



*Bundesamt für Energie
Office fédéral de l'énergie
Ufficio federale dell'energia
Uffizi federal d'energia*

Programm Biomasse

EF - Nr . 200033

Kontinuierliche Teermessung mittels FID bei einem Holzvergaser

ausgearbeitet durch

Philipp Hasler, Verenum, Zürich

Thomas Nussbaumer, Verenum, Zürich

im Auftrag des
Bundesamtes für Energie

Diese Arbeit ist im Auftrag des Bundesamtes für Energie
entstanden. Für den Inhalt sind die Autoren verantwortlich.



Bundesamt für Energie
Office fédéral de l'énergie
Ufficio federale dell'energia
Uffizi federal d'energia

Programm Biomasse

Kontinuierliche Teermessung mittels FID bei einem Holzvergaser

ausgearbeitet durch

Dr. Philipp Hasler, Verenum, Langmauerstrasse 109, 8006 Zürich

PD Dr. Thomas Nussbaumer, Verenum, Langmauerstrasse 109, 8006 Zürich

im Auftrag des

Bundesamtes für Energie

Inhaltsverzeichnis

1. Abstract	7
2. Zusammenfassung	9
3. Einleitung und Zielsetzung	11
4. Beschreibung des Messverfahrens	13
4.1. Funktionsbeschreibung	13
4.1.1. Flammenionisationsdetektor	13
4.1.2. Messprinzip des Tar Analyzers TA 120-3	15
4.2. Geräteaufbau	17
4.2.1. Gasführung im FID Teermessgerät	17
4.2.2. Probengasaufbereitung	19
5. Versuchsanlagen	21
5.1. Verdampfer für schwerflüchtige Teerverbindungen	21
5.2. Festbettvergaser nach dem Gleichstromprinzip	22
6. Messergebnisse	23
6.1. Datenauswertung	23
6.1.1. Auswertung mit/ohne Offset-Kompensation	23
6.1.2. Einfluss der Backflush-Funktion	26
6.1.3. Zeitliches Verhalten der Response-Faktoren	27
6.1.4. Messfehler der FID-Teermessungen	29
6.2. Thermisches und chemisches Verhalten von Teerverbindungen	32
6.2.1. FID-Signalverlauf bei Prüfgas- und Produktgasmessung	32
6.2.2. Auswahl von Filtermaterialien zur Teerkondensation	33
6.2.3. Einfluss der Filtertemperatur	34
6.2.4. Abscheideverhalten von schwerflüchtigen Teeren	35
6.3. Vergleichsmessungen mit einer nasschemischen Teerprobenahmemethode	36
6.4. Vergleichsmessungen mit einem zweiten FID Teermessgerät TA 120-3	39
6.5. Einsatz beim Gleichstromvergaser	41
6.5.1. Verhalten der Teergehalte im Normalbetrieb	41
6.5.2. Verhalten der Teergehalte im instationären Betrieb	42
6.5.3. Teerabscheidegrade im Wäscher	43
6.5.4. Korrelationen mit Betriebsparametern vom Vergaser	44
7. Betriebserfahrungen	47
8. Schlussfolgerungen	49

9. Anhang	51
9.1. Kurzbeschreibung der diskontinuierlichen Teerprobenahme	51
9.2. Chemische Teeranalyse.....	52
9.3. Gravimetrische Teeranalyse	53
9.4. Verlauf der FID Teergehalte während den diskontinuierlichen Teerprobenahmen	54
9.5. Vergleich von FID-Teerwerten mit Konzentrationen von analysierten Komponenten	58
9.6. Weitere Ergebnisse von FID-Messreihen.....	60
9.6.1. Einfluss der Backflush-Funktion	60
9.6.2. Verhalten der Teergehalte im Kaltgas (Normalbetrieb)	60
9.6.3. Teerabscheidegrade im Wäscher in Bezug auf FID-Teermesswerte	61
10.Literatur	63

1. Abstract

Continuous Tar Measurement with FID from Biomass Producer Gases

Philipp Hasler, Thomas Nussbaumer

Tar components in the producer gas from biomass gasifiers can cause severe operational problems in IC engine applications. Hence the minimization of the tar levels is considered as a key task for the successful implementation of gasification based power generating systems. Traditionally, tar concentrations are determined using impingement methods followed by gravimetric or chromatographic analysis. These methods do not allow an on-line measurement and results are determined with a time delay of several days. An on-line tar measurement would be a very helpful tool both for monitoring as well as for the development and optimization of individual system components.

The quasi continuous on-line FID tar analyzer TA 120-3 developed at the University of Stuttgart has been implemented and used for monitoring a cocurrent gasifier based CHP pilot plant. A single measurement cycle lasts about three minutes, thus allowing a quasi continuous measurement of the tar concentration in the gas. The accuracy of the FID tar measurement has been determined as approximately $\pm 150 \text{ mg/Nm}^3$ and is independent on the total tar concentration. The tar concentrations determined with the FID tar analyzer are compared with results from a conventional tar sampling method.

During normal gasifier operation, the tar evolution in the raw gas shows only little variation ranging from 150 mg/Nm^3 to 600 mg/Nm^3 . However, process disturbances such as IC engine ignition procedures or ash removal cycles lead to tar concentrations peaks of several 1000 mg/Nm^3 . Such transient effects can only be observed with continuous methods.

The FID tar analyzer is also used for the determination of the tar collection efficiencies in a simple gas conditioning system with a water spray quench and a drop separator. The collection efficiencies range from 45% to 55% based on gravimetric tar concentrations.

2. Zusammenfassung

Die Holzvergasung in dezentralen Anlagen kleiner Leistung ist eine versprechende Technik zur Erzeugung von Strom und Wärme mit vergleichsweise hohem elektrischem Wirkungsgrad. Ein betriebliches Problem bei der Verwendung des Gases in Motoren ist der Gehalt an kondensierbaren Teeren, welche zu Ablagerungen und Verstopfungen führen können. Die Minimierung der Teergehalte im Produktgas hat daher eine hohe Bedeutung, um dieser Technologie zum Durchbruch zu verhelfen.

Für die Entwicklung und Optimierung von Vergasern und Gasreinigungseinheiten können kontinuierliche on-line Teermessverfahren einen grossen Nutzen aufweisen, da sie unmittelbar vor Ort und mit verhältnismässig hoher Zeitauflösung Messwerte liefern. Die bisher verfügbaren Messmethoden erfordern Probenahmedauern von mind. 30 Minuten pro Probe und liefern erst einige Tage später Ergebnisse.

Das vorliegende Projekt hat die Inbetriebnahme eines am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart entwickelten kontinuierlichen FID-Teermessgerätes sowie dessen Einsatz bei einer Holzvergasungsanlage zum Inhalt. Beim eingesetzten Teermessgerät TA120-3 handelt es sich um ein Gerät der ersten Generation. Nebst parallelen Vergleichsmessungen mit einer konventionellen Bestimmungsmethode stand das FID-Teermessgerät während einigen Wochen bei der WKK-Holzvergasungsanlage in Châtel-St.Denis (Schweiz) im Einsatz.

Flammenionisationsdetektoren (FID) sind Messgeräte zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit und hohe Linearität aus. Der FID spricht selektiv auf organisch gebundene Kohlenstoffatome an. Der FID erfasst sowohl die gasförmigen als auch die kondensierbaren organisch gebundenen Kohlenwasserstoffe. Das eingesetzte Messgerät erreicht die Trennung von gasförmigen und kondensierbaren Kohlenwasserstoffen dadurch, dass definierte Messgasvolumina entweder direkt zum FID fliessen oder vorher einen Teerabscheidefilter passieren. Die Filterstrecken sind mittels Peltier-Elementen auf Temperaturen zwischen 0°C und ca. 70°C thermostatisierbar. Der gesamte gasführende Teil des Messgerätes ist mit Ausnahme der Teerfilter auf einer Temperatur von 290°C gehalten. Die Teergehaltsermittlung geschieht durch Differenzbildung von Messsignalen mit und ohne Teerkondensation. Der Begriff „Teer“ entspricht hier demnach dem Gehalt an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen im Probengas. Der kondensierbare Kohlenwasserstoffanteil im Produktgas beträgt zwischen 2% bis 10% des gesamten Signalanteils. Die Bestimmung von zuverlässigen Messwerten erfordert daher häufige Kalibrierungen und eine sorgfältige Auswertung der Peakflächen, wobei dem Offset des Grundliniensignals, der Analysedauer und der Peakform eine hohe Beachtung zu schenken ist. Bei optimalem Gerätebetrieb beträgt der Messfehler unabhängig vom Teergehalt im Gas rund $\pm 150 \text{ mg/Nm}^3$. Messreihen im kalten Produktgas mit einem im Aufbau und in der Funktion identischen zweiten FID-Teermessgerät TA 120-3 zeigen, dass die Abweichung der Messwerte zwischen den beiden Messgeräten im Bereich von $\pm 250 \text{ mg/Nm}^3$ liegen (Abscheidung jeweils auf Quarzwatte bei 5°C; Auswertung ohne Offsetkorrektur).

Einen ersten Untersuchungsschwerpunkt bildeten Vergleichsmessungen zwischen dem quasi kontinuierlichen FID-Teermessgerät mit einer diskontinuierlichen, nasschemischen Probenahmemethode. Die Teerabscheidefilter im FID-Teermessgerät sind hierbei mit Quarzwatte gefüllt und auf einer Temperatur von 5°C bzw. 25°C thermostatisiert. Die diskontinuierliche Methode basiert auf der Absorption von Teerverbindungen in einer Serie von Impingern mit einem organischen Lösungsmittel. Die Probenahmen mit den beiden Teermessverfahren erfolgen unter identischen Versuchsbedingungen und sowohl im ungereinigten Rohgas als auch im kalten Produktgas nach dem Wäscher. Die Messungen zeigen jeweils linear korrelierte Zusammenhänge zwischen den FID-Teermesswerten und den

Teerwerten aus der chemischen Analyse. Im Rohgas wird allerdings eine andere Korrelation gefunden als im Reingas.

In Betriebsphasen ohne nennenswerte Anlagestörungen bleiben die FID-Teermesswerte mehrheitlich konstant auf einem mittleren Wert von rund 340 mg/Nm^3 . Die Teergehalte schwanken im Bereich von $\pm 200 \text{ mg/Nm}^3$, d.h. die Schwankungen liegen im Bereich des Gerätemessfehlers. Betriebsphasen mit Störeinflüssen wie z.B. das Anfahren des Vergasers, das Starten des Verbrennungsmotors oder ein Entaschungszyklus beim Vergaser zeigen hingegen ausgeprägte Spitzen in den Teergehalten von bis zu mehreren 1000 mg/Nm^3 . Es wird vermutet, dass alle Störeinflüsse oder prozessbedingten Unstetigkeiten erhöhte Teergehalte zur Folge haben. Als weitere Störgrößen kommen in Frage:

- Inhomogenitäten im Brennstoff (z.B. erhöhter Feinanteil)
- Brückenbildung im Vergaser
- (vorübergehende) Verstopfungen in der Gasreinigung
- Instationärer Motorenbetrieb (z.B. ungeeignete oder nicht angepasste Gemischbildung bzw. Regelung des Luftüberschusses)

Eine objektive Beurteilung des Betriebsverhaltens eines Vergasers erfordert daher zwingend eine genaue und detaillierte Kenntnis des Anlagenbetriebes.

Eine vielversprechende Anwendung des FID-Teermessgerätes ergibt sich bei der Ermittlung von Teerabscheidegraden in Gasreinigungsverfahren. Durch die on-line Messung kann das Betriebsverhalten der Gasreinigungsstufe direkt vor Ort erfasst und gegebenenfalls optimiert werden. Die veränderte Teerzusammensetzung vor und nach der Reinigungsstufe und die unterschiedlichen Responsefaktoren des FID's erfordern eine Umrechnung der FID-Teermesswerte auf Messwerte, die mit chemischen Analysewerten vergleichbar sind. In einem einfachen Wäscher sind die Teerabscheidegrade bezüglich dem gravimetrischem Teergehalt über den beobachteten Zeitraum von rund 6 Stunden ziemlich konstant und bewegen sich im Bereich von 45% bis 55%. Die Abscheidegrade bezüglich den originalen FID-Teermesswerten betragen 5% bis 15%.

Die Teergehalte gemäss FID-Teermessgerät (Kondensation auf Quarzwatte) zeigen in Abhängigkeit des CH_4 -Gehaltes im rohen und gereinigten Produktgas ein unterschiedliches Verhalten. Im Rohgas ist eine –allerdings schwache– Zunahme des Teergehaltes bei steigendem CH_4 -Gehalt zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigt der Teergehalt im gereinigten Kaltgas keinerlei Korrelation mit dem CH_4 -Gehalt. Die Adsorption von Teerinhaltstoffen auf Aktivkohle zeigt erwartungsgemäss eine deutlich stärkere Abhängigkeit vom Methangehalt als die Teerkondensation auf Quarzwatte. Die Gesamt-HC-Gehalte und die FID-Teergehalte weisen keine eindeutige Korrelation zum Differenzdruck über dem Reaktor auf.

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass das untersuchte FID-Messgerät zur Teermessung im rohen und gereinigten Produktgas aus einem absteigenden Gleichstromvergaser geeignet ist. Die im Vergleich zu diskontinuierlich arbeitenden Verfahren hohe Zeitauflösung von rund 3 Minuten pro Messwert erlaubt auch die Erfassung und Quantifizierung von instationären Betriebszuständen. Insbesondere hat die quasi kontinuierliche Messung aufgezeigt, dass Störungen oder Betriebsänderungen kurzzeitige Teerspitzenwerte erzeugen können. Mit diskontinuierlichen Verfahren lassen sich derartige transiente Betriebsphasen nicht ermitteln.

Während des rund dreimonatigen Feldeinsatzes des FID-Teermessgerätes sind allerdings verschiedene Mängel aufgetreten, die einen Dauereinsatz und einen unbemannten Gerätebetrieb nicht zulassen. Die meisten der beobachteten Mängel lassen sich durch entsprechende Geräteverbesserungen beheben.

3. Einleitung und Zielsetzung

Die Holzvergasung mit Nutzung des Gases in einem Verbrennungsmotor ist eine versprechende Technik zur Erzeugung von Strom und Wärme in dezentralen Anlagen kleiner Leistung mit vergleichsweise hohem elektrischem Wirkungsgrad. Ein betriebliches Problem bei der Verwendung des Gases in Motoren ist der Gehalt an kondensierbaren Teeren, welche zu Ablagerungen und Verstopfungen in Vergaser, Gasreinigung und Motor (z.B. an den Ventilen) führen können.

Für die Entwicklung und Optimierung von Vergasern und Gasreinigungseinheiten können kontinuierliche on-line Teermessverfahren einen grossen Nutzen aufweisen, da sie unmittelbar vor Ort und mit verhältnismässig hoher Zeitauflösung Messwerte liefern. Die bisher verfügbaren Methoden zur Teerbestimmung ermöglichen nur die Bestimmung eines Mittelwertes über eine längere Probenahmedauer (mind. 30 Minuten pro Probe). Im weiteren steht der Messwert erst Tage oder Wochen nach der Probenahme zur Verfügung, da eine Analyse der Proben im Labor erforderlich ist.

Bei einem praktischen Einsatz von Vergasungsanlagen könnte eine kontinuierliche on-line Teermessung allenfalls sogar zur Betriebsüberwachung eingesetzt werden. Der Teergehalt im Rohgas gibt dabei Aufschluss über den Vergasungsprozess, während ein Vergleich des Teergehalts vor und nach der Gasreinigung eine Beurteilung des Abscheideverhaltens erlaubt.

Am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart wurde im Rahmen einer Disserationsarbeit ein neuartiges Teermessverfahren entwickelt und bei der Biomassevergasung eingesetzt. Das Verfahren basiert im wesentlichen auf der Differenzmessung von Kohlenwasserstoffgehalten mittels eines FID-Analysators. Das Messgerät ermöglicht eine quasi kontinuierliche Teermessung mit einer Zeitauflösung von wenigen Minuten.

Das vorliegende Projekt hat die Inbetriebnahme eines kontinuierlichen FID-Teermessgerätes sowie dessen Prüfung bei einem atmosphärischen Festbettvergaser im praktischen Anlagenbetrieb zum Inhalt. Beim eingesetzten FID Teermessgerät TA120-3 handelt es sich um ein Gerät der ersten Generation. Ein weiterer Schwerpunkt bilden parallele Vergleichsmessungen mit einer konventionellen Bestimmungsmethode (Impingerverfahren mit Lösungsmittel und anschliessende Teerbestimmung durch Gravimetrie und GC-MS).

Das Projekt dient ferner der Unterstützung von F&E-Arbeiten bei Festbettvergasern und Gasreinigungseinheiten. Der Einsatz der kontinuierlichen Teermessung soll Aussagen über das zeitliche Betriebsverhalten von Vergaser, Gasreinigung und weiteren Systemkomponenten sowie vom Motor ermöglichen. Das FID-Verfahren kann das instationäre Verhalten von Vergaser und Gasreinigung aufzeigen, also zum Beispiel das Anfahren aus dem Stillstand, der Wechsel des Brennstoffs und die Änderung des Lastzustandes. Die kontinuierliche on-line Bestimmung des zeitlichen Verhaltens ermöglicht somit die Untersuchung des Einflusses wichtiger Betriebsparameter und kann als Basis für eine gezielte Betriebsoptimierung dienen.

4. Beschreibung des Messverfahrens

Die folgenden Ausführungen behandeln einige grundlegende Aspekte des eingesetzten Teermessverfahrens, welches auf der Messung von Kohlenwasserstoffen mittels eines Flammenionisationsdetektors beruht. Da es sich in dieser Form um ein neues Messverfahren handelt, werden das Funktionsprinzip des Verfahrens und der Geräteaufbau vorgestellt. Die Angaben stammen mehrheitlich aus der Betriebsanleitung des TA 120-3 [IVD 1999].

Die Entwicklung und Erprobung des Messgerätes erfolgte im Rahmen einer Disserationsarbeit an der Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) [Moersch et al. 1998], [Moersch 2000]. Gegenüber der Prototyp-Version sind nach Angaben der Berichtersteller zwei Modifikationen vorgenommen worden, welche die Einsatzmöglichkeiten erweitern und einen mehrstündigen Messbetrieb mit wiederkehrenden Prüfgasmessungen ermöglichen, und zwar:

- 4-Port Probenventil zur wahlweisen Umschaltung zwischen zwei Messgasen (z.B. Roh- und Reingas) und Prüfgas
- Zwei (anstatt einem) Teerabscheidefilter zum Einsatz verschiedener Filtermaterialien (z.B. Aktivkohle und Quarzwatte) sowie zur Variation der Filtertemperaturen

4.1. Funktionsbeschreibung

4.1.1. Flammenionisationsdetektor

Flammenionisationsdetektoren (FID) sind Messgeräte zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (Abbildung 4.1). Sie zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit und hohe Linearität von über mehr als 7 Zehnerpotenzen aus. Die breiteste Anwendung fanden Flammenionisationsdetektoren bisher in der analytischen Gaschromatografie zur Quantifizierung von Gasgemischen.

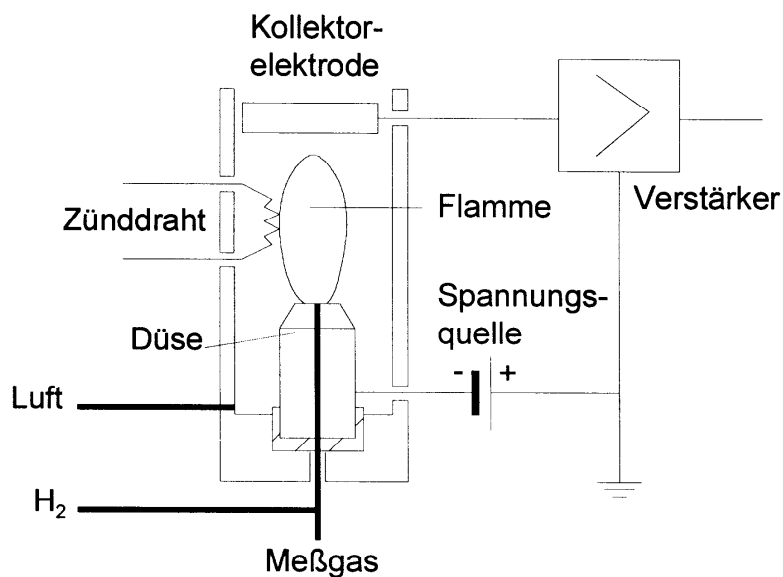


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors (aus [IVD 1999])

Das Messprinzip des FID beruht auf der Ionisation von Kohlenwasserstoffmolekülen in einer Wasserstoff-Diffusionsflamme. Die in der Flamme gebildeten Ionen werden durch Anlegen einer Spannung von rund 200 V abgesaugt bzw. die freien Ladungsträger wandern im elektrischen Feld zu einer Kollektorelektrode. Die an der Elektrode fließenden Ströme liegen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-11} mA. Die Ionenausbeute im FID ist relativ gering, aus ca. 500'000 Kohlenwasserstoffatomen entsteht 1 Ionenpaar. Trotzdem reicht sie zur Detektion aus, da z.B. ein Gas mit 100 ppm Kohlenwasserstoff bei einem Gasvolumenstrom von 5 l/h immer noch in Messsignal von ca. 10^{-6} mA erzeugt. Zudem ist die Grundionisation der Wasserstoffflamme um Größenordnungen geringer, was eine niedrige Nachweisgrenze ergibt. Allerdings weist der FID gegenüber Sauerstoff eine Querempfindlichkeit auf. Eine Veränderung des O_2 -Gehaltes von 1% bewirkt dabei etwa eine Signalerhöhung von rund 1%.

Der FID spricht selektiv auf organisch gebundene Kohlenstoffatome an. In erster Näherung ist das FID-Signal der Anzahl organisch gebundener Kohlenstoffatome proportional. Das unterschiedliche Ionisierungsverhalten von Kohlenwasserstoffatomen spiegelt sich in den sogenannten Response-Faktoren wieder. Der Response-Faktors RF_C kann z.B. als kohlenstoffbezogener Wert folgendermassen definiert werden:

$$RF_C = \frac{S_i / c_i}{S_{Ref} / c_{Ref}} \quad [1]$$

mit S_i, S_{Ref} = FID-Messsignal des Stoffes i bzw. der Referenzsubstanz

c_i, c_{Ref} = Konzentration des Stoffes i bzw. der Referenzsubstanz im Gas in $[mg\ C/m^3]$

In der Gaschromatografie lassen sich bei Kenntnis der Gasinhaltsstoffe und der entsprechenden Response-Faktoren die Komponentenkonzentrationen ermitteln. Allerdings sind hierzu immer Kalibrierungen erforderlich, da die Response-Faktoren auch vom verwendeten Gerät und den Betriebsbedingungen abhängig sind. In der Tabelle 4.1 sind Response-Faktoren verschiedener organischer Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 4.1: FID Response-Faktoren einiger organischer Moleküle nach [Dietz 1967]

Verbindungsklasse	Verbindung	rel. Response-Faktor
Paraffine	Methan	0.97
	Propan	0.98
	2-Methylpentan	1.05
Ungesättigte KW	Ethylen	1.02
	Acetylen	1.07
Cyclopentane	Cyclopentan	1.04
	Methylcyclopentan	1.01
Aromaten	Benzol	1.12
	Toluol	1.07
	Isopropylbenzol	0.97
Alkohole	Methanol	0.23
	Ethanol	0.46
	n-Butanol	0.66
Ketone	Aceton	0.49
	Diisobutylketon	0.72
	Cyclohexanon	0.72
Säuren	Essigsäure	0.24
	Propionsäure	0.40
Ester	Methylacetat	0.20
	n-Butylacetat	0.55

Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe weisen ähnliche Responsefaktoren im Bereich von 0.9 bis 1.1 auf. Deutlich geringere Responsefaktoren werden bei sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkoholen, Säuren oder Ketonen beobachtet.

4.1.2. Messprinzip des Tar Analyzers TA 120-3

Mit dem FID steht ein geeigneter Detektor für Kohlenwasserstoffe zur Verfügung. Dabei werden jedoch sowohl die gasförmigen als auch die kondensierbaren Kohlenwasserstoffe erfasst. Ziel dieses Teermessgerätes ist es, die kondensierbaren von den gasförmigen Komponenten mit Hilfe eines Teerabscheidefilters zu trennen. Die Teergehaltsermittlung geschieht durch Differenzbildung von Messsignalen mit und ohne Teerkondensation. Der Begriff „Teer“ entspricht hier demnach dem Gehalt an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen im Probegas. Die Kalibrierung des FID erfolgt mit einem Gemisch von Methan in Stickstoff.

