

Analyse einer auf dem Prinzip der Lichtabsorption arbeitenden Online-Messzelle für Teer der Biomassevergasung

von
Reinhard Schlattinger

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

Betreuer:
Dott. Davide Roveda

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

Technische Universität Graz
Institut für Wärmetechnik

Graz, im Mai 2013

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Kurzfassung

Titel: Analyse einer auf dem Prinzip der Lichtabsorption arbeitenden Online-Messzelle für Teer der Biomassevergasung

Verfasser: Reinhard Schlattinger

Schlagworte: Biomasse; Vergasung; Absorptionsspektroskopie; Teer; Online-Messung

Teere sind kondensierbare Kohlenwasserstoffe die unter anderem während der thermischen Zersetzung von Biomasse entstehen. Die meist als Verunreinigungen betrachteten Komponenten können zu betrieblichen Problemen in nachgeschalteten Anlagenteilen wie beispielsweise Verstopfungen von Leitungen und Filtern führen. Teere und der Versuch diese zu vermeiden können daher immer noch als Achillesferse bei der Entwicklung dieser Vergasungstechnologie angesehen werden. Aus diesem Grund kommt der quantitativen und qualitativen Teeranalyse hier eine entscheidende Rolle zu.

In dieser Arbeit wird eine kostengünstige und einfache Online-Teermesszelle getestet und analysiert. Das angewendete Analyseverfahren basiert auf einem optischen Absorptionsprinzip. Dabei wurden teerbeladene Gasgemische, welche mit Hilfe einer Gasregelstrecke hergestellt wurden, einer optischen Messzelle zugeführt und analysiert. In dieser Messzelle durchquert ein von unterschiedlichen LEDs verschiedener Wellenlängen erzeugter UV-Lichtstrahl den Gasprobenstrom und wird vom gegenüberliegend positionierten Spektrometer aufgezeichnet. Die Anwesenheit der im Gasstrom befindlichen Teere bewirkt eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit, welche vom Spektrometer aufgenommen wird. Die bei den gewählten UV-Wellenlängen bereitgestellten Energien lassen dabei lediglich Elektronenübergänge zwischen den Energieniveaus n nach π^* und n nach σ^* zu, was vereinfacht gesagt bedeutet, dass die Permanentgaskomponenten wie Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Wasser transparent erscheinen, während Teere Absorption hervorrufen.

Die durchgeführten Tests zeigen dabei ein lineares Verhalten der Teerkonzentration mit der aufgezeichneten Lichtdurchlässigkeit bzw. der Absorption und weisen bei allen verwendeten Wellenlängen unterschiedliche Proportionalitätsfaktoren auf. Um dieses Verhalten zur Berechnung von Teerkonzentrationen von Dreistoffgemischen zu nutzen, wurden von den Absorptionswerten ausgehend, zwei verschiedene Berechnungsmethoden angewendet. Diese zeigen hinsichtlich der quantitativen als auch qualitativen Analyse vielversprechende Ergebnisse für den Einsatz als Online-Überwachungssystem.

Abstract

Title: Analysis of a online measurement system based on the light absorption principle for tars from biomass gasification

Author: Reinhard Schlattinger

Keywords: biomass; gasification; absorption spectroscopy; tar; online measurement

Tars are condensable hydrocarbons released during the thermal decomposition of biomass. These components cause operational issues with downstream plant components like blocking tubes or filters. Tars are therefore still considered the Achilles heel of gasification technology development. Therefore, the tar analysis, in qualitative and quantitative terms, plays a crucial role.

Within this work, a measurement system based on the optical absorption principle has been tested and evaluated. This analytic method is a low cost and very simple solution, because it's based on inexpensive LED light sources. A gas mixture loaded of tar, and produced thanks to a synthetic gas mixing station, has been online monitored and analyzed with an optical measurement cell. In this cell, a UV light stream is generated by using a number of LEDs operating at different wavelengths, and transmitted to a spectrometer positioned on the other side of the cell, while passing through the gas-sample flow. The existence of tar in the gas stream effect a variation of the light transmittance which is captured by the spectrometer. Within the different selected wavelengths, only the electronic transitions from the energetic levels n to π^* and n to σ^* are possible. In plain words, the permanent gas components such as methane, carbon dioxide, carbon monoxide, hydrogen and water result transparent, while tars cause absorption.

The measurements at different tar-species shows that the the light transmittance, or rather the absorption, is proportional to the concentration of tars, and shows different proportionality factors at all selected wavelengths. To use this measured behavior, two different approaches have been applied in order to calculate the tar concentration of three-component-mixtures, starting from the light absorption value. The analytic method fulfills its purpose in qualitative and quantitative terms, and can be therefore suitable to detect tar concentrations and for online-monitoring.

Vorwort

ENERGIE

„Wir plündern zugleich die Vergangenheit und die Zukunft für den Überfluss der Gegenwart – das ist die Diktatur des Jetzt.“¹

Energie ist Leben. Leben ist Energie. Ein großer Teil unseres Lebens auf der Erde dreht sich um Energie in allen möglichen Formen. Deren Verfügbarkeit stellt die Grundlage für ein zivilisiertes Zusammenleben dar und sorgt indirekt für Wohlstand und Frieden und ist daher unabdingbar.

Vor allem die Erschließung von fossilen Brennstoffen im 18. und 19. Jahrhundert und deren seither andauernden großtechnischen Förderung führte zur Tatsache, dass noch heute ein überwiegender Teil des weltweiten Energiebedarfs durch die Verbrennung dieser aus geologischer Vorzeit stammenden Energieträger gedeckt wird.

Trotz der großen gesellschaftlichen Bedeutung des Rohstoffes Energie wird dieser unter seinem Wert gehandelt, was dementsprechend zum sorglosen Umgang und zu Verschwendung führt. Das Aufhalten dieser Vergeudung und die Förderung von Technologien nachhaltiger Energieversorgung sind die Herausforderungen welche an uns Menschen gestellt werden. So können wir nachfolgenden Generationen eine lebenswerte Welt hinterlassen, was ein Ziel eines jeden einzelnen sein sollte.

Die Faszination dieser Thematik hat mich unter anderem dazu bewogen diese Studienrichtung zu wählen meine Diplomarbeit auf diesem Feld zu verfassen.

Besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle meinem Diplomarbeitbetreuer Davide Roveda aussprechen, der mich nach bestem Wissen und Gewissen bei der Umsetzung meiner Ideen unterstützte und mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

¹ SCHNELLNHUBER, H.J, (2011)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Biomassevergasung.....	2
2.1.1	Biomasse als regenerative Energieform.....	2
2.1.2	Energetische Nutzung von Biomasse.....	3
2.1.3	Thermische Vergasung von Biomasse.....	3
2.1.4	Methanisierung.....	7
2.2	Teer.....	9
2.2.1	Definition und Zusammensetzung von Teer.....	9
2.2.2	Bedeutung von Teer bei der Biomassevergasung und deren Nutzung.....	9
2.2.3	Klassifizierung von Teer.....	10
2.2.3.1	Klassifizierungsmodell nach Energy Research Centre of Netherlands.....	11
2.2.3.2	Klassifizierungsmodell nach Evans und Milne.....	12
3	Teeranalysemethoden	14
3.1	Offline-Teeranalyse.....	15
3.1.1	Sampling-Methoden.....	15
3.1.2	Eigentliche Analyse-Methoden.....	18
3.2	Online-Teeranalyse.....	18
4	Absorption	21
4.1	Grundlagen der Absorptionsspektroskopie.....	21
4.2	Absorptionsspektroskopie im UV/vis-Bereich.....	23
4.2.1	Molekülabsorptionsspektroskopie.....	27
4.2.2	Molekülabsorptionsspektroskopie von Teeren.....	29
4.3	Das Lambert-Beer'sches Gesetz'.....	31
5	Versuchsaufbau und Ergebnisse	34
5.1	Aufbau der Messzelle.....	34
5.2	Untersuchungen am Gas der Methanisierungsstufe eines Wirbelschichtvergasers.....	38
5.2.1	Wirbelschichtvergasers und Methanisierungsreaktor am IWT.....	38
5.2.2	Versuchsaufbau.....	40
5.2.3	Versuchsablauf.....	41
5.2.4	Vorversuche zur Festlegung der Versuchsparameter.....	42
5.3	Untersuchungen an synthetischen Gasen.....	49

5.3.1	Kalibrierversuche mit repräsentativen Teerkomponenten.....	49
5.3.1.1	Versuchsaufbau.....	50
5.3.1.2	Teerkonditioniereinheit	51
5.3.1.3	FID-Referenzteermessung.....	53
5.3.1.4	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	55
5.3.2	Untersuchungen an Mehrkomponentengemischen	59
5.3.2.1	Berechnungsmethoden.....	59
5.3.2.2	Auswahl der Messpunkte.....	61
5.3.2.3	Versuchsaufbau.....	62
5.3.2.4	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	63
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	69
7	Literaturverzeichnis	70
8	Abkürzungsverzeichnis	73
9	Anhang.....	74

1 Einleitung

Um zu einer nachhaltigen Energieversorgung zu gelangen und dadurch den von Menschenhand herbeigeführten Treibhauseffekt einzudämmen bzw. nicht weiter zu beschleunigen, wird zukünftige Energiebereitstellung auf regenerativen Energieformen zurückgreifen müssen. Speziell durch den verstärkt stattfindenden Ausbau der erneuerbaren, jedoch wetterabhängigen und daher zeitlich schlecht steuerbaren Stromerzeuger Windkraft und Photovoltaik, erlangt die Strom- und Wärmeerzeugung aus biogenen Festbrennstoffen im Blick auf einen nachhaltigen Energiemix verstärkte Bedeutung.

In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Wandlung der festen Biomasse in gasförmige Rohstoffe von großem Interesse. Einerseits lassen sich bei deren energetischer Verwertung gute Wirkungsgrade erzielen, und sich diese andererseits auch kurzfristig abrufbar lagern lassen, was infrastrukturelle Vorteile ergibt.

Im Zuge dieser thermochemischen Umwandlung entstehenden und als Verunreinigung betrachteten, kondensierbaren, höheren Kohlenwasserstoffe (Teere) können zu betrieblichen Problemen in nachgeschalteten Anlagenteilen und Nutzungsaggregaten führen, und gilt es daher zu vermeiden bzw. zu minimieren. Diese Teere können immer noch als Achillesferse der Biomasse-Vergasungstechnologie bezeichnet werden.² Aus diesem Grund spielt die Analyse von Teer (in quantitativer wie auch qualitativer Hinsicht) eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung und Anwendung dieser Technologie. In der Vergangenheit wurden dabei verschiedene Verfahren untersucht und angewendet, was in der Entwicklung eines standardisierten Verfahrens, dem sogenannten tar-protocol CEN/TS 15439 mündete, und ein offline-Verfahren darstellt. Dieses etablierte Standardverfahren ist genauer betrachtet jedoch eher Verfahren zur Probennahme. Dies setzt eine anschließende Analyse im Labor voraus und ist aus diesem Grund relativ zeit- und kostenaufwändig. Des Weiteren ermöglicht dieses Verfahren nur schwer, neuere Forschungsfragen hinsichtlich einer Echtzeit-Überwachung zur Erfassung von Teerumwandlungsprozessen und der Effizienz bestimmter Teer-Reinigungsprozesse zu beantworten.

Aus diesen Gründen ist eine Analysemethode, welche in kostengünstiger Art und Weise die Online-Messung der vorhandenen Teerkonzentration und –zusammensetzung erlaubt, ein Optimum.

In der vorliegenden Arbeit soll eine Online-Teermesszelle, welche auf dem Prinzip der Lichtabsorption und mit kostengünstigen UV-LED's als Strahlungsquellen arbeitet, auf Teer-Analysefähigkeit untersucht werden. Die Untersuchung im eingesetzten UV-Bereich wird dabei begründet, dass die Permanentgaskomponenten der Biomassevergasung hier transparent erscheinen und die Messung von Teer nicht beeinflussen.

² Vgl. MILNE, T.A; EVANS, R; ABATZOGLOU, N, (1998)

2 Grundlagen

Zum leichteren Verständnis der vorliegenden Arbeit werden in diesem Kapitel grundlegende Begriffe und Zusammenhänge erläutert. Dabei wird zuerst auf die Biomassevergasung, und im Anschluss daran auf die mit dieser Technologie eng in Verbindung stehenden Teere eingegangen.

2.1 Biomassevergasung

Bei der Biomassevergasung entstehende kondensierbare Kohlenwasserstoffe (im Weiteren als Teere bezeichnet) spielen bei der Weiterentwicklung der Vergasung aus festen Stoffen eine wichtige Rolle. Diese Arbeit handelt von Verfahren zur Messung dieser meist unerwünschten Teere und der Untersuchung diese erfolgreich auf Technologien der Biomassevergasung umzulegen. Daher gehe ich in diesem Kapitel etwas näher auf die Biomassevergasung an sich ein.

2.1.1 Biomasse als regenerative Energieform

Allgemein betrachtet kann jede Form der Nutzung erneuerbarer Energien als Sonnenenergienutzung angesehen werden. Zu den indirekten Nutzungsformen zählen Wind, Wasserkraft und die Nutzung von Biomasse. Die direkte Sonnenenergienutzung tritt in den Formen von Photovoltaik und Sonnenkollektoren in Erscheinung.

Der Entstehung der Biomasse zugrunde liegend ist das Speichern von Energie in chemisch gebundener Form in der Pflanzensubstanz.

Dies geschieht mit Hilfe von Sonneneinstrahlung unter Aufnahme von Wasser, Salzen und Kohlendioxid während der Photosynthese. Auch die intensiv zur Energiebereitstellung herangezogenen fossilen Energieträger beruhen auf Pflanzen und anderen lebenden, natürlichen Strukturen. Bei der energetischen Verwendung von Biomasse wie auch bei fossilen Energieträgern wird Kohlendioxid (CO₂) freigesetzt. Der vorerst einzige Unterschied bei der Nutzung der beiden verglichenen Energieformen ist der zeitliche Aspekt – aus umwelttechnischer Sicht jedoch ein sehr entscheidender. Bei der Verwendung von Biomasse wird das freigesetzte CO₂ von anderen Pflanzen während des Wachstums gebunden und gespeichert. Die energetische Nutzung von Biomasse ist also als CO₂-neutral zu betrachten.

³

Speziell durch den fortschreitenden Ausbau der CO₂-freien Wandlungsformen zur Stromproduktion wie Sonne und Wind ist auch der Ausbau der regenerativen Energieform Biomasse. Im Gegensatz zu den meisten CO₂-freien Wandlungsformen lässt sich deren Energieertrag besser kontrollieren und unter gewissen Umständen kurzfristig abrufbar speichern. Mit dem Ziel die, durch den Ausbau CO₂-freier Wandlungsformen vermehrt auftretenden Stromlieferschwankungen im Stromnetz in einer nachhaltigen Form

³ Vgl. NEUBAUER, Y, (2008)

auszugleichen, bietet die Biomasse daher ein großes Potenzial auf dem Weg zur nachhaltigen Energieversorgung. Ziel ist es, marktreife Technologien zu entwickeln die es erlauben, Biomasse in verschiedene Energieträger zu wandeln. In dieser Hinsicht eignet sich die Vergasungstechnologie besonders gut zur Speicherung und Verwendung bestehender Infrastrukturen.

2.1.2 Energetische Nutzung von Biomasse

Dem Verfahren nach kann die energetische Nutzung in drei Gruppen eingeteilt werden:^{4,5}

- Physikalische Verfahren:

Zu dieser Verfahrensgruppe zählen hauptsächlich die mechanischen Aufbereitungen (Zerkleinern, Pressen, Pelletieren und Brikettieren). Über das Pressen lassen sich beispielsweise aus Ölpflanzen Pflanzenöle herstellen, welche nach einer Weiterverarbeitung als Biodiesel eingesetzt werden können.

- Biochemische Verfahren

Hier ist als prominentester Vertreter die alkoholische Gärung sowie Fermentation von tierischen Exkrementen zu erwähnen. Als Endprodukte lassen sich einerseits via Gärung Bioethanol als Kraftstoffe nutzen und andererseits mittels Fermentation Biogas zur Wärme- und Stromproduktion nutzen.

- Thermochemische Verfahren

Hierzu zählt die im folgenden Kapitel näher beschriebene Vergasung von Biomasse, die Methanisierung des daraus gewonnenen Gases als auch direkte Verbrennung der Biomasse. Mittels dieser thermochemischen Verfahren lassen sich verschiedenartigste Formen der Biomasse als Wärme, brennbare Gase und flüssige Kohlenwasserstoffe energetisch nutzen. Das aus der Biomasse gewonnene Brenngas kann beispielsweise mittels geeigneter Motoren und anderer Apparate zu elektrischem Strom und Wärme gewandelt werden. Diese Form der energetischen Nutzung hat laut Kap. 2.1.1 ein großes Potenzial zur nachhaltigen Energieversorgung.

2.1.3 Thermische Vergasung von Biomasse

Ziel der Verfahren thermischer Vergasung ist es jeweils, feste Biomasse durch geeignete Prozesse in ein brennbares Gas mit chemisch gespeicherter Energie überzuführen. Die Biomasse wird dabei mit Hilfe eines Vergasungs- oder Oxidationsmittels (i.A. Luft, Sauerstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf) zur Reaktion gebracht, welche durch thermische Aufspaltung und partielle Oxidation beherrscht wird. Diese thermo-chemische Vergasung von kohlenstoffhaltiger Biomasse startet bei Temperaturen von etwa 700°C. Die

⁴ Vgl. KARL J, (2006)

⁵ Vgl. NEUBAUER, Y, (2008)

Vergasung ein endothermer Prozess, ihr muss also Wärme auf hohem Niveau zugeführt werden. Dabei wird nach der Art der Wärmebereitstellung zwischen autothermer und allothermer Vergasung unterschieden. Speziell im Bezug auf den zu erreichenden Heizwert und die Gasqualität unterscheiden sich diese beiden Verfahren sehr stark. Die bei diesen beiden Verfahren stattfindenden Energieflüsse und die daraus resultierenden möglichen Energieinhalte des Produktgases sind in der folgenden Abbildung (2.1) dargestellt.⁶

Bei den autothermen Vergasern wird die für die Reaktion benötigte Wärmeenergie in Form von partieller Oxidation (Teilverbrennung) durch die Biomasse selbst bereitgestellt. Dies hat den Nachteil, dass das durch die partielle Oxidation entstehende Rauchgas das Produktgas durch Anteile von CO_2 , H_2O und vor allem Stickstoff stark verdünnt. Dies führt zu einer Reduktion des Heizwertes des erzeugten Produktgases.

Um eine Verdünnung zu vermeiden wird dem System die für die endotherme Vergasungsreaktion erforderliche Wärme bei der allothermen Vergasung von außen zugeführt. Dadurch entstehen Produktgase mit deutlich höherem Heizwert. Die Möglichkeiten zur externen Wärmezufuhr sind hier prinzipiell recht vielseitig. Jedoch ist anzumerken, dass eine relativ hohe Wärmestromdichte zum Eintrag der Wärme erforderlich ist und dies die Möglichkeiten des Wärmeeintrags jedoch einschränkt. Als Möglichkeiten seien hier zum einen die Zirkulation von extern beheiztem, heißem Inertmaterial in einer Wirbelschicht sowie die indirekte Beheizung der Vergasungszone mittels Heatpipes genannt. Eine Sonderform der allothermen Vergasung ist die allotherme Vergasung mit dem Vergasungsmedium Wasserdampf, welche auch Reformierung genannt wird. Durch die Abwesenheit von Luftstickstoff lassen sich hiermit besonders hohe Heizwerte und Wasserstoffanteile im Produktgas erreichen.⁷

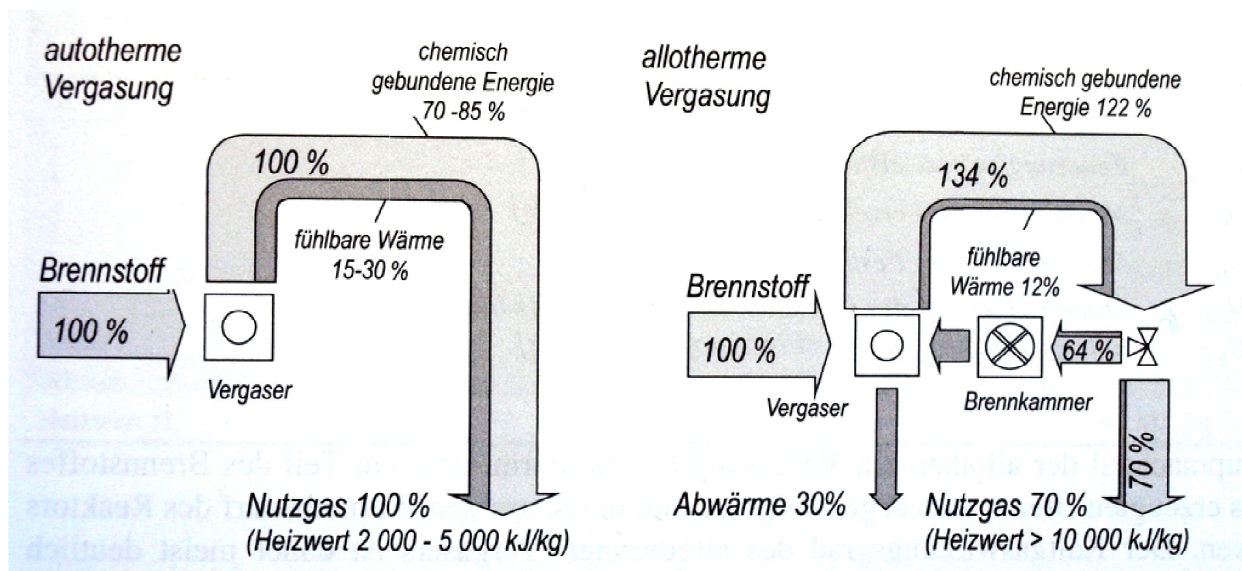


Abb. 2.1: Energiefluss bei der autothermen und der allothermen Vergasung⁶

Unabhängig von der Art der Wärmeeinbringung (auto- oder allotherme Vergasung) findet die Vergasung von Festbrennstoffen in drei sich nacheinander ereignenden Schritten statt.

⁶ Vgl. KARL J, (2006)

⁷ Vgl. NEUBAUER, Y, (2008)

Diese Prozessschritte der thermischen Vergasung sind nachstehend abgebildet (Abb. 2.2), und die dabei stattfindenden Reaktionen sind stichwortartig als Trocknung, Pyrolyse und Vergasung beschrieben.

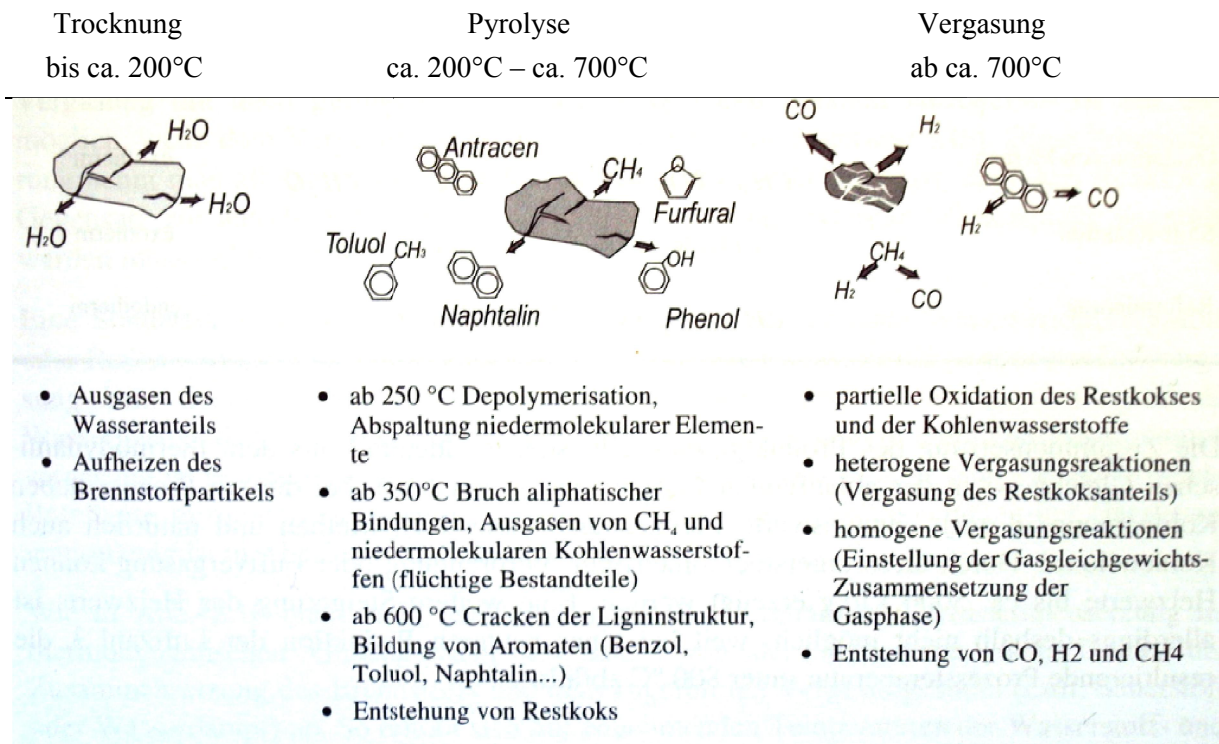
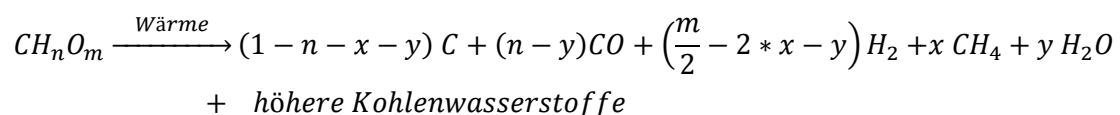


Abb. 2.2: Prozesse der thermischen Vergasung von kohlenstoffhaltigen Festbrennstoffen⁸

Die Trocknung ist der langsamste und geschwindigkeitsbestimmende erste Teil der Prozesskette. Hier wird der Wassergehalt des feuchten Brennstoffes verdampft und die Biomassepartikel erhitzt.

Mit der Pyrolyse beginnt die thermo-chemische Spaltung, indem erste Bindungen großer Moleküle werden gebrochen. Im Unterschied zu der anschließenden Vergasung geschieht dies ausschließlich durch die Wärmeeinwirkung ohne zusätzliche Sauerstoffeinwirkung. Lediglich durch den in der Biomasse enthaltenen „eigenen“ Sauerstoffanteil können sich hier schon Oxidationsprozesse an der Zersetzung beteiligen. Dieser Vorgang lässt sich für kohlenstoffhaltige Brennstoffe (CH_nO_m) näherungsweise mit der folgenden Reaktionsgleichung beschreiben:⁶



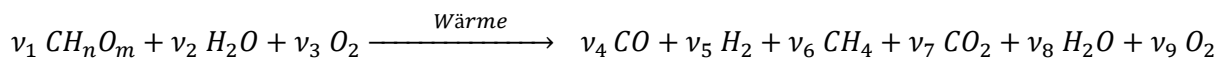
Formel 2.1: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Pyrolyse⁸

mit n, m : Molanteil Wasserstoff und Sauerstoff im Brennstoff
 x, y : Molanteil Methan und Wasserdampf im Produktgas

⁸ Vgl. KARL J, (2006)

Die bei der Pyrolyse entstehenden Gase sind somit: Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan und Wasserdampf. In dieser Phase des Prozesses entstehen durch die Zersetzung der Holzbestandteile Hemicellulose, Cellulose und Lignin des Weiteren eine Vielzahl höherer Kohlenwasserstoffe, die so genannten Teere. Auf diese wird im Kap. 2.2 noch gesondert eingegangen.

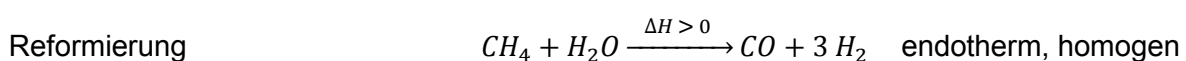
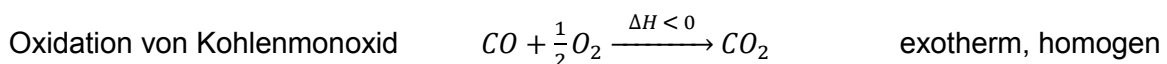
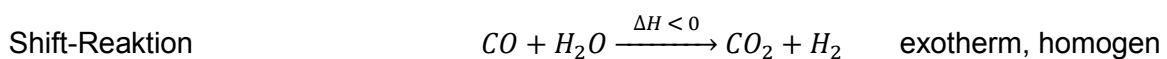
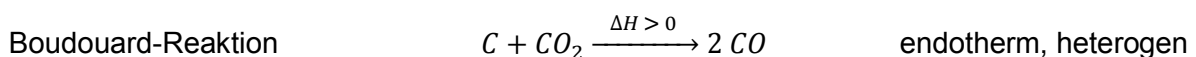
Bei der eigentlichen Vergasung, dem dritten Schritt der thermischen Vergasung, finden gleichzeitig viele thermo-chemische Reaktionen statt. Diese werden nach der Art der beteiligten Stoffe in heterogene und homogene Reaktionen unterteilt. Die heterogenen Reaktionen finden zwischen Gas und Feststoffen (Holzkoks) statt, während bei den homogenen Reaktionen nur Gasphasen an der Reaktion beteiligt sind. Vernachlässigt man die höheren Kohlenwasserstoffe, können bei der Vergasung von kohlenstoffhaltiger Biomasse die Produkte Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Methan entstehen. Die allgemeine Reaktionsgleichung der thermischen Vergasung unter Anwesenheit eines Vergasungsmediums kann folgendermaßen geschrieben werden.⁹



Formel 2.2: Allgemeine Reaktionsgleichung f\u00fcr die thermische Vergasung⁹

mit ν_i : st\u00f6chiometrischer Koeffizient der Reaktanden in [kmol/kmol]

Die in obig angegebener allgemeiner Reaktionsgleichung enthaltenen neun Unbekannten lassen sich mit Hilfe von Stoff- und Energiebilanzen sowie zahlreichen Gleichgewichten von Einzelreaktionen bestimmen. Zur Einfachheit werden diese hier nicht alle aufgef\u00fchrt und behandelt. Es seien hierzu lediglich die vier bestimmenden Einzelreaktionen angef\u00fchrt, mit deren Hilfe sich, neben Stoff- und Energiebilanzen, das System l\u00f6sen und eindeutig beschreiben l\u00e4sst.¹⁰ Diese sind:



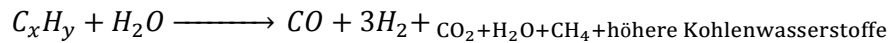
Dabei kann die Boudouard-Reaktion als eine der wichtigen heterogenen Reaktionen zur Gasbildung angesehen werden, w\u00e4hrend die homogene Shift-Reaktion und die

⁹ Vgl. KARL J, (2006)

¹⁰ Vgl. KARL J., KIENBERGER T, (2009)

Reformierung sich für die Erzeugung der gewünschten Brenngasbestandteile Wasserstoff (H₂) und Kohlenmonoxid (CO) hauptverantwortlich zeigen.

Der in diesem Kapitel beschriebene Schritt der thermischen Vergasung von Biomasse kann mit folgender Reaktion zusammenfassend beschrieben werden:



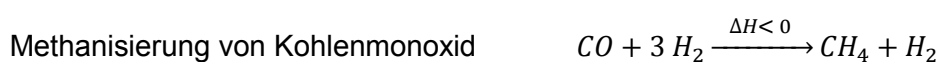
Formel 2.3: Gesamtreaktion der thermischen Vergasung¹¹

Das Produkt dieser Vergasung wird Synthesegas genannt, dessen Brenngasbestandteile hauptsächlich CO und H₂ sind. Dieses kann als Grundstoff für die Herstellung von Second Generation Fuels (SGF) dienen. Soll beispielsweise Substitute Natural Gas (SNG¹²) daraus hergestellt werden, welches als Ersatz für Erdgas verwendet wird um Infrastruktur und Verbrennungstechnologien von Erdgas nutzen zu können, muss das Synthesegas noch weiter behandelt werden. Ein wichtiger Schritt ist dabei die Methanisierung. Auf dieses Verfahren wird im folgenden Kapitel kurz eingegangen, da für in dieser Arbeit durchgeführte Messungen unter anderem das Gas nach einer solchen Methanisierungs-Stufe verwendet wurde.

