Simmering, Wien) vergleichend mit Kohlekraftwerken eher gering sind, werden elektrische Wirkungsgrade oberhalb von 30% erreicht (Wienenergie, 2012).

Höhere el. Wirkungsgrade können auch in kombinierten Gas- und Dampfkraftwerken (GuD-Kombikraftwerk) erreicht werden jedoch muss für den Betrieb mit fester Biomasse, die Biomasse zunächst vergast werden bevor das erzeugte Produktgas in der Gasturbinenbrennkammer verbrannt wird. Zusätzlich ist aufgrund der hohen

Anlagenkomplexität der Betrieb von Vergasungsanlagen mit nachgeschalteter GuD-Anlage (BIGCC = Biomass integrated gasification combined cycle) erst ab einer installierten Leistung von mehr als 20 MW<sub>el</sub> wirtschaftlich sinnvoll (Wiese, 2008).

Eine vielversprechende Alternative zur Nutzung der festen Biomasse in Kraftwerksanlagen in einem kleineren Leistungsbereich (1 – 20 MW<sub>th</sub>) stellen Vergasungsanlagen mit nachgeschaltetem Gasmotor dar. Die Gesamtanlage erreicht ebenfalls höhere Wirkungsgrade vor allem bei einer gleichzeitigen Nutzung der Abwärme in einem Nah- oder Fernwärmenetz. Der kleine Leistungsbereich der Anlagen trägt dabei dem Konzept der regionalen Energieerzeugung Rechnung, die mit der Nutzung nachwachsender Rohstoffe verbundenen ist (z.B.: Logistik der Brennstoffbereitstellung).

Die Vorteile der Vergasung von fester Biomasse und der anschließenden Nutzung des erzeugten Produktgases im Vergleich zur direkten Verbrennung in Dampfkesselanlagen liegt in der breiteren Auswahl an Arbeitsmaschinen für gasförmige und flüssige Brennstoffe sowie in den höheren Wirkungsgraden dieser Maschinen und den geringeren spezifischen Investitionskosten (siehe dazu Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1: Leistungen und Wirkungsgrade verschiedener Arbeitsmaschinen (Karl, 2010)**

Eine wesentliche Herausforderung bei der Nutzung von Produktgas aus der Biomassevergasung stellt die Reinigung der im Gas enthaltenen Verunreinigungen dar.

Besonders negativ verhalten sich dabei die sogenannte Biomasseteere, da sie schon bei Temperaturen unter 350°C als hochviskose flüssige Tropfen auskondensieren können und



sich in Anlagenkomponenten (z.B.: Wärmeübertragern, Ventilen, Gasleitungen u.Ä.) ablagern und folglich verlegen können (Vgl.: Kienberger (2010) und Bergmann et al. (2002)).

Als Stand der Technik wird die Reinigung des Produktgases von diesen Teere aktuell durch die Absorptionswäscher mit organischen Waschmitteln realisiert (Vgl. dazu Agnion (2011), Rauch (2007) und Bergmann et al. (2002)).

## 1.1. Aufgabenstellung

Die gasmotorische Nutzung von Produktgasen aus der Biomassevergasung verlangt eine Reinigung der in diesem Gas gebundenen Teerverbindungen.

Die Absorptionswäsche ist in diesem Zusammenhang eine effektive und bewährte Methode zur Abscheidung solcher Verunreinigungen und kombiniert die dazu ebenso notwendige Gaskühlung sowie Kondensation des gebundenen Wassers im Produktgas in einem Verfahrensschritt.

Das bei der Absorption anfallende Kondensatwasser, sowie das als Betriebsmittel fortlaufend „verbrauchte“ Lösungsmittel stellen mit der damit verbundenen aufwendigen Aufbereitung einen wesentlichen Kostenpunkt der Betriebskosten dar.

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Pilotanlage eines allothermen Wirbelschichtvergasers der Fa. AGNION in Pfaffenhofen, Deutschland.

Wie im Anlagenschema in Abbildung 1.2 zu sehen, wird das Produktgas in einer Wirbelschicht mit Wasserdampf allotherm vergast.

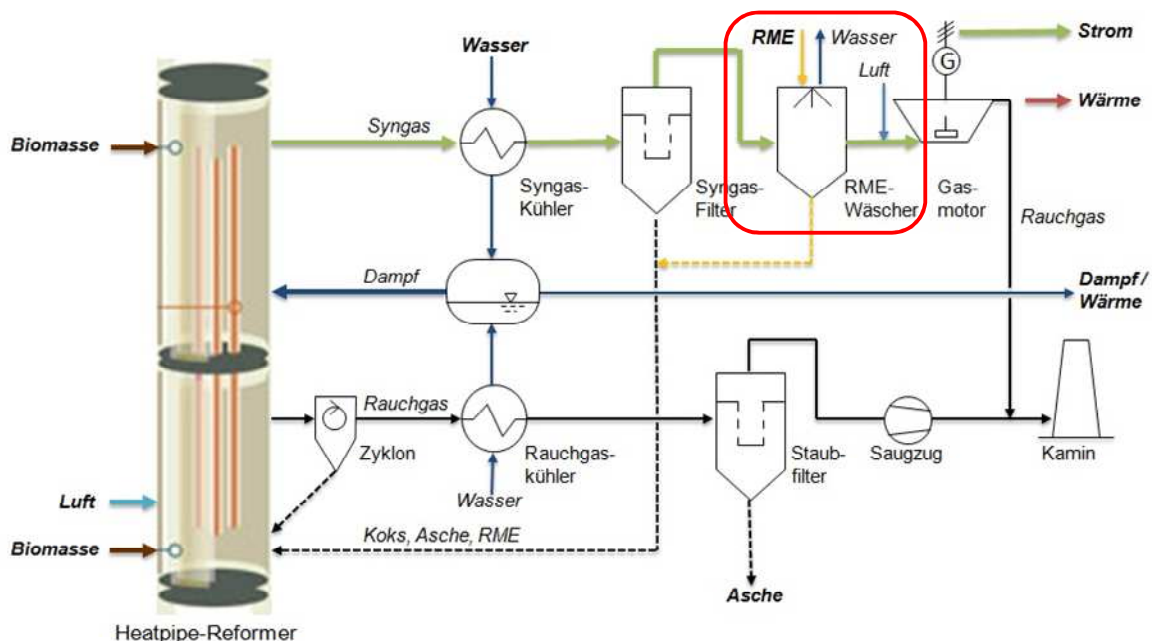


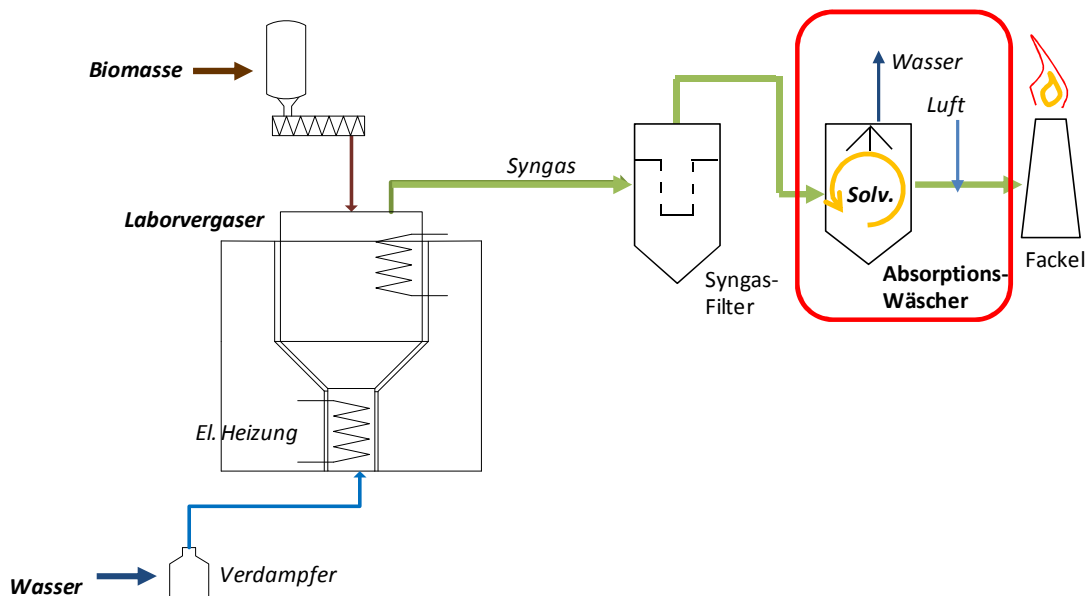
Abbildung 1.2: Anlagenschema Heat-pipe Reformer der Fa. Agnion Technologies (Agnion)

Der notwendige Wärmeeintrag wird dabei über Heatpipes aus einer darunter liegenden Brennkammer geliefert. Das erzeugte Produktgas wird in einem Verdampfer auf etwa 350°C gekühlt und der Großteil der Asche- und Kokspartikel in einem folgenden Partikelfilter abgeschieden und der Brennkammer zugeführt.

Anschließend wird das Gas über eine Wasserquenche und eine folgende Absorptionswäsche mit Rapsmethylester (RME) weiter gekühlt und von den Teerverbindungen gereinigt. Das gereinigte Gas wird schlussendlich in einem Gasmotor zur Erzeugung von Strom und Wärme genutzt.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung alternativer Lösungsmittel zum Rapsmethylester für die Absorptionswäsche.

Im Zuge vorbereitender Arbeiten werden der Absorptionsprozess und das Lösungsverhalten zur Festlegung einer Mindestversuchsdauer simuliert. In Kooperation mit dem Institut für Wärmetechnik (IWT) der TU Graz wurde ein Versuchswäscher im Labormaßstab geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen und in die bestehende Infrastruktur rund um einen allothermen Laborvergaser integriert (siehe vereinfachtes Anlagenschema der Versuchsanlage in Abbildung 1.3).



**Abbildung 1.3: Anlagenschema Laborvergaser mit Gaswäscher am IWT**

Es sollen anhand prozessrelevanter Kriterien unterschiedliche Lösungsmittel ausgewählt und im Versuchswäscher getestet werden.

Durch einen Vorversuch mit RME als Referenzlösungsmittel soll das Absetzverhalten der einzelnen Lösungsmittel mit dem anfallenden Kondensatwassers vergleichend beobachtet und auf ihr Lösungsverhalten und ihre Beladungsfähigkeit mit den Teerkomponenten hin analysiert werden.

## **2. Theoretischer Hintergrund**

Im folgenden Kapitel wird der mit dieser Arbeit im Zusammenhang stehende theoretische Hintergrund beleuchtet. Dabei wird zuerst auf die Entstehung der Biomasse bei der Vergasung und allgemein auf die Gaszusammensetzung bei der thermochemischen Umwandlung der Biomasse in Synthesegas eingegangen. Anschließend wird ein Überblick der kalten Gasreinigungstechniken gegeben und ein allgemeiner Blick auf die Grundlagen einzelner Absorptionswaschverfahren geworfen und im Speziellen auf die Packungskolonnen die auch in der Laboranlage Anwendung findet. Abschließend wird auf die verwendete Analytik zur Gas- und Lösungsmittelprobenanalyse sowie die unterschiedlichen Probenahmen eingegangen.

### **2.1. Gasentstehung bei der Biomassevergasung**

#### **2.1.1. Thermochemische Umwandlung der Vergasung**

Der Ablauf der thermochemischen Umwandlung bei der Vergasung von Biomasse kann in drei unterschiedliche Phasen eingeteilt werden. Wobei sich diese Phasen durch den unterschiedlichen Ablauf von physikalischen und chemischen Reaktionen sowie durch die herrschenden Temperaturniveaus unterscheiden auf denen die wärmeinduzierten Prozesse ablaufen. Die Phasen teilen sich in „Aufheizung und Trocknung“, „pyrolytische Zersetzung“ und „Vergasung“.

Im Vergasungsreaktor erfolgt dabei die thermochemische Umwandlung der festen Biomasse in ein brennbares Produktgas wobei die Biomasse unter Zugabe eines Oxidationsmittels (z.B.: Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, CO<sub>2</sub>) unterstöchiometrisch aufoxidiert wird. Das produzierte brennbare Gas kann anschließend andersorts, unter Energieabgabe, weiter oxidiert werden (Blockheizkraftwerk) oder durch synthetisieren zu Biokraftstoff weiterverwertet werden.

#### **2.1.2. Phase 1: Aufheizung und Trocknung**

Bei Temperaturen bis ca. 200°C verdampfen das in der porösen Biomassestruktur vorhandene freie und das in der organischen Masse gebundene Wasser. Dabei wird durch die hohe Verdampfungsenthalpie des Wassers ein weiterer Temperaturanstieg bis zur vollständigen Trocknung stark gebremst.

Das Wasser entweicht dabei als Dampf und erzeugt durch die enormen Erwärmungsraten der Zellwände eine Sprengung der Zellstruktur in Form von Rissen (Kaltschmitt et al., 2009).

### 2.1.3. Phase 2: Pyrolytische Zersetzung, Teerentstehung

#### Begriffsdefinition „Teere“

Als „Teere“ bezeichnete Stoffe finden in der Literatur keine einheitliche Definition. Nach Milne und Evans (1998) werden unter dem Begriff „Biomasseteere“ alle kondensierbaren organischen Vergasungsprodukte verstanden.

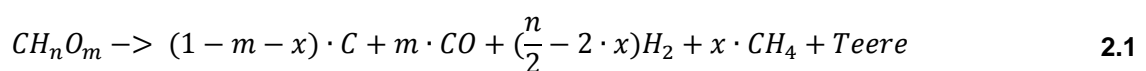
Eine weitere Begriffsdefinition entstand im Rahmen des 5. Forschungsrahmenprogramms der EU (CEN/BT/TF 143). Darin sind Teere als die Gesamtheit aller organischer Verbindungen definiert, die sich im Produktgas aus einer Biomassevergasung befinden, ausgenommen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe C1-C6 (Molmasse kleiner 78g/mol) und damit ohne Benzol (Vgl.: Schinkel (2008) und DIN-Norm 15439 (2006)).

#### Pyrolytische Zersetzung

Die pyrolytische Zersetzung von Holz beginnt dann übergehend von der Trocknungsphase bei einer Temperatur von etwa 200°C bei der erste Makromoleküle zerstört und aufgebrochen werden (Vgl.: Kaltschmitt et al. (2009) und Kerdoncuff (2008)).

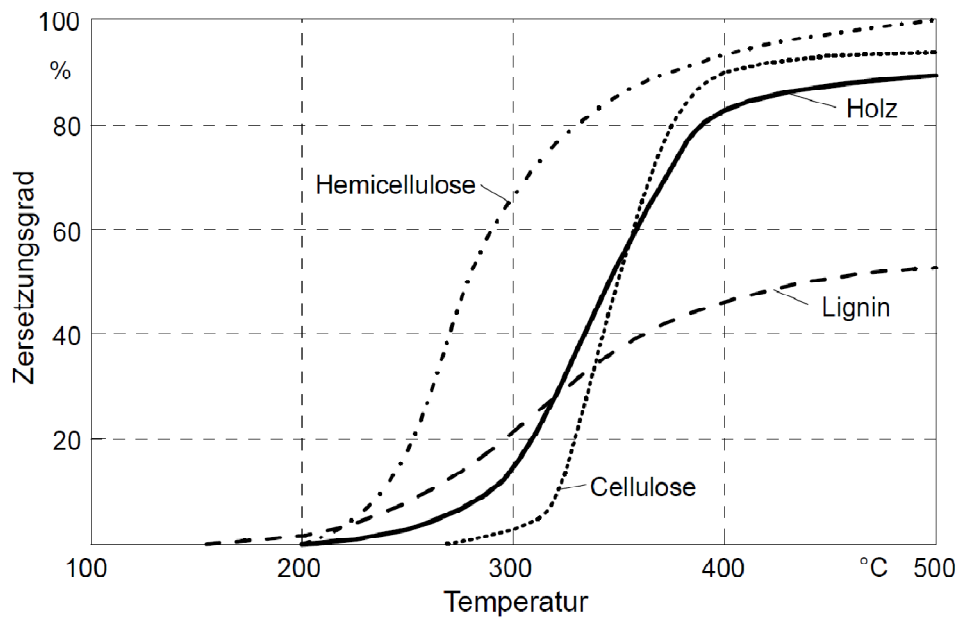
Als Pyrolyse wird allgemein die thermische Zersetzung von organischen Substanzen unter Abwesenheit oder Mangel von Sauerstoff definiert (Brockhaus, 2012). In diesem Prozessschritt, der etwa zwischen 200°C und 700°C abläuft, wird erheblich Feststoffgewicht abgebaut durch die Umsetzung der festen Biomasse in gasförmige Produkte wobei rund 80 - 85% des organischen Materials in gasförmige Produkte umgewandelt werden (Vgl.: Kaltschmitt et al. (2009) und Neubauer (2008)). Es werden neben flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Biomasseteere) und Wasserdampf die brennbaren Gaskomponenten CO, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> freigesetzt.

Im Wesentlichen kann die Pyrolyse mit nachstehender Gleichung beschrieben werden (Kienberger, 2010).



Bei 200°C beginnen allmählich erste flüchtige Bestandteile des Holzes auszugasen. Es kommt zu einer ersten Depolymerisation der Lignin-Struktur und der Hemicellulosen. Es werden erste niedermolekulare Kohlenwasserstoffe aus den grundlegenden Bestandteilen Hemicellulose, Cellulose und Lignin freigesetzt (Zersetzungsrate der einzelnen Bestandteile

siehe Abbildung 2.1). Mit steigender Temperatur brechen aliphatische Makromoleküle und Methan und weitere flüchtige Kohlenwasserstoffe werden aus dem Feststoffgitter getrieben.



**Abbildung 2.1: Zersetzungskurve der Holzbestandteile bei Pyrolyse (Kaltschmitt et al., 2009)**

Ab 600°C kommt es zum vollständigen Cracken der Lignin-Struktur und die bei Pyrolysebeginn gebildeten, meist sauerstoffhaltigen niedermolekularen Kohlenwasserstoffe polymerisieren zu höhermolekularen, meist aromatischen Verbindungen (Kienberger, 2010).

Der Entstehungsprozess und damit verbunden, die Zusammensetzung der unterschiedlichen Teerbestandteile sind von mehreren Faktoren abhängig. Angefangen bei den unterschiedlichen elementaren Zusammensetzungen der eingesetzten Biomasse, ist im eigentlichen Prozess der Pyrolyse, die Aufheizgeschwindigkeit maßgebend. Weitere entscheidende Faktoren sind die maximal erreichte Temperatur sowie die Verweildauer der Biomassepartikel im Reaktor.

### Klassifizierung von Teeren

Die Teerentstehung bei der pyrolytischen Zersetzung ist ein sehr komplexer Vorgang und deshalb schwer beschreibbar. Eine viel zitierte Beschreibung der Teerentstehung erfolgte durch Milne und Evans (Milne et al., 1998).

In diesem Modell wird der Pyrolyseprozess in primäre, sekundäre und tertiäre Teilprozesse gegliedert in denen abhängig von der Pyrolysetemperatur und der Verweildauer der Biomasse (Pyrolyseschärfe) primäre, sekundäre und tertiäre Produkte gebildet werden (siehe Abbildung 2.2).

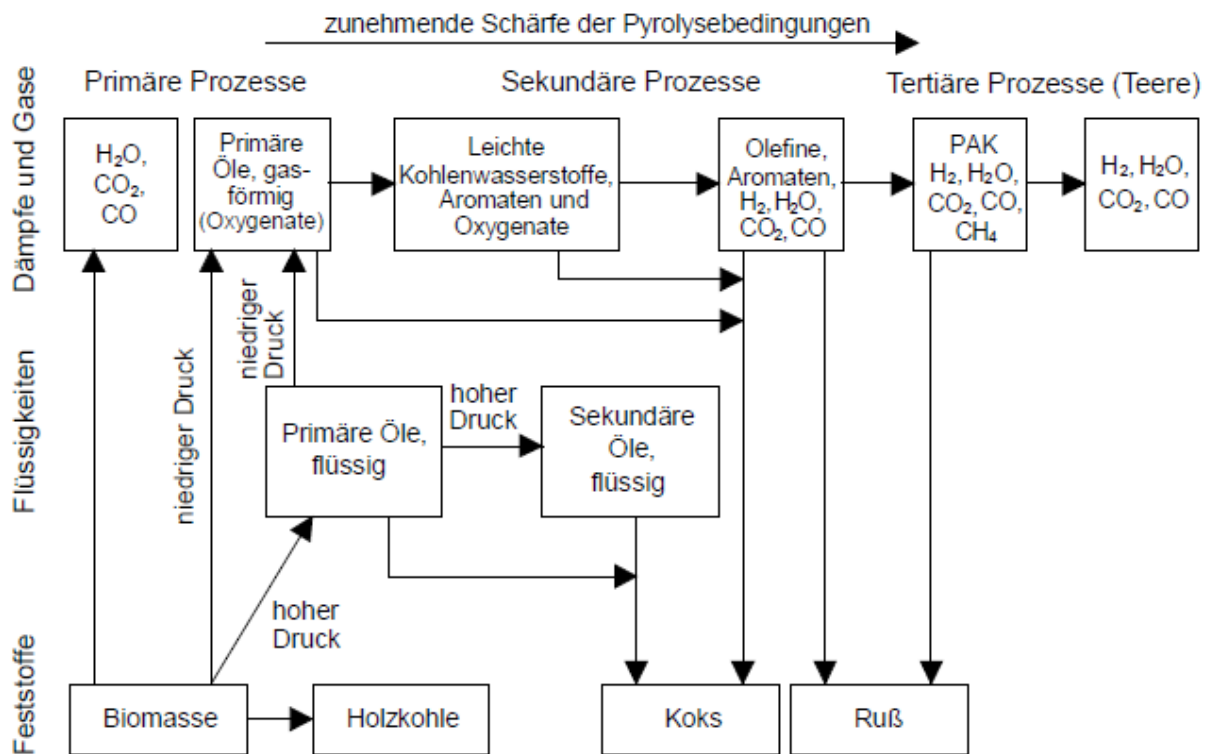


Abbildung 2.2: Entstehungspfade der Teerverbindungen (Kaltschmitt et al., 2009)

Primäre Teere entstehen bei vergleichbar niedrigen Temperaturen und bestehen aus Säuren, Aldehyden, Ketonen, Furanen, Alkoholen und Phenolen. Bei steigender Temperatur bilden sich aus diesen ersten Produkten sekundäre Produkte, hauptsächlich bestehend aus leichten aromatische Kohlenwasserstoffe und Olefinen (Pyridin, Furan, Inden, Thiophen sowie Phenole). Bei weiterer Temperaturerhöhung rekombinieren diese sekundären Teere zu tertiären Teere. Es formen sich schwerere, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wie Naphthalin, Phenanthren, Acenaphtylen, Fluoranthen und Pyren (Kienberger, 2010).

Eine weitere Klassifizierungsmethode von ECN (Energy Center of the Netherlands) geht auf die praktischen Erfordernisse im Anlagenbetrieb ein und es werden nur messbare Teere in 5 verschiedene Klassen eingeteilt. In der Teerkategorie 1 werden die schwersten Teerverbindungen zusammengefasst und können nur als Summenkonzentration angegeben werden. Die restlichen Klassenkomponenten werden quantitativ bestimmt (siehe Tabelle 2.1).

**Tabelle 2.1: ECN – Teerklassen nach Bergmann et al. (2002)**

Klasse	Teer-Type	Beispiele
1	Vom GC nicht detektierbare Teere (größer C <sub>24</sub> )	Biomasse Fragmente, schwerste Teere
2	Heterozyklische Komponenten. In der Regel gut wasserlöslich	Phenol, Kresol, Pyridin
3	Aromatische Komponenten. Leichte Kohlenwasserstoffe. Wichtig in Hinsicht der Teerentstehung, nicht jedoch in Bezug auf Kondensation, bzw. Wasserlöslichkeit	Toluol, Xylol, Styrol (exklusive Benzol)
4	Leichte, polyaromatische Kohlenwasserstoffe (2-3 Ring-PAK). Diese Teerkomponenten kondensieren in hohen Konzentrationen bei mittleren Temperaturen (Beispielsweise bei einer Beladung von 1000 mg/Nm <sup>3</sup> bei 100°C)	Naphthalin, Inden, Biphenyl, Anthracen
5	Schwere, polyaromatische Kohlenwasserstoffe (> 4 Ring-PAK). Diese Teerkomponenten kondensieren in niedrigen Konzentrationen bei hohen Temperaturen (Beispielsweise bei einer Beladung von 10 mg/Nm <sup>3</sup> bei 170°C)	Fluoranthen, Pyren

Abhängig von der Gasverweilzeit, der Vergasungstemperatur, der eingesetzten Biomasse und des Vergasungsmittels ist für den Teergehalt im erzeugten Produktgas auch die verwendete Vergasertechnologie entscheidend.

Bei Gegenstromvergaseren passiert das Produktgas erst vor dem Gasaustritt die „kühlere“ Pyrolysezone und das Produktgas besteht hauptsächlich aus primären Teeren. Bei Gleichstromvergaseren wird im Gegensatz zum Gegenstromprinzip am Gasaustritt die heiße Oxidationszone durchlaufen und es bilden sich vermehrt tertiäre Teerprodukte. Bei Wirbelschichtvergaseren gibt es keine klar begrenzten Temperaturzonen und somit sind im Produktgas primäre, sekundäre und tertiäre Teere gleichzeitig vorhanden.

In Abbildung 2.3 ist als Vergleich exemplarisch die Teeranalyse einer Gasprobe aus der allothermen Wasserdampfvergasung der Versuchsreihe 03 des Laborvergaseres am IWT der TU-Graz dargestellt (siehe dazu Kapitel 6 Versuch 03: Solvent D 120).

Wie erwartet setzen sich die Teere aus primären, sekundären und tertiären Komponenten zusammen. Hauptkomponenten bilden dabei Acenaphtylen, Naphtalin und Phenantren. Die

unbestimmten Komponenten (Sum UNKNOWN) bestehen hauptsächlich aus ECN Klasse 4 und 5 Teeren.

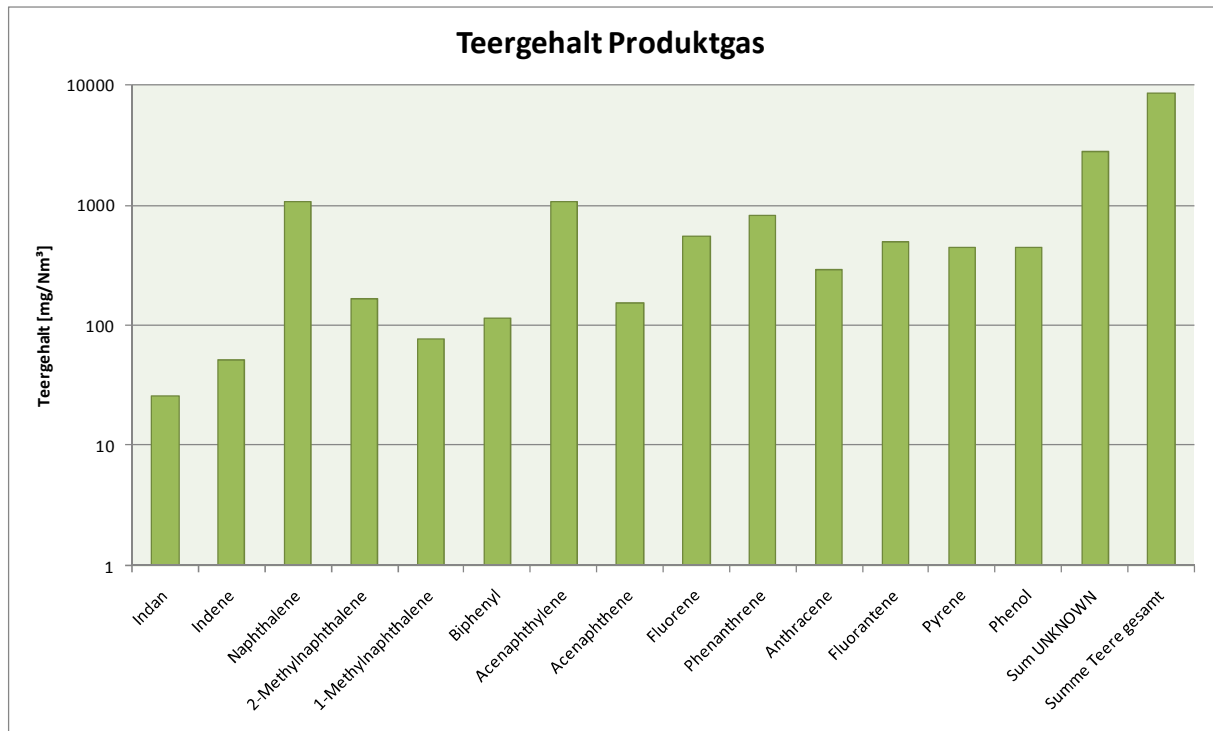


Abbildung 2.3: Teergehalt Produktgas aus Laborvergaser IWT (Versuch 03: Solvent D 120)

#### 2.1.4. Phase 3: Vergasung

Der Übergang zur Vergasung ist fließend da beim pyrolytischen Entgasen auch Sauerstoff verfügbar gemacht werden kann und somit zeitgleich auch Vergasungsprozesse ablaufen können.

Bei der Vergasung werden die bei der Pyrolyse entstandenen gasförmigen, flüssigen und festen Produkte durch weitere Wärmezufuhr und unter Zugabe eines Vergasungsmittels zur weiteren Reaktion gebracht.

Wesentlich bei der Vergasung ist besonders die möglichst vollständige Umsetzung des bei der pyrolytischen Zersetzung zurückgebliebenen Restkoksgehalts in brennbare Gase.

Als Vergasungsmittel dienen dabei sauerstoffhaltige Gase wie etwa Luft, Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid damit der feste Kohlenstoff (C) etwa in brennbaren Kohlenstoffmonoxid (CO) umgewandelt werden kann. Die Mengenverhältnisangaben der Vergasungsmittel werden immer in Bezug auf die stöchiometrisch notwendige Sauerstoffmenge zur vollständigen Umsetzung dieses Kohlenstoffs angegeben (wie Luftüberschusszahl oder Wasserdampfzahl) und liegen zwischen 0 und 1.



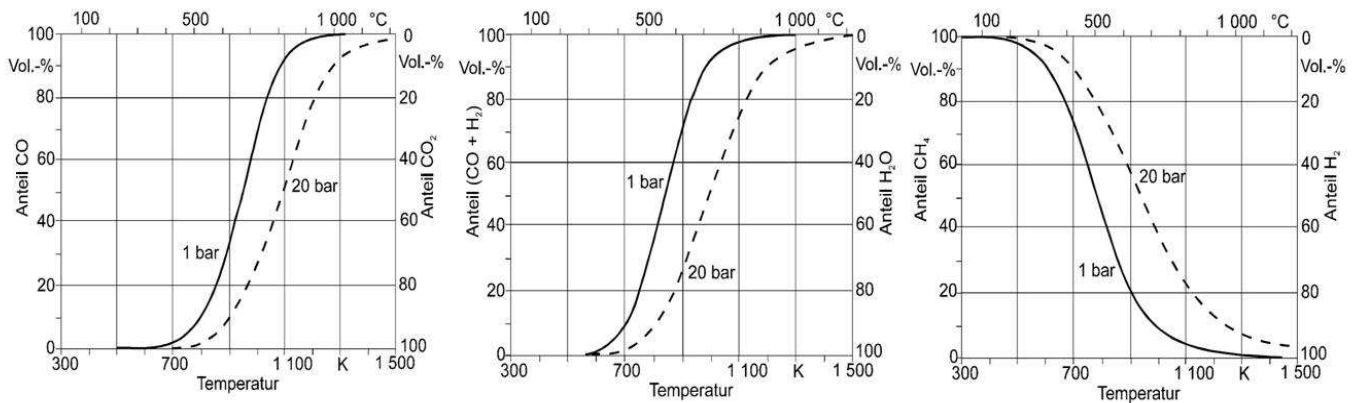
Beim Vergasungsprozess laufen im Regelfall wärmeinduzierte Reaktionen ab und je nach vorliegenden Temperatur- und Druckbedingungen sowie je nach Angebot des vorliegenden Vergasungsmittels wird das Pyrolysekoks in heterogenen Reaktionen in gasförmige Komponenten umgewandelt (Gleichungen 2.2– 2.6) (Kaltschmitt et al., 2009).

Vollständige Kohlenstoffoxidation	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol}$	<b>2.2</b>
Partielle Kohlenstoffoxidation	$C + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO$	$\Delta H = -110,5 \text{ kJ/mol}$	<b>2.3</b>
Wassergas-Reaktion	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H = +118,5 \text{ kJ/mol}$	<b>2.4</b>
Boudouard-Reaktion	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	$\Delta H = +159,9 \text{ kJ/mol}$	<b>2.5</b>
Hydrierende Vergasung	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H = -87,5 \text{ kJ/mol}$	<b>2.6</b>

Die Gase die bei diesen Gas-Feststoff-Reaktionen entstehen, sowie die aus der pyrolytischen Zersetzung kommenden Permanentgase können durch darauffolgende Gas-Gas-Reaktionen weiter umgewandelt werden (Gleichungen 2.7– 2.9).

Wassergas-Shiftreaktion	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H = -40,9 \text{ kJ/mol}$	<b>2.7</b>
Methanierungs-Reaktion	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H = -203,0 \text{ kJ/mol}$	<b>2.8</b>
Reformierung von Kohlenwasserstoffen	$C_mH_n + mH_2O \leftrightarrow mCO + (m + n/2)H_2$		<b>2.9</b>

Je nach Druck und Temperatur ergeben sich verschiedene Gleichgewichtslagen der verschiedenen Reaktionen. Die folgende Abbildung 2.4 zeigt die Gleichgewichtskurven der Boudouard-Reaktion, der heterogenen Wassergas-Reaktion und der Methan-Reaktion und lässt vor Allem die starke Temperaturabhängigkeit erkennen.



**Abbildung 2.4: Gleichgewichtskurven, links: Boudouard-Reaktion, mitte: heterogene Wassergas-Reaktion, rechts: Methanreaktion (Kaltschmitt et al., 2009)**

Die Gesamtenergiebilanz der bei der Vergasung ablaufenden Reaktionen ist insgesamt endotherm und somit muss dem Vergasungsprozess Wärme zugeführt werden. Dieser Wärmeeintrag kann auf unterschiedliche Weise erfolgen und man unterscheidet zwischen autothermer und allothermer Vergasung.

Bei der autothermen Vergasung wird die benötigte Wärme direkt durch eine Teilverbrennung der eingesetzten Biomasse (partielle Oxidation) während der Vergasung selbst bereitgestellt.

Bei der allothermen Vergasung hingegen wird die Wärme indirekt, also extern über einen Wärmeüberträger (Wärmetauscher, Heat-Pipes) oder umlaufendes Bettmaterial (zirkulierender Wirbelschichtreaktor) zugeführt.

Bei den Vergasungsreaktionen kann zwischen Reaktionen der partiellen Oxidation und der Reduktion unterschieden werden.

Bei der partiellen Oxidation werden die in der Pyrolysephase entstandenen Produkte durch weitere Wärmeeinwirkung zur Reaktion mit Sauerstoff gebracht (oxidiert). In dessen Folge erhöht sich die Temperatur auf über 700°C und der Koks und Teile der höheren Kohlenwasserstoffe werden in kleinere gasförmige Produkte gespalten (CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Diese Reaktionen sind exotherm und stellen somit (bei der autothermen Vergasung) die notwendige Energie für die endothermen Prozessschritte bereit (Trocknung, Pyrolyse) (Kaltschmitt et al., 2009).

Bei der anschließenden Reduktionsphase wird der Hauptteil der brennbaren Gase gebildet. Wobei die bei der partiellen Oxidation gebildeten Verbrennungsprodukte sowie primäre Produkte aus der Pyrolyse wie etwa H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> oder als Vergasungsmittel zugeführt (ebenfalls H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>) werden dann am festen Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) reduziert. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind hauptsächlich endotherm wodurch das ursprünglich etwa 900°C – 1000°C heiße Brennstoffbett durch fortschreitende Reduktion immer weiter abgekühlt wird. Ab einer Temperatur von ca. 600°C kommen die Reaktionsaktivitäten zum Erliegen und die Produktgaszusammensetzung ändert sich bei weiterem Abkühlen nicht mehr (Hammerer, 2000).

### 2.1.5. Produktgaseigenschaften

Somit liefert die Vergasung ein Produktgas das im Wesentlichen aus erwünschten brennbaren Gasen wie Kohlenstoffmonoxid (CO), Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) besteht und aus nicht brennbaren Inertgasen wie Wasserdampf (H<sub>2</sub>O), Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und auch erhebliche Anteile an Stickstoff (N<sub>2</sub>), die einen Verdünnungseffekt bewirken.

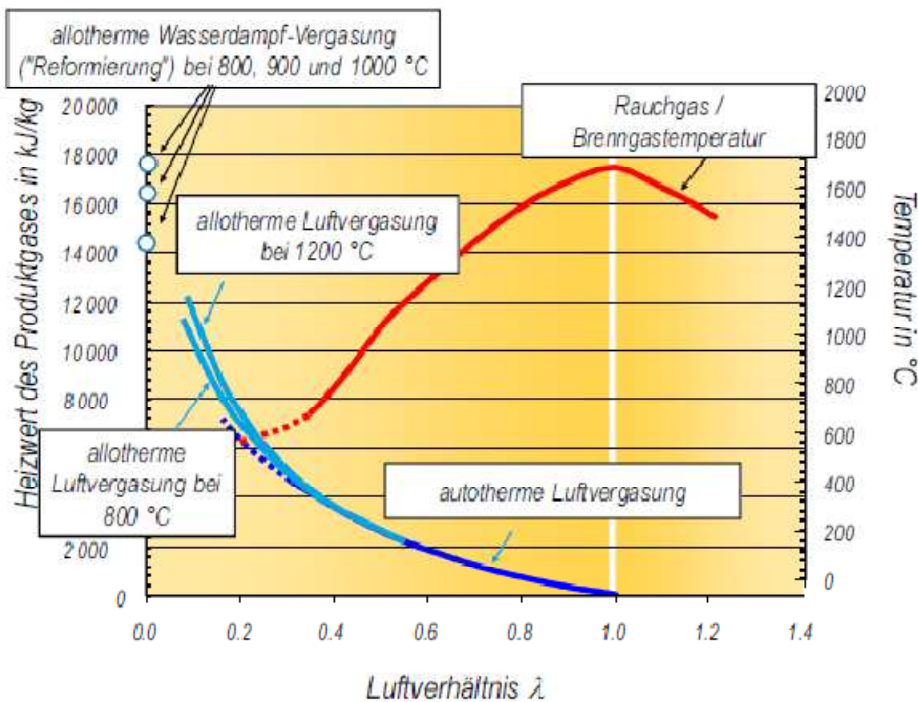
Je nach Vergasungsverfahren und eingesetztem Brennstoff entstehen aber auch unterschiedliche Mengen an Asche und Staub, Alkalien, mehrkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen und auch noch anderen Komponenten (Stickstoffverbindungen, Schwefelverbindungen, Halogenverbindungen, u.a.).

Der Einfluss des eingesetzten Vergasungsmittels auf die Verteilung der Hauptgaskomponenten im Produktgas ist in Tabelle 2.2 nachvollziehbar.

**Tabelle 2.2: Gaszusammensetzung und Heizwerte des Produktgases für verschiedene Vergasungsmittel (Obenberger et al., 2011)**

Gaskomponente Vol-%, trocken	Vergasungsmittel		
	Luft	Angereicherte Luft (80% O <sub>2</sub> )	Wasserdampf
CO	10-20	40-50	25-47
H <sub>2</sub>	9-20	9-17	35-50
CH <sub>4</sub>	1-8	<1	14-25
CO <sub>2</sub>	10-20	19-25	9-15
N <sub>2</sub>	40-55	15-30	2-3
Heizwert (MJ/Nm <sup>3</sup> , trocken)	4-6,5	7-9	12-17

Eine weitere wesentliche Produktgaseigenschaft stellt der Heizwert des produzierten Produktgases dar. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, unterscheiden sich in Abhängigkeit der Art des Wärmeeintrags und des Vergasungsmittels die Heizwerte der unterschiedlichen Gase.



**Abbildung 2.5: Heizwertkurve für verschieden Produktgase (Karl, 2010)**

So wird bei der autothermen Luftvergasung ein Gas mit geringerem Heizwert hergestellt. Einerseits aufgrund der Verdünnung des Gases durch die Einbringung des Luftstickstoffes und andererseits im wesentlichen Unterschied zur allothermen Luftvergasung durch die Verdünnung des Produktgases durch die Verbrennungsprodukte bei der partiellen Oxidation.

Wesentlich höhere Heizwerte werden hingegen bei der Wasserdampfvergasung oder auch Sauerstoffvergasung erreicht da ein stickstoffreies Produktgas realisiert werden kann.

Einfluss hat der Heizwert vor allem auf die weiteren Einsatzmöglichkeiten des Gases bei der Verstromung oder der Weiterverarbeitung zu Treibstoffen.

So stehen für Produktgase mit höherem Heizwert wesentlich mehr Arbeitsmaschinen bei höheren Wirkungsgraden zur Verfügung.

Wie in Abbildung 2.4 auch zu sehen werden die Produktgaszusammensetzungen mit Gleichgewichtskurven der unterschiedlichen teilnehmenden Reaktionen beschrieben. Jedoch werden die Gleichgewichtszustände in einem Vergasungsreaktor auch aufgrund der oft geringen Verweilzeiten nicht erreicht werden. Abbildung 2.6 zeigt etwa die vergleichende Betrachtung einer experimentell gemessenen Gaszusammensetzung mit der berechneten Gleichgewichts-Zusammensetzung für die Vergasung von Holz bei einer Luftüberschusszahl von 0,25 wobei erhebliche Unterschiede im Aufkommen der unterschiedlichen Gaskomponenten festzustellen sind.

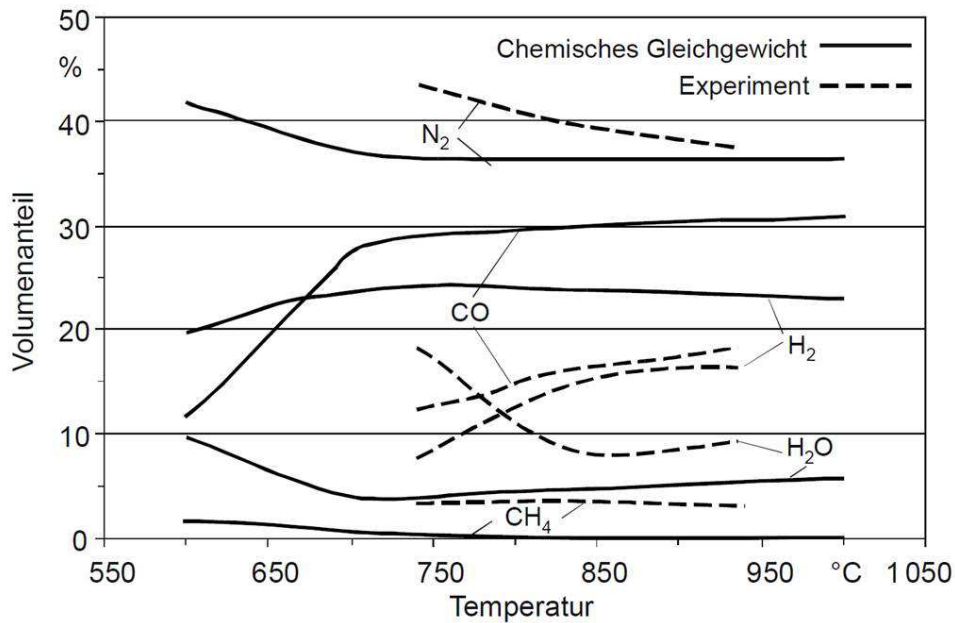


Abbildung 2.6: Vergleich berechnetes und experimentell gemessenes chemisches Gleichgewicht (Kaltschmitt et al., 2009)

## 2.2. Gasreinigung

Eine, der Vergasung nachgeschaltete Gasreinigungskette ist notwendig um Verunreinigungen aus dem Produktgas zu entfernen um Erosionen, Korrosionen oder Ablagerungen und Verstopfungen bei den nachfolgenden Gasnutzungstechniken zu vermeiden. Abhängig von den jeweiligen Nutzungspfaden sind unterschiedliche Konzentrationsgrenzwerte der jeweiligen Verunreinigungsfractionen zu beachten.

Die zu behandelnden Verunreinigungen im Produktgas aus der Biomassevergasung bestehen im Wesentlichen aus Partikeln, Alkalien, Stickstoff-, Schwefel-, Halogen- und den bereits erwähnten Teerverbindungen.

Der Teergehalt stellt einen der wesentlichen Parameter in Bezug auf die betriebliche Funktionssicherheit dar. Sind auch aufgrund des Teergehalts einige Pilotprojekte von Vergasungsheizkraftwerken (VHKW) in der Vergangenheit daran gescheitert (z.B.: ARBRE project, Mothermik, ein BIGCC in Großbritannien (Karl, 2010)).

Problematisch verhält sich der Teergehalt vor allem bei einer gasmotorischen Nutzung da das Holzgas zuerst abgekühlt werden muss und es dabei zu einer Taupunktunterschreitung der meisten im Gas gebundenen Kohlenwasserstoffverbindungen kommt. Dies führt zum Auskondensieren der Teere aus dem Rohgas und kann in nicht dafür vorgesehenen Aggregaten zu Ablagerungen, Verschmutzungen und Verstopfungen führen.

Die Abtrennung der Teerverbindungen kann im Wesentlichen auf physikalischem (Wäsche, Elektroabscheider), katalytischem (Einsatz von Katalysatoren) oder thermischem Wege (thermisches Cracken) erfolgen.

Bedingt durch die Aufgabenstellung beschränkt sich eine theoretische Behandlung der Gasreinigungstechniken auf einen Überblick unterschiedlicher Verfahren in der physikalischen Teerabscheidung und im Speziellen auf die Absorptionswäscheverfahren mit einem Fokus auf die verwendete Packungskolonnen in der Pilot- und Laboranlage.