Das Messprinzip ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

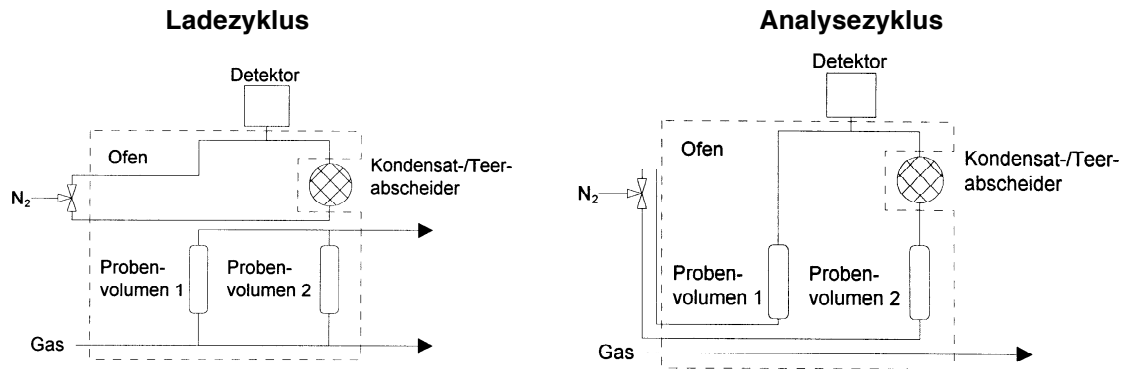


Abbildung 4.2: Messprinzip des FID-Teermessgerätes (aus [IVD 1999])

Während der Beladung (Ladezyklus) werden die beheizten Probevolumina mit heissem Messgas gefüllt. Anschliessend wird deren Inhalt nacheinander durch einen Stickstoff-Traggasstrom zum Detektor gespült (Analysezyklus). Das Gas aus dem Probevolumen 2 wird vorgängig über ein Filter zur Kondensat- und Teerabscheidung geleitet. Das heisse und die kondensierten Gase fliessen immer über denselben FID, was die Reproduzierbarkeit der Messung deutlich erhöht. Von entscheidender Bedeutung bei diesem Messprinzip ist zudem die gleichmässige Befüllung der Probenschlaufen mit definiertem Inhalt im heissen Zustand und bei gleichen Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur). Der gesamte gasführende Teil ist auf einer Temperatur von z.B. 300°C thermostatiert, so dass keine Teerverbindungen in den Ventilen und Leitungen kondensieren sollten. Die Abscheidung von kondensierbaren Kohlenwasserstoffen und von Wasserdampf erfolgt erst nach der Befüllung, so dass der molare Anteil von Kohlenwasserstoffen in den Referenzvolumina für die Probevolumina gleich sind und insbesondere nicht durch kondensierten Wasserdampf verfälscht werden.

Das verwendete Teermessgerät ist mit zwei Teerabscheidefiltern ausgerüstet, so dass z.B. verschiedene Temperaturen und/oder Filtermaterialien eingesetzt werden können. Die Filterstrecken sind mittels Peltier-Elementen auf Temperaturen zwischen 0°C und ca. 70°C thermostatierbar.

Das Befüllen von mehreren Probenschlaufen mit anschliessender Detektion in einem Detektor hat zur Folge, dass keine kontinuierliche Messung mehr möglich ist, sondern eine diskontinuierliche. Da ein Messzyklus bloss rund drei Minuten dauert, ist immerhin eine quasi-kontinuierliche Messung möglich. Im Vergleich zu einer konventionellen Teermessmethode, welche typischerweise mindestens 30 Minuten dauert und keine Messwerte vor Ort liefert, ist dies doch eine deutliche Verbesserung.

4.2. Geräteaufbau

4.2.1. Gasführung im FID Teermessgerät

Die Abbildung 4.3 zeigt das Schaltbild mit den gasführenden Leitungen im eingesetzten Tar Analyzer TA 120-3.

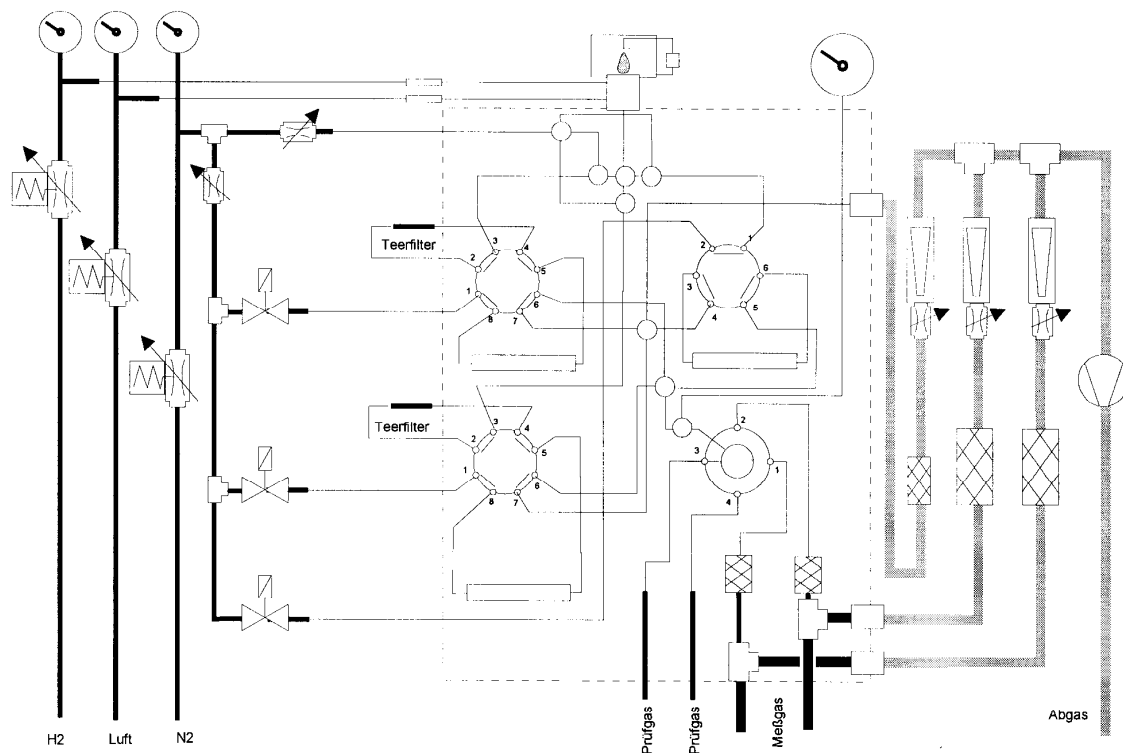


Abbildung 4.3: Schaltplan der Gasleitungen im Teermessgerät TA 120-3 (aus [IVD 1999])

Die Leitungen für die Messgase und das Prüfgas führen auf ein beheiztes 4-Positions-Ventil, welches von der SPS im Gerät angesteuert ist. Die in das Messgerät einströmenden heißen Messgase und der über die interne Membranpumpe abgezogene Bypass-Gasstrom müssen sorgfältig aufbereitet werden (Beschreibung im folgenden Kapitel 4.2.2), damit ein einwandfreier Gerätebetrieb gewährleistet ist. Das Abziehen von Messgas vor dem 4-Positions-Ventil gewährleistet einen permanenten Gasfluss bis unmittelbar vor den Messgeräteingang. Der Bypass-Messgasstrom beträgt rund 30 l/h und ist höher als der eigentliche Gasstrom durch das FID von rund 5 l/h.

In der Beladestellung (s.a. Abbildung 4.2) werden die drei Probeschleifen mit Mess- oder Prüfgas gefüllt, wobei eine interne Membranpumpe für ausreichenden Gasdurchfluss sorgt. Die Prüfgasaufgabe erfolgt drucklos, so dass der Durchfluss ebenfalls durch die Membranpumpe sichergestellt werden muss. Nach Ablauf des Beladezyklus werden die zu den drei Probeschleifen gehörenden Ventile nacheinander derart geschaltet, dass ein Stickstoffstrom die in den Loops gespeicherten Mess- bzw. Prüfgasmengen ausspült (Analysezyklus; Abbildung 4.2). Die ausgetriebenen Gase gelangen entweder direkt auf den FID (Gesamt-HC Messung) oder werden zuerst über eines der beiden Teerkondensationsfilter und danach zum FID geführt (Messung von gasförmigem HC-Gehalt). Die beiden

Teerkondensationsfilter können optional mit Stickstoff rückgespült werden (Backflush-Funktion; siehe Kapitel 6.1.2). Der Messablauf ist so geschaltet, dass zuerst der Inhalt des Gases aus der Probenschleife 1 zum FID gelangt (Teerfilter 1), dann der Inhalt von Schleife 2 (Teerfilter 2) und schliesslich derjenige von Schleife 3 (Gesamt-HC).

Die Gerätesteuerung und Erfassung der FID-Messsignale erfolgt mit einem mobilen PC über eine RS232-Schnittstelle. Die für das TA 120-3 ausgearbeitete Software steuert den Messablauf und erfasst die relevanten Messgrössen.

Der zeitliche Verlauf einer FID Teermessung ist beispielhaft in Abbildung 4.4 aufgezeigt. Eine ausführliche Diskussion der zeitlichen Signalverläufe erfolgt im Kapitel 6.2.1.

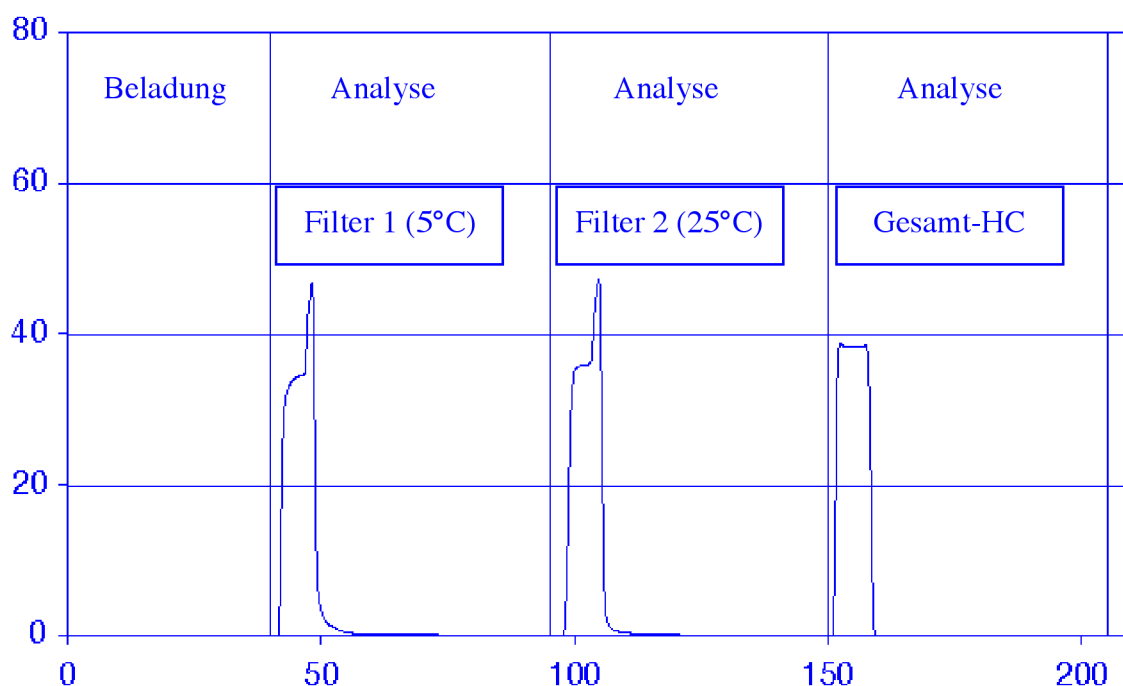


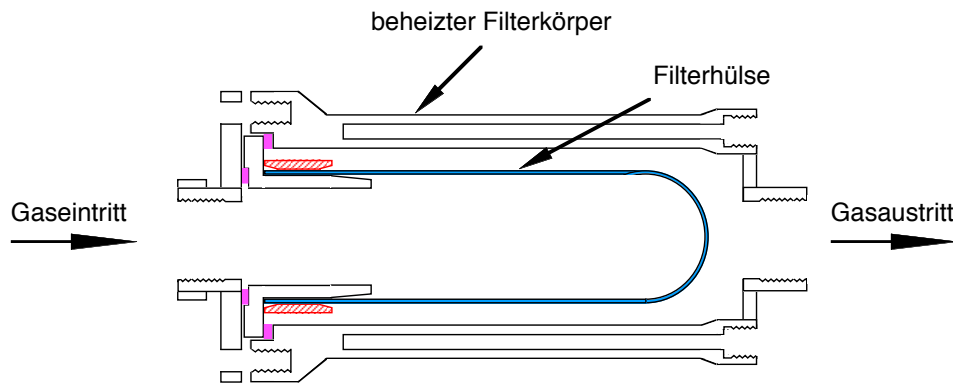
Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf einer FID Teermessung

Bemerkung: Die Probenahme erfolgte im Rohgas des Festbettvergasers in Châtel-St.Denis; Beide FID Filter sind mit Quarzwatte gefüllt; Messung vom 2.Februar 2000.

4.2.2. Probengasaufbereitung

4.2.2.1. Partikelabscheidung aus dem Messgas

Das am Geräteeingang eingebaute Probenventil erfordert für einen zuverlässigen Gerätebetrieb ein feststofffreies Gas. Das Probengas in der Entnahmeleitung des Vergasers muss daher restlos von Feststoffen befreit werden, ohne dass übermässige Anteile von Teerverbindungen mitabgeschieden werden. Diese Aufgabe wird von einem Hochtemperaturpartikelfilter erfüllt (Abbildung 4.5).



© Verenum Zürich

Abbildung 4.5: Hochtemperaturpartikelfilter zur Gasaufbereitung in das FID Teermessgerät

Bemerkung: Dimensionierung und Fertigung des Filters erfolgte durch Verenum

Der Druckverlust im Partikelfilter muss so gering wie möglich sein, damit der Einsatzbereich des FID-Gerätes nicht unnötig eingeengt wird. Die Auslegung erfolgte auf eine Filteroberfläche von rund 100 cm^2 , was bei einem Feststoffgehalt von ca. 1 g/Nm^3 und einem Probengasdurchfluss von rund 30 l/h auch nach mehr als 50 Betriebsstunden einen Druckverlust von kleiner als 5 mbar ergibt. Als Filtermaterial kommen Quarzfaserhülsen (Lieferant: Munktell AB, Schweden) zum Einsatz, die bis zu einer Maximaltemperatur von 900°C einsatzfähig sind. Die Temperatur der Filters wird mittels PID-Regler konstant auf einer Temperatur von 250°C (heisses Gas vor Gaswäsche) bzw. 150°C (kaltes Gas nach Gaswäsche) gehalten.

Das feststofffreie Messgas gelangt anschliessend über beheizte Teflonschläuche zum Teermessgerät. Die Schlauchleitungen sind auf einer Temperatur von 280°C gehalten.

4.2.2.2. Teerabscheidung aus dem Messgas

Bei eingeschalteter Membranpumpe wird permanent Messgas von der Probenahmestelle 1 und 2 über einen Bypass gefördert (s.a. Abbildung 4.3). Dieses Gas muss frei von kondensierenden Stoffen wie Wasser und Teerverbindungen sein, damit die Durchfluss-Rotameter und die Membranpumpe nicht verschmutzen. Da insbesondere das heisse Produktgas aus einem Vergaser $10\text{-}20 \text{ Vol.}\%$ Wasserdampf enthalten kann, muss die Gasaufbereitung so dimensioniert sein, dass auch grössere Kondensatmengen zu keinen Beeinträchtigungen führen. Um den Messbetrieb nicht unnötig zu stören und den Wartungsaufwand möglichst gering zu halten, muss die Gasaufbereitung zudem einen unterbrechungsfreien Messgerätebetrieb von z.B. mindestens 10 Stunden erlauben. Die im originalen

Messgerät vorgesehene Gasaufbereitung konnte diese Anforderungen bei weitem nicht erfüllen, so dass eine eigene Variante eingesetzt wurde (Abbildung 4.6).

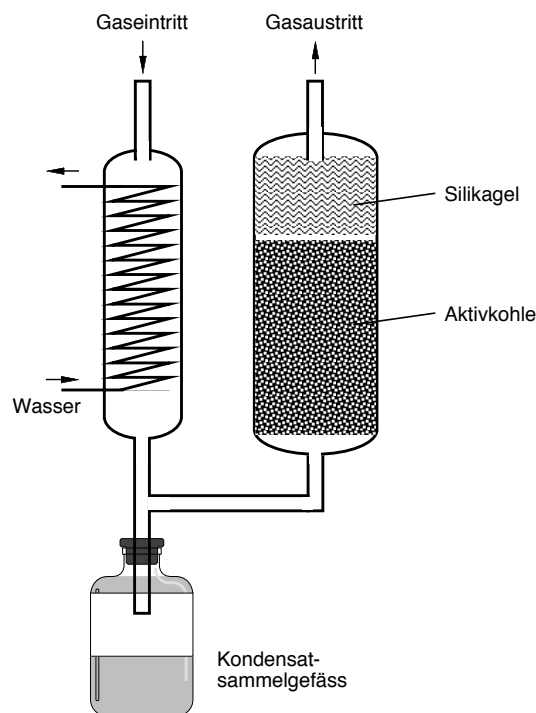


Abbildung 4.6: Gasaufbereitung für das Messgas im Bypass vor dem FID Teermessgerät

Bemerkung: Dimensionierung und Fertigung erfolgte durch Verenum; Die beiden Messgasleitungen 1 und 2 verfügen je über eine eigene Gasaufbereitungslinie

Hierbei gelangt das (noch warme) Messgas zuerst über einen wassergekühlten Gaskühler, um den Wasserdampf und kondensierbare Teerverbindungen abzuscheiden. Das flüssige Kondensat fließt in einen Glasbehälter, welcher bei Bedarf ohne Messunterbruch auswechselbar ist. Das Gas strömt durch einen ausreichend gross dimensionierten Festbettadsorberturm, welcher mit Aktivkohle (Lieferant: Merck) und Silikagel gefüllt ist. Das Volumen der Aktivkohleschüttung beträgt rund 100 cm^3 und zeigt auch nach der Behandlung von mehr als 3 m^3 Gas keinerlei (erkennbare) Durchbrüche von Teerverbindungen. Die Silikagelschüttung weist ein Volumen von rund 40 cm^3 auf und muss nach der Aufbereitung von ca. 1 m^3 Gas ersetzt werden.

5. Versuchsanlagen

Die Messreihen zum Verhalten des FID Teermessgerätes TA 120-3 werden mit einem Teerverdampfer im Labor und am IISc/Dasag Festbettvergaser in Châtel-St.Denis durchgeführt.

Die Messungen mit dem Teerverdampfer dienen hauptsächlich zur Abklärung des Abscheideverhaltens von schwerflüchtigen Teerverbindungen in den Kondensationsfiltern des Messgerätes. Die Messungen beim Festbettvergaser sollen einerseits das Verhalten der Teergehalte im ungereinigten und gereinigten Produktgas im praktischen Anlagenbetrieb und andererseits die Einsatzmöglichkeiten des Messgerätes aufzeigen.

Den Schwerpunkt dieser Untersuchung bilden die Messungen am Festbettvergaser in Châtel-St.Denis.

5.1. Verdampfer für schwerflüchtige Teerverbindungen

Der praktische Anlagenbetrieb von Vergasern ist immer von zeitlichen Schwankungen begleitet, so dass auch die Gehalte an gasförmigen und kondensierbaren Kohlenwasserstoffen Fluktuationen aufweisen. Da die Bestimmung von Teerabscheidegraden in den Filtern des FID-Messgerätes jedoch eine konstante und definierte Gaszusammensetzung bezüglich Gesamt-HC Gehalt voraussetzt, lassen sich die Abscheidegrade nicht mit realem Holzgas ermitteln. Die Untersuchung des Abscheideverhalten von schwerflüchtigen Teerverbindungen erfolgte daher in einer Versuchsanlage mit einem Teerverdampfer (Abbildung 5.1).

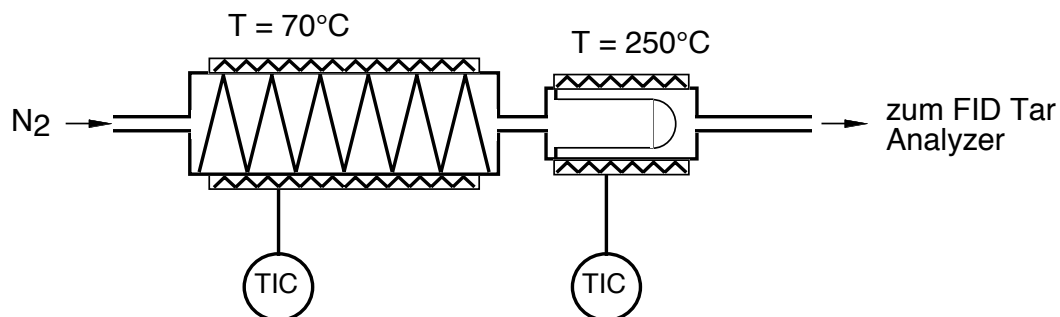


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Verdampfung von schwerflüchtigen Teerverbindungen

Der Teerverdampfer besteht im wesentlichen aus einem beheizten Rohrelement mit einem Papierfiltereinsatz, welcher realen Teer aus dem IISc/Dasag Festbettvergaser enthält. Der teerhaltige Papierfiltereinsatz stammt aus dem (Polizei-) Papierfilter bei der Versuchsanlage, welches nach der Gasreinigung und vor dem Verbrennungsmotor eingebaut ist (siehe Abbildung 5.2). Die Teerstoffe, welche sich auf dem Papierfilter abscheiden, sind schwerflüchtig und gelangen durch Erwärmen des Rohrelementes und Spülen mit Stickstoff in die Gasphase. Die Temperatur im Teerverdampfer beträgt in der Regel etwa 70°C, was bei einem Stickstoffspülstrom von ca. 40 l/h zu einem HC-Gehalt im Gas von knapp 1000 mg/Nm³ führt. Bei einer Verdampfertemperatur von 130°C steigt der HC-Gehalt bis auf etwa 8000 mg/Nm³ an. Der Teerverdampfer erzeugt ein während mehreren Stunden gleichbleibend teerhaltiges Messgas zur Teeranalyse.

5.2. Festbettvergaser nach dem Gleichstromprinzip

Der untersuchte Festbettvergaser ist in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) integriert, das im wesentlichen aus dem Vergaser mit Gasreinigung und einem Gasmotor besteht (Abbildung 5.2). Der open-top Vergaser weist eine max. Leistung von ca. 270 kW auf (in Bezug auf Brennstoffinput), arbeitet nach dem Gleichstromprinzip und weist zwei Luftzufuhröffnungen auf. Die Vergaserentwicklung erfolgte am Indian Institute of Science in Bangalore, Indien. Die Modifikation der Gasreinigung, die Anlagesteuerung/-regelung und die Systemintegration erfolgte durch die Betreiberfirma Xylowatt SA [Giordano 2000].