2.1.4 Methanisierung

Die Motivation zur Methanisierung von aus Biomasse hergestelltem Synthesegas ergibt sich langfristig gesehen vorwiegend aus der Möglichkeit, damit synthetisches Erdgas (SNG) herstellen zu können. Die Vorteile gegenüber Synthesegas leiten sich dabei hauptsächlich aus der Möglichkeit der energieeffizienteren Nutzung und den Infrastrukturvorteilen ab. Die energetisch effizientere Nutzbarkeit lässt sich dabei vorrangig durch die Verwendung von technologisch sehr ausgereiften Systemen der Erdgasnutzung erklären. Die Infrastruktur- und Verteilungsvorteile ergeben sich durch die langfristige Perspektive, mittels Methanisierung hergestelltes und aufbereitetes synthetisches Erdgas, mit Hilfe des bestehenden und gut ausgebauten Erdgasnetzes verteilen zu können um Energie dezentral zu nutzen.¹¹

Bei der Methanisierung von Synthesegas handelt es sich um einen katalytischen Prozess, mit dem primären Ziel den Methangehalt des Synthesegases zu steigern. Als Katalysator kommt vorwiegend Nickel zum Einsatz. Dieser Vorgang kann mit der Methanisierungsreaktion am besten gezeigt werden:



¹¹ Vgl. KIENBERGER, T., MUEHLBERGER, T., LETTNER J., KARL J., (2009)

¹² auch als Synthetic Natural Gas bezeichnet

Des Weiteren findet dabei die Shift-Reaktion (siehe Kap. 2.1.3), und die nachstehende Methanisierung statt.



Diese Reaktionen sind alle stark exotherm. Um sicher zu gehen, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite der Produkte befindet, müssen jedoch Prozesstemperaturen von $>300^\circ\text{C}$ vorherrschen. Der Methanisierungsreaktor muss also beheizt werden, was allgemein zu einer Minderung der energetischen Effizienz dieses Verfahrens führt. Dieser Nachteil wird jedoch durch die schon erwähnten effizienteren Nutzungsmöglichkeiten des dabei entstehenden Produktgases teilweise kompensiert.¹³

Neben der beschleunigenden und aktivierenden Wirkung des Katalysators für die eben erwähnten Reaktionen, zeigt sich dieser noch für weitere mögliche Wandlungsprozesse verantwortlich. Bei geeigneter Wahl und Auslegung des Katalysators werden auch zahlreiche höhere Kohlenwasserstoffe (Teere) katalytisch gecrackt und somit umgesetzt. So gelang es mit Hilfe dieses Verfahrens, die Teerbelastung des Synthesegases vom institutseigenen Wirbelschichtvergaser beispielsweise von ca. sechs Gramm je Normkubikmeter, auf rund 150 Milligramm je Normkubikmeter zu reduzieren.¹⁴

Aus diesem Grund wird dieses Verfahren auch zu den Verfahren zur Abscheidung von Teeren in der heißen Gasphase gezählt.

¹³ Vgl. KARL J, (2006)

¹⁴ Vgl. KIENBERGER, T., MUEHLBERGER, T., LETTNER J., KARL J, (2009)

2.2 Teer

Unter dem Begriff Teer versteht man im Allgemeinen eine bräunliche bis schwarze, zähflüssige Substanz, welche ein Gemisch organischer Verbindungen ist und bei der thermo-chemischen Spaltung organischer Naturstoffe entsteht.¹⁵

Der Wortherkunft nach kommt der Begriff aus dem mittelniederdeutschen Wort „ter(e)“: „der zum Baum gehörende“.¹⁶

In technischer Hinsicht zählen unzählige Kohlenwasserstoffe zur Gruppe der Teere. Dies wird in diesem Kapitel jedoch noch näher behandelt.

2.2.1 Definition und Zusammensetzung von Teer

Teer bezeichnet grundsätzlich eine organische Substanz aus höher kondensierbaren Kohlenwasserstoffen, die bei der thermischen Behandlung von Biomasse entsteht. Im Produktgas einer Biomassevergasungsanlage gilt Teer als kondensierbarer organischer Schadstoff.

In der Literatur finden unterschiedliche Definitionen und Begriffe für Teer ihre Verwendung. Die Gründe für die variierenden Definitionen liegen für gewöhnlich an den spezifischen, aber für jede End-Anwendung doch unterschiedlichen Produktgaszusammensetzungen und Grenzen der zulässigen Teerbelastung bzw. -zusammensetzung.

Eine Forschungsarbeit von Milne und Evans²¹ beschreibt die Vorgänge der Entstehungs- und Umwandlungsprozesse von Biomasse-Teeren im Detail.

Im Weiteren gehen die Autoren auf die verschiedenen in der Literatur zu findenden Definitionen von Biomasse-Teer ein. So definiert Dayton¹⁷ Teer als die kondensierbare Fraktion organischer Vergasungsprodukte, welche größtenteils aus aromatischen Kohlenwasserstoffen inklusive Benzol besteht.

Im Gegensatz dazu definiert das in Kap. 3.1.1 noch näher beschriebene Standardmessverfahren „tar guideline“ alle in einem Vergasergas enthaltenen organischen Komponenten als Teer, mit Ausnahme der gasförmigen Kohlenwasserstoffe C₁-C₆ – also auch ohne Benzol (C₆H₆).

2.2.2 Bedeutung von Teer bei der Biomassevergasung und deren Nutzung

Tom Reed schilderte hierzu seine Erfahrungen im Jahr 1988 wie folgt:

“While a great deal of time and money has been spent on biomass gasification in the last two decades, there are very few truly commercial gasifiers, operating without government support or subsidies, day in, day out, generating useful gas from biomass. The typical project starts with new ideas, announcements at meetings, construction of

¹⁵ Vgl. ROEMPP H., (1983)

¹⁶ Vgl. DUDEN, Das Wörterbuch chemischer Fachausdrücke, (2003)

¹⁷ Vgl. DAYTON D. C., (2002)

the new gasifier. Then it is found that the gas contains 0.1-10% 'tars.' The rest of the time and money is spent trying to solve this problem. Most of the gasifier projects then quietly disappear. In some cases the cost of cleaning up the experimental site exceeds the cost of the project! Thus 'tars' can be considered the Achilles heel of biomass gasification. (In the gasification of coal, a more mature technology, the 'tars' (benzene, toluene, xylene, coal tar) are useful fuels and chemicals. The oxygenated 'tars' from biomass have only minor use. With current environmental and health concerns, we can no longer afford to relegate 'tars' to the nearest dump or stream."¹⁸

Wie in dieser Textstelle geschildert, können die bei der thermochemischen Vergasung von Biomasse entstehenden Teere sowie deren Verringerung und Behandlung auch heute noch als ein der größten Herausforderungen auf dem Weg zu einer kommerziellen Nutzung dieser Technologie. angesehen werden.

Insgesamt gesehen lag der Anteil biogener Festbrennstoffe am Gesamtaufkommen des erneuerbaren Stroms laut der "Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)" in Deutschland im Jahr 2010 bei nur 9,3 Prozent.¹⁹ Dies ist besonders im zeitlich-geschichtlichen Vergleich mit den deutlich jüngeren Technologien wie der Photovoltaik und der Windenergie ein recht niedriger Wert. Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass nur ein Bruchteil dieses Stroms mit der hier behandelten Technologie der Biomassevergasung erzeugt wird. Der Großteil wird durch die Verbrennung in Dampfkraftwerken erzeugt.²⁰ Der Anteil der Biomassevergasung an der Stromerzeugung aus biogenen Festbrennstoffen wird damit verschwindend gering, quantitative Daten sind hierzu leider nicht verfügbar.

Für den eben dargelegten geringen Beitrag an der Stromerzeugung kann Teer als ein Hauptgrund genannt werden.²¹ Somit zählt auch 25 Jahre nach der oben dargelegten Erfahrung von Tom Reed, die Forschung zu diesem Thema zu einer der Hauptaufgaben auf dem Weg der Kommerzialisierung der Biomassevergasungstechnologien.

2.2.3 Klassifizierung von Teer

Teer ist ein komplexe Mischung aus kondensierbaren Kohlenwasserstoffen und besteht neben ein- bis fünfringigen aromatischen Verbindungen auch aus sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und komplexen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).²² Erklärend muss hierzu erwähnt werden, dass das grundlegende Strukturelement der PAK der Benzolring ist und der kleinste PAK aus zwei Benzolringen besteht.

Um diese Vielzahl an möglichen Bestandteilen in Klassen unterteilen zu können, wurden verschiedene Modelle zur Klassifizierung entwickelt. Die bei der Biomassevergasung hauptsächlich verwendeten Modelle sind jene des „Energy research Centre of the Netherlands“ (ECN) und die von Milne und Evans, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.

¹⁸ MILNE, T.A; EVANS, R; ABATZOGLOU, N, (1998)

¹⁹ Vgl. <http://www.mediathek.fnr.de>, (22.08.2012)

²⁰ Vgl. KARL J., KIENBERGER T, (2009)

²¹ Vgl. MILNE, T.A; EVANS, R; ABATZOGLOU, N, (1998)

²² Vgl. CHUNASHAN L.; KENZI S., (2009)

2.2.3.1 Klassifizierungsmodell nach Energy Research Centre of Netherlands (ECN)²³

Dieses Modell wurde im Rahmen eines EU-Forschungsprojektes entwickelt. Das Ziel dabei war eine einheitliche Beurteilungsmöglichkeit von Biomassevergasungsteeren zu schaffen um zukünftige Forschungsergebnisse besser vergleichen zu können. Im Unterscheid zu anderen Modellen basiert dieses im Grunde auf praktischen Parametern und Gegebenheiten des realen Anlagenbetriebes. Als Basis dieses Modells können die Taupunkttemperaturen kritischer Teerkomponenten genannt werden, da deren Kondensation im Prozess ausbleibt, solange die Prozesstemperatur die Taupunkttemperatur des Teeres überschreitet. Diese physikalischen Eigenschaften der einzelnen Teerkomponenten und deren Anteil am Gesamtteergehalt spielen in der Weiterverarbeitung des Produktgases eine entscheidende Rolle, was die Relevanz dieses Klassifizierungsmodells in der Praxis bestätigt. Ein zusätzlicher Vorteil dieses Modells ist dessen Klassifizierungsmöglichkeit anhand der Struktur der unterschiedlichen Teere. So lässt sich mitunter auch anhand der Ringanzahl der PAK eine Einteilung in die folgenden fünf verschiedenen Klassen vornehmen.

Klasse 1

Zu dieser zählen sehr schwere Teere bestehend aus ≥ 7 -Ring Aromaten, welche von Gaschromatographen nicht detektierbar sind. Diese kondensieren bereits bei sehr kleinen Konzentrationen und hohen Temperaturen aus. Die Vertreter sind Coronen und alle Verbindungen noch höheren Gewichtes.

Klasse 2

Diese besteht aus heterozyklischen Aromaten wie zum Beispiel Pyridin, Cresol, Phenol, Benzonitril und Quinolin. Diese Verbindungen weisen größtenteils eine sehr gute Wasserlöslichkeit auf.

Klasse 3

In diese Klasse fallen leichte 1-Ring-Kohlenwasserstoffe. Die Stoffe führen für gewöhnlich zu keinen technischen Problemen hinsichtlich ihrer Wasserlöslichkeit und Kondensationstemperaturen im Bereich von niedrigen -100 bis 0°C. Als Repräsentanten sind hier Xylol, Styrol und Toluol zu nennen.

Klasse 4

Zur Klasse 4 zählen 2-3-Ring-Kohlenwasserstoffe, welche sich durch Kondensationsbedingungen von hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen

²³ Vgl. NEEFT et al., (2001)

auszeichnen. Beispiele für diese Klasse sind Naphthalin, Biphenyl, Acenaphtylen, Fluoren, Phenanthren und Anthracen.

Klasse 5

Diese besteht aus schweren Kohlenwasserstoffen mit einer 4- bis 6-ringigen Aromatenstruktur. Sie kondensieren bereits bei geringen Konzentrationen und Temperaturen im Bereich von 140 bis 280°C. Zur Klasse 5 zählen beispielsweise die Stoffe Fluoranthren, Pyren, Chrysen, Benzofluoranthren, Benzopyren und Perylen.

2.2.3.2 Klassifizierungsmodell nach Evans und Milne^{24, 25}

Dieses in der Literatur oft erwähnte Modell basiert auf der Klassifizierung nach Entstehung von einzelnen Teeren. Genauer gesagt beruht diese Einteilung auf den unterschiedlichen Prozessen der Biomassevergasung die zu deren Entstehung führen.

Der Aufbau der grundsätzlich aus den Polymeren Lignin, Cellulose und Hemicellulose bestehenden Biomasse ist sehr komplex und besteht aus zahlreichen Strukturelementen. Bei der Vergasung von Biomasse führt dieser Aufbau zur Entstehung einer Vielzahl verschiedener Zwischenprodukte, zu welchen auch die Teere zählen.

Evans und Milne beschreiben die bei der Pyrolyse von Biomasse entstehenden Teere, anhand der stattfindenden Entstehungsprozesse als primäre, sekundäre und tertiäre Teere. Diese Kategorisierung ist mittels der Pyrolysemechanismen von Biomasse in der folgenden Abbildung (Abb.2.1) gezeigt.

Primäre Teere

Diese entstehen in einer pyrolytischen Zersetzung der Biomassestrukturen unmittelbar an der Holzoberfläche bei Temperaturen von 200 bis etwa 500°C. Die meisten dieser Primäreteere sind sehr sauerstoffreich und liegen je nach Druck in flüssiger oder gasförmiger Form vor. Einige Vertreter sind Cresol, Phenol und Guaiacol.

Sekundäre Teere

Diese sind die Produkte von Dampfphasenreaktionen der primären Teere. Deren Produktion steigt allgemein mit steigender Temperatur und Verweilzeit und bedingt die Anwesenheit von Wasserdampf oder Luftsauerstoff. Beispiele für diese Teere sind Toluol, Inden und Xylol.

Tertiäre Teere

Diese bilden sich bei hohen Temperaturen (ab ca. 800°C) vorwiegend aus sekundären Teeren. Zu dieser Gruppe von Teeren zählen auch die anfangs erwähnten polyzyklischen,

²⁴ Vgl. MILNE, T.A; EVANS, R, (1987)

²⁵ Vgl. MILNE, T.A; EVANS, R; ABATZOGLOU, N, (1998)

aromatischen Kohlenwasserstoffen(PAK). Bekannte Repräsentanten sind hier Benzol, Naphthalin, Pyren, Benzopyren, Phenanthren und Anthracen.

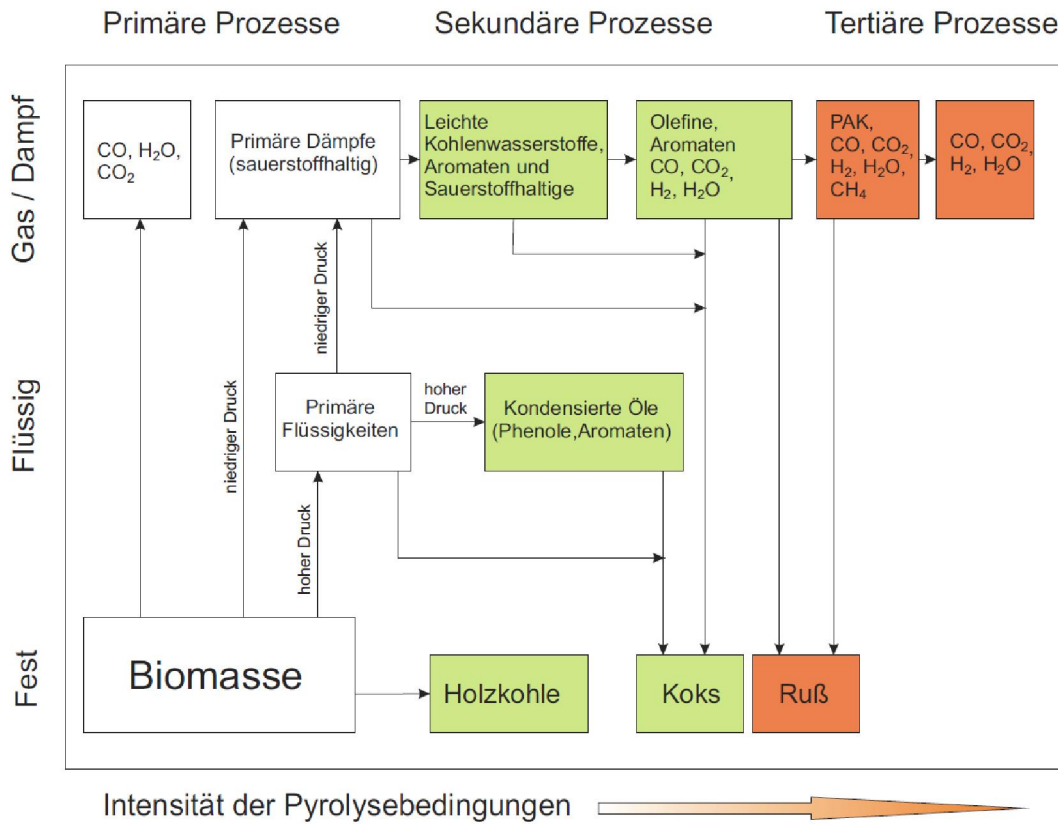


Abb. 2.1: Pyrolysemechanismen von Biomasse²⁴

3 Teeranalysemethoden

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, nimmt Teer bei der Entwicklung von Biomassevergasungsanlagen eine besondere Rolle ein. Dessen Verminderung und kontrollierte Umwandlung in verwertbare Produkt- oder Synthesegasbestandteile kann als ein Schlüsselproblem bei der erfolgreichen Kommerzialisierung dieser Energiewandlungstechnologie bezeichnet werden. Primäres Ziel ist dabei eine möglichst vollständige Entfernung von Teerbestandteilen aus dem Produkt- oder Synthesegas bei gleichzeitig niedrigen Investitions- und Betriebskosten.

Um diese Verfahren der Gasherstellung und Gasreinigung kontrolliert weiterentwickeln zu können, ist die Kenntnis der im Prozess ablaufenden Vorgänge wichtig, was geeignete Analysemethoden voraussetzt. Die prinzipiell in Betracht kommenden Analysemethoden sind recht vielfältig und lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten und Anforderungen charakterisieren. Mögliche Charakterisierungsmerkmale sind hier exemplarisch die Gesamtkosten des Messsystems, die Geschwindigkeit der Analyse, der Informationsgehalt der Analyseergebnisse und das zur Bedienung/Messung benötigte (Fach)-Personal, welche bei der Beschreibung der folgenden Analysemethoden noch weiter behandelt werden.

Ein für den praktischen Einsatzbereich der jeweiligen Analysemethode sehr entscheidendes Unterscheidungskriterium, welches auch in der Literatur zum Thema Instrumentelle Analytik oft zur Einteilung herangezogen wird, ist die Geschwindigkeit mit der die Analyse durchgeführt wird. Diese bildet die Grundlage für die folgende Einteilung der Analysemethoden zur Teermessung.

Mit welcher Geschwindigkeit Teeranalysen durchgeführt werden können hängt unter anderem von der Art der Probennahme ab. Der Idealfall ist ein Messprinzip, welches die Analyse direkt im Produkt- bzw. Synthesegasstrom erlaubt. Dies wird als eine inline-Messung bezeichnet. Wird hingegen über eine zusätzlich notwendige Leitung ein Teilgasstrom abgezweigt und direkt analysiert, spricht man von einer online-Messung. Die heute üblichen und verbreiteten Verfahren zur Teermessung setzen jedoch Laboruntersuchungen voraus und analysieren demnach offline. Der zweite geschwindigkeitsbestimmende Parameter der Analysemethode stellt die Art und Weise der Analyse selbst dar. Optimal ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Erfassung von qualitativen und quantitativen Teerbelastungen des Gases.²⁶

Für viele praktische Anwendungen ist jedoch schon eine quantitative Analyse ausreichend, welche in kleinen Zeitschritten quasi-kontinuierlich Analyseergebnisse liefert und damit die Prozesskontrolle und -steuerung verbessern und vereinfachen würde. Solche kontinuierliche und quasi-kontinuierliche Analyseverfahren zur Teermessung sind derzeit nicht am Markt erhältlich. Es existieren lediglich Erprobungs- und Versuchsaufbauten von verschiedenen Forschungseinrichtungen welche im Kap. 3.2 beschrieben werden.

Einer der Hauptgründe weshalb solche Verfahren keinen nennenswerten Einsatz finden, ist den physikalisch-chemischen Eigenschaften von Teer zuzuschreiben. Da es sich bei Teer

²⁶ Vgl. NEUBAUER, Y, (2008)

um ein Vielkomponentengemisch handelt, bei denen die Einzelbestandteile sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen, ist eine kontinuierliche Analyse des Gemisches (speziell mit hohem Informationsgehalt) schwer durchführbar. Eine Auftrennung in Einzelkomponenten oder dementsprechende Stoffklassen kann zwar die Aussagekraft bzw. den Informationsgehalt stark steigern, lässt sich aber oft nur als Offline-Analyse im Labor durchführen bzw. erfordert diese oft äußerst kostenintensive Apparaturen, was den Einsatzbereich damit stark einschränkt.²⁷

Nachfolgend werden Offline Methoden und die bisherigen Online Methoden kurz vorgestellt und beschrieben.

3.1 Offline-Teeranalyse

Die reinen Inhaltstoffe von Teeren aus der Biomassevergasung liegen bei Umgebungstemperatur in flüssiger oder fester Form vor. Diese Eigenschaft machen sich die meisten offline-Verfahren zunutze, indem bei der Probennahme Teer aus dem Produkt- oder Synthesegas auskondensiert wird, um diese Probe anschließend im Labor zu analysieren.

Teeranalysemethoden lassen sich nach Frank und Collin²⁸ in zwei Kategorien unterteilen – in die klassischen und die modernen Verfahren. Etwas genauer betrachtet werden dabei nicht die Offline Verfahren als Ganzes betrachtet, sondern nur deren Analysemethoden, da erst durch die erfolgreiche Probennahme eine Analyse nach einem dieser Verfahren möglich ist. Zu den klassischen Methoden werden Dichtebestimmung, Wassergehalt, Probendestillation, Extraktion, Kristallisation, Polymerisation, Lösungsmittelfraktionierung, Verkokung und Elementaranalyse gezählt, während Chromatographie und Spektroskopie den modernen Methoden zugeordnet werden. Die heutzutage Anwendung findenden Analyseverfahren sind fast ausschließlich zu den modernen Methoden zu zählen, wie aus Kap. 3.1.2 noch ersichtlich wird.

Wie eben schon erwähnt, findet die Offline-Teermessung, im Unterschied zur Inline- und Online-Teermessung in zwei voneinander getrennten Schritten statt, nämlich der Probennahme und dem eigentlichen Analyseschritt. Die Probennahme wird auch als „Sampling“ bezeichnet, die Probe selbst als „Sample“.

3.1.1 Sampling-Methoden

An dieser Stelle wird auf die in der Forschung zur Biomassevergasungstechnologie am häufigsten anzutreffenden Sampling -Methoden kurz eingegangen.

Nasschemisches Verfahren nach der „tar-guideline“

Aufgrund der vielen verschiedenen Sampling und Analyse Verfahren, die bei der Vergasung von Biomasse zur Teeranalyse zum Einsatz kommen, resultieren aus diesen nur schwer

²⁷ Vgl. NEUBAUER, Y, (2008)

²⁸ Vgl. FRANCK, H; COLLIN, G, (1968)

bzw. bedingt miteinander vergleichbare Messergebnisse. Dies stärkte die Bestrebung zur Entwicklung eines einheitlichen und einfachen Messverfahrens. Durch diese Bestrebung wurde mit der „tar-guideline“ oder „tar-protocol“²⁹ eine Richtlinie erarbeitet, welche durch die Europäischen Norm CEN/TS 15439 standardisiert wurde. Die „tar-guideline“ beschreibt sowohl die Probennahme, als auch die anschließende eigentliche Analysemethode. Der zur Standardisierung bzw. gesteigerten Vergleichbarkeit hauptsächlich beitragende Teil ist die Probennahme (Sampling), weshalb sich die folgende Beschreibung auf diese konzentriert:

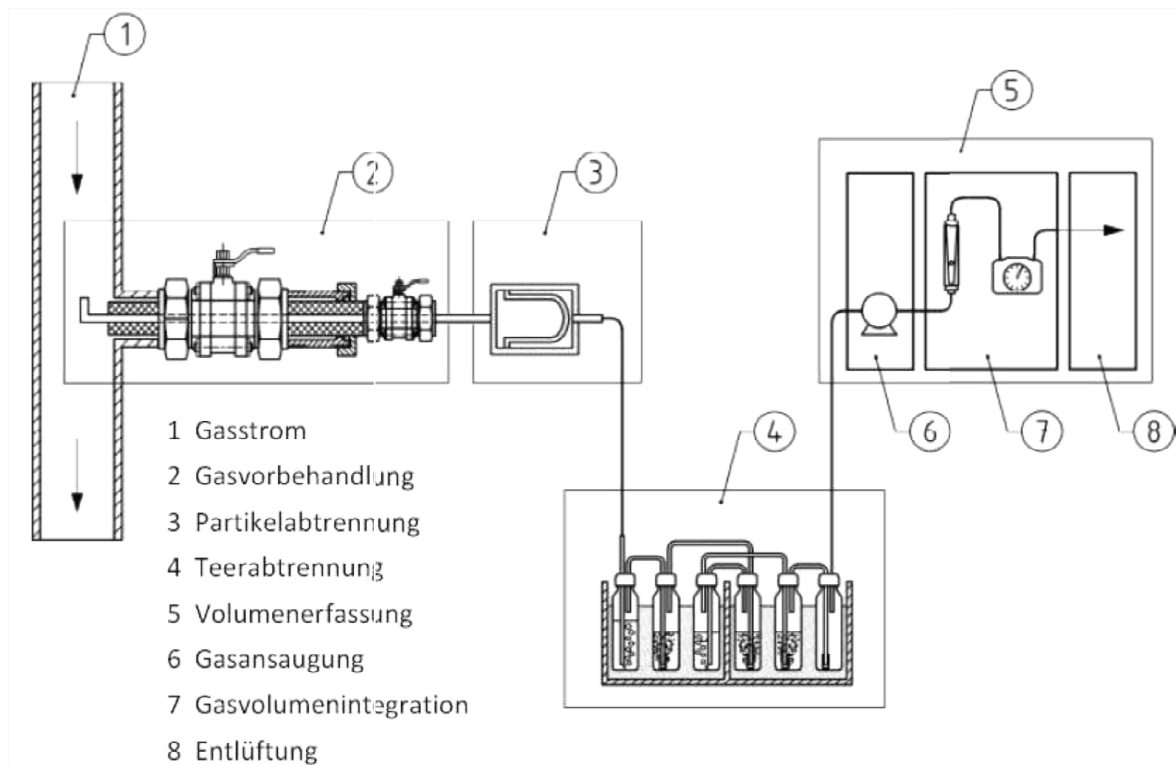


Abb. 3.1: modularer Probenahmeaufbau nach der „tar-guideline“³⁰

Das nasschemische Verfahren basiert auf einer diskontinuierlichen Probennahme eines repräsentativen Teiles eines teer- und staubbeladenen Produkt- oder Synthesegasstromes. Dieses System besteht aus einer Probennahmestelle, einem über eine beheizte Leitung damit verbundenen beheizten Partikelfilter und mehreren Waschflaschen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen. Über die Entnahmestelle gelangt das mittels einer Pumpe entnommene Gas zuerst zu dem Partikelfilter, wo sich feste Bestandteile wie Stäube ablagern. Anschließend strömt das zu untersuchende Gas durch sechs Waschflaschen (Impinger Flaschen), mit dem Ziel möglichst viele Teere bei den durch die Norm festgelegten, einheitlichen Bedingungen auszukondensieren. Die erste mit Wasser (bei Raumtemperatur) gefüllte Waschflasche soll den Wasserdampf des hindurch strömenden Gases auskondensieren. Die im Anschluss durchströmten Flaschen sind mit dem organischen Lösungsmittel Isopropanol gefüllt, von denen die ersten drei auf 20°C, und die vierte auf -20°C temperiert sind. Die letzte der sechs

²⁹ Vgl. NEEFT et al., (2001)

³⁰ ÖNORM CEN/TS 15439

Waschflaschen ist leer und soll eventuell in den nachfolgenden Leitungen auftretendes Kondensat auffangen, um es bei der Analyse mit berücksichtigen zu können. Die gesamte Anordnung dieses Sampling-Aufbaus ist in der Abbildung 3.1 ersichtlich. Über eine Pumpe sowie eines Balgzählers wird ein konstant zu haltender Volumenstrom gewährleistet und gemessen. Der Aufbau des Verfahrens ist relativ einfach, was ein Vorteil dieser Sampling-Methode ist. Nachteilig ist die relativ lange Probennahmezeit, diese kann bis zu einer Stunde dauern. Die Detektion von eventuell auftretenden Spitzen von Teerkonzentration ist somit schwer bis nicht auflösbar.^{31,32}

Für anschließend in einem Labor durchgeführte Analysen wird der Inhalt aller sechs Impinger-Waschflaschen zusammengeschüttet und bis zur Analyse lichtgeschützt bei Temperaturen <5°C aufbewahrt.

Festphasenextraktionsverfahren nach KTH Stockholm³³

Eine weitere Möglichkeit zum offline-Sampling von Biomasse-Teeren bietet das SPA (solid phase absorption) Verfahren welches von der KTH³⁴ Stockholm entwickelt wurde. Das Verfahren basiert auf einem physikalischen Extraktionsprozess, der zwischen einer festen und flüssigen Phase stattfindet.

Hierbei werden die im Produkt- bzw. Synthesegas enthaltenen Teere durch Absorptions- und Kondensationsprozesse in einem Absorber gebunden. Dazu werden etwa 100ml des zu untersuchenden Gases mittels einer Spritze und einer bei konstantem Volumenstrom arbeitenden Spritzenpumpe an der Probenstelle entnommen und über den 100mg einer Aminophase enthaltenden Absorber geführt. Eine solche Probe ist in der unterstehenden Abbildung (3.2) gezeigt. Ein solcher beladener Absorber wird anschließend an ein Labor versandt, wo die Teere extrahiert und analysiert werden.



Abb. 3.2: SPA-Sample: verschlossene Entnahmespritze mit darin befindlichem Absorber

Im Vergleich zum nasschemischen Verfahren nach der „tar-guideline“ ist dieses Verfahren sehr schnell durchführbar, was auch mehrere in knappen Zeitabständen stattfindende Messungen erlaubt und somit Konzentrationsspitzen bedingt aufdecken lässt. Weitere Vorteile liegen in dem geringen Lösungsmittelverbrauch und der einfachen Durchführung welche kein besonders geschultes Fachpersonal benötigt. Nachteilig ist die teils selektive

³¹ Vgl. NEUBAUER, Y, (2008)

³² Vgl. ÖNORM CEN/TS 15439

³³ Vgl. BRAGE et al., (1997)

³⁴ KTH: Royal Institute of Technology (schwedisch: Kungliga Tekniska högskolan)

Absorption der sogenannten BTX Teer-Gruppe. Wird die Probe nicht innerhalb von Stunden analysiert, kommt es bei diesem Verfahren nämlich zum Verlust dieser leichten aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylol, was eine Aussage über deren Konzentration verhindert.

3.1.2 Eigentliche Analyse-Methoden

Für den eigentlichen Analyseschritt der bei offline-Messungen genommen Proben stehen unterschiedliche Verfahren zur Wahl. Sie fallen alle samt in den Bereich der Standardverfahren der analytischen Chemie.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Teergehaltes einer mit nasschemischem Verfahren erstellten Probe, wird das teerbeladene Lösungsmittel in einem Rotationverdampfer eingedampft und die Teermenge anhand des Verdampfungsrückstandes gewogen.

Die meisten anderen Analyseverfahren verlangen eine Auftrennung des Vielkomponentengemisches Teer um die Probe analysieren zu können. Die Einzelsubstanzen werden anschließend anhand ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften detektiert. Das dabei meist eingesetzte Trennverfahren ist die Gaschromatographie (GC). Aus der Kopplung mit einem, zur Identifikation und Quantifizierung der Einzelkomponenten eingesetzten Flammenionisationsdetektor (FID) bzw. einem Massenspektrometer (MS) ergeben sich die vorwiegend eingesetzten Verfahren GC/FID und GC/MS.

3.2 Online-Teeranalyse

Wie bereits erwähnt, existieren Systeme zur kontinuierlichen und direkten Erfassung von Teerkonzentrationen lediglich in Form von Erprobungs- und Versuchsaufbauten und sind in kommerzieller Form am Markt bisher nicht erhältlich. Diese sollen hier kurz beschrieben werden.