### **2.2.1. Stand der Technik**

Neben der katalytischen Spaltung/Reformierung der Teerkomponenten bei der Heißgasreinigung erfolgen die physikalischen Verfahren zur Gasaufbereitung bei vergleichbar kühleren Temperaturen ( $\rightarrow$  Kaltgasreinigung  $< 200\text{ °C}$ ).

Als technisch ausgereifte Verfahren gelten in diesem Zusammenhang:

- Gaswäsche mit wässrigen Medien
- Gaswäsche mit organischen Medien
- Abscheidung mittels Nasselektrofilter
- Abscheidung mittels Festbettfilter

Diese Technologien werden meist in gegenseitiger Kombination oder eben in Verbindung mit einer katalytischen „Teerabweicherungseinheit“ installiert und dienen oft neben der Teerentfernung auch einer gleichzeitigen Abscheidung von Partikeln und anderen unerwünschten Verunreinigungen (Zwart, 2009).

#### **Gaswäsche mit wässrigen Medien**

Die Gaswäsche mit wässrigen Medien, sowie die Gaswäsche ganz allgemein, bietet den Vorteil, dass durch das „Quenchen“ eine gleichzeitige, effektive Kühlung des Produktgases erreicht wird. Dem gegenüberstehend verhält sich nachteilig, dass die hauptsächlich unpolaren Teerkomponenten nur schwer wasserlöslich sind und die notwendige Wasseraufbereitung des verunreinigten Mehrphasengemisches mit einem sehr hohen technischen Aufwand verbunden ist. Durch den ohnehin hohen Wassergehalt im Synthesegas bei der Wasserdampfvergasung (bis zu 30 Gew%) und dem dadurch zusätzlich anfallenden Kondensatwasser bei der Kühlung, wird die zu behandelnde Abwassermenge sehr groß und kostenintensiv.

Anwendung findet dieses Verfahren beispielsweise in einer Festbettvergasungsanlage in Wiener Neustadt, Österreich (560  $KW_{el}$ , Betreiber: Energieversorgung Niederösterreich), wobei das Produktgas über eine Wasserquenze gekühlt und ein Teil der Teerkomponenten und Partikel abgeschieden wird. Durch einen folgenden Nasselektrofilter wird schlussendlich der Hauptteil der Verunreinigungen entfernt. Dadurch ist ein Teergehalt im Reingas zwischen 15 – 35  $mg/Nm^3$  erreichbar (Bauermeister, 2006).

Seit 2000 wird die Wassergaswäsche auch in einem Gegenstromvergasungskraftwerk in Harboør in Denemark demonstriert. Das Produktgas verlässt dabei den Vergasungsreaktor mit rund 80  $g/Nm^3$  an Teeren und Partikeln. Wie auch in der Anlage in Wr. Neustadt wird das Gas mit Wasser zuerst gequentscht und anschliessend mit einem nassen Elektroabscheider feingereinigt. Nach Zwart (2009) sind dadurch Reingaserwerte für den Teer- und auch Partikelgehalt unter 25  $mg/Nm^3$  möglich.

Kleinhappl (2001) stellt in einer Forschungsarbeit ein Gasreinigungssystem vor bei dem das Produktgas in einem Sprühwäscher und einem nachgeschalteten Venturiwäscher mit zirkulierendem Wasser behandelt wird. Das Wasser wird in einer anschließenden Packungskolonnie als Demister abgeschieden. Die Teerkonzentration des Rohgases von 120 – 250  $mg/Nm^3$  wird dabei auf 30 – 90  $mg/Nm^3$  reduziert.

Für Gasanwendungen mit einem hohen Anspruch an die Gasreinheit (etwa bei Brennstoffzellen) sind die erzielbaren Restteergehalte aber immer noch zu hoch da bei den nicht wasserlöslichen Teerkomponenten eine Abscheidung nur bis zu der Konzentration erreicht werden kann, die ihren Gleichgewichtsdampfdrücken bei Waschttemperatur entsprechen.

Die auf Wasser basierende Gaswäsche ist auf einige Anwendungen und Vergasungsverfahren beschränkt und verschiebt das „Teerproblem“ eher hin zu einem „Abwasserproblem“.

### **Gaswäsche mit organischen Medien**

Um die Abscheidegrade zu erhöhen, können organischen Öle als Waschmittel eingesetzt werden da die organischen Teerkomponenten in den polaren Lösungsmitteln zu einem Großteil löslich sind. Die absorptive Ölwäsche erfordert aber eine effektive Vorabscheidung von Aschepartikeln im Produktgas da die basische Asche Verseifungen durch Entspaltungen der natürlichen Fettsäureester beim Einsatz von Bioölen zur Folge haben kann (Kaltschmitt et al., 2005). Die Gaswäsche mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln wird in vielen Anlagen bereits erfolgreich demonstriert und eingesetzt.

In Güssing (Österreich) etwa wird das Produktgas nach einer Gaskühlung und einer Filtereinheit in einem Absorptionswäscher mit RME (Rapsmethylester) als Lösungsmittel auf ca. 45°C gekühlt und ein Großteil der Teerkomponenten kann im Waschmittel gebunden werden. Die Teerkonzentration im gereinigten Synthesegas liegt zwischen 10 und 40  $mg/Nm^3$  (Hofbauer, 2002). Der beladene („verbrauchte“) RME wird ausgeschleust und in der Brennkammer der Vergasungsanlage verbrannt.

Ein weiteres Beispiel für einen ölbasierten Gaswäscher stellt das Verfahren OLGA dar (Entwickler: ECN). Der negative Effekt eines fortlaufenden Verbrauchs des Lösungsmittels wird dabei dadurch reduziert, dass das Lösungsmittel (Waschöl) in einer zweistufigen Absorptionswäsche die schweren und leichten Teerbestandteile getrennt löst und in einem Desorber mit Luft oder Wasserdampf wieder regeneriert wird. Die ausgetriebenen Teerbestandteile im Desorber werden dem Vergaser wieder rückgeführt und zersetzt. Nach (Bergmann, 2002) werden aus dem Produktgas nahezu alle schweren Klasse 4 und Klasse 5 sowie auch Klasse 1 und Klasse 2 Teere (siehe Tabelle 2.1) entfernt. Die Klasse 3 Teere (leichte aromatische Komponenten) werden zu 2/3 gelöst und stellen den Großteil des Restteergehalts im Reingas dar. Somit ist eine Reduktion des Teergehalts von 18 g/Nm<sup>3</sup> auf ca. 1,5 g/Nm<sup>3</sup> erreichbar die eben größtenteils aus Klasse 3 Teeren bestehen.

Auch beim Xylowatt-Mehrzonenvergaser (Xylowatt, 2012) beruht die Gasreinigung auf einem mehrstufigen Filtersystem und einer Gaswäsche mit einem organischen Lösungsmittel.

A. Paenthanom et al.(2012) zeigten in Forschungsarbeiten eine Teerabscheiderate von bis zu 95% in der Absorptionswäsche mit Altspeiseöl und einer vorgeschalteten Festbettfiltereinheit mit Kohle aus Reishülsen.

### **Abscheidung mittels Festbettfiltern**

Bei der Verwendung von Filtern stellt vor allem die Abreinigung der abgeschiedenen Teerbestandteile im Filtermaterial ein Problem dar. Im Gegensatz zu den Staub und Aschepartikeln kleben die Teere meist als hochviskose Tropfen am Filtermaterial. Dennoch finden Festbettfilter heute noch Anwendung in kleinskaligen Vergasungsanlagen.

Als Bettmaterialien werden dafür Sand, Braunkohle, Aktivkohle oder auch Sägemehl eingesetzt. Die Teerabscheideraten (schwere Teeren, PAK) liegen dabei zwischen 50 und 97% für beispielsweise Sand und Braunkohle bei einer gleichzeitigen Partikelabscheidung von bis zu 99% (Zwart, 2009).

### **Abscheidung mittels Nasselektrofilter**

Die gute Abscheideleistung von Nasselektrofilter ist schon in der Kombination mit der Wassergaswäsche erwähnt. Auch nach M. Bolhàr-Nordenkampf, H. Hofbauer et al. (2004) wird die kombinierte Entfernung von Teer und Partikeln in einem Nasselektrofilter als

Best geeignetes Verfahren der kalt arbeitenden Gasreinigungssysteme angesehen. Da neben der nahezu vollständigen Partikelentfernung auch eine für den Motoren- und Turbinenbetrieb ausreichende Teerabscheidung möglich ist.

Der BETH Teer-Elektrofilter der Fa. Weis Industries ist beispielsweise eine Entwicklung speziell für die Teerabscheidung für den Einsatz in Kokereien und Vergasungsanlagen und basiert auf dem Prinzip eines Nass-Elektrofilters. Nach Herstellerangaben können Volumenströme bis zu 100.000 m<sup>3</sup>/h mit einer Beladung an Teeren, Öl oder Flugasche von bis zu 50 g/Nm<sup>3</sup> auf bis unter 10 mg/Nm<sup>3</sup> reduziert werden (Weis Industries, 2012).



Nachteilig verhalten sich bestimmt die hohen Investitions- und Betriebskosten sowie das anfallende Abwasser.

Tabelle 2.3 zeigt die vier behandelten Verfahren noch einmal in einem vergleichenden Überblick mit Vor- und Nachteilen:

**Tabelle 2.3: Physikalische Gasaufbereitungsverfahren mit Vor- und Nachteilen (Vgl.: Beckmann (2009) und Klemm (2010))**

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Gaswäsche mit wässrigen Medien	<ul style="list-style-type: none"> <li>→Reinigung und Kühlung in einem Prozess</li> <li>→Integrierte Feststoffabscheidung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→Aufwendige Aufbereitung Waschwasser</li> <li>→Teere schwer bzw. nicht wasserlöslich</li> <li>→Restteergehalt im Gas abhängig von Wäschertemp. (GGW-Dampfdruck)</li> </ul>
Gaswäsche mit organischen Medien	<ul style="list-style-type: none"> <li>→Reinigung und Kühlung in einem Prozess</li> <li>→Teere gut löslich in organischen Medien</li> <li>→Niedrige Teergehalte dauerhaft möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→Gründliche Vorabscheidung Flugasche</li> <li>→Verbrauch Lösungsmittel</li> <li>→Abwasser</li> </ul>
Abscheidung mittels Festbettfilter	<ul style="list-style-type: none"> <li>→Abreicherung sehr hoch</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→Beladenes Bettmaterial</li> </ul>
Abscheidung mittels Nasselektrofilter	<ul style="list-style-type: none"> <li>→Kombination Teer- und Staubabscheidung</li> <li>→Niedrige Teergehalte dauerhaft möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→Abreinigung der Filter schwierig, da zähklebrige Konsistenz des Filterkuchens</li> <li>→Abwasser</li> </ul>

### 2.2.2. Absorptionswäsche

#### Begriffserklärung Absorption

Als Absorption (Wäsche) bezeichnet man das Lösen gasförmiger Stoffe in einer Flüssigkeit (Lösungsmittel). Das Lösungsmittel (Solvent) oder auch Waschflüssigkeit wird als „Absorbens“ bezeichnet und die übergehende Komponente aus der Gasphase im nicht gebundenen Zustand als „Absorptiv“ bzw. als „Absorbt“ wenn sie in der Waschflüssigkeit gebunden sind (Vgl.: Goedecke (2011) und Mersmann (2005)).

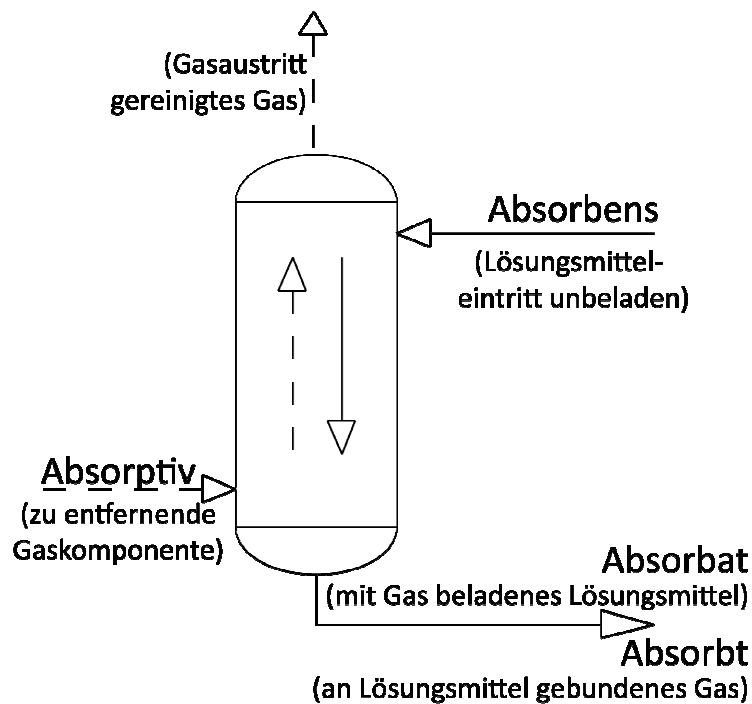


Abbildung 2.7: Begriffserklärung Absorption (Feiner, 2009)

Physikalisch erfolgt die Bindung der absorbierten Moleküle im Solvent durch reine Molekülattraktion (z.B.: van-der-Waals Kräfte) mit einer Absorptionsenergie, die mit der Kondensationsenthalpie des Absorptivs vergleichbar ist (Görner et al., 2002).

### 2.2.3. Stoffdurchgang bei der Absorption

Wenn sich ein System nicht im Gleichgewicht befindet, treten üblicherweise Ausgleichsprozesse auf, die einem Gleichgewichtszustand entgegen streben.

Bei der Absorption wird der Stofftransport als Ausgleichsprozess zwischen Konzentrationsdifferenzen zwischen der Gas- und Flüssigphase hervorgerufen. Dieser Stofftransport ist im Wesentlichen ein diffuser Vorgang der in technischen Prozessen von konvektiven Vorgängen überlagert wird und damit die Berechnung dieses Überganges analytisch sehr schwierig ist.

Aus diesem Grund soll hier auch nur auf einfachste Zusammenhänge bei der Stoffübertragung eingegangen werden.

Die Konzentrationen von Bestandteilen der Gasphase können als Partialdrücke ( $p_i$ ), Molanteile ( $y_i$ ) oder Stoffmengenkonzentration ( $c_{Gi}$ ) angegeben werden. Gleichung 2.10 zeigt die Zusammenhänge dieser Größen:

$$p_i = y_i \cdot p_{ges} = \frac{c_{Gi} \cdot V \cdot p_{ges}}{N} \quad 2.10$$

Mit:  $V$  = Volumen [m<sup>3</sup>]

$p_{ges}$  = Gesamtdruck [bar]

$N$  = Stoffmenge [mol]

Begrenzt sind die Konzentrationen der jeweiligen Gaskomponente in einem Gasgemisch über die Sättigungsdampfdrücke. Werden die Sättigungskonzentrationen einer bestimmten Komponente in der Gasphase erreicht, so fallen die über die Grenzkonzentration hinaus gehenden Bestandteile meist als Flüssigphase aus.

Die Sättigungsdampfdrücke sind stark temperaturabhängig und könne aus gängigen Sättigungsdampfdruck-Temperatur Tabellen abgelesen werde.

Man kann auch mit einem einzigen zusammenhängenden Sättigungsdampfdruck-Temperatur Wertepaare (etwa Siedepunkt) über die Antoine-Glg. relativ gut die Dampfdruckkurven der einzelnen Stoffe abschätzen. Über Regressionsgeraden (Brauer, 1996) können bei Siedetemperatur die Antoine-Koeffizienten (A, B, C) abgeschätzt werden und mit diesen in Gleichung 2.11 auf den Sättigungsdampfdruck ( $p_{is}$ ) in Abhängigkeit der Temperatur (T) umgerechnet werden.

$$\log_{10} \cdot p_{is} = \frac{-A}{C + T} + B \quad 2.11$$

Für die Flüssigphase kann auf der anderen Seite bei kleinen Konzentrationen ( $x_i \rightarrow 0$ ) in der Waschflüssigkeit der herrschende Partialdruck der Komponente i in der Gasphase über der Flüssigkeitsoberfläche durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden. Dabei ist der Partialdruck eine Funktion des Stoffmengenanteils  $x_i$  der Komponente i in der Flüssigphase sowie der temperaturabhängigen Henrykonstante ( $H_i$ ) der Komponente i in der Flüssigphase (Glg. 2.12).

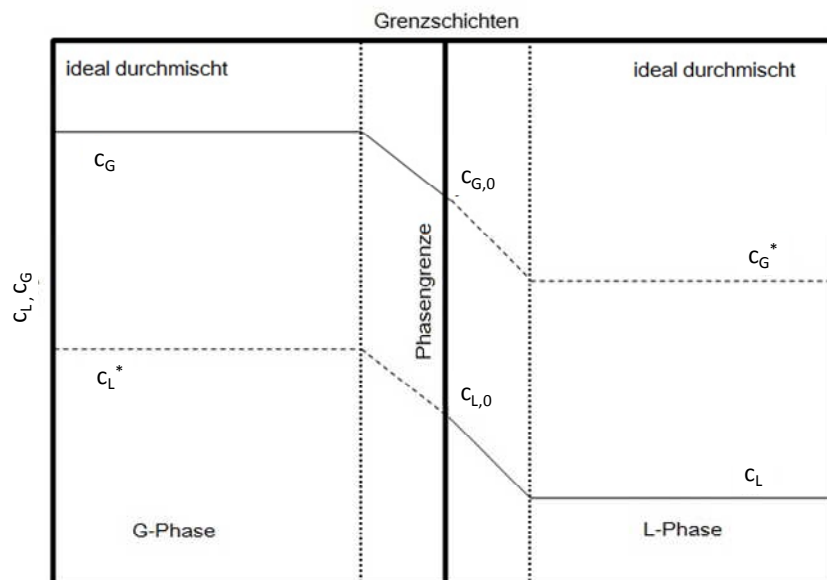
$$p_i = H_i \cdot x_i \quad 2.12$$

Mit Gleichung 2.10 umgeschrieben lassen sich so der Zusammenhang zwischen Molenanteilen  $y_i$  in der Gasphase und dem Molenanteil  $x_i$  in der Flüssigphase herstellen.

$$y_i = \frac{H_i \cdot x_i}{p_{ges}} \quad 2.13$$

Für den Stofftransport einer Komponente von der Gasphase in die Flüssigphase des Waschmittels wird in vielen Fällen die Zweifilmtheorie zur Beschreibung des Stoffdurchganges angewendet.

In diesem Modell wird von einer unendlich dünnen Phasengrenze ausgegangen an der sich unmittelbar ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen  $c_{L,0}$  und  $c_{G,0}$  an der Phasengrenze einstellt. Zwischen den Hauptphasen wird der Stoffdurchgang durch den Konzentrationsgradienten zwischen  $c_G$  und  $c_L$  angetrieben (oder umgerechnet als Partialdruck-Differenz) (siehe Abbildung 2.8).



**Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile an einer Phasengrenze für die Zweifilmtheorie (Goedecke, 2011)**

Beiderseits der Phasengrenze wird jeweils eine Konzentrationsgrenzschicht angenommen in der Diffusion für den Stoffdurchgang geschwindigkeitsbestimmend ist und der spezifische Stoffstrom ( $\dot{n}$ ) für eine Komponente über einen Stoffübergangskoeffizienten und die Konzentrationsdifferenz folgendermaßen angeschrieben werden kann (Goedecke, 2011).

$$\dot{n} = \beta_G \cdot (c_G - c_{G,0}) = \beta_L \cdot (c_{L,0} - c_L) \quad 2.14$$

Der Stoffübergangskoeffizient hängt dabei von den Stoffeigenschaften, den Geometrien beim Stoffübergang, der Strömungsart und ggf. von der treibenden Konzentrationsdifferenz

ab und wird meist durch eine geeignete Korrelation abgeleitet. Zur Bestimmung des flüssigkeits- und gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten wird dazu häufig die dimensionslose Sherwoodzahl ( $Sh$ ) in Abhängigkeit der Reynoldszahl ( $Re=U*L/v$ ), der Schmidtzahl ( $Sc=v/D$ ) und auch anderen charakteristischen, dimensionslosen Kennzahlen angegeben. Je nach angewendeter Korrelation unterscheiden sich die Ansätze zur Beschreibung des Stoffdurchgangs (vgl.: Goedecke, 2011: Ansätze nach Onda et al. (1968), Billet und Shultes (1999), Ronda et al. (1996) oder Maćkowiak (2003)).

Die Auswahl geeigneter Korrelationen ist wesentlich abhängig von der Erfahrung des Anwenders da diese nur in gewissen Gültigkeitsbereichen einzusetzen sind.

#### **2.2.4. Absorptionsmittel**

Grundsätzlich ist bei der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels in erster Linie die Wirksamkeit des Solvents zu beachten, denn sie ist maßgebend für die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses.

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, bestehen die zu lösenden Verunreinigungen zu einem Großteil aus aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Allgemein löst sich eine Verbindung in einem Lösungsmittel umso besser, je ähnlicher die Wechselwirkungen in den Verbindungen sind. So lösen sich die hauptsächlich unpolaren Kohlenwasserstoffe gut in unpolaren Lösungsmitteln aber nur unzureichend in Wasser (polar). Hingegen lösen sich in Wasser gut organische Verbindungen die selbst auch Wasserstoffbrücken bilden können wie etwa Alkohole oder Phenole (Breitmaier et al., 2009).

Wasser stellt bei der physikalischen Absorption aufgrund der hohen Verfügbarkeit bei niedrigen Kosten, das am meisten verwendete Lösungsmittel dar (Goedecke, 2011). Aufgrund der eben genannten unzureichenden Löslichkeit von Aromaten, sowie der Bildung von Azeotropen und Mischungslücken von Wasser mit vielen organischen Verbindungen ist der Einsatz von organischen Lösungsmitteln vorteilhafter.

Die organischen Solvents sollten dabei möglichst niedrige Dampfdrücke aufweisen um so zusätzliche Emissionen des Lösungsmittels und Absorptivs durch einen Dampfverlust über den Gasaustritt in Grenzen zu halten.

Die Aufgabenstellungen der vorliegenden Arbeit war die experimentelle Untersuchung alternativer Absorptionsmittel für die Gaswäsche und damit verbunden auch die Auswahl dieser alternativen Lösungsmittel.

Die angewendete Lösungsmittelwahl wird in Kapitel 3.3 näher beschrieben.

### 2.2.5. Bauformen von Absorbern

Ziel jeder Absorptionsanlage ist eine möglichst effektive Überführung des Absorptivs in die Flüssigphase bei einem möglichst geringen Druckverlust und auf möglichst kleinem Raum (möglichst kurze Verweilzeiten der Gasphase).

Der absorbierte Stoffstrom hängt dabei maßgeblich von der treibenden Partialdruckdifferenz bzw. Konzentrationsdifferenz zwischen den Phasen ab (siehe Glg. 2.14) und kann aber vom Absorber selbst nicht beeinflusst werden.

Durch die konstruktive Gestaltung des Absorbers kann aber der Stoffübergangskoeffizient und die Stoffaustauschfläche beeinflusst werden und damit wiederum der Stoffübergang.

Grundsätzlich können als Absorber jegliche Arten von Gas/Flüssigkeits- Kontaktapparaten verwendet werden.

Entscheidendes Kriterium bei der Auslegung von Absorptionsanlagen ist das Erreichen einer möglichst großen Stoffaustauschfläche.

Die Gas- und Flüssigphase kann dabei auf drei verschiedene Arten in Berührung gebracht werden (Sattler, 2001).

- Das Gas wird in die Waschflüssigkeit dispergiert, die Flüssigphase bleibt zusammenhängend (Bsp.: Kolonnenabsorber mit Austauschböden, Blasensäulen, Gefäßabsorber, Dispergierrührwerk)
- Die Waschflüssigkeit wird in das Gas hinein versprüht, die Gasphase bleibt zusammenhängend (Bsp.: Freiraumwäscher ohne Einbauten wie Venturi-, Injektor-, Sprüh-, Radialstromwäscher, Wäscher mit rotierenden Einbauten wie Rotations- oder Tellerwäscher)
- Die Gasphase kommt mit der Waschflüssigkeit als Film auf eine feststehende oder bewegte Unterlage in Berührung. Gas und Flüssigphase bleiben zusammenhängend (Bsp.: Kolonnenabsorber mit regellos geschütteten Füllkörpern oder Packungen, Wirbelschichtabsorber, Rieselfilm- und Oberflächenabsorber)

Eine weitere Einteilung der unterschiedlichen Absorberarten kann auch nach Art der Einbauten in ebenfalls drei Gruppen erfolgen (Görner et al., 2002).

**Tabelle 2.4: Einteilung Absorber nach Art der Einbauten (Görner, 2002)**

Art der Einbauten	Ohne	Feststehend, bewegt	Rotierend
Absorbertyp	Oberflächenabsorber	Füllkörperkolonne	Kreuzschleierabsorber
	Sprühabsorber	Packungskolonne	Rotationswäscher
	Venturiabsorber	Wirbelschichtabsorber	Tellerabsorber
	Injektorabsorber	Wirbelstromwäscher	
	Rieselfilmabsorber		
	Zentrifugalabsorber		

Grundsätzlich ist bei der Auswahl von Absorberanlagen zunächst vom bautechnisch einfachsten und energetisch günstigsten Apparat auszugehen. Man wird daher bestrebt sein zuerst Absorber ohne Einbauten anzuwenden. Je nach Anwendungsfall und Anforderungen an die Gasreinheit können die Absorber und Einbauten komplexer werden.

Exemplarisch wird nachfolgend auf einzelne Absorberbauarten eingegangen.

### Fallfilmabsorber

Fallfilm- oder Rieselfilmapparate sowie Oberflächenabsorber verfügen, bezogen auf das Absorbervolumen, über vergleichsweise geringe Austauschflächen zwischen Gas- und Flüssigphase. Anwendung finden beide Absorber heutzutage als Vorabscheider bei hochkonzentrierten Gasen und wenn der Phasenübergang von hohen Absorptions- bzw. Kondensationswärmern oder Verdampfungswärmern begleitet wird. Üblicherweise wird der Rieselfilm (Benetzungsdicke < 1cm) an der Innenseite von Rohren als Flüssigkeitsfilm geführt. Auslegungsgrundlage für Fallfilmabsorber ist der Stoff- und Wärmeübergang im Absorberrohr der entscheidend vom Strukturprofil des Flüssigkeitsfilms abhängt (laminare – turbulente Strömung) (Görner, 2002).

### Sprühabsorber

Sprühabsorber werden häufig für die nasse und trockene Rauchgasreinigung eingesetzt (etwa Entschwefelung mit Kalksuspensionen). Sie stellen die einfachste Form der Absorptionsanlagen dar und bestehen aus einer leeren Kolonne die im Gleich- und Gegenstrom betrieben werden kann. Die Waschflüssigkeit wird in den leeren Kolonnenraum eingesprüht wodurch die Stoffübergangsfläche (abhängig von der eingesetzten Düsenform) im Wesentlichen vom Tropfendurchmesser abhängt. Die Verteilung der Einsprühvorrichtungen und Düsenanzahl sind zum Zweck einer möglichst vollständigen und gleichmäßigen Querschnittsbedeckung im Einzelfall festzulegen. Bedingt durch die fehlenden Einbauten liegt der Druckverlust nur bei einigen Millibar. Nachteilig verhält sich, dass bei nur mäßigem Energieeinsatz die spezifische Austauschfläche gering ist und daher

eine längere Verweilzeit der Tropfen im Absorber erfordert wird. Daraus ergeben sich vergleichsweise große Kolonnendurchmesser und Kolonnenhöhen.

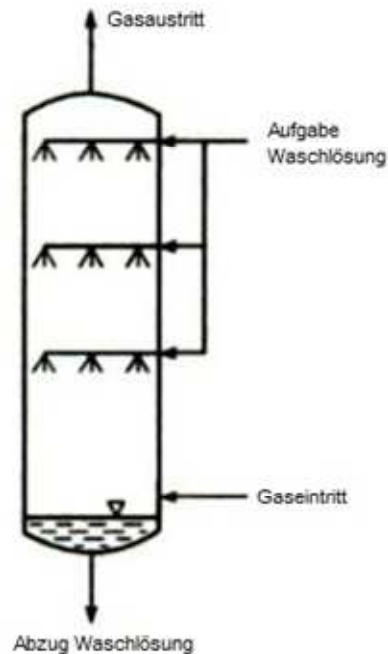


Abbildung 2.9: Sprühabsorber (Schultes, 1996)

### Strahlwäscher

Der Strahlwäscher stellt eine Sonderform des Sprühwäschers dar. Gas- und Flüssigphase laufen dabei im Gleichstrom wobei das Waschmittel bei Vordrücken von bis zu 5 bar in die Kolonne eingedüst wird und durch den hohen Energieeintrag des Flüssigkeitsstrahls das Gas angesaugt wird. Dadurch kann ein Druckgewinn der Gasphase von bis zu 10 mbar bei Gasgeschwindigkeiten zwischen 5 – 25 m/s erreicht werden.

Durch die hohe Turbulenz im Strahlrohr kommt es vermehrt zu Schaumbildungen (besonders bei Laugen od. tensidhaltigen Lösungsmitteln) weshalb dem Strahlwäscher häufig ein Zentrifugalabscheider nachgeschaltet ist.

Die Berechnung der Abscheideleistung ist aufgrund ebendieser Turbulenz schwierig.

Anwendungen des Strahlwäschers liegen bei der Vorabsorption und Grobstaubabscheidung sowie als Einsatz bei der direkten Gaskühlung als Quenche von heißen Rauchgasen da aufgrund des hohen Flüssig-Gas-Verhältnisses die Wärme gut abgeführt werden kann (Goedecke, 2011).



## Venturiwäscher

Als Hochleistungswäscher zur Staubabscheidung wird am häufigsten der Venturiwäscher eingesetzt. Speziell erscheint die konvergent-divergente Bauform wodurch im engsten Querschnitt Gasgeschwindigkeiten bis zu 250m/s erreicht werden können. Bei diesen hohen Geschwindigkeiten wird die Waschflüssigkeit kurz vor oder direkt in der Düsenkehle eingesprüht, mitgerissen und dispergiert. Durch die hohen Relativgeschwindigkeiten kommt es zu sehr guten Durchmischungen zwischen Partikeln und Flüssigkeiten und daraus resultierend, zu hohen Abscheidegraden von Partikeln.

Die extrem hohen Gasgeschwindigkeiten bedingen aber auch dementsprechend verkürzte Verweilzeiten der Flüssigkeitstropfen im Absorber. Dadurch ist die Absorptionsleistung des Venturiwäschers eher gering und wird nur, ähnlich dem Strahlwäscher als Vorabscheider eingesetzt (Vgl.: Sattler (2001) und Goedecke (2011)).

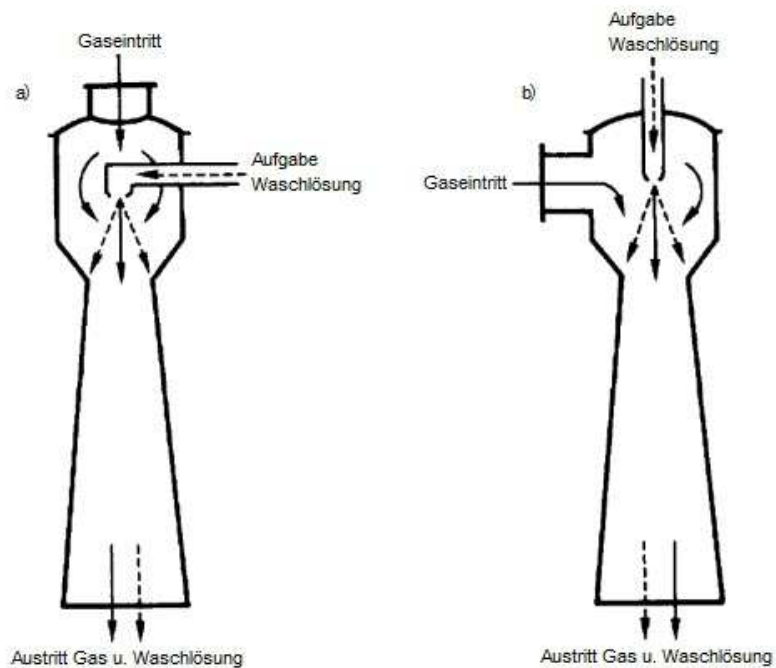


Abbildung 2.10: Bauformen Venturiwäscher (Sattler, 2001)

## Rotationswäscher

Beim Rotationswäscher wird das Absorptionsmittel über Zerstäuberräder quer zur Gasstromrichtung in die Kolonne getragen. Durch die hohen Geschwindigkeiten werden die Tropfen zerissen und bieten eine vergrößerte Stoffaustauschfläche. Diese Wäscherform ist zwar energieintensiver als vergleichbare Absorber aber zeichnet sich durch eine geringe Störanfälligkeit im Betrieb aus. Die Rotationswäsche kann zur kombinierten Gas- und Staubabscheidung, bei schwankenden Gasbelastungen sowie zur Aerosolabscheidung eingesetzt werden.

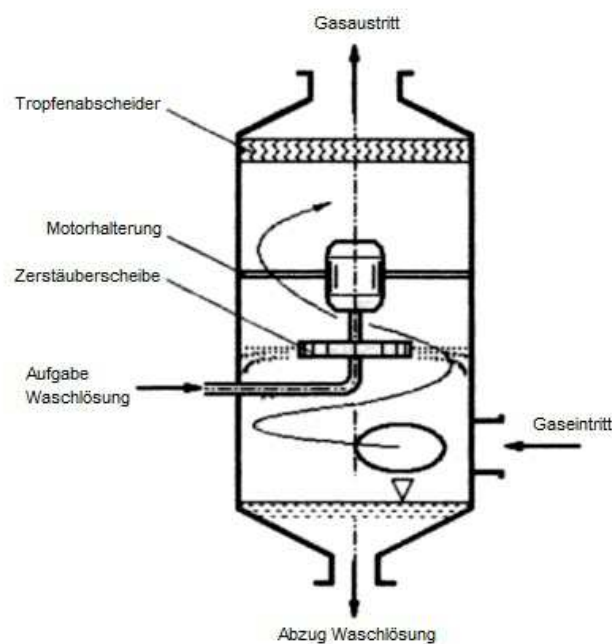


Abbildung 2.11: Aufbau eines Rotationswäschers (Stieß, 1996)

## Blasensäulen

Im Wesentlichen besteht die Blasensäule aus einer Flüssigkeitssäule die von der Gasphase durchströmt wird. Das Gas wird am Kolonnenboden über Düsen, Gasinjektoren oder Lochplatten in die Flüssigkeitssäule dispergiert und strömt zum Kolonnenkopf. Häufig sind die Blasensäulen mit gepackten oder gelochten Blechen bestückt um eine gerichtete Gasströmung zu erzwingen.

Wesentlicher Vorteil der Blasensäulen liegt im geringen apparativen Aufwand der Anlage jedoch ist der Einsatz als Absorptionsanlage wegen des gaseitigen hohen Druckverlustes eher selten. Anwendungen liegen bei Prozessen bei denen die Gasphase einen ausreichenden Vordruck besitzt, als Notfallabsorber bei Abgasreinigungsanlagen sowie bei dreiphasigen Reaktionsprozessen, besonders bei schlecht löslichen Gasen.

Die Gasgeschwindigkeiten müssen bei Blasensäulen verhältnismäßig gering bleiben da sich bei höheren Gasvolumenströmen auch größere Blasen bilden und die Stoffübergangsfläche dementsprechend abnimmt.

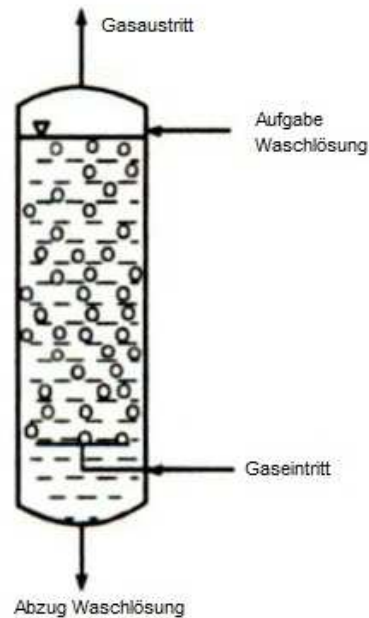


Abbildung 2.12: Blasensäule (Schultes, 1996)

## Bodenkolonnen

Im Absorber werden Böden eingebaut in denen ein gewisser Flüssigkeitslevel gehalten wird und ähnlich der Blasensäule von unten mit Gas durchströmt wird.

Der Einsatz von Bodenkolonnen ist dort zu empfehlen wo die Flüssigkeitsbelastung gering ist. Bei Packungs- oder Füllkörperkolonnen wird bei zu geringen Flüssigkeitsbelastungen die Oberfläche der Einbauten nicht mehr ausreichend benetzt und die Trennleistung sinkt stark ab.

Auch wenn Polymerisationen oder Kristallisationen zu erwarten sind, haben Bodenkolonnen den großen Vorteil, dass wesentlich weniger trockene Zonen im Absorber entstehen an denen sich Ausfallsprodukte vermehrt ablagern können.

Nachteilig verhält sich, ebenso wie bei den Blasensäulen ein erhöhter Druckverlust beim Durchströmen der Flüssigphase.

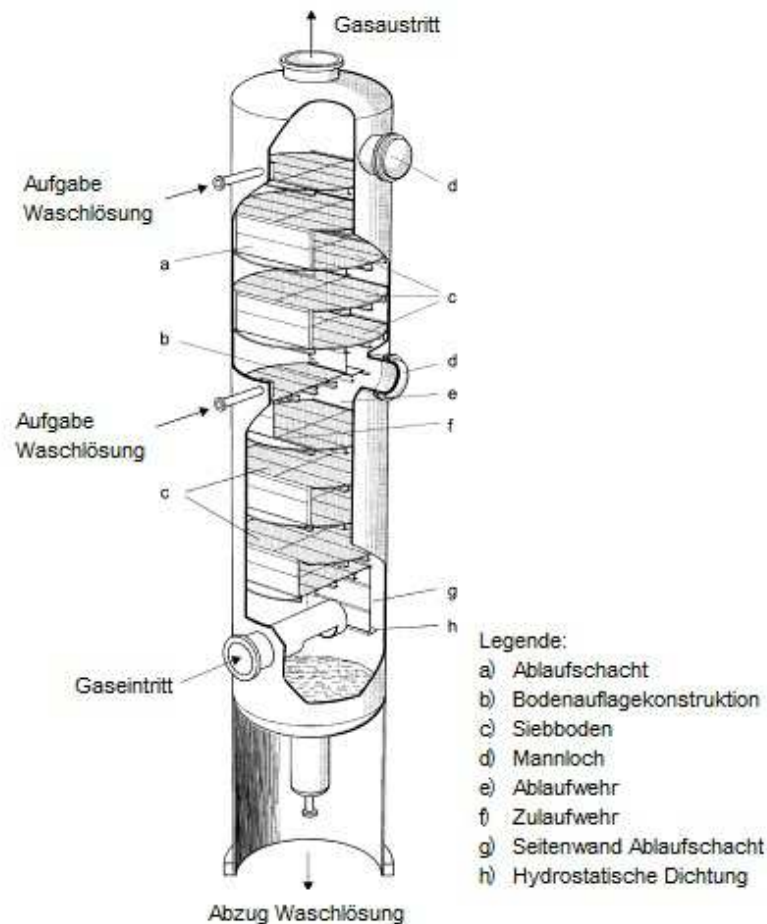


Abbildung 2.13: Aufbau einer Bodenkolonne (Goedecke, 2011)

### Füllkörper- und Packungskolonnen

Der am häufigsten verwendete Absorber ist aber die Füllkörper- oder Packungskolonne. Durch die technisch ausgereiften Füllkörper- und Packungsgeometrien sind geringe Druckverluste bei gleichzeitig hohen spezifischen Austauschflächen und einem weiten Bereich an variierbaren Gas- und Flüssigkeitsbelastungen möglich.

Bei den Füllkörper- und Packungskolonnen überströmt das Lösungsmittel, das über Flüssigkeitsverteiler im Kolonnenkopf aufgegeben wird, die Oberflächen der ungeordneten Füllkörperschüttung bzw. geordneten Packungen. Auf den Füllkörpern bildet sich meist eine Rinnsalströmung, während auf den strukturierten Packungen ein Flüssigkeitsfilm gebildet wird und damit der Gasphase eine größere Stoffaustauschfläche bietet.

Bei der Auslegung von Packungs- bzw. Füllkörperkolonnen ist im Einzelfall ein Kompromiss zwischen der Oberfläche der Einbauten, dem Durchmesser, Höhe der Einbauten und dem dadurch entstehenden Druckverlust zu finden.

Um den Einfluss von Wandeffekten zu minimieren ist bei den Füllkörpern ein Verhältnis des Kolonnendurchmessers zu Füllkörperdurchmessers zu beachten bzw. Oberflächenwerte der verwendeten Packungen.

Packungen sind verschmutzungsanfälliger und neigen eher zu Verstopfungen bei Fouling (Ablagerung von Feststoffen). Bei Anwendungen ohne Verschmutzungs- oder Korrosionsneigung sind wiederum Packungen zu bevorzugen da sie bei gleicher Oberfläche einen geringeren Druckverlust bzw. einen höheren Belastungsbereich aufweisen.

Durch die geringen Wandstärken der strukturierten Packungseinbauten ist auch der spezifische Materialaufwand pro Volumen geringer, wodurch die Kosten bei gleicher Trennleistung trotz höheren Fertigungsaufwands meist geringer sind als bei Füllkörpern (Goedecke, 2011).

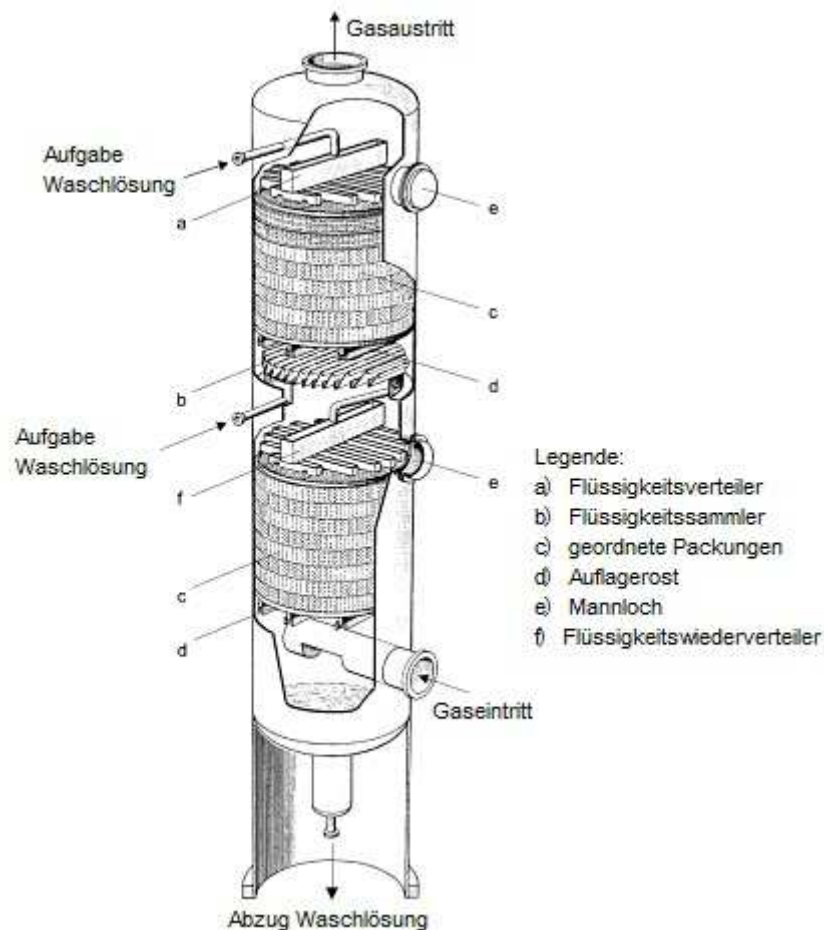
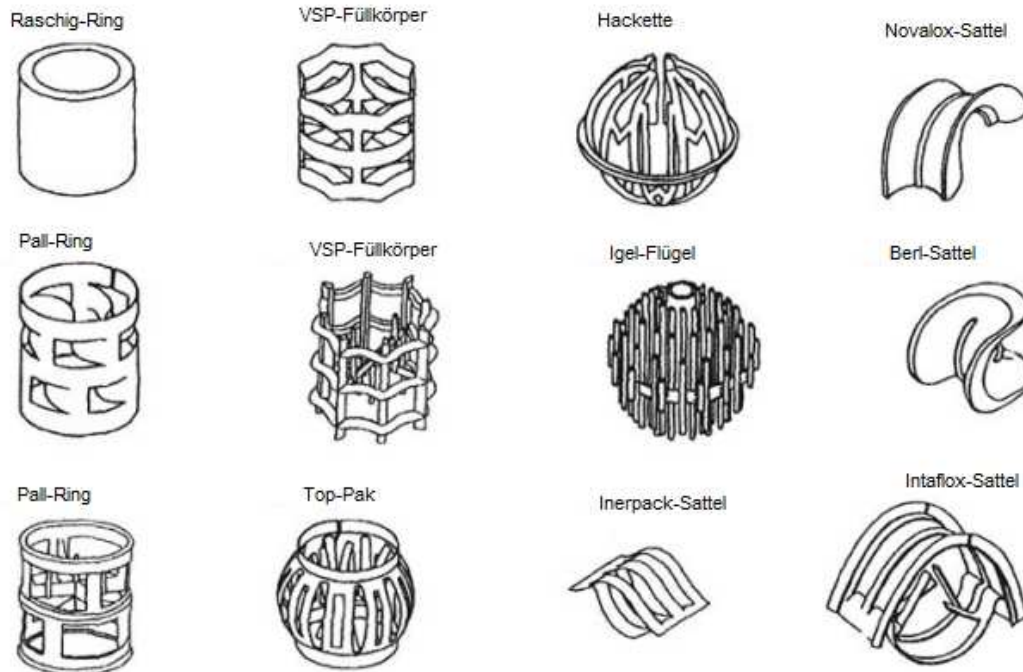


Abbildung 2.14: Aufbau einer Packungskolonnen (Goedecke, 2011)

### Einbauten

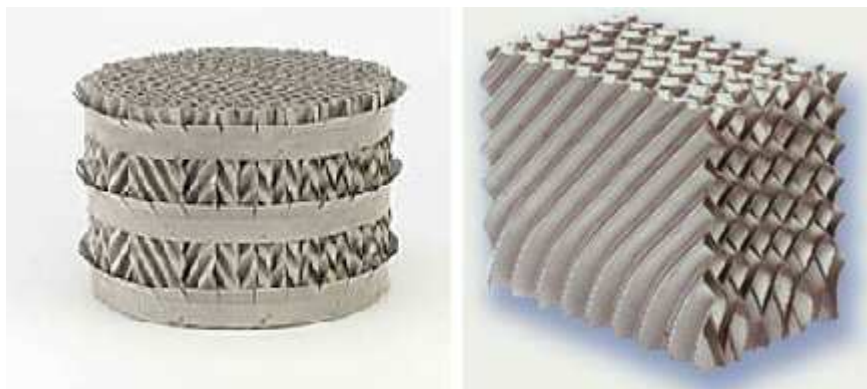
- Füllkörper. Ungeordnete Füllkörperschüttungen werden in Absorbern bereits seit 100 Jahren angewendet und entwickelt. In den Grundformen Kugel, Zylinder und Sattel können 3 Entwicklungsgenerationen eingeteilt werden. Angefangen beim Vollmantel (1. Generation,

hohe Druckverluste) werden durchbrochene Wände (2. Generation) und Gitterstrukturen (3. Generation unterschieden, Hochleistungskörper) verwendet. Bei Füllkörperkolonnen können unterschiedlichste Werkstoffe zum Einsatz kommen (vielfach aber Metall, Keramik und Kunststoff).