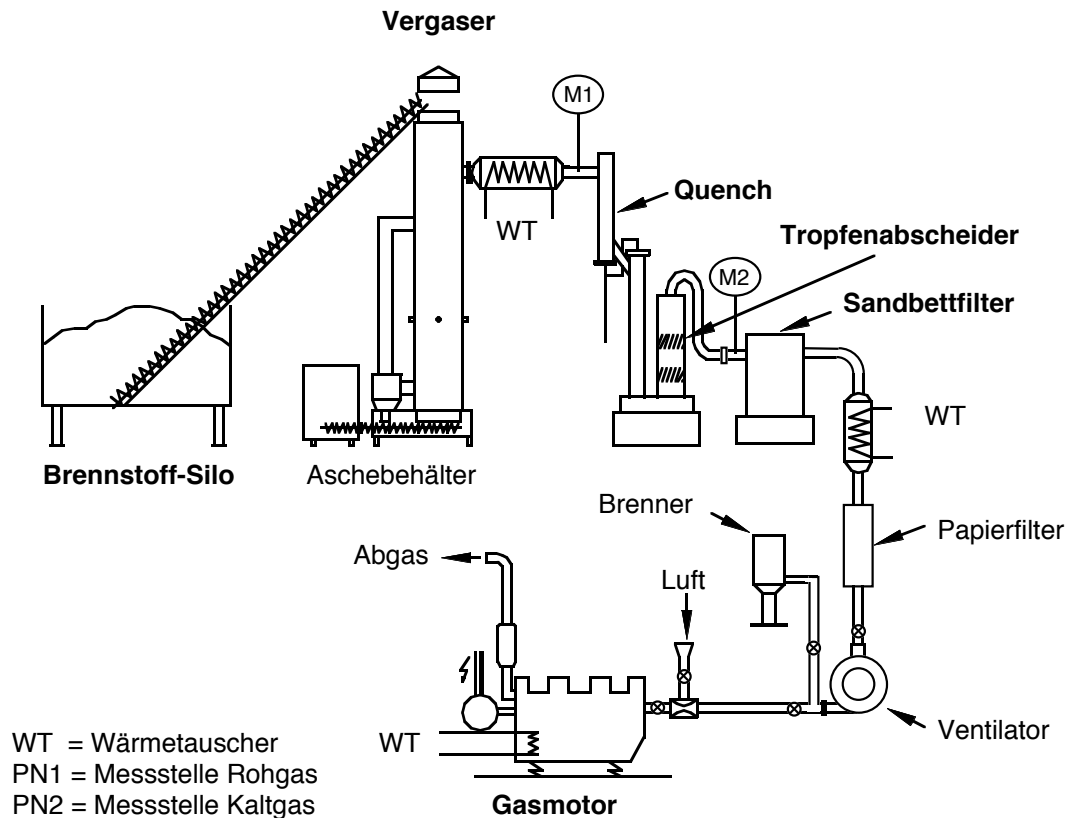


Abbildung 5.2: Schema der Versuchsanlage in Châtel-St. Denis

Die Holzschnitzel gelangen aus dem Brennstoffsilos über einen Schneckenförderer in den oben offenen Vergasungsreaktor. Das Holz fließt nach unten und durchläuft nacheinander die Prozesse Trocknung, Pyrolyse und Vergasung. Die Vergasungsluft strömt sowohl über den offenen Reaktorkopf als auch über die seitlichen Luftzufuhröffnungen ein. Das Holzgas verlässt den Vergasungsreaktor nach dem Passieren des glühenden Holzkohlenbettes im unteren Teil über einen Zyklon bei ca. 700°C. Ein Teil der fühlbaren Wärme wird im internen Wärmetauscher an den Reaktor übertragen. In einem zusätzlichen externen Wärmetauscher sinkt die Gastemperatur von ca. 480°C auf rund 270°C ab. Das Gas gelangt anschliessend in eine einfache nasse Gasreinigungsstufe, die aus einem Quench und einem Tropfenabscheider besteht. In dieser Wäscherstufe fallen ein Teil der Partikel und der Teerstoffe an. Die Feinreinigung erfolgt in einem nachgeschalteten Sandbettfilter. Das gereinigte Gas wird danach etwas erwärmt und strömt über ein Polzeifilter zum Ventilator und schliesslich zum Motor.

6. Messergebnisse

6.1. Datenauswertung

Der Flammenionisationsdetektor im Teermessgerät erzeugt ein Messsignal, welches über die Messzeit integriert einen Messwert liefert, welcher dem Kohlenwasserstoffgehalt in der untersuchten Probe proportional ist. Durch Kalibrierung mit einem Prüfgas ist eine Zuordnung zum effektiven Kohlenwasserstoffgehalt möglich. Die Ermittlung des Teergehalts im Probengas erfolgt anschliessend durch Differenzbildung aus den HC-Gehalten von Messgas mit und ohne Teerkondensation gemäss

$$T1 = HC_3 - HC_1 = Fläche_3 * RF_3 - Fläche_1 * RF_1 \quad [2]$$

$$T2 = HC_3 - HC_2 = Fläche_3 * RF_3 - Fläche_2 * RF_2 \quad [3]$$

mit T1, T2 = Teergehalte im Messgas (in Filter1 bzw. 2 kondensierter Teer) [mg C/Nm³]
 HC_i = Kohlenwasserstoffgehalt im Messgas [mg C/Nm³]
 Fläche_i = Integrierte Fläche des FID-Messsignals
 RF_i = Response-Faktor nach Gleichung [1]
 i = Probenbezeichnung (1 = Filter1; 2 = Filter2; 3 = ohne Filter)

Obwohl mit dem TA120-3 die Teergehalte auch direkt angezeigt bzw. ermittelt werden, erfolgt die quantitative Auswertung der Messsignale immer off-line auf einem zweiten Laptop. Dies erlaubt insbesondere auch die Berücksichtigung von zeitlichen Veränderungen in den Response-Faktoren. Üblicherweise werden immer vor und nach jeder Messreihe Kalibrierungen mit einem Prüfgas, welches 3.0 Vol.-% Methan (CH₄) enthält, durchgeführt. Für jede der drei Probeschlaufen resultiert demnach ein separater Response-Faktor.

Die folgenden Unterkapitel zeigen zudem, dass bei der Auswertung von Messungen beim Festbettvergaser einige Besonderheiten zu berücksichtigen sind.

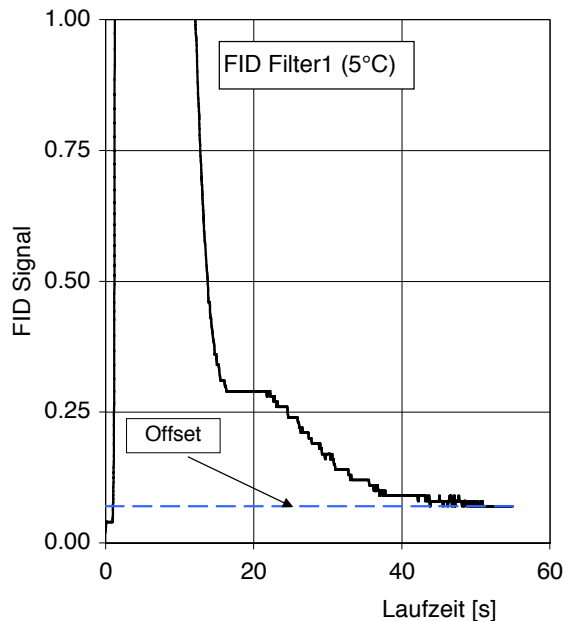
6.1.1. Auswertung mit/ohne Offset-Kompensation

Das FID-Messsignal kann aus verschiedenen Gründen einen Offset bzw. eine von Null verschiedene Basislinie aufweisen. Da die Messwertermittlung durch Integration des FID-Signals erfolgt, führt ein Offset zu einem erhöhten oder tieferen Messwert und daher zu falschen Teergehalten.

Einerseits kann der FID selber einen gerätespezifisch bedingten Offset aufweisen. Zudem können bereits geringe Druck- bzw. Durchflussschwankungen in den Messleitungen (z.B. verursacht durch den Druckabfall über einem Filter) das jeweilige Grundliniensignal des FID verschieben. Diese beiden Ursachen können über Versuchsperioden von mehreren Stunden stabil sein und eine Basislinienverschiebung sowohl zu höheren als auch tieferen Werten bewirken. Der gerätespezifische Offset lässt sich mit einem Potentiometer in der Regel leicht auf den gewünschten Wert (Messsignal = 0.0) abgleichen. Der durch geräteinterne Druckdifferenzen verursachte Offset kann bei der verwendeten Geräteversion nicht kompensiert werden.

Andererseits kann aber auch die Desorption von Teerverbindungen aus den beiden Filtern im FID einen Offset verursachen (Abbildung 6.1). Der durch Teerdesorption verursachte Offset führt immer zu einem erhöhten Grundliniensignal und ist in unterschiedlich starkem Ausmass vom Filtermaterial, der Temperatur und von der Vorgeschichte des Filtermaterials abhängig.

FID-Signal bei geringer Teerdesorption



FID-Signal bei erhöhter Teerdesorption

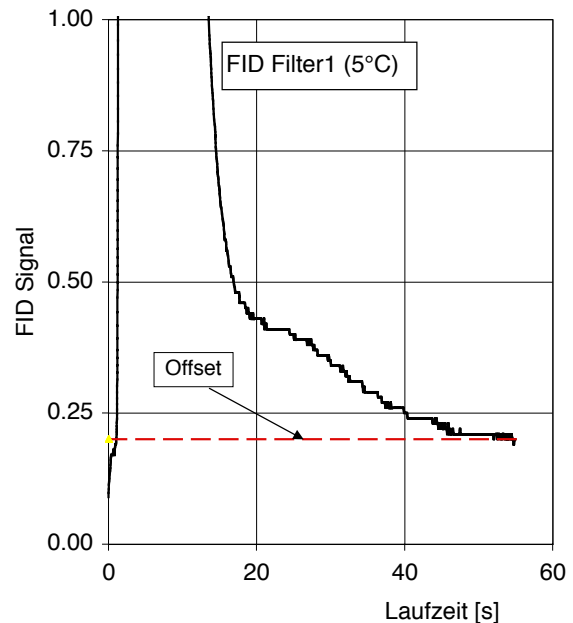


Abbildung 6.1: FID-Messsignal mit Basislinien-Offset bei geringer und erhöhter Teerdesorption während der Messung von Holzgas aus dem Festbettvergaser

Bemerkungen: Messung vom 2. Februar 2000; Quarzwatte als FID-Teerfiltermaterial; Die zweite Messung (Diagramm rechts) erfolgte rund 3 Stunden nach der ersten Messung (Diagramm links)

Die Verarbeitung der FID-Rohdaten erfolgt daher anhand eines zu diesem Zweck entwickelten Computerprogramms, welches u.a. die Kompensation der Grundlinienoffsets erlaubt, indem über den ganzen Integrationsbereich ein konstanter Wert vom effektiven Messsignal abgezogen wird. Die Ermittlung des Offsets erfolgt üblicherweise aus den Messwerten gegen Ende des jeweiligen Analysezyklus (Abbildung 6.1). Die Analysedauer ist entsprechend lang gewählt um sicherzustellen, dass sich das Messsignal auf einem konstanten Wert einpendelt.

Bei der Messsignal-Integration mit und ohne Berücksichtigung ergeben sich Unterschiede in den berechneten Teerwerten (Abbildung 6.2). Die relative Abweichung der beiden Varianten zur Teergehaltsberechnung bewegt sich im Bereich von rund 20% bis 80%. Obwohl der Offset vermutlich auf Teerdesorption zurückzuführen ist und mit zunehmender Versuchsdauer ansteigen sollte, ist kein eindeutiger Anstieg der relativen Abweichung zu erkennen. Eine zuverlässige Aussage ist allerdings durch die Tatsache erschwert, dass die Teergehalte über den beobachteten Zeitraum von rund 8 Stunden deutlich schanken und das Messgerät in regelmässigen Abständen mit Prüfgas kalibriert wurde. Dies führt zu immer neuen Gleichgewichtszuständen in den Teerabscheidefiltern und somit zu verschiedenen Offsets der Basislinien.

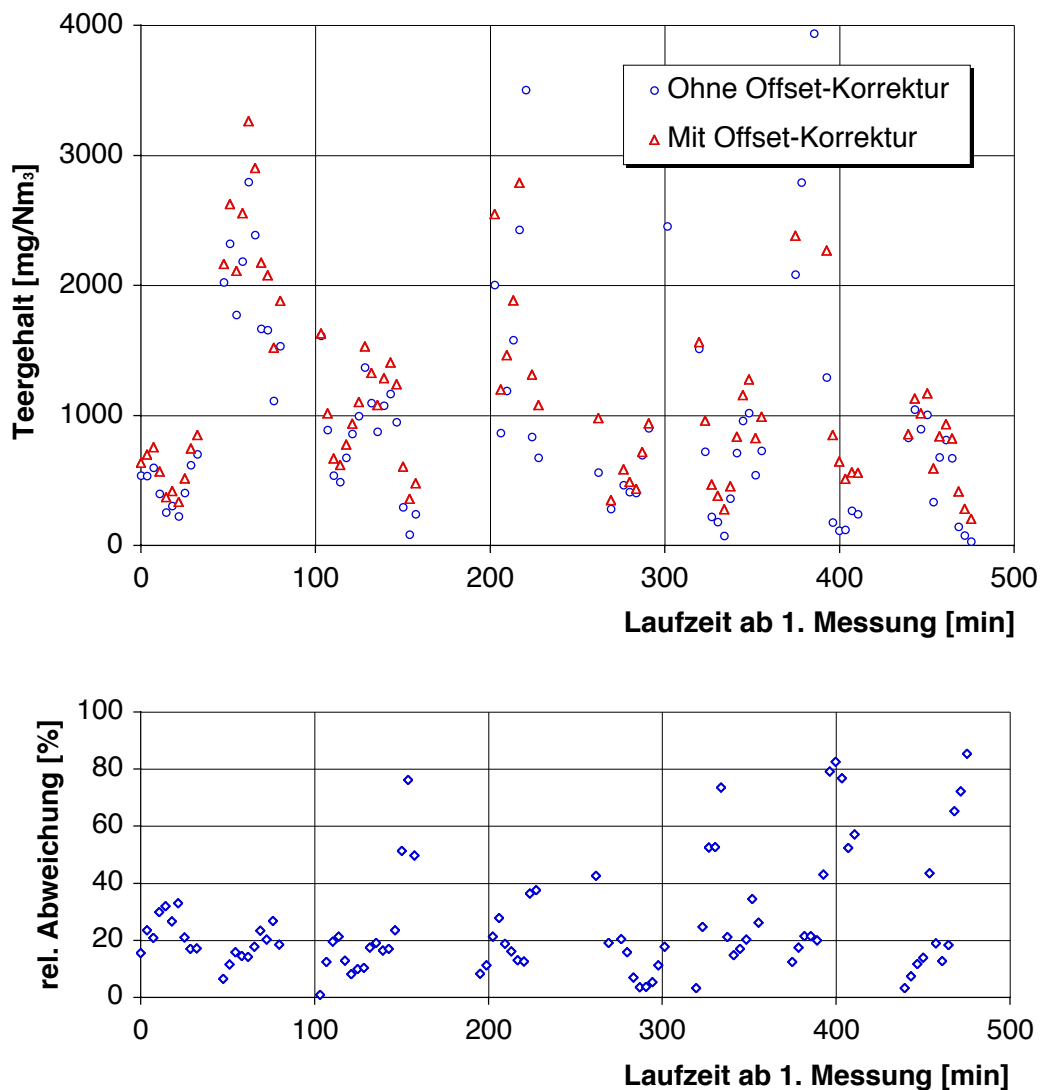


Abbildung 6.2: Verlauf der Teergehalte mit und ohne Berücksichtigung des Basislinien-Offsets

Bemerkungen: Messung vom 2. Februar 2000 mit Rohgas aus dem Festbettvergaser; keine Filter-Rückspülung während der Messperiode; Teerabscheidung auf Quarzwatte bei 5°C; relative Abweichung mit Bezug auf den Teergehalt mit Offset-Korrektur.

Der Basislinien-Offset betrifft ausschliesslich Gasproben, welche über die Teerabscheider strömen. Da die Teergehaltsbestimmung aus der Differenz der Messsignale vom Gesamt-Kohlenwasserstoff zum Kohlenwasserstoffgehalt nach Teerabscheidung im Filter erfolgt, führt die Berücksichtigung des Offsets zu höheren Teergehalten als die Berechnung ohne Offset-Kompensation.

Aus physikalischen Gründen ist eine Kompensation der Basislinienverschiebung sinnvoll und erfolgt daher für alle Werte in diesem Bericht vorgenommen, sofern dies nicht ausdrücklich anders vermerkt ist.

Die Erfahrungen beim Einsatz am Festbettvergaser zeigen, dass keine offensichtlichen Fehlmessungen beobachtet werden, wenn die mit Quarzwatte gefüllten Teerabscheider während rund 10 Stunden im Einsatz sind. Danach empfiehlt sich eine Filterregeneration, die jeweils in den Betriebsphasen ohne Teermessungen stattfindet. Dies hat zudem den Vorteil, dass die Filter auf eine höhere Temperatur von z.B. 60°C gebracht werden können und die Desorption über Nacht erfolgen kann.

6.1.2. Einfluss der Backflush-Funktion

Das Teermessgerät ist mit einer Rückspülvorrichtung (Backflush-Funktion) für die beiden Teerkondensationsfilter ausgerüstet, die wahlweise aktiviert oder deaktiviert werden kann. Die Filterrückspülung erfolgt während der Befüllungszeit der Probenschlaufen mit Stickstoff. Dadurch können ein Teil der kondensierten Teerverbindungen desorbieren und erhöhen die Standzeit der Filter. Das Gas aus der Rückspülung strömt über den FID ab.

Die Erfahrungen vom IVD haben jedoch gezeigt, dass bei aktivierter Rückspülung die FID-Messwerte verfälscht sind. Zur Erhärtung dieser Beobachtung wurden einige Versuche mit Holzgas bei ein- und ausgeschalteter Rückspülung durchgeführt. Das Filtermaterial ist in beiden FID-Filtern Quarzwatte. Da der Teergehalt im Holzgas voraussichtlich zeitlichen Schwankungen unterworfen ist, erfolgt die Gegenüberstellung der Daten anhand von relativen Teergehalten und von Differenzen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6.3 zusammengestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte mit den statistischen Kenndaten befinden sich im Anhang 9.6.1.

Die Vertrauensintervalle der untersuchten Parameter sind bei den Versuchen mit Rückspülung sowohl im Rohgas als auch im Kaltgas breiter, d.h. bei aktivierter Rückspülung resultieren Messwerte mit einer höheren statistischen Unsicherheit als bei Versuchen ohne Rückspülung (Abbildung 6.3). Die Rückspülung hat also einen negativen Einfluss auf die Messwerte und wird daher während den Messungen üblicherweise nicht aktiviert. Dies hat allerdings zur Folge, dass während einer Messreihe eine zunehmende Beladung des Filtermaterials mit Teer resultiert und kondensierte Teerverbindungen nur während eines Messzyklus desorbieren können. Die Teerdesorption während eines Messzyklus äussert sich darin, dass das FID-Messsignal einen Offset aufweist und eine entsprechende Kompensation erfordert (Kapitel 6.1.1).

Auffallend ist im weiteren, dass das Verhältnis der Teergehalte $T1/T2$ einen engeren Vertrauensbereich aufweist als die Differenz $(T1-T2)$.

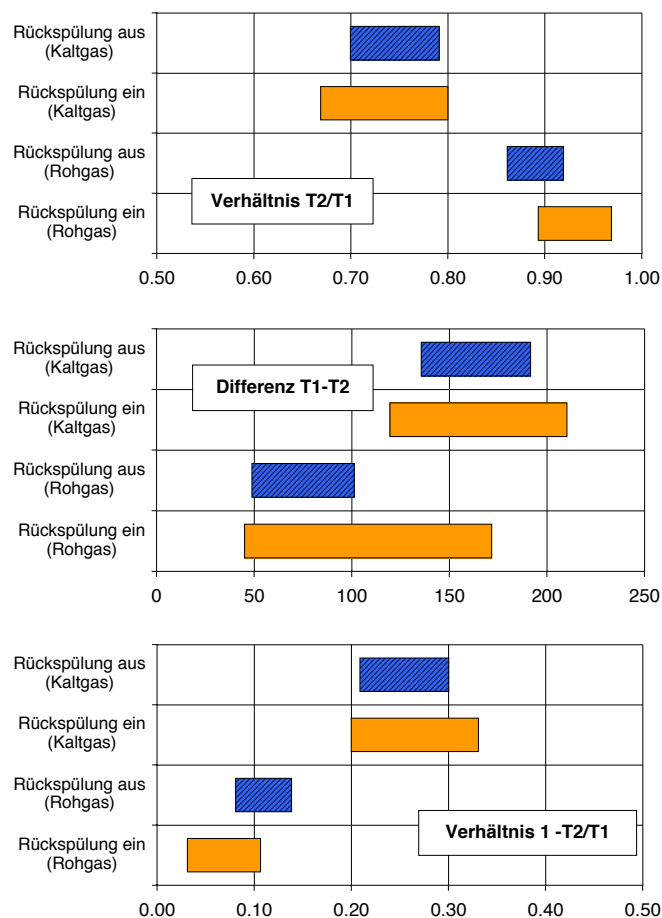


Abbildung 6.3: Messbereiche von Parametern bei ein- und ausgeschalteter FID-Filterrückspülung
 Bemerkungen: Das Filter 1 enthält Quarzwatte und ist auf 5°C thermostatiert; Filter 2 enthält Quarzwatte und ist auf 25°C thermostatiert; Versuche vom 3.2.00 beim Festbettvergaser IISc/Dasag in Châtel-St.Denis; Rohgas nach Wärmetauscher; Kaltgas nach Tropfenabscheider; FID-Signalintegration mit Offset-Kompensation (siehe Kapitel 6.1.1)

6.1.3. Zeitliches Verhalten der Response-Faktoren

Die Kenntnis des Response-Faktoren ist zur Ermittlung der Teergehalte von entscheidender Bedeutung, da die Teergehalte aus der Differenz von zwei Messwerten ermittelt werden, die sich nur im Gehalt der kondensierten Kohlenwasserstoffmengen unterscheiden. Der Signalanteil der kondensierten Kohlenwasserstoffe bewegt sich typischerweise im Bereich von 2% bis maximal 10% des Gesamt-HC Wertes.

Die Prüfgasmessungen unterscheiden sich von Probengasmessungen nur dadurch, als bei der Kalibrierung ein Prüfgas mit bekanntem Kohlenwasserstoffgehalt ohne kondensierbare Anteile eingesetzt wird (hier: 3.0 Vol.-% Methan). Die Konstanz der ermittelten Response-Faktoren hängt somit nebst der Messgenauigkeit des Detektors auch von dessen Stabilität und den in den Probeschleifen gespeicherten Gasvolumina ab.

Die Stabilität des FID's ist vor allem durch die Konstanz der Trägergas-, Luft- und Brenngasvolumenströme bestimmt. Eine hohe Stabilität des FID-Signal ergibt sich jeweils nach einigen Stunden konstantem Messgerätebetrieb und erfordert einen permanenten Gerätebetrieb. Die in den Probe-

schlaufen gespeicherten Gasvolumina können durch Temperatur und Druck verursachten Schwankungen unterliegen.

Die Ermittlung von aktuellen Response-Faktoren erfordert daher regelmässige Kalibrierungen mit Prüfgas. Die Abbildung 6.4 zeigt beispielhaft den Verlauf der zu den drei Probeschlaufen gehörenden Response-Faktoren über einen Zeitraum von rund 10 Stunden.

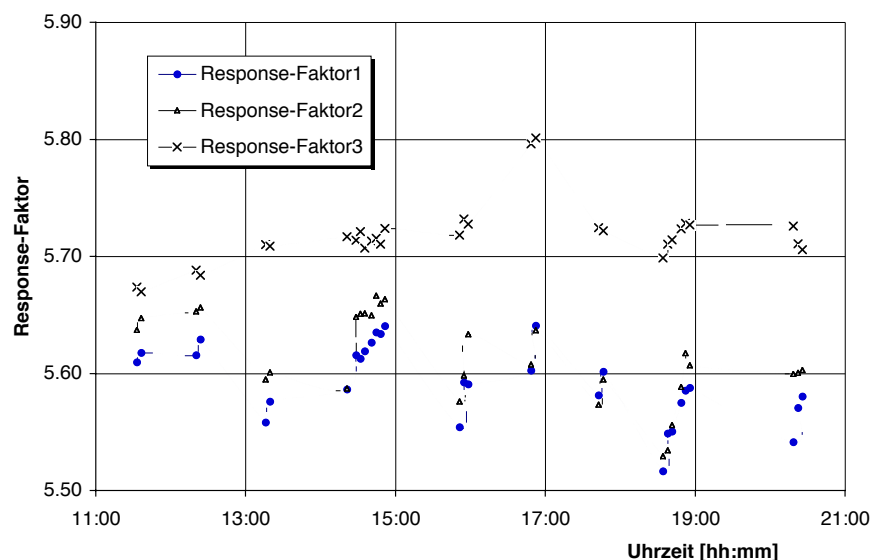


Abbildung 6.4: Verlauf der drei Response-Faktoren während rund 10 Stunden Messbetrieb

Bemerkungen: Messungen vom 2. Febr. 2000; Beide Teerkondensationsfilter sind mit Quarzwatte gefüllt; Das Filter 1 ist auf 5°C, das Filter 2 auf 25°C thermostatiert.

Der Response-Faktoren zeigen keinen eindeutigen Verlauf und unterliegen eher zufälligen Schwankungen. Obwohl die Einzelmesswerte in diesem Beispiel bloss zwischen 0.9% bis 1.3% (Konfidenzintervall auf 95% Niveau) um den Mittelwert schwanken, führt die Verwendung von z.B. zeitlich gemittelten Response-Faktoren zu deutlich verschiedenen Teerwerten. Das folgende vereinfachte Beispiel zeigt dies eindrücklich für den Fall, dass der Anteil von kondensierbaren Kohlenwasserstoffe 5% des Gesamt-HC Gehaltes entspricht:

HC3 [mg C/Nm ³]	HC1 [mg C/Nm ³]	T1 = „Teer“ [mg C/Nm ³]	Bemerkung
12000	11400	600	kondensierbare HC (T1) entsprechen 5% von HC-Gesamt (HC3)
12000	11286	714	RF1 bzw. HC1 1% tiefer
12000	11514	486	RF1 bzw. HC1 1% höher

Die bei 1% höheren oder tieferen Response-Faktoren ermittelten Teergehalte sind beinahe 20% vom „wahren“ Wert entfernt. Eine möglichst präzise Abbildung der Response-Faktoren während einer Teermessreihe ist daher zwingend und erfordert häufige Kalibrierungen im Abstand von z.B. einer Stunde. Die Bestimmung der zu den Teermesspunkten gehörenden Response-Faktoren erfolgt hier durch eine Polynom Anpassung variabler Ordnung.

