



Technische Universität Graz



# **Online-Teeranalyse bei der Biomassevergasung auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie**

Hans-Georg Poinsitt

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

Betreuer:

Dipl.-Ing. Christoph Baumhagl  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Graz, März 2010

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

Graz, am 03.03.2010

(Poinsitt Hans-Georg)

## Kurzfassung

**Titel:** Online – Analyse von Teer bei der Biomassevergasung auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie

**Verfasser:** Hans-Georg Poinsett

**Schlagwörter:** Biomassevergasung, Teer, Fluoreszenz

Aufgrund der geringen Energiedichte von holzartiger Biomasse, spielt für eine zukünftige effiziente Bereitstellung von Energie aus diesem regenerativen Energieträger die Vergasung von eine große Rolle. Ein Problem bei der Etablierung von Vergasungsprozessen, stellt nach wie vor das dabei entstehende Stoffgemisch Teer dar. Besonders für nachgeschaltete Prozesse, wie die Methanierung oder die direkte Umsetzung des Produktgases in Kolbenmaschinen oder Hochtemperaturbrennstoffzellen, stellt ein erhöhter Teergehalt im Produktgas ein Problem dar.

Um das Produktgas eines Biomassevergasers effizient hinsichtlich des Teergehaltes optimieren und überwachen zu können, bedarf es eines Messverfahrens, welches „online“ eine ständige Überwachung ermöglicht. Die Fluoreszenzspektroskopie stellt hierfür ein geeignetes Analyseverfahren dar, weil sie auch bei geringen Konzentrationen starke Signale liefert.

In dieser Arbeit wird die Entwicklung eines möglichen kostengünstigen Online-Teermessverfahrens auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie am allothermen Wirbelschichtvergaser des Institutes für Wärmetechnik (IWT) weitergeführt. Bei diesem Online-Teermessverfahren wird das Produktgas mit einer 365 nm High-Power LED angeregt und das entstehende Fluoreszenzsignal mittels Spektrometer detektiert. Mit einem eigens konzipierten Auswertungsprogramm wird die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit zum Teergehalt analysiert. Bei der Durchführung der Messungen konnte gezeigt werden, dass das Messverfahren eine gute Empfindlichkeit aufweist, um unterschiedliche Teerkonzentrationen des Produktgases zu bestimmen. Weiters konnten durch den zeitlichen Verlauf des Fluoreszenzintensitätswertes und Methangehalts, welcher ein Indiz für den Teergehalt im Produktgas darstellt, Teergehaltsschwankungen während der Versuchszeit erfasst werden.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wird ein Messverfahren aufgebaut und Untersuchungen durchgeführt, um ein Tar-Protocol mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie schnell auswerten zu können. Hierfür werden die Tar-Protocol Probelösungen mittels 265 nm UV-LED und 395 nm LED angeregt und der Verlauf der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit zum Teergehalt der Probelösung dargestellt. Zur Auswertung dieser Fluoreszenzsignale wird ein Spektrometer und kostengünstiger Photodetektor eingesetzt und im Anschluss deren Ergebnisse miteinander verglichen.

## Abstract

**Title:** Online analysis method of tar at the biomass gasification based on the principle of fluorescence spectroscopy

**Author:** Hans-Georg Poinsitt

**Keywords:** Biomass gasification, Tar, Fluorescence

Due to the low energy density of woody biomass the gasification is essential for an efficient future provision of energy gained out of this renewable energy source. As far as the establishment of the gasification process is concerned, the resulting tar is still problematic. Especially for downstream process steps, such as methanation or the direct combustion in an engine or the conversion in a fuel cell, high tar content is problematic.

In order to optimize and control the gasification process with regard of the tar content, an online analysis method, which allows permanent monitoring, is required. Thus, the principle of fluorescence spectroscopy offers an applicable analysis technique, as it provides high signal intensities even at a low level of concentration.

In this paper the development of a low-cost online tar analysis based on the principle of fluorescence spectroscopy at the allotherm fluidized bed gasifier at the Institute of Thermal Engineering in Graz is being continued. For this online tar analysis the gas compositions are initiated with a 365 nm High-Power LED and by using a spectrometer the resulting fluorescence signals are detected. By means of a therefore established analysis program the fluorescence intensity in dependence on the amount of tar is being analyzed and its results presented. In order to be able to offer a successful analysis, possible factors of influence shall be demonstrated.

By carrying out different measurements it was possible to prove that the measuring method shows sensitivity. This enables us to define various tar concentrations. Due to the chronological sequence of fluorescence intensity data and methan content, which is an evidence for the tar content in testing solutions, variations during measuring time can be captured.

In the second part of this paper a measuring method is being established and studies carried out, in order to guarantee a quick analysis of a Tar-Protocol based on fluorescence spectroscopy. Hence, Tar-Protocol testing solutions are initiated by a 265 nm UV-LED and 395 nm LED. The characteristics of fluorescence intensity in dependence on the tar amount shall be shown. For the analysis of these signals a spectrometer as well as a low-cost photodetector is used. The resulting outcomes are then compared with each other.

## **Vorwort**

Diese Diplomarbeit wurde am Institut für Wärmetechnik an der Technischen Universität Graz durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt meinem Diplomarbeitsbetreuer Herrn Dipl.-Ing. Christoph Baumhagl, für dessen fachlichen Rat und seine Unterstützung.

Für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit möchte ich mich bei Herrn Univ.- Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl, Vorstand des Instituts für Wärmetechnik, bedanken.

Besonderen Dank möchte ich auch meinen Studienkollegen Erwin, Markus, Thomas und Matthias, für die gemeinsame Studienzeit und meiner Freundin Beate aussprechen.

Der größte Dank gilt meiner Familie.

---

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	1
1.1.	Aufgabenstellung und Zielsetzung .....	3
2.	Biomassevergasung .....	4
2.1.	Thermische Vergasung .....	5
2.2.	Vergasungsreaktionen.....	6
2.3.	Theoretische Gaszusammensetzung .....	7
2.4.	Übersicht verschiedener Vergasungsverfahren.....	9
2.4.1.	Festbettvergaser.....	9
2.4.2.	Wirbelschichtvergaser .....	10
2.4.3.	Flugstromvergaser .....	12
2.4.4.	Mehrstufige Verfahren .....	13
3.	Teer .....	14
3.1.	Definition von Teer.....	14
3.2.	Klassifizierung von Teer.....	14
3.2.1.	Klassifizierung von Teer nach ECN.....	14
3.2.2.	Klassifizierung von Teer nach Evans und Milne.....	15
3.3.	Entstehung von Teer bei der Biomassevergasung .....	16
3.4.	Teergehalt in Produktgasen .....	17
4.	Teeranalyse .....	21
4.1.	Methoden der Teeranalyse.....	21
4.2.	Offline-Teeranalyse .....	22
4.2.1.	Teermessung nach CEN-Norm CEN/TS 15439 .....	22
4.2.2.	SPA – Verfahren (solid phase adsorption) .....	24
4.3.	Online-Teeranalyse.....	25
4.3.1.	Teeranalysator TA120-3 der Firma Ratfisch.....	25

5. Fluoreszenzspektroskopie .....	27
5.1. Strahlungsabsorption von Molekülen .....	27
5.2. Fluoreszenz .....	28
5.3. Einflüsse auf die Fluoreszenzintensität .....	29
6. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	31
6.1. Wirbelschichtvergaser des IWT.....	31
6.2. Angewendetes Referenz-Teermessverfahren.....	33
6.3. Versuchsaufbau für die fluoreszenzspektroskopische Online-Teeranalyse am Produktgas	34
6.3.1. Versuchsaufbau .....	34
6.3.2. Versuchsdurchführung Realgasversuch .....	39
6.4. Versuchsaufbau für die fluoreszenzspektroskopische Auswertung des Tar-Protocols.....	41
6.4.1. Versuchsaufbau .....	41
6.4.2. Versuchsdurchführung Tar-Protocol Auswertung.....	45
6.5. Auswertungssoftware.....	47
7. Versuchsergebnisse .....	50
7.1. Sensitivitätsbetrachtung .....	50
7.1.1. Optik.....	51
7.1.2. Streulicht .....	51
7.1.3. Volumenstrom .....	53
7.2. Ergebnisse bei unterschiedlichen Teerkonzentrationen.....	54
7.3. Zusammenhang Fluoreszenzintensität und Methangehalt des Produktgases.....	57
7.4. Ergebnisse der Tar-Protocols Auswertung .....	58
7.4.1. Ergebnisse mittels Spektrometer .....	58
7.4.2. Ergebnisse mittels Photodetektor .....	61
8. Zusammenfassung und Ausblick .....	64
9. Literaturverzeichnis.....	66
10. Anhang .....	69

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.: Energiefluss bei der autothermen und der allothermen Vergasung .....	4
Abbildung 2.2.: Einfluss der Vergasungstemperatur auf den Heizwert des Produktgases .....	8
Abbildung 2.3.: Festbettvergaserarten .....	10
Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung und Funktionsprinzip eines Wirbelschichtvergaser ...	12
Abbildung 2.5.: Flugstromvergaser (Beispiel: CarboV-Vergaser).....	13
Abbildung 2.6.: Schema eines Mehrzonenvergaser.....	13
Abbildung 3.1.: Pyrolysemechanismen von Biomasse .....	16
Abbildung 3.2.:Teerkonzentrationen unterschiedlicher Vergasungsverfahren .....	18
Abbildung 4.1.: Konzept der modularen Probenahmeanordnung .....	23
Abbildung 4.2.: Durchführung einer SPA Teerprobenahme am IWT Vergaser .....	24
Abbildung 4.3.: Grundprinzip des Teermessverfahrens nach Moersch et.al. ....	26
Abbildung 4.4.: Strömungsverlauf des Teermessverfahrens nach Moersch et.al. ....	26
Abbildung 5.1.: Termschema eines photolumineszierenden Systems .....	29
Abbildung 6.1.: Vereinfachtes Anlagenfließbild des allothermen Wirbelschichtvergaser.....	32
Abbildung 6.2.: Teermessung nach CEN/TS 15439 .....	33
Abbildung 6.3.: Vereinfachtes Fließbild der Online-Teermessung.....	34
Abbildung 6.4.: Versuchsaufbau der Online-Teeranalyse am Produktgas.....	35
Abbildung 6.5.: Messzelle mit Optikaufnahme.....	36
Abbildung 6.6.: 3D Schnittdarstellung der Messzelle.....	37
Abbildung 6.7.: Schema des optischen Aufbaus bei der Online-Teeranalyse .....	38
Abbildung 6.8.: Schema des optischen Aufbaus bei Auswertung mittels Spektrometer .....	42
Abbildung 6.9.: Schema des optischen Aufbaus bei der Auswertung mittels Photodetektor .....	42
Abbildung 6.10.: Messaufbau mit 395 nm Lichtquelle und Spektrometer .....	43
Abbildung 6.11.:Messaufbau mit 265 nm Lichtquelle und Photodetektor .....	43
Abbildung 6.12.: Versuchsaufbau für die Auswertung des Tar-Protocols.....	44
Abbildung 6.13.: Photodetektor der Firma Thorlabs .....	45
Abbildung 6.14.: Fluoreszenzspektrum angezeigt in SpectraWiz.....	48
Abbildung 6.15.: Erweitertes SpectraWiz VBA für die Online-Teermessung .....	49
Abbildung 6.16.: Erweitertes SpectraWiz VBA für die Auswertung des Tar-Protocols .....	49
Abbildung 7.1.: Spektrum vom angeregten Produktgas bei einer Wellenlänge von 365 nm.....	52
Abbildung 7.2. Änderung der Fluoreszenzintensität bei unterschiedlichem Teergehalt.....	53
Abbildung 7.3.: Änderung der Fluoreszenzintensität bei unterschiedlichem Volumenstrom.....	54
Abbildung 7.4.: Änderung der Fluoreszenzintensität über den Teergehalt.....	55
Abbildung 7.5.: Einfluss des Volumenstroms auf die Intensität des Fluoreszenzsignals .....	56
Abbildung 7.6.: Zeitlicher Verlauf von Fluoreszenzsignal und Methangehalt des Produktgases....	57
Abbildung 7.7.: Änderung der Fluoreszenzintensität bei unterschiedlicher Teerkonzentration .....	58



---

Abbildung 7.8.: Änderung der Intensität über die Teerkonzentration bei 395nm.....	59
Abbildung 7.9.: Linearer Bereich der Fluoreszenzintensität bei 395 nm.....	60
Abbildung 7.10.: Änderung der Intensität über die Teerkonzentration bei 265nm.....	60
Abbildung 7.11.: Linearer Bereich der Fluoreszenzintensität bei 265 nm.....	61
Abbildung 7.12.: Änderung der Intensität über die Teerkonzentration bei 395 nm.....	62
Abbildung 7.13.: Änderung der Intensität über die Teerkonzentration bei 265 nm.....	63
Abbildung 10.1.: Allothermer Wirbelschichtvergaser am IWT .....	69
Abbildung 10.2.: Teerwäsche vor der Membranpumpe.....	70
Abbildung 10.3.: Temperatureinfluss auf das Dunkelspektrum des Spektrometers .....	70
Abbildung 10.4.: Messzelle mit Kartonblende.....	71

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1.: Zuwachs des Primärenergieverbrauchs weltweit .....	1
Tabelle 2.1.: Prozesse bei der thermischen Vergasung von kohlenstoffhaltigem Festbrennstoff .....	6
Tabelle 2.2.: Typische Produktgaszusammensetzung .....	8
Tabelle 6.1.: Verdünnung der Tar-Protocol Lösung bei 395 nm Anregung .....	46
Tabelle 6.2.: Verdünnung der Tar-Protocol Lösung bei 265 nm Anregung .....	46
Tabelle 7.1.: Gaszusammensetzung einiger untersuchter Produktgase .....	56

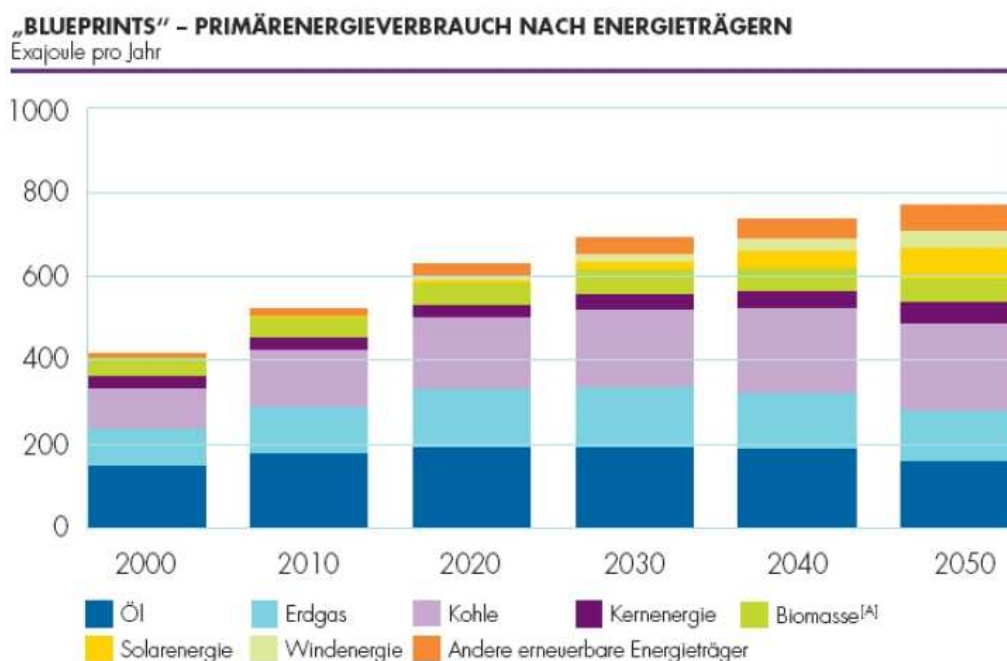
## Abkürzungsverzeichnis

PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PNA	Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
GC	Gaschromatograph
MS	Massenspektrometer
FID	Flammenionisationsdetektor
BTX	leichte aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol)
ECN	Energy research Centre of the Netherlands

## 1. Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch hat in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Eine Trendumkehr ist nicht in Sicht. Das stetige Anwachsen der Weltbevölkerung, der zunehmende Wohlstand und das rasante Wirtschaftswachstum von bevölkerungsreichen Schwellenländern wie China oder Indien, führen zu einem erheblichen Anstieg des Primärenergieverbrauchs. Laut dem Shell Nachhaltigkeitsbericht 2008 [22] wird sich der Primärenergiebedarf bis zum Jahre 2050 nahezu verdoppeln (siehe Tabelle 1.1).

Aufgrund dieses starken Anstieges des Energiebedarfs und der knappen Ressourcen an fossilen Brennstoffen, sowie aus Klimaschutzgründen, gewinnen erneuerbare Energiequellen immer mehr an Bedeutung. Zu den erneuerbaren Energiequellen zählen Energiegewinnung aus Sonne (Strom aus Photovoltaik, Solarthermie), Wind, Wasser, Erdwärme (Geothermie) sowie die CO<sub>2</sub> neutrale Biomasse.



**Tabelle 1.1.: Zuwachs des Primärenergieverbrauchs weltweit [22]**

Eine Möglichkeit Biomasse einzusetzen, um einen Teil des zukünftigen Energiebedarfs zu decken, führt über die thermo-chemische Vergasung. Durch diese Vergasung ist es möglich, feste Biomasse in einen gasförmigen oder flüssigen Energieträger überzuführen. In Verbindung mit einer Verbrennungskraftmaschine (Gasmotor, Gasturbine) oder einer Brennstoffzelle, kann so Strom mit einem sehr viel höherem Wirkungsgrad erzeugt werden, als dies vergleichsweise mit einem konventionellen Dampfprozess im gleichen Leistungsbereich möglich wäre. Das bei der Vergasung entstehende Produktgas kann auch als Ausgangsmaterial für synthetische Treibstoffe zur Substitution von fossilen Treibstoffen eingesetzt, oder über den Weg einer Methanisierung ins Erdgasnetz eingespeist werden. [4]

Ein Hauptproblem bei der Vergasung von Biomasse stellen jedoch die dabei entstehenden, höheren kondensierbaren Kohlenwasserstoffe, die so genannten Teere, dar. Die Konzentrationshöhe dieser Teere im Produktgas ist von vielen Anlagenparametern abhängig. In erster Linie sind dies Temperatur, Druck und Verweilzeit sowie die Strömungsführung des entstehenden Produktgases durch den Vergaser. Für nachfolgende Anlagenteile nach dem Prozess der Vergasung ist die Höhe des Teergehaltes, besonders im Hinblick auf die Anlagenverfügbarkeit, von entscheidender Bedeutung. [4]

Um auf unterschiedliche Teergehalte reagieren zu können, ist es erforderlich, geeignete Messverfahren anzuwenden. Somit kann man einerseits den Teergehalt überwachen und andererseits Anlagenparameter variieren. Aktuell ist dies nur durch einen kostenintensiven Einsatz von Messgeräten, wie Gaschromatograph und Massenspektrometer oder Flammenionisationsdetektor (FID) realisiert. Für die Weiterentwicklung und erfolgreiche Etablierung der Vergasertechnologie sind daher kostengünstige, einfach zu bedienende und robuste Online-Teermessverfahren erforderlich. [21]

Nur ein schonender und bewusster Umgang mit der Ressource Biomasse kann einen nachhaltigen Beitrag zu einer veränderten Struktur der Versorgung mit Energie liefern.

## 1.1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Zielsetzung dieser Arbeit ist es einerseits die Entwicklung eines Online-Messverfahrens zur Teermessung direkt im Produktgasstrom basierend auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie weiterzuführen und andererseits ein Messverfahren zu entwickeln, das eine rasche Auswertung des Tar-Protocols ermöglicht.

Die Anforderungen an diese Teermessverfahren lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- es soll kostengünstig sein
- es soll einfach in der Bedienung sein
- eine quantitative Analyse mit mittlerer Genauigkeit soll gewährleistet werden

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit kann in zwei wesentliche Bereiche unterteilt werden.

Der erste Teilbereich beschäftigt sich mit dem Messaufbau, der im Zuge der Diplomarbeit von Christoph Baumhagl [21]entstand und folgende Aufgaben umfasst:

- Auslegung und Aufbau der Anbindung des vorhandenen Online-Messaufbaus
- Inbetriebnahme des Online-Messverfahrens (Regelung, Auswertungssoftware)
- Fluoreszenzspektroskopische Messungen am Produktgas des allothermen Wirbelschichtvergasers des Institutes für Wärmetechnik (IWT)

Im zweiten Teilbereich geht es um die Durchführung von fluoreszenzspektroskopischen Auswertungen der in Isopropanol gelösten Teerproben (Auswertung des Tar-Protocols). Dafür ist ein geeigneter Messaufbau aufzubauen und Analysen der Tar-Protocol Lösung bezüglich des Teergehaltes durchzuführen.

## 2. Biomassevergasung vgl. [4]

Die thermo-chemische Vergasung von Biomasse ist ein Prozess, bei dem biogener Festbrennstoff unter Wärmeeinwirkung - möglichst vollständig - in ein brennbares Gas mit chemisch gespeicherter Energie umgewandelt wird. Die Biomasse wird dabei mit einem Vergasungsmittel (Luft, Sauerstoff, Wasserdampf oder  $\text{CO}_2$ ) oder einem Gemisch aus diesem Vergasungsmittel zur Reaktion gebracht. Durch thermische Aufspaltung und partielle Oxidation (unterstöchiometrische Verbrennung) entsteht ein Produktgas, dessen Gasqualität, vor allem bezüglich des Heizwertes, vom angewendeten Vergasungsmittel, Vergasungstemperatur und vom Konzept der Vergasung abhängt. Bei der Biomassevergasung wird grundsätzlich zwischen der autothermen Vergasung und der allothermen Vergasung unterschieden.

Bei der autothermen Vergasung wird die benötigte Energie zur Vergasung der holzartigen Biomasse durch eine partielle Oxidation des Restkoks mit Luftsauerstoff bereitgestellt. Das bei der partiellen Oxidation entstehende Rauchgas verdünnt aber das Produktgas und wirkt sich negativ auf den Heizwert und auf die Zusammensetzung des Produktgases aus.

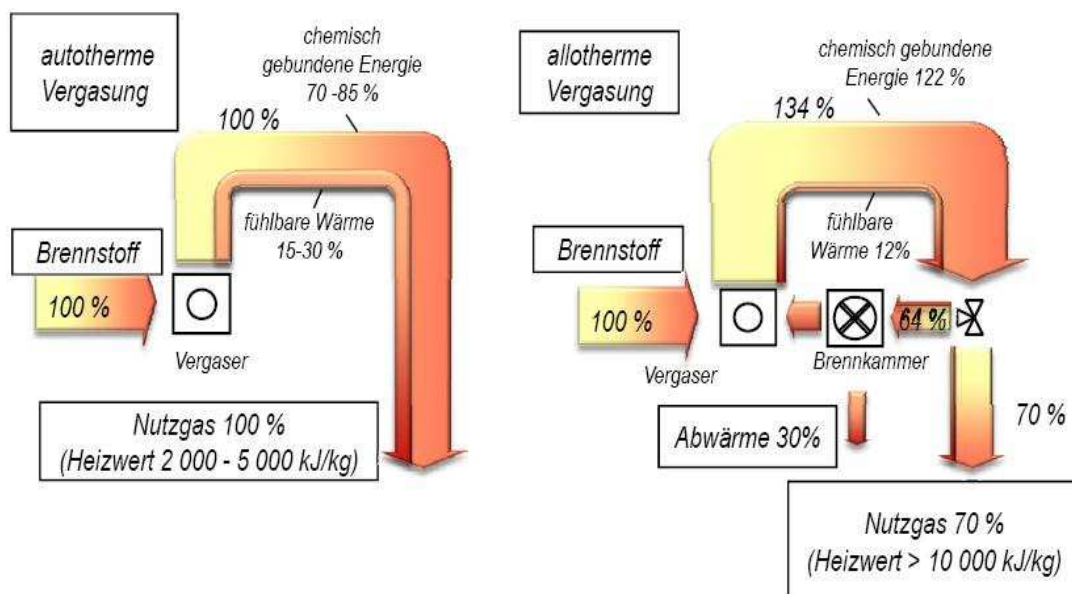


Abbildung 2.1.: Energiefluss bei der autothermen und der allothermen Vergasung [13]

Bei der allothermen Vergasung findet eine Wärmezufuhr (ganz oder teilweise) über eine externe Wärmequelle statt. Durch diesen externen Wärmeeintrag wird eine Verdünnung des Produktgases vermieden und es entsteht ein Brenngas mit hohem Heizwert. Durch den Einsatz von Wasserdampf als Vergasungsmittel, der so genannten Reformierung, lässt sich der Wasserstoffanteil im Produktgas auf bis zu 50% steigern. Dies spiegelt sich dann auch im höheren Heizwert wieder. In Abbildung 2.1 sind die einzelnen Energieflüsse der autothermen und der allothermen Vergasung ersichtlich. Ein wesentlicher Nachteil der allothermen Vergasung ist, dass ein Teil des Produktgasstromes abgezweigt werden muss, um den Wärmebedarf des Vergasers zu decken.

## 2.1. Thermische Vergasung

Der thermo-chemische Vergasungsprozess läuft in drei relevanten Teilbereichen ab [4][8]:

- Trocknung
- pyrolytische Zersetzung
- Vergasung

### **Trocknung**

Während dieser Phase wird der Brennstoff erwärmt und das Wasser im Brennstoffpartikel diffundiert an die Oberfläche und verdampft. Dieser Vorgang ist bei der Vergasung der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende Teilbereich.

### **Pyrolytische Zersetzung (Pyrolyse)**

Ab einer Temperatur von 250°C beginnt die Pyrolyse des Festbrennstoffes. Die ersten Kohlenwasserstoffe und flüchtigen Bestandteile gasen aus. Bei Temperaturen ab 600°C beginnt die für holzartige Biomasse typische Lignin Struktur aufzubrechen und es entstehen höhere aromatische und polyaromatische Kohlenwasserstoffe, kurz Teere. Auf die Thematik Teere wird im Kapitel 3 gesondert eingegangen.

### **Vergasung (Oxidation und Reduktion)**

Ab einer Temperatur über 700°C beginnt der eigentliche Vergasungsprozess. Die Kohlenwasserstoffe, die bei der Pyrolyse entstanden sind, werden durch homogene Vergasungsreaktionen in Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Der zurückbleibende Restkoks wird durch heterogene Vergasungsreaktionen ebenfalls zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. In Kapitel 2.2 werden die ablaufenden Reaktionsgleichungen der Vergasung dargestellt.

Tabelle 2.1 zeigt diese Teilbereiche der thermischen Vergasung.



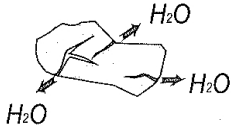
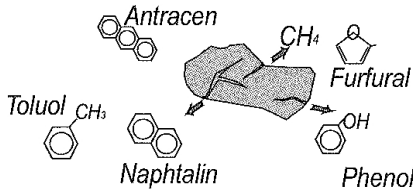
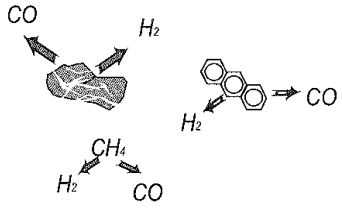
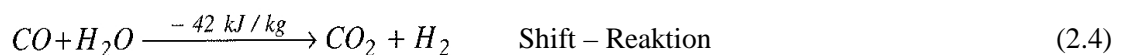
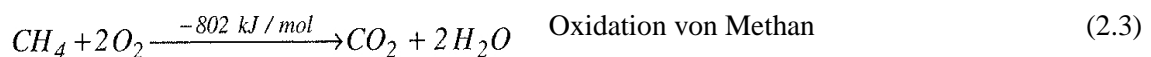
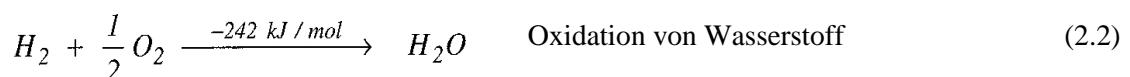
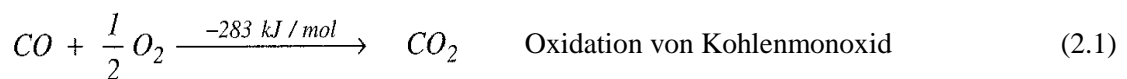
Trocknung bis ca. 200 °C	Pyrolyse ca. 200 – ca. 700 °C	Vergasung ab ca. 700 °C
		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausgasen des Wasseranteils</li> <li>• Aufheizen des Brennstoffpartikels</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ab 250 °C Depolymerisation, Abspaltung niedermolekularer Elemente</li> <li>• ab 350°C Bruch aliphatischer Bindungen, Ausgasen von CH<sub>4</sub> und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen (flüchtige Bestandteile)</li> <li>• ab 600 °C Cracken der Ligninstruktur, Bildung von Aromaten (Benzol, Toluol, Naphtalin...)</li> <li>• Entstehung von Restkoks</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• partielle Oxidation des Restkokes und der Kohlenwasserstoffe</li> <li>• heterogene Vergasungsreaktionen (Vergasung des Restkoksanteils)</li> <li>• homogene Vergasungsreaktionen (Einstellung der Gasgleichgewichtszusammensetzung der Gasphase)</li> <li>• Entstehung von CO, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub></li> </ul>

Tabelle 2.1.: Prozesse bei der thermischen Vergasung von kohlenstoffhaltigem Festbrennstoff [4]

## 2.2. Vergasungsreaktionen [4]

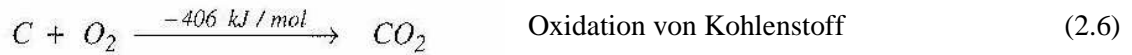
Die Hauptreaktionen bei der thermischen Vergasung lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Die Gruppe der homogenen Reaktionen und die Gruppe der heterogenen Reaktionen. Bei den heterogenen Reaktionen reagiert der Brennstoff mit dem Vergasungsmittel und den gasförmigen Produkten. Bei der homogenen Reaktion reagieren die Produkte der Vergasung mit dem Vergasungsmittel oder mit anderen Produkten.