**Abbildung 2.15: Beispielhafte Auswahl unterschiedlicher Füllkörper. Zeichnung adaptiert nach (Christen, 2010)**

- Packungen. Packungen werden seit etwa 30 Jahren eingesetzt und haben sich aufgrund des geringen Druckverlustes durchgesetzt. Sie bestehen aus vertikalen, parallelen Lagen von gefalteten Blechen. Die Packungen werden in Schichten gestapelt und jeweils  $45^\circ$  oder  $90^\circ$  verdreht eingebaut. Packungen werden hauptsächlich aus Metall, je nach Anforderung aber auch als Gewebepackungen in Metall oder Kunststoff ausgeführt.



**Abbildung 2.16: Beispiel für strukturierte Packung (links: BXPlus™ der Fa. Sulzer Chemtech, rechts: Montz Pak Typ-M der Fa. Montz)**

### *Flüssigkeitsverteilung*

Für einen optimalen Betrieb des Absorbers muss die Schüttung möglichst gleichmäßig mit Flüssigkeit beaufschlagt werden, um eine optimale Benetzung der eingebauten Oberflächen zu erreichen. Bei Füllkörperkolonnen ist das Lückenvolumen zwischen den Füllkörpern an der Kolonnenwand größer und dadurch verteilt sich das Lösungsmittel immer mehr zur Absorberwand hin mit zunehmendem Abstand von der Flüssigkeitsaufgabe. Eine Rückverteilung in die Schüttung ist durch Randabweiser oder durch erneute Verteiler möglich, wodurch Füllkörper- und Packungskolonnen, je nach Bauhöhe, durch Flüssigkeitssammler und Wiederverteiler in Kolonnensegmente unterteilt werden.

Genauere Angaben über maximale Schüttungs- bzw. Packungshöhen sind bei den jeweiligen Herstellern erhältlich.

### *Demister*

Ein Demister zur Abscheidung von mitgerissenen Flüssigkeitstropfen sollte eingebaut werden, wenn ein Tropfenmitriss im gereinigten Gas zu Problemen in nachgeschalteten Aggregaten oder zu Emissionsgrenzwertüberschreitungen führt.

Als Demister werden oft gewöhnliche Füllkörperschüttungen oder Packungen eingesetzt. Tropfenabscheider mit geringeren Bauhöhen sind Drahtgestricke oder Lamellenabscheider.

Es wird dabei die höhere Trägheit der Flüssigkeitstropfen gegenüber dem „tragenden“ Gas genutzt, wobei sich die Tropfen durch Umlenken der Strömungsrichtung an den Einbauten absetzen.

Der Demister wird im Kolonnenkopf oberhalb des Flüssigkeitsverteilers vor dem Gasauslass eingebaut. Der Abstand zu diesem Verteiler und dem Gasaustrittsstutzen muss ausreichend gewählt werden, da aufgrund lokal erhöhter Strömungsgeschwindigkeiten durch die Einbauten ein Aufstauen von Flüssigkeit und „lokalem Fluten“ vermieden werden soll.

## **2.3. Analysemethoden**

Im konkreten Fall der Absorptionswäsche von teerbeladenem Produktgas ist die quantitative Messung der ein- und austretenden Teerbestandteile notwendig, um Aussagen über die Prozesseffizienz treffen zu können.

Dabei erfolgt eine Bestimmung der Teerbestandteile einerseits für das Produktgas vor bzw. nach der Absorptionswäsche und andererseits für die gebundenen Teerbestandteile im Lösungsmittel.

Somit wird eine Analyse einer flüssigen und einer gasförmigen Probe benötigt.

Die Auswertung beider Proben erfolgt in einem Gaschromatographen (GC) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

Im folgenden Kapitelteil wird auf die verwendete Probenahmetechniken und deren qualitative und quantitative Unterschiede eingegangen.

### 2.3.1. Nasschemische Probenahme

Die Probenahme zur nasschemischen Bestimmung von Teerbestandteilen aus der Holzvergasung ist in der TAR-Guideline und seit 2005 als CEN-Norm festgelegt (Vgl.: CEN BT/TF 143 und Neeft et al. (2003)).

Das Prinzip der Probenahme besteht darin den Produktgasstrom bei einer Temperatur über der Kondensationstemperatur der Teere direkt in ein Lösungsmittel zu leiten und die gesamten Teerbestandteile dort zu kondensieren und zu lösen.

In Abbildung 2.17 ist der vorgeschlagene Aufbau der Probenahme abgebildet. Der Aufbau besteht aus 4 Modulen und beinhaltet als erstes Modul die Probenahmeeinheit gefolgt von einem beheizten Filter zur Abscheidung von Stäuben und Partikeln. Im dritten Modul wird der Probengasstrom über 6 Impingerflaschen geleitet die auf 35°C-40°C (Flaschen 1, 2 und 4) bzw. auf unter -15°C (Flaschen 3, 5 und 6) gekühlt werden. Eine erste leere Flasche dient der Auskondensation des gebundenen Wassers, die nächsten 4 Flaschen sind mit Isopropanol als organisches Lösungsmittel gefüllt und dienen dem Lösen der organischen Komponenten aus der Gasphase.

Das vierte Modul dient der Messung des Volumenstroms und beinhaltet ein Rotameter, einen Balgengaszähler sowie die Membran-Pumpe und eine Zeitmesseinrichtung.

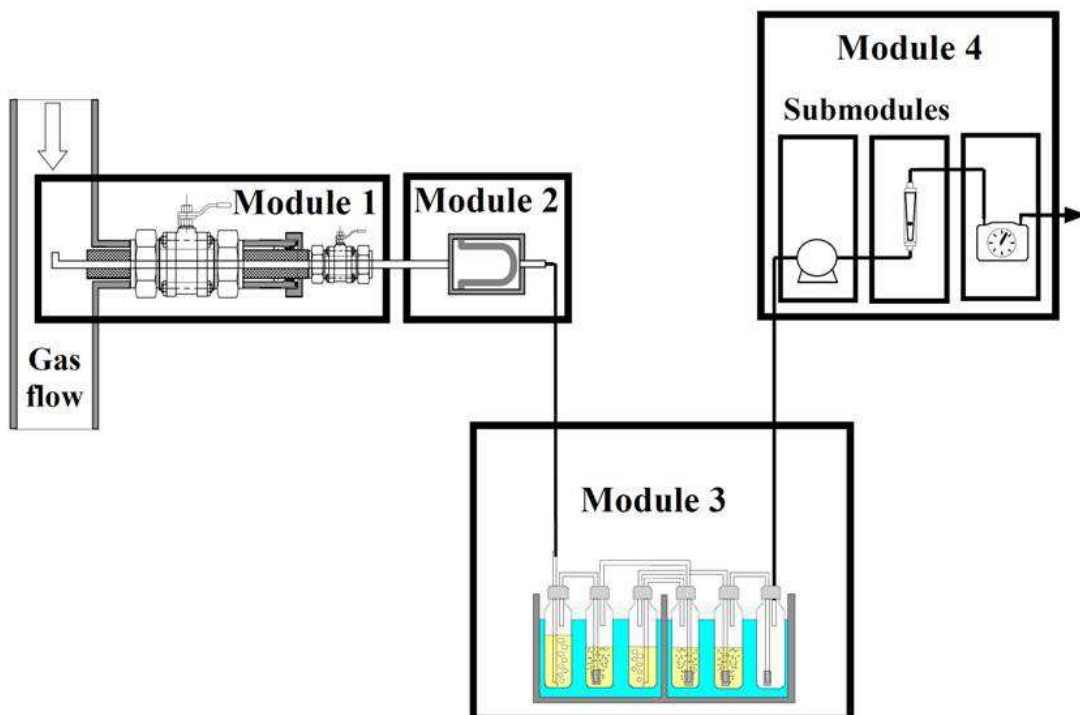


Abbildung 2.17: Modularer Aufbau der nasschemischen Probenahme nach (Neeft et al., 1999)



Über die Pumpe wird das beladene Produktgas in einer definierten Zeit durch die Waschflaschen geleitet und anschließend das beladene Isopropanol gesammelt. Ein Teil der gesammelten Flüssigkeit wird unter definierten Bedingungen abgedampft und aus dem gemessenen Volumenstrom des Probegasstroms und dem gravimetrisch vermessenen Verdampfungsrückstand wird eine Summen-Teer-Beladung errechnet (Kienberger, 2010).

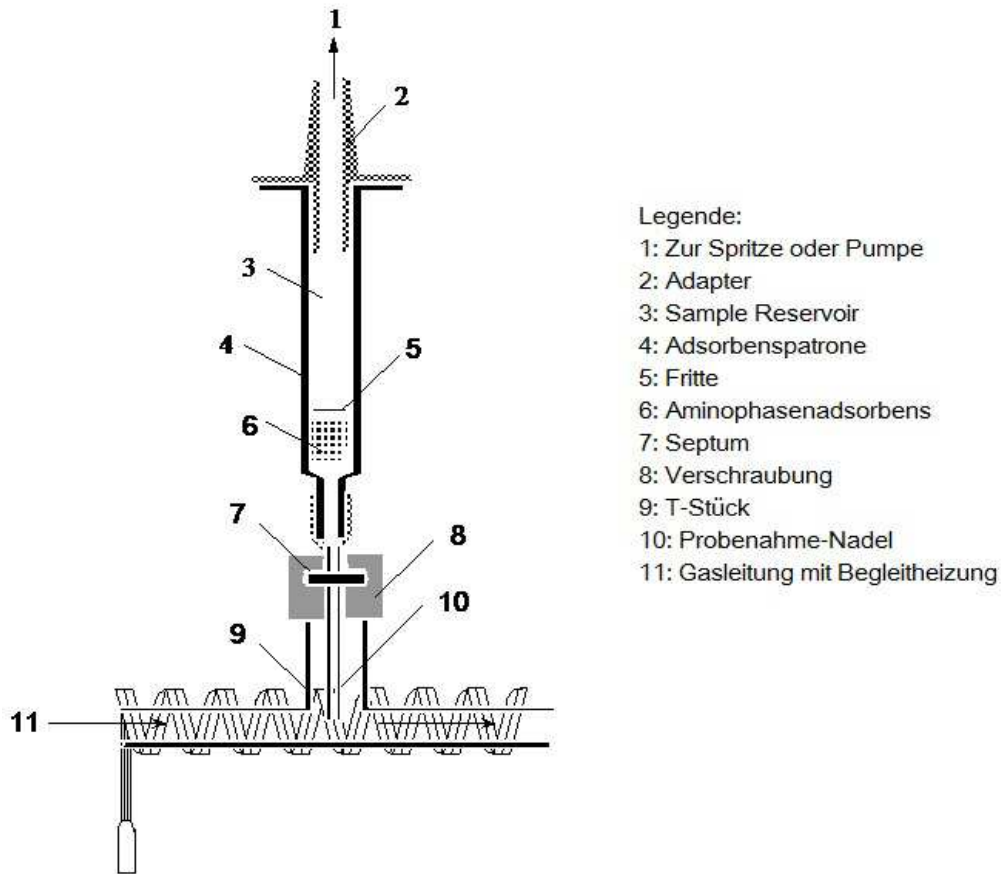
Für eine quantitative Identifizierung der einzelnen organischen Komponenten kann ein Teil der beladenen Isopropanollösung in einem Gaschromatographen mit gekoppeltem MS oder FID analysiert werden.

Die wesentlichen Nachteile des Probenahmenverfahrens liegen in der Komplexität des Aufbaus und der langen Probennahmendauer, besonders bei geringen Teerkonzentrationen und der damit verbundenen geringen Wiederholgenauigkeit.

### **2.3.2. SPA-Probenahme**

Beim SPA (solid phase adsorption) – Verfahren nach Brage et al. (2009) wird ein Adsorptionsmittel von einer definierten Synthesegasmenge durchströmt und die organischen Komponenten (Analyten) dabei vom Adsorbens adsorbiert. Die organischen Verbindungen werden nach der Probenahme aus dem Adsorbens über zwei unterschiedlich polare Lösungsmittel eluiert und die beiden Fraktionen, Phenole (polar) und Aromaten (unpolar), in einem GC-FID analysiert (Brage et al. 2009).

Der Aufbau der Probenahme ist in Abbildung 2.18 dargestellt und besteht im Wesentlichen aus einer Adsorbenspatrone aus Polypropylen in die das Adsorbens aus Aminophase eingelgt ist. Die Probenahmestelle wird über ein T-Stück an die Gasleitung montiert und wird mit einem Gummi- / Silikonseptum verschraubt. Mit einer aufgesteckten Kanüle wird in das Septum gestochen und mit einer angeschlossenen Pumpe oder einer gasdichten Spritze ein Probegasstrom über die Adsorbenspatrone geleitet.



**Abbildung 2.18: Probennahmeverrichtung für SPA-Methode (Brage et al., 2009)**

Das vorgestellte Verfahren ist für „leichte“ Teer-Komponenten geeignet die flüchtig genug sind um in einer unpolaren GC-Säule aufgetrennt werden zu können. Hierfür wird ein Bereich der molaren Massen von  $\sim 78\text{g/mol}$  (Benzol) bis zu  $\sim 300\text{g/mol}$  (Coronen) angegeben (Brage et al., 2009).

Aufgrund der schlechteren Adsorptionsfähigkeit von leichten Teeren und der beschränkten Löslichkeit schwerer Teere bei der Extraktion kann es aber schon bei Teer-Spezies kleiner als Phenol und größer als Pyren zu Messungenauigkeiten kommen (Kienberger, 2010). So sind auch die leicht flüchtigen BTX (Benzol, Toluol, Xylol) aus den Analyseergebnissen auszuschließen wenn die Probe nicht noch am selben Tag präpariert werden kann (Brage et al., 2009).

Der wesentliche Vorteil des Verfahrens im Vergleich zur nasschemischen Probennahme liegt eindeutig in der wesentlich verkürzten Probenahmehandauer und der einfachen Apparatur. Da das untersuchte Gasvolumen kleiner ist, nimmt auch die Probenahmezeit von durchschnittlichen 30min bei der nasschemischen Probenahme auf einige Sekunden bei der SPA-Methode ab und es können so auch instationäre Betriebspunkte vermessen werden. Durch den einfachen Probenahmeprozess und die geringe Probenahmehandauer steigt auch die Wiederholgenauigkeit.

### 2.3.3. Vergleich der Probenahmetechniken

Eine vergleichende Betrachtung beider Verfahren zeigt in einer qualitativen Analyse, dass es weder bei der SPA-Methode noch der nasschemischen Probenahme zu einer Diskriminierung von organischen Substanzen kommt (Dufour et al., 2007). In Abbildung 2.19 sind vergleichend die quantitativen Analyseergebnisse einer Messkampagne von vergastem Holzhackschnitzeln abgebildet. Die Durchschnittswerte (Inkl. relativer Standardabweichung) der gemessenen Hauptteerbestandteile korrelieren relativ gut für beide Methoden. Eine Ausnahme bildet dabei Benzol als leichteste Komponente und wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, scheint auch hier Benzol die beschränkende Komponente beim Adsorptionsvorgang der SPA-Methode zu sein. Da die BTX-Stoffe aber zu den flüchtigsten Aromaten-Verbindungen gehören und das Produktgas in einem Gasmotor verbrannt wird, stellen diese Stoffe keine Gefahr für den Anlagenbetrieb dar (Kondensation erst bei sehr niedrigen Temperaturen).

Ursache für die Abweichungen der beiden Methoden liegen möglicherweise in der Aerosolbildung und der Kondensation von Teeren in den Verbindungsleitungen bei der nasschemischen Methode.

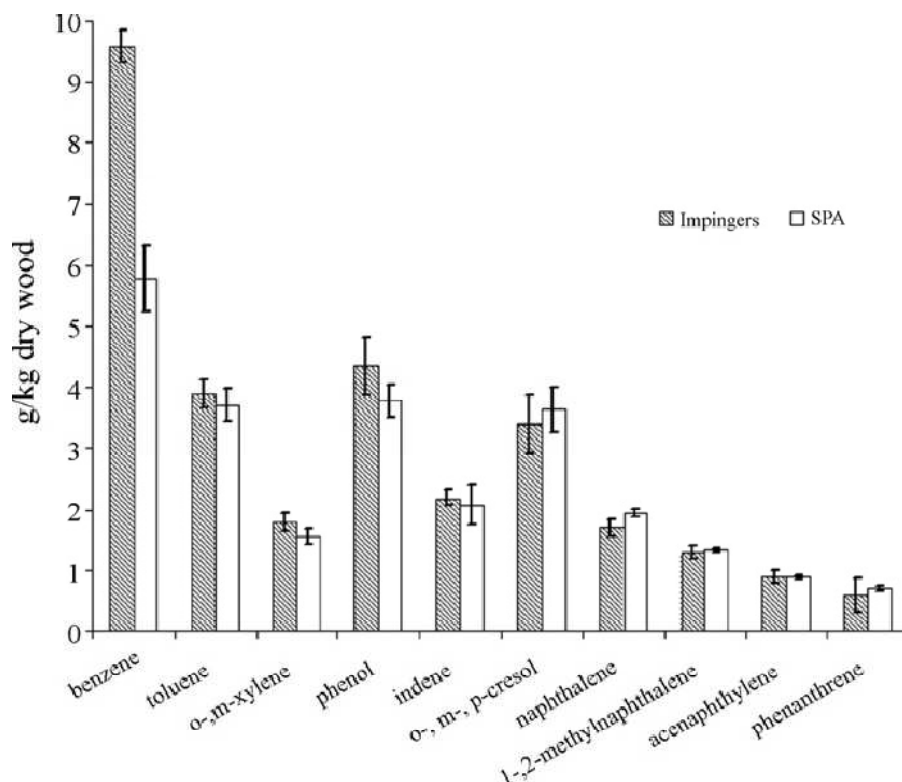


Abbildung 2.19: Vergleich der Durchschnittswerte der Hauptteerbestandteile von Synthesegas für die SPA-Methode und die nasschemische Probenahme (Dufour et al., 2007)

## 3. Versuchsvorbereitung

### 3.1. Simulation Absorptionsprozess

Als Basis für die Grenzwerte der Beladungsfähigkeit mit Teerkomponenten aus dem Synthesegas der Lösungsmittel dienten Untersuchungen über die Beladungsfähigkeit von RME in der Vergasungspilotanlage in Güssing, Österreich (Rauch, 2007). Die erreichten Grenzwerte wurden für den eingesetzten RME dabei mit  $220 \text{ g}_{\text{Teer}}/\text{L}$  beziffert.

Durch die abweichenden Betriebsbedingungen im Laborwäscher und den unterschiedlichen Vergasungsparametern wurde die Beladung von RME von Seiten der Fa. AGNION simuliert (Aspen One, Vers.: 2006).

Um eine Versuchsdauer für den Laborwäscher festlegen zu können, und in den Bereich dieser Grenzbeladung zu gelangen, wurden in der Simulation die Massenbeladungen der Teerkomponenten des Produktgases aus SPA-Probeergebnissen des Laborvergasers verwendet. Der Produktgasstrom war von Seiten des Vergasers mit  $\sim 1,16 \text{ m}^3/\text{h}$  vorgegeben und der RME-Volumenstrom wurde mit  $18 \text{ L/h}$  festgelegt (sonstige Parametereinstellungen des Laborwäschers siehe Kapitel 5.2.1).

Durch die stationäre Simulation bedingt, musste ein geringer Zu- bzw. Abfluss des Lösungsmittels in die Prozesssimulation integriert werden (siehe Abbildung 3.1 Simulationsfließbild). Bei einer Bestätigung der simulierten Werte durch die experimentellen Untersuchungen kann dadurch auf den Verbrauch des Lösungsmittels im Betrieb der Großanlage geschlossen werden.

Für die Simulation der Mehrkomponenten-Absorption und Phasengleichgewichte des Gas-Flüssigsystems wurde das UNIQUAC – Modell (Universal Quasi-chemical) sowie die Modellsubstanz (Lösungsmittel) Methyloleat verwendet. Dabei werden die Aktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung von lokalen Zusammensetzungen der Moleküle (Einfluss von Volumen, Oberfläche, Wechselwirkungsenergien (lokale Paarwechselwirkungen)) in einem Vielstoffgemisch abgeschätzt (VDI Wärmeatlas, 2006). Damit kann bei gegebener Massenbeladung der Komponenten der Gasphase auf die Beladung in der Flüssigphase gerechnet werden.

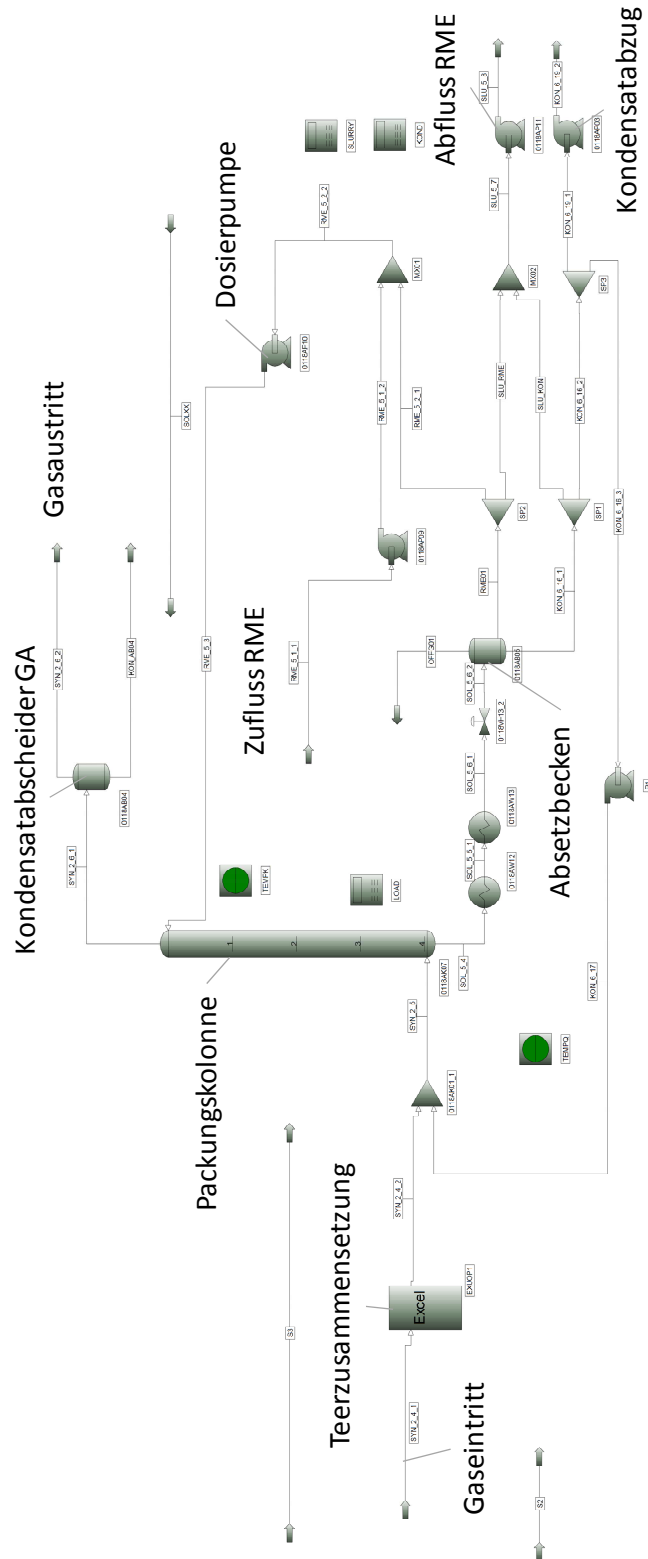


Abbildung 3.1: Simulationsfließbild Wäscheranlage

Durch die Simulation der Teergrenzbeladung von RME auf 220 g<sub>Teer</sub>/L wurde eine Versuchsdauer von 120 h errechnet, die auch als Versuchsdauer für die Untersuchungen der alternativen Lösungsmittel festgelegt wurde.

## 3.2. Flutpunktberechnung

Für den Betrieb von Füllkörper- und Packungskolonnen ist die Berechnung und Abschätzung der Hydraulik und somit der Flutgrenze eine wesentliche betriebssicherheitsrelevante Frage.

Die für die Dimensionierung notwendige Kenntnis der hydraulischen Charakteristiken der Einbauten im gesamten Belastungsbereich muss dabei von Seiten der Hersteller vorausgesetzt werden.

Für das verwendete Gas- Flüssigkeitssystem ist zunächst das Umlaufvolumen des Flüssigkeitskreislaufes (RME) festgelegt worden und mit dem definierten Kolonnenquerschnitt damit auch die spezifische Flüssigkeitsbelastung  $u_L$ .

$$u_L = \frac{\dot{V}_{\text{Solvent}}}{A_{\text{Kolonne}}} \quad 3.1$$

Mit:  $\dot{V}_{\text{Solvent}}$  = Solvent-Volumenstrom [L/h]

$A_{\text{Kolonne}}$  = Kolonnenquerschnitt [m<sup>2</sup>]

Im Zusammenhang mit der Flutpunktberechnung ist dann die Gasgeschwindigkeit am Flutpunkt (Fl)  $u_{V,Fl}$  von besonderer Bedeutung da sich daraus die maximal zulässige Gasbelastung bei gegebener Flüssigkeitsbelastung ergibt.

$$u_{V,Fl} = \frac{\dot{V}_{\text{Gas,Fl}}}{A_{\text{Kolonne}}} \quad 3.2$$

Mit:  $\dot{V}_{\text{Gas,Fl}}$  = Gasvolumenstrom am Flutpunkt [m<sup>3</sup>/h]

Je nach Gas- bzw. Flüssigkeitsbelastung, Art und Größe der Einbauten oder den stofflichen Eigenschaften können zwei Mechanismen zum Fluten von Füllkörper- oder Packungskolonnen führen (Maćkowiak, 2003):

- Fluten bei großen Phasendurchsatzverhältnissen (Gleichung 3.3) wobei sich das Solvent in der Kolonne durch die hohen Flüssigkeitsmengen an den großen Füllkörpern staut und dies zur Phaseninversion führt (Gasphase dispergiert in Flüssigphase (Blasensäule))

$$\lambda_0 = \left( \frac{u_L}{u_V} \right)_{Fl} \quad 3.3$$

- Fluten bei kleinen Phasendurchsatzverhältnissen (also höheren Gasbelastungen) aufgrund von Tropfenmitriss in der Gasphase

Für die geplante Anlage wurde anfangs ein Solventumlaufvolumen von 18L/h auf einen Kolonnendurchmesser von 38mm festgelegt. Die Gasbelastung war von Seiten des Vergasers mit umgerechnet etwa 1,16 m<sup>3</sup>/h vorgegeben.

Darauf hin wurde über die Berechnungssoftware SULCOL<sup>®</sup> (Vers.: 2.0.9) der Packungsherstellerfirma Sulzer eine Flutpunktberechnung durchgeführt.

Aus Gründen der Betriebssicherheit wurde der Flutpunkt an der Anlage auch experimentell bestimmt indem die Wäscheranlage im Betrieb mit Luft durchströmt wurde. Der Luftvolumenstrom wurde bei konstanter spezifischer Flüssigkeitsbelastung bis zum Fluten sukzessive gesteigert.

Nach dem experimentellen Ergebnis trat ein Fluten in der Anlage bei einem Luftvolumenstrom von umgerechnet 3,3 m<sup>3</sup>/h ein und entspricht damit einer Gasbelastung am Flutpunkt von  $u_{V,Fl}=2,54\text{m/s}$ .

Die simulierte Flutpunktberechnung liefert bei gleicher Gasbelastung hingegen einen Betriebspunkt unterhalb der Flutgrenze (siehe Abbildung 3.2: blaue Linie: Flutgrenze bei 100% Gas- und Flüssigkeitsbelastung, roter Punkt: Betriebspunkt). Die errechnete Kapazität der Gasbelastung zur Gasbelastung im Flutpunkt beträgt 74,1% (Glg. 3.4) und liegt damit knapp an der Toleranzabweichung von 25% für die Bestimmung der Gasgeschwindigkeit im Flutpunkt nach VDI Wärmeatlas (2006). Ein Grund für die Abweichung der simulierten Flutpunktberechnung liegt möglicherweise darin begründet, dass nur geometrisch ähnliche Packungen zu den real verwendeten Packungen simuliert werden konnten.

$$Kapazität = \frac{u_V}{u_{V,Fl}} \quad 3.4$$

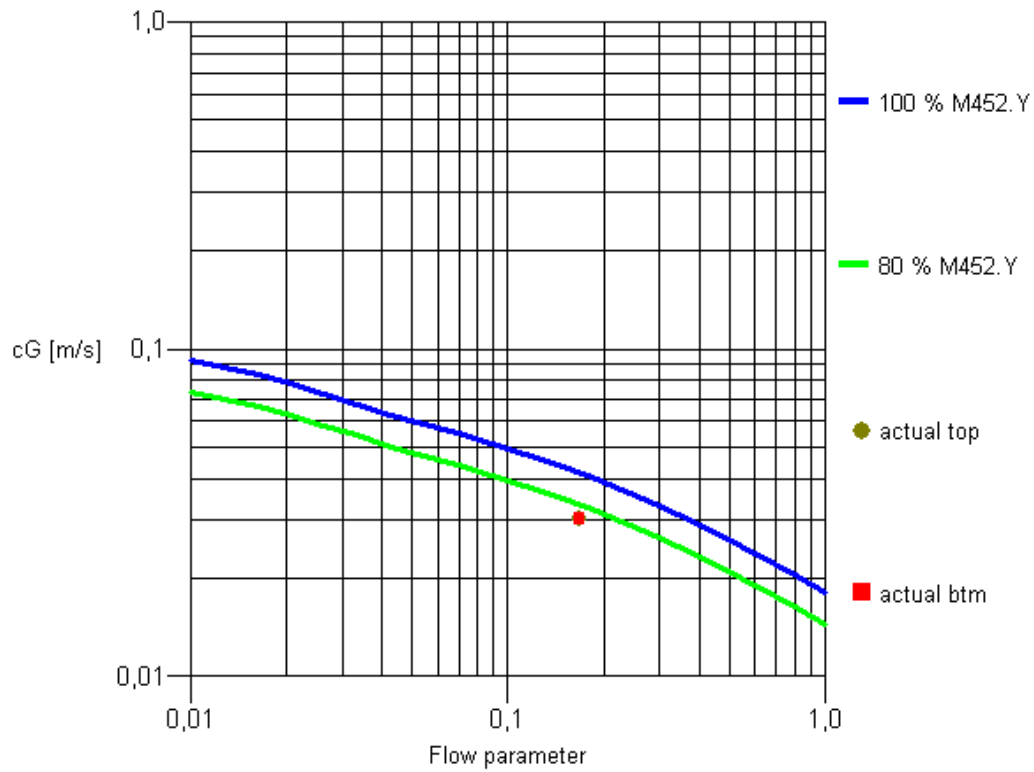


Abbildung 3.2: Flutpunktberechnung mit der Software SULCOL®

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Betriebspunkt bei einer maximalen spezifischen Flüssigkeitsbelastung von  $u_L=0,0138$  m/s und einem Gasvolumenstrom im Betriebspunkt von  $\sim 1,16$  m<sup>3</sup>/h ausreichend unterhalb der Flutgrenze für die gewählte Kolonnendimensionierung liegt.



### 3.3. Lösungsmittelauswahl

Für die Lösungsmittelauswahl wurde in einem ersten Schritt ein, nach Wichtigkeit gereihtes Anforderungsprofil an Produkteigenschaften für die Solvents erstellt.

Dabei soll auf folgende Kriterien für die Eignung eines Lösungsmittels geachtet werden:

- Hohe Löslichkeit der Gaskomponenten
- Niedriger Dampfdruck
- Polarität (nicht mit Wasser mischbar)
- Dichteunterschied zu Wasser (Kondensatwasserabscheidung bei der allothermen Wasserdampfvergasung)
- Thermisch und chemisch stabil
- Niedrige Kosten
- Keine Schäumungsneigung
- Vermeidung von Bestandteilen die nachgeschaltete Aggregate schädigen können (Silizium, Chlor, Natrium, Kalium, ...etc.)
- Verfügbarkeit (gesicherte Beschaffung)
- Möglichst hohe Beladung mit Absorptiv

Die Aufgabe der Absorptionsmittelauswahl lag nun in der Recherche von möglichen, alternativen Lösungsmittelprodukten für die Absorptionswäsche die dem oben angeführten Anforderungsprofil aus Produkteigenschaften entsprechen sollte.

Diese Arbeit wurde zum Großteil vom Projektpartner AC<sup>2</sup>T (Austrian Competence Center for Tribology) durchgeführt.

Die vielversprechendsten Produkte wurden einer genaueren Analyse der chemischen, physikalischen und ökonomischen Eigenschaften unterzogen.

Vor allem nach Kostenkriterien aber auch aufgrund des zeitlichen und auch finanziellen Horizonts der Arbeit wurde schließlich die Auswahl der Lösungsmittel auf eine kleine Anzahl von 8 Lösungsmitteln eingeschränkt (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Gewählte Lösungsmittel für die Versuchsreihe

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Bemerkung
1	Rapsmethylester	Aus Raps produzierter Biodiesel mit dem auf fundierte Erfahrungen in der Gaswäsche zurückgegriffen werden kann und daher als Referenzmittel zum Einsatz kommt
2	Shellsol T	Ein aliphatisches Kohlenwasserstoffgemisch aus der Petrochemie (Fa. Shell) das nahezu aromatenfrei ist und als Lösungsmittel für ölhaltige Verunreinigungen eingesetzt wird
3	Solvent D 120	Ebenso ein Derivat aus der Petrochemie mit wesentlich niedrigerem Dampfdruck als die Shellsol-Reihe
4	Fragoltherm® Q32N	Ein Wärmeträgeröl auf Mineralölbasis das üblicherweise als Thermoöl in Wärmeübertragungssystem zum Einsatz kommt. Es zeichnet sich durch hohe thermische Beständigkeit und niedrige Dampfdrücke aus
5	Rapsöl	Interessant aufgrund erwarteter ähnlicher Eigenschaften wie RME bei geringeren Kosten
6	Heizöl Leicht (Schwechat 2000)	Ein Rohöl Destillationsprodukt aus der Raffinerie Schwechat zu Heizungszwecken/Schwerölkraftwerken verwendet. Das Mineralöl ist naphthenisch und relativ schwefelarm aber besteht auch aus aromatischen Verbindungen. Nach dem Grundsatz: „Ähnliches löst sich in Ähnlichem“
7	Diocyladipat	Ein Weichmacher aus der Kunststoffindustrie aus organischen Verbindungen aus der Gruppe der Ester (synthetische Ester).
8	Fragoltherm® Q32A	Gleiche Eigenschaften wie Fragoltherm® Q32N aber durch die Beimischung von Additiven kann ein geringeres Emulsionsverhalten mit Wasser erwartet werden

### 3.4. Löslichkeitsversuche im Labor

Ziel der Vorversuche im Labor war, Erkenntnisse über das Lösungsverhalten der einzelnen Solvents gegenüber den „wesentlichen“ Teerkomponenten zu sammeln um eine qualitative Vorselektion der zu testenden Solvents argumentieren zu können.

Dazu wurden die zu testenden Lösungsmittel mit den ausgewählten Teerkomponenten im Labor synthetisch beladen.

Ausgehend von den Grenzbeladungswerten für RME in der Vergasungs-Pilotanlage in Güssing (TU-Wien, Fa. Repotec) von  $220 \text{ g/L}_{\text{RME}}$  (Rauch, 2007) wurde die gemessene Teerzusammensetzung der Pilotanlage der Fa. AGNION in Pfaffenhofen auf diesen Grenzwert hin umgerechnet (Beladungstabelle Löslichkeitsversuche dazu im Anhang unter Kapitel 9.1).

Die wesentlichen Teerkomponenten wurden, nach Massanteilen im Synthesegas gereichte Aromaten und Phenole festgelegt. Ein weiteres Kriterium bei der Verwendung einer Teerkomponente für den Laborversuch war das Vorliegen in kristalliner Form da die Löslichkeit durch Veränderung dieses Zustandes kristallin zu flüssig definiert war.

#### 3.4.1. Versuchsdurchführung

Aus der Umrechnungstabelle (siehe Anhang) auf die Grenzbeladung bleiben durch die Einschränkungen der festen (kristallinen) Aggregatsform und der Verfügbarkeit, 10 Aromatenverbindungen (siehe Tabelle 3.2) zu testen.

**Tabelle 3.2: Nach Massenbeladung gereichte Aromatenverbindungen für Löslichkeitsversuche**

Probe Pfaffenhofen		
Aromaten:	$\text{g/L}_{\text{RME}}$	$\text{g/100ml}_{\text{RME}}$
Naphtalin	69,9648	6,9965
Phenantren	13,7117	1,3712
Acenaphtylen	11,2334	1,1233
2-Methylnaphtalin	8,7596	0,8760
Fluoren	7,9360	0,7936
Pyren	4,3728	0,4373
Acenaphten	4,0991	0,4099
Biphenyl	3,8254	0,3825
Fluoranthen	3,8254	0,3825
Anthracen	2,7314	0,2731

- Es wurden 100ml des Lösungsmittels in einen Glasbecher pipettiert und ein Magnetrührstäbchen eingelegt
- Der Becher wurde auf einen heizbaren Magnetrührer gestellt und unter konstantem Rühren auf 50°C aufgeheizt (Absetzbeckentemperatur)
- Anschließend wurden nach Massenanteilen gereihten Aromaten nach Tabelle 3.2 in einer Analysewaage eingewogen und dem Lösungsmittel beigefügt (siehe Versuchsaufbau in Abbildung 3.3)
- Die Lösungszeiten der Einzelteerbestandteile sowie allfällige Auffälligkeiten wurden protokolliert

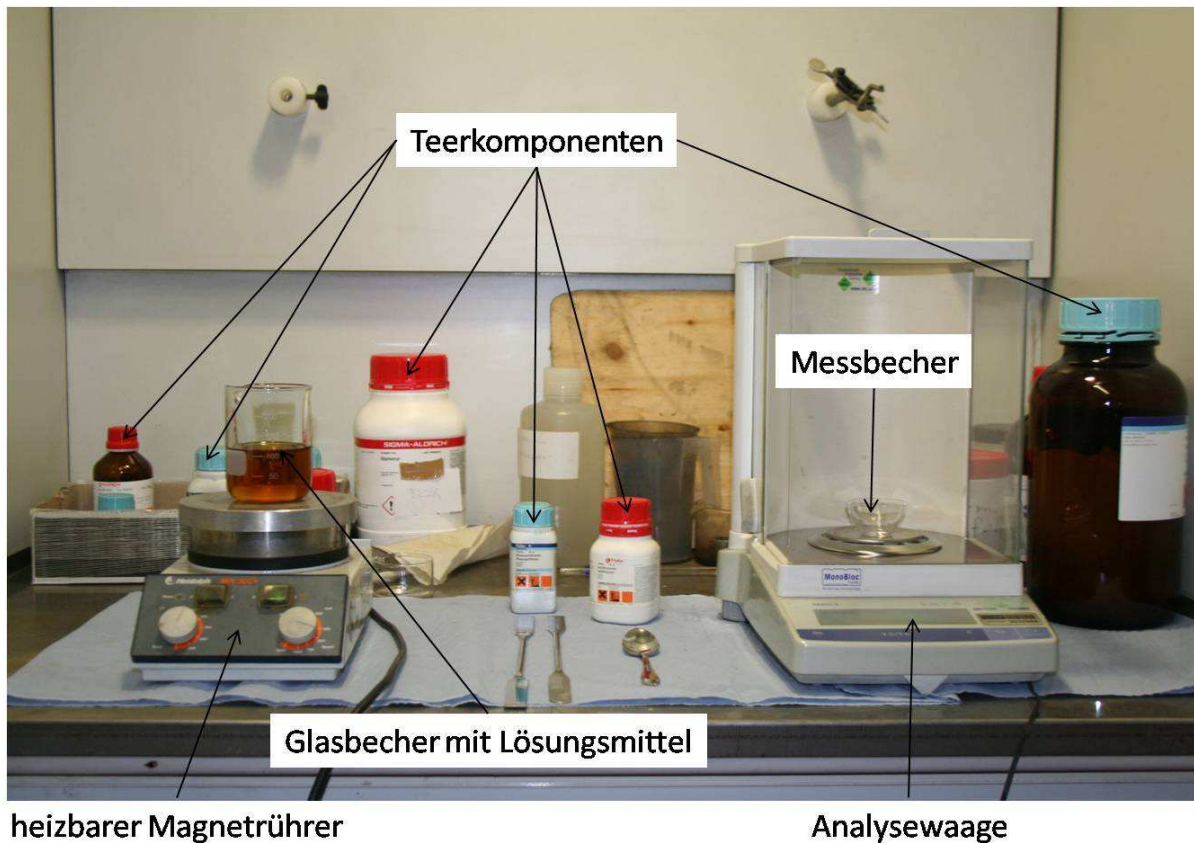


Abbildung 3.3: Versuchsaufbau Löslichkeitsversuche

### 3.4.2. Versuchsergebnisse

Von den ausgewählten acht Lösungsmitteln wurden Fragoltherm® Q32A, Heizöl leicht sowie Shellsol T nicht den Beladungsversuchen unterzogen. Fragoltherm® Q32A aufgrund

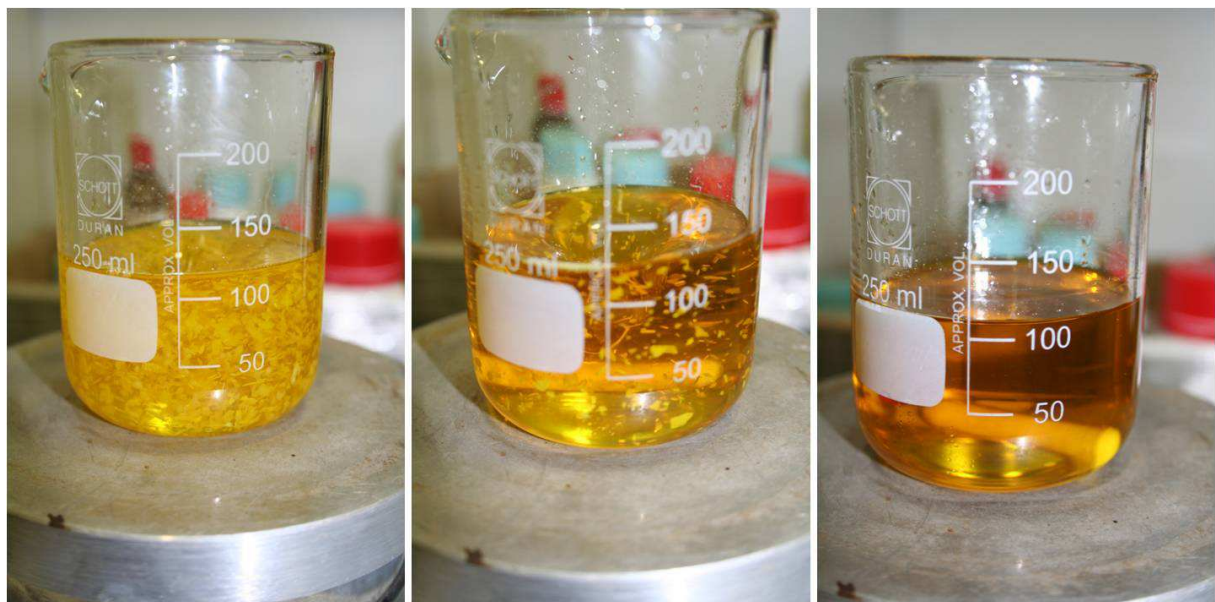
der chemischen und physikalischen Ähnlichkeit zu Fragoltherm® Q32N, Heizöl leicht aufgrund seiner trüben und schwarzen Erscheinung und Shellsol T wegen des hohen Dampfdrucks und der damit verbundenen unzureichenden Eignung für den Prozesseinsatz. Anstelle von Fragoltherm® Q32N wurde das Thermoöl Transcal N der Fa. BP aufgrund der aktuellen Verfügbarkeit und des gleichen chemischen Aufbaus eingesetzt.