6.1.4. Messfehler der FID-Teermessungen

Die Ermittlung des Gerätemessfehlers setzt ein Messgas mit definiertem Teergehalt voraus. Die Teerzusammensetzung in diesem Messgas muss derjenigen des späteren Messgases so nahe wie möglich kommen und daher sowohl leicht wie schwerflüchtige Verbindungen enthalten. Da reales Produktgas aus einem Vergaser immer Schwankungen sowohl in der Zusammensetzung als auch im Gehalt aufweist, erfolgt die Bestimmung des Messfehlers idealerweise mit einem Prüfgas. Die Erzeugung eines geeigneten Prüfgases ist jedoch ein kaum realisierbares Unterfangen. Daher kommen zwei alternative Methoden zur Ermittlung des Messfehlers zum Einsatz.

In einem Falle werden die beiden Teerabscheidefilter im FID-Gerät mit demselben Filtermaterial, bei gleicher Temperatur und mit realem Produktgas aus einem Festbettvergaser betrieben. Als Beurteilungskriterium dienen die absoluten und relativen Differenzen der beiden Teergehalte. Abbildung 6.5 zeigt das Verhalten der Teergehalte bzw. deren Abweichungen im Roh- und Kaltgas bei einer Messreihe und gleichen Messgeräteeinstellungen, während die Tabelle 6.1 statistische Kenndaten aus dieser und weiteren Messungen enthält.

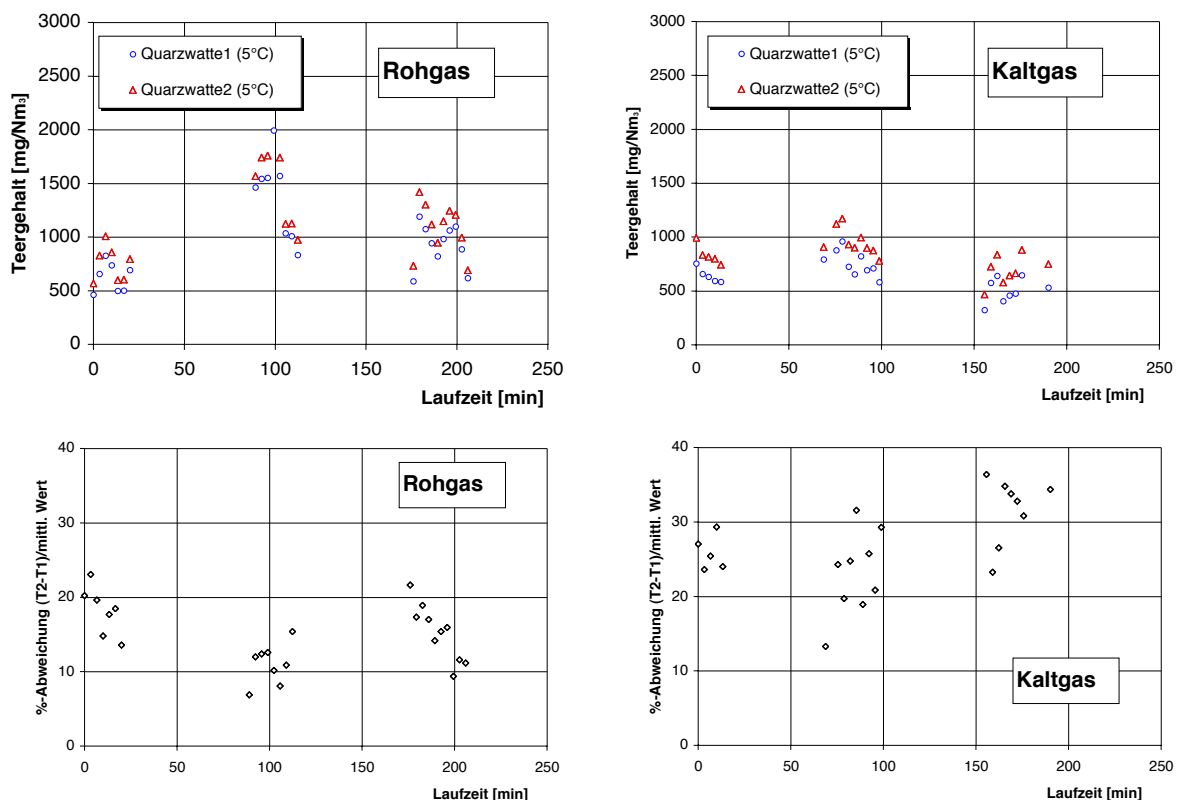


Abbildung 6.5: Verlauf der FID-Teergehalte in Filter 1 und 2 sowie der relativen Differenzen während der Messung von Roh- und Kaltgas aus einem Gleichstromvergaser bei identischen Messgeräte-Bedingungen

Bemerkungen: Filter 1 und 2 werden mit Quarzwatte bei 5°C betrieben; Messungen vom 28.1. 2000; Rohgas = Produktgas nach Wärmetauscher; Kaltgas = Produktgas nach Wäscher.

Die Darstellung zeigt, dass die Teergehalte T1 und T2 bei gleichen Versuchsbedingungen erwartungsgemäss den gleichen Verlauf haben. Zwischen den Messungen im Rohgas und im Kaltgas sind keine wesentlichen Unterschiede erkennbar. Innerhalb der Messreihe sind die relativen Abweichungen bezüglich dem Teergehalt T2 eingermassen konstant.

Die absoluten Differenzen in den Teergehalten T1 und T2 bewegen sich zwischen -80 mg/Nm^3 und $+230 \text{ mg/Nm}^3$ (Tabelle 6.1), d.h. die Messung in Filter 2 kann auch zu tieferen Werten führen als diejenige in Filter 1 (Versuche vom 8.3.2000). Zwischen den Messungen vom 28. Jan. und 8. März erfolgte ein Austausch des Filtermaterials in Filter 2. Daraus liesse sich eine mögliche Beeinflussung der Teergehalte durch die eingesetzte Materialmenge ableiten, welche sich z.B. in einer unvollständigeren Teerkondensation in den Filtern äussert. Allerdings werden auch bei gleicher Filtermaterialmenge an demselben Tag (z.B. 27.1.00) deutliche Differenzen in den Teergehalten beobachtet, so dass die Filtermaterialmenge nicht alleinige Ursache für die Abweichungen sein kann.

Tabelle 6.1: Kennwerte zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit von FID Teermesswerten

Bemerkungen: PN = Probenahmestelle; n = Anzahl Messpunkte für T1 bzw. T2; T1 = FID Teergehalt nach Filter 1; T2 = FID Teergehalt nach Filter 2; Tm = mittlerer Wert aus T1 und T2; 95% Konfidenzintervall für +/- Angaben; Übrige Parameter gemäss Abbildung 6.5.

Datum	PN	n	(T2-T1) [mg/Nm ³]	(T2-T1)/T2 [%]	(T2-T1) / Tm [%]
28.01.2000	Rohgas	25	148 +/- 20	13.7 +/- 1.5	14.7 +/- 1.7
08.03.2000	Rohgas	10	-78 +/- 8	-14.4 +/- 2.6	-13.3 +/- 2.2
27.01.2000	Kaltgas	11	228 +/- 68	22.4 +/- 4.5	25.4 +/- 5.8
27.01.2000	Kaltgas	18	66 +/- 10	9.4 +/- 2.2	10.0 +/- 2.5
28.01.2000	Kaltgas	22	191 +/- 14	23.5 +/- 1.9	26.8 +/- 2.5
08.03.2000	Kaltgas	9	-32 +/- 8	-6.7 +/- 1.7	-6.4 +/- 1.6

Die Abweichungen in den Differenzteergehalten (T2-T1) liegen sowohl bezüglich dem Wert T2 als auch Tm zwischen rund 6 und 27%.

Die andere Methode zur Beurteilung der Messgenauigkeit des FID basiert auf einer Fehlerrechnung unter Verwendung des Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Für den Teergehalt T1 gemäss Gleichung [2] ergibt sich für die Varianz des Messfehlers von T1 der Ausdruck

$$s_{T1}^2 = \sum \left(\frac{\partial T1}{\partial x_i} \right)^2 \cdot s_{x_i}^2 \quad [4]$$

mit s_i^2 = Varianz des Parameters i
 $\partial T1 / \partial x_i$ = partielle Ableitung nach x_i
 x_i = Signalfäche A oder Response-Faktor RF (für T1: i = 1, 3)

Die Varianzen der Signalfächen s_{Ai}^2 und Response-Faktoren s_{RFi}^2 werden aus Prüfgasmessungen ermittelt. Die Standardabweichungen der Signalfächen s_{Ai} betragen jeweils rund 0.1% der entsprechenden Mittelwerte, diejenigen der Response-Faktoren s_{RFi} jeweils rund 0.2% der Mittelwerte. Die Methode bildet den Gerätemessfehler bei Prüfgasmessungen ab. Messfehler, die z.B. durch unterschiedliche Teerkondensation/-desorption in den Filtern entstehen können, sind demnach nicht enthalten. Die Abbildung 6.6 zeigt den durch das Gerät bedingten Messfehler während einer Messreihe von rohem Produktgas aus dem Festbettvergaser.

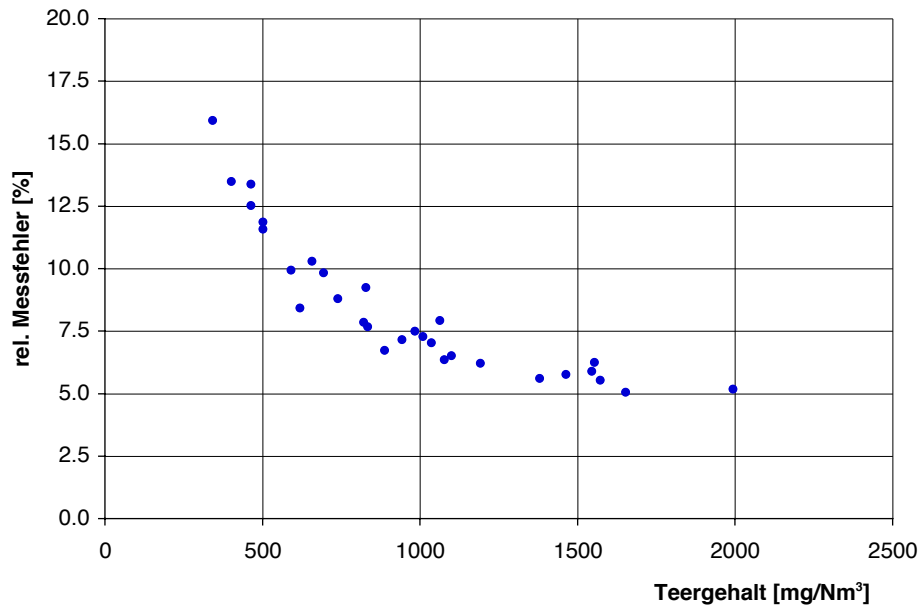


Abbildung 6.6: Gerätespezifischer Messfehler eines Einzelwertes

Bemerkungen: Bestimmung des Messfehlers mittels Gauss'schem Fehlerfortpflanzungsgesetz; 95% Konfidenzintervall; (Rohgas-) Teer- und Prüfgasmessungen vom 28.1.2000; Teerkondensationsfilter: Quarzwatte bei 5°C.

Bei einem Teergehalt von 1000 mg/Nm³ resultiert demnach ein Fehler rund 7%, bei 500 mg/Nm³ rund 11%. Die mittlere absolute Gerätemessfehler beträgt rund +/- 70 mg/Nm³ (95% Konfidenzintervall). Die Genauigkeit des FID-Messgerätes ist somit ausreichend hoch, um zuverlässige Messwerte zu ermitteln.

Der Messfehler, welcher aus der Methode der Teergehaltsdifferenzen ermittelt wird, beträgt im Mittel rund +/- 150 mg/Nm³ (siehe Tabelle 6.1). Mögliche Ursachen für die höheren Werte können z.B. Druckschwankungen im Messgas oder ein unterschiedliches Teerkondensationsverhalten in den Filtern sein.

Bei Vergleichsmessungen mit einem zweiten FID-Teermessgerät wird ein absoluter Messfehler von rund +/- 200 mg/Nm³ beobachtet (siehe Kapitel 6.4).

6.2. Thermisches und chemisches Verhalten von Teer- verbindungen

6.2.1. FID-Signalverlauf bei Prüfgas- und Produktgasmessung

Aufgrund der chemischen Eigenschaften des zu untersuchenden Gases und des verwendeten Filtermaterials zur Teerabscheidung sind andere FID-Signalverläufe zu erwarten. Abbildung 6.7 zeigt die Signalverläufe mit Prüf- und zwei Produktgasen bei Verwendung von Quarzwatte als Füllmaterial in den Teerabscheidefiltern.

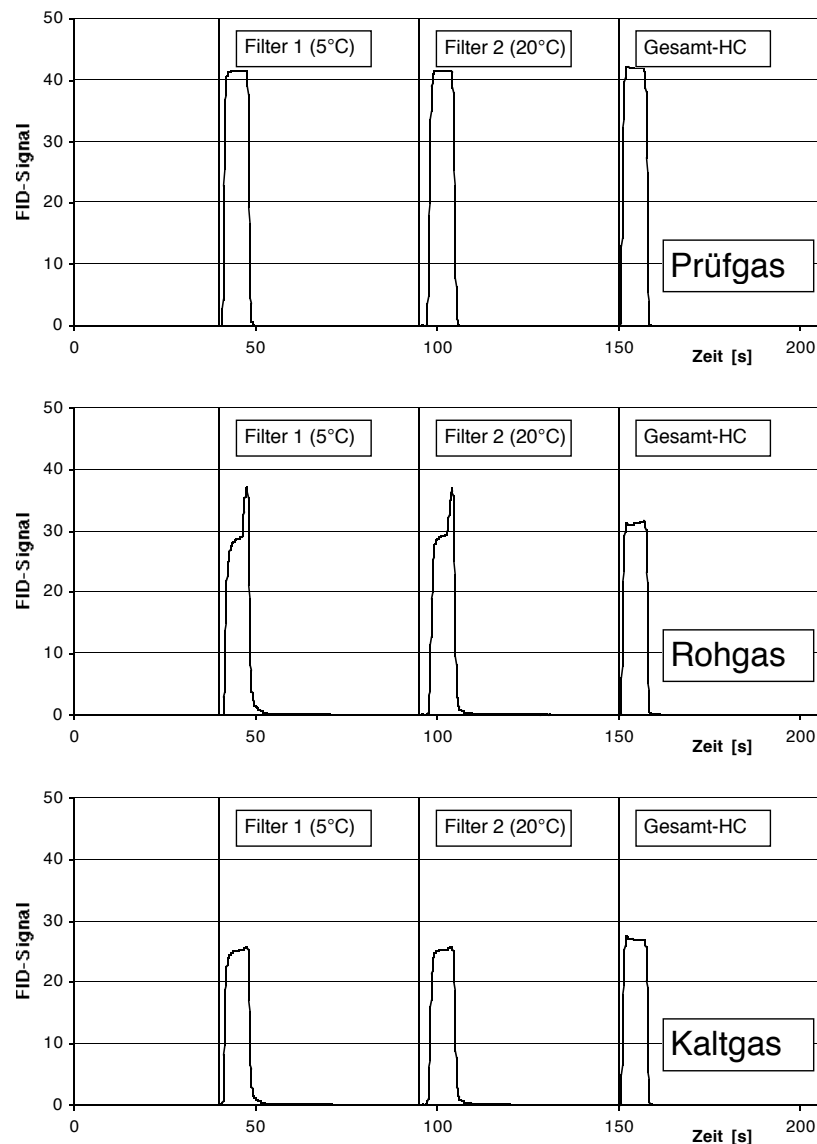


Abbildung 6.7: FID-Signalverläufe während einer Prüfgasmessung (oberstes Bild), während einer Rohgasmessung (mittleres Bild) sowie einer Kaltgasmessung (unterstes Bild)

Bemerkungen: Das Prüfgas enthält 3.0 Vol.-% CH_4 in N_2 ; Rohgas = Produktgas nach Wärmetauscher; Kaltgas = Produktgas nach Tropfenabscheider; Messungen vom 24.2.2000; Beide FID-Filter sind mit Quarzwatte gefüllt; FID Filter 1 ist auf 5°C gehalten, das Filter 2 auf 20°C.

Das ungereinigte und gereinigte Produktgas stammt aus dem Festbettvergaser in Châtel-St.Denis. Im Unterschied zum Produktgas enthält das Prüfgas keine kondensierbaren Kohlenwasserstoffe. Da mit Quarzwatte zudem ein inertes und nicht poröses Filtermaterial eingesetzt ist, sind Adsorptions- und (Poren-) Diffusionseffekte unwahrscheinlich. Die FID-Signalverläufe über die drei Messstrecken zeigen daher für das Prüfgas ein annähernd rechteckiges Profil.

Bei der Messung von unbehandeltem Produktgas aus dem Festbettvergaser ist dem rechteckigen Signalverlauf ein zweiter Peak überlagert, welcher gegen Ende des Hauptsignals auftritt. Dieser Effekt wird nur für die beiden Messgase beobachtet, die über die Teerkondensationsfilter strömen, nicht jedoch beim Messgas, welches aus der Probenschlaufe direkt auf den FID gelangt und beim kalten Produktgas, welches vor der Probenahme einen Wäscher passiert hat.

Möglicherweise sind die überlagerten Peaks bei der Rohgasmessung auf die Desorption von phenolischen Teerverbindungen zurückzuführen, da ein analoger Effekt bei Aktivkohle, welche ein hohes Adsorptionsvermögen für Phenole aufweist, nicht auftritt (siehe Abbildung 6.8) und das kalte Produktgas deutlich geringere Gehalte an phenolischen Verbindungen aufweist (siehe Kapitel 6.3).

Die Messsignale von Kaltgas zeigen im Vergleich zu den Prüfgasmesssignalen keine wesentlichen Unterschiede.

6.2.2. Auswahl von Filtermaterialien zur Teerkondensation

Die Menge der in den Filtern abgeschiedenen Teerverbindungen hängt nebst der Temperatur entscheidend von der Wahl des Filtermaterials ab. In dieser Untersuchung wurden Quarzwatte und Aktivkohle als Filtermaterialien getestet.

Auf inerten und nichtporösen Materialien wie Quarzwatte findet in erster Näherung nur eine Kondensation statt, wobei die Filtertemperatur und die Partialdrucke der Einzelkomponenten die mengenbestimmenden Parameter sind. Allerdings ist mit zunehmender Beladung von Quarzwatte mit einer zusätzlichen Absorption von Teerverbindungen auf dem Kondensatfilm zu rechnen. Das Kondensat besteht zur Hauptsache aus Wasser.

Aktivkohle ist ein reaktives und hochporöses Material. Daher findet im Kontakt mit teerhaltigem Gas nebst der Kondensation in hohem Ausmass auch Adsorption statt. Aktivkohle ist ein weit verbreitetes Adsorptionsmittel (z.B. [Kast 1988]) und kann z.B. je nach Versuchsbedingungen zwischen 20 und 80 Gew.-% seines Eigengewichtes an halogenierten Kohlenwasserstoffe adsorbieren [Schäfer 1989]. Die bei der Adsorption von Teerverbindungen aus der Holzvergasung gefundenen Beladungen auf Herdofenkoks sind mit Werten zwischen 2 und 5 Gew.-% allerdings deutlich geringer [Hasler et al. 1998].

Abbildung 6.8 zeigt die FID-Signale vom Rohgas, welches einen mit Quarzwatte und einen mit Aktivkohle befüllten Teerabscheider passierten sowie unbehandelt auf den FID gelangte.

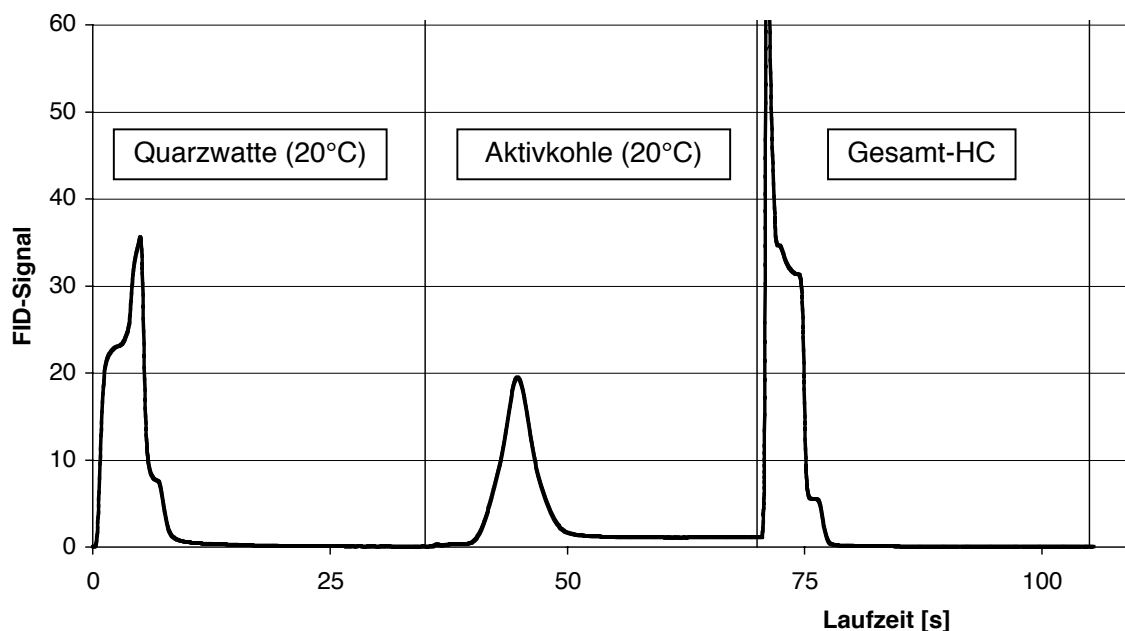


Abbildung 6.8: FID-Signale bei der Teerkondensation auf Quarzwatte und Adsorption auf Aktivkohle

Bemerkung: Messung im Rohgas des Festbettvergasers in Châtel-St.Denis vom 19.1.2000; aktivierte Filter-Rückspülung (Kapitel 6.1.2); Rohgas = unbehandeltes Produktgas nach Wärmetauscher (T ca. 260°C)

Das Messsignal bei der Teerkondensation auf Quarzwatte zeigt den typischen Verlauf für Rohgasmessungen mit einem ausgeprägten Signalanstieg unmittelbar vor dem Abklingen des Hauptsignals (siehe Kapitel 6.2.1). Der zweite kleinere Peaks nach dem Messwertabfall ist auf eine nicht optimale Geräteeinstellung zurückzuführen (ungünstiges Verhältnis von Spül-/Überströmgasstrom). Bei der Adsorption auf Aktivkohle zeigt das Messsignal den für Verteilungsfunktionen typischen Verlauf, was ein klares Indiz für ein (Poren-) Diffusionsphänomen ist. Auffallend ist, dass das Signal nicht bis zur Grundlinie absinkt, sondern sich auf einem höheren Niveau zu stabilisieren scheint (s.a. Kapitel 6.1.1). Im weiteren zeigt der Gesamt-HC Peak zu Beginn der Messung eine ausgeprägte Spitze, die durch andere Geräteeinstellungen (Spül-/Überströmgasstrom-Verhältnisse) nur schwer zu eliminieren ist. Aus diesem Grund und aufgrund der übrigen Schwierigkeiten beim Gerätebetrieb (siehe Kapitel 1) wurde Aktivkohle als Filtermaterial nur vereinzelt und zu Beginn der Untersuchungen eingesetzt.

6.2.3. Einfluss der Filtertemperatur

Die Teerkondensationsfilter im FID-Teermessgerät sind mit Peltier-Elementen ausgerüstet und erlauben daher eine Thermostatisierung im Bereich von ca. -30°C bis +60°C gegenüber Raumtemperatur. Bei Verwendung von demselben Filtermaterial kann durch Temperaturvariation des einen Filters das Teerabscheideverhalten im Vergleich zum anderen Filter ermittelt werden. Dies ist auch für reales Produktgas möglich, welches erfahrungsgemäss zeitliche Schwankungen in den Teergehalten aufweist.

Das Abscheideverhalten von Teerverbindungen bei verschiedenen Kondensationstemperaturen gibt wichtige Hinweise auf die physikalischen Eigenschaften von Teer und kann z.B. zur Festlegung von zulässigen Teergehalten im Produktgas bei der motorischen Nutzung oder zur Interpretation von Gasreinigungssystemen dienen.

Das Verhalten der Teerverbindungen bei der Abscheidung auf Quarzwatte im Temperaturbereich von 5°C bis 45°C zeigt Abbildung 6.9.