### Homogene Reaktionen



Die Reaktionsgleichungen (2.1) und (2.2) verbrauchen Sauerstoff und mindern den Anteil brennbarer Gasbestandteile. Die Reaktionen (2.4) und (2.5) liefern die gewünschten Brenngasbestandteile CO und H<sub>2</sub>.

### Heterogene Reaktionen



Reaktionsgleichung (2.6) und (2.7) liefern die nötige Wärme bei der autothermen Vergasung. Gleichung (2.8) und (2.9) sind die wichtigsten homogenen Reaktionen für die Gasbildung und Gleichung (2.10) für die Methanentstehung.

Je nach Temperatur und Vergasungsmittel stellen sich unterschiedliche Gleichgewichte zwischen diesen Reaktionen ein.

## 2.3. Theoretische Gaszusammensetzung vgl.[4][9]

Die Zusammensetzung des Produktgases lässt sich über das thermodynamische Gleichgewicht der ablaufenden Reaktionen grob abschätzen. Dies ist deshalb möglich, da das thermodynamische Gleichgewicht aufgrund kleiner Gasverweilzeiten und geringer Reaktionsgeschwindigkeiten bei Temperaturen um 800°C bei vielen Reaktionen nicht oder nur teilweise erreicht wird.

Die theoretische Gaszusammensetzung hängt vor allem von Temperatur, Druck, Zusammensetzung des Brennstoffs und dem zugeführten Vergasungsmittel ab.

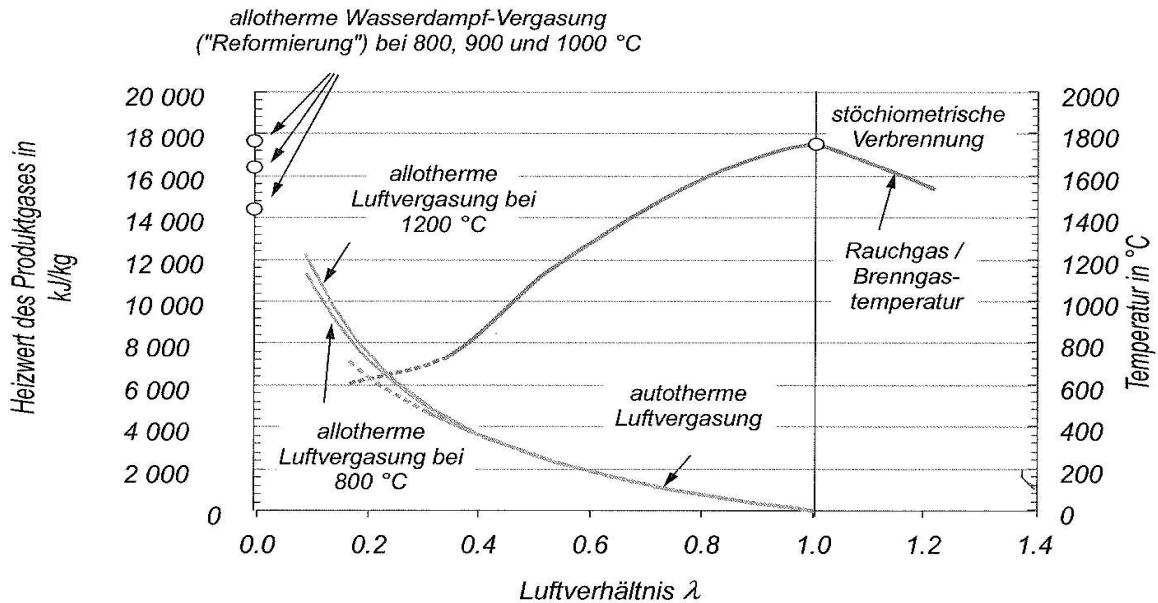


Abbildung 2.2.: Einfluss der Vergasungstemperatur auf den Heizwert des Produktgases [4]

In Abbildung 2.2 ist ersichtlich, dass bei der autothermen Vergasung maximal Heizwerte von 5000 kJ/kg erzeugt werden können. Bei weiterer Reduktion der Luftzahl  $\lambda$  wirkt sich die Prozessstemperatur von unter 800°C begrenzend aus. Höhere Heizwerte des Produktgases sind nur durch allotherme Vergasung mit Luft oder mit Wasserdampf möglich. Bei der Reformierung können Heizwerte bis zu 18000 kJ/kg erreicht werden, der benötigte Wasserdampf beeinflusst aber den Gesamtwirkungsgrad der Anlage.

Die Produktgase bei der Biomassevergasung enthalten unterschiedliche Konzentrationen von Wasserstoff ( $H_2$ ), Kohlenmonoxid ( $CO$ ), Methan ( $CH_4$ ), Kohlendioxid ( $CO_2$ ), Wasserdampf ( $H_2O$ ), sowie Stickstoff ( $N_2$ ) bei der Vergasung mit Luft oder der Verwendung von  $N_2$  als Spülgas. Hinzu kommen noch Teer, Ammoniak ( $NH_3$ ), Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) und Chlorwasserstoff ( $HCl$ ).

Tabelle 2.2 zeigt typische Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Vergasungsmitteln und deren Heizwerte.

Gaskomponente Vol-%, trocken	Vergasungsmittel		
	Luft	Angereicherte Luft (80 % $O_2$ )	Wasserdampf
$CO$	10 – 20	40 – 50	25 – 47
$H_2$	9 - 20	9 – 17	35 - 50
$CH_4$	1 - 8	< 1	14 – 25
$CO_2$	10 - 20	19 - 25	9 - 15
$N_2$	40 - 55	15 - 30	2 - 3
Heizwert (MJ/Nm <sup>3</sup> , trocken)	4 - 6,5	7 – 9	12 - 17

Tabelle 2.2.: Typische Produktgaszusammensetzung [6]

## 2.4. Übersicht verschiedener Vergasungsverfahren

Für die Vergasung von Festbrennstoff stehen unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. Je nach Leistungsbereich der Vergasungsanlage kommen im kleinen Leistungsbereich Festbettvergaser und im oberen Leistungsbereich Wirbelschichtvergaser oder Flugstromvergaser zum Einsatz.

### 2.4.1. Festbettvergaser vgl. [4],[11]

Festbettvergaser sind stehende Schachtreaktoren, in denen stückiger Brennstoff als wandernde Schüttung vom Vergasungsmittel umströmt wird. In den Reaktoren findet eine autotherme Luftvergasung statt. Je nach Richtung der Stoffströme wird zwischen Gegenstrom-, Gleichstrom- oder dem Querstromvergaser unterschieden.

#### **Gegenstromvergaser**

Den einfachsten Festbettvergaser stellt der Gegenstromvergaser dar. Die Bewegungsrichtung des Brennstoffes und des Produktgases sind entgegengerichtet (siehe Abbildung 2.3, links). Die Vergasungsluft wird von unten zugeführt und strömt zuerst durch die Oxidationszone und dann durch die Reduktionszone. Die in der Reduktionszone entstehenden Gase durchströmen die Pyrolysezone und die Trocknungszone. Aufgrund der Strömungsführung des Produktgases, kommt es zu einer starken Anreicherung mit Teeren von bis zu  $1000 \text{ g/m}_n^3$ , da die Temperaturen in der Pyrolysezone ein thermisches Aufcracken nicht ermöglichen.

#### **Gleichstromvergaser**

Die Bewegungsrichtung des Brennstoffes und des Produktgases sind gleichgerichtet (siehe Abbildung 2.3, mittig). Die Zufuhr der Verbrennungsluft erfolgt entweder von oben oder im unteren Drittel des Vergasungsreaktors in einem meist verengten Querschnitt. Der Brennstoff durchläuft nacheinander diese verschiedenen Teilbereiche: Trocknung, Pyrolyse, Oxidation und Reduktion. Alle Pyrolyseprodukte durchströmen die Oxidations- und Reduktionszone. Unter der Voraussetzung einer homogenen Oxidationszone, entsteht dabei ein teearmes Produktgas. Die bei der Pyrolyse entstandenen Teere, werden in diesen Zonen verbrannt oder zumindest gecrackt. Als Richtwert gilt eine Teerbelastung von  $0,1 \text{ g/m}_n^3$  bis zu  $6 \text{ g/m}_n^3$ . Die Anlagengröße eines Gleichstromvergasers ist begrenzt, da es ab einer bestimmten Reaktorgröße schwierig wird, gleichmäßige Reaktionsbedingungen sicherzustellen. Für die Gasqualität ist vor allem die Homogenität (Stückigkeit und Feuchte) des Brennstoffs entscheidend, da inhomogener Brennstoff zu ungleichmäßigem Abbrand in der Oxidationszone und zur Kanalbildung im Festbett (Teerstrahlen) führt.

### Querstromvergaser

Der Querstromvergaser stellt eine Sonderform des Gleichstromvergasers dar. Im Unterschied zum Gleichstromvergaser sind die Oxidationszone und die Reduktionszone nicht horizontal geschichtet, sondern die Umsetzung findet quer zur Brennstoffrichtung statt (siehe Abbildung 2.3, rechts).

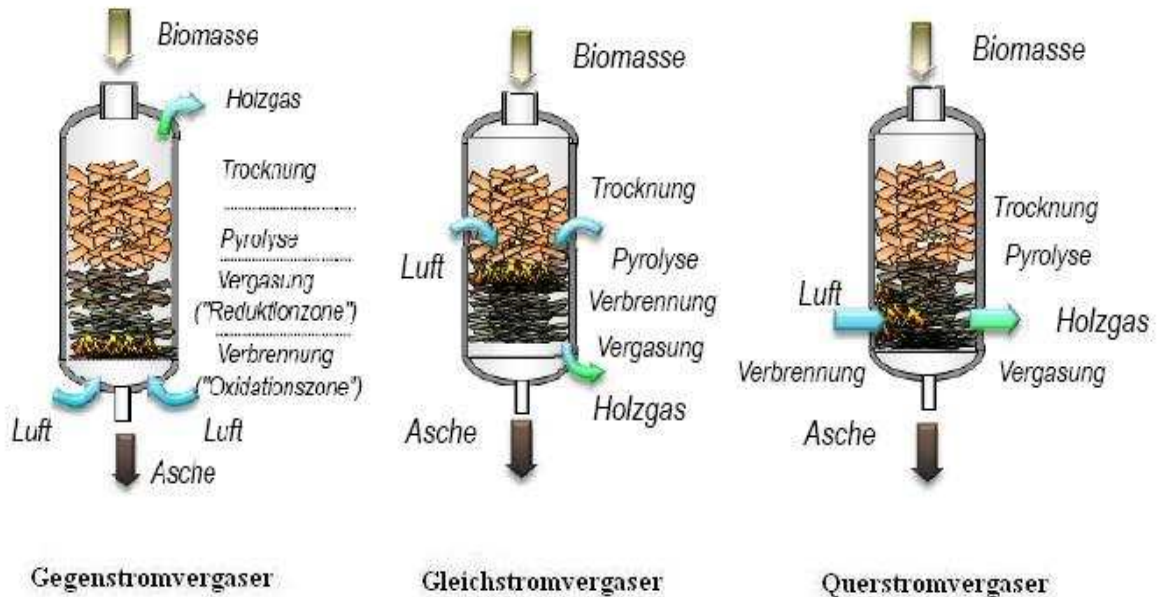


Abbildung 2.3.: Festbettvergasertypen [13]

### 2.4.2. Wirbelschichtvergaser [4]

Wie bei der Wirbelschichtverbrennung, wird die Feststoffpartikelschüttung durch von unten eingeleitetes Gas „fluidisiert“. Bei der so genannten Fluidisierung bildet das Bettmaterial eine Suspension aus Gas und Feststoff, dem fluidartige Eigenschaften zukommen. Je nach Geschwindigkeit des eingeleiteten Gases, wird bei dem Verhalten des Bettmaterials zwischen stationärer, blasenbildender (Abbildung 2.4, links) oder zirkulierender (Abbildung 2.4, rechts) Wirbelschicht unterschieden. Grundsätzlich wird auch bei der Wirbelschichtvergasung zwischen der autothermen und der allothermen Vergasung unterschieden.

#### Autotherme Wirbelschichtvergasung

Autotherme Wirbelschichtvergasung werden meist als zirkulierende Wirbelschichtvergasung ausgeführt. Sie unterscheiden sich von der zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung nur dadurch, dass sie unterstöchiometrisch (mit höherer Brennstoffzufuhr) betrieben werden.

Der für die Vergasung notwendige Wärmeeintrag erfolgt durch die partielle Oxidation des Brennstoffes. Wie bei der Festbettvergasung, hat das entstehende Produktgas nur einen geringen Heizwert.

### **Allotherme Wirbelschichtvergasung**

Eine allotherme Vergasung kann nur mit Wirbelschichtreaktoren realisiert werden. Damit die gewünschten Heizwerte erreicht werden können, muss die für die endothermen Vergasungsreaktionen notwendige Wärme aus externen Wärmequellen in den Vergasungsreaktor gebracht werden, ohne, wie bei der autothermen Vergasung, das entstehende Brenngas mit Rauchgas zu verdünnen.

Bei Festbettvergasern ist aufgrund der schlechten Wärmeleiteigenschaften des Festbetts, eine Übertragung der erforderlichen hohen Wärmeströme in den Reaktor technisch nicht möglich. Mit Wirbelschichten kann die erforderliche Wärme hingegen vergleichsweise gut in den Reaktor eingebracht und optimal verteilt werden. Ausschlaggebend dafür ist die ideale Vermischung in der Wirbelschicht.

Der Wärmeeintrag in den Vergasungsreaktor kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen. Die erste Möglichkeit besteht darin, heißes Bettmaterial zu zirkulieren.

Es existieren mehrere Verfahren, bei denen das Bettmaterial, meist Quarzsand, zunächst in einer Wirbelschicht-Verbrennung erwärmt und anschließend aus der Wirbelschicht-Brennkammer ausgetragen und in einen Wirbelschichtvergaser eingetragen wird. Die in der Brennkammer aufgenommene Wärme wird von den Sandpartikeln an die Brennstoffpartikel abgegeben und diese werden nach der Abkühlung zusammen mit dem im Vergaser entstandenen Restkoks wieder in die Brennkammer zurückgeführt. Der anfallende Restkoks in der Wirbelschichtbrennkammer verbrennt und stellt so die Wärme für den allothermen Vergasungsprozess bereit.

Die zweite Möglichkeit des Wärmeeintrages in den Vergasungsreaktor stellt die indirekte Beheizung der Wirbelschicht dar. Dies erfolgt durch das Einbringen von Heizflächen in die Wirbelschicht und ist besonders für kleinere Anlagen vorteilhaft.

Ein Konzept zur Realisierung eines indirekt beheizten Wirbelschichtvergasers ist der so genannte Heatpipe-Reformer, der an der Technischen Universität München entwickelt wurde. Das Heatpipe-Reformer-Prinzip erlaubt die Realisierung von kleinen Vergaseranlagen mit einer thermischen Leistung zwischen 200 kW und 5 MW.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die allotherme Vergasung - trotz des erhöhten technischen Aufwands in Wirbelschichten - der autothermen Wirbelschichtvergasung besonders dann vorzuziehen ist, wenn das Produktgas einen merklich höheren Heizwert aufweisen soll.

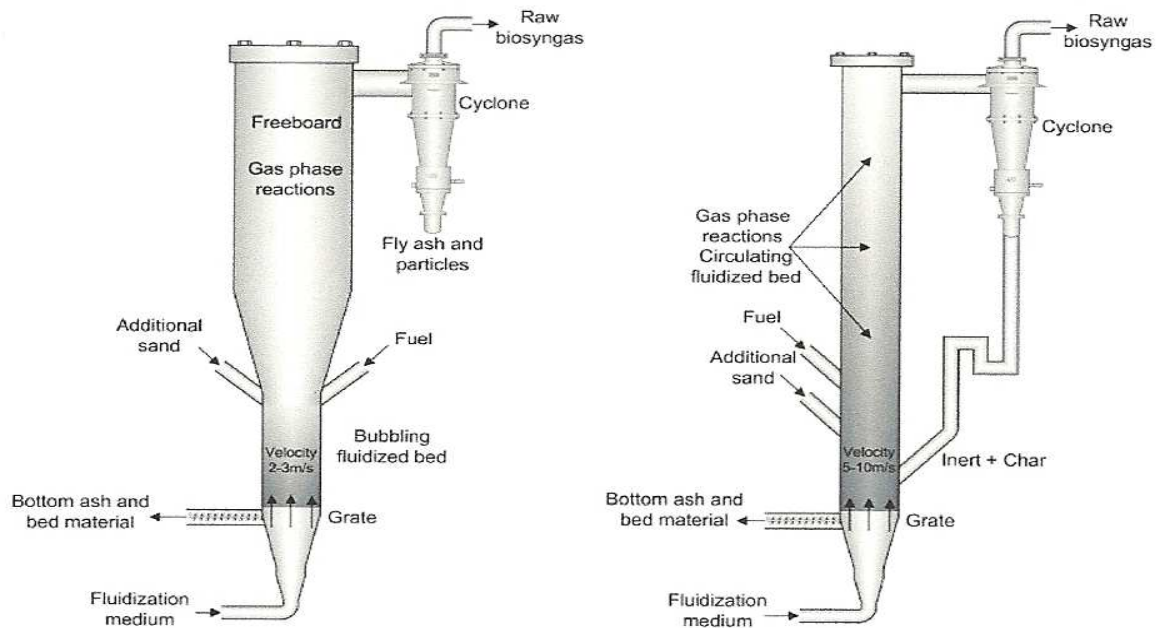


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung und Funktionsprinzip eines Wirbelschichtvergasers [10]

### 2.4.3. Flugstromvergasers

Der Flugstromvergasers ist in der (groß)-technischen Anwendung am weitesten verbreitet. Bei diesem Vergaserkonzept wird Pyrolysegas bzw. Staub bei Temperaturen um die 1500°C unterstöchiometrisch verbrannt. Durch das hohe Temperaturniveau werden die höheren Kohlenwasserstoffe weitestgehend gecrackt und es entsteht ein nahezu teerfreies Produktgas (Synthesegas). Abbildung 2.5 zeigt das Konzept des CarboV-Vergasers. Bei diesem CarboV-Vergaser wird Pyrolysegas und Restkoks aus einer vorgeschalteten Pyrolysestufe dem Flugstromvergasers getrennt zugeführt.

Für die Nutzung in Kleinanlagen ist der Flugstromvergasers nicht geeignet, da das Erreichen der hohen Temperaturen nur durch eine starke Luftvorwärmung oder durch eine Sauerstoffvergasung erreicht wird und hierfür hohe Investitionskosten anfallen würden. Somit ist der Flugstromvergasers nur für Großanlagen interessant.

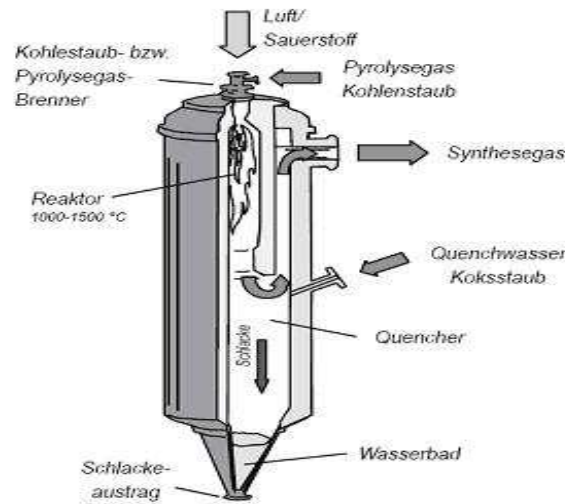


Abbildung 2.5.: Flugstromvergaser (Beispiel: CarboV-Vergaser) [4]

#### 2.4.4. Mehrstufige Verfahren

Bei diesem Vergasungsverfahren werden die Vergaserschritte Trocknung und Pyrolyse, Oxidation und Reduktion getrennt voneinander verwirklicht. Durch diese Auftrennung ist es möglich, jeden Vergasungsschritt gesondert zu optimieren und zu betreiben und damit die Teeremissionen auf ein Minimum zu reduzieren. Abbildung 2.6 zeigt ein Schema eines Mehrzonenvergaser. In der Pyrolyseschnecke finden die Trocknung sowie die Trennung der flüchtigen Bestandteile vom Restkoks statt. Das entstehende Pyrolysegas wird anschließend in einer Oxidationsstufe bei hohen Temperaturen partiell verbrannt und durch ein Restkoks Bett geleitet. Das Restkoks Bett wirkt dabei katalytisch und reduziert den Teergehalt. Weiters werden durch den Ablauf von heterogenen Reaktionen die Gaskomponenten reduziert und der Restkoks vergast. Durch die Aufteilung der einzelnen Vergasungsschritte ist es möglich, ein Produktgas mit minimalem Teergehalt zu erzeugen, ohne Teereinigungsstufen nachschalten zu müssen.

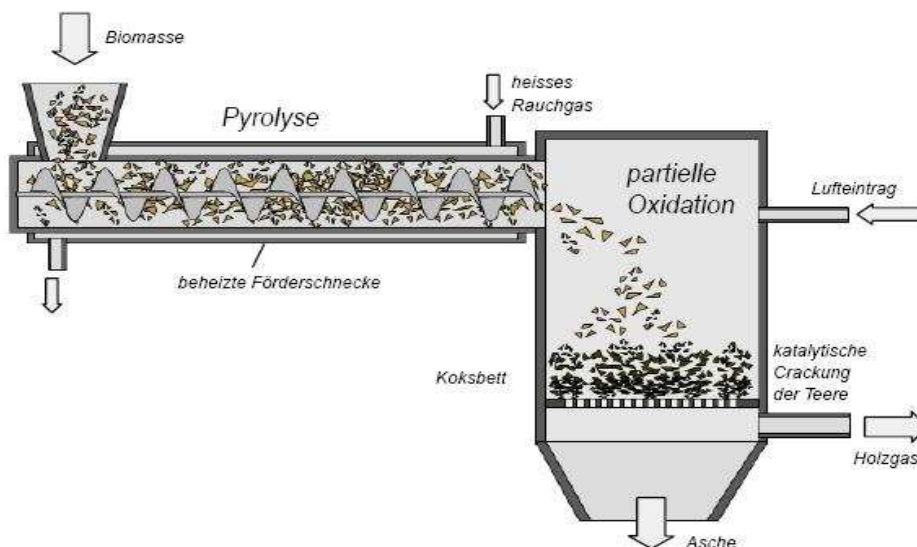


Abbildung 2.6.: Schema eines Mehrzonenvergaser [13]



## 3. Teer

Der Begriff Teer geht auf das mittelniederdeutsche Wort „ter(e)“ zurück, das eigentlich „der zum Baum gehörende“ bedeutet. Teer ist ein bräunliches bis schwarzes, flüssiges bis zähes, stechend riechendes Stoffgemisch. [1]

### 3.1. Definition von Teer

In der Literatur sind zahlreiche unterschiedliche Definitionen von Teer zu finden. Grundsätzlich beschreibt die Bezeichnung „Teer“ ein organisches Stoffgemisch aus höher kondensierbaren Kohlenwasserstoffen, welche bei der thermischen Behandlung von Naturstoffen entstehen. [2]

Gemäß dem „Tar-Protocol“ lautet die Definition von Teer wie folgt: „Teer ist ein allgemeiner Ausdruck für die Gesamtheit aller organischen Komponenten, die in einem Vergasergas enthalten sind, mit Ausnahme gasförmiger C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe. Benzol wird ebenfalls nicht zu den Teeren gezählt“. [3]

### 3.2. Klassifizierung von Teer

Für die Klassifizierung von Teeren kommen verschiedene Modelle zur Anwendung. Je nach eingesetztem Wandlungsprozess, Brennstoff oder Bedingungen bei der Entstehung, gibt es Unterschiede bei Teeren. Die beiden wichtigsten Klassifizierungsmodelle bei der Biomassevergasung sind jene nach Energy research Centre of the Netherlands (ECN) und jene nach Evans und Milne.

#### 3.2.1. Klassifizierung von Teer nach ECN [11]

Im Rahmen eines EU-Projektes unter der Leitung ECN (Tar-Protocol) wurde ein Modell entwickelt, um Biomassevergaser mit ihren im Produktgas enthaltenen Teeren und Partikeln einheitlich beurteilen zu können. Im Unterschied dazu hatten vorangegangene Modelle

hauptsächlich den gesamten Teergehalt im Fokus. Die genaue Teerzusammensetzung, vor allem die physikalischen Eigenschaften einzelner Teerkomponenten, spielen jedoch eine entscheidende Rolle bei der weiteren Verwertung des Produktgases. Das Teerklassen-Modell nach ECN sieht daher eine Unterteilung in 5 verschiedene Klassen vor:

#### **Klasse 1**

beinhaltet Teere, die nicht vom Gaschromatographen detektiert werden können. Zu dieser Klasse zählen sehr schwere Teere, die schon bei sehr geringen Konzentrationen und bei hohen Temperaturen auskondensieren.

#### **Klasse 2**

beinhaltet heterozyklische Aromaten, wie zum Beispiel Phenol, Pyridin, Kresol und Quinolin. Die Komponenten dieser Klasse sind aufgrund ihrer Polarität meist sehr gut wasserlöslich.

#### **Klasse 3**

beinhaltet leichte 1-Ring Aromaten. Diese Kohlenwasserstoffe stellen aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und ihrer Kondensationstemperatur, im Bereich von -100 bis 0°C keine technischen Probleme dar. Xylen, Styren, und Toluol zählen zu dieser Klasse.

#### **Klasse 4**

beinhaltet leichte polyaromatische Kohlenwasserstoffe, die erst bei relativ hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen auskondensieren. Hierzu zählen Naphtalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Anthracen.

#### **Klasse 5**

beinhaltet schwere Polyaromate, die bereits in geringen Konzentrationen und bei hohen Temperaturen im Bereich von 140 bis 280°C kondensieren. Vertreter dieser Klasse sind Fluoranthren, Pyren, Chrysen, Benzopyren, Perylen, Indenopyren, Benzoperylen.

### **3.2.2. Klassifizierung von Teer nach Evans und Milne [14]**

Dieses Klassifizierungsmodell sieht eine Unterteilung der Teere in Abhängigkeit ihrer Entstehungstemperatur in primäre, sekundäre und tertiäre Teere vor. Näheres dazu folgt in Abschnitt 3.3.

### 3.3. Entstehung von Teer bei der Biomassevergasung vgl. [29]

Biomasse besteht von der Struktur her grundsätzlich aus drei hochgradig polymeren Bestandteilen: Lignin, Cellulose, und Hemicellulose. Dazu kommen noch Fettsäuren, flüchtige Öle, Harze und Pigmente, die jedoch nur in geringen Anteilen vorkommen. Alle drei dieser hochgradig polymeren Bestandteile bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Lignin ist ein komplexes phenolbasierendes Polymer und weist schon in seiner molekularen Grundstruktur aromatische Anteile mit Benzolringen auf. Cellulose und Hemicellulose hingegen bestehen aus einer Vielzahl von verknüpften Glycosemolekülen. Dieser komplexe Aufbau der Biomasse ist auch dafür verantwortlich, dass es bei einer thermischen Umsetzung, wie der Vergasung, zur Bildung diverser Zwischenprodukte kommt. Zu diesen zählen die Teere.

Teere entstehen zum größten Teil bei der Pyrolyse der Biomasse. Ihre Menge sowie ihre Zusammensetzung sind primär von Temperatur, vorherrschendem Druck und von der Verweilzeit abhängig. Evans und Milne beschreiben in [15], unter Berücksichtigung dieser drei Faktoren, die Entstehung der unterschiedlichen Teere. Abbildung 3.1 zeigt diese Einteilung.