Alle restlichen untersuchten Lösungsmittel im Labor haben die Beladungstests zur Überprüfung der Löslichkeit der gewählten Teerbestandteile erfolgreich bestanden.

Ohne auf jedes Lösungsmittel separat einzugehen kann festgehalten werden, dass bei den Lösungsmitteln RME, Transcal N, Solvent D120 und Rapsöl die Teerbestandteile Fluoren, Fluoranthen und Pyren die Komponenten mit den längsten Lösungszeiten darstellte. Die starke Klumpenbildung der Kristalle bedingte dabei lange Lösungszeiten.

Aus der Versuchsreihe hervorzuheben ist Dioctyladipat da es mit Abstand die besten Lösungseigenschaften bezüglich der Lösungsgeschwindigkeit gegenüber allen Teerbestandteilen hatte. Auch gegenüber Komponenten mit schlechten Lösungseigenschaften wie Pyren waren schnelle Lösungsgeschwindigkeiten festzustellen.

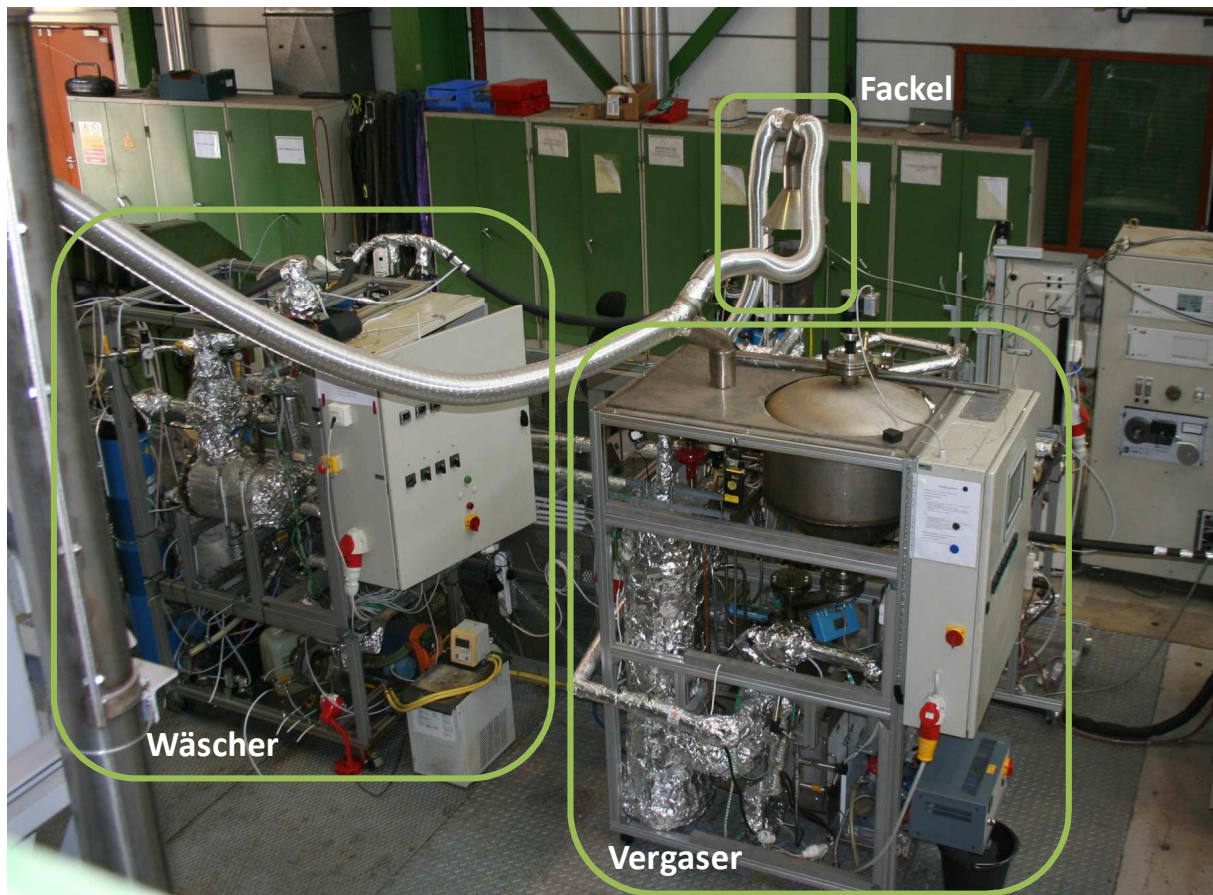
In Abbildung 3.4 ist die Beladung von Rapsöl mit Naphthalin, Fluoranthen und nach Versuchsende mit allen Komponenten im gelösten Zustand exemplarisch dargestellt.



**Abbildung 3.4: Beladung von Rapsöl mit – links: Naphthalin, mitte: Fluoranthen, rechts: Versuchsende, alle Komponenten in Lösung**

## 4. Versuchsaufbau

Der Laborwäscher wurde in die bestehende Infrastruktur am IWT integriert. Der Versuchsstand besteht aus den wesentlichen Teilanlagen: Vergaser, Wäscher und Fackel (siehe Abbildung 4.1)



**Abbildung 4.1: Versuchsaufbau am IWT**

In der allothermen Vergasungsanlage wird ein teerbeladenes Synthesegas erzeugt und gefiltert. Über eine beheizte Gasleitung gelangt das Gas zum Wäscherprüfstand, wird dort gereinigt und in der Fackel mit Luft verbrannt.

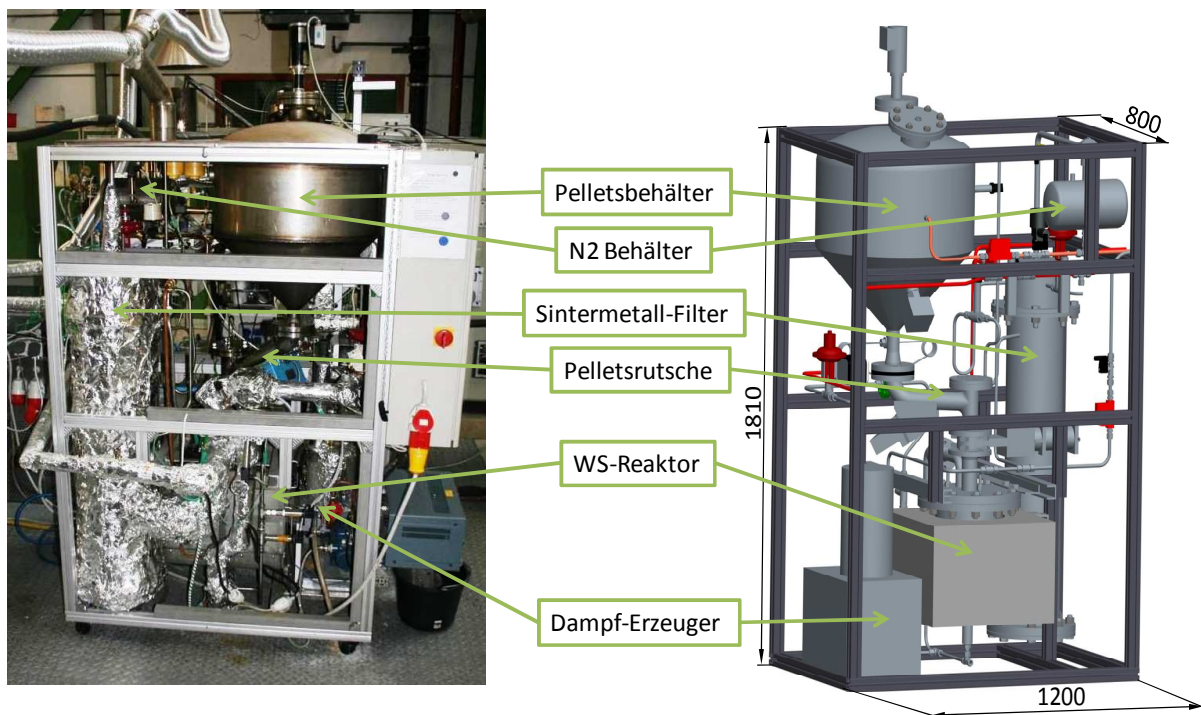
Im folgenden Kapitel wird kurz auf die einzelnen Teilanlagen eingegangen.

## 4.1. Allothermer Wirbelschichtvergaser

Die allotherme Wirbelschichtvergaseranlage wurde im Zuge vorangegangener Arbeiten errichtet und diente bisher einerseits Untersuchungen der Vergasung selbst sowie als Gasquelle für Untersuchungen an einem Methanierungsprüfstand.

Die Anlage ist für eine max. Feuerungswärmeleistung von 5 kW ausgelegt und kann druckaufgeladen bis zu 5 bar Überdruck betrieben werden (Terkovics, 2011). Als Brennstoff werden Holzpellets aus Nadelholz der Marke Firestixx® eingesetzt. Die externe Wärmezufuhr erfolgt im Gegensatz zur Pilotanlage über einen elektrisch beheizten Rohrofen und als Vergasungsmedium wurde Wasserdampf eingesetzt.

Die wesentlichen Anlagenkomponenten sind in Abbildung 4.2 dargestellt.



**Abbildung 4.2: Foto und 3D-CAD-Bild des allothermer Wirbelschichtreaktors (Terkovics, 2011)**

Der Pelletsbehälter kann mit bis zu 110l bevorratet werden und wird ebenso druckaufgeladen betrieben um auf ein aufwendiges Druckschleusensystem zu verzichten. Dazu wird der Brennstoffbehälter, als Druckbehälter ausgeführt, mit Stickstoff kontinuierlich gespült und „aufgeblasen“ und dient gleichfalls als Schutzmaßnahme gegen einen möglichen Rückbrand aus dem Reaktor ins Fördersystem (Terkovics, 2011). Die Dosierung der Brennstoffförderung erfolgt über eine Dosierschnecke im Behälter in eine Rutschrinne über dem Reaktor. Zwischen Rutschrinne und Reaktoreinlass ist ein pneumatisch betätigter Schieber eingebaut um ein Rückströmen des „feuchten“ Produktgases zu verhindern.

Im allothermen Betrieb (autotherme Vergasung durch Lufteindüsung auch möglich) werden die Pellets in der stationären Wirbelschicht mit Wasserdampf vergast.

Der Wasserdampf wird in einem kommerziellen Dampferzeuger bereitgestellt und über ein Regulierventil der benötigte Dampfmassenstrom eingestellt. Durch den Überdruck im Dampferzeuger wird der Druckverlust über ein Rückschlagventil und eine Messblende überwunden und der Wasserdampf am Reaktorboden eingedüst. Der Wasserdampf ist neben seiner Eigenschaft als Vergasungsmedium auch für die Fluidisierung des Wirbelbetts notwendig und wird über eine Differenzdruckmessung zwischen Reaktoreintritt (Boden) und über dem Freeboard im Reaktor kontrolliert.

Die, für die allotherme Vergasung notwendige, externe Wärmezufuhr wird über einen, den Reaktor umhüllenden, elektrischen Rohrofen realisiert und ist für Temperaturen von bis zu 850°C konzipiert.

Das erzeugte Produktgas wird anschließend in einer Filtereinheit bei einer Temperatur von 350°C gefiltert und gereinigt. Der Heißgasfilter besteht aus einem Sintermetallkerzenfilter an dem sich die aus dem Reaktor mitgerissenen Asche- und Kokspartikel abscheiden. Bei den herrschenden 350°C können auch Alkalimetalle an den Feststoffpartikeln im Filter auskondensiert und entfernt werden (Kienberger, 2010).

Über die Öffnungsstellung eines Druckhalteventils am Filteraustritt wird der Reaktordruck durch den erzeugten Druckverlust des Produktgases festgelegt.

Die Steuerung der Anlagenkomponenten erfolgt über eine SPS der Fa. Bernecker & Rainer und ist vollautomatisiert (mit Ausnahme des Brennstoff- und Stickstoffflaschenwechsels). Der Zugriff auf die Programmsoftware erfolgt entweder direkt an der Anlage über ein installiertes Touch-Display oder über einen VNC Client. Dadurch ist der Betrieb der Anlage ohne Personal an der Anlage mit Computer oder Smartphone möglich.

## **4.2. Absorptionswäscher**

Der Absorptionswäscher ist über ein T-Stück an die Gasaustrittsleitung des Wirbelschichtvergasers verbunden. Durch das Öffnen und Schließen eines pneumatischen Kugelhahns in der Gasaustrittsleitung des Vergasers kann das Produktgas entweder über den Wäscher oder direkt vom Vergaser in die Fackel geleitet werden.

Die Anlage ist für die produzierte Gasmenge des Laborwirbelschichtvergasers konzipiert und wird mit einem leichten Überdruck von 200 – 300 mbar betrieben (siehe Kapitel 5.2.1).

Die Anlage besteht aus den wesentlichen Anlagenkomponenten: Packungskolonne, Absetzbecken, Lösungsmittelleitung (inkl. Pumpe) und Steuerungseinheit (siehe Abbildung 4.3). Eine detaillierte Beschreibung aller eingebauten Einzelkomponenten folgt in Kapitel 4.2.2.



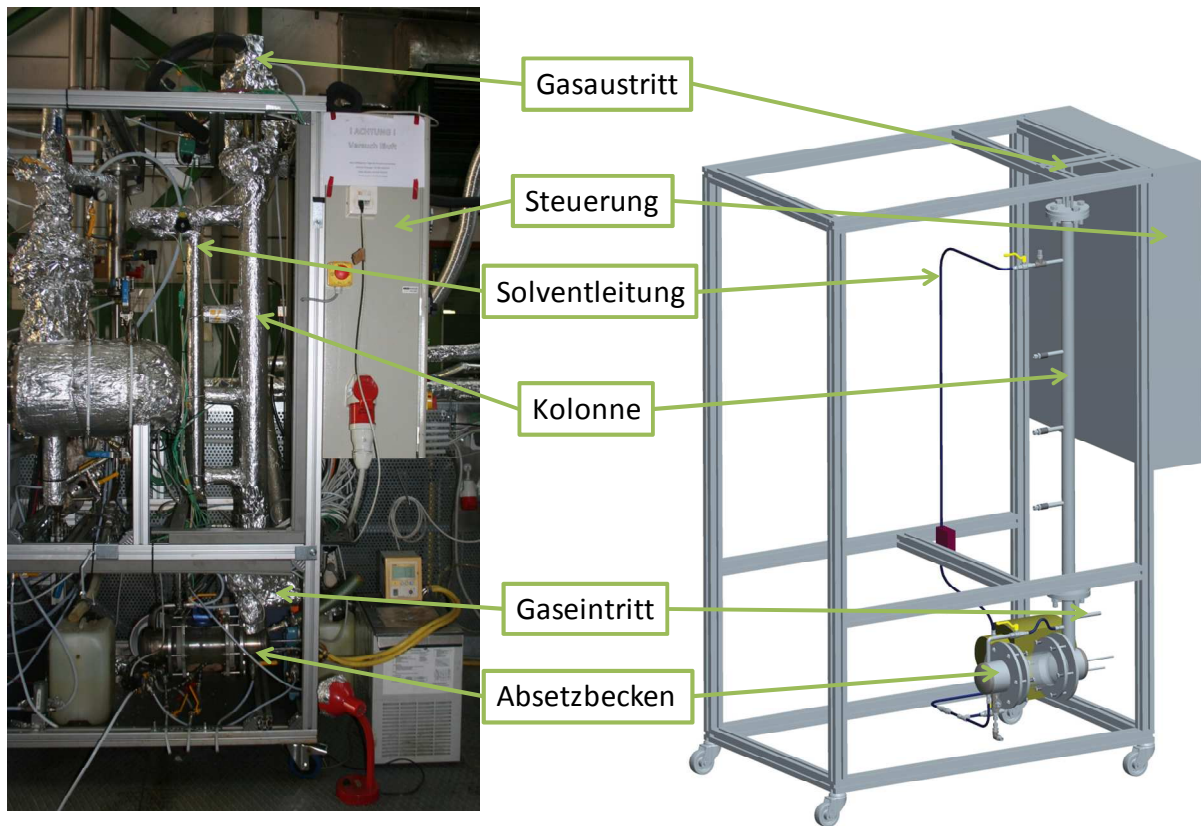


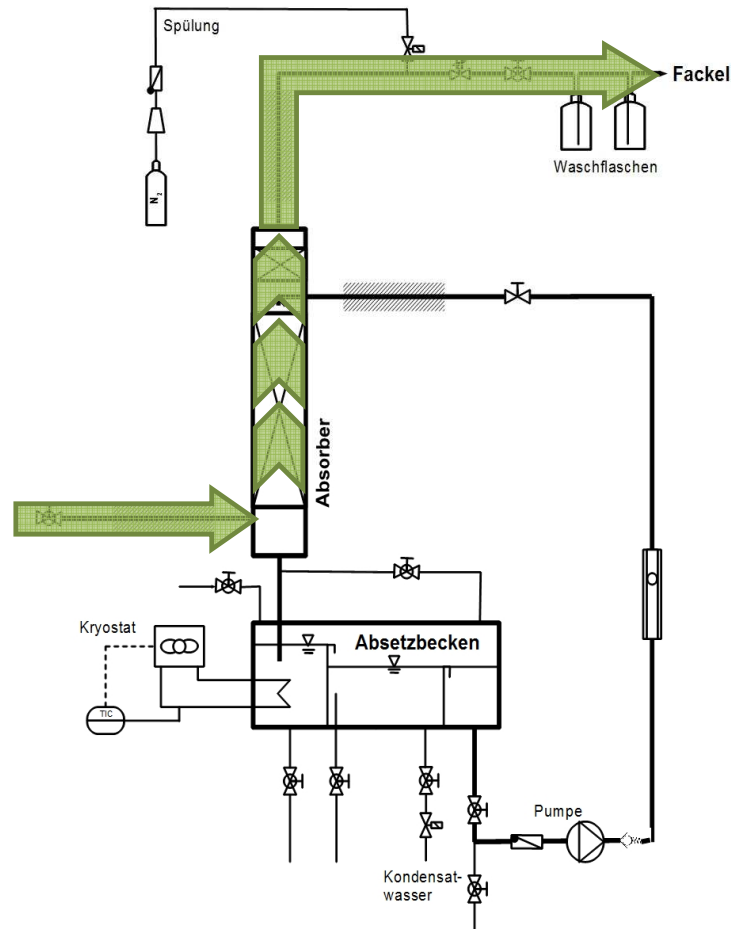
Abbildung 4.3: Foto und 3D-CAD-Bild der Absorptionswäscheranlage

#### 4.2.1. Rohrleitungs- und Instrumentierungs Schema (R&I)

Im R&I Fließschema sind alle, die für den Betrieb der Anlage notwendigen Bauteile symbolisch dargestellt. Dies umfasst alle Rohrleitungen, Behälter, Pumpen, Ventile, etc. sowie die gesamten Messeinrichtungen.

Anhand von vereinfachten R&I Schema wird zuerst die Funktion der Anlage veranschaulicht.

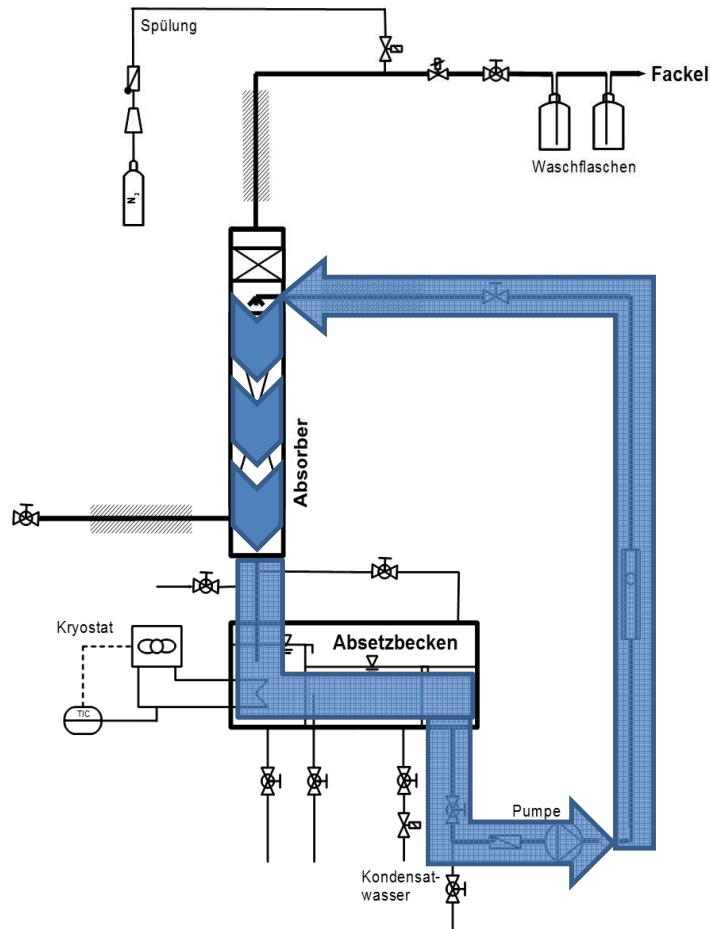
In Abbildung 4.4 ist der Weg des Produktgases durch die Anlage dargestellt.



**Abbildung 4.4: Gasweg durch den Wäscher**

Über die beheizte Gaseintrittsleitung gelangt das Produktgas vom Vergaser bei 350°C in den unteren Teil der Packungskolonne. Durch die Packungen aufsteigend kommt das Gas mit dem Lösungsmittel in Berührung, das im Gegenstrom vom Kolonnenkopf gravitationsbedingt herabfließt. Durch die wesentlich kältere Temperatur des Lösungsmittels bei der Aufgabe im Kolonnenkopf (55°C-60°C) wird das Produktgas stark abgekühlt und es kondensieren große Mengen des gebundenen Wassers sowie kondensierbare organische Verbindungen aus. Mit etwa 65°C verlässt das gereinigte Produktgas den Kolonnenkopf in eine beheizte Gasaustrittsleitung (75°C). In einem Proportionalventil wird der herrschende Überdruck in der Anlage von 200 – 300mbar im Gas abgebaut und das Produktgas wird in zwei gegenläufige Waschflaschen geleitet. Anschließend wird das gereinigte Produktgas zur Fackel geführt und verbrannt.

In Abbildung 4.5 ist auf der anderen Seite der Lösungsmittelweg eingezeichnet.



**Abbildung 4.5: Lösungsmittelweg im Wäscher**

Über eine Düse wird das Lösungsmittel im Kolonnenkopf über die Packungen verteilt und fließt in das Absetzbecken. Durch die Erwärmung bei der Gaskühlung wird das Waschmittel im ersten Bereich des Absetzbeckens über eine Heizwendel durch einen Kryostaten gekühlt. Über eine Wehr gelangt das Lösungsmittel in den Absetzbereich wo sich aufgrund des Dichteunterschiedes das kondensierte Wasser von der Absorption abscheidet. Das Wasser wird in Intervallen abgezogen und das Lösungsmittel fließt über eine zweite Wehr in eine dritte Kammer. Von dort wird das Lösungsmittel über Teflonschläuche von einer Membranpumpe angesaugt und über ein begleitbeheiztes Edelstahlrohr wieder zum Kolonnenkopf zur Verteilerdüse gepumpt.

Wie im „allgemeinen“ R&I Fließschema in Abbildung 4.6 zu sehen, befinden sich in der Anlage weitgehend Temperatur- und Druckmessstellen zur Überwachung des Anlagenprozesses. Eine Beschreibung der installierten Messeinrichtungen findet sich in einer Messstellenliste im Anhang (Kapitel 9.3).

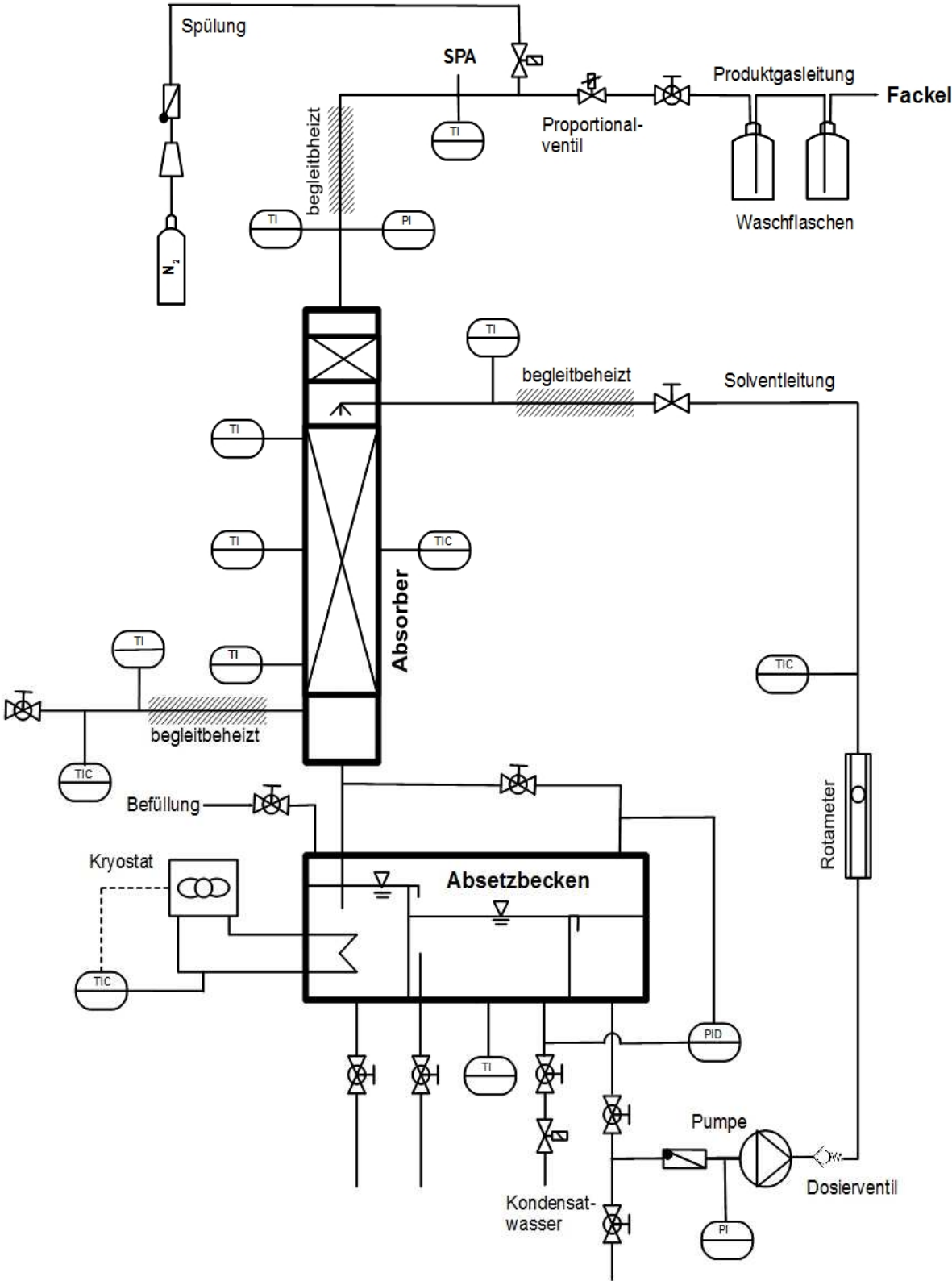


Abbildung 4.6: R&I des Laborwäschers

## 4.2.2. Einzelkomponenten

### Kolonne

Die Kolonne besteht aus einem Edelstahlrohr (Werkstoff 1.4301) mit einem Innendurchmesser von 38,4 mm an dessen Enden jeweils ein Vorschweißflansch angeschweißt ist. Die Kolonne (inklusive Flansche) hat eine Höhe von 1250 mm und ist mit 18 Stück Packungen vom Typ DXM der Fa. Sulzer bepackt, die in Summe eine Höhe von 1080mm erreichen. Zur Fixierung der Packungen ist am Kolonnenboden ein Stahlstift eingefräst.

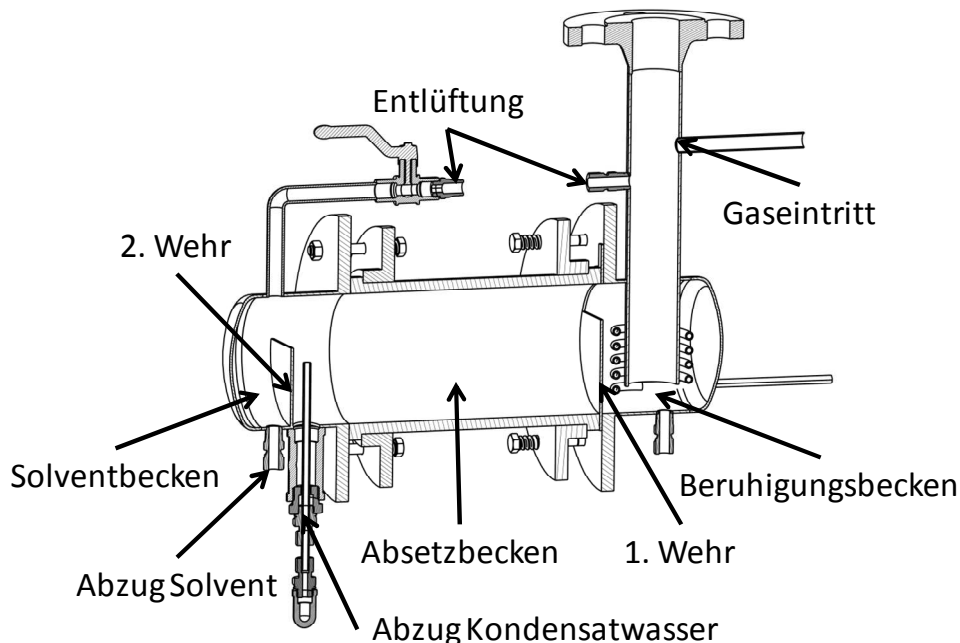
Beginnend vom Kolonnenboden sind mit konstantem Abstand von 250mm 3 Temperaturführlrohre angeschweißt und im oberen Kolonnenteil, zur Verteilung des Solvents über die Packungen, ist eine Rohrmuffe eingesetzt in die, die Verteilerdüse eingeschraubt ist. Im Kolonnenkopf über der Verteilerdüse ist ein feinmaschiges aufgerolltes Drahtgitter aus Edelstahl als Demister in das Kolonnenrohr zur Tropfenabscheidung positioniert.



Abbildung 4.7: Foto und 3D-CAD-Zeichnung der Kolonne

## Absetzbecken

Das Absetzbecken ist im Vergleich zu klassischen Auslegungsansätzen (Stieß, 1996) rund ausgeführt. Es besteht im Wesentlichen aus drei Rohrteilen die über Flanschverbindungen und VITON-Dichtungen zusammengeflanscht sind. Die drei Rohrabschnitte sind weiter durch Überlaufwehre auch geometrisch voneinander getrennt (siehe Abbildung 4.8).



**Abbildung 4.8: Schnitt durch 3D-CAD-Zeichnung des Absetzbeckens**

Der erste Abschnitt, das Beruhigungsbecken, besteht aus einem kurzen Rohrstück aus Edelstahl in den ein dünneres Rohrstück mit Kolonnendurchmesser zur Kolonnenverbindung orthogonal eingesetzt ist. Im Inneren ist um diesen Rohrstutzen eine Heizwendel gelegt, die über Schweißverbindungen nach außen zum Kryostaten führt und die gesamte Beckentemperatur regulieren soll.

Der Mittlere Teil, das Absetzbecken, ist ein Glasrohr aus Borosilitglas um das Absetzverhalten auch visuell dokumentieren zu können und bestimmt mit einem max. Überdruck von 2 bar auch den max. Betriebsdruck des gesamten Wäschers.

Im letzten Becken, dem Solventbecken, läuft über das zweite Überlaufwehr aus dem Absetzbecken das aufschwimmende Solvent (durch den herrschenden Dichteunterschied) und wird über die Saugleitung zur Pumpe gesaugt. Der hintere Teil ist ebenso aus Edelstahl gefertigt und beherbergt noch einen Teil des Absetzbeckens, dass durch das Überlaufwehr getrennt ist. Grund dafür ist die konstruktiv einfachere Unterbringung des Kondensatwasserabzuges im Edelstahlrohr als im Glasrohr.

Alle Teilbereiche sind mit separaten Ablassventilen zur Entleerung der einzelnen Beckenbereiche versehen.

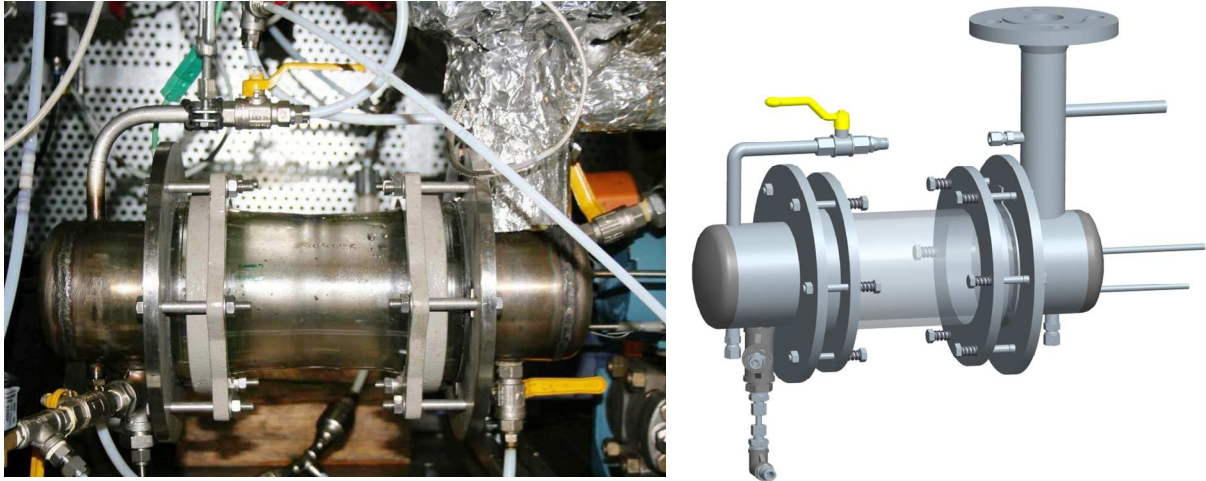


Abbildung 4.9: Foto und 3D-CAD-Bild des Absetzbeckens

### Pumpe

Der Solventvolumenstrom wird durch eine Membrandosierpumpe eingestellt die unabhängig der Dichte konstantes Volumen fördern kann (Dosierpumpe der Fa. ProMinent). Zur Verhinderung von Solventrückflüssen ist saugseitig ein Rückschlagventil und druckseitig ein Dosierventil mit 2 bar Gegendruck (Druckfeder) installiert. Als Überwachung der Pumpenfunktion wird druckseitig vor dem Dosierventil der Relativdruck des Solvents gemessen und in der Solventleitung nach dem Dosierventil der Durchfluss über einen Rotameter kontrolliert.

### Differenzdrucksensor

Der Abzug des Kondensatwassers aus dem Absetzbecken wird über einen Differenzdrucksensor geregelt. Es wird der hydrostatische Druck der Flüssigkeit im Absetzbecken gemessen indem der Druck an der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Flüssigkeitsdruck am Auslassventil verglichen wird. Abhängig von bestimmten Differenzdruckwerten wird das Abzugsventil geschaltet und damit der Flüssigkeitsspiegel geregelt.

### Magnetventile

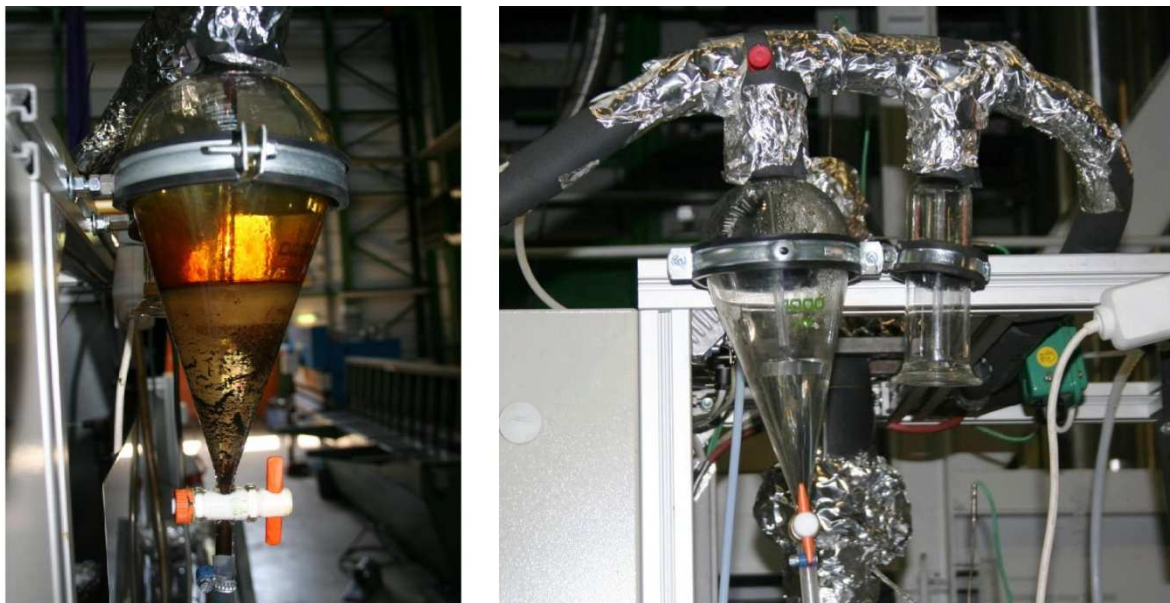
Als notwendiger Teilschritt hin zur Automatisierung der Anlage werden an den Kondensatabzugsstellen, die periodisch geöffnet werden müssen, im Absetzbecken und im zweiten Waschglas Magnetventile verwendet die über die SPS angesteuert und geschaltet werden können. Ein weiteres Magnetventil findet Anwendung beim Anschluss der Stickstoffspüleleitung vor dem Proportionalventil in der Gasaustrittsleitung.

### Proportionalventil

Der Überdruck in der Anlage, der zur Erleichterung des Kondensatabzugs im Absetzbecken herrschen soll, wird über die Öffnungsstellung eines Proportionalventils erreicht. Die Ventilöffnung wird dabei konstant gehalten und der Druckverlust im Ventil und damit auch der Anlagendruck verändern sich in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom, der leichten Schwankungen unterliegt.

### Waschgläser

Durch die definierte Kolonnenaustrittstemperatur von etwa 65°C ist auch ein gewisser Restwasserdampfgehalt im gereinigten Synthesegas vorhanden und senkt den spezifischen Energieinhalt des Gases. Deshalb sind in der Gasaustrittsleitung dem Proportionalventil zwei Waschflaschen als zusätzliche Kondensatabscheider nachgeschaltet. Eine weitere Notwendigkeit zur Verwendung von Kondensatabscheidern besteht in ihrer sicherheitsrelevanten Eigenschaft als Pufferspeicher bei „Fluten“ der Anlage. Die Waschflaschen sind gegengeschaltet um bei abruptem Ausschalten der Anlage auch ein Rückströmen des Kondensatwasser in die Anlage, bedingt durch die Abkühlung und die folgende Unterdruckbildung, zu verhindern.



**Abbildung 4.10: links: Kondensatabscheider während Versuch, rechts: beide Waschflaschen vor Versuch**

### N<sub>2</sub>-Spülung

Ein weiteres Glied innerhalb des Sicherheitskonzeptes der Laborwäscheranlage besteht in der Möglichkeit die Anlage mit inertem Stickstoff spülen zu können. Bei jeglichem Öffnen der Anlage (Reparaturarbeiten, Solventwechsel, etc.) muss der unkontrollierte Austritt von gesundheitsgefährdendem Synthesegas vermieden werden.





### Sicherheitskonzept – Abschaltung der Anlage

Für einen unbeobachteten Betrieb der Anlage ist ein vollautomatisiertes Sicherheitskonzept notwendig um die Anlage bei kritischen Betriebsbedingungen wieder in einen ungefährdeten Zustand zu bringen.

Es kommt bei definierten Grenzüber- od. -unterschreitungen von sicherheitsrelevanten Parametern zum Abschalten der Anlage (siehe Tabelle 4.1).

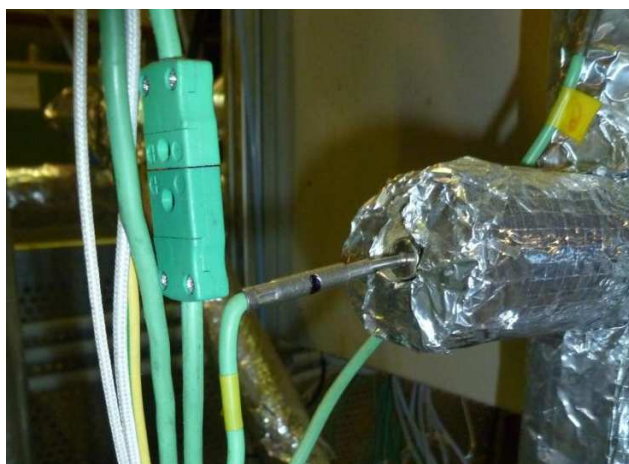
**Tabelle 4.1: Sicherheitsgrenzwerte Anlage**

Parameter	Grenzwert	Begründung
Temperatur im Gasaustritt	Max. 100°C	Gasaustrittsleitung nur 80°C → Kondensation Wasser u. Teere in Leitung
Relativdruck Kolonne	Max. 1,1bar	Max. Überdruck des Glasabsetzbeckens 2bar, Verschiebung des Absorptionsgleichgewichts in Kolonne
Durchfluss Rotameter	Min. 5l/h	Gewährleistung eines Mindestumlaufs des Lösungsmittels → Fouling in Kolonne
Relativdruck Pumpe	Min. 0,3bar	Pumpenfunktion

### 4.2.3. Messinstrumente

#### Temperaturmessung

Für die Temperaturmessung an der Anlage werden durchgehend Thermoelemente des Typ K mit Nickel-Chrom/Nickel-Leitern eingesetzt (siehe Abbildung 4.12).



**Abbildung 4.12: Thermoelement Typ K**

## Druckmessung

Die Druckmessungen in der Druckleitung nach der Membranpumpe und am Kolonnenaustritt werden jeweils mit Relativdrucksensoren (für einen Messbereich von 0 – 6bar) gemessen (Abbildung 4.13). Der Flüssigkeitsspiegel im Absetzbecken wird über einen Differenzdrucksensor durch die hydrostatische Druckdifferenz zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Beckengrund gemessen.

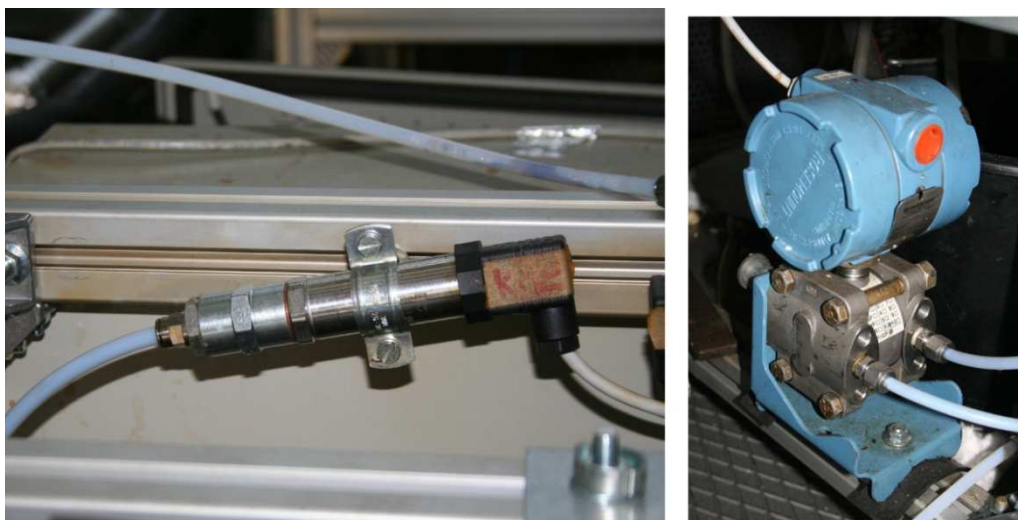


Abbildung 4.13: links: Relativdrucksensor, rechts: Differenzdrucksensor

## Durchflussmessung

Der Volumenstrom des Lösungsmittels wird über einen Rotameter in der Steigleitung des Lösungsmittelkreislaufs überprüft. Das Rotameter ist ein Schwebekörper-Durchflussmesser und auf ein Gemisch aus RME und Wasser kalibriert. In der Anlage kommt es bei den anderen Lösungsmitteln, aufgrund der unterschiedlichen Dichten der Fluide zu einem Messfehler. Daher dient das Rotameter rein dem Sicherheitskonzept zur Überprüfung eines Solventdurchflusses. Die eigentliche Messung des Umlaufstromes erfolgt über die Dosierpumpe.

### 4.3. Fackel

Das gereinigte Produktgas aus der Absorptionswäsche wird einer Fackel zugeführt und verbrannt. Durch den Einsatz eines erdgasbetriebenen Stützbrenners wird eine Verbrennung des Gases auch bei nicht zündfähigen Gemischen sichergestellt.

Als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme wird eine Flammenüberwachung durch ein Ionisationsmessstromgerät eingesetzt (Abbildung 4.14).