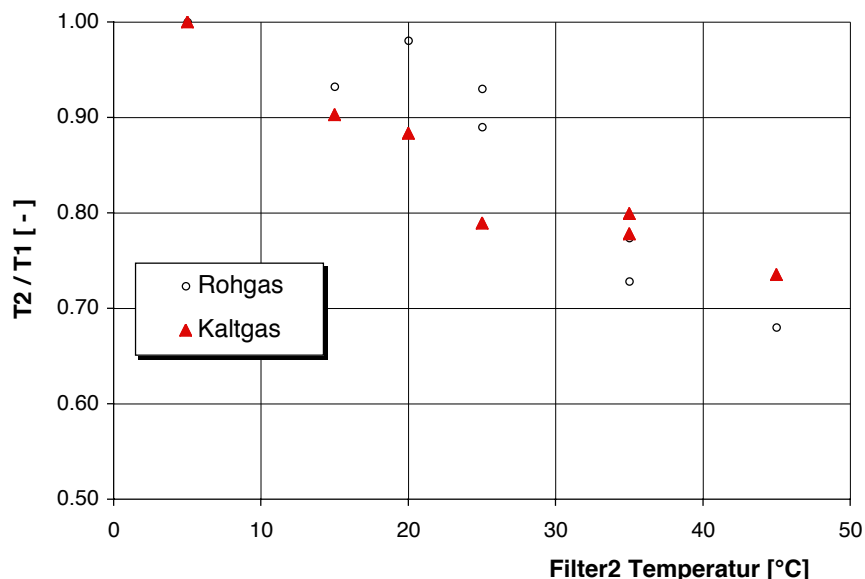


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit der Teerkondensation in Quarzwattefiltern bei der Messung von Produktgas aus dem Festbettvergaser

Mit zunehmender Filtertemperatur sinkt das Abscheidevermögen von Teer auf Quarzwatte. Die Teerverbindungen aus dem Rohgas unterscheiden sich dabei wenig von denjenigen aus dem Kaltgas (= Produktgas nach Wäscher). Bei einer Filtertemperatur von 45°C beträgt der Teerabscheidegrad auf der Quarzwatte gegenüber 5°C noch rund 70%. Das Abscheideverhalten in Abbildung 6.9 entspricht den Erwartungen, steht allerdings in deutlichem Widerspruch zum beobachteten Abscheideverhalten von schwerflüchtigen Teerverbindungen im Teerverdampfer (Kapitel 6.2.4; Abbildung 6.10).

6.2.4. Abscheideverhalten von schwerflüchtigen Teeren

Das Messprinzip des FID Teeranalysators beruht darauf, dass definierte Volumina von heißen teerhaltigen Gasproben von einem Trägergas aufgenommen und über zwei im Messgerät eingebaute Filterstrecken strömen, auf welchen die Teerverbindungen entweder kondensieren und/oder adsorbieren. Die beiden Filter im Teermessgerät sind beheizt und können verschiedene Materialien wie z.B. Quarzwatte oder Aktivkohle enthalten. Der Teergehalt im Gas wird als Differenz aus der Signalen von zwei Messgasen ermittelt, wobei ein Gasstrom direkt auf den Detektor gelangt und der andere zuvor über ein Teerkondensationsfilter strömt.

Das Abscheideverhalten von Teerverbindungen in den beiden Filtern ist ein wertvolles Beurteilungskriterium für die ermittelten FID-Teerwerte. Die Bestimmung von Teerabscheidegraden in den Filtern des FID-Messgerätes setzt jedoch eine konstante und definierte Gaszusammensetzung bezüglich Gesamt-HC Gehalt voraus. Der Gesamt-HC Gehalt beinhaltet einerseits die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe wie Methan (CH_4) oder Ethylen (C_2H_4) und andererseits mittelflüchtigen und kondensierbaren Kohlenwasserstoffe wie die Teere. Da der praktische Anlagenbetrieb von Vergasern immer von zeitlichen Schwankungen begleitet ist, lassen sich die Teerabscheidegrade in den FID-Filtern nicht mit realem Holzgas ermitteln. Daher wurde eine Versuchsanlage mit einem Teerverdampfer aufgebaut (Kapitel 5.1). Der Teerverdampfer enthält ein mit realem Holzteer beaufschlagtes Papierfilterelement,

welches durch Erwärmen und Spülen mit Stickstoff ein teerhaltiges Gas zur anschliessenden FID-Messung freisetzt. Das Papierfilterelement enthält ausschliesslich schwerflüchtige Teerverbindungen. Die Abbildung 6.10 zeigt die Abscheidegrade dieser schwerflüchtigen Teerverbindungen auf Quarzwattefasern und Aktivkohle bei verschiedenen (FID-) Filtertemperaturen. Auf dem Quarzwattefilter werden die Teerstoffe bis zu FID Filtertemperaturen von 75°C praktisch quantitativ abgeschieden. Wider Erwarten sind die Abscheidegrade auf dem Aktivkohlefilter etwas geringer als auf Quarzwatte und sinken mit zunehmender Temperatur leicht ab. Eine eingehende Untersuchung dieses Phänomen war aus zeitlichen Gründen nicht möglich.

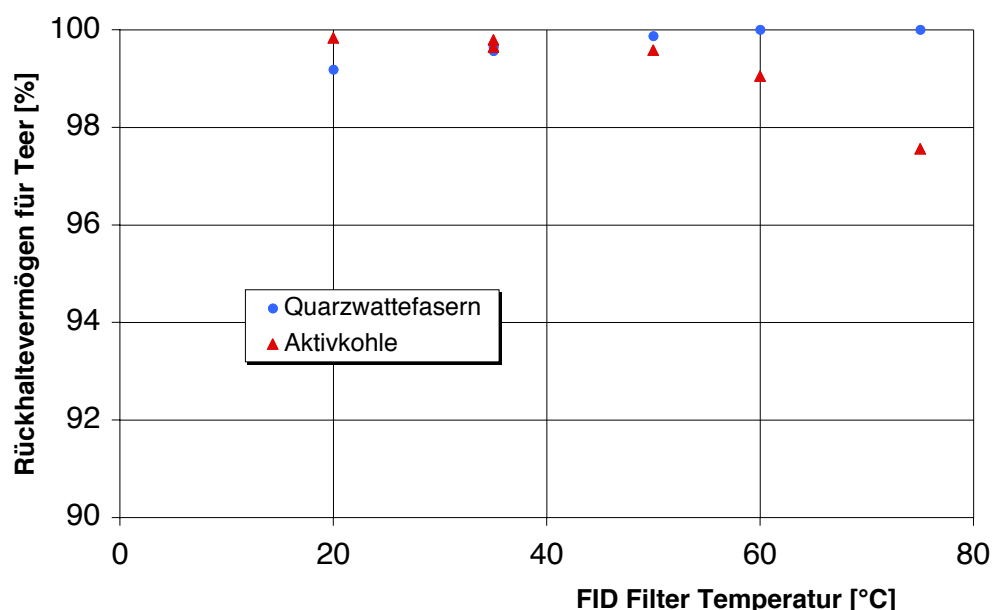


Abbildung 6.10: Abscheidegrade von schwerflüchtigen Teerverbindungen in den FID-Filtern in Abhängigkeit der Filtertemperatur

Bemerkungen: Das Messgas besteht aus Stickstoff und gasförmigen schwerflüchtigen Teerverbindungen (siehe Kapitel 5.1); Das teerhaltige Gas strömt vor Eintritt in das FID Teermessgerät über ein Partikelfilter, welches sich auf einer Temperatur von 250°C befindet.

6.3. Vergleichsmessungen mit einer nasschemischen Teerprobenahmemethode

Einen Schwerpunkt dieser Untersuchung bildeten Vergleichsmessungen zwischen dem quasi kontinuierlichen FID-Teermessgerät mit einer diskontinuierlichen, nasschemischen Probenahmemethode. Die Teerabscheidefilter im FID-Teermessgerät sind hierbei mit Quarzwatte gefüllt und auf einer Temperatur von 5°C bzw. 25°C thermostatiert. Die diskontinuierliche Methode basiert auf der Absorption von Teerverbindungen in einer Serie von Impingern mit einem organischen Lösungsmittel. Als Lösungsmittel dient 1-Methoxy-2-propanol, welches bei einer Temperatur von rund –25°C sämtliche Teerverbindungen ab Benzol quantitativ erfasst. Eine Kurzbeschreibung der nasschemischen Methode befindet sich im Anhang 9.1. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens ist in [Hasler et al. 2000] zu finden. Die Probenahmen mit den beiden Teermessverfahren erfolgen unter identischen Versuchsbedingungen und sowohl im ungereinigten Rohgas als auch im kalten Produktgas nach dem Wäscher der Versuchsanlage in Châtel-St.Denis.

Die wichtigsten Resultate der diskontinuierlichen Probenahme sind in der Tabelle 6.2 zusammengestellt.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Analyseergebnisse aus den nasschemischen Probenahmen im Rohgas und im Kaltgas des Festbettvergaser in Châtel-St.Denis

Bemerkungen: BTEX = Summe von **B**enzol, **T**oluol, **E**thylbenzol und **X**ylol (drei Isomere); Eine vollständige Zusammenstellung befindet sich im Anhang 9.2; n.b. = nicht bestimmt.

Probebezeichnung	Chatel no.2 nach Wärme- tauscher	Chatel no.3 nach Wärme- tauscher	Chatel no.4 nach Wärme- tauscher	Chatel no.5 nach Tropfen- abscheider	Chatel no.6 nach Tropfen- abscheider	Chatel no.7 nach Tropfen- abscheider
Datum der Probenahme	2.2.2000	2.2.2000	3.2.2000	7.3.2000	7.3.2000	7.3.2000
Startzeit der P&T Probenahme [hh:mm]	12:25:00	16:13:30	11:21:00	15:01:00	16:49:00	18:22:30
Schlusszeit der P&T Probenahme [hh:mm]	14:17:00	18:10:05	13:23:00	15:47:00	17:45:30	19:16:30
Beprobte Gasmenge [Nm ³]	0.691	0.723	0.772	0.547	0.602	0.569
Probengas Volumenstrom [Nm ³ /h]	0.370	0.372	0.380	0.713	0.639	0.632
Gastemperatur [°C]	n.b.	166	230	22	24	22
Masse der Lösung [g]	728.3	677.8	682.0	348.4	355.5	368.0
Gravimetrischer Teer nach Rotavap. [mg/Nm ³]	3194	3509	1103	n.b.	n.b.	n.b.
+ 30 min bei 105°C [mg/Nm ³]	3054	2799	920	n.b.	n.b.	n.b.
+ 60 min bei 105°C [mg/Nm ³]	2892	2664	832	307	607	308
BTEX [mg/Nm ³]	2704	2570	2413	n.b.	n.b.	n.b.
PAK (US EPA) [mg/Nm ³]	389	405	422	744	925	691
wovon Naphthalin [mg/Nm ³]	253	274	261	634	740	578
PAH exkl. Naphthalin [mg/Nm ³]	136	131	161	111	184	112
Phenole [mg/Nm ³]	1137	1158	286	36	39	38
Phenole und PAK (US EPA) [mg/Nm ³]	1526	1563	708	781	964	729

Die Teergehalte aus den parallelen FID-Messreihen werden über den Zeitraum der diskontinuierlichen Probenahme gemittelt (Tabelle 6.3). Eine Zusammenstellung von Verläufen der FID-Signale während den diskontinuierlichen Teerprobenahmen befindet sich im Anhang 9.4.

Tabelle 6.3: Mittlere Teergehalte gemäss FID-Messgerät während parallelen Versuchen mit einer nasschemischen Teerprobenahme

Bemerkung: Integration der FID-Signale mit Kompensation des Signal-Offsets

Probebezeichnung	Chatel no.2 after heat exchanger	Chatel no.3 after heat exchanger	Chatel no.4 after heat exchanger	Chatel no.5 after drop separator	Chatel no.6 after drop separator	Chatel no.7 after drop separator
Datum der Probenahme	2.2.2000	2.2.2000	3.2.2000	7.3.2000	7.3.2000	7.3.2000
Uhrzeit des ersten Messpunktes aus der FID-Messreihe [hh:mm]	12:26:29	16:15:23	11:22:24	15:02:45	16:48:06	18:21:52
Uhrzeit des letzten Messpunktes aus der FID-Messreihe [hh:mm]	14:16:26	18:11:41	13:24:20	15:47:05	17:39:26	19:19:37
FID-Messwert (Quarzwatte bei 5°C) gemäss Auswertung [mg C/Nm ³]	1512	1893	734	494	694	387
FID-Messwert (Quarzwatte bei 25°C) gemäss Auswertung [mg C/Nm ³]	1204	1371	679	n.b.	n.b.	n.b.

Anhand der Ergebnisse aus der chemischen Analyse und der gemittelten FID-Messwerten lassen sich die Teergehalte nach den beiden Methoden vergleichen. Die FID-Messwerte können dabei wahlweise zusätzlich mit substanzspezifischen Responsefaktoren umgerechnet werden. Im Idealfall sind die FID-Teergehalte in diesen Fällen streng linear mit den Teergehalten aus der chemischen Analyse korreliert, wobei die Messpunkte für das Rohgas und das Reingaz (=kaltes Produktgas) auf derselben Kurve liegen müssen. Eine Zusammenstellung von verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten ist im Anhang 9.5 zu finden. Aufgrund der verhältnismässig geringen Anzahl von Vergleichsmessungen (je drei im Rohgas und im Kaltgas) sind alle Darstellungen linearisiert. Keine der verwendeten Darstellungsformen vermag allerdings den Idealfall abzubilden, da die Geraden für das Rohgas und das Reingaz nicht deckungsgleich sind. Die Ursache hierfür liegt in der sich verändernden Teerzusamm-

nsetzung und im Messprinzip des FID's begründet. Der Wäscher weist für phenolische Verbindungen ein deutlich besseres Abscheideverhalten auf als z.B. für PAK's (siehe Tabelle 6.2), so dass die Gehalte an phenolischen Verbindungen im Reingas um mindestens eine Größenordnung geringer sind als im Rohgas. Andererseits weist der FID für sauerstoffhaltige Verbindungen (wie z.B. Phenole) eine andere Empfindlichkeit bzw. Response-Faktoren auf, so dass dieselbe Konzentration von z.B. Phenol einen anderen FID-Signalwert erzeugt als z.B. von Benzol.

Die beste Übereinstimmung zwischen den FID-Teergehalten im Roh- und Reingas und den entsprechenden chemisch analysierten Komponenten ergibt sich unter der Annahme, dass in den Filtern des FID-Messgerätes sämtliche phenolische Verbindungen und alle PAK's ausser Naphthalin abgeschieden werden (Abbildung 6.11).

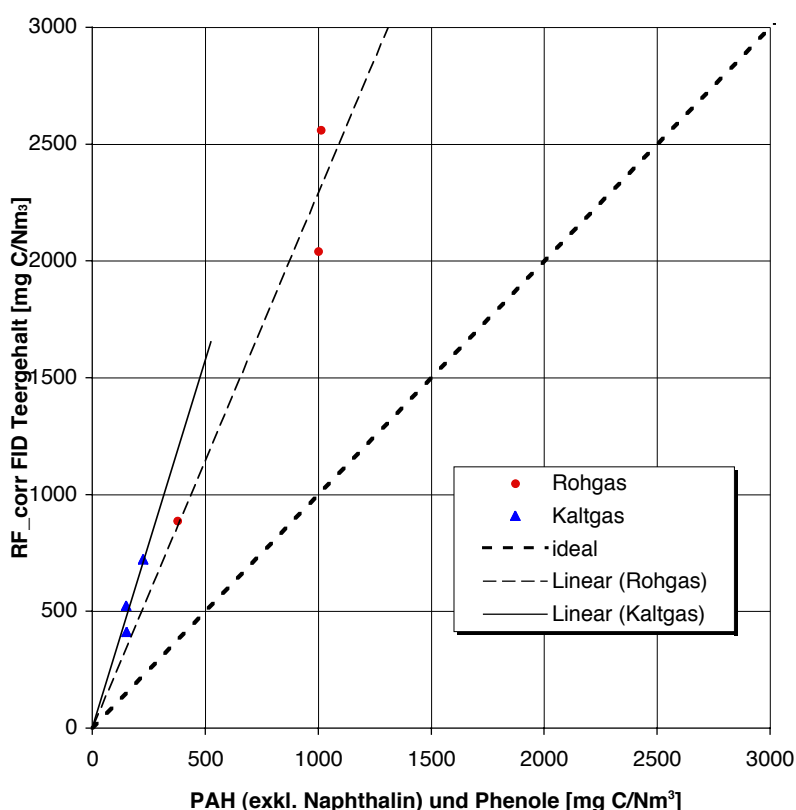


Abbildung 6.11: Vergleich von FID-Teergehalten (RF-kompensiert) mit Gehalten von analysierten Komponenten

Bemerkung: Zusammenstellung der Zahlenwerte siehe Anhang 9.4 (Tabelle 9.3)

Die Abweichungen zwischen den Rohgas- und Kaltgasgehalten sind immer noch zu hoch, um z.B. Abscheidegrade von phenolischen und polyzyklischen aromatischen Verbindungen in Wäschern ohne Korrektur der FID-Messwerte zu ermitteln. Die Bestimmung von Abscheidegraden in Wäschern erfolgt ohnehin in den meisten Fällen anhand von gravimetrischen Teergehalten. Die Ergebnisse aus dem Vergleich von FID-Teergehalten (ohne RF-Korrektur) mit den gravimetrisch ermittelten Teergehalten sind im Anhang 9.5 zusammengestellt.

6.4. Vergleichsmessungen mit einem zweiten FID Teermessgerät TA 120-3

Während den Messreihen beim Festbettvergaser in Châtel-St.Denis wurden im kalten Produktgas nach dem Wäscher und Tropfenabscheider während einigen Stunden Parallelmessungen mit einem identischen FID Teermessgerät von einem Mitarbeiter des IVD durchgeführt. Die Teerprobenahme erfolgt unter identischen Versuchsbedingungen und mit einem in der Funktionsweise identischen FID-Teermessgerät. Beide Geräte benutzen dasselbe Prüfgas zur Ermittlung der Responsefaktoren. Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 6.12 und Abbildung 6.13 dargestellt. Für die eigenen Messreihen erfolgt die Auswertung der FID-Signale mit und ohne Berücksichtigung des Signaloffsets (s.a. Kapitel 6.1.1).

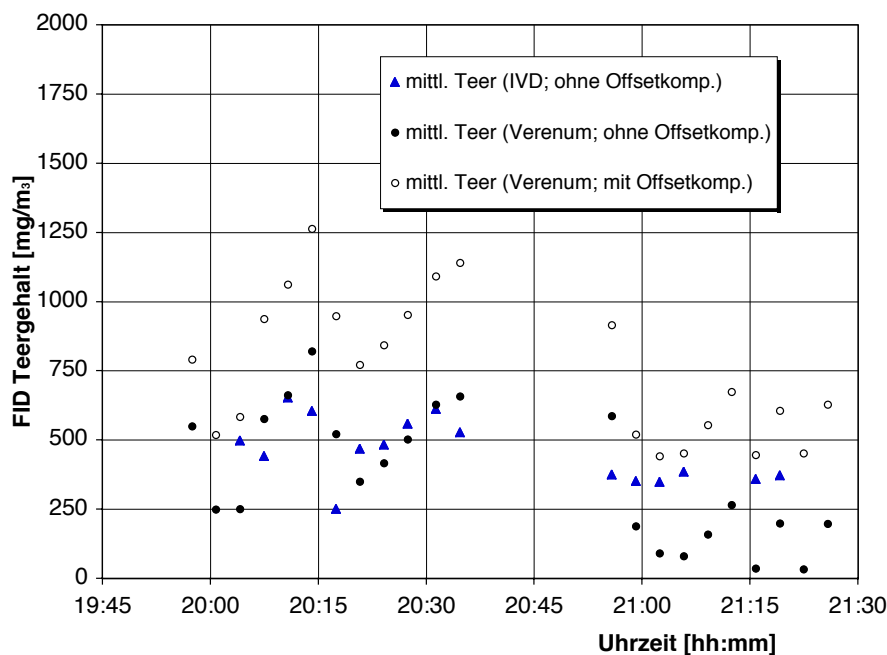


Abbildung 6.12: Zeitlicher Verlauf der FID-Teergehalte während einer Parallelmessung mit einem zweiten FID Teermessgerät TA 120-3 (Messung vom 27.1.2000)

Bemerkungen: mittl. Teergehalt = Mittlerer Wert aus Teergehalt nach Filter 1 und 2; die Filterstrecken in den beiden FID-Messgeräten enthalten Quarwatte als Filtermaterial und sind auf einer Temperatur von 5°C gehalten; Die Teerprobenahme erfolgt im kalten Produktgas nach dem Wäscher und Tropfenabscheider.

Der FID Teergehalte zeigen für beide Messgeräte qualitativ denselben Verlauf (Abbildung 6.12). Allerdings sind die Gehaltsunterschiede sowohl zwischen den beiden Messgeräten als auch bei Berücksichtigung des Signaloffsets ziemlich gross (Abbildung 6.13). Die Abweichung der mittleren Messwerte aus dem IVD Teermessgerät gegenüber den eigenen Messwerten liegen im Bereich von $\pm 250 \text{ mg/Nm}^3$ (Werte ohne Offsetkorrektur) bzw. -750 bis 0 mg/Nm^3 (gegenüber Werten mit Offsetkorrektur).

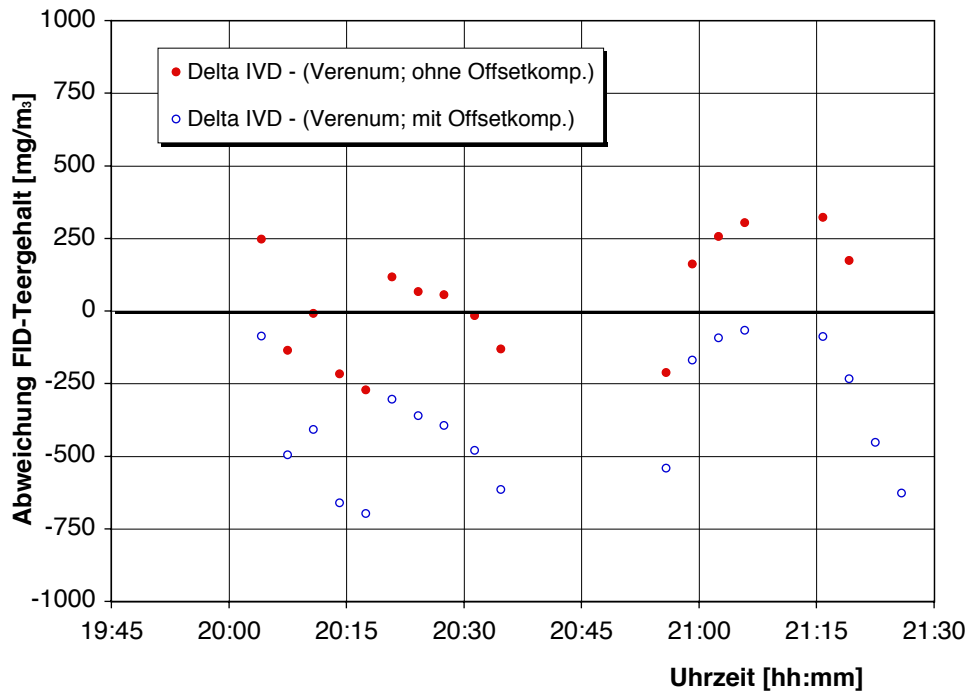


Abbildung 6.13: Abweichungen der FID-Teergehalte zwischen den beiden Messgeräten
Bemerkungen: siehe Abbildung 6.12

Die Ausführungen in Kapitel 6.1.1 lassen vermuten, dass ohne permanente Rückspülung der internen FID-Filter eine zunehmende Teerbeladung stattfindet, die während den Messzyklen zu einer partiellen Teerdesorption und damit verbunden zu einem stetig steigenden Signaloffset führt. Ohne Kompensation des Signaloffsets sind demnach fehlerhafte Ergebnisse zu erwarten. Die Offsetkompensation ist in der bisherigen Signalauswertung vom IVD-Teermessgerät nicht vorgesehen, so dass eine abschliessende Beurteilung zur Vergleichbarkeit der Teergehalte beim Einsatz von zwei parallelen FID-Messgeräten nicht möglich ist.

6.5. Einsatz beim Gleichstromvergaser

Die nachfolgenden Kapitel behandeln die Ergebnisse aus Messreihen mit dem FID-Teermessgerät bei der Festbettvergasungsanlage in Châtel-St.Denis (Beschreibung in Kapitel 5.2). Das Messgerät stand vom Januar 2000 während rund 2 1/2 Monaten im Einsatz. Wegen den vielen Betriebsstörungen und den Mängeln beim FID-Teermessgerät (siehe Kapitel 1) konnten allerdings nur an wenigen Tagen Messungen durchgeführt werden.