Einige Forschungseinrichtungen beschäftigen sich mit der Entwicklung von Verfahren auf der Basis optischer Methoden. Diese arbeiten meist auf dem Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF), bei welcher die die als Laser ausgeführte energiereiche Lichtquelle die untersuchten Stoffe durch zur Fluoreszenz anregen. Das dabei entstehende Fluoreszenzleuchten wird aufgezeichnet und zur Analyse verwendet. Diese Technik wurde z.B. an der Technischen Universität München³⁵, der Technischen Universität Berlin³⁶ sowie von Karellas et al.³⁷ untersucht. Karellas und sein Team setzen dabei ein 532nm Nd:YAG³⁸ Laser mit einer optischen Leitung von rund 9W ein um Teere und Permanentgaskomponenten einer Biomassevergasungsanlage zur Fluoreszenz anzuregen. In der Folge wurde dieses System insbesondere anhand der Kopplung mit Microturbinen und

³⁵ SPLIETHOFF et al., (2008)

³⁶ MITSAKIS et al.,(2009)

³⁷ KARELLAS et al.,(2007)

³⁸ Nd:YAG: Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat

Brennstoffzellen-Systemen getestet³⁹. Diese zeigen durchaus vielversprechende Ergebnisse. Hinsichtlich der Genauigkeit der detektierbaren Teere können aufgrund der relativ großen Wellenlänge von >500nm jedoch nur große und mehrringige aromatische Verbindungen analysiert werden. In einer weiteren Forschungsarbeit von Sun et al.⁴⁰ wurde ein gepulster Laser mit einer Wellenlänge von 266nm und einer optischen Leistung von rund 5mW eingesetzt, wodurch die Genauigkeit der detektierten Teermenge steigt und auch kleinere Teerbestandteile zur Fluoreszenz anregbar sind.

All die eben beschriebenen Online-Verfahren auf Basis laserinduzierten Fluoreszenz haben zwar den Vorteil, dass sie über einen großen Konzentrationsbereich einsetzbar sind und eine hohe Genauigkeit ausweisen, jedoch aufgrund des hohen Preises für viele industriellen Anwendungen nicht ökonomisch zur Online-Messung einsetzbar sind.

Der Einsatz von alternativen, jedoch deutlich kostengünstigeren LED-Lichtquellen, welche i.d.R. für weniger als € 300 am Markt verfügbar sind, wurde in einer anderen fluoreszenztechnischen Untersuchung⁴¹ getestet. Das dabei auftretende Hauptproblem lag in der geringen optischen Leistung der LEDs, welche sich bei im fernen UV-Bereich arbeitenden LEDs zwischen 0,1 und 1mW bewegt. Durch das dabei auftretende und im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum schlechte Signal-Rausch-Verhältnis zeigt sich, dass die dabei zur Verfügung stehende Strahlungsleistung zu schwach ist um ein deutliches Fluoreszenzsignal zu erhalten. Durch die Verwendung einer im nahen UV-Bereich arbeitenden LED (365nm), welche mit 25mW eine deutlich höhere Leistung hat, konnte dieses Problem in der Arbeit⁴¹ jedoch gelöst und ein verwertbares Fluoreszenzsignal erzeugt werden. Wie bereits bei den Ausführungen zu den Messungen durch den Nd:YAG-Laser angeführt, werden bei dieser Wellenlänge (365nm) allerdings nur wenige Teerbestandteile zur Fluoreszenz angeregt, welche nur einen kleinen Teil der Gesamtteermenge darstellen. Aus einer anderen Arbeit⁴² ist erkennbar das in diesem nahen UV-Bereich nur polyzyklische Teerbestandteile angeregt werden, während die Fluoreszenzbanden der meisten monoaromatischen Teere im fernen UV-Bereich liegen und somit nicht angeregt werden.

Abgesehen von optischen Verfahren werden von verschiedenen Forschungseinrichtungen noch andere Lösungsansätze verfolgt. Eine Forschungsgruppe aus Schweden und den Niederlanden⁴³ beschäftigte sich dabei mit der Entwicklung eines Online-Messsystems basierend auf einem Photoionisationsdetektor (PID). Die Untersuchung zeigt erste vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der großen messbaren Anzahl unterschiedlicher Teerbestandteile. Jedoch gibt es dabei Schwierigkeiten mit der Sättigung der eingesetzten Lampe, welche erst gelöst werden müssen.

In einer anderen Arbeit⁴⁴ wird der Gehalt an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen mittels eines mit Filtern ausgestatteten Flammenionisationsdetektors gemessen. Dabei wird der zu messende Gasstrom in zwei Teilgasströme aufgeteilt. Während der nicht gefilterte, heiße

³⁹ KARELLAS S, (2005)

⁴⁰ SUN et al., (2010)

⁴¹ BAUMHACKL C; KARELLAS S, (2011)

⁴² ROVEDA, D; KARL, J, (2011)

⁴³ AHMADI et al.,(2011)

⁴⁴ MOERSCH et al., (2000)

Gasstrom die Gesamtmenge an im Gas vorhandenen Kohlenwasserstoffen repräsentiert, gibt der gefilterte Gasstrom Aufschluss über die nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffe. Aus der Differenz der beiden nacheinander gemessenen Werte lässt sich in Folge der Gesamtgehalt an Teeren bestimmen.

Mit der Kombination aus GC und der Laser-Massenspektroskopie (LMS) verfolgt Neubauer⁴⁵ den Ansatz, die für gewöhnlich in etwa 30 Minuten andauernde Analysezeit der GC mithilfe des LMS zu verkürzen, um dieses Verfahren damit zur Online-Messung nutzen zu können. Das Verfahren liefert zwar gute Ergebnisse, ist jedoch in der Anschaffung und dem Unterhalt sehr teuer, sodass es die Anforderungen an ein breit einsetzbares Verfahrens nur bedingt erfüllt.

Eine weitere Methode zur Messung von Teeren stellt Hauth⁴⁶ in seiner Arbeit auf der Basis von Messungen an einer Festoxid Brennstoffzelle (Solid Oxid Fuel Cell) vor. Dabei wird die von SOFCs bekannte Fähigkeit, auch höhere Kohlenwasserstoffe in elektrische Energie umzusetzen zu können zur Detektion der Teerkonzentration genutzt.

⁴⁵ NEUBAUER, Y, (2008)

⁴⁶ HAUTH, M, (2011)

4 Absorption

In diesem Kapitel wird auf die physikalischen und chemischen Grundlagen bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung (Licht) eingegangen.

Absorptionsmessungen auf der Grundlage ultravioletter und sichtbarer Strahlung sind in der Chemie eine weitverbreitete Methode zur quantitativen Bestimmung molekularer Spezies. Jedoch finden diese meist auf Basis von Messungen an Flüssigkeiten, respektive von in einem Lösungsmittel gelöster Stoffe statt, und nicht wie in dieser Arbeit durchgeführt auf Basis von Messungen an gasförmigen Stoffen.

4.1 Grundlagen der Absorptionsspektroskopie

Absorption entsteht durch Wechselwirkung der zu untersuchenden Materie mit elektromagnetischer Strahlung. Die Möglichkeit einer solchen Wechselwirkung ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass sowohl Materie als auch elektromagnetische Strahlung Träger von Energie sind und diese Energieformen unter bestimmten Bedingungen ineinander umgewandelt werden können.⁴⁷

Wenn Strahlung eine Festkörper-, Flüssigkeits- oder Gasschicht durchquert, können bestimmte Frequenzen durch Absorption herausgefiltert werden – ein Prozess, bei dem elektromagnetische Energie auf die Atome, Ionen oder Moleküle übertragen wird. Absorption hebt diese Teilchen aus dem Grundzustand in einen oder mehrere angeregte Zustände an. Die Quantentheorie besagt nun, dass Atome, Moleküle und auch Ionen, eine nur begrenzte Anzahl von diskreten Energieniveaus besitzt. Damit Strahlungsabsorption stattfinden kann, muss die Energie des, durch die elektromagnetische Strahlung bereitgestellten, anregenden Photons (Quant) exakt der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und einem der angeregten Zustände der absorbierenden Spezies entsprechen. Da diese Energieunterschiede für jede Spezies prinzipiell eindeutig sind, kann über die Untersuchung der Frequenzen absorbierter Strahlung eine Charakterisierung der Komponenten der Probe erfolgen.^{48,49}

Besteht das zu untersuchende Medium aus monoatomaren Teilchen, spricht man von Atomabsorption. Durchquert beispielsweise ein breitbandiges Licht im ultravioletten oder sichtbaren Bereich diese Probe, werden nur einige wenige definierte Frequenzen absorbiert. Solche typische selektive Absorptionsbanden sind anhand von Natrium-Dampf in der folgenden Abbildung (Abb. 4.1) unter **a** gut erkennbar. Die relativ einfache Struktur dieser Spektren ist in der kleinen Anzahl möglicher Energiezustände der absorbierenden Spezies begründet. Die Anregung kann nur durch einen elektronischen Prozess erfolgen, bei dem ein oder mehrere Elektronen des Atoms auf ein höheres Energieniveau gehoben werden.^{47, 50}

⁴⁷ Vgl. SKOOG D, LEARY J,(1996)

⁴⁸ Vgl. REINHOLD, J,(2006)

⁴⁹ Vgl. GEY M,(2008)

⁵⁰ Vgl. CAMMANN K,(2010)

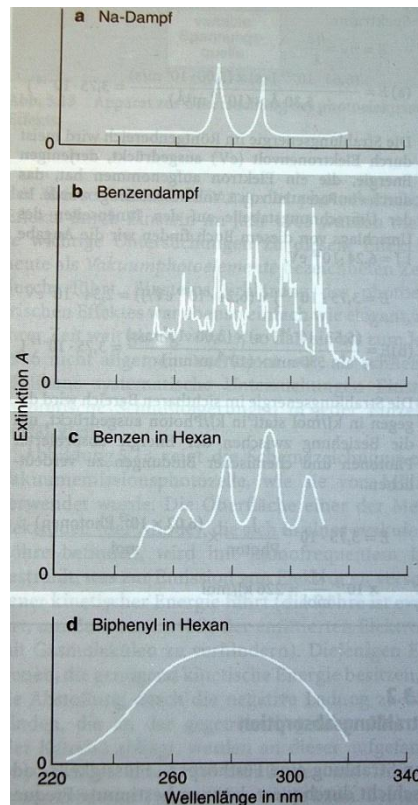


Abb. 4.1: Einige typische Ultraviolett-Absorptionsspektren⁵¹

Die Spektroskopie von monoatomaren Spezies ist jedoch ein Spezialfall in der Messung von Strahlungsabsorption. Handelt es sich bei der Probe um Moleküle, setzt sich die Energie E , die mit den Banden eines Moleküls verknüpft ist aus drei Komponenten zusammen. Diese sind in untenstehender Formel ersichtlich:⁴⁷

$$E = E_{\text{Elektron}} + E_{\text{Schwingung}} + E_{\text{Rotation}}$$

Formel 4.1: Komponenten der Energiebanden eines Moleküles⁵¹

Hier beschreibt E_{Elektron} die elektronische Energie des Moleküls, die von den Energiezuständen seiner Bindungselektronen herrührt. Der Term $E_{\text{Schwingung}}$ bezieht sich auf jene Energie, welche mit der Vielzahl interatomarer Schwingungen, die in molekularen Spezies auftreten, verbunden ist. E_{Rotation} beschreibt schließlich die Energie, die den verschiedenen Rotationsbewegungen innerhalb des Moleküls zuzuordnen ist. Quantitativ übersteigt die Anzahl möglicher Schwingungsenergiezustände die von elektronischen Zuständen um ein Vielfaches. Auch die Zahl der möglichen Rotationszustände übersteigt die der Schwingungen weit. Daraus ist erkenntlich, dass die Absorptionsspektren polyatomarer Spezies wesentlich komplexer sind, als die zuvor erwähnten atomarer Spezies.

⁵¹ SKOOG D, LEARY J,(1996)

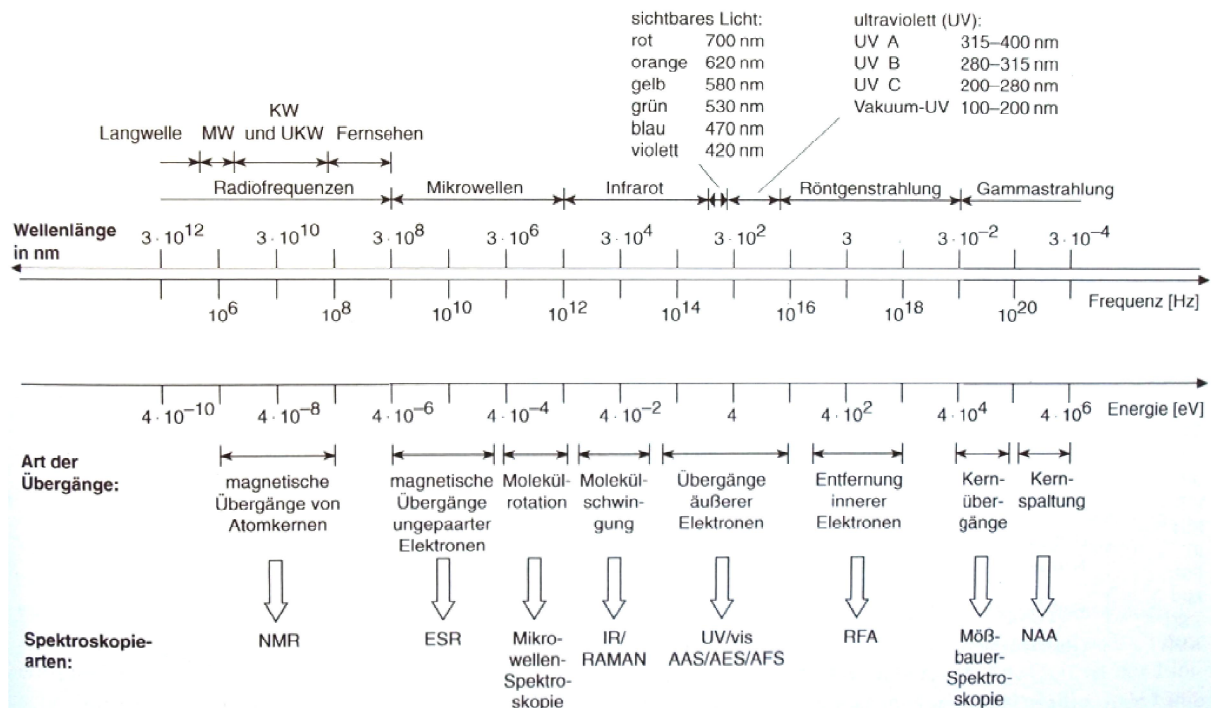


Abb. 4.2: Spektrum der elektromagnetischen Strahlung und Zuordnung der verschiedenen Spektroskopiearten.⁵²

4.2 Absorptionsspektroskopie im UV/vis-Bereich

Die Lage der hier verwendeten elektromagnetischen Strahlung sowie die den einzelnen Wellenlängenbereichen zuordenbaren Spektroskopiearten ist in der Abb. 4.2 dargestellt. Das Energieniveau der in dieser Arbeit verwendeten Strahlungsquellen (UV) liegt in einem so hohen Bereich, dass eine Molekülanregung zu reinen Rotations- und Schwingungsbewegungen nicht möglich ist. Bei den Absorptionvorgängen in diesem Wellenlängenbereich überwiegt der Effekt durch die Anregung zu Elektronenübergängen eindeutig, gegenüber den anderen beiden Effekten. Aus diesem Grund sind für die im Zuge der Arbeit behandelten Absorptionvorgänge lediglich jene von hauptsächlichem Interesse, welche mit der Elektronenanregung E_{Elektron} (vgl. Formel 4.1) im Zusammenhang stehen. Die simultan stattfindende Anregung zu Vibrations- und Rotationsübergängen führt ganz allgemein zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden, hat jedoch keinen Einfluss auf die Lage und Höhe des maximalen Absorptionspeaks im Absorptionsspektrum. Die Relationen der für die einzelnen Anregungsformen benötigten Energien sind im Energieniveaudiagramm (Abb. 4.3) dargestellt. Anhand dieser Abbildung, welche die rechts dargestellten Energieniveaus elektronischer Anregung ins Verhältnis zu den beiden anderen Formen stellt, kann man sich den Beitrag von Rotations- und Schwingungsübergängen bei der UV/vis-Spektroskopie wie zuvor erwähnt erklären. Die Abbildung verdeutlicht, dass Rotations- und Schwingungsanregungen allein nicht möglich sind.^{53,54}

⁵² CAMMANN K,(2010)

⁵³ Vgl. SKOOG D, LEARY J,(1996)

⁵⁴ Vgl. CAMMANN K,(2010)

Aus den eben angeführten Gründen bleiben Molekülrotationen und -schwingungen in den folgenden Betrachtungen unerwähnt und es kann von einer Quasi-Atom-Spektroskopie gesprochen werden. „Quasi“ deshalb, weil die Elektronenkonfiguration der Moleküle sehr wohl Betrachtung finden und sie sich somit auch mit getroffenen Vernachlässigungen von der Spektroskopie monoatomarer Spezies unterscheidet. Im Kapitel 4.2.1 wird auf die molekulare Betrachtung der untersuchten Spezies näher eingegangen.

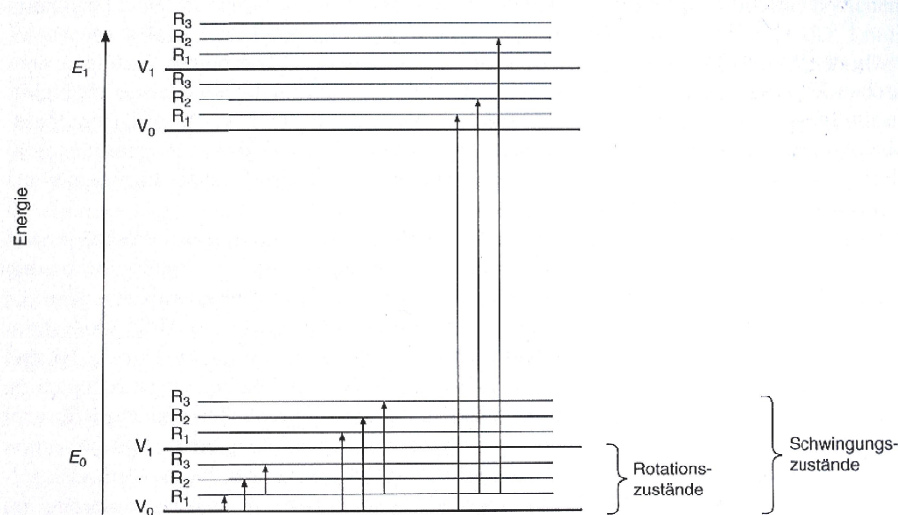


Abb. 4.3: Energieniveaudiagramm⁵⁵

Die im Folgenden dargelegten Erläuterungen sollen lediglich die Grundprinzipien behandeln (welche auch bei den molekularen Betrachtungen gelten) welche zur Absorption führen, und sich daher auf die atomare Spezies beschränken.

Elektromagnetische Strahlung und Welle/Teilchen-Dualismus⁵⁶

Da die bei der Spektroskopie, und hier im Speziellen bei der Absorptionsspektroskopie, messbare Größe die elektromagnetische Strahlung ist, kommt ihr in dieser Arbeit eine zentrale Bedeutung zu und soll hier etwas näher beschrieben werden.

Sie kann sowohl als sich ausbreitende Schwingungen von elektrischen und magnetischen Feldern aufgefasst werden (Wellenmodell), als auch als Strom von impulsbehafteten Teilchen (Photonen im Teilchenmodell). Beide Modelle zur Beschreibung der elektromagnetischen Strahlung werden durch verschiedene experimentelle Beobachtungen bestätigt. Die Gesamtheit ihrer Eigenschaften kann jedoch nur durch die Kombination von Wellen- und Teilchenmodell erfasst werden (Welle/Teilchen-Dualismus). Je größer die Wellenlänge ist, umso mehr tritt dabei der Wellencharakter in den Vordergrund. Bei kleinen Wellenlängen herrscht der Teilchencharakter vor. Der Teilchencharakter kurzweiliger Strahlung wird beispielsweise durch die Beobachtung der betrachteten Strahlungsabsorption und des photoelektrischen Effektes bestätigt. Diese beiden Effekte können nur durch den

⁵⁵ CAMMANN K,(2010)

⁵⁶ Vgl. SKOOG D, LEARY J,(1996)

Impuls eines Lichtteilchens (Lichtquant, Photon) und die damit verbundene Möglichkeit unelastischer Stöße erklärt werden. Interferenz- und Beugungserscheinungen hingegen sind nur durch das Vorhandensein von Welleneigenschaften wie Ausbreitungsgeschwindigkeit, Frequenz und Lichtgeschwindigkeit erklärbar.

Der Energieinhalt der elektromagnetischen Strahlung lässt sich mit der klassischen Mechanik, welche sich auf den Grenzfall kleiner Geschwindigkeiten beschränkt, nicht beschreiben, da sich Lichtwellen bzw. -quanten stets mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Daher wird hier auf die Quantenmechanik zurückgegriffen. Wird vom Modell der schwingenden elektrischen bzw. magnetischen Felder ausgegangen, ist die Energie der elektromagnetischen Strahlung der Frequenz der entsprechenden Welle und dem Planck'schen Wirkungsquantum proportional:

$$E = h \cdot \nu$$

Formel 4.2: Planck'sche Frequenzbedingung

mit E: Energie ,
 h: Planck'sches Wirkungsquantum,
 ν: Frequenz

Wie schon erwähnt, nutzt die Absorptionsspektroskopie Wechselwirkungen der elektromagnetischen Strahlung mit den Molekülen der untersuchten Materie. Wie die Übersicht der unterschiedlichen Spektroskopiearten (Abb. 4.2) zeigt, beruhen diese Wechselwirkungen im UV/vis-Bereich auf Änderungen des energetischen Zustandes von äußeren Elektronen. Diese Wechselwirkungen äußern sich durch die Anhebung des Energieniveaus des betreffenden Elektrons von dem stabilen Grundzustand in einen angeregten Zustand.

Die Anregung zur Besetzung eines höheren Energiezustandes kann prinzipiell nicht nur durch elektromagnetische Strahlung, sondern auch durch Wärme (thermische Anregung) erfolgen. Der Übergang von Elektronen in andere Energieniveaus durch thermische Energie ist von der Temperatur abhängig. Diese Temperaturabhängigkeit wird durch das Boltzmann'sche Verteilungsgesetz beschrieben:

$$\frac{N_{ES}}{N_{GS}} \propto e^{-\frac{E_{ES}-E_{GS}}{k \cdot T}}$$

Formel 4.3: Boltzmann'sches Verteilungsgesetz⁵⁷

mit N_{ES} : Anzahl der Elektronen im angeregten Zustand
 N_{GS} : Anzahl der Elektronen im Grundzustand
 $E_{ES}-E_{GS}$: Energiedifferenz zwischen den betrachteten Niveaus
 k Boltzmann-Konstante
 T Temperatur

⁵⁷ CAMMANN K,(2010)

Für die meisten Elemente ist eine thermische Anregung aber erst ab Temperaturen von über 2500°C möglich. Da dieser Temperaturbereich um Größenordnungen über den Temperaturen liegt, welche bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Messungen vorherrschten, spielt sie hier keine Rolle und wird deshalb nicht näher behandelt.

Als einzig mögliche Form der energetischen Anregung bleibt nur noch jene durch die elektromagnetische Strahlung.

Trifft nun die Strahlung auf die zu untersuchende Materieprobe, absorbiert diese ein Quantum Energie um ein Elektron vom Grundzustand auf den angeregten Zustand zu heben. Dieser Übergang folgt dabei der Bohr'schen Resonanzbedingung:

$$\Delta E = h * \nu = E_{ES} - E_{GS}$$

Formel 4.4: Bohr'sche Resonanzbedingung

mit ΔE : Energiedifferenz zwischen den betrachteten Niveaus
 E_{ES} : Energieniveau des angeregten Zustandes
 E_{GS} : Energieniveau des Grundzustandes

Die Absorption ultravioletter oder sichtbarer Strahlung durch eine atomare oder molekulare Spezies lässt sich als Prozess in zwei Schritten betrachten. Der erste Schritt besteht aus der elektronischen Anregung und kann wie folgt als Umformung der Formel 4.4 betrachtet werden:

$$E_{ES} + h * \nu = E_{GS}$$

Formel 4.5: Anregung eines Materieteilchens

Äquivalent der Notation der Molekülorbitaltheorie wird der angeregte Zustand auch gern mit einem Stern(*) „markiert“. M^* beschreibt hier die angeregte Spezies:

$$M + h * \nu \rightarrow M^*$$

Formel 4.6: Anregung eines Materieteilchens

Die Lebensdauer der angeregten Spezies ist mit 10^{-8} bis 10^{-9} Sekunden kurz. Um vom angeregten Zustand auf den energieärmeren Grundzustand zurückzukehren, gibt es mehrere mögliche Relaxations- oder Deaktivierungsprozesse. Der bevorzugte Weg zum Grundzustand M ist jener, der die Lebensdauer der angeregten Zustandes M^* minimiert. Wie in der nachfolgenden Abbildung gezeigt, kann die Relaxation des Energiequantens auf drei verschiedene Wege erfolgen:

- totale Emission von Licht
- totale Emission von Wärme (hier Absorption)
- Emission von Licht und Wärme (Fluoreszenz)

Im ersten Fall wird die gesamte zuvor aufgenommene Energie in Form von Licht (elektromagnetische Strahlung) abgegeben. Dies kann nur bei exakt gleicher Wellenlänge

geschehen. Normalerweise wird jedoch zumindest ein Teil der Energie strahlungslos (wie in Abb. 4.4 als gewellte Linien dargestellt) in Form von Wärme an das System abgegeben, was der zweiten möglichen Form zur Rückkehr zum Grundzustand entspricht. Die dabei auftretende thermische Energie ist jedoch so gering, dass dadurch keine Störung des zu untersuchenden Systems eintritt. Die dritte Möglichkeit besteht aus einer Kombination der beiden eben genannten Relaxationsprozesse. Hierbei findet die Emission des Photons bei einer größeren Wellenlänge bzw. geringeren Frequenz ν' statt und die Energie der Emission ist folglich geringer als jene der Anregung. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ und der Frequenz ν ist in Formel 4.7 beschrieben.

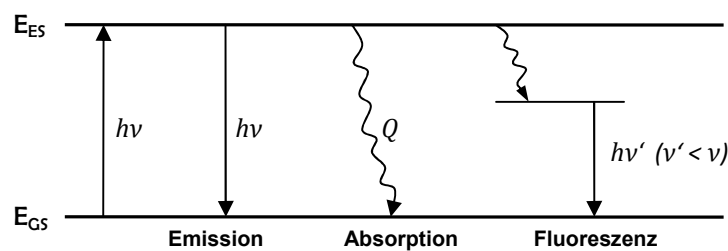


Abb. 4.4: Emission-, Absorptions- und Fluoreszenz-Prozesse in der Spektroskopie⁵⁸

Bei der Bezeichnung des strahlungslosen Energieüberganges ist in obiger Abbildung die Absorption verwendet worden. Dabei kommt es zweifelsfrei auf den Betrachtungspunkt an. Bei der gewählten Darstellung wird von der untersuchten Spezies ausgegangen, welche in diesem Fall die eingetragene Energiemenge in Form von Wärme absorbiert.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Messungen ist der Betrachtungspunkt jedoch ein anderer, und es ist möglich alle drei Relaxationsprozesse in Form von Energie-Absorption über die Lichtintensität des austretenden Lichtstrahles zu detektieren.

$$c = \lambda * \nu$$

Formel 4.7: Zusammenhang von Wellenlänge und Frequenz über die Lichtgeschwindigkeit

mit c : Lichtgeschwindigkeit

4.2.1 Molekülabsorptionsspektroskopie⁵⁹

Die Anordnung von Elektronen in Molekülen unterscheidet sich von jener der Atome. Aus diesem Grund wird hier kurz auf die zum Verständnis notwendigen Mechanismen der Absorption durch Moleküle eingegangen.

Die Elektronen, die zur Absorption durch ein Molekül im UV-Bereich beitragen sind erstens diejenigen, die direkt an der Ausbildung von Bindungen zwischen Atomen beteiligt und daher mit mehr als einem Atom verbunden sind und zweitens nichtbindende oder freie äußere Elektronenpaare. Die Anordnung von Elektronen in einem Molekül wird durch die

⁵⁸ ROVEDA, D., KARL, J., KIENBERGER, T., GRIGIANTE, M. (2012)

⁵⁹ Vgl. SKOOG D, LEARY J, (1996)

Molekülorbitaltheorie von Friedrich Hund und Robert Sanderson Milliken beschrieben. Sie kann als Theorie zur Beschreibung von Orbitalen in Molekülen (analog zur Beschreibung von Orbitalen in Atomen) angesehen werden.

Kovalente Bindungen zwischen den Atomen entstehen, weil die Elektronen, die eine Bindung ausbilden in dem Feld um zwei atomare Zentren derart lokalisiert sind, dass die abstoßenden Coulomb-Kräfte zwischen diesen Zentren minimiert werden. Die nichtlokalisierten Felder zwischen den Atomen, die von bindenden Elektronen besetzt sind, werden Molekülorbitale genannt, und können als Resultat der Überlappung von Atomorbitalen verstanden werden. Nach der Molekülorbitaltheorie entstehen durch Kombination von Atomorbitalen, bindende Molekülorbitale niedriger Energie und antibindende Molekülorbitale höherer Energie. Wie schon früher beschrieben, werden antibindende Molekülorbitale im Allgemeinen mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Im Grundzustand besetzen die Elektronen eines Moleküls das energieärmere, also bindende Molekülorbital.

Die anschließende Abbildung (Abb. 4.5) zeigt die grundsätzlich vier möglichen Arten von elektronischen Übergängen, an denen σ -Orbitale, π -Orbitale und n-Orbitale beteiligt sein können. Diese Übergänge werden entsprechend mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ bezeichnet.

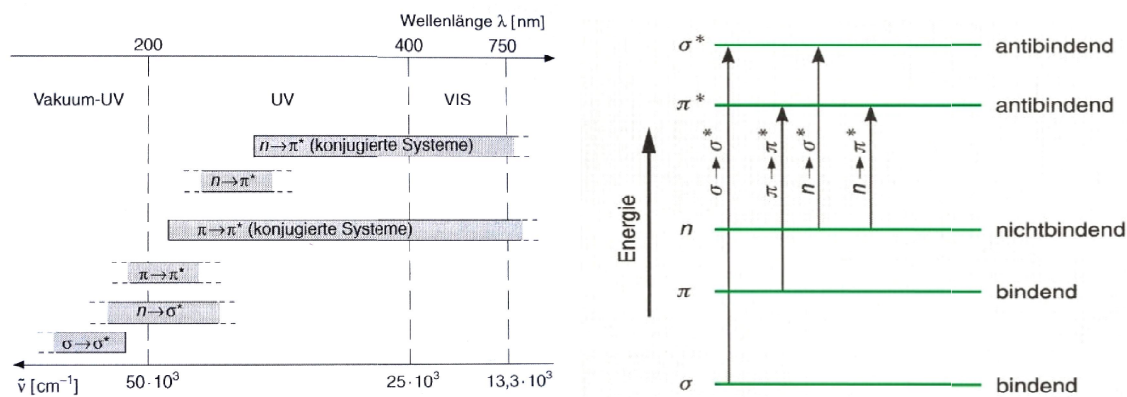


Abb. 4.5: Absorptionsbereiche verschiedener Elektronenübergänge und die dazugehörigen Energieniveaus^{60, 61}

Anhand der Darstellungen dieser Abbildung sind die für die Anregung der einzelnen Elektronenübergänge notwendigen Energien erkennbar, welche sich beträchtlich voneinander unterscheiden. Mittels des in Formel 4.7 dargelegten Zusammenhangs von Frequenz und Wellenlänge über die Lichtgeschwindigkeit, lässt sich die Formel 4.2 in untenstehende Formel 4.8 überführen. Dementsprechend kann gesagt werden, dass mit steigend benötigter Energie zur Anregung von Elektronenübergängen, die Wellenlänge der dafür benötigten Anregungslichtquelle sinkt.