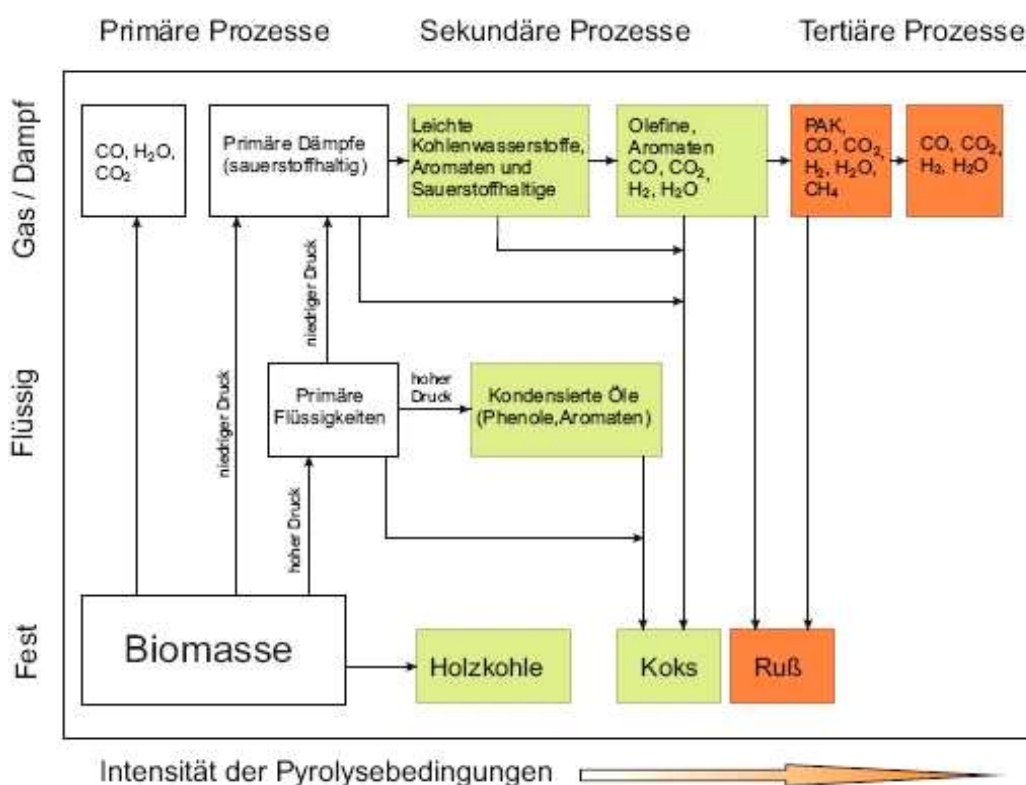


Abbildung 3.1.: Pyrolysemechanismen von Biomasse [14]

#### Primäre Teere

Die primären Teere entstehen bei der Pyrolyse bei Temperaturen von 200 bis 500°C. Abhängig vom Druck, liegen diese in flüssiger (Pyrolyseöl) oder in gasförmiger Phase vor. Cellulose und

Hemicellulose werden bei diesen Temperaturen unter Abspaltung von Wasser und kondensierbaren Gasen zu sauerstoffreichen Primärteeren aufgespaltet. Die Zersetzung von Lignin führt aufgrund der phenolbasierenden Polymerstruktur zu Primärteeren, wie Phenol, Cresol und Guaiacol.

### **Sekundäre Teere**

Mit steigender Temperatur und Verweilzeit, sowie der Anwesenheit von Wasserdampf oder Luftsauerstoff (je nach Vergasungsmedium), entstehen die sekundären Teere. Für die Umwandlung von primären Teeren in sekundäre Teere, sind laut Unger und Isinger [30], die Dehydratisierung, die Decarbonylierung und die Decarboxylierung wichtige Mechanismen. Vertreter dieser sekundären Teere sind Toluol, Inden und Xylol.

### **Tertiäre Teere**

Bei Temperaturen über 800°C entstehen die tertiären Teere, hierzu gehören die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Typische Vertreter dieser tertiären Teere sind Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen und Pyren.

Gerade Produktgase aus stationären und zirkulierenden Wirbelschichten sowie von Gleichstrom-Festbettvergasern bestehen überwiegend aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. [16]

## **3.4. Teergehalt in Produktgasen vgl. [16],[29]**

Abhängig vom Vergasungsverfahren entstehen Produktgase mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung und mit unterschiedlichem Teergehalt. Abbildung 3.2 gibt einen Überblick über den Teergehalt von Produktgasen verschiedener Vergasungsverfahren. Neben dem gravimetrischen Teergehalt ändert sich auch die Zusammensetzung des Teeres. So enthalten, wie in Abschnitt 3.3 bereits erwähnt, Produktgase aus Wirbelschichtvergasern und Gleichstromvergasern vor allem tertiäre Teere, da primäre Teere in den heißen Oxidations- und Reduktionszonen umgesetzt werden. Im Gegensatz dazu weist der Gegenstromvergaser einen hohen Anteil an primären Teeren auf, da das entstehende Produktgas die Pyrolysezone zuletzt durchströmt.

Für eine Nutzung des Produktgases in nachgeschalteten Anlagen (z.B. Gasmotor) ist der Teergehalt von entscheidender Bedeutung. Grund dafür sind die bei der Abkühlung und/oder Komprimierung auftretenden Kondensationserscheinungen des Produktgases. Sie führen zu festen, zähflüssigen Ablagerungen an Filtern, Messfühlern, Motoren, Turbinen und sonstigen mechanisch bewegten Teilen und beeinträchtigen diese in ihrer Funktion.

Für den Einsatz von Gasmotoren wird allgemein eine Teerbeladung des Produktgases von 10 bis 50 mg/m<sub>n</sub><sup>3</sup> als zulässig angesehen.

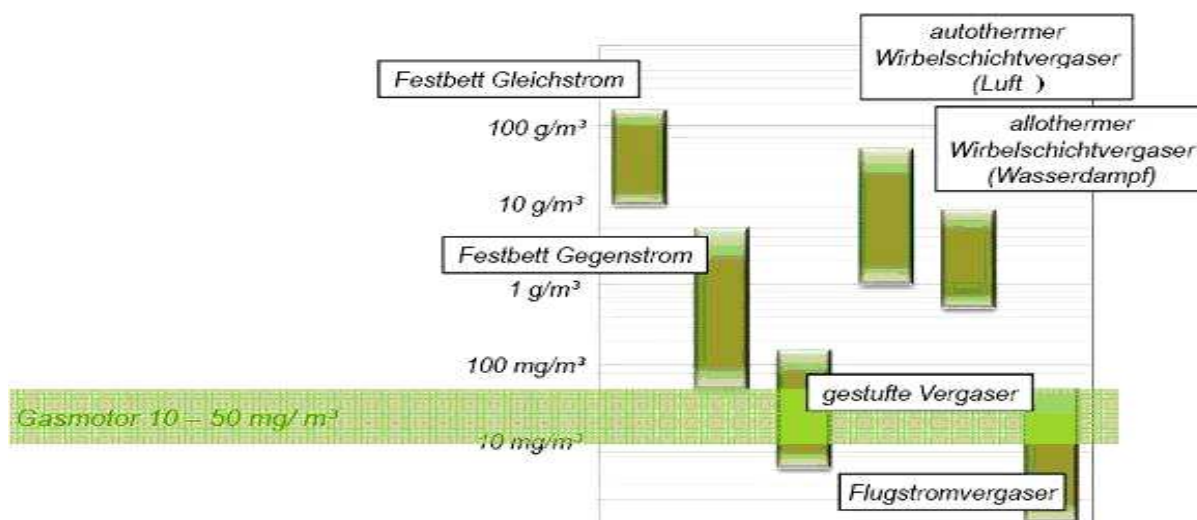


Abbildung 3.2.: Teerkonzentrationen unterschiedlicher Vergasungsverfahren [13]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Menge und Zusammensetzung der Teere von verschiedenen Faktoren abhängen und für eine genaue Analyse die Einflussfaktoren bekannt sein müssen. Nachfolgend seien einige Einflussfaktoren auf den Teergehalt und dessen Zusammensetzung angeführt:

### Temperatur und Verweilzeit während des Vergasens

Wie bereits erwähnt, ist der Gehalt an Teeren und seine Zusammensetzung im entstehenden Produktgas im Wesentlichen von der Temperatur sowie der Verweilzeit im Vergasungsreaktor abhängig. Eine Steigerung der Temperatur von z.B. 700°C auf 900°C bei der allothermen Luftvergasung führte bei durchgeführten Versuchen in [28] zu einer Teerminderung von ca. 50%. Im Zuge dieser Arbeit konnte der Einfluss einer längeren Verweilzeit, die durch eine Druckerhöhung im Vergasungsreaktor erreicht wird, am allothermen Wirbelschichtvergaser des Instituts für Wärmetechnik (IWT) beobachtet werden. Eine längere Verweilzeit führt zu einem niedrigeren Teergehalt im Produktgas in der Größenordnung von ca. 5%/bar Druckerhöhung.

### Brennstoffeigenschaften (Brennstoffart, Partikelgröße, Feuchtegehalt des Brennstoffs)

Verschiedene Biomassen unterscheiden sich grundsätzlich im Wassergehalt, Ascheanteil, gebundenen Kohlenstoff, flüchtigen Bestandteilen sowie in ihrem physikalischen und strukturellen Aufbau. All diese Unterschiede tragen dazu bei, dass sich die verschiedenartigen Biomassen auch bezüglich ihrer quantitativen und qualitativen Teerzusammensetzung bei der Vergasung unterscheiden. Ein hoher Wassergehalt der Biomasse wirkt sich vor allem negativ auf den Wärmehaushalt des Vergasungsreaktors und somit auf die Temperatur im Reaktor aus.

### **Vergasungsmittel (O<sub>2</sub>, Luft, Dampf, CO<sub>2</sub>)**

Je nach Art und Menge des eingesetzten Vergasungsmittels, variieren einerseits die Produktgaszusammensetzung sowie der Teergehalt und die Teerzusammensetzung.

Beispielsweise führt beim Einsatz von Luft oder Wasserdampf als Vergasungsmittel, eine Erhöhung der Luftzahl  $\lambda$  bzw. Dampfzahl  $\sigma$  zu einer merklichen Reduktion der Teerkonzentration. Dies ist auch bei durchgeführten Versuchen in [28] beschrieben, wo eine Erhöhung der Luftzahl  $\lambda$  von 0,1 auf 0,45 bei der allothermen Luftvergasung zu einer Teerkonzentrationsminderung in  $\text{g/m}^3_n$  von bis zu 50% führte. Durch die erhöhte Zufuhr von Oxidationsmittel kommt es zu einer Teiloxidation der höheren Kohlenwasserstoffe, mit dem Nachteil, dass auch die Verdünnung des Produktgases zunimmt.

Beim Einsatz von Wasserdampf als Vergasungsmittel konnte im Zuge dieser Arbeit am allothermen Wirbelschichtvergaser des IWT auch eine Reduktion des Teergehaltes in der Größenordnung von ca.20% bei einer Dampfzahlerhöhung von  $\sigma$  4 ad 5 beobachtet werden.

Weiters kann bei hohen Wasserdampfüberschüssen mit zugeführtem CO<sub>2</sub> das H<sub>2</sub> zu CO-Verhältnis des Produktgases für nachgeschaltete Synthesen beeinflusst werden. Der CO<sub>2</sub>-Überschuss  $\delta$  kennzeichnet die Zugeführte CO<sub>2</sub>-Menge zum stöchiometrischen CO<sub>2</sub>-Bedarf. [39]

### **Einfluss katalytischer Bettmaterialien**

Durch den Einsatz katalytischer Bettmaterialien, hierzu zählen nichtmetallische Oxide und metallische Oxide auf Trägerstoffen, ist es möglich, eine primäre Teerminderung zu verwirklichen. Zu den häufigsten untersuchten Materialien hinsichtlich ihrer direkten Teerreformierung gehören calcinierte (gebrannte) calcium- und magnesiumbasierende Minerale, wie z.B. Dolomit und Calzit, sowie Olivin, ein magnesium-, silizium- eisenoxidbasierendes Mineral, das auch Spuren von Nickeloxid und Kalziumoxid enthält. Die katalytische Wirkung von Nickel begünstigt die Reformierung und wirkt sich positiv auf die Produktgasqualität aus. Neben den Spuren von Nickeloxid weist Olivin auch eine gute mechanische Stabilität in der Wirbelschicht auf. Olivin, mit einer Korngrößenverteilung von 0,2 bis 0,3 mm, wird auch im allothermen Wirbelschichtvergaser des Institutes für Wärmetechnik (IWT) als Bettmaterial eingesetzt. [28]

Zu den metallischen Oxiden als Bettmaterial zählen unter anderem auf Ni-basierende Stoffe, die zum Beispiel auch als nickelhaltige Katalysatoren bei der Dampfreformierung in Raffinerien eingesetzt werden. Aufgrund der anfallenden schwermetallhaltigen Asche, bei nickelhaltigem Bettmaterial, wird der Einsatz auf die Forschung beschränkt bleiben. [9]

Probleme, bezüglich einer Deaktivierung durch CO<sub>2</sub>, treten bei Calzit (CaO) auf. Um eine Deaktivierung dieses katalytischen Bettmaterials zu vermeiden, darf eine untere Temperaturgrenze von ca. 650 °C beim Vergasungsprozess nicht unterschritten werden oder es muss ständig aktiviertes, katalytisches Bettmaterial in den Vergasungsreaktor gefördert werden.

Beim Einsatz von katalytischem Bettmaterial kann zusammenfassend gesagt werden: [29]

- Eine Teerreduktion um den Faktor 10 ist durch den Einsatz von calciniertem Dolomit und Calzit im Vergleich zu Silikat-Sand bei der Luftvergasung möglich.
- Die Teerzusammensetzung ist im Wesentlichen eine Funktion der Temperatur und wird durch das Bettmaterial nur gering beeinflusst.
- Problempunkte bei der Verwendung von katalytischen Bettmaterialien treten durch ihre mechanische bzw. chemische Stabilität auf.

**Andere Einflussfaktoren auf den Teergehalt des Produktgases ergeben sich noch durch:**

- Den Ort des Biomasseeintrages in den Vergaser
- Die ordnungsgemäße Funktion des Vergasers (keine Kanalbildung im Festbett, gute Durchmischung der Wirbelschicht)

## 4. Teeranalyse

Die Anforderungen an die Teeranalyse sind verschieden. Lag das Interesse anfangs in der Untersuchung der Inhaltsstoffe sowie der Zusammensetzung der Teere, so tritt heute vor allem die Messung und Überwachung des Teergehaltes in den Vordergrund. Gerade bei empfindlichen Prozesskomponenten (z.B. Brennstoffzelle, Gasmotor) reicht die Ermittlung des Teergehaltes im Produktgas aus. Detaillierte Informationen sind über die Teerzusammensetzung z.B. für das Optimieren und Beurteilen der katalytischen Teerreformierung erforderlich. Die Geschwindigkeit mit der solche Teeranalysen durchgeführt werden können, hängt in erster Linie von der Art der Beprobung ab. Optimal wäre ein Messprinzip, das eine Analyse direkt im Produktgasstrom, also inline ermöglicht. Wird ein Teilgasstrom abgezweigt und anschließend direkt analysiert, bezeichnet man die Vorgehensweise als Online-Messung. Die heute üblichen Verfahren zur Teeranalyse sind aber Untersuchungen im Labor, die demzufolge offline stattfinden. [9]

Einen weiteren Einfluss auf die Analysegeschwindigkeit stellt die Art und Weise der Analyse dar. Erstrebenswert wäre ein Messverfahren, das kontinuierlich eine quantitative und qualitative Analyse ermöglicht. In den meisten praktischen Anwendungsfällen ist schon eine quantitative Analyse in kleinen Zeitschritten ausreichend.

### 4.1. Methoden der Teeranalyse

Für die Analyse des Vielkomponentengemisches Teer kommen verschiedene Analysetechniken zum Einsatz. Nach Fetzer [17] werden folgende Techniken verwendet:

- UV/VIS Spektroskopie
- Infrarot Spektroskopie (FTIR)
- Fluoreszenzspektroskopie
- Massenspektroskopie
- High performance liquid chromatography (HPLC)
- Gaschromatographie



Bei der Anwendung der oben vorgestellten Analysetechniken ist besonders darauf zu achten, dass die zu untersuchenden Produktgasproben möglichst verlustfrei und ohne Veränderung der Analyse zugeführt werden.

## **4.2. Offline-Teeranalyse**

Bei den meisten Offline-Verfahren wird Teer aus dem Produktgas auskondensiert und anschließend im Labor analysiert. Nach Frank und Collin [18] lassen sich die einzelnen Offline-Verfahren in klassische und moderne Verfahren unterteilen. Zu den klassischen Methoden zählen die Dichtebestimmung, Wassergehalt, Probendestillation, Extraktion, Polymerisation, Lösungsmittelfraktionierung, Verkokung und Elementaranalyse. Für die Analyse von Teer bei der Biomassevergasung sind die Dichtebestimmung, Probendestillation, Extraktion und die Elementaranalyse relevant. Chromatographie und Spektroskopie zählen zu den modernen Methoden.

Aufgrund der verschiedenen Verfahren und den daraus resultierenden unterschiedlichen Verfahrensabläufen, sind die einzelnen entstehenden Messwerte und Ergebnisse nur bedingt miteinander vergleichbar. Dies war auch der Grund für ein EU Forschungsprojekt, das die Erarbeitung von Richtlinien zur Teermessung (Tar-Protocol, tar guideline) zum Ziel hatte. Aus diesen Richtlinien entstand die heutige CEN-Norm CEN/TS 15439. [19]

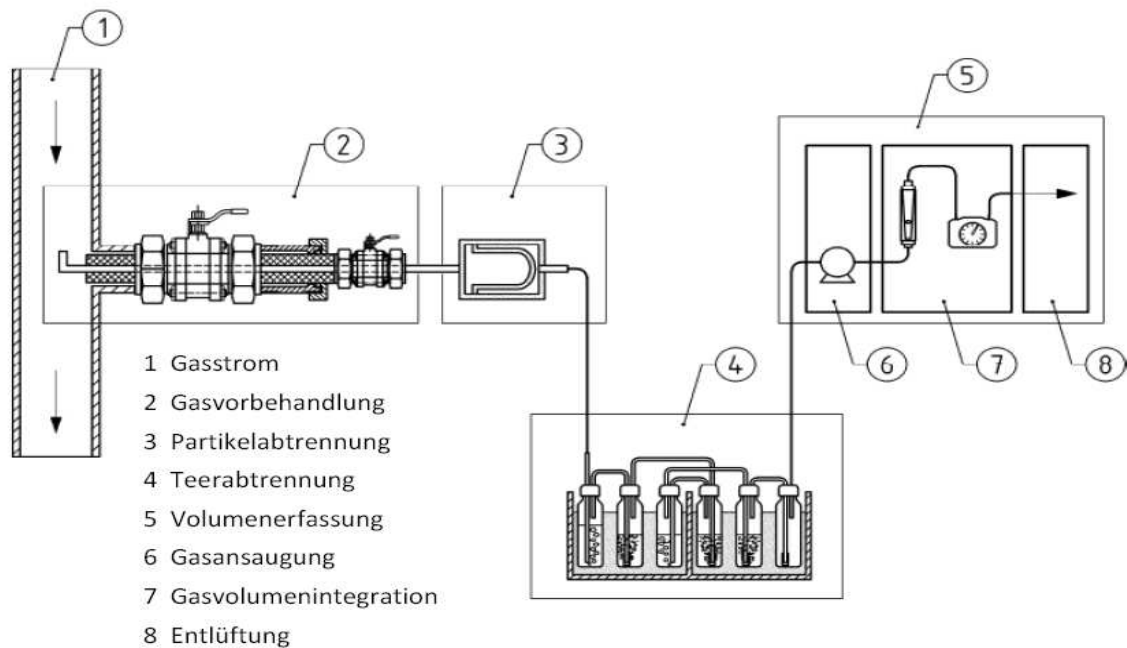
### **4.2.1. Teermessung nach CEN-Norm CEN/TS 15439 [19]**

Das Prinzip des Messverfahrens beruht auf einer diskontinuierlichen extraktiven Probenahme eines repräsentativen Teils eines Produktgasstroms und einer anschließenden Analyse im Labor.

Bei diesem nass-chemischen Verfahren wird unter isokinetischen Bedingungen ein Teilproduktgasstrom an der Probenahmeöffnung des Vergasers entnommen und durch einen beheizten Partikelfilter geleitet. An diesem Partikelfilter werden feste Bestandteile (Stäube und teilweise schwere Kohlenwasserstoffe) entfernt.

Im Anschluss strömt das Produktgas über sechs Waschflaschen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen. In der ersten Waschflasche befindet sich Wasser, welches die Aufgabe hat, den im Produktgas enthaltenen Wasserdampf zu kondensieren. In den nächsten vier Waschflaschen befindet sich Isopropanol, drei dieser Waschflaschen weisen eine Temperatur von 20°C und die vierte eine Temperatur von -20°C auf. Die letzten Waschflasche dieser Anordnung ist leer und hat die Aufgabe mögliches Kondensat, das aus der Rohrleitung zurückfließen könnte, aufzufangen.

Der entnommene Volumenstrom wird über eine Pumpe konstant gehalten und mit Hilfe eines Balgzählers gemessen. Abbildung 4.1 zeigt die modulare Probenahmeanordnung nach CEN/TS 15439.



**Abbildung 4.1.: Konzept der modularen Probenahmeanordnung [19]**

Für die Analyse im Labor werden sämtliche Inhalte der Waschflaschen sowie die schweren Teere aus dem Partikelfilter, die mittels Soxhlet-Extraktion aus dem Filter gelöst werden, in einer großen Sammelflasche gesammelt.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Teergehaltes wird ein Teil (ca. 50ml) der homogenen flüssigen Lösung in einem Rotationsverdampfer bei 50°C eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird anschließend gewogen.

Diese Art der gravimetrischen Teergehaltsbestimmung wurde auch am Institut für Wärmetechnik am Produktgas des allothermen Wirbelschichtvergaser durchgeführt. Weiters wurde diese homogene flüssige Lösung („Tar-Protocol Lösung“) im Zuge dieser Arbeit fluoreszenzspektroskopisch analysiert (siehe Kapitel 6 und 7).

Um eine genaue Zusammensetzung des Teers zu erhalten, kann ein Teil der flüssigen Probe durch verschiedene Verfahren mittels GC/MS oder GC/FID analysiert werden.

Der Vorteil der Teermessung nach CEN-Norm CEN/TS 15439 liegt in seinem einfachen und im Vergleich zu anderen Verfahren relativ günstigen Aufbau. Nachteile ergeben sich aus der langen Messzeit von 30 bis 60 min. aus der Zeitspanne zwischen Probenahme und Analyse.

### 4.2.2. SPA – Verfahren (solid phase adsorption) vgl. [27],[29]

Ein weiteres Offline - Verfahren zur Teermessung stellt das SPA–Verfahren der KTH Stockholm dar. Bei diesem Verfahren werden 100 ml Produktgas über einen Adsorber mit einer Aminophase (Festphasenextraktionssäule aus 100 mg Silicagel gebundener Aminopropylsilanphase) geführt. Dazu wird Produktgas mit einer Spritze an der Probenstelle entnommen und über den Adsorber geführt. Abbildung 4.2 zeigt eine SPA Teerprobennahme am IWT Vergaser. Der beladene Adsorber wird dann im Labor mittels Dichlormethan extrahiert und anschließend im Labor analysiert.

Die wesentlichen Vorteile dieses Verfahrens bestehen in den kürzeren Probenahmezeiten von 1 bis 2 Minuten, die Extraktion und Aufbereitung liegt bei 5 Minuten und die Analyse der Probe bei ca. 1 Stunde. Zusätzlich ist noch der geringere Lösungsmittelverbrauch im Vergleich zu dem nass-chemischen Verfahren zu erwähnen.

Nachteilig wirkt sich bei diesem Verfahren die schlechte Desorbition der schweren Teere aus. Werden die gezogenen Proben nicht gleich binnen Stunden analysiert, kann es zu einem Verlust an BTX (leichten aromatischen Kohlenwasserstoffen z.B. Benzol, Toluol, Xylol) kommen.



Abbildung 4.2.: Durchführung einer SPA Teerprobennahme am IWT Vergaser

### 4.3. Online-Teeranalyse

Um auf verändernde Prozessparameter rasch reagieren zu können und damit auf den Teergehalt des Produktgases Einfluss zu nehmen, ist es erstrebenswert ein, schnelles, sicheres, und einfach zu bedienendes Messverfahren zur Verfügung zu haben. Für eine schnelle Analyse ist ein Messverfahren notwendig, das es zulässt, direkt im heißen Produktgasstrom zu messen ohne einzelne Teerkomponenten vorher zu kondensieren. [9]

Verfahren zur Online-Teeranalyse basieren meistens auf modifizierten Messverfahren, die bereits zur Analyse von gasförmigen Stoffen eingesetzt werden. Zur Anwendung kommen dabei GC, MS und FID sowie die direkten Kopplungen von GC+MS oder GC+FID.

Die oben angeführten Messsysteme liefern sehr genau Ergebnisse bezüglich Konzentration und Zusammensetzung von Teer. Ihre entscheidenden Nachteile sind aber die hohen Kosten sowie die anspruchsvolle Bedienung der einzelnen Messgeräte. [29]

In der Literatur werden verschiedene Messsysteme erwähnt, jedoch nicht im Detail beschrieben. Einige davon sind:

- Teeranalyse mittels laseroptischen Messverfahrens [31]
- Online-Analyse von Teer mittels TMBMS (Transportable Molecular Beam Mass Spectrometer) [32]
- Optisches Messverfahren zur Feststellung von Teerkondensation beim Durchfahren eines Temperaturbereiches von oben nach unten (20°C bis 200°C) [33]
- Online-Analyse von Teer bei der Biomassevergasung mit GC und Lasermassenspektrometrie (GC+LAMS) [9]

Eine weitere Aufzählung dieser ist in [9], [21] und [29] zu finden. Derzeit ist nur ein Online-Teeranalysegerät, das speziell für die Teeranalyse entwickelt wurde, am Markt erhältlich: der Teeranalysator nach Moersch et.al. [22]

#### 4.3.1. Teeranalysator TA120-3 der Firma Ratfish vgl. [22],[29]

Abbildung 4.3 zeigt das Grundprinzip des Teeranalysators TA120-3 der Firma Ratfish auf FID Basis. Bei diesem Messgerät wird das zu analysierende Produktgas über beheizte Messgasleitungen (300°C) durch Venturidüsen angesaugt und von feinen Partikeln befreit, bevor drei Probenahmeschleifen damit befüllt werden. Ein Trägergas (Stickstoff) spült die drei definierten Gasvolumina nacheinander zum FID. Zwei der Proben durchströmen gekühlte Teerfilter (0°C bis 100°C einstellbar), bevor sie zum FID gelangen. Der Großteil der im Produktgas enthaltenen Teere

wird dadurch auskondensiert. Abbildung 4.4 zeigt den Strömungsverlauf des Produktgases durch den Teeranalysator.

Durch die entstehende Differenz der einzelnen C-Konzentrationen der Proben, kann nun auf den Teergehalt des Produktgases geschlossen werden. Die Zeit für eine Analyse einer Produktgasprobe liegt ca. bei 1 bis 2 Minuten.