6.5.1. Verhalten der Teergehalte im Normalbetrieb

Das Verhalten der FID-Teergehalte im Rohgas während einer Betriebsperiode ohne nennenswerte Anlagestörungen zeigt Abbildung 6.14.

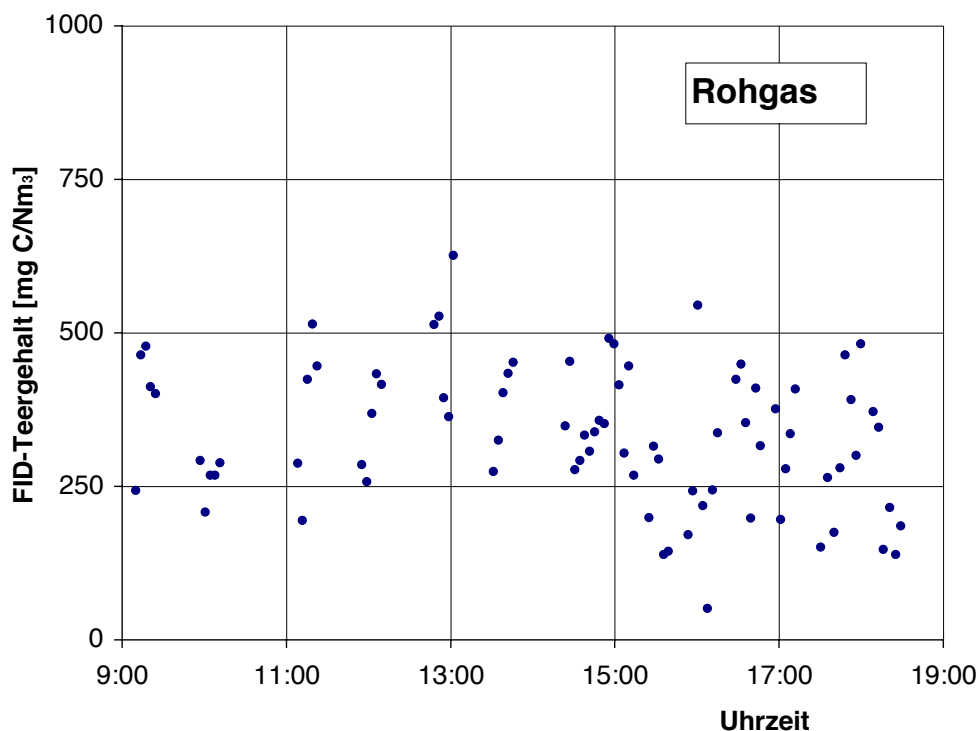


Abbildung 6.14: Verlauf der FID-Teergehalte im Rohgas (Messung vom 24.2.2000)

Bemerkungen: Teerabscheidung im FID-Filter auf Quarzwatte bei 5°C; Messungen im Rohgas (nach Wärmetauscher und vor Gaswäsche); Die Aufnahme des Vergaserbetriebs erfolgte um 08:30 Uhr (Warmstart nach Stillstand über Nacht)

Die Teergehalte bleiben während der Beobachtungsperiode von rund 10 Stunden mehrheitlich konstant auf einem mittleren Wert von rund 340 mg/Nm³. Die Teergehalte schwanken etwa im Bereich des experimentellen Gerätemessfehlers (Kapitel 6.1.4; Tabelle 6.1).

Die FID-Teergehalte im Kaltgas unterscheiden sich nicht wesentlich von denjenigen im Rohgas (Abbildung 9.10 im Anhang), was zur Vermutung führt, dass der Quench und der Tropfenabscheider nur eine geringe Abscheideleistung für (kondensierbare) Teerinhaltstoffe aufweist. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der FID für die Teerbestandteile im Rohgas und im Kaltgas nicht dieselben Responsefaktoren aufweist (Kapitel 6.3). Die Berücksichtigung der unterschiedlichen Detektorempfindlichkeiten ergibt ein anderes Bild (Kapitel 6.5.3).

6.5.2. Verhalten der Teergehalte im instationären Betrieb

Das Verhalten des Teergehaltes unmittelbar nach Aufnahme des Vergaserbetriebes zeigt Abbildung 6.15. Der FID-Teergehalt (Abscheidung auf Quarzwatte bei 5°C) steigt zunächst auf einen Wert von rund 1500 mg/Nm³ und sinkt nach rund 45 Minuten auf etwa 500 mg/Nm³ und später auf rund 300 mg/Nm³.

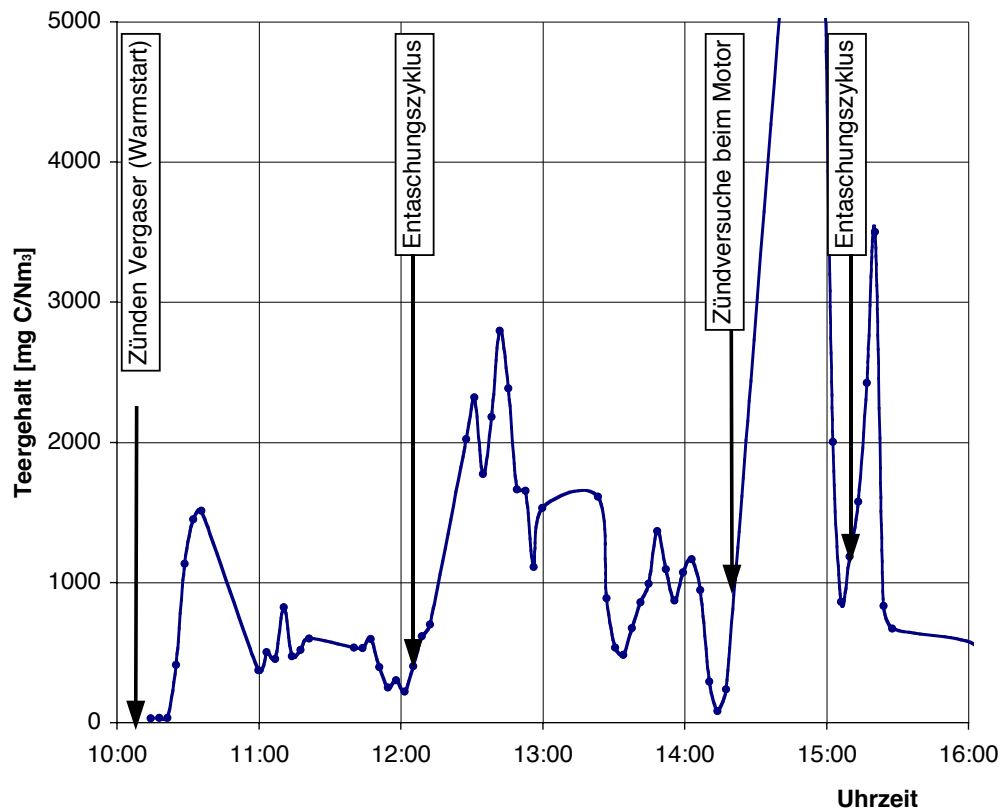


Abbildung 6.15: Verlauf des Teergehalts im Rohgas bei häufigen Betriebsstörungen (Messung vom 2.2.2000)
Bemerkungen: Teerabscheidung im FID-Filter auf Quarzwatte bei 5°C; Messung im Produktgas des Festbettvergaser in Châtel-St. Denis; Rohgas = Gas nach Wärmetauscher und vor Gaswäsche; Aufnahme des Vergaserbetriebes erfolgte nach Stillstand über Nacht (Warmstart)

Danach folgen Phasen mit ausgeprägten Spitzen in den Teergehalten, welche auf betriebliche Störungen zurückzuführen sind. Nebst dem Starten des Motors werden auch nach Entaschungszyklen erhöhte Teergehalte beobachtet. Generell ist zu vermuten, dass alle Störeinflüsse oder prozessbedingten Unstetigkeiten erhöhte Teergehalte zur Folge haben. Als weitere Störgrößen kommen in Frage:

- Inhomogenitäten im Brennstoff (z.B. erhöhter Feinanteil)
- Brückenbildung im Vergaser
- (vorübergehende) Verstopfungen in der Gasreinigung
- Instationärer Motorenbetrieb (z.B. ungeeignete oder nicht angepasste Gemischbildung bzw. Regelung des Luftüberschusses)

Eine objektive Beurteilung des Betriebsverhaltens eines Vergasers erfordert daher zwingend eine genaue und detaillierte Kenntnis des Anlagenbetriebes.

6.5.3. Teerabscheidegrade im Wäscher

Eine vielversprechende Anwendung des FID-Teermessgerätes ergibt sich bei der Ermittlung von Abscheidegraden in Gasreinigungsverfahren. Durch die quasi kontinuierliche on-line Messung kann das Betriebsverhalten der Gasreinigungsstufe vor Ort erfasst und gegebenenfalls optimiert werden.

Die Beurteilung von Gasreinigungsstufen erfolgt in der Regel anhand von gravimetrischen Teergehalten oder anhand von chemisch analysierten Komponentenkonzentrationen im Produktgas vor und nach der Reinigungsstufe. Wegen der unterschiedlichen Teerzusammensetzung vor und nach der Reinigung und den unterschiedlichen Responsefaktoren des FID's sind daher mit dem FID-Teermessgerät nur mittels Kalibrierungen vergleichbare Abscheidegrade erzielbar wie mit den üblichen Messverfahren. Derartige Kalibrierungen wurden im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführt (Kapitel 6.3). Die Vergasungsanlage in Châtel-St.Denis weist eine nasse Gasreinigung auf, die aus den Komponenten Quench/Tropfenabscheider und einem Sandbettfilter aufgebaut ist (Abbildung 5.2). Da das verwendete FID-Teermessgerät nur bis zu einem maximalen Unterdruck am Probenahmekopf von -30 mbar einsatzfähig ist und sich der Unterdruck in der Gasleitung nach dem Sandbettfilter im Bereich zwischen -30 mbar und -45 mbar bewegte, liessen sich die Abscheidegrade nur über die Quenchstufe mit dem integrierten Tropfenabscheider ermitteln.

Die zeitlichen Verläufe der umgerechneten FID-Teermesswerte im Roh- und im Reingas sowie die ermittelten Abscheidegrade sind in der Abbildung 6.16 dargestellt. Die Umrechnung der FID-Teermesswerte erfolgt auf einen Wert, welcher einem gravimetrischen Teergehalt gemäss der nasschemischen Messmethode entspricht (siehe Abbildung 9.8 im Anhang).

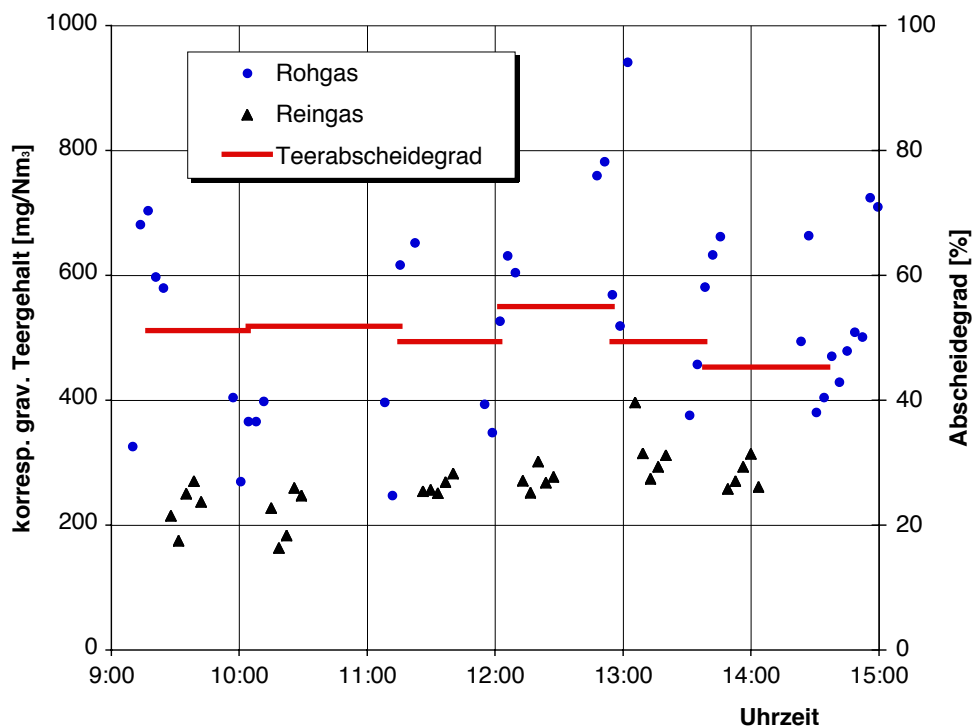


Abbildung 6.16: Teergehalte im Roh- und Reingas sowie Teerabscheidegrade im Wäscher (Messung vom 24.2.2000)

Bemerkungen: Rohgas = Produktgas nach Wärmetauscher und vor Quench; Reingas = Produktgas nach Tropfenabscheider und vor Sandbettfilter; Umrechnung der FID-Teermesswerte

auf Teergehalte, die den gravimetrischen Teergehalten entsprechen (siehe Abbildung 9.8 im Anhang); Abscheidegrade bezüglich gravimetrischem Teergehalt.

Zur Bestimmung der Teerabscheidegrade werden die Teergehalte im Roh- und Reingas jeweils über die Messperiode von rund 30 Minuten gemittelt. Der Ermittlung der Abscheidegrade erfolgt anschliessend gemäss

$$CE_i = 100 * \left(1 - \frac{T_{c,a}}{(T_{r,a-1} + T_{r,a+1}) / 2} \right)$$

mit CE_i = Abscheidegrad während Messperiode i (CE = collection efficiency)

$T_{c,a}$ = Mittelwert des grav. Teergehaltes im Reingas über Messperiode a (c = clean)

$T_{r,...}$ = Mittelwert des grav. Teergehaltes im Rohgas über Messperiode vor bzw. nach a

Die Teerabscheidegrade sind über den beobachteten Zeitraum von rund 6 Stunden ziemlich konstant und bewegen sich im Bereich von 45% bis 55%. Die Abscheidegrade bezüglich den originalen FID-Teermesswerten betragen hingegen bloss 5% bis 15% (Anhang, Abbildung 9.11).

Ohne Umrechnung der FID-Teermesswerte auf gravimetrische Vergleichswerte kann das FID-Teermessgerät die Wirklichkeit demnach nicht korrekt wiedergeben. Vergleichsmessungen bzw. eine Kalibrierung des FID-Teermesswerte mit einer nasschemischen Methode sind daher zur Beurteilung von Gasreinigungssystemen zwingend erforderlich.

6.5.4. Korrelationen mit Betriebsparametern vom Vergaser

Erwartungsgemäss zeigt der Gesamt-Kohlenwasserstoffgehalt sowohl für das ungereinigte Rohgas als auch für das (teil-) gereinigte Kaltgas eine stetige Zunahme mit steigendem Methangehalt im Gas (Abbildung 6.17). Die Ursache liegt im Messprinzip des Detektors begründet, welcher selektiv auf organisch gebundenen Kohlenstoff anspricht (s.a. Kapitel 4.1.1).

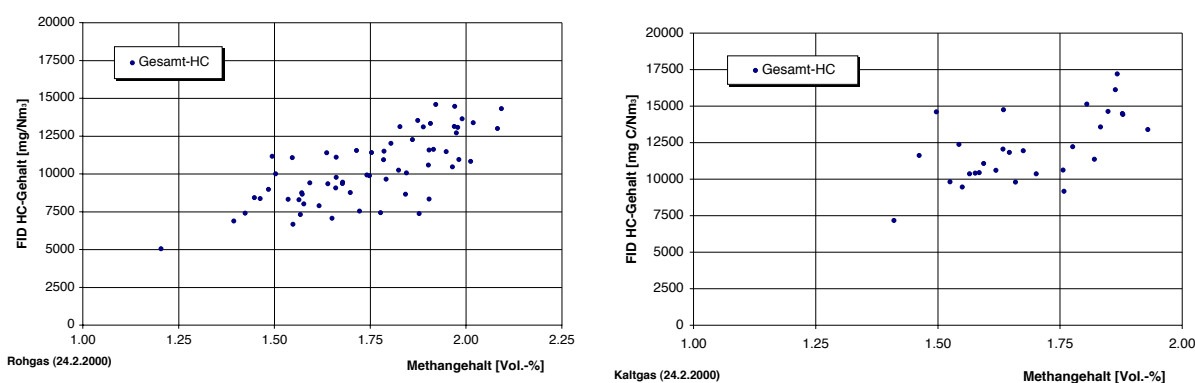


Abbildung 6.17: Korrelationen zwischen dem Gesamt-HC-Gehalt gemäss FID Teermessgerät im Roh- bzw. Kaltgas und dem CH_4 -Gehalt (Messungen vom 24.2.2000)

Bemerkungen: Gesamt-HC = Kohlenwasserstoffe inkl. Teer (HC3; siehe Kapitel 6.1); Rohgas = Produktgas nach Wärmetauscher und vor Gasreinigung; Kaltgas = Produktgas nach Quench/Tropfenabscheider und vor Sandbettfilter.

Die Abbildung 6.18 und Abbildung 6.19 zeigen die Teergehalte gemäss FID-Teermessgerät (Kondensation auf Quarzwatte) in Abhängigkeit des CH_4 -Gehaltes im rohen und gereinigten Produktgas. Im Rohgas ist eine –allerdings schwache– Zunahme des Teergehaltes bei steigendem CH_4 -Gehalt zu

erkennen. Im Gegensatz dazu zeigt der Teergehalt im gereinigten Kaltgas keinerlei Korrelation mit dem CH_4 -Gehalt.

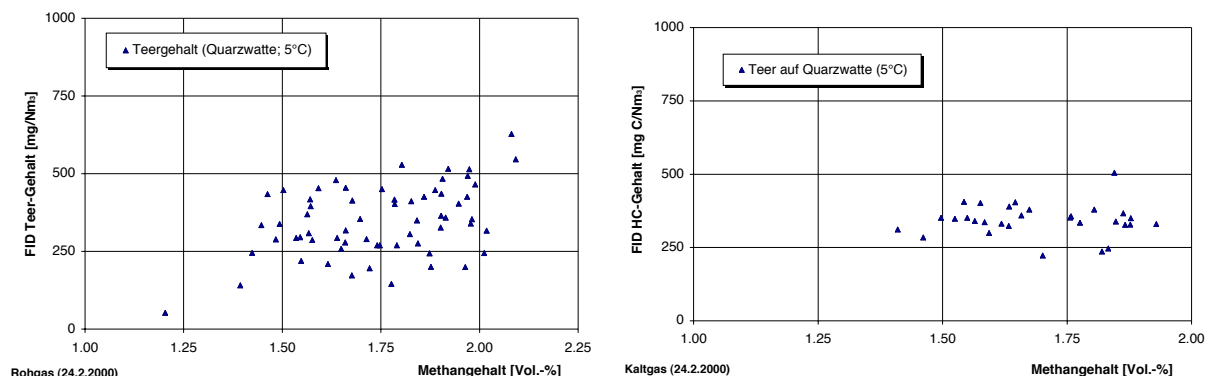


Abbildung 6.18: Korrelationen zwischen dem FID-Teergehalt im Rohgas und im Kaltgas und dem CH_4 -Gehalt im Gas (Messungen vom 24.2.2000)

Bemerkungen: siehe Abbildung 6.17; Teerabscheidung im FID-Filter auf Quarzwatte bei 5°C.

Die Adsorption von Teerinhaltstoffen auf Aktivkohle zeigt erwartungsgemäss eine deutliche stärkere Abhängigkeit vom Methangehalt als die alleinige Teerkondensation auf Quarzwatte (Abbildung 6.19). Im Unterschied zur Teerkondensation zeigt die Adsorption auch im (teil-) gereinigten Kaltgas eine signifikante Zunahme bei steigendem Methangehalt. Die hohe Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohle auch für leichtflüchtige Verbindungen wie z.B. Benzol oder Toluol und die im Verhältnis zu den übrigen Teerinhaltstoffen relativ hohen Konzentrationen dieser Verbindungen im Produktgas machen diese Beobachtung plausibel (Tabelle 9.1).

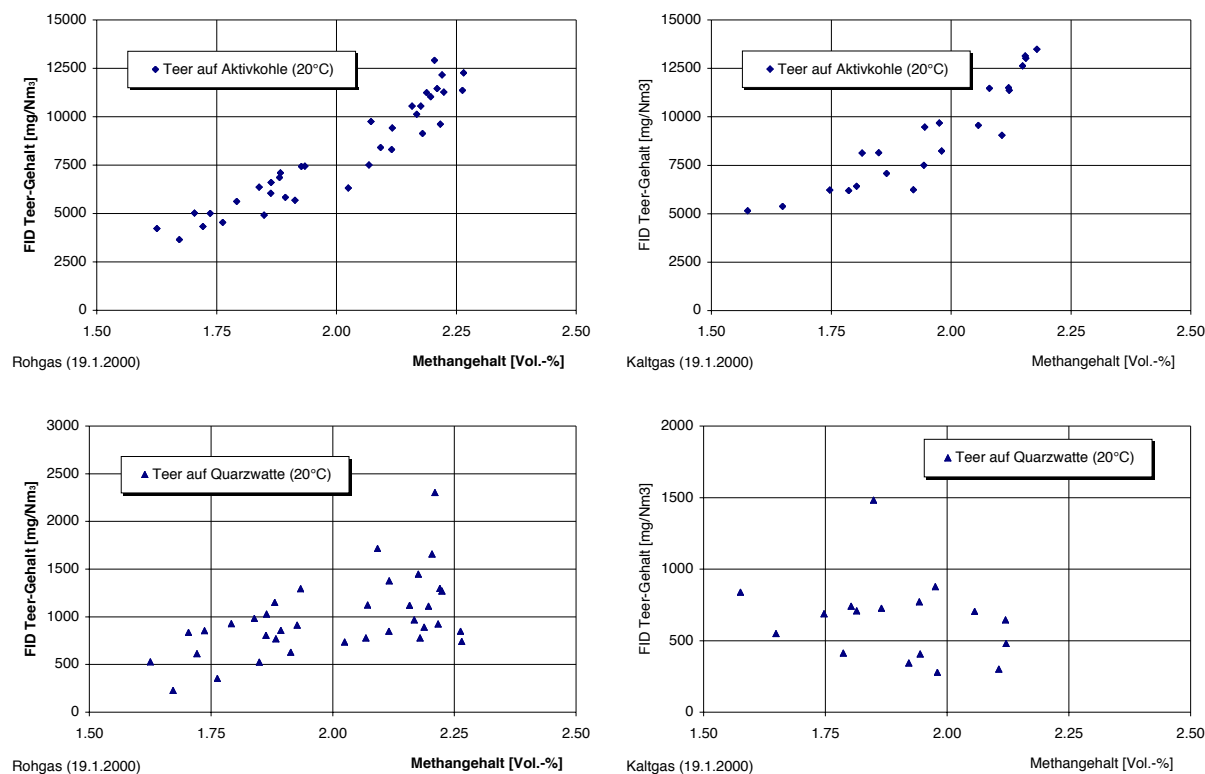


Abbildung 6.19: Korrelationen zwischen den FID-Teergehalten im Roh- und Kaltgas und dem CH_4 -Gehalt im Produktgas (Messungen vom 19.1.2000)

Bemerkungen: siehe Abbildung 6.17; Teerabscheidung in FID-Filtern auf Quarzwatte bzw. Aktivkohle bei 20°C.

Der Gesamt-HC-Gehalt und der FID-Teergehalt zeigt keine eindeutige Abhängigkeit vom Differenzdruck über dem Reaktor (Abbildung 6.20).

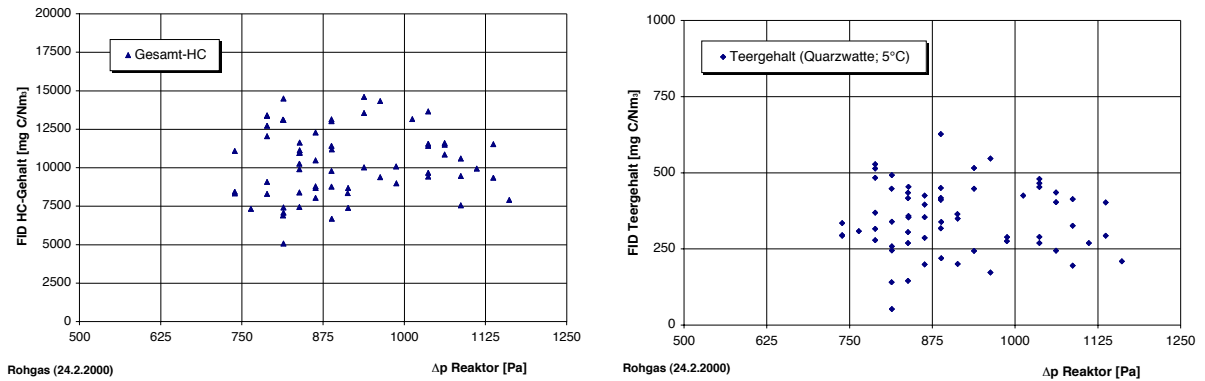


Abbildung 6.20: Korrelationen zwischen dem Gesamt-HC-Gehalt und dem Teergehalt gemäss FID-Teermessgerät im Rohgas und dem Differenzdruck im Vergasungsreaktor (Messungen vom 24.2.2000)
Bemerkung: Rohgas = Produktgas nach Wärmetauscher und vor Gasreinigung; Teerabscheidung im FID-Filter auf Quarzwatte bei 5°C.