Die drei Arten von im Grundzustand möglichen Orbitaltypen sollen mit Hilfe des folgenden Bindungsschemas (Abb. 4.6) am Beispiel von Formaldehyd kurz erläutert werden. Dabei

⁶⁰ CAMMANN K,(2010)

⁶¹ SKOOG D, LEARY J,(1996)

sind vor allem die Art der Bindung an welcher die Elektronen beteiligt sind entscheidend dafür, welchem Orbital sie zugeordnet werden können. Die σ -Orbitale, deren Elektronen σ -Elektronen genannt werden, stehen mit den Einfachbindungen innerhalb eines Moleküls im Zusammenhang. Die Doppelbindungen besitzen zwei Arten von Molekülorbitalen, wobei je eine Art einem Elektronenpaar der beiden Bindungen zugeordnet werden kann – zum einen die σ -Orbitale und zum anderen die π -Orbitale. Orbitale, die an keinen Bindungen beteiligt sind, bilden sich aus freien Elektronen aus und werden hier n-Orbitale genannt.

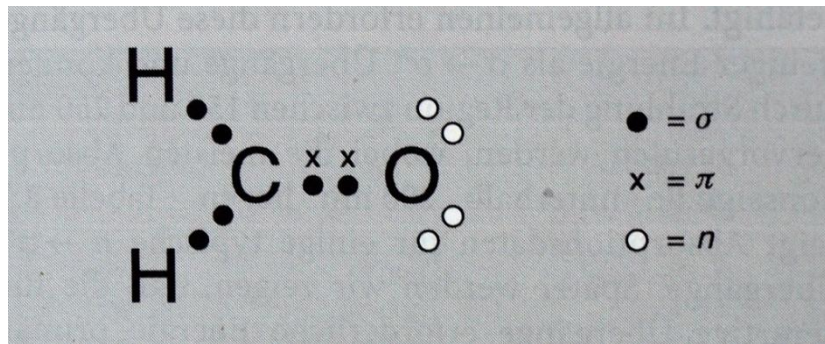


Abb. 4.6: Molekülorbital-Typen in Formaldehyd⁶²

$$E = h * \frac{c}{\lambda}$$

Formel 4.8: Planck'sche Wellenlängenbedingung

Aus der Übersicht der möglichen Elektronenübergänge (Abb. 4.5) lässt sich erkennen, dass die $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge dem Wellenlängenbereich von etwa 130nm im Bereich des hochenergetischen Vakuum-UV entsprechen. Auch die $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge verlangen recht energiereiche Anregungslichtquellen mit Wellenlängen von etwa 200nm. Die Übergänge $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ benötigen hingegen weniger Energie. Diese kann durch UV-Strahlung im Bereich von >250nm bereitgestellt werden, während für die anderen beiden Übergänge Strahlungsquellen im Wellenlängenbereich von <200nm nötig sind.

4.2.2 Molekülabsorptionsspektroskopie von Teeren⁶³

Da erstens Strahlungsquellen, die zu Übergängen von $\sigma \rightarrow \sigma^*$ und $n \rightarrow \sigma^*$ führen sehr schwierig bereitzustellen und äußerst kostenintensiv sind und zweitens Absorptionsvorgänge, welche auf diesen beiden Elektronenübergängen beruhen bei den angestellten Untersuchungen nicht zu erwarten sind, werden diese beiden Übergänge nicht weiter behandelt. Von Interesse sind somit vorrangig die beiden energieärmsten Elektronenübergänge von n- oder π -Elektronen in den angeregten π^* -Zustand, weil die Energien, die für diese Prozesse nötig sind in einem experimentell zugänglichen, spektralen Bereich von >250nm liegen.

⁶² SKOOG D, LEARY J,(1996)

⁶³ Vgl. SKOOG D, LEARY J,(1996)

Gerade die aromatischen Kohlenwasserstoffe haben aufgrund der Kohlenstoffdoppelbindungen des meist vorhandenen Benzolringes die Eigenschaft zur Absorption durch die beiden behandelten Mechanismen. Dies ist in der untenstehenden Abbildung am Beispiel von Benzol (C_6H_6) als Strukturformeln und in der vereinfachten Form der Darstellung als Benzolring gezeigt. Es wird angenommen, dass sich mit steigender Anzahl der Benzolringe und somit auch Doppelbindungen, die höchst mögliche Absorptionswellenlänge in Richtung längerer Wellenlängen und stärkerer Absorptionsgrade verschiebt.

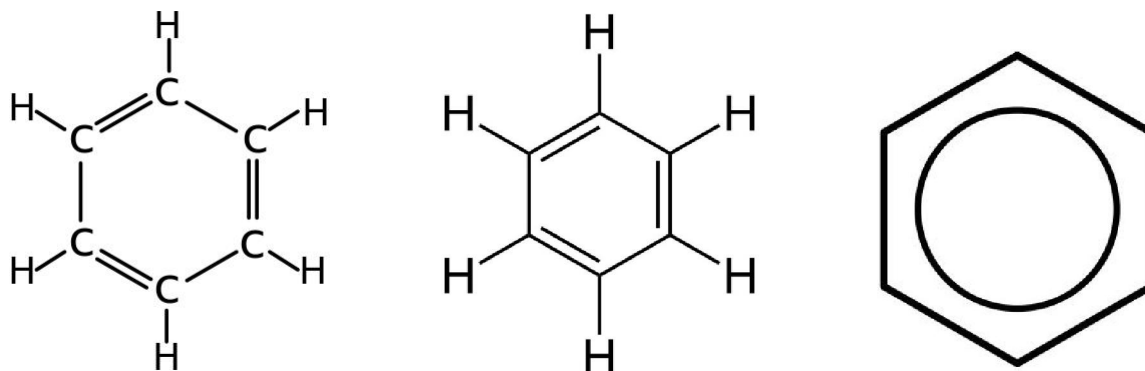


Abb. 4.7: Benzol – Strukturformeln in zwei gleichwertigen Präsentationen und in vereinfachter Darstellung als Benzolring⁶⁴

In Tabelle 4.1 sind einige aus der Literatur bekannte Absorptionswellenlängen von aromatischen Verbindungen angegeben. Dabei handelt es sich jeweils um die Hauptabsorptionsbande von den in gelöster, flüssiger Form vorliegenden Stoffen, was in der analytischen Chemie die übliche Form für absorptionsspektroskopische Untersuchungen ist. Inwieweit sich diese Absorptionsbanden von den Absorptionsbanden der Stoffe in gasförmigem Zustand unterscheiden, kann im Vorhinein schwer vorhergesagt werden, da keinerlei Daten von gasförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffen verfügbar sind. Es wird jedoch vermutet, dass die Unterschiede nicht sehr groß sind und der Einfluss von Lösungsmittel im Bereich von $\pm 20\text{nm}$ liegt. Die jedoch deutlich wichtigeren Informationen aus Tabelle 4.1 sind jene über die relative Lage der einzelnen Verbindungen zueinander und jene über den Einfluss gewisser funktionaler Gruppen (abseits des Benzolringes), wie $-\text{OH}$ und $-\text{CH}_3$. Daraus lassen sich erste Abschätzungen machen, welche Substanzen für die Detektion mit dieser Messmethode als geeignet erscheinen.

Verbindung		$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$	Verbindung		$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$
Benzen	C_6H_6	204	Indene	C_9H_8	248
Toluene	$C_6H_5CH_3$	207	Naphthalin	$C_{10}H_8$	286
Phenol	C_6H_5OH	211			

Tab. 4.1: Absorptionsmaxima einiger aromatischer Verbindungen^{65, 66}

⁶⁴ Vgl. <http://de.wikipedia.org/wiki/Benzol>, (08.10.2012)

Wie im Kapitel 4.2 schon erwähnt, werden die zu erwartenden Absorptionsmechanismen der Elektronenübergänge von Schwingungs- und Rotationsübergängen überlagert. Dies führt speziell bei komplexen organischen Molekülen wie den aromatischen Kohlenwasserstoffen, zu komplizierten Kombinationen sich überlappender Absorptionslinien. Das Ergebnis aus diesen zahlreichen Überlagerungsvorgängen ist eine breite Absorptionsbande, welche kontinuierlich zu sein scheint. Die komplexe Struktur der möglichen Absorptionsspektren macht eine genauere theoretische Analyse jedoch schwierig bis unmöglich. Es entstehen also Spektren nicht aufgelöster Bandenstruktur, wie am Beispiel von Indene(gelöst, flüssig) in Form eines UV/vis-Spektrums (Abb. 4.8) gezeigt ist. Hier ist der, in Kapitel 4.3 noch näher erläuterte, Extinktionskoeffizient ϵ über der Wellenlänge λ aufgetragen. An der Tatsache, dass über die Analyse der Lichtabsorption von teerbeladenen Gasen qualitative, als auch quantitative Aussagen über deren Zusammensetzung und Menge möglich sein sollten, ändert dies jedoch nichts.

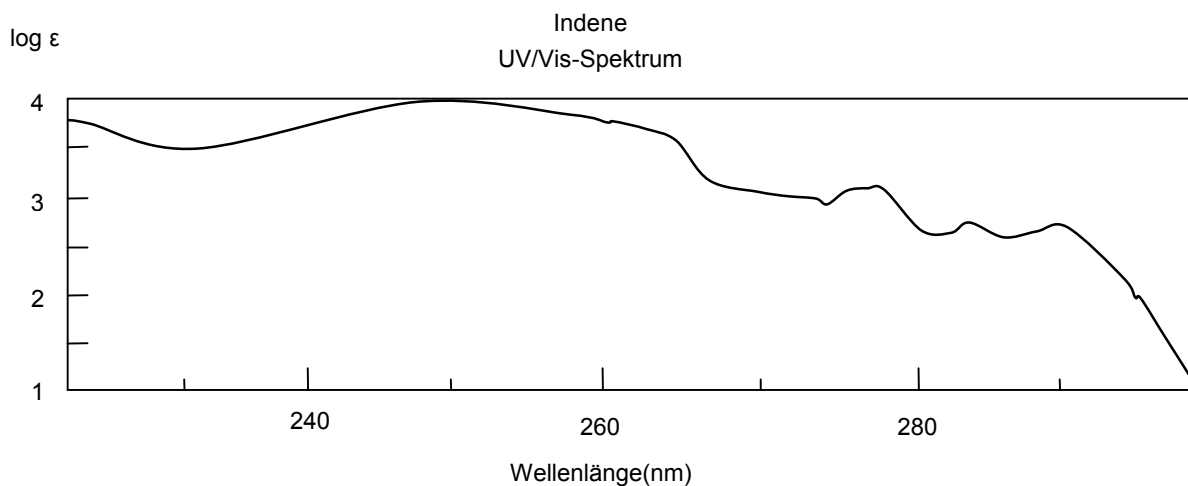


Abb. 4.8: UV/vis-Spektrum von Indene⁶⁷

4.3 Das Lambert-Beer'sches Gesetz^{68,69}

In diesem Kapitel wird auf die Grundgleichung für die quantitative Absorptionsspektroskopie etwas näher eingegangen. Sie wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz geliefert. Zuvor wird jedoch noch auf einige Begrifflichkeiten und Grundprinzipien eingegangen, welche zur Erklärung dieses notwendig sind.

⁶⁵ Vgl. SKOOG D, LEARY J,(1996)

⁶⁶ Vgl. <http://webbook.nist.gov>, (08.10.2012)

⁶⁷ Vgl. <http://webbook.nist.gov>, (08.10.2012)

⁶⁸ Vgl. SKOOG D, LEARY J,(1996)

⁶⁹ Vgl. GEY M,(2008)

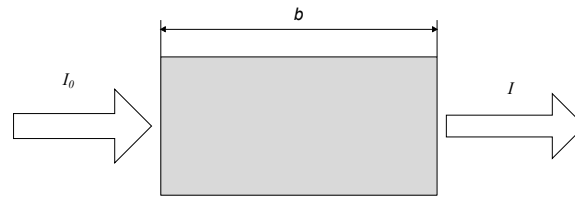


Abb. 4.9: Schwächung eines Lichtstrahl durch ein/e absorbierende/s Gas oder Lösung

Mithilfe der obigen Abbildung sollen Begriffe und die prinzipielle Funktionsweise der Absorptionsmessung kurz erläutert werden. In der Abb. 4.9 ist ein Lichtstrahl abgebildet, bevor und nachdem er ein Gas bzw. eine Lösung mit der Schichtdicke b und der Konzentration c einer absorbierenden Spezies durchquert hat. Durch die, in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Absorptionsmechanismen wird die Strahlungsintensität I_0 auf I abgeschwächt. Als Transmissionsgrad T wird hier das Verhältnis der beiden, obig dargestellten Strahlungsintensitäten, respektive der durch Absorption geschwächten zur ungeschwächten Strahlungsintensität bezeichnet und oft in Prozent angegeben.

Als Extinktion E wird der logarithmische Kehrwert des Transmissionsgrades bezeichnet. Im Gegensatz zum Transmissionsgrad T nimmt die Extinktion E also mit wachsender Strahlungsabschwächung zu. Diese beiden Grundbegriffe sind in mathematischer Form in Formel 43.9 dargestellt:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad E = -\log_{10} T = \log \frac{I_0}{I}$$

Formel 4.9: Transmission und Extinktion⁷⁰

Bei der Abschwächung der elektromagnetischen Strahlung können neben der Absorption (I_A) auch noch andere Prozesse daran beteiligt sein. Dies ist vor allem die Reflexion (I_R), welche Teile des Lichtes an den Grenzflächen (je zwischen Luft- und Zellenwand als auch zwischen Zellenwand und Probenvolumen) am Ein- und Austritt in die Messzelle reflektieren lässt. Des Weiteren kann es innerhalb der Probe zu Streueffekten (I_S) an den Molekülen kommen. Streuung kann in unserem Fall, aufgrund der Größenordnung der Lichtwellenlängen im Vergleich zur Größe der untersuchten Moleküle, jedoch ausgeschlossen werden. Ganz allgemein resultiert daraus jedoch folgende Beziehung:

$$I_0 = I_A + I_R + I_S + I$$

Formel 4.10: bei der Absorptionsmessung beteiligte Verluste

Um diese Effekte zu kompensieren wird die Strahlung, die die Messzelle mit der Probensubstanz durchquert hat mit derjenigen verglichen, welche durch die identische, jedoch leere Messzelle geschickt wurde. Mit einer solchen Leermessung werden diese Verluste mit Hilfe von I_0 berücksichtigt. Unter dieser Berücksichtigung wird anstatt der Extinktion E , von Absorbanz oder Absorptivität A gesprochen.

⁷⁰ SKOOG D, LEARY J,(1996)

Die Grundgleichung der quantitativen Absorptionsspektroskopie wird mit dem, am Eingang des Kapitels erwähnten Lambert-Beer'schen Gesetz geliefert. Mit dessen Hilfe lässt sich, vereinfacht ausgedrückt ein Zusammenhang der Absorptivität und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Materie herstellen.

Es kombiniert die Entdeckung von Bouguert und Lambert mit dem Befund von Beer. Bouguert und Lambert zeigten, dass die Schwächung des Lichtes, welches ein absorbierendes Medium durchquert, proportional der Intensität und der Weglänge b ist. Der Befund von Beer ergibt gleichermaßen, dass diese Schwächung zusätzlich auch zur Konzentration c der untersuchten Absorptionsspezies proportional ist. Dieses Gesetz ist in Formel 4.11 dargestellt. Neben den beiden besprochen Proportionalitätsfaktoren Weg b und Konzentration c , enthält es eine Materialkonstante, die als Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ bezeichnet wird. Je nachdem auf welche Art der Konzentrationsangabe sich dieser bezieht, wird er auch molarer Extinktionskoeffizient genannt.

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon(\lambda) * b * c$$

Formel 4.11: Lambert-Beer'schen Gesetz⁷¹

mit $\varepsilon(\lambda)$: Extinktionskoeffizient

Das Gesetz gilt im Grunde genommen nur für rein monochromatisches Licht. Bewegt sich der Spektralbereich der untersuchten Strahlung jedoch in einem eingeschränkten Bereich, in dem die absorbierende Spezies keine große Absorptionsänderungen als Funktion der Wellenlänge zeigt, ist die Abweichung nicht nennenswert und kaum nachweisbar. Daher ist es zulässig das Lambert-Beer'sche Gesetz auf eingeschränkt polyfrequente Strahlung anzuwenden. Dies ist speziell damit zu begründen, dass mit der Verbreiterung des untersuchten Bereichs das Rauschverhalten des Signals deutlich verbessert wird.

Neben den bisherigen Ausführungen, welche sich lediglich auf die quantitative Analyse von Proben mit nur einer absorbierenden Spezies stützen, lässt sich das Lambert-Beer'schen Gesetz auch auf Gemische aus absorbierenden Spezies anwenden. Aus den Absorptionsanteilen der einzelnen Komponenten wird dabei via Summation eine Gesamtabsorption gebildet. In der Formel 4.12 ist diese Methodik exemplarisch dargestellt.

$$\begin{aligned} A_{gesamt} &= A_1 + A_2 + \dots + A_n \\ &= \varepsilon_1 * b * c_1 + \varepsilon_2 * b * c_2 + \dots + \varepsilon_n * b * c_n \end{aligned}$$

Formel 4.12: Lambert-Beer'schen Gesetz zur Anwendung auf Mischungen⁷¹

mit Indizes 1,2,...n: Mischungskomponenten

⁷¹ SKOOG D, LEARY J,(1996)

5 Versuchsaufbau und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die während dieser Arbeit durchgeführten Versuche beschrieben. Im ersten Kapitel wird auf den Aufbau der untersuchten Teermesszelle selbst eingegangen. Die weiteren Kapitel behandeln die damit durchgeführten Versuche. Diese lassen sich folgendermaßen einteilen: In die durchgeführten Initialtests am Methanierungsgas des Wirbelschichtvergasers der Firma Agnion am Institut für Wärmetechnik (IWT) sowie den zur eigentlichen Analyse des untersuchten Absorptionsverfahrens durchgeführten Tests an synthetisch hergestellten Gasen, welche der Gaszusammensetzung des Methanierungsgases nachempfunden sind.

5.1 Aufbau der Messzelle

Bei der folgend beschriebenen Anlage handelt es sich um eine am IWT entstandene Messzelle zur experimentellen Untersuchung des Absorptionsverhaltens von Teeren, um daraus resultierend erste Aussagen über die Eignung dieses Verfahrens zur Teermessung bei der Biomassevergasung zu ermöglichen. Sie wurde mit finanziellen Mitteln der FFG⁷² im Zuge des Projektes ‚Distributed SNG‘ und von Studenten der TU Graz unter Anleitung von Davide Roveda erstellt und wird hier kurz in Funktion und Aufbau beschrieben.

Die folgende Prinzipskizze (Abb.5.1) zeigt das mittels dieser Messzelle realisierte Prinzip zur Messung von Absorption an gasförmigen Stoffen, wie in Kap. 4.2.1ff bereits kurz dargelegt.

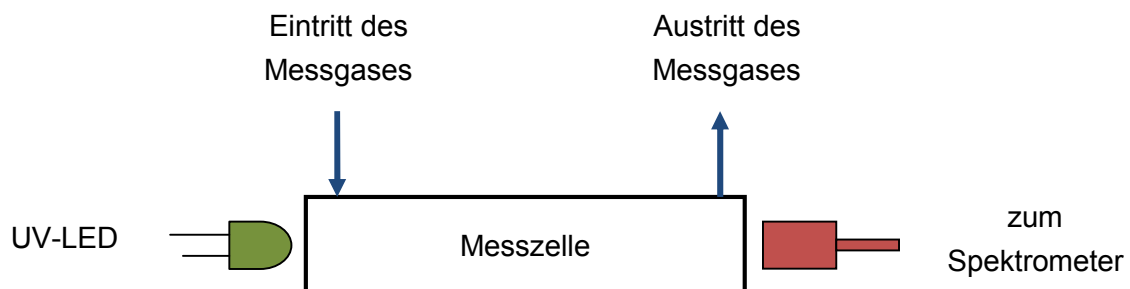


Abb. 5.1: Prinzipskizze der Messzelle

Die umgesetzte Lösung ist in Abb. 5.2 ersichtlich. Sie besteht im Wesentlichen aus der Messzelle (1), einer Einkoppelungsoptik (2), welche über einen Lichtwellenleiter zum Photodetektor führt, einer Positioniereinrichtung zur Aufnahme der Lichtquelle (3), einem Schaltschrank (4) und einer Einhausung (5) um gegen Störeinflüsse durch elektromagnetische Strahlungen im Umfeld der Messungen geschützt zu sein.

⁷² FFG: nationale Förderstelle für wirtschaftsnahe Forschung in Österreich

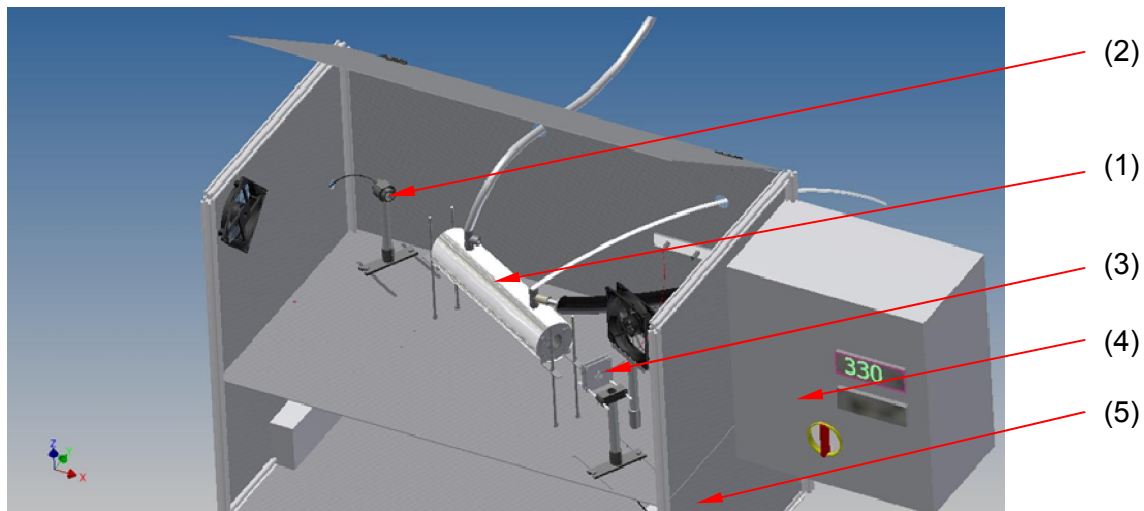


Abb. 5.2: Aufbau der experimentellen Absorptionsmesszelle

Die Messzelle (1) selbst besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 30mm und einer Länge von 350mm. Die optischen Ein- und Ausgänge befinden sich jeweils an den Enden des Rohres und sind als ein Zoll große Fenster aus UV fused silica ausgeführt, welche eine UV/vis-Durchlässigkeit garantieren. Auf der Oberseite befinden sich die Ein- und Austrittsöffnungen für die Gas-Probe. Der als Drei-Wege-Verbindung umgesetzte Einlass erlaubt die wahlweise Beaufschlagung der Messzelle mit der zu untersuchenden Gas-Probe bzw. mit einem Spül- und Nullgas (siehe Kap.5.2.4). Der am anderen Ende der Zelle positionierte Gasaustritt ist ebenfalls als Drei-Wege-Verbindung ausgeführt, was neben dem Gasaustrittsschlauch die Anbringung eines Thermoelementes erlaubt um die Temperatur des Gasstromes überwachen zu können. Um das geschlossene Rohr ist eine Heizschnur gewickelt, welche mit einer etwa 30mm dicken Isolationsschicht Glasswolle sowie einer Aluminium-Außenhaut die Beheizung der Messzelle erlaubt. Die Temperaturregelung ist über ein Thermoelement Type K möglich, welches sich auf der Außenseite des Edelstahlrohres und unterhalb der Heizschnur befindet. Damit kann die Beheizung auf eine Maximaltemperatur von 350°C erreicht werden, um Kondensation der im Folgenden betrachteten Teerbestandteile zu verhindern.

Zur Erfassung der aus der Messzelle austretenden elektromagnetischen Strahlung wird diese mit Hilfe der Einkoppelungsoptik (Linse & Lichtleiterkabel) (2) über ein ein Meter langes Kabel an ein Spektrometer übertragen. Der Kerndurchmesser des verwendeten Lichtleiterkabels beträgt 1mm. Das verwendete Spektrometer ist ein Kompaktspektrometer der Firma StellarNet vom Typ EPP2000C. Dieses erlaubt eine spektrale Auflösung des Messsignals und ist im Vergleich zu Photodioden zur Detektion viel niedriger Intensitäten geeignet und daher für grundlegende Untersuchungen sehr zweckmäßig. Prinzipiell ist an dieser Stelle auch eine Photodiode zur Intensitätserfassung möglich, da bei der differentiellen optischen Absorptionsmessung die spektrale Auflösung nicht zwingend notwendig ist.

Die technischen Daten des verwendeten Kompaktspektrometers sind nachfolgend in kompakter Form dargestellt:⁷³

Type: StellarNet EPP2000C UV-VIS Spektrometer

- Detektionsbereich von 190-850nm
- Dynamischer Bereich von 2000:1
- 2048 Pixel Zeilen-CCD mit 14x200µm Pixelgröße
- Messzeit von 1ms bis 65s
- Anschluss über USB an den PC, Auswertung über mitgelieferte Software möglich

Für die Auswertung des Messsignals wird die Software SpectraWiz des Spektrometerherstellers StellarNet sowie eine erweiterte SpectraWiz-VBA⁷⁴ für Excel verwendet. Die folgende Abbildung (Abb. 5.3) zeigt beispielhaft eine Einzelmessung mit einer 300nm Lichtquelle. Die genauere Vorgangsweise der Messsignalverarbeitung und der Erweiterung des erwähnten SpektraWiz-VBA wird in Kap. 5.2.4 beschrieben.

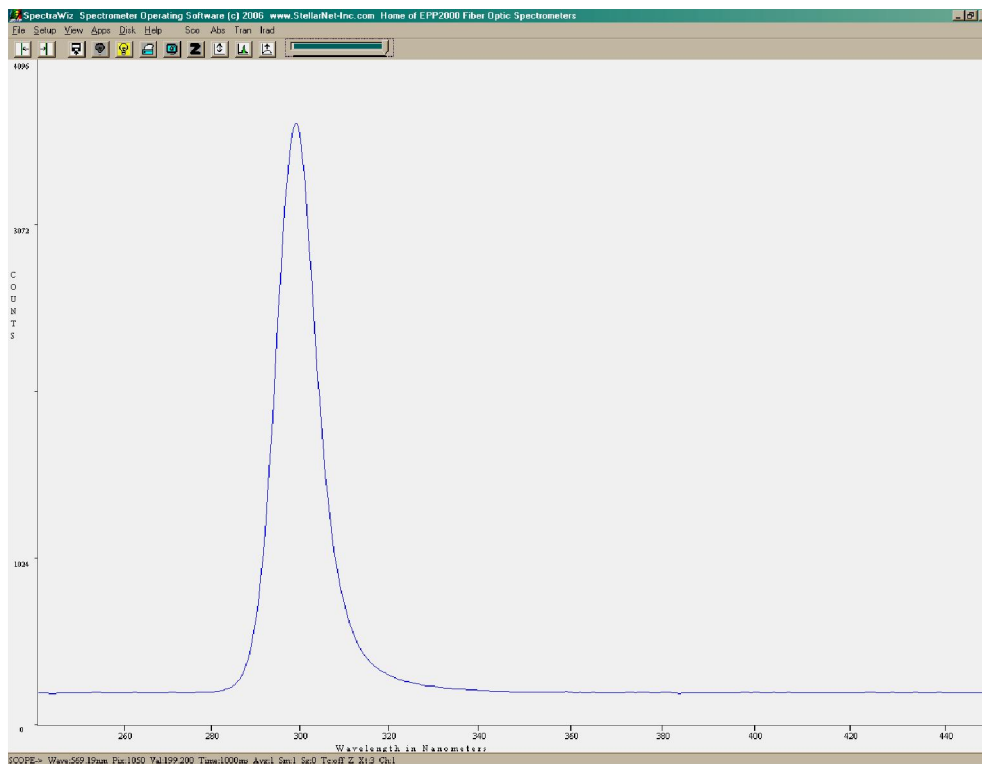


Abb. 5.3: Oberfläche der mitgelieferten Auswertesoftware SpectraWiz am Beispiel einer Messung mit der 300nm-UV-LED

Zur Aufnahme der verwendeten Strahlungsquellen (3) werden Aufnahmen der Firma Thorlabs verwendet. Mit diesem präzisen und relativ günstigen System aus Rundstäben und darauf beweglichen Reiterplatten zur Aufnahme der UV-LEDs ist es möglich, einen schnellen

⁷³ BAUMHACKL C, (2009)

⁷⁴ VBA: Visual Basic for Applications

Wechsel und eine sichere Montage der unterschiedlichen Strahlungsquellen zu gewährleisten.

Als Strahlungsquellen dienen drei bei unterschiedlichen Wellenlängen arbeitenden UV-LEDs, welche alle eine typische Leistung von $<1\text{mW}$ haben und mit Wellenlängen von 265nm, 285nm, und 300nm im fernen UV-Bereich liegen. Diese ausgewählten LEDs besitzen eine hemisphärische Linse, welche Strahlaustrittswinkel von etwa 7° erzeugen und somit ohne zusätzliche Einkoppeloptik für die Untersuchungen an dieser Messzelle gut geeignet sind. In Abbildung 5.4 ist eine solche LED samt ihrer Abstrahlungseigenschaften dargestellt.

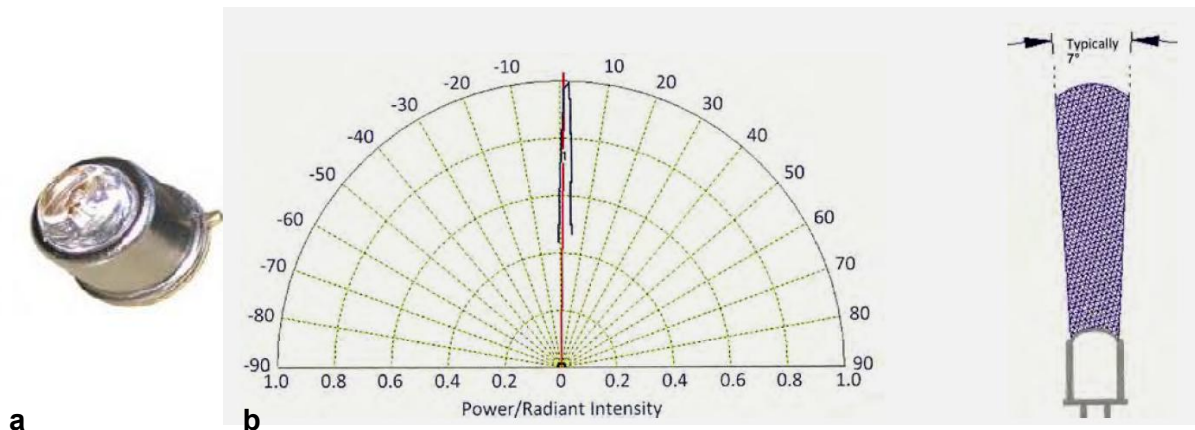


Abb. 5.4: a. UV-LED mit hemisphärischer Linse⁷⁵, b. Datenblattauszug: Strahlaustritt⁷⁵

Als vierte verwendete Strahlungsquelle dient eine High Power-LED mit einer Wellenlänge von 365nm und einer Leistung von 25mW. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Lichtquellen des fernen UV-Bereichs, liegt diese im nahen UV-Bereich und weist einen deutlich größeren Abstrahlungswinkel von 140° auf. Aufgrund der um zwei Größenordnungen höheren Leistung ist jedoch auch hier ein Verzicht auf eine Einkoppeloptik möglich. Die verwendeten Strahlungsquellen sind demnach:

- 265nm UV-LED mit 0,25mW Leistung und hemisphärischer Linse
- 285nm UV-LED mit 0,7mW Leistung und hemisphärischer Linse
- 300nm UV-LED mit 0,5mW Leistung und hemisphärischer Linse
- 365nm High-Power UV-LED mit 25mW Leistung

Der in Abbildung 5.3 gezeigte Schaltschrank (4) beinhaltet neben der Heizungssteuerung der Messzelle und der Spannungsversorgeeinrichtung der Strahlungsquellen auch die Steuerung zur Belüftung des Gehäuses (5). Das Gehäuse ist mit einer aufklappbaren Oberseite und einer leicht herausnehmbaren Frontplatte (wie in Abb. 5.2 dargestellt) für den zügigen Wechsel der Strahlungsquellen gut geeignet.

⁷⁵ <http://roithner-laser.com>, (02.12.2012)

5.2 Untersuchungen am Gas der Methanisierungsstufe eines Wirbelschichtvergaser

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuche am Roh-SNG der Versuchsanlage der Firma Agnion am IWT beschrieben, deren Teerbeladung hier als Referenzzusammensetzung und -menge für die weiteren Versuche herangezogen wird. Dazu wird im ersten Kapitel das System aus Vergaser und Methanisierungsstufen kurz beschrieben. Im Anschluss wird auf den Versuchsaufbau, die Versuchsdurchführung und dessen Ergebnisse eingegangen.