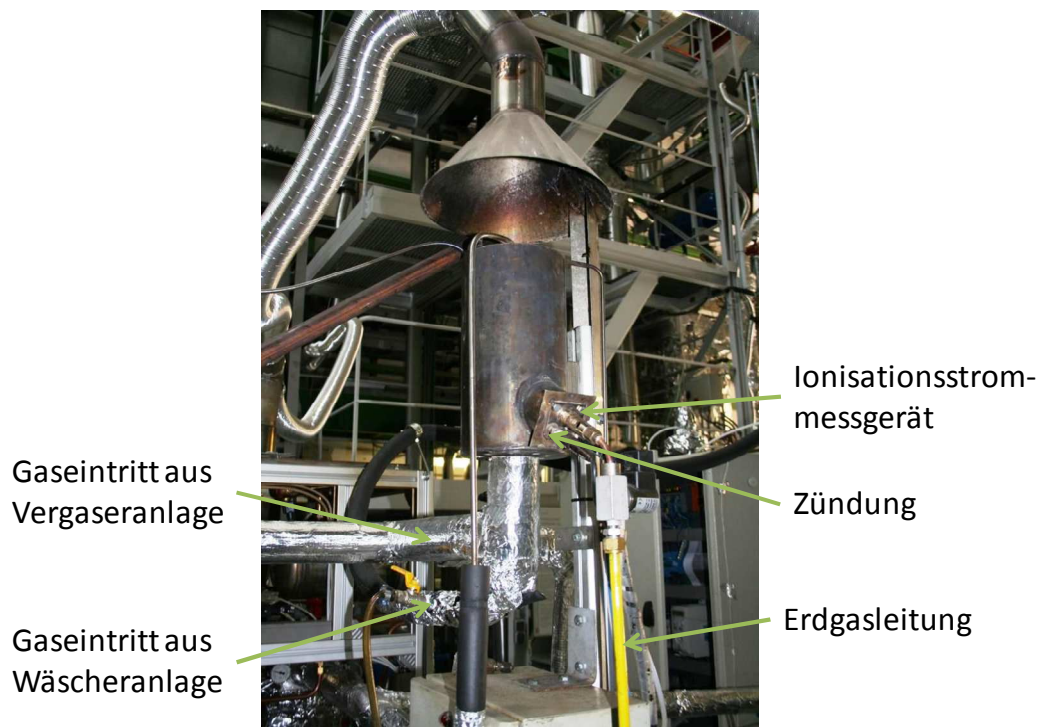


Abbildung 4.14: Foto der Fackel

## 5. Versuchsdurchführung

Durch die weitreichende Abhängigkeit des Wäscherbetriebes von der Vergasungsanlage lag ein großer Teil der Versuchsdurchführung auch im Betreiben des allothermen Wirbelschichtvergaser.

Im folgenden Kapitel wird auf den Betrieb und die Versuchsdurchführung der beiden Anlagen eingegangen.

### 5.1. Anlagenbetrieb - Allothermer Wirbelschichtvergaser

Das vorherrschende Ziel beim Betrieb der Vergasungsanlage lag in der Produktion eines Produktgases mit möglichst konstanter Gas- und Teerzusammensetzung. Aus den Erfahrungswerten vorangegangener Langzeitversuche mit dem Vergaser wurden Betriebsparameter für einen möglichst konstanten Betrieb gewählt (siehe Tabelle 5.1).

**Tabelle 5.1: Betriebsparameter allothermer Wirbelschichtvergaser**

Betriebsparameter	Werte
Reaktortemperatur	820°C
Reaktorüberdruck	1 bar
Dampfmassenstrom	0,34 kg/h
Brennstoffleistung	1,5 kW
Stickstoff-Spülstrom	0,15 kg/h

#### 5.1.1. Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahme der Vergaseranlage umfasste folgende wesentlichen Schritte:

- Aufheizen des Reaktors auf 820°C, Begleitheizungstemperaturen werden mit 350°C festgelegt.
- Ab einer Reaktortemperatur von 700°C kann der Soll-Druck auf 1bar eingestellt werden (Regelung des Druckhalteventils) und der Stickstoffspülstrom über den

Pelletsbehälter wird mit 0,72 kg/h maximal eingestellt. Der Dampferzeuger wird eingeschaltet und auf 1,5bar vorgeheizt

- Nach Erreichen des eingestellten Dampferzeugerdrucks wird der Dampfmassenstrom auf 0,34 kg/h aufgedreht. Über den Druckverlust über die Wirbelschicht kann die Fluidisierung des Wirbelbetts überprüft werden.
- Hat sich der Dampfmassenstrom auf den vorgegeben Wert eingeschwungen wird die Brennstoffzufuhr mit 1,5 KW angegeben und die Brennstoffschleuse geöffnet. Über einen markanten Anstieg der Synthesegastemperatur auf über 520°C in der Reaktoraustrittsleitung kann die Funktion der Brennstoffförderung aufgrund der konvektiv erhöhten Temperatur durch die Massenstromsteigerung kontrolliert werden.
- Nach Stabilisation des Reaktordrucks kann der Stickstoffspülstrom sukzessive auf den Dauerbetriebswert von 0,15 kg/h reduziert werden.

## 5.2. Anlagenbetrieb - Absorptionswäscher

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen erstrecken sich auf die, in den vorbereitenden Arbeiten ausgewählten acht Lösungsmittel (siehe auch Kapitel 3.3).

Ausgehend von den errechneten Simulationswerten (Kapitel 3.1) wurde eine Versuchsdauer von 120h je Versuch festgelegt.

### 5.2.1. Festlegung der Versuchsparameter

Um vergleichbare Ergebnisse der unterschiedlichen Versuche erhalten zu können ist es notwendig vergleichbar konstante Betriebsbedingungen zu halten. Die meisten Parameter waren durch die Prozessbedingungen der vor- und nachgeschalteten Aggregate in der Pilotanlage festgelegt.

#### Druck

Wesentliches Kernstück der Pilotanlage ist der druckaufgeladene Wirbelschichtreaktor der bei einem Überdruck von 4,2 bar betrieben wird. Für die Laboranlage war ein Betrieb in einem vergleichbar hohen Druckbereich nicht möglich da einerseits die Betriebsfestigkeit des Absetzbehälters aus Borosoliglas mit 2 bar sicherheitstechnisch beschränkt ist und andererseits auf Seiten des Laborvergasers kaum Erfahrungen im Betrieb über 1,5 bar

existieren und die Gewährleistung konstanter Gasqualität eventuell nicht mehr gegeben wäre. Um den Abzug des Kondensatwassers zu erleichtern wurde der Wäscher mit einem geringen Überdruck zwischen 0,2 – 0,3 bar betrieben, der über die Öffnungsstellung des Proportionalventils am Gasaustritt eingestellt wurde.

### **Temperatur**

Die Temperatur am Gaseintritt wird mit 350°C festgelegt da bei geringeren Temperaturen ein Auskondensieren gewisser Teerbestandteile erwartet werden muss und aus selbigem Grund ist die Mindestbetriebstemperatur des vorgeschalteten Kerzenfilters ebenso mit 350°C bestimmt.

Die Temperatur am Kolonnenaustritt liegt bei 65°C und entspricht damit der Kolonnenaustrittstemperatur der Pilotanlage. Grund dafür liegt in einem Kompromiss zwischen einerseits möglichst hohen Temperaturen zur Vermeidung von Taupunktunterschreitungen der Teerbestandteile und daraus möglichen Verklebungs- und Verstopfungserscheinungen in den Anlagenkomponenten und andererseits möglichst geringen Temperaturen um die Ladedichte im folgenden Motor zu erhöhen (Motoreffizienz). Eine weitere zu erfüllende Bedingung liegt in der Wasserkondensation in der Kolonne die im Absetzbecken vom Lösungsmittel getrennt und abgeführt wird. Eine anschließende Erhitzung des gereinigten Produktgases auf 80°C wird einerseits durch eine Kondensationsvermeidung in der Gasaustrittsleitung gefordert und wird andererseits durch die Temperaturbeständigkeit der folgenden Einblaseventile am Motor beschränkt.

Nach einer Studie zu Untersuchungen des Absetzverhaltens von Biodiesel-Wasser-Gemischen (Maćkowiak, 2011) zeigt sich das mit zunehmender Temperatur im Absetzbecken die Absetzzeit des Kondensatwassers beschleunigt wird und daher eine Beckentemperatur zwischen 50°C – 55°C gehalten wird.

### **Volumenstrom Gas**

Der Gasvolumenstrom wurde vergaserseitig bestimmt und beträgt etwa 1 Nm<sup>3</sup> Synthesegas/h.

### **Volumenstrom Solvent**

Nach ersten Betriebserfahrungen am Versuchswäscher mit Biodiesel als Lösungsmittel wurde der Lösungsmittelvolumenstrom von 8 L/h auf 10 L/h erhöht um die geforderte Gaskühlung auf 65°C Austrittstemperatur zu erreichen.

### 5.2.2. Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahme der Wäscheranlage umfasst folgende wesentlichen Schritte:

- Befüllen der Anlage mit 1 L entsalztem Wasser und darauf folgend mit 1,6 L Lösungsmittel
- Die zweite Waschflasche (Trichterabscheider) wird mit 60 ml RME befüllt um auskondensierende Teerverbindungen zu binden
- Die Grenzwertparameter für die Sicherheitsabfrage sind laut Tabelle 4.1 festzulegen und der „Schreiber“ zur Datenaufzeichnung wird aktiviert
- Der Umlaufvolumenstrom der Pumpe wird mit 10 L/h eingestellt
- Aufheizen der Anlage: über Visualisierung wird im Programm die Kolonnentemperatur auf 65°C, Lösungsmittelleitungstemp. auf 55°C und Temp. Gaseintrittsleitung auf 377°C vorgegeben. Die Kryostattemperatur wird vorerst auf 45°C zum Aufheizen des Lösungsmittels auf Betriebstemperatur festgelegt
- Die Proportionalventilstellung ist mit 50% zu öffnen um einen schlagartigen Druckanstieg bei der Gasdurchströmung zu vermeiden
- Bei Erreichen der Betriebstemperaturen ist je nach Füllstand der obere Grenzwert des Differenzdrucksensors festzulegen (unterer Grenzwert um ~10 Integerpunkte darunter). Anschließend kann der automatische Kondensatwasserabzug aktiviert und auf seine Funktion überprüft werden
- Der Kugelhahn in der Gaseintrittsleitung ist zu öffnen und an der Vergaseranlage kann auf Wäscherbetrieb umgeschaltet werden wodurch das Produktgas über den Wäscher geleitet wird
- Ab einer Innentemperatur der Gaseintrittsleitung von 300°C muss der Betriebsstundenzähler aktiviert werden
- Das Proportionalventil wird sukzessive geschlossen bis ein Anlagendruck zwischen 200 und 300 mbar erreicht wird
- Die Kryostattemperatur wird nun auf 18 – 20°C eingestellt um eine Absetzbeckentemperatur von ~50°C halten zu können



### 5.2.3. Datensicherung

#### Dokumentation

Eine ausführliche Versuchsdokumentation war notwendig um die verzögerte Auswertung der Analyseergebnisse auch im Nachhinein ursachengerecht interpretieren zu können.

Einerseits wurde dazu für jeden Versuch ein Versuchsprotokoll angefertigt in dem jegliche Ereignisse im Versuchsverlauf mit Datum und Uhrzeit protokolliert wurden und andererseits wurden auch fotografisch alle visuell feststellbaren Veränderungen dokumentiert.

Eine weitere Form der Dokumentation und im Hinblick auf den Anlagenbetrieb ohne Personal auch als Kontrollfunktion installiert, wurde das Absetzbecken über eine Webcam über die gesamte Versuchsdauer gefilmt und jede Minute Standbilder auf einem Server des Institutes abgelegt. Ein nachträglicher Zusammenschnitt der Bilder zu „Zeitraffer“-Videos ermöglichte eine Visualisierung der sonst langsam ablaufenden Emulsionsbildung mit dem Kondensatwasser, die bei den meisten Lösungsmitteln auftrat (siehe beispielhafter Zusammenschnitt von Aufnahmen des Absetzbeckens bei Versuch 05 in Abbildung 5.1).

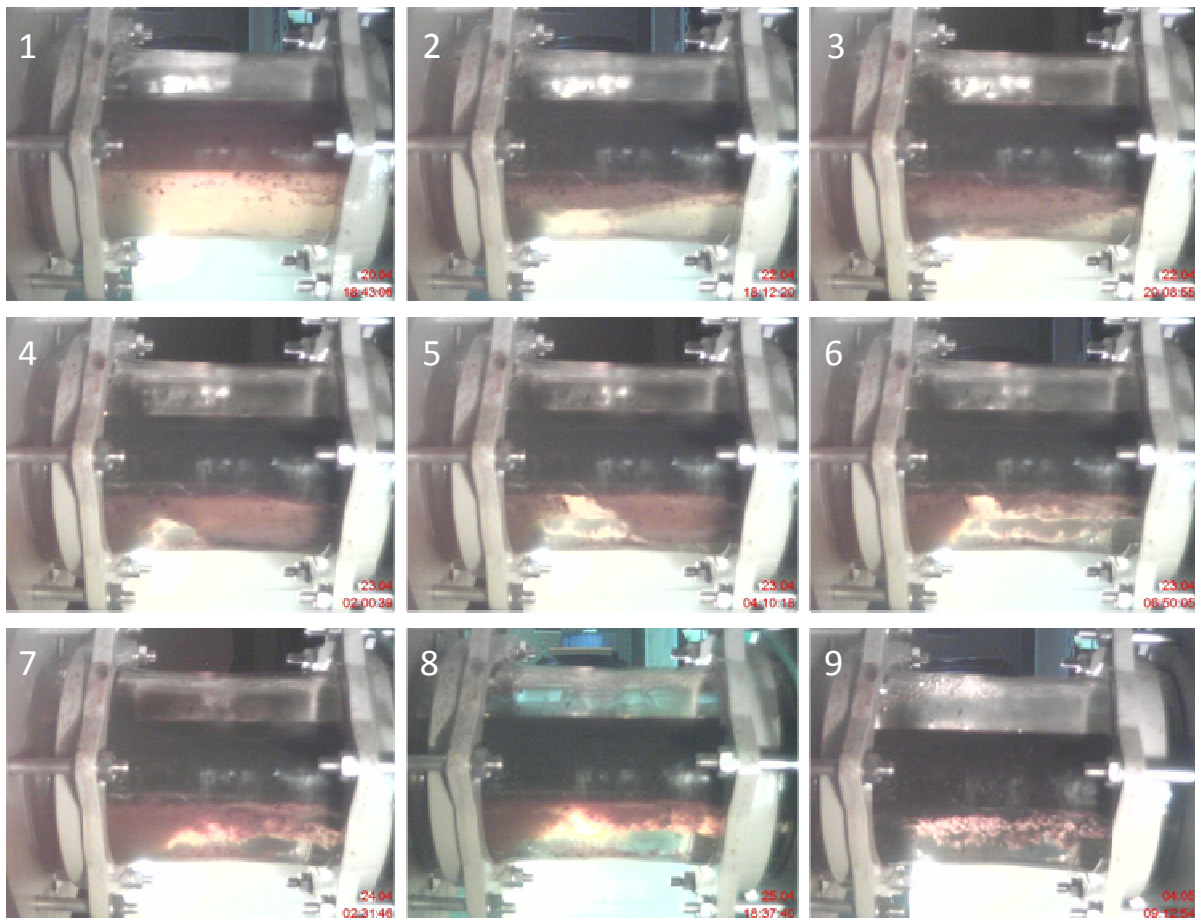


Abbildung 5.1: Webcam-Aufnahmen zu unterschiedlichen Versuchszeitpunkten (Versuch 05 - Versuchsstart links oben, Versuchsende rechts unten)

## Datenaufzeichnung

Die gemessenen Daten aus Temperatur-, Druck- und Durchflussmessung (siehe Messstellenliste im Anhang unter Kapitel 9.3) wurden programmintern alle 100ms abgefragt und auf der Anlagenvisualisierung angezeigt aber auch über einen „Schreiber“ alle 10s auf einer Speicherkarte abgelegt.

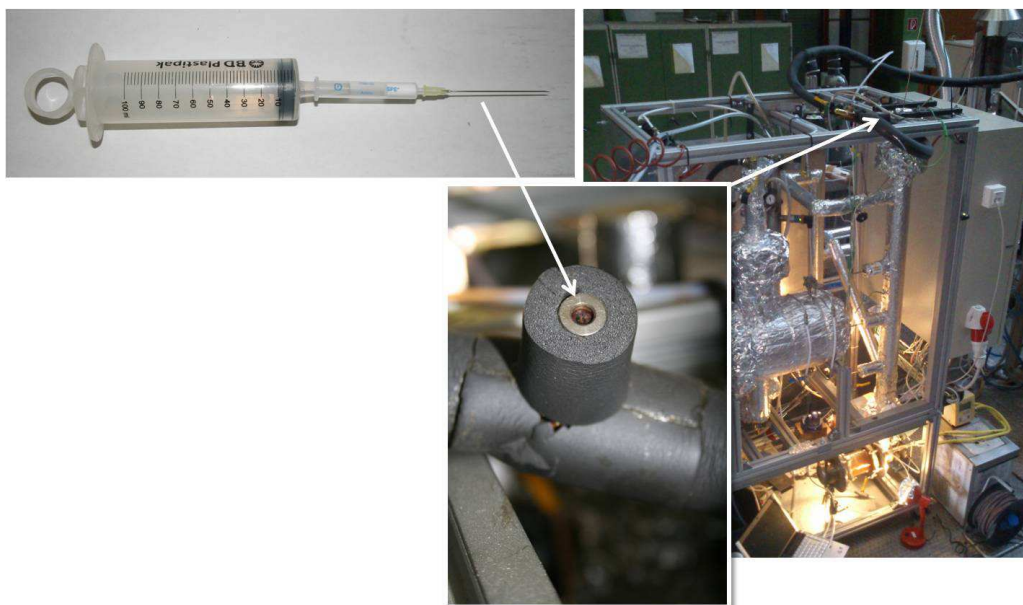
Eine Auswertung der Daten in 24-stündlichen Temperatur-, Druck- und Durchflussverläufe erleichterte eine Interpretation von Betriebsstörungen sowie der Analyseergebnisse aus den Probenahmen (Beispiel eines Temperaturverlaufes siehe im Anhang unter Kapitel 9.4)

### 5.2.4. Probenahmen

#### SPA

Zur Bestimmung des Teergehalts und dessen zeitliche Veränderung in der Gasphase wurden Gasproben nach der SPA-Methode (wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben) am Versuchsanfang und anschließend etwa alle 24 Stunden genommen. Dazu wurde jeweils eine Probe in der Gasleitung vor dem Wäscher und zeitgleich eine Probe nach dem Wäscher gezogen. An installierten SPA-Probenahmenstellen wurde vor dem Wäscher über eine Spritzenpumpe die Gasprobe automatisch über die Adsorberpatrone in die Spritze gezogen. Die Gasprobe nach dem Wäscher wurde durch manuelles Aufziehen des Silikonkolbens der Spritze entnommen (siehe Probenahmestelle Abbildung 5.2). Die Adsorberpatronen mit dem beprobtem Adsorbens wurden nach den Probenahmen verschlossen und bis zum Probenversand im Kühlschrank gelagert.

Die gesammelten Proben wurden zur Analyseauswertung an die KTH in Stockholm versandt.



**Abbildung 5.2: Probenspritze mit Adsorbenspatrone und Kanüle und SPA-Probenahmestelle in Gasaustrittsleitung nach Wäscher**

### **Solvent- u. Kondensatproben**

Die Proben der Flüssigphase wurden im laufenden Anlagenbetrieb aus den jeweiligen Entleerungsschläuchen entnommen und in 50ml Zentrifugenröhrchen gefüllt. Die Solventprobe aus dem Solventbeckenbereich und die Kondensatprobe aus dem Kondensatwasserabzugsbehälter. Die Proben wurden gewogen und etikettiert und mussten für die Auswertung im GC-FID ein Mindestvolumen von 20ml aufweisen. Ausgewählten Proben wurden gesammelt an das Analyselabor der Fa. AC<sup>2</sup>T in Wr. Neustadt versendet.

## 6. Auswertung der Versuchsergebnisse

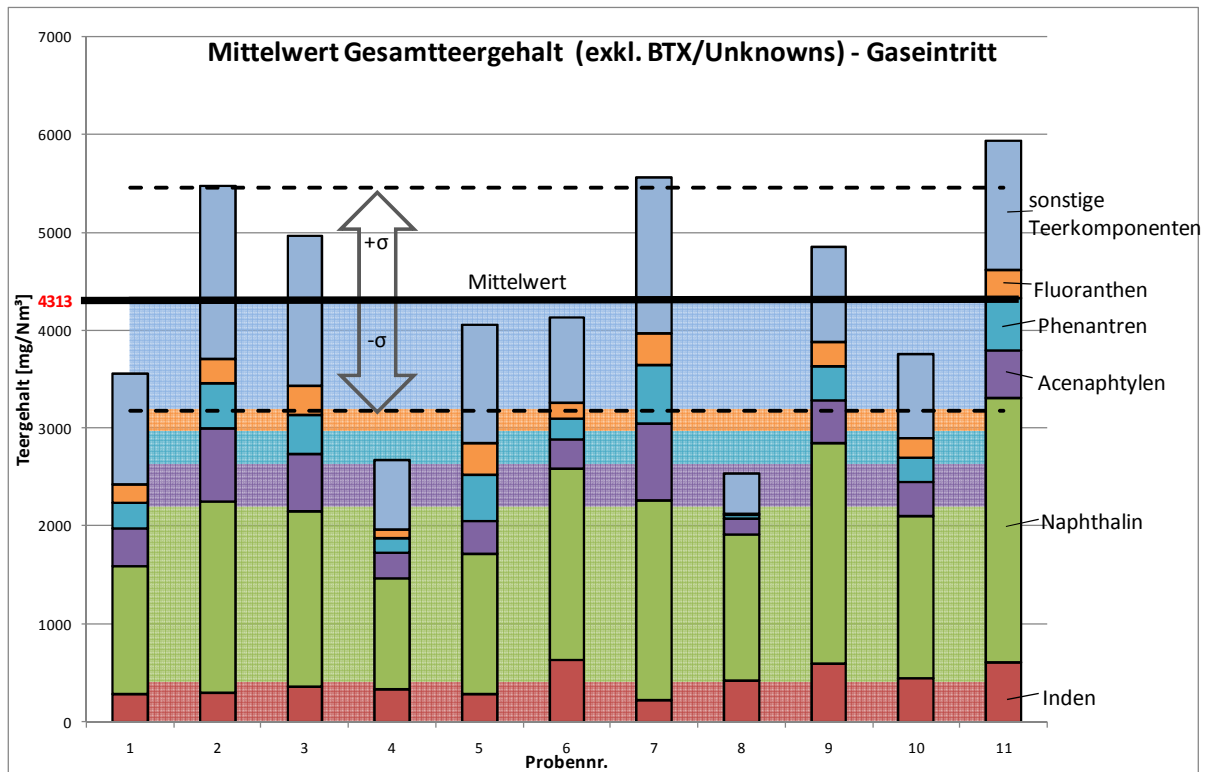
Im folgenden Kapitel werden die Versuchsverläufe und die Analyseergebnisse der getesteten Lösungsmittel beschrieben und dargestellt. Eine abschließende, vergleichende Betrachtung der Ergebnisse fasst die wesentlichen Erkenntnisse der Versuchsreihe zusammen.

### 6.1. Allgemeine Anmerkungen

Die Ergebnisse der Lösungsmittelanalysen beinhalten die Aufschlüsselung der gebundenen Teerkomponenten im Lösungsmittel und zeigen damit die jeweilige Beladungsfähigkeit. Die Angabe der Teerkomponenten in den Analysen in mg je kg Lösungsmittelprobe des Analyselabors forderte eine Umrechnung in eine Massenbeladung auf das reine Lösungsmittel (Inertstoff) zu Vergleichszwecken zwischen den einzelnen Lösungsmitteln. Das Inertstoffgewicht wird durch die Subtraktion des Gesamtgewichtes der Probe mit der Summe der identifizierten Teerkomponenten gebildet. Da die Proben auch geringfügige Anteile an Wasser und auch höhermolekularen Kohlenwasserstoffen enthalten, die im GC nicht mehr bestimmt werden können, kommt es zu leichten Abweichungen. Nach Rücksprache mit dem Analyselabor AC<sup>2</sup>T wurde diese Fehlerquelle jedoch so gering eingeschätzt, dass der Fehler vernachlässigt werden kann.

Wie in Kapitel 5.2.4 beschrieben wurden die Gasproben nach dem Wäscher manuell genommen und vor dem Wäscher automatisch über eine Spritzenpumpe gezogen. Die durchschnittliche Probenahmedauer der Spritzenpumpe belief sich dabei auf etwa 30 Minuten. Die Ergebnisse der SPA-Analyse vor dem Wäscher im Vergleich zu Ergebnissen aus Langzeitversuchen zeigen starke Abweichungen, die aufgrund des herrschenden Überdrucks (~300 mbar) und somit auf fehlerhafte Beprobungen durch Undichtigkeiten zurückzuführen ist.

Um die Ergebnisse der Gasanalyse nach dem Wäscher dennoch mit der beaufschlagten Teerkonzentration des Eingangsgasstromes aus dem Vergaser in Verbindung bringen zu können, wurde ein Mittelwert der Gesamtteermenge aus den Ergebnissen der Langzeitversuchen gebildet (siehe Abbildung 6.1).



**Abbildung 6.1: Mittelwertbildung des Gesamtteergehaltes der Probenahmen aus Langzeitversuchen am Vergaser**

Die gemittelten Gasproben sind jeweils ohne BTX (aufgrund der Flüchtigkeit, siehe Kapitel 2.3.2) und ohne die im GC detektierten, unidentifizierten Komponenten („UNKNOWNs“) gerechnet und schwanken um einen mittleren Teergehalt von  $\bar{x}=4,31 \text{ g/Nm}^3$  mit einer Standardabweichung von  $\sigma=\pm 1,14 \text{ g/Nm}^3$  ( $\pm 26\%$ ).

## 6.2. Versuch 01 – RME

RME stellt derzeit neben anderen ölhaltigen Lösungsmitteln den Stand der Technik in der Absorptionswäsche von Synthesegas aus der Biomassevergasung dar und wird in der Pilotanlage der Fa. AGNION als Lösungsmittel eingesetzt.

Aufgrund der weitgehenden Betriebserfahrungen wurde RME in einem ersten Versuch getestet. Die Ergebnisse dienen einerseits als Referenz zu Vergleichszwecken mit den anderen Lösungsmitteln in Bezug auf deren Beladungsfähigkeit und damit letztlich ökonomischen Betrachtungen und andererseits auch als Testversuch für den errichteten Laborwäscher selbst.

Der getestete Rapsmethylester wurde dabei von der Fa. SEEG in Mureck in Österreich bezogen.

### 6.2.1. Versuchsverlauf

Schon beim Startbetrieb der Anlage und Einschwingen auf Betriebstemperatur begann sich das sonst transparente Lösungsmittel im Umlauf schnell zu trüben. Da sich das Lösungsmittel bei Erhitzung im Labor in seiner Erscheinungsform nicht veränderte liegen die Gründe für die schnelle Trübung wahrscheinlich in einer Bindung von Restverunreinigungen in der Kolonne nach der warmen Inbetriebnahme (IBN).

Nach den ersten 3 Betriebsstunden (Bh) konnte in den Waschflaschen in der Gasaustrittsleitung neben einer, durch die kondensierten Teerverbindungen, gelblichen Verfärbung des Kondensatwassers auch erste Kondensationstropfen von RME festgestellt werden. Im Absetzbecken konnte zudem die Bildung einer Emulsionsschicht zwischen RME und dem abgeschiedenen Kondensatwasser beobachtet werden (Abbildung 6.2).

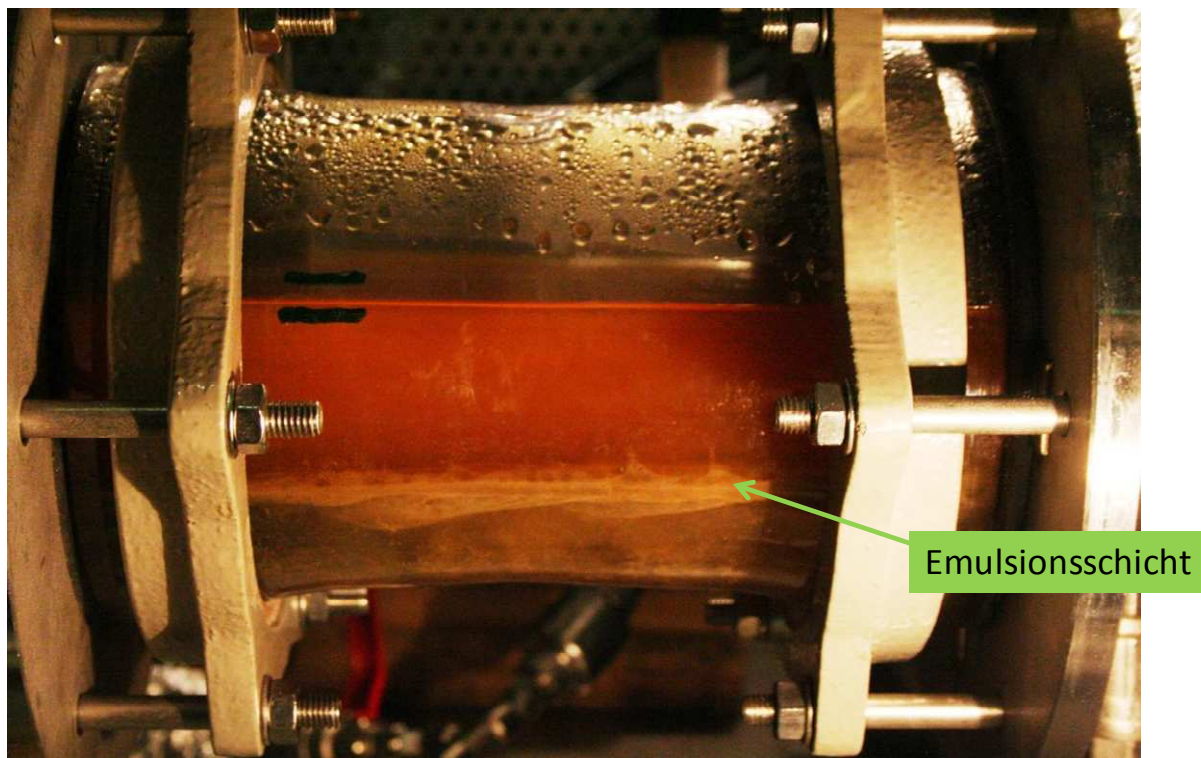
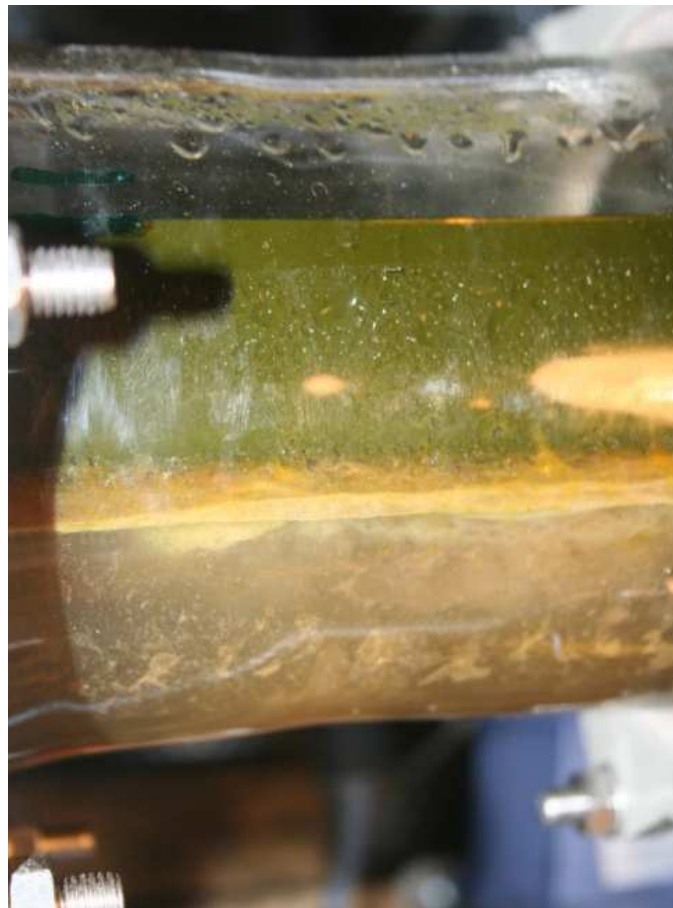


Abbildung 6.2: Versuch 01 - Absetzbecken nach 3 Bh

Nach den ersten 19,5 Bh wurden die Waschflaschen aufgrund des Füllstandes durch das kondensierte Wasser entleert und es zeigte sich, dass von der entnommenen Flüssigkeit ca. 5% aus teerverunreinigtem RME bestand (und damit einem Solventverlust von ca. 1,5 ml/h bei einem Kondensatwasseranfall von ca. 30 ml/h entspricht).

Aufgrund von Undichtigkeiten in der Gaseintrittsleitung und Problemen mit der Fackel kam es zu kurzen Betriebsunterbrechungen.

Nach weiteren 14 Bh hat sich der RME aufgrund der vorangeschrittenen Teerbeladung bereits schwarz verfärbt und ändert bis Versuchsende auch seine optische Erscheinung nicht mehr (Abbildung 6.3 zeigt das Absetzbecken zu Versuchsende, die grünliche Färbung des Solvents im Absetzbecken entsteht durch die Lichtbrechung im Borosolit-Glasrohr). Es bildete sich bereits zu Beginn eine klar erkennbare Emulsionsschicht im Absetzbecken die ebenso in ihrer Ausprägung nahezu konstant bis zum Versuchsende vorherrschte. Die entnommenen Kondensatwasserproben (Abbildung 6.6, Aufsteigende Probennr. von rechts nach links. Proben werden mit steigender Versuchsdauer klarer, vorletzte Probe mit frischem RME kontaminiert) weisen aber auf eine Verbesserung des Emulsionsverhaltens mit steigender Beladung hin, da das entnommene Kondensatwasser mit steigender Versuchsdauer auch klarer wird (immer geringere Rückstände der Emulsionsschicht).



**Abbildung 6.3: Versuch 01 – Absetzbecken nach Versuchsende**

## 6.2.2. Versuchsergebnisse

### Solventverlust

Ein Solventverlust über den Kondensatabscheider in der Gasaustrittsleitung wurde in der Pilotanlage nicht festgestellt und auch eine nachträgliche Dampfdruckberechnung ergab bei den herrschenden Temperaturen in der Kolonne einen theoretischen Solventverluststrom über den Gasvolumenstrom von 0,017 ml/h (Berechnungsverfahren siehe Anhang).

Der erhöhte RME-Kondensatanfall in den Waschflaschen ist auf einen Tropfenmitriss zurückzuführen. Weitere bauliche Veränderungen der Anlage sollten diesen Mitriss für weitere Versuche verhindern. Die Verteilungsdüse wurde dafür optimiert, dass eine Flüssigkeitsaufgabe in der Kolonnenmitte gewährleistet wurde. Der leere Raum zwischen Düse und erster Packung wurde mit einem Drahtgestrick aus Edelstahl gefüllt und der Abstand des Demisters über der Düse vergrößert.

Eine weitere Vermutung lag in einer möglichen Schaumbildung des Lösungsmittels. Um die hydraulischen Vorgänge dafür sichtbar machen zu können, wurde im Kolonnenkopf ein Glasschuss eingebaut.

### Analyseergebnisse

Die Ergebnisse der SPA-Probenahmen für den ersten Versuch sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Dabei wird der austretende Gesamtteergehalt im gewaschenen Produktgas mit dem gemittelten einströmenden Gesamtteergehalt vergleichend über die Versuchsdauer angezeigt. Die abgegebene Teermenge (Differenz zwischen eintretendem und austretendem Teergehalt) nimmt dabei bis zur zweiten Probenahme bei 42 Bh stark ab und sinkt dann zum Versuchsende hin nur mehr langsam. Aus dem Kurvenverlauf lässt sich so ein möglicher Durchbruch in der Teeraufnahme des Solvents erkennen.

Da beim Versuch von RME als Referenzversuch nur eine Solventprobe am Versuchsende analysiert wurde sind keinerlei Informationen über den Beladungsverlauf im Lösungsmittel möglich.

Die Solventanalyse beinhaltet aber als wesentliche Information die Gesamtbeladungsfähigkeit des RME mit umgerechnet 166 g/L nach 120 Bh und legt damit einen Vergleichspunkt für die anderen Lösungsmittel fest. In Abbildung 6.5 ist die Beladung des RME nach den wichtigsten Teerkomponenten kumulativ angezeigt aber zeigt nach eben genannten Gründen einen fiktiven linearen Verlauf der Beladung aus Gründen der Übersicht.

Die in Kapitel 3.4 angenommenen 220 g/L werden demnach nicht erreicht. Die Gründe dafür reichen von der unterschiedlichen Teerzusammensetzung im Produktgas (zur Teerzusammensetzung im Produktgas aus Güssing (Rauch, 2007)) bis zu abweichenden Betriebsparametern (Druck, Temperatur, Umlaufvolumen, etc.) des Absorptionswäschers.



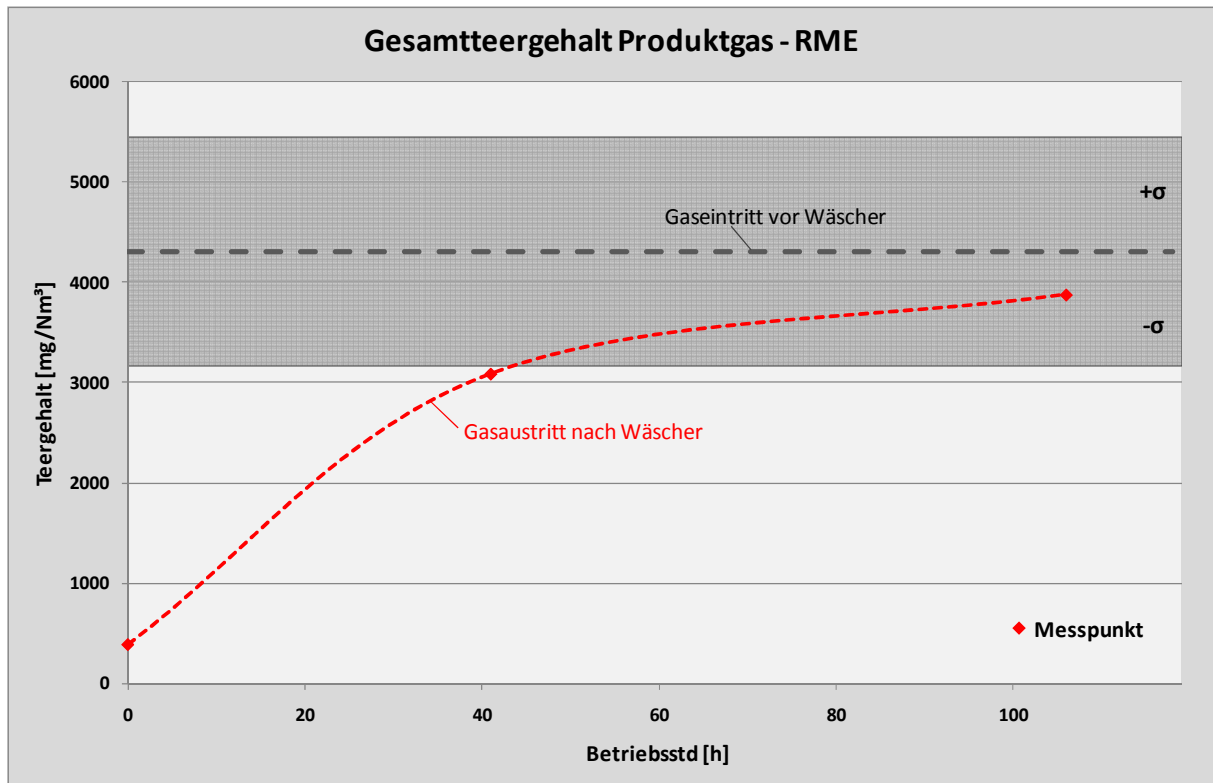


Abbildung 6.4: Versuch 01 – Gesamtteergehalt Produktgas

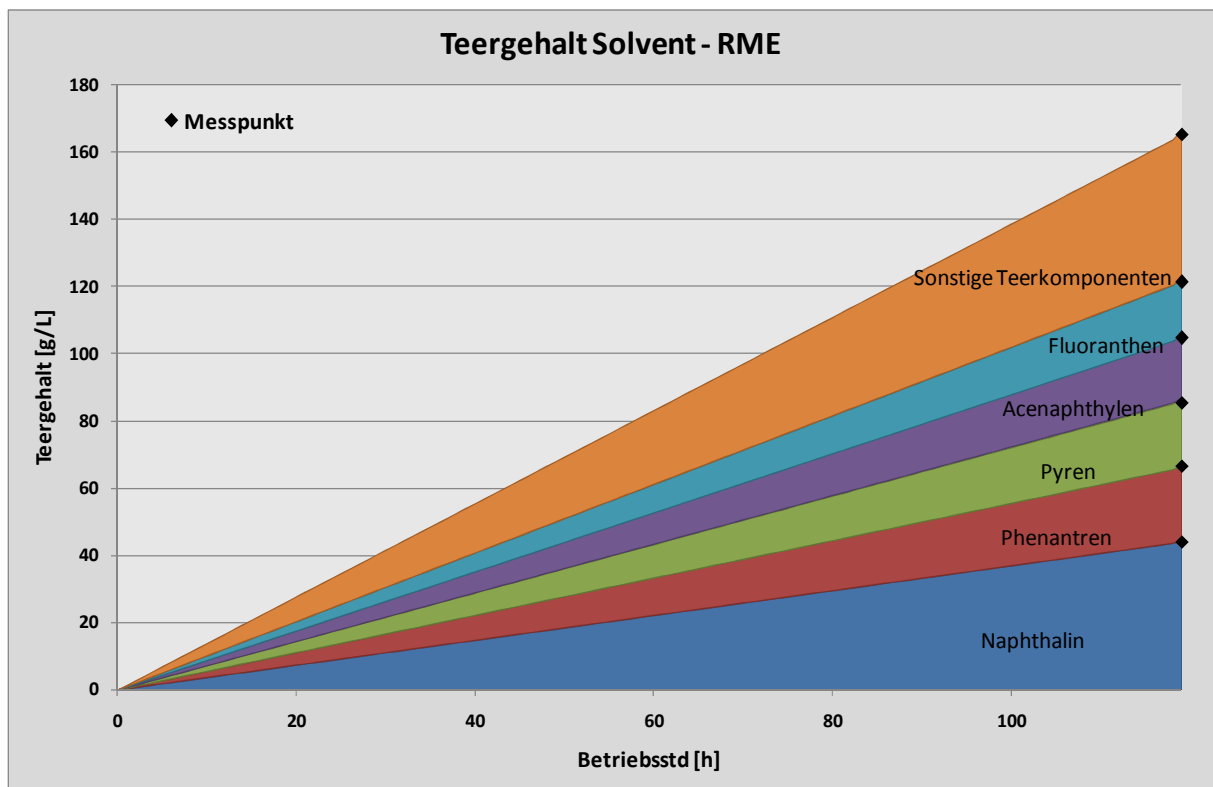


Abbildung 6.5: Versuch 01 – Teergehalt Solvent (fiktiver zeitlicher Verlauf)

Mit Ausnahme des besprochenen Solventverlusts über die Gasaustrittsleitung konnte die Absorptionswäsche mit RME mit einem durchaus positiven Betriebsverhalten betrieben werden. Die zu erwartende Emulsionsschicht bildete sich bereits zu Beginn des Versuches und das Emulsionsverhalten verbesserte sich mit fortschreitender Versuchsdauer. An den genommenen Kondensatwasserproben ist ebenso zu erkennen, dass die Proben mit steigender Versuchsdauer immer geringere Emulsionsrückstände enthalten und damit auf eine Stabilisierung der Emulsionsschicht im Absetzbecken hinweisen (siehe Abbildung 6.6, aufsteigende Probennr. von rechts nach links. Vorletzte Probe bei der Probennahme mit frischem RME kontaminiert).



**Abbildung 6.6: Versuch 01 - Kondensatwasserproben**

### **6.3. Versuch 02 – Shellsol T**

Shellsol T ist ein geruchloses, isoparaffines Lösungsmittel und besteht aus einem Gemisch aus gesättigten und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und wird als Entfettungs- und Reinigungsmittel in vielen Anwendungen eingesetzt (Shell, 2012).

Aufgrund der guten Lösungseigenschaften und der aktuellen Verfügbarkeit des Solvents wurde Shellsol T in der Lösungsmittelrecherche als erstes alternatives Lösungsmittel ausgewählt und getestet.

### 6.3.1. Versuchsverlauf

Auch wie beim vorangegangenen Versuch mit RME begann sich das klare, transparente Shellsol T schon nach kurzer Versuchszeit zu trüben und rötlich zu verfärben (Abbildung 6.7 nach Befüllung der Anlage und Abbildung 6.8 nach etwa 4 Bh).