7. Betriebserfahrungen

Beim eingesetzten FID Teermessgerät TA120-3 handelt es sich um ein Gerät der ersten Generation, welches vom Steinbeis Transferzentrum im IVD (Stuttgart, Deutschland) gefertigt wurde. Gegenüber der Prototyp-Version [Moersch 2000] sind nach Angaben der Berichtersteller zwei Modifikationen vorgenommen worden, welche die Einsatzmöglichkeiten erweitern und einen mehrstündigen Messbetrieb mit wiederkehrenden Prüfgasmessungen ermöglichen, und zwar a) ein beheiztes 4-Port Probenventil zur wahlweisen Umschaltung zwischen verschiedenen Messgasen und b) zwei (anstatt einem) Teerabscheidefilter. Die beiden Modifikationen sind mittlerweile Standard in den nachfolgend gebauten FID-Teermessgeräten. Das Gerät wird heute von der Firma Ratfisch Analysensysteme GmbH (Poing, Deutschland) produziert. Die Anschaffungskosten betragen rund 40'000 US\$.

Das Messgerät stand ab Ende Dezember 1999 während rund 9 Wochen an der Versuchsanlage in Châtel-St.Denis (Festbettvergaser nach dem Gleichstromprinzip) im Einsatz. Dabei zeigten sich allerdings einige Mängel, die keinen permanenten Messbetrieb erlaubten und zu massiven Betriebsproblemen mit dem FID-Teermessgerät führten. Die wichtigsten beobachteten Mängel sind:

a) Gasaufbereitung

Die im Messgerät eingebaute Gasaufbereitung (Aktivkohlepatrone von je ca. 10 cm³ Inhalt für das Probengas im Bypass; ca. 1 cm³ für Probengas durch FID) hat sich bereits bei Vorversuchen im Labor als unzureichend erwiesen. Die originale Gasaufbereitung wurde daher ersetzt, so dass ein unterbrechungsfreier Messbetrieb von mindestens 10 Stunden möglich war.

b) Probenventil

Das beheizbare 4-Positions-Probenventil hat selten einwandfrei funktioniert. Ein zuverlässiger Gerätebetrieb war nicht möglich.

c) Befüllung der drei Probenloops

Schwierigkeiten ergaben sich auch bei der Befüllung der drei Probenloops im FID-Gerät. Insbesondere die dritte Probeschleife liess sich anfänglich nicht vollständig befüllen, was zu negativen Werten für den Teergehalt führte (z.B. Teergehalt₂ = FID-Signal Loop3 – FID Signal Loop2). Eine bessere Befüllung liess sich durch ein deutliches Erhöhen des Probengasdurchfluss durch das FID erzielen. Hierzu wurde eine zweite Membranpumpe eingesetzt.

Die Verstopfung der auf 290°C beheizten Probeloops durch Teerablagerungen ist als mögliche Ursache für die ungleichmässige Befüllung eher unwahrscheinlich, da a) die Produktgastemperatur nie über 270°C stieg; b) das Partikelfilter immer auf einer Temperatur von 250°C gehalten wurde und c) eine Reinigung der Probeleitungen mit Aceton keine (sichtbaren) Hinweise auf Ablagerungen zeigte.

d) Software zur Gerätesteuerung via PC

Die Steuerung und Erfassung der Messdaten erfolgt mit der mitgelieferten Software. Das Programm lief allerdings nicht stabil und verunmöglichte einen unbeaufsichtigten Gerätebetrieb.

e) Filtermaterialien

Die beiden Teerkondensationsstrecken im Teermessgerät ermöglichen den Einsatz verschiedener Filtermaterialien wie z.B. Glaswatte und/oder Aktivkohle. Während bei der Glaswatte kaum Probleme auftraten, hat sich beim Einsatz von Aktivkohle (bei Filter2) gezeigt, dass sich die Form des 3. Peaks (Gesamt-HC) verändert, indem beim Umschalten des Ventils ein deutlicher Signalausschlag auftrat (siehe Abbildung 6.8), welcher die Messwerte möglicherweise verfälscht.

8. Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass das am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart entwickelte FID-Teermessgerät TA 120-3 zur Teermessung im rohen und gereinigten Produktgas aus einem absteigenden Gleichstromvergaser geeignet ist.

Bei optimalem Gerätebetrieb beträgt der Messfehler unabhängig vom Teergehalt im Gas rund $\pm 150 \text{ mg/Nm}^3$. Diese Genauigkeit erfordert nebst einem stabilem Detektorsignal und einer sorgfältigen Signalauswertung auch regelmässige Kalibrierungen mit Prüfgas im Abstand von beispielsweise einer Stunde.

Die im Vergleich zu diskontinuierlich arbeitenden Teermessverfahren hohe Zeitauflösung von rund 3 Minuten pro Messwert ermöglicht die Erfassung und Quantifizierung von instationären Betriebszuständen. Mit diskontinuierlichen Verfahren lassen sich derartige transiente Betriebsphasen nicht ermitteln. Das FID-Teermessgerät kann daher wertvolles Grundlagen liefern, um den Vergasungsprozess oder nachgeschaltete Gasreinigungsverfahren besser zu verstehen und/oder zu optimieren.

Die längste Messreihe ohne Unterbruch betrug rund 10 Stunden mit ungereinigtem Produktgas, welches einen mittleren Teergehalt von weniger als 600 mg/Nm^3 aufwies. Danach mussten die Teerfilter im Messgerät durch Ausheizen und Spülen mit Stickstoff konditioniert werden.

Die Messreihen über mehrere Stunden Vergaserbetrieb zeigen, dass die Teergehalte sowohl sehr konstant bleiben als auch beträchtliche Schwankungen aufweisen können. Im normalen Anlagenbetrieb weist das ungereinigte Produktgas FID-Teergehalte im Bereich unter 600 mg/Nm^3 auf. In aussergewöhnlichen Betriebsphasen können jedoch Spitzenwerte von mehreren 1000 mg/Nm^3 auftreten. Die beobachteten Schwankungen sich grösstenteils auf Störeinflüsse im Anlagenbetrieb (z.B. Anfahren des Motors) oder transiente Zustände (z.B. Anfahren des Vergasers) zurückzuführen. Eine objektive Beurteilung des Betriebsverhaltens eines Vergasers erfordert daher zwingend eine genaue und detaillierte Kenntnis sowie Dokumentation des Anlagenbetriebes.

Während des rund dreimonatigen Feldeinsatzes des FID-Teermessgerätes sind allerdings verschiedene Mängel aufgetreten, die einen Dauereinsatz und einen unbemannten Gerätebetrieb nicht zulassen. Die meisten der aufgetretenen Mängel lassen sich durch entsprechende Geräteverbesserungen beheben.

Zudem erschweren die unterschiedlichen Responsefaktoren des FID für Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen die Interpretation der FID-Messergebnisse erheblich, da unterschiedliche Stoffkonzentrationen zu gleichen FID-Signalwerten (oder umgekehrt) führen. Anhand von Vergleichsmessungen z.B. mit einer nasschemischen Methode lässt sich dieser Nachteil teilweise kompensieren. Eine mögliche Lösung dieses Nachteils bestände darin, selektiv wirkende Filtermaterialien in den FID-Teerabscheidern einzusetzen, die eine Trennung und somit eine individuelle Auswertung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen erlauben.

9. Anhang

9.1. Kurzbeschreibung der diskontinuierlichen Teerprobenahme

Die diskontinuierliche Probenahme von teer- und partikelhaltigem Produktgas von Vergasern basiert auf einer nasschemischen Methode mittels in Serie geschalteten Impingern, welche ein geeignetes Lösungsmittel enthalten (Abbildung 9.1). Als Lösungsmittel dient 1-Methoxy 2-propanol.

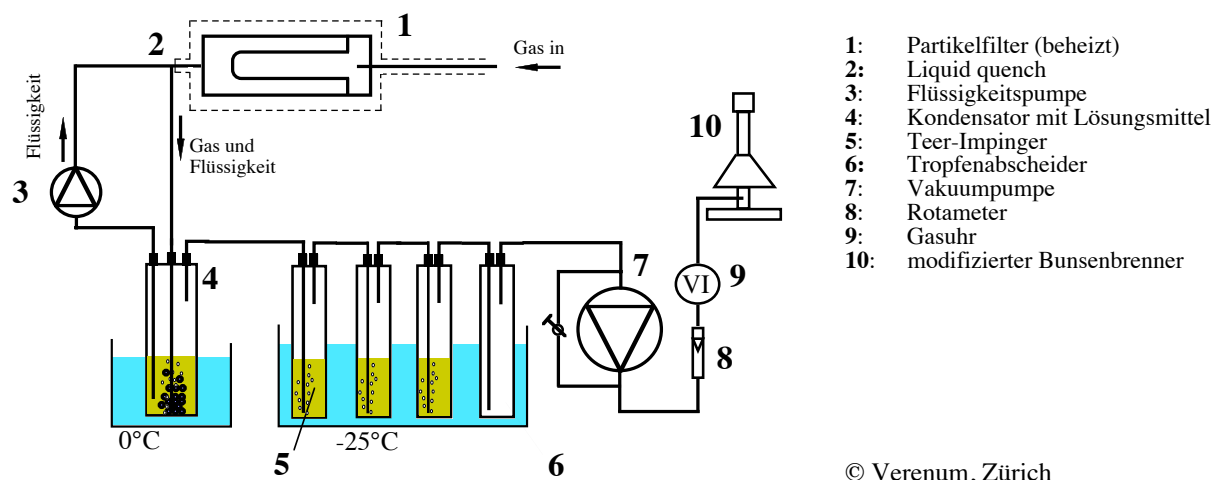


Abbildung 9.1: Apparatur zur Probenahme von teer- und partikelhaltigem Produktgas von Vergasern

Partikel werden im heissen Zustand aus dem Produktgas mittels eines Hochtemperaturfilters abgetrennt. Für das rohe Produktgas wird das Filter auf einer Temperatur von 250°C gehalten, für das Produktgas nach dem Wäscher beträgt die Filtertemperatur 150°C. Die allfällig auf dem Filtermaterial abgeschiedenen hochsiedenden Teerverbindungen werden hier nicht untersucht. Für die parallelen FID-Teermessung strömt das Probengas durch Partikelfilter analoger Bauart und bei identischen Betriebsbedingungen.

Nach der Partikelfiltration gelangt das heisse Gas in eine Quenchvorrichtung. Die schwerflüchtigen Teerverbindungen und der Wasserdampf kondensieren in diesem Teil und gelangen in eine Sammelflasche. Das Gas strömt anschliessend in drei mit Lösungsmittel gefüllte Impinger, die auf einer Temperatur von -25°C gehalten sind. Eine Pumpe fördert das gereinigte Gas über eine Gasuhr zum Brenner.

Eine diskontinuierliche Probenahme dauert z.B. 1-2 Stunden und erfasst ein Gasvolumen von rund 500 bis 700 NI Gas.

9.2. Chemische Teeranalyse

In der folgenden Tabelle sind die analysierten Gehalte an organischen Verbindungen aus den diskontinuierlichen Teerprobenahmen zusammengestellt. Die Probenahme erfolgte nach einem Impingerverfahren mit Methoxypropanol als Lösungsmittel. Die Lösungen wurden vom Institut Bachema, CH-8952 Schlieren analysiert. Eine detaillierte Beschreibung des Probenahmeverfahrens und der Ergebnisse ist in [Hasler et al. 2000] zu finden.

Tabelle 9.1: Konzentrationen an organischen Verbindungen in den Produktgasen des Festbettvergaser von Châtel-St.Denis

Bemerkungen: Angaben bei Normbedingungen (0°C, 1013 mbar, trocken); n.b. = nicht bestimmt

Probebezeichnung	Chatel no.2 nach Wärme- tauscher	Chatel no.3 nach Wärme- tauscher	Chatel no.4 nach Wärme- tauscher	Chatel no.5 nach Tropfen- abscheider	Chatel no.6 nach Tropfen- abscheider	Chatel no.7 nach Tropfen- abscheider
Datum der Probenahme	2.2.2000	2.2.2000	3.2.2000	7.3.2000	7.3.2000	7.3.2000
Startzeit der P&T Probenahme [hh:mm]	12:25	16:13	11:21	15:01	16:49	18:22
Schlusszeit der P&T Probenahme [hh:mm]	14:17	18:10	13:23	15:47	17:45	19:16
Beprobte Gasmenge [Nm ³]	0.691	0.723	0.772	0.547	0.602	0.569
Probegas Volumenstrom [Nm ³ /h]	0.370	0.372	0.380	0.713	0.639	0.632
Gastemperatur [°C]	n.b.	166	230	22	24	22
Masse der Lösung [g]	728.3	677.8	682	348.4	355.5	368.0
Masse Wasser in Lösung [g]	179.5	194.1	144.6	11	15	12
Berechnete Lösungsdichte [kg/l]	0.940	0.943	0.937	0.923	0.923	0.923
Benzol [mg/Nm ³]	1749	1699	1800	n.b.	n.b.	n.b.
Toluol [mg/Nm ³]	715	661	505	n.b.	n.b.	n.b.
Ethylbenzol [mg/Nm ³]	62	50	9	n.b.	n.b.	n.b.
m- / p- / o-Xylol [mg/Nm ³]	178	160	98	n.b.	n.b.	n.b.
Naphthalin [mg/Nm ³]	253	274	261	634	740	578
Acenaphthylen [mg/Nm ³]	55	55	62	76	122	78
Acenaphthen [mg/Nm ³]	8.2	8.2	5.3	2.4	3.7	2.3
Fluoren [mg/Nm ³]	11.2	11.9	17.0	4.0	7.2	3.4
Phenanthren [mg/Nm ³]	22.4	21.9	31.1	10.7	20.0	10.2
Anthracen [mg/Nm ³]	12.3	9.9	17.9	4.3	12.1	3.2
Fluoranthren [mg/Nm ³]	7.3	6.9	8.6	4.8	8.1	5.3
Pyren [mg/Nm ³]	7.6	6.9	7.5	4.2	6.3	4.8
Chrysen [mg/Nm ³]	3.4	3.4	4.1	1.3	1.6	1.8
Benzo(a)anthracen [mg/Nm ³]	4.0	4.0	4.2	1.3	1.6	1.9
Benzo(b)fluoranthren [mg/Nm ³]	1.5	1.3	1.2	0.2	0.3	0.2
Benzo(k)fluoranthren [mg/Nm ³]	1.3	1.3	1.1	0.4	0.6	0.5
Benzo(a)pyren [mg/Nm ³]	1.1	0.1	0.1	0.7	0.7	0.7
Indeno(1,2,3-cd)pyren [mg/Nm ³]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Dibenzo(a,h)anthracen [mg/Nm ³]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Benzo(g,h,i)perylene [mg/Nm ³]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
2-Chlorphenol [mg/Nm ³]	< 1.1	< 1.0	< 0.9	< 0.7	< 0.6	< 0.7
2,4-Dichlorphenol [mg/Nm ³]	< 1.1	< 1.0	< 0.9	< 0.7	< 0.6	< 0.7
o-Kresol [mg/Nm ³]	62	64	8.5	3.4	3.4	3.3
m+p-Kresol [mg/Nm ³]	161	186	29	6.7	7.6	7.7
Pentachlorphenol [mg/Nm ³]	< 1.1	< 1.0	< 0.9	< 0.7	< 0.6	< 0.7
Phenol [mg/Nm ³]	791	804	248	25.4	27.8	26.5
2,4-Dimethylphenol [mg/Nm ³]	122	104	< 0.9	< 0.7	< 0.6	< 0.7

9.3. Gravimetrische Teeranalyse

Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse der gravimetrischen Teeranalyse aus den diskontinuierlichen Teerprobenahmen zusammen. Die Lösungen wurden von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt EMPA, CH-8600 Dübendorf analysiert. Eine detaillierte Beschreibung des Probenahmeverfahrens ist in [Hasler et al. 2000] zu finden.

Tabelle 9.2: Gravimetrische Teergehalte Verbindungen in den Produktgasen des Festbettvergaser von Châtel-St.Denis Denis

Bemerkungen: Bestimmung der gravimetrischen Teergehalte durch Eindampfen der feststoff-freien Probelösung des Lösungsmittel bei 65°C und 100 mbar, ggf. anschliessende Trocknung im Trockenschrank bei 105°C; Angaben bei Normbedingungen (0°C, 1013 mbar, trocken); n.b. = nicht bestimmt.

Probebezeichnung	Chatel no.2 nach Wärme- tauscher	Chatel no.3 nach Wärme- tauscher	Chatel no.4 nach Wärme- tauscher	Chatel no.5 nach Tropfen- abscheider	Chatel no.6 nach Tropfen- abscheider	Chatel no.7 nach Tropfen- abscheider
Datum der Probenahme	2.2.2000	2.2.2000	3.2.2000	7.3.2000	7.3.2000	7.3.2000
Startzeit der P&T Probenahme [hh:mm]	12:25:00	16:13:30	11:21:00	15:01:00	16:49:00	18:22:30
Schlusszeit der P&T Probenahme [hh:mm]	14:17:00	18:10:05	13:23:00	15:47:00	17:45:30	19:16:30
Beprobte Gasmenge [Nm ³]	0.691	0.723	0.772	0.547	0.602	0.569
Probengas Volumenstrom [Nm ³ /h]	0.370	0.372	0.380	0.713	0.639	0.632
Gastemperatur [°C]	n.b.	166	230	22	24	22
Masse der Lösung [g]	728.3	677.8	682.0	348.4	355.5	368.0
Gravimetrischer Teer nach Rotavap. [mg/Nm ³]	3194	3509	1103	n.b.	n.b.	n.b.
+ 30 min bei 105°C [mg/Nm ³]	3054	2799	920	n.b.	n.b.	n.b.
+ 60 min bei 105°C [mg/Nm ³]	2892	2664	832	307	607	308

9.4. Verlauf der FID Teergehalte während den diskontinuierlichen Teerprobenahmen

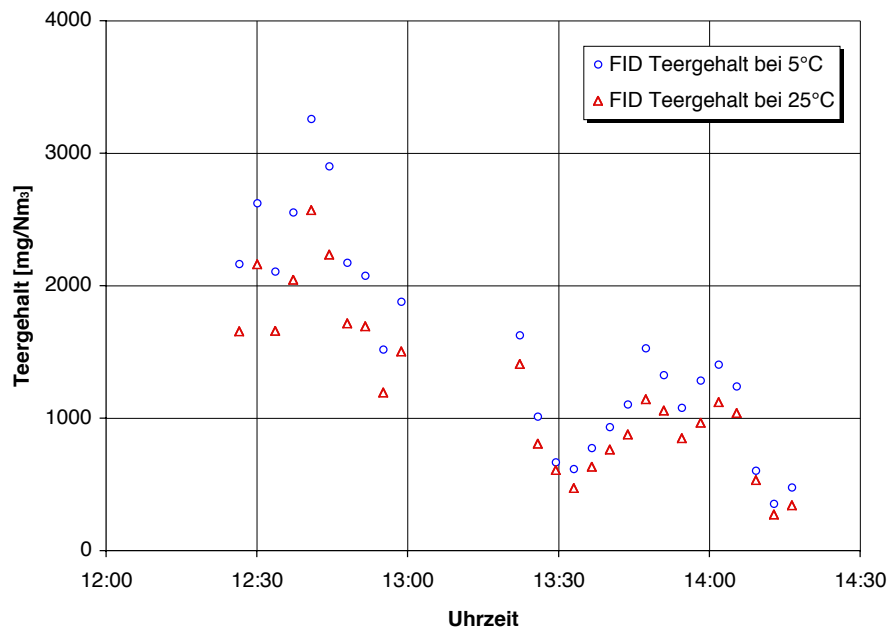


Abbildung 9.2: Teergehalte im Rohgas gemäss FID-Messgerät während der parallelen diskontinuierlichen Probenahme no.2 vom 2.2.2000

Bemerkung: Die Signalintegration zur Ermittlung der Teergehalte gemäss FID-Messgerät erfolgt nach Abzug des Signal-Offsets (siehe Kapitel 6.1.1); Der FID-Gerätebetrieb erfolgt bei deaktivierter Backflush-Funktion (siehe Kapitel 6.1.2).

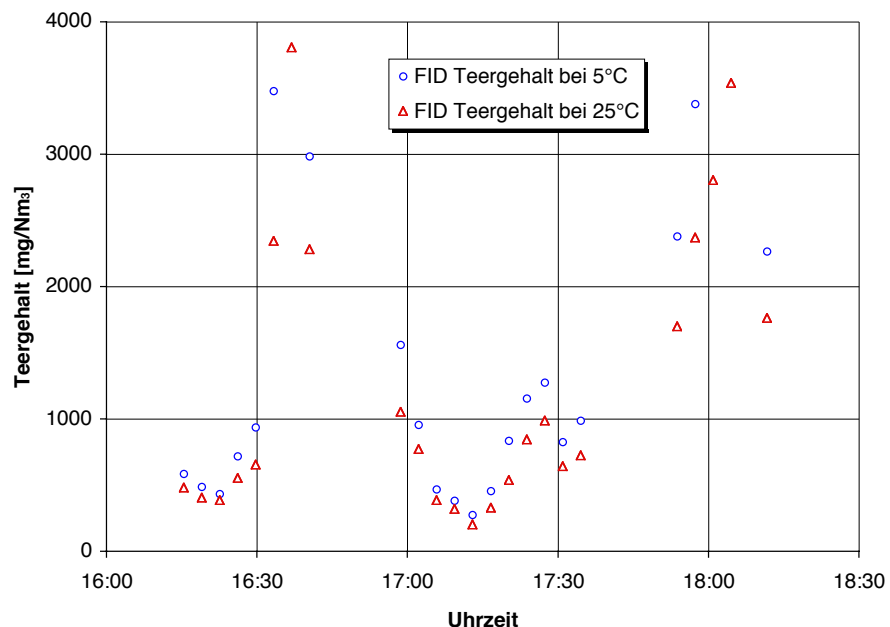


Abbildung 9.3: Teergehalte im Rohgas gemäss FID-Messgerät während der parallelen diskontinuierlichen Probenahme no.3 vom 2.2.2000

Bemerkung: siehe Abbildung 9.2

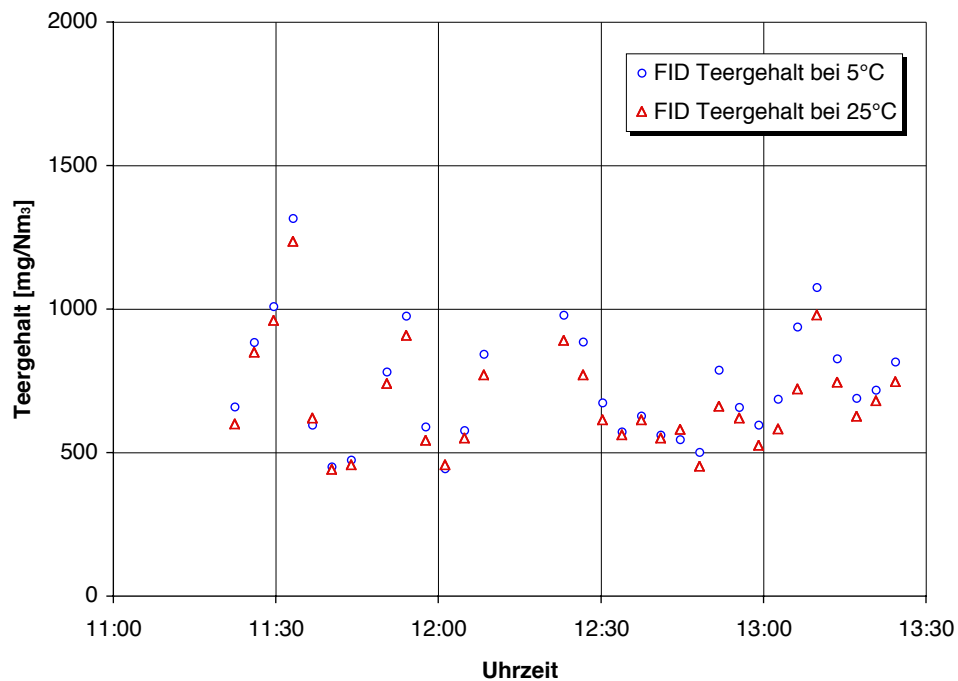


Abbildung 9.4: Teergehalte im Rohgas gemäss FID-Messgerät während der parallelen diskontinuierlichen Probenahme no.4 vom 3.2.2000
 Bemerkung: siehe Abbildung 9.2

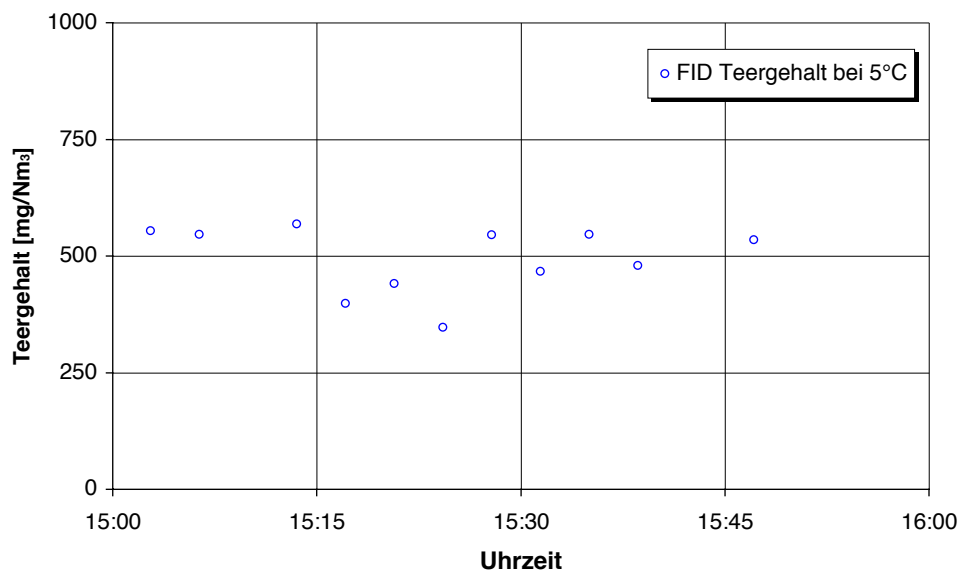


Abbildung 9.5: Teergehalte im Kaltgas gemäss FID-Messgerät während der parallelen diskontinuierlichen Probenahme no.5 vom 7.3.2000
 Bemerkung: siehe Abbildung 9.2; Die Messwerte vom Teerfilter 2 (Quarzwatte bei 25°C) werden nicht berücksichtigt, da die FID-Messung höhere Teergehalte als über das Filter 1 ergab. Vermutlich befanden sich noch kleine Restmengen Aktivkohle im Filter 2.