Diese Versuche sollen einerseits Aussagen über die prinzipielle Eignung des untersuchten Messverfahrens liefern, und bieten andererseits die Möglichkeit das Verhalten der Messzelle während der Messungen zu studieren und daraus folgend Versuchsparameter wie notwendige Messzeiten und -intervalle festzulegen.

5.2.1 Wirbelschichtvergaser und Methanisierungsreaktor am IWT

Die zu Forschungszwecken betriebene Anlage lässt sich in zwei Hauptkomponenten teilen und ist in untenstehender Abbildung (Abb. 5.5) als vereinfachtes Fließschema dargestellt. In der allothermen Wirbelschichtvergasungsanlage wird ein teerbeladenes Synthesegas hergestellt, welches über einen Feststoffabscheider (Partikelfilter) einem zweistufigen Methanierungs-Versuchsstand zugeführt wird.

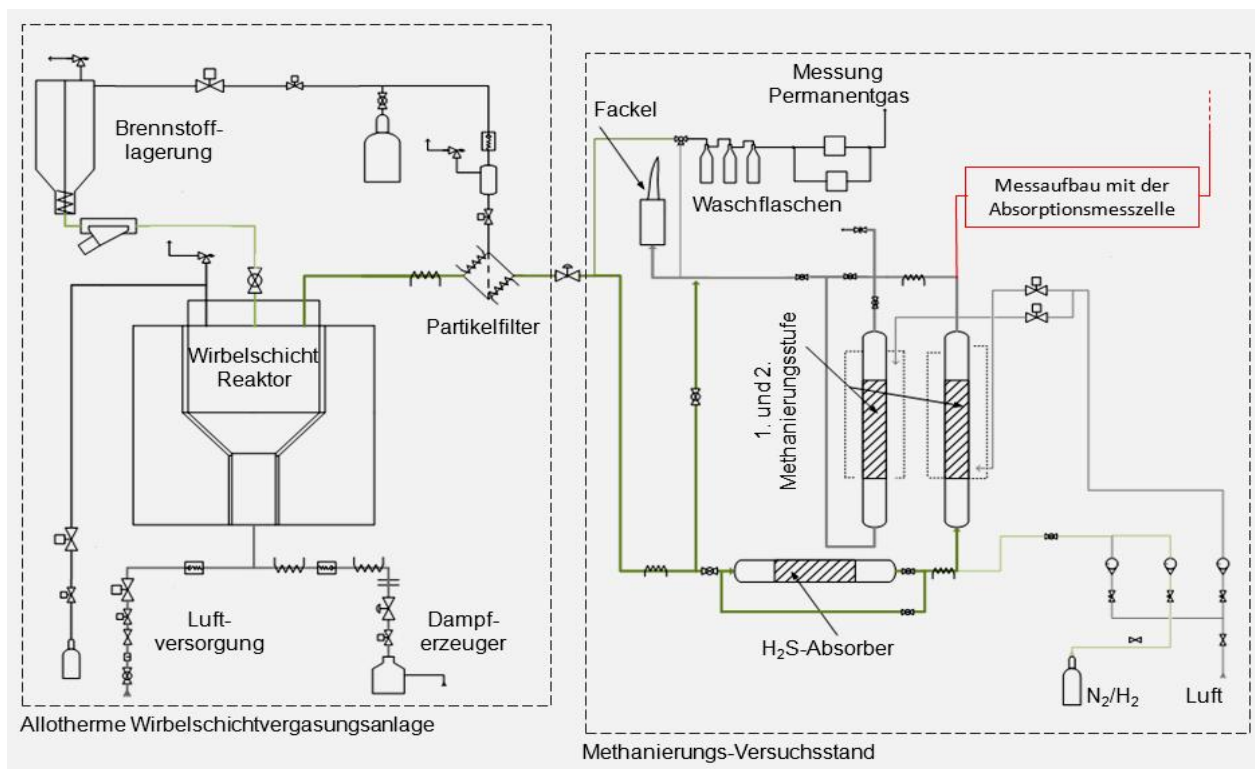


Abb. 5.5: Anordnung der Messzelle in der Biomassevergasungs- und Methanierungs-Versuchsanlage

Der Vergaser wird mit dem Verdampfungsmedium Wasserdampf betrieben. Als Brennstoff werden Weichholzpellets eingesetzt. Der Methanierungsversuchsstand dient einerseits der katalytischen Umsetzung des Synthesegases zu Roh-SNG. Des Weiteren werden dabei ein Großteil der im Synthesegas enthaltenen Teere umgesetzt und somit energetisch verwertet. Typische Werte für die Teerbelastung im Synthesegas sind hier $1\text{-}3\text{ g/Nm}^3$ und $100\text{-}500\text{ mg/Nm}^3$ im Gas nach der Methanierung. Die Teerumsetzung erfolgt hier hauptsächlich im ersten Methanierungsreaktor, während der zweite Reaktor hauptsächlich der Methan-Synthese dient.⁷⁶

Eine repräsentative Teerzusammensetzung nach dem eben angesprochenen ersten Reaktor zeigt die nebenstehende Tabelle 5.1, welche mit dem SPA-Verfahren nach Brage et. al. (siehe Kap. 3.1.1) ermittelt wurde. Diese zeigt eine Gesamtbelastung von rund 320 mg/Nm^3 und die Abwesenheit von den schweren polyaromatischen ECN-Klasse-5 Teeren. ECN-Klasse-1 Teere sind, wie in Kap. 2.2.3 erwähnt, mit dieser Methode nicht nachweisbar.

Name	Menge [mg/Nm ³]	ECN-Klasse
Indene	145,5	4
Naphthalene	128,2	4
Biphenyl	23,3	4
Toluene	15,8	3
Phenol	9,4	2
Summe	322,2	-

Tab. 5.1: Teerbelastung nach Methanierungsreaktor 1

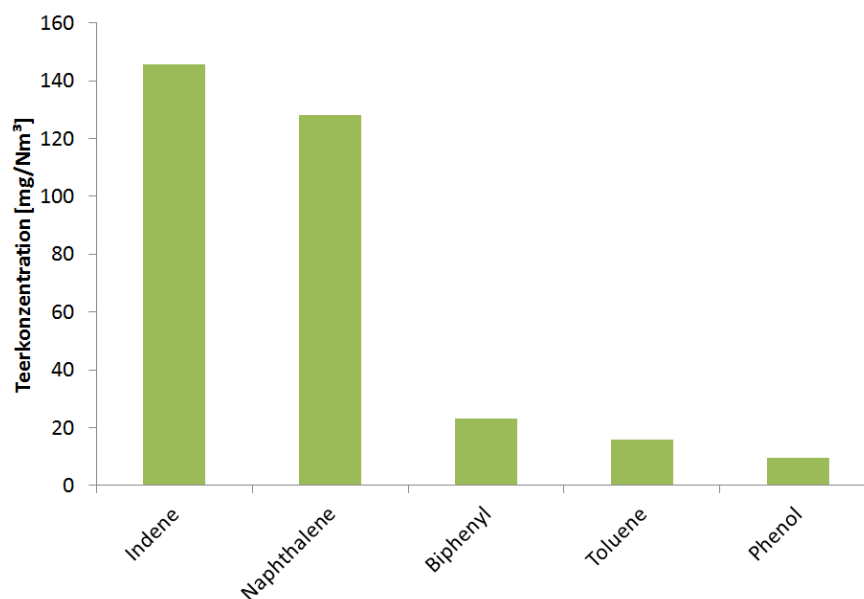


Abb. 5.6: repräsentative Teerzusammensetzung an der Anzapfstelle nach Menge sortiert

Aufgrund der Tatsache, dass die in Abb. 5.6 grafisch dargestellte typische Beladungsmenge und Zusammensetzung, des an dieser Stelle vorhandenen Gases, als eine für die Analyse der Absorptionmesszelle geeignete beurteilt wird, wurde der im folgenden Kapitel beschriebene Versuchsaufbau eingerichtet und die Teerzusammensetzung Teermengengrößenordnung an dieser Stelle als Referenzwert für die folgenden Messungen

⁷⁶ Vgl. KIENBERGER T, (2010)

festgelegt. Die Position der benutzten Anzapfung und des Messzellenaufbaus ist in Abb. 5.5 in rot schematisch dargestellt.

In Tabelle 5.2 ist die Permanentgaszusammensetzung des feuchten Gases an der Entnahmestelle exemplarisch aufgelistet:

Komponente	Stickstoff N ₂	Kohlenmonoxid CO	Methan CH ₄	Wasserstoff H ₂	Kohlendioxid CO ₂	Wasser H ₂ O
Anteil [Vol%]	13,2	7,7	3,6	26,6	14,7	35,2

Tab. 5.2: beispielhafte Permanentgaszusammensetzung nach Methanierungsreaktor 1

5.2.2 Versuchsaufbau

Der im Folgenden beschriebene Aufbau ist in der Abbildung 5.7 als Fließbild dargestellt. Hierbei wird das untersuchte Roh-SNG nach einem manuell schaltbaren Kugelhahn nach dem ersten Methanierungsreaktor abgezogen und über eine auf maximal 300°C beheizbare flexible Leitung über den Messgasanschluss der Messzelle zugeführt. Alternativ dazu wird das zur Messung und Spülung notwendige Nullgas (Stickstoff) über eine Drei-Wege-Verbindung in Form von vorgeheiztem Flaschengas in die Messzelle geleitet. Wie in Kap. 5.2.4 näher beschrieben, erfolgt dies alternierend zur Beaufschlagung mit dem teerbeladenen Messgas.

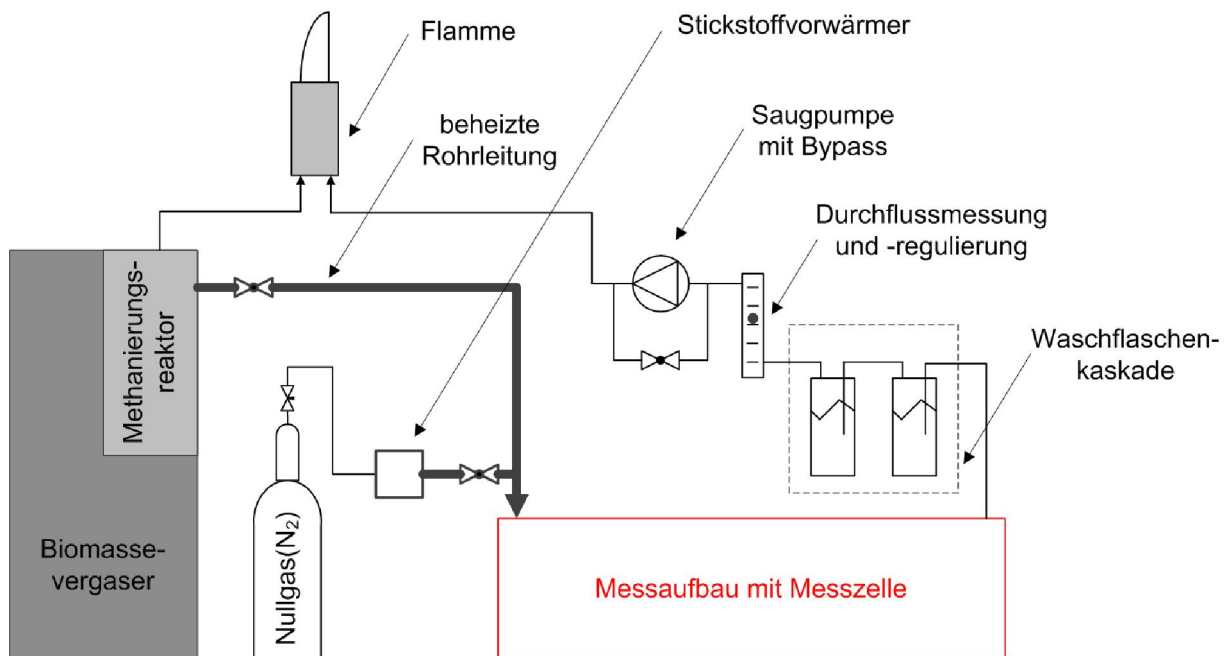


Abb. 5.7: vereinfachtes Fließbild des Versuchsaufbaus zur Messung am Roh-SNG

Bei der Förderung von Messgas wird die Durchströmung der Messzelle mittels einer Saugpumpe hergestellt und über ein Rotameter mit Nadelventil reguliert und kontrolliert. Um

Teer- und Wasserkondensation in der Pumpe und dem Durchflussmesser zu verhindern, sind diesen zwei Waschflaschen vorgeschaltet. Die erste Waschflasche dient der Kondensation von Wasser und arbeitet bei Raumtemperatur, während die zweite mit dem Lösungsmittel Isopropanol gefüllt ist und bei einer Arbeitstemperatur von -10°C die Auswaschung der im Roh-SNG befindlichen Teere sicherstellt.

Bei der Verwendung des Null- und Spülgases wird dieses über einen an der Stickstoffflasche angebrachten Druckminderer entspannt, mit einem mit einem modifizierten SMD⁷⁷-LötKolben vorgeheizt und dem Messaufbau zugeführt. Es durchströmt dabei ebenfalls die Waschflaschen und das Rotameter, wird jedoch über ein Bypassventil an der dabei ausgeschalteten Saugpumpe vorbeigeführt.

Nach der Pumpe bzw. dem Pumpenbypass strömen die beiden Gase über die gemeinsame Abgasleitung zur Fackel des Vergaserversuchsstandes und werden dort verbrannt.

5.2.3 Versuchsaufbau

Da bei jeder Messung eine Referenzwertfassung anhand des, eben beschriebenen Nullgases notwendig ist, ist bei diesem Versuchsaufbau auf das Einhalten der folgend beschriebenen Schritte zu achten um zu reproduzierbaren Messergebnissen zu gelangen.

Auf die digitale Messwertfassung und -verarbeitung wird im folgenden Kapitel (Kap. 5.2.4) eingegangen. Die hier beschriebenen Schritte beziehen sich auf die notwendigen manuellen Tätigkeiten zur Durchführung der Messung.

Aufheizen der Messzelle und des Entnahmeschlauchs

Als vorbereitende Maßnahme werden die Messzelle und die beheizte Entnahmerohrleitung auf 350°C aufgeheizt. Gleichzeitig ist die Belüftung des Messaufbaus einzuschalten, um einen etwaigen Hitzestau im Gehäuse und somit Schäden am Spektrometer zu verhindern.

Spülen der Messzelle bzw. Nullgasbeaufschlagung

Sind Messzelle und die Entnahmeleitung auf Temperatur, kann mit dem Spülen der Messzelle begonnen werden. Dazu wird erst sichergestellt, dass der Pumpenbypass und der Kugelhahn nach der Stickstoffvorwärmung geöffnet sind. Anschließend wird die Stickstoffflasche aufgedreht. Der Druck wird mittels Druckminderer auf einen Wert von 1 bar eingestellt, um des Weiteren den Volumenstrom durch die Messzelle und die Waschflaschen am Rotameter kontrollieren und mittels Nadelventils korrigieren zu können.

Erstellen des Dunkelspektrums

Bevor mit der Messwertfassung begonnen werden kann, wird zum Ausgleich von Störeinflüssen auf das Spektrometer, das Dunkelspektrum erfasst und für die Messung

⁷⁷ SMD: Surface-mounted device

hinterlegt. Dazu wird bei ausgeschalteter Lichtquelle und geschlossenem Gehäuse der Knopf ‚Dark-Spectrum‘ im erweiterten VBA-File gedrückt. Dieses Dunkelspektrum muss mit den gleichen Integrationszeit-Einstellungen erstellt werden, mit welcher auch die anschließende Messung stattfindet (dazu Näheres in Kap. 5.2.4).

Start der Messwertaufzeichnung

Nun wird die verwendete UV-LED eingeschaltet und die kontinuierliche Messwertaufzeichnung am Messcomputer gestartet, um erst das Signal des Nullgases zu erfassen. Um zwischen dem Nullgas und dem teerbeladenen Messgas (und umgekehrt) umzuschalten, wird wie folgt vorgegangen:

Wechsel von Nullgas auf Messgas

Schließen des Kugelhahnes nach dem Stickstoffvorwärmer; Schließen des Bypasses der Pumpe; Öffnen des Kugelhahnes an der Anzapfstelle am Methanierungsreaktor; Einschalten der Saugpumpe

Wechsel von Messgas auf Nullgas

Ausschalten der Pumpe; Öffnen des Bypasses; Schließen des Kugelhahnes an der Anzapfstelle am Methanierungsreaktor; Öffnen des Kugelhahnes nach dem Stickstoffvorwärmer

Messung Beenden und Stilllegung des Messaufbaus

Nach der Messung wird die Messwertaufzeichnung am Messcomputer gestoppt und die Daten gespeichert. Für weitere Messungen mit demselben UV-LED ist keine erneute Erfassung des Dunkelspektrums erforderlich. Eine neue Messung kann daher sofort gestartet werden. Wird bei einer weiteren Messung eine andere UV-LED verwendet, muss das Dunkelspektrum erneut erfasst werden.

Zum Stilllegen des Messaufbaus wird zuerst die UV-LED ausgeschaltet. Im Anschluss können nach rund 10 minütiger Spülung der Messzelle, die Beheizung von Schlauch und Zelle sowie der Stickstoffvorwärmer ausgeschaltet werden.

5.2.4 Vorversuche zur Festlegung der Versuchsparameter

Neben der Funktionsprüfung des vorig beschriebenen Versuchsaufbaus, dienen die folgend beschriebenen Vorversuche vorwiegend zur Untersuchung des Messsignalverhaltens. Diese haben das Ziel die notwendigen Parameter zur Messsignalerfassung festzulegen, um unter anderem für die Vergleichbarkeit der im weiteren Verlauf der Arbeit durchgeführten Versuche zu sorgen.

Wie in Abb. 5.3 dargestellt, ist die von den verwendeten LEDs abgegebene Lichtleistung nicht monochrom auf eine Wellenlänge beschränkt, sondern ist über einen engen spektralen Bereich glockenförmig verteilt. Die folgende Abbildung (Abb. 5.8) zeigt eine vom Spektrometer aufgezeichnete Spektralverteilung bei der 285nm UV-LED und der Messung am Realgas der Methanierungsstufe. Die grüne Linie ist dabei die am Leergas erfasste Spektrallinie, die blaue Linie die am Messgas aufgenommene Spektrallinie und die rote Linie das zu Beginn der Messung am Leergas aufgenommene Dunkelspektrum. In dem betrachtbaren engen Band der UV-LED zeigt sich eine annähernd parallele Herabsetzung des Strahlungsniveaus zwischen Leer- und Messgas. Neben diesen „homogenen“ Absorptionerscheinungen zeigen die Messungen keinerlei Hinweise, welche auf, über das Spektrum differenzierbare Absorptionerscheinungen des teerbeladenen Gases schließen lassen. Dieses Verhalten wurde bei allen LEDs gleichermaßen festgestellt und ist unten am Beispiel der 285nm LED gezeigt.

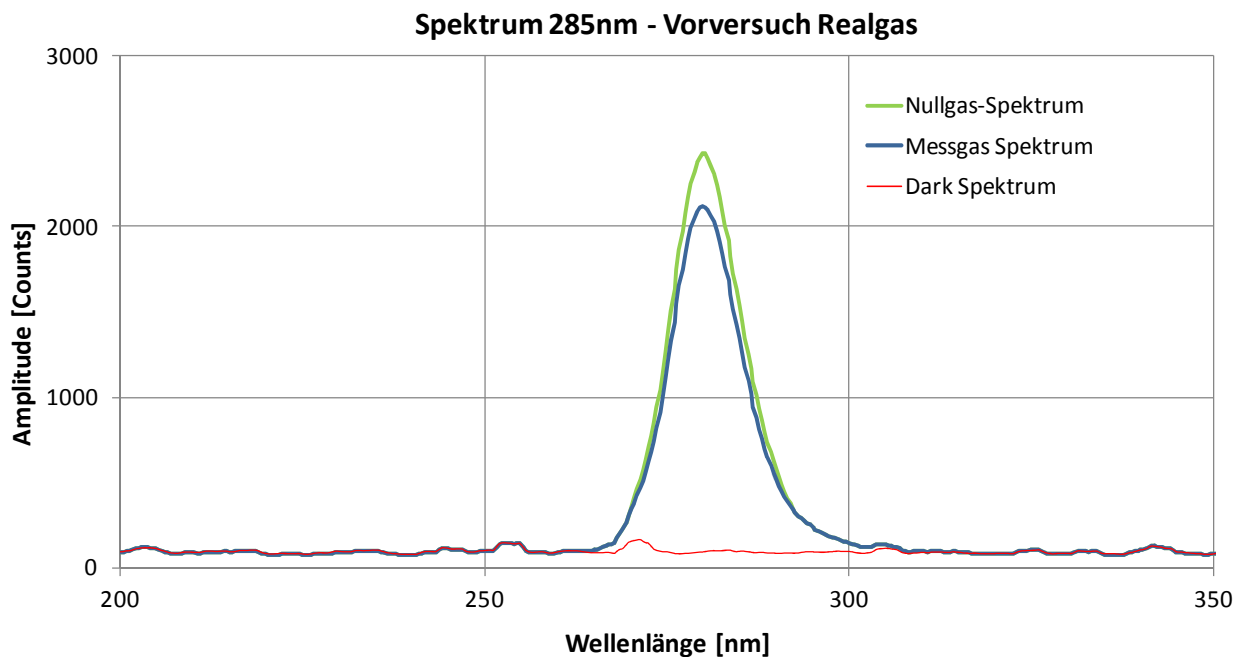


Abb. 5.8: Vergleich der Transmissionsspektren am Realgas

Als mögliche Gründe für die augenscheinlich homogene Absorption können einerseits die nicht aufgelösten Bandenstrukturen (siehe Abb. 4.8) der absorbierenden Spezies verantwortlich gemacht werden. Andererseits ist die gezeigte Lichtleistung der verwendeten Lichtquellen auf ein sehr schmales Band verteilt und die daraus folgenden Abfälle der Signalstärke außerhalb der Auslegungswellenlänge λ_p sehr steil, was die polychrome Absorptionsdetektion mit Hilfe dieser Art Lichtquellen generell sehr schwierig macht.

Aus den eben genannten Gründen wird die spektrale Verteilung der Absorption nicht weiter betrachtet. Im weiteren Verlauf wird lediglich die Absorption an den jeweiligen Auslegungswellenlängen λ_p der unterschiedlichen Lichtquellen behandelt.

Um das Rauschverhalten der Messungen zu verbessern, wird jedoch nicht die Lichtintensität bei λ_P als Messwert eingesetzt, sondern die Fläche unterhalb der Halbwertsbreite der Verteilung aufintegriert und als repräsentativer Wert verwendet. Die Halbwertsbreite wird auch als Breite halber Höhe bezeichnet und stellt hier die Differenz der beiden Wellenlängen dar, bei welchen die Intensität jeweils auf die Hälfte abgesunken ist. Bei den verwendeten LEDs wird die Halbwertsbreite (hier $\Delta\lambda$) mit jeweils 15nm angegeben, was zur der folgenden Aufstellung führt:

LED Herstellerdaten		Grenzwerte für die Flächenwertermittlung	
λ_P	$\Delta\lambda$	untere Grenze	obere Grenze
265 nm	15 nm	257,5 nm	272,5 nm
285 nm	15 nm	277,5 nm	292,5 nm
300 nm	15 nm	292,5 nm	307,5 nm
365 nm	15 nm	357,5 nm	372,5 nm

Tab. 5.3: Integrationsgrenzen zur Berechnung der Lichtintensität als Flächenwert

Die Messwerterfassung und -weiterverarbeitung in obig dargestellten Integrationsgrenzen erfolgt mit einem erweiterten und modifizierten SpectraWiz-VBA für Excel welches vom Spektrometerhersteller StellarNet mitgeliefert wird. Damit ist es möglich, eine kontinuierliche Messung über einen längeren Zeitraum durchzuführen und die gewonnenen und kontinuierlich protokollierten Flächenwertdaten im Anschluss analysieren zu können.

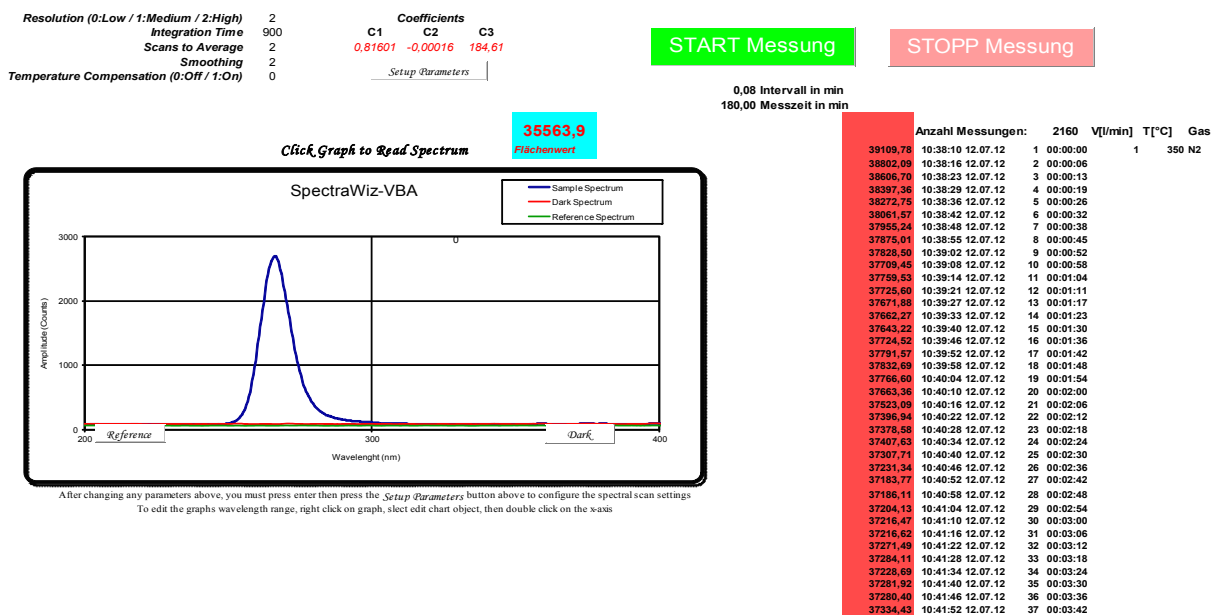


Abb. 5.9: SpektraWiz-VBA-Oberfläche zur kontinuierlichen Messwerterfassung

In Abb. 5.9 ist dieses gezeigt. Die Eingabe wie auch die Ausgabe erfolgt über diese Oberfläche. Dabei lassen sich sowohl die Messzeit des Spektrometers (in ms) als auch die

Versuchsdauer und das Intervall der kontinuierlichen Messungen eingeben und übernehmen. Die ausgegebenen Flächenwertdaten sind hier in der rot hinterlegten Spalte zu sehen. Start und Stopp der Messung sowie das bei ausgeschalteter Lichtquelle zu erfassende Dunkelspektrum wird über entsprechende Schaltflächen gesteuert.

In der folgenden Abb. 5.10 ist der zeitliche Verlauf der eben erwähnten Flächenwerte an einer Messung mit Nullgas und der 285nm LED als Lichtquelle abgebildet. Der sich ergebende qualitative Verlauf ist bei den anderen drei LEDs derselbe und deshalb hier nicht dargestellt. Neben einer ersichtlichen Stabilisierungsphase zu Beginn der Messungen zeigt sich dabei ein schwach ausgeprägtes, abfallendes Messsignalverhalten. Als Grund dafür wird das verwendete Spektrometer vermutet. Der Einfluss der Temperatur konnte durch zahlreiche Tests ausgeschlossen werden. Die Vermutung, dass dieses Messsignalverhalten von den Lichtquellen ausgeht, konnte ebenfalls nicht bestätigt werden. Sowohl die Kontrolle der Energieversorgung, als auch die Verwendung derselben Lichtquellen mit einem anderen Detektor (Photodiode) in einer anderen Arbeit⁷⁸ lassen keine Hinweise dafür erkennen.

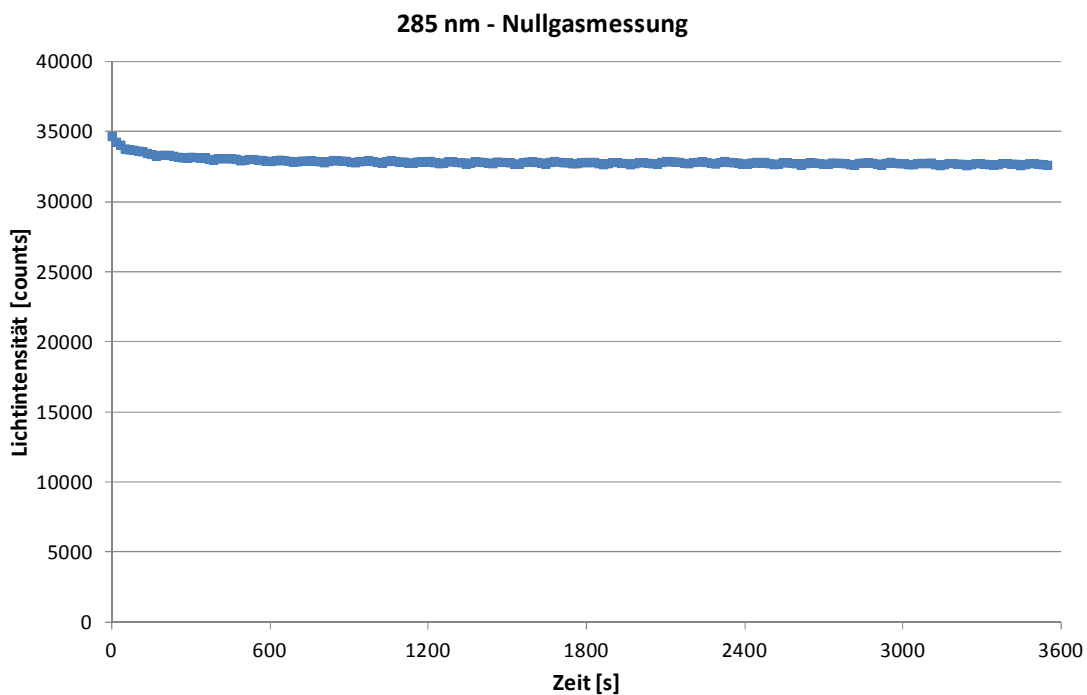


Abb. 5.10: Signalabfall der Lichtintensität einer Nullgasmessung

Aufgrund dieser festgestellten Charakteristik kann die zur Absorptionsberechnung notwendige Intensität am Nullgas nicht direkt zur Berechnung der Absorption herangezogen werden bzw. als Referenzmessung im modifizierten SpectraWiz-VBA zur Berechnung hinterlegt werden. Stattdessen wird mittels abwechselnden Messungen an Null- und Messgas versucht, den Einfluss dieses Signalverhaltens auf die Absorptionsmessungen möglichst gering zu halten. In der praktischen Umsetzung wird hierzu das Signal, während dieser abwechselnden Aufschaltung der Gase kontinuierlich aufgezeichnet und erst im Anschluss

⁷⁸ PATUZZI et al., (2012)

zur Berechnung der Absorption herangezogen. In Abb. 5.11 ist der Signalverlauf einer Messung am Realgas gezeigt. Hierbei stellen die grünen Messpunkte die gemessenen Lichtintensitäten dar, derweil die Messzelle von Nullgas durchströmt wird, während die blauen jene Intensitäten bei der Roh-SNG-Strömung darstellen.