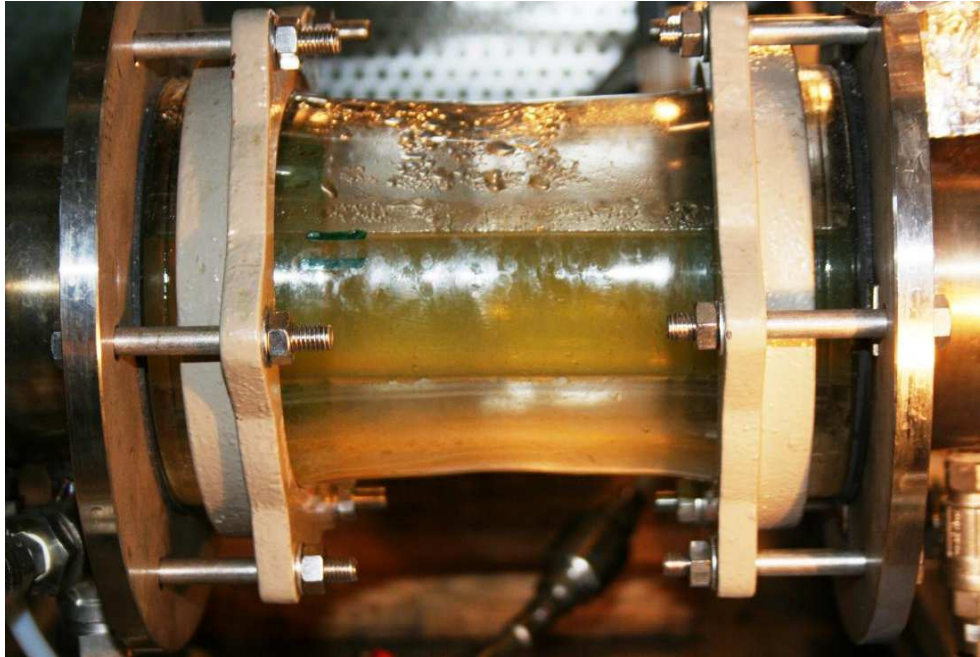


Abbildung 6.7: Versuch 02- Absetzbecken nach Befüllung

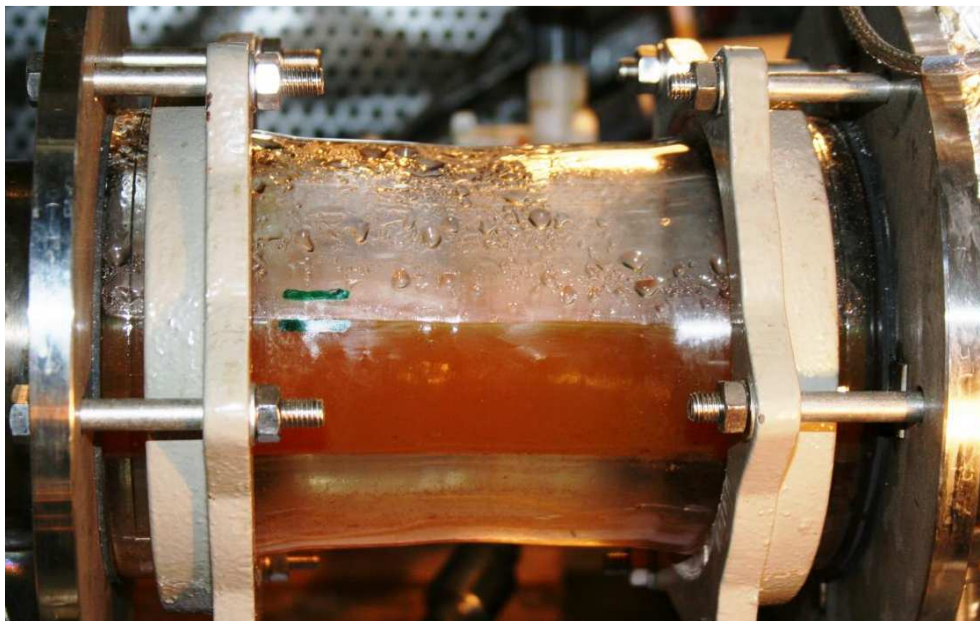
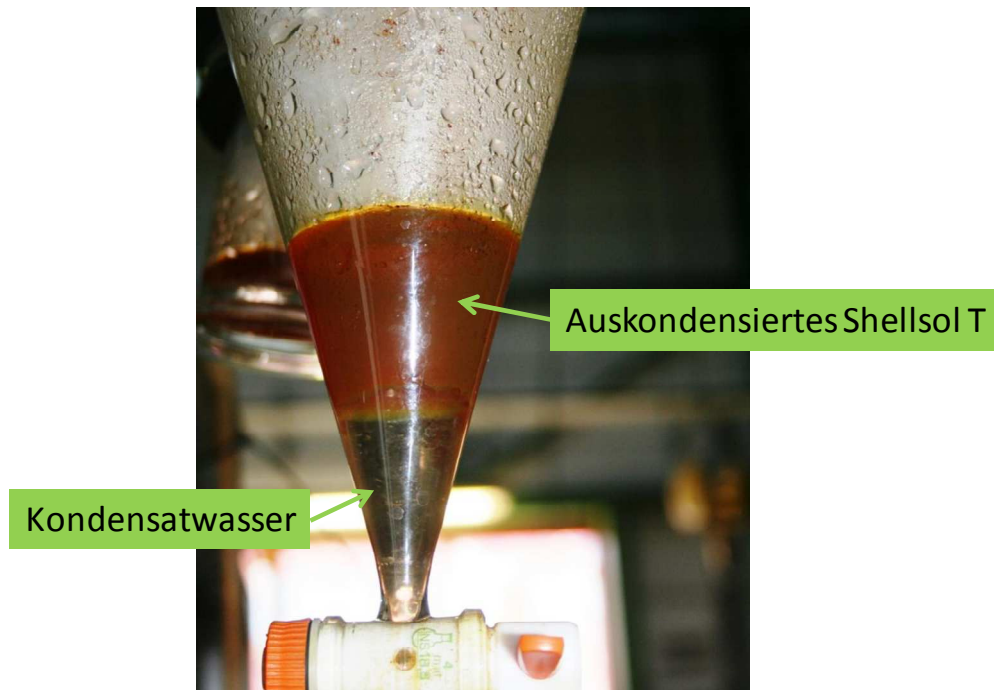


Abbildung 6.8: Versuch 02 – Absetzbecken nach 4 Bh

Nach bereits 4 Bh konnte in den Waschgläsern in der Gasaustrittsleitung ein wesentlicher Verlust an kondensiertem Solvent festgestellt werden. Dies erforderte nach 7 Bh auch eine Versuchsunterbrechung zur Rückführung des auskondensierten Solvents in das Absetzbecken von ca. 130 ml Shellsol T und bedeutet damit einen Verlust von ca. 18,5 ml/h (siehe Abbildung 6.9).

Nach insgesamt nur 8 Bh wurde der Versuch vorzeitig aufgrund des hohen Solventverlustes beendet.



**Abbildung 6.9: Versuch 02 – Ausgetragenes Solvent in der 2. Waschflasche**

### 6.3.2. Versuchsergebnisse

Eine nachträgliche Dampfdruckberechnung bestätigte die Annahme eines hohen Dampfdruckes von Shellsol T und den damit verbundenen Verluststrom des Solvents über den Gasaustritt mit dem gewaschenen Produktgasstrom.

Aus den Berechnungen (siehe Anhang) ergibt sich ein Dampfdruck von 3,9 mbar bei einer Kolonnentemperatur von 40°C. Der errechnete Dampfverluststrom beträgt dabei 29,8 ml/h des verdampften Solvents über die Gasaustrittsleitung.

Da in den Waschflaschen Umgebungsbedingungen angenommen werden können (20°C, ~970hPa), kondensiert nicht das gesamte gasförmige Solvent, sondern wird mit dem gereinigten Gas ein berechnetes Solventvolumen von etwa 11,5 ml/h zur Fackel befördert und dort verbrannt (woraus sich der auskondensierte Verdampfungsverlust in den Waschflaschen von 18,5 ml/h erklären lässt).

Durch den hohen Solventverlust ist Shellsol T für den Einsatz in der absorptiven Gaswäsche von Produktgas aus der Biomassevergasung ungeeignet.

## **6.4. Versuch 03 – Solvent D 120**

Solvent D 120 ist ebenso wie Shellsol T ein Produkt aus der Petrochemie auf Mineralölbasis. Das Lösungsmittel wurde von der Fa. Möllerchemie in Steinfurt in Deutschland bezogen und gleicht in seinen Eigenschaften dem bekannteren Exxsol<sup>®</sup> D 120 von ExxonMobil-Chemical und findet hauptsächlich Verwendung in der Farben- und Lackindustrie.

Aufgrund der hohen Dampfdruckwerte und dem damit verbundenen hohen Solventverlust von Shellsol T wurde der Dampfdruck mit höchster Priorität im Anforderungsprofil der Lösungsmittelauswahl versehen. Da von Herstellerseite leider keine Dampfdruckkurven (oder Antoine Parameter) von Solvent D 120 verfügbar waren, wurde vor allem der Siedebereich des Lösungsmittels als Indiz für den Dampfdruck herangezogen der mit 251°C – 300°C angegeben wird und damit wesentlich höher als Shellsol T liegt (189°C – 215°C) (Möllerchemie, 2011).

### **6.4.1. Versuchsverlauf**

Ähnlich dem Versuchsverlauf von Shellsol T begann sich das Solvent schon von Versuchsbeginn an rötlich zu färben und zu trüben. Nach kürzester Zeit konnte in den Waschflaschen erneut eine Austrag von Solvent beobachtet werden.

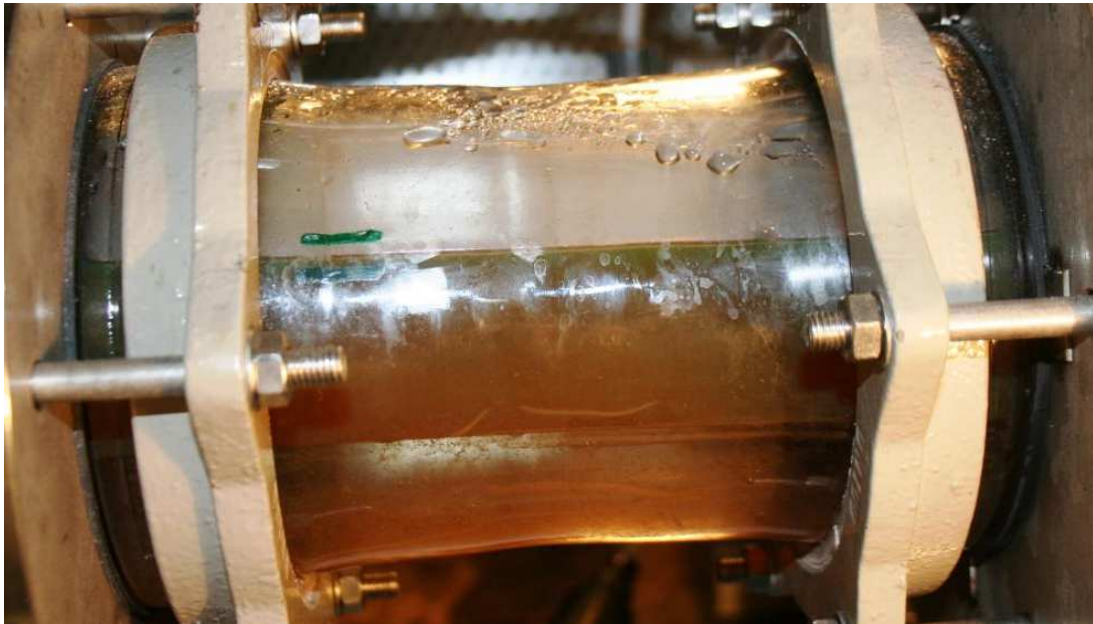
Eine Entleerung des angefallenen Kondensats im Scheidetrichter der Waschflaschen ergab nach 6,5 Bh einen Solventverlust von 4,5 ml/h über die Gasaustrittsleitung. Nach einer zweitägigen Versuchsunterbrechung durch Reperaturarbeiten aufgrund eines Betriebsausfalles des Verdampfersystems des Vergasers wurde nach insgesamt 27 Bh eine Verdopplung des Solventverlustes in den Waschflaschen auf 8 ml/h festgestellt. Das Solvent hatte sich zu diesem Zeitpunkt bereits dunkel verfärbt jedoch wurde keine ausgeprägte Emulsionsschichtbildung im Absetzbecken beobachtet.

Nach 56,5 Bh wurde der Versuch erstmals für eine Rückführung des gesammelten Solvents unterbrochen. Das eingefüllte Lösungsmittelvolumen hatte sich aufgrund des konstanten Solventverlustes und den entnommenen Solventproben (je Probe ca. 30ml) um mehr als 500ml reduziert. Es konnte auf diesem Wege 300ml des verdampften Solvents rückgeführt werden.

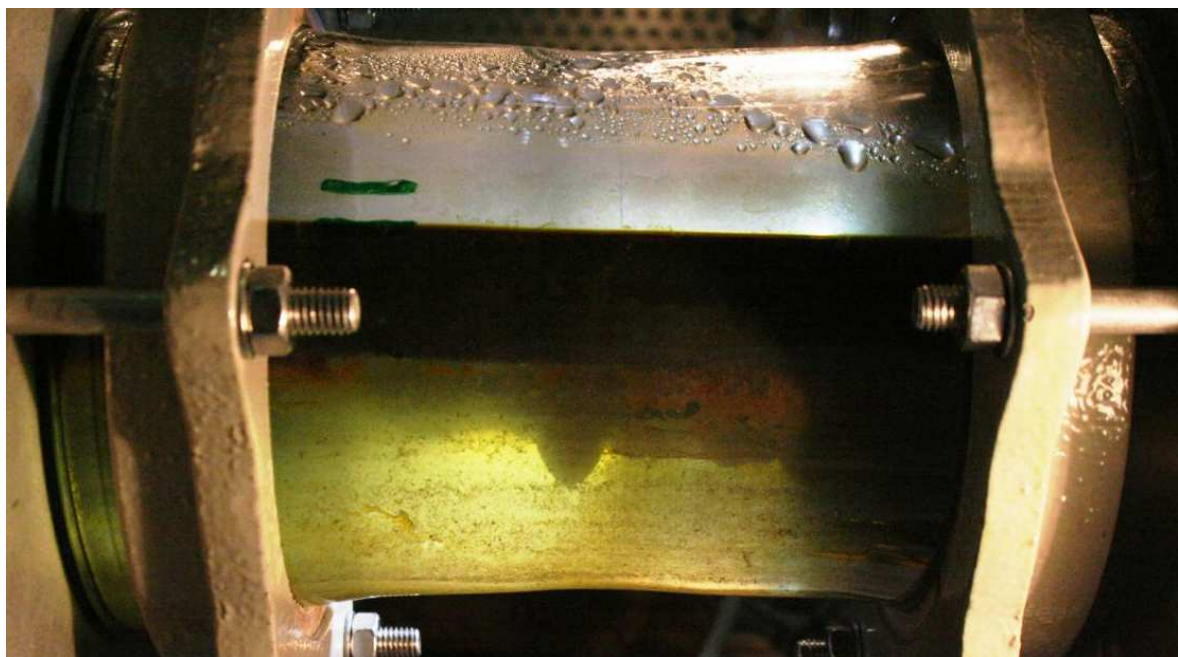
Der Versuch konnte dann mit kleineren Versuchsunterbrechungen (Steuerungsausfälle bei Wäscher und Vergaser) nach 114 Bh beendet werden.

Die Lösungsmittelmenge im Wäscher hatte sich wesentlich reduziert (Siehe im Vergleich verfärbtes Solvent zu Versuchsbeginn in Abbildung 6.10 und nach Versuchsende in Abbildung 6.11).

An den Rändern der Phasenkontaktfläche im Absetzbecken konnte nach wie vor eine klare Phasengrenze zwischen Kondensatwasser und aufschwimmendem Solvent beobachtet werden. In Absetzbecken-Mitte hatten sich bis zum Versuchsende hin hingegen stark ausgeprägte Emulsionsbeulen gebildet (siehe Abbildung 6.11).



**Abbildung 6.10: Versuch 03 – Absetzbecken nach 3 Bh**



**Abbildung 6.11: Versuch 03 – Absetzbecken nach 114 Bh (Versuchsende)**

## 6.4.2. Versuchsergebnisse

### Solventverlust

Der hohe Solventverlust bei Solvent D 120 kann vermutlich neuerlich durch einen hohen Dampfdruck erklärt werden. Auch die Rückführung des auskondensierten Solventverlustes in den Waschflaschen verhindert nicht einen gewissen Verlust von verdampftem Solvent mit dem Produktgas zur Fackel und würde im Betrieb in der Großanlage eine weitere Erhöhung des Lösungsmittelverbrauchs und der Betriebskosten bedeuten und ist für den Prozesseinsatz deswegen auch ungeeignet.

Ein weiterer negativer Effekt der Rückführung im Laborwäscher besteht in der Tatsache das sich weitere auskondensierende Teerverbindung aufgrund der niedrigen Temperatur in den Waschflaschen im auskondensierten Solvent lösen und bei einer Rückführung in den Lösungsmittelkreis des Wäschers transportiert werden wodurch sich der Teergehalt im Lösungsmittel selbst erhöht und die folgenden Solventanalysen verfälscht.

### Analyseergebnisse

Die Analyseergebnisse der Gasprobennahmen sind in Abbildung 6.12 dargestellt. In Kombination mit den Ergebnissen der Solventanalyse ist ein klarer Trend bezüglich der Teerabgabe des Gases bzw. der Teeraufnahme des Solvents zu sehen.

Bei der Gegenüberstellung des Gesamtteergehalts des eintretenden- (graue strichlierte Linie) zum austretenden Produktgasstrom (rote strichlierte Linie) in Abbildung 6.12 ist eine konstante Teerabgabe in den ersten 65 Bh erkennbar die sich im Solvent in Abbildung 6.13 in einer nahezu linearen Zunahme des Teergehaltes in den ersten 50 Bh äußert. Ein stark gesteigerter Teergehalt der Solventprobe nach 65 Bh lässt sich durch eine Erhöhung der Teerkonzentration im Solvent durch die Solventrückführung nach 56,5 Bh erklären.

Der leichte Rückgang des Teergehaltes im Solvent zu Versuchsende weist auf eine Sättigung der Teerbestandteile und damit einer Grenzbeladung im Lösungsmittel hin. Aus der Gasanalyse lässt sich diese Erkenntnis jedoch nicht vollständig nachvollziehen da nur ein Rückgang der Teerabgabe in den letzten 50 Bh zu sehen ist. Jedoch bleibt auch ungeklärt welchen Einfluss die konstante Solventverdampfung und die Rückführung des kondensierten Solventaustrags aus den Waschflaschen auf die Teeraufnahme haben.

In einer detaillierten aufgeschlüsselten Zusammensetzung der Teerbestandteile im Solvent bedeutet dies für die letzten 50 Bh eine Zunahme der hochsiedenden Aromaten Pyren (um 13%) und Fluoranthen (um 2,6%) und eine Abnahme aller sonstigen leichteren Teerverbindungen um bis zu 15% (etwa Dibenzofuran, Acenaphthylen oder Fluoren).

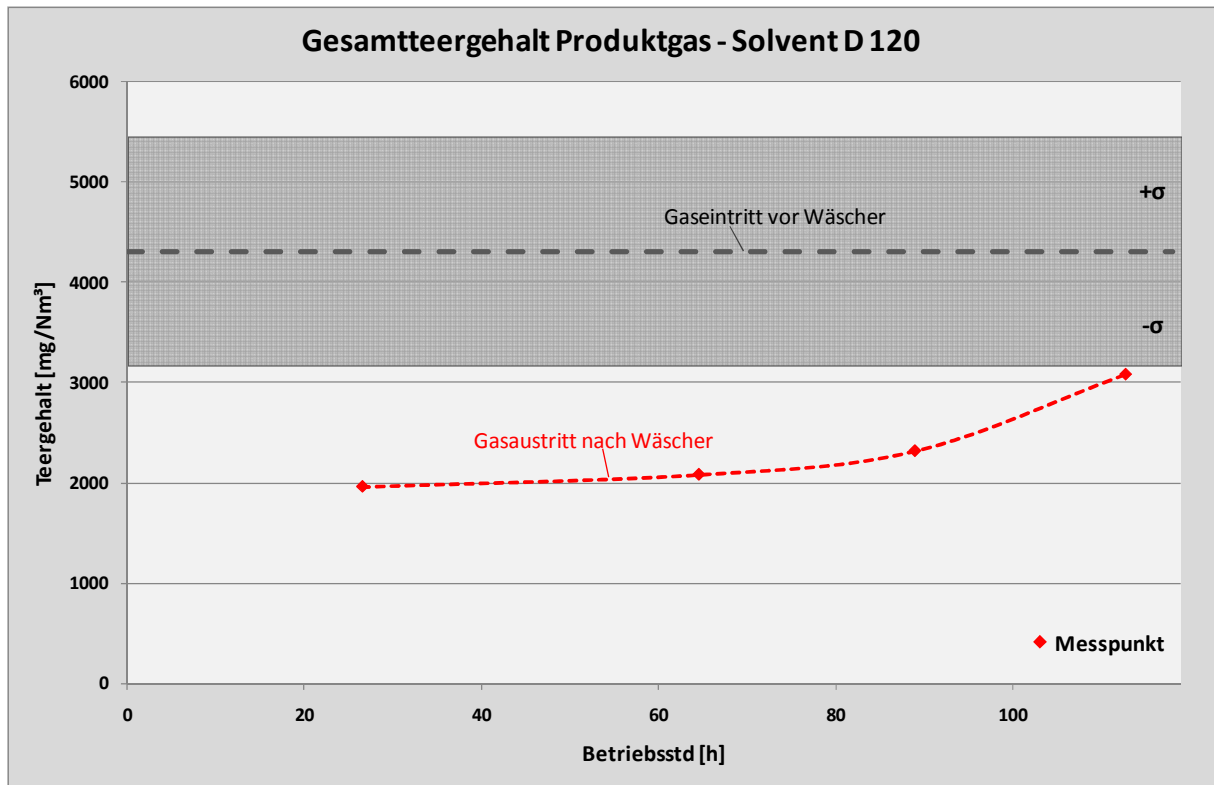


Abbildung 6.12: Versuch 03 – Gesamtteergehalt Produktgas

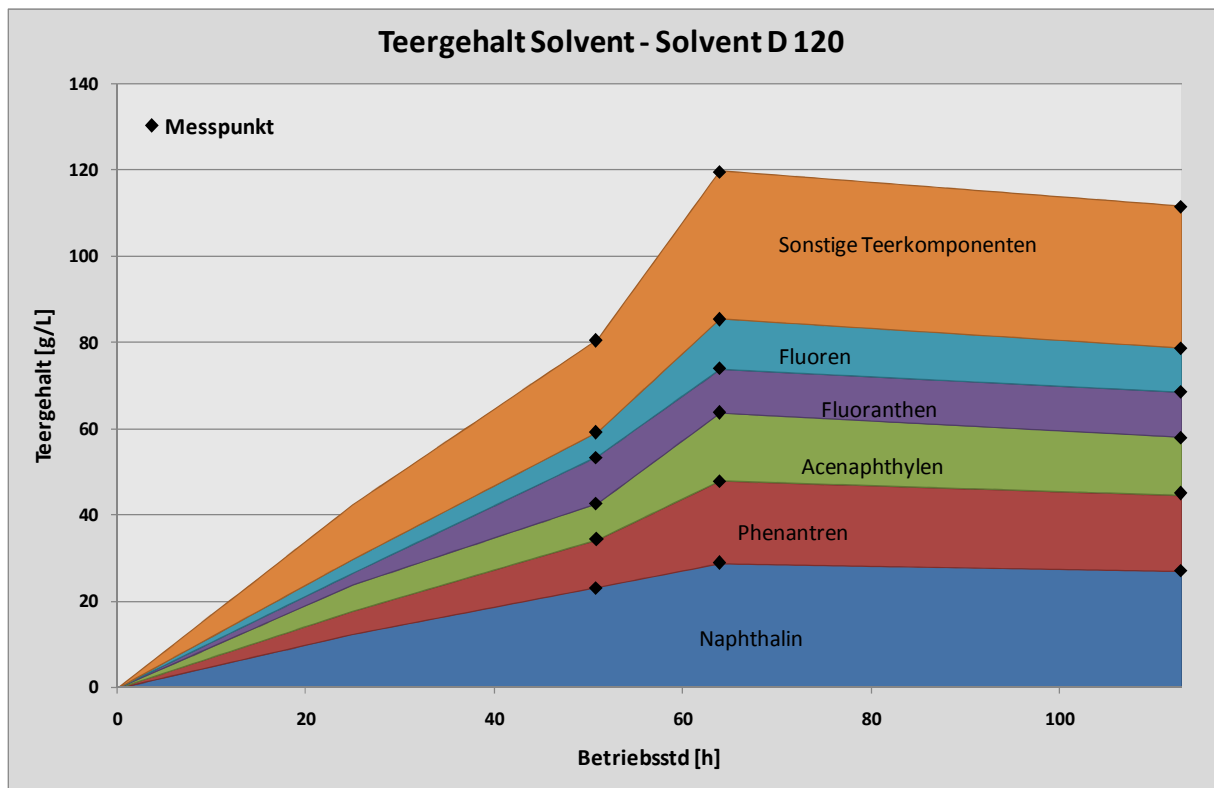


Abbildung 6.13: Versuch 03 – Teergehalt Solvent



Wie schon bei RME zeigt sich bei einer vergleichenden Betrachtung der Kondensatwasserproben eine zunehmende Verringerung von Emulsionsrückständen mit zunehmender Versuchsdauer (Abbildung 6.14 aufsteigende Kondensatprobennr. von links nach rechts).



**Abbildung 6.14: Versuch 03 - Kondensatwasserproben**

Ganz allgemein kann das Emulsionsverhalten von Solvent D 120 mit Wasser als sehr zufriedenstellend bewertet werden, wie auch in den Zeitraffer-Videos der Webcam zu erkennen war (Erklärung dazu Kapitel 5.2.3). Vor allem, da es in den ersten 80 Bh nahezu keine Veränderungen an der Phasengrenze Solvent/Kondensatwasser erkennen ließ und sich die angesprochenen kleinen Emulsionsbeulen erst gegen Versuchsende ausbildeten.

## **6.5. Versuch 04 – Fragoltherm® Q-32-N**

Fragoltherm® Q32N ist eine Wärmeträgerflüssigkeit der Fa. FRAGOL auch auf Mineralölbasis die in einem Temperaturbereich von -12°C bis 320°C eingesetzt werden kann und sich durch einen geringen Dampfdruck auszeichnet. Der Anlageneinsatz reicht von Gießereien und Kunststoff-Spritzguß-Anlagen bis zu Trocknungs- und Mischanlagen (Fragol, 2012).

### 6.5.1. Versuchsverlauf

Das eingefüllte Lösungsmittel trübte sich schon nach kurzer Versuchsdauer aufgrund der Bindung von Restverunreinigungen des vorherigen Versuchs.

Nach 15,5 Bh hatte sich das Thermoöl im Vergleich zu Versuchsbeginn noch nicht stark verfärbt jedoch bildete sich eine konstante Emulsionsschicht über die gesamte Kondensatwasserhöhe (siehe Abbildung 6.15).



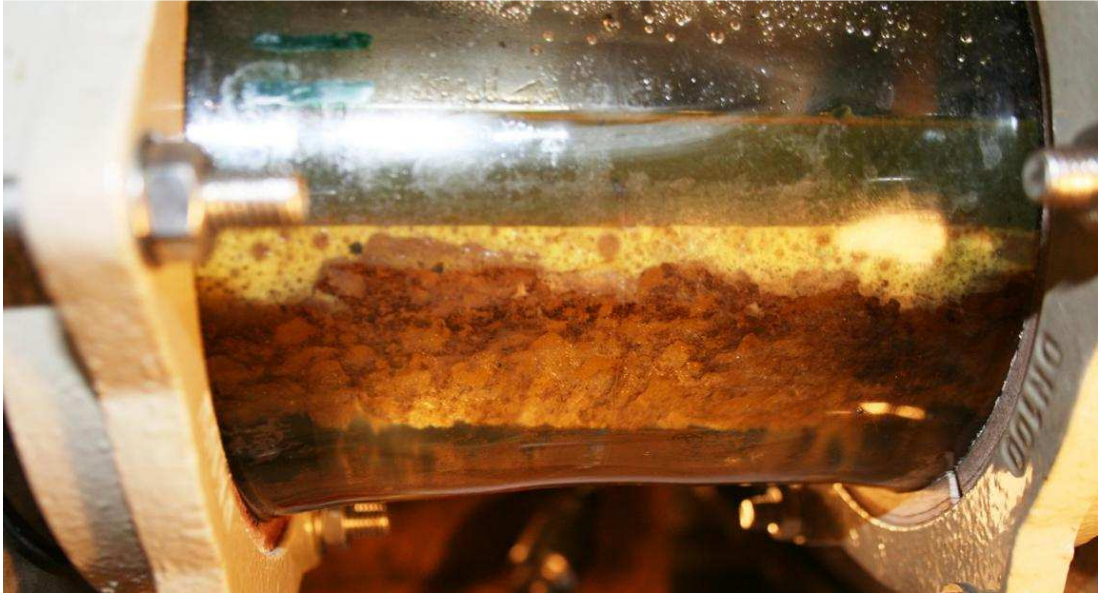
**Abbildung 6.15: Versuch 04 – Absetzbecken nach 15,5 Bh**

In den Waschflaschen wurde dieses Mal kein Solventaustrag festgestellt (aufgrund des niedrigeren Dampfdruckes) jedoch konnten dadurch auskondensierte Teerverbindungen beobachtet werden die sich zu zähflüssigen Schlieren verbunden an der Innenwand des Trichterabscheiders ablegten.

Nach insgesamt 21 Bh wurde der Versuch schon vorzeitig beendet da es zum Fluten der Kolonne kam. Es wurde so viel Solvent über die Gasaustrittsleitung in die Waschgläser ausgetragen bis die Dosierpumpe leergelaufen ist und sich die Anlage damit aufgrund der Sicherheitskette (siehe Kapitel 4.2.2) selbst abschaltete.

Die Vermutung für die Ursache des Flutens der Kolonne mit Fragoltherm® Q32N als Lösungsmittel, liegen in einer unzureichenden Beladungsfähigkeit des Solvents und damit verbundenen Ablagerungen und Verlegungen in den Packungen der Kolonne durch auskondensierte Teerverbindungen.

Die Emulsionsschicht im Absetzbecken blieb erhalten (in Abbildung 6.16 ist neben der Emulsionsschicht auch die starke Reduzierung des Solvents zu erkennen) und wurde während des Versuchs schon teilweise über den Kondensatwasserabzug mit ausgeschleust (Abbildung 6.17).



**Abbildung 6.16: Versuch 04 – Absetzbecken nach Fluten der Anlage nach 21 Bh**



**Abbildung 6.17: Versuch 04 – Kondensatwasserentnahme Absetzbecken mit aufschwimmender Emulsionsschicht**

## 6.6. Versuch 05 – Rapsöl

Rapsöl wurde aufgrund erwarteter ähnlicher Eigenschaften wie Rapsmethylester bei gleichzeitig geringeren Kosten in die Versuchsreihe aufgenommen.

Dafür wurde handelsübliches Rapsöl aus dem Supermarkt (Bellasan Rapsöl der Fa. Hofer KG) verwendet. Aus technischer Sicht findet Rapsöl Anwendung als Schmierstoff und Grundstoff in der Farb- und Lackindustrie, als Weichmacher, Pflanzenschutzmittel oder als Speiseöl in der Lebensmittelindustrie (Pude, 2012).

### 6.6.1. Versuchsverlauf

Nach dem Einbau eines Glasschusses auf die Kolonne konnte ab diesem Versuch auch eine optische Überprüfung der hydraulischen Vorgänge oberhalb der Lösungsmittleindüsung erfolgen.

Das Rapsöl begann sich nach kürzester Zeit zu trüben jedoch auch das Wasser wurde trüb und undurchsichtig.

Schon nach 2 Bh konnte zudem im Bereich des ersten Überlaufwehrs des Absetzbeckens (Bereich größerer Durchmischung und Turbulenz durch das überströmende Solvent) die Bildung einer Emulsionswolke beobachtet werden (Abbildung 6.18). Nach 10 Bh hatte sich diese Wolke auf die gesamte Phasengrenzfläche im Absetzbecken ausgebreitet und so eine Emulsionsschicht gleichmäßiger Dicke gebildet.

Diese Emulsionsschicht ist in den folgenden 16,5 Bh weiter angewachsen und reicht nahezu zum Beckenboden (Abbildung 6.19). Es konnte bei der ersten Kondensaprobeahme aus dem Absetzbecken noch ein klares Kondensatwassers entnommen werden (Siehe Abbildung 6.22, linke Probe). Das Kondensat in den Waschflaschen der Gasaustrittsleitung blieb ebenso klar (abgesehen von den zu erwartenden auskondensierten Teerverbindungen) und wies keinerlei Verunreinigungen durch einen Solventaustrag auf.

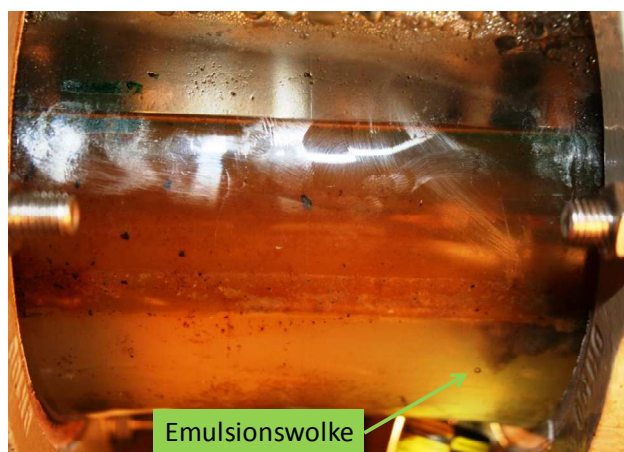


Abbildung 6.18: Versuch 05 – Absetzbecken nach 2 B.Std

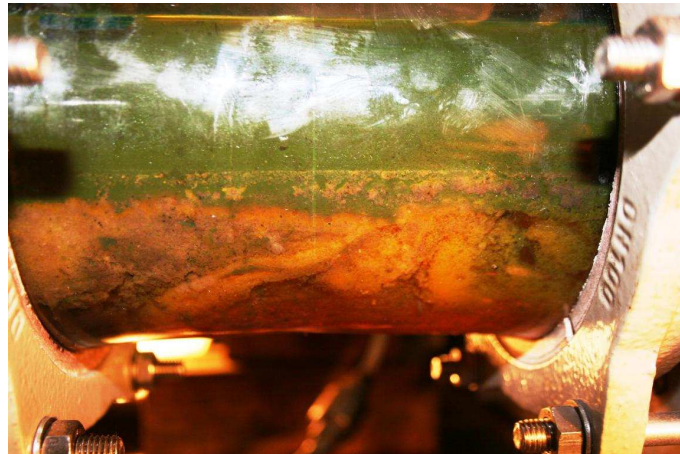


Abbildung 6.19: Versuch 05 – Absetzbecken nach 35 Bh

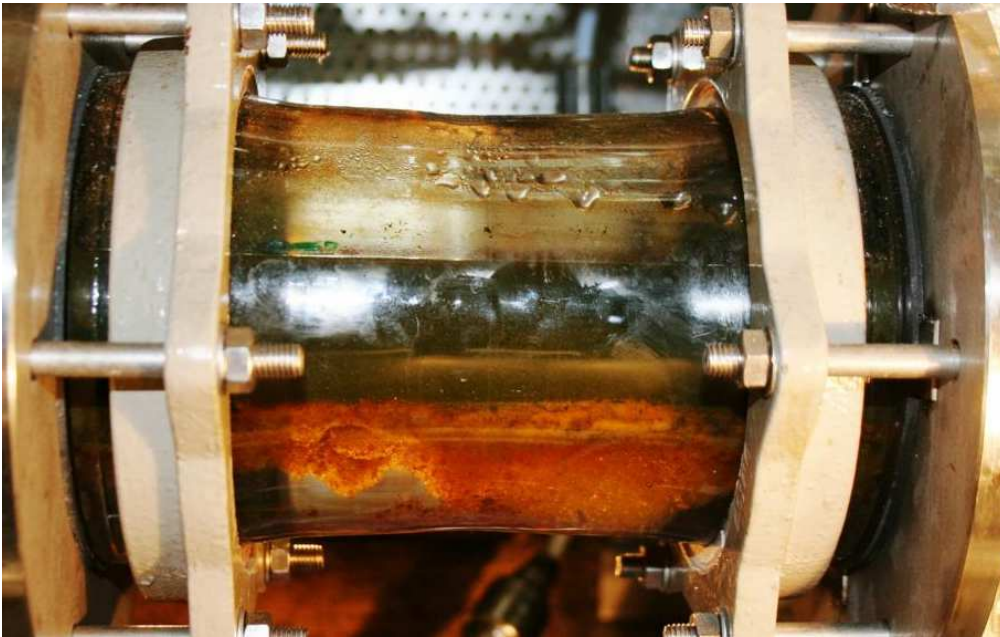
Im „Schauglas“ (Glasschuss am Kolonnenkopf) konnten an den auskondensierten Wassertropfen an der Glasinnenwand nur geringfügige Spuren von auskondensiertem Solvent festgestellt werden. Die dunklen Ablagerungen lassen sich durch kondensierte Teere erklären (Abbildung 6.20).



Abbildung 6.20: Versuch 05 – „Schauglas“, links: nach 26 Bh, rechts: nach 50 Bh

Nach ca. 50 Bh hat die Emulsionsschicht nahezu den gesamten Kondensatwasserbereich durchzogen und so wurde auch ein gewisser Anteil an Emulsion in den Kondensatwasserproben mit entnommen. In Abbildung 6.22 ist zu erkennen, dass die erste Kondensatprobe nach 27 noch relativ klar ist. Die weiteren Probenahmen (mittlere Probe bei 53 Bh und letzte Probe bei 91,5 Bh) zeigen hingegen deutliche Emulsionsrückstände.

Im weiteren Versuchsverlauf bildete sich die Emulsionsschicht wieder zurück und stabilisierte sich allmählich (erkennbar in der Dokumentation durch Zeitraffer-Videos und in Abbildung 6.21). Auffällig war zudem, dass ab einer Versuchszeit von ca. 50 Bh auch die Kondensationsmenge der Teerbestandteile in den Waschgläsern zunahm und mit steigender Versuchsdauer den Kondensatabzug im Trichterabscheider verstopfte. Dies könnte durchaus mit einer bereits reduzierten Teeraufnahme des Solvents erklärbar sein und so wurde der Versuch bereits nach insgesamt 91,5 Bh beendet.



**Abbildung 6.21: Versuch 05 – Absetzbecken nach Versuchsende nach 91,5 B.Std**



**Abbildung 6.22: Versuch 05 - Kondensatwasserproben**

### 6.6.2. Versuchsergebnisse

In Abbildung 6.23 ist vergleichend die Gesamtteerkonzentration im Produktgas vor und nach dem Wäscher dargestellt. Wie zu erkennen, weist die dritte Probenahme des austretenden Gasstromes nach 54 Bh eine sehr hohe Teerkonzentration auf und weist auf einen Durchbruch in der Teeraufnahme hin. Eine gegenüberstellende Betrachtung mit der Teeraufnahme des Solvents (Abbildung 6.24) zeigt aber eine kontinuierliche Teeraufnahme des Solvents im ganzen Versuchszeitraum und widerspricht damit dem Verlauf des Produktgasteergehalts. Gerade im betrachteten Bereich ab 54 Bh ist zwar eine Abnahme der Teeraufnahme zu sehen aber nimmt der Teergehalt in den letzten 37,5 Bh bis zu Versuchsende hin trotzdem um etwa 24% zu.

Es wird daher von einer SPA-Probenahme ausgegangen, die sich durch einen kurzfristig erhöhten Teergehalt des einströmenden Produktgases erklären lässt, der möglicherweise durch die vorangegangenen Versuchsunterbrechung (nicht eingeschwungener Betriebszustand) aufgrund einer notwendigen Brennstoffnachfüllung des Pelletsbehälters des Vergasers verursacht worden ist.

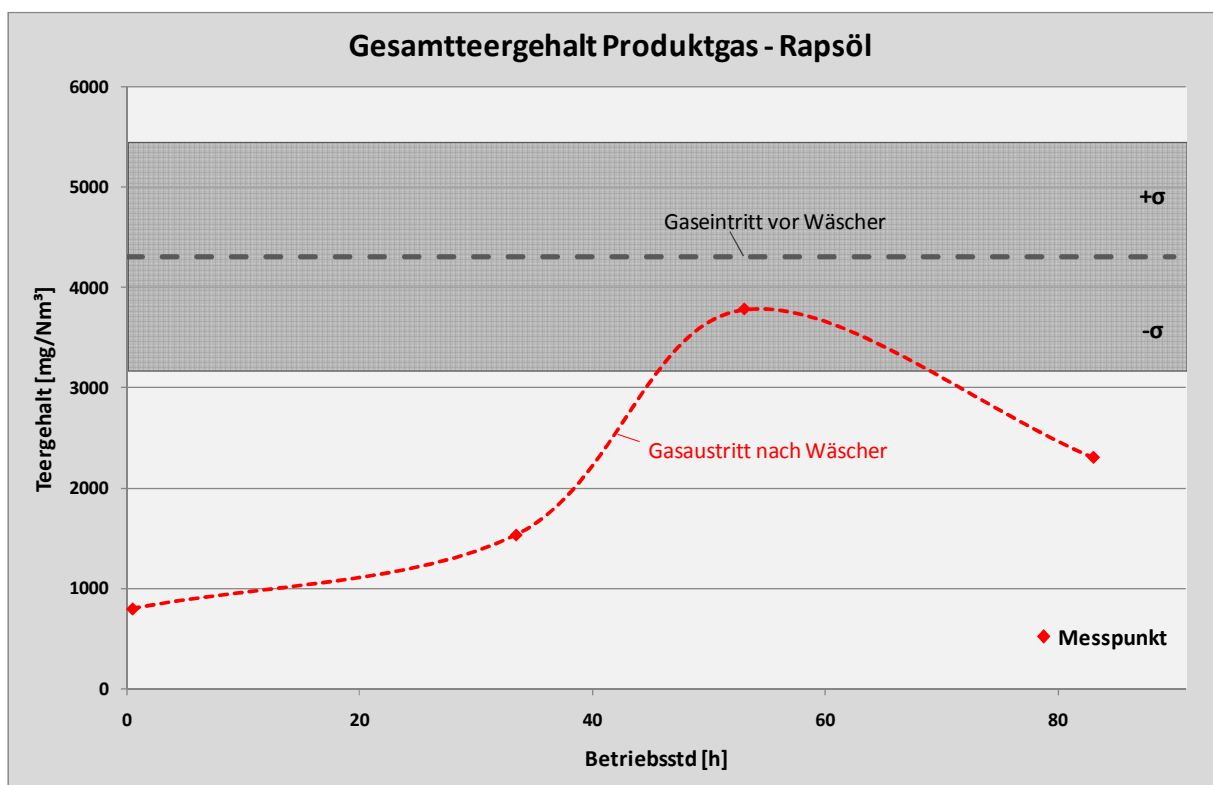


Abbildung 6.23: Versuch 05 – Gesamtteergehalt Produktgas

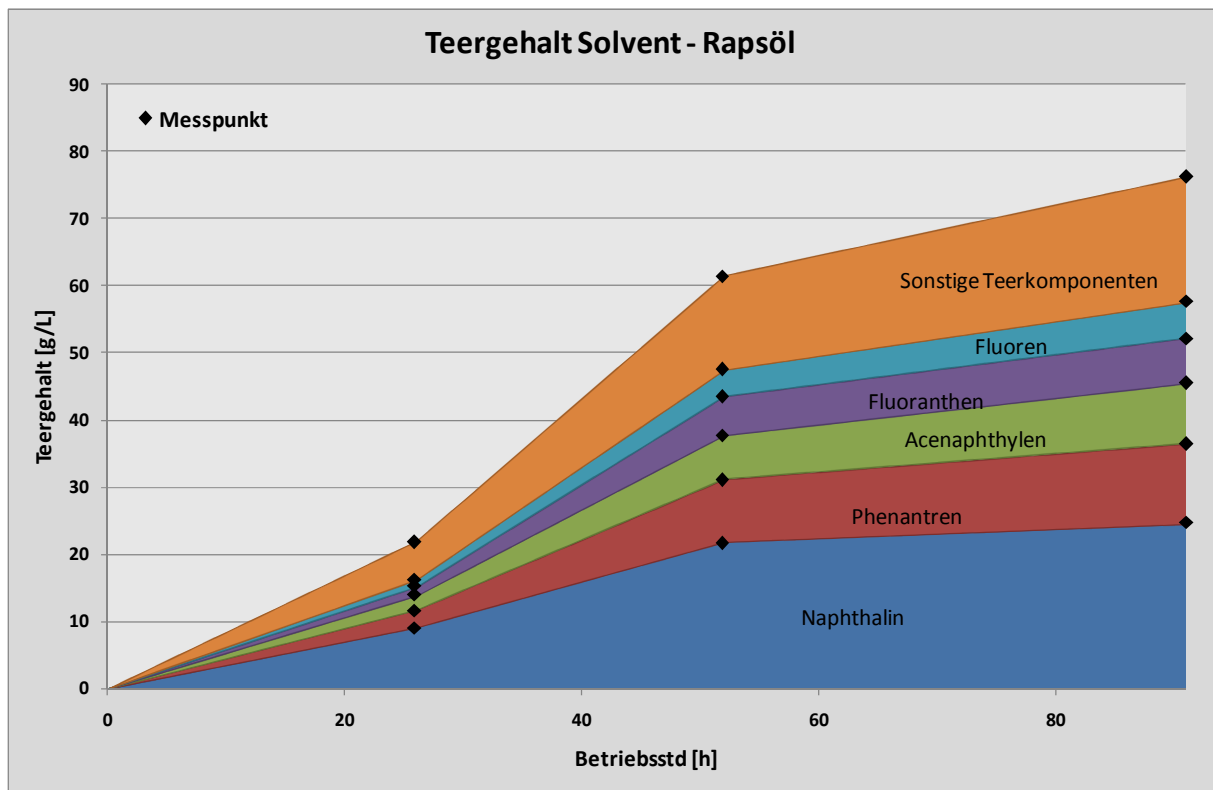


Abbildung 6.24: Versuch 05 – Teergehalt Solvent

Die Solventanalyse zeigt auch, dass eine weitere Teeraufnahme von Rapsöl nach Versuchsende nach 91,5 Bh wahrscheinlich ist, da ein Durchbruch in der Teeraufnahme durch den kontinuierlichen Anstieg des Teergehalts nicht angenommen werden kann.

Der Teergehalt im Rapsöl von 76 g/L bei 91,5 Bh liegt weit unter der idealisiert linearen Beladungsfähigkeit von RME zu selbigem Zeitpunkt von ~125 g/L.