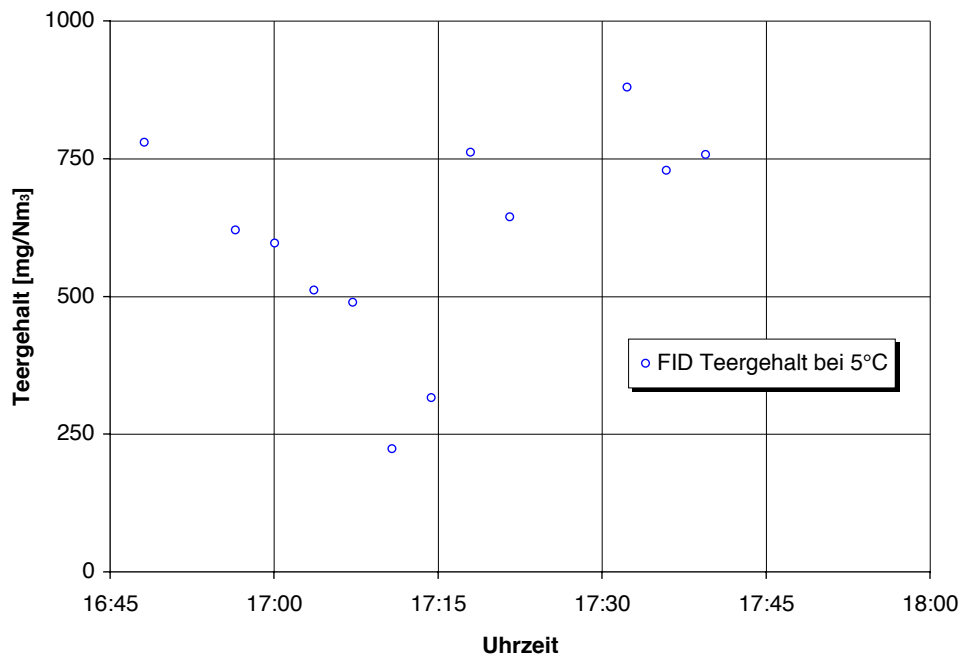


Abbildung 9.6: Teergehalte im Kaltgas gemäss FID-Messgerät während der parallelen diskontinuierlichen Probenahme no.6 vom 7.3.2000
Bemerkung: siehe Abbildung 9.5.

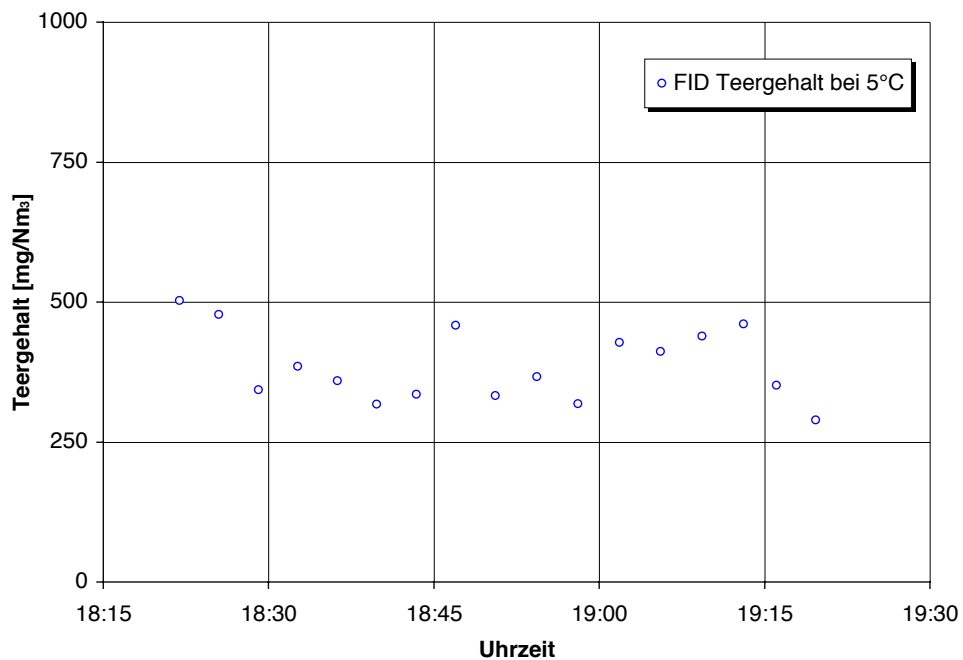


Abbildung 9.7: Teergehalte im Kaltgas gemäss FID-Messgerät während der parallelen diskontinuierlichen Probenahme no.7 vom 7.3.2000
Bemerkung: siehe Abbildung 9.5.

Tabelle 9.3: Umrechnung der organischen Komponentenkonzentrationen auf Kohlenstoffäquivalente und der FID-Teergehalte mittels Responsefaktoren (=RF)

Bemerkungen: Die RF-Korrekturen erfolgen unter der Annahme, dass das Gas jeweils nur die entsprechenden Stoffklassen enthält; Verwendete Responsefaktoren: 1.0 für BTEX, 1.0 für PAK, 0.7 für phenolische Verbindungen

Probebezeichnung		Chatel no.2 nach Wärme- tauscher	Chatel no.3 nach Wärme- tauscher	Chatel no.4 nach Wärme- tauscher	Chatel no.5 nach Tropfen- abscheider	Chatel no.6 nach Tropfen- abscheider	Chatel no.7 nach Tropfen- abscheider
BTEX	[mg/Nm ³]	2704	2570	2413	n.b.	n.b.	n.b.
PAK (US EPA)	[mg/Nm ³]	389	405	422	744	925	691
wovon Naphthalin	[mg/Nm ³]	253	274	261	634	740	578
PAH exkl. Naphthalin	[mg/Nm ³]	136	131	161	111	184	112
Phenole	[mg/Nm ³]	1137	1158	286	36	39	38
Kohlenstoff-Konzentration der analysierten organischen Komponenten im Produktgas							
BTEX	mg C/Nm ³	2485	2362	2217			
PAK (US EPA)	mg C/Nm ³	370	385	401	707	879	656
wovon Naphthalin	mg C/Nm ³	234	253	241	584	683	533
Phenole	mg C/Nm ³	864	880	218	28	30	29
Summe BTEX+PAK+Phenole	mg C/Nm ³	3718	3626	2836			
Summe PAK+Phenole	mg C/Nm ³	1233	1265	618	735	909	685
Summe PAK(exkl. Naphthalin) + Phenole	mg C/Nm ³	1000	1012	378	150	226	152
Mittlerer FID RF (Summe BTEX+PAK+Phenole)		0.930	0.927	0.977			
Mittlerer FID RF (Summe PAK+Phenole)		0.790	0.791	0.894	0.989	0.990	0.987
Mittlerer FID RF (Summe PAK(exkl. Naphthalin) + Phenole)		0.741	0.739	0.827	0.945	0.960	0.943
FID-Messwert (Quarzwatte bei 5°C) gemäss Auswertung	mg C/Nm ³	1512	1893	734	494	694	387
mit RF-Korr. für Summe BTEX+PAK+Phenole	mg C/Nm ³	1625	2041	751			
mit RF-Korr. für Summe PAK+Phenole	mg C/Nm ³	1914	2392	820	500	700	392
mit RF-Korr. für Summe PAK(exkl. Naphthalin) + Phenole	mg C/Nm ³	2041	2561	887	523	722	411

9.5. Vergleich von FID-Teerwerten mit Konzentrationen von analysierten Komponenten

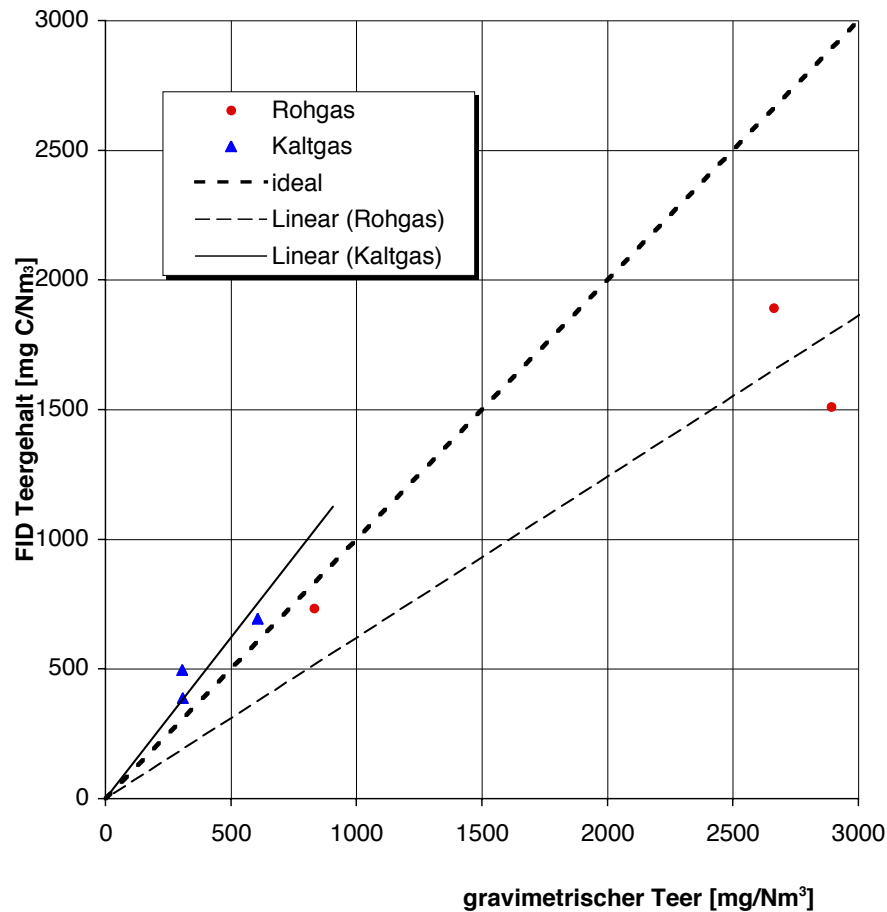


Abbildung 9.8: Vergleich von FID-Teermesswerten mit den gravimetrischen Teergehalten
Bemerkung: Teerabscheidung im FID-Filter auf Quarzwatte bei 5°C.

Regressionswerte bei Linearisierung ($Y = a + b \cdot X$):

Rohgas: $a = -66.066$
 $b = 1.607$

Kaltgas: $a = -20.146$
 $b = 0.827$

wobei Y = gravimetrischer Teergehalt gemäss chemischer Analyse
 X = FID-Teergehalt gemäss Auswertung (siehe Kapitel 6.1)

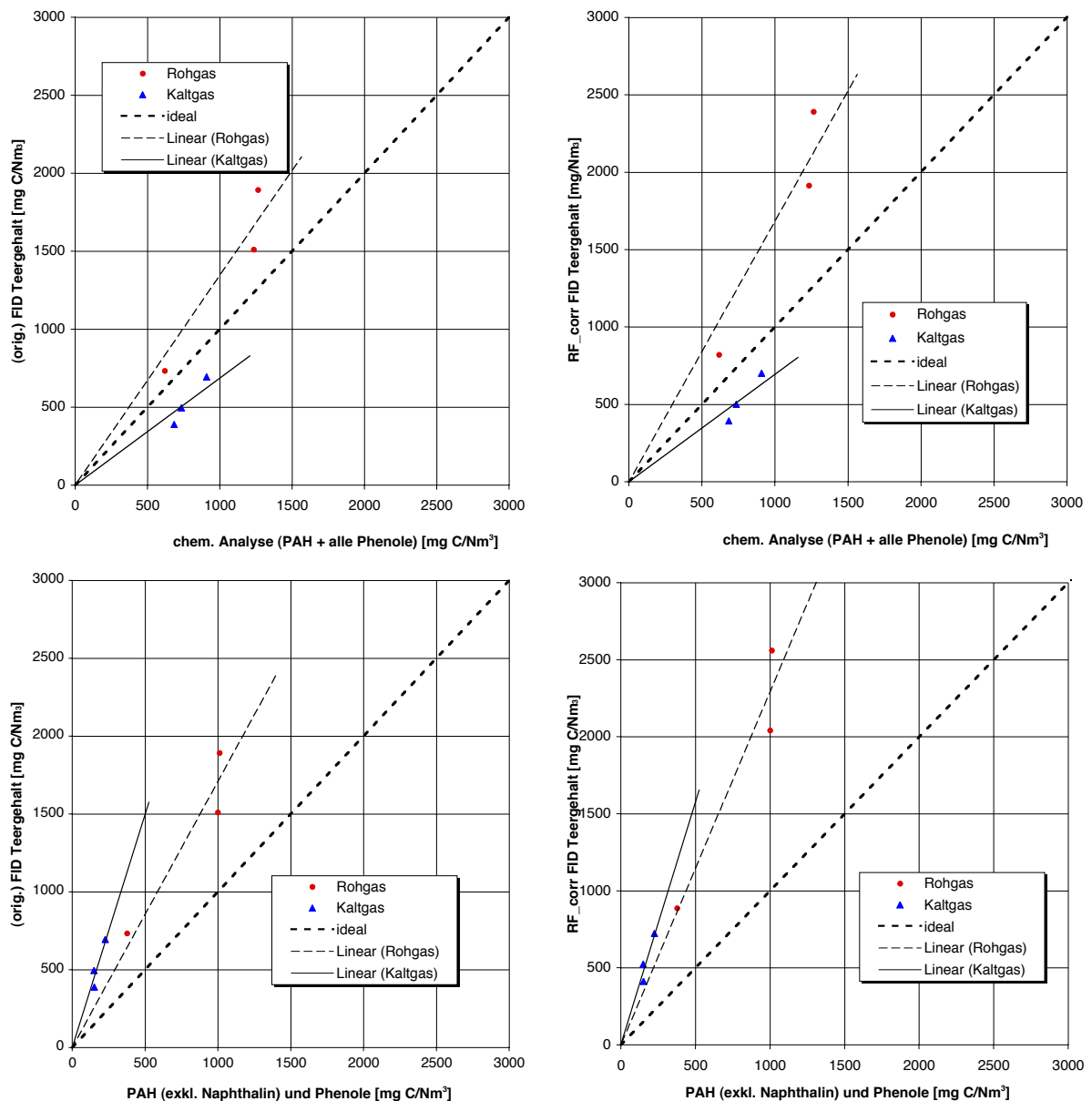


Abbildung 9.9: Vergleich von originalen und RF-korrigierten FID-Teerwerten mit Konzentrationen von analysierten Komponenten

Bemerkungen: Die Diagramme mit originalen FID-Teerwerten (gemäss Auswertung; mit Offset-Kompensation) befinden sich in der linken Spalte; für die korrigierten FID-Teergehalte werden die RF-Faktoren der entsprechenden chem. analysierten Komponenten eingesetzt. (siehe Tabelle 9.3)

9.6. Weitere Ergebnisse von FID-Messreihen

9.6.1. Einfluss der Backflush-Funktion

Tabelle 9.4: Versuchsergebnisse zum Einfluss der Backflush-Funktion (FID-Filterrückspülung mit N₂)

Messstelle	Rückspülung		T1/T2	T1-T2	1-T2/T1
Rohgas	ein	Mittelwert	0.931	108	0.069
		95% Konfidenzintervall	0.038	63	0.038
		in % des Mittelwerts	4.1	58.4	54.8
	aus	Mittelwert	0.890	75	0.110
		95% Konfidenzintervall	0.029	26	0.029
		in % des Mittelwerts	3.2	34.9	26.3
Kaltgas	ein	Mittelwert	0.735	165	0.265
		95% Konfidenzintervall	0.065	45	0.065
		in % des Mittelwerts	8.9	27.5	24.6
	aus	Mittelwert	0.745	164	0.255
		95% Konfidenzintervall	0.046	28	0.046
		in % des Mittelwerts	6.1	17.1	18.0

9.6.2. Verhalten der Teergehalte im Kaltgas (Normalbetrieb)

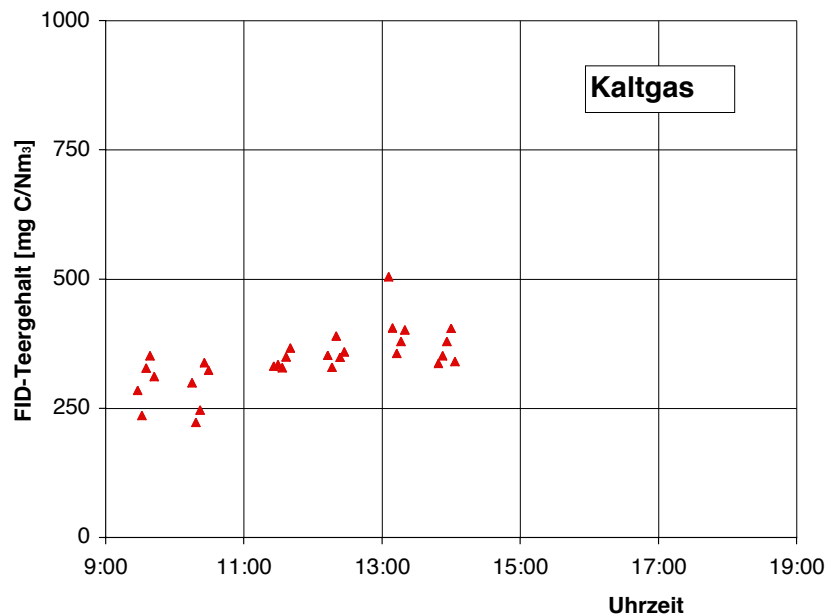


Abbildung 9.10: Verlauf der FID-Teergehalte (Messung vom 24.2.2000; FID-Filter: Quarzwatte bei 5°C)
Bemerkungen siehe Abbildung 6.14

9.6.3. Teerabscheidegrade im Wäscher in Bezug auf FID-Teermesswerte

Eine analoge Abbildung basierend auf den FID-Teermesswerten, die auf einen korrespondierenden gravimetrischen Teergehalt umgerechnet sind, wird in Kapitel 6.5.3 behandelt.

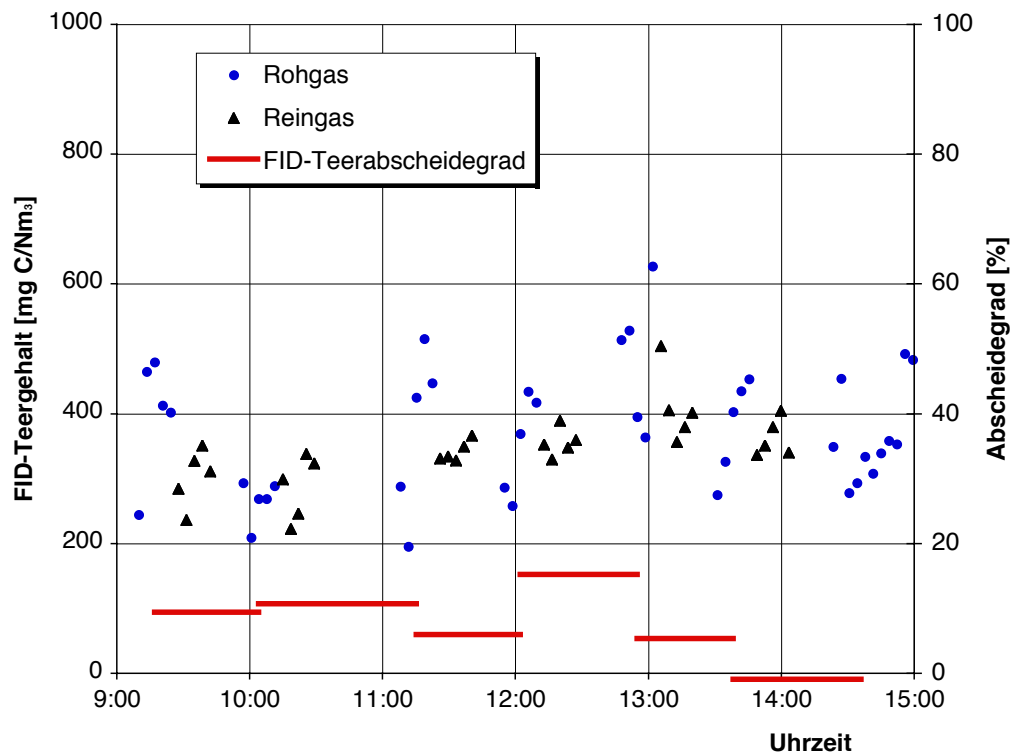


Abbildung 9.11: FID-Teermesswerte im Roh- und Reingas sowie FID-Teerabscheidegrade im Wäscher (Messung vom 24.2.2000)

Bemerkungen: Rohgas = Produktgas nach Wärmetauscher und vor Quench/Tropfenabscheider; Reingas = Produktgas nach Tropfenabscheider und vor Sandbettfilter; originale FID-Teermesswerte nach Auswertung gemäss Kapitel 6.1.

10. Literatur

- Dietz, W.A.: Response factors for gas chromatographic analysis, *J. of Gas Chromatogr.* 5, no.2 (1967), 68-71
- Giordano, P.: *Xylowatt – l'installation de couplage chaleur-force au bois. Gazéificateur IISc-Dasag couplé à un moteur à gaz*, Bundesamt für Energie, Mai 2000
- Hasler, Ph.; Morf, Ph.; Buehler, R.; Nussbaumer, Th.: *Gas cleaning and waste water treatment for small scale biomass gasifiers*, Bundesamt für Energie, Bundesamt für Bildung und Wissenschaft, September 1998
- Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.: *Testing of a sampling train with a liquid quench system for tar and particles from biomass gasifiers*, Bundesamt für Energie, Juli 2000
- Kast, W.: *Adsorption aus der Gasphase – Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1988
- Moersch, O.: *Entwicklung einer On-line-Messmethode zur Bestimmung des Teergehalts im Produktgas der Biomassevergasung*, Dissertation Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD), 2000 (im Druck)
- Moersch, O.; Spliethoff, H.; Hein, K.R.G.: Quasi continuous tar quantification with a new on-line analyzing method, *Biomass for Energy and Industry. 10th European Conference and Technology Exhibition, June 8 - 11 1998. Würzburg (Germany)*, 1638-41
- IVD: *Betriebsanleitung TA 120-3 Tar Analyzer – Quasikontinuierliche On-line-Messung des Teergehalts in Gasen aus der Biomassevergasung*, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD), 1999
- Schäfer, M.: *Sorptionsverhalten halogenierter Kohlenwasserstoffe and Aktivkohlen*, Dissertation Universität Essen (Deutschland), Fachbereich Chemie, 1989