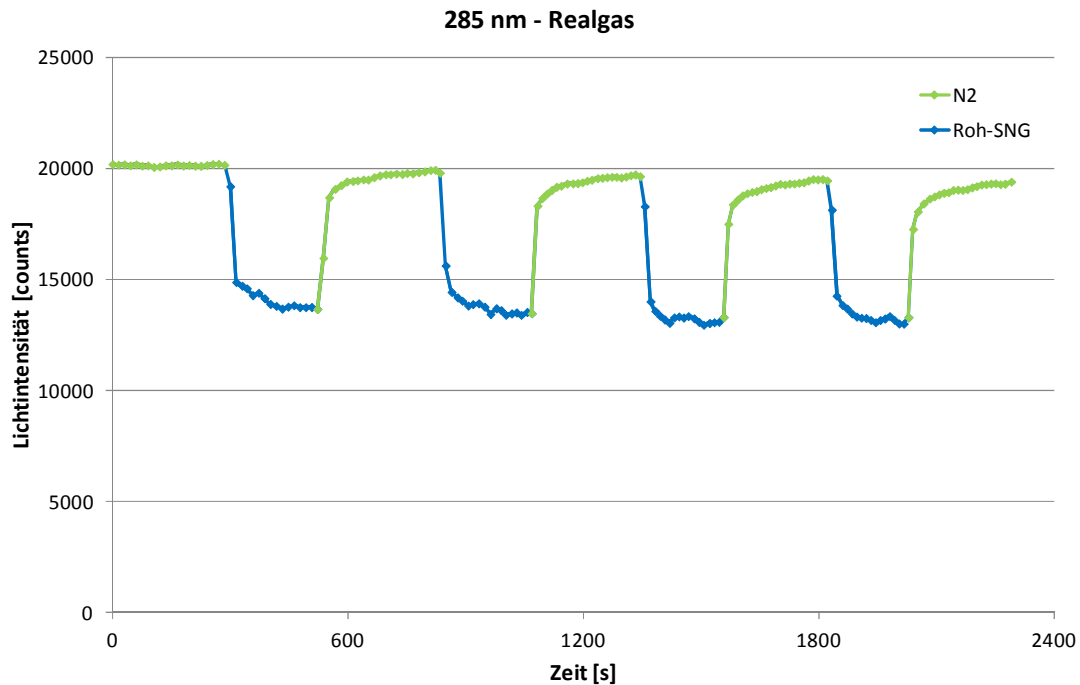


Abb. 5.11: Lichtintensitätsverlauf zur Absorptionsmessung am Realgas

Anhand dieses Intensitätsverlaufes ist das Verhalten des Messaufbaus und der eingesetzten Messzelle im Hinblick auf Dynamik und Messwertstabilität sehr gut ersichtlich, weshalb anhand dieses Verlaufs näher darauf eingegangen wird, um die gewählte Vorgangsweise zur Berechnung der Absorption besser erläutern zu können.

Auch bei dieser Messung ist die, zuvor erwähnte, leicht fallende Tendenz des Intensitätsniveaus anhand der grün dargestellten Signale des Nullgases deutlich sichtbar. Abgesehen davon erreicht das Nullgas-Signal jeweils wieder das erwartbare Ausgangsniveau, welches vor der Durchströmung mit dem teerbeladenen Gas detektiert wurde, was einerseits darauf schließen lässt, dass es zu keinerlei Kondensationserscheinungen an den UV-strahlungsdurchlässigen Fenster sowie innerhalb der Messzelle kommt, und andererseits das Funktionsprinzip der Messzelle ganz allgemeinen bestätigt.

Die Berechnung des Absorptionswertes erfolgt nach der bereits bekannten folgenden Formel:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Formel 5.1: Definition der Absorption

Aufgrund des festgestellten Signalverhaltens wird die notwendige Strahlungsintensität I_0 , als ein Mittelwert aus den Nullgasniveaus vor und nach einer Messung, an einer Probe

berechnet, was die Genauigkeit des Absorptionswertes erhöht. Für die Intensität I während der Probe, wird das gemittelte, in blau dargestellte Niveau zwischen diesen beiden Nullgasmessungen herangezogen.

Die Abb. 5.11 zeigt des Weiteren das Signalverhalten hinsichtlich der Reaktion auf die Umschaltvorgänge zwischen den einzelnen Gasproben. Das Intervall zwischen den durchgeführten Messpunkten beträgt rund 15 Sekunden, jenes zwischen den Umschaltvorgängen zwischen Null- und Probengas rund 5 Minuten. Es sei angemerkt dass die, mittels des eingestellten, konstanten Volumenstromes (von einem Liter pro Minute) und dem Volumen der Messzelle berechnete, theoretische Spülzeit der Messzelle weniger als eine Minute beträgt. Die Messungen zeigen ein prinzipiell mit dieser theoretischen Spülzeit gut übereinstimmendes Reaktionsverhalten des Messsignals, was sich in der sprunghaften Änderung des Signalniveaus äußert. Ein gut verwertbares, stabiles Messsignal stellt sich jeweils nach knapp zwei Minuten ein, was mit dem vollständigen Spülen von strömungstechnisch schwer zugänglichen Stellen, wie Ecken und Kanten innerhalb der Messzelle erklärt werden kann.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese Erkenntnisse berücksichtigt, in dem für die Berechnung der Absorptionswerte jeweils die Mittelwerte von während zwei Minuten anfallender Messergebnisse gebildet werden, wobei diese zwei Minuten einen ebenfalls zweiminütigen Abstand (Stabilisierungszeit) vom jeweiligen Umschaltvorgang haben.

Des Weiteren zeigt die Formel 5.1, dass sich die Absorption unabhängig von der Höhe der Ausgangsstrahlungsintensität I_0 berechnen lässt, da sie sich aus dem Verhältnis von I_0 und der, durch Absorption abgeschwächte Strahlungsintensität I errechnet. Was bei dieser Anwendung bedeutet, dass die ermittelten Absorptionswerte unabhängig von den am Spektrometer eingestellten Messzeiten sind. Theoretisch gilt dieser Zusammenhang nur bei der Analyse von monochromatischer Strahlung (sprich bei einer bestimmten Wellenlänge). Da bei diesen Messungen jedoch jeweils die Flächenwerte über einen Wellenlängenbereich (in Tabelle 5.3 dargestellt) von 15nm gebildet werden, soll die Gültigkeit für diesen auf einen schmalen Wellenlängenbereich beschränkten Fall mit einem Versuch überprüft werden. Dies ist hier speziell deshalb von Relevanz, da eine wiederholgenaue Positionierung der LEDs durch die vorhandene Aufnahmevorrichtung nicht exakt gewährleistet werden kann und sich deshalb auch bei gleichen Messzeiten die erzielten Ausgangsintensitäten voneinander leicht unterscheiden können.

In dem durchgeführten Versuch werden unterschiedliche Strahlungsintensitäten I_0 durch verschiedene Messzeiten des Spektrometers realisiert. Die Versuche zu den, in der unterstehenden Tabelle dargestellten Messergebnissen wurden in einem Zeitraum von weniger als einer Stunde durchgeführt, weshalb aufgrund der Erfahrungswerte über das Betriebsverhalten des Vergasungsreaktors und der Methanierungsstufe von einer konstanten Messgaszusammensetzung ausgegangen werden kann. Wie sich aus der folgenden Analyse der Messergebnisse ergibt, wird diese Annahme auch bestätigt.

Die in Tabelle 5.4 gezeigten Ergebnisse zeigen, trotz der sehr großen Spreizung der untersuchten Strahlungsintensitäten, äußerst geringe Abweichungen der daraus

berechneten Absorptionswerte. Aus diesem Grund kann die Annahme getroffen werden, dass die untersuchte Unabhängigkeit der Absorptionsmessung von der Strahlungsintensität auch für das hier betrachtete Wellenlängenintervall gegeben ist.

λ_P [nm]	Messzeit des Spektrometers[ms]	Strahlungsintensität I_0 [counts]	gemessene Absorption[-]
285	1500	~10000	0,166578
285	3000	~20000	0,168208
285	4500	~30000	0,164872

Tab. 5.4: Vergleich von Absorptionsmessungen am Realgas bei unterschiedlichen Integrationszeiten

Die in diesem Kapitel beschriebenen Vorversuche liefern erste vielversprechende Ergebnisse und lassen vermuten, dass sich dieses Verfahren zur Messung von Teeren aus der Biomassevergasung eignen könnte.

Wie die aus Datenbanken der in der Methanierungsstufe vorhandenen Teerkomponenten bekannten Absorptionsspektren (siehe Anhang) dieser Stoffe (jedoch in flüssiger, in Lösungsmittel gelöster Form) vermuten lassen, liefern die Messungen mit der 365nm-Strahlungsquelle kaum registrierbare Absorptionswerte da der ‚cut-off‘ aller Komponenten bei deutlich darunter liegenden Wellenlängen liegt. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf die Verwendung dieser Strahlungsquelle verzichtet.

Um das Verfahren im weiteren Verlauf genauer analysieren zu können, werden die folgenden Versuche nicht an der Methanierungsstufe, sondern an einer für diesen Zweck aufgebauten synthetischen Gasregelstrecke durchgeführt. Die Gründe für diese Entscheidung sind vielfältig, hängen jedoch in erster Linie mit der möglichen Referenzmessung des Teergehaltes bzw. Teerzusammensetzung zusammen.

So ist die Messung des Teergehaltes am Gas des Methanierungsreaktors nur über die Probenahme und –analyse mittels des SPA-Verfahrens (siehe Kap. 3.1.1) möglich. Diese ist zwar in der Durchführung schnell und einfach, erscheint aber aufgrund der nicht kontinuierlichen, sondern nur punktuell erfolgenden Messung nicht als geeignetes Referenzmessverfahren für die weitere Analyse. Die nur punktuell mögliche Messung erscheint speziell deshalb entscheidend, da eine konstante Messgaszusammensetzung über einen längeren Zeitraum nicht garantiert werden kann und die daraus resultierenden Unsicherheiten und möglichen Interpretationsfehler der Analyse als zu hoch betrachtet werden.

Ein weiterer Grund die Analyse an einer regelbaren Gasregelstrecke durchzuführen, liegt an der fehlenden Beeinflussbarkeit der Gaszusammensetzung am Methanierungsreaktor. Die von der Firma Agnion durchgeführten Langzeitversuche an der Biomassevergasungsanlage und dem Methanierungsreaktor lassen eine, über die Versuchsdauer größtenteils konstante Teerzusammensetzung erwarten, was die Analysefähigkeit von daran durchgeführten Versuchen bedeutend einschränken würde.

5.3 Untersuchungen an synthetischen Gasen

Das folgende Kapitel befasst sich mit den Versuchen an synthetisch hergestellten Gasen und Gasgemischen zur Analyse der Absorptionsmesszelle.





Diese gliedern sich ganz grob in Kalibrierungsversuche an Einzelkomponenten und in Versuche an ausgewählten Gasgemischkompositionen, welche der Teer-Zusammensetzung an der, zuvor untersuchten Methanisierungsstufe nachempfunden sind. Des Weiteren wird die aus der Literatur ersichtliche Transparenz von Permanentgaskomponenten im ultravioletten Strahlungsbereich anhand zweier Komponenten getestet und überprüft.

Die für diese Zwecke notwendigen Versuchsaufbauten wurden im Zuge der Arbeit erstellt und sollen hier näher beschrieben werden.

5.3.1 Kalibrierversuche mit repräsentativen Teerkomponenten

Bei den hier durchgeführten Versuchen handelt es sich um Untersuchungen an Messgasen, welche mit jeweils nur einer spezifischen, zu analysierenden Teer- bzw. Permanentgas-Einzelkomponente beladen sind, wobei als Trägergas Stickstoff dient.

Ziel dieser Versuche ist das Erlangen näherer Aussagen über das Absorptionsverhalten von einigen ausgewählten, am Methanisierungsreaktor der Referenzbiomassevergasung entstehenden, Teerkomponenten sowie die Bestätigung der UV-Transparenz von Permanentgaskomponenten. Hierbei ist insbesondere das, über das untersuchte UV-Spektrum unterschiedlich verteilte und größtenteils noch unbekanntes Absorptionsverhalten dieser gasförmig vorliegenden Teerkomponenten von Interesse, da sich, wie in Kap. 4.3 bereits erwähnt, daraus eventuell neue Möglichkeiten zur Teermessung ergeben.

		chemische Formel	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
Naphthalin		C ₁₀ H ₈	80,2	217,9
Inden		C ₉ H ₈	-1,6	181,6
Xylol		C ₈ H ₁₀	-47,4	139,1
Toluol		C ₇ H ₈	-94,9	110,6

Tab. 5.5: ausgewählte Teer-Komponenten

Die in der obigen Tabelle aufgelisteten und für diese Untersuchungen ausgewählten Komponenten sind typische bei der Biomassevergasung vorkommende Teerbestandteile. Insbesondere stellen diese aber die Hauptkomponenten des, für die Vorversuche verwendeten SNG-Rohgases der am IWT installierten Versuchsanlage dar, wie anhand der Tabelle 5.1 ersichtlich ist. Die Auswahl der zu untersuchenden Teer-Komponenten

größtenteils an die Hauptbestandteile des Roh-SNG zu koppeln, sei speziell mit dem Verweis auf die bereits kurz angesprochenen und im Kapitel 5.3.2 beschriebenen Versuche, an Mehrkomponentengemischen begründet. In Tabelle 5.5 sind diese nach absteigender molarer Masse aufgelistet.

5.3.1.1 Versuchsaufbau

Der hierfür aufgebaute Versuchsstand lässt sich anhand der Funktion der jeweiligen Bestandteile in drei Gruppen unterteilen und ist in Abb. 5.13 gezeigt. In der ersten Gruppe (1) erfolgt die Bereitstellung des Mess- und Nullgases. Das Messgas kann hierbei über einen Teerbefeuchter mit einer definierten Menge der jeweils untersuchten Teer-Spezies beladen werden. Die zweite Gruppe (2) besteht aus dem bereits bekannten Aufbau zur Messung des optischen Absorptionsverhaltens mittels der Teermesszelle, während die dritte Gruppe (3) vorrangig zur Messung der vorhandenen Teerbeladungsmenge mittels eines FID dient und des Weiteren die Förderung des konstanten Volumenstroms durch die Messzelle gewährleistet. Im verwendeten FID wird das Gas im Anschluss verbrannt und über eine Absauganlage entsorgt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 5.12 dargestellt.

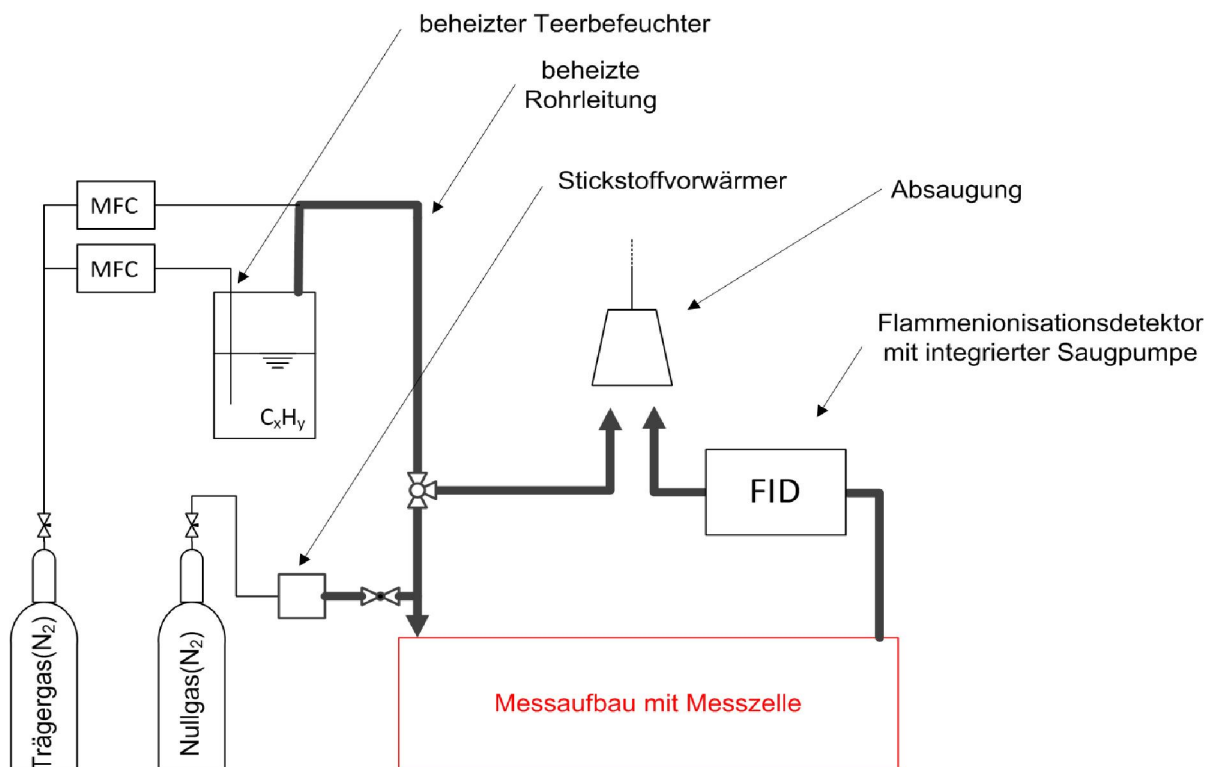


Abb. 5.12: vereinfachtes Fließbild des Versuchsaufbaues zur Messung an Einzelkomponenten

Entsprechend der Beschreibung des Messablaufes aus Kap. 5.2.3 erfolgen die Messungen auch hier durch wechselnde Messung an Null- und Messgas komplett analog den Vorversuchen.

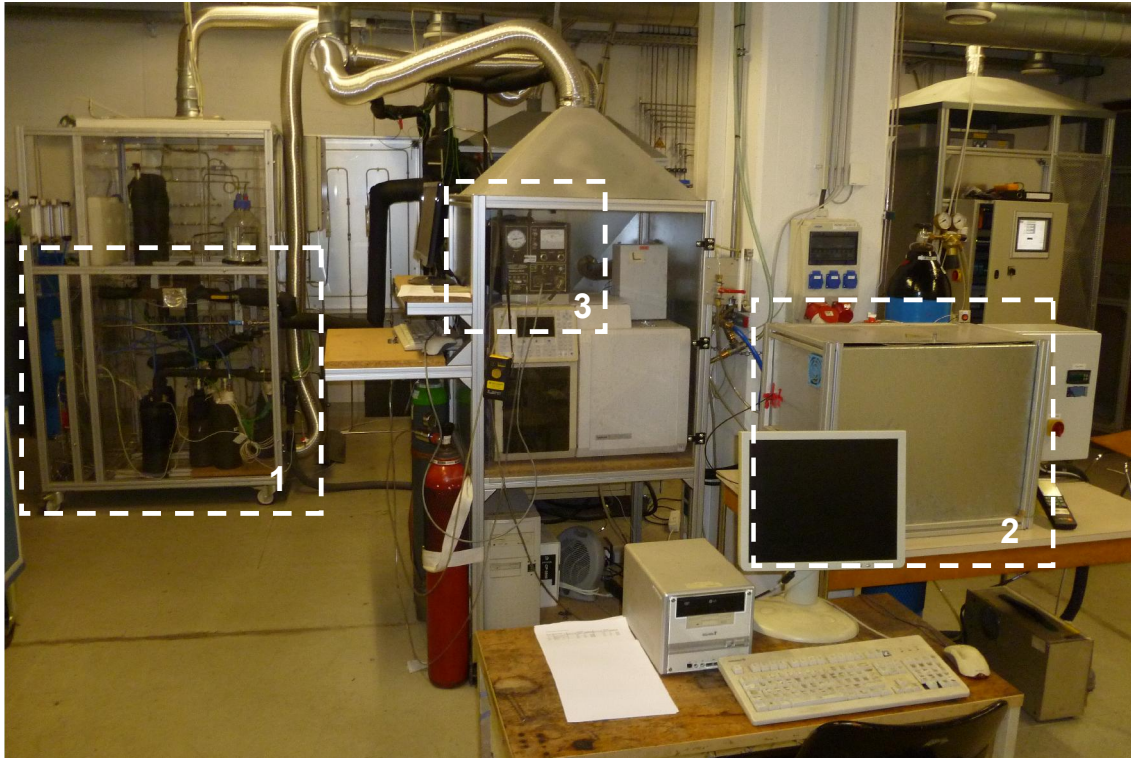


Abb. 5.13: Versuchsaufbau zur Untersuchung an synthetischen Gasen

Wie das obige Fließbild zeigt, erfolgt die kontrollierte Teerbeladung von Messgas mittels eines Teerbefeuchters und einer anschließend angebrachten Bypassleitung, welche den Beladungsstrom auf die benötigte Beladungsmenge verdünnt, wobei beide Volumenströme durch geeignete MFC⁷⁹ gesteuert werden. Die abwechselnde Aufschaltung von Null- und Messgas erfolgt hier mittels eines, am beheizten Messgaspfad angebrachten Drei-Wege-Ventiles, welches die Weiterförderung von Messgas hin zur Absaugung erlaubt, während die optische Messzelle mit Nullgas beaufschlagt wird. Die konstante Förderung von Messgas ist notwendig, um instationäre Anfahrvorgänge während der Messungen zu vermeiden und somit zu aussagekräftigen Messergebnissen zu gelangen.

Neben den vier für die unterschiedlichen Teerbestandteile eingesetzten Teerbefeuchtern wird im Folgenden auch auf den eingesetzten FID und die zur Berechnung der Teerbeladung notwendigen Schritte eingegangen.

5.3.1.2 Teerkonditioniereinheit

Die eingesetzten Teerbefeuchter wurden im Zuge einer vorangegangenen Diplomarbeit⁸⁰ zur synthetischen Herstellung von Holzgas für eine Brennstoffzelle erstellt. Anhand des in Abbildung 5.14 dargestellten Längsschnitts einer Teerbehälters, kann deren Funktion gut erklärt werden.

⁷⁹ MFC: Mass Flow Controller

⁸⁰ WAHL S, (2009)

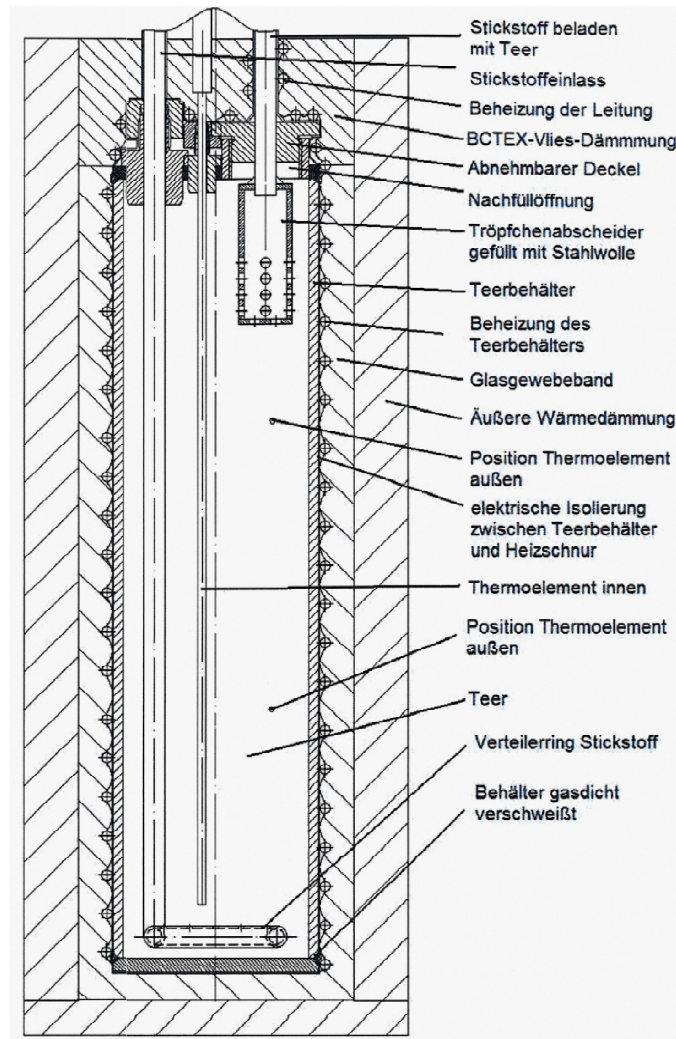


Abb. 5.14: Aufbau eines Teerbehälters⁸¹

Dabei strömt ein Stickstoffstrom über den links dargestellten Stickstoffeinlass in den Tank. In dem Tank befindet sich die Teer-Komponente, welche mittels der Beheizung auf konstante Temperatur zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt gehalten wird. Wie aus den Informationen aus Tabelle 5.5 ersichtlich, ist die Beheizung insbesondere bei Naphthalin erforderlich. Über den, mit kleinen Löchern versehenen Verteilerring am Boden des Behälters strömt das Trägergas aus und strömt durch den flüssigen Kohlenwasserstoff. Aufgrund der Sättigung reichert sich der Stickstoffstrom, abhängig von der Temperatur und dem Volumenstrom mit einer bestimmten Konzentration Kohlenwasserstoffe an, wie sie auch mit der Antoine-Gleichung berechenbar wäre. Aufgrund der sehr geringen notwendigen Teerkonzentrationen und der daraus folgend erforderlichen, anschließenden Verdünnung, bzw. der gegebenen Möglichkeit zur direkten Messung (mittels FID) der Konzentration, wird auf die Berechnung mittels dieser Gleichungen verzichtet, Stattdessen werden die notwendigen Volumenströme direkt im Experiment ermittelt. Diese Volumenströme durch den Teerbehälter bewegen sich dabei im zweistelligen ml/min-Bereich, während der Großteil des mindestens geforderten Volumenstroms von 1 l/min mittels Verdünnung durch die Bypassleitung gefördert wird. Speziell bei den bereits bei Raumtemperatur in flüssiger Phase

⁸¹ WAHL S, (2009)

vorliegenden Komponenten Inden, Xylol und Toluol werden nur sehr geringe Volumenströme, von wenigen ml/min durch den Tank benötigt, um die geforderten Konzentrationen zu erreichen.

5.3.1.3 FID-Referenzteermessung

Der nach der Messzelle in Serie geschaltete FID wird verwendet, um die Konzentration des erzeugten Gasgemisches als Referenzwert zu erfassen. Dieser wird über eine beheizte Messgasleitung an die optische Messzelle angeschlossen, womit das Auskondensieren der im Gas enthaltenen Teere verhindert wird. Über die im Messgerät eingebaute Pumpe wird ein konstanter Volumenstrom von einem l/min durch die Messzelle und den Ansaugschlauch in den Analysator gesaugt.

Bei dem verwendeten Flammenionisationsdetektor handelt es sich um ein Gesamtkohlenwasserstoffanalysator der Firma Bernath Atomic (Modell 3005). Dabei brennt in einem beheizten Ofen eine mit, von außen zugeführtem Wasserstoff und mit gefilterter Luft betriebene Flamme, an der ein elektrisches Feld anliegt. Dieser Flamme wird das angesaugte Messgas zugeführt und verbrannt. In der Analyse kammer des FID werden darin befindliche Kohlenstoffatome thermisch ionisiert und ein dadurch erzeugter elektrischer Strom detektiert. Aus diesem Grund kann der FID lediglich die Summe der zugeführten Kohlenwasserstoffe messen. Das erfasste Signal entspricht dabei der volumetrischen Konzentration aller im zugeführten Gas befindlichen Kohlenwasserstoffe, gemessen in einem Propangas (C_3H_8)-Äquivalent.

Werden andere Kohlenwasserstoffe als Propan verwendet, muss das Messsignal entsprechend dem verwendeten Kohlenwasserstoff umgerechnet werden, was nur möglich ist, wenn ausschließlich eine Kohlenwasserstoffverbindung in Gas enthalten ist. Diese erfolgt abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome und einer, vom Messgerät und der Art des Kohlenwasserstoffs abhängigen Response-Faktors, mit Hilfe der folgenden Gleichung:

$$c_{C_xH_y} = c_m * \frac{n_{C,Propan}}{n_{C,C_xH_y} * f_{response}}$$

Formel 5.2: Konzentrationsberechnung von C_xH_y durch FID-Messung

mit	$c_{C_xH_y}$:	Konzentration des betrachteten Kohlenwasserstoffes in ppm ⁸²
	c_m :	mittels FID gemessene Konzentration in ppm
	$n_{C,Propan}$:	Anzahl C-Atome von Methan
	n_{C,C_xH_y} :	Anzahl C-Atome des Kohlenwasserstoff-Moleküls
	$f_{response}$:	tabellierter Response-Faktor des Kohlenwasserstoffes

Die zur Anwendung dieser Umrechnung erforderlichen Informationen sind in Tabelle 5.6 für die verwendeten Kohlenwasserstoffe dargestellt.

⁸² ppm: parts per million

	chemische Formel	Anzahl der C-Atome	FID-Response-Faktor $f_{\text{response}} [-]$	molare Masse [g/mol]
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	10	1,0	128,17
Inden	C ₉ H ₈	9	1,0	116,16
Xylol	C ₈ H ₁₀	8	0,93	106,16
Toluol	C ₇ H ₈	7	0,98	92,14

Tab. 5.6: Response-Faktoren, n_C und molare Massen der verwendeten Kohlenwasserstoffe

Das vom FID ausgegebene Messsignal ist über den gesamten Messbereich proportional dem gemessenen Propangas-Äquivalent und erfordert prinzipiell keine Kalibrierung. Trotzdem kann es aus diversen Gründen zur Verschiebung dieser linearen Messkurve kommen. Deshalb wurde dieser Verlauf zu Beginn jeden Messtages mittels einer Zwei-Punkt-Messung, in Form eines Null- und Endgases, überprüft und gegebenenfalls angepasst. Als Nullgas wurde dabei, durch einen Aktivkohlefilter von möglichen Kohlenwasserstoffen, gereinigte Luft verwendet. Als Endpunkt kam ein, mit einem Analysezertifikat versehenes Flaschengas mit 3000ppm Propan in Stickstoff zur Anwendung.

Das mittels der FID-Messung erhaltene bzw. auf den jeweils verwendeten Kohlenwasserstoff umgerechnete Messergebnis liegt in der Einheit ppm vor. Da die Teer-Beladungsmengen von Biomassevergasungsanlagen und Emmissionsmengen im Allgemeinen, jedoch üblicherweise als Massenanteil pro Volumen angegeben werden, ist es zielführend die Messergebnisse ebenfalls in diese Einheit umzurechnen. Konkret lassen sich mittels der Formel 5.3 die ppm-Werte der jeweiligen Komponenten in mg/Nm³ umrechnen. Wie in der analytischen Chemie üblich, wird der Normzustand hier bei 1013 mbar(p_{ref}) 20°C(T_{ref}) definiert. Die dazu erforderlichen molaren Massen sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

$$x_{C_xH_y} = c_{C_xH_y} * \left(\frac{M_i * p_{ref}}{R * T_{ref}} \right)$$

Formel 5.3: Umrechnung ppm in mg/Nm³

- mit $x_{C_xH_y}$: Konzentration des betrachteten Kohlenwasserstoffes in mg/Nm³
 $c_{C_xH_y}$: Konzentration des betrachteten Kohlenwasserstoffes in ppm
 M_i : molare Masse der betrachteten Kohlenwasserstoffes
 p_{ref} : Bezugsdruck Normzustand
 R : allgemeine Gaskonstante
 T_{ref} : Bezugstemperatur Normzustand

5.3.1.4 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Versuchsdurchführung an den Einzelkomponenten, die zur Ermittlung der Ergebnisse notwendigen Berechnungsschritte sowie die Ergebnisse selbst dargestellt.

Transparenzkontrolle von Permanentgaskomponenten

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits erwähnt, soll in einem ersten Schritt der Einfluss von Permanentgaskomponenten auf die Transmission im betrachteten UV-Bereich untersucht werden. Wie aus Stoffdatenbanken⁸³ bekannt, befinden sich deren Absorptionsbanden allesamt im Bereich der langwelligeren Infrarotstrahlung und sollten daher im Ultravioletten als völlig transparent erscheinen.

Dies wird aufgrund der mengenmäßig starken Vertretung im SNG-Rohgas, der Ungiftigkeit sowie der guten Verfügbarkeit anhand der Komponenten Wasserdampf und Methan (vertreten durch das chemisch sehr ähnliche Alkan Propan) getestet. Dazu werden in zwei Versuchen Wasserdampf und Propan über, das in Abb. 5.12 gezeigte Drei-Wege-Ventil abwechselnd mit dem Nullgas durch die Messzelle geleitet und das Intensitätssignal bei der Verwendung der 300nm-LED aufgezeichnet.