Eine Betrachtung der Bilanzierung des Gesamtteergehalts im Solvent mit einer theoretisch berechneten Gesamtteerabgabe des Produktgases (integrierte Fläche zwischen theoretisch eintretendem und gemessenem, austretendem Teergehalt des Produktgasstromes) lässt vermuten, dass der Teergehalt im Produktgas generell sehr niedrig war und unter dem gemittelten Eintrittswert (inkl. Standardabweichung) lag (Abbildung 6.25).

Die Vermutung einer generell höheren Beladungsfähigkeit von Rapsöl ist anzunehmen und der Versuch bei Bedarf zu wiederholen.



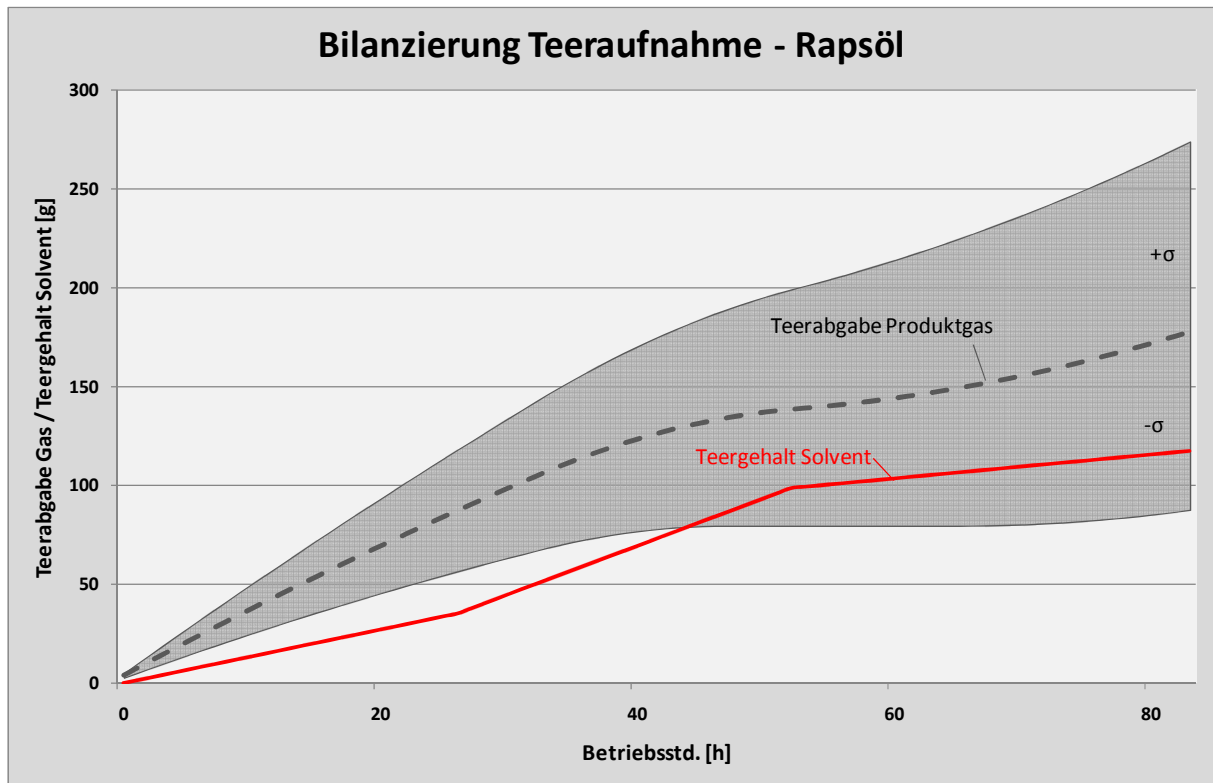


Abbildung 6.25: Versuch 05 – Bilanzierung Teeraufnahme/Teerabgabe

## 6.7. Versuch 06 – Heizöl Leicht

Heizöl Leicht Schwechat 2000 ist ein österreichisches Rohöldestillat das vorwiegend aus dem in Matzen (Niederösterreich) geförderten Rohöls hergestellt wird (ÖNORM C1108).

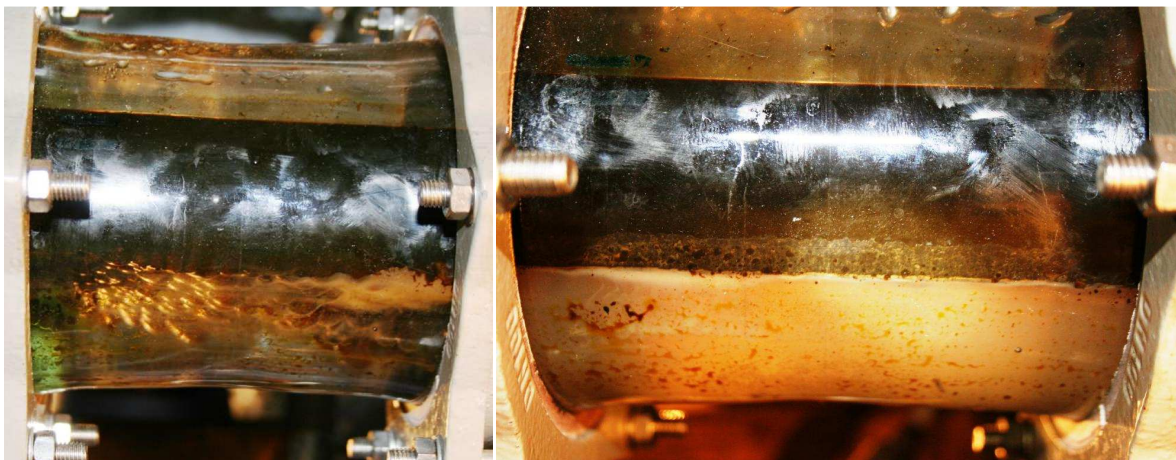
Heizöl Leicht ist ein Kohlenwasserstoffgemisch, ist relativ schwefelarm und besteht zu einem Anteil auch aus aromatischen Verbindungen.

Es findet üblicherweise Anwendung in größeren Heizungsanlagen (Schulen, Krankenhäusern, etc.) da das Heizöl auf seine optimale Einsatztemperatur von 100°C elektrisch vorgewärmt wird und deshalb für die meisten Anlagen im Hausbrand ungeeignet ist (Fastenergy, 2012).

### 6.7.1. Versuchsverlauf

Durch die ohnehin bräunlich-schwarze Färbung des Heizöl Leicht konnte im gesamten Versuchsverlauf nur bedingt optische Veränderung durch eine Teeraufnahme beobachtet werden.

Bei der Inbetriebnahme der Anlage konnte bei Umwälzbeginn des Solvents eine starke Blasenbildung im Überlaufbereich im Absetzbecken in der Wasserphase an der Grenzschicht zwischen Solvent und Wasser beobachtet werden (siehe Abbildung 6.26 links). Mit zunehmender Solventtemperatur nahm die starke Blasenbildung wieder ab, hinterließ jedoch bis zu Versuchsbeginn eine konstante Schicht an kleinen Wasserblaseneinschlüssen an der Phasengrenze. Mit der Blasenbildung bei der Inbetriebnahme der Anlage einhergehend war auch die Bildung von rauchartigen Wolken die den gesamten Wasserbereich in kurzer Zeit bis zur Undurchsichtigkeit trübten (siehe Abbildung 6.26 rechts).



**Abbildung 6.26: Versuch 06 – links: Absetzbecken bei Umwälzbeginn Pumpe, rechts: Absetzbecken zu Versuchsbeginn**

Nach 22 Bh hatte sich aus den kleinen Blaseninschlüssen eine konstante Emulsionsschicht ausgebildet und die Trübung des Kondensatwasser ist innerhalb der ersten 14 Bh kontinuierlich zurückgegangen.

In den Waschflaschen konnte keinerlei Solventaustrag festgestellt werden aber wurde schon nach dieser kurzen Betriebsdauer eine hohe Anzahl an auskondensierenden Teeren in den Waschflaschen beobachtet

Nach weiteren 24 Bh führten die auskondensierten Teerschlieren in den Waschflaschen erneut zu Verstopfungen des Kondensatabzugs im Trichterabscheider (Abbildung 6.27 links). Darauf hin wurde, nach Reinigung des Kondensatabzugs, erstmals RME (ca. 60ml) in den Trichterabscheider als Vorlage gefüllt zur Bindung der auskondensierenden Teerkomponenten und konnte je nach Beladung mit dem Kondensatwasser mit ausgeschleust und gewechselt werden (siehe Abbildung 6.27 rechts).



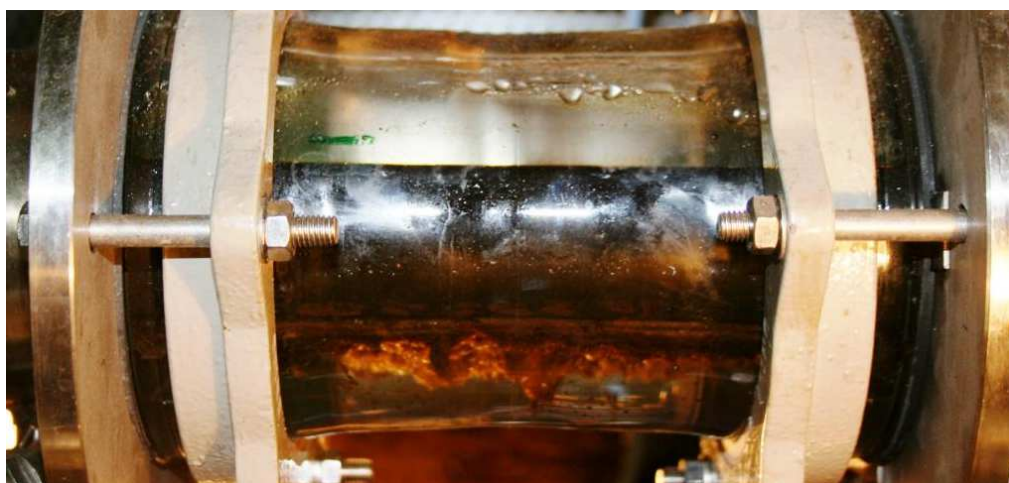
**Abbildung 6.27: Versuch 06 – Trichterabscheider der Waschflaschen: links: nach 46 Bh, rechts: nach ca. 50 Bh mit RME-Vorlage**

Die Dicke der Emulsionsschicht im Absetzbecken ist über die Versuchszeit angestiegen.

Nach einem Ausfall der Vergaseranlage aufgrund eines Kurzschlussstroms in dem Verdampfer-System bildete sich die Emulsionsschicht wegen der Abkühlung des Solvents (Kryostattemperatur bei ca. 18°C eingestellt) wieder zurück und wurde nach erneuter Versuchsaufnahme wieder ausgeprägter.

Nach kurzen Unterbrechungen aufgrund von erneuten Ausfällen der Anlagensteuerung konnte das Problem durch ein Update der Automatisierungssoftware behoben werden.

Die Emulsionsschicht hatte sich nach den ersten 46 Bh stabilisiert und blieb konstant ausgeprägt (Abbildung 6.28) und der Wäscher Versuch mit Heizöl Leicht wurde schlussendlich nach 118 Bh beendet.



**Abbildung 6.28: Versuch 06 – Absetzbecken nach 75 Bh**

### 6.7.2. Versuchsergebnisse

Eine Voranalyse des „reinen“ Heizöl Leicht ergab einen produkteigenen Teergehalt vor Versuchsbeginn von etwa 15 g/L. Die Ergebnisse der Solventanalyse (Abbildung 6.29) zeigen dann einen konstanten und nahezu linearen Verlauf der Teeraufnahme des Solvents.

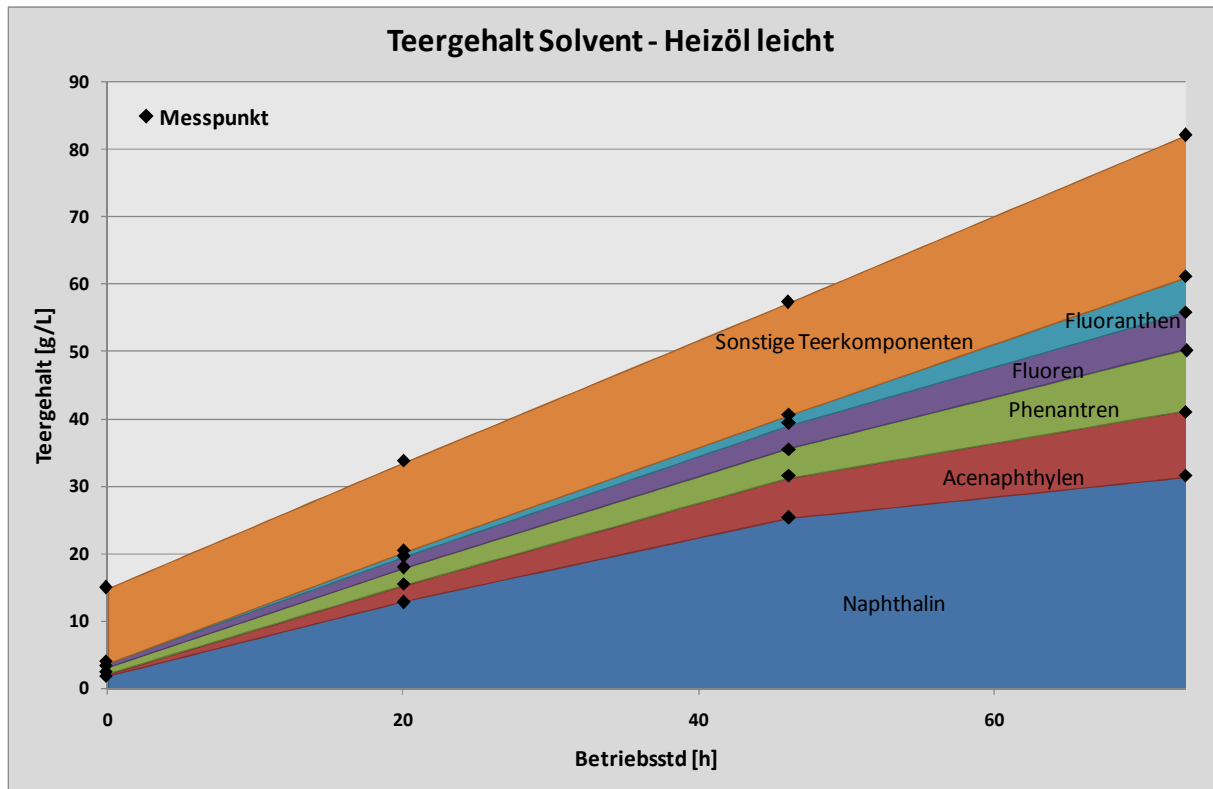


Abbildung 6.29: Versuch 06 – Teergehalt Solvent

Da ein Durchbruch der Teeraufnahme bis zu dieser Versuchsdauer erwartet wurde, wurde eine zeitlich genauere Auflösung des Beladungsverhaltens in diesem Versuchszeitraum angedacht.

In Abbildung 6.29 ist durch den linearen Verlauf in den ersten 75 Bh aber von keinem Durchbruch in der Teeraufnahme des Solvents auszugehen.

Ein vergleichender Blick auf die Auswertung der SPA-Probenahmen (Abbildung 6.30) zeigt einem konstanten Rückgang der Teerabgabe in den ersten 75 h. Eine leichte Abnahme des Teergehalts im austretenden Produktgasstrom nach dem Wäscher in der restlichen Versuchsdauer (Zeit zwischen 75 – 118 Bh) deutet aber weniger auf eine Verbesserung der Teeraufnahme hin sondern eher umgekehrt auf den erwarteten Punkt stagnierender Teeraufnahme des Solvents.

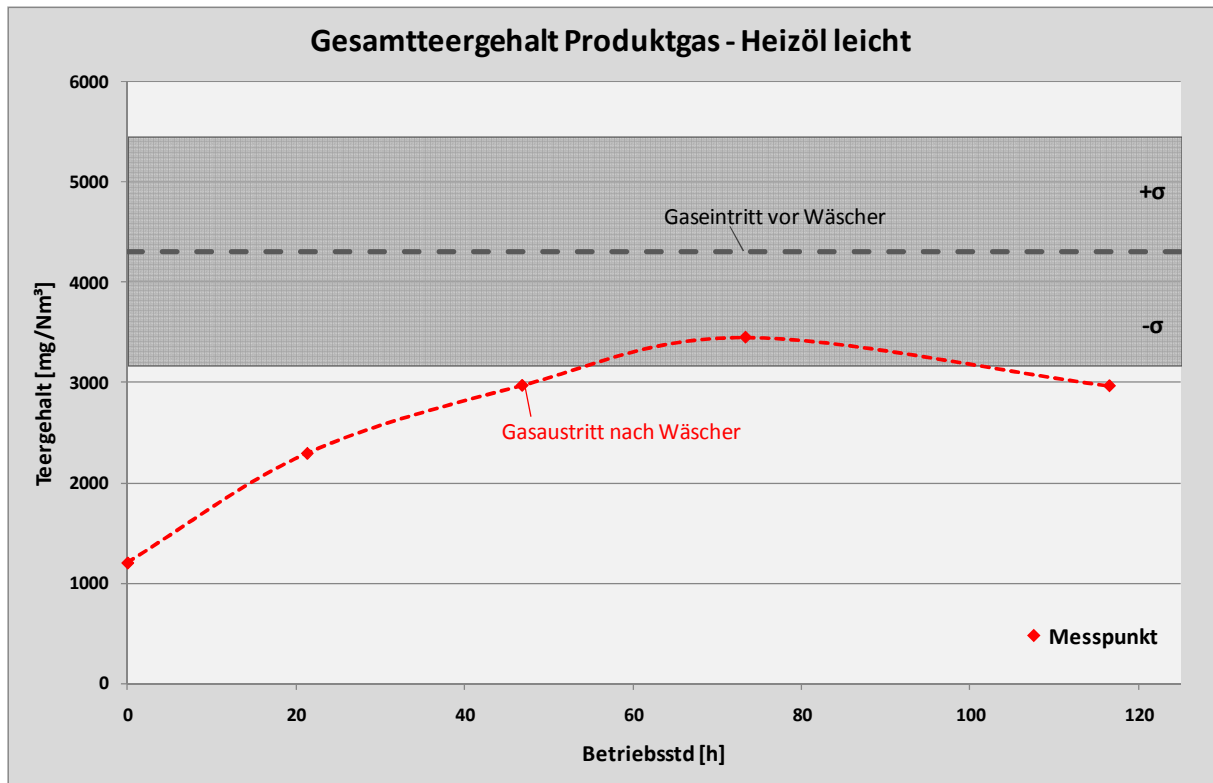


Abbildung 6.30: Versuch 06 – Gesamtteergehalt Produktgas

Nach Abzug der „Eigenaromaten“ (ca. 15 g/L) entspricht die Beladungsfähigkeit von Heizöl Leicht nach 75 Bh ca. 67 g/L und liegt damit wie schon Rapsöl zuvor weit unter dem idealisierten Vergleichswert von RME bei 75h von >100 g/L (der nach Einschätzung der SPA-Ergebnisse von Versuch 01 bei 75 Bh für RME real wesentlich höher liegen wird).

Die Kondensatwasserproben waren durchgängig klar und ohne Verunreinigungen durch Emulsionsaustrag und auch generell war ein problemfreier Betrieb in Bezug auf das Emulsionsverhalten mit Heizöl Leicht möglich.

## 6.8. Versuch 07 - Dioctyladipat

Dioctyladipat (DOA) ist ein hochsiedender Ester der Adipinsäure und wird als Weichmacher für PVC, Lacke und Kautschuk verwendet.

DOA ist eine nahezu farblose, klare und geruchsarme Flüssigkeit, ist hydrophob und in organischen Lösungsmitteln löslich.

Es erfüllt die Anforderungen für Lebensmittelverpackungen (Einsatz als Weich-PVC-Folien in der Lebensmittelindustrie), ist wenig giftig und zeichnet sich vor allem durch einen niedrigen Dampfdruck aus (BASF, 2012).

### 6.8.1. Versuchsverlauf

Schon bei der Inbetriebnahme der Anlage mit DOA lösten sich große Mengen an Verunreinigungen aufgrund der anscheinend unzureichenden Reinigung der Anlage des vorangegangenen Versuches mit Heizöl Leicht. Das Solvent hatte sich bis zu Versuchsbeginn bereits dunkel-bräunlich bis schwarz verfärbt und auch die Wasserphase hatte sich wie schon bei Versuch 06 mit Heizöl Leicht stark getrübt.

In den ersten 22 Bh hat sich im Absetzbecken eine ausgeprägte Emulsionsschicht gebildet die aber durch einen ungewöhnlich niedrigen Füllstand im Absetzbecken in ihrem Ausmaß wesentlich größer erschien als sie dann im folgen Versuchsverlauf der nächsten 17 Bh beobachtet wurde. Tatsächlich hatte sich im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen eine eher dünne Emulsionsschicht ausgebildet (Abbildung 6.31).



**Abbildung 6.31: Versuch 07 – Absetzbecken nach 39,5 Bh**

Auch im Trichterabscheider der Waschflaschen hatte sich mittlerweile eine ausgeprägte Emulsionsschicht zwischen RME-Vorlage und auskondensiertem Wasser gebildet und musste gewechselt werden.

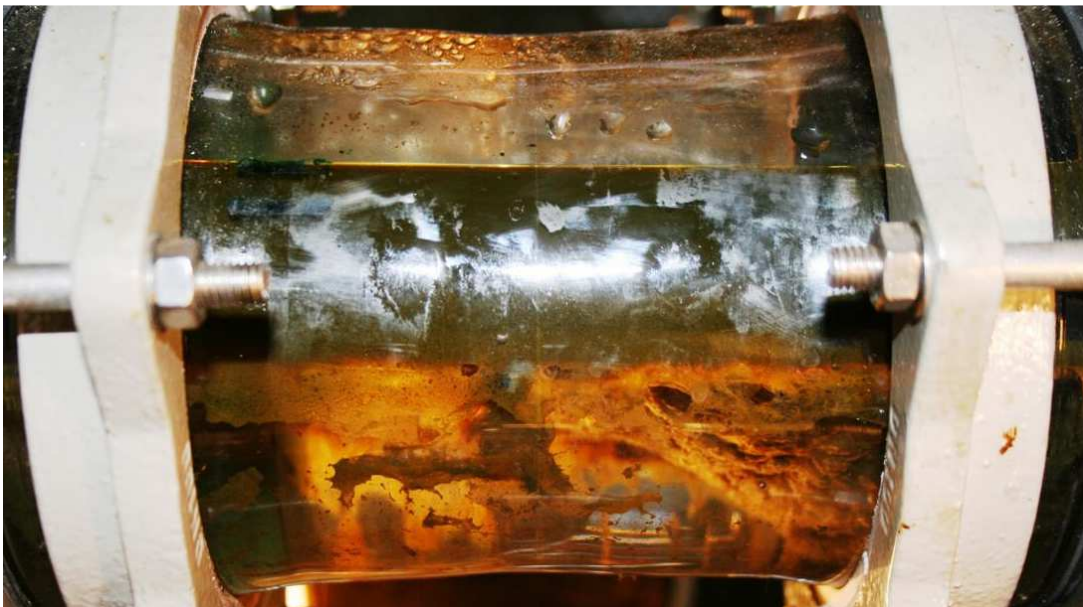
Das Kondensatwasser wurde wieder klar aber waren in der zweiten Kondensatprobenahme (bei ca. 45 Bh) trotzdem deutliche Emulsionsspuren vorhanden (Abbildung 6.33 linke Probe).

Nach 56,5 B.Std kam es zu einer Selbstabschaltung der Anlage da die Solventpumpe leergelaufen ist. Ein defektes Magnetventil im Kondensatwasserabzug des Absetzbeckens verursachte eine komplette Entleerung des Beckeninhalts in den Kondensatwasserbehälter (auch die Erklärung für den angesprochenen niedrigen Füllstand).

Nach einer Wiederbefüllung des ausgelaufenen Solvents wurde ein erheblicher Anteil an Emulsion in der nächsten Kondensatwasserprobe mit entnommen (nach etwa 78 Bh)(siehe Abbildung 6.33, mittlere Probe).

Die Emulsionsschicht bildete sich wieder wie gewohnt aus und blieb stabil ausgeprägt bis Versuchsende (Abbildung 6.32). Die restlichen zwei Kondensatwasserproben enthielten kaum Spuren der Emulsionsschicht.

Der Versuch wurde nach 123 Bh beendet.



**Abbildung 6.32: Versuch 07 – Absetzbecken nach Versuchsende nach 123 Bh**



**Abbildung 6.33: Versuch 07 - Kondensatwasserproben**

### 6.8.2. Versuchsergebnisse

Die Analyseergebnisse der Gasprobenahme mit DOA zeigen einen kontinuierlichen Rückgang der Teerabgabe des Produktgases für den gesamten Versuchszeitraum. Der Teergehalt im austretenden Produktgasstrom scheint sich dabei dem eintretenden Teergehalt tangential anzunähern (Abbildung 6.34).

Übereinstimmend mit den SPA-Ergebnissen zeigt sich auch die Beladungskurve aus der Solventanalyse (siehe Abbildung 6.35). Der Teergehalt nimmt anfänglich stark zu und die Beladungskurve flacht mit voranschreitender Versuchsdauer ab.

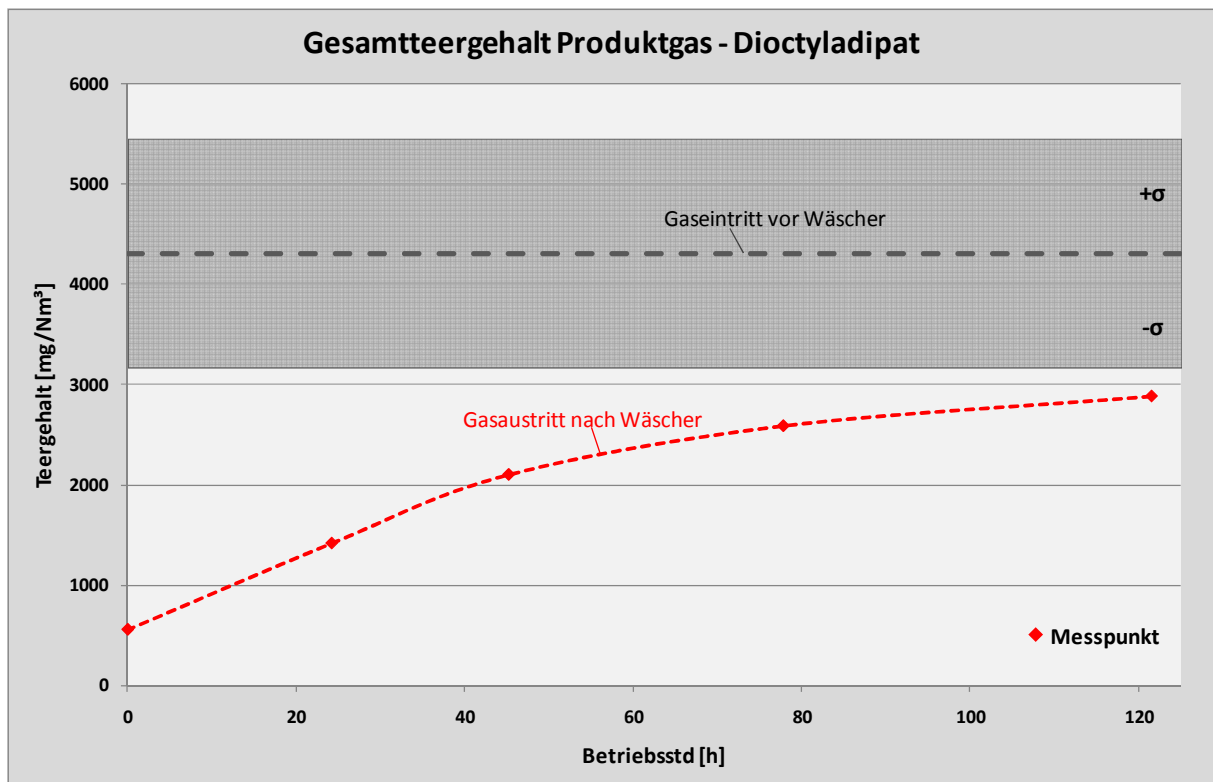


Abbildung 6.34: Versuch 07 – Gesamtteergehalt Produktgas



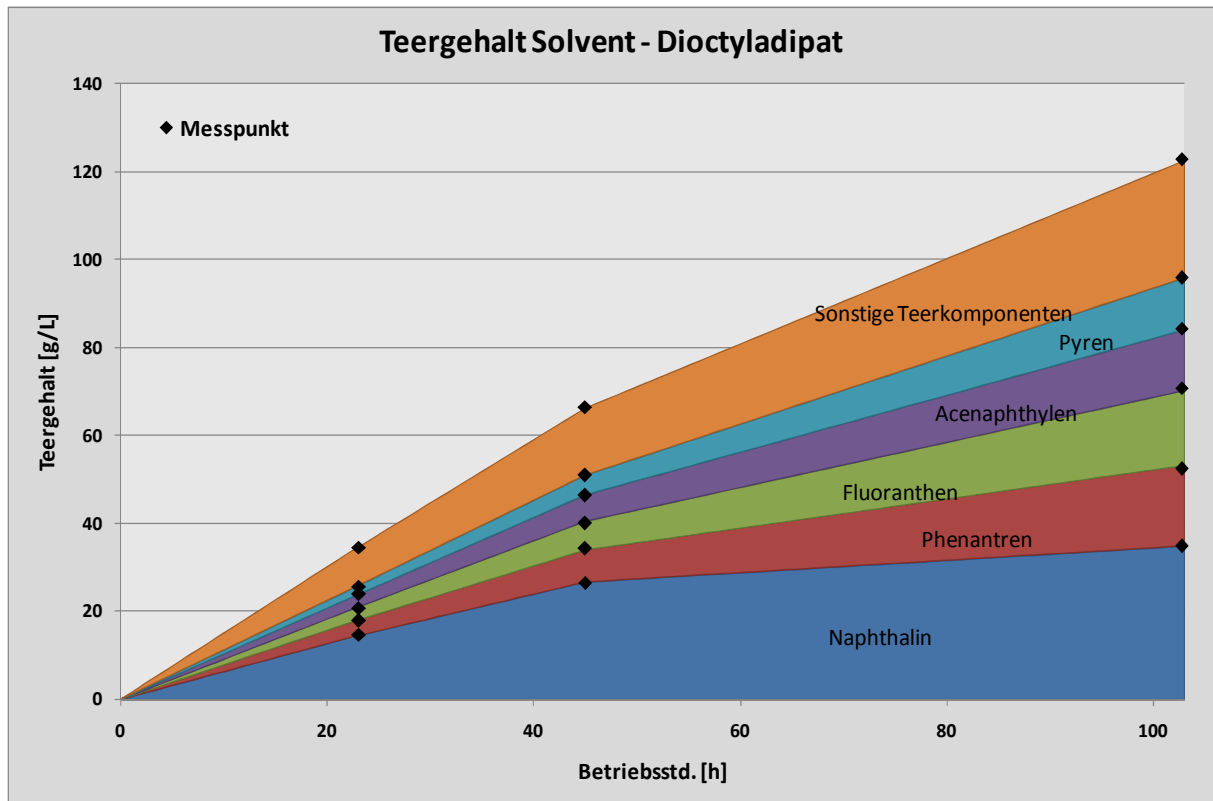


Abbildung 6.35: Versuch 07 – Teergehalt Solvent

Die Bilanzierung des aufgenommenen Gesamtteergewichts mit dem errechneten abgegebenen Teergewicht des Produktgasstromes (Abbildung 6.36) zeigt einerseits sehr gute Übereinstimmungen der gemessenen und errechneten bzw. gemittelten Werte und zeigt auch andererseits, da die letzte Solventprobe schon bei 104 Bh genommen wurde, dass eine mögliche höhere Beladung von DOA sehr wahrscheinlich ist (weiter steigende Teerabgabe des Produktgases bis Versuchsende bei 123 h, strichlierte Linie in Abbildung 6.36).

Die errechnete Steigerung der abgegebenen Teermenge in diesen letzten 19 Bh von ca. 10% würde eine Beladungsfähigkeit bei 123 Bh von umgerechnet 134,8 g/L bedeuten bei einer gemessenen Beladung von 122,6 g/L bei 104 Bh.

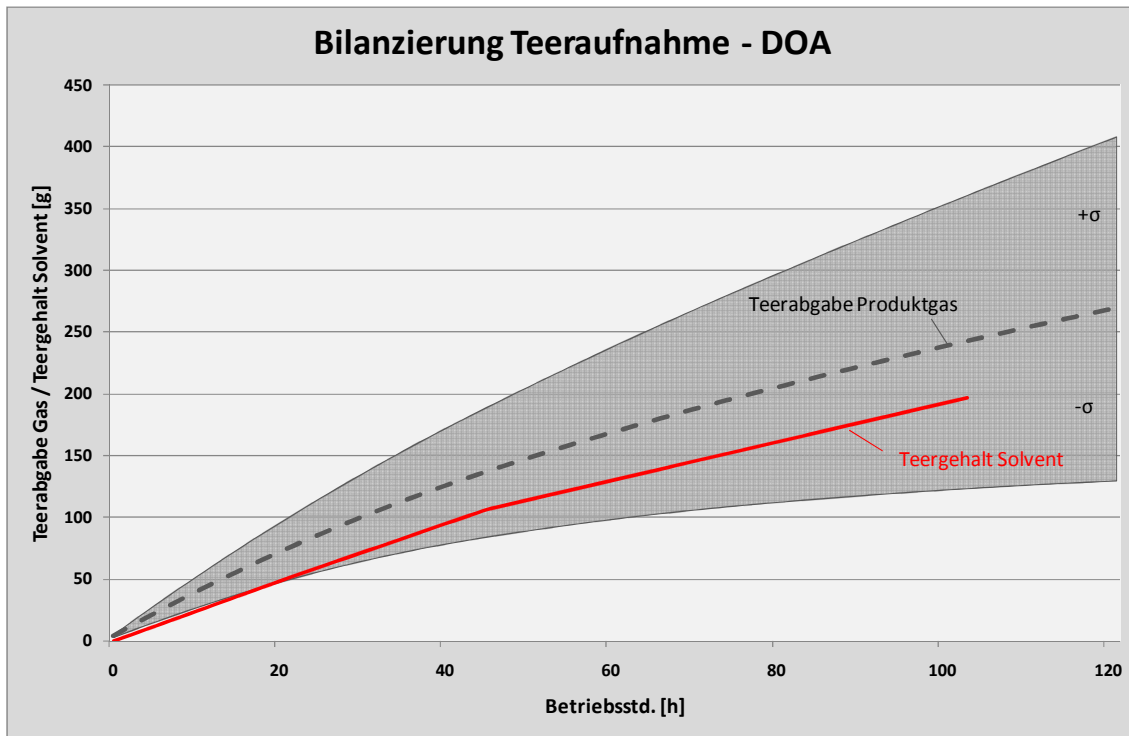


Abbildung 6.36: Versuch 07 – Bilanzierung Teeraufnahme/Teerabgabe

Damit besitzt DOA nach RME in der bisherigen Versuchsreihe die höchste Beladungsfähigkeit obwohl, wie schon angesprochen, die Beladungsdauer bei RME für einen höheren Teergehalt voraussichtlich wesentlich kürzer ausfällt.

## 6.9. Versuch 08 – Fragoltherm® Q-32-A

Im Zuge der Anfrage der Eignung von Fragoltherm® als Lösungsmittel für die Absorptionswäsche von Synthesegas wurden von der Fa. FRAGOL zwei Produkte der Fragoltherm®-Reihe angeboten und empfohlen. Einerseits das schon bekannte Q32N und andererseits ein Q32A. Das Q32N wurde vor allem aufgrund des günstigeren Preises zuerst getestet und erwies sich aus bekannten Gründen für ungeeignet. Das etwas teurere Fragoltherm® Q32A sollte aufgrund speziell beigemischter Additive vor allem Vorteile im Emulsionsverhalten mit Wasser gegenüber dem Q32N aufweisen.

Ansonsten gleichen sich beide Produkte in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

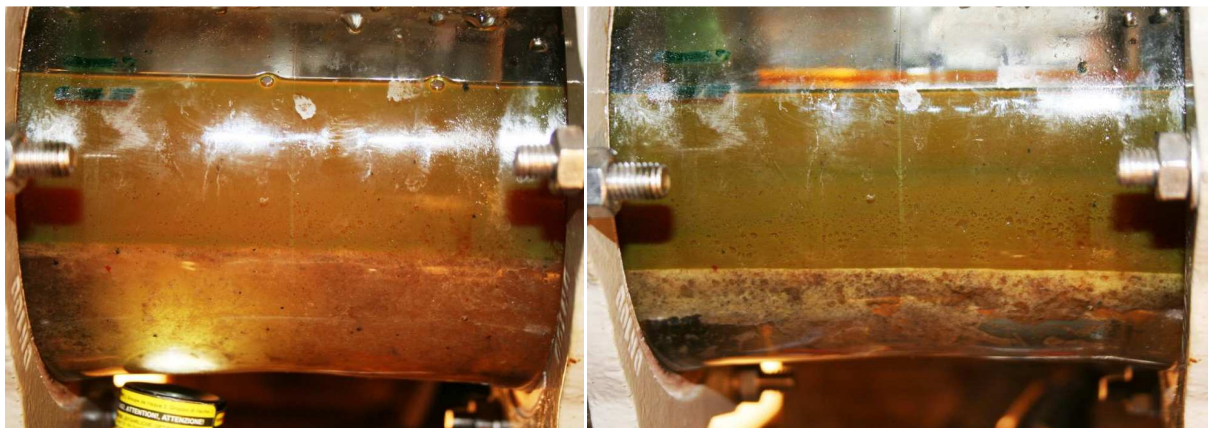
### 6.9.1. Versuchsverlauf

Durch eine gründlicher Reinigung der Anlage nach dem letzten Versuch (1. Spülung mit RME, 2. Spülung mit 2%er Natronlauge) kam es auch zu einer geringeren Verfärbung und Trübung des Solvents und des Wasserbereichs bei der IBN.

Bereits 1 h nach Versuchsbeginn konnte die Bildung einer Emulsionswolke im Einlaufbereich des Absetzbeckens im Bereich am ersten Überlaufwehrs festgestellt werden.

Nach weiteren 1,5 Bh kam es trotz des Wechsels des Magnetventils im vorangegangenen Versuch erneut zum Auslaufen des Beckeninhalts in den Kondensatwasserbehälter und musste erneut eingefüllt werden.

Nach Wiederaufnahme des Versuchs und insgesamt 6 Bh hatte sich im Absetzbecken die Emulsionswolke auf den gesamten Kondensatwasserbereich ausgebreitet. Die Symptomatik ähnelte dem Versuchsverlaufs von Fragoltherm® Q32N und die Befürchtung eines erneuten vorzeitigen Versuchsendes lag nahe (Abbildung 6.37 links).



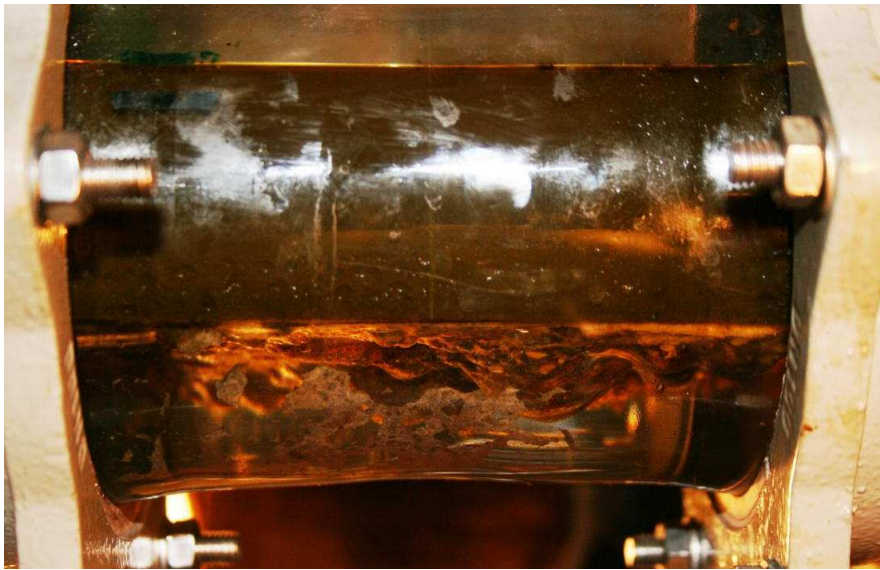
**Abbildung 6.37: Versuch 08 – Absetzbecken: links: nach 6 Bh, rechts: nach 24 B.Std**

Nach 24 Bh hatte sich die Emulsionsschicht jedoch wieder rückgebildet und wesentlich verkleinert und es wurde wieder eine klare Wasserphase sichtbar (siehe Abbildung 6.37 rechts). In der ersten Kondensatwasserprobe nach 24 Bh befanden sich dennoch deutliche Spuren der Emulsionsschicht.

Die Emulsionsschicht verkleinerte sich im weiteren Versuchsverlauf und war bei 100 Bh nahezu verschwunden. Dagegen bildeten sich kleine Emulsionsbeulen an der Phasengrenze aus (Abbildung 6.38).

In den Waschgläsern waren keine Spuren von Solvent erkennbar und auch die auskondensierenden Teerbestandteile im Trichterabscheider verursachten keinerlei Probleme aufgrund der RME-Vorlage.

Der Versuch wurde nach 120,5 Bh beendet.



**Abbildung 6.38: Versuch 08 – Absetzbecken nach 100 Bh**

Die Kondensatwasserproben wurden mit steigender Versuchsdauer immer klarer und enthielten vor Versuchsende in der letzten Probenahme keinerlei Spuren einer Emulsionsschicht (Abbildung 6.39).



**Abbildung 6.39: Versuch 08 - Kondensatwasserproben**

### **6.9.2. Versuchsergebnisse**

Bei den Ergebnissen der SPA- und Solventanalysen verhält es sich qualitativ ähnlich den Ergebnissen von Dioctyladipat.

In Abbildung 6.40 sind dabei die Ergebnisse der Gasprobenanalyse gezeigt. Nach einem anfänglichen Rückgang der Teerabgabe aus dem Produktgas (Anstieg des Teergehalts im ausströmenden Produktgasstrom) bleibt der Teergehalt des austretenden Gasstroms ab 47 Bh nahezu konstant bei ca. 2,1 g/Nm<sup>3</sup>.

Die Solventanalyse bestätigt diese Ergebnisse denn ist in Abbildung 6.41 nach einer anfänglichen starken Teergehaltszunahme eine Abflachung der Beladungskurve nach 47 Bh zu erkennen.

Auch in der Bilanzierung des aufgenommenen zu dem abgegebenen Gesamtteerergewicht liegt die Beladungskurve des Solvents im Schwankungsbereich des Teergehalts des eintretenden Gasvolumenstroms. Die Steigung der Beladungskurve zu Versuchsende lässt aber auch in diesem Versuch eine höhere Beladungsfähigkeit von Fragoltherm® Q32A vermuten.

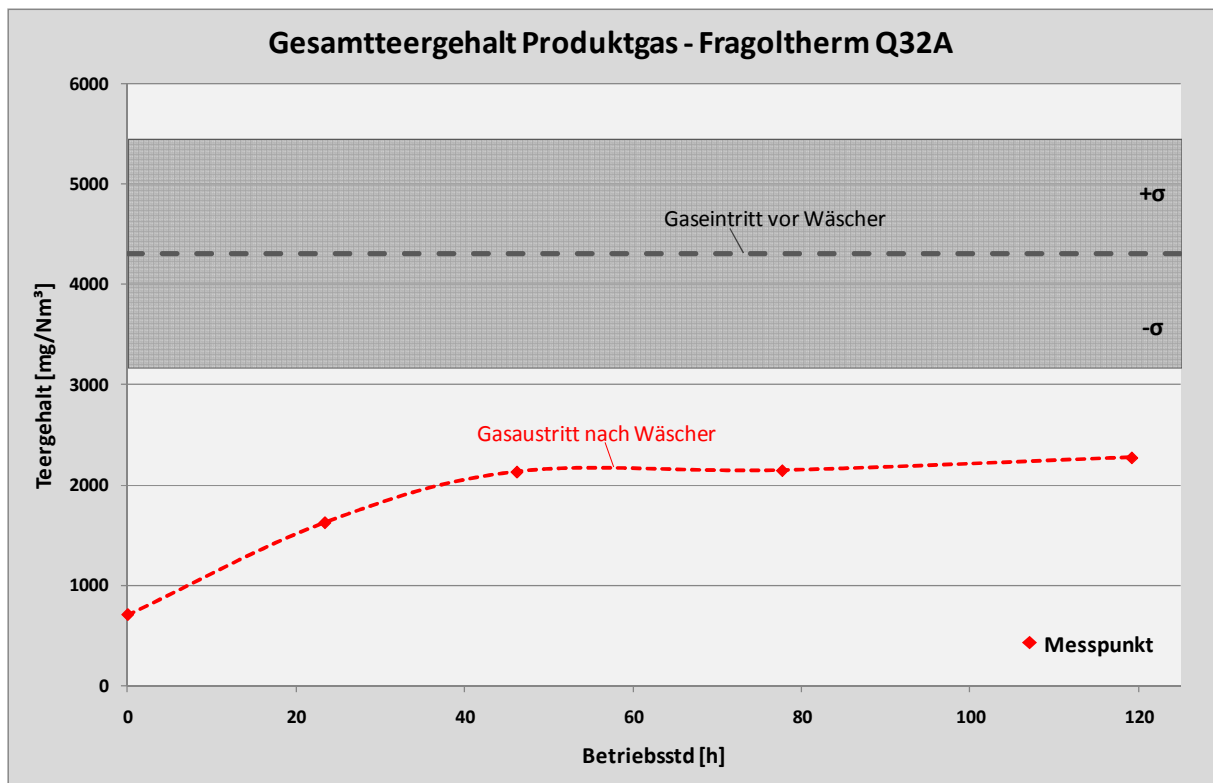


Abbildung 6.40: Versuch 08 – Gesamtteergehalt Produktgas

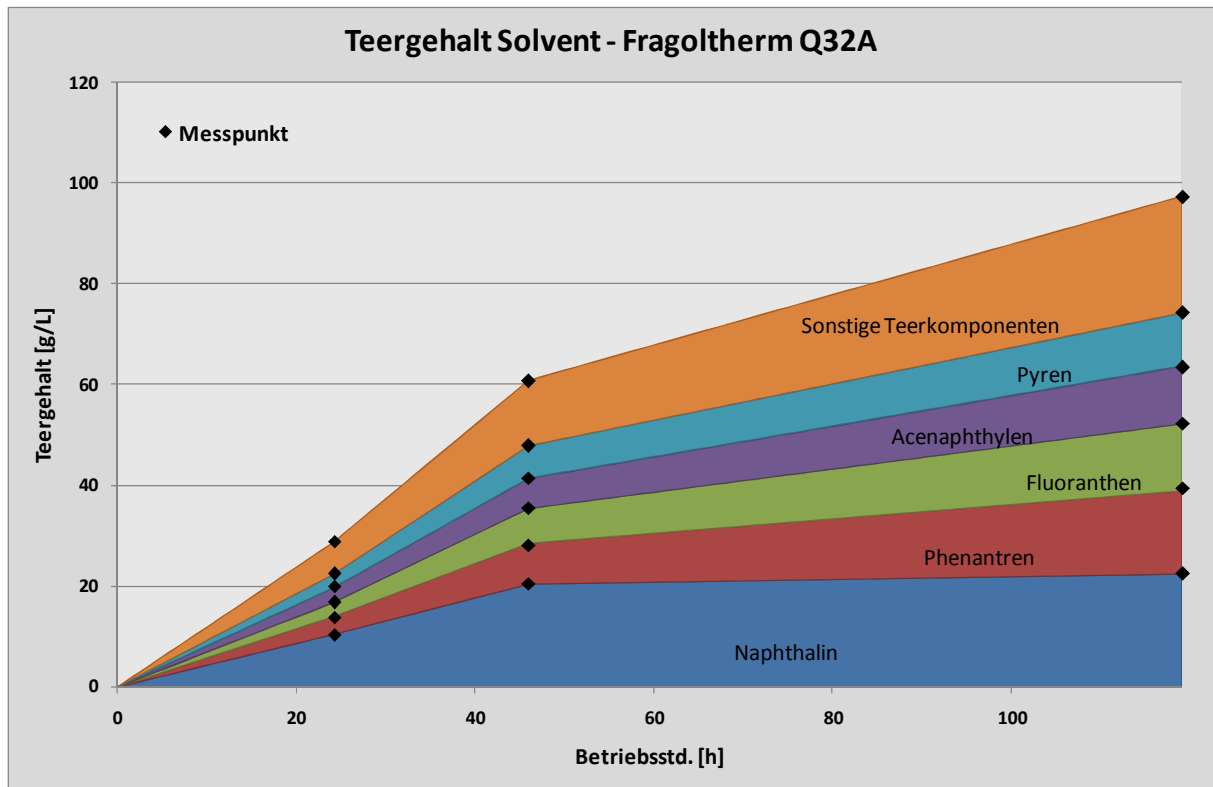


Abbildung 6.41: Versuch 08 – Teergehalt Solvent

## 6.10. Vergleichende Betrachtungen

Hier sollen die Solvents unter den wesentlichen Aspekten für einen Einsatz im kommerziellen Anlagenbetrieb betrachtet werden.

Basis des Vergleichs bilden dabei die Ergebnisse des RME-Versuchs.

Auf einen Vergleich der erprobten Lösungsmittel Shellsol T und Fargoitherm® Q32N wird dabei aufgrund ihrer hohen Verlust- bzw. dem schlechten Emulsionsverhalten verzichtet.

### 6.10.1. Emulsionsverhalten

Die Entsorgung des anfallenden Abwassers bei der Reinigung von Synthesegas aus der allothermen Vergasung mit Wasserdampf stellt im Anlagenbetrieb einen durchaus wesentlichen Kostenpunkt der Betriebskosten dar.

Das Emulsionsverhalten des Lösungsmittels mit dem abgeschiedenen Kondensatwasser ist dabei insofern von Bedeutung, dass eine Verunreinigung des auskondensierten Abwassers mit Emulsionsspuren eine Erhöhung der Abwasserkosten aufgrund einer höheren Einstufung der Gefahrenklasse des Abwassers zur Folge hätte.

Im Idealfall soll das Kondensatwasser aber über eine reinigende Zwischenstufe (Verdampferstufe) dem Vergasungsprozess wieder rückgeführt werden und eine Entsorgung damit überflüssig machen.

Für einen Vergleich des Emulsionsverhaltens werden hier die wesentlichen Verhaltensmuster der Solvents zusammengefasst.

RME als Referenzsolvent, bildet schon bei Versuchsbeginn eine dünne Emulsionsschicht die sich im Versuchsverlauf konstant und unverändert stabilisierte und demnach auch durchwegs klare Kondensatwasserproben entnommen wurden.

Auch Solvent D 120 zeigte ein durchaus positives Emulsionsverhalten da sich vor allem in den ersten 80 Bh keinerlei Veränderungen an der Phasengrenze zwischen Solvent und Kondensatwasser beobachten ließen. Erst zu Versuchsende hin bildeten sich allmählich größere Emulsionsbeulen aus die aber keinen störenden Einfluss auf die Kondensatwasserprobennahmen hatten.

Bei Rapsöl bildete sich eine starke Emulsionsschicht die aber mit zunehmender Versuchsdauer wieder zurückging und sich stabilisierte. Die Kondensatwasserproben waren aber zu Versuchsende hin noch mit Anteilen der Emulsionsschicht verunreinigt.

Im Versuch mit Heizöl Leicht konnte zwar ebenso die Ausbildung einer konstanten Emulsionsschicht festgestellt werden aber entgegen dem vorherigen Versuch blieb diese Emulsionsschicht über den gesamten Versuchszeitraum nahezu unverändert und die Kondensatwasserproben waren klar und emulsionsfrei.

Im Versuch mit DOA bildet sich ebenso von Beginn an eine dünne Emulsionsschicht.

Aufgrund eines Betriebszwischenfalls waren in den Kondensatwasserproben bis zur Versuchshälfte deutliche Emulsionsspuren. Es wird jedoch angenommen, dass das Emulsionsverhalten ohne diese Betriebsstörung keinerlei störenden Einfluss auf die Kondensatentnahme hätte.

Im letzten Versuch mit Fragoltherm® Q32A bildet sich wie schon bei Fragoltherm® Q32N eine Emulsionsschicht die den ganzen Kondensatwasserbereich durchzog. Die Emulsionsschicht bildete sich langsam zurück und so waren in den ersten Kondensatwasserproben erhebliche Emulsionsspuren feststellbar die aber gegen Versuchsende vollkommen klar wurden.

Einige der Lösungsmittel weisen vor allem zu Beginn der Versuche starke Emulsionsbildungen auf. Ein Betrieb in der Großanlage würde aber in einem Betriebspunkt höherer Teerbeladung angestrebt werden und damit wären, mit Ausnahme von Rapsöl, die beschriebenen alternativen Lösungsmittel Solvent D 120, Heizöl Leicht, DOA und Fragoltherm® Q32A für einen Einsatz in der Absorptionswäsche in Bezug auf die Emulsionsbildung grundsätzlich geeignet.

### **6.10.2. Beladungsfähigkeit**

Ein Vergleich der Teeraufnahme der Lösungsmittel in Abbildung 6.42 zeigt eindeutig die höchste Beladungsfähigkeit von RME mit 166 g/L nach 120 Bh

Die nächst höhere Beladungsfähigkeit zeigt DOA mit 122,6 g/L nach 104 Versuchsstunden aber ist aufgrund des Beladungsverlaufs durchaus von einer weiteren möglichen Steigerung der Beladung auszugehen.

Solvent D 120 erreicht seine maximale Beladung bereits nach 60 Bh und ist mit 120 g/L ebenso ein Lösungsmittel mit einer vergleichsweise hohen Beladung. Der gefittete Kurvenverlauf (blaue Linie in Abbildung 6.42) ist dabei weniger eine physikalisch fundierte Abschätzung des Beladungsverlaufs als vielmehr eine freie Interpretation basierend auf den Probenergebnissen zur Verdeutlichung der angenommenen Grenzbeladung.

Die beiden Solvents Fragoltherm® Q32A und Rapsöl sind im Trendverlauf der Beladungsproben qualitativ und auch quantitativ sehr ähnlich. Fragoltherm® Q32A besitzt dabei leichte Vorteile aufgrund der längeren Versuchsdauer und demnach einer höheren Beladung mit 97 g/L nach 120 Bh. Für Rapsöl ist durch die Auswertung der Gasproben aber ebenso ein Zuwachs der Teerbeladung bei einer längeren Versuchsdauer zu vermuten.

Heizöl Leicht besitzt nach Abzug der produkteigenen Aromatenverbindungen im ausgewerteten Versuchszeitraum bis 75 Bh die geringste Beladungsfähigkeit mit 67 g/L. Der lineare Verlauf der Teergehaltszunahme deutet aber ebenso auf eine weitere mögliche Steigerung der Beladung in konkurrenzfähige Bereiche mit den anderen Lösungsmitteln hin.



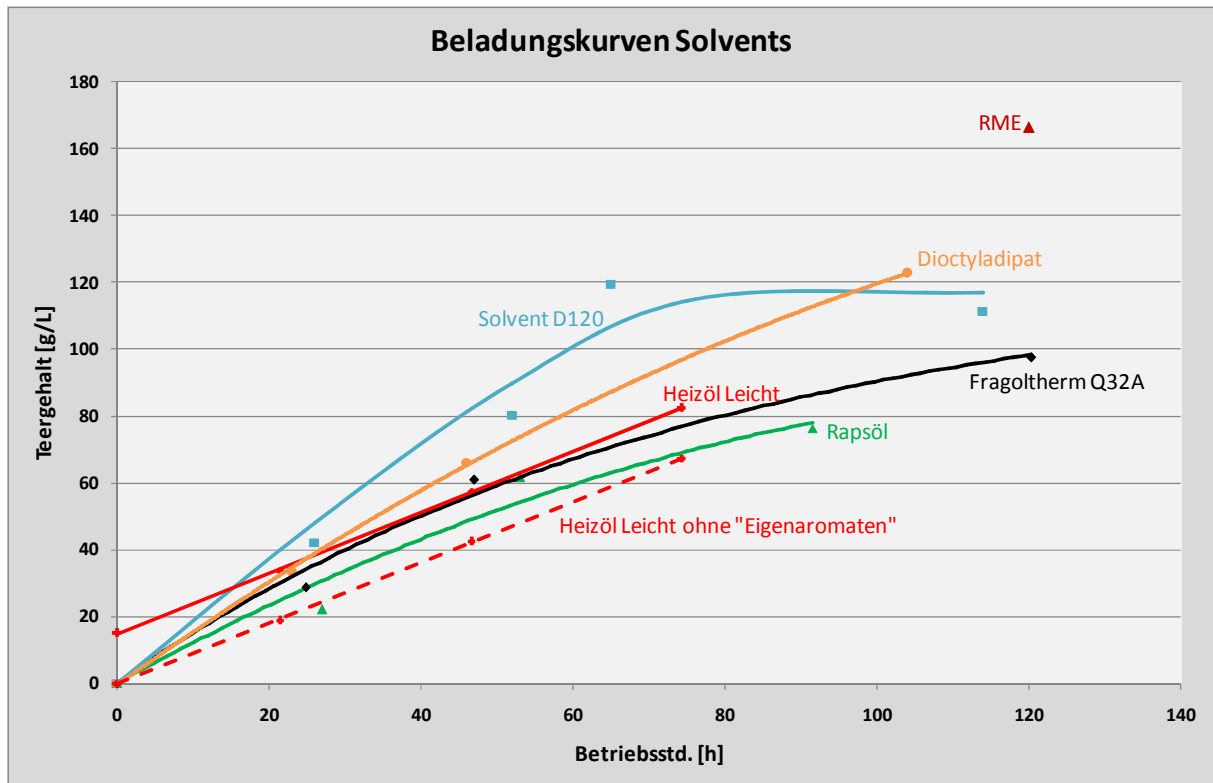


Abbildung 6.42: Vergleich der Beladungskurven der Lösungsmittel

Die Beladungskurven zeigen auf der anderen Seite auch die zeitlichen Absorptionsraten der unterschiedlichen Solvents.

In Abbildung 6.42 ist dabei zu erkennen, dass Solvent D 120 und DOA von den alternativen Lösungsmitteln die höchsten Beladungsraten aufweisen. Der Verlauf des Teergehalts des austretenden Gasstroms aus dem Versuch 01 weist auch für RME auf eine hohe Absorptionsrate hin.

Eine schnelle Beladung ist eine vorteilhafte Lösungsmittleigenschaft da die Teere schnell aufgenommen werden können und der Lösungsmittelumlauf in einem stationären Betrieb, zum Erreichen eines definierten Teergehalts des austretenden Produktgasstroms, reduziert werden kann.

Beispielsweise findet die Teerbeladung von Heizöl Leicht vergleichsweise langsam statt. Um eine ausreichende Teerabscheidung im Betrieb etwa im Vergleich zu RME oder DOA gewährleisten zu können muss der Lösungsmittelumlauf dementsprechend erhöht und damit auch die Pumpenleistung gesteigert werden.

Ursache für die unterschiedlichen Beladungsraten sind vor allem die unterschiedlichen Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittel unter der Annahme, dass keine Stoffübergangslimitierung vorliegt bzw. die Limitierung über den gesamten Versuchsverlauf gleich ist.

Bei der Annahme einer idealen Gasphase (niedrige Temp, nur leichte flüchtige gebundene Komponenten, niedriger Druck) kann unter Einbeziehung der Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_i$ ) das Raoult/Dalton'sche Gesetz folgendermaßen angeschrieben werden:

$$x_i \gamma_i p_{is} = y_i p_{ges} \quad 6.1$$

Aus Gleichung 6.1 erkennt man so, dass die Gaslöslichkeit einer Komponente für eine bestimmte Gasphasenkonzentration entscheidend von den Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase abhängt (Bay, 2006). Je größer der Aktivitätskoeffizient desto geringer wird demnach der gelöste Anteil in der Flüssigphase ( $x_i$ ).

### 6.10.3. Wirtschaftliche Betrachtungen

Die Beladungsfähigkeit hat natürlich auch direkte Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses da durch eine höhere Beladung auch der Verbrauch des Lösungsmittels als Betriebsstoff gesenkt werden kann.

Leider kann aufgrund der nichtlinearen Zusammenhänge bei der Absorption kein direkter Rückschluss von der Beladungsfähigkeit auf den Solventverbrauch im kommerziellen Betrieb gegeben werden. Hierfür wäre eine Simulation mit den unterschiedlichen Eigenschaften der Lösungsmittel (Aktivitätskoeffizienten) notwendig um einen Verbrauch in L/h zu berechnen und um den Lösungsmittelverbrauch direkt vergleichen zu können.

Ein Vergleich der wirtschaftlichen Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Produkte kann aber durch einen Vergleich der spezifischen Kosten der einzelnen Lösungsmittel in Kombination mit den gemessenen Teerbeladungen angegeben werden

In Tabelle 6.1 ist ein Kostenvergleich der einzelnen Solvents aufgelistet. Hier wurde ein Frachtkostenzuschlag von 0,15 €/L eingerechnet (entspricht einem km-Preis von 1,6 € für einen Tankwagen bei einer Abnahme von 7 m<sup>3</sup> und innerhalb eines Lieferradius von 300 km).

In Verbindung mit den max. gemessenen Teerbeladungswerten der Solvents kann so ein Preis pro gebundenem Gramm Teer berechnet werden.

RME schneidet auch in diesem Vergleich am besten ab und ist mit 0,92 cent/g<sub>Teer</sub> vor allem aufgrund der hohen Beladungsfähigkeit am günstigsten.

Auffällig ist, dass bei Heizöl Leicht zwar der geringste Teergehalt gemessen wurde aber durch die geringen Kosten des Solvents einen niedrigen „Teerpreis“ bedeutet.

Durch die Annahme einer deutlichen Beladungssteigerung besitzt Heizöl leicht wahrscheinlich das größte Potential um mit RME wirtschaftlich zu konkurrieren (Für einen gleichen Teerpreis bedürfte es eine Beladungssteigerung von 45% auf 97 g/L).

Die Lösungsmittel Solvent D 120, Fragoltherm® Q32A und DOA bewegen sich in einem mittleren Preisfeld von 1,46 – 1,73 cent/g<sub>Teer</sub>. Um mit RME konkurrenzfähig bleiben zu könne bedürfte es dafür aber eine Steigerung der Beladung zwischen 58 - 87% die sehr unwahrscheinlich erscheint.

Rapsöl erweist sich aufgrund der niedrigen Beladungsfähigkeit als kostenintensivstes Lösungsmittel und scheint gegenüber den anderen Lösungsmitteln wenig konkurrenzfähig.

**Tabelle 6.1: Kostenvergleich Cent pro gebundenem Gramm Teer**

Solvent	Kosten exkl. Fracht [€/L]	Kosten inkl. Fracht [€/L]	max. gemessene Beladung [g/L]	Cent/g
RME	-	1,534	166,5	0,92
Shellsol T	-	1,700	-	-
Solvent D120	-	1,623	111,4	1,46
Fragoltherm Q32N	1,19	1,340	-	-
Rapsöl	1,2	1,350	76,3	1,77
Heizöl leicht	0,75	0,900	67,4	1,34
DOA	-	2,119	122,6	1,73
Fragoltherm Q32A	1,38	1,530	97,5	1,57

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Absorptionswäsche von Produktgas aus der allothermen Wasserdampfvergasung wird als derzeitigen Stand der Technik Rapsmethylester als Waschmittel eingesetzt. Das Waschmittel wird aufgrund der ständigen Beladung, der im Gas gebundenen Teere, „verbraucht“ und stellt im Betrieb vor allem bei kleinen dezentralen Vergasungsanlagen einen hohen Kostenpunkt dar.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von alternativen Lösungsmitteln hin auf die Beladungsfähigkeit mit Teeren, das Emulsionsverhalten mit der auskondensierenden Wasserphase und die sich daraus ableitenden ökonomische Aspekte.

Im Zuge einer Lösungsmittelrecherche wurden sieben alternative Solvents nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Hohe Löslichkeit der Gaskomponenten
- Niedriger Dampfdruck
- Polarität (nicht mit Wasser mischbar)
- Dichteunterschied zu Wasser (Kondensatwasserabscheidung bei der allothermen Wasserdampfvergasung)
- Thermisch und chemisch stabil
- Niedrige Kosten
- Keine Schäumungsneigung
- Vermeidung von Bestandteilen die nachgeschaltete Aggregate schädigen können (Silizium, Chlor, Natrium, Kalium, ...etc.)
- Verfügbarkeit (gesicherte Beschaffung)
- Möglichst hohe Beladung mit Absorptiv

Ausgangspunkt der Untersuchungen waren gemessene Grenzbeladungswerte für RME aus einer Messkampagne an der Vergasungs-Pilotanlage „GÜSSING“.

Die gewählten Lösungsmittel wurden in Vorversuchen im Labor mit der umgerechneten Teermenge bis zu diesem Grenzwert hin synthetisch beladen und es zeigte sich, dass alle gewählten Lösungsmittel über eine ausreichende Löslichkeit gegenüber den beaufschlagten Teerverbindungen verfügen.

Für die Untersuchungen im Anlagenbetrieb wurde die Solvents RME, Shellsol T, Solvent D 120, Fragoltherm® Q32N, Rapsöl, Heizöl Leicht, Dioctyladipat (DOA) und Fragoltherm®

Q32A in einem, im Rahmen dieser Arbeit errichteten Packungswäscher getestet. Hierbei konnte das Absetzverhalten durch ein gläsernes Absetzbecken optisch untersucht werden. Die Wäscheranlage wurde mit dem Gas einer allothermen Wirbelschichtvergaseranlage mit einer vorgegebenen Gasleistung von ca. 1 Nm<sup>3</sup>/h beaufschlagt.

Das eintretenden Produktgas wurde dabei von einer Eintrittstemperatur von 350°C auf eine Austrittstemperatur nach der Kolonne auf 65°C gekühlt und das auskondensierte Wasser in dem Absetzbecken bei 50°C abgeschieden und ausgeschleust.

Ausgehend von Simulationsergebnissen wurde eine Versuchsdauer von 120 h je Versuch festgelegt.

Während der Versuche wurden auf der Gasseite SPA-Proben (Solid Phase Adsorption) des eintretenden und austretenden Gasstroms gezogen und auf der Lösungsmittelseite in regelmäßigen Abständen Proben des Solvents und des Kondensatwassers aus dem Absetzbecken entnommen.

Mit Ausnahme von Solvent D 120 ließen alle alternativen Lösungsmittel zu Beginn der Versuche starke Emulsionsbildungen erkennen. Die getesteten Lösungsmittel Shellsol T, Fragoltherm® Q32N und Rapsöl erwiesen sich aufgrund des hohen Dampfdrucks bzw. des schlechten Emulsionsverhaltens für den Wäschereinsatz als ungeeignet. Die Lösungsmittel Solvent D 120, Heizöl Leicht, DOA und Fragoltherm® Q32A sind für einen Einsatz in der Absorptionswäsche in Bezug auf die Emulsionsbildung geeignet.

Aus den Ergebnissen der Solventanalyse konnten die Beladungskurven der Lösungsmittel kumulativ für die einzelnen Teerbestandteile angegeben werden.

Die Beladungskurven zeigten für RME (als Referenzsolvent) die höchste Beladungsfähigkeit der Teerbestandteile mit 166 g<sub>Teer</sub>/L. Alle als Alternative getesteten Lösungsmittel erreichten nur geringere Beladungswerte wobei DOA mit 122 g<sub>Teer</sub>/L die höchste Beladung erzielte. In der angesetzten Versuchsdauer konnte nur bei Solvent D 120 und RME eine Grenzbeladung festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass die übrigen Lösungsmittel (Rapsöl, Heizöl Leicht, DOA, Fragoltherm® Q32A) in einer längeren Versuchsdauer durchaus höher beladen werden können. DOA und Solvent D120 erreichten im Vergleich die höchsten Absorptionsraten.

Ein Vergleich der spezifischen Kosten der Solvents in Verbindung mit der gemessenen Beladungsfähigkeit zeigt Heizöl Leicht als wirtschaftlich konkurrenzfähigstes Produkt zu RME.

Für zukünftige Arbeiten sollen die Untersuchungen an einer Glaskolonne vorgenommen werden, um die hydraulischen Vorgänge während der Absorption sichtbar machen zu können. Eine Wiederholung der Beladungsversuche mit Heizöl Leicht, DOA und

Fragoltherm® Q32A mit einer längeren Versuchsdauer soll die erreichbare Grenzbeladungsfähigkeit der Lösungsmittel zeigen. Eine genauere zeitliche Auflösung der Beladungskurven würde zusätzlich eine Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten der Solvents ermöglichen und damit über die Simulation des Absorptionsprozesses eine vergleichende Berechnung des Lösungsmittelverbrauchs im großskaligen Anlagenbetrieb zulassen.

Die SPA-Probenahmen sollten im drucklosen Wäscherbetrieb erfolgen und soll die Messgenauigkeit der Gasanalysen erhöhen. Dadurch kann auch bei schwankendem Gasvolumenstrom eine genauere Korrelationen zwischen ein- und austretendem Teergehalt des Produktgases hergestellt werden.

## 8. Literaturverzeichnis

**Agnion.** <http://www.agnion.de/>. [Online] [Cited: 06, 2012]

**BASF.** *Produktionformation: Plastomoll® DOA.* <http://www.basf.com>. [Online] [Cited: 07, 2012]

**Bauermeister, Ute.** *Gaserzeugung aus fester Biomasse – Marktfähigkeit heute.* Gesellschaft für Nachhaltige Stoffnutzung mbH. 3. Mitteldeutsche Bioenergietag „Festbrennstoffe in und aus der Landwirtschaft“. 25. September 2006

**Bay, Karem.** *Biodiesel – hoch siedendes Absorbens für die Abluftreinigung.* Cuvillier Verlag Göttingen. 2007

**Beckmann, M.; Böhning, D.** *Dezentrale Biomassevergasung – Teerabbau durch primäre und sekundäre Maßnahmen,* TK Verlag Karl Thomé-Kosmiensky, 2009

**Bergmann, P.C.A.; van Paasen, S.V.B.; Boerrigter, H.** *The novel „OLGA“ technology for complete tar removal from biomass producer gas, Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste – Expert Meeting,* Strassburg, 2002

**Bolhàr-Nordenkamp, M.; Fürnsinn, S.; Hofbauer, H.** *Analyse und Bewertung von Gasreinigungsverfahren zur Staub und Teerabscheidung aus Produktgas der thermochemischen Umwandlung,* DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“ vom 19. bis 21. April 2004

**Brage, C., Yu, Q.** *The SPA (Solid-Phase Adsorption) Method for Analysis of GC-detectable Biomass Tar,* KTH Stockholm, 2009

**Brauer, Heinz (Hrsg.).** *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik – Additiver Umweltschutz: Behandlung von Abluft und Abgasen,* Band 3, Springer Verlag, 1996

**Breitmaier, E., Jung, G.** *Organische Chemie,* Thieme Verlag, 2009

Brockhaus Enzyklopädie online. <http://www.brockhaus-encyklopaedie.de>. [Online] [Cited: 06, 2012]

**Christen, D.S.** *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Springer. 2010

*Conversion*. Colorado, US : National Renewable Energy Laboratory, 1998

**DIN-Norm 15439.** *Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen – Probenahme und analytische Bestimmung*. s.l. : Deutsches Institut für Normung e.V., 2006

**Dufour, A.; Girods, P.; Masson, E.; Normand, S.; Rogaume, Y.; Zoulalian, A.** *Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar*, in *Journal of Chromatography A*, Elsevier, 2007

**Fastenergy.** <http://www.fastenergy.at>. [Online] [Cited: 07, 2012]

**Feiner, Roland.** *Aufbau und Modellierung eines Wäscherversuchsstands zur Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Synthesegas einer allothermen Wasserdampfvergasung*, Diplomarbeit, TU-Graz, 2009

**FRAGOL.** *Produktionformation: Fragoltherm®*. <http://www.fragol.de>. [Online] [Cited: 07, 2012]

**Gey, Manfred.** *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*, Springer, 2008

**Goedecke, R.** *Fluidverfahrenstechnik – Grundlagen, methodik, Technik, Praxis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011

**Görner, K., Hübner, K.** *Gasreinigung und Luftreinhaltung*, Springer Verlag, 2002

**Hammerer, D.** *Vergasung von Biomasse zur gekoppelten Strom- und Wärmeproduktion*, Dissertation, TU Graz, 2000

**Hofbauer, H.; Rauch, R.; Bosch, K.; Koch, R.; Aichernig, C.** *Biomass CHP-plant Güssing – a success story*. CPL Press. Liberty House. New Greenham Park. Newsbury. UK. 2003



**Joham, M.** *Untersuchung des Stofftransportes in Füllkörperkolonnen unter Anwendung moderner Programme*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2006

**Kaltschmitt, M.; Althaus, W.; Arnold, K.; Burmeister, F.; Hofmann, F.; Kalies, M.; Lulies, S.; Plättner, A.; Rahmesohl, S.; Scholowin, F.; Schröder, G.; Urban, W.** *Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse – Untersuchung im Auftrag von BGW und DVGW*. Band 3: Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potentiale der Biogaseinspeisung in Deutschland, 2005

**Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H.** *Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer, 2009

**Karl, J., Kienberger, T.** *Energetische Nutzung von Biomasse*. Vorlesungsunterlagen. IWT, 2010

**Kerdoncuff, P.** *Modellierung und Bewertung von Prozessketten zur Herstellung von Biokraftstoffen der 2. Generation*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2008

**Kienberger, Thomas.** *Methanierung biogener Synthesegase im Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen*, Dissertation, TU-Graz, 2010

**Kleinhappl, M.** *Gascleaning in Biomass Gasification Plants*. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry. Sevilla, Spain, 2001

**Klemm, M.** *Übersicht zu Anforderungen und zum Stand der Technik und Innovationen in der Vergasungsgasreinigung*. 4. Internationale Anwenderkonferenz für Biomassevergasung. DBFZ. Stuttgart, 26. Feb. 2010

**Kolb, Bruno.** *Gaschromatographie in Bildern – Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003

**Li, C., Suzuki, K.** *Tar property, alaysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – an overview*, renewable and sustainable energy reviews 13 (594-604), elsvier, 2009

**Maćkowiak, J.F.** *Studie zur experimentellen Untersuchung des Absetzverhaltens eines Biodiesel-Wasser-Gemisches*. Envimac Engineering GmbH. 2011

**Maćkowiak**, Jerzy. *Fluidynamik von Füllkörpern und Packungen – Grundlagen der Kolonnenauslegung*. Springer. 2003

**Mersmann**, M.; **Kind**, M.; **Stichlmair**, J. *Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Methoden*, Springer Verlag, 2005

**Milne**, T.A.; **Evans**, R.J. *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion*. Colorado. US. National Renewable Energy Laboratory. 1998.

**Möllerchemie**. *Produktspezifikation: Solvent D 120*. <http://www.moellerchemie.com>. [Online] [Cited: 07, 2012]

**Neeft**, J.P.A.; **Knoef**, H.A.M.; **Zielke**, U.; **Sjöström**, K.; **Hasler**, P.; **Simell**, P.A.; **Dorrington**, M.A.; **Thomas**, L.; **Abatzogliou**, N.; **Deutch**, S.; **Greil**, C.; **Buffinga**, G.J.; **Brage**, C.; **Suomalainen**, M. *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases*, Project Report: Energy project ERK6-CT1999-2002 (Tar Protocol), 2003

**Neubauer**, York. *Online-Analysen von Teer aus der Biomassevergasung mit Lasermassenspektrometrie*, Dissertation, TU Berlin, 2008

**Obernberger**, I.; **Thek**, G. *Combustion and Gasification of solid Biomass for Heat and Power Production in Europe – State of the Art and relevant future Developments*, <http://www.bios-bioenergy.at>. [Online] [Cited: 06, 2012]

**Otto**, Matthias. *Analytische Chemie* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006

**Paethanom**, A.; **Nakahara**, S.; **Kobayashi**, M.; **Prawisudha**, P.; **Yoshikawa**, K. *Performance of tar removal by absorption and adsorption for biomass gasification*. In Journal: Fuel Processing Technology. Elsevier. 2012

**Pude**, R.; **Werner**, A.; **Vollrath**, B.; **Gödeke**, K. *Pflanzen für Industrie und Energie*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. Artikelnr. 197. FNR. 2012

---

**Rauch**, Reinhard. *Gas cleaning for gas engine and synthesis gas applications*, Projekt-Präsentation. TU Wien. 2007

**Sattler**, Klaus. *Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate*, Wiley-VCH Verlag, 2001

**Schinkel**, Arndt-Peter. *Zur Bildung und Degradation von Teeren aus Pyrolyse Nachwachsender Rohstoffe*, Kassel University Press GmbH, 2009

**Schultes**, Michael. *Abgasreinigung – Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich*, Springer, 1996

**Shell**. <http://www.shell.com>. [Online] [Cited: 07, 2012]

**Stieß**, Matthias. *Mechanische Verfahrenstechnik 2*, Springer, 1997

**Terkovics**, Erich. *Optimierung einer allothermen Laborwirbelschichtvergasungsanlage*. Diplomarbeit, TU-Graz. 2011

**UNFCCC**. *Status of Ratification of the Kyoto Protocol*. <http://unfccc.int>. [Online] [Cited: 12, 2011]

**VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg)**. *VDI Wärmeatlas*. 10.Auflage, Springer. 2006

**Weis Industries**. <http://www.wi-filtration-solutions.de>. [Online] [Cited: 08, 2012]

**Wienenergie**. <http://www.wienenergie.at>. [Online] [Cited: 04, 2012]

**Wiese**, Lars. *Energetische, exergetische und ökonomische Evaluierung der thermochemischen Vergasung zur Stromerzeugung aus Biomasse*. VDI-Verlag. 2008

**Xylowatt**. <http://www.xylowatt.com>. [Online] [Cited: 08, 2012]

**Zuber**, Christian. *Gegenüberstellung von gängigen Teermessmethoden* Bachelorarbeit, TU-Graz, 2010

**Zwart**, R.W.R. *Gas Cleaning - downstream biomass gasification. Status Report 2009*. Energy Research Center of the Netherlands (ECN). Unit Biomass, Coal and Environmental Research. 2009

## 9. Anhang

### 9.1. Umrechnungstabelle Grenzbeladung für Laborversuche

Umrechnung Massenbeladung von PAF Analyse RME auf 220g/L\_RME (Güssing)

Annahme:

Dicht RME beladen            874 g/l  
    0,874 kg/l

Probe PAF	Vollbeladen 220g/l				
	Massen%	Beladung	% zu Gesamtbeladung	g/l	g/100ml
<b>Aromaten:</b>					
Naphtalin	2,5	2,5641	31,8022	69,9648	6,9965
Benzol	1,1	1,1122	13,7949	30,3487	3,0349
Toluol	0,6	0,6036	7,4866	16,4706	1,6471
Inden	0,5	0,5025	6,2326	13,7117	1,3712
Phenantren	0,5	0,5025	6,2326	13,7117	1,3712
Acenaphtylen	0,41	0,4117	5,1061	11,2334	1,1233
2-Methylnaphtalin	0,32	0,3210	3,9817	8,7596	0,8760
Fluoren	0,29	0,2908	3,6073	7,9360	0,7936
1-Methylnaphtalin	0,16	0,1603	1,9876	4,3728	0,4373
Pyren	0,16	0,1603	1,9876	4,3728	0,4373
Acenaphten	0,15	0,1502	1,8632	4,0991	0,4099
o-Xylol	0,14	0,1402	1,7388	3,8254	0,3825
Biphenyl	0,14	0,1402	1,7388	3,8254	0,3825
Fluoranthen	0,14	0,1402	1,7388	3,8254	0,3825
m-/p-Xylol	0,1	0,1001	1,2415	2,7314	0,2731
Anthracen	0,1	0,1001	1,2415	2,7314	0,2731
<b>Phenole:</b>					
Phenol	0,49	0,4924	6,1073	13,4361	1,3436
o-Cresol	0,04	0,0400	0,4963	1,0919	0,1092
m-/p-Cresol	0,13	0,1302	1,6145	3,5518	0,3552
<b>Summe</b>	<b>7,97</b>	<b>8,0627</b>	<b>100,0000</b>	<b>220,0000</b>	<b>22,0000</b>

## 9.2. Berechnung Dampfverlust Shellsol T

Über die Antoine Konstanten aus dem Sicherheitsdatenblatt konnte der Dampfdruck in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden (Gleichung 2.11 und Abbildung 9.1) und zeigte einen Dampfdruck in der Kolonne (Temperaturannahme 40°C) von 3,9 mbar.

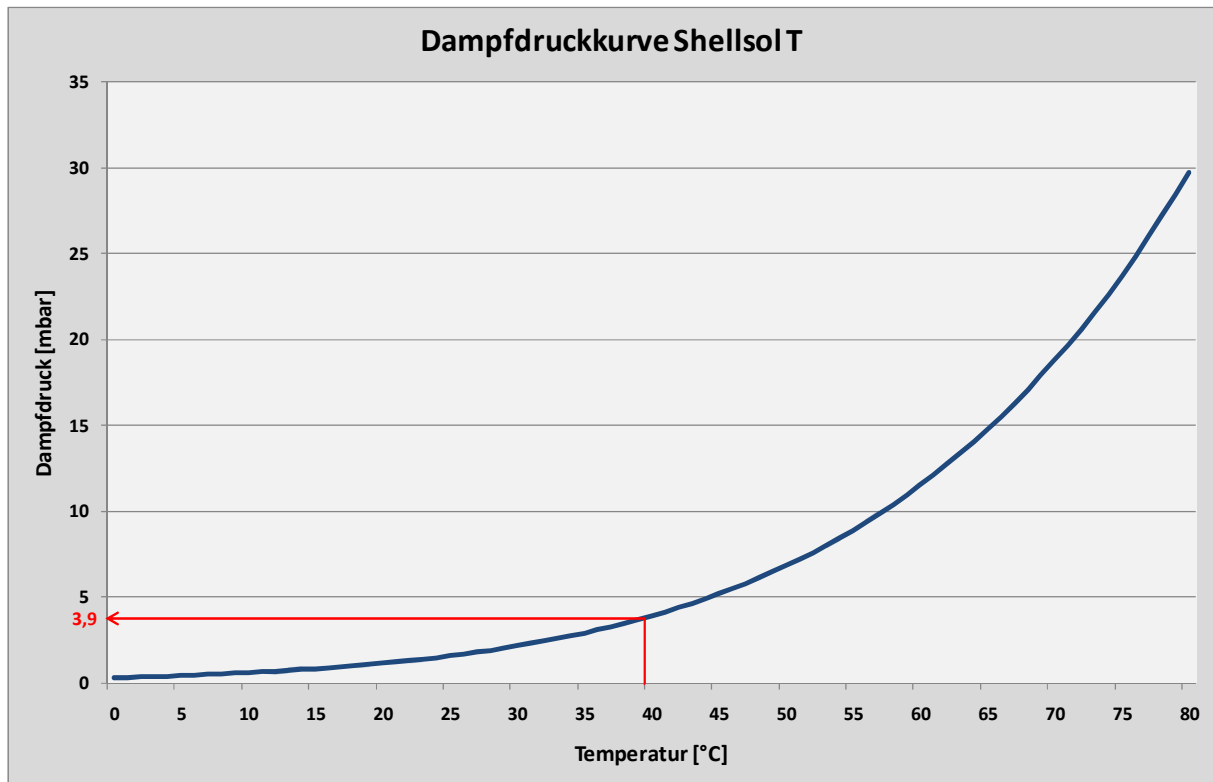


Abbildung 9.1: Dampfdruckkurve Shellsol T

Mit dem Gesetz von Dalton (Gleichung 9.1) konnte der Solventmassenstrom aus dem Normzustand ( $T_0 = 273,15K$ ,  $p_0 = 1,013bar$ ) mit der idealen Gasgleichung (Gleichung 9.2) berechnet werden.

$$\frac{p_i}{p_{ges}} = \frac{n_i}{n_{ges}} = \frac{\dot{V}_{Norm,i}}{\dot{V}_{Norm,ges}} \quad 9.1$$

$$p\dot{V} = \dot{m} \frac{R}{M} T \quad 9.2$$

Nach umstellen beider Gleichungen und mit Einbezug der Dichte des Solvents (bei 15°C) kann dadurch der Verlustvolumenstrom abgeschätzt werden (Gleichung 9.3) und beträgt bei 40°C Kolonnentemperatur und einem Gasvolumenstrom von 1 Nm<sup>3</sup>/h 29,8 ml/h.

---

$$\dot{V}_{Solvent} = \frac{p_0 M_{Solvent} \frac{p_{d,solvent}}{p_{ges}} \dot{V}_{Norm,ges}}{\rho_{solvent} R T_0} \quad 9.3$$

Da in den Waschflaschen Umgebungsbedingungen angenommen werden können (20°C, ~970hPa), kondensiert nicht das gesamte gasförmige Solvent sondern wird mit dem gereinigten Gas ein berechnetes Solventvolumen von etwa 11,5 ml/h zur Fackel befördert und dort verbrannt (woraus sich der auskondensierte Verdampfungsverlust in den Waschflaschen von 18,5 ml/h erklären lässt).

### 9.3. Messstellenliste

Nr	Sensorart	Typ	Signal	Messstelle/Pos	Messstelle Nr.	Regler	Messbereich	Sollwert	Kanal	B&R	Bez	AutomationStudio	Kabelnr.
1	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Gaseintritt außen	TIC 001	PID1	0-400°C	350°C	AT1_1		gTempGE_a		W1
2	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Gaseintritt innen	TI 002		0-400°C		AT1_2		gTempGE_i		W2
3	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Kolonne unten	TI 003		0-400°C		AT1_3		gTempKollone_u		W3
4	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Kolonne Mitte	TI 004		0-400°C		AT1_4		gTempKollone_m		W4
5	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Kolonne oben	TI 005		0-400°C		AT1_5		gTempKollone_o		W5
6	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Kolonne	TIC 006	PID3	0-400°C		AT1_6		gTempKollone		W6
7	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Gasaustritt	TI 007		0-200°C	65°C	AT2_1		gTempGA		W7
8	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur RME Kolonne Eintritt	TI 008		0-200°C		AT2_2		gTempRMEEin		W8
9	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur RME Kreislauf	TIC 009	PID4	0-200°C		AT2_3		gTempRMEKreis		W9
10	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Absetzbecken	TIC 010		0-200°C	50°C	AT2_4		gTempAbsetz		W10
11	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Gasaustritt Kolonne			0-200°C		AT2_5		gTempGA_profil		W11
12	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur SPA Probestelle			0-200°C		AT2_6		gTempGA_spa		W12
13	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Behaelter Heizstab	TIC 021		0-200°C		AT3_1		gi_TempBehHeiz		W21
14	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur WT warm aus	TI 022		0-200°C		AT3_2		gi_TempWT_wa		W22
15	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur WT kalt aus	TI 023		0-200°C		AT3_3		gi_TempWT_ka		W23
16	Thermoelme	Eingang	Typ K	Temperatur Bruedenleitung	TI 024		0-200°C		AT3_4		gi_TempBr		W24
17		Eingang							AT3_5				
18		Eingang							AT3_6				
19	Fuellstand	Eingang	24V	Fuellstand	FI 25				DI1_1		g_DIFuellstand		W25
20		Eingang							DI1_2				
21		Eingang							DI1_3				
22		Eingang							DI1_4				
23		Eingang							DI1_5				
24		Eingang							DI1_6				
25	Drucktransmit	Eingang	4-20 mA	Druck Gasaustritt	PIC 011		0-10 bar		A11_1		gAIDruckGA		
26	Drucktransmit	Eingang	4-20 mA	Druck RME Kreislauf	PIC 012		0-10 bar		A11_2		gAIDruckRME		
27	Rotameter	Eingang	4-20 mA	Rotameter					A11_3		gAIrotameter		
28	Differenzdruc	Eingang	4-20 mA	Differenzdrucksensor					A11_4		gi_Diffdruck_Abzug		
29	Drucktransmit	Eingang	4-20 mA	Druck Dueseneintritt	PIC 026		0-10 bar		A12_1		gi_AI DruckDe		W26
30	Drucktransmit	Eingang	4-20 mA	Druck Bruedenleitung	PI 027		0-7 bar		A12_2		gi_AI DruckBr		W27
31	Drucktransmit	Eingang	4-20 mA	Druck Pumpe aus	PI 028		0-10 bar		A12_3		gi_AI DruckPu		W28
32	Differenzdruc	Eingang	4-20 mA	Differenzdrucksensor					A12_4		gi_Diffdruck		W29
33	Diff.drucksens	Eingang	4-20 mA						A13_1		gi_AIDiffdruck Wue		
34		Eingang	4-20 mA										
35		Eingang	4-20 mA										
36		Eingang	4-20 mA										

Legende:

g...globale Variable

i...lokale Variable

i...Integer

AT...analoger Temp.Eingang

AI...analoger Eingang

AO...analoger Ausgang

DI...digitaler Eingang

DO...digitaler Ausgang

Temp....Temperaturmessung



Nr.	Sensortyp	Typ	Signal	Messstelle/PC Messstelle Nr	Regler	Messbereich	Sollwert	Kanal B&R	Bez AutomationStudio	Kabelnr.
37	Solid State	Ausgang	24V	Heizung Gaseintrittsrohr	PID1			DO1_1	gDOHeizGE	
38	Solid State	Ausgang	24V	Heizung Kolonne	PID2			DO1_2	gDOHeizKolonne	
39	Solid State	Ausgang	24V	Heizung RME-Leitung	PID3			DO1_3	gDOHeizRME	
40	Pumpe ProMi	Ausgang	24V	Pumpe AN/AUS				DO1_4	gDOPumpe	
41	Magnetventil	Ausgang	24V	Magnetventil Spülung AN/AUS				DO1_5	gDOSpuelung	
42	Magnetventil	Ausgang	24V	Magnetventil Abzug AN/AUS				DO1_6	gDOAbzug	
43	Solid State	Ausgang	24V	Heizstab	PID21			DO2_1	g_DOHeizstab	W30
44								DO2_2		
45		Ausgang	24V	FU Freigabe				DO2_3	g_DOFU	
46		Ausgang	24V	Betriebszustandssignal				DO2_4	gDOVergaser	
47	Steckdose K7	Ausgang	24V	Steckdose Kryostat				DO2_5	g_DOKryo	W31
48	Membranpumpe	Ausgang	24V	Membranpumpe ein aus				DO2_6	gDO_Membranpumpe	W32
49	Destillatabzug	oben öffener						DO3_1	gDO_KondVent_o1	
50	Destillatabzug	oben schließer						DO3_2	gDO_KondVent_o2	
51	Destillatabzug	unten						DO3_3	gDO_KondVent_u	
52	Kondensatabzug							DO3_4	gDO_KondAbzugVent	
53								DO3_5		
54								DO3_6		
55	Proportionalv4	Ausgang	4-20 mA	Proportionalventil				AO1_1	giVentil	
56	Pumpe ProMi	Ausgang	4-20 mA	Pumpe Hub/min				AO1_2	giPumpe	
57	Pumpe FU	Ausgang	4-20 mA	Pumpe U/min	PID23			AO1_3	giPumpe	W33
58	Proportionalv4	Ausgang	4-20 mA	KondVentil				AO1_4	gi_KondVent	W34

Legende:

g...globale Variable

l...lokale Variable

i...Integer

AT...analoger Temp.Eingang;

AI...analoger Eingang

AO...analoger Ausgang

DI...digitaler Eingang

DO...digitaler Ausgang

Temp...Temperaturmessung;

## 9.4. Beispiel Temperaturverlauf