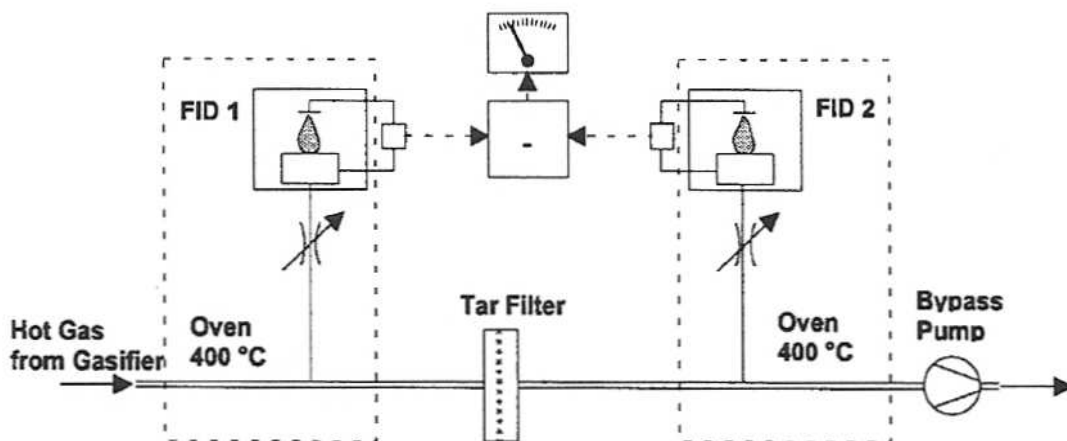


Abbildung 4.3.: Grundprinzip des Teermessverfahrens nach Moersch et.al. [20]

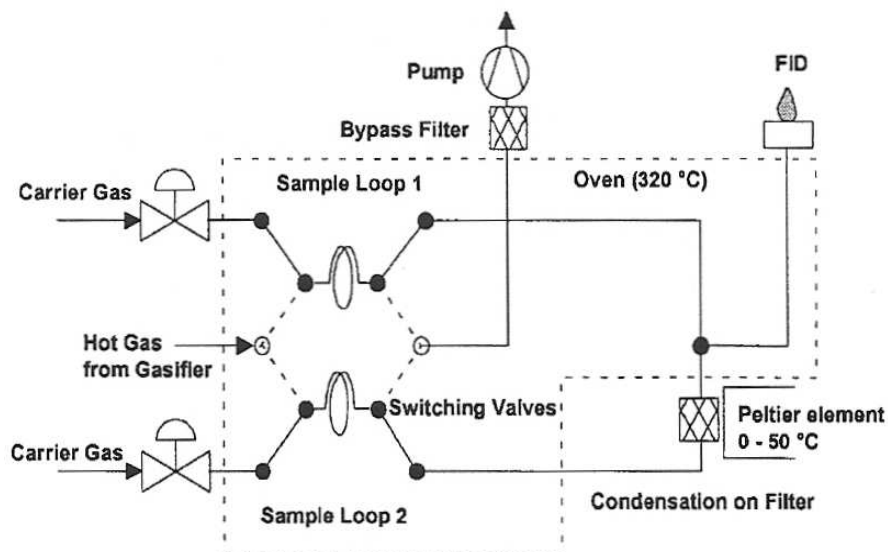


Abbildung 4.4.: Strömungsverlauf des Teermessverfahrens nach Moersch et.al. [20]

Ein Nachteil des Verfahrens mittels FID ist, dass nur ein Summenwert in Gramm pro  $\text{m}^3$  angegeben wird und dieser nur eingeschränkt mit den nass-chemischen ermittelten Teergehaltswerten vergleichbar ist.

## 5. Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie ist eine optische Messmethode, mit der es möglich ist, Stoffe sowohl quantitativ als auch qualitativ zu untersuchen. Sie unterscheidet sich von anderen spektroskopischen Messverfahren dadurch, dass nicht die Absorption sondern die Emission von elektromagnetischer Strahlung (Licht) gemessen wird.

Fluoreszierende Stoffe sind gasförmige, flüssige (gelöste) oder feste anorganische und organische Substanzen, die auftreffende elektromagnetische Strahlung absorbieren und nach sehr kurzer Zeit (in etwa  $10^{-9}$  bis  $10^{-7}$ s) selbst wieder Licht emittieren. Dieses Fluoreszenzlicht kann dann zum Beispiel mit Hilfe eines Spektrometers analysiert werden. Für die Fluoreszenzintensität  $F$  gilt in Abhängigkeit zur Anregungsintensität  $I_0$  ein linearer Zusammenhang, wie die Gleichung (4.1) zeigt. [24]

$$F = 2,3 * Q_F * I_0 * \epsilon * c * d \quad (4.1)$$

Die Linearität diese Gleichung ist nur bei geringen Stoffmengenkonzentrationen gegeben, da bei höheren Stoffkonzentrationen die Quantenausbeute  $Q_F$  aufgrund von Selbstabsorptionen und Quencheffekten abnimmt.

### 5.1. Strahlungsabsorption von Molekülen vgl. [23]

Bei der Strahlungsabsorption wird elektromagnetische Energie auf Atome, Ionen oder Moleküle übertragen. Bei diesem Vorgang kommt es zum Beispiel bei Molekülen zu einem Elektronenübergang von einem bindenden Molekülorbital in ein antibindendes Molekülorbital. Das Molekül wird dadurch aus seinem energetisch stabilen Grundzustand (Singulettgrundzustand  $S_0$ ) in einen höheren energetisch instabilen Zustand angehoben (z.B. in den Singulettzustand  $S_1$ ), siehe Abbildung 5.1. Gemäß der Quantentheorie [25] besitzen Moleküle nur eine endliche Anzahl diskreter Energieniveaus. Damit Absorption von elektromagnetischer Strahlung stattfindet, muss die Energie des anregenden Photons exakt der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und

einem der angeregten Zustände, der absorbierenden Spezies entsprechen. Die Energie, die nötig ist, um Elektronen eines Moleküls auf ein höheres Energieniveau zu bringen, ist einerseits von der Art der absorbierenden Elektronen und andererseits von deren Bindungen abhängig. Die Anordnung von Elektronen in einem Molekül wird in der Molekülorbitaltheorie von Friedrich Hund und Robert Sanderson Mulliken [26] beschrieben. Elektromagnetische Strahlung, deren Energie zu groß bzw. zu klein ist, um einen Elektronenübergang von einem energetisch niedrigeren Molekülorbital in einen energetisch höheren Molekülorbital herbeizuführen, wird nicht absorbiert.

## 5.2. Fluoreszenz

„Als Fluoreszenz bezeichnet man die Art der Photolumineszenz, bei der eine Strahlungsemission spontan (innerhalb von 0,1-100 Nanosekunden nach Beginn der elektromagnetischen Anregung) erfolgt und sofort abklingt, sobald die Bestrahlung unterbrochen wird. Fluoreszenzerscheinungen beruhen auf Elektronenübergängen von angeregten Singulettzuständen in den Singulettgrundzustand“. [23]

Die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe weisen nach einer Anregung im UV/VIS Bereich eine intensive Fluoreszenzerscheinung auf. Mit zunehmender Konjugation der Kohlenwasserstoffe nimmt in den meisten Fällen auch die Fluoreszenzintensität zu. Dies ist zum Beispiel in der Reihe Benzol-Naphthalin-Anthracen-Tetracen zu beobachten. Weiters kommt es auch zu einer bathochromen Verschiebung des Fluoreszenzspektrums (Verschiebung des Fluoreszenzspektrums in den längerwelligen, energieärmeren Bereich). [24]

Abbildung 5.1 zeigt den Energiefluss eines photolumineszierenden Systems, dessen Moleküle mittels Absorption von elektromagnetischer Strahlung (z.B.  $\lambda_1$ ) in den angeregten Energiezustand (z.B. der Singulettzustand  $S_1$ ) angehoben werden und die Möglichkeiten vom angeregten, instabilen Zustand in den energieärmeren, stabilen Grundzustand zurückzukehren.

Der angeregte Zustand besteht aus mehreren Schwingungsniveaus. Überschüssige Schwingungsenergie des angeregten Zustandes geht sofort nach der Absorption als so genannte Schwingungsrelaxation verloren. Bei der Schwingungsrelaxation wird Energie durch das Zusammenstoßen einzelner Moleküle strahlungslos abgeführt. Es erfolgt eine Umwandlung von Schwingungsenergie in Wärme. Dies ist auch der Grund, warum nachfolgende Deaktivierungsprozesse immer aus dem niedrigsten Schwingungsniveau eines angeregten instabilen Energiezustandes stattfinden. Bei den weiteren Deaktivierungsprozessen unterscheidet man zwischen Prozessen, bei denen es zur Freisetzung von Photonen oder zu einer strahlungslosen Umwandlung kommt. Eine Freisetzung von Photonen findet bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz statt. Der bevorzugteste Deaktivierungsprozess ist jener, der die Lebensdauer des angeregten instabilen Energiezustandes minimiert.

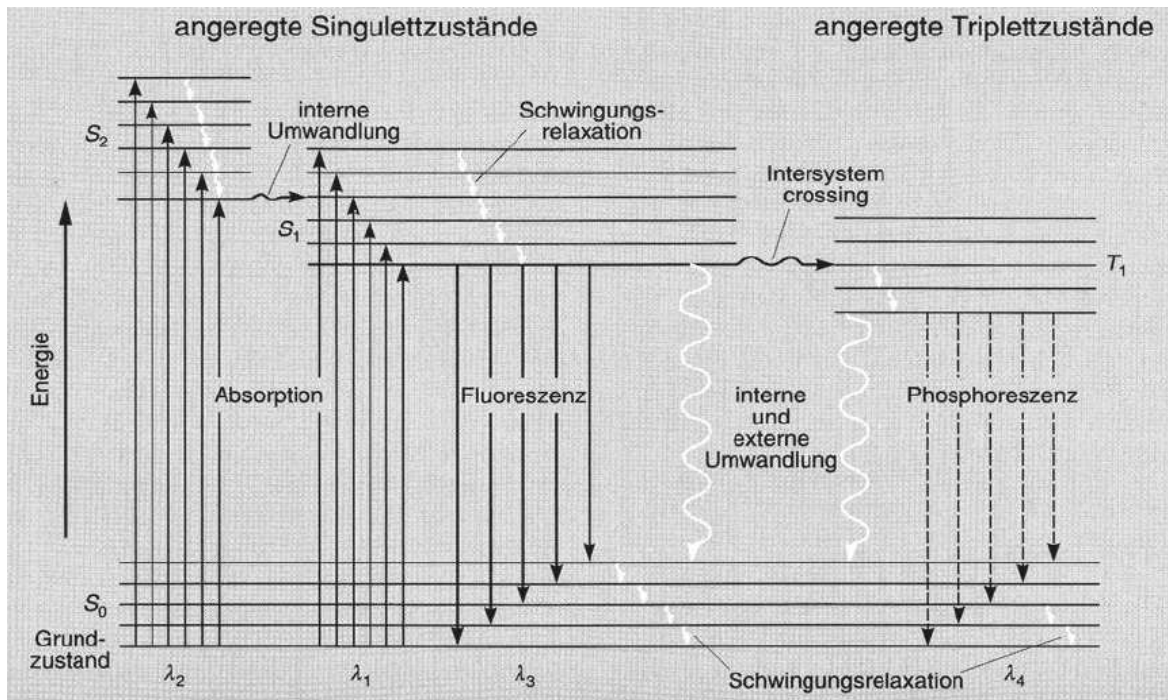


Abbildung 5.1.: Termschema eines photolumineszierenden Systems [37]

Die Phosphoreszenz unterscheidet sich bezüglich der Fluoreszenz im Wesentlichen durch die frühestens nach einer Millisekunde und nach vorhergehender Singulett  $\rightarrow$  Triplett-Umwandlung erfolgende Lichtemission. Auch ist die längerwellige Lichtemission nach der Beendigung der Anregung noch messbar.

Bei den strahlungslosen Umwandlungen unterscheidet man zwischen Internen- und Externen-Umwandlungen. Zu den Internen- Umwandlungen gehören strahlungslose, intramolekulare Prozesse, zu den Externen- Umwandlungen zählen strahlungslose Energieübergänge zwischen angeregten Molekülen und anderen im Messbereich befindlichen Atomen und Molekülen.

### 5.3. Einflüsse auf die Fluoreszenzintensität vgl.[23]

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, besteht bei hinreichender Verdünnung ein linearer Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität, der zu analysierenden Probe und der Intensität der Anregungsstrahlung. Neben den apparativen Einflüssen hängt die Höhe der Fluoreszenzintensität von folgenden Punkten ab:

- Dem Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$  des Fluorophors (der für die Fluoreszenz verantwortliche Molekülteil) bei der Anregungswellenlänge



- Der Intensität des Anregungslichtstrahls  $I_0$ ; mit zunehmender Intensität des Anregungslichtes wird die Fluoreszenz stärker, die Lage einer bestimmten Fluoreszenzbande wird aber nicht beeinflusst.
- Der Fluoreszenzquantenausbeute  $Q$ . Als Quantenausbeute bezeichnet man den Bruchteil der Energie des Anregungslichtes, der in Fluoreszenzlicht umgewandelt wird.

Weiters sind bei der quantitativen Fluoreszenzanalyse noch folgende Einflussfaktoren zu beachten:

- Das verwendete Lösungsmittel muss eine hohe Reinheit aufweisen und photostabil sein. Weiters darf es weder Eigenabsorption noch Eigenfluoreszenz aufweisen.
- Apparative Parameter, wie zum Beispiel die spektralen Eigenschaften der Strahlungsquelle des Spektrometers oder des Detektors.
- Ein linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Konzentration der zu analysierenden Probe existiert nur dann, wenn keine Reabsorption auftritt. Dies wird vermieden, wenn die Wellenlänge der Anregungsstrahlung und die des Fluoreszenzlichtes weit genug auseinanderliegen.

## 6. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel werden die einzelnen durchgeführten Versuche dieser Arbeit beschrieben. Im ersten Teil dieses Kapitels wird kurz der Produktgaserzeuger, sprich der allotherme Wirbelschichtvergaser des Institutes für Wärmetechnik (IWT) beschrieben, sowie die zur Bestimmung des gravimetrischen Teergehalts des Produktgases eingesetzte Teermessmethode.

Im nächsten Teil dieses Kapitels werden der Versuchsaufbau sowie die Durchführung der Versuche zur fluoreszenzspektroskopischen Online-Teeranalyse am Produktgas des allothermen Wirbelschichtvergasers beschrieben. Hierzu wurde der aus einer vorangegangenen Diplomarbeit [21] entstandene Messaufbau am Produktgasstrom des allothermen Wirbelschichtvergasers angebaut.

Im letzten Teil dieses Kapitels wird der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung zur fluoreszenzspektroskopischen Auswertung des Tar-Protocol beschrieben.

### 6.1. Wirbelschichtvergaser des IWT [28]

Bei diesem Vergaser handelt es sich um einen allothermen, druckaufgeladenen Wirbelschichtvergaser mit einer Brennstoffleistung von bis zu 5 kW. Der Betriebsbereich reicht von 0 bis 3 bar Überdruck und einer Temperatur bis zu 850°C. Als Vergasungsmittel können sowohl Wasserdampf als auch Luft eingesetzt werden. Gleichzeitig dient das eingesetzte Vergasungsmittel auch als Fluidisierungsmedium für die stationäre Wirbelschicht. Als Brennstoff werden nach ÖNORM 7135 genormte Holzpellets verwendet.

Abbildung 6.1 zeigt ein vereinfachtes Anlagenfließbild des allothermen Wirbelschichtvergasers. Wie in dieser Abbildung ersichtlich, besteht die Heißgasreinigung aus zwei Schritten. Koks- und Aschepartikeln werden am nachgeschalteten Zyklon abgeschieden, feine Partikeln werden mittels einer Sintermetallkerze aus dem Produktgas entfernt. Am Ende der Heißgasreinigung wird das Produktgas mittels eines Druckregelventils auf Umgebungsdruck entspannt.

Ein geringer Teil des Produktgasstroms wird über eine 250°C heiße Schlauchleitung und über zwei Waschflaschen (1. Wasser, 2. Isopropanol) dem Gasanalysator zugeführt. Im Gasanalysator werden

die Wasserstoff-, Kohlenmonoxid-, Methan-, Kohlendioxid-, Schwefelwasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffanteile bestimmt. Der Großteil des erzeugten Produktgases wird auf eine Fackel geleitet und dort verbrannt. Sämtliche, dem Reaktor nachgelagerten Anlagenteile, werden durch Begleitheizungen auf einer Temperatur von 350°C gehalten, um ein Auskondensieren von Teeren aus dem Produktgas zu vermeiden.

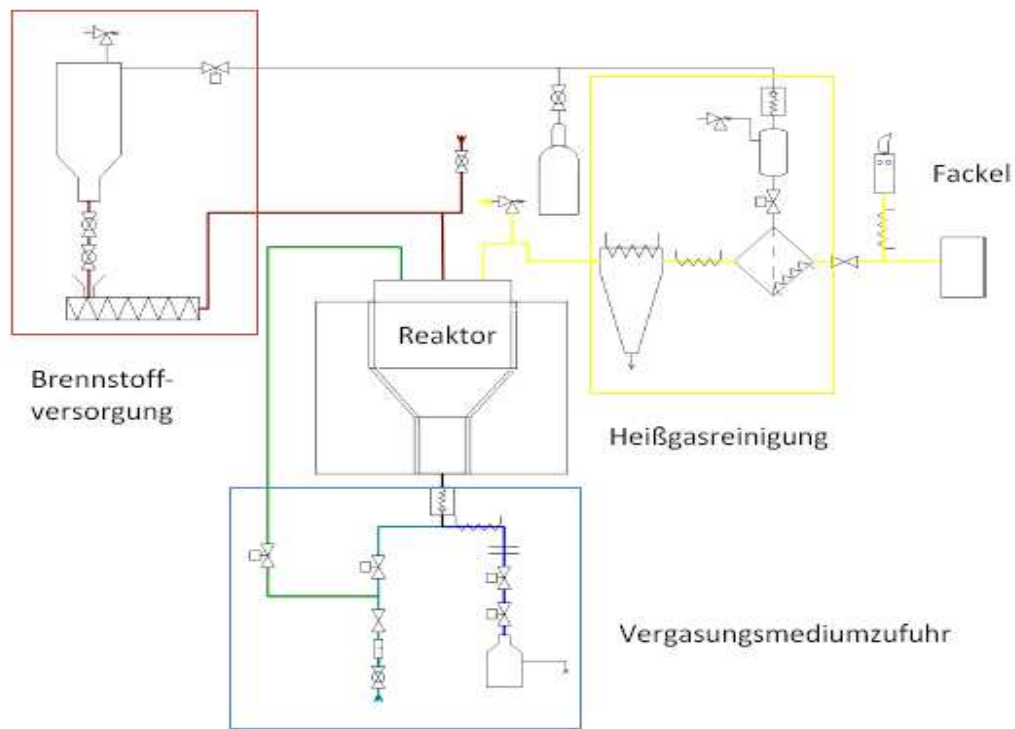


Abbildung 6.1.: Vereinfachtes Anlagenfließbild des allothermen Wirbelschichtvergasers [28]

Der allotherme Wirbelschichtvergaser lieferte im Zuge der durchgeführten Teermessversuche ein Produktgas mit einem Teergehalt zwischen 3 bis 20g/m<sup>3</sup><sub>n</sub>. Diese Teergehalte im Produktgas entstanden bei folgenden Anlagenparametern:

Brennstoffwärmeleistung:	1,5 bis 2 kW
Reaktortemperatur:	660°C bis 800°C
Überdruck im Vergaser:	1 bis 2 bar
Dampfzahl $\sigma$ :	2 bis 5

Durch das Variieren der einzelnen Prozessparameter konnte der Teergehalt des Produktgases sehr stark beeinflusst werden. So zeigte sich, dass einer der wichtigsten Einflussgrößen auf den Teergehalt, die Vergasertemperatur darstellt. Bei hohen Temperaturen im Reaktor nimmt der Teergehalt stark ab, bei Temperaturen unterhalb von 700°C hingegen kommt es zu einem starken Anstieg.

## 6.2. Angewendetes Referenz-Teermessverfahren

Für die Teermessung an dem allothermen Wirbelschichtvergaser wurde ein modifiziertes Tar-Protocol nach CEN/TS 15439 durchgeführt. Hierbei wurde auf eine isokinetische Probeentnahmesonde und einen beheizten Partikelfilter verzichtet. Dies ist bei einem druckaufgeladenen Vergaser zulässig, wenn nur eine gravimetrische Teermessung durchgeführt wird und die Probeentnahmestellentemperatur über 350°C beträgt. Das zu beprobende Produktgas wird nach dem Druckregelventil abgezogen und über eine beheizte Schlauchleitung gelangt das Produktgas zu den Waschflaschen. Abbildung 6.2 zeigt die am Institut verwendete Teermessanordnung nach CEN/TS 15439.

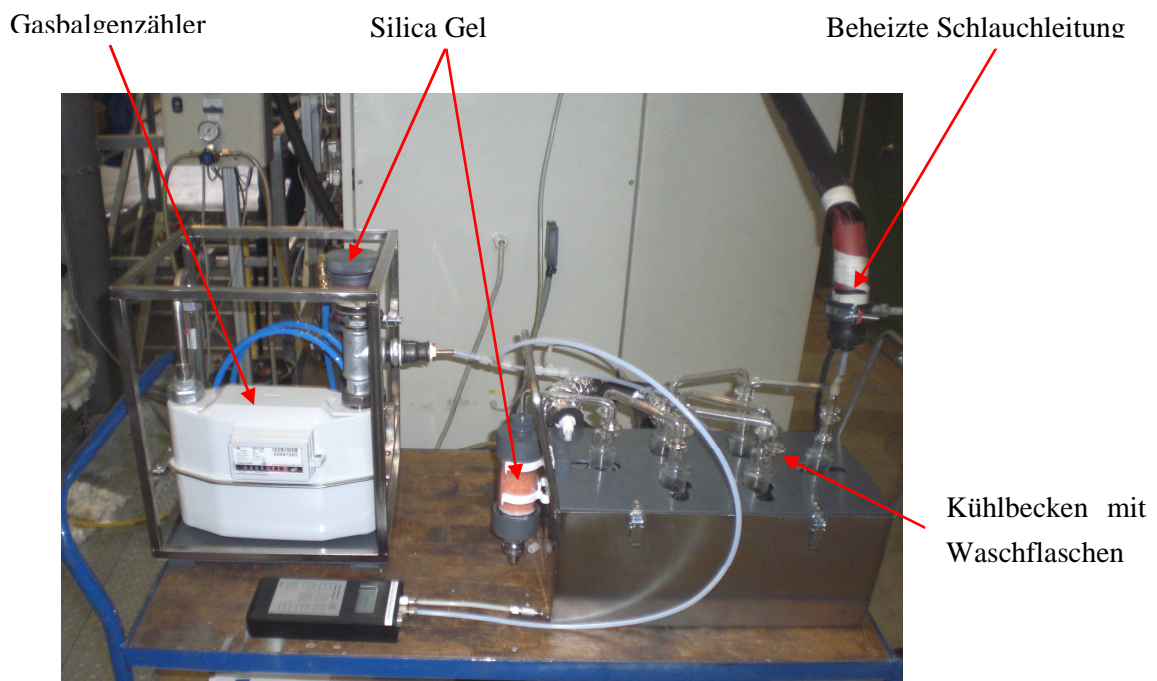


Abbildung 6.2.: Teermessung nach CEN/TS 15439

Für die anschließende gravimetrische Analyse im Labor wurde so vorgegangen, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Die aus dieser Messanordnung entstandenen Teerlösungen (Tar-Protocol Lösung), wurden im Zuge dieser Arbeit fluoreszenzspektroskopisch im Hinblick auf ihren Teergehalt bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen untersucht (siehe 6.4).

## 6.3. Versuchsaufbau für die fluoreszenzspektroskopische Online-Teeranalyse am Produktgas

### 6.3.1. Versuchsaufbau

Bei diesem Versuchsaufbau wird das zu analysierende Produktgas aus dem allothermen Wirbelschichtvergaser nach dem Druckregelventil abgezogen. Über eine auf 350°C begleitbeheizte, 4m lange Edelstahlrohrleitung gelangt das zu untersuchende Produktgas zum Messaufbau. Um einen konstanten Volumenstrom durch die Messzelle zu garantieren, wurde der Volumenstrom mittels einer Pumpe und vorgeschaltetem Nadelventil und Rotameter konstant gehalten. Als Pumpe wurde eine Membranpumpe verwendet. Da dieser Pumpentyp eigentlich nicht für den Einsatz von teerbeladenen Gasen geeignet ist, musste über vier Waschflaschen (1. Wasser, 2., 3. u. 4. auf -8°C gekühltes Isopropanol, 5. leer) und einen Microglasfaserfilter sichergestellt werden, dass keine Teere in die Pumpe gelangen und dort auskondensieren. Mit dieser Anordnung ist es möglich, auch über längere Zeit, konstante Produktgasvolumenströme von 200 bis 2000 ml/min durch die Messzelle sicherzustellen. Abbildung 6.3 zeigt ein vereinfachtes Fließbild dieser Messanordnung.

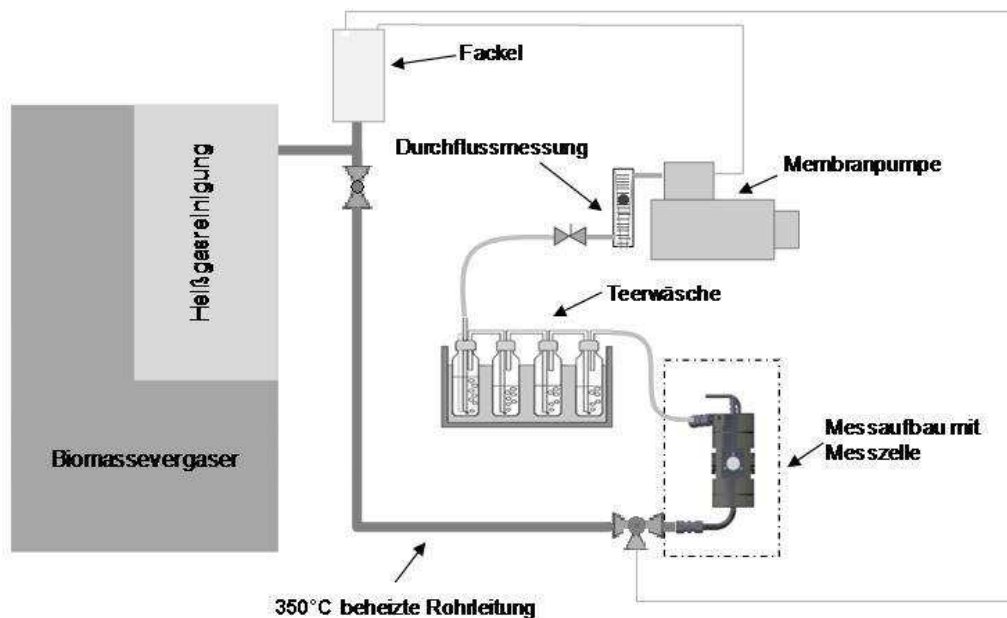
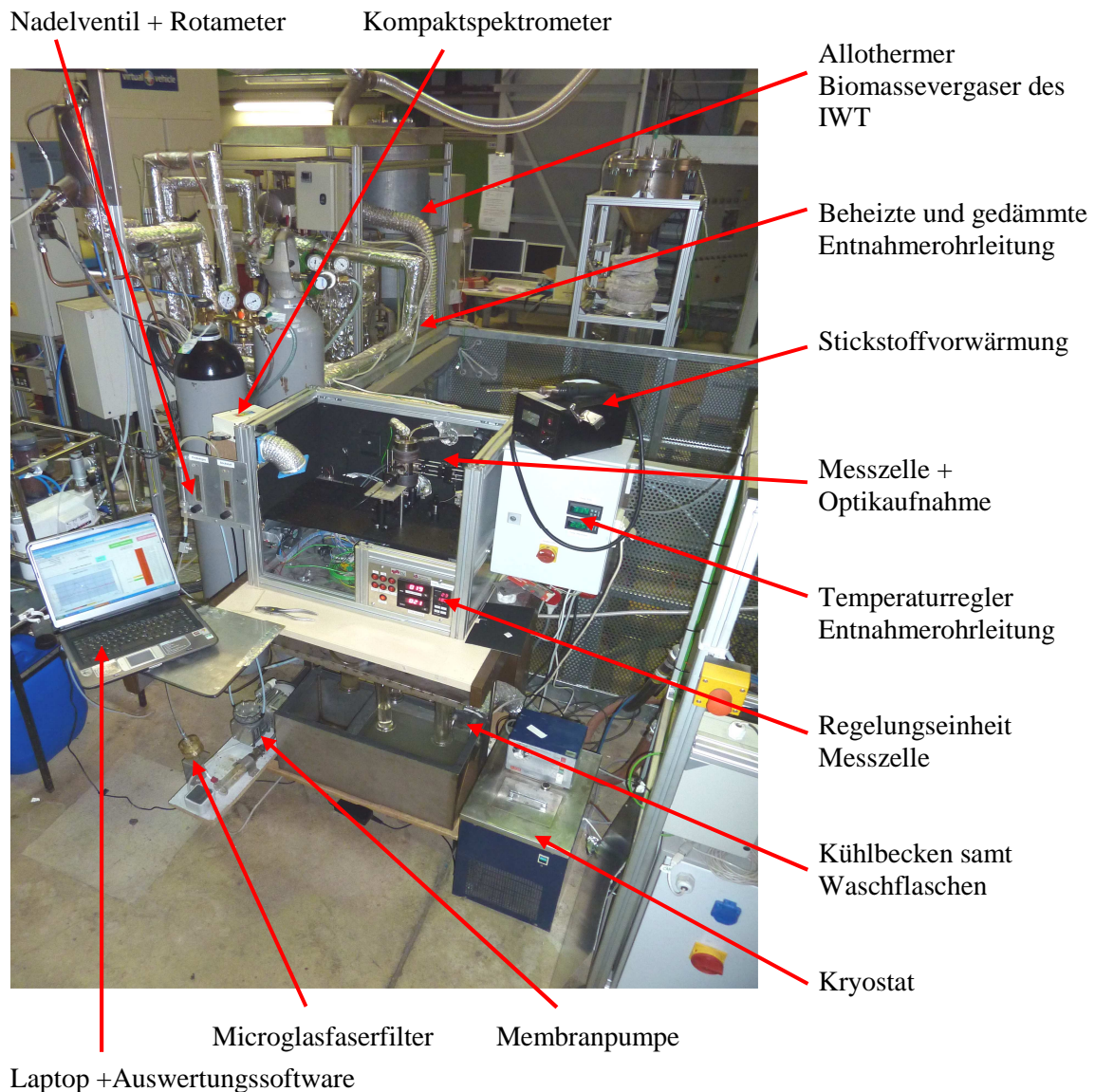


Abbildung 6.3.: Vereinfachtes Fließbild der Online-Teermessung [38]

Nach der Membranpumpe strömt das Produktgas auf die Fackel und wird dort verbrannt. Durch den 3-Wegeklapphahn vor dem Messaufbau ist es möglich, die Entnahmerohrleitung mit Stickstoff zu spülen und die Messzelle und nachgeschaltete Komponenten zu umgehen.