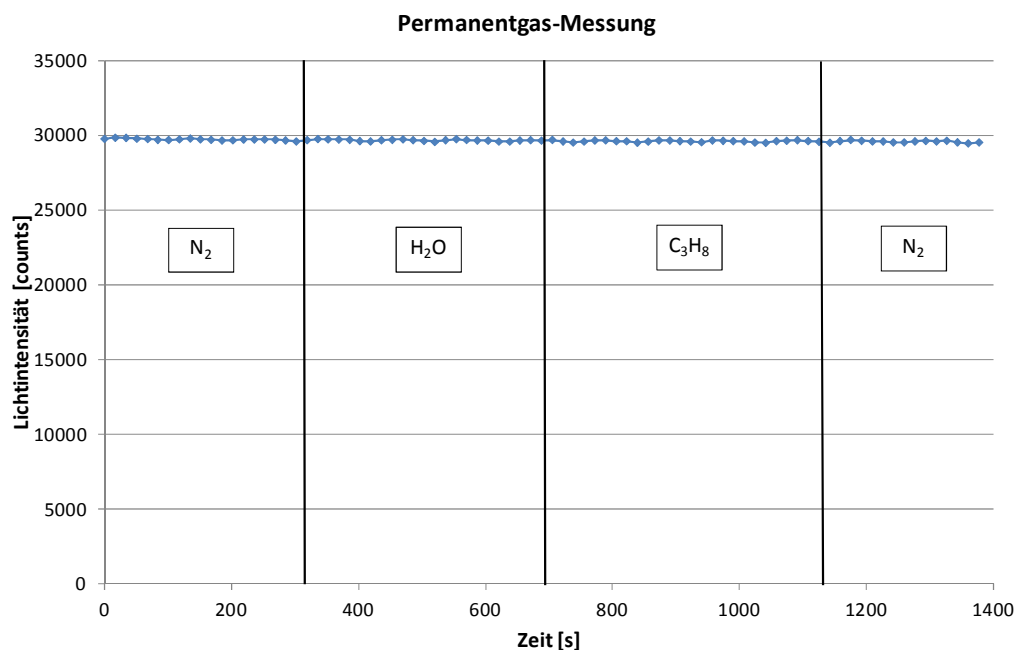


Abb. 5.15: Permanentgas-Messung

Abgesehen von der in Kap. 5.2.4 beschriebenen leicht fallenden Tendenz des Intensitätsniveaus, bleibt dieses bei beiden Messungen auf einem konstanten Niveau und es ist keinerlei Abfall des vom Spektrometer aufgezeichneten Signales festzustellen. Es kann daher behauptet werden, dass die Permanentgaskomponenten, wie vermutet transparent

⁸³ Vgl. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, (04.06.2012)

erscheinen und die Messung von Teeren nicht beeinflussen. Die durchgeführte Messung ist in Abb. 5.15 ersichtlich.

Kalibrierversuche der Einzelkomponenten

Um das Absorptionsverhalten der einzelnen Komponenten bei den drei unterschiedlichen Wellenlängen zu untersuchen, werden die Absorptionswerte von verschiedenen, über den Messbereich verteilten Teerkonzentrationen gemessen. Diese Messungen erfolgen mit allen vier Komponenten und allen drei betrachteten Strahlungsquellen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den folgenden Abbildungen dargestellt, wobei jedes Absorptionssignal fünf Mal aufgenommen wurde. Sie zeigen jeweils das Absorptionsverhalten der betrachteten Teerkomponente mit steigender Konzentration.

Die dargestellten Korrelationen zwischen Absorption und Konzentration zeigen dabei ein gutes lineares Verhalten, wie es das Lambert Beer'sche Gesetz vermuten ließ. Dieser lineare Verlauf ist durch die im Folgenden dargestellten Trendlinien ersichtlich.

Die in den Abbildung 5.16 a-c dargestellten Diagramme zeigen diese Korrelationen am Beispiel von Naphthalin, für jede der eingesetzten Strahlungsquellen.

Wie anhand der in Abbildung 5.16 angeführten Bestimmtheitsmaße von jeweils $>0,94$ ersichtlich, zeigt sich dabei eine gute Genauigkeit dieser linearen Verläufe. Des Weiteren zeigen diese Messungen, dass sich die, durch das Bestimmtheitsmaß ausgedrückte Genauigkeit der linearen Korrelation mit sinkendem Niveau der gemessenen Absorption verschlechtert, was in Anbetracht der in Formel 5.1 dargestellten Definition des Absorptionswertes durchaus logisch erscheint.

Wie bereits die Literaturrecherchen zu den Absorptionsbanden von diesen (jedoch in Flüssigkeit gelöst) Teerkomponenten vermuten ließen, können die höchsten Absorptionswerte jeweils bei der Verwendung des 265nm LEDs festgestellt werden. Die durchgeführten Messungen mit den beiden anderen Strahlungsquellen bestätigen außerdem, dass das Absorptionsverhalten dieser Komponenten mit der Zunahme der Wellenlänge abnimmt. Dieser für alle Teer-Bestandteile gleichermaßen festgestellte Trend ist in der Abb. 5.17 zusammenfassend dargestellt, um die Relationen zwischen dem Absorptionsverhalten der unterschiedlichen Wellenlängen besser sehen zu können. Auf die Abbildung der, zu den unten dargestellten Kalibrierkurven für die Komponenten Inden, Xylol und Toluol führenden Einzelmessungen sei hier verzichtet, da sich die daraus zu ziehenden Schlüsse nicht von der Abbildung für Naphthalin (Abb. 5.16) unterscheidet.

Von diesem Trend abgesehen, sind die dabei erzielten Absorptions-Absolutwerte der betrachteten Komponenten jedoch recht unterschiedlich. So zeigt Naphthalin ein gut detektierbares und das mit Abstand stärkste und Absorptionssignale bei allen drei Wellenlängen. Auch die Präsenz von Inden äußert sich, zumindest bei zwei der drei untersuchten Wellenlängen mit einem gut messbaren Absorptionssignal, während bei der 300nm-LED nur sehr schwache Signale feststellbar sind. Ähnlich geringe und noch geringere Kalibrierkurven liefern die Monoaromate Xylol und Toluol bei 265nm und 285nm, während diese Teerkomponenten bei 300nm keinerlei Absorptionserscheinungen zeigen und in diesem Bereich als völlig transparent in Erscheinung treten.

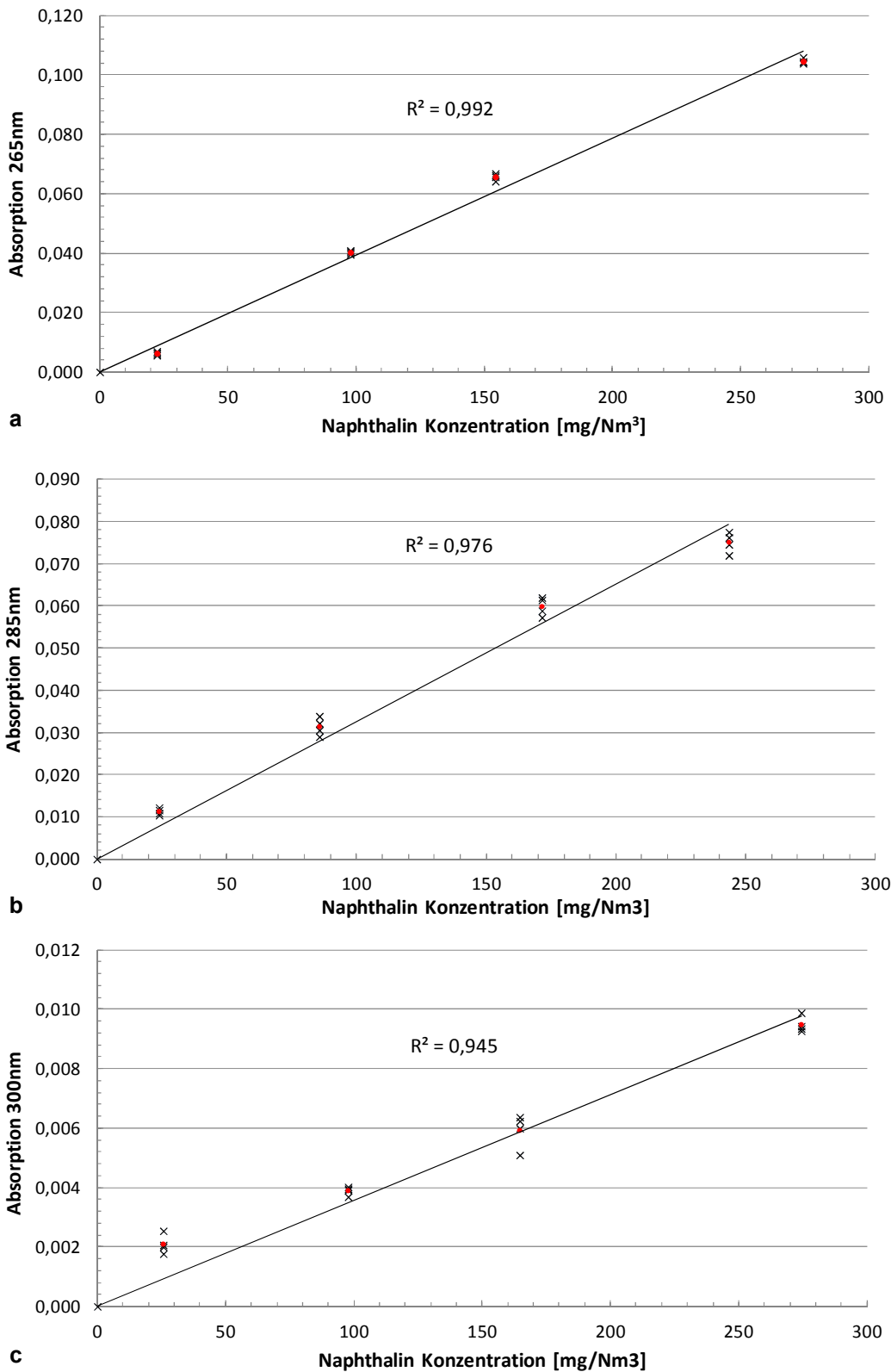


Abb. 5.16: Messungen zu Kalibrierlinien Naphthalin bei: a. 265nm, b. 285nm, c. 300nm

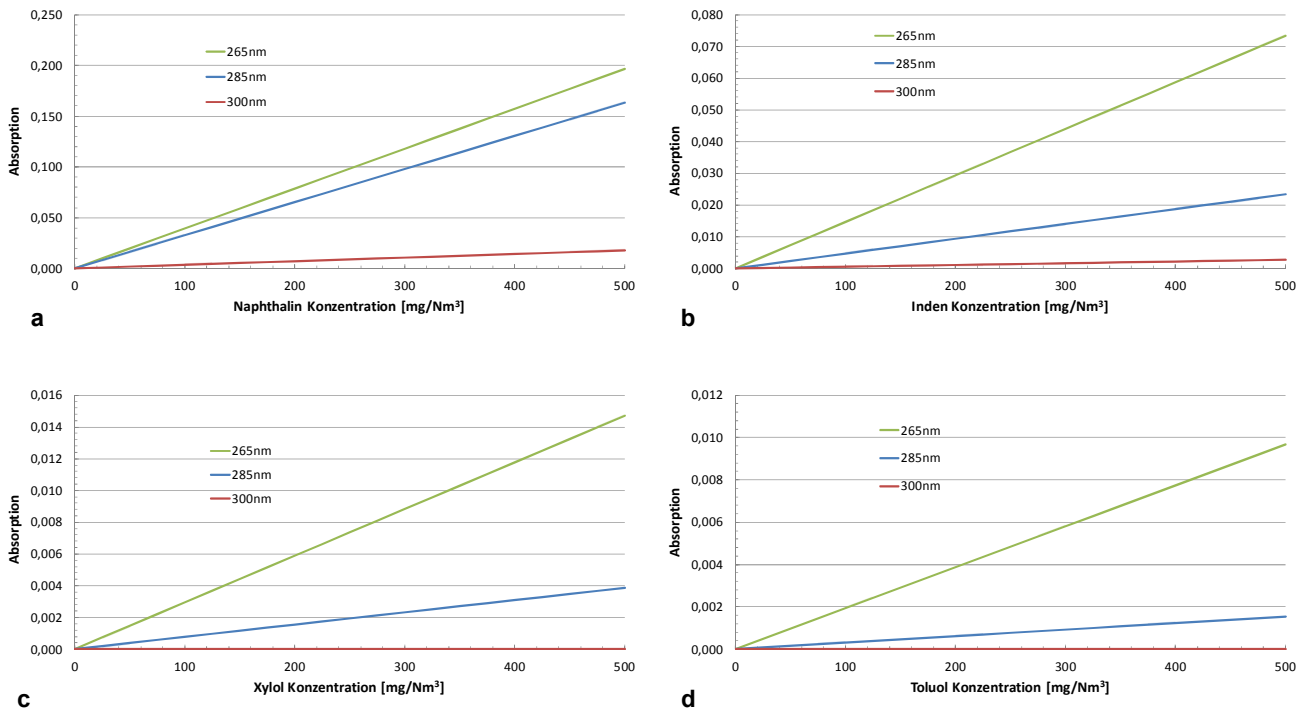


Abb. 5.17: Zusammenfassung der Kalibrierlinien: **a.** Naphthalin, **b.** Inden, **c.** Xylol, **d.** Toluol

Um die Ergebnisse dieser Versuche anschaulich gegenüberstellen zu können, sind die Steigungen dieser Kalibrierkurven mit dem Zeichen σ in der Tabelle 5.7 verglichen.

eingesetzte LED	$\sigma_{x,N}$	$\sigma_{x,I}$	$\sigma_{x,X}$	$\sigma_{x,T}$
265nm	4,50 E-04	1,27 E-04	2,93 E-05	1,96 E-05
285nm	2,24 E-04	3,56 E-05	7,73 E-06	3,73 E-06
300nm	1,75 E-05	5,21 E-06	0	0

Tab. 5.7: wellenlängenabhängige, erweiterte Extinktionskoeffizienten der Kalibrierversuche

Aus physikalischer Sicht handelt es sich bei der Steigung um die Multiplikation des Extinktionskoeffizienten mit der optischen Länge b , welches von der betrachteten Wellenlänge und der untersuchten Teer-Komponenten abhängt. Das auf diese Weise modifizierte Lambert-Beer'sche Gesetz ist in der folgenden Formel 5.4 gezeigt:

$$A = \varepsilon(\lambda) * b * x = \sigma(\lambda) * x$$

Formel 5.4: adaptiertes Lambert-Beer'schen Gesetz

mit x : Konzentration des betrachteten Kohlenwasserstoffes in mg/Nm³

5.3.2 Untersuchungen an Mehrkomponentengemischen

Auf der Grundlage der Ergebnisse der im, vorigen Kapitel durchgeführten Kalibrierversuche an Einzelkomponenten werden in diesem Kapitel Messungen an genau definierten Teergemischen durchgeführt, um zwei verschiedene Methoden zur quantitativen und qualitativen Bestimmung des Teergehaltes testen zu können.

Dazu wurde der Versuchsaufbau aus Kap. 5.3.1 in einer Weise modifiziert, um damit nicht nur Messungen an Einzelkomponenten, sondern auch Gemische aus drei verschiedenen Teerkomponenten mit jeweils bekannter Konzentration durchführen zu können. Auf diesen Aufbau wird in Kap. 5.3.2.3 noch näher eingegangen.

5.3.2.1 Berechnungsmethoden

Alle hier behandelten Betrachtungen zur Berechnung von Teermengen aus Absorptionssignalen beruhen im Grunde auf der Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes auf Mischungen. Wie in Kap. 4.3 bereits erwähnt, lässt sich die Absorption eines, aus mehreren absorbierenden Komponenten, bestehenden Gemisches, als Summe der einzelnen Absorptionen darstellen. Liegen Absorptionmessungen dieser Gemische bei unterschiedlichen Wellenlängen vor, lassen sich die Zusammenhänge in folgender Form darstellen:

$$\begin{aligned} A_{\lambda_1} &= A_{\lambda_1,1} + \dots + A_{\lambda_1,n} \\ &\quad \vdots \\ A_{\lambda_n} &= A_{\lambda_n,1} + \dots + A_{\lambda_n,n} \end{aligned}$$

Formel 5.5: Absorption von Gemischen bei mehreren Wellenlängen

Hierbei bezieht sich der erste Index auf die Wellenlänge, und der zweite auf die lichtabsorbierende Substanz.

Ersetzt man nun die Einzelabsorptionen $A_{\lambda_1,1}$ bis $A_{\lambda_n,n}$ aus Formel 5.5 durch das adaptierte Lambert-Beer'sche Gesetz aus Formel 5.4 erhält man:

$$\begin{aligned} A_{\lambda_1} &= \sigma_{\lambda_1,1} * x_1 + \dots + \sigma_{\lambda_1,n} * x_n \\ &\quad \vdots \\ A_{\lambda_n} &= \sigma_{\lambda_n,1} * x_1 + \dots + \sigma_{\lambda_n,n} * x_n \end{aligned}$$

Formel 5.6: Lambert Beer'sches Gesetz bei mehreren Wellenlängen und Komponenten

mit x_n : Konzentration des betrachteten Kohlenwasserstoffes in mg/Nm³

Daraus ist erkennbar, dass sich dieses System bei der Verwendung von n verschiedenen Wellenlängen (LEDs), für n verschiedene absorbierende Komponenten in der Theorie lösen lässt.

Mit dem Hinweis auf die, aus den Kalibrierversuchen gewonnene Erkenntnis, dass lediglich drei der vier untersuchten Wellenlängen detektierbare Absorptionswerte verursachen, folgt für n hier drei, was zu den in Kap. 5.3.2.2 gewählten Messpunkten mit Gemischen aus den drei verschiedenen Komponenten Naphthalin, Inden und Xylol führt.

Wie bereits erwähnt werden zwei verschiedene Methoden zur Lösung der oben beschriebenen Gleichung angewendet, welche beide zum Ziel haben, mittels der Absorptionmessungen die Konzentrationen der jeweiligen Messpunkte zu bestimmen.

Berechnungsmethode 1: Verwendung der gemessenen Kalibrierkurven der Einzelkomponenten

Bei dieser Methode werden zur Berechnung die, aus den vorangegangenen Versuchen ermittelten Kalibrierkurven, bzw. deren Extintionskoeffizienten verwendet. Aufgrund der äußerst schwachen bzw. teils nicht vorhandenen Kalibrierkurven von Xylol und des im Gegensatz dazu relativ guten Absorptionssignales von Naphthalin und Inden, bei den Wellenlängen 265nm und 285nm, wird das System jedoch auf diese beiden Wellenlängen beschränkt und daraus auf die Konzentrationen von Naphthalin (x_N) und Inden (x_I) geschlossen. Hier ist sowohl die Anzahl der zu analysierenden Komponenten als auch die Anzahl der verwendeten LEDs (Wellenlängen) mit $n=2$ gegeben. Dieses System zeigt sich somit folgendermaßen:

$$\begin{aligned} A_{265} &= \sigma_{265,N} * x_N + \sigma_{265,I} * x_I \\ A_{285} &= \sigma_{285,N} * x_N + \sigma_{285,I} * x_I \end{aligned}$$

Formel 5.7: lineares Gleichungssystem zur Konzentrationsberechnung von N, und I nach Methode 1

Berechnungsmethode 2: Selbstkalibrierung an Messpunkten

In der angewendeten zweiten Methode erfolgt die Kalibrierung nicht durch die erstellten Kalibrierkurven, sondern wird anhand der Messungen an den Teergemischen selbst durchgeführt. Dazu müssen die Konzentrationen der beinhalteten Komponenten dieser Kalibrierpunkte bekannt sein. Der Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit auch Komponenten mit nur sehr schwachen Extintionskoeffizienten in die Analyse mit einzubeziehen und sich somit nicht nur auf relativ gut detektierbare Komponenten, wie hier Naphthalin und Inden, zu beschränken, wie dies in der ersten Methode getan wird. Wie bereits bemerkt, ist für jede zu analysierende Komponente eine spezifische Wellenlänge notwendig, was die Anzahl n hier auf drei erhöht und das System allgemein folgendermaßen zeigt:

$$\begin{aligned} A_{265} &= \sigma_{265,N} * x_N + \sigma_{265,I} * x_I + \sigma_{265,X} * x_X \\ A_{285} &= \sigma_{285,N} * x_N + \sigma_{285,I} * x_I + \sigma_{285,X} * x_X \\ A_{300} &= \sigma_{300,N} * x_N + \sigma_{300,I} * x_I + \sigma_{300,X} * x_X \end{aligned}$$

Formel 5.8: Absorption von Gemischen bei den drei verwendeten Wellenlängen

Um das oben gezeigte System mit den neun unbekanntem „ σ “ lösen zu können, sind folglich auch neun Gleichungen notwendig. Diese werden bei der, hier angewandten Methode über die Informationen aus Messungen mit bekannten Teerkonzentrationen bereitgestellt. In dem, in Formel 5.8 gezeigten Fall von $n=3$ sind dazu drei Messpunkte notwendig, an denen jeweils die Absorption aller drei verwendeter LEDs gemessen wird und sich somit neun Gleichungen ergeben.

Allgemein lässt sich dieses auch für mehrere Komponenten n lösen, wobei dabei die Anzahl der, zu Lösung notwendigen Gleichungen mit n^2 steigt und sich wie folgt darstellen lässt:

$$\begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n,1} & \cdots & x_{n,K} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \sigma_{1,1} & \cdots & \sigma_{1,\lambda} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{K,1} & \cdots & \sigma_{K,\lambda} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{1,1} & \cdots & A_{1,\lambda} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n,1} & \cdots & A_{n,\lambda} \end{bmatrix}$$

Formel 5.9: Gleichungssystem zur Berechnung der neun unbekanntem σ

Dabei sind in der ersten Matrix die Konzentrationswerte der zur Kalibrierung verwendeten Messpunkte enthalten, während in der Lösungsmatrix, die bei diesen Messpunkten gemessenen Absorptionswerte der jeweils verwendeten Wellenlängen enthalten sind. Hier steht der Index n für den verwendeten Messpunkt, der Index K für die jeweilig untersuchte Teer-Komponente und λ für die Wellenlänge des für die Absorptionsmessung verwendeten LEDs.

Die im Folgenden als Σ dargestellte Matrix der unbekanntem Werte kann wie folgt ermittelt werden:

$$X_{Kalib} * \Sigma = A_{Kalib} \Rightarrow \Sigma = X_{Kalib}^{-1} * A_{Kalib}$$

Formel 5.10: Berechnung der Koeffizientenmatrix Σ

Mit Hilfe dieser berechneten Matrix Σ ist es nun möglich die gesuchten Konzentrationen x_N , x_I und x_X aus fortlaufenden Absorptionsmessungen mittels der Formel 5.8 zu ermitteln.

5.3.2.2 Auswahl der Messpunkte

Um die beiden eben beschriebenen Methoden untersuchen zu können, wurden sieben Messpunkte mit unterschiedlicher Zusammensetzung gewählt. Wie bereits genannt kommen aufgrund der verwendeten drei unterschiedlichen Wellenlängen drei unterschiedliche Komponenten zum Einsatz. Dabei wurde neben Naphthalin und Inden, Xylol als Vertreter für die, bei den verwendeten Wellenlängen nur schwer messbaren Komponenten eingesetzt.

Wie in der folgenden Abbildung ersichtlich, wurde bei der Auswahl der Messpunkte die Zusammensetzung von Naphthalin und Inden stark variiert, während die Konzentration von Xylol bei allen Gemischen auf dem gleich geringen Niveau gehalten wurde. Dies wurde so gestaltet, um die Präsenz von schwer detektierbaren Komponenten im Roh-SNG zu simulieren und um Aussagen hinsichtlich der mittels der Methode 1 berechneten Gesamt mengen zu erlauben (siehe Kap. 5.3.2.4).

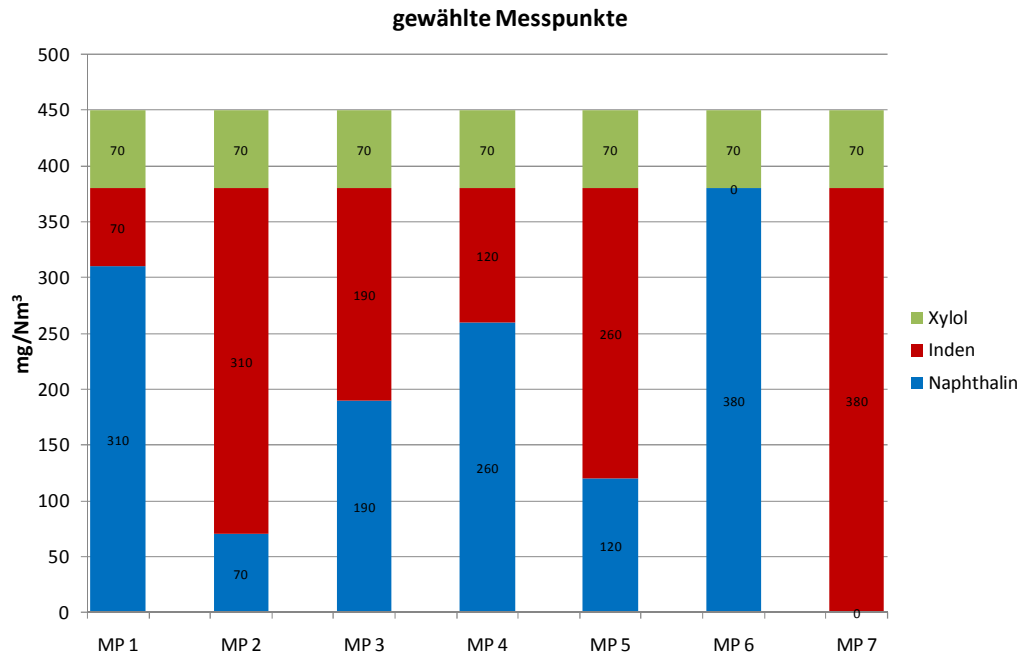


Abb. 5.18: Teerzusammensetzung der gewählten sieben Messpunkte

Um neben Aussagen über die Genauigkeit der Messungen hinsichtlich der verwendeten Einzelkomponenten, auch Aussagen über die Messung des Gesamtgehaltes an Teeren machen zu können, wurde der Gesamtgehalt bei allen n mit einem konstanten Wert gewählt und mit einem Wert von 450 mg/Nm^3 , entsprechend der typischen Menge der Referenz-SNG festgelegt. Wie im Kapitel 5.3.2.4 noch gezeigt, ist dies speziell im Hinblick auf die Analyse der Berechnungsmethode 2 wichtig.

5.3.2.3 Versuchsaufbau

Bei diesem Versuchsaufbau handelt es sich im Grunde um eine Erweiterung zu, dem in Kapitel 5.3.1.1 beschriebenen Versuchsaufbaus. Wie in der untenstehenden Abbildung ersichtlich, werden dazu alle drei verwendeten und unabhängig heizbaren Teerbefeuchter parallel an die messgasführende, beheizte Leitung angeschlossen und über jeweils separat regelbare MFCs mit dem Trägergas beaufschlagt. Die Verdünnung erfolgt auch hier parallel dazu.

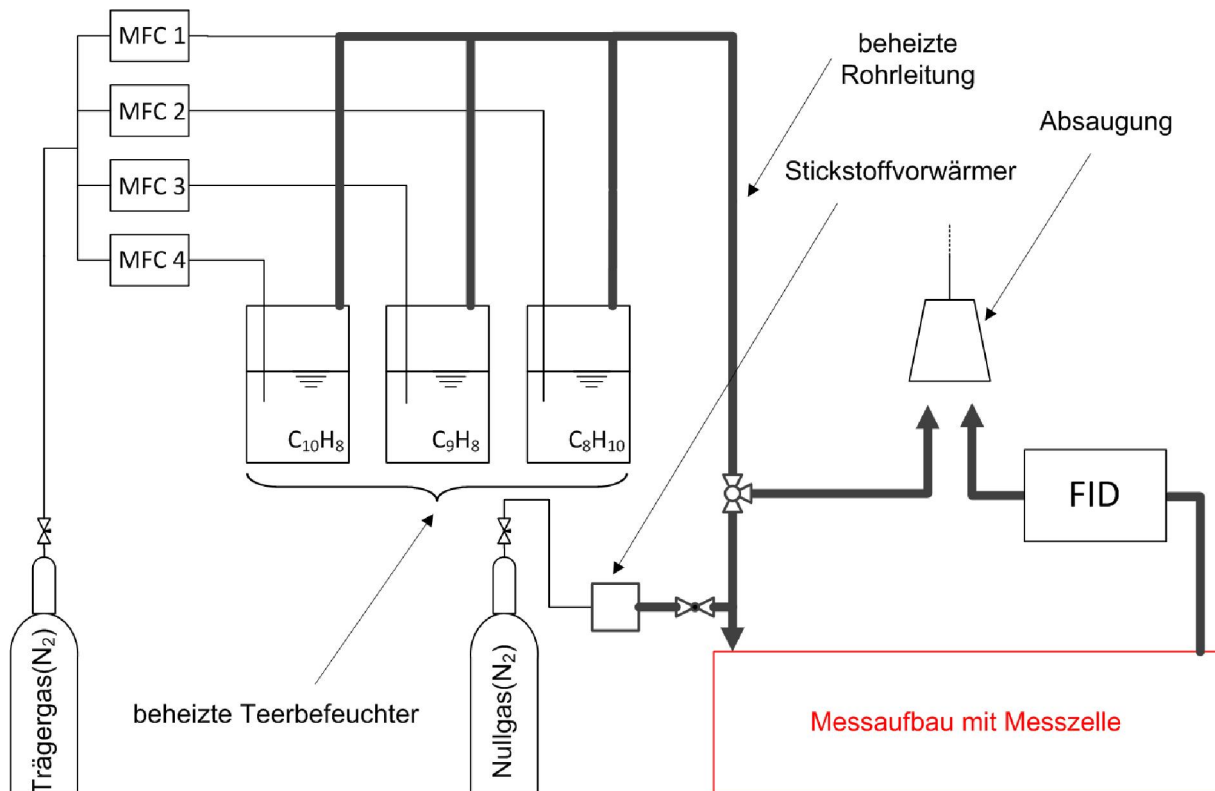


Abb. 5.19: vereinfachtes Fließbild des Versuchsaufbaues zur Messung an Teergemischen

5.3.2.4 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Da es sich bei dem eingesetzten Referenzmessverfahren des Flammenionisationsdetektor, wie bereits erwähnt um einen Gesamtkohlenwasserstoffanalysator handelt, kann dieser nur die Summe der, im Gas beinhalteten Kohlenwasserstoffe ermitteln. Aus diesem Grund ist es hier nötig die einzelnen Teerkomponenten Schritt für Schritt hinzuschalten, um aus der Messung der Messwertdifferenzen die gewünschten sieben Messpunkte einstellen zu können. Auch nach Abschluss der Messung an einem Messpunkt werden die drei Kohlenwasserstoffe ebenfalls schrittweise weggeschaltet, um die Gemischkonzentrationen des eingestellten Messpunktes kontrollieren zu können.

Abgesehen von dieser aufwändigeren Vorgangsweise zur Einstellung der gewünschten Messpunkte, ist der Ablauf analog der Messungen an den Einzelkomponenten aus Kapitel 5.3.1.4. Entsprechend diesem wurden die Absorptionswerte bei den drei Wellenlängen, der sieben betrachteten Messpunkten ermittelt, welche die Grundlage für die im folgenden dargestellten Ergebnisse und deren Analyse ist.

Berechnungsmethode 1:

Die durch die Verwendung der Kalibrierkurven berechneten Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Dabei sind bei allen Messpunkten jeweils die links dargestellten, mittels der Referenzmessmethode (FID) ermittelten Werte, jenen der mittels

Absorptionsmessung nach Methode 1 (UV-LEDs) errechneten Werte, rechts gegenübergestellt.

