



# D I S S E R T A T I O N

## **Optimierung eines Produktgaswäschers bei der Biomassedampfvergasung im Zweibettwirbelschichtverfahren**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von  
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer  
und der Betreuung von Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Reinhard Rauch

E 166 – Institut für Verfahrenstechnik,  
Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

**Dipl.-Ing. Robert Bardolf, BSc.**  
Matrikelnummer 0525005  
Wolfgang-Schmälzl-Gasse 16/15  
1020 Wien

Wien, 7. November 2017

Robert Bardolf



# Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Professor Reinhard Rauch und Professor Hermann Hofbauer bedanken. Sie haben mir ermöglicht, eine Dissertation am Institut für Verfahrenstechnik an der TU Wien durchzuführen, und haben meine Arbeit fachlich betreut. Ich danke beiden für das in mich gesetzte Vertrauen und die außergewöhnlich große Freiheit, die ich während meines Doktoratsstudiums hatte. Professor Simone Knaus danke ich für das Ermöglichen der Oxidationsgradbestimmungen und für die dazugehörige fachliche Betreuung. Ebenso danke ich Tom Laminger für die Mastersizer- und Mikroskopanalysen.

Ein großes „Danke“ gebührt meinen *Bioenergy2020+*-KollegInnen, mit denen ich viel Zeit bei Versuchen in Oberwart und Güssing und im Büro in Wien verbracht habe. Michael Kraussler und Matthias Binder gilt mein besonderer Dank für ihre fachliche und praktische Unterstützung in Oberwart und Güssing. Es hat mir viel Freude gemacht, mit euch zusammenzuarbeiten!

Auch den zukünftigen VerfahrenstechnikerInnen, also dem Diplomanden, den BachelorandInnen und den Praktikanten Dominik, Catherine, Christian, Martin und Felix danke ich für ihre geduldige Arbeit an Teilaufgaben des Projekts *InnoGasClean*. Den *InnoGasClean*-Projektpartnern danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Freunden Amon, Daniel, Jakob, René und Tom danke ich für die ausgleichenden Freizeitaktivitäten draußen wie drinnen.

Ich danke meinen Eltern dafür, dass sie mir meine Ausbildung ermöglicht haben und mich, gemeinsam mit meinem Bruder Martin, immer unterstützen. Für das Korrekturlesen danke ich meinem Vater besonders.

Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin Friederike für die moralische Unterstützung und ihre liebevolle, aufmunternde Art.

Danke!

Von drückenden Pflichten kann uns nur die gewissenhafteste  
Ausübung befreien.     *Goethe, Wilhelm Meisters Wanderjahre*



# Kurzfassung

Bei der Zweibettwirbelschichtvergasung (DFB) von Biomasse mit Dampf wird Wärme, Strom und wasserstoffreiches Produktgas erzeugt. Als unerwünschtes Nebenprodukt fällt Teer an, der die Anlage schädigen kann. Er muss entfernt werden. Im Biomasseheizkraftwerk Oberwart wird dazu Biodiesel (RME) in einem Wäscher eingesetzt. Das anfallende RME-Wasser-Gemisch muss sich klar trennen, um die wässrige Phase, das Kondensat, zur Fluidisierung verdampfen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Biodiesel-in-Wasser Emulsion charakterisiert. Darüber hinaus wird der Einfluss von Stör- und Hilfsstoffen, Alter und Sorte des Biodiesels diskutiert. Trennverfahren für Emulsionen werden verglichen. Mit Hilfe eines einfachen Modells, das aus Versuchen an realem Produktgas erstellt wurde, wird ein optimierter Betrieb des Wäschers in Oberwart vorgeschlagen.

In Trennversuchen zeigte sich, dass  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  Ammoniumcarbonat in der wässrigen Phase die Emulsionsbildung fördert, während  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  Phenol oder  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  Antioxidationsmittel (BHT) nicht stören. 200 ppm des Tensids SPAN 65 in RME verhinderten jedoch das Emulgieren in Ammoniumcarbonatlösung. Als Waschflüssigkeiten wurden Shellsol D100, Heizöl EL, und verschiedene Biodiesel aus Rapsöl, Palmöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl und Altspeiseöl untersucht. Kommerziell erhältliche Biodiesel aus Rapsöl oder Palmöl trennten sich am schnellsten von der wässrigen Phase.

Die Trennung von Emulsionen mittels Zentrifuge, Füllkörpern, Packungen und Koaleszer wurde untersucht. Ein Koaleszer wäre die am leichtesten umsetzbare Möglichkeit, sofern die Standzeit des Vorfilters ausreichend ist.

Ein einfaches Modell zur Bestimmung des Abscheidegrads wurde mittels mehrtägiger Anreicherungsversuche mit realem Produktgas entwickelt. Es wurde an Teermessungen aus Oberwart für Naphthalin, 1H-Inden und Styrol validiert. Es liefert für Naphthalin und 1H-Inden, sowie mit einem größeren Fehler für Styrol, gute Übereinstimmungen.

Schließlich wird eine optimierte Zudosierung von frischem RME vorgeschlagen. Dadurch ließen sich rund 35 % der RME-Kosten pro Jahr einsparen. Würde zusätzlich Tensid zum Verhindern von Emulsionen eingesetzt, könnte immer noch ein Drittel der RME-Kosten pro Jahr eingespart werden.



# Abstract

Dual fluidised bed steam gasification of biomass is used to generate heat, electricity and a product gas that is rich in hydrogen. Tar is an undesired by-product of gasification as it may damage the facility. In order to remove tar, the combined heat and power plant of Oberwart uses a biodiesel (RME) scrubber. The mixture of RME and condensate obtained in the scrubber must separate quickly and clearly in order to reuse the condensate for the generation of steam.

In this work, a biodiesel-in-water emulsion is characterised. There is a discussion of how impurities and additives as well as various kinds of biodiesel feedstock and their respective age may influence separation performance of the emulsion. Separation processes for emulsions are compared to each other. A simple model derived from experiments with real product gas is the basis of a proposal for an optimised RME consumption of the scrubber at Oberwart.

Separation experiments revealed that an aqueous solution of  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  ammonium carbonate enhanced the emulsification of biodiesel, whereas  $0.1 \text{ g L}^{-1}$  phenol or  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  antioxidant (BHT) did not slow down the separation of biodiesel and aqueous phase. Applying 200 ppm of surfactant SPAN 65 suppressed the emulsification of RME in a solution of  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  ammonium carbonate. The separation behaviour of Shellsol D100, domestic heating oil and various biodiesels (from rapeseed oil, palm oil, sunflower oil, soybean oil and used cooking oil), was compared. RME and PME commercially available showed the best results. Moreover, the suitability of centrifuges, packings or coalescers for separating biodiesel-in-water emulsions was evaluated. If the lifetime of its prefilter is sufficient, a coalescer may be the easiest option.

A simple model describing the efficiency of tar removal was the result of long-term accumulation experiments with real product gas. It was validated against tar measurements from Oberwart, showing a high degree of agreement for naphthalene, 1*H*-indene and, to a lesser degree, for styrene. An optimum scheme of dosing fresh RME to the scrubber at Oberwart (as proposed) might lead to a cut of RME cost by 35 %. Even if a surfactant were used in addition, savings would still amount to a third of RME cost.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>1</b>
1.1. Energiehaushalt Österreichs . . . . .	3
1.2. Biomasse als erneuerbarer Energieträger . . . . .	4
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>7</b>
<b>3. Stand der Technik</b>	<b>9</b>
3.1. Biomassevergasung . . . . .	9
3.1.1. Festbettvergasung . . . . .	10
3.1.2. Wirbelschichtvergasung . . . . .	11
3.1.3. Flugstromvergasung . . . . .	12
3.1.4. Produktgaszusammensetzung . . . . .	12
3.2. Produktgasreinigung . . . . .	14
3.2.1. Physikalische Verfahren . . . . .	15
3.2.2. Chemische Verfahren . . . . .	18
3.3. Biodiesel . . . . .	19
3.3.1. Herstellungsverfahren . . . . .	20
3.4. Behandlung von Öl-in-Wasser Emulsionen . . . . .	22
3.4.1. Zentrifugen . . . . .	22
3.4.2. Koaleszer . . . . .	22
3.5. Biomasseheizkraftwerk Oberwart . . . . .	23
3.5.1. Produktgaswäscher . . . . .	26
<b>4. Theoretischer Hintergrund</b>	<b>29</b>
4.1. Vergasung . . . . .	29
4.1.1. Teer . . . . .	32
4.1.2. Analytik . . . . .	34
4.1.3. Teerabscheidung im Produktgaswäscher . . . . .	36
4.2. Biodiesel . . . . .	37
4.2.1. Eigenschaften . . . . .	38
4.2.2. Alterung und Zersetzung . . . . .	39
4.2.3. Wahl als Waschmittel bei der Biomassevergasung . . . . .	44
4.2.4. Emulsionen . . . . .	45
4.2.5. Tenside . . . . .	47
<b>5. Charakterisierung von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen</b>	<b>51</b>
5.1. Biodieselgehalt-Bestimmung als Trockenrückstand . . . . .	51

5.2. Mikroskop-Analysen . . . . .	52
5.3. Mastersizer-Analysen . . . . .	54
5.4. Diskussion . . . . .	54
<b>6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung</b>	<b>57</b>
6.1. Versuchsdurchführung und Auswertung . . . . .	57
6.2. Waschflüssigkeit und Störstoffzusatz . . . . .	60
6.3. Alterung und Antioxidationsmittelzusatz . . . . .	68
6.4. Zusatz von grenzflächenaktiven Stoffen . . . . .	70
6.5. Diskussion . . . . .	71
6.5.1. Waschflüssigkeit und Störstoffzusatz . . . . .	71
6.5.2. Alterung und Antioxidationsmittelzusatz . . . . .	73
6.5.3. Zusatz von grenzflächenaktiven Stoffen . . . . .	75
<b>7. Bestimmung von Biodiesel-Oxidationsparametern</b>	<b>77</b>
7.1. Problemstellung . . . . .	77
7.2. Analysemethoden . . . . .	77
7.2.1. Aussehen und Geruch . . . . .	77
7.2.2. pH-Wert . . . . .	78
7.2.3. Peroxidzahl . . . . .	78
7.2.4. Anisidinzahl . . . . .	78
7.3. Durchführung . . . . .	78
7.3.1. Aussehen und Geruch . . . . .	79
7.3.2. Bestimmung des pH-Werts . . . . .	79
7.3.3. Bestimmung der Peroxidzahl . . . . .	79
7.3.4. Bestimmung der Anisidinzahl . . . . .	80
7.4. Ergebnisse . . . . .	81
7.4.1. Aussehen und Geruch . . . . .	81
7.4.2. pH-Wert . . . . .	82
7.4.3. Peroxidzahl . . . . .	82
7.4.4. Anisidinzahl . . . . .	83
7.5. Diskussion . . . . .	83
<b>8. Trennen von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen</b>	<b>85</b>
8.1. Zentrifugieren . . . . .	85
8.1.1. Versuchsdurchführung . . . . .	85
8.1.2. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	86
8.2. Trennen mittels Füllkörpern und Packungen . . . . .	88
8.2.1. Apparatur . . . . .	88
8.2.2. Versuchsdurchführung . . . . .	89
8.2.3. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	90
8.3. Trennen mittels Koaleszer . . . . .	92
8.4. Vergleichende Diskussion der Trennmethode . . . . .	93
<b>9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher</b>	<b>95</b>
9.1. Apparatur . . . . .	95

9.2. Auslegung . . . . .	95
9.3. Versuchsdurchführung . . . . .	101
9.3.1. Probenahme und Analysemethode . . . . .	103
9.4. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	104
9.4.1. Abscheidegrade . . . . .	105
9.4.2. Temperaturabhängiges Modell der Abscheidegrade . . . . .	113
9.4.3. Emulsion im Wäscherbecken . . . . .	117
9.4.4. Naphthalinbilanz . . . . .	121
9.4.5. Abschätzen der Teerkonzentration im Produktgas einer Fischer-Tropsch Versuchsanlage . . . . .	124
9.4.6. Validierung des Abscheidegrad-Modells am Wäscher des BMHKW Oberwart . . . . .	127
9.4.7. Optimierung des RME-Verbrauchs im BMHKW Oberwart . . . . .	129
<b>10. Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
10.1. Ausblick . . . . .	135
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>165</b>
A.1. Daten der Entmischversuche . . . . .	165
A.2. Daten der Trennversuche . . . . .	183
A.3. Daten der Anreicherungsversuche . . . . .	183
A.4. Daten Biodieselgehaltbestimmung . . . . .	193



# 1. Einführung

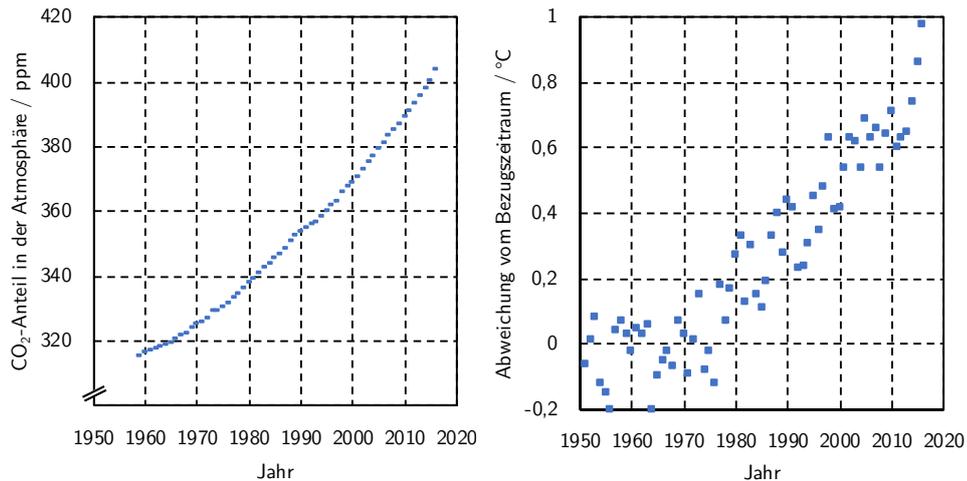
Anfang des 21. Jahrhunderts steht die Menschheit vor einer grundlegenden Herausforderung: Die Weltbevölkerung wächst, und damit ihr Energiebedarf. Im Jahr 2015 betrug die Weltbevölkerung rund 7,35 Milliarden Einwohner, mit steigender Tendenz [1]. Ein großer Anteil des weltweiten Energiebedarfs wird durch Verbrennen der fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas gedeckt, wodurch Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) und andere Gase in die Atmosphäre freigesetzt werden. Nicht alles freigesetzte  $\text{CO}_2$  wird von grünen Pflanzen wieder gebunden. Es reichert sich mit den anderen emittierten Treibhausgasen Methan ( $\text{CH}_4$ ), Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) und Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) in der Atmosphäre an. Sie absorbieren die von der Erdoberfläche infolge der Sonneneinstrahlung emittierte Infrarotstrahlung und verändern so den Energiehaushalt der Erde. Das Klima erwärmt sich durch diesen Treibhauseffekt.

Der Treibhauseffekt ist zwar zum Großteil natürlich und sogar notwendig für das Leben auf der Erde, weil ohne ihn die Jahresmitteltemperatur weit unter  $0^\circ\text{C}$  läge. Allerdings ist der vom Menschen verursachte Beitrag problematisch, weil er in ein komplexes globales System eingreift, ohne dass die Folgen der Klimaerwärmung wie der Anstieg des Meeresspiegels beherrscht werden könnten.

Abbildung 1.1 zeigt den Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration [2] und den unter anderem daraus resultierenden Anstieg der globalen Jahresmitteltemperatur der Land- und Wasseroberfläche in den vergangenen 70 Jahren [3, 4].

In internationalen Übereinkommen wie dem Kyoto-Protokoll und dem Vertrag von Paris wird versucht, den anthropogenen Beitrag zum Klimawandel einzudämmen, indem die Unterzeichnerstaaten sich verpflichten, ihre Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Auch Österreich hat diese Verträge mitunterzeichnet. So sah das Kyoto-Protokoll vor, bis 2012 um 13 % weniger Treibhausgase als 1990 zu emittieren. Dieses Ziel wurde in Österreich nicht erreicht: 2014 wurden, bei fallender Tendenz, 76,28 Mt  $\text{CO}_2$ -Äquivalent ausgestoßen. Das entspricht erst einer Reduktion von 3,52 % gegenüber 1990 [5]. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, den Ausstoß von  $\text{CO}_2$  aus fossilen Quellen zu reduzieren: Einerseits kann man den Energieverbrauch reduzieren, andererseits fossile Energieträger durch erneuerbare Energien ersetzen.

## 1. Einführung



(a) Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre seit 1958 [2]

(b) Abweichung der globalen Jahresmitteltemperatur vom Mittelwert 1951–1980 [3, 4]

Abbildung 1.1.: Gegenüberstellung der CO<sub>2</sub>-Konzentration am Mauna Loa in Hawaii (a) mit der globalen Jahresmitteltemperatur der Land- und Wasseroberflächen (b).

Unter *erneuerbarer Energie* versteht man jene Primärenergie, die aus „unerschöpflichen“ Energiequellen gespeist wird. Das sind vor allem Sonnenstrahlen, aber auch Planetengravitation und Geothermie [6]. Sie lassen sich z.B. nutzen als:

- Geothermie,
- Kraft der Gezeiten,
- Wasserkraft,
- Windkraft,
- Photovoltaik,
- Solarthermie und
- Biomasse.

Biomasse nimmt unter den erneuerbaren Energien eine besondere Stellung ein: Sie ist die einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle, und daher für die stoffliche Nutzung interessant. Außerdem lässt sich Biomasse lagern, weshalb sie für die energetische Nutzung, besonders im Winter, wenn andere erneuerbare Energien nicht ausreichend zur Verfügung stehen, wichtig ist.

## 1.1. Energiehaushalt Österreichs

Die inländische Primärenergieerzeugung stieg in den letzten zehn Jahren um 23 % auf 512 PJ im Jahr 2014. Das ist vor allem einem Zuwachs an „sonstigen erneuerbaren Energien“ zu verdanken, also neben Energie aus Photovoltaik und Solarthermie auch Energie aus Biomasse, die 49,1 % der Primärenergieerzeugung ausmachten. Im Gegensatz dazu standen Energieimporte von saldiert 910,6 PJ, wovon fast 90 % auf Erdöl, Erdgas und Kohle entfielen. Bei einem in den letzten Jahren leicht rückläufigen Bruttoinlandsverbrauch (BIV) von 1380,8 PJ (Abbildung 1.2a) entspricht das einer überdurchschnittlich hohen Importabhängigkeit (Nettoimporttangente) von insgesamt 65,9 %. Sie liegt über dem EU-Durchschnitt von 53 %. Das hat, zusätzlich zu den auf Seite 1 erwähnten Treibhausgas-Emissionen, Auswirkungen auf die österreichische Wirtschaft: Energieimporte belasteten 2014 die Handelsbilanz mit knapp 10 Mrd. €, das entspricht 3 % des BIP. Nur bei den erneuerbaren Energien war die Importabhängigkeit mit 5 % sehr gering [7].

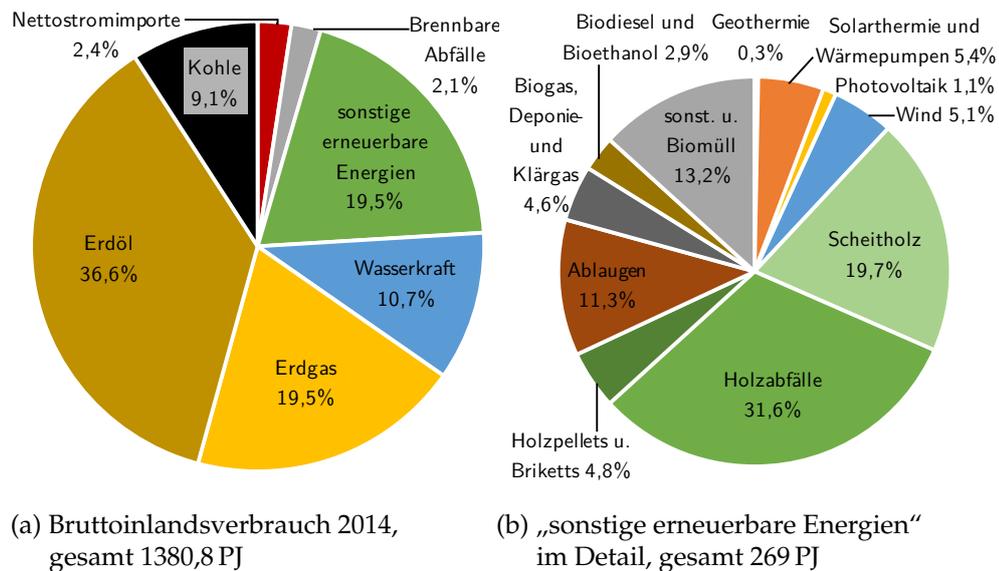


Abbildung 1.2.: Struktur des BIV 2014 (a) und detaillierte Aufschlüsselung des BIV der erneuerbaren Energien ohne Wasserkraft (b) [7].

Mit 36,6 % machen Erdöl und Erdölprodukte den größten Anteil des in Abbildung 1.2a gezeigten BIV aus. Von diesen 505 PJ oder 11,9 Mt werden 0,91 Mt in Österreich gefördert. Das entspricht 7,7 % des Erdöl-BIV, der seit 2005 leicht rückläufig ist: 2014 wurden um 17 % weniger Erdöl und Erdölprodukte verbraucht als 2005. Das ist besonders auf eine Verringerung des Verbrauchs von Heizöl extra leicht (-43 %) und Benzin (-25 %) zurückzuführen. Österreichs Dieselverbrauch,

## 1. Einführung

der Hauptbestandteil des Erdöl-BIV, verringerte sich seit 2005 nur um 5,2 %. Hauptverbraucher war 2014 der Verkehrssektor mit knapp 80 % [7].

Erdgas wurde 2014 in Österreich im Umfang von 1,25 Mrd. m<sup>3</sup><sub>N</sub> (Kubikmeter bei Normbedingungen) gefördert. Das entspricht 16,8 % des Erdgas-BIV von 297 PJ, wobei der produzierende Bereich mit 57,8 % der größte Verbraucher war [7].

Wegen anhaltend rückläufiger Nachfrage wird Kohle in Österreich seit 2005 nicht mehr gefördert. 2014 wurden 4,5 Mt Kohle und Kohleprodukte importiert, um den Kohle-BIV von 126,3 PJ zu decken. Dabei handelte es sich vor allem um Steinkohle und Koks für den produzierenden Bereich, der 2014 mit 94 % der größte Kohleverbraucher war [7].

Die erneuerbare Energiequelle Wasserkraft ist in Abbildung 1.2a gesondert ausgewiesen. 2014 wurden 44,9 TWh, das sind 69 % der inländischen Bruttostromerzeugung von 65,1 TWh durch Wasserkraftwerke geleistet. Damit lieferte Wasserkraft 10,7 % des BIV. Durch steigende Stromnachfrage musste 2014 elektrischer Strom im Ausmaß von 2,4 % des gesamten BIV importiert werden [7].

Beim BIV der erneuerbaren Energien (ohne Wasserkraft) in Abbildung 1.2b fällt die Vielfalt an Beiträgen zu den erzeugten 269 PJ auf. Den überwiegenden Anteil machte dabei Energie aus Biomasse, vor allem aus Holzprodukten, aus [7]. Diese sind in Abbildung 1.2b grün und dunkelrot dargestellt.

### 1.2. Biomasse als erneuerbarer Energieträger

Holz ist mit Abstand der wichtigste erneuerbare Energieträger in Österreich. Abbildung 1.2b zeigt, dass über zwei Drittel der „sonstigen erneuerbaren Energien“ durch Holz und Holzprodukte bereitgestellt werden. Dennoch wächst der österreichische Wald: sowohl die Waldfläche, als auch der Holzvorrat stiegen in den letzten 40 Jahren kontinuierlich an. Dementsprechend stellt der österreichische Wald seit 1990 durchwegs eine Kohlenstoffsenke von (1,41–19,59) Mt CO<sub>2</sub> dar. Das entspricht (2–25) % der jährlichen CO<sub>2</sub>-Emissionen. Die großen Schwankungen in diesen Zahlen gehen auf schwere Sturmschäden in einzelnen Jahren zurück. Der Beitrag zum BIP war 2013 mit 0,4 % von der Forstwirtschaft und 0,7 % von der Holz be- und verarbeitenden Industrie eher gering [8]. Anhand eines Fallbeispiels konnte gezeigt werden, dass Energie aus Biomasse um ein Vielfaches mehr an Arbeitsplätzen in einer Region schafft, als fossile Energieträger dies tun [9].

Holz ist nicht der einzige biogene Energieträger: Abbildung 1.2b zeigt, dass auch Biogas sowie Biodiesel und Bioethanol eine, wenn auch untergeordnete, Rolle spielen.

In letzter Zeit wird erneuerbare Energie, besonders Energie aus Biomasse, in der Öffentlichkeit zunehmend kritisch gesehen. Dies wird beispielsweise von der Arbeiterkammer bei Biogasanlagen mit zu hohen Kosten für die Verbraucher begründet [10].

Publikationen zur Ökobilanz von Energie aus Biomasse weisen darauf hin, dass auch die Gewinnung der Biomasse, ihre Verarbeitung sowie der Transport mit Energieaufwand und Treibhausgasemissionen verbunden sind, und dass diese die Ökobilanz verschlechtern [11]. Im Extremfall könnten sogar größere Treibhausgasemissionen pro Kilowattstunde (kWh) Elektrizität entstehen, als bei Verwendung fossiler Energieträger [12]. Problematisch bei diesen Studien ist, dass der Einfluss von indirekter Landnutzungsänderung, Veränderung des Kohlenstoffinventars, Eutrophierungspotential, etc. nur geschätzt werden. Bei Neben- und Koppelprodukten spielt außerdem die Gewichtung (Allokation) dieser Einflüsse eine erhebliche Rolle [13].

Jedenfalls folgt aus Überlegungen der Ökobilanz, dass bei der Energiegewinnung Biomasse aus Rest- und Abfallstoffen, sowie aus regionalen Quellen jener, die ausschließlich für diesen Zweck in intensiver Landwirtschaft oder von weit entfernten Orten vorzuziehen ist. Schließlich bleibt Biomasse die einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle, die sich darüber hinaus gegenüber anderen erneuerbaren Energien durch ihre Lagerfähigkeit auszeichnet.



## 2. Aufgabenstellung

Das Produktgas der Biomasse-Dampfvergasung im Zweibettwirbelschichtverfahren (DFB) ist reich an Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Es soll nicht nur, wie in den Anlagen in Oberwart und Güssing bereits in industriellem Maßstab gezeigt, zur Bereitstellung von elektrischem Strom und Wärme genutzt werden, sondern auch in Prozessen der chemischen Industrie und als Zusatz- oder Austauschgas für Erdgas (SNG). Allen genannten Prozessen ist gemeinsam, dass das Produktgas von Partikeln und Teer (Benzol und größeren organischen Verbindungen) gereinigt werden muss. Die Anforderungen bei den meisten chemischen Prozessen und bei der Verwendung als SNG sind dabei höher als bei der derzeitigen Verbrennung im Gas-Ottomotor [14].

Während die Partikelfreiheit bereits durch die bestehenden Produktgasfilter gewährleistet wird, finden sich im Produktgas trotz des Einsatzes eines mit Rapsölmethylester (RME) betriebenen Wäschers zum Teil hohe Teerkonzentrationen. RME ist ein teures Betriebsmittel, weshalb er möglichst sparsam verwendet werden muss. Gelegentlich kommt es im Trennbecken unterhalb des Wäschers jedoch zur Bildung einer stabilen Biodiesel-in-Wasser Emulsion. Wird diese in den Kondensatverdampfer und Dampferzeuger gefördert, reichert sich der in der Emulsion enthaltene Biodiesel in diesen Apparaten an und führt zum Ausfall der Apparate.

Im Rahmen dieser Arbeit sind deshalb:

1. Biodiesel-in-Wasser Emulsionen zu charakterisieren,
2. der Einfluss der Biodieselsorte und ihres Alters, der Temperatur, der Störstoffe Ammonium und Phenol, sowie von Hilfsstoffen zu bestimmen,
3. Möglichkeiten zu finden, gebildete Emulsionen so zu behandeln, dass sie den Prozess nicht stören,
4. das Abscheideverhalten ausgewählter Teerkomponenten aus realem Produktgas in einem Versuchswäscher zu untersuchen, und
5. ein optimaler Strom von frischem RME im Biomasse-Heizkraftwerk Oberwart vorzuschlagen.



## 3. Stand der Technik

Biomasse ist der älteste der Menschheit bekannte lagerfähige Energieträger. Seit Jahrtausenden wird Holz verbrannt, um die Energie als Wärme und Licht zu nutzen. Mit der Zeit wurde die Technik – vom Lagerfeuer über den offenen Kamin bis hin zum geregelten Pellet-Brennwertkessel – immer weiter verfeinert, was mit einer Steigerung des thermischen Wirkungsgrades und einer Verringerung des Schadstoffausstoßes einherging. Im Hinblick auf eine möglichst sparsame Verwendung von Holz ist die *kaskadische*, also zuerst stoffliche und dann energetische, Nutzung erstrebenswert. Allerdings erfordert in vielen Fällen die Verbrennung von Altholz eine aufwendige Rauchgasreinigung, da behandeltes Altholz oft mit Schadstoffen belastet ist [15].

Außer zur Wärmegewinnung wird Biomasse zur Gewinnung von elektrischer Energie (z.B. in einem Dampfkraftwerk) oder zur Gewinnung von Sekundärenergieträgern wie Biodiesel, Bioethanol, Biogas und Produktgas eingesetzt. Hierbei wird Biomasse verbrannt ( $\lambda \geq 1$ ), vergast ( $0 < \lambda < 1$ ), pyrolysiert ( $\lambda = 0$ ) oder fermentiert (Biogas, Bioethanol).

### 3.1. Biomassevergasung

Vergasung bezeichnet die unvollständige Verbrennung eines Brennstoffs mit einem Vergasungsmittel (z.B. Luft, Dampf, Kohlenstoffdioxid oder Sauerstoff) bei Temperaturen von (700–1400) °C. Sie hat zum Ziel, feste Biomasse vollständig in nutzbares Gas umzuwandeln. Das bei der Vergasung entstehende Produktgas wird energetisch oder, bei aufwendigeren Verfahren, als Synthesegas genutzt.

Vergaser können wie in Abbildung 3.1 nach Reaktortyp, oder nach Wärmebereitstellung (autotherm oder allotherm) und Vergasungsmittel unterschieden werden [16]. Neben den im Folgenden beschriebenen Typen wurden in den letzten Jahren mehrstufige und integrierte Vergaser entwickelt. Mehrstufige Vergaser weisen durch eine vorgeschaltete Pyrolyse oder eine nachgeschaltete Reformierung verringerte Teergehalte im Produktgas auf [17]. Integrierte Verfahren zielen darauf ab, die Gasreinigung in den Vergaser einzubauen. So wird beim UNIQUE-Verfahren

### 3. Stand der Technik

versucht, katalytisch aktive Filterkerzen im Freiraum eines Wirbelschicht-Dampfvergaser einzusetzen, um Partikel abzutrennen und Teer zu reformieren [18].

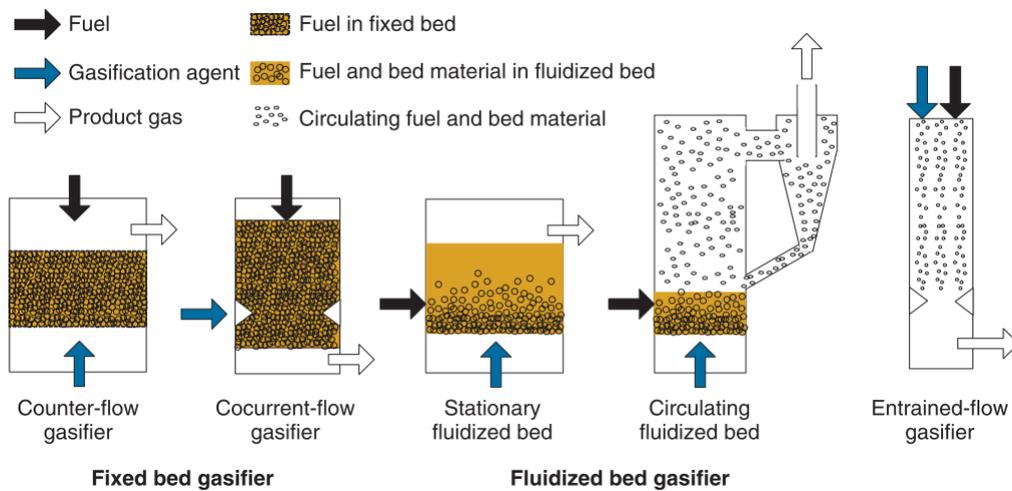


Abbildung 3.1.: Grundtypen von Vergasungsreaktoren, von links: Gegenstrom- und Gleichstromvergaser, stationärer und zirkulierender Wirbelschichtvergaser, sowie Flugstromvergaser [16] (Nachdruck mit Genehmigung)

#### 3.1.1. Festbettvergasung

Festbettvergaser sind relativ einfach gebaut. Das Vergasungsmittel wird im Gegenstrom oder im Gleichstrom durch die Brennstoffschüttung geführt. Diese wird nach unten hin durch Trocknung, Pyrolyse, Reduktion und Oxidation abgebaut. Bei der Reduktion bilden sich  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$ , während in der Oxidationszone  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet werden. Die Gasgeschwindigkeit ist kleiner als die Lockerungsgeschwindigkeit der Brennstoffschüttung, weshalb sich auch im Gegenstrom keine Wirbelschicht ausbildet. Dafür bilden sich klare Reaktionszonen aus, in denen die Teilschritte der Vergasung vollzogen werden.

In Abbildung 3.1 ist links ein Gegenstromvergaser dargestellt. Der Vorteil dieser Bauart liegt in der niedrigen Austrittstemperatur des Produktgases und dem dadurch hohen Wirkungsgrad. Von Nachteil ist der dementsprechend hohe Teergehalt des Produktgases, weil die Pyrolyseprodukte nicht in die Vergasungszone gelangen.

Dieser Nachteil wird in Gleichstromvergasern (2. v. l. in Abb. 3.1) abgemildert, indem die Pyrolyseprodukte durch die heiße Oxidationszone und anschließend durch die Reduktionszone geführt werden. Allerdings müssen dafür Gasaustritt-

stemperaturen von bis zu 800 °C und geringe realisierbare Leistungen in Kauf genommen werden. Die Anforderungen an den Brennstoff sind hoch. Ein Beispiel für Gleichstromvergaser sind Imbert-Vergaser, die aufgrund des Treibstoffmangels während und nach dem Zweiten Weltkrieg in Deutschland in Fahrzeugen eingesetzt worden sind.

Darüber hinaus existieren Doppelfeuervergaser, in denen das Vergasungsmittel, ähnlich der Luftstufung bei Feuerungen, an mehreren Stellen zugeführt wird. Bei Plasmavergasern wird die Energie für die endothermen Vergasungsreaktionen aus Plasmabrennern bezogen. Beide Verfahren haben für Biomasse keine große kommerzielle Relevanz [14].

#### 3.1.2. Wirbelschichtvergasung

In Wirbelschichtvergasern (Abbildung 3.1 Mitte und 2. v. r.) befindet sich neben der Biomasse ein fluidisierbares Bettmaterial, das als Wärmeüberträger und gegebenenfalls als Katalysator wirkt. Das Vergasungsmittel wird über einen Düsenboden mit einer Geschwindigkeit eingeblasen, die größer als die Lockerungsgeschwindigkeit des Bettmaterials ist. Durch die gute Durchmischung und Wärmeübertragung auf den Brennstoff bilden sich keine lokalen Zonen der thermochemischen Umwandlung aus. Typische Betriebstemperaturen liegen bei (700–900) °C. Die atmosphärische Vergasung in stationärer Wirbelschicht ist Stand der Technik [14].

Übersteigt die Gasgeschwindigkeit die Schwebegeschwindigkeit, werden Partikel aus dem Vergaser ausgetragen, und die Vergasung erfolgt in zirkulierender Wirbelschicht. Sie ist durch die erforderliche Partikelrückführung zwar apparativ etwas aufwendiger, dafür erreicht dieses Verfahren hohe Querschnittsbelastungen.

Bei der Zweibettwirbelschichtvergasung (*Dual Fluidised Bed*, DFB) wird das zwischen einer stationären und einer zirkulierenden Wirbelschicht umlaufende Bettmaterial als Wärmeüberträger für die endothermen Vergasungsreaktionen genutzt. In der einen Wirbelschicht wird der Brennstoff allotherm vergast. In der anderen wird der Pyrolysekoks, welcher an den Bettmaterialpartikeln anhaftet, eventuell unter weiterer Brennstoffzugabe, mit Luft verbrannt. Dadurch wird das Bettmaterial aufgeheizt, wodurch die Energie bereitgestellt wird, die für die Vergasung notwendig ist. Außerdem wird so der anfallende Koks verwertet, der bei anderen Anlagen, je nach Möglichkeit und behördlichen Auflagen, separat verbrannt oder entsorgt werden muss.

Mit diesem Verfahren kann ein stickstofffreies Produktgas erzeugt werden, ohne mit reinem Sauerstoff vergasen zu müssen. Den höheren apparativen Aufwand rechtfertigen einige Vorteile: Ohne Stickstoff fällt der Produktgasvolumenstrom

### 3. Stand der Technik

viel kleiner aus, wodurch die Produktgasreinigung kleiner dimensioniert werden kann. Neben dem höheren Heizwert des Produktgases ist es auch als Synthesegas interessant.

Das am Energy Research Center of the Netherlands entwickelte MILENA-Verfahren betreibt die Vergasung in einer zirkulierenden, und die Verbrennung in einer stationären Wirbelschicht. Beim an der TU Wien entwickelten DFB-Verfahren wird in einer stationären Wirbelschicht mit Dampf vergast, und der Koks in einer zirkulierenden Wirbelschicht verbrannt [14]. Nach diesem DFB-Verfahren wurden, neben der Demonstrationsanlage in Güssing, bereits Anlagen in Oberwart, Villach, Senden (Deutschland) und Göteborg (Schweden) errichtet und betrieben.

Ein Sonderfall der Zweibettwirbelschichtvergasung ist der „Heat Pipe Reformer“. Er besteht aus zwei unabhängigen, direkt übereinander liegenden Wirbelschichten, von denen die eine als Wirbelschichtverbrennung mit Luft, und die andere als Wirbelschichtvergasung mit Dampf betrieben wird. Dem Vergaser wird aus der Verbrennungswirbelschicht Wärme über mit Alkalimetall gefüllte Wärmeröhre (*heat pipes*) zugeführt.

#### 3.1.3. Flugstromvergasung

In Flugstromvergasern (Abb. 3.1 rechts) wird der aufbereitete Brennstoff aus fein vermahlener Biomasse oder Biomasse-Pyrolyseslurry im Gleichstrom und unter Druck (z.B. 30 bar [19]) mit dem Vergasungsmittel unterstöchiometrisch in einem Reaktor umgesetzt. Dort reagiert der Brennstoff innerhalb von Sekunden bei über 1200 °C. Das Produktgas ist praktisch teerfrei [18]. Die Asche fällt bei Flugstromvergasern flüssig an, und kann beispielsweise über einen Quench in ein Wasserbad abgeschieden werden. Dadurch eignen sie sich auch für Brennstoffe mit hohem Aschegehalt oder niedrigem Ascheerweichungspunkt.

Durch den hohen Druck und die hohe Temperatur zeichnen sich Flugstromvergasern durch eine hohe Leistungsdichte, allerdings auch durch einen hohen apparativen Aufwand aus. Die Flugstromvergasung von Biomasse hat derzeit keine industrielle Bedeutung [14].

#### 3.1.4. Produktgaszusammensetzung

Die Zusammensetzung des Produktgases variiert je nach Vergasungstemperatur, Luftüberschusszahl  $\lambda$ , Druck, Katalysator, Vergasungsmittel, Brennstoff und Vergaserbauart. Abbildung 3.2 stellt die unterschiedlichen Gehalte an brennbaren ( $H_2$ , CO und  $CH_4$ ) und nicht brennbaren Hauptkomponenten ( $CO_2$  und  $N_2$ ) für

autotherme Luftvergasung, DFB-Dampfvergasung und autotherme Sauerstoff-Flugstromvergasung dar. Die Produktgaszusammensetzung unterscheidet sich im Verhältnis der brennbaren Komponenten zueinander und in der Verdünnung durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ .

Produktgas aus der DFB-Dampfvergasung zeichnet dadurch aus, dass Stickstoff praktisch nicht vorhanden ist. Mit ca. 10 % ist der Methangehalt hoch, sodass eine Abtrennung des Methans als SNG (*synthetic natural gas*) oder weitere Reformierung zu Synthesegas ( $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ ) technisch möglich sind.

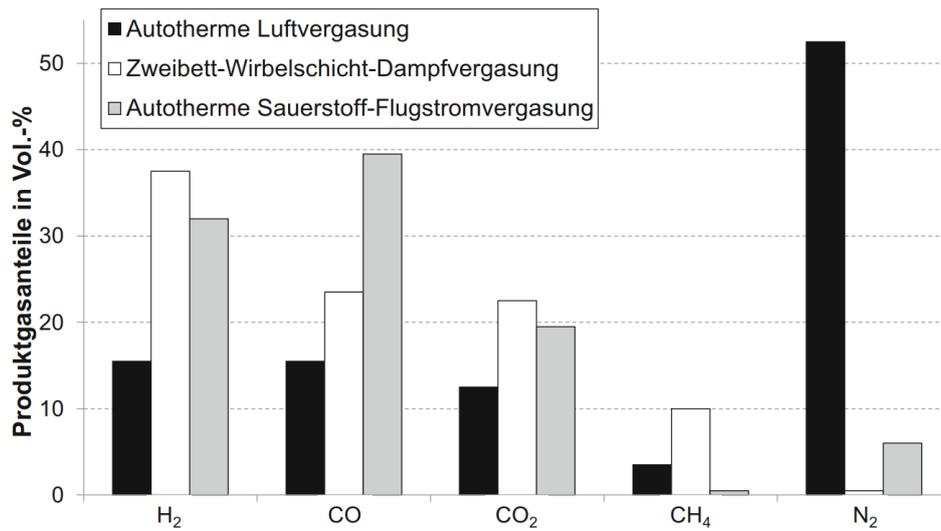


Abbildung 3.2.: Durchschnittliche Zusammensetzung des Produktgases bei unterschiedlichen Vergasungsverfahren [14] (Nachdruck mit Genehmigung)

Produktgas besteht im Wesentlichen aus:

- **brennbaren Hauptbestandteilen**  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$ : Auf ihre Erzeugung zielt die Vergasung ab.
- **nicht brennbaren Hauptbestandteilen**  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen bei der Vergasung.  $\text{N}_2$  ist nur bei der Vergasung mit Luft ein wesentlicher Bestandteil des Produktgases (siehe Abb. 3.2). Diese Gase verdünnen das Produktgas. Je nach Verwendungszweck müssen sie aus dem Produktgas entfernt werden, wobei sich  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durch Adsorption, Absorption und Kondensation ( $\text{H}_2\text{O}$ ) abtrennen lassen. Wasserdampf kann auch durch einen Wassergas-Shift-Reaktor zu  $\text{H}_2$  verwertet werden.  $\text{N}_2$  kann sowohl mit Membranverfahren [20] als auch mit Druckwechseladsorption [21, 22] nicht vollständig

### 3. Stand der Technik

aus dem Produktgas entfernt werden, ohne das brennbare  $\text{CH}_4$  ebenfalls abzutrennen.

- **brennbaren Nebenbestandteilen:** Kohlenwasserstoffverbindungen mit einer molekularen Masse kleiner als Benzol, wobei der Hauptanteil meist  $\text{C}_2\text{H}_4$  ist.
- **störenden Bestandteilen:** Teer (Benzol und größere Kohlenwasserstoffverbindungen), Schwefelverbindungen,  $\text{NH}_3$ , saure Gase ( $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ), Asche, Staub und eventuell Bettmaterial. Sie verursachen Ablagerungen und Verstopfungen, Korrosion und Erosion an der Anlage und vergiften Katalysatoren.

## 3.2. Produktgasreinigung

Je nach Anwendung muss das Produktgas unterschiedlich fein gereinigt werden. In [14] werden die Anforderungen an das Produktgas für die Verwendung in Verbrennungsmotoren, Gasturbinen, SOFC-Brennstoffzellen und Synthesereaktoren genannt. Verbrennungsmotoren sind relativ robust: Sie kommen mit Partikelgehalten bis  $50 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N}}$  und mit bis zu  $100 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N}}$  Teer zurecht. Auch die anderen in [14] genannten Parameter bewegen sich für Verbrennungsmotoren in der Größenordnung von  $\text{mg m}^{-3}_{\text{N}}$ . Gasturbinen und Brennstoffzellen stellen bereits deutlich höhere Anforderungen an die Gasreinheit, und Synthesereaktoren die höchsten: Es müssen Partikel- und Teergehalte von jeweils unter  $0,1 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N}}$  sichergestellt sein, darüber hinaus muss das Gas praktisch frei von Alkalien, Ammoniak, Schwefel und Chlor sein.

Teer stört im Produktgas: Wenn er sich in Leitungen oder Apparaten ablagert, werden diese verstopft. Katalysatoren und Filter können durch Teer verklebt werden, wodurch diese ausfallen. Je nach Anforderung macht die Produktgasreinigung einen erheblichen Teil der Investitions- und Betriebskosten von Vergasungsanlagen aus. Man unterscheidet die Maßnahmen zur Teerreduktion in *primäre*, die im Vergaser getroffen werden, und *sekundäre*, die nach dem Vergaser installiert sind. Primäre Teerreduktion wie Vergaserdesign, Betriebsbedingungen und katalytisch aktives Bettmaterial bei der Wirbelschichtvergasung haben den Vorteil, das Problem „Teer“ von Anfang an klein zu halten [23, 24]. Dennoch wird man in den meisten Fällen nicht auf sekundäre Maßnahmen verzichten können [25]. Im Folgenden werden ausgewählte sekundäre Verfahren zur Teerentfernung kurz dargestellt.

### 3.2.1. Physikalische Verfahren

Die meisten physikalischen und mechanischen Verfahren wie Filter und Wäscher arbeiten bei mittlerer und niedriger Temperatur. Nur Zyklone können auch für heißes Produktgas eingesetzt werden.

**Zyklone** Zyklone sind eine robuste Technologie, mit der grobe Partikel mit einem Partikeldurchmesser von über 5 µm aus Gasströmen entfernt werden können. Sie weisen einen niedrigen Druckverlust auf und können auch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Partikel und Aerosole mit kleinerem Durchmesser, sowie nicht kondensierte Schadstoffe können sie nicht abscheiden.

**Filter** Mit Filtern können Partikel ab einer Größe von 0,5 µm zurückgehalten werden. Durch den anwachsenden Filterkuchen erhöht sich der Druckverlust, weshalb Filter von Zeit zu Zeit, z.B. durch einen Druckstoß gegen die Strömungsrichtung, regeneriert werden müssen. Kondensierter Teer wird teilweise durch Filter abgeschieden und kann diese verkleben.

Gewebefilter werden in der Regel bis 250 °C eingesetzt. Um ein Verkleben der Filter durch Teer zu verhindern, werden sie mit Filterhilfsmittel precoatisiert. Im BMHKW Oberwart werden precoatisierte Schlauchfilter in der Produktgasreinigung eingesetzt. Sie dienen nicht ausschließlich der Partikelabscheidung: Auch Teer, insbesondere gravimetrisch bestimmbarer Teer (große Moleküle), wird an Filtern zum Teil abgeschieden [26].

Schüttstofffilter kommen für kleine Anlagen in Frage. Sie sind unempfindlich gegen Verkleben, dafür fallen große Mengen Filtermittel an, das nicht regeneriert werden kann. Versuche mit Schüttstofffiltern zeigten, dass diese alleine, auch bei vorgeschaltetem Kühler, nicht in der Lage sind, Teer ausreichend für gasmotorische Anwendungen zu entfernen [27].

Bei Temperaturen bis 900 °C könnten Kerzenfilter aus Keramik oder Metall eingesetzt werden. Sie hätten den Vorteil, dass das Produktgas nicht gekühlt werden muss, sodass keine fühlbare Wärme verlorengehe. Problematisch ist, dass das Filtermaterial bei hohen Temperaturen versagen kann. Kerzenfilter aus katalytisch aktivem Filtermaterial werden als integriertes Vergasungskonzept (UNIQUE) erforscht [18, 25].

**Wäscher** Wäscher werden bei Biomassevergasern zum Kühlen des Produktgases und zur Entfernung von Wasser, zum Abscheiden von Teer durch Kondensation (Taupunktunterschreitung) und Absorption, sowie zur Absorption von NH<sub>3</sub> einge-

### 3. Stand der Technik

setzt. An Bauformen kommen dafür Packungswäscher, Venturiwäscher, Strahlwäscher, Rotationswäscher, Wirbelwäscher und Blasensäulen in Frage [14, 25]. Je nach konkreter Bauart unterscheiden sich die Wäscher stark in ihrer Abscheideleistung für Schadstoffe und dem Druckverlust. In allen Fällen muss das Produktgas vor dem Eintritt in den Wäscher gekühlt werden. Durch die Gaswäsche fällt verunreinigtes Waschmittel an, das zur Regeneration oder Entsorgung aufgearbeitet werden muss. Während Wäscher relativ geringe Investitionskosten aufweisen, sind die Betriebskosten hoch [23].

Häufig wurde in der Vergangenheit Wasser als Waschmittel verwendet. Da sich Teer schlecht in Wasser löst, wird er lediglich durch Taupunktunterschreitung abgeschieden. Die entstehenden Teeraerosole kollidieren im Wäscher mit den Wassertropfen und werden mitgerissen, oder sie lagern sich in der Packung ab und verstopfen sie. Dementsprechend schlecht sind die Abscheideleistungen von Wasserwäschern, und die Probleme durch Verstopfen, Schäumen und teerbeladenes Abwasser sind groß [25, 28].

Die Teer-Abscheideleistung des Wäschers steigt, wenn ein öliges Waschmittel verwendet wird, da es durch Absorption Teer aus dem Produktgas aufnimmt [28]. So werden Teergehalte bis  $10 \text{ mg m}^{-3} \text{ N}$  erreicht [14]. Beladenes Waschmittel kann mit einem Stripper regeneriert oder verbrannt werden. Enthält das Produktgas viel gravimetrisch bestimmbarer Teer (siehe Abschnitt 4.1.1 auf Seite 32), sodass der Wäscher in erster Linie diesen abscheiden soll, kann das Waschmittel auch durch Zentrifugieren regeneriert werden [29].

Als Waschmittel bietet sich Biodiesel an, in Mitteleuropa ist das wegen der regionalen Verfügbarkeit RME [26]. Bei Versuchen zur Bestimmung eines optimalen Waschmittels wurde RME, deutlich vor Rapsöl und Heizöl EL als am besten geeignet befunden [30]: Biodiesel ist nicht nur ebenfalls Biomasse, er zeichnet sich auch durch geringe Viskosität, geringen Dampfdruck und hohe Löslichkeit von Naphthalin (als Modell für Teer) aus. Außerdem ist er regenerierbar und ungefährlich. Einzig das Trennverhalten von Biodiesel und Wasser (Kondensat) wurde als mögliche Schwierigkeit bei der Verwendung in der Produktgasreinigung identifiziert [31].

An der TU Wien wurden Wäscher-Trennbecken-Systeme entwickelt, um eine gute Trennung von RME und Kondensat zu erreichen. Dazu war ursprünglich ein Trennbecken mit einem eingebauten Zylinder mit „Haube“ im Einsatz, um eine möglichst große Verweil- und damit Trennzeit von RME und Kondensat zu gewährleisten [31]. Im BMHKW Güssing, und in weiterer Folge im BMHKW Oberwart, wurde ein Trennbecken mit Wehrüberlauf (siehe Abbildung 3.6 auf Seite 24) eingebaut. Beladener RME wird als Emulsion nahe der Phasengrenze kontinuier-

lich in die Brennkammer gefördert, und frischer RME dem Kreislauf kontinuierlich zudosiert. Das stellt einen gewissen Austausch des Waschmittels sicher, ist im Kraftwerksbetrieb aber ein nennenswerter Kostenfaktor. Das anfallende Kondensat wird verdampft und als Vergasungsmittel und zur Fluidisierung verwendet. Deshalb muss die Bildung einer stabilen Emulsion im Trennbecken unbedingt verhindert werden. Vereinzelt kam es jedoch zu solchen Störfällen.

Am Energy Research Center of the Netherlands (ECN) wurde das OLGA-Verfahren, ein ebenfalls auf Lösungsmittelwäschern basierendes Verfahren zur Teerabscheidung entwickelt. Das geschah mit dem Ziel, Teer abzuscheiden, ohne dass Wasser kondensiert. Dadurch fällt kein Öl-Wasser Gemisch an, das aufgearbeitet werden müsste und Emulsionen bilden könnte. OLGA besteht aus drei Teilen: Kollektor, Absorber und Stripper. Das Verfahrensschema zeigt Abbildung 3.3. Im Kollektor wird das Produktgas mit Öl gekühlt, jedoch ohne den Taupunkt von Wasser zu unterschreiten. Dabei wird auch etwas Teer abgeschieden. Im Absorber wird Teer inklusive BTX mittels Washöl entfernt. Das OLGA verlassende Produktgas hat einen Teer-Taupunkt von unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Das teerbeladene Washöl aus dem Absorber wird im Stripper regeneriert indem heiße Luft eingeblasen wird. Die warme, teerbeladene Luft kann in den Vergaser geleitet werden, wenn mit Luft vergast wird, oder in die Brennkammer [32].

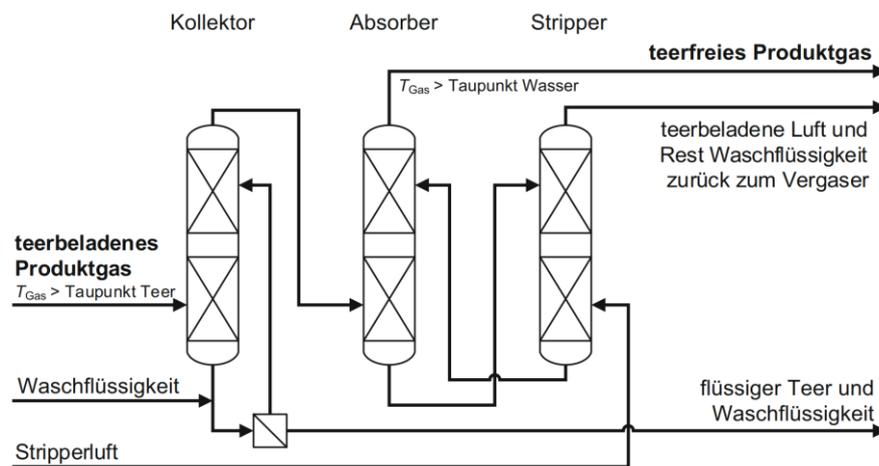


Abbildung 3.3.: Fließbild des OLGA-Verfahrens [14] (Nachdruck mit Genehmigung)

Um die Probleme von Wasserwäschern zu verringern, ohne öliges Waschmittel verwenden zu müssen, wurde in einer Arbeit von Bhoi et al. [33] untersucht, die Teerlöslichkeit im Wasserwäscher zu verbessern. Dabei wurde das ionische Tensid

### 3. Stand der Technik

Natriumlaurylsulfat (SDS) in Konzentrationen bis zu  $60 \text{ g L}^{-1}$  dem Waschwasser zugesetzt. Bei  $40^\circ\text{C}$  wird in Schüttelversuchen eine Steigerung der Löslichkeit von im besten Fall (p-Xylol) um den Faktor 120, im schlechtesten Fall (Benzol) um den Faktor 10 berichtet. Der Absolutwert ist mit  $21,5 \text{ g L}^{-1}$  bzw.  $17,5 \text{ g L}^{-1}$  allerdings eher gering. In der Anwendung würden dementsprechend große Mengen tensid- und teerhaltiges Wasser anfallen. Eine eventuelle Schaumbildung wurde nicht untersucht. Außerdem wirkt SDS reizend und stark denaturierend, weshalb diese Herangehensweise für die Praxis nicht geeignet erscheint, da als Anforderung an das Lösungsmittel Unbedenklichkeit formuliert worden ist.

**Nasselektrofilter** In Nasselektrofiltern werden Partikel und Aerosole durch die Coulomb-Kraft abgeschieden. Sie bestehen im einfachsten Fall aus einem geerdeten Rohr, in dessen Mitte eine Sprühkathode mit einigen kV Spannung verläuft. Durch austretende Elektronen werden die Partikel aufgeladen, und von der Kathode abgestoßen bzw. von der Wand angezogen. Sie lagern sich an der Wand unter Ladungsausgleich ab. Um ein Zuwachsen der Anode zu verhindern, wird diese mit Wasser gespült. Das anfallende Gemisch aus Teer, Staub und Wasser ist schwer zu verwerten oder zu entsorgen.

Vorteilhaft sind der geringe Druckverlust und die geringen Betriebskosten. Von Nachteil sind neben den Entsorgungsschwierigkeiten die hohen Investitionskosten, weil bei Nasselektrofiltern für Produktgas besonderer Wert auf Explosionsschutz gelegt werden muss [34]. Installierte Nasselektrofilter erreichten Abscheidegrade bis zu 70 % für Teer und bis über 99 % für Staub [25].

**Feinreinigung** Zur vollständigen Entfernung von Verbindungen, die für nachgeschaltete Anlagen schädlich sind, werden Adsorber eingesetzt. Je nach abzutrennenden Verbindungen bestehen diese aus einem Festbett aus CuO, ZnO (für Schwefelverbindungen) oder Aktivkohle (Teer).  $\text{H}_2\text{S}$  kann auch durch Absorption in einem Lösungsmittelwäscher aus dem Produktgas entfernt werden (Rectisol-Verfahren und Aminwäsche).

#### 3.2.2. Chemische Verfahren

In chemischen Verfahren wird der Teer nicht lediglich aus dem Produktgas entfernt, sondern zerstört (gecrackt). Das Cracken kann katalytisch oder thermisch erfolgen. Auch gegen Teer unempfindliche Synthesereaktoren wie Wassergas-Shift-Reaktoren mit Fe/Cr-Katalysator verringern die Teergehalte im Produktgas [35, 36].

**Katalytisches Cracken** Beim katalytischen Cracken wird bei hohen Temperaturen, gegebenenfalls mit Dampf (Reformierung), Teer in gasförmige Verbindungen umgewandelt. Als Katalysatoren kommen dabei neben Nickel bei ca. 800 °C auch Rhodium und Übergangsmetalloxide bei (500–900) °C sowie Koks in Frage [25].

Die katalytische Teerreduktion findet meist direkt nach dem Vergaser statt, um die Temperatur des austretenden Produktgases zu nutzen. Je nach Katalysator muss sichergestellt sein, dass das Produktgas frei von Katalysatorgiften wie Schwefelverbindungen ist. Sie kann aber auch direkt im Vergaser betrieben werden. Olivin ist deshalb bei der DFB-Dampfvergasung von Biomasse ein besonders attraktives Bettmaterial: Auf den Partikeln bildet sich mit der Biomasseasche eine katalytisch aktive Schicht, die den Teergehalt des Produktgases verringert [37].

**Thermisches Cracken** Temperaturen über 1000 °C sind nötig, um Teer thermisch zu cracken. Es wird bei Wirbelschichtvergasern, deren Produktgas ohnehin den Vergaser relativ heiß verlässt, durch eine Teilverbrennung des Produktgases mit Sekundärluft erreicht. Dadurch sinkt allerdings der Heizwert des Produktgases. Auch im Plasmabogen kann thermisch gecrackt werden, jedoch sind diese Verfahren noch Gegenstand der Forschung [14].

### 3.3. Biodiesel

Biodiesel bezeichnet einen aus pflanzlichen oder tierischen Fetten und Ölen hergestellten erneuerbaren Kraftstoff für Dieselmotoren. Er wird durch die Reaktion eines Triglycerids mit einem Alkohol, meistens Methanol, hergestellt. Die Herstellung erfolgt mithilfe eines Katalysators, in der Regel einer starken Base wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Die dabei gebildeten Fettsäuremethylester (FAME) nennt man Biodiesel [38].

In Österreich werden 7 % als *nachhaltig* zertifizierter Biodiesel zu gewöhnlichem Dieselmotorenstoff beigemischt. 2015 wurden so in Österreich von sieben Betrieben eine Menge von 340 242 t Biodiesel hergestellt. Dies entspricht 56 % des inländischen Biodieselsverbrauchs [39].

Die wichtigsten Rohstoffquellen des 2015 in Österreich hergestellten Biodiesels waren Rapsöl (62 %) und Altspeiseöl (25 %). Alles Rapsöl ist aus der EU bezogen worden: Größter Lieferant war die Tschechische Republik mit 40 %, aus Österreich stammten 23 %. Palmöl wurde in Österreich nicht zur Biodieselherstellung verwendet, jedoch waren 5 % der 2015 importierten 498 832 t Biodiesel Palmölmethylester [39].

### 3. Stand der Technik

Die Differenz zwischen Biodieselproduktion, Import und Verbrauch ist auf Export und Lagerbestand zurückzuführen.

#### 3.3.1. Herstellungsverfahren

Herstellungsverfahren für Biodiesel sind keineswegs neu: Bereits Anfang der 1940er Jahre wurden entsprechende Verfahren von DuPont und Colgate-Palmolive-Peet entwickelt und patentiert. Der damalige Fokus lag jedoch nicht auf Biodiesel, sondern auf der möglichst einfachen Gewinnung von kriegswichtigem Glycerin bei der Seifenherstellung [38].

Die Herstellung von Biodiesel kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. In jedem Fall muss ein Katalysator eingesetzt werden. Je nach Katalysator lassen sich die Verfahren in basen-, säuren- oder enzymkatalysiert unterscheiden. Nur das basenkatalysierte Verfahren, insbesondere als kontinuierlicher Prozess, ist von wirtschaftlicher Bedeutung, weshalb nur dieses im Folgenden beschrieben wird [40].

Fette oder Öle müssen zur Biodieselerzeugung einen möglichst niedrigen Gehalt an freien Fettsäuren (FFA) und Wasser aufweisen. FFA und Wasser stören den Prozess, indem sie Katalysator verbrauchen, Seifen bilden und die Trennung nach der Umesterung behindern. Andererseits sind gerade solche minderwertigen Fette und Öle, beispielsweise aus Gastronomieabfällen, billig verfügbar und daher interessant, da die Rohstoffkosten bei der Biodieselerzeugung bis zu 85 % der Herstellungskosten ausmachen [41]. Dieses Dilemma kann abgemildert werden, indem minderwertiger Rohstoff getrocknet und im langsameren, säurekatalysierten Verfahren vorverestert wird (Abb. 3.4 links). Als Säure wird z.B. Schwefelsäure eingesetzt.

Die eigentliche Umesterung findet basenkatalysiert statt (Abb. 3.4 Mitte links). In diesem Schritt wird Methanol im Überschuss und (0,1–1) % Katalysator – Kaliumhydroxid vor allem für kleine Anlagen im Batchbetrieb, für größere Anlagen Natriummethanoat – zugesetzt und bei 60 °C für (1–2) h reagieren gelassen. Dies kann in Rührkesseln im Batchbetrieb, oder in einer Rührkesselkaskade im kontinuierlichen Betrieb erfolgen. Bei der Rührkesselkaskade wird zwischen den einzelnen Umesterungsschritten immer wieder Glycerin entfernt, wodurch die Ausbeute erhöht wird [38, 40].

Nach der Umesterung wird in einem Absetzbecken oder in einer Zentrifuge die Biodieselphase von der Glycerinphase getrennt und jeweils aufbereitet (Abb. 3.4 Mitte rechts). Das Biodiesel-Rohprodukt wird durch Wäsche mit einer Säure von Katalysatorresten und anderen wasserlöslichen Bestandteilen gereinigt. In einem

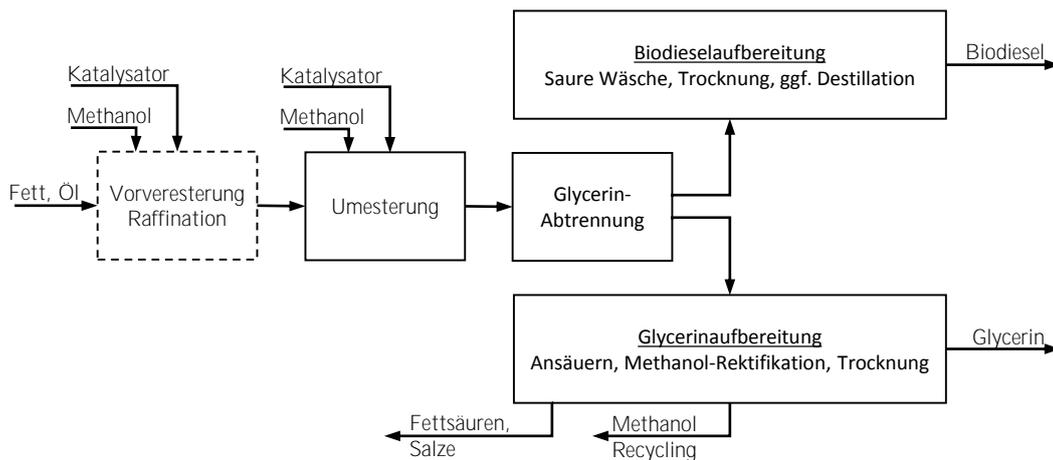


Abbildung 3.4.: Vereinfachtes Fließschema zur Biodieselherstellung

Fallfilm-Verdampfer werden Reste von Methanol und Wasser verdampft. Bei minderwertigen Rohstoffen ist eine abschließende Destillation erforderlich. Sie hat den Nachteil, dass auch im Biodiesel enthaltene natürliche Antioxidantien, Tocopherole, abgetrennt werden. Dadurch verringert sich die Oxidationsstabilität (Abb. 3.4 rechts oben) [42].

Die abgetrennte glycerinreiche Phase enthält neben ca. 50 % Glycerin Katalysator, Methanol und Seifen. Durch Ansäuern werden Fettsäuren und ein Salz erhalten. Werden Katalysator und Säure geschickt gewählt, kann das Salz als Nebenprodukt verkauft werden, beispielsweise Kaliumphosphat als Dünger. Der Großteil des im Überschuss eingesetzten Methanols, das nicht bei der Umesterung reagiert hat, wird mittels Rektifikation vom Glycerin abgetrennt. Nach Trocknung kann das Glycerin als Rohprodukt verkauft werden, oder es wird destilliert, um eine bessere Qualität und einen höheren Preis zu erzielen [38].

Als Kraftstoff ist Biodiesel, rein auf die Herstellungskosten bezogen, zu fossilem Diesel nicht konkurrenzfähig, weil der Rohstoff Pflanzenöl zu teuer ist. Selbst wenn billigstes Pflanzenöl als Rohstoff verwendet wird, machen die Rohstoffkosten (70–85) % der Herstellungskosten aus. Soll stattdessen noch billigeres Altspeiseöl zu Biodiesel umgeestert werden, verhindert der Gehalt an FFA (8 % und mehr) eine zu fossilem Diesel konkurrenzfähige Herstellung: Bereits ab einem FFA-Gehalt von 4 % ist es unwirtschaftlich, diese als Seifen aus dem Biodiesel zu entfernen. Einerseits wird ein nennenswerter Anteil des Rohstoffs verseift, und andererseits wird zu viel Base verbraucht. Das alternative säurekatalysierte Verfahren ist langsam, weshalb es für denselben Ausstoß an Produkt größere Anlagen benötigt. Aus diesem Grund

ist es zu teuer [41].

## 3.4. Behandlung von Öl-in-Wasser Emulsionen

Öl-in-Wasser Emulsionen können nach unterschiedlichen Ansätzen getrennt werden: In Zentrifugen wird statt der Schwerkraft die um mehrere Größenordnungen höhere Zentrifugalkraft zum Trennen der Emulsionsbestandteile genutzt. Koaleszer und Flockungsmittel werden eingesetzt um die disperse Phase bevorzugt zu adsorbieren und zur Koaleszenz zu führen (Koaleszer) oder zu verklumpen (Flockungsmittel). Durch den Zusatz von Tensiden wird die Grenzschicht der Emulsionstropfen destabilisiert. Tenside werden in Abschnitt 4.2.5 separat behandelt.

Flockungsmittel werden in der Abwasserreinigung zum Abtrennen von sehr geringen Gehalten fein verteilter Öltröpfchen verwendet. Da das Abtrennen des verklumpten Flockungsmittels aus dem Kondensat als nicht wünschenswert erachtet wurde, wurden Flockungsmittel nicht genauer behandelt.

### 3.4.1. Zentrifugen

Flüssig-flüssig Zentrifugen werden zur Trennung zweier flüssiger Phasen eingesetzt. Voraussetzung ist, dass diese einen genügend großen Dichteunterschied aufweisen. Zum Trennen von Emulsionen eignen sich neben Vollmantelzentrifugen besonders Tellerseparatoren. Statt der Schwerkraft wirkt in Zentrifugen die um Größenordnungen höhere Zentrifugalkraft, die das bis zu 4000-fache der Schwerkraft ausmachen kann [43].

### 3.4.2. Koaleszer

Koaleszer sind poröse Packungen oder Gewebe mit speziellen Oberflächeneigenschaften. Gewebekoaleszer werden als Kerzen aus einem feinen Mischgewebe aus hydrophilen und hydrophoben Materialien hergestellt [44]. Sie unterstützen die Koaleszenz von kleinen Tröpfchen zu großen, welche sich dann durch den größeren Auftrieb leichter aus der Emulsion trennen [45]. Durch die verschiedenen Oberflächeneigenschaften, und eine langsame, laminare Strömung kollidieren Tröpfchen ab einer bestimmten Größe mit Material, auf dem sie haften bleiben. Im Lauf der Zeit sammeln sich so immer mehr Tröpfchen auf dem Gewebe. Neu hinzukommende Tröpfchen verschmelzen (koaleszieren) mit ihnen, bis die Tröpfchen so groß sind, dass sie durch den Auftrieb und die Strömung vom Trägermaterial wieder abgelöst werden.

In der Literatur wurde die Trennung von Erdöl-in-Wasser Emulsion, die aus Ölbohrungen gefördert wird, mithilfe eines Koaleszers untersucht. Der Koaleszer selbst lieferte sehr zufriedenstellende Ergebnisse, allerdings war die Standzeit des Vorfilters nur kurz [46].

## 3.5. Biomasseheizkraftwerk Oberwart

Das von Energie Burgenland Biomasse GmbH & Co KG betriebene BMHKW Oberwart befindet sich ca. 2 km nordwestlich des gleichnamigen Bezirksvororts im Burgenland. Es arbeitet nach dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen DFB-Dampfvergasungsprozess. Abbildung 3.5 zeigt die südostseitige Ansicht des 2009 in Betrieb genommenen Kraftwerks. Der Weg der Biomasse bzw. des Produktgases führt im Bild von links nach rechts durch das Kraftwerk:

LKW liefern Holzhackschnitzel, die im Biomasselager vor Regen geschützt gelagert werden. Über einen Trogkettenförderer gelangt die Biomasse in den mit Abwärme aus dem Prozess beheizten Trockner. Danach wird sie über einen weiteren Förderer durch eine Zentralschleuse in einen Dosierbehälter, und über Stopfschnecken in den bereits beschriebenen Vergaser gefördert.

Das aus der Nachverbrennung entweichende Rauchgas wird über Wärmetauscher gekühlt und mittels Filtern von Partikeln befreit, bevor es in den Schlot geblasen wird.

Hinter der im Bild sichtbaren Rauchgasreinigung befindet sich die Produktgasreinigung. Sie ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Drei Produktgaskühler kühlen das Gas auf 150 °C ab, bevor es in einem redundant ausgeführten Produktgasfilter von Staub- und Flugkokspartikeln sowie knapp 80 % des gravimetrisch bestimmbaren Teers und 34 % des GC/MS Teers (ohne BTX, Details zu Teer s. Abschnitt 4.1.1) befreit wird [26]. Ungefähr die Hälfte der übrigen Teerverbindungen (ohne BTX) wird im Produktgaswäscher abgeschieden [26]. Dieser kühlt das Produktgas auf (35–45) °C ab, wobei ein großer Teil des Wasserdampfs kondensiert.

Nach dem Produktgaswäscher ist die Produktgasreinigung durchlaufen und das Gas gelangt zum Produktgasgebläse. Es hält die gesamte Produktgasreinigung und den Freeboard des Vergasers auf einem leichten Unterdruck von (5–40) mbar, damit kein Produktgas in die Umgebung entweichen kann. Nach dem Produktgasgebläse hat das Gas 80 mbar Überdruck und verlässt den in Abbildung 3.6 dargestellten Bereich. Der Großteil des Produktgases wird nun den zwei Gas-Ottomotoren zugeführt. Außerdem wird ein kleiner Teil des Gases über ein Rückführgebläse in die Brennkammer geleitet, um das Bettmaterial für die Vergasung ausreichend

### 3. Stand der Technik

auf Temperatur zu halten. Im Fall eines Gebrechens wird das Produktgas in die Notfackel, in Abbildung 3.5 ganz rechts im Bild, geleitet. Damit die Fernwärmeversorgung in solchen Fällen gewährleistet ist, steht ein mit Erdgas befeuerter Spitzenlastkessel zur Verfügung. Auf ihn wird auch bei sehr starker Fernwärmenachfrage zurückgegriffen. Er befindet sich mit der Fernwärme-Übergabestation und dem ORC-Prozess im gelben Objekt rechts im Bild.

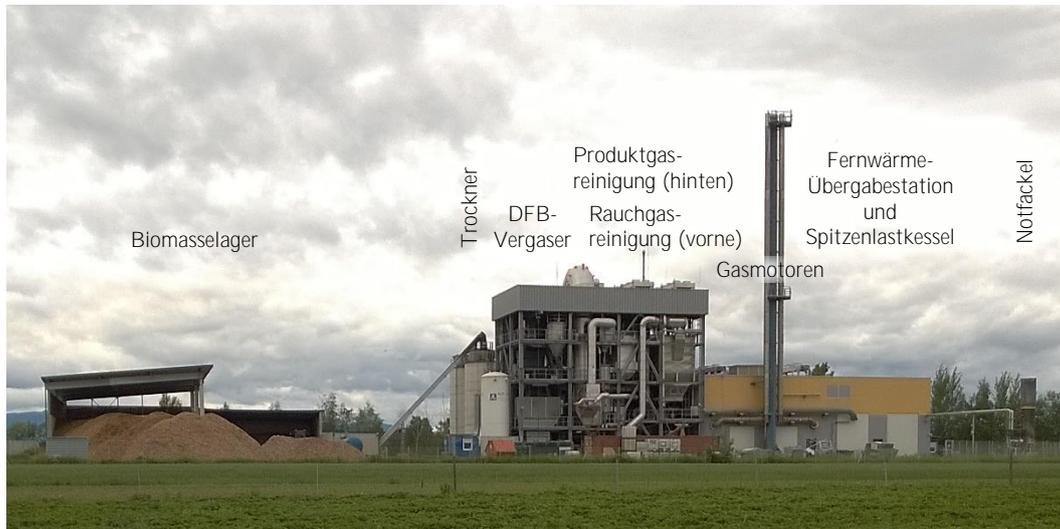


Abbildung 3.5.: Ansicht des BMHKW Oberwart (28.05.2014)

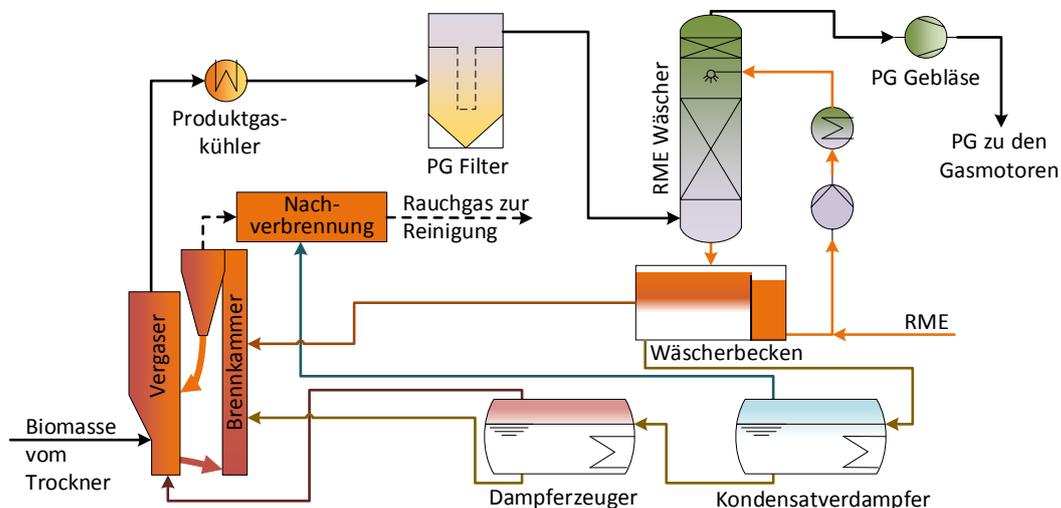


Abbildung 3.6.: Vereinfachtes Fließschema des BMHKW Oberwart mit Fokus auf Produktgaswäscher und Kondensataufbereitung

Die bei der Gaskühlung und den Gasmotoren anfallende Wärme wird über zwei

Thermoölkreisläufe dazu verwendet, um Fernwärme bereitzustellen und einen ORC-Prozess (*Organic Rankine Cycle*, ein Dampfkraftprozess mit einem organischen Arbeitsmedium anstelle von Wasser) zu betreiben. Die entsprechenden Leistungskennzahlen fasst Tabelle 3.1 zusammen. Außerdem wird im Kraftwerk Wärme aus den Thermoölkreisläufen verwendet, um Biomasse zu trocknen und Dampf zu erzeugen. Die Verbrennungsluft wird direkt im Rauchgasstrom vorgewärmt.

Tabelle 3.1.: Leistungen des BMHKW Oberwart bei Nennlast (Auslegungsdaten) [47]

Parameter	Einheit	Wert
Brennstoffwärmeleistung	MW	8,3
– entspricht Biomassezufuhr	t h <sup>-1</sup>	3
chemische Leistung Produktgas	MW	6,1
elektrische Leistung Gasmotoren	MW	2,3
elektrische Leistung ORC	MW	0,4
maximale Fernwärmeleistung (ORC abgeschaltet)	MW	3,9

Die durchschnittliche Produktgaszusammensetzung, bezogen auf das trockene Produktgas, ist in Tabelle 3.2 zu sehen. Das in Oberwart hergestellte Produktgas enthält viel Wasserstoff, darüber hinaus enthält es nur wenig Teer. Deshalb wurde in einigen TU Wien/Bioenergy2020+ Forschungsprojekten die weitere Erhöhung des Wasserstoffgehalts mittels Wassergas-Shift-Reaktion [48], und die Abtrennung des Wasserstoffs untersucht [49, 20].

Tabelle 3.2.: Durchschnittliche Zusammensetzung des Produktgases im BMHKW Oberwart [47]

Komponente	Einheit	Wert
H <sub>2</sub>	% v/v <sub>d.b.</sub>	38
CO	% v/v <sub>d.b.</sub>	25
CO <sub>2</sub>	% v/v <sub>d.b.</sub>	21
CH <sub>4</sub>	% v/v <sub>d.b.</sub>	11
restliche gasförmige C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	% v/v <sub>d.b.</sub>	3,5
N <sub>2</sub>	% v/v <sub>d.b.</sub>	1,5
H <sub>2</sub> O	% v/v <sub>d.b.</sub>	35
Teer	g m <sup>-3</sup> <sub>N</sub>	2,5

### 3.5.1. Produktgaswäscher

Der Produktgaswäscher ist als Packungswäscher ausgeführt und in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Tabelle 3.3 fasst die wichtigsten Betriebsdaten zusammen. Gekühlter RME gelangt über einen Flüssigkeitsverteiler auf eine strukturierte Packung. Während der RME an der Packung nach unten rinnt und diese benetzt, ist er in intensivem Kontakt mit dem in Gegenstrom geführten Produktgas. Er absorbiert dabei Teer und kühlt das Produktgas unter den Taupunkt ab, sodass Wasser kondensiert, welches seinerseits einen Teil des Ammoniaks aus dem Produktgas absorbiert [26, 50].

Die Trennung der Emulsion aus Kondensat und RME findet im Wäscherbecken, einem Stahltank unterhalb des Wäschers, statt. Er besteht aus zwei Abteilungen: In der ersten, etwa 8 m<sup>3</sup> fassenden, findet die Trennung von Kondensat und RME statt. Treibende Kraft dafür ist der Dichteunterschied zwischen Kondensat und RME. Das spezifisch schwerere wässrige Kondensat ist mit dem öligen RME nicht mischbar und sammelt sich im unteren Teil des Beckens. Dadurch ist dieser Teil des Wäscherbeckens ungefähr zur Hälfte mit Kondensat gefüllt. RME schwimmt auf, und durch die vom Wäscher ins Wäscherbecken strömende Emulsion wird er über einen Überlauf in den zweiten Teil des Beckens geleitet, der als Ausgleichsbehälter dient. Hier wird außerdem frischer RME zugeführt. Von hier wird der RME mittels einer Umwälzpumpe über einen Wärmetauscher, der den RME kühlt, wieder zum Flüssigkeitsverteiler geführt.

Tabelle 3.3.: Betriebsdaten Produktgaswäscher

Größe	Einheit	Wert
Produktgas Menge (brutto)	m <sup>3</sup> <sub>N,d.b.</sub> h <sup>-1</sup>	1920
Produktgas Druck vor Wäscher	mbarg	-30
Produktgas Druck nach Wäscher	mbarg	-40
Produktgas Temperatur vor Wäscher	°C	100-150
Produktgas Temperatur nach Wäscher	°C	38
RME Temperatur Wäscherbecken	°C	58
RME Temperatur Flüssigkeitsverteiler	°C	36
RME Umlauf	m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	60
RME Zufuhr	kg h <sup>-1</sup>	17
Emulsion zu Brennkammer	L h <sup>-1</sup>	40
Kondensat Menge	kg h <sup>-1</sup>	770

Das Wäscherbecken verlassen zwei weitere Flüssigkeitsströme: Auf etwa halber Höhe wird ein kleiner Teil der sich trennenden Emulsion abgepumpt und in

der Brennkammer verbrannt. Auf diese Art wird beladener RME entfernt und verhindert, dass sich Teer- und Staubpartikel in der Grenzschicht anreichern.

Das im Wäscherbecken anfallende Kondensat wird ebenfalls abgepumpt und zur Dampferzeugung verwendet. Im Kondensatverdampfer werden zuerst flüchtige Bestandteile ausgetrieben und in der Nachverbrennung verbrannt. Im Dampferzeuger wird mit Wärme aus dem Prozess der Dampf zur Fluidisierung und Vergasung erzeugt. Dafür wird das Kondensat, gegebenenfalls unter Zugabe von weiterem enthärtetem Wasser, verwendet. Über einen Ablassentspanner wird ein kleiner Teilstrom aus dem Dampferzeuger und aus dem Kondensatverdampfer abgeschlämmt und entsorgt, um eine Verschmutzung der Apparate zu verhindern.

Wird Biodiesel-in-Wasser Emulsion in den Kondensatverdampfer und Dampferzeuger gefördert, reichert sich der in der Emulsion enthaltene Biodiesel in diesen Apparaten an, da sein Siedepunkt über dem von Wasser liegt. Durch seine geringere Dichte wird er nicht abgeschlämmt und führt zum Ausfall der Apparate.



## 4. Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die chemischen Grundlagen der Vergasung und Teerbildung besprochen. Verschiedene Definitionen und Klassifizierungen von *Teer* werden in Abschnitt 4.1.1 vorgestellt. Danach wird auf verschiedene Analysemethoden für Teer eingegangen. Abschnitt 4.1.3 betrachtet die Mechanismen, mit denen die Teerabscheidung im Produktgaswäscher beschrieben werden kann, genauer. Abschnitt 4.2 befasst sich mit der Zusammensetzung von Biodiesel und gibt einen Überblick über den Verderb von Biodiesel. Wird verdorbener Biodiesel eingesetzt, steigt das Risiko, dass sich Emulsionen im Wäscherbecken bilden. Deshalb werden Emulsionen, und wie sie mit Hilfe von Tensiden behandelt werden können, am Ende dieses Kapitels von theoretischer Seite betrachtet.

### 4.1. Vergasung

Vergasung ist ein der Verbrennung ähnlicher Prozess. Im Gegensatz zur Verbrennung findet Vergasung jedoch unter Sauerstoffmangel ( $0 < \lambda < 1$ ) statt. Der Brennstoff wird – wie bei der Verbrennung – getrocknet, pyrolysiert und durch Reduktions- und Oxidationsreaktionen in kleine gasförmige Moleküle gespalten. Der letzte Schritt der Verbrennung, die Oxidation dieses Gases, unterbleibt aber.

Vergasung hat zum Ziel, feste Biomasse in einen Sekundärenergieträger, das Produktgas, umzuwandeln. Dieses kann später verbrannt oder zu Synthesen genutzt werden kann. Das Produktgas wird in anderen Arbeiten auch als Schwachgas, Synthesegas oder Holzgas bezeichnet. Für diese Arbeit ist die Bezeichnung *Produktgas* am besten zutreffend, weil keine Synthesen nach der Gasreinigung betrachtet werden.

Während die Verbrennung durch vollständige Oxidation des Brennstoffs in Summe exotherm ist, fehlt bei der Vergasung der letzte Schritt der vollständigen Oxidation. Weil für das Zerlegen des Brennstoffs Energie nötig ist, ist sie in Summe endotherm. Daraus folgt einerseits, dass der Vergasung Energie von außen (allotherm) oder durch teilweise Verbrennung (autotherm) zugeführt werden muss, und andererseits, dass das Produktgas einen höheren Heizwert besitzt als die Biomasse, aus der es gebildet wurde [51]. Die Vergasung kann als unvollständige

#### 4. Theoretischer Hintergrund

Verbrennung aufgefasst werden, weil bis auf die vollständige Oxidation dieselben Reaktionen ablaufen. Für die Vergasung ist ein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel ( $O_2$ ,  $CO_2$  oder  $H_2O$ ) nötig. Fehlt dieses, bleibt die Umwandlung nach der Pyrolyse stehen. Abbildung 4.1 zeigt die Abfolge der Vorgänge, die an einem Biomassepartikel im Zuge der Vergasung mit steigender Temperatur ablaufen. Sie werden unten im Einzelnen beschrieben.

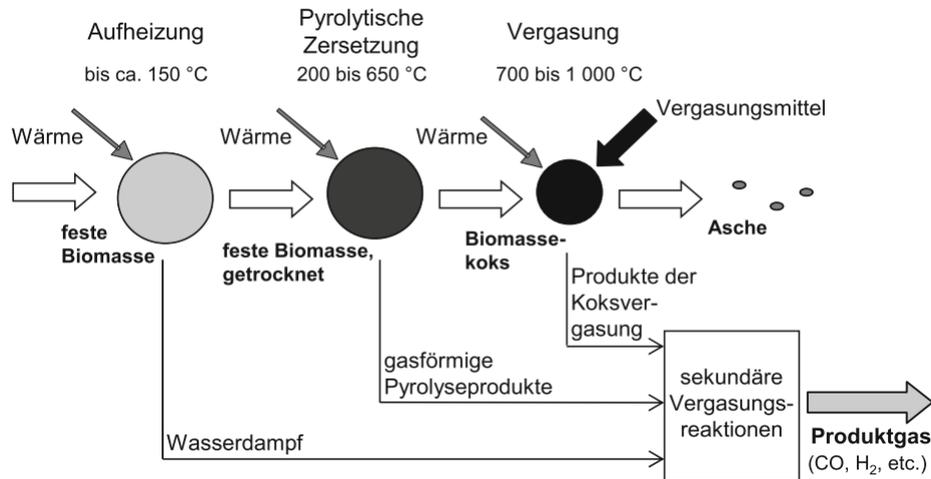


Abbildung 4.1.: Vorgänge bei der Vergasung eines Biomassepartikels [14] (Nachdruck mit Genehmigung)

Tritt ein Biomassepartikel in einen Vergasungsreaktor ein, findet zuerst die in Abbildung 4.1 als Aufheizung bezeichnete Phase der Trocknung statt. Bei Temperaturen bis  $150\text{ °C}$  entweichen freies und gebundenes Wasser.

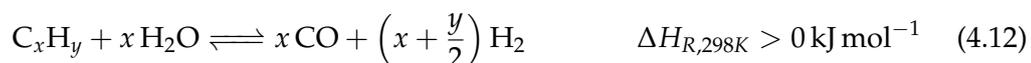
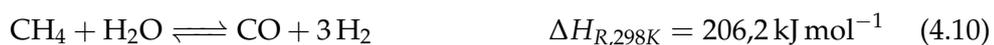
Ohne Wasser steigt die Temperatur des Partikels weiter an, bei ( $200\text{--}650$ )  $^{\circ}\text{C}$  findet die Pyrolyse statt. Dabei werden die polymeren Bestandteile der Biomasse – Hemicellulose, Cellulose und Lignin – zersetzt. Die Makromoleküle werden thermolytisch gespalten und es entstehen sowohl gasförmige als auch kondensierbare Pyrolyseprodukte sowie fester Pyrolysekoks. Das Vergasungsmittel spielt dabei keine Rolle, da die entweichenden Pyrolyseprodukte das Partikel vor dem Angriff des Vergasungsmittels schützen. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte sind neben den niedermolekularen Komponenten  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_x$  und  $CH_3OH$  auch größere Moleküle wie Carbonsäuren, Phenolverbindungen und Oligomere. Sie werden vor allem bei niedrigen Temperaturen und langsamen Aufheizraten freigesetzt und sind eine wichtige Quelle für Teer im Produktgas, der in Abschnitt 4.1.1 weiter behandelt wird. Nach der Pyrolyse besteht das Partikel aus Koks, das ist in erster Linie Kohlenstoff, und anorganischen Bestandteilen, der späteren Asche.

Zwischen 700 °C und 1000 °C findet die Vergasung statt. Das Vergasungsmittel reagiert dabei mit dem Kokspartikel zu CO oder CO<sub>2</sub>. Bei hohen Temperaturen finden darüber hinaus sekundäre Vergasungsreaktionen der Pyrolyseprodukte statt. Durch die gute Vermischung laufen in einem Wirbelschichtreaktor alle Prozesse von der Trocknung bis zur Vergasung parallel ab.

Die wichtigsten heterogenen Reaktionen bei der Vergasung sind die vollständige Oxidation (4.1), die partielle Oxidation (4.2), die Wassergas-Reaktion (4.3), die Boudouard-Reaktion (4.4) und die H<sub>2</sub>-Vergasung (4.5) [52]. Die Oxidationsreaktionen sind stark exotherm, die H<sub>2</sub>-Vergasung ist leicht exotherm, während die Wassergas- und die Boudouard-Reaktion endothermen Charakter haben.



Gleichzeitig finden homogene Reaktionen in der Gasphase statt. Dies sind die Oxidation von CO (4.6), H<sub>2</sub> (4.7) und CH<sub>4</sub> (4.8), die Wassergas-Shift-Reaktion (4.9), die Dampf- (4.10) und Trockenreformierung von CH<sub>4</sub> (4.11) sowie die Dampfreformierung von Teer und Pyrolyseprodukten (4.12). Die Oxidationsreaktionen sind stark, die Wassergas-Shift-Reaktion schwach exotherm, während die Reformierungs- und Vergasungsreaktionen endotherm sind.



## 4. Theoretischer Hintergrund

### 4.1.1. Teer

Unter Teer werden jene organischen Verbindungen im Produktgas verstanden, die unter Normalbedingungen kondensierbar bzw. resublimierbar sind. Sie entstehen bei der Pyrolyse und durch den stöchiometrischen Brennstoffüberschuss bei der Vergasung. Teerbildung findet daher bei der Vergasung zwangsläufig statt. Durch die Reaktionsbedingungen, vor allem durch Temperatur, Vergasungsmittel und Katalysatoren, kann die brennstoffspezifische Teermenge verringert und ihre Zusammensetzung verändert werden.

Im Lauf der Zeit haben sich verschiedene Definitionen für *Teer* etabliert. Eine grundlegende ist die von Milne et al. [53]:

“The organics, produced under thermal or partial-oxidation regimes (gasification) of any organic material, are called ‘tars’ and are generally assumed to be largely aromatic.”

Da die Messung von Staub und Teer in Produktgasen der Biomassevergasung in der Technischen Spezifikation CEN/TS 15439 [54] genormt werden soll, wird dort auch Teer definiert, und zwar als

„Oberbegriff (unspezifische Bezeichnung) für die Gesamtheit aller organischen Verbindungen, die in dem Produktgas aus der Vergasung vorliegen, mit Ausnahme gasförmiger Kohlenwasserstoffe (C1 bis C6).“

Aus dem weiteren Text dieser Vornorm erschließt sich, dass sie auch Benzol umfasst. Die vorliegende Arbeit verwendet den Begriff *Teer* in der Definition der CEN/TS 15439.

**Teerbildung und Klassifizierung** Die Klassifizierung von Teer wird in der Literatur nach unterschiedlichen Gesichtspunkten durchgeführt: Die einzelnen Verbindungen werden nach den Entstehungsbedingungen oder nach dem eher praktischen Aspekt, wie sehr sie zu Problemen im Betrieb führen können, eingeteilt.

Teer bildet sich mit der einsetzenden Pyrolyse der Biomasse, die große Bruchstücke der Biomasse-Polymere freisetzt. Diese großen, viel Sauerstoff enthaltenden Moleküle wie z.B. Levoglucosan oder Essigsäure werden *primärer Teer* genannt. Mit zunehmender Temperatur werden diese Bruchstücke durch Dampf und Sauerstoff zu kleineren, weniger Sauerstoff enthaltenden Verbindungen umgewandelt. Es entsteht *sekundärer Teer*, der aus Phenolen, Olefinen und cyclischen Etherverbindungen besteht. Daneben entstehen bei der Umwandlung von primärem zu sekundärem Teer CO und H<sub>2</sub>. Bei Temperaturen ab ca. 800 °C bildet sich *tertiärer Teer*, der aus

PAK und alkylierten PAK besteht. Mit steigender Temperatur sinkt der Anteil an Alkylaromaten, dafür steigt die molekulare Masse der gebildeten PAK [53]. Letzten Endes entsteht auf diesem Wege Ruß [55].

Nach dem Bestimmungsverfahren kann Teer in mit Gaschromatographie bestimmbare Teerbestandteile („GC/MS-Teer“; Molekülmasse von Benzol bis Coronen) und durch Extraktion und Trocknung gravimetrisch bestimmbar Teer (vor allem PAK) unterschieden werden. Diese beiden Teerklassen haben einen Überlappungsbereich: die größten mit GC/MS bestimmbaren Komponenten sind auch Bestandteil des gravimetrisch bestimmbar Teers. Eine „Gesamtteer“-Angabe ist daher unzulässig [54].

In [56] wird eine Einteilung in fünf Klassen vorgestellt, die in Tabelle 4.1 zusammengefasst ist. Ihr Ansatz ist, dass die genaue Teerzusammensetzung für die Verbrennung in einem Motor unwichtig ist, solange der Taupunkt des Teers nicht unterschritten wird.

Tabelle 4.1.: Teerklassen nach [56]

Klasse	Beschreibung
1	mit dem GC nicht detektierbar: sehr große Moleküle. starke Erhöhung des Taupunkts
2	heterocyclische Verbindungen (z.B. Phenol, Pyridin) relativ gut in Wasser löslich
3	Aromaten mit einem Ring (z.B. Benzol, Toluol, Xylol) kondensieren bei niedrigen Temperaturen u. hohen Konzentrationen
4	PAK mit zwei bis drei Ringen (z.B. Naphthalin) kondensieren bei mittleren Temperaturen u. hohen Konzentrationen
5	PAK mit bis zu sieben Ringen (z.B. Coronen) kondensieren bei hohen Temperaturen u. geringen Konzentrationen

Die Vergasungstemperatur hat daher, nach dem Einsatz von Katalysatoren [37], den stärksten Einfluss auf die Teermenge und -zusammensetzung [32]. Abbildung 4.2 zeigt in vereinfachter Form die Teerbildung und -umwandlung mit steigender Temperatur. Die Bildung von sekundärem und tertiärem Teer erfolgt durch [4+2]-Cycloadditionen und Dehydrierung oder radikalisch [57, 55]. Mit steigender Temperatur werden geringere Mengen an Teer gebildet, dafür wird es mit wachsender Molekülgröße zunehmend schwieriger, den tertiären Teer zu zerstören. Außerdem neigt er schon in geringen Konzentrationen und bei hohen Temperaturen dazu, sich abzulagern (Klassen 5 und 1). Deswegen muss bei der Vergasungstemperatur ein Optimum aus Teermenge und Teerzusammensetzung

#### 4. Theoretischer Hintergrund

gewählt werden.

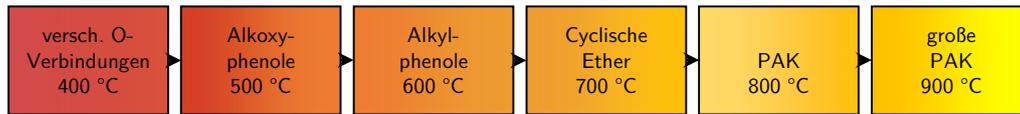


Abbildung 4.2.: Veränderung der Teerzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur nach [58].

Je nach Vergasungstemperatur und Vergaserbauart enthält das Produktgas verschiedene Mengen an Teer, die sich chemisch unterschiedlich verhalten: Während Gegenstromvergaser im Schnitt  $50 \text{ g m}^{-3}_{\text{N}}$  Teer produzieren, sind es bei Gleichstromvergäsern  $<1 \text{ g m}^{-3}_{\text{N}}$ . Wirbelschichtvergaser liegen wegen der erwähnten Durchmischung zwischen diesen beiden Bauformen, Flugstromvergaser liefern sehr geringe Teergehalte. Da der Teer aus Gegenstromvergäsern zu großen Teilen aus Pyrolyseprodukten besteht, handelt es sich um eine zähflüssige Masse, die über ausreichend viele polare Anteile verfügt, weshalb sie in einem Wasserwäscher abgeschieden werden kann. Nach diesem Prinzip wurde beispielsweise die Teerabscheidung im dänischen BMHKW Harboøre ausgelegt. Der Teer aus Wirbelschichtvergäsern kann jedoch nicht zufriedenstellend mit Wasserwäschern behandelt werden, da es sich vor allem um sekundären und tertiären Teer handelt. Deshalb muss dieser mit apolaren Waschmitteln aus dem Produktgasstrom entfernt werden [32].

Weitere Einflussfaktoren auf den Teergehalt des Produktgases sind das Vergasungsmittel, die Art und Aufbereitung der eingesetzten Biomasse, die Verweilzeit und Luftüberschuss, Geometrie und Gasverteilung im Reaktor (Kanalbildung bei Festbettreaktoren, ungleichmäßige Fluidisierung bei Wirbelschichtreaktoren) [14].

Eine wichtige Teerkomponente bei der Dampfvergasung in der Wirbelschicht mit Olivin ist Naphthalin, das über *1H*-Inden zu Benzol abgebaut wird [59]. Darüber hinaus kommen Styrol, Acenaphthylen, Anthracen und Phenanthren in Mengen über  $100 \text{ g m}^{-3}_{\text{N}}$  im ungereinigten Produktgas vor [26].

##### 4.1.2. Analytik

Zur Analyse von Teer haben sich verschiedene Techniken, vor allem Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC/FID) oder mit Massenspektrometer (GC/MS) etabliert. Es wurden auch schnellere und einfachere online-Messmethoden zur Teerbestimmung vorgestellt, wie direkte FID-Messung [60] oder

laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie [61]. Die gemessenen Teerkonzentrationen und gegebenenfalls Speziesverteilungen sind stark vom Analyseverfahren abhängig.

Die offline-Methoden unterscheiden sich neben der Analysemethode besonders in der Art der Probenahme: Häufig erfolgt sie nasschemisch durch Kondensation und Absorption in einem organischen Lösungsmittel bei kontrollierter, niedriger Temperatur in Gaswaschflaschen mit Fritteneinsatz. CEN/TS 15439 [54] sieht dafür Isopropanol bei  $-20$  bis  $-15$  °C vor. Weitere verwendete Lösungsmittel sind unter anderem Aceton, Dichlormethan oder Toluol [53]. Die an der TU Wien eingesetzte Methode orientiert sich stark an CEN/TS 15439. Sie verwendet aber, abweichend von der Norm, Toluol bei  $-8$  °C als Lösungsmittel [26, 62]. Dadurch kann, auf Kosten der Information über Toluol und Xylol im Produktgas, der Wassergehalt auf einfache Art mitbestimmt werden. Sie wird auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Die nasschemischen Probenahmen eignen sich gut, um über einen Zeitraum von mehreren Minuten Proben zu sammeln. Für zeitlich hoch aufgelöste Momentaufnahmen sind diese Methoden wegen der langen Probenahme und dem großen Arbeitsaufwand und Lösungsmiteleinsatz ungeeignet.

Einfache Aromaten (Klasse 3 in Tabelle 4.1) können auch durch Probenahme in einem Gassack, der zur Analyse in einem GC/FID in einem Ofen auf  $90$  °C erwärmt wird, bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde auf diese Art der Gehalt an BTX-Aromaten (Benzol, Toluol und Xylol) im Produktgas bestimmt. Die Probenahme dauert dabei höchstens eine Minute, auch der Chemikalieneinsatz ist, bis auf Stickstoff zum Spülen der Gassäcke, gering. Die Messergebnisse sind im Idealfall innerhalb einer Stunde ab Messung verfügbar.

Um im Vergleich zu anderen nasschemischen Methoden weniger Lösungsmittel einzusetzen und schneller Ergebnisse zu erhalten, wurde die *SPA-Methode* entwickelt [63]. Die Probenahme erfolgt dabei mit einem mit Adsorbens gefülltem Röhrchen, durch welches mit einer Spritze eine definierte Menge Produktgas gesaugt wird. Anschließend wird mit Lösungsmittel desorbiert, und mittels GC/FID analysiert. Vorteilhaft bei dieser Methode sind die kleinen Probevolumina, die kurze Probenahmezeit und die Verfügbarkeit von Ergebnissen innerhalb von Stunden. Bei dieser Methode muss aber wegen der kleinen Probevolumina und der schlechten Adsorption von BTX besonders auf sorgfältige Probenahme, Lagerung und schnelle Analyse geachtet werden, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten [64].

### 4.1.3. Teerabscheidung im Produktgaswäscher

Teer wird im RME-Wäscher auf zwei Arten aus dem Produktgas entfernt: Absorption ist dafür verantwortlich, dass auch der Dampf von leicht flüchtigen Teerbestandteilen im Wäscher entfernt wird. Höhermolekulare Teerbestandteile, die einen hohen Siede- oder Sublimationspunkt und einen niedrigen Dampfdruck aufweisen, werden durch Kondensation oder Resublimierung abgetrennt. Weiters kann Teer durch das Einblasen von Sekundärluft in das heiße Produktgas verbrannt werden. Dadurch nimmt allerdings der Heizwert des Produktgases stark ab.

**Absorption** Für den Grenzfall sehr geringer Stoffmengenanteile in der Flüssigphase  $x_T$  einer Übergangskomponente  $T$  gilt das Henry-Gesetz (4.13). Es beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen Partialdruck in der Gasphase  $p_T$  in mbar und  $x_T$  [65].

$$p_T = H \cdot x_T \quad (4.13)$$

$H$  (in mbar) wird Henry-Koeffizient genannt. Er ist eine Funktion der Temperatur und für jedes Gemisch charakteristisch. Den Grenzfall hoher Stoffmengenanteile in der Flüssigphase  $x_T$  einer Übergangskomponente  $T$  beschreibt das Raoult-Gesetz (4.14). Der Partialdruck einer Übergangskomponente  $T$  in mbar entspricht dem Produkt aus Sättigungsdampfdruck von  $T$  bei einer gegebenen Temperatur,  $p_S$  in mbar und molarem Anteil an der Flüssigphase  $x_T$ .

$$p_T = p_S \cdot x_T \quad (4.14)$$

**Kondensation und Resublimation** Dem Sättigungsdampfdruck kommt darüber hinaus Bedeutung bei Kondensation und Resublimation zu. Ist der molare Anteil einer Teerbestandteil im Produktgas größer als der molare Anteil, der ihrem Sättigungsdampfdruck bei gegebener Temperatur entspricht, wird Teer abgeschieden. Dazu ist kein Lösungsmittel notwendig. Auch das Verstopfen von Rohrleitungen, etc. wird dadurch hervorgerufen. Auf der Nicht-Unterschreitung dieses „Teertaupunkts“ beruht die OLGA-Gasreinigung [32]. Von denselben Verfassern wird ein Berechnungstool für den Teertaupunkt vorgestellt [66].

Der Sättigungsdampfdruck ist selbst für reine Komponenten nur mit empirischen Formeln wie der Antoine-Gleichung oder der Wagner-Gleichung zugänglich. Bei der Verwendung dieser Gleichungen muss auf die Einheiten von Temperatur und Druck besonders geachtet werden. Die oft verwendete Antoine-Gleichung (4.15)

gibt den Sättigungsdampfdruck als Funktion der Temperatur mit drei Parametern  $A$ ,  $B$  und  $C$  wieder.

$$\ln \frac{p_s}{\text{mbar}} = A + \frac{B}{T + C} \quad (4.15)$$

Da die Antoine-Gleichung schlecht extrapolierbar ist, ist bei ihrer Verwendung besonders auf den Gültigkeitsbereich der Parameter zu achten. Darüber hinaus weist sie bei  $C$  eine Polstelle auf, sodass sie im Bereich von  $T \approx C$  keine sinnvollen Werte liefert [67].

Die vier Parameter  $A$  bis  $D$  umfassende, modifizierte Wagner-Gleichung (4.16) kann hingegen vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt ( $p_{krit}$  in mbar,  $T_{krit}$  in K) eingesetzt werden. Beim Extrapolieren zu kleineren Werten weist auch sie Fehler auf [67].

$$\ln \frac{p_s}{p_{krit}} = \frac{1}{T_r} \cdot \left[ A \cdot (1 - T_r) + B \cdot (1 - T_r)^{1,5} + C \cdot (1 - T_r)^{2,5} + D \cdot (1 - T_r)^5 \right] \quad (4.16)$$

Darin bedeutet  $T_r = \frac{T}{T_{krit}}$  die dimensionslose reduzierte Temperatur. Nach (4.16) und den in [67] publizierten Parametern wurden die Dampfdrücke in Kapitel 9 berechnet.

## 4.2. Biodiesel

Biodiesel bezeichnet einen Dieselkraftstoff, der durch Umesterung eines tierischen oder pflanzlichen Fetts oder Öls mit Methanol gewonnen wird [38]. Chemisch betrachtet ist Biodiesel ein Fettsäuremethylester (fatty acid methyl ester, *FAME*).

In Europa sind Biodiesel aus Rapsöl (rapeseed oil methyl ester, *RME*) und aus Altspiseöl (used cooking oil methyl ester, *UCOME*) häufige Sorten. In Südostasien wird Biodiesel aus Palmöl (palm oil methyl ester, *PME*) in großen Mengen zum Export hergestellt. Dabei wird in nennenswertem Umfang Urwald gerodet, um Ölpalmen-Plantagen anzulegen [68]. Ein nachhaltiges Wirtschaften mit Bioenergie setzt allerdings die Verwendung regionaler Ressourcen und Reststoffe voraus.

Wird als Rohstoff Altspiseöl oder Rindertalg verwendet, kann der teure Rohstoff Pflanzenöl, der außerdem immer wieder in der Kritik steht, mit Lebensmitteln zu konkurrieren, umgangen werden. Dieser wirtschaftliche Vorteil wird durch die in Altspiseöl und Talg vorhandenen freien Fettsäuren (free fatty acids, *FFA*) geschmälert: *FFA* bilden im basisch katalysierten Verfahren, das am häufigsten

#### 4. Theoretischer Hintergrund

eingesetzt wird, störende Seifen, sodass auf das langsamere, und damit teurere, säurekatalysierte Verfahren ausgewichen werden muss [38, 69].

##### 4.2.1. Eigenschaften

Biodiesel wird hergestellt, weil selbst dünnflüssige Pflanzenöle eine höhere Viskosität haben, als für Dieselmotoren in der Norm gefordert [42]. Tabelle 4.2 zeigt diesen Umstand exemplarisch an Rapsöl und RME.

Tabelle 4.2.: Gegenüberstellung der Anforderungen an Biodiesel [42] mit Daten für PME und RME [70] sowie für Rapsöl [71]

Eigenschaft	Einheit	DIN EN 14214	PME	RME versch. Sorten	Rapsöl
CFPP	°C	-20 – 0	11	-16 – -10	
Dichte bei 15 °C	kg m <sup>-3</sup>	860 – 900	875,7	880,3 – 884,7	914 – 917
kinematische Viskosität bei 40 °C	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3,50 – 5,00	4,53	4,55 – 4,80	36 [30]
Flammpunkt	°C	> 101	174	177 – 194	275 – 290
Wassergehalt	mg kg <sup>-1</sup>	< 500	80	110 – 800	
Oxidationsstabilität bei 110 °C	h	> 8,0		1,2 – 7,2	
Säurezahl	mg KOH g <sup>-1</sup>	< 0,5	1,22	0,83 – 1,97	
Iodzahl	g I <sub>2</sub> (100 g) <sup>-1</sup>	< 120	51	104 – 116	110 – 126

Da Biodiesel aus umgeesterten Fetten und Ölen besteht, entspricht seine Fettsäure-Zusammensetzung der des zugrundeliegenden Rohstoffs. In Abbildung 4.3 auf der nächsten Seite ist die Fettsäure-Zusammensetzung einiger Ölpflanzen dargestellt. Beachtenswert ist dabei nicht nur der große Unterschied zwischen den verschiedenen Pflanzen – selbst innerhalb einer Rohstoffquelle können große Unterschiede in der Zusammensetzung bestehen. Von der Fettsäure-Zusammensetzung hängen vor allem der Schmelzbereich, und damit die Filtrierbarkeitsgrenze (cold filter plugging point, *CFPP*) sowie die Oxidationsstabilität des Biodiesels ab. Mit dem Anteil gesättigter Fettsäuren steigen sowohl *CFPP* als auch die Oxidationsstabilität [72].

Biodiesel besteht nicht nur aus apolaren Kohlenwasserstoffen wie fossiler Diesel. Durch die Estergruppe, und eventuell als Folge von Oxidation vorhandenen Keto- und Hydroxygruppen, weisen Biodiesel-Moleküle polare Anteile auf. Dadurch können Emulsionen aus Biodiesel und Wasser begünstigt werden. Biodiesel löst Wasser besser als fossiler Diesel: Je nach Fettsäure-Zusammensetzung und Tem-

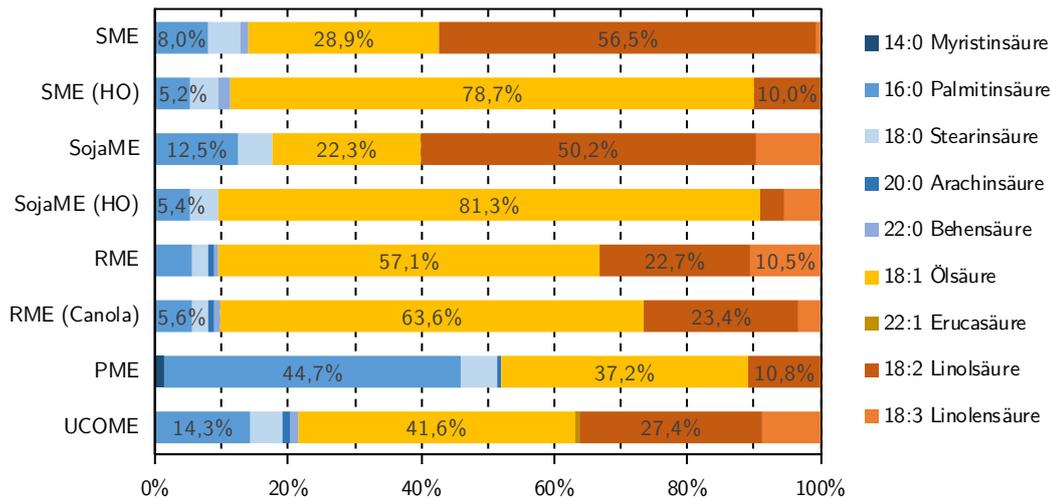


Abbildung 4.3.: Fettsäure-Zusammensetzung verschiedener Biodiesel [70].  
Gesättigte Fettsäuren sind blau, einfach ungesättigte gelb, und mehrfach ungesättigte rot dargestellt.  
HO bezeichnet Sorten mit höherem Ölsäureanteil.

peratur sind das  $(1,5\text{--}2,0) \text{ g kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ , zehnmal mehr als in fossilem Diesel [73]. Die Löslichkeit von Wasser in Biodiesel steigt mit dem Anteil und dem Grad an ungesättigten Fettsäuren [74].

#### 4.2.2. Alterung und Zersetzung

Chemisch betrachtet sind FAME, als Ester aus Methanol und einer langkettigen Carbonsäure, das einfache Analogon zu einem Triglycerid. Alterung und Verderb erfolgen daher nach denselben Mechanismen wie bei tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen: Biodiesel wird ranzig.

Unter Ranzigwerden versteht man Oxidationsvorgänge, deren Produkte Fette und Öle bereits in geringsten Mengen zum Verzehr oder für die Anwendung in der Kosmetik unbrauchbar machen [75]. Die verschiedenen Mechanismen des Ranzigwerdens sind Autoxidation, Hydrolyse der Esterbindung, enzymatischer Abbau durch Mikroorganismen und Veränderungen durch thermische Einwirkung [76]. Die drei ersteren Mechanismen können auch bei Biodiesel, der im Produktgaswäscher eingesetzt wird, wirken. Durch Bildung polarer Alterungsprodukte und Seifen durch Reaktion mit Ammoniak aus dem Produktgas entstehen Verbindungen, die sowohl über apolare, als auch über polare Gruppen verfügen. Sie können als Emulgatoren wirken und die Bildung stabiler Biodiesel-in-Wasser Emul-

#### 4. Theoretischer Hintergrund

sionen fördern. Thermische Zersetzung von Biodiesel ist im Produktgaswäscher unwahrscheinlich, da diese erst ab Temperaturen von über 275 °C stattfindet [77].

Im Produktgaswäscher kondensiert Wasser, da unter den Taupunkt des Produktgases abgekühlt wird. Im Wäscherbecken unterhalb des Wäschers muss möglichst rasch eine klare Trennung in wässrige und ölige Phase erfolgen. Die wässrige Phase, das Kondensat, wird entsorgt [78] oder verdampft und als Fluidisierungs- und Vergasungsmittel verwendet [47]. Bilden sich hier stabile Öl-in-Wasser Emulsionen [79, 80], muss der Beckeninhalt — das sind in der Regel mehrere m<sup>3</sup> RME — ausgetauscht werden. Andernfalls würde der höhere Siedepunkt des Biodiesels dazu führen, dass er sich im Dampferzeuger anreichert. Das führt zum Ausfall des Dampferzeugers und hätte einen ungeplanten Stillstand des Vergasers zur Folge.

Bei der Autoxidation bilden sich in einer radikalischen Kettenreaktion Hydroperoxide (siehe Abbildung 4.4). Die Kettenreaktion wird durch energiereiches Licht oder Erwärmen initiiert und von Metallionen (z.B. Cu, Fe) oder Enzymen katalysiert. Lichteinwirkung beschleunigt die Oxidation von Biodiesel um einige Größenordnungen [81].

Das Ranzigwerden ist von einer Induktionsperiode gekennzeichnet, wie sie typisch für Kettenreaktionen ist: Anfangs sind noch nicht genug Radikale vorhanden, um einen Fortschritt der Reaktion zu bemerken. Nach dem Verstreichen der Induktionszeit schreitet die Reaktion jedoch rasch voran [76].

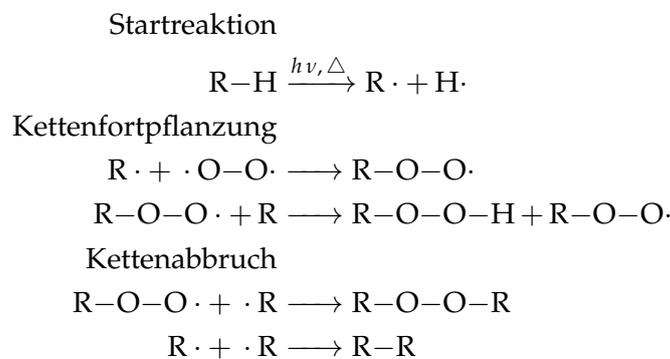


Abbildung 4.4.: Prinzip der Autoxidation als radikalische Kettenreaktion

Ungesättigte Fettsäuren sind besonders anfällig für Autoxidation. Bevorzugt werden Radikale am *bis*-Allyl- und Allyl-Kohlenstoff gebildet, weil sie an diesen Positionen durch Mesomerie stabilisiert werden [82, 83]. Das Verhältnis der Autoxidationsgeschwindigkeiten von Ölsäure (18:1), Linolsäure (18:2) und Linolensäure (18:3) wird mit 1:12:24 angegeben [76]. Abbildung 4.5 auf Seite 42 zeigt die Autoxi-

dation am Beispiel von Ölsäuremethylester, der mit ca. 60 % den Hauptbestandteil von RME bildet. In Abbildung 4.3 auf Seite 39 ist dargestellt, dass RME zu ungefähr 90 % aus diesen drei ungesättigten, und daher für Autoxidation anfälligen, Fettsäuren besteht.

Die bei der Autoxidation gebildeten Hydroperoxide sind nicht stabil. Sie zersetzen sich zu Aldehyden und Ketonen [84, 85, 86], deren Geruch schon in geringen Konzentrationen wahrgenommen wird [76]. Weiters können Aldehyde über Persäuren durch homolytische Spaltung der C–C und O–O Bindungen und Rekombination zu kurzen Carbonsäuren, vor allem Ameisensäure, reagieren [85, 86]. In der Literatur wurde dafür ein rekursiver Mechanismus vorgeschlagen [86]. Im beschleunigten Alterungsversuch nach DIN EN 14112 [87] ist Ameisensäure hauptverantwortlich für den Anstieg der Leitfähigkeit. Letztere ist daher ausschlaggebend für die Bestimmung der Induktionszeit [82].

Der polare Anteil der Oxidationsprodukte steigt mit kürzer werdender Kohlenstoffkette. Das erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass sie, beispielsweise im Produktgaswäscher, als Emulgatoren wirksam werden.

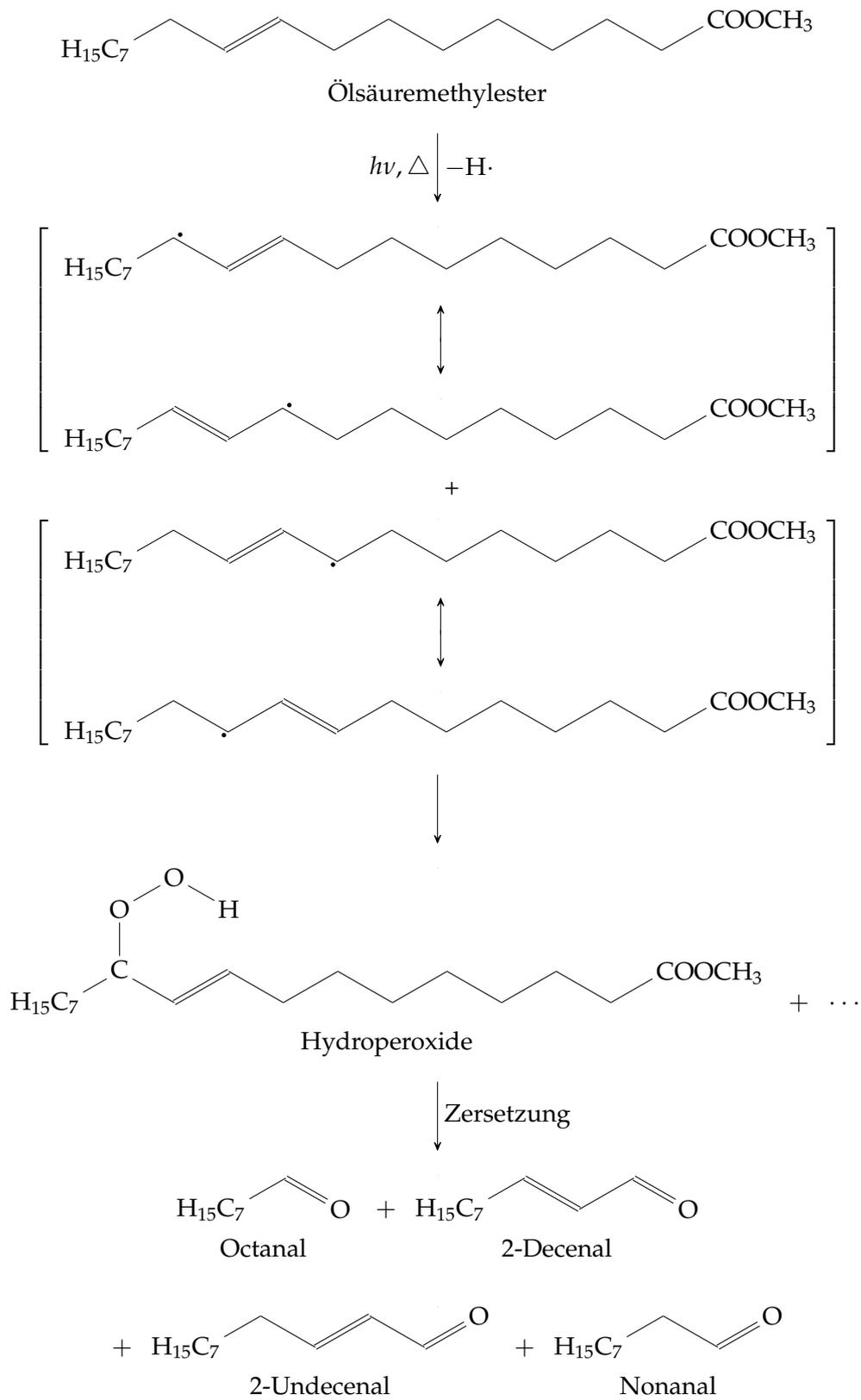
Die Esterbindung kann außerdem hydrolytisch gespalten werden. Wasser kann bei unsachgemäßer Lagerung als Kondenswasser in den Biodiesel gelangen. Im Produktgaswäscher ist Biodiesel über lange Zeit in intensivem Kontakt mit Wasser. Die bei der Hydrolyse gebildeten freien Fettsäuren wirken autokatalytisch und werden ebenfalls als unangenehmer Geruch schon in kleinen Konzentrationen wahrgenommen [76]. Im Produktgaswäscher können darüber hinaus langkettige freie Fettsäuren mit Ammoniak aus dem Produktgas zu Ammoniumsalzen reagieren, die ebenfalls als Emulgatoren wirken.

Es gibt mehrere Parameter, mit denen die Oxidationsstabilität von Biodiesel untersucht werden kann:

**Beschleunigtes Verfahren nach DIN EN 14112, „Rancimat-Test“** Eine definierte Menge Biodiesel wird in einem verschlossenen, auf 110 °C beheizten Gefäß vorgelegt und Luft durch den Biodiesel geleitet. Anschließend wird der Luftstrom durch entionisiertes Wasser geleitet, dessen elektrische Leitfähigkeit gemessen wird. Ein Anstieg der Leitfähigkeit wird vor allem durch Ameisensäure verursacht. Die Zeit bis zu einem schnellen Anstieg der Leitfähigkeit wird als Induktionszeit angegeben [87].

**Peroxidzahl nach DIN EN ISO 3960** Sie basiert auf dem Verfahren nach Wheeler und gibt den Peroxidgehalt in Milliäquivalent Sauerstoff pro kg Probe an. Sie wird detailliert in Abschnitt 7.2.3 beschrieben [88].

#### 4. Theoretischer Hintergrund



**Anisidinzahl nach DIN EN ISO 6885** Die dimensionslose Anisidinzahl ist ein Maß für den Gehalt an Aldehyden in einer Probe. Sie wird spektrometrisch bei  $\lambda = 350 \text{ nm}$  bestimmt. Im Detail wird in Abschnitt 7.2.4 auf sie eingegangen [89].

Sowohl die Peroxidzahl, als auch die Anisidinzahl korrelieren mit dem Rancimat-Test [90]. Die Peroxidzahl hat einen Nachteil: Wenn die Fettsäuren bereits (nahezu) vollständig zu Peroxiden reagiert haben und diese weiterhin zu Aldehyden und Carbonsäuren oxidiert werden, nimmt der Gehalt an Peroxiden wieder ab. Eine geringe Peroxidzahl alleine ist also nicht hinreichend, um oxidativen Verderb auszuschließen.

Je nach Lagerbedingungen kann Biodiesel innerhalb weniger Wochen so stark altern, dass er die Anforderungen an Oxidationsstabilität gemäß DIN EN 14214 nicht mehr erfüllt [83].

Die Alterung und Zersetzung von Biodiesel kann verzögert werden, indem er richtig gelagert wird: Optimal wird Biodiesel kühl, dunkel, trocken und vor Sauerstoffzutritt geschützt in inerten Behältern gelagert. Die Oxidationsstabilität wird weiter erhöht, wenn Antioxidantien zugesetzt werden. Man unterscheidet primäre und sekundäre Antioxidationsmittel nach ihrer Wirkungsweise:

*Primäre Antioxidationsmittel* sind Radikalfänger. Polyphenole wie Propylgallat (Abb. 4.6b) und sterisch gehinderte Phenole wie 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol (BHT, Abb. 4.6a) geben leicht ein H-Radikal ab. Sie selbst können das ungepaarte Elektron leicht über konjugierte Doppelbindungen durch Mesomerie stabilisieren. Bei sterisch gehinderten Verbindungen kommt hinzu, dass das Radikal an einer Stelle im Molekül gebildet wird, die durch Schutzgruppen für einen radikalischen Angriff seitens des BHT-Moleküls ungünstig sind. Sie inhibieren so den Kettenstart der Autoxidation.

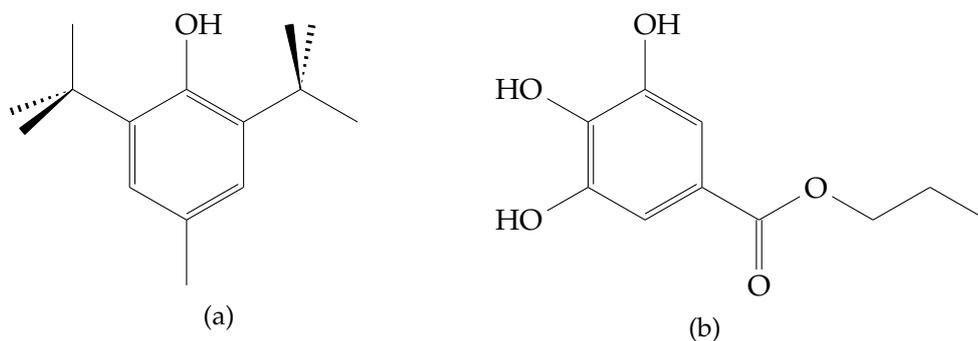


Abbildung 4.6.: Strukturformeln von zwei primären Antioxidantien: BHT (a) und Propylgallat (b)

#### 4. Theoretischer Hintergrund

*Sekundäre Antioxidationsmittel* sind Komplexbildner wie EDTA oder Citronensäure. Sie maskieren Metallionen, und verlangsamen auf diese Art die Oxidation von Biodiesel. Deswegen weist Biodiesel, der im Zuge der Aufbereitung (siehe Abbildung 3.4 auf Seite 21) mit Citronensäurelösung gewaschen wurde, eine verbesserte Oxidationsstabilität auf [91].

Ideal ist ein kombinierter Einsatz von primären und sekundären Antioxidantien, um die Oxidation von Biodiesel möglichst lange zu verzögern [91].

##### 4.2.3. Wahl als Waschmittel bei der Biomassevergasung

Biodiesel (RME) wurde bei den DFB-Biomassevergasungsanlagen Güssing und Oberwart aus mehreren Gründen als Waschmittel gewählt: Er löst gut Naphthalin, eine der Hauptkomponenten des Teers, hat selbst einen niedrigen Dampfdruck, und er trennt sich gut von Wasser. Er ist regional verfügbar, biogen, ungiftig und kann im DFB-Vergasungsprozess intern entsorgt werden, indem beladener RME in den Verbrennungsteil der Anlage verbrannt wird. Er erfüllt somit von den untersuchten möglichen Waschmitteln die Kriterien am besten [30]. Dennoch ist RME aufgrund der eingesetzten Menge ein teures Betriebsmittel, das außerdem nicht immer die erforderliche gute Trennung vom Kondensat aufweist.

In der Literatur ist eine vergleichende Untersuchung der Abscheideleistung verschiedener Waschflüssigkeiten für Teer aus Produktgas publiziert [28]. Neben Biodiesel (UCOME) wurden Diesel, Wasser, Pflanzenöl und Schmieröl untersucht. Die betrachteten Teerkomponenten waren Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Phenol, 1*H*-Inden und Naphthalin. Biodiesel schnitt insgesamt am besten ab. Die Abscheidegrade betragen über 90 % für alle betrachteten Komponenten außer Benzol, nur 1*H*-Inden und Naphthalin wurden von Pflanzenöl noch etwas besser abgeschieden. Diesel und Wasser schnitten besonders schlecht ab, weil aus Diesel Xylol und Phenol desorbiert wurden und Wasser wegen seiner schlechten Löslichkeit für Teere sehr schnell gesättigt war.

Vor diesem Hintergrund ist Biodiesel, was die Abscheidung von Teer betrifft, ein sehr gut geeignetes Waschmittel. Die mögliche Bildung von stabilen Biodiesel-in-Wasser Emulsionen ist ein kritischer Aspekt beim Einsatz von Biodiesel als Waschmittel. Einflussfaktoren darauf werden in Kapitel 6 auf Seite 57 genauer betrachtet. In Kapitel 8 auf Seite 85 werden Möglichkeiten, bereits gebildete Emulsionen zu trennen, untersucht.

#### 4.2.4. Emulsionen

In einer Emulsion liegt eine Flüssigkeit fein verteilt in einer, mit ihr nicht mischbaren, zweiten Flüssigkeit vor. Eine Flüssigkeit bildet dabei eine kontinuierliche Phase, in der die andere dispergiert ist. Meist stabilisieren grenzflächenaktive Stoffe, *Tenside*, die Schicht zwischen den Emulsionsphasen.

Emulsionen verfügen über sehr große Grenzflächen zwischen den beiden Phasen. Aufgrund der in das Tropfeninnere gerichteten Grenzflächenspannung  $\gamma$  sind Flüssigkeiten bestrebt, ihre Grenzfläche möglichst klein zu halten. Folglich sind Emulsionen instabile oder metastabile Zustände, die sich nicht spontan aus den reinen Flüssigkeiten bilden. Mit der Zeit trennen sie sich wieder in die reinen Phasen. Um Emulsionen zu bilden, muss dem System von außen Energie zugeführt werden. In industriellen Prozessen passiert das meist durch Scherung (z.B. durch Rührer), die die Phasen fragmentiert und im System verteilt.

Je nach Charakter der kontinuierlichen und der dispersen Phase unterscheidet man in Öl-in-Wasser (O/W) und Wasser-in-Öl (W/O) Emulsionen. Darüber hinaus existieren mehrfache Emulsionen wie Öl-in-Wasser-in-Öl Emulsionen, die beispielsweise in der Pharmazie eingesetzt werden, um Wirkstoffe durch den Magen unbeschadet in den Darm zu transportieren.

Zwei verschiedene Mechanismen sind dafür verantwortlich, dass sich Emulsionen mit der Zeit wieder in die Reinstoffe trennen [92]:

- Durch die *Ostwald-Reifung* schrumpfen kleinere Emulsionströpfchen zu Gunsten von größeren. Der in kleinen Tröpfchen herrschende relativ höhere Laplace-Druck lässt Moleküle aus dem kleinen Tröpfchen in die kontinuierliche Phase diffundieren. Sie gelangen so zu größeren Tröpfchen, die langsam wachsen, während die kleinen immer weiter schrumpfen. So steigt mit der Zeit der durchschnittliche Teilchendurchmesser und es sinkt die Anzahl der dispergierten Teilchen. Bei der Ostwald-Reifung kommt es zu keinem Reißen der Grenzschichten.
- Im Gegensatz dazu vereinigen sich bei der *Koaleszenz* zwei Emulsionströpfchen durch das Aufreißen der sie trennenden Grenzschichten. Dazu nähern sich zunächst zwei Tröpfchen durch die van der Waals-Kraft an. Durch Adhäsion der Tröpfchen bildet sich eine doppelte, ebene Grenzschicht aus. Zufällig vorübergehend tensidfreie Stellen nähern sich an, sodass die die beiden Tröpfchen trennende Lamelle aus kontinuierlicher Phase durchbrochen wird und an einem Punkt die kontinuierliche Phase überbrückt wird. Die Grenzflä-

#### 4. Theoretischer Hintergrund

chenspannung sorgt für ein Minimieren der Grenzfläche und die beiden Tröpfchen vereinigen sich zu einem größeren [93].

Beide Effekte werden durch Tenside, die die Grenzflächenspannung herabsetzen, gehemmt.

An Grenzflächen tritt eine ins Innere der Tropfen gerichtete Grenzflächenspannung  $\gamma$  auf. Für konstante Temperatur und homogene Zusammensetzung ist sie, unter der vereinfachenden Annahme einer diskreten Grenze zwischen den Phasen, durch (4.17) beschrieben [94].

$$\gamma = \left( \frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} > 0 \quad (4.17)$$

Darin bedeuten

$\gamma$  die Grenzflächenspannung in  $\text{J m}^{-2}$  bzw.  $\text{N m}^{-1}$ ,

$G^\sigma$  die freie Grenzflächenenergie in J und

$A$  die Grenzfläche in  $\text{m}^2$ .

Sie kann beispielsweise mit einem de Noüy-Ringtensiometer bestimmt werden. Dabei wird  $\gamma$  über die Kraft, welche aufgebracht werden muss, um einen Ring von der Grenzfläche wegzuziehen, gemessen.

Durch die Grenzflächenspannung herrscht im Inneren eines Tropfens oder einer Blase ein vom Krümmungsradius abhängiger Überdruck, der Laplace-Druck  $\Delta p$ . Er wird durch die Young-Laplace-Gleichung (4.18) beschrieben [95].

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad \text{für Kugeln } (r_1 = r_2): \quad \Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (4.18)$$

Darin sind

$\Delta p$  der Laplace-Druck in Pa,

$r_1, r_2$  die beiden Hauptradien ( $r_1 \perp r_2$ ) in m und

$r$  der Radius der Kugel in m.

Der Laplace-Druck erklärt die Ostwald-Reifung: Kleine Tropfen weisen einen höheren Überdruck auf als große, wodurch die Diffusion einzelner Moleküle in die kontinuierliche Phase erleichtert wird. Das wiederum lässt den kleinen Tropfen weiter schrumpfen.

Befindet sich ein zweiphasiges System im Gleichgewicht, liegt an der Grenzfläche eine von der in den beiden Phasen verschiedene Konzentration vor. Dieser Grenzflächenüberschuss  $\Gamma_i$  (4.19) gibt an, wie viele Moleküle eines Stoffes sich an der Grenzfläche befinden.

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A} \quad (4.19)$$

Darin bedeuten

$\Gamma_i$  der Grenzflächenüberschuss der Spezies  $i$  in  $\text{mol m}^{-2}$ , und

$N_i^\sigma$  die Molekülanzahl der Spezies  $i$  an der Grenzfläche in mol.

Die Gibbs-Adsorptionsisotherme (4.20) stellt schließlich den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und dem Grenzflächenüberschuss her.

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (4.20)$$

$\mu_i$  bedeutet in (4.20) das chemische Potential der Spezies  $i$  in  $\text{J mol}^{-1}$ . Für ein Zweikomponentensystem kann mit der Gibbs-Adsorptionsisotherme an einer idealen Grenzfläche ( $\Gamma_1 = 0$ ) der Grenzflächenüberschuss der zweiten Komponente (4.21) berechnet werden [94].

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{a}{RT} \left. \frac{\partial \gamma}{\partial a} \right|_T \quad (4.21)$$

Darin bedeuten

$\Gamma_2^{(1)}$  der Grenzflächenüberschuss von Stoff 2 bei festgelegtem Grenzflächenüberschuss von Stoff 1 in  $\text{mol m}^{-2}$ ,

$a$  die Aktivität von Stoff 2 in  $\text{mol m}^{-3}$ ,

$R$  die ideale Gaskonstante in  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  und

$T$  die Temperatur in K.

Aus (4.21) geht hervor, dass bei konstanter Temperatur die Grenzflächenspannung sinken muss, falls Stoff 2 an der Grenzfläche angereichert wird, also  $\Gamma_2^{(1)} > 0$  ist, und seine Konzentration, bzw. Aktivität, erhöht wird. Stoffe mit dieser Eigenschaft sind Tenside.

#### 4.2.5. Tenside

Tenside sind Verbindungen, die sich aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften an den Grenzflächen von Flüssigkeiten anreichern und die Grenzflächenspannung herabsetzen. Tensidmoleküle verfügen über einen hydrophilen und einen lipophilen Anteil, die je nach Tensid unterschiedlich stark ausgeprägt sind. An der Grenzfläche ist der hydrophile Teil des Tensids der wässrigen, und der lipophile Teil der öligen Phase zugewandt. Dadurch wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt, und Emulsionen werden stabilisiert. Eine Einteilung der Tenside in Klassen erfolgt nach ihren chemischen Eigenschaften in anionische, kationische und amphotere, sowie in nichtionische, polymere und weitere Tenside [96].

Das Hauptanwendungsgebiet von Tensiden sind Wasch- und Reinigungsmittel. Deshalb zielen die in Literaturrecherchen gefundenen Konzepte eher auf das Herstellen als auf das Trennen von Emulsionen ab. Eine Trennaufgabe, bei der Tenside

#### 4. Theoretischer Hintergrund

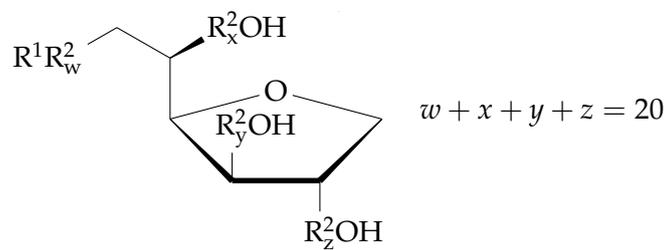
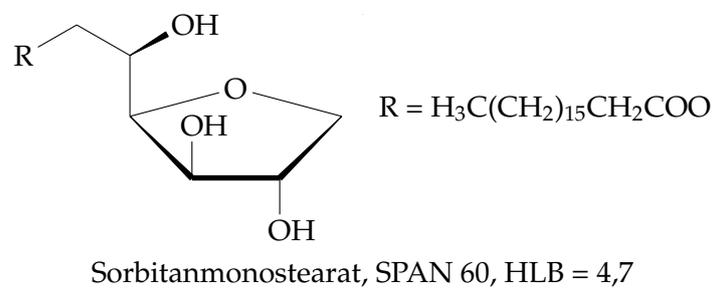
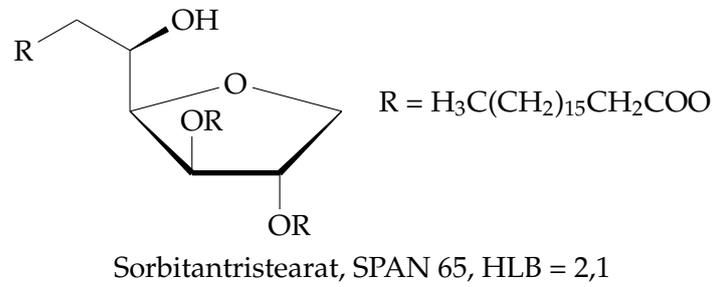
eingesetzt werden, ist die Rohölaufbereitung, wo das Rohöl vom Bohrlochwasser getrennt werden muss [97].

Die Auswahl einer Tensidklasse für eine bestimmte Aufgabe erfolgt nach den geforderten Eigenschaften und nach der chemischen Kompatibilität. Auch der Preis spielt eine Rolle. In jeder Klasse stehen eine Vielzahl an möglichen Tensiden zur Verfügung. Zur Vorauswahl des oder der am besten geeigneten Verbindungen werden empirische Regeln wie die Bancroft-Regel und das HLB-System verwendet. Die genaue Formulierung wird in Versuchen bestimmt.

**Bancroft-Regel** Die Bancroft-Regel besagt, dass die kontinuierliche Phase einer Emulsion jene ist, in der das Tensid löslich ist [93]. Sie fußt auf der logischen Überlegung, dass ein Tensid in der Emulsion ausreichend mobil sein muss, um die Grenzflächen erreichen zu können.

**HLB-System** Mit dem HLB-System (hydrophilic-lipophilic balance) lassen sich aus einer Klasse von Tensiden die am besten geeigneten Verbindungen auffinden oder eine Tensidmischung mit optimalem HLB-Wert herstellen. Es ordnet den Tensiden einen HLB-Wert zwischen 0 und 20 zu. Der HLB-Wert wird entweder mittels Gruppenbeitragmethode aus Tabellen, oder aus Kennzahlen wie der Säurezahl und der Verseifungszahl bei Fettsäureestern berechnet. Der HLB-Wert verhält sich additiv: Durch Gewichtung der HLB-Werte der einzelnen Komponenten lässt sich auch für Tensidmischungen ein HLB-Wert angeben. Man nutzt diese Additivität, um für eine herzustellende Emulsion den optimalen HLB-Wert mit nur zwei Tensiden von möglichst unterschiedlichem HLB-Wert zu bestimmen. Der gefundene Wert wird dann mit anderen, besser geeigneten Tensiden oder Tensidmischungen eingestellt. So können Emulsionen mit maximaler Stabilität hergestellt werden [98, 99].

Abbildung 4.7 zeigt die Strukturformeln der in Kapitel 6 untersuchten nichtionischen Tenside und den aus der Literatur entnommenen HLB-Wert [100]. Man erkennt den von oben nach unten steigenden hydrophilen Anteil: Während SPAN 65 drei Fettsäurereste aufweist, hat SPAN 60 nur einen. TWEEN 80 hat ebenfalls nur einen Fettsäurerest, weist darüber hinaus aber 20 polare Ethylenoxidgruppen auf.



$R^1 = \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COO}$      $R^2 = \text{OCH}_2\text{CH}_2$   
 Polyoxyethylen(20)-sorbitanmonooleat, TWEEN 80, HLB = 15

Abbildung 4.7.: Die drei untersuchten nichtionischen Tenside



## 5. Charakterisierung von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen

Um das Ausmaß eines eventuellen Eintrags von Biodiesel in den Kondensatverdampfer und Dampferzeuger im BMHKW Oberwart besser abschätzen zu können, wurden der Gehalt an öliger Phase und die Tröpfchengrößenverteilung von RME-in-Wasser Emulsionen untersucht. Dazu wurden Emulsionen, wie in Kapitel 6 beschrieben, durch Mischen von RME und  $1 \text{ g L}^{-1}$  Ammoniumcarbonat-Lösung als Modell für Kondensat hergestellt.

Der Biodieselgehalt der so erhaltene Emulsion wurde in Abschnitt 5.1 als Trockenrückstand bestimmt. In Abschnitt 5.2 wird die Emulsion im Mikroskop betrachtet und die Größe der Biodieseltröpfchen bestimmt. Ebenso wurde die Tröpfchengrößenverteilung in der Emulsion mittels Laserbeugung bestimmt (Abschnitt 5.3).

### 5.1. Biodieselgehalt-Bestimmung als Trockenrückstand

Der Trockenrückstand der Emulsion wurde bestimmt, indem fünfmal eine Probe von ungefähr 10 mL in eine bis zur Massenkonstanz getrocknete und tarierte Petrischale eingewogen wurde. Anschließend wurde für 24 h im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  eingedampft. Danach wurden die Petrischalen in einem Exsikkator temperiert und erneut gewogen. Der Trockenrückstand wurde bestimmt, indem der Massenzuwachs gegenüber der tarierten Petrischale auf die gesamte Probenmasse bezogen wurde. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Bei den Trockenrückständen muss berücksichtigt werden, dass sich Biodiesel, obwohl er einen Siedepunkt von über  $300^\circ\text{C}$  hat, im Zuge dieser Untersuchung verändert: Er altert und polymerisiert, das heißt er trocknet ein. Polymerisierter RME war in den Petrischalen als dunkle Ränder, die sich nur schwer reinigen ließen, bemerkbar. Daher entspricht der bestimmte Trockenrückstand nicht exakt dem Biodieselgehalt der Emulsion, er ist aber direkt vom Biodieselgehalt abhängig.

## 5. Charakterisierung von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen

Tabelle 5.1.: Biodieselgehaltbestimmung von O/W Emulsion als Trockenrückstand (RME + 1 g L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Probe ↓ Einheit →	Tara g	T+Probe g	T+Rückst g	Probe g	Rückst g	Rückstand % w/w
1	22,0650	28,787	22,0669	6,722	0,0019	0,0283
2	21,9516	26,042	21,9521	4,0904	0,0005	0,0122
3	22,6977	27,598	22,6988	4,9003	0,0011	0,0224
4	40,2690	51,193	40,2705	10,924	0,0015	0,0137
5	22,1149	31,458	22,1163	9,3431	0,0014	0,0150
					Mittelwert	0,0183
					Standardabweichung	0,0061

### 5.2. Mikroskop-Analysen

Eine Probe der O/W RME-Emulsion wurde im Durchlichtmikroskop im Hellfeld betrachtet und fotografiert. Abbildung 5.1 zeigt ein typisches Bild. Man erkennt kugelförmige Tröpfchen, die meist einen Durchmesser von weit unter 100 µm, und nur einige wenige einen Durchmesser von ca. 100 µm aufweisen.

Darüber hinaus erkennt man in Abbildung 5.1 Agglomerate von kleineren Tröpfchen um ein größeres (in der oberen Bildmitte und Mitte rechts), sowie Hinweise auf Ostwald-Reifung: Einige große Tröpfchen wiesen einen sie umgebenden Bereich auf, der an Tröpfchen mittlerer Größe verarmt war, in welchem sich nur wenige, sehr kleine Tröpfchen befanden. Ein solcher Bereich ist unten links im Bild zu sehen. Dort schrumpfen die kleinen Tröpfchen zu Gunsten der größeren. Der Grund dafür liegt im höheren Laplace-Druck der kleinen Tröpfchen, da dieser proportional zu  $1/r$  ist. Das lässt einen durch Diffusion getriebenen Stofftransport zu den größeren Tröpfchen hin stattfinden.

Weiters wurde die Verteilung der Tröpfchendurchmesser in zwei Bereichen des Fotos ausgewertet. Diese sind in Abbildung 5.1 farbig markiert. Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis, eine eingipfelige Verteilung mit einem Maximum bei Tröpfchendurchmessern von (5–10) µm. Es ist davon auszugehen, dass bei einer stärkeren Vergrößerung noch mehr Tröpfchen mit kleinerem Durchmesser gefunden worden wären.

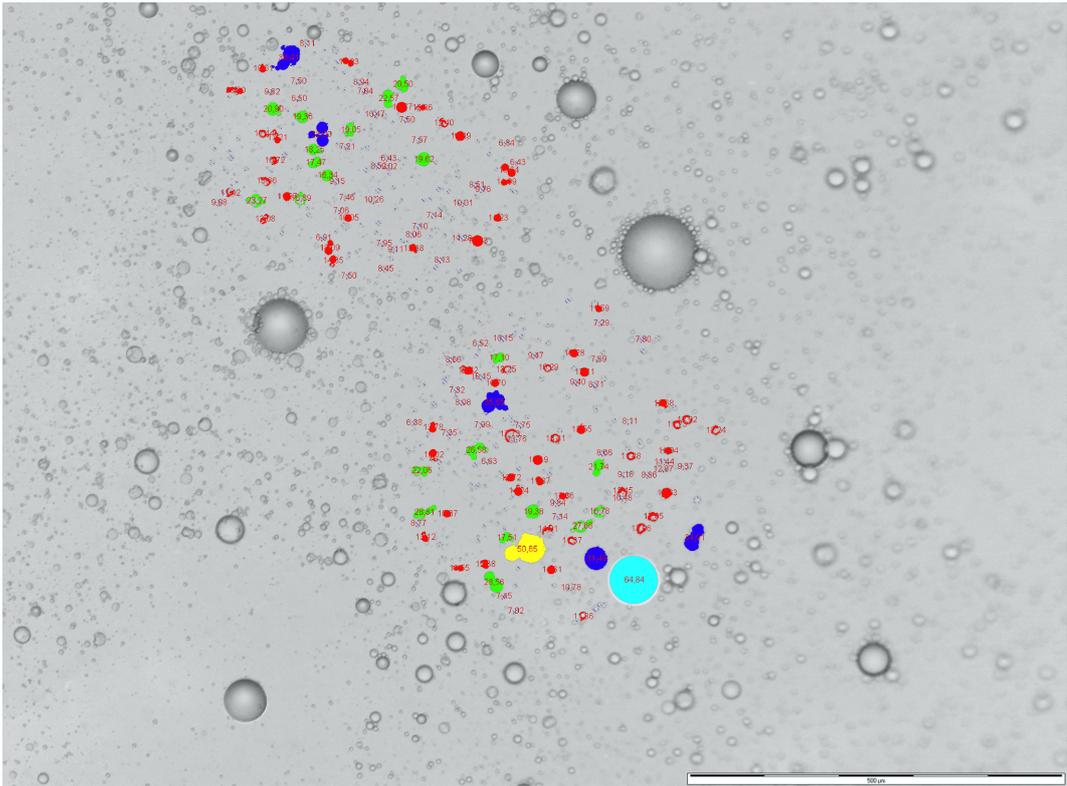


Abbildung 5.1.: O/W Emulsion von RME im Durchlichtmikroskop. Der Maßstabsbalken entspricht 500 µm.

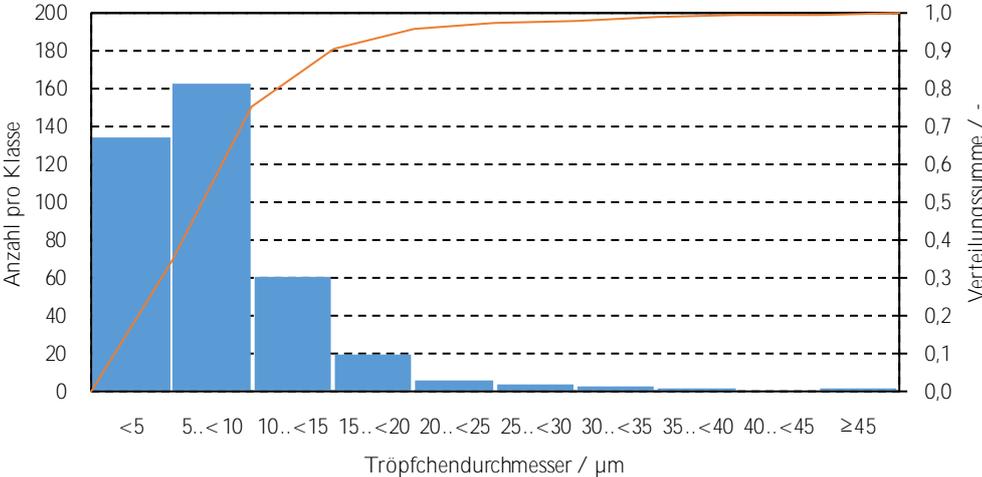


Abbildung 5.2.: Anzahlverteilung der wässrigen Emulsion von RME im Durchlichtmikroskop

### 5.3. Mastersizer-Analysen

Die Tröpfchengrößenverteilung in der Emulsion wurde auch mittels Laserbeugung bestimmt. Dazu wurde ein Malvern Mastersizer 2000 verwendet. In der Datenbank der Gerätesoftware war kein Standard für RME oder Biodiesel hinterlegt, weshalb Ölsäure, die am häufigsten in Rapsöl vorkommende Fettsäure (vgl. Abb. 4.3), als Kalibrierung gewählt wurde.

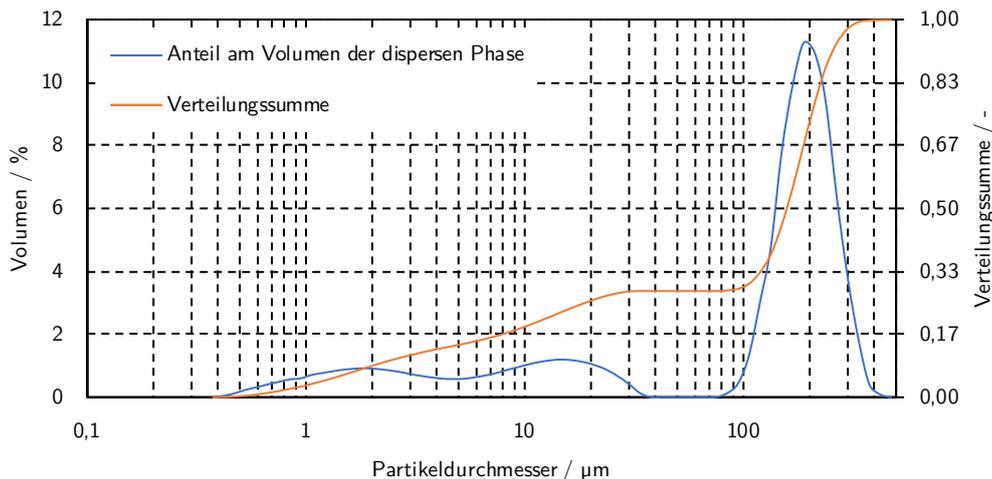


Abbildung 5.3.: Volumenverteilung der RME-Phase in Abhängigkeit der Tröpfchengröße.

Das Analyseergebnis (Abbildung 5.3) zeigt eine mehrgipfelige Verteilung der Tröpfchendurchmesser über drei Größenordnungen im Bereich von (0,4–400)  $\mu\text{m}$ . Der Volumenanteil der dispersen Phase beträgt  $\phi_{RME} = 0,0192\% \text{ v/v}$  (vgl. Abb. A.8 im Anhang).

### 5.4. Diskussion

Die beiden Tröpfchengrößenverteilungen stimmen gut überein; mit dem Mikroskop war jedoch nur gerade jener Ausschnitt der Verteilung gut zu vermessen, in dem sich die wenigsten Tröpfchen befanden. Dem Volumen nach machen die Klassen über 100  $\mu\text{m}$  allerdings den größten Anteil der RME-in-Wasser Emulsion aus.

Rechnet man den im Analysebericht angegebenen Volumenanteil mit der gemessenen Dichte von RME bei 25 °C  $\rho_{RME} = 875 \text{ kg m}^{-3}$  und der Dichte von Wasser  $\rho_{H_2O} = 997,05 \text{ kg m}^{-3}$  [67] in den Massenanteil um, ergibt sich  $w_{RME} = 0,0169\%$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in Abschnitt 5.1 bestimmten Trockenrück-

stand von  $0,0183 \pm 0,0061$  % überein, er liegt innerhalb der angegebenen Standardabweichung.

Sowohl die Analysen mit dem Mikroskop, als auch die Trockenrückstandbestimmung stimmen mit der Bestimmung der Tröpfchendurchmesser mittels Laserbeugung gut überein. Deswegen wird sie als vertrauenswürdig erachtet, obwohl keine Kalibrierung für RME, sondern lediglich für Ölsäure verfügbar war.

Die kleinsten Tröpfchen dieser polydispersen Emulsion – mit einem Tröpfchendurchmesser von  $1 \mu\text{m}$  und darunter – sind besonders schwierig abzutrennen, da sie durch die Brown'sche Molekularbewegung am Aufrahmen und an der Koaleszenz gehindert werden.

Zur Abtrennung derartig feiner Emulsionsbestandteile kommen spezielle Koaleszer-Bauformen [44], die ein sehr feines Gewebe und damit einen höheren Druckverlust aufweisen, sowie Zentrifugen in Frage. Diese Trenntechniken werden in Kapitel 8 genauer betrachtet.

Flockungsmittel, wie sie in Kläranlagen zum Adsorbieren von Öl eingesetzt werden, sind zum Abtrennen des RME aus dem Kondensat nicht erstrebenswert: Das Flockungsmittel müsste im BMHKW Oberwart zwischen Wäscherbecken und Kondensatverdampfer zugesetzt, mit dem Kondensat vermischt und schließlich vor dem Eintritt in den Kondensatverdampfer aus dem Kondensat wieder entfernt werden. Das würde einigen zusätzlichen apparativen Aufwand und anfallenden festen Abfall bedeuten.



## 6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

Eine Möglichkeit, dem Problem der Emulsionsbildung im Biodieselwäscher zu begegnen ist, Maßnahmen zu ergreifen, um sie zu unterbinden. Dazu ist es naheliegend, eine Waschflüssigkeit zu verwenden, die sich schnell von Wasser bzw. Kondensat trennt und eine möglichst geringe Neigung hat, stabile Emulsionen zu bilden. Nach einem festgelegten Versuchsaufbau wurde für verschiedene mögliche Waschflüssigkeiten der Einfluss von Ammoniak (als Ammoniumcarbonat) und Phenol, Alterung und Antioxidationsmittel sowie von nichtionischen Tensiden untersucht.

### 6.1. Versuchsdurchführung und Auswertung

Abbildung 6.1 zeigt die verwendete Versuchsanordnung schematisch. Sie ist detailliert in einer vom Verfasser betreuten Bachelorarbeit beschrieben [101]. Alle in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt:

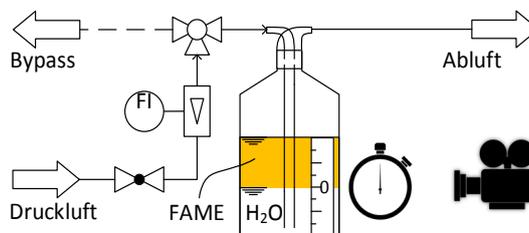


Abbildung 6.1.: Schematischer Versuchsaufbau

In einer sorgfältig gereinigten, mit mm-Skala versehenen Gaswaschflasche nach Drechsel mit Waschflascheneinsatz ohne Fritte wurden 80 mL entionisiertes Wasser, gegebenenfalls mit Stör- oder Hilfsstoffzusatz, vorgelegt. Sie wurden mit 80 mL Biodiesel oder einem anderen möglichen Lösungsmittel überschichtet. Dann wurde für 3 min mit Druckluft mit einem Volumenstrom von  $\dot{V} = 4 \text{ L min}^{-1}$  durchmischt. Danach wurde für bis zu 30 min die Trennung der entstandenen Emulsion beobachtet.

## 6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

tet und zu festgelegten Zeitpunkten die Lage der Phasengrenze notiert. Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, ob sich eine stabile O/W Emulsion ausbildete, was gegebenenfalls notiert wurde.

Jeder Versuch wurde sechsmal wiederholt. Die Versuche unterschieden sich – auch innerhalb einer Serie – oft stark voneinander, je nachdem, ob sich eine Emulsion bildete oder nicht. Ein objektives Entscheidungskriterium für die Aufnahme eines einzelnen Versuchs in den Datensatz ist ein statistischer Ausreißertest. Dieser sollte Ausreißer anhand von möglichst wenigen Versuchen identifizieren können, weil die Trennversuche einerseits sehr zeitaufwendig waren, und andererseits die verfügbare Lösungsmittelmenge begrenzt war: Von den Biodieselproben waren jeweils nur ungefähr 5 L verfügbar. Deshalb wurde ein Nalimov-Ausreißertest [102] mit einem Konfidenzniveau von  $P = 0,99$  durchgeführt und gegebenenfalls Versuche wiederholt. Der Entscheidungsbaum, nach dem Ausreißer eliminiert wurden, ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Wurden dadurch mehr als zwei Experimente eliminiert, wurden zwei weitere Experimente durchgeführt.

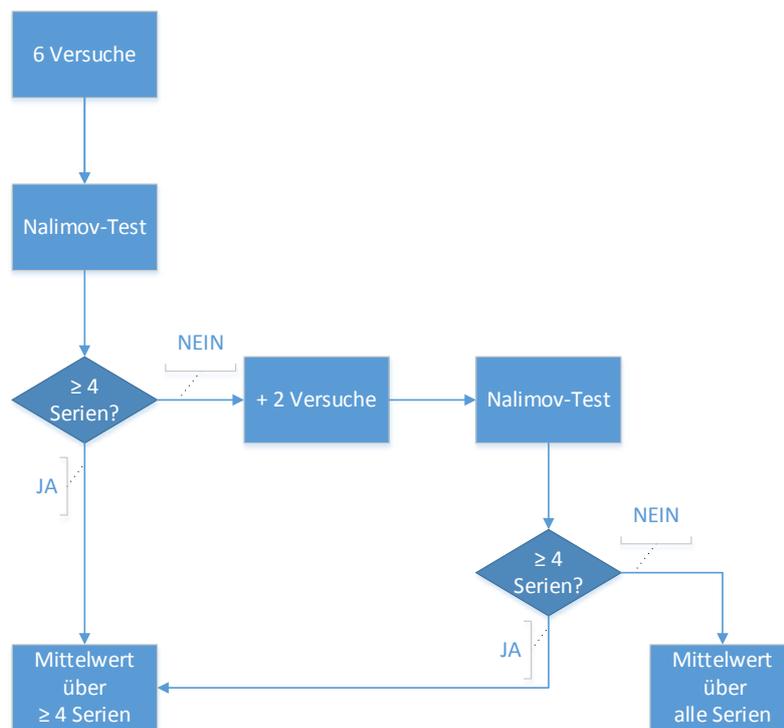


Abbildung 6.2.: Entscheidungsbaum zur Ausreißereliminierung bei den Trennversuchen

Der Anteil der Versuche, bei denen eine stabile O/W Emulsion gebildet wurde, ist in Abbildung 6.18 auf Seite 71 bzw. Abbildung 6.16 auf Seite 69 für die Alterungsversuche, dargestellt. Wurde mehrheitlich eine klare Trennung beobachtet – Kriterium dafür war, ob der Waschflascheneinsatz sichtbar geblieben war – ist dies in den nachfolgenden Diagrammen durch ein „×“ als Datenpunkt-Symbol gekennzeichnet. Bildete sich mehrheitlich eine stabile O/W Emulsion, wurde die Grenze zwischen öreicher und wasserreicher Emulsion notiert, sofern sie erkennbar war. In den Diagrammen sind diese Datenreihen durch ein „□“ als Symbol ausgewiesen. Abbildung 6.3 zeigt anhand des Beispiels Heizöl EL, wie die beobachtete Trennung von öliger und wässriger Phase im Fall der klaren Trennung in die Diagramme übertragen worden ist.

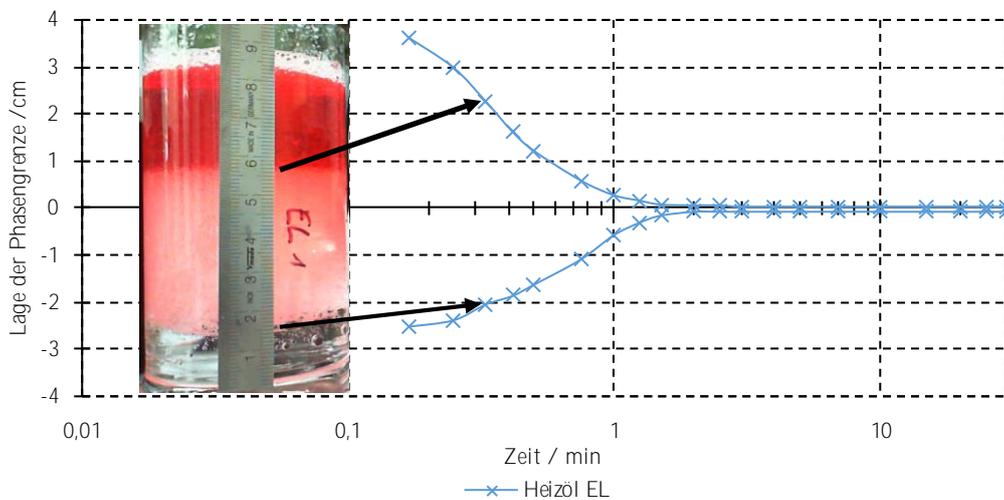


Abbildung 6.3.: Übertragen der beobachteten Trennung in Diagramme im Fall klarer Trennung am Beispiel von Heizöl EL

Abbildung 6.4 zeigt anhand Sojamethylester (SojaME), wie die beobachtete Trennung von öliger und wässriger Phase in die Diagramme übertragen worden ist, falls sich eine stabile O/W Emulsion ausbildete. In den Diagrammen ist die Nulllinie die Lage der Phasengrenze vor dem Durchmischen. Sie entspricht einem Skalenwert auf dem Metalllineal von typischerweise (4–5) cm.

## 6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

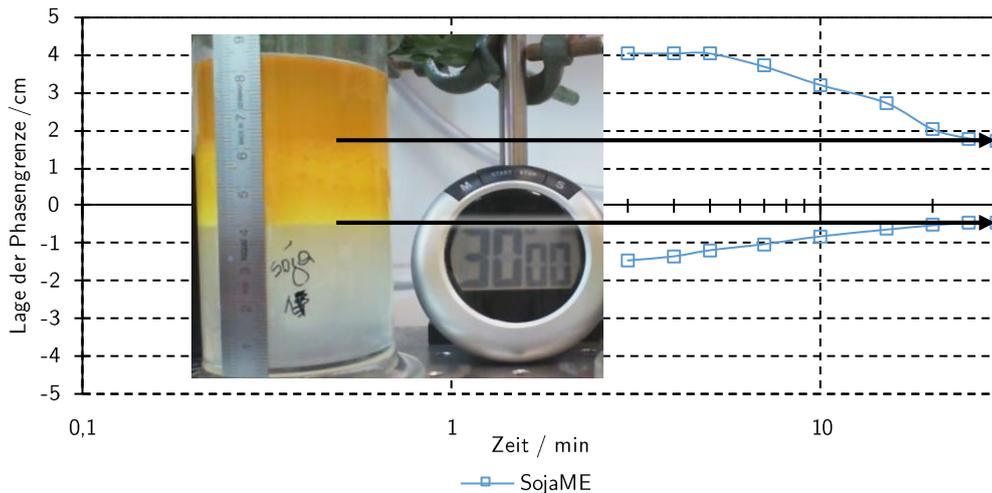


Abbildung 6.4.: Übertragen der beobachteten Trennung in Diagramme im Fall von stabiler O/W Emulsion am Beispiel von SojaME. Der Kontrast der Abbildung wurde zur Verdeutlichung der Lage der Phasengrenzen verstärkt.

### 6.2. Waschflüssigkeit und Störstoffzusatz

Die Abbildungen 6.5 bis 6.13 zeigen die Trennung von öliger und wässriger Phase der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Versuche. Als mögliche Waschflüssigkeiten wurden untersucht:

- petrochemische Produkte
  - Heizöl extraleicht
  - Heizöl leicht, Sorte „Schwechat 2000“
  - Shellsol D100 (vollständig hydrierter C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> Schnitt)
- speziell für diese Versuche am FJ BLT Wieselburg hergestellter additiv-freier Biodiesel aus
  - Palmöl (PME)
  - Rapsöl (RME)
  - Sonnenblumenöl (SME)
  - Sojaöl (SojaME)
  - Altspeiseöl (UCOME)

- großtechnisch hergestellte, kommerziell erhältliche Biodiesel aus
  - Palmöl aus Thailand (PME-T)
  - Rapsöl, wie er im BMHKW Oberwart eingesetzt wurde (RME-O)

Als wässrige Phase wurden verwendet:

- reines entionisiertes Wasser
- mit  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  Ammoniumcarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  versetztes entionisiertes Wasser (in den Versuchen mit „N“ gekennzeichnet)
- mit  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  versetztes entionisiertes Wasser (in den Versuchen mit „P“ gekennzeichnet)

Die Datentabellen der einzelnen Versuche mit Standardabweichung befinden sich in Anhang A.1 auf Seite 165.

**Heizöl extraleicht** Heizöl EL (Abbildung 6.5) trennte sich in den Versuchen sehr schnell von der wässrigen Phase. Nach 2 min war die Trennung in allen Fällen abgeschlossen. Der Zusatz von Phenol hatte keinen großen Einfluss auf die Trennung. Die Phasengrenze zwischen Wasser und Emulsion bewegte sich zwar etwas langsamer nach oben, ohne sich aber auf das Ende der Trennung auszuwirken. Nach Ammoniumcarbonat-Zusatz wurde jedoch in vier von sechs Versuchen die Bildung einer stabilen Emulsion beobachtet.

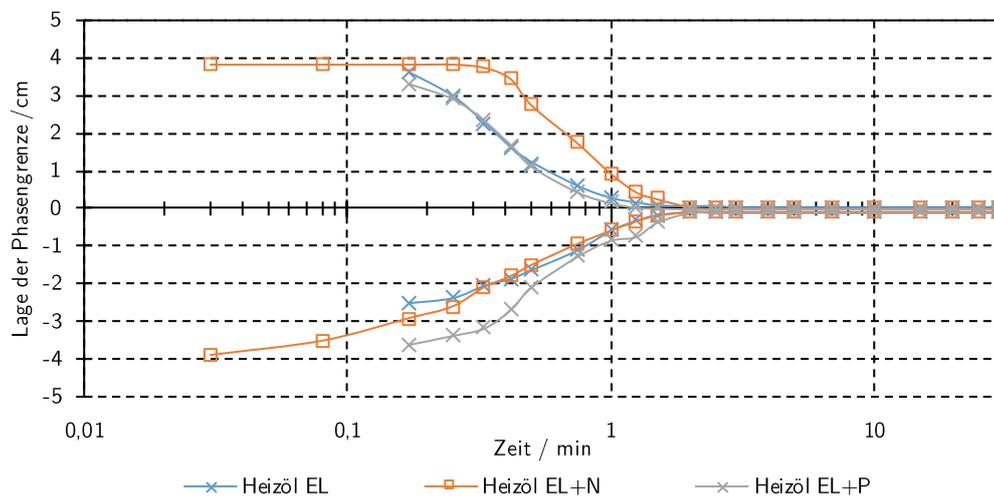


Abbildung 6.5.: Phasentrennung von Heizöl EL und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

## 6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

**Heizöl leicht „Schwechat 2000“** Mit Heizöl L wurden nur Versuche mit reinem Wasser durchgeführt (s. Abb. A.1 und Tabelle A.2 auf Seite 167). Dabei hafteten sich Heizöl-Tröpfchen an die Wände der Waschflaschen, sodass durch die dunkle Farbe des Heizöls die Trennung nicht zuverlässig beobachtet werden konnte. Deshalb wurde der Versuch abgebrochen.

**Shellsol D100** Abbildung 6.6 zeigt die beobachtete Trennung von Shellsol D100 von Wasser und mit Störstoff versetztem Wasser. Die für die Anwendung im Wäscher relevante Phasengrenze Wasser-Emulsion trennte sich klar innerhalb von 4 min, unbeeinflusst von Ammonium- oder Phenolzusatz. Allerdings wurde bei allen Versuchen ein starkes Schäumen des Waschmittels beobachtet, sodass die Waschflaschen teilweise überliefen. Wegen des Schaums verläuft die obere Phasengrenze recht unterschiedlich. Der Schaum lief zusammen, setzte sich und vergrößerte langsam seine Blasen, was das genaue Notieren der oberen Phasengrenze erschwerte.

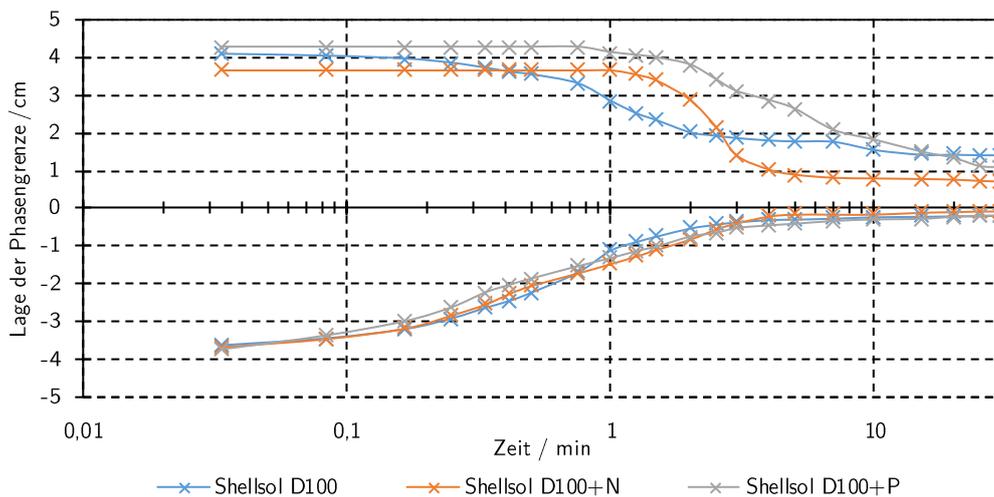


Abbildung 6.6.: Phasentrennung von Shellsol D100 und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

**Palmölmethylester** Die Trennversuche mit eigens dafür hergestelltem PME (Abbildung 6.7) zeigten ohne Störstoffzusatz eine klare Trennung innerhalb von 7 min. Wurde Phenol zugesetzt, zeigte die obere Phasengrenze keine Veränderung gegenüber den Versuchen mit reinem Wasser. Die untere Phasengrenze stieg bei Phenolzusatz im Durchschnitt minimal schneller auf als bei den Experimenten mit reinem Wasser. Dabei überlappen sich jedoch die Standardabweichungen (vgl.

Tabelle A.4 auf Seite 169), sodass keine verlässliche Aussage getroffen werden kann. Nach Ammoniumcarbonat-Zusatz bildete sich in vier von sechs Versuchen eine stabile Emulsion.

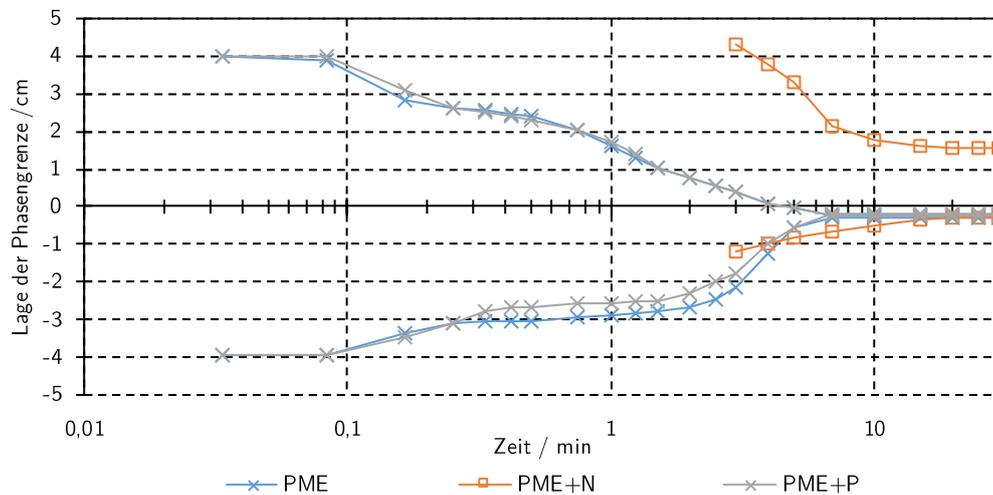


Abbildung 6.7.: Phasentrennung von PME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

**Rapsölmethylester** Abbildung 6.8 zeigt das Ergebnis der Trennversuche mit speziell dafür hergestelltem RME. Mit reinem Wasser sowie bei Phenolzusatz erfolgte eine klare Trennung innerhalb von 4 min. Diese Versuche waren kaum voneinander zu unterscheiden, mit Phenol stieg die untere Phasengrenze minimal schneller an. Bei Zusatz von Ammoniumcarbonat bildete sich in allen sechs Versuchen eine Emulsion.

## 6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

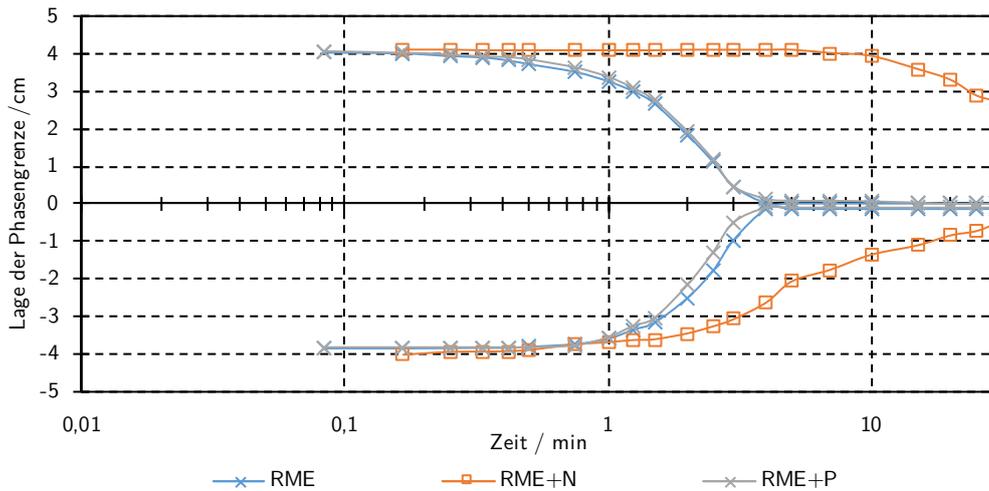


Abbildung 6.8.: Phasentrennung von RME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

**Sonnenblumenölmethylester** In Abbildung 6.9 sind die SME-Trennversuche zusammengefasst. Mit reinem Wasser erfolgte eine klare Trennung innerhalb von 7 min. Bei Phenolzusatz war ebenfalls eine klare Trennung in allen Fällen zu beobachten. Sie verlief durchschnittlich innerhalb von 5 min und somit etwas schneller als mit reinem Wasser. Bei Zusatz von Ammoniumcarbonat bildete sich in der Hälfte der Fälle eine Emulsion. Die Abbildung zeigt nur die Auswertung für die klare Trennung, hier war eine Verlangsamung der Trennung durch Ammoniumcarbonat zu beobachten.

**Sojaölmethylester** SojaME (siehe Abbildung 6.10) bildete durchwegs Emulsionen. Oft waren die Emulsionen so dicht, dass keine Grenzen zwischen öl- und wasserreicher Emulsion erkennbar waren. Ammoniumcarbonat verlangsamte die Trennung von ölreicher und wasserreicher Emulsion, wohingegen Phenolzusatz zu einer leichten Beschleunigung der Trennung führte.

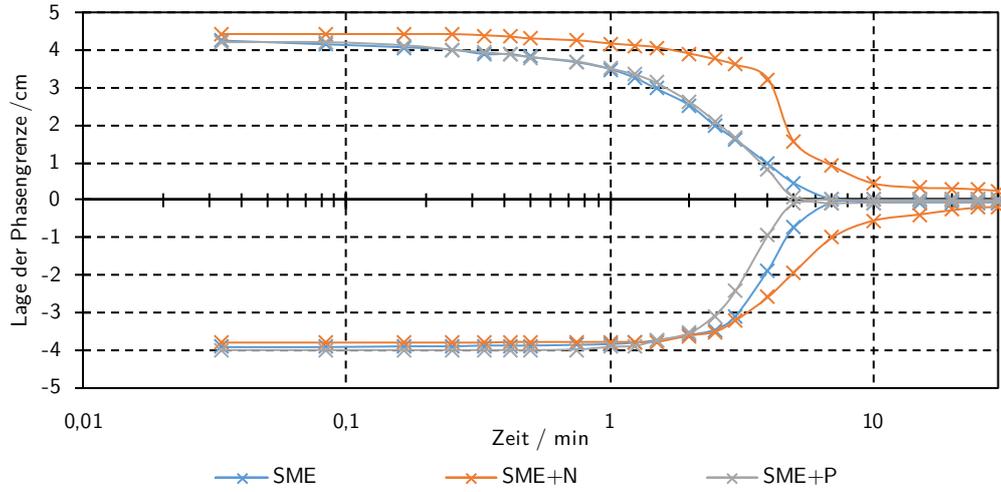


Abbildung 6.9.: Phasentrennung von SME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

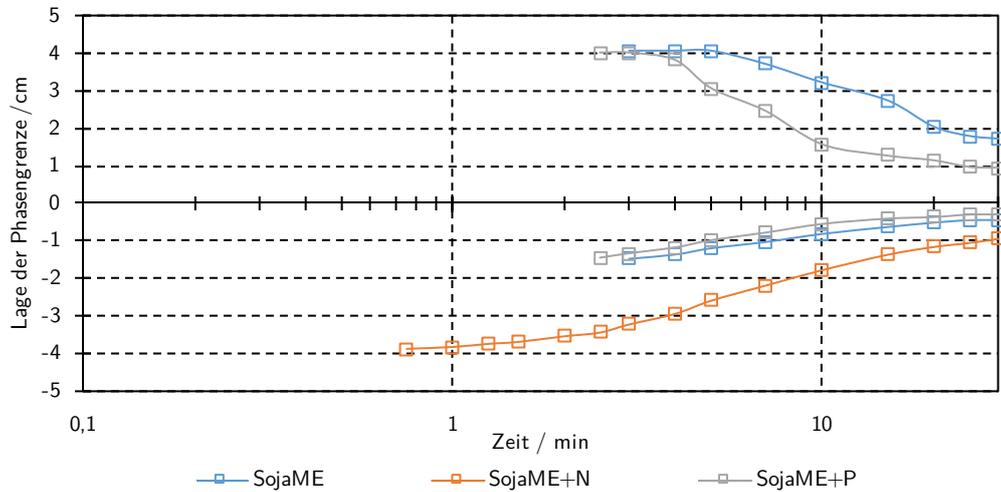


Abbildung 6.10.: Phasentrennung von SojaME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

## 6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

**Altspeiseölmethylester** In Abbildung 6.11 ist das Ergebnis der Trennversuche mit UCOME dargestellt. Bis auf einen einzigen Versuch mit reinem Wasser bildeten sich bei allen Versuchen sehr dichte Emulsionen, sodass keine Phasengrenze zwischen ölreicher Emulsion und der sich trennenden Mischphase erkennbar war. Teilweise kam es beim Mischen auch zum Schäumen.

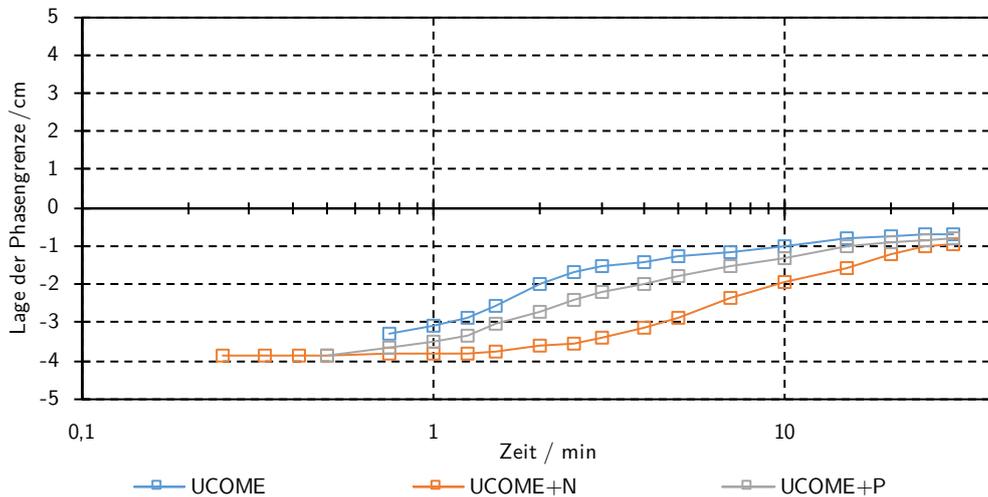


Abbildung 6.11.: Phasentrennung von UCOME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

**Palmölmethylester aus Thailand** Abbildung 6.12 zeigt das Trennverhalten von PME-T. Mit reinem Wasser und bei Phenolzusatz trennte sich die Probe innerhalb von 4 min vollständig, wobei sich mit reinem Wasser in zwei von sechs Proben eine Emulsion bildete. Bei Zusatz von Ammoniumcarbonat wurden durchwegs Emulsionen gebildet. Bei den Versuchen mit Störstoffzusatz war die Lage der Phasengrenze zwischen sich trennender Mischphase und ölreicher Phase nicht zu erkennen, weshalb sie in der Abbildung fehlt.

**Rapsölmethylester aus dem BMHKW Oberwart** Abbildung 6.13 zeigt das Trennverhalten von RME-O (Hersteller: Bunge-Novaol, Bruck an der Leitha). Dieser Biodiesel trennte sich, mit Ausnahme einer einzelnen Emulsionsbildung bei Phenolzusatz, in allen Versuchen gleich schnell und klar innerhalb von 4 min von der wässrigen Phase. Ein Störstoffeinfluss war bei RME-O nicht zu erkennen.

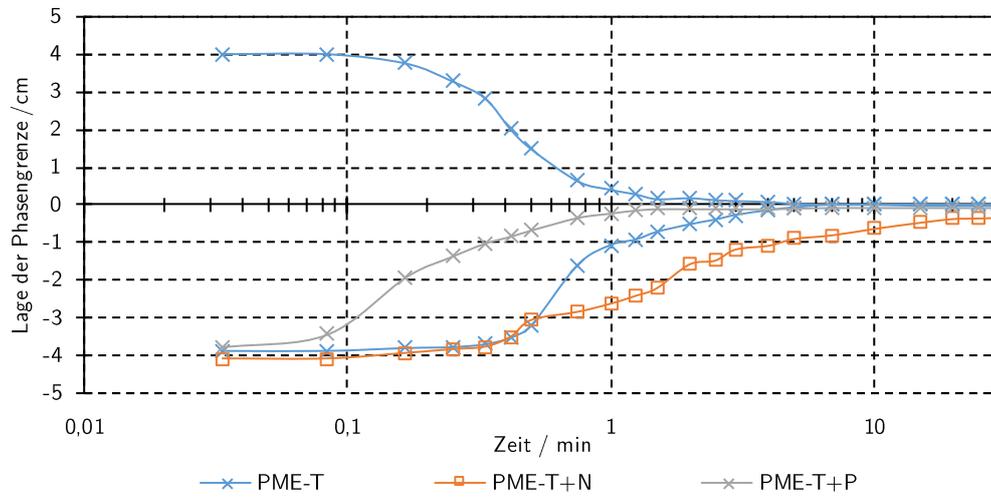


Abbildung 6.12.: Phasentrennung von PME aus Thailand und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

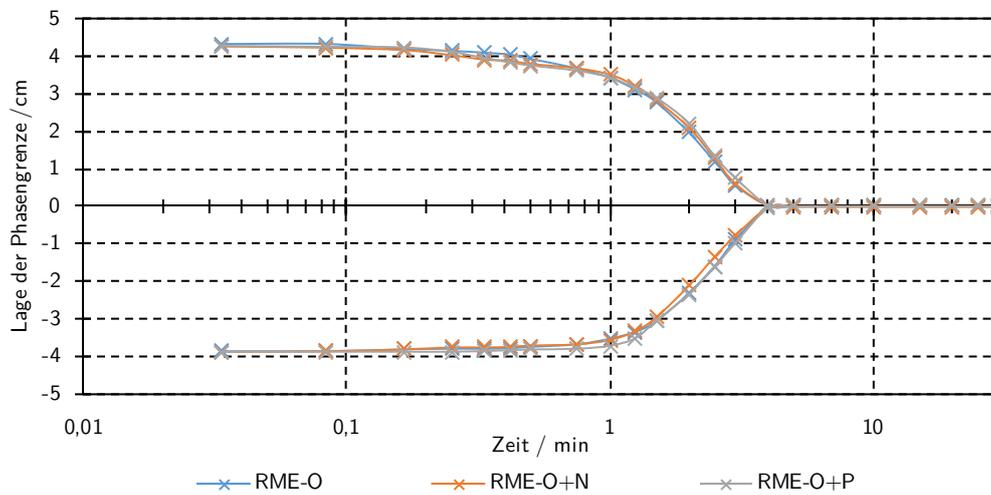


Abbildung 6.13.: Phasentrennung von RME (aus Oberwart) und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P)

### 6.3. Alterung und Antioxidationsmittelzusatz

Ziel dieser Versuchsserie war es, den Effekt der Alterung und den eventuellen Einfluss eines Antioxidationsmittels auf die Trennung von speziell dafür hergestelltem RME und PME (FJ BLT Wieselburg) und Wasser zu beobachten. Dazu wurden die Biodieselproben in jeweils zwei 5 L Kunststoffkanister gefüllt, wovon jeweils einem die in DIN 14214 [42] dringend empfohlenen  $1 \text{ g kg}^{-1}$  3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol (BHT), einem sterisch gehinderten Phenol (siehe Abbildung 4.6a auf Seite 43), als Antioxidationsmittel zugesetzt wurden. Der jeweils andere Kanister wurde ohne Additiv belassen.

Die Trennversuche in Abhängigkeit des Alters wurden jeweils direkt nacheinander durchgeführt, um vergleichbare Umgebungsbedingungen sicherzustellen. Das Trennverhalten der Biodiesel wurde im Alter von einer Woche (1w), zehn Wochen (10w) und 35 Wochen (35w) untersucht. Die Lagerung erfolgte in den fest verschlossenen Kanistern in Dunkelheit bei Raumtemperatur.

Abbildung 6.14 und 6.15 zeigen die Trennung von RME und mit BHT versetztem RME (RMEB), sowie von PME und mit BHT versetztem PME (PMEB) von Wasser. RME bildete mehrheitlich stabile Emulsionen, die sich unabhängig vom Alter etwa gleich schnell trennten. Der Anteil an Einzelexperimenten, in denen eine stabile Emulsion gebildet wurde, nahm jedoch mit dem Alter zu (siehe Abbildung 6.16 auf der nächsten Seite). Die Lage der oberen Phasengrenze war nicht immer erkennbar, weshalb sie in den Abbildungen 6.14 und 6.15 nicht eingetragen ist.

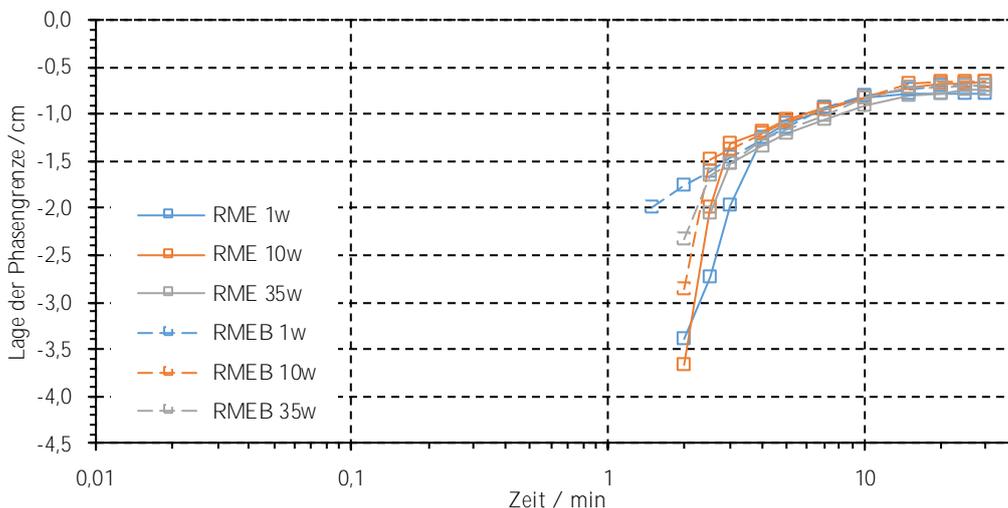


Abbildung 6.14.: Einfluss von Alter und BHT-Zusatz auf die Phasentrennung von RME und Wasser

### 6.3. Alterung und Antioxidationsmittelzusatz

Bei PME zeigte sich durchwegs eine klare Trennung (Abbildung 6.16). In Abbildung 6.15 lässt sich aus der Änderung der Trennungsgeschwindigkeit mit dem Probenalter kein Trend erkennen: Die eine Woche alte Probe trennte sich deutlich langsamer als die beiden älteren Proben, die sich ungefähr gleich schnell trennten.

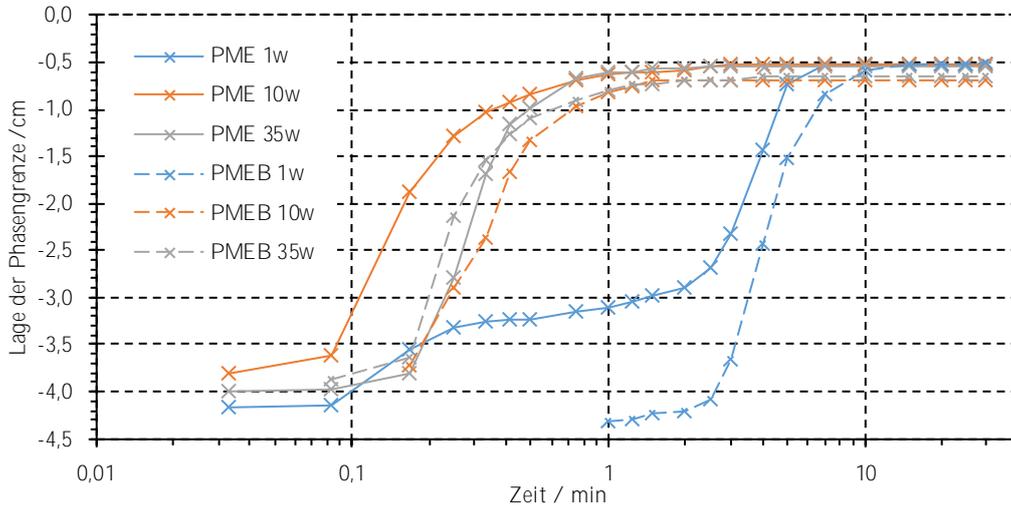


Abbildung 6.15.: Einfluss von Alter und BHT-Zusatz auf die Phasentrennung von PME und Wasser

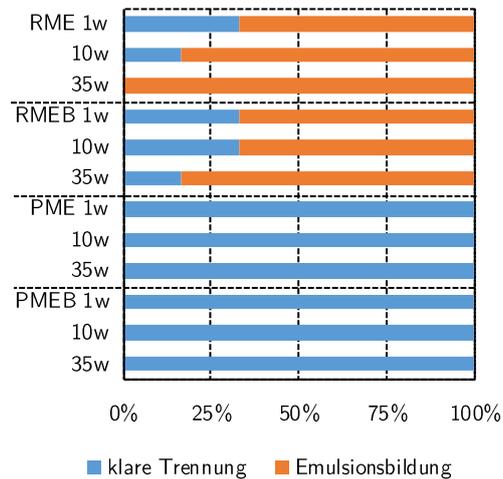


Abbildung 6.16.: Anteil der Alterungsversuche mit Emulsionsbildung

## 6.4. Zusatz von grenzflächenaktiven Stoffen

Eine im Rahmen dieser Arbeit betreute Bachelorarbeit [103] hatte zum Ziel, aus einer Reihe von nichtionischen Tensiden mögliche Hilfsstoffe zu identifizieren. Diese Additive sollen die Bildung stabiler O/W Emulsionen verhindern.

Untersucht wurden die in Abbildung 4.7 auf Seite 49 als Strukturformel dargestellten, kommerziell erhältlichen Tenside SPAN 60 (Sorbitanmonostearat), SPAN 65 (Sorbitantristearat) und TWEEN 80 (Polyoxyethylen(20)-sorbitanmonooleat) in Massenanteilen von  $w = 210$  ppm und  $w = 526$  ppm bezogen auf die gesamte Probenmasse. Die gesamten Versuchsdaten sind in Tabelle A.15 bis Tabelle A.17 im Anhang aufgelistet.

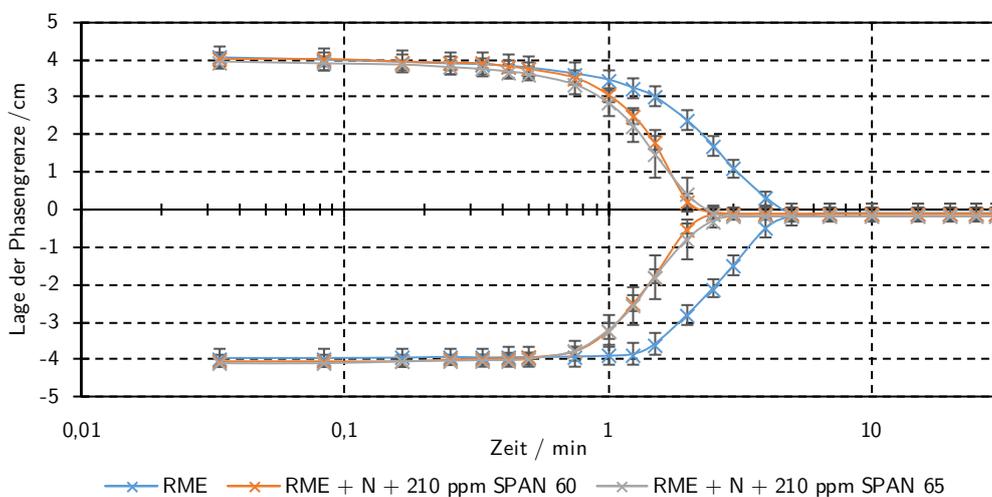


Abbildung 6.17.: Einfluss von Tensidzusatz auf die Phasentrennung von RME und Wasser mit Ammoniumcarbonat

RME und reines Wasser trennten sich binnen 5 min klar voneinander. Bei Zusatz von Ammoniumcarbonat kam es in vier von sechs Fällen zur Bildung einer stabilen Emulsion. Wurde zusätzlich zum Ammoniumcarbonat SPAN 60 oder SPAN 65 zugesetzt, erfolgte eine klare Trennung innerhalb von 2,5 min. Wurde stattdessen TWEEN 80 zugesetzt, kam es mit einer Ausnahme zur Bildung einer dichten, stabilen Emulsion und es schäumte beim Mischen. Die Konzentration des Additivs hatte bei TWEEN 80 keine beobachtbare Auswirkung, bei den beiden anderen Additiven wurde mit mehr Additiv eine geringfügig schneller Trennung beobachtet.

Abbildung 6.17 zeigt den Einfluss von jeweils 210 ppm SPAN 60 bzw. SPAN 65 auf die Trennung von RME und mit Ammoniumcarbonat versetztem Wasser. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.17 auch die Trennung von RME und reinem Was-

ser dargestellt. Durch den Tensidzusatz erfolgte die Trennung schneller als die Trennung der Reinstoffe, obwohl auch Ammoniak im System vorhanden war. Die Trennung hatte bei beiden SPAN-Additiven den gleichen Verlauf.

## 6.5. Diskussion

### 6.5.1. Waschflüssigkeit und Störstoffzusatz

Die untersuchten Waschflüssigkeiten unterschieden sich beim Mischen mit entionisiertem Wasser und bei Zusatz von Ammoniak (als Ammoniumcarbonat) oder Phenol stark voneinander. Tabelle 6.1 auf der nächsten Seite gibt die Zeit bis zum Ende der Phasentrennung an, den Anteil an Emulsionen zeigt Abbildung 6.18. Einen qualitativen Überblick über das Aussehen der Proben zu Versuchsende gibt Abbildung 6.19 auf Seite 74.

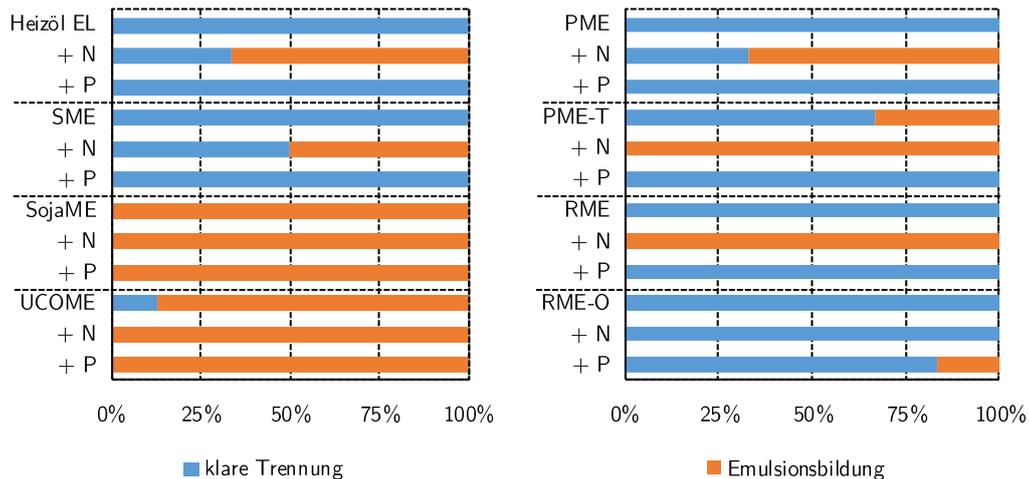


Abbildung 6.18.: Anteil der Trennversuche, bei denen eine stabile Emulsion gebildet wurde, nach Biodieselsorte

Betrachtet man die Trennung von reinem Wasser, so erfolgte diese am schnellsten bei Heizöl EL mit 2 min bzw. RME-O mit 4 min bei den Biodieselpben. Mit Phenol erfolgte die Trennung wiederum am schnellsten bei Heizöl EL mit 2 min und bei PME-T innerhalb von 1 min. Bei Ammoniumcarbonatzusatz war RME-O mit einer Trennung in 2 min am schnellsten.

**Schaumbildung** Bei einigen Trennversuchen kam es zu starkem Schäumen der Flüssigkeit. Diese Flüssigkeiten sind für die Produktgaswäsche ungeeignet, weil der

## 6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

Tabelle 6.1.: Einfluss von Ammoniumcarbonat- und Phenolzusatz auf die Trennzeit

Waschflüssigkeit	Trennzeit / min		
	rein	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Phenol
Heizöl EL	2	Emulsion	2
Shellsol D100	4	4	4
SME	7	20	5
SojaME	Emulsion	Emulsion	Emulsion
UCOME	Emulsion	Emulsion	Emulsion
PME	7	Emulsion	7
PME-T	4	Emulsion	1
RME	4	Emulsion	4
RME-O	4	4	4

gebildete Schaum in der Packung vom Gas zum Gebläse und Gasmotor mitgerissen werden würde. Dies war bei *Shellsol D100*, *UCOME*, und – in etwas geringerem Umfang – bei *SojaME* der Fall.

**Dampfdruck** Heizöl EL scheidet wegen seines vergleichsweise hohen Dampfdrucks als Waschmittel aus: Er liegt mit 4,05 mbar bei 20 °C [104] deutlich über dem von RME mit ca. <1 mbar (Daten extrapoliert aus [105]).

**Phenolzusatz** 0,1 g L<sup>-1</sup> Phenol, die als Modell für wasserlösliche Teerbestandteile herangezogen wurden, störten die Trennung von Waschmittel und wässriger Phase nicht. In keinem Versuch, der sich mit reinem Wasser mehrheitlich klar trennte, wurde nach Phenolzugabe mehrheitlich eine Emulsionsbildung beobachtet. Stattdessen kam es bei SME und PME-T zu einer Verkürzung der Trennzeit. Daraus folgt, dass Phenol die Phasentrennung bei der Teerwäsche *nicht stört*.

**Ammoniumcarbonatzusatz** Der Zusatz von 1,0 g L<sup>-1</sup> Ammoniumcarbonat wirkte sich auf alle Versuche störend aus: Es schäumte beim Mischen, oder dieses wurde verstärkt (*Shellsol D100*, *UCOME*), und es wurden in der überwiegenden Mehrheit der Versuche Emulsionen gebildet, wie Abbildung 6.18 deutlich zeigt. Wo bereits mit reinem Wasser Emulsionen gebildet wurden, wurden diese unter Ammoniumcarbonatzusatz noch dichter und rahmten langsamer auf. Ammoniak, der bei der Dampfvergasung hauptsächlich aus dem im Brennstoff gebundenen Stickstoff gebildet wird, und in den Versuchen zur genaueren Dosierung als Ammoniumcarbonat zugesetzt wurde, ist eindeutig eine *störende* Komponente bei der Teerwäsche

mit einem organischen Lösungsmittel. Emulsionsbildung und Schäumen legen nahe, dass Biodiesel durch Ammoniak verseift wird.

**Biodieselsorte** Die untersuchten Biodiesel trennten sich in den Versuchen mit Störstoffzusatz unterschiedlich gut, wobei der kommerziell erhältliche RME aus Oberwart im Gegensatz zu seinem im Labormaßstab hergestellten Pendant unempfindlich gegen Ammoniumcarbonat-Zugabe war. Es ist möglich, dass diesem Biodiesel werksseitig Antioxidantien – Phenolderivate – zugesetzt worden sind, dies wurde jedoch nicht genauer untersucht. Abbildung 6.19 fasst das Aussehen der verschiedenen Biodiesel am Ende der Experimente in einem Raster zusammen.

RME und PME erscheinen nach den durchgeführten Experimenten je nach lokaler Verfügbarkeit als eine gute Wahl für eine Waschflüssigkeit bei der Biomasse-Dampfvergasung. Soll der Biodiesel über längere Zeit gelagert werden, ist PME zu bevorzugen, da er hauptsächlich aus gesättigten Fettsäuren besteht, wodurch sich das Risiko des Ranzigwerdens verringert. Durch das in Kapitel 7 auf Seite 77 behandelte Ranzigwerden des Biodiesels wird die Trennung von Wasser gestört.

### 6.5.2. Alterung und Antioxidationsmittelzusatz

Der Zusatz von BHT als Antioxidationsmittel in den Versuchen wirkte sich nicht auf die Emulsionsbildung aus. In den Experimenten mit PME wurden generell keine Emulsionen gebildet, sodass bei mit BHT versetzten PME kein Effekt auf die Neigung, Emulsionen zu bilden beobachtet werden konnte. Aus Abbildung 6.15 geht lediglich hervor, dass die Trennung in Versuchen mit einer Woche altem PME nach etwas längerer Zeit einsetzte. Diese Verlangsamung ist vermutlich der etwas niedrigeren Raumtemperatur im Winter geschuldet. In den Versuchen nach einer und nach zehn Wochen Lagerung trennte sich der mit BHT versetzte PME jeweils etwas langsamer als sein Additiv-freies Pendant. Im Versuch nach 35 Wochen Lagerung trat dieser Effekt jedoch nicht auf.

RME bildete mehrheitlich Emulsionen, ohne dass Alter oder BHT-Zusatz einen Effekt auf die Lage der Grenze zwischen ölreicher und wasserreicher Emulsion hatten. In Abbildung 6.16 sieht man jedoch, dass bei RME der Anteil an Versuchen, die eine Emulsion bildeten, mit zunehmendem Alter gestiegen ist. Bei mit BHT versetztem RME stieg der Anteil an Versuchen, die eine Emulsion bildeten, im Lauf der Zeit langsamer an, als bei RME. Durch den Zusatz von BHT wurden offenbar die Alterung, und somit die Tendenz, stabile Emulsionen zu bilden, verlangsamt. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Beobachtungen und Schlussfolgerungen in Kapitel 7 überein.

6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

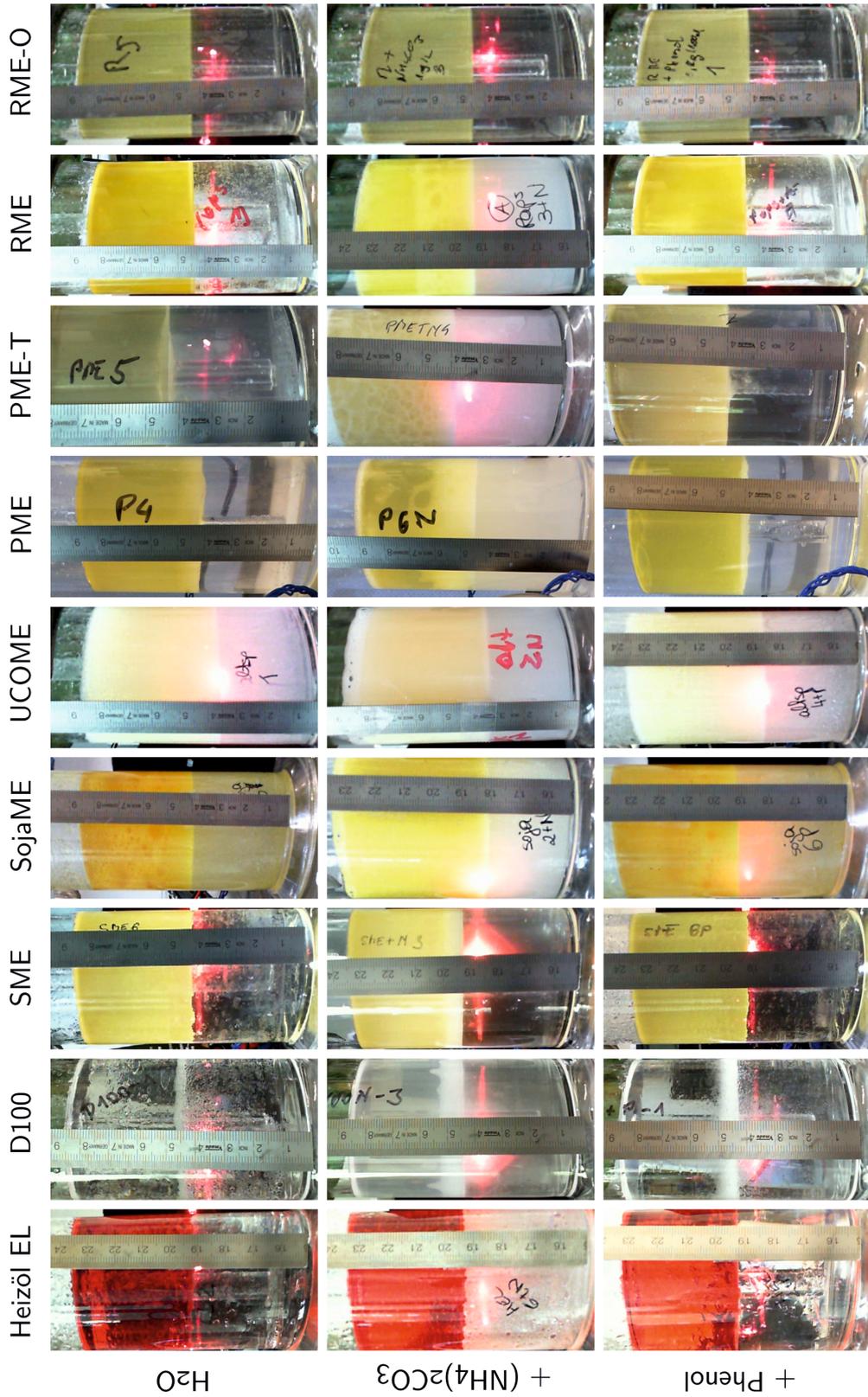


Abbildung 6.19.: Trennverhalten verschiedener Waschmittel mit reinem Wasser und bei Ammoniumcarbonat- und Phenolzusatz

Auf Basis der durchgeführten Versuche wird für Biodiesel, welcher zur Teerwäsche bei der Biomasse-Dampfvergasung eingesetzt werden soll, der Zusatz von Antioxidantien *empfohlen*.

### 6.5.3. Zusatz von grenzflächenaktiven Stoffen

Nichtionische Tenside wurden gewählt, da diese den pH-Wert des Kondensats nicht ändern, und daher Korrosion an der Anlage ausgeschlossen ist. Weiters sollte das Tensid ungiftig sein und nicht schäumen. In der Literatur wird gezeigt, dass TWEEN-Additive, also nichtionische Tenside mit hohem hydrophilen Anteil ( $HLB > 10$ ), dazu verwendet werden können, W/O Emulsionen in Erdöl zu trennen [97].

Beim Biodieselwäscher ist das Problem genau umgekehrt: Es sollen O/W Emulsionen verhindert werden, ohne Gefahr zu laufen, den Ester zu hydrolysieren oder Korrosion an den Apparaten hervorzurufen. Tenside zum Trennen von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen wurden in der Literatur noch nicht behandelt, es wurde nur eine weitere Publikation, die allerdings O/W/O Emulsionen untersucht, gefunden [106]. Dort wurde eine geringe Stabilität der Emulsionen beobachtet, wenn ein Tensid mit niedrigem HLB gewählt wurde.

Nach dem HLB-Konzept wurden Tenside am unteren Ende der HLB-Skala gesucht, mit dem Ziel die O/W Emulsion zu destabilisieren. Mit SPAN 60 ( $HLB = 4,7$  [100]) sowie SPAN 65 ( $HLB = 2,1$  [100]) wurden zwei Vertreter gewählt, deren lipophiler Anteil durch Stearinsäure (C18:0) gebildet wird. Sie ist zwar kein Hauptbestandteil von RME, aber das gesättigte Pendant zu seinen Hauptbestandteilen Ölsäure und Linolensäure. Zur Kontrolle der Hypothese wurde TWEEN 80 ( $HLB = 15,0$  [100]) gewählt. In TWEEN 80 ist Ölsäure (C18:1) die lipophile Gruppe. Die Versuchsergebnisse bestätigen die Hypothese: Ein Tensid mit niedrigem HLB wie SPAN 65, das eigentlich zum Herstellen von W/O Emulsionen verwendet wird, ist geeignet, O/W Emulsionen von RME zu unterbinden.

Ein geringer Nachteil für die Anwendung von Tensiden im Produktgaswäscher des BMHKW Oberwart ist, dass diese sich an Grenzflächen anreichern, denn in Oberwart wird Emulsion aus dem Wäscherbecken abgezogen und im Verbrennungsteil der Anlage verbrannt. Daher würde ein permanenter Zusatz von Additiven die Betriebskosten weiter erhöhen, wenn auch nur geringfügig: Mit einem Preis von  $121,50 \text{ € kg}^{-1}$  SPAN 65 [107] und einer Frisch-RME-Zufuhr von  $17 \text{ kg h}^{-1}$  würde ein permanenter Zusatz von 200 ppm SPAN 65 zusätzliche Kosten von  $9,91 \text{ € d}^{-1}$  verursachen.

## 6. Einflussfaktoren auf die Emulsionsneigung

Um das Tensid möglichst kostensparend einzusetzen, wäre es daher sinnvoll, es nur im Bedarfsfall dem RME beizumischen. Der Bedarfsfall könnte als Übersteigen eines festgelegten Warnwerts des Kondensat-Trübesensors definiert werden. So könnte weitere Emulsionsbildung verhindert werden, bereits gebildete Emulsion bliebe jedoch bestehen und würde zu einer geringfügigen Verschmutzung Kondensatverdampfers führen, sofern keine weiteren Schutzmaßnahmen, wie ein Koaleszer oder eine Packung zur Adsorption von RME, beispielsweise aus Stahlwolle (siehe Abschnitt 8.2 auf Seite 88), getroffen werden.

Vor der Anwendung im BMHKW Oberwart sollte überprüft werden, wie sich der Tensidzusatz auf den Stoffübergangswiderstand, und damit auf die Abscheideleistung des Produktgaswäschers, auswirkt. Da ein Tensid wie SPAN 65 seine lipophilen Ketten in Richtung Biodiesel richtet, ist der hydrophile Anteil in Richtung Phasengrenze, das heißt auch in Richtung des Produktgases, gerichtet. Das Tensid würde den zu absorbierenden lipophilen Teerbestandteilen eine relativ polare Oberfläche entgegen richten, wodurch die Absorption erschwert werden kann.

Andererseits befinden sich im Biodiesel bereits Moleküle mit polarem Anteil, wie synthetische und natürliche Antioxidantien (Tocopherole) und eventuell Abbauprodukte wie freie Fettsäuren, die sich in gleicher Weise auf den Stoffübergang von Teerbestandteilen aus dem Produktgas in den Biodiesel auswirken.

# 7. Bestimmung von Biodiesel-Oxidationsparametern

Im Produktgaswäscher des BMHKW Oberwart wird Produktgas mit Biodiesel gewaschen, wobei Wasserdampf kondensiert. Im Becken unterhalb des Wäschers muss eine klare Trennung in wässrige und ölige Phase erfolgen. Durch Alterung oder Verunreinigung des Biodiesels kann es zur Bildung einer stabilen Öl-in-Wasser Emulsion kommen [79, 80], wonach der Beckeninhalte getauscht werden muss.

In diesem Kapitel wird in Anlehnung an Methoden der Fett- und Ölwissenschaft (siehe Abschnitt 4.2.2 auf Seite 39) eine mögliche analytische Bestimmung des Fortschritts der Alterung an einem realen Beispiel gezeigt. Abschließend werden Hinweise zur Lagerung des Biodiesels für die Teerwäsche gegeben.

## 7.1. Problemstellung

In einem DFB-Biomassevergaser wurde während des laufenden Betriebs RME aus einem Großpackmittel für Flüssigkeiten (intermediate bulk container *IBC*) in den Wäscher-Kreislauf gefördert. Kurz darauf kam es zur Bildung einer stabilen Emulsion im Wäscherbecken. Da bei diesem Vorfall der zugegebene RME als Ursache gesehen wurde, bot sich eine vergleichende Untersuchung des RME an. Aus der Vorgeschichte des Falls war bekannt, dass der IBC über längere Zeit im Freien gelagert worden war, weshalb oxidativer Abbau als Ursache für die veränderten Eigenschaften vermutet wurde. Es wurden deshalb Parameter, die einen „Oxidationsgrad“ beschreiben, bestimmt und mit Referenzen verglichen.

## 7.2. Analysemethoden

### 7.2.1. Aussehen und Geruch

Trübe, Farbe und Geruch geben einen ersten Aufschluss über den Zustand des Biodiesels: Trübe deutet auf eine Wasser-in-Öl Emulsion oder eine Suspension von

## 7. Bestimmung von Biodiesel-Oxidationsparametern

Feststoff, möglicherweise gebildeten Polymeren aus Kettenabbruch- und Kondensationsreaktionen, hin. Auch Mikroorganismen würden den RME trüben.

Die Farbe gibt einen Hinweis auf die Alterung (Oxidation) des Biodiesels. Frischer Biodiesel ist meist blassgelb bis gelb. Ein unangenehmer Geruch zeigt Aldehyde an, die bei fortgeschrittener Oxidation gebildet werden.

### 7.2.2. pH-Wert

Ein niedriger pH-Wert deutet auf fortgeschrittene Oxidation zu kurzen Carbonsäuren hin. Ein Hauptprodukt der sekundären Oxidation ist Ameisensäure [82], die stark sauer reagiert ( $pK_s = 3,75$ ) und sehr polar ist. Der pH wurde im wässrigen Extrakt des RME bestimmt.

### 7.2.3. Peroxidzahl

In der Analytik von pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen ist die Peroxidzahl (POZ) ein Maß für den Gehalt an Peroxiden. Sie fußt auf dem Verfahren nach Wheeler und ist in der internationalen Norm DIN EN ISO 3960 definiert [88].

In einer in Isooctan und konzentrierter Essigsäure gelösten Probe wird nach Zugabe von Kaliumiodid das durch Peroxide freigesetzte Iod mit Stärke gefärbt und gegen Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) titriert. Aus dem Verbrauch an Maßlösung und deren Konzentration wird die POZ berechnet. Ihre Einheit ist Milliäquivalent aktiver Sauerstoff pro Kilogramm Probe ( $\text{meq kg}^{-1}$ ).

### 7.2.4. Anisidinzahl

Die Anisidinzahl (AnZ) ist ein Maß für den Gehalt an Aldehyden in tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen. Ihr Bestimmungsverfahren ist in der internationalen Norm DIN EN ISO 6885 festgelegt [89].

Man lässt die in Isooctan gelöste Probe für zehn Minuten mit einer essigsauren Lösung von p-Anisidin reagieren und bestimmt dann an einem UV-Spektrometer die Extinktion bei  $\lambda = 350 \text{ nm}$  in einer 10 mm-Küvette. Die AnZ entspricht der 100-fachen Erhöhung der Extinktion gegenüber der nicht mit p-Anisidin versetzten Probe. Sie ist dimensionslos.

## 7.3. Durchführung

Von den Proben des in Abschnitt 7.1 geschilderten Vorfalles wurden zwei gewählt und mit zwei Referenzen verglichen. Sie sind in Tabelle 7.1 beschrieben.

Tabelle 7.1.: Die vier untersuchten RME

Probenname	Beschreibung
RME-IBC	hat stabile Emulsion gebildet
RME-S	durch ihn wurde RME-IBC ersetzt
RME-G	frischer RME aus Güssing
RME-O	ein Jahr alter RME aus Oberwart; er war fest verschlossen bei Raumtemperatur in einer Glasflasche dunkel gelagert worden

### 7.3.1. Aussehen und Geruch

Zur Beurteilung von Aussehen und Geruch wurden alle Proben in 50 mL Kunststoffprouvetten gefüllt und gleichzeitig beurteilt. Abbildung 7.1 auf Seite 81 dokumentiert den Zustand. Der Geruch wurde nach persönlichem Eindruck beurteilt.

### 7.3.2. Bestimmung des pH-Werts

15 mL Probe wurden in einer 50 mL Kunststoffprouvette 1:1 mit entionisiertem Wasser gemischt und 15 s lang intensiv geschüttelt, um alle wasserlöslichen Substanzen zu lösen. Nach der Trennung in ölige und wässrige Phase wurde eine kleine Menge Wasser mit einer Pasteurpipette entnommen und der pH-Wert mittels Indikatorstreifen auf 0,5 Einheiten genau bestimmt.

### 7.3.3. Bestimmung der Peroxidzahl

Um eine Verfälschung der POZ zu vermeiden, wurden alle Chemikalien mit Argon entgast und helles Licht vermieden.

Durch Einwiegen von 1,58 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in einen 100 mL Messkolben und Auffüllen mit entionisiertem Wasser wurde eine 0,10 M Lösung hergestellt, aus der eine 0,01 M Lösung durch Verdünnen erhalten wurde. Der Titer dieser  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung wurde gemäß Norm gestellt.

Da sehr hohe POZ erwartet wurden, wurde in Abweichung von der Norm bei den meisten Proben eine kleinere Probenmenge als die geforderten ( $5,0 \pm 0,1$ ) g in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. Diese Werte sind in Tabelle 7.3 auf Seite 82 hervorgehoben. Die Probe wurde in einer Mischung aus Eisessig und Isooctan gelöst. Es wurden 0,5 mL gesättigte Kaliumiodid-Lösung zugesetzt und der verschlossene Kolben 60 s lang vorsichtig gerührt. Dann wurden 100 mL entionisiertes Wasser zugesetzt und bis zum Übergang der Orange- in eine Gelbfärbung titriert.

## 7. Bestimmung von Biodiesel-Oxidationsparametern

Einige Tropfen Stärkelösung wurden zugesetzt und weiter titriert, bis die wässrige Phase farblos war.

Abweichend von der Norm wurde der Erlenmeyerkolben nicht vor jeder Verwendung mit Inertgas gespült. Dies erklärt auch den etwas höheren Verbrauch an Maßlösung im Blindversuch. Eine weitere Abweichung war die Ablesegenauigkeit der Bürette, die mit 0,05 mL geringer war als in der Norm gefordert. Nach (7.1) wurde die POZ in  $\text{meq kg}^{-1}$  berechnet.

$$POZ = \frac{(V - V_0) \cdot c_{thio} \cdot F \cdot 1000}{m} \quad (7.1)$$

Darin bedeuten

$V$	das titrierte Volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in mL,
$V_0$	das titrierte Volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung im Blindversuch in mL,
$F = 0,981$	der Faktor der 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung,
$c_{thio} = 0,01$	die Konzentration der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in $\text{mol L}^{-1}$ und
$m$	die Probenmasse in g.

### 7.3.4. Bestimmung der Anisidinzahl

Es wurden 0,1251 g gereinigtes, wasserfreies p-Anisidin in einem 50 mL Messkolben in Eisessig gelöst und vor Licht geschützt. Bei trüben Proben schreibt die Norm vor, eventuell vorhandenes Wasser mit Natriumsulfat zu entfernen und die Probe anschließend durch ein Weißbandfilter zu filtrieren. 8 mL der Probe RME-IBC wurden aufgrund ihrer Trübung so behandelt, alle anderen Proben wurden ohne weitere Vorbereitung analysiert.

Da hohe AnZ erwartet wurden, wurden eher geringe Probemengen gewählt. Diese wurden in einen 25 mL Messkolben eingewogen und mit Isooctan aufgefüllt. 5 mL dieser Prüflösung wurden mit 1 mL Eisessig versetzt („Prüflösung vor der Reaktion“). Weitere 5 mL wurden mit 1 mL Anisidin-Lösung versetzt („Prüflösung nach der Reaktion“). Eine Blindprobe aus 5 mL Isooctan wurde ebenfalls mit 1 mL Anisidin-Lösung versetzt. Alle Prüflösungen wurden unmittelbar nach der Zugabe geschüttelt und für 8 min bei Raumtemperatur in einem verschlossenen Karton stehend reagieren gelassen. Anschließend wurden sie in eine saubere 10 mm-Spektrometerküvette überführt und die Extinktion in einem Perkin-Elmer Lambda 800 Zweistrahl-UV/VIS Spektrometer bei 350 nm gemessen. Die Gesamtreaktionsdauer betrug somit die in der Norm geforderten ( $10 \pm 1$ ) min.

Die dimensionslose AnZ berechnet sich nach (7.2).

$$AnZ = \frac{100 \cdot Q \cdot V}{m} \cdot [1,2 \cdot (A_1 - A_2 - A_0)] \quad (7.2)$$

Darin bedeuten

- $V = 25$  das Volumen, in welchem die Probe gelöst worden ist in mL,  
 $m$  die Probenmasse in g,  
 $Q = 0,01$  der Probengehalt der gemessenen Lösung in  $\text{g mL}^{-1}$ ,  
 $A_0$  die Extinktion der Prüflösung vor der Reaktion,  
 $A_1$  die Extinktion der Prüflösung nach der Reaktion und  
 $A_2$  die Extinktion der Blindprobe.

## 7.4. Ergebnisse

### 7.4.1. Aussehen und Geruch

Abbildung 7.1 zeigt die vier Proben im direkten Vergleich. Auffällig war eine starke Braunfärbung bei RME-IBC und RME-S. RME-IBC war außerdem trüb. Die Trübe setzte sich bei längerem Stehenlassen ab. Die beiden Vergleichsproben waren ununterscheidbar hellgelb.



Abbildung 7.1.: Die vier analysierten RME-Proben, von links: RME-IBC, RME-S, RME-G und RME-O

## 7. Bestimmung von Biodiesel-Oxidationsparametern

RME-G roch nach frischem Öl und leicht butterig. RME-O hatte einen leicht stechend-nussigen Geruch. RME-S roch stechend ranzig, und RME-IBC roch stark ranzig.

### 7.4.2. pH-Wert

In Tabelle 7.2 sind die ermittelten pH-Werte zusammengestellt. Sowohl für die beiden Proben sowie für die beiden Vergleichsproben zeigte sich ein mit zunehmendem Alter sinkender pH. Das weist auf kurze Carbonsäuren hin, die sich in die wässrige Phase auswaschen lassen.

Tabelle 7.2.: pH der Extrakte der RME-Proben. Je älter die Probe, desto saurer war sie: RME-IBC < RME-S und RME-O < RME-G

Probenname	pH
RME-IBC	4,5
RME-S	5,5
RME-G	6,0
RME-O	5,5

### 7.4.3. Peroxidzahl

Der Verbrauch an Maßlösung, die eingesetzten Probenmassen sowie die daraus resultierenden POZ sind in Tabelle 7.3 dargestellt. Abweichungen von der Norm (erhöhter Blindwert sowie geringere Probenmassen) sind hervorgehoben.

Tabelle 7.3.: Probenmassen, Titerverbrauch und POZ der vier RME-Proben

Probenname	V/mL	m/g	POZ/meq kg <sup>-1</sup>
Blindwert	<b>0,45</b>		
RME-IBC	8,70	<b>2,11</b>	38,3
RME-IBC	20,00	5,00	38,3
RME-S	24,50	<b>2,99</b>	78,9
RME-G	3,45	<b>2,60</b>	11,3
RME-O	17,90	2,70	63,4

Auffällig ist, dass die POZ-Werte insgesamt sehr groß waren. Die Norm geht von Werten über 30 nur in vereinzelt Fällen aus. Deswegen wurde bei RME-IBC die POZ ein zweites Mal bestimmt. Die Wiederholung führte aber zum gleichen Ergebnis.

#### 7.4.4. Anisidinzahl

In Tabelle 7.4 sind die AnZ für die vier untersuchten RME-Proben und die zu ihrer Berechnung verwendeten Messwerte angegeben.

Tabelle 7.4.: Probenmassen, Reaktionsdauer, Extinktionen und AnZ der vier Proben

Probenname	m/g	vor Reaktion		nach Reaktion		AnZ/–
		t/min	A(350 nm)/–	t/min	A(350 nm)/–	
Blindwert	0,00			11	0,094414	
RME-IBC	0,57	10	0,15980	10	0,52183	14,1
RME-S	1,33	9	0,24344	11	0,58253	5,5
RME-G	2,60	9	0,18661	10	0,41399	1,5
RME-O	1,56	10	0,09030	11	0,61146	8,2

## 7.5. Diskussion

Geruch und Farbe deuten darauf hin, dass sowohl RME-S als auch RME-IBC stark gealtert waren, wobei die Alterung in RME-IBC deutlich weiter fortgeschritten war. Der Bodensatz in RME-IBC könnte aus Zersetzungsprodukten (Polymeren), die sich bei der Oxidation gebildet haben, oder aus Mikroorganismen bestehen. Das wurde nicht genauer untersucht.

Dass in jedem RME-Paar die ältere Probe den jeweils kleineren pH aufweist, ist schlüssig, da mit der Alterung Carbonsäuren, vor allem Ameisensäure (siehe Abschnitt 4.2.2 auf Seite 39), gebildet werden, die mit Wasser extrahiert werden können.

Die POZ-Werte sind allesamt sehr groß. Während die Referenzproben plausible Werte ergeben — die ältere Probe hat eine deutlich höhere POZ — sind die POZ für RME-IBC und RME-S auf den ersten Blick nicht plausibel. RME-S hat mit  $78,9 \text{ meq kg}^{-1}$  eine extrem hohe POZ, während die von RME-IBC, dem Biodiesel, welcher eine stabile Emulsion im Wäscherbecken verursacht hatte, nur halb so groß ist. Eine Wiederholung der POZ-Bestimmung von RME-IBC mit größerer Probenmasse führte zum gleichen Ergebnis. Dieses Resultat lässt sich erklären, indem man sich den Mechanismus der Biodiesel-Autoxidation aus Abbildung 4.5 auf Seite 42 vor Augen führt: Hydroperoxide sind ein instabiles Zwischenprodukt und reagieren mit der Zeit weiter zu Aldehyden. Bei sehr alten Proben können die ungesättigten Fettsäuren bereits weitgehend umgesetzt worden sein, sodass die POZ mangels Edukten wieder sinkt [81].

## 7. Bestimmung von Biodiesel-Oxidationsparametern

Die Werte der AnZ sind plausibel: Je stärker die Probe gealtert ist (RME-IBC > RME-S, und RME-O > RME-G), desto höher ist die AnZ. Da sie ein Maß für den Gehalt an Aldehyden darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass diese beim Altern von Biodiesel gebildet werden. Dies stimmt mit den bei der Geruchsprobe gewonnenen Eindrücken überein.

In DIN EN ISO 6885 [89] wird neben der AnZ die Totox-Zahl (Total Oxygen) als zusammenfassende Kennzahl für den Oxidationsgrad eines Fetts oder Öls angegeben. Sie entspricht der doppelten POZ, erhöht um die AnZ. Es handelt sich um einen Wert ohne physikalische Entsprechung, da die Summanden unterschiedliche Dimensionen aufweisen. Deshalb, und weil aus ihrer Auswertung keine weitere Erkenntnis gewonnen werden konnte, wird sie nicht näher beschrieben.

Abschließend können mit den gewonnenen Erkenntnissen aus der Bestimmung von Oxidationsparametern in diesem Kapitel und den Trennversuchen in Kapitel 6, in Übereinstimmung mit der Literatur [76, 81], folgende Hinweise für die Lagerung von Biodiesel gegeben werden:

Biodiesel sollte

- möglichst kurz,
- vor Licht und Wärme geschützt,
- unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchte,
- in inerten Behältern,
- gegebenenfalls unter Zusatz von Antioxidationsmittel wie BHT oder Propylgallat [108]

gelagert werden, um seine Alterung zu verlangsamen.

Im Kraftwerksbetrieb wird den Anlagenfahrern zusätzlich empfohlen, Biodiesel regelmäßig auf Zeichen von Alterung zu prüfen. Trübe, Braunfärbung und vor allem ein ranziger Geruch sind leicht und ohne Messgeräte feststellbar. Verdorbenen Biodiesel muss unbedingt entsorgt werden; er darf auf keinen Fall im Produktgaswäscher eingesetzt werden, da er Emulsionen begünstigt.

## 8. Trennen von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen

Verfolgt man den Ansatz, dass sich im Wäscherbecken Emulsionen bilden dürfen, muss eine Trennung der Emulsion vor dem Einspeisen des Kondensats in den Kondensatverdampfer herbeigeführt werden. Zentrifugieren, das Trennen durch Adsorption an Packungen oder Füllkörpern sowie das Trennen mittels Koaleszer als Spezialfall einer Packung wurden als mögliche Verfahren untersucht.

Der Zusatz von Flockungsmitteln wurde nicht untersucht, da diese vor dem Einleiten des Kondensats in den Kondensatverdampfer wieder abgetrennt werden müssten. Dies würde zusätzlichen apparativen Aufwand sowohl beim Zusetzen als auch beim Abtrennen des Flockungsmittels sowie zusätzlichen festen Abfall bedeuten.

### 8.1. Zentrifugieren

Zentrifugen werden auch im industriellen Maßstab zum Trennen von Emulsionen eingesetzt. Die Trennung erfolgt in einer Zentrifuge wie in einem Absetzbecken aufgrund des Dichteunterschieds der Phasen. Als treibende Kraft wirkt jedoch nicht die Schwerkraft, sondern die um das bis zu 4000-fache größere Zentrifugalkraft [43]. Mit Hilfe einer Laborzentrifuge wurde untersucht, ob sich Zentrifugen zum Trennen von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen eignen.

#### 8.1.1. Versuchsdurchführung

Biodiesel-in-Wasser Emulsionen wurden durch Mischen von PME, RME oder einem Jahr altem RME mit Ammoniumcarbonatlösung hergestellt. Die Methode entspricht der in Abschnitt 6.1 beschriebenen. Die Emulsionen wurden in Portionen von 15 mL in zehn 15 mL-Kunststoffprouvetten mit Schraubverschluss pipettiert. Davon wurden jeweils acht zentrifugiert. Jeweils zwei Proben wurden nicht zentrifugiert. Sie dienten der Bestimmung des Blindwertes. Die Parameter der verwendeten SIGMA 3-10E Laborzentrifuge und der anschließenden Trocknung

## 8. Trennen von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen

sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Auf der Zentrifuge wurden die Maximaleinstellung und Parameter, die einer flüssig-flüssig Zentrifuge im Industriemaßstab entsprechen, gewählt [109].

Tabelle 8.1.: Parameter der Zentrifugenversuche

Parameter	Einheit	Wert
Temperatur	°C	22
Biodieselsorte	–	PME; RME; RME (alt)
Beschleunigung ( $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ )	g	2000; 8422
Dauer	min	2 (2000 g); 10 (8422 g)
Temperatur Trockenschrank	°C	105
Trockendauer	h	24

Nach dem Zentrifugieren wurden jeweils 10 mL der wässrigen Phase der Probe auf tarierte Petrischalen pipettiert und gewogen. Dann wurde, wie in Abschnitt 5.1, der Biodieselgehalt als Trockenrückstand bestimmt.

### 8.1.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Biodieselgehaltbestimmung nach dem Zentrifugieren sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Alle nicht zentrifugierten Proben (blaue Balken) weisen einen Biodieselgehalt um 0,024 % w/w auf. Eine Ausnahme ist die Emulsion mit gealtertem RME. Sie liegt mit 0,1039 % w/w um ein Vielfaches darüber. Dies entspricht der Erwartung, dass gealterter Biodiesel wegen Oxidationsprodukten stärker dazu tendiert, Emulsionen zu bilden.

Bei allen Versuchen wurde eine starke Verringerung des Biodieselgehalts beobachtet: Abbildung 8.2 zeigt, wie nach dem Zentrifugieren zwei klare Flüssigkeiten vorlagen (rechts), während vorher eine trübe Emulsion zu sehen war.

Der Biodieselgehalt verringerte sich bei PME und RME bei Maximalleistung der Zentrifuge (10 min, 8422 g) auf 11 % des nicht zentrifugierten Werts. Bei 2 min und 2000 g reduzierte sich der Biodieselgehalt von RME und gealtertem RME auf jeweils 21 %, jener von PME nur auf 41 % des Biodieselgehalts der nicht zentrifugierten Probe.

Obwohl in allen Versuchen eine Verringerung des Biodieselgehalts durch Zentrifugieren festgestellt worden ist, konnte aber selbst bei Maximaleinstellung der Laborzentrifuge keine vollständige Abtrennung gemessen werden. Eine Kostenschätzung aus Literaturwerten ergibt Investitionskosten über 70 000 € [111]. Da Zentrifugen sehr teuer in der Anschaffung sind ohne die Emulsion vollständig tren-

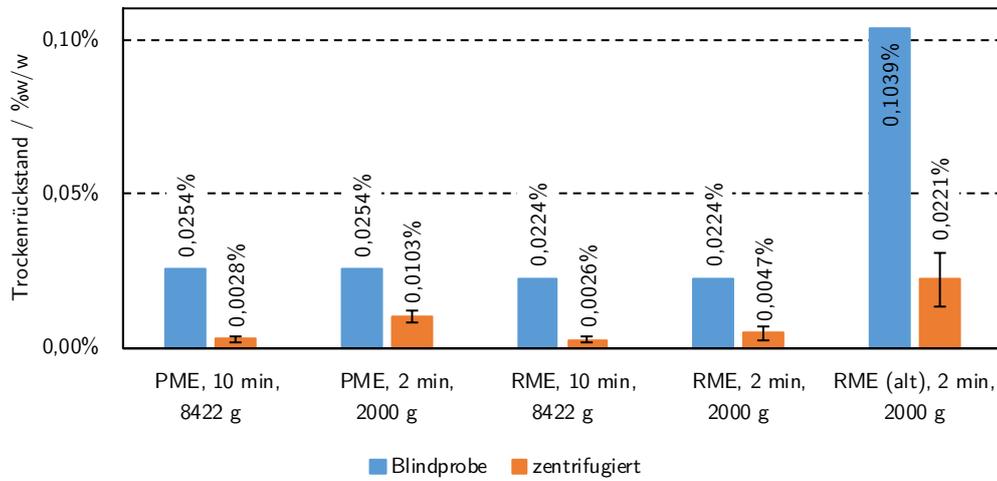


Abbildung 8.1.: Biodieselgehalt als Trockenrückstand von unbehandelten und zentrifugierten Biodiesel-in-Wasser Emulsionen [110]



Abbildung 8.2.: Vergleich einer nicht zentrifugierten mit einer zentrifugierten Probe

## 8. Trennen von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen

nen zu können, erscheint es nicht sinnvoll, das in Oberwart anfallende Kondensat auf diese Art zum Eindampfen aufzubereiten.

### 8.2. Trennen mittels Füllkörpern und Packungen

Ziel dieser Trennversuche war es, analog zu den Zentrifugen-Versuchen in Abschnitt 8.1, die Wirkung von Füllkörpern und Packungen auf Biodiesel-in-Wasser Emulsionen zu untersuchen.

#### 8.2.1. Apparatur

Es waren keine Füllkörper oder Packungen, die klein genug für eine Untersuchung in 250 mL Waschflaschen gewesen wären, verfügbar. Deshalb wurde für diese Versuche die in Abbildung 8.3 gezeigte Apparatur aufgebaut. Sie besteht aus Glasrohr-Elemententen mit 10 cm Innendurchmesser. Im oberen Teil befindet sich ein brausekopffartiger Wascheinsatz, durch den Luft eingeleitet werden kann und die Probe emulgiert wird.

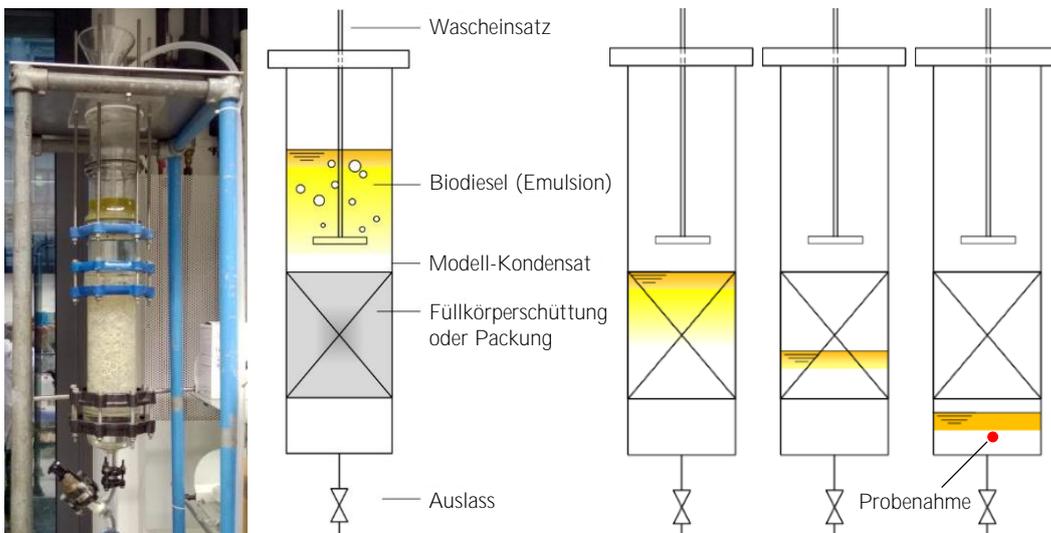


Abbildung 8.3.: Apparatur und schematischer Versuchsablauf zum Untersuchen des Effekts von Füllkörpern und Packungen auf Emulsionen

Unterhalb der Durchmischungszone ist ein 30 cm langes Rohrstück angebracht, das mit Füllkörpern oder Packungen befüllt wurde. Unterhalb davon befindet sich der Gefäßboden und das Auslassventil.

### 8.2.2. Versuchsdurchführung

Die sorgfältig mit Spülmittel gereinigte und mehrmals mit heißem Wasser gespülte Apparatur wurde mit Füllkörpern oder einer Packung befüllt und wasserdicht verschraubt. Dann wurde mit  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  Ammoniumcarbonatlösung als Modell-Kondensat über einen Trichter im Deckel befüllt, bis die Flüssigkeit das untere Ende des Wascheinsatzes erreichte. Weitere 300 mL Modellkondensat wurden eingefüllt und vorsichtig mit 200 mL RME oder PME überschichtet.

Nun wurde für 3,0 min mit  $4 \text{ L h}^{-1}$  Pressluft durchmischt, sodass sich eine O/W Emulsion von Biodiesel bildete. Da die Durchmischungszone über der Trennzone liegt, ruhte die Emulsion nach dem Durchmischen auf dem Modell-Kondensat. Es wurde nun schnell so viel Flüssigkeit abgelassen, dass die Flüssigkeitsoberfläche sich gerade in der Packung befand, und das Auslassventil so eingestellt, dass sich die Flüssigkeit innerhalb von 30 min langsam durch die Packung nach unten bewegte. Dann wurde vorsichtig weiter abgelassen, sodass eine Probe der wässrigen Phase, bzw. O/W Emulsion, knapp unterhalb der öligen Phase genommen werden konnte. Aus dieser Probe wurde der Biodieselgehalt als Trockenrückstand wie in Abschnitt 5.1 bestimmt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Nach einem Versuch wurden die Füllkörper oder Packungen regeneriert, indem sie mit heißem Wasser und Spülmittel gewaschen und lange mit klarem Wasser gespült wurden. Lediglich Glaswolle wurde nach jedem Versuch entsorgt, weil sie sich während des Versuches verformte. Jeder Versuch wurde fünfmal wiederholt.

Tabelle 8.2.: Parameter der Füllkörper- und Packungsversuche

Parameter	Einheit	Wert
Temperatur	°C	22
Biodieselsorte	–	RME; PME
Packungen	–	(keine); Sulzer Mellapak 250.X, $l = 22 \text{ cm}$ ; Pall-Ringe aus Polypropylen, $d = 16 \text{ mm}$ ; Stahlwolle rostfrei „00“, $m = 200 \text{ g}$ ; Glaswolle, $m = 63,3 \text{ g}$
Luftstrom	$\text{L min}^{-1}$	4
Mischdauer	min	3,0
Trenndauer	min	30
Trockenschranktemperatur	°C	105
Trockendauer	h	24

## 8. Trennen von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen

Zur besseren Vergleichbarkeit der Versuche wurde dasselbe Volumen Stahl- und Glaswolle eingesetzt. Mit der Dichte von rostfreiem Stahl ( $7,90 \text{ g cm}^{-3}$ ) und der Dichte von Natronglas ( $2,50 \text{ g cm}^{-3}$ ) wurde die erforderliche Masse Glaswolle berechnet. Die Feinheit der Glaswolle war nicht näher bestimmt (Labor-Glaswolle der Firma Roth).

### 8.2.3. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 8.4 sind die Trockenrückstände als Maß für den Gehalt ölicher Phase der gebildeten Emulsion dargestellt. Die Biodieselgehalte (als Trockenrückstand) unterschieden sich nicht wesentlich zwischen den Versuchen mit PME und jenen mit RME. Sie lagen jeweils innerhalb des Bereichs des anderen Messwerts und seiner Standardabweichung.

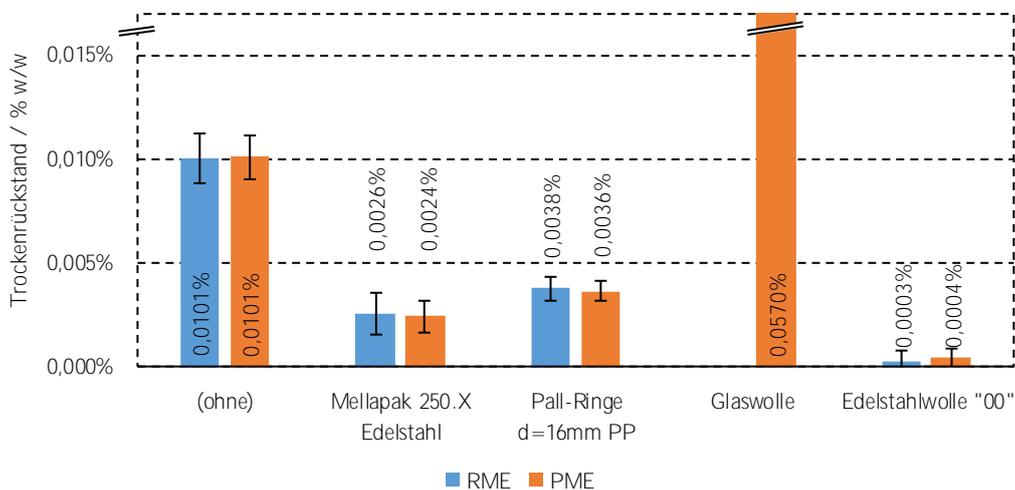


Abbildung 8.4.: Trockenrückstand von RME-in-Wasser Emulsionen nach Durchlaufen von 30 cm verschiedener Packungen bzw. Füllkörper

Die verschiedenen Packungen hatten einen großen Einfluss auf die Biodieselgehalte: Mit Mellapak sank der Biodieselgehalt auf 26 % des Blindwerts für RME, bzw. 24 % für PME ab. Mit Pall-Ringen aus Polypropylen sanken er auf 38 % (RME) bzw. 36 % (PME) des Blindwerts.

Rostfreie Stahlwolle verringerte den Biodieselgehalt auf 4 % (RME), bzw. 3 % (PME) des Blindwerts. Diese Werte sind unter Berücksichtigung der Standardabweichung so gering, dass sie von Null nicht unterschieden werden können. Dem entsprach auch die Beobachtung, dass nach dem Durchlaufen der Packung keine Biodieselp phase auf dem Kondensat mehr sichtbar war. Auf die trockene

## 8.2. Trennen mittels Füllkörpern und Packungen

Packung aus Stahlwolle konnte knapp ein halber Liter RME geleert werden, ohne dass etwas davon unten wieder heraustropfte. Biodiesel wird von rostfreiem Stahl offensichtlich sehr gut adsorbiert.

Glaswolle schnitt besonders schlecht ab: Der Trockenrückstand steigerte sich auf  $(0,0570 \pm 0,0151) \%$ , das ist das 5,6-fache des Blindwerts. Für dieses unerwartete Ergebnis gibt es zwei Gründe: Einerseits können durch den Versuch feine Bruchstücke und Staub aus der Glaswolle gewaschen worden sein, andererseits wurde beobachtet, wie sich in der Glaswolle Kanäle bildeten (siehe Abbildung 8.5), sodass sie wie ein statischer Mischer wirkte. Deswegen, und weil sich die Glaswolle während des Versuchs verformte, wurde kein Versuch mit RME durchgeführt.

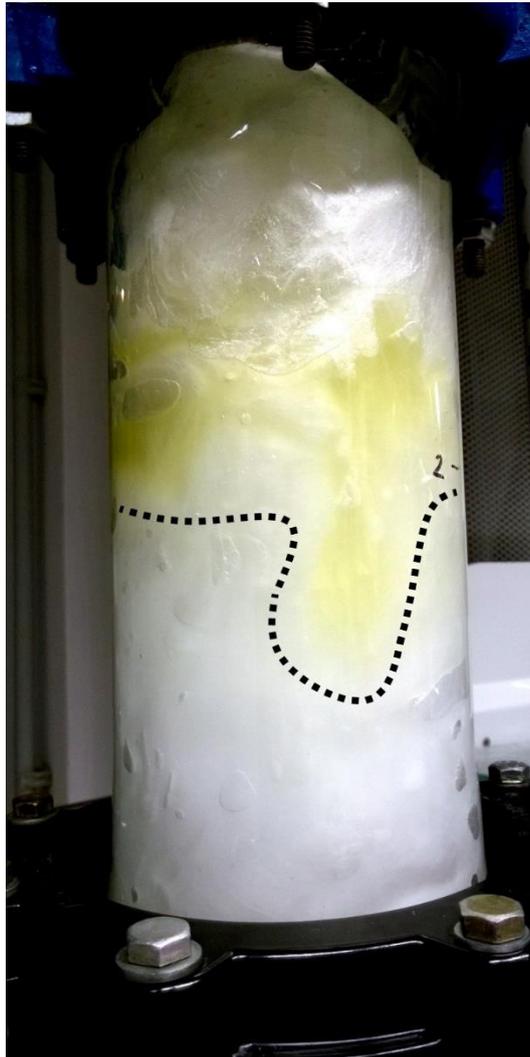


Abbildung 8.5.: Kanalbildung von PME an Glaswolle [112]

Der Blindwert ist mit  $0,0101 \%$  weniger als halb so groß wie jener der Zentrifugen-

## 8. Trennen von Biodiesel-in-Wasser Emulsionen

versuche (siehe Abbildung 8.1). Das liegt daran, dass bei den Zentrifugenversuchen die Probe aus dem Reagenzglas pipettiert worden ist. Dazu musste die Pipette durch die ölige Phase geführt werden. Obwohl die Pipette vor dem Einsaugen der Probe ausgeblasen wurde, ist es dennoch möglich, dass außen an der Pipette haftender Biodiesel verschleppt worden ist. Ein zweiter Grund ist durch die Geometrie der Apparatur und jene der Druckluftarmatur gegeben: Die Apparatur weist einen deutlich größeren Durchmesser als die Gaswaschflaschen auf, jedoch konnte kein größerer Luftstrom eingeblasen werden, weil dieser durch die Druckluftarmatur, das dahinter liegende Rotameter und die Dicke des „Brausekopfs“, der aus dem Institutsfundus übernommen worden ist, limitiert war. Dadurch war die Leerrohrgeschwindigkeit geringer als bei der Durchmischung mit Waschflaschen, und die Durchmischung daher schwächer. Deshalb ist es möglich, dass die gebildete Emulsion nicht so ölsreich war, als wäre sie mit 250 mL Waschflaschen erzeugt worden.

### 8.3. Trennen mittels Koaleszer

Die Wirkung von Koaleszern auf Biodiesel-in-Wasser Emulsionen konnte nicht direkt untersucht werden, da kein Koaleszer verfügbar war. Stattdessen wurden Experteninterviews mit Herstellern geführt, um die Tauglichkeit und die Kosten eines Koaleszers abzuschätzen.

Da ein Koaleszer aus Gewebe besteht, muss er mit einem Vorfilter betrieben werden, um das Ablagern von Staub- oder Teerpartikeln auf dem Koaleszer zu verhindern. Des Weiteren ist eine Pumpe nötig, um den Kondensatfluss durch Filter und Koaleszer trotz des Druckabfalls zu gewährleisten. Prinzipiell waren die befragten Hersteller Pall und Sulzer zuversichtlich, dass ein Koaleszer trotz des leicht basischen pH von 8 bis 9 den in Oberwart anfallenden Kondensatstrom von ca.  $750 \text{ L h}^{-1}$  trennen kann. In einem Angebot, das eingeholt wurde, wurden die Kosten für Koaleszer und Vorfilter samt Gehäusen mit 7232,64 € netto ab Werk beziffert [113, 114].

Bei in der Literatur publizierten Versuchen mit Erdöl-in-Wasser Emulsionen lieferte ein Koaleszer gute Ergebnisse [46]. Problematisch war bei diesen Versuchen, dass der Druckverlust über den Vorfilter nach wenigen Betriebsstunden anstieg, und dieser getauscht werden musste.

## 8.4. Vergleichende Diskussion der Trennmethode

Die untersuchten Trennmethode sind in Tabelle 8.3 im Hinblick auf ihre Tauglichkeit zum Behandeln von RME-in-Wasser Emulsionen, Besonderheiten, Investitionskosten, sowie offene Fragen gegenübergestellt.

Zentrifugieren sticht durch den im Vergleich zum Koaleszer hohen Anschaffungspreis hervor. Darüber hinaus ist Zentrifugieren apparativ relativ aufwendig, ohne eine vollständige Trennung sicherzustellen. Mit zusätzlichen Wartungen, die eventuell von Spezialisten durchgeführt werden müssten, ist zu rechnen. Deshalb ist die Anschaffung einer flüssig-flüssig Zentrifuge zum Trennen einer Biodiesel-in-Wasser Emulsion vor dem Kondensatverdampfer nicht empfehlenswert.

Die Adsorption mittels Füllkörpern oder Packungen funktionierte im Laborversuch an rostfreier Stahlwolle hervorragend. Soll Biodiesel vor dem Kondensatverdampfer ausschließlich durch Adsorption abgetrennt werden, müssen für die Regeneration durch schnelles Rückspülen mit heißem Wasser oder Dampf Vorkehrungen getroffen werden, die die Anschaffungs- und Betriebskosten in die Höhe treiben würden. Hinzu kämen eventuell Entsorgungskosten für das Spülwasser. Da nur Laborversuche durchgeführt worden sind, ist in Tabelle 8.3 auch kein Preis für diese Varianten angegeben. Biodiesel benetzte Stahlwolle sehr gut. Für den Fall, dass die Variante „Adsorption“ weiter verfolgt werden sollte, empfiehlt sich daher dieses Material als Adsorbens.

Koaleszer sind mäßig teuer. Unter der Voraussetzung, dass die Partikel- und Teerfracht im Kondensat gering ist, sodass der Vorfilter nur selten getauscht werden muss, und die bereits vorhandene Pumpe den nötigen Überdruck für Koaleszer und Vorfilter liefern kann, ist diese Variante voraussichtlich die billigste Trennmethode. Die neu zu installierenden Apparate wären klein: Für den Vorfilter ist ein 25 cm langes horizontales Rohrstück, mit ca. 80 cm Platz darunter (Filter und zusätzlicher Platz zum Filter Wechseln) vorzusehen. Der Koaleszer selbst benötigt knapp 50 cm Platz in der Horizontalen, und maximal 25 cm Platz in der Vertikalen. Durch die geringen RME-Gehalte der Emulsion bietet es sich an, anfallenden RME in regelmäßigen Abständen händisch zu entleeren. So könnte die einzige zu installierende Leitung, eine RME-Rückleitung, eingespart werden.

Zusammenfassend ist die Installation eines Koaleszers mit Vorfilter in der Zuleitung zum Kondensatverdampfer eine optimale Trennmethode, um Kondensatverdampfer und Dampferzeuger vor dem Eintrag von Biodiesel zu bewahren, sofern die Standzeit des Vorfilters ausreichend lang ist. Vor der Umsetzung sollte das mit einem Hersteller geklärt werden.

Tabelle 8.3.: Vergleich der tauglichen Trennmethoden

Parameter	Zentrifuge 2 min, 2000 g	Pall-Ringe PP $d = 16 \text{ mm}$	Mellapak 250.X $l = 22 \text{ cm}$	Stahlwolle 00, rostfrei	Koaleszer
Reduktion des Biodieselgehalts auf % des Blindwerts	21	38	25	3	(tauglich)
Betriebsweise	konti./Batch		Batch		kontinuierlich
Regenerierung	—		Rückspülen		—
Betriebsmittel, Verbrauchsmaterial	—		Heißwasser oder Dampf		Vorfilter
zusätzlicher Aufwand	Verrohrung und Steuerung		Verrohrung und Steuerung		Pumpe und Vorfilter
Investitionskosten in €	~ 70 000				~ 7000
offene Fragen	—		exakte Umsetzung, Preis		Standzeit des Vorfilters

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerkomponenten im Wäscher

In einem Versuchswäscher wurde das Abscheideverhalten von Benzol, Toluol, Xylol (BTX), Styrol, 1*H*-Inden, Naphthalin und Thiophen aus Produktgas untersucht. Diese Komponenten wurden gewählt, weil sie im Teer von DFB-Dampfvergasern in relativ hohen Konzentrationen vorkommen. Das stellt sicher, dass die Konzentrationen der Analyten vor dem Wäscher größer als die Bestimmungsgrenze der jeweiligen Messmethode sind. Darüber hinaus sind Teere mit niedriger molarer Masse bzw. hohem Sättigungsdampfdruck am schwierigsten abzutrennen: Einerseits sind sie, wie Benzol, in Konzentrationen von bis über  $10 \text{ g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  im Produktgas vorhanden, andererseits können sie wegen ihres hohen Dampfdrucks nicht einfach kondensiert werden.

Die Versuche wurden als Dauerversuche im Bioenergy2020+ Forschungszentrum „Technikum“ in Güssing, das mit Produktgas aus dem benachbarten BMHKW beliefert wurde, durchgeführt. Es wurde die Abscheideleistung des RME-Wäschers in Abhängigkeit von der Produktgasmenge und Wäschertemperatur untersucht. Am Ende des Kapitels werden die gefundenen Zusammenhänge auf einen anderen Versuchswäscher und den RME-Wäscher des BMHKW Oberwart umgelegt.

### 9.1. Apparatur

Der Versuchswäscher ist in einer vom Verfasser mitbetreuten Diplomarbeit detailliert beschrieben [115]. Deshalb werden an dieser Stelle in Tabelle 9.1 nur die wichtigsten technischen Daten wiedergegeben. Abbildung 9.1 zeigt das R&I-Schema und ein Foto der Apparatur.

### 9.2. Auslegung

**Auslegung als Kühler** Wird der Wäscher als reiner Kühler betrachtet, muss er so dimensioniert werden, dass er imstande ist, dem Produktgas Wärme zu entziehen, Wasserdampf und eventuell Teer zu kondensieren. Dazu wurden die in Tabelle 9.2

9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerkomponenten im Wäscher

Tabelle 9.1.: Übersicht der verbauten Wäscherkomponenten

Anlagenteil	Bezeichnung	Größe	Einheit	Wert
Tropfenfänger	Sulzer Mellapak 250.X	Höhe	m	0,89
		Durchmesser	m	0,1
Wäscherpackung	Sulzer Mellapak 250.Y	Höhe	m	1,05
		Durchmesser	m	0,1
Wäscherbecken	QVF PS300/500	Höhe	m	0,5
		Durchmesser	m	0,3
RME-Überlaufrohr		Höhe	m	0,2
Umlaufpumpe	Calpeda MXH-203E Kreiselpumpe			
Wärmetauscher	Therminox BHM 32-20	Fläche	m <sup>2</sup>	0,46
		Auslegungsleistung	kW	1,85
Kryostat	Thermo Fischer Phoenix II C41P	Kühlleistung 0 °C	kW	0,75
		Kühlleistung 20 °C	kW	1
Zulauf- und Sumpfpumpe	KNF NF 100 KT Membranpumpen	Fördermenge	L h <sup>-1</sup>	72
Gaszähler	Elster BK-G6T, T-kompensiert auf 15 °C	Messbereich	m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	0,06–10
		Impulsnehmer	Frequenz	m <sup>-3</sup>
Drucksensoren	Tecsis P3276B 4-20mA	Messbereich	bar	±0,3
		Temperaturfühler	Typ	–
Füllstandsensoren	Reed RI-ADR1 4-20mA	Messbereich	L	14–35
Datenaufzeichnung	über B&R X20 SPS	Frequenz	s <sup>-1</sup>	1
Fernzugriff	Labview-Oberfläche für SPS			

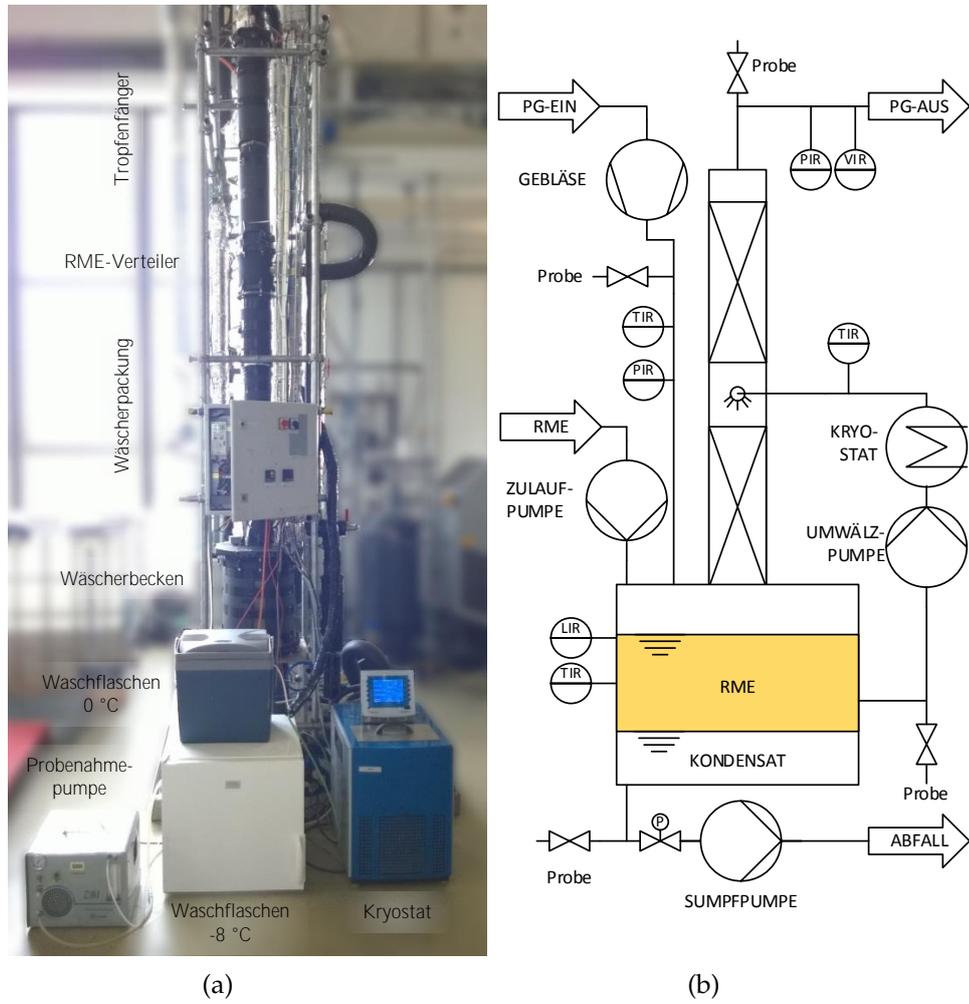


Abbildung 9.1.: Foto des Versuchswäschers (a) und R&I-Schema (b)

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

gezeigten mittleren Daten des Produktgases vor dem Wäscher herangezogen und ein Volumenstrom von  $6 \text{ m}^3_{\text{N}} \text{ h}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  angestrebt. Da das Produktgas in Güssing nach der Produktgasreinigung des Kraftwerks übernommen wurde, ist der Wassergehalt niedriger in Oberwart. Die Temperatur von im Mittel  $77,4^\circ\text{C}$  am Wäschereingang ist durch die Begleitheizung der Rohrleitung verursacht. Die genaue Produktgaszusammensetzung und Teerkonzentrationen während der Versuche befinden sich im Anhang in Anhang A.3 auf Seite 183.

Tabelle 9.2.: Daten des Produktgases am Wäschereingang

Volumenanteile / %v/v <sub>d.b.</sub>									
O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O
0,5	20,6	24,5	9,8	35,8	3,5	4,5	0,02	0,78	10

Temperatur °C	Wärmekapazität J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
77,4	33,3

Alle gemessenen Teerbestandteile außer Naphthalin wurden in Tabelle 9.2 Benzol, der Hauptkomponente, zugeschlagen. Das geschah, weil sie in so geringen Konzentrationen vorkommen, dass keine Kondensation oder Resublimierung vorhergesagt wird, und sie ähnliche Wärmekapazitäten aufweisen. Nur für Naphthalin wurde bei der niedrigsten angestrebten Versuchstemperatur ein Resublimieren berechnet. Es wird daher separat behandelt.

Die abzuführende Wärmemenge  $Q$  in  $\text{J s}^{-1}$  bzw.  $\text{W}$  (9.1) setzt sich aus der Abkühlung des Produktgases  $Q_G$  (9.2), und den Kondensationswärmern des Dampfes  $Q_D$  (9.3) sowie des Teers  $Q_T$  zusammen (9.4). Es wurde ideales Gas angenommen.

$$Q = Q_G + Q_D + Q_T = 465 \text{ W} \quad (9.1)$$

mit

$$Q_G = \dot{n}_G \cdot C_{p,m,G} \cdot \Delta T_G = 149 \text{ W} \quad (9.2)$$

$$Q_D = (\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},s}) \cdot \Delta H_{v,\text{H}_2\text{O}}^0 = 315 \text{ W} \quad (9.3)$$

$$Q_T = (\dot{n}_{\text{C}_{10}\text{H}_8} - \dot{n}_{\text{C}_{10}\text{H}_8,s}) \cdot \Delta H_{\text{subl},\text{C}_{10}\text{H}_8}^0 = 1,01 \text{ W} \quad (9.4)$$

Da die Sättigungskonzentration von Benzol die vorliegende Konzentration um

das Dreifache übersteigt, wird für Teer nur der Beitrag durch Resublimierung des Naphthalins (9.4) betrachtet. Die Sättigungsdampfdrücke wurden nach der modifizierten Wagner-Gleichung (4.16) und den im VDI-Wärmeatlas publizierten Parametern berechnet [67]. Für 1H-Inden musste mangels Parameter für die Wagner-Gleichung die Antoine-Gleichung herangezogen werden. Aus den Sättigungsdampfdrücken erhält man über das Dalton-Gesetz den maximalen molaren Anteil einer Teerspezies in der Gasphase.

Mit 68 % macht die Kondensation von Wasserdampf den weit überwiegenden Anteil der erforderlichen Kühlleistung aus, während der Beitrag des Teers vernachlässigbar gering ist. Lässt man Wirkungsgrade  $< 1$  für den Kryostat sowie für den Wärmetauscher zu, und nimmt darüber hinaus Wärmeverluste an, sind die 465 W, die 62 % der Kälteleistung des Kryostats laut Datenblatt entsprechen, recht knapp bemessen. Mit sinkender Anlagengröße steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, und damit der Anteil an Wärmeverlusten.

Der Mindestlösungsmittelumlauf  $\dot{m}_{L,min}$  in  $\text{kg h}^{-1}$  ergibt sich nach (9.5) bei einer spezifischen Wärmekapazität  $C_{p,m,L}$  von  $2,02 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und einer in Vorversuchen beobachteten Temperaturdifferenz  $\Delta T_L$  von  $1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$\dot{m}_{L,min} = \frac{Q}{C_{p,m,L} \cdot \Delta T_L} = 553 \text{ kg h}^{-1} \quad (9.5)$$

$$\Rightarrow \dot{V}_{L,min} = 632 \text{ L h}^{-1} \quad (9.6)$$

Mit einem Pyknometer wurde die Dichte von RME zu  $0,875 \text{ kg L}^{-1}$  bestimmt. Daraus folgt  $\dot{V}_{L,min}$  in (9.6). Der tatsächliche Umlauf sollte um (25–50) % über  $\dot{V}_{L,min}$  liegen. Die gewählten  $800 \text{ L h}^{-1}$  entsprechen dem 1,27-fachen des Mindestlösungsmittelumlaufs und sind damit ebenfalls knapp bemessen. Der Rotationsdurchflussmesser lässt jedoch keine größeren Werte als  $820 \text{ L h}^{-1}$  ablesen, und der Flüssigkeitsverteiler lässt ebenfalls keinen größeren RME-Umlauf zu, ohne dass RME direkt aus dem Flüssigkeitsverteiler nach oben in den Tropfenabscheider gespritzt werden würde.

**Auslegung der Kolonne** Mit Leerrohrgeschwindigkeiten  $v_0$  von je nach Temperatur ( $0,191\text{--}0,218$ )  $\text{m s}^{-1}$  und Gasdichten  $\rho_G$  von ( $1,049\text{--}0,915$ )  $\text{kg m}^{-3}$  erhält man die Gasbelastung der Kolonne  $F$  in  $\text{Pa}^{0,5}$  nach (9.7).

$$F = v_0 \cdot \sqrt{\rho_G} = (0,195 - 0,209) \text{ Pa}^{0,5} \quad (9.7)$$

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerkomponenten im Wäscher

Aus dem Produktprospekt des Packungsherstellers sind die in Tabelle 9.3 aufgelisteten, für die Auslegung wichtigen Daten zu entnehmen [116]. Druckverlust und die Höhe einer theoretischen Trennstufe (HETP) lassen sich aus einem im Produktprospekt abgebildeten Kennlinienfeld ablesen. Da  $v_0$  sehr gering ist, ist auch der direkt proportionale Gasbelastungsfaktor  $F$  sehr klein, sodass die Kennlinien zu kleinen Werten extrapoliert werden mussten. Das ist problematisch, weil es bei zu geringen Gasbelastungen zu Kanalbildung und ungleichmäßiger Gasverteilung kommen kann [117].

Tabelle 9.3.: Daten der eingesetzten Wäscherpackung

Eigenschaft	Einheit	Wert
Name	–	Sulzer Mellapak 250.Y
Druckabfall pro Trennstufe	mbar	0,3 – 1,0
Druckabfall bei (70–80) % der Flutgrenze	mbar m <sup>-1</sup>	≈ 2
Minimale Flüssigkeitsbelastung	m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	≈ 0,2
Maximale Flüssigkeitsbelastung	m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	≥ 200
HETP bei Betriebsbedingungen	m	(≈ 0,33)
Druckverlust bei Betriebsbedingungen	mbar m <sup>-1</sup>	≈ 0,2

Die Flüssigkeitsbelastung  $B$  ist der Flüssigkeitsumlauf bezogen auf den Kolonnenquerschnitt. Mit 101,9 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> befindet er sich in der Mitte des angegebenen Arbeitsbereichs.

Zur Auslegung von Wäschern ist das dimensionslose  $\frac{L}{G}$ -Verhältnis, der Massenstrom der Waschflüssigkeit bezogen auf den Gas-Massenstrom, ein wichtiger Parameter. Es gibt die Steigung der Arbeitsgerade im McCabe-Thiele-Diagramm an. Mittels  $\frac{L}{G}$  kann für gegebene Gas- und Flüssigkeitsbelastungen grafisch die erforderliche Anzahl an Trennstufen und letztlich die Kolonnenhöhe bestimmt werden. Umgekehrt kann bei einem gegebenen Absorber durch Vergrößerung der Steigung der Arbeitsgeraden, also durch Vergrößerung des Flüssigkeitsstroms bei gegebenem Gasstrom, die Beladung des Gases verringert werden.

Während für das BMHKW Oberwart  $\frac{L}{G} \approx 21$  berechnet wurde, beträgt dieser Wert beim Versuchswäscher im Auslegungsfall 146. Das ist dem geringen Gasstrom durch den Wäscher geschuldet. Durch das hohe  $\frac{L}{G}$ -Verhältnis ist eine bestmögliche Absorption mit der vorhandenen relativ kurzen Packung gegeben. Darüber hinaus ist  $\frac{L}{G}$  für den Versuchswäscher ohnehin nur von begrenzter Aussagefähigkeit, da sich durch die vorgelegte, während des Versuchs nicht ausgetauschte RME-Menge die Lage der Arbeitsgerade so lange änderte, bis die Gleichgewichtskurve erreicht wurde.

**Maximale Naphthalin-Aufnahmekapazität** Das Auskristallisieren von Naphthalin in der Wäscherpackung kann diese verstopfen und sollte daher vermieden werden. Aus eigenen Versuchen zur maximalen Beladung von RME mit Naphthalin  $X_N$  in  $\text{g kg}^{-1}$ , erweitert um die Werte aus [30], wurde für Temperaturen im Bereich (0–50) °C ein linearer Zusammenhang gefunden (9.8).

$$X_N = 9,73 \cdot T [^\circ\text{C}] + 42,29 \quad (9.8)$$

Die zugrunde liegenden eigenen Experimente und Literaturdaten sind in Abbildung 9.2 dargestellt.

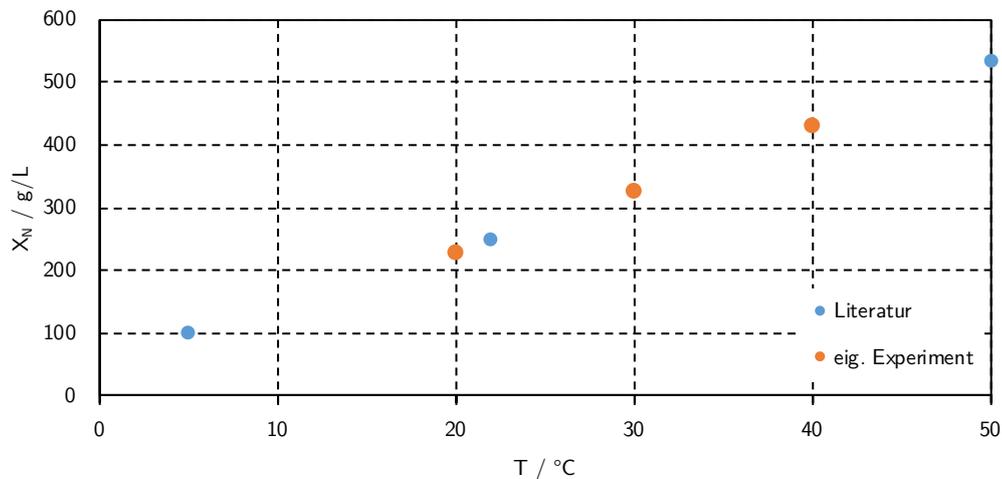


Abbildung 9.2.: Löslichkeit von Naphthalin in RME: Vergleich von Literaturdaten aus [30] und eigenen Experimenten

Bei 0 °C können daher maximal 740 g Naphthalin in 17,5 kg RME, das entspricht 20 L RME, gelöst werden. In den angepeilten 720  $\text{m}^3_{\text{N,d.b.}}$  pro Versuch mit einer durchschnittlichen Naphthalinkonzentration von 1,254  $\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  am Wäschereingang befinden sich 903 g Naphthalin. Es wird alleine aufgrund der für (9.4) berechneten Dampfdruckerniedrigung von Naphthalin bei 0 °C erwartet, dass 682 g im Wäscher resublimieren. Daher wurde beim 0 °C-Versuch besonders auf einen eventuellen Anstieg des Druckabfalls über den Wäscher geachtet.

### 9.3. Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung ist ebenfalls in [115] ausführlich beschrieben, weshalb hier nur die wichtigsten Eckpunkte wiedergegeben werden.

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerkomponenten im Wäscher

Vor Versuchsbeginn wurde der Wäscher mit Wasser und danach mit RME bei 50 °C für je mindestens 15 min gespült. So sollten eventuell in der Packung oder im Wäscherbecken verbliebener Teer und Reste von beladenem RME entfernt werden. Dann wurde mit frischem RME gefüllt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Füllstand wurde mit 20 L klein gewählt, um eine möglichst große Anreicherung von Teer und Sättigung des RME zu erreichen. Der Wäscher wurde mit Stickstoff gespült, und der Zählerstand für das Produktgas notiert, bevor der Versuch durch Öffnen des Produktgashahns gestartet wurde.

Während des Versuchs wurden zusätzlich zur automatischen Datenaufzeichnung mehrmals täglich die Temperaturen und Drücke notiert, wenn die Apparatur per Fernwartung kontrolliert wurde. Der Füllstand des Beckens, der durch kondensierendes Wasser kontinuierlich steigt, wurde mit einem Zweipunktregler im Bereich (24–27) L gehalten. Dieser Bereich wurde so gewählt, dass mit dem Abpumpen begonnen wird, ehe die Gefahr besteht, dass Kondensat anstelle von RME im Kreis geführt wird. Die wichtigsten Betriebsparameter der Versuche zeigt Tabelle 9.4, jene der einzelnen Anreicherungsversuche Tabelle 9.5.

Tabelle 9.4.: Allgemeine Betriebsparameter der Anreicherungsversuche

Größe	Einheit	Wert
RME-Umlaufrate	L h <sup>-1</sup>	800
Produktgasstrom nach Wäscher	m <sup>3</sup> <sub>N,d.b.</sub> h <sup>-1</sup>	5,1±0,7
Verhältnis RME zu Produktgas $\frac{L}{G}$	kg kg <sup>-1</sup>	146
Druck vor Wäscher	mbarg	115
Temperatur vor Wäscher	°C	77,4

Tabelle 9.5.: Daten der einzelnen Anreicherungsversuche

Versuch (T Kalt-RME)	Einheit	0	8	24	39
Zeitraum (2016)	–	13.-18.4.	27.4.-2.5.	30.6.-5.7.	23.-29.6.
Ziel-RME-Temperatur	°C	0	10	25	40
Kalt-RME-Temperatur	°C	0,3	8,2	23,7	39,3
Versuchsdauer	h	116	121	128	145
Gasvolumen	m <sup>3</sup> <sub>N,d.b.</sub>	460,2	692,9	666,0	794,5
Gasstrom	m <sup>3</sup> <sub>N,d.b.</sub> h <sup>-1</sup>	3,97	5,73	5,20	5,48
RME-Volumen	L	20,0	20,1	20,5	20,1

Die Beprobung des Wäschers erfolgte nach folgendem Schema: Eine Viertelstunde nach Versuchsbeginn wurden nach dem Wäscher BTX und Thiophen beprobt.

Ab einer Stunde nach Beginn wurden vor und nach dem Wäscher BTX-, Thiophen- und GC/MS-Proben genommen. Fünf Stunden nach Versuchsbeginn wurden wieder nach dem Wäscher BTX und Thiophen beprobt. 25 und 120 Stunden nach Beginn wurden wieder jeweils vor und nach dem Wäscher BTX-, Thiophen- und GC/MS-Proben genommen. Durch Betriebsstörungen des BMHKW, schwankende Gasvolumenströme und temperaturabhängige Wassergehalte des Produktgases entsprechen die Messzeitpunkte nicht exakt denselben trockenen Produktgasvolumina. Diese lassen sich aber bestimmen.

#### 9.3.1. Probenahme und Analysemethode

Die Probenahme für BTX-Messungen erfolgte mittels Gassack. Sie dauerte höchstens eine Minute. Die Messungen wurden vor Ort unmittelbar nach der Probenahme aus dem beheizten Gassack mit einem Perkin Elmer Clarus 500 GC mit Polysiloxansäule und FID durchgeführt. Auch die Bestimmung des Naphthalingehalts aus RME-Proben wurde mit diesem Gerät durchgeführt; allerdings wurde das Ende der Versuchsserie abgewartet, ehe die Proben direkt nacheinander gemessen wurden.

Die Thiophen-Proben wurden ebenfalls mittels Gassack genommen. Sie wurden vor Ort an einem Perkin Elmer Clarus 580 GC mit Polysiloxansäule und Agilent DP-SCD 355 (Dual Plasma Sulfur Chemoluminescence Detector) gemessen.

Die Proben zur Bestimmung am GC/MS des Prüflabors am Institut für Verfahrenstechnik der TU Wien wurden nach dem dort üblichen Probenahmeprotokoll, das sich an DIN CEN/TS 15439 orientiert, genommen [54, 26]. Die Probenahme erfolgte über einen beheizten Teflonschlauch. Am Ende der Heizstrecke wurde in mit Toluol gefüllten Gaswaschflaschen absorbiert und kondensiert. Die ersten zwei Waschflaschen befanden sich in einem Eisbad bei 0 °C, weitere vier in einem auf -8 °C gekühlten Glykolbad. Nach der Waschflaschenstrecke befanden sich Pumpe, Gaszähler und Thermometer. Es wurde für ungefähr eine Stunde ein Gasvolumen von (0,5–1) m<sup>3</sup><sub>N,d.b.</sub> durch die Probenahmeapparatur geleitet. Die Proben wurden kurz auftauen gelassen, in einer Glasflasche mit Schraubverschluss vereint, und bis zur Analyse durch das Prüflabor fest verschlossen im Kühlschrank oder auf Eis gelagert. Bestimmt wurden die Massenkonzentration von Benzol, Styrol, 1H-Inden und Naphthalin bezogen auf trockenes Produktgas bei Normbedingungen.

## 9.4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der GC-Analysen wurden auf trockenes Gas bei Normbedingungen (101 325 Pa, 273,15 K) umgerechnet. Ebenso wurden die Zählerstände, bei denen Proben genommen worden waren, auf trockenes Gas bei Normbedingungen umgerechnet. Die gemessenen Teerkonzentrationen vor dem Wäscher fasst Tabelle 9.6 zusammen. Ausführliche Tabellen aller gemessenen Teerkonzentrationen befinden sich in Anhang A.3 auf Seite 183. Alle Teerkonzentrationen sind in Tabelle 9.6 in den Einheiten angegeben, in denen das jeweilige Messergebnis vorlag.

Tabelle 9.6.: Teerkonzentrationen am Wäschereingang

	Einheit	0 °C	$\sigma$	8 °C	$\sigma$		
Benzol (GC)	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	13,652	1,134	16,206	0,782		
Toluol	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	3,489	0,165	4,240	0,221		
Xylol	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	1,130	0,074	1,214	0,070		
Thiophen	$\text{ppm}_v$	–*)	–*)	15,43	1,53		
Benzol	$\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	17475	236	14832	1687		
Styrol	$\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	550	3	601	170		
1H-Inden	$\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	634	11	761	182		
Naphthalin	$\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	1023	20	1135	133		

	Einheit	24 °C	$\sigma$	39 °C	$\sigma$	Mittel	$\sigma$
Benzol (GC)	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	21,620	2,593	27,114	4,578	19,648	2,272
Toluol	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	4,229	0,399	5,116	0,734	4,268	0,380
Xylol	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	1,289	0,082	1,748	0,269	1,345	0,124
Thiophen	$\text{ppm}_v$	23,86	7,26	19,42	5,59	19,57	4,80
Benzol	$\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	24516	5658	24709	3024	20383	2651
Styrol	$\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	704	126	826	135	670	109
1H-Inden	$\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	942	67	896	214	808	119
Naphthalin	$\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	1720	283	1138	289	1254	181

\*) beim 0 °C-Versuch nicht gemessen

Es wurden mit GC/MS detektierbare, verhältnismäßig kleine Teermoleküle untersucht, da diese besonders schwierig abzutrennen sind. Deshalb waren sie auch nach der Gasreinigung des BMHKW Güssing, von wo das Produktgas bezogen worden ist, noch in ausreichender Menge nachweisbar. Benzol hat darüber hinaus den größten Anteil an Teer bei DFB-Dampfvergasern. Es wurde mit zwei Messmethoden bestimmt: Die Messung mittels GC/FID direkt aus einem temperierten Gassack wird in Tabelle 9.6 und im Folgenden als *Benzol (GC)* bezeichnet. *Benzol* bezeichnet die Messung mittels GC/MS aus Toluol.

Da die Probenahme für die GC/MS-Messungen über einen längeren Zeitraum als bei den GC-Messungen erfolgte, wurden kurzfristige Konzentrationsschwankungen ausgeglichen. Darüber hinaus ist das Analysenergebnis der Mittelwert einer Dreifachbestimmung. Deshalb werden die GC/MS-Messungen als vertrauenswürdiger erachtet.

#### 9.4.1. Abscheidegrade

Für jede Teerkomponente wurde der Abscheidegrad  $\eta$  (9.9) berechnet.

$$\eta = \frac{\beta_{ein} - \beta_{aus}}{\beta_{ein}} \quad (9.9)$$

Darin bedeuten  $\beta_{ein}$  und  $\beta_{aus}$  die Massenkonzentration der jeweiligen Teerkomponente (Benzol (GC), Toluol, Xylol, Thiophen, Benzol (GC/MS), Styrol, 1H-Inden und Naphthalin) vor und nach dem Wäscher in  $\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$ . Als  $\beta_{ein}$  wurde jeweils die  $\beta_{aus}$  herangezogen, die zeitlich am nächsten lag. Diese Herangehensweise wurde gewählt, weil sich die  $\beta_{ein}$  durch Schwankungen im Kraftwerksbetrieb immer wieder änderten.

Um von der eingesetzten RME-Menge unabhängige Ergebnisse zu erhalten, wurden die Gasvolumina, bei denen Messungen durchgeführt worden sind, auf das eingesetzte RME-Volumen bezogen. Somit gibt  $\frac{V_G}{V_{RME}}$  die Menge an Produktgas an, die pro Liter eingesetztem RME zu einem bestimmten Abscheidegrad von Teer befreit werden kann. Als Modellfunktion wurde, da sich ein Gleichgewicht im Wäscher einstellte, ein exponentieller Ansatz der Form

$$\eta \left( \frac{V_G}{V_{RME}} \right) = e^{-f \cdot \frac{V_G}{V_{RME}}} \quad (9.10)$$

gewählt. Der Fit-Parameter  $f$  wurde über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Eine Ausnahme bildet Naphthalin: bei Temperaturen unterhalb von 24 °C war die Konzentration vor dem Wäscher über dem Sättigungsdampfdruck bei Wäschertemperatur. Das bedeutet, dass die Differenz zwischen Eingangs- und Sättigungskonzentration bei einer gewählten Temperatur unter 24 °C immer abgeschieden wird, da es zum Resublimieren kommt. Beim 0 °C und 10 °C Versuch wurde der Ansatz aus (9.10) daher zu

$$\eta \left( \frac{V_G}{V_{RME}} \right) = \alpha + (1 - \alpha) \cdot e^{-f \cdot \frac{V_G}{V_{RME}}}; \quad \alpha < 1 \quad (9.11)$$

erweitert. Darin ist  $\alpha$  jener Anteil, der aufgrund von Resublimierung abgeschieden wird. Auf ihn hat die Beladung des RME mit Teer keinen Einfluss. Die Sätti-

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

gungskonzentration wurde unter der Annahme, dass sich das Produktgas ideal verhält, nach der modifizierten Wagner-Gleichung (4.16) berechnet.

Um eine Verfälschung der Fits durch schwankende Teerkonzentrationen im Produktgas gering zu halten, wurden zwei Ausschlusskriterien definiert:

1. Ist bei der *letzten* GC-Messung ein  $\eta < 0$ , ist davon auszugehen, dass eine unterdurchschnittliche Teerkonzentration am Wäschereingang vorlag. Deshalb wurde offenbar desorbiert. In diesem Fall wurde die *gesamte Messung*, also alle BTX oder Thiophen, von der Berechnung des Fits ausgeschlossen.
2. In der Nähe des Gleichgewichts haben Schwankungen in  $\beta_{\text{ein}}$  einen großen Einfluss auf  $\beta_{\text{aus}}$ . Deswegen wurden jene *einzelnen Datenpunkte*, wo  $\eta < 0,2$  ist, von der Berechnung des Fits ausgeschlossen.

Die so erhaltenen Diagramme sind Abbildung 9.3, 9.5, 9.7 und 9.9. Da sehr große und sehr kleine Volumina betrachtet worden sind, wurden die Abszissen logarithmisch gezeichnet. In den dazugehörigen Residuendiagrammen, Abbildung 9.4, 9.6, 9.8 und 9.10, werden die gemessenen Abscheidegrade  $\eta$  mit den berechneten  $\hat{\eta}$  verglichen. Abweichungen unter  $\pm 0,1$  sind dabei erstrebenswert. Alle Fit-Parameter sind in Tabelle A.29 auf Seite 188 zusammengefasst.

**0 °C-Versuch** Die Abscheidegrade dieses Versuchs und ihre Fits sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Es wurden erwartungsgemäß sehr hohe Abscheidegrade auch bei großen durch den Wäscher geleiteten Produktgasvolumina festgestellt. Lediglich Toluol und Benzol zeigten bereits bei  $10 \text{ m}^3_{\text{N,d.b.}} \text{ L}^{-1}$  sehr geringe Abscheidegrade von knapp 0,4 bzw. 0,15 und darunter. Bei diesem Versuch sticht besonders die Differenz zwischen den Messmethoden für Benzol ins Auge: mit dem GC in Güssing wurden deutlich geringere Abscheidegrade ermittelt, als mittels nasschemischer Probenahme und GC/MS-Analyse. Beim Verlauf des Fits für Naphthalin wurde zwischen der exponentiellen Angleichung und dem konstanten Resublimieren durch Taupunktunterschreitung (75,5 %) gewichtet.

Betrachtet man die Residuen in Abbildung 9.4, so sieht man, dass bei niedrigen  $\frac{V_G}{V_{\text{RME}}}$  eine sehr gute Übereinstimmung des Fits mit den Messwerten herrscht. Bei der letzten Messung wurden jedoch zum Teil erhebliche Abweichungen festgestellt. Insbesondere der aus GC-Messungen berechnete Benzol-Abscheidegrad von  $-0,28$  war auffällig: Bei den anderen beiden aus demselben Gassack bestimmten Verbindungen Toluol und Xylol wurde keine negative Abweichung der Messwerte vom Fit beobachtet, sondern im Gegenteil eine positive. Diese Abweichung lässt sich

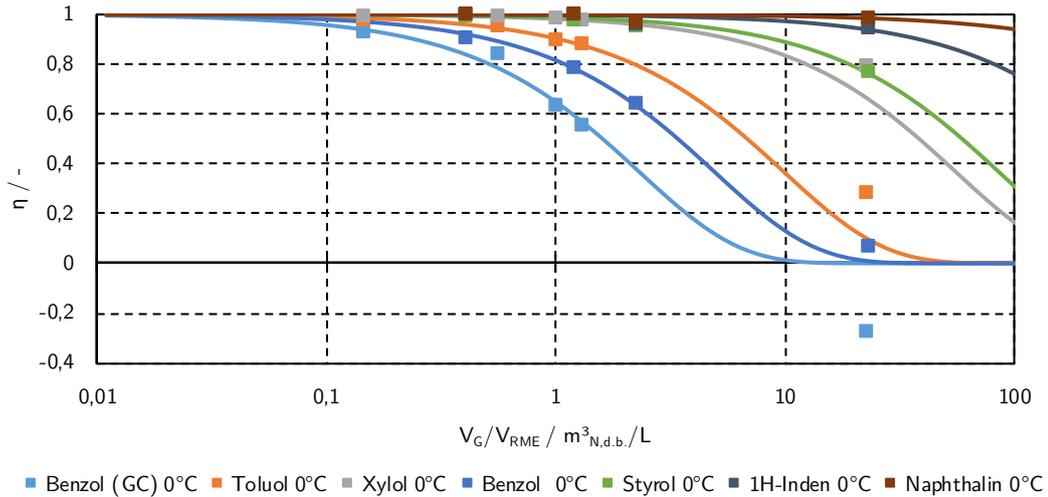


Abbildung 9.3.: Messwerte und Fit der Teerabscheidung im Wäscher bei 0,3 °C

auch nicht aus den über GC/MS-Messungen ermittelten Abscheidegraden erklären, welche mit dem Fit sehr gut übereinstimmen. Aus diesem Grund wurde der gesamte Benzol (GC)-Fit dieses Versuchs vom im nächsten Abschnitt beschriebenen temperaturabhängigen Modell ausgeschlossen.

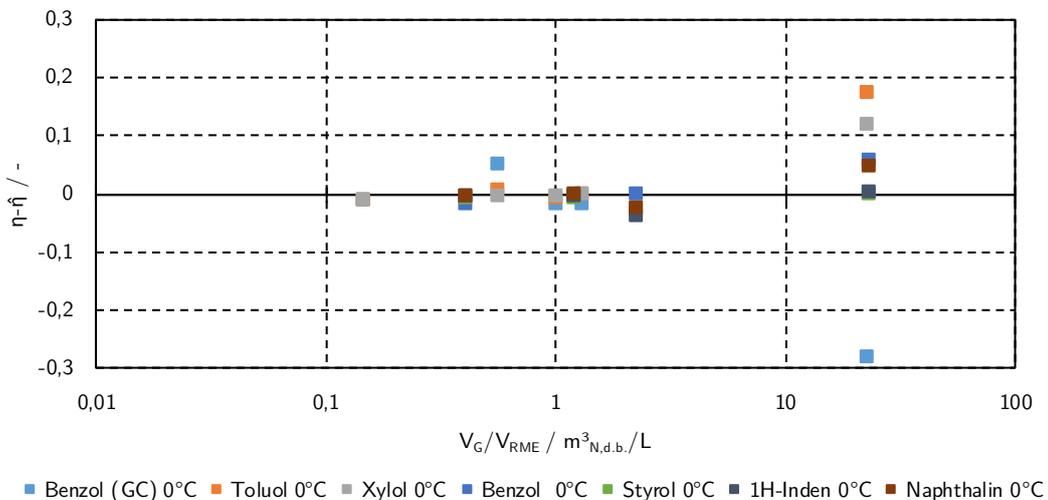


Abbildung 9.4.: Residuendiagramm zur Teerabscheidung im Wäscher bei 0,3 °C

**8 °C-Versuch** Die Abscheidegrade dieses Versuchs und ihre Fits sind in Abbildung 9.5 dargestellt. Auch hier wurden sehr hohe Abscheidegrade auch bei großen durch den Wäscher geleiteten Produktgasvolumina festgestellt. Eine deut-

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerkomponenten im Wäscher

liche Verringerung der Abscheidegrade im Vergleich zum 0 °C-Versuch ist bei den aus GC-Messungen ermittelten Abscheidegrade nicht zu erkennen. Die aus GC/MS-Messungen ermittelten Abscheidegrade fallen erwartungsgemäß bei gleichem  $\frac{V_G}{V_{RME}}$  etwas geringer aus als beim 0 °C-Versuch. Die beiden Messmethoden stimmen ab diesem Anreicherungsversuch besser überein. Für Benzol wird über GC-Messungen ab nun etwas höhere Abscheidegrade berechnet als über GC/MS-Messungen. Ab diesem Versuch wurde auch Thiophen bestimmt, dessen Abscheidegrad vergleichbar mit jenem von Benzol ist. Beim Verlauf des Fits für Naphthalin wurde zwischen der exponentiellen Angleichung und dem konstanten Resublimieren durch Taupunktunterschreitung (55,9 %) gewichtet.

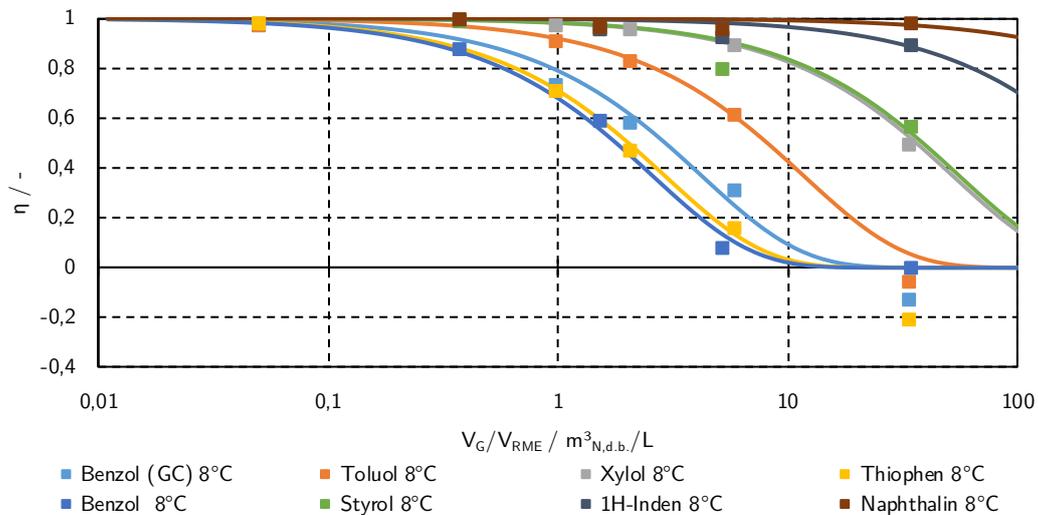


Abbildung 9.5.: Messwerte und Fit der Teerabscheidung im Wäscher bei 8,2 °C

Die Residuen in Abbildung 9.6 zeigen, dass nur bei sehr niedrigen  $\frac{V_G}{V_{RME}}$  eine gute Übereinstimmung des Fits mit den Messwerten herrscht. Mit zunehmendem Gasvolumen wird die Abweichung des Fits von den Messwerten größer, bis sie bei der letzten GC-Messung am größten ist. Diese negative Abweichung von -0,03 für Xylol bis -0,21 für Thiophen kann durch Desorption erklärt werden: Nachdem sich im Wäscher ein Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde durch den vergrößerten Volumenstrom aufgrund der Probenahme dieses offenbar gestört, sodass nach dem Wäscher eine höhere Teerkonzentration gemessen wurde als davor.

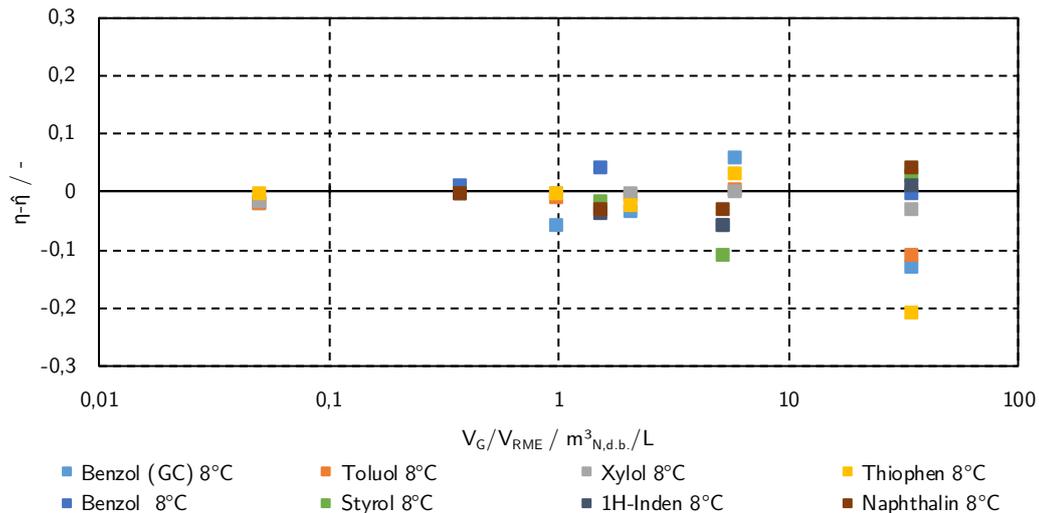


Abbildung 9.6.: Residuendiagramm zur Teerabscheidung im Wäscher bei 8,2 °C

**24 °C-Versuch** Die Abscheidegrade dieses Versuchs und ihre Fits sind in Abbildung 9.7 dargestellt. Bei großen durch den Wäscher geleiteten Produktgasvolumina reduzierten sich die Abscheidegrade deutlich: Bereits bei  $10 \text{ m}^3_{\text{N,d.b.}} \text{ L}^{-1}$  wird Benzol nicht mehr abgeschieden. Bei  $100 \text{ m}^3_{\text{N,d.b.}} \text{ L}^{-1}$  wird nur noch Naphthalin zum Großteil (80 %) abgeschieden. Alle ermittelten Abscheidegrade fallen erwartungsgemäß bei gleichen  $\frac{V_G}{V_{RME}}$  geringer aus als beim 8 °C-Versuch und beide Messmethoden stimmen gut überein. Ab dieser Wäschertemperatur werden die Fits für Naphthalin analog zu den übrigen untersuchten Verbindungen berechnet, weil kein Resublimieren durch Taupunktunterschreitung mehr erwartet wird.

Die Residuen in Abbildung 9.8 zeigen bei höheren  $\frac{V_G}{V_{RME}}$  größere Abweichungen des Fits von den Messwerten, besonders die letzte Messung weicht deutlich ab. Toluol und Thiophen sind um +0,27 höher als laut Modell zu erwarten wäre, während Styrol (-0,11) und Benzol (-0,20) nach unten abweichen. Ein möglicher Grund für diese Abweichungen ist eine längere Unterbrechung der Gasversorgung während des Versuchs.

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

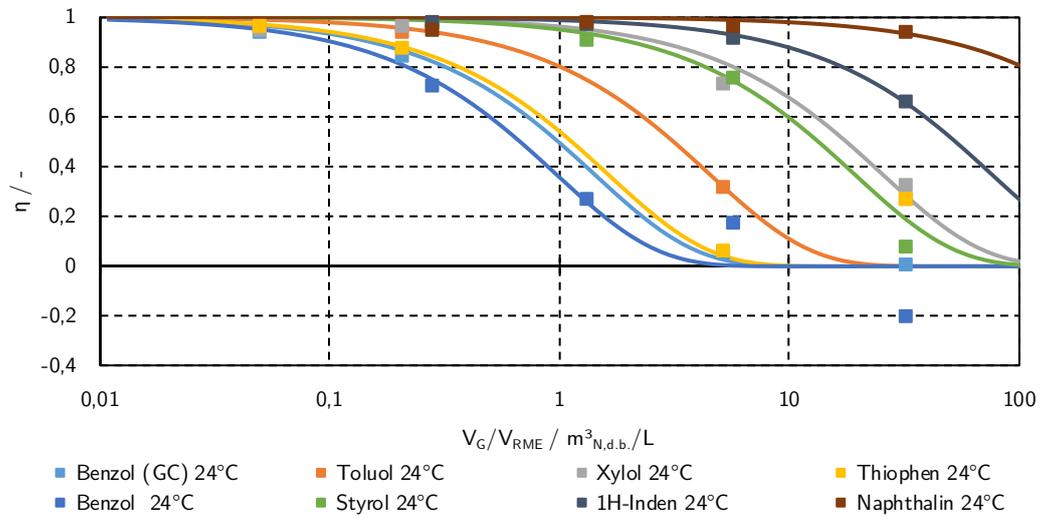


Abbildung 9.7.: Messwerte und Fit der Teerabscheidung im Wäscher bei 23,7°C

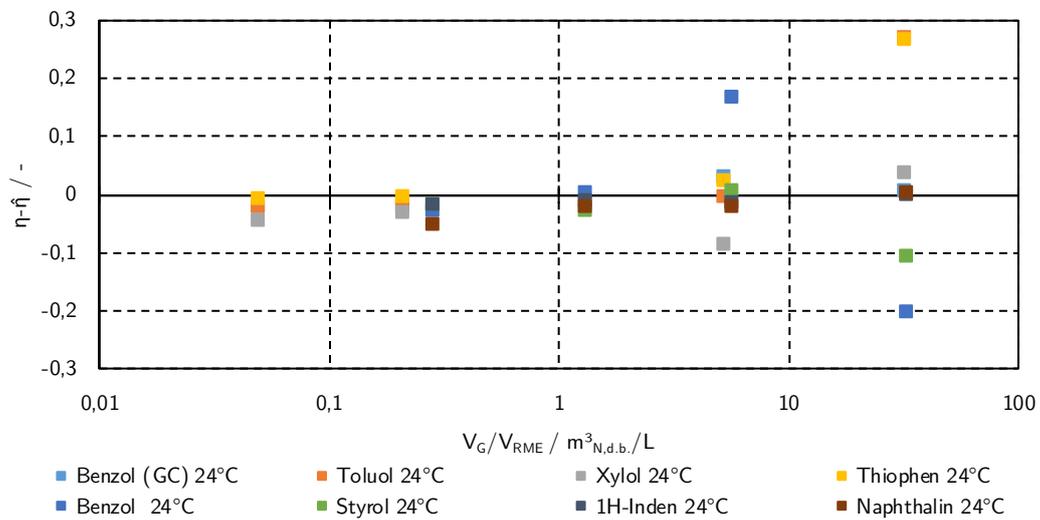


Abbildung 9.8.: Residuendiagramm zur Teerabscheidung im Wäscher bei 23,7°C

**39 °C-Versuch** Abbildung 9.9 zeigt die aus den Messungen ermittelten Abscheidegrade und ihre Fits. Die beiden Messmethoden stimmen gut überein. Der Naphthalin-Fit wurde analog zu den übrigen untersuchten Verbindungen berechnet. Im Vergleich zum 24 °C-Versuch verringerten sich die Abscheidegrade für ein gegebenes Produktgasvolumen erwartungsgemäß weiter deutlich. Bereits bei  $1 \text{ m}^3_{\text{N.d.b.}} \text{ L}^{-1}$  wird kaum noch Benzol und Thiophen abgeschieden; bei  $100 \text{ m}^3_{\text{N.d.b.}} \text{ L}^{-1}$  wird alleine Naphthalin zu knapp 40 % abgeschieden, die übrigen untersuchten Teerbestandteile werden nicht mehr abgeschieden.

Schließt man aus diesem Punkt auf den Wäscher in Oberwart, der bei ähnlichen Bedingungen betrieben wird, ist aus einer ersten Schätzung anzunehmen, dass auch dort die Beladung von Naphthalin und besonders schwereren Teerbestandteilen verringert wird, während leichtere Teerbestandteile den Wäscher ungehindert passieren.

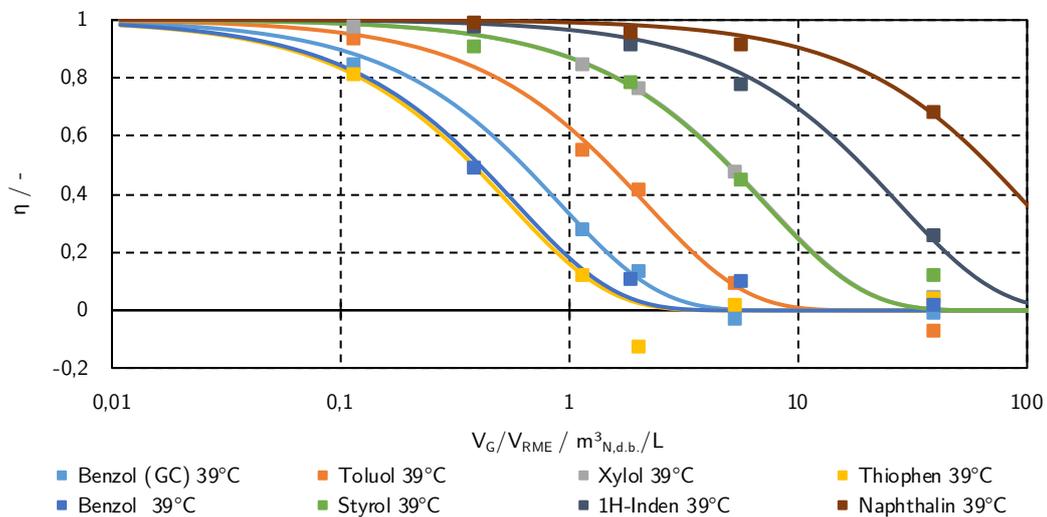


Abbildung 9.9.: Messwerte und Fit der Teerabscheidung im Wäscher bei 39,3 °C

Die Residuen in Abbildung 9.10, zeigen mit zunehmenden  $\frac{V_G}{V_{RME}}$  etwas größere Abweichungen des Fits von den Messwerten. Sie liegen jedoch meist unter denen der vorher beschriebenen Versuche. Am stärksten weicht eine Thiophen-Messung bei  $\frac{V_G}{V_{RME}} = 1,99$  um -0,15 ab. Darüber hinaus weicht Styrol bei der letzten Messung um +0,12 vom Modell ab.

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

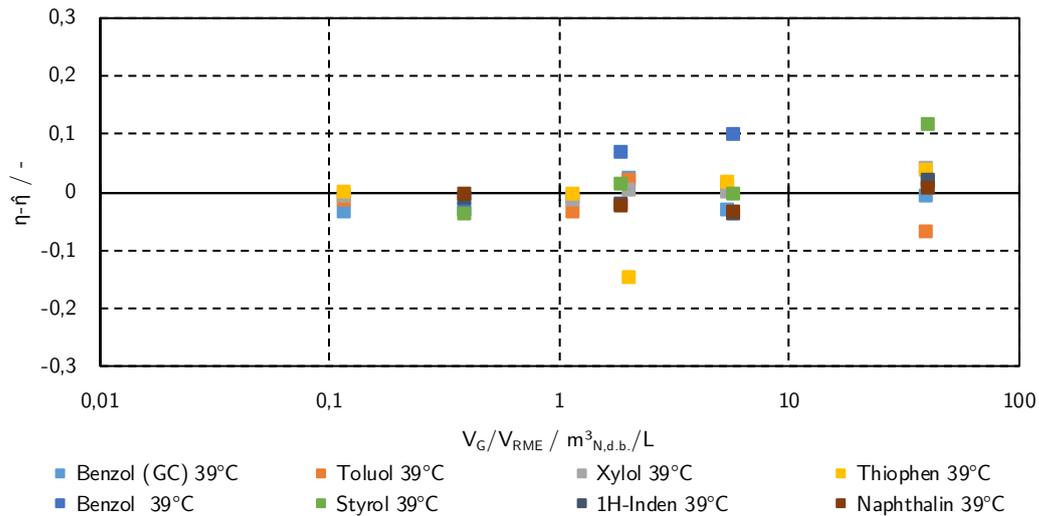


Abbildung 9.10.: Residuendiagramm zur Teerabscheidung im Wäscher bei 39,3 °C

**Interpretation** Vergleicht man Abbildung 9.3, 9.5, 9.7 und 9.9, fällt ein Muster auf, dem die Fits der Teerabscheidung folgen: Schon bei sehr niedrigen Gasvolumina wird eine Sättigung mit Benzol und Thiophen erreicht, gefolgt von Toluol, Styrol und Xylol, 1H-Inden und schließlich Naphthalin. Dementsprechend sind die Fit-Parameter  $f$  für Benzol groß, und jene für Naphthalin klein.

Die Residuen nehmen bei allen Versuchen mit zunehmenden Produktgasvolumen zu: Das ist auf schwankende Prozessbedingungen (Volumenstrom, Temperatur und Teerkonzentration) zurückzuführen. Diese Fehler akkumulieren sich im Lauf des Versuchs. Sie werden durch die Fits nicht berücksichtigt und verfälschen das Ergebnis.

Zum Abscheideverhalten von Teerbestandteilen aus Produktgas in verschiedenen Waschflüssigkeiten wurde nur eine Publikation gefunden [28]. Die darin publizierten Abscheidegrade können nur für BTX und Styrol nachvollzogen werden: Auch in der Literatur sind die Abscheidegrade hoch (über 90 %) und steigen mit der molekularen Masse des Analyten. In [28] wurde jedoch für Naphthalin nur ein mittlerer Abscheidegrad von 90,3 % beobachtet. Das ist geringer als jener für Toluol, Xylol, Styrol und 1H-Inden. Dieses Ergebnis kann mit den eigenen Versuchen nicht nachvollzogen werden. Eine Sättigung mit Naphthalin ist in [28] im Versuchsverlauf auch nicht zu erkennen. Möglicherweise wurde durch den Versuchsaufbau der zitierten Arbeit in Leitungen resublimiertes Naphthalin durch die Probenahme (abwechselnd vor und nach dem Absorber) verschleppt.

### 9.4.2. Temperaturabhängiges Modell der Abscheidegrade

Um die in Abschnitt 9.4.1 ermittelten Fits breiter anwenden zu können, wurden sie zu einem temperaturabhängigen Modell zusammengefasst (9.13). Dazu wurde der Fit-Parameter  $f$  aus (9.10) um einen exponentiellen Ansatz erweitert (9.12).

$$f(T) = a \cdot e^{b \cdot T} \quad (9.12)$$

$$\eta \left( \frac{V_G}{V_{RME}}, T \right) = e^{-a \cdot e^{b \cdot T} \cdot \frac{V_G}{V_{RME}}} \quad (9.13)$$

Mit (9.13) erhält man für jede der betrachteten Spezies außer Naphthalin eine Gleichung, mit der der Verlauf der Abscheidegradfunktion für Temperaturen im Bereich (0–39) °C beschrieben werden kann. Für Naphthalin werden zwei Gleichungen angegeben: *Naphthalin-NT* gilt im „Niedertemperaturbereich“ bis unter 24 °C. Dort wird mit einem konstantem Fit-Parameter  $f$  und einem temperaturabhängigen Anteil der Resublimierung  $\alpha$  (9.11) gerechnet. Bei Temperaturen über 24 °C wird mit *Naphthalin-HT* eine Gleichung analog zu den übrigen Spezies verwendet. Benzol (GC) bei 0 °C wurde wegen Abweichungen nicht zur Modellbildung verwendet. Abbildung 9.11 zeigt die aus den Fits erhaltenen Parameter  $f$ , und die Modellfunktionen nach (9.12). Die Modellparameter  $a, b$  sind in Tabelle A.30 auf Seite 189 dargestellt.

Die Modellfunktionen aller Spezies weisen in Abbildung 9.11 bei logarithmischer Darstellung dieselbe Steigung, also sehr ähnliche temperaturabhängige Exponenten  $b$  von im Mittel  $0,0058 \text{ K}^{-1}$  auf, mit Ausnahme von Naphthalin. Da  $b$  für Naphthalin-HT nur aus zwei Messungen gebildet wurde, ist es wahrscheinlich, dass die Abweichung durch Messfehler zustande gekommen ist. Der Faktor  $a$  ist bei den Analyten, die über den gesamten Temperaturbereich mit denselben Parametern beschrieben werden können, sehr unterschiedlich. Die Werte von  $a$  reichen von  $2 \cdot 10^{-11} \text{ L m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  für 1H-Inden bis  $2 \cdot 10^{-7} \text{ L m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  für Benzol (GC). Die Modellfunktion von Thiophen ist jener von Benzol sehr ähnlich, genauso wie die von Xylol mit jener von Styrol, weshalb sie in der Abbildung kaum sichtbar sind.

Die relative Abweichung der aus dem Modell berechneten Parameter  $\hat{f}$  von den aus Messungen durch Fit erhaltenen Parametern  $f$ ,  $\frac{f-\hat{f}}{f}$ , ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Die relative Abweichung wurde anstelle von Residuen gewählt, weil Werte über drei Größenordnungen verglichen werden. Darin sind beim 0 °C-Versuch erhebliche Abweichungen des Modells bei den auf GC-Messungen beruhenden Spezies Toluol und Xylol sichtbar. Davon abgesehen bewegen sich die relativen Abwei-

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerkomponenten im Wäscher

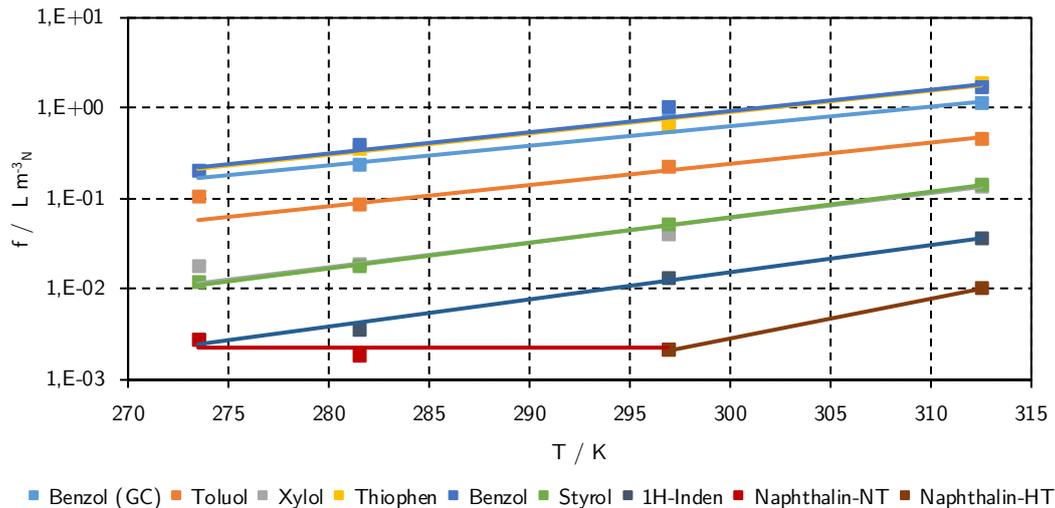


Abbildung 9.11.: Temperaturmodell der Anreicherungsexperimente: Jeder Datenpunkt stellt einen durch die Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Parameter  $f$  einer Teerkomponente bei gegebener Temperatur dar, die Linien das sie verbindende Modell.

chungen zumeist in einem  $\pm 20\%$ -Intervall, das neben Messfehlern auch schwankenden Teerkonzentrationen im Produktgas und – im Fall des  $24^\circ\text{C}$ -Versuchs – Anlagenstillständen geschuldet ist. Beim für das Umlegen auf den Wäscher im BMHKW Oberwart wichtigen  $39^\circ\text{C}$ -Versuch ist die relative Abweichung aller Spezies mit unter  $\pm 10\%$  klein.

Betrachtet man  $X$ , die Beladung des RME mit einer Teerkomponente, in  $\text{g kg}^{-1}$

$$X = \frac{\beta_{ein}}{\rho_{RME}} \cdot \int_0^{V_G/V_{RME}} \eta(V) dV \quad (9.14)$$

erhält man durch Auflösen des Integrals (9.15) und Umformen eine Geradengleichung (9.16).

$$X = \frac{\beta_{ein}}{\rho_{RME} \cdot f} \cdot (1 - \eta) \quad (9.15)$$

$$\eta(X) = -\frac{\rho_{RME} \cdot f}{\beta_{ein}} \cdot X + 1 \quad (9.16)$$

Für einen Wäscher ist bei konstanter Produktgasqualität und RME-Temperatur der Bruch in (9.16) eine Konstante. Es ergeben sich für jeden Anreicherungsversuch eine Schar von Geraden, die ihren Ursprung bei  $X = 0$  und  $\eta = 1$  haben. Sie fallen unterschiedlich steil, bis sie  $\eta = 0$  erreichen. Abbildung 9.13 zeigt  $\eta(X)$  für den

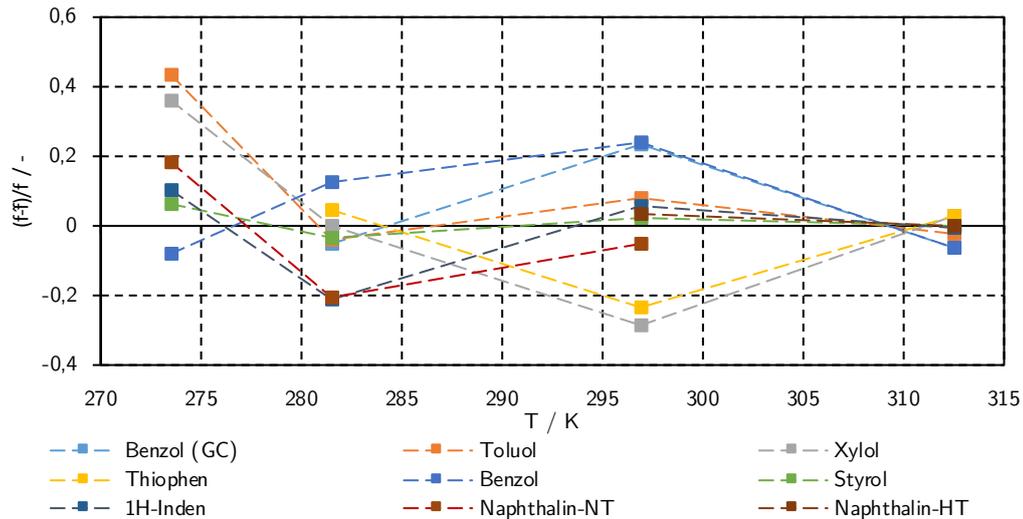


Abbildung 9.12.: Relative Abweichung der aus dem Modell berechneten Parameter  $\hat{f}$  aus Abb. 9.11 von den aus Messungen gefitteten Parametern  $f$

39 °C-Versuch im Vergleich mit den aus Messungen erhaltenen Abscheidegraden. Ihnen wurden mit Hilfe der gefitteten  $f$  eine Beladung zugeordnet. Die Differenz  $\Delta\eta$  zwischen den modellierten und den gefitteten Abscheidegraden gibt die Güte des Modells an. Sie ist in Abbildung 9.14 zu sehen. Die entsprechenden Diagramme der anderen Versuche befinden sich im Anhang ab Seite 190.

In Abbildung 9.13 sind die Abscheidegrade nur im Bereich  $[0 \leq \eta \leq 1]$  dargestellt. Während Werte über 1 unphysikalisch sind, sind  $\eta < 0$  möglich: Sie entsprechen der Desorption. Da sie durch die angenommene Gleichgewichtseinstellung beim Erstellen der Fits nicht berücksichtigt worden ist, wurden keine  $\eta < 0$  gezeichnet. Jenes  $X$ , bei dem die Geraden  $\eta = 0$  berühren, ist die Gleichgewichtsbeladung. Über sie hinaus kann nicht absorbiert werden.

Es fällt auf, dass der Abscheidegrad von Thiophen extrem steil abfällt. Verursacht wird das durch das mit Benzol vergleichbare  $f$  von  $1,83 \text{ L m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  und die sehr geringe Konzentration von  $19,4 \text{ ppm}_v$ . Der Abscheidegrad verringert sich, auf das Gasvolumen bezogen, gleich schnell wie jener von Benzol, obwohl die Konzentration viel geringer ist. Deshalb wird viel weniger Thiophen als Benzol im RME absorbiert, und die Gleichgewichtsbeladung fällt entsprechend gering aus. Ebenfalls auffällig ist der große Unterschied zwischen den aus GC-Messungen und den aus GC/MS-Messungen ermittelten Geraden für Benzol. Die auf GC-Messungen basierende Gerade verläuft ähnlich steil wie die von 1H-Inden, während die auf GC/MS-Messungen basierende Gerade ähnlich steil wie jene von Xylol ist. Wegen der über alle Versuche größeren Summe der Fehlerquadrate der GC-Messungen,

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

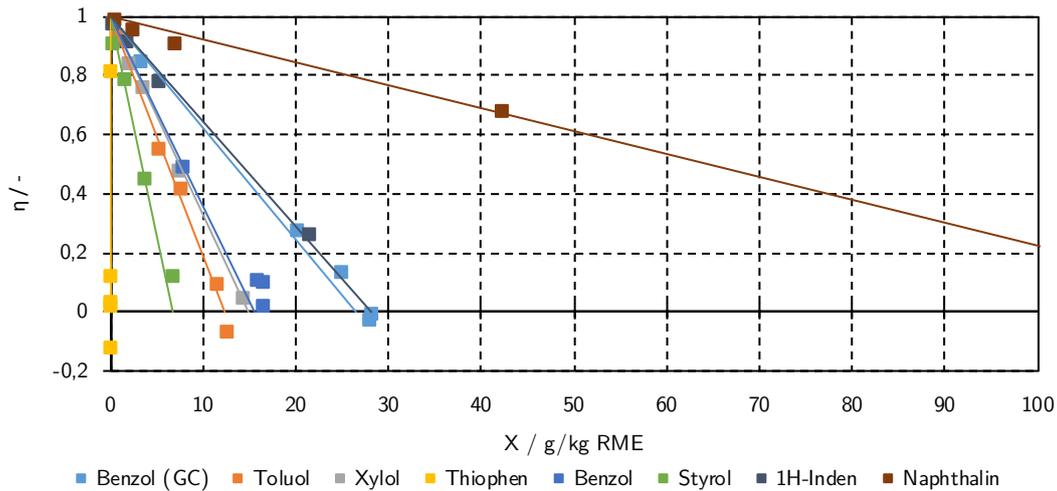


Abbildung 9.13.: Abscheidegrade (Punkte) und berechnete Abscheidegrade (Linien) in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 39,3 °C

der längeren Probenahme und einer Dreifachbestimmung werden die aus GC/MS-Messungen ermittelten Daten als zuverlässiger erachtet.

Es lässt sich kein System aus den Gleichgewichtsbeladungen erkennen, außer dass Thiophen und Styrol die geringsten, und 1H-Inden und Naphthalin die größten aufweisen.

Die Differenzen der Abscheidegrade in Abbildung 9.14 sind im Allgemeinen geringer als 0,1. Lediglich eine Thiophen-Messung, bei der desorbiert wurde, weicht um über 0,1 nach unten ab. Benzol und Styrol weichen bei relativ hohen Beladungen etwas nach oben ab. Das heißt, dass hier noch absorbiert wurde, obwohl nach dem Modell bereits die Gleichgewichtsbeladung erreicht worden ist. Das kann auf den zwischenzeitlichen Ausfall des Kryostats während des Versuchs und die damit einhergegangene kurzfristig etwas höhere RME-Temperatur von maximal 44 °C zurückzuführen sein. Dadurch wurde kurzfristig nicht absorbiert sondern desorbiert, wodurch zum Versuchsende hin die Gleichgewichtsbeladung noch nicht erreicht worden ist.

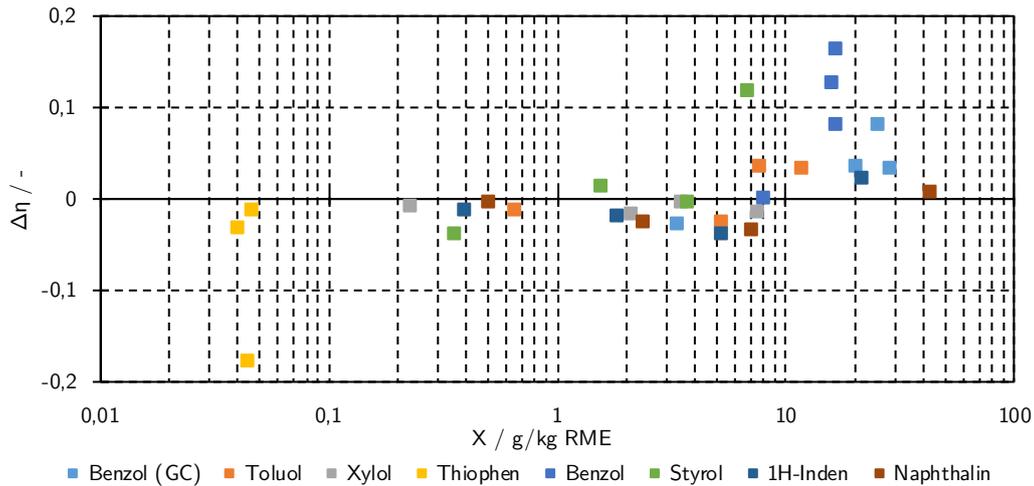


Abbildung 9.14.: Abweichung der berechneten Abscheidegrade von den Fits der Messwerte in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 39,3 °C

### 9.4.3. Emulsion im Wäscherbecken

In der Isolierung des Wäscherbeckens war ein 10 cm breiter Streifen ausgelassen, der als Sichtfenster diente, um den Einfluss von RME-Temperatur und Versuchsdauer auf die Trennung von RME und Kondensat beobachten zu können. Außerdem war beim 0 °C- und beim 8 °C-Versuch mit resublimierendem Naphthalin zu rechnen, dessen Verhalten im Wäscherbecken beobachtet wurde.

**0 °C-Versuch** Bei diesem Versuch fand keine ausreichend schnelle Trennung von Kondensat und RME statt. Die obere Phase war sehr hell und milchig; es handelte sich offensichtlich um W/O-Emulsion von RME, die über einen breiten Bereich ohne klare Grenze in O/W-Emulsion überging. Die Trennung erfolgte langsamer als der Flüssigkeitsstand im Becken anstieg, sodass milchig-graue O/W-Emulsion von der Sumpfpumpe abgezogen wurde. Sie ist in Abbildung 9.15a zu sehen.

**8 °C-Versuch** Mit der Versuchslaufzeit erfolgte eine immer bessere Trennung von RME und Kondensat, wie in Abbildung 9.15b anhand von drei Proben zu sehen ist. Diese Klärung des Kondensats im Laufe des Versuchsbeginn war auch bei den beiden weiteren Versuchen zu beobachten. Der im Lauf des Versuchs von anfangs 17 L (die restlichen 3 L RME befanden sich im Umlauf) auf 27 L ansteigende Füllstand, und die sich dadurch von der Probenahmestelle entfernende Phasengrenze wirkten sich ebenfalls positiv auf die Trennung von RME und Kondensat aus. Es

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

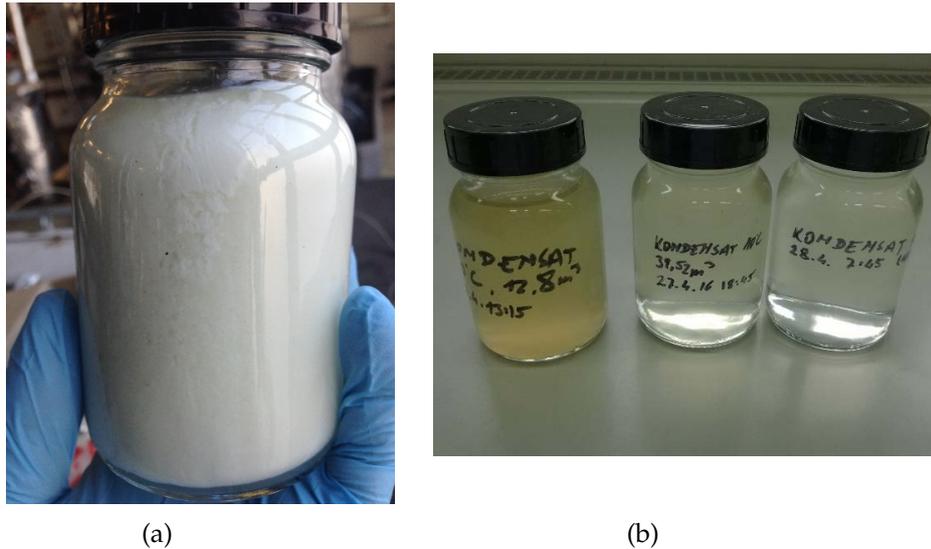


Abbildung 9.15.: Emulsion statt Kondensat während des 0°C-Versuchs (a) und Kondensatproben des 8°C-Versuchs nach 13,5 m<sup>3</sup><sub>N.d.b.</sub>, 42,6 m<sup>3</sup><sub>N.d.b.</sub> und 86,2 m<sup>3</sup><sub>N.d.b.</sub> (b)

war, wie beim vorherigen Versuch, viel Kondensat im RME emulgiert, der trüb gelb-grün gefärbt war.

Kleine Naphthalinpartikel wurden aus der Packung ins Becken gespült, wie in Abbildung 9.16a zu sehen ist. Sie reicherten sich am unteren Rand einer milchig weißen Mischphase an. Der orange Pfeil in Abbildung 9.16b zeigt auf den Bereich nahe der klaren Kondensatphase, wo die Partikel gut als solche zu erkennen sind. Weiters erkennt man in dieser Abbildung oberhalb und rechts des Pfeils Wassertropfen, die nach unten absinken. Obwohl Naphthalin eine größere Dichte als Wasser hat ( $\rho = 1,14 \text{ g cm}^{-3}$ ), waren keine ins Kondensat absinkenden Partikel zu beobachten. Auch in den Proben in Abbildung 9.15b waren keine Partikel zu sehen. Offenbar wurden die Partikel durch die Grenzflächenspannung in der öligen Phase gehalten.

**24 °C-Versuch** Bei diesem Versuch erfolgte eine klare Trennung von Kondensat und RME. Abbildung 9.17a zeigt den Bereich der Phasengrenze zwischen RME und Kondensat vergrößert und mit verstärktem Kontrast. Im etwas weniger trüben RME sind einzelne Wassertropfen erkennbar. Festes Naphthalin wurde nur vereinzelt im RME beobachtet. Es reicherte sich nicht an der Phasengrenze an.

**39 °C-Versuch** Beim Versuch mit der höchsten RME-Temperatur wurde wie beim 24 °C-Versuch eine klare Trennung in RME und Kondensat beobachtet. In

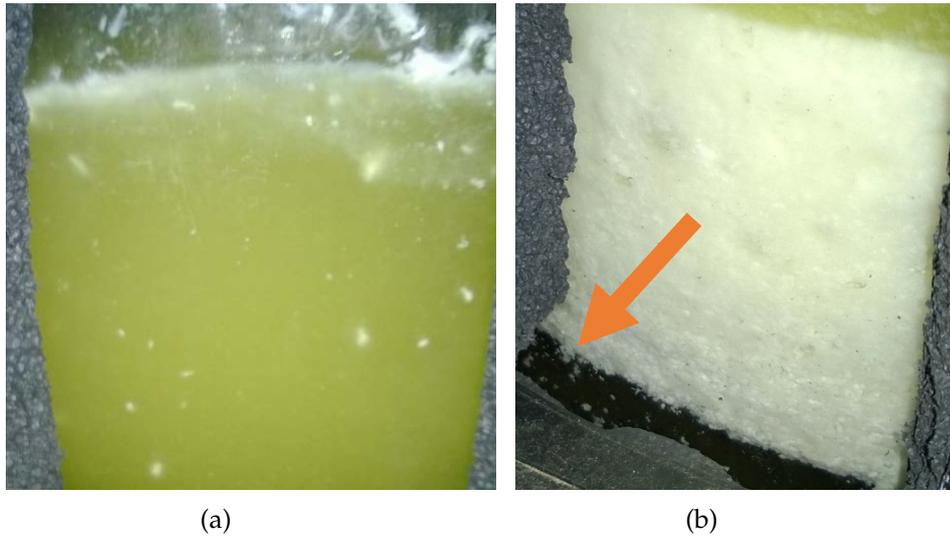


Abbildung 9.16.: Naphthalinpartikel im Wäscherbecken während des 8 °C-Versuchs (a), die sich an der Phasengrenze anreichern (b)

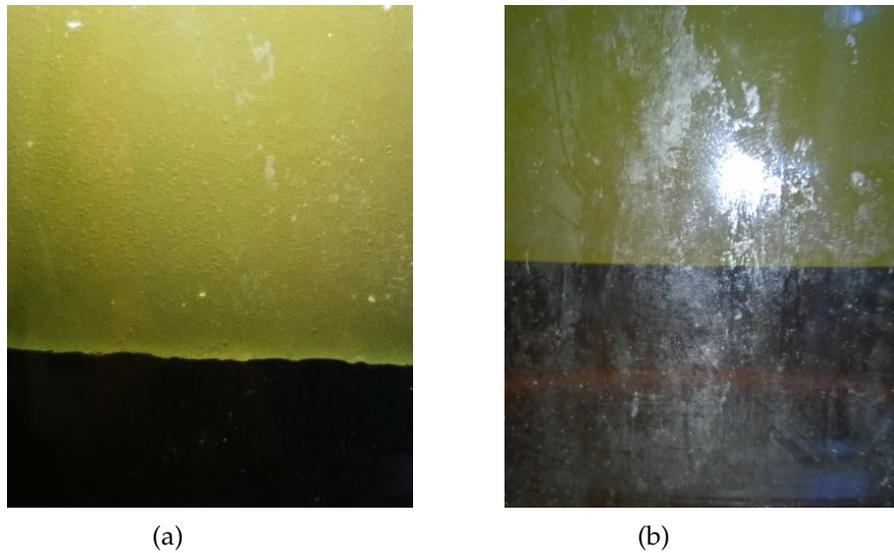


Abbildung 9.17.: Trennung Kondensat – Emulsion beim 24 °C-Versuch (a, Kontrast vergrößert) und beim 40 °C-Versuch (b)

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

Abbildung 9.17b ist der Bereich der Phasengrenze zwischen RME und Kondensat zu sehen. Festes Naphthalin wurde bei diesem Versuch nicht beobachtet.

**Diskussion** Im Vergleich zeigt sich, dass bei geringeren RME-Temperaturen höhere Abscheidegrade, zum Teil auch durch Resublimieren, erzielt werden. Allerdings löst sich Naphthalin bei niedrigen Temperaturen schlecht in RME (9.8), sodass es sich als Feststoff im 8 °C-Versuch an der Phasengrenze zwischen RME und Kondensat anreicherte.

Für das BMHKW Oberwart wäre eine RME-Temperatur möglichst nahe am Gefrierpunkt des Wassers auf den ersten Blick vorteilhaft, da die Grenzschicht, und mit ihr bevorzugt Naphthalin in die Brennkammer des DFB-Reaktors gefördert werden würde. Dem stehen jedoch ein hoher finanzieller und energetischer Aufwand für eine Kältemaschine und die mit sinkender Temperatur immer langsamer trennenden O/W-Emulsionen entgegen.

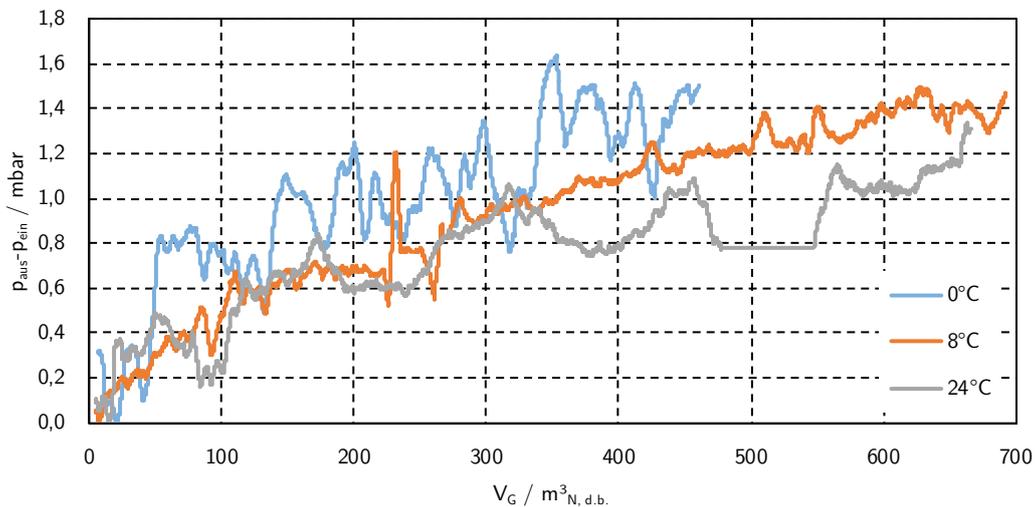


Abbildung 9.18.: Verlauf des Druckverlusts über die Wäscherpackung

Darüber hinaus ist festes Naphthalin ein Risiko für die Wäscherpackung. Sie könnte dadurch verstopft werden, falls sich innerhalb der Packung kein Gleichgewicht durch Kanäle mit sehr hoher Flüssigkeitsbelastung einstellen sollte. Abbildung 9.18 zeigt den Druckverlust über die Wäscherpackung im Verlauf des 0 °C-, 8 °C- und 24 °C-Versuchs. Bei allen Versuchen ist ein Ansteigen des Druckverlusts zu erkennen. Die durchschnittliche Steigung des Druckverlusts wird dabei mit steigender Temperatur geringer. Diese Beobachtung lässt sich mit weniger resublimierendem Naphthalin bei steigender Temperatur erklären. Von Versuch zu Versuch stieg weiters der Druckverlust zu Versuchsbeginn: Das deutet darauf

hin, dass trotz Reinigung des Wäschers zwischen den Versuchen nicht alles Naphthalin entfernt wurde, sondern ein Rest in der Packung verbleibt. Andererseits wird im Technikum Güssing ein Wäscher bei 6 °C betrieben, der dem Wäscher in dieser Arbeit ähnlich ist [118, 119]. Er ist seit Jahren in Verwendung, ohne dass die Packung verstopft wäre. Das spricht dafür, dass sich in der Wäscherpackung ein Gleichgewicht zwischen festem Naphthalin und RME bildet.

Auf Basis der hier vorgestellten Versuche sollte eine Temperatur von 24 °C im Wäscherbecken des BMHKW Oberwart dennoch nicht unterschritten werden, um der Bildung von Emulsionen entgegenzuwirken.

#### 9.4.4. Naphthalinbilanz

Im Gaswäscher tritt ein Massenstrom an Naphthalin  $\dot{m}_{ein}$  in  $\text{g h}^{-1}$  ein. Er teilt sich in einen durch den RME abgeschiedenen Massenstrom ( $\dot{m}_{akk}$  in  $\text{g h}^{-1}$ ), und in einen mit dem gereinigten Produktgas den Wäscher verlassenden Massenstrom  $\dot{m}_{aus}$  in  $\text{g h}^{-1}$ :

$$\dot{m}_{ein} = \dot{m}_{akk} + \dot{m}_{aus} \quad \Leftrightarrow \quad \dot{m}_{akk} = \dot{m}_{ein} - \dot{m}_{aus} \quad (9.17)$$

Das abgeschiedene Naphthalin nach (9.17) ist im RME gelöst und reichert sich im Lauf des Versuchs dort an. Dies wurde überprüft, indem pro Versuch drei RME-Proben von jeweils 100 mL gezogen wurden und deren Naphthalingehalt bestimmt wurde.

Aus (9.14) erhält man durch Einsetzen von (9.10) die Beladung des RME mit einer Teerkomponente in Abhängigkeit von  $\frac{V_G}{V_{RME}}$ :

$$X = \frac{\beta_{ein}}{\rho_{RME} \cdot f} \cdot \left( 1 - e^{-f \cdot \frac{V_G}{V_{RME}}} \right) \quad (9.18)$$

Bereits die jeweils ersten Proben wiesen Naphthalinkonzentrationen von im Mittel  $13,1 \text{ g L}^{-1}$  auf. Das entspräche einer Naphthalinkonzentration von  $36,1 \text{ g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  im Produktgas vor dem Wäscher und ist um ein Vielfaches größer als gemessen. Die weiteren Messungen zeigten einen relativ geringen weiteren Anstieg der Konzentration.

Eine Erklärung für die hohen Naphthalinkonzentrationen in den jeweils ersten Proben ist, dass bis zum Erreichen der Betriebstemperatur Naphthalin aus der Packung gelöst wurde, welches dort in vorherigen Versuchen resublimiert worden ist. Der bereits erwähnte ansteigende Druckverlust über die Wäscherpackung lässt

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

diesen Schluss ebenfalls zu. Naphthalin wurde offensichtlich trotz Spülung des Wäschers zwischen den Versuchen nicht vollständig entfernt.

Diese Blindwerte wurden korrigiert, indem die jeweils ersten Messwerte zur Kalibrierung der berechneten Werte verwendet wurde. Auf diese Art wurden Anfangsbeladungen von im Mittel  $10,93 \text{ g kg}^{-1}$  gewählt. Für die Berechnungen wurden die gemessenen Massenkonzentrationen näherungsweise in Beladungen umgerechnet. Dazu wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Im Produktgas vor dem Wäscher entspricht die Konzentration aller Teerbestandteile dem 1,1-fachen der Summe aller gemessenen Teerkonzentrationen. Dies geschieht, um nicht gemessene Teerbestandteile wie Ethylbenzol zu berücksichtigen.
2. Der gesamte Teer außer Naphthalin wird als „Benzol“ betrachtet.
3. Teer löst sich in RME ideal: Die partiellen molaren Volumina von Naphthalin und „Benzol“ entsprechen den molaren Volumina der Reinstoffe.

Die gemessenen Konzentrationen, die daraus abgeleiteten Beladungen und die berechneten Beladungen sind in Tabelle 9.7 zusammengefasst und in Abbildung 9.19 graphisch dargestellt.

In Abbildung 9.19 befinden sich durch die Kalibrierung der Abscheidefunktion die jeweils ersten Datenpunkte genau auf den Beladungsfunktionen. Auch die zweiten Messungen stimmen mit (87–109) % des berechneten Werts gut überein. Die Abweichungen lassen sich mit schwankenden Teerkonzentrationen im Produktgas begründen. Die letzten Messwerte weichen mit (73–95) % des berechneten Werts etwas stärker ab. Auffällig ist, dass der berechnete Wert ausschließlich, und zum Teil erheblich, unterschritten wurde.

Beim  $0^\circ\text{C}$ -Versuch wurden 95 % der vorhergesagten Naphthalinbeladung tatsächlich gefunden. In den Versuchen bei  $39^\circ\text{C}$  und  $24^\circ\text{C}$  waren es 90 %, jedoch bei  $8^\circ\text{C}$  lediglich 73 %. Genau bei diesem Versuch wurde beobachtet, dass sich festes Naphthalin an der Phasengrenze im Wäscherbecken ansammelte, wie in Abbildung 9.16b auf Seite 119 bereits gezeigt wurde. Dieses Naphthalin fehlt in weiterer Folge in der Naphthalinbilanz.

Bei  $0^\circ\text{C}$  konnte eine Ansammlung von festem Naphthalin nicht beobachtet werden, da der gesamte Beckeninhalte sehr trüb war. Aufgrund des geringen Gasvolumens, das während des Versuchs den Wäscher passierte, entspricht die dritte Messung dieses Versuchs einem im Vergleich zu den anderen Versuchen geringen  $\frac{V_G}{V_{RME}}$  von 22,985 in Vergleich zu Werten über 30 bei den anderen Versuchen. Dadurch fiel bei gleicher Versuchsdauer und gleicher Durchmischung des RME der

Tabelle 9.7.: Gemessene Naphthalinkonzentration im RME  $\beta$ , daraus abgeleitete Beladung  $X_\beta$ , aus den Abscheidegraden berechnete Beladung  $X$  und das Verhältnis von  $X_\beta$  zu  $X$

$\frac{V_G}{V_{RME}} / \text{m}^3_{\text{N,d.b.}} \text{L}^{-1}$	$\beta / \text{g L}^{-1}$	$X_\beta / \text{g kg}^{-1}$	$X / \text{g kg}^{-1}$	$\frac{X_\beta}{X} / \%$
0 °C-Versuch				
0,295	12,1	10,8	10,8	100
1,980	13,2	12,2	12,7	96
22,985	33,5	34,7	36,6	95
8 °C-Versuch				
0,662	13,8	12,4	12,4	100
2,045	13,4	12,4	14,2	87
34,716	40,6	40,0	54,91	73
24 °C-Versuch				
0,205	14,2	12,6	12,6	100
5,385	20,3	19,3	19,3	100
31,771	50,1	49,7	52,3	95
39 °C-Versuch				
0,884	11,6	10,5	10,5	100
4,838	17,7	16,8	15,5	109
38,954	46,4	45,9	51,2	90

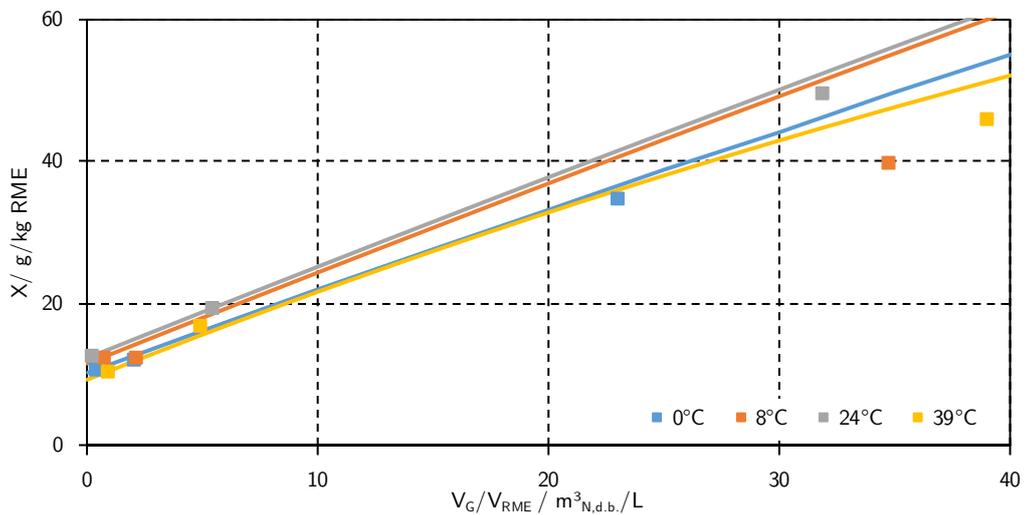


Abbildung 9.19.: Vergleich der gemessenen und der aus den Abscheidegraden berechneten Naphthalinbeladungen



Tabelle 9.8.: Relevante Betriebsparameter des Wäschers der Fischer-Tropsch-Versuchsanlage [118, 119]

Größe	Einheit	Wert
Produktgasstrom $V_G$	$\text{m}^3_{\text{N,d.b.}} \cdot \text{h}^{-1}$	6
Frisch-RME Zufuhr $\dot{V}_{RME}$	$\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	5
Frisch-RME Temperatur $T_{RME}$	$^{\circ}\text{C}$	5
gesamtes RME-Volumen $V_{RME}$	L	60

Um die in Abschnitt 9.4.1 und 9.4.2 angeführten Gleichungen, bzw. die für sie gefundenen Parameter, verwenden zu können, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Der betrachtete Wäscher unterscheidet sich in seiner Charakteristik (Strömung, Packung, Betriebsweise) nicht vom Versuchswäscher.
2. Die Teerkonzentrationen vor dem Wäscher sind konstant und unterscheiden sich nicht wesentlich von jenen der Anreicherungsversuche. Das heißt, dass sich die Gleichgewichtsbeladungen nicht von den Anreicherungsversuchen unterscheiden.

Da sich der Wäscher der Fischer-Tropsch Versuchsanlage durch die Position der RME-Zufuhr vom Versuchswäscher unterscheidet, wurde er gedanklich in zwei Teile zerlegt („oben“ und „unten“), die den beiden Packungen entsprechen. Die Flüssigkeitsbelastung der oberen Packung erfüllt mit  $0,64 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  die Spezifikation des Herstellers (siehe Tabelle 9.3 auf Seite 100), sodass auch für die obere Packung die erste Bedingung als erfüllt angenommen wurde.

Mit Hilfe der RME-Temperatur wurde der Parameter  $f$  nach (9.12) für jede untersuchte Teerkomponente bestimmt. Auch das Verhältnis  $\frac{V_G}{V_{RME}} = 1,2 \text{ m}^3_{\text{N,d.b.}} \cdot \text{L}^{-1}$  ist bekannt. Somit kann für eine Teerkomponente  $\eta_{oben}$  nach (9.10) berechnet werden. Die Konzentration einer Teerkomponente  $T$  im Produktgas nach dem Wäscher  $\beta_{aus}$  in  $\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  ist daher

$$\beta_{aus} = \beta_{Mitte} \cdot (1 - \eta_{oben}) \quad (9.19)$$

mit der Konzentration der Teerkomponente im Produktgas zwischen den beiden Wäscherstufen,  $\beta_{Mitte}$  in  $\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$ .

$$\beta_{Mitte} = \beta_{ein} \cdot (1 - \eta_{unten}) \quad (9.20)$$

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerkomponenten im Wäscher

$\eta_{unten}$  hängt von der Teerbeladung des RME ab, wobei „frischer“ RME bereits in der oberen Packung in Kontakt mit Produktgas kommt und daher vorbeladen ist. Zusätzlich zu den  $5 \text{ L h}^{-1}$  „frischen“-RMEs wird also ein bestimmter Massenstrom an Teer  $\dot{m}_{oben}$  in  $\text{g h}^{-1}$  vom oberen in den unteren Wäscher eingetragen:

$$\dot{m}_{oben} = \dot{V}_G \cdot \beta_{Mitte} \cdot \eta_{oben} \quad (9.21)$$

Dieser vermischt sich unten mit dem übrigen RME. In der unteren Wäscherstufe findet ein RME-Umlauf wie im Versuchswäscher von  $800 \text{ L h}^{-1}$  statt. Deshalb wurde eine Verdünnung des umlaufenden RME mit dem nach unten fließenden „frischen“-RME in der Packung vernachlässigt. Die Beladung des RME mit Teer im Wäscherbecken und der gesamten unteren Wäscherstufe  $X_{unten}$  in  $\text{g kg}^{-1}$  (9.24) setzt sich zusammen aus den Beiträgen aus der bereits im Umlauf befindlichen Teermasse  $m_{unten,alt}$  in g (9.22), und den in einem Zeitraum  $\Delta t$  in h oben und unten abgeschiedenen Teermassen  $m_{oben}$  und  $m_{unten}$  in g (9.23)

$$m_{unten,alt} = X_{unten,alt} \cdot V_{RME} \cdot \rho_{RME} \quad (9.22)$$

$$m_{unten} = \dot{V}_G \cdot \beta_{ein} \cdot \eta_{unten} \cdot \Delta t \quad (9.23)$$

$$X_{unten} = \frac{m_{Becken} + m_{oben} + m_{unten}}{(V_{RME} + \dot{V}_{RME} \cdot \Delta t) \cdot \rho_{RME}} \quad (9.24)$$

Mit  $X_{unten}$  lässt sich mit (9.16)  $\eta_{unten}$  bestimmen, und man erhält in weiterer Folge aus (9.20)  $\beta_{Mitte}$ .

Die gesuchte Teerkonzentration nach dem Wäscher kann nicht direkt berechnet werden, weil  $\eta_{unten}$  über  $\beta_{Mitte}$  bzw.  $\dot{m}_{oben}$  indirekt von sich selbst abhängt.  $\beta_{aus}$  erhält man durch Iterieren.

Mit den oben genannten Annahmen und Daten, den durchschnittlichen Teerkonzentrationen vor dem Versuchswäscher während der Anreicherungsversuche (Tabelle 9.6 auf Seite 104) und den Modellparametern der Anreicherungsversuche (Tabelle A.30 auf Seite 189) ergeben sich die in Tabelle 9.9 zusammengefassten Ergebnisse: Es werden Abscheidegrade von durchwegs über 90 % vorhergesagt; am schlechtesten wird wie erwartet Benzol zu 90,2 % abgeschieden, sodass für das gereinigte Gas mit einer Benzolkonzentration von rund  $2 \text{ g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  zu rechnen ist. Darüber hinaus sind  $0,036 \text{ g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  Toluol und  $0,001 \text{ g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  Xylol zu erwarten. Von den übrigen Komponenten sind werden vernachlässigbare Konzentrationen im gereinigten Produktgas vorhergesagt. Die Zugabe des frischen RME über die obere Packung wirkt sich besonders bei den schwer zu absorbierenden Spezies Benzol und Thiophen positiv auf den Gesamtabscheidegrad  $\eta_{gesamt}$  aus:

Da für beide Wäscherstufen eine ungefähr gleich gute Abscheidung vorhergesagt wird, profitieren Benzol und Thiophen besonders von der zweiten Stufe.

#### 9.4.6. Validierung des Abscheidegrad-Modells am Wäscher des BMHKW Oberwart

In einer am Institut für Verfahrenstechnik durchgeführten Dissertation wurden das Aufkommen und die Zusammensetzung von Teer über DFB-Anlagen untersucht, auch für das BMHKW Oberwart [26]. Die darin publizierten Teerprofile vor und nach dem Kraftwerkswäscher bieten sich in Kombination mit den technischen Daten des Wäschers aus Abschnitt 3.5 für eine Validierung des mathematisch eher einfach gehaltenen Abscheidegrad-Modells an.

Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Teerbestandteilen wurden in [26] nur Naphthalin, 1*H*-Inden und Styrol gemessen. Als Temperatur für das Modell wurde der Mittelwert zwischen dem RME im Flüssigkeitsverteiler (36 °C) und Produktgas nach dem Wäscher (38 °C) herangezogen. Der trockene Produktgasstrom betrug bei der Messung nach dem Wäscher  $1967,9 \text{ m}^3_{\text{N,d.b.}} \text{ h}^{-1}$ . Mit einem Volumenstrom an frischem RME von  $19,4 \text{ L h}^{-1}$  (das entspricht den im BMHKW Oberwart verwendeten  $17 \text{ kg h}^{-1}$ ) ergibt sich  $\frac{V_G}{V_{\text{RME}}}$  zu  $101,29 \text{ m}^3_{\text{N,d.b.}} \text{ L}^{-1}$ . Somit sind alle Daten für die Berechnung der Abscheidegrade vorhanden. Die Messwerte aus [26], die sich daraus ergebenden Abscheidegrade  $\eta_{\text{mess}}$  und die berechneten Abscheidegrade  $\eta$  sind in Tabelle 9.10 dargestellt.

Der berechnete Abscheidegrad von Naphthalin (44,7 %) stimmt sehr gut mit dem gemessenen von 43,3 % überein. Bei 1*H*-Inden, das nach den Messungen zu 6,8 % abgeschieden wird, wird mit einem berechneten Abscheidegrad von 4,3 % bereits ein relativer Fehler von 37 % des gemessenen Wertes gemacht. Bei Styrol versagt das Modell: Statt der gemessenen 8,2 % wird gar keine Abscheidung vorhergesagt. Die berechneten Werte weichen umso stärker von den Messungen ab, je leichter flüchtig die Teerbestandteile sind.

Das Modell berücksichtigt die Länge, die Betriebsweise und den Temperaturverlauf über die Wäscherpackung nicht. Insbesondere bei der Packung unterscheiden sich aber Kraftwerks- und Versuchswäscher. Sie weist im Kraftwerk mehr Trennstufen und eine vom Hersteller spezifizierte Betriebsweise auf (vgl. Tabelle 3.3 mit Tabelle 9.1 bis 9.5). Daraus, und aus dem höheren Dampfgehalt des Produktgases, folgt eine größere Temperaturdifferenz zwischen Kolonnenkopf und Wäscherbecken. Im Wäscherbecken des BMHKW herrscht eine Temperatur von 58 °C. Die Temperatur im Flüssigkeitsverteiler beträgt im Mittel 37 °C. Die Temperaturdiffe-

Tabelle 9.9.: Ergebnisse der Abschätzung von Teerkonzentration und Abscheidegraden für den Gaswäscher der Fischer-Tropsch Versuchsanlage im Technikum Güssing

Parameter	Einheit	Benzol	Toluol	Xylol	Thiophen	Styrol	1H-Inden	Naphthalin
$\alpha$	-	0	0	0	0	0	0	0,67
$f$	$\text{L m}^{-3} \text{N,d.b.}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$7,84 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$2,89 \cdot 10^{-1}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$
$\beta_{\text{ein}}$	$\text{g m}^{-3} \text{N,d.b.}$	20,383	4,268	1,345	$7,35 \cdot 10^{-5}$	0,670	0,808	1,254
$\beta_{\text{aus}}$	$\text{g m}^{-3} \text{N,d.b.}$	<b>1,998</b>	<b>0,036</b>	<b>0,001</b>	<b><math>5,52 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
$\eta_{\text{gesamt}}$	-	0,902	0,992	1,000	0,925	1,000	1,000	1,000
$\eta_{\text{oben}}$	-	0,698	0,910	0,980	0,707	0,981	0,996	0,999
$\eta_{\text{unten}}$	-	0,676	0,907	0,980	0,744	0,981	0,996	0,997

Tabelle 9.10.: Teerkonzentrationen vor und nach dem Produktgaswäscher des BMHKW Oberwart in  $\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  [26] und gemessene ( $\eta_{gem}$ ) sowie berechnete Abscheidegrade ( $\eta$ )

Verbindung ↓ Einheit →	vor Wäscher $\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	nach Wäscher $\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	$\eta_{gem}$ –	$\eta$ –
Styrol	182	167	0,082	0,000
1H-Inden	148	138	0,068	0,043
Naphthalin	1778	1008	0,433	0,447

renz von  $2^\circ\text{C}$  zwischen Produktgas und RME im Flüssigkeitsverteiler wurde als noch ausreichend klein für die Erfüllung eines Gleichgewichts betrachtet.

Dazu kommt, dass sich die Konzentrationen der Teerspezies im Produktgas des Versuchswäschers von denen im BMHKW Oberwart unterschied: Wurden in Oberwart  $1778 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$  Naphthalin vor dem Wäscher gemessen, so waren es im Technikum in Güssing im Mittel nur  $1254 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$ . Bei 1H-Inden (Oberwart:  $148 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$ , Güssing:  $808 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$ ) und Styrol (Oberwart:  $182 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$ , Güssing:  $670 \text{ mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$ ) fiel der Unterschied noch stärker aus. Das wirkt sich auf das Gasvolumen, das zum Erreichen der Gleichgewichtsbeladung notwendig ist, aus. Folglich wird der Parameter  $f$  aus dem Modell nicht mehr korrekt geschätzt. Die zweite der im vorigen Abschnitt genannten Bedingungen wird verletzt. Besonders bei Styrol und 1H-Inden ist das der Fall: Von ihnen lag in Güssing die 3,7- bzw. 5,5-fache Konzentration, die in Oberwart gemessen wurde, vor. Daher sättigt sich der RME in Oberwart langsamer mit diesen Teerkomponenten, als es mit Güssinger Produktgas der Fall gewesen wäre. Der aus Güssinger Werten berechnete Parameter  $f$  ist zu groß, und Abscheidegrad wird für Produktgas, das weniger Teer enthält, unterschätzt.

Für Naphthalin konnte jedoch mit diesem einfachen Modell eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden. Der berechnete Abscheidegrad liegt lediglich um 1,4 % über dem in Oberwart gemessenen Abscheidegrad von 43,3 %.

#### 9.4.7. Optimierung des RME-Verbrauchs im BMHKW Oberwart

Für einen Ottomotor sind leichte GC/MS-Teere im Produktgas nur dann ein Problem, wenn sie kondensieren oder resublimieren und so Leitungen verstopfen [32]. Ziel einer Optimierung soll es sein, den Strom an frischem RME in den Wäscher möglichst gering zu halten, ohne Gefahr zu laufen, dass Naphthalin an der kältesten Stelle resublimiert. Naphthalin resublimiert, wenn sein molarer Anteil

## 9. Abscheideverhalten ausgewählter Teerbestandteile im Wäscher

im Produktgas größer ist als jener, der dem Sättigungsdampfdruck bei gegebener Temperatur entspricht. Der Sättigungsdampfdruck ist eine stoffspezifische Größe, die exponentiell von der Temperatur abhängig ist.

Als kälteste Stelle wurde die Messstelle direkt nach dem Produktgaswäscher mit ungefähr 36 °C identifiziert. Danach wird durch die Verdichtung des Produktgasgebläses wieder auf über 50 °C erwärmt. Zur Sicherheit wird für die folgende Berechnung eine Temperatur von nur 30 °C herangezogen. Der Sättigungsdampfdruck von Naphthalin bei 30 °C beträgt 0,489 mbar, berechnet