**Abbildung 6.4.: Versuchsaufbau der Online-Teeranalyse am Produktgas**

Abbildung 6.4 zeigt den Versuchsaufbau zur Online-Teeranalyse am allothermen Wirbelschichtvergaser des IWT in der Versuchshalle.

### **Aufbau der Messzelle [21]**

Die Messzelle, die für die Untersuchungen des Teergehaltes direkt im Produktgasstrom verwendet wird, besteht aus Edelstahl (1.4571) und hat vier um 90° versetzte optische Zugänge. Die Fenster sind aus UV fused silica Material mit einer Oberflächenqualität von einer Scratch-Dig Number 20-10 und haben einen Durchmesser von einem Zoll.

Die Messzelle ist mit dem Optikaufnahmesystem von Thorlab (30mm Cage-System) kompatibel und ermöglicht so eine einfache und schnelle Montage sowie Justierung der einzelnen Optikkomponenten.



Um ein Auskondensieren von Teer aus dem Produktgas in der Messzelle zu vermeiden, wird diese auf 350°C beheizt. Das gleichmäßige Beheizen wird durch den Einsatz von zwei Heizmanschetten mit je einer Leistung von 480W erreicht. Zur Überwachung der Temperatur in der Messzelle wird ein 1 mm Thermoelement Typ K in der Mitte der Messzelle, oberhalb der Fenster eingesetzt. Die Temperatur zum Regeln der Heizmanschetten wird durch ein direkt unter der unteren Heizmanschette angebrachtes, 0,25 mm Thermoelement Typ K, gemessen.

Auf eine Spülung der Fenster mit 350°C heißem Stickstoff aus der modifizierten SMD-Lötstation kann während des Messvorganges verzichtet werden, da durch die Beheizung der Messzelle und der Entnahmerohrleitung, keine merkliche Teerkondensation an den Fenstern auftrat.

Abbildung 6.5 zeigt die Messzelle mit Anregungsstrahlungsquelle und verwendeter Optik, in Abbildung 6.6 sind die einzelnen Messzellenkomponenten in einer 3D Schnittansicht dargestellt.

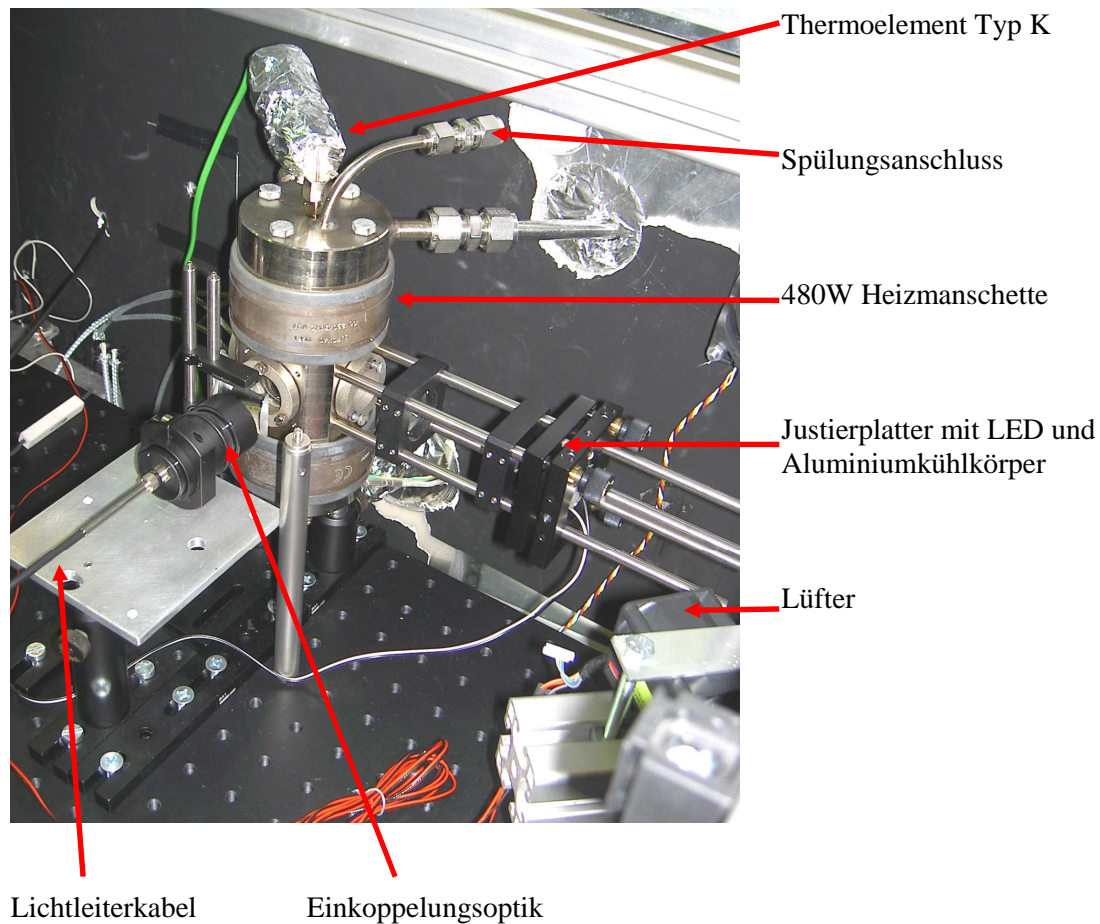


Abbildung 6.5.: Messzelle mit Optikaufnahme

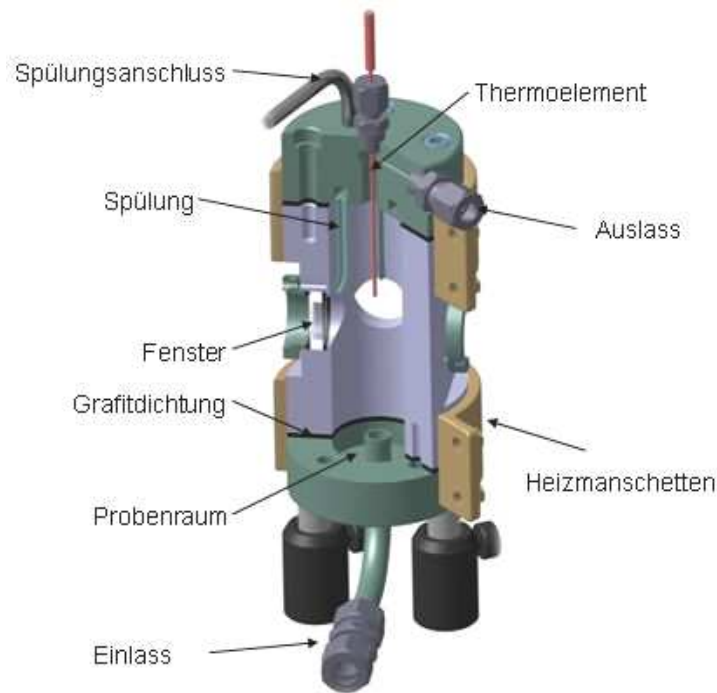


Abbildung 6.6.: 3D Schnittdarstellung der Messzelle[21]

### Aufbau der Optik

Der optische Aufbau für die Online-Teeranalyse ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Als Anregungsstrahlungsquelle dient ein High Power LED mit einer Wellenlänge von 365 nm und einer Leistung von 25 mW. Wie sich in [21] zeigte, stellen LED im UV nahen Bereich eine recht gut geeignete Möglichkeit dar, Fluoreszenz am Produktgas anzuregen.

Die verwendete High Power LED ist in einer neigungsjustierbaren Aufnahme von Thorlabs montiert, um eine konzentrische Strahlungsabgabe zu ermöglichen. Aufgrund des großen Abstrahlwinkels dieser LED (140°), wird eine asphärische Linse direkt vor dem Emitter gesetzt, um die Strahlung so gut wie möglich zu bündeln. Der Abstrahlwinkel der LED kann so auf ca. 5° verkleinert werden. Die hohe Wärmeabgabe der High Power LED wird mittels Aluminiumkühlkörper und einem Lüfter durch Konvektion abgeführt.

Um die erzeugten Fluoreszenzsignale zu erfassen und anschließend auswerten zu können, werden die Signale über eine Optik erfasst (siehe Abbildung 6.5 und Abbildung 6.7) und über eine fiberoptische Faser mit einem Kerndurchmesser von 1000  $\mu\text{m}$  und einer Länge von einem Meter zu einem Kompaktspektrometer geleitet. Das Spektrometer ermöglicht eine spektrale Analyse des Fluoreszenzsignals hinsichtlich der Wellenlänge und der Intensität des Signals. Zur Verfügung steht das Kompaktspektrometer EPP2000C der Firma StellarNet.

Zur Bestimmung des Fluoreszenzspektrums bei der Messung direkt im Produktgasstrom, wird eine Messzeit von 2000 ms angewandt.



Technische Daten des verwendeten Spektrometers: [21]

- StellarNet EPP2000C UV-VIS Spektrometer
- Detektionsbereich von 190-850 nm
- Dynamischer Bereich von 2000:1
- 2048 Pixel Zeilen-CCD mit 14x200  $\mu\text{m}$  Pixelgröße
- Anschluss für Faseroptikfaser, Eintrittsspalt 100  $\mu\text{m}$
- Messzeit von 1ms bis 65 ms
- 5 V Spannungsversorgung
- Datentransfer über USB zum PC, spektrale Auswertung über eigene Software (siehe 6.5)

Wie sich im Zuge von durchgeführten Versuchen zeigte konnte auf einen Farbfilter (z.B. OG 380 nm) zwischen der Plan-Konvexen Zylinderlinse und Bi-Konvexen Linse verzichtet werden. Auftretendes Streulicht durch die Anregungslichtquelle ließen sich bei dieser Anordnung durch eine schwarze Kartonblende im  $45^\circ$  Winkel zwischen Anregungslichtquelle und Fluoreszenzsignaleinkoppelungsoptik weitestgehend vermeiden.

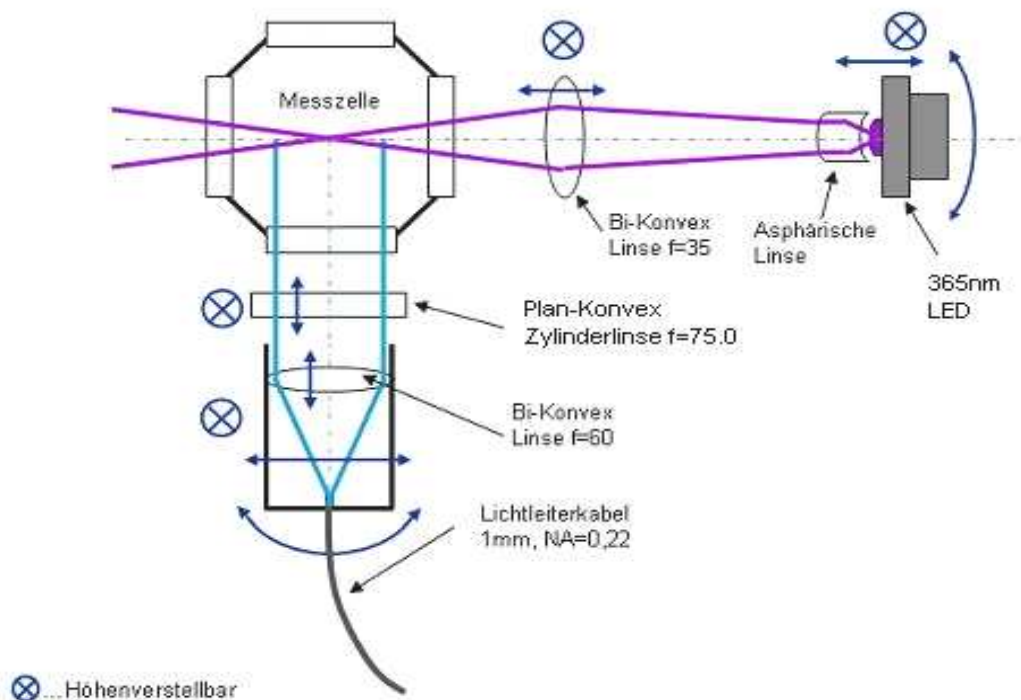


Abbildung 6.7.: Schema des optischen Aufbaus bei der Online-Teeranalyse [21]

### **6.3.2. Versuchsdurchführung Realgasversuch**

Im Zuge von Vorversuchen hat sich herausgestellt, dass es bei gleichzeitiger Durchführung des Tar-Protocols und der Online-Teeranalyse zu einer negativen Beeinflussung des Produktgasvolumenstroms beider Messanordnungen kommt. Um die beiden Messungen nicht gegenseitig zu beeinflussen, wurde die Online-Teeranalyse vor bzw. nach dem Tar-Protocol durchgeführt.

Vom allothermen Wirbelschichtvergaser wird ein Produktgasvolumenstrom von ca. 14 l/min (bezogen auf den Normzustand) erzeugt, was eigentlich für die Durchführung beider Messverfahren ausreichend wäre. Der Grund für die gegenseitige Beeinflussung liegt wahrscheinlich in der Anordnung der Entnahmestellen.

Um aussagekräftige und vergleichbare Messergebnisse zu erzielen, ist bei diesem Versuchsaufbau das genaue Einhalten des Versuchsablaufes erforderlich. Dieser verläuft in den nachfolgend angeführten Schritten:

#### **Aufheizen der Messzelle und Entnahmerohrleitung**

Vorbereitend müssen die Messzelle und die Entnahmerohrleitung auf 350°C erhitzt werden. Bei der Messzelle ist zu beachten, dass diese schrittweise aufgeheizt werden soll, um ein etwaiges Beschädigen der Fenster durch unterschiedliche Wärmeausdehnungen zu verhindern.

#### **„Dunkelmessung“ Spektrometer**

Nach jeder Inbetriebnahme ist es wichtig, im 10-Sekunden-Intervall eine 60-minütige Dunkelmessung mit dem Spektrometer durchzuführen, um die starke Temperaturdrift, welche das Spektrometer gerade am Beginn der Inbetriebnahme aufweist, zu umgehen (siehe Anhang).

#### **Vorgehensweise beim Öffnen des Kugelhahns**

Nach Erreichung der Aufheiztemperaturen der Messzelle und der Entnahmerohrleitung, durchströmt der konstante Produktgasvolumenstrom die Messanordnung. Folgende Vorgehensweise ist dabei notwendig: bevor der Kugelhahn am Beginn der Entnahmerohrleitung geöffnet wird, muss sichergestellt werden, dass das 3-Wege-Ventil vor dem Messaufbau geöffnet ist. Dadurch wird gewährleistet, dass etwaig anfallendes Kondensat aus Messpausen in der Entnahmerohrleitung vor dem Messaufbau abfließen kann und nicht in die Messzelle gelangt. Nach dem Öffnen des Kugelhahns kann das 3-Wege-Ventil geschlossen werden und das Gas strömt in die Messzelle. An dieser Stelle wird die Pumpe eingeschaltet und durch ein Nadelventil und das Rotameter wird ein konstantes Durchströmen des Produktgasstromes durch die Messzelle ermöglicht.

### **Erstellung des Dunkelspektrums und Start der Messung**

Nach Überprüfung des konstanten Volumenstroms durch die Messzelle und der Teerwäsche wird der Deckel des Messaufbaus geschlossen. Nun erfolgt die Erstellung des Dunkelspektrums. Hierfür wird der Button „Dark-Spectrum“ in der Auswertungssoftware betätigt. Als nächsten Schritt folgt das Einschalten der LED. Bevor die Messung gestartet werden kann, wird die Messzeit und das Messintervall vorgegeben.

### **Messwertausgabe**

Die genaue Beschreibung der Messwertausgabe erfolgt im Abschnitt 6.5.

### **Beenden der Messung**

Nach Ablauf der eingegebenen Messzeit können die Messdaten gespeichert werden. Somit ist die Messung beendet. Für weitere Messungen ist es ausreichend, ein neues Dunkelspektrum zu erstellen und die neue Messung zu starten.

### **Spülen der Messzelle**

Am Ende der durchgeführten Messversuche wird in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen, wie sie im Teilabschnitt „Vorgehensweise beim Öffnen des Kugelhahns“ beschreiben ist. Findet keine Durchströmung der Messzelle mit Produktgas mehr statt, kann die Messzelle mit 350°C heißem Stickstoff aus der Stickstoffvorwärmung gespült werden. Dabei wird wie folgt vorgegangen: Aufdrehen der Stickstoffflasche, Einstellen des Durchflusses am Rotameter, Einschalten der Lötstation und Anschließen des LötKolbens an der dafür vorgesehenen Spüleleitung an der Messzelle.

### **Spülen der Entnahmerohrleitung**

Der letzte Schritt des Versuchablaufs ist die Spülung der Entnahmerohrleitung mittels Stickstoff.

## 6.4. Versuchsaufbau für die fluoreszenzspektroskopische Auswertung des Tar-Protocols

### 6.4.1. Versuchsaufbau

Mit diesem Versuchsaufbau wird, wie bereits in 6.2 erwähnt, die bei der Durchführung des Tar-Protocols nach CEN/TS 15439 entstehende teerhaltige Isopropanollösung („Tar-Protocol“ Lösung) fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Hierzu wurde ein Messaufbau konstruiert und gebaut, der es ermöglicht, bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, das entstehende Fluoreszenzsignal hinsichtlich Fluoreszenzintensität mittels eines Spektrometers oder Photodetektors auszuwerten. Mit diesem Aufbau und der fluoreszenzspektroskopischen Analyse soll eine schnelle Auswertung des Tar-Protocols möglich sein, ohne die Lösung eindampfen zu müssen und die verbleibenden Teere zu wiegen.

Der Küvettenhalter wurde aus Aluminium gefertigt und mit einer 1“ Aufnahme (SM1) von Thorlabs versehen. Dies ermöglicht einen problemlosen Anbau des Photodetektors, die Aufnahme des Lichtleiterkabels sowie den Einsatz von Farbfiltern.

Als Anregungsstrahlungsquellen werden eine UV-LED, mit einer Wellenlänge von 265 nm und einer Leistung von 0,4 mW, und eine LED im UV - nahen Bereich, mit einer Wellenlänge von 395 nm und einer Leistung von 3 mW, verwendet. Die UV-LED wurde mit einer Aufnahme von Thorlabs am Messaufbau angebracht und ist in der Höhe und Neigung verstellbar. Bei der 395 nm LED ergab sich aufgrund ihrer Abmessungen die Möglichkeit, sie direkt in der Bohrung des Küvettenhalters einzusetzen.

Als Messküvetten dienen halbmikro Einmal-UV-Küvetten mit einer Abmessung von 12,5 x 12,5 x 45 mm und einem Durchlässigkeitsbereich von 220 nm bis 900 nm. Das Füllvolumen beträgt min. 1,5 ml und max. 3 ml Probelösung und weist eine Standard-Schichtdicke von 2,5 mm auf.

Um das Streusignal in der Anregungswellenlänge, welches teilweise an der Messküvette und den Innenflächen des Messküvettenhalters reflektiert wird, abzuschwächen bzw. ganz herauszufiltern, werden geeignete Farbfilter vor dem Lichtleiterkabel und dem Photodetektor positioniert. Die einzelnen Anordnungen der Bauteile sind in Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 ersichtlich.

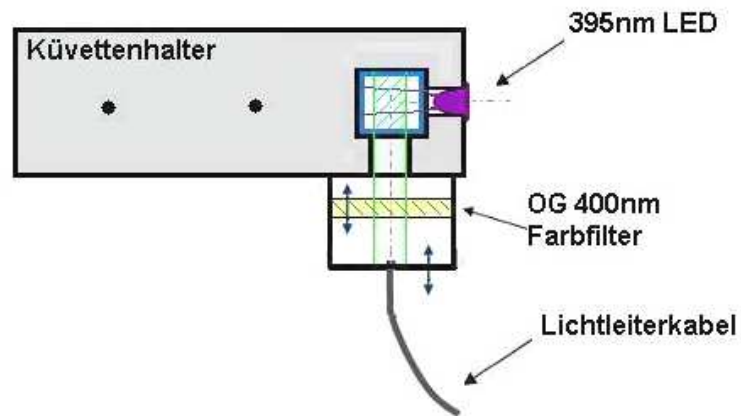


Abbildung 6.8.: Schema des optischen Aufbaus bei Auswertung mittels Spektrometer

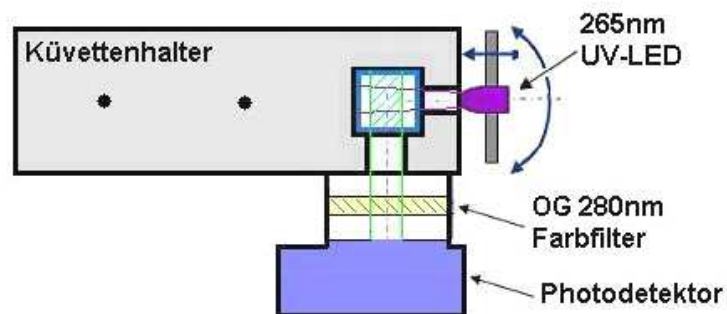


Abbildung 6.9.: Schema des optischen Aufbaus bei der Auswertung mittels Photodetektor

Auf eine Einkoppelungsoptik wie beim Versuchsaufbau für die Online-Teeranalyse am Produktgas für das Lichtleiterkabel und den Photodetektor konnte bei dieser Anordnung verzichtet werden. In den durchgeführten Vorversuchen konnte nämlich gezeigt werden, dass es ausreichend ist, das Lichtleiterkabel und den Photodetektor nahe an der Messküvette zu positionieren.

Folgende Abbildungen zeigen den Messaufbau einmal mit der 395 nm LED und dem Lichtleiterkabel für die Auswertung mittels Spektrometer (Abbildung 6.10) und einmal mit 265 nm UV-LED und dem Photodetektor (Abbildung 6.11).

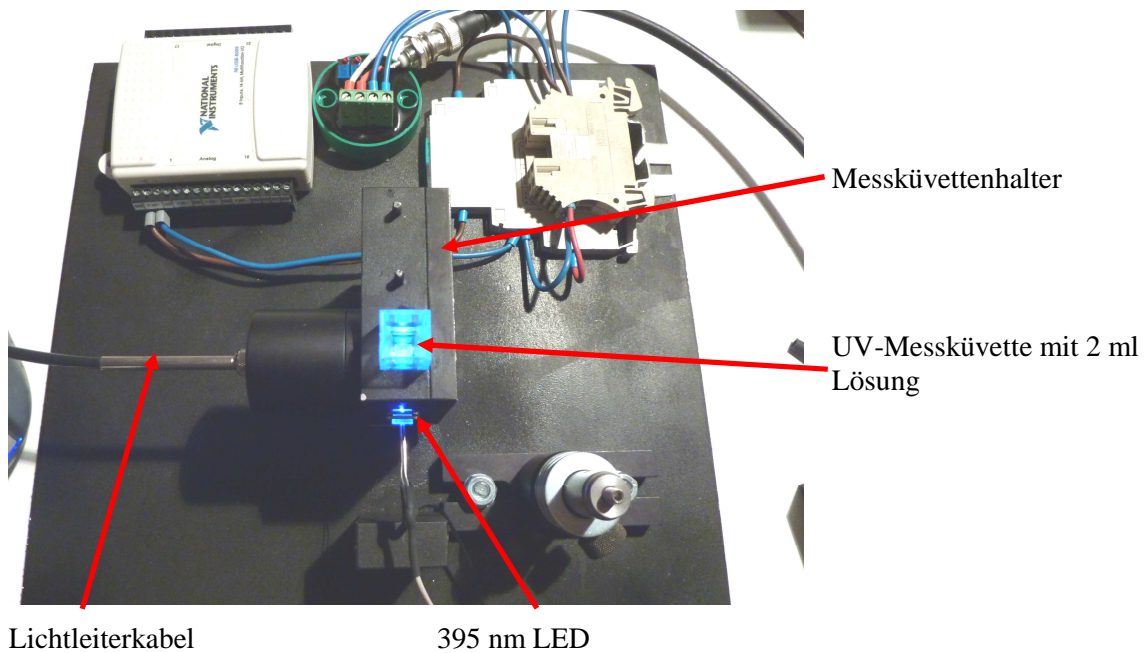


Abbildung 6.10.: Messaufbau mit 395 nm Lichtquelle und Spektrometer

Die zusätzlich zum Photodetektor angebrachte Verstärkerschaltung, bestehend aus einem Mehrbereichswandler (24 V AC/DC) und einem analogen Messumformer (Ausgangssignal von 4 bis 20 mA), hat die Aufgabe das Spannungssignal des Photodetektors zu verstärken. Dadurch wird auch bei geringen Fluoreszenzintensitäten ein brauchbares Spannungssignal zwischen 1 bis 10 V erzeugt.

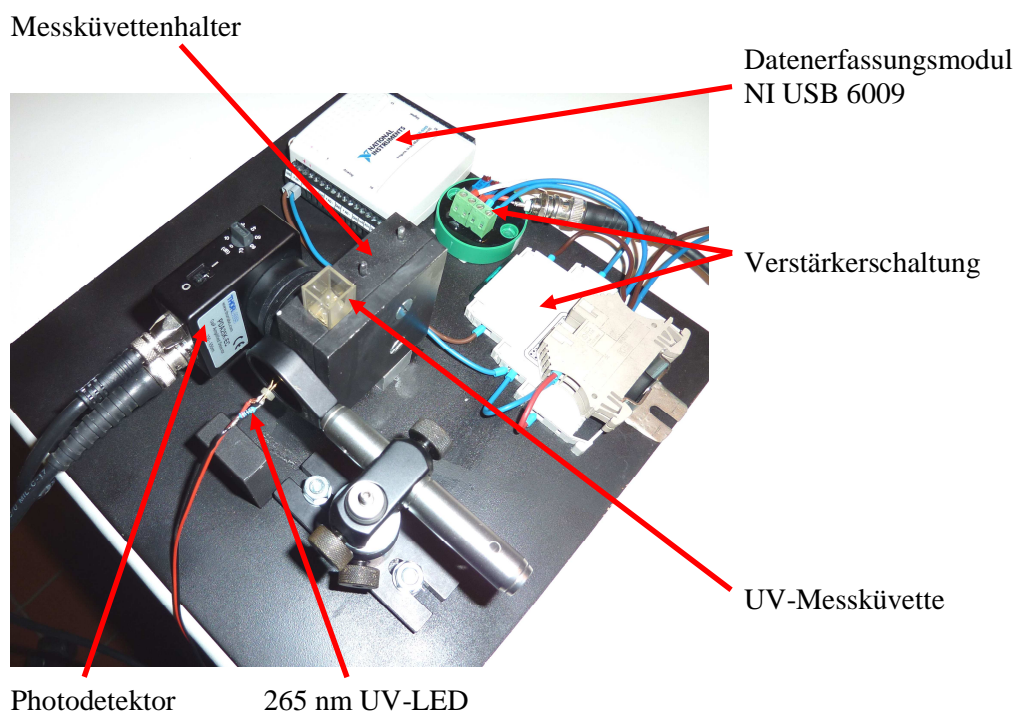
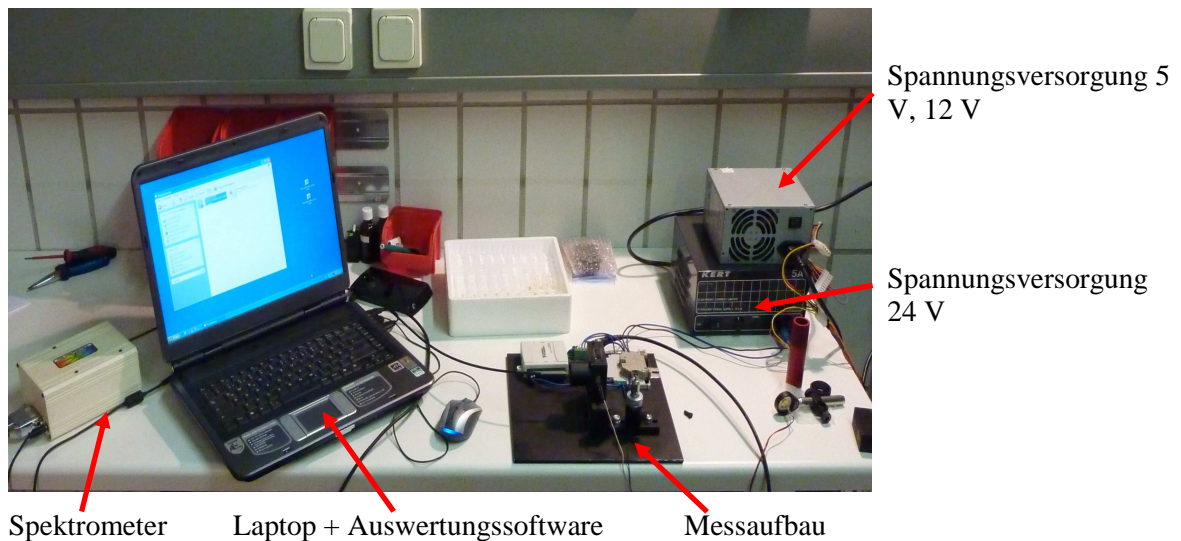


Abbildung 6.11.: Messaufbau mit 265 nm Lichtquelle und Photodetektor

Als Spannungsversorgung für die Strahlungsquellen diene bei diesem Versuchsaufbau ein PC-Netzteil, welches eine Spannung von 5 V und 12 V liefert. Für die zusätzliche Verstärkerschaltung wurde noch ein 24 V Netzteil eingesetzt (siehe Abbildung 6.12).



**Abbildung 6.12.: Versuchsaufbau für die fluoreszenzspektroskopische Auswertung des Tar-Protocols**

Um die erzeugten Fluoreszenzsignale zu erfassen und anschließend auswerten zu können, wurde das im vorhergehenden Abschnitt 6.3 beschriebene Spektrometer sowie ein Photodetektor der Firma Thorlabs eingesetzt. Dieser Photodetektor besteht im Wesentlichen aus einer PIN Photodiode (positiv intrinsic negative) und einem Transimpedanzverstärker, die in einem kompakten Modul integriert sind. [34]

Der Transimpedanzverstärker ist ein Strom-Spannungs-Wandler der den, durch Lichteinfall auf die Photodiode entstehenden kleinen Photostrom, in ein Spannungssignal umwandelt [35]. Als Ausgangssignal wird eine Spannung zwischen 0 bis 10 V ausgegeben. Ein weiterer Vorteil dieser Module besteht darin, dass sie mit anderen Optikkomponenten wie Linsen, Filter und optischen Aufnahmen des Herstellers kompatibel sind. Dies ermöglicht einen leichten Anbau dieses Moduls, sowie einen Umbau der einzelnen Optikanordnungen.

Technische Daten des verwendeten Photodetektors: [34]

- Thorlabs High-Speed Photodetektor PDA25K-EC
- p- und n-dotierter Halbleiter aus Galliumphosphat (GaP)
- Detektionsbereich von 150 nm bis 550 nm
- Ansprechzeit < 1 ns
- Unterschiedliche Verstärkung, bis 70 dB in 10 dB Schritten
- Ansprechvermögen des Photodetektors, siehe Abbildung 6.13
- Ausgang, positive Spannung von 0 V bis 5 V
- 12 V Spannungsversorgung



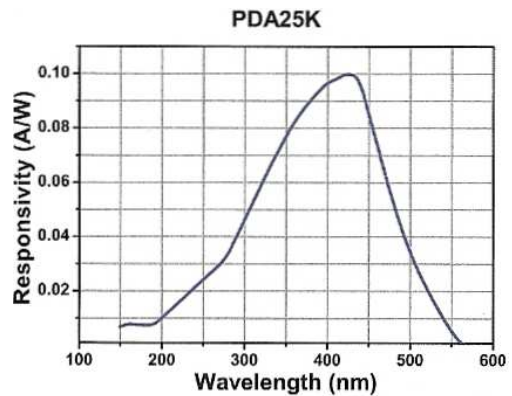


Abbildung 6.13.: Photodetektor der Firma Thorlabs [34]

Um die ausgegebene Spannung des Detektors bei einfallender Lichtwellenlänge abschätzen zu können, wird von Thorlabs folgende Formel angegeben:

$$\text{Output [V/W]} = \text{transimpedance gain [V/A]} \times R(\lambda) \text{ [A/W]} \quad (6.1)$$

Das Ausgangssignal in [V/W] setzt sich aus dem wellenlängenabhängigen Ansprechvermögen des Photodetektors, siehe Abbildung 6.13, und der Transimpedanzverstärkung in [V/A] zusammen. [34]

Zum Einlesen des Spannungssignals dient das Datenerfassungsmodul von National Instruments NI USB 6009 mit 14 Bit und 48 kS/s.

#### 6.4.2. Versuchsdurchführung Tar-Protocol Auswertung

Nachdem die Teerprobe mit dem nass-chemischen Teermessverfahren gezogen wurde, werden ca. 100 ml dieser Probelösung entnommen und stellen somit die Grundlage für die fluoreszenzspektroskopische Auswertung des Tar-Protocols dar. Um eine Veränderung der Probe zu vermeiden, ist zu beachten, dass sie gekühlt gelagert werden muss, falls sie nicht gleich ausgewertet wird. Um aussagekräftige und vergleichbare Messergebnisse zu erhalten, wurden bei diesem Versuchsaufbau folgende Schritte durchgeführt:

##### Verdünnen der Tar-Protocol Lösung

Im Kapitel 5 wurde bereits darauf eingegangen, dass eine Linearität der Fluoreszenzintensität zur Teerkonzentration nur bei geringen Stoffmengenkonzentrationen gegeben ist. Um sicherzustellen, immer in diesem linearen Bereich zu liegen, ist es erforderlich, die dem Tar-Protocol entnommene Lösung mit Isopropanol zu verdünnen. Die Stärke dieser Verdünnung richtet sich nach der vermuteten Größenordnung des Teergehalts. Richtwerte dazu sind in der Tabelle 6.1 zu finden.



Das Verdünnungsverhältnis kann direkt in der Auswertungssoftware eingegeben werden und wird somit automatisch für die Berechnung des Gesamtteergehaltes berücksichtigt.

Um Punkte für die Erstellung einer Referenzgeraden für die Auswertung zu erhalten, wurde eine Teerprobe mit bekannter Teerkonzentration in mehreren Abstufungen verdünnt. Auf die erhaltenen Ergebnisse wird in Kapitel 7.4 näher eingegangen.

<b>Verdünnung bei erwartetem Teergehalt</b>		
<b>Teergehalt</b>	<b>(900-1000ml) Tar-Protocol Lösung</b>	<b>Verdünnung</b>
<b>10-30 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup></b>	<b>0,3-2 g/ml</b>	<b>5</b>
<b>5-10 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup></b>	<b>0,3-0,6 g/ml</b>	<b>2</b>
<b>0-5 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup></b>	<b>0,05-0,3 g/ml</b>	<b>0</b>

**Tabelle 6.1.: Verdünnung der Tar-Protocol Lösung bei 395 nm Anregung**

Diese Tabelle 6.1 eignet sich nicht für den Einsatz bei der Anregung mit der 265 nm UV-LED. Der Grund dafür liegt darin, dass der lineare Bereich bei dieser Strahlungsquelle erst bei sehr geringen Konzentrationen (< 0,01g/ml) gegeben ist. Tabelle 6.2 zeigt Richtwerte für die Verdünnung bei einer Anregung mit der UV-LED.

<b>Verdünnung bei erwartetem Teergehalt</b>		
<b>Teergehalt</b>	<b>(900-1000ml) Tar-Protocol Lösung</b>	<b>Verdünnung</b>
<b>10-30 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup></b>	<b>0,3-2 g/ml</b>	<b>50</b>
<b>5-10 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup></b>	<b>0,3-0,6 g/ml</b>	<b>20</b>
<b>0-5 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup></b>	<b>0,05-0,3 g/ml</b>	<b>10</b>

**Tabelle 6.2.: Verdünnung der Tar-Protocol Lösung bei 265 nm Anregung**

### **Befüllen der UV-Messküvette**

Im nächsten Schritt werden die Messküvetten mit einer 2 ml Glaspipette befüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Messküvetten zuerst mit den geringsten Teerkonzentrationsproben befüllt werden. Ebenso muss die Glaspipette nach jedem Befüllungsvorgang mit Isopropanol gespült werden, um den Einfluss von Konzentrationsschwankungen durch Verunreinigungen der vorangegangenen

Messproben so gering wie möglich zu halten. Die Messküvette wird mit der pfeilmarkierten Seite in Richtung Lichtquelle in den Messküvettenhalter eingesetzt.

### **Auswertung**

Wie bereits erwähnt, stehen für die Auswertung zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Entweder die Auswertung mittels Spektrometer oder Photodetektor. Die genaue Beschreibung der Messwertausgabe erfolgt in Abschnitt 6.5.

Bei der Auswertung mit dem Spektrometer sind noch folgende Punkte von Relevanz:

#### **„Dunkelmessung“ mittels Spektrometer**

Eine „Dunkelmessung“ mit dem Spektrometer, wie bei der Online-Teeranalyse beschrieben, kann bei dieser Versuchsdurchführung entfallen. Der Grund liegt darin, dass die Messzeit im Vergleich zur Online-Teermessung sehr kurz ist und der temperaturbedingte Dunkelspektrumabfall des Spektrometers keine großen Abweichungen verursacht.

#### **Erstellung des Dunkelspektrums und Start der Messung**

Als nächster Schritt erfolgt die Erstellung des Dunkelspektrums. Hierfür wird der Button „Dark-Spectrum“ in der Auswertungssoftware betätigt. Danach folgen das Einschalten der LED und das Starten der Messung.

#### **Beenden der Messung**

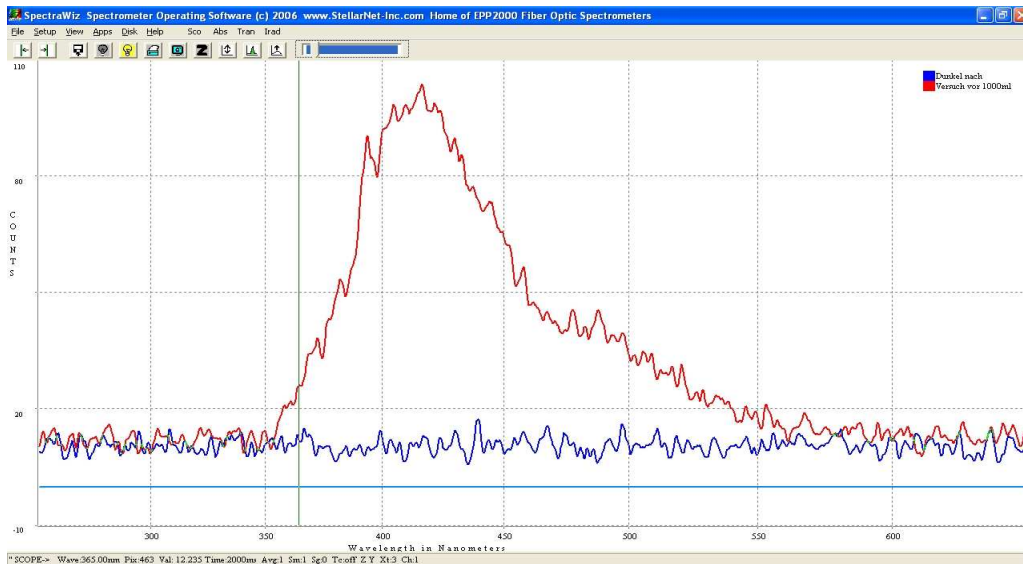
Nach Ablauf der eingegebenen Messzeit mit dem Messintervall können die Messdaten gespeichert werden. Für weitere Messungen ist es ausreichend, eine neue Messküvettenprobe einzusetzen, ein neues Dunkelspektrum zu erstellen und die Messung wieder zu starten.

Bei der Auswertung mit dem Photodetektor reicht es aus, die Probe in der Messküvette mittels Strahlungsquelle anzuregen und das entstehende Fluoreszenzsignal zu detektieren.

## **6.5. Auswertungssoftware**

Zur Auswertung der Fluoreszenzsignale mittels Spektrometer stand das Programm SpectraWiz Spectrometer Operating Software 2006 der Firma StellarNet zu Verfügung. Dieses Softwareprogramm ermöglicht eine spektrale Ausgabe des Fluoreszenzsignals in einem Bereich von 190 nm bis 850 nm. Durch diese spektrale Auswertung war es möglich, grundlegende Untersuchungen am erzeugten Fluoreszenzsignal durchzuführen. Abbildung 6.14 zeigt ein

Fluoreszenzspektrum (rot) in SpectraWiz, das bei einer Anregungswellenlänge des Produktgasstromes von 365 nm (auf Höhe grüner Linie) erzeugt wurde. Die Abbildung zeigt einen Wellenlängenbereich von 250 nm bis 650 nm. Die blaue Linie stellt das Dunkelspektrum dar (es erfolgte keine Anregung des Produktgases).



**Abbildung 6.14.: Fluoreszenzspektrum angezeigt in SpectraWiz**

Um einen aussagekräftigen und vergleichbaren Wert bezüglich der Teerkonzentration des zu analysierenden Produktgases und dessen Fluoreszenzsignals zu erhalten, wurde die Fläche unter dem Fluoreszenzspektrum und dem Dunkelspektrum aufintegriert. Diese Fläche gibt die Intensität des Fluoreszenzsignals wieder. Für die Messungen, direkt im Produktgasstrom bei einer Anregung von 365 nm und bei der Auswertung des Tar-Protocols bei einer Anregung von 395 nm, wurde ein Bereich von 350 nm bis 550 nm gewählt. Bei der Auswertung des Tar-Protocols, bei der Anregung von 265 nm, wurde die Fläche in einem Bereich von 280 nm bis 500 nm aufintegriert.

Hierfür wurde das Programm als SpectraWiz-VBA in Microsoft Excel ausgeführt und durch Makros erweitert. Mit diesem erweiterten Programm ist eine Intervallmessung in einer bestimmten Messzeit möglich. Die einzelnen Intervallergebnisse werden aufsummiert und gemittelt. Der entstehende Mittelwert wird als repräsentativer Wert für den Teergehalt herangezogen. Jedes Intervallergebnis ist mit einem Zeitsample versehen, um bei einer nachfolgenden Auswertung auch einen Vergleich mit den Werten der Gaszusammensetzung aus dem Gasanalysator zu ermöglichen. In der folgenden Abbildung 6.15 ist eine Ein- und Ausgabemaske der Auswertung mit dem SpectraWiz-VBA für Excel zu sehen. Sämtliche Einstellungen des Spektrometers (Messzeit, Anzahl der Messungen zur Durchschnittswertbildung und Koeffizienten des Spektrometers) sowie die Dauer des Versuchs und das Messintervall können in die Programmoberfläche eingegeben und verändert werden. Mit dem Button „Start Messung“ wird die Versuchsaufzeichnung gestartet. Nach Beendigung des Versuchs werden die Daten gespeichert.

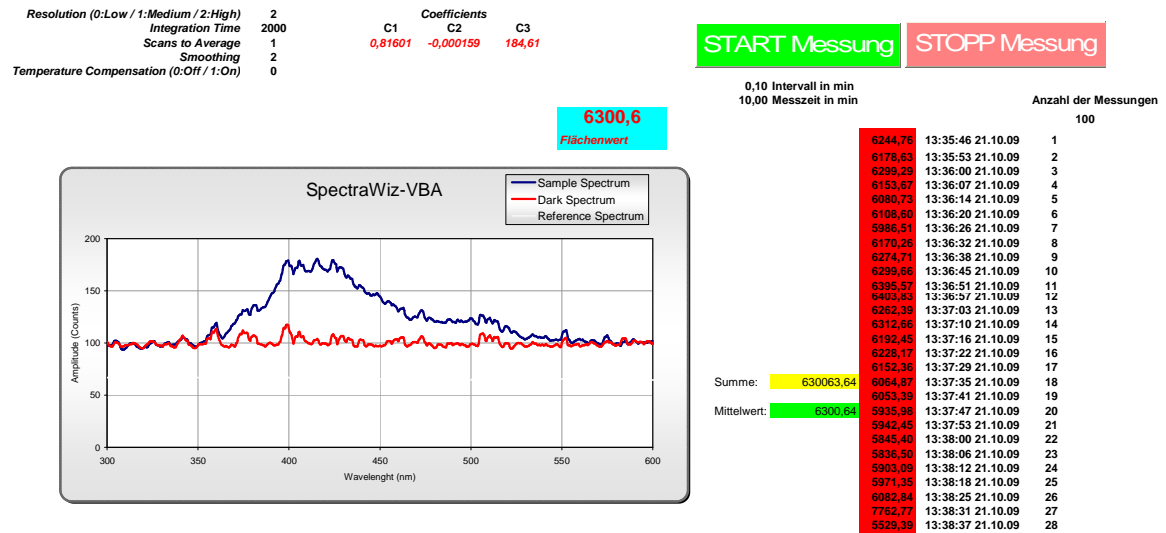


Abbildung 6.15.: Erweitertes SpectraWiz VBA für die Online-Teermessung

Abbildung 6.16 zeigt die Auswertung einer Tar-Protocol Probe. Der gravimetrische Teergehalt in dieser Probelösung betrug 0,995 g/ml (TM6). Das angewendete Verdünnungsverhältnis ist in der Programmoberfläche einzugeben und wird in einem Auswertungsmakro für die Bestimmung des effektiven Teergehaltes der Probe berücksichtigt.

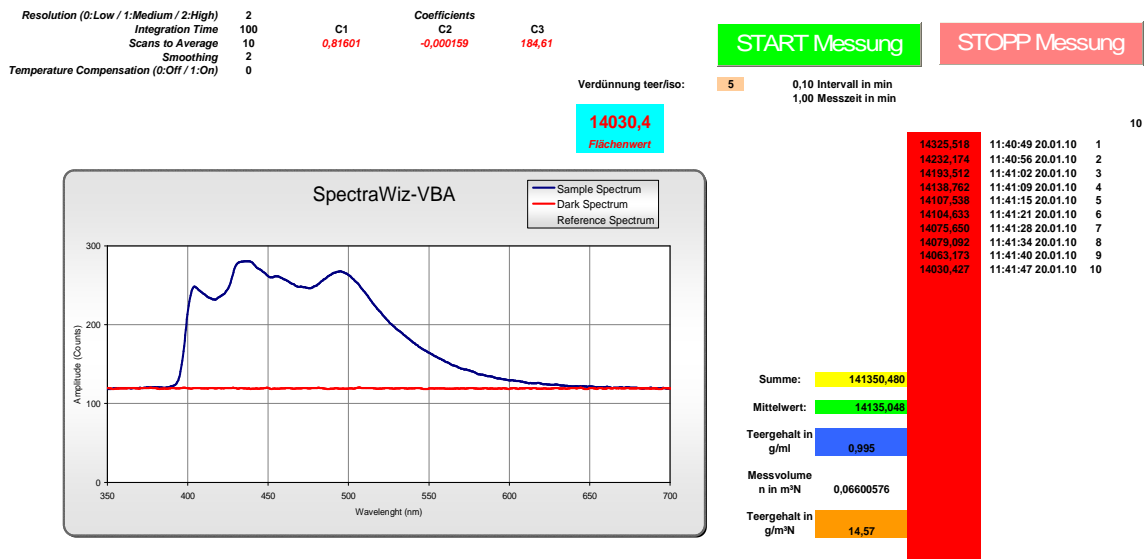


Abbildung 6.16.: Erweitertes SpectraWiz VBA für die Auswertung des Tar-Protocols

Zur Auswertung des Fluoreszenzsignals mittels Photodetektor wurde das Softwareprogramm LabVIEW SignalExpress 3.0 verwendet. Der Photodetektor gibt das auftreffende Fluoreszenzsignal als Spannungssignal aus. Dieses Spannungssignal ist proportional zu der einfallenden Fluoreszenzintensität und wird über das NI USB Datenerfassungsmodul eingelesen und im Programm statistisch erfasst und zeitlich gemittelt.

## 7. Versuchsergebnisse

In diesem Kapitel wird auf die bei den einzelnen Versuchsanordnungen durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse eingegangen.

Als erstes wurden Messungen online am Produktgas des allothermen Wirbelschichtvergasers bei unterschiedlichen Vergasungsparametern durchgeführt. Der Produktgasstrom wurde dabei, wie bereits beschrieben, mit einer 365 nm High Power LED als Anregungsquelle in der Messzelle angeregt und das erzeugte Fluoreszenzspektrum mittels Spektrometer analysiert. Der gravimetrisch ermittelte Teergehalt aus den einzelnen Tar-Protocollen diente dabei sowohl für die Online-Teeranalyse als auch für die später erfolgte fluoreszenzspektroskopische Auswertung des Tar-Protocolls als Referenz.

Für die nachfolgenden fluoreszenzspektroskopischen Tar-Protocol Auswertungen wurden Untersuchungen bezüglich des linearen Verhaltens der Fluoreszenzintensität bei unterschiedlichen Teerkonzentrationen durchgeführt.

### 7.1. Sensitivitätsbetrachtung

Bei der Durchführung der einzelnen Untersuchungen wurde ersichtlich, dass gewisse Einflussfaktoren, wie die Positionierung der Optikkomponenten, Streulicht und Volumenstromsänderungen durch die Messzelle, das erzeugte Fluoreszenzspektrum des Produktgases teils stark beeinflussen können. Um die Bestimmung des Teergehaltes in Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität mit mittlerer Genauigkeit zu realisieren, ist es daher von Bedeutung, die Einflussfaktoren zu kennen und sie möglichst gering zu halten.

In den nächsten Schritten werden diese Einflussfaktoren und deren Ursachen genauer dargestellt.

### 7.1.1. Optik

Da im Laborbetrieb nicht immer optimale Betriebsparameter herrschen, war des Öfteren sowohl die Reinigung der Messzellenfenster als auch das Ein- und Ausbauen der Messzelle erforderlich. Daher ist auch ein ständiges Ab- und Anbauen der Optikkomponenten notwendig. Dies kann die Erzeugung und auch die Detektierung des Fluoreszenzsignals negativ beeinflussen.

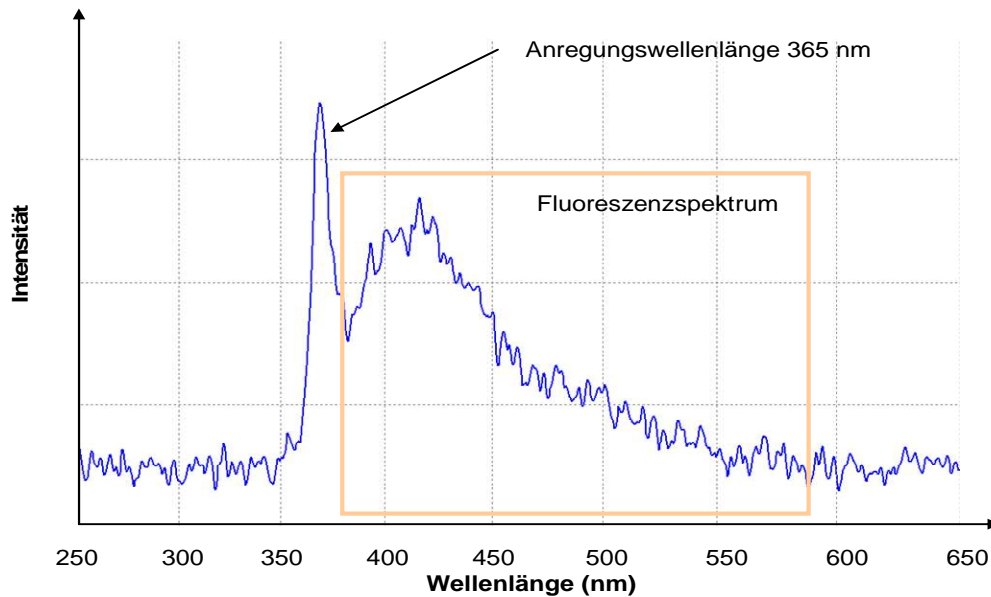
Um vergleichbare Messwerte zu erzeugen, ist es daher erforderlich, die Anordnung der einzelnen Optikkomponenten und auch deren exakte Positionierung sicherzustellen. Durch den Einsatz von einfachen Hilfsmitteln, wie zum Beispiel Abstandslehren und Positionsbegrenzungen, ist es möglich, den Einfluss von Abweichungen beim Zusammenbauen der Messanordnung gering zu halten.

### 7.1.2. Streulicht

Der Einfluss des Streulichts spielt sowohl bei der Online-Teermessung als auch bei der Auswertung des Tar-Protocols hinsichtlich der Fluoreszenzintensität eine große Rolle.

Das Auftreten von Streulicht, verursacht durch die Anregungslichtquelle, kann im Inneren und Äußeren der Messzelle erfolgen. Die Auswertung der Fluoreszenzintensität wird durch die Erhöhung der Intensität des Spektrums im Bereich der Anregungswellenlänge verfälscht.

Abbildung 7.1 zeigt ein Fluoreszenzspektrum (Messzeit 2000 ms) des Produktgases aus der allothermen Wirbelschichtvergasung. Der Einfluss der Anregungslichtquelle mit der maximalen Wellenlänge von 365 nm auf das erzeugte Spektrum ist in dieser Abbildung eindeutig ersichtlich. Außerdem ist im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 550 nm auch das deutlich ausgeprägte Fluoreszenzspektrum zu sehen.

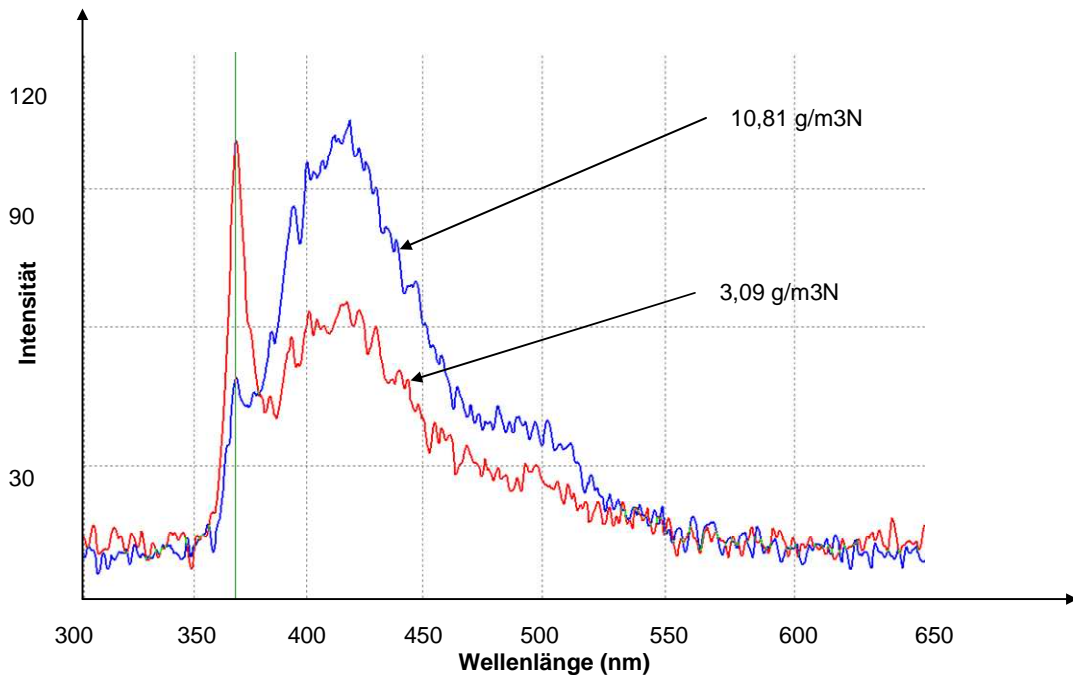


**Abbildung 7.1.: Spektrum vom angeregten Produktgas bei einer Wellenlänge von 365 nm**

Um den Einfluss der Anregungsstrahlung bei der Auswertung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Teergehalt des Produktgases so gering wie möglich zu halten, gibt es mehrere Möglichkeiten. Einerseits besteht die Möglichkeit, nur den Bereich für die Intensitätsauswertung zu berücksichtigen, der nicht durch die Anregungswellenlänge beeinflusst ist. Dies wäre im Fall von Abbildung 7.1 der Wellenlängenbereich von 380 nm bis 550 nm. Eine andere Möglichkeit stellt der Einsatz eines geeigneten Farbfilters (Langpass) in der Einkoppeloptik des Fluoreszenzsignals dar.

Im Zuge der Versuche zeigte sich, dass ein Großteil der Anregungsstrahlung am Fluoreszenzspektrum durch Streulicht vor der Messzelle auftritt und in die Einkoppeloptik gelangt. Dieser Einfluss konnte durch eine schwarze Kartonblende zwischen Anregungsstrahlenquelle und Einkoppeloptik weitestgehend vermieden werden (siehe Anhang, Abbildung 10.4). Auf den Einsatz eines Filters konnte daher verzichtet werden.

In Abbildung 7.2 sind zwei Fluoreszenzspektren vom Produktgas mit unterschiedlichem Teergehalt ersichtlich. Der Anstieg der Fluoreszenzintensität bei höherem Teergehalt ist darin deutlich zu sehen. Das Fluoreszenzspektrum weist bei einem Teergehalt von  $3,09 \text{ g/m}^3_n$  (rot), den vorhin beschriebenen Anregungs-Peak bei 365 nm (grüne vertikale Linie) auf. Bei dem zweiten Fluoreszenzsignal (blau) wurde bereits die Kartonblende montiert. Der Anregungs-Peak, verursacht durch das Streusignal der Anregungslichtquelle, ist bei diesem Spektrum daher relativ klein.



**Abbildung 7.2. Änderung der Fluoreszenzintensität bei unterschiedlichem Teergehalt**

Der Einfluss von Streulicht am Fluoreszenzspektrum bei der Tar-Protocol Auswertung ist in Abbildung 7.7 zu erkennen.

### 7.1.3. Volumenstrom

Einen weiteren Einfluss auf die Fluoreszenzintensität bei der Online-Teermessung stellte im Lauf der Versuche der Volumenstrom dar. Bei einer Veränderung des Volumenstroms durch die Messzelle kommt es auch zu einer Änderung der Fluoreszenzintensität. Je größer der Volumenstrom eingestellt wurde, desto stärker wurde das Signal. In Abbildung 7.3 ist diese Änderung der Fluoreszenzintensität über den Volumenstrom dargestellt.

Theoretisch müsste das Intensitätssignal jedoch gleich bleiben, da sich auch bei steigender Geschwindigkeit des Produktgases durch die Messzelle, die Anzahl der zur Fluoreszenz anregbaren Moleküle zum Zeitpunkt der Messung nicht ändert. Dies scheint auch plausibel, wenn die Dichteänderung des Produktgases bei sehr geringen Druckänderungen als konstant betrachtet wird. Folglich würde der Massenstrom durch die Messzelle annähernd gleich dem Volumenstrom sein. Die Vermutung liegt nahe, dass bereits vor der Messzelle Teere an kühleren Stellen (z.B. an den Kugelhähnen) auskondensieren. Je geringer die Geschwindigkeit durch die Entnahmerohrleitung, desto länger ist auch die Verweilzeit des Produktgases an kühleren Stellen.



Abbildung 7.3 zeigt die Änderung des Fluoreszenzspektrums über den Volumenstrom. Bei dieser Fluoreszenzintensitätsmessung wies das Produktgas einen gravimetrischen Teergehalt von  $10,37 \text{ g/m}^3_n$  auf. Die genaue Gaszusammensetzung des beprobten Produktgases sowie der Betriebspunkt (TM5) des Vergasers ist in Tabelle 7.1 dargestellt. Das Spektrum in der Farbe rosa ist das Dunkelspektrum, das bei ausgeschalteter Anregungsquelle aufgenommen wurde.

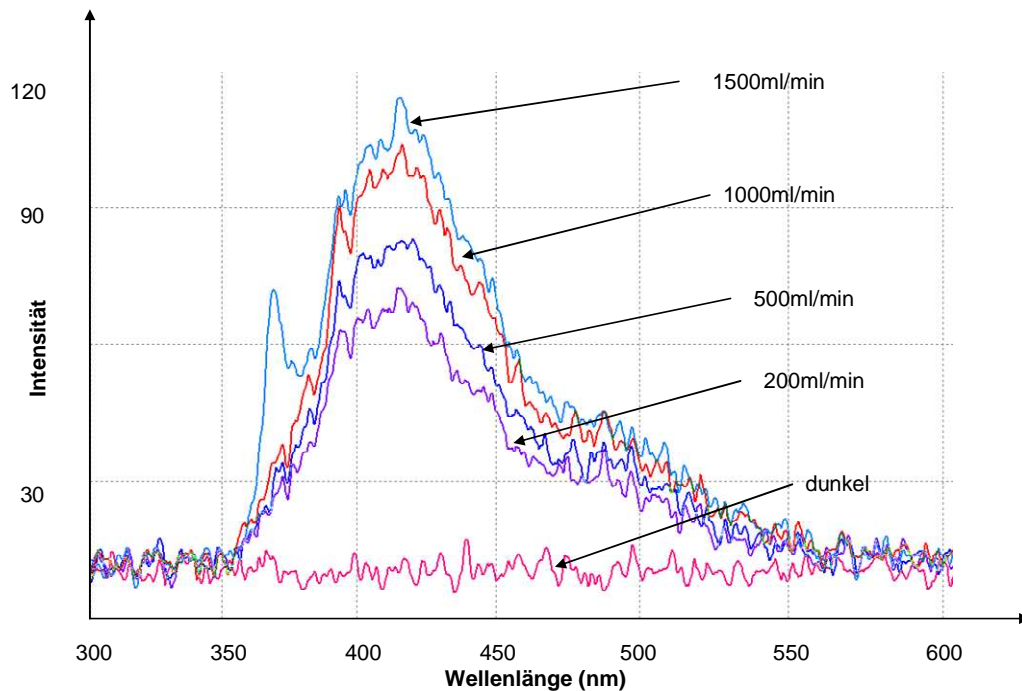


Abbildung 7.3.: Änderung der Fluoreszenzintensität bei unterschiedlichem Volumenstrom

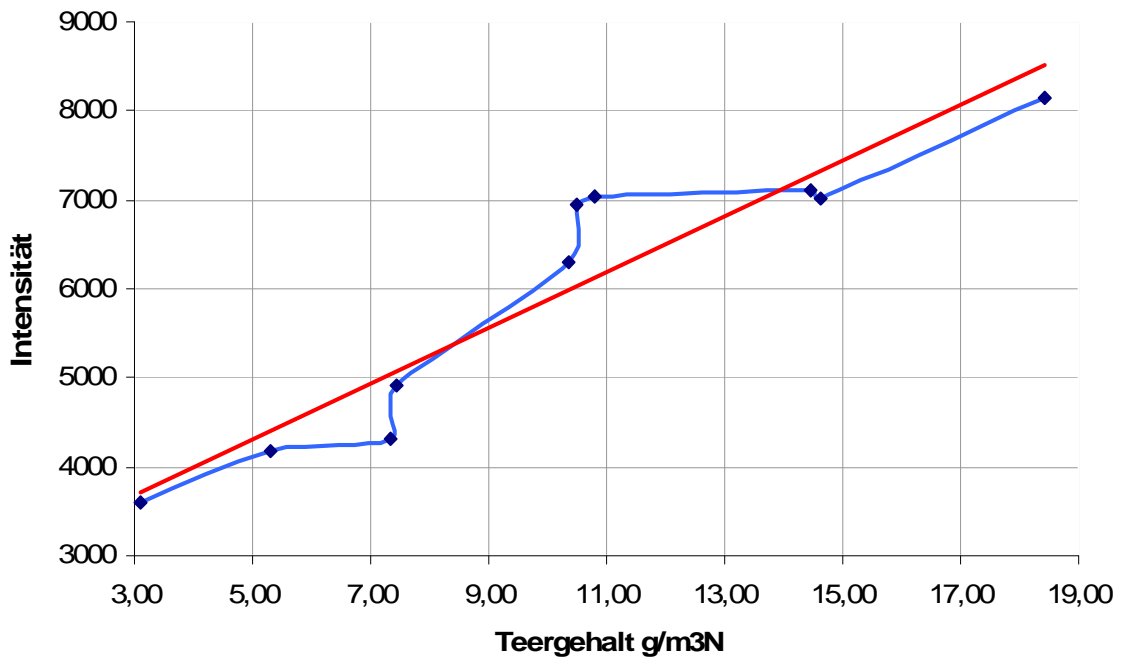
Um den Einfluss des Volumenstroms auf die Online-Teermessung so gering wie möglich zu halten, wurde bei der Analyse der einzelnen beprobten Produktgase ein Volumenstrom von 1000 ml/min durch die Messzelle gewählt.

## 7.2. Ergebnisse bei unterschiedlichen Teerkonzentrationen

In diesem Abschnitt werden konkrete Ergebnisse der Online-Teeranalyse bei unterschiedlichen Teerkonzentrationen des Produktgases aufgezeigt. Abweichungen von der Linearität der Fluoreszenzintensität, verursacht durch Selbstlöschung und Eigenabsorption, treten aufgrund der geringen Teerkonzentrationen im Produktgas nicht auf.

In Abbildung 7.4 werden einige Auswertungen der Online-Teermessung am Produktgas, bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min gezeigt. Bei diesem Diagramm ist bereits eine deutliche Tendenz (rote Linie) ersichtlich, dass mit steigendem Teergehalt auch eine steigende Fluoreszenzintensität verbunden ist.

Abweichungen von der Linearität sind wahrscheinlich auf die in 7.1 genannten Einflussfaktoren, allerdings auch auf die Messtoleranz des Tar-Protocols, welches als Referenz diente, zurückzuführen. Es zeigte sich, dass ein hoher Wasserdampfgehalt des Produktgases den Messwert in seiner Größe beeinflussen kann.



**Abbildung 7.4.: Änderung der Fluoreszenzintensität über den Teergehalt**

Weitere Versuche sind noch notwendig, um einen exakteren Verlauf des Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit zum Teergehalt wiederzugeben. Zusätzlich wären Referenzmessungen mit höherer Messgenauigkeit als dem Tar-Protocol, wie Messungen mit einem GC/-MS System, von Vorteil. Für den Ablauf der weiteren Versuche sind Untersuchungen am Produktgas, welches durch Variieren von Vergasungsparametern in sehr kurzen Zeitabständen unterschiedliche Teergehalte aufweist, erforderlich.

Abbildung 7.5 zeigt nochmals den Einfluss des Volumenstroms durch die Messzelle auf die Fluoreszenzintensität bei unterschiedlichen Teergehalten des Produktgases.

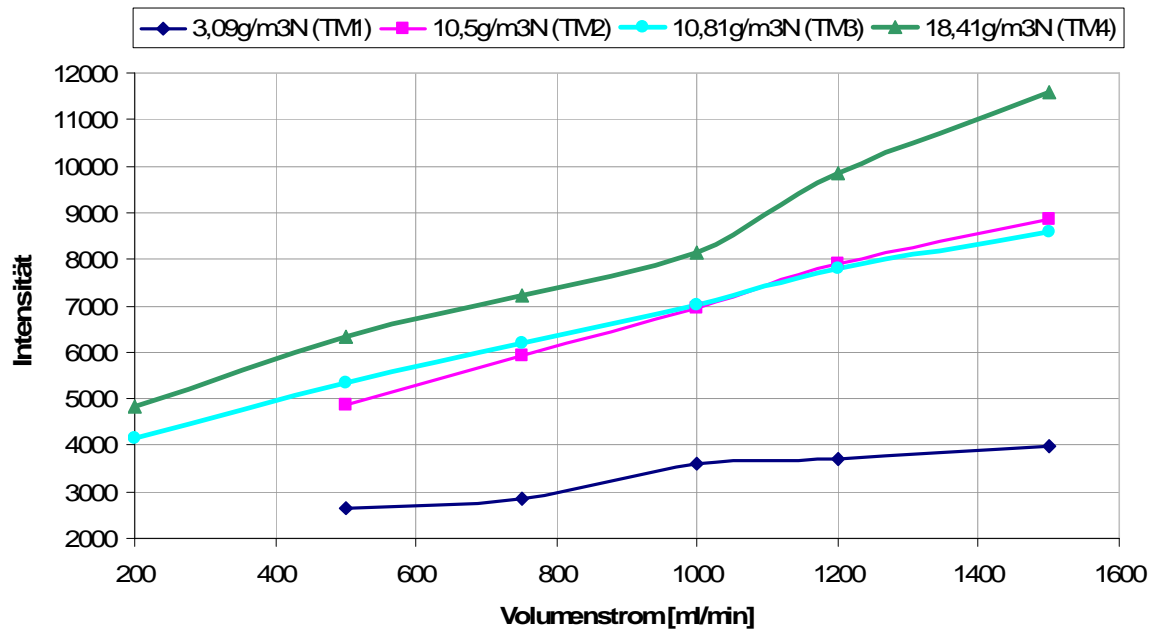


Abbildung 7.5.: Einfluss des Volumenstroms auf die Intensität des Fluoreszenzsignals

In der nachfolgende Tabelle 7.1 sind einige Gaszusammensetzungen sowie die Vergasungsparameter der analysierten Produktgase abgebildet. Die einzelnen Werte stellen Mittelwerte über die gesamte Versuchsdauer dar.

Betriebspunkt	TM1	TM2	TM3	TM4	TM5	TM6
P [kW]	1	1	1	1,5	1,5	1,5
T [°C]	750	800	800	750	750	750
p [bar]	1	2	2	1	1	1
$\sigma$	6	4	4	5	4	4
<b>Gravimetrischer</b>						
<b>Teergehalt [g/m<sup>3</sup>N]</b>	<b>3,09</b>	<b>10,5</b>	<b>10,81</b>	<b>18,41</b>	<b>10,37</b>	<b>14,64</b>
<b>Feuchtegehalt [Vol.%]</b>	38,67	34,20	33,95	43,24	43,66	35,80
<b>Gaszusammensetzung trocken [Vol.%]</b>						
N <sub>2</sub>	20,34	22,21	26,29	22,61	20,70	23,46
CO <sub>2</sub>	22,04	20,38	21,70	20,31	22,53	21,04
CO	11,69	12,29	9,81	11,34	11,55	10,79
CH <sub>4</sub>	5,80	6,03	6,49	7,23	6,61	6,97
H <sub>2</sub>	40,13	39,09	35,71	38,51	38,61	37,74

Tabelle 7.1.: Gaszusammensetzung einiger untersuchter Produktgase

### 7.3. Zusammenhang Fluoreszenzintensität und Methangehalt des Produktgases

Bei der Vergasung ist der Methangehalt des Produktgases neben der Temperatur eine weitere Größe, die tendenzielle Rückschlüsse auf den Teergehalt des Produktgases geben kann. [36] Anhand der Abbildung 7.6 wird gezeigt, dass die Messwerte der Online-Teermessung dem Methangehalt und somit auch den Teergehaltsschwankungen des Produktgases während der Versuchszeit folgen. Die Vergasertemperatur wurde bei diesem Versuch konstant auf 750°C gehalten. Die Werte des Methangehaltes (rosa) sind in diesem Diagramm in Volumsprozent angegeben, die Fluoreszenzintensitätswerte (blau) wurden durch Tausend dividiert, um eine übersichtliche Darstellung zu ermöglichen.

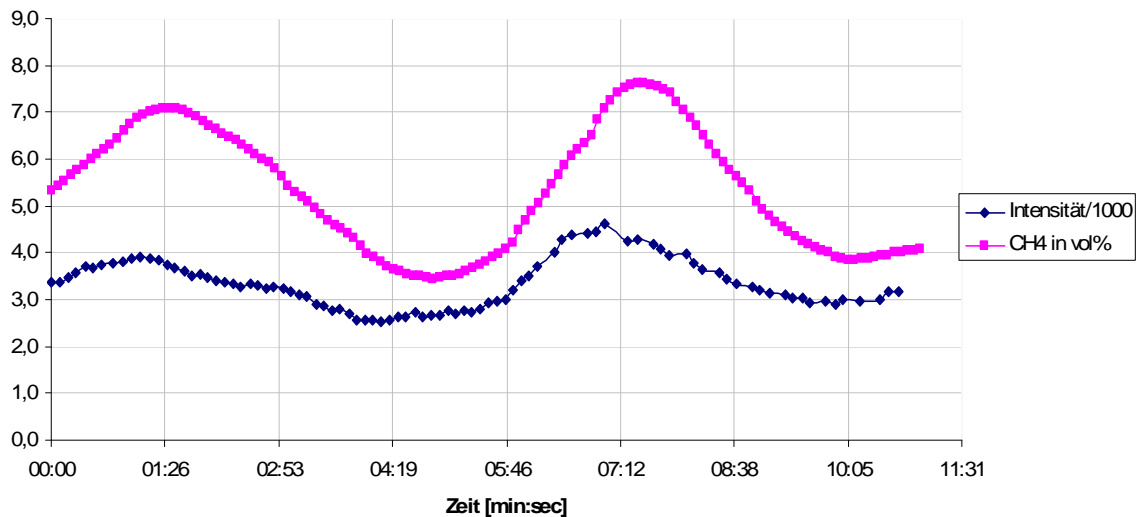


Abbildung 7.6.: Zeitlicher Verlauf von Fluoreszenzsignal und Methangehalt des Produktgases

Die geringe zeitliche Verschiebung der einzelnen Verläufe, die im obigen Diagramm zu sehen ist, kann wahrscheinlich auf folgende Gründe zurückgeführt werden: Ein Grund kann in der unterschiedlichen Länge der Messleitung aber auch in der Entnahmegeschwindigkeit des Produktgases zum Gasanalysator liegen. Ein weiterer Grund ist auch in den unterschiedlichen Zeitsamples zu sehen. So weist der Zeitsample des Gasanalysators und der des Auswertungsprogramms nach einer bestimmten Analysezeit einen kleinen Zeitfehler auf. Dennoch ist ein deutlicher Zusammenhang erkennbar, da auch beide Verläufe eine annähernd gleiche Periodendauer aufweisen.

## 7.4. Ergebnisse der Tar-Protocols Auswertung

### 7.4.1. Ergebnisse mittels Spektrometer

Für die Auswertung mittels Spektrometer wurde eine Messzeit von 100 ms zu je 10 Messungen mit Durchschnittswertbildung als Parameter gewählt. Das Verhalten des Fluoreszenzspektrums bei unterschiedlichen Teerkonzentrationen im flüssigen Zustand ist in Abbildung 7.7 zu sehen. Diese Messungen entstanden bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm, ohne den Einsatz eines Filters. Aufgrund dessen ist der Anregungs-Peak bei einer Wellenlänge von 395 nm deutlich erkennbar. Die Tar-Protocol Lösung (Teer 1) wies bei diesem Versuch einen Teergehalt von 1,21705 g/ml auf. Dies entsprach einem Teergehalt von 18,41 g/m<sup>3</sup><sub>n</sub> (siehe Tabelle 7.1) im Produktgas des allothermen Wirbelschichtvergasers.

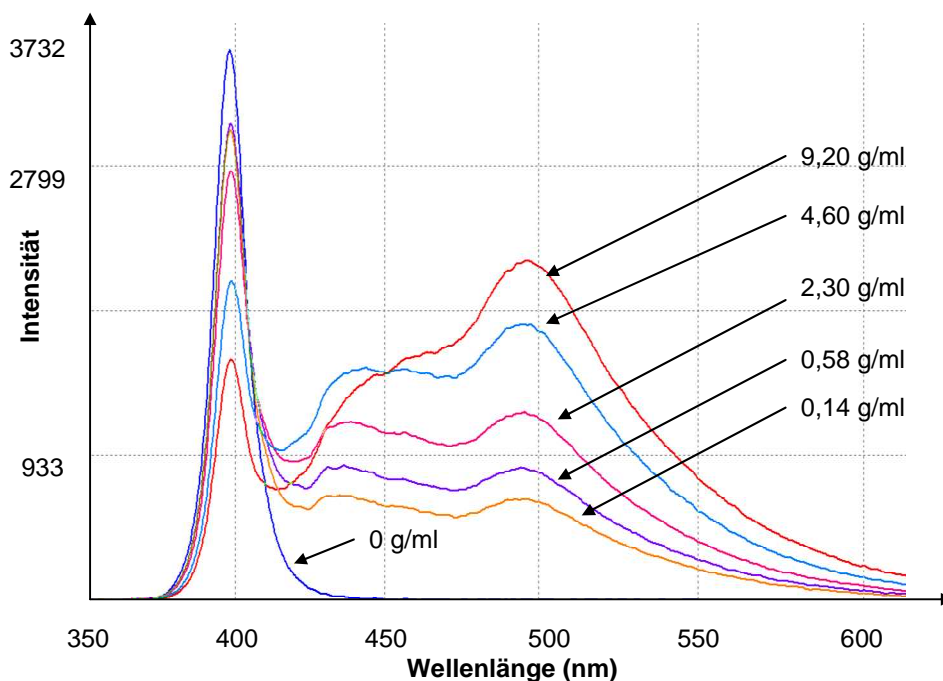
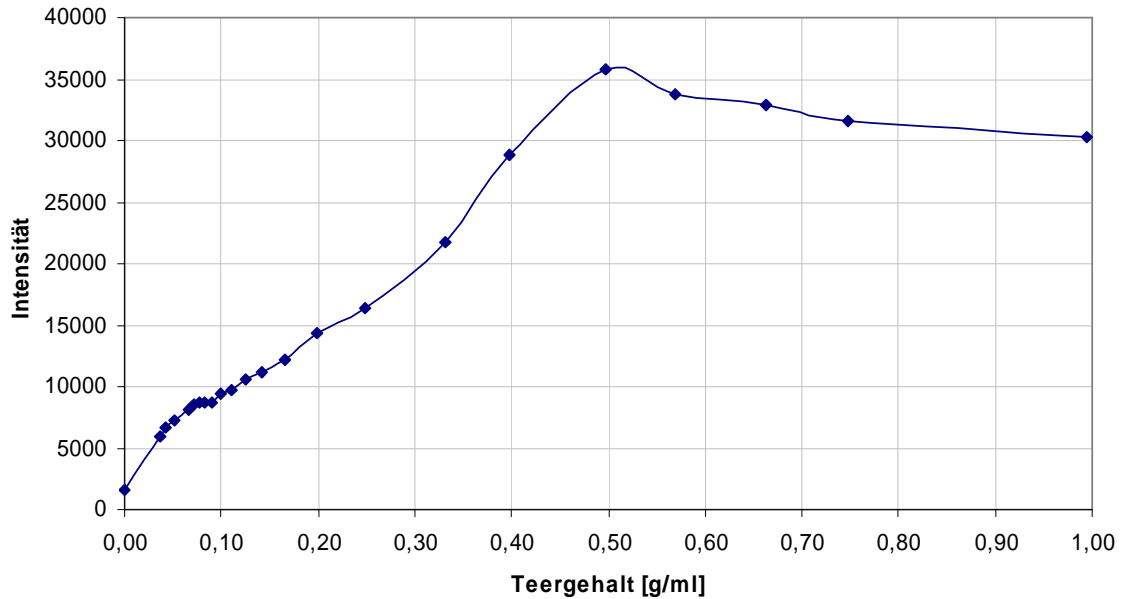


Abbildung 7.7.: Änderung der Fluoreszenzintensität bei unterschiedlicher Teerkonzentration

Dieses Spektrum weist lediglich den Anregungs-Peak bei 395 nm auf und es ist kein Fluoreszenzsignal vorhanden.

Die breiten Banden des Fluoreszenzspektrums im Vergleich zur Online-Teermessung im Produktgas lassen sich auf Lösungsmittelleffekte (Solvenseinflüsse) zurückführen und sind typisch für flüssige fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen.

Für die Auswertung der Fluoreszenzintensität wurde eine Versuchsdauer von einer Minute und ein Messintervall von sechs Sekunden gewählt. Außerdem wurden für diese Messungen mit einer Anregung von 395 nm ein OG 400 nm Farbfilter eingesetzt und für die Anregung mit 265 nm ein OG 280 nm Farbfilter. Für die Auswertung der Fluoreszenzintensität wurde - je nach bereits genannter Anregungswellenlänge - entweder die Fläche in einem Wellenlängenbereich von 350 nm – 550 nm oder von 280 nm – 500 nm herangezogen. Als Auswertungsprobelösung diente die unter dem Betriebspunkt TM6 (Tabelle 7.1) entstandenen Tar-Protocol Lösung.



**Abbildung 7.8.: Änderung der Intensität über die Teerkonzentration bei 395nm**

Abbildung 7.8 zeigt den gesamten Verlauf der Fluoreszenzintensität über der Konzentration. In diesem Diagramm ist der lineare Bereich bis zu einem Teergehalt von 0,5 g/ml deutlich zu erkennen. Nachdem das Maximum überschritten ist, zeigt sich ein regressiver Verlauf. Der Bereich ab dem Maximum sowie der im nachfolgenden regressiven Verlauf, ist für eine genaue Auswertung nicht mehr nutzbar.

Welche Form der Intensitätsverlauf genau annimmt ist sehr stark vom Messaufbau abhängig. Bereits kleine Veränderungen, zum Beispiel die Position des Filters, haben einen großen Einfluss. Es ist daher von großer Bedeutung, dass der Aufbau der einzelnen Messanordnungen in allen Punkten genau gleich erfolgt.

Die geringen Abweichungen von der Fluoreszenzintensität und der Konzentration im Bereich von 0,04 bis 0,5 g/ml von einer Geraden, lassen sich vermutlich auf Verunreinigungen in den für die Probendosierung verwendeten Hilfsmitteln und der Messtoleranz des Detektors zurückführen.

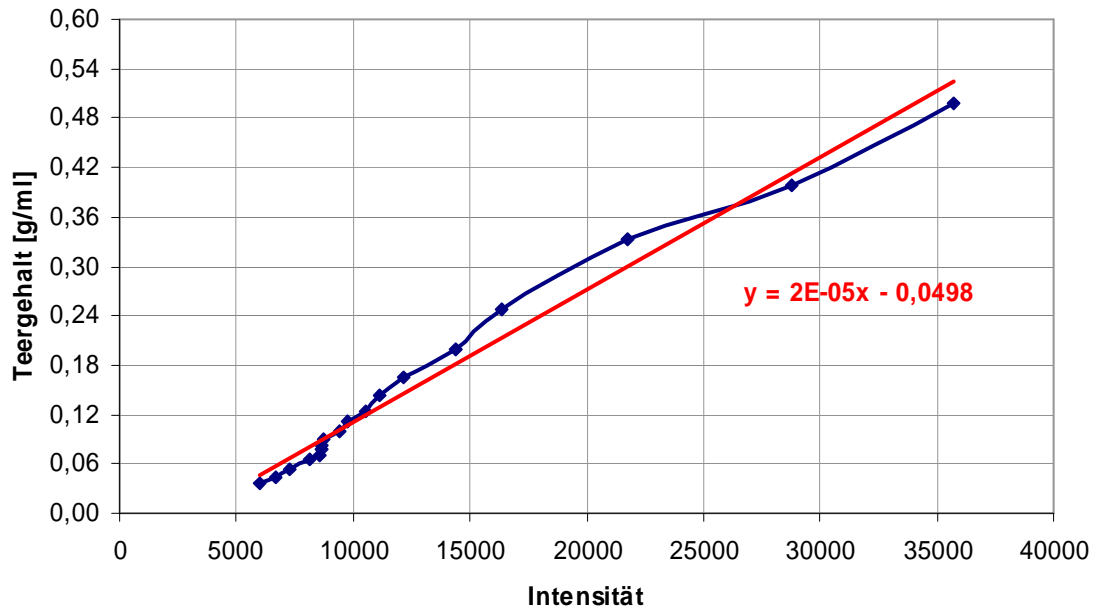


Abbildung 7.9.: Linearer Bereich der Fluoreszenzintensität bei 395 nm

Abbildung 7.9 zeigt den linearen Bereich der Fluoreszenzintensität von 0,04 bis 0,5 g/ml. Der Verlauf wurde mit einer Geraden angenähert, welche wie bereits erwähnt, im erweiterten Programm SpectraWiz VBA als Referenz hinterlegt wird.

Für die Auswertung bei einer Anregungswellenlänge von 265 nm wurde analog vorgegangen. Abbildung 7.10 zeigt den gesamten Verlauf der Fluoreszenzintensität über der Konzentration von der bereits in Abbildung 7.9 zu sehenden Probe, bei einer Anregungswellenlänge von 265 nm.

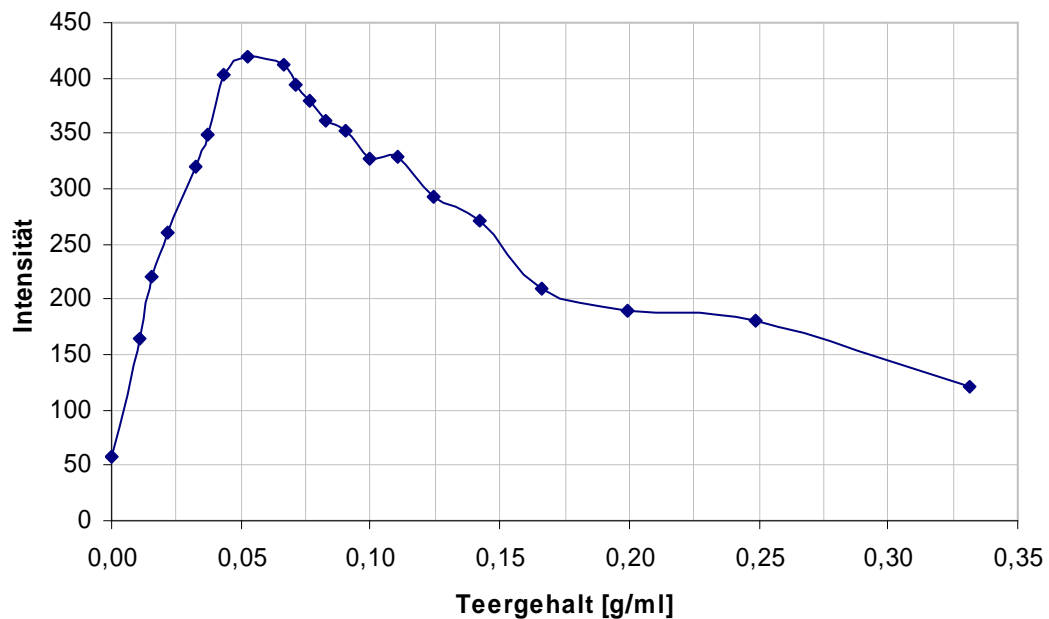
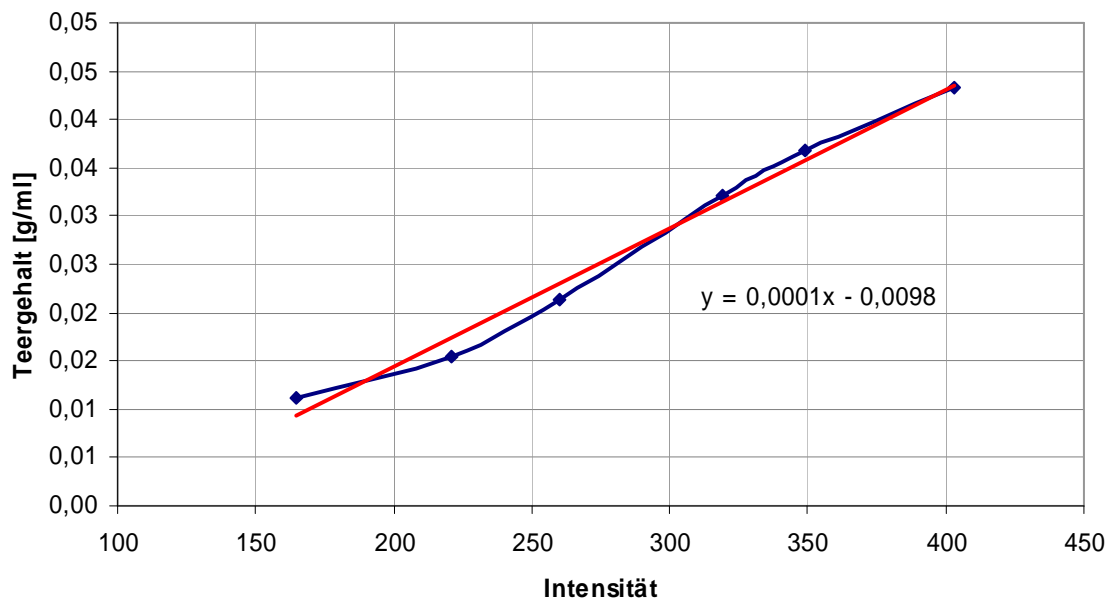


Abbildung 7.10.: Änderung der Intensität über die Teerkonzentration bei 265nm



**Abbildung 7.11.: Linearer Bereich der Fluoreszenzintensität bei 265 nm**

In Abbildung 7.9 ist der lineare Bereich der Fluoreszenzintensität von 0,01 bis 0,045 g/ml dargestellt. Anhand der beiden letzten Abbildungen ist deutlich zu sehen, dass sich der Einsatz der UV-LED mit einer Anregungswellenlänge von 265 nm nur für geringste Teerkonzentrationen in einer Probenlösung eignet.

Über die fluoreszenzspektroskopische Auswertung des Tar-Protocols mittels Spektrometer kann zusammenfassend gesagt werden, dass bei ungefähre Abschätzung des Teergehaltes und der damit verbundenen nötigen Verdünnung eine rasche und einfache Auswertung bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm möglich ist. Bei den ersten Anwendungen dieses Auswertungsverfahrens trat eine Abweichung vom gravimetrischen Teergehalt des Tar-Protocols von max. 10 Prozent auf.

Die Auswertung des Tar-Protocols mittels UV-LED, mit einer Anregungswellenlänge von 265 nm wäre nur durch eine sehr starke Verdünnung (im Bereich von ca. 1:20 bis 1:50) möglich. Vielmehr hat sich, wie bereits in [21] beschrieben, gezeigt, dass sich diese Anregungsstrahlungsquelle für die Bestimmung geringster in Isopropanol gelöster Teere eignet.

#### 7.4.2. Ergebnisse mittels Photodetektor

Der Einsatz eines Photodetektors zur Auswertung des entstehenden Fluoreszenzsignals stellt eine kostengünstige Alternative zum Spektrometer dar. Die folgenden Abbildungen 7.12 und Abbildung 7.13 zeigen die Auswertung eines Tar-Protocols (0,995 g/ml) bei unterschiedlichen Konzentrationen.



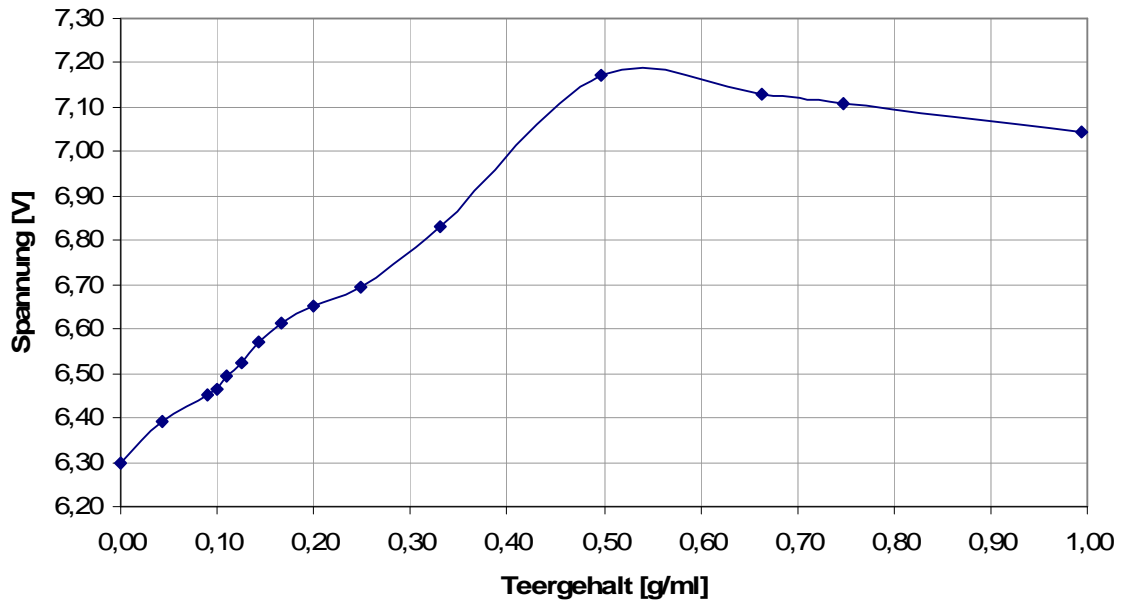


Abbildung 7.12.: Änderung der Intensität über die Teerkonzentration bei 395 nm

In Abbildung 7.12 ist, wie bei der Auswertung mittels Spektrometer, der lineare Bereich deutlich ausgeprägt. Anstelle der Intensität des Fluoreszenzsignals steht bei diesen Messungen die Spannung [V] in Verbindung zum Teergehalt. Auch in diesem Fall ist eine Abschätzung des Teergehaltes und eine daraus resultierende Verdünnung nach Tabelle 6.1 erforderlich. Das Auswertungsverfahren mittels Photodetektors zeigt bei einer Anregung mit 395 nm eine brauchbare Empfindlichkeit (Steigung der Geraden im linearen Bereich), um eine schnelle Auswertung mit mittlerer Genauigkeit zu ermöglichen.

Für die Anregung mittels UV-LED zeigt sich allenfalls nur ein sehr kleiner linearer Bereich (siehe Abbildung 7.11) der durch eine geringe Empfindlichkeit (Konzentrationsänderungen im 10tel Voltbereich) eine genaue Auswertung nur schwer ermöglicht.

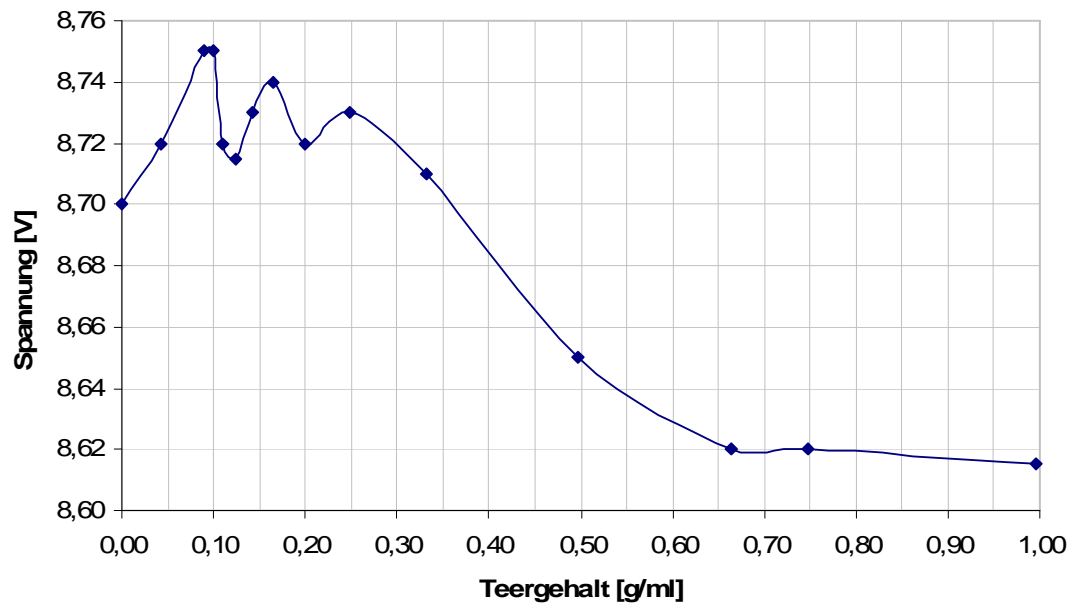


Abbildung 7.13.: Änderung der Intensität über die Teerkonzentration bei 265 nm

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurde der Einsatz eines Online-Teermessverfahrens auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie am allothermen Wirbelschichtvergaser des Institutes für Wärmetechnik (IWT) untersucht und Ergebnisse präsentiert. Weiters wurde ein Messverfahren aufgebaut, um ein Tar-Protocol mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie schnell auswerten zu können.

Die durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass der Einsatz von so genannten „Low-Budget“ Strahlungsquellen (LEDs) und Detektoren (Kompaktspektrometer und Photodetektor) eine Auswertung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit zum Teergehalt ermöglichen. Eine qualitative Teeranalyse des Produktgases ist mit diesem Messverfahren zur Zeit nicht möglich. Durch Einsatz mehrerer unterschiedlicher Strahlungsquellen, welche nur spezifische Teerbestandteile anregen, könnte so ein Messverfahren allerdings realisiert werden.

Bei der Online-Teermessung konnte bestätigt werden, dass der Einsatz einer LED mit einer maximalen Anregungswellenlänge von 365 nm gut geeignet ist, um Fluoreszenz anzuregen. Weiters hat sich herausgestellt, dass das Messverfahren eine gute Empfindlichkeit aufweist, um unterschiedliche Teerkonzentrationen des Produktgases zu bestimmen und Teergehaltsschwankungen während der Versuchszeit zu erfassen. Dies konnte durch den Verlauf von Fluoreszenzintensitätswert und Methangehalt, welcher ein Indiz für den Teergehalt im Produktgas darstellt, gezeigt werden.

Um eine Beeinflussung des Fluoreszenzsignals durch Kondensation an Kaltstellen in der Entnahmerohrleitung so gering wie möglich zu halten, sind bei dieser Messanordnung größere Volumenströme (> 2000ml/min) durch die Messzelle erforderlich. Optimal wäre allerdings eine Messzelle, die direkt in der Produktgasleitung (inline) und möglichst nahe am Vergaser eingebaut wird, vorteilhaft. Durch diese Anordnung ließen sich sämtliche Einflüsse, die sich durch das Abzweigen eines Teilproduktgasstromes und durch die externe Messzelle ergeben, vermeiden. Unter Berücksichtigung der vorhin genannten Verbesserungen und noch einer genaueren Kalibrierung, kann in Zukunft ein kostengünstiges Messverfahren zu Verfügung stehen, um den Teergehalt eines Produktgases aus einem Biomassevergaser online zu bestimmen und zu überwachen.

Bei der fluoreszenzspektroskopischen Auswertung des Tar-Protocols konnte gezeigt werden, dass es mit der 395 nm LED als Strahlungsquelle ohne großen Aufwand möglich ist, eine Tar-Protocol Lösung mit einer Genauigkeit von ca. +/- 10% hinsichtlich des Teergehaltes auszuwerten. Dabei stellt der Einsatz eines Photodetektors eine kostengünstige und einfache Alternative zum Spektrometer dar.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] Duden, Das Wörterbuch chemischer Fachausdrücke. 1. Auflage Bibliographisches Institut, Mannheim 2003
- [2] Wikipedia, Eintrag zu Teer vom 09.01.2010, <http://de.wikipedia.org/wiki/Teer>
- [3] JPA NEEFT, HAM KNOEF, GJ BUFFINGA, U. ZIELKE, K.SJÖSTRÖM, C.BRAGE, P.HASLER, PA SIMELL, M. SUOMALAINEN, MA DORRINGTON, et al. Guideline for sampling and analysis of tars and particles in biomass producer gases. Progress in Thermochemical Biomass Conversion, 2001
- [4] KARL J., Dezentrale Energiesysteme, Oldenburg Wissenschaftsverlag, 2006
- [5] BIOS Bioenergiesysteme, Homepage vom 10.01.2010, <http://www.bios-bioenergy.at/de/biomassevergasung>
- [6] Vergasung fester Biomasse – Bereits Stand der Technik?, Gülzower Fachgespräch, „Energetische Nutzung von Biomasse durch Kraft-Wärme-Kopplung: Stand der Technik und Perspektiven für den ländlichen Raum“, Gülzow, Mai 2000
- [8] SCHAIDHAUF R. Systemanalyse der energetischen Nutzung von Biomasse. VDI Forschungsbericht, Nr.404, 1998
- [9] NEUBAUER YORK, Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung mit Lasermassenspektrometer, Berlin 2008, Dissertation
- [10] OLOFSSON I., NORDIN A., SÖNDERLIMD U., Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels, Umea 2005, ETPS Report
- [11] LETTNER F. Biomassetechnologien für eine nachhaltige Energieversorgung, TU Graz, 2007, Skriptum
- [12] Thersite – ECN tar dewpoint website, vom 19.01.2010, <http://www.thersites.nl/classification.aspx>
- [13] KARL J., Energetische Nutzung von Biomasse und Reststoffen, TU Graz, 2009, Skriptum
- [14] MILNE T.A., R.J. EVANS, Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass .1. Fundamentals. In: Energy & Fuels 1 (1987)
- [15] MILNE T.A., R.J. EVANS, N. ABATZOGLOU, Biomass Gasifiziert „Tars“: Their Nature, Formation and Conversion, Technischer Bericht, National Renewable Energy Laboratory

- 
- [16] SCHWEIGER A., Reinigung von heissen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen, Graz 2008, Dissertation
- [17] FETZER J.C., J.D. WINWFORDER, Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Application, John Wiley & Sons, 2000
- [18] FRANCK H.-G., G. COLLIN, Steinkohleteer, Chemie, Technologie und Verwendung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1968
- [19] ÖNORM CEN/TS 15439 Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen – Probenahmen und analytische Bestimmung
- [20] MOERSCH O., H. SPLIETHOFF, K.R.G. HEIN, Tar quantification with a new online analysing method, Biomass and Bioenergy, 2000, 18, S.79-86
- [21] BAUMHAKL C., Untersuchung zur Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie, Graz 2009, Diplomarbeit
- [22] Firma Ratfisch Homepage: 01.02.2010 <http://www.ratfisch.de>
- [23] EHLERS E., Analytik II, 11.Auflage, 2007
- [24] SCHERDT G., Analytische Chemie, 2.Auflage, 2008
- [25] REINHILD J., Quantentheorie der Moleküle, 3.Auflage, Wiesbaden: Vieweg und Teubner, 2006
- [26] BAUMANN H., Einführung in „Molekül-Orbital“ Methoden und ihre Anwendungen in der organischen Chemie, Zürich: Vdf-Verlag, 1997
- [27] BRAGE C., Q. Z. Yu, G.X., K. SJOSTROM, Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation, In Fuel 76 (1997), Nr.2
- [28] MÜHLBERGER T., Ermittlung optimaler Betriebszustände eines biomassebetriebenen Wirbelschichtvergasers, Graz 2009, Diplomarbeit
- [29] KÜBERL M., Teerbildung und Teerkonversion bei der Biomassevergasung – Anwendung der nasschemischen Teerbestimmung nach CEN-Standart, Cuvillier Verlag Göttingen
- [30] UNGER CH. A., M. ISINGER, Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbeseitigung bei der thermochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger, DGKM – Energetische Nutzung von Biomassen – Velen V, 2002
- [31] KARELLAS S., Online analysis of the composition biogenous gases and there effects on micro turbine and fuel cell systems, TU München, 2005, Dissertation
- [32] CARPENTER D., M. RATCLIFF und D. DAYTON, Catalytic Stream Fforming of Gasifier Tares, Online Monitoring of Tars with a Transportable Molecular Beam Mass Spectrometer, National Renewable Energy Laboratory, 2002
- [33] PAASEN, S. VAN, H. BOERRIGTER, J. KUIPERS, F. STRUIJK und A. STOKES: Online- TAR Dewpoint Measurements, Proceedings of 14th European Biomass Conference & Exhibition on, 2005
- [34] Thorlaps, Homepage vom 01.02.2010, <http://www.thorlabs.com/Thorcat/13100/13199-S01.pdf>
-

- [35] WINSTEL G., C.WEYRICH, Optoelektronik II, Springer Verlag, 1986
- [36] FALKENHAIN G., 80 Jahre Winkler Generator, Bergbau 10/2005
- [37] SKOOG D.A., LEARY J.J., Instrumentelle Analytik, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1996
- [38] BAUMHAKL C., POINSITT H.-G., Untersuchungen zur Online-Teeranalyse auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie, 18. Symposium Bioenergie Tagungsband, 2009
- [39] KIENBERGER T., KARL J., Substitute Natural Gas (SNG) – Stand der Technik, theoretische Grundlagen, Forschung am Institut für Wärmetechnik, 11.Symposium Energieinnovation, 2010

## 10. Anhang

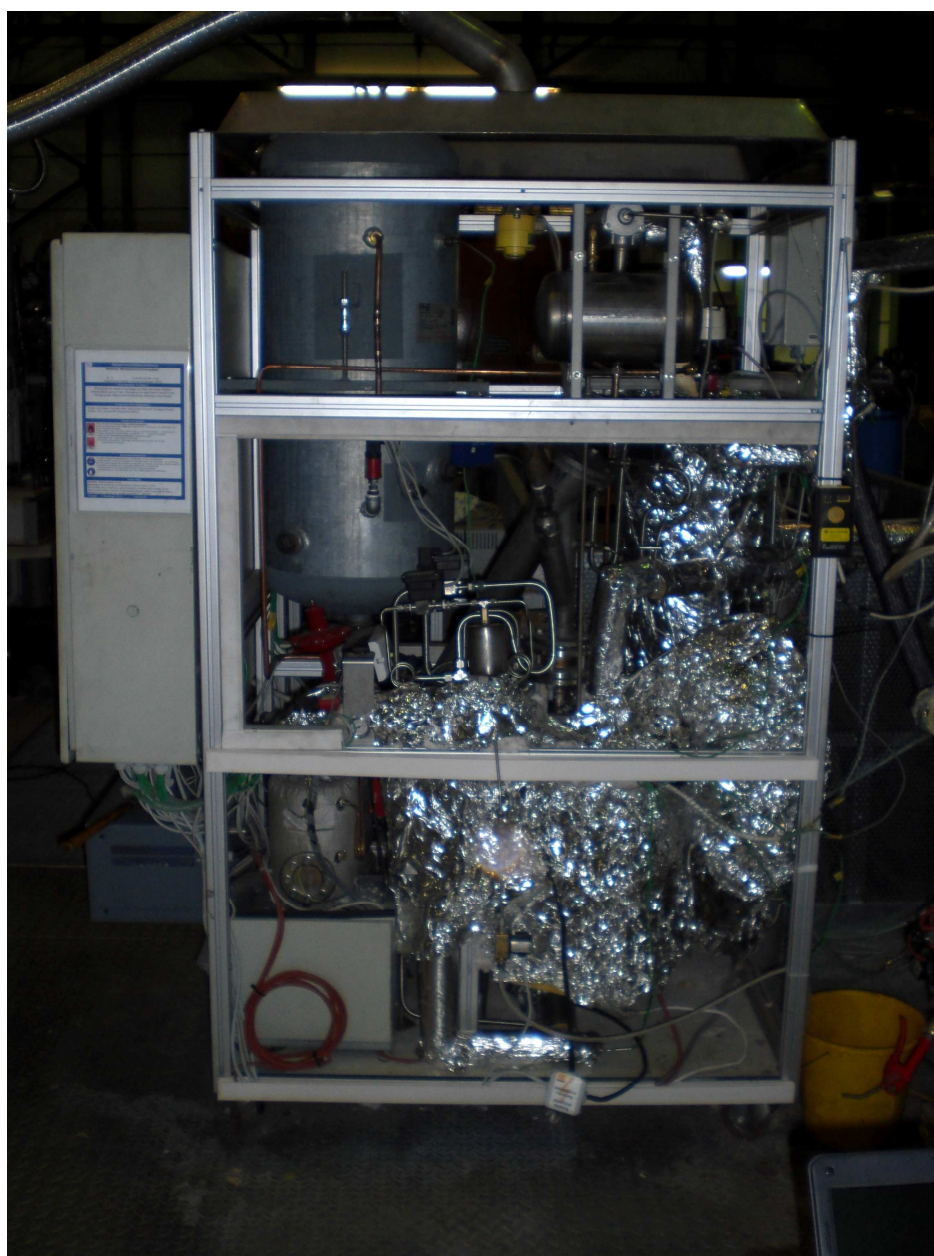


Abbildung 10.1.: Allothermer Wirbelschichtvergaser am IWT





Abbildung 10.2.: Teerwäsche vor der Membranpumpe

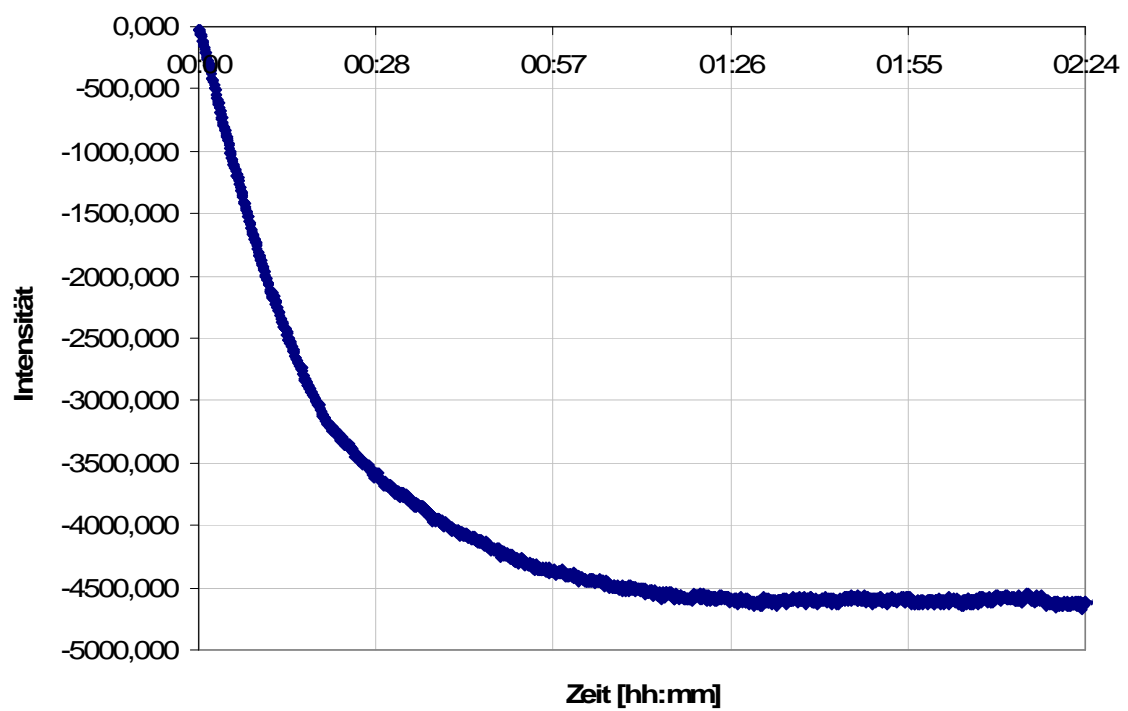
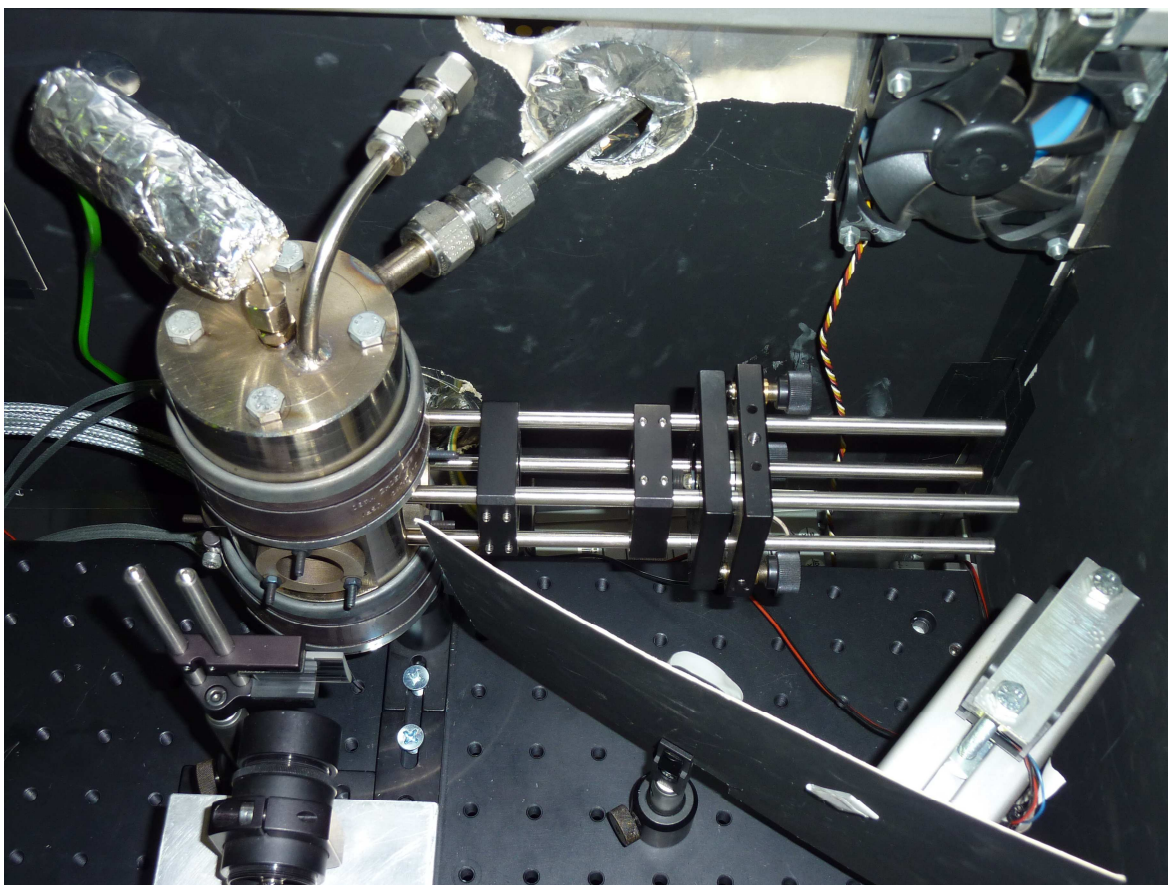


Abbildung 10.3.: Temperatureinfluss auf das Dunkelspektrum des Spektrometers



**Abbildung 10.4.: Messzelle mit Kartonblende**