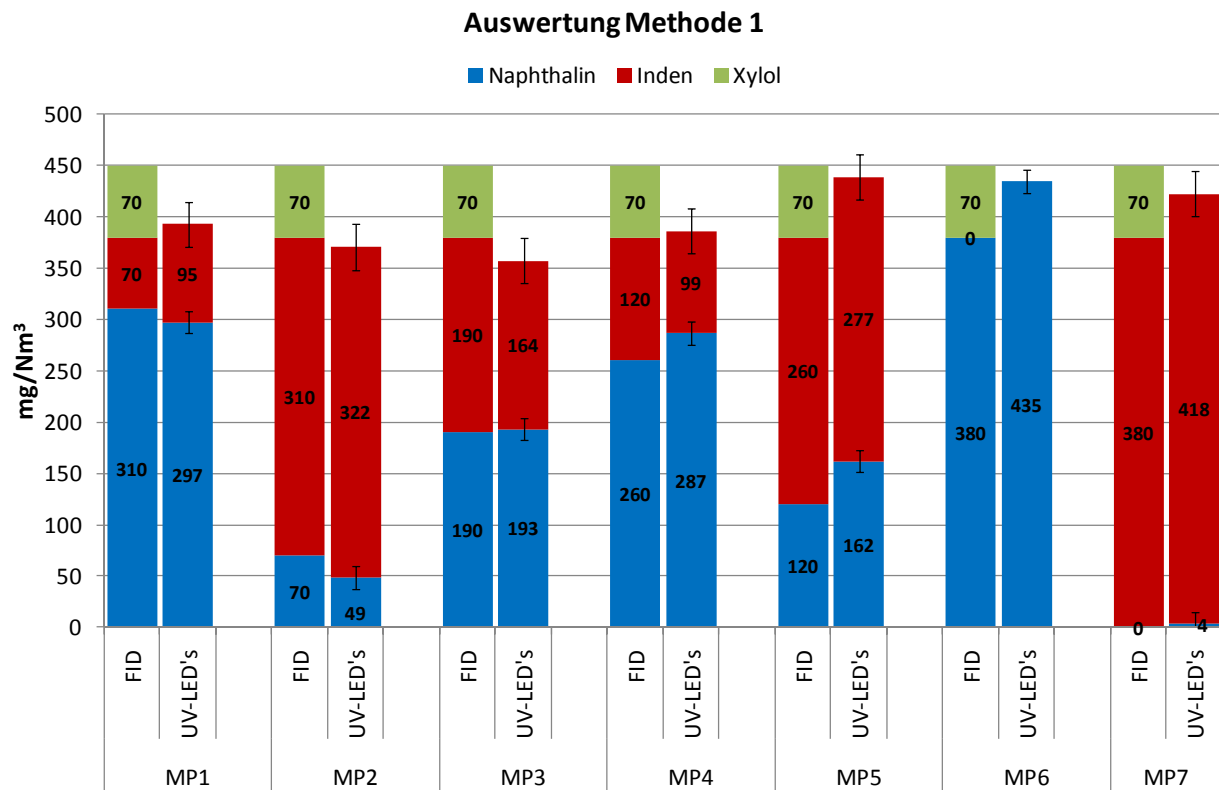


Abb. 5.20: Ergebnisse Methode 1

Daraus ist ersichtlich, dass die ermittelten Konzentrationswerte von, den mit dieser Methode betrachteten Komponenten Naphthalin und Inden in guter Übereinstimmung mit den Werten der Referenzmessung stehen. Aufgrund der Methodik dieser Berechnung kann zwar über die Konzentration von Xylol, hier keinerlei Aussage getroffen werden. Was jedoch in Anbetracht dessen umso mehr auffällt, ist, dass die in allen Messpunkten vorhandene Präsenz von Xylol die Evaluierung von den beiden anderen Komponenten in keiner Weise negativ beeinflusst. Zumindest ist dies aus den Versuchen nicht ersichtlich.

Geht man bei der Fehleranalyse der Messungen von der Gesamtsumme (inkl. Xylol) aus, so ergibt sich ein mittlerer Fehler von 57 mg/Nm^3 und ein maximaler Fehler von 93 mg/Nm^3 . Wird das nicht detektierte Xylol von der Betrachtung ausgenommen und somit von der Summe aus Naphthalin und Inden ausgegangen, beträgt der mittlere Fehler lediglich noch 23 mg/Nm^3 und der maximale Fehler 69 mg/Nm^3 .

Die in der Abbildung 5.20 dargestellten Fehlerindikatoren für die errechneten Mengen Naphthalin und Inden stellen die Standardabweichung dar, welche sich aus den zugrunde liegenden Messungen der Kalibrierlinien errechnen und betragen für Naphthalin $\pm 11 \text{ mg/Nm}^3$ und für Inden $\pm 21 \text{ mg/Nm}^3$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mittels dieser Berechnungsmethode unabhängig von, eventuell vorhandenen, leicht absorbierenden Teerbestandteilen sehr gute Aufschlüsse über die Konzentrationen der beiden, in die Berechnung mit einbezogenen

Komponenten möglich sind. Aussagen über die Gesamtmenge aller beinhalteten Spezies sind methodenbedingt jedoch nur schwer möglich.

Berechnungsmethode 2:

Um auch schwer detektierbare Komponenten wie Xylol mit einzubeziehen und daher auch Aussagen über die Möglichkeit zur Detektion der Gesamtmenge machen zu können, wird die zweite Methode angewendet, deren Ergebnisse im folgenden dargestellt werden.

Wie bereits bemerkt, erfolgt die Kalibrierung bei dieser Methode über die untersuchten Messpunkte selbst. Dazu werden bei dieser Konfiguration drei der sieben Messpunkte benötigt. Da es sich hierbei um ein exaktes Lösungsverfahren handelt, können dabei, im Unterschied zur Methode 1, jeweils nur mittels der an vier verbliebenen Messpunkten Konzentrationsberechnungen durch die gemessenen Absorptionswerte angestellt werden.

Die zur Kalibrierung benötigten und verwendeten Messpunkte wurden dabei variiert, und die jeweils daraus berechneten Werte der Konzentrationen der vier Messpunkte ermitteln zu können. Exemplarisch sind zwei davon in Abbildung 5.21 a-b gezeigt. Werden dabei die errechneten Werte der Einzelkomponenten betrachtet, zeigt speziell Xylol im Bezug auf seine geringe Absorbanz bei allen Berechnungen eine relativ hohe Genauigkeit. Auch die beiden anderen Komponenten Naphthalin und Inden zeigen bei, all den durchgeführten Messungen korrespondierende Messergebnisse. Die erzielte Genauigkeit ist jedoch geringer als jene der Berechnungsmethode 1.

Da durch die Variation der verwendeten Kalibrierpunkte jeweils unterschiedliche vier Messpunkte errechnet werden können, können diese Ergebnisse nur schlecht miteinander verglichen werden, um genauere Aussagen über dessen Genauigkeit zu treffen. Da jedoch die Kompositionen der sieben Messpunkte so gewählt wurden, dass die Gesamtsumme der Teere jeweils 450mg/Nm^3 betragen, lassen sich zu diesem Zweck die errechneten Ergebnisse anhand der zu Gesamtsummen aufsummierten Komponentenergebnisse miteinander vergleichen. Dazu sind die Ergebnisse der mit sieben verschiedenen Messpunktkombinationen durchgeführten Kalibrierungen in der Abbildung 5.21 gegenübergestellt. Wie schon erwähnt und aus den Diagrammen in Abbildung 5.20 ersichtlich, ergeben sich aus jeder Kalibrierung Ergebnisse für vier Messpunkte.

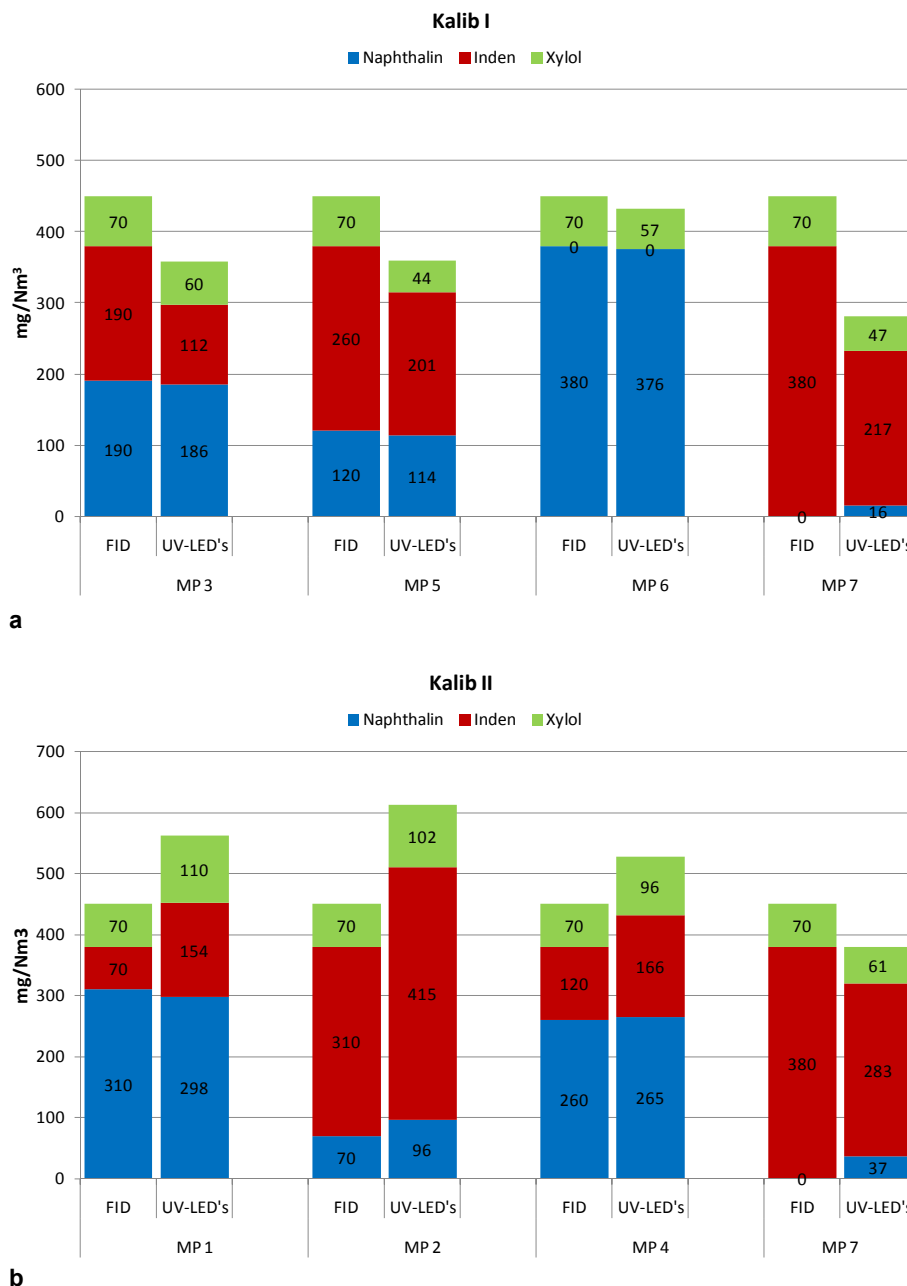


Abb. 5.21 a-b: Methode 2: Variation durch unterschiedliche Kalibrierpunkte

Dabei stellen die in Abbildung 5.22 dargestellten Diagramme die, aus diesen jeweils vier Messpunkten errechneten Werte ins Verhältnis. Die blauen Balken zeigen hier die mittels FID gemessenen Gesamtbeladungsmengen, während die rot dargestellten Markierungen die Mittelwerte aus den jeweils vier errechneten Gesamt mengen bei der jeweiligen Kombination der Kalibrierpunkte zeigen.

Bei der Betrachtung des mittleren Fehlers aller betrachteten Messungen, wie sie auch bei der Analyse der Berechnungsmethode 1 durchgeführt wurde, stellt sich dieser hier mit $62\text{mg}/\text{Nm}^3$ etwas größer dar.

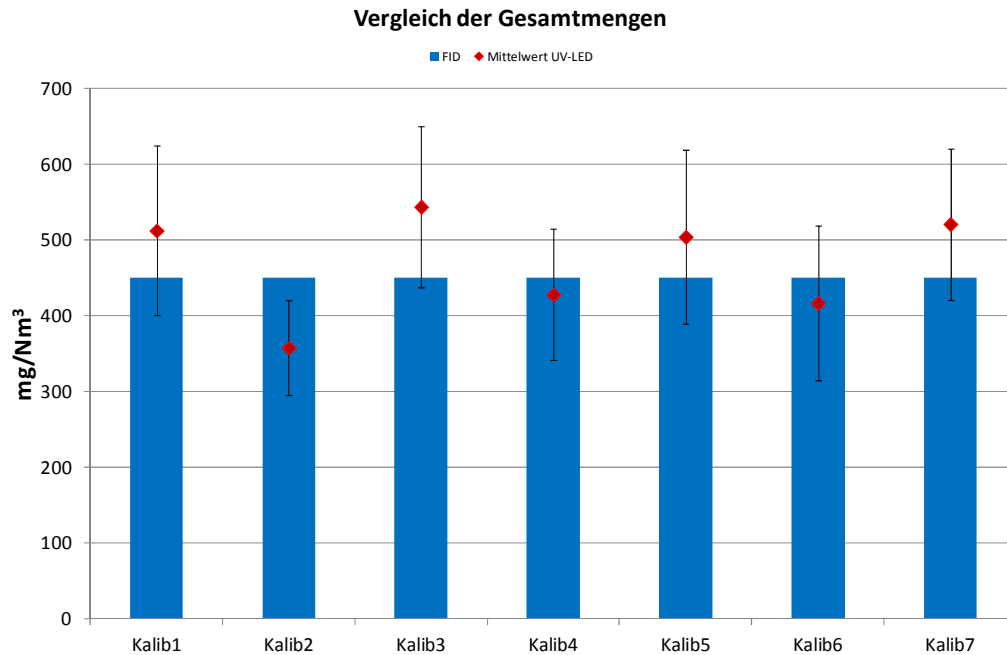


Abb. 5.22: Methode 2: Vergleich der Messergebnisse aller Kalibrierungen

Die Fehlerindikatoren, welche in Abb. 5.22 ersichtlich sind, stellen die Konfidenzintervalle der mittels der ‚Student’schen t-Verteilung‘ errechneten Werte dar. Das Konfidenzniveau beträgt dabei 95%. Die Anwendung der Student’schen t-Verteilung erfolgt aufgrund des kleinen Stichprobenumfanges.

Hinsichtlich der Genauigkeit der eben dargestellten Ergebnisse soll hier nochmals erwähnt werden, dass es sich bei all den angestellten Berechnungen um direkte Verfahren handelt, welche jeweils exakte Lösungen des zu lösenden linearen Gleichungssystems liefern. Da jedoch jede Messung mit unvermeidbaren Messfehlern behaftet ist, führt dies auch zwangsläufig zu Rechenfehlern, welche sich hier schlussendlich in den berechneten Konzentrationswerten niederschlagen.

Speziell auch durch diese Tatsache können die dargestellten Ergebnisse als durchaus widersprechend angesehen werden.

Um diese etwaigen Fehler zu minimieren, wäre es bei weiterführenden Untersuchungen und Experimenten daher denkbar die Genauigkeit der Methode zu steigern, indem das System nicht mittels eines exakten Verfahrens durch die Kalibrierung an der unbedingt nötigen Anzahl an Messpunkten (wie hier gezeigt) durchgeführt wird, sondern durch Verwendung eines numerischen Verfahrens, welches sich mehr Messpunkten bedient als zur Lösung zwingend notwendig sind.

Ob der eben erwähnte Ansatz überhaupt sinnvoll anwendbar ist, soll anhand der vorliegenden Ergebnisse der sieben unterschiedlichen Kalibrierpunktkombinationen mit Hilfe eines statistischen Verfahrens geprüft werden. Dabei soll untersucht werden, ob die Unterschiede (Fehler) der berechneten Gesamtmengen der sieben unterschiedlichen Kalibrierungen durch zufällig verteilte Messfehler entstehen, oder sich diese signifikant voneinander unterscheiden, was eine numerische Lösungsmethode als wenig sinnvoll erscheinen lassen würde.

Als Instrument wird hierfür die einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) verwendet. Diese untersucht, ob sich die Erwartungswerte der Zufallsvariablen (hier die Gesamtteermenge) in den verschiedenen Gruppen (hier die Ergebnisswerte innerhalb einer Kalibrierpunktkombination) voneinander unterscheiden. Dazu wird durch Prüfgrößen der ANOVA kontrolliert, ob die Varianz zwischen den Gruppen größer ist, als die Varianz innerhalb der Gruppen.

Damit lässt sich eine statistisch gesicherte Aussage treffen, ob die Werte der einzelnen Gruppen aus der gleichen, zugrunde liegenden, Wahrscheinlichkeitsverteilung stammen und somit lediglich durch zufällige Messfehler beeinflusst werden, bzw. ob die zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen nicht für alle Gruppen gleich sind und daher systembedingte Unterschiede der betrachteten Messwertgruppen vorliegen.⁸⁴

Bei der mithilfe von Excel durchgeführten ANOVA wurde ebenfalls ein Konfidenzniveau von 95% gewählt. Mithilfe der errechneten und im Detail hier nicht dargestellten Ergebnisses der ANOVA, welches sich durch den Wert der Prüfgröße mit 2,752027 im Vergleich zur errechneten kritischen Prüfgröße mit 2,951355 äußert, ist ersichtlich, dass die Prüfgröße kleiner als die kritischen Prüfgröße ist und somit das Vorliegen von lediglich zufälligen Messfehlern statistisch bestätigt werden kann.

⁸⁴ Vgl. SACHS L, (1984)

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Verringerung von, bei der thermochemischen Vergasung von Biomasse entstehenden Kohlenwasserstoffe (Teere) stellt auch heute noch eine der größten Herausforderungen bei Kommerzialisierung der Biomassevergasungstechnologie dar. Da der Messung dieser meist unerwünschten Verunreinigungen eine entscheidende Rolle bei der Lösung dieser Herausforderung zukommt, wird ständig nach Möglichkeiten zur schnellen und kostengünstigen Messung dieser Bestandteile gesucht.

In dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich ein Online-Messverfahren, welches auf dem Prinzip der Lichtabsorption arbeitet, zur Detektion von Teeren aus der Biomassevergasung eignet. Dabei wurden neben ersten Initialtests an der Methanierungsstufe des Biomassevergasers am Institut für Wärmetechnik, auch Untersuchungen an einem eigens aufgebauten Versuchsstand zur Herstellung synthetischer Teergemische durchgeführt. Dabei zeigen die realisierten Messungen an Einzel-Teerkomponenten ein lineares Absorptionsverhalten der evaluierten Komponenten und bestätigen die Eignung der eingesetzten, kostengünstigen UV-Strahlungsquellen (LEDs) zur Messung von Teeren.

Durch den Einsatz mehrerer unterschiedlicher Strahlungsquellen verschiedener Wellenlängen, konnte durch die Messungen an synthetischen Drei-Komponenten-Gemischen und der Anwendung zweier verschiedener Berechnungsmethoden weiters gezeigt werden, dass dadurch sowohl qualitative, als auch quantitative Analysen des Teergehaltes möglich sind.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen sich speziell durch die Tatsache, dass die der Teerbeladung der Referenzanlage entsprechend ausgewählten Teermengen bzw. -bestandteile relativ gering sind, bzw. teils relative niedrige Absorptionswerte zeigen, als äußerst vielversprechend. Es kann erwartet werden, dass die gezeigte Genauigkeit beim Einsatz an Gasen höherer Teerbeladungsmengen bzw. dem Vorhandensein höhermolekularer (als den untersuchten) Teerkomponenten noch deutlich steigen. Wie in der Arbeit im Ansatz bereits gezeigt, sollte sich durch die Anwendung numerischer Lösungsverfahren ebenfalls eine genauigkeitssteigernde Wirkung erzielen lassen.

In konstruktiv-technischer Hinsicht könnte das Verfahren durch simultan stattfindende Absorptionsmessungen unterschiedlichen Wellenlängen mittels der Anordnung mehrerer seriell durchströmter Messzellen des Weiteren beschleunigt, und in der Handhabung vereinfacht werden. Im Bezug auf die Senkung von Kosten und Komplexität des Systems würde sich der alternative Einsatz von Photodetektoren anstatt des verwendeten Spektrometers positiv auswirken, dessen alternative Eignung mithilfe von Spektrumsanalysen in Versuchen belegt werden konnte.

7 Literaturverzeichnis

- AHMADI, M., BRAGE, C., SJÖSTRÖM, K., ENGVALL, K., KNOEF, H., VAN DE BELD, B. Development of an on-line tar measurement method based on photo ionization technique, in *Catalyst today*, Vol. 176 (2011)
- BAUMHACKL, C. Untersuchungen zur Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie, Diplomarbeit, TU Graz (2009)
- BAUMHACKL, C., KARELLAS, S. Tar analysis from biomass gasification by means of online fluorescence spectroscopy, in *Optics and Lasers in Engineering* (2011)
- BRAGE, C., YU, Q. Z., CHEN, G.X., SJOESTROEM, K. Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation, In *Fuel* 76 Nr. 2 (1997)
- CAMMANN, K. *Instrumentelle analytische Chemie* (1. Auflage, Nachdruck), Spektrum Akad. Verl.: Heidelberg Neckar (2010)
- DAYTON, D. C. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction, NREL, Forschungsbericht (2002)
- DUDEN, *Das Wörterbuch chemischer Fachausdrücke*. (1. Auflage), Bibliographisches Institut: Mannheim (2003)
- FRANCK, H., COLLIN, G. *Steinkohlenteer. Chemie, Technologie und Verwendung*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York (1968)
- GEY, M. H. *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg (2008)
- HAUTH, M. Detection of biomass tar using an SOFC, Dissertation, Graz (2011)
- KARELLAS, S. Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems, Dissertation, München (2005)
- KARELLAS, S., KARL, J. Analysis of the product gas from biomass gasification by means of laser spectroscopy, In *Optic and Lasers Engineering* (2007)
- KARL, J. *Dezentrale Energiesysteme*, Oldenburg Wissenschaftsverlag: München, Wien (2006)
- KARL, J., KIENBERGER T. *Energetische Nutzung von Biomasse und Reststoffen*, Skriptum TU Graz, (2010)
- KIENBERGER, T. Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen, Dissertation, Graz (2010)
- KIENBERGER, T., MUEHLBERGER, T., LETTNER J., KARL J. Methanation with an allothermal lab-scale Gasification System, Paper, Graz (2009)

- LI C., Suzuki K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – An overview, Paper (2008)
- MILNE, T.A., EVANS, R.J., ABATZOGLOU, N. Biomass Gasifiziert „Tars“: Their Nature, Formation and Conversion, National Renewable Energy Laboratory, Technischer Bericht (1998)
- MILNE, T.A., EVANS, R.J., Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass - 1.Fundamentals, Paper (1987)
- MITSAKIS, P., MAYERHOFER, M., SPLIETHOFF, H., Quantitative Analysis of Biomass Gasification Tars by Means of Laser Spectroscopy, 17th European Biomass Conference & Exhibition, Hamburg (2009)
- MOERSCH, O., SPIELTHOFF, H., HEIN, K.R.G. Tar quantification with a new online analyzing method, In Biomass and Bioenergy 18 (2000)
- N. N. NIST Chemistry Webbook: Indene – UV/Vis-Spectrum. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C95136&Units=SI&Mask=400#UV-Vis-Spec> (08.10.2012)
- N. N. NIST Chemistry Webbook: URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry> (04.06.2012)
- N. N. Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien. URL: <http://www.mediathek.fnr.de> (22.08.2012)
- N. N. Wikipediaeintrag zu Benzol. URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Benzol> (08.10.2012)
- NEEFT, J., KNOEF, H., BUFFINGA, G., ZIELKE, U., SJÖSTRÖM, K., BRAGE, C., HASLER, P., SIMELL, P., SUOMALAINEN, M., DORRINGTON, M., et al. Guideline for sampling and analysis of tars and particles in biomass producer gases. Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Technischer Bericht (2001)
- NEUBAUER, Y. Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung mit Laserspektrometer, Dissertation, Berlin (2008)
- NEUMUELLER O.-A. (Herausgeber), Römpps Chemie Lexikon (8. Auflage), Franck'sche Verlagshandlung: Stuttgart (1983)
- ÖNORM CEN/TS 15439, Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen – Probenahmen und analytische Bestimmung – technische Spezifikation
- PATUZZI, F., ROVEDA, D., MIMMO, T., KARL, J., BARATIERI, M. Characterization of the Tar Produced during Pyrolysis of Common Reed: A Comparative Study between On-Line and Off-Line Measuring Method Approaches, Paper, Graz (2012)
- REINHOLD, J. Quantentheorie der Moleküle (3.Auflage), Vieweg und Teubner: Wiesbaden (2006)
- RÖMPP, H. Römpps Chemie Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung: Stuttgart (1983)

ROVEDA, D., KARL, J., KIENBERGER, T., GRIGIANTE, M. A Tar Online Measurement System based on the Absorption Principle, Paper, Graz (2012)

ROVEDA, D., KARL, J. On-line kinetic analysis in a fluidized bed reactor, Proceedings of the 19th Biomass Conference & Exhibition, Berlin (2011)

SACHS, L. Angewandte Statistik (6.Auflage), Springer-Verlag: Berlin (1984)

SCHNELLNHUBER, H.J. Diktatur des Jetzt, Der Spiegel, 12/2011. Hamburg (2011)

SKOOG, D.A., LEARY, J.J. Instrumentelle Analytik, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg (1996)

SPLIETHOFF, H., MITSAKIS, P., KARELLAS, S. Application of laser spectroscopy for the quantitative analysis of biomass gasification tars, Proceedings of 16th European biomass conference and exhibition, (2008)

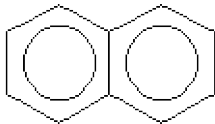
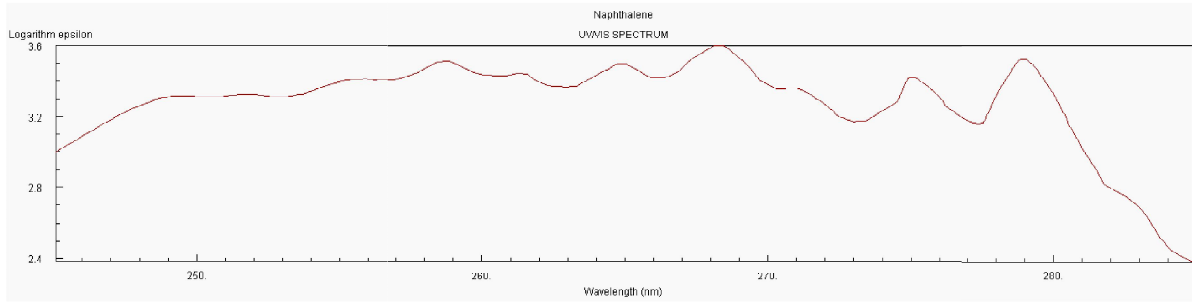
SUN, R., ZOBEL, N., NEUBAUER Y., CHAVEZ, C.C., BEHRENDT, F. Analysis of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures by laser-induced fluorescence, In Optics and Lasers in Engineering 48, (2010)

WAHL, S. Auslegung einer Gasregelstrecke zur Konditionierung synthetischer Holzgase, Diplomarbeit, TU Graz (2009)

8 Abkürzungsverzeichnis

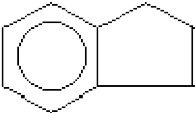
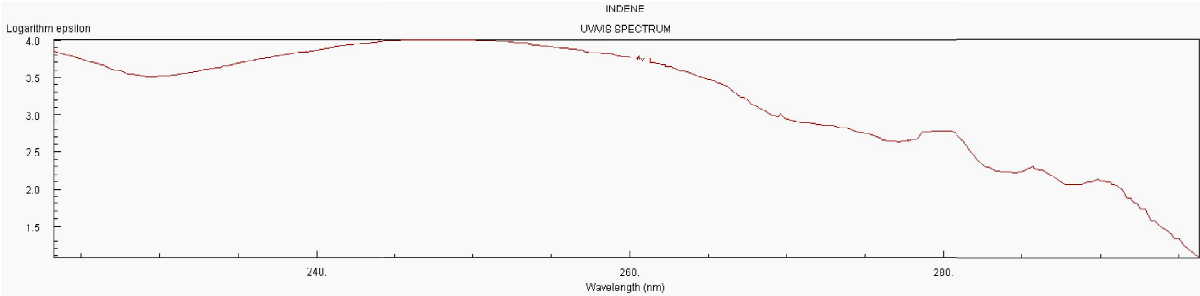
BTX	Benzen, Toluol, Xylol
bzw.	beziehungsweise
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
FFG	ationale Förderstelle für wirtschaftsnahe Forschung in Österreich
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
i.A.	im Allgemeinen
i.d.R.	in der Regel
IWT	Institut für Wärmetechnik
KTH	Royal Institute of Technology (schwedisch: Kungliga Tekniska högskolan)
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LED	Light emitting diode
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LMS	Laser-Massenspektroskopie
MFC	Mass Flow Controller
MS	Massenspektroskopie
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
PAK	polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
PID	Photoionisationsdetektor
Ppm	Parts per million
SGF	Second Generation Fuel
SMD	Surface-mounted device
SNG	Substitute Natural Gas oder auch Synthetic Natural Gas
SPA	Solid Phase Absorption
UV	Ultraviolet
VBA	Visual Basic for Applications

9 Anhang

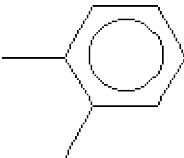
NAPHTHALENE
Formula: C ₁₀ H ₈
Molecular weight: 128.1705
IUPAC Standard InChI: InChI=1S/C10H8/c1-2-6-10-8-4-3-7-9(10)5-1/h1-8H
IUPAC Standard InChIKey: UFWIBTONFRDIAS-UHFFFAOYSA-N
CAS Registry Number: 91-20-3
Chemical structure: 
UV/Visible-spectrum:  <p>The figure is a line graph titled "Naphthalene U/VIS SPECTRUM". The y-axis is labeled "Logarithm epsilon" and ranges from 2.4 to 3.6 with major ticks every 0.4. The x-axis is labeled "Wavelength (nm)" and ranges from approximately 240 to 300 with major ticks at 250, 260, 270, 280, and 290. The curve shows a broad absorption band starting at ~240 nm (epsilon ~2.6), rising to a local maximum of ~3.4 at 250 nm, then fluctuating between 3.2 and 3.4 until 270 nm. There is a sharp peak at approximately 285 nm with a value of about 3.5, followed by a decline to ~2.4 at 300 nm.</p>

Tab. 8.1: NIST-Database-Datensatz NAPHTHALENE⁸⁵

⁸⁵ <http://webbook.nist.gov>

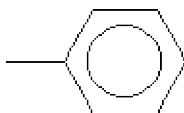
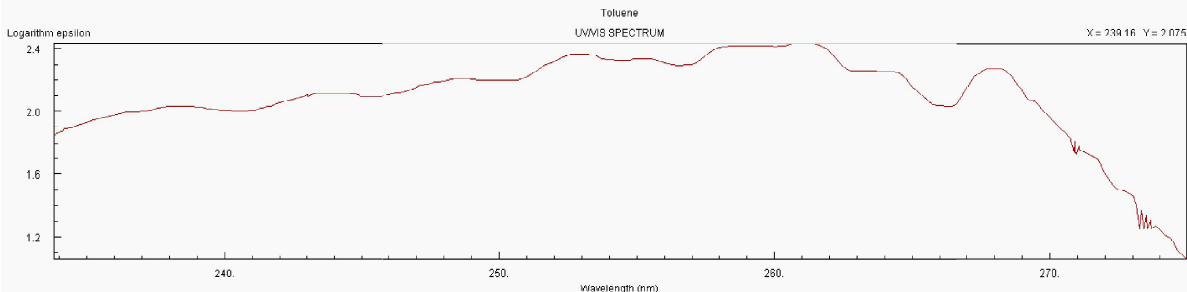
INDENE
Formula: C ₉ H ₈
Molecular weight: 116.1598
IUPAC Standard InChI: InChI=1S/C ₉ H ₈ /c1-2-5-9-7-3-6-8(9)4-1/h1-6H,7H2
IUPAC Standard InChIKey: YBYIRNPPLQARY-UHFFFAOYSA-N
CAS Registry Number: 95-13-6
Chemical structure: 
UV/Visible-spectrum:  <p>The figure is a line graph titled "INDENE UVM/S SPECTRUM". The y-axis is labeled "Logarithm epsilon" and ranges from 1.5 to 4.0 with major ticks every 0.5 units. The x-axis is labeled "Wavelength (nm)" and ranges from approximately 220 to 300 nm, with major ticks at 240, 260, and 280. The curve shows a broad absorption band starting at ~220 nm (epsilon ~3.8), dipping to a minimum of ~3.5 at 235 nm, rising to a broad peak of ~4.0 between 240 and 260 nm, then gradually decreasing to ~3.0 at 280 nm. A sharp peak is visible at approximately 280 nm with an epsilon of about 2.8, followed by a dip and another smaller peak at ~290 nm, and finally a sharp drop to ~1.5 at 300 nm.</p>

Tab. 8.2: NIST-Database-Datensatz INDENE⁸⁶⁸⁶ <http://webbook.nist.gov>

XYLENE
Formula: C ₈ H ₁₀
Molecular weight: 106.1650
IUPAC Standard InChI: InChI=1S/C ₈ H ₁₀ /c1-7-5-3-4-6-8(7)2/h3-6H,1-2H3
IUPAC Standard InChIKey: CTQNGGLPUBDAKN-UHFFFAOYSA-N
CAS Registry Number: 95-47-6
Chemical structure: 

Tab. 8.3: NIST-Database-Datensatz XYLENE⁸⁷

⁸⁷ <http://webbook.nist.gov>

TOLUENE
Formula: C ₇ H ₈
Molecular weight: 92.1384
IUPAC Standard InChI: InChI=1S/C ₇ H ₈ /c1-7-5-3-2-4-6-7/h2-6H,1H3
IUPAC Standard InChIKey: YXFVVABEGXRONW-UHFFFAOYSA-N
CAS Registry Number: 108-88-3
Chemical structure: 
UV/Visible-spectrum: 

Tab. 8.4: NIST-Database-Datensatz TOLUENE⁸⁸⁸⁸ <http://webbook.nist.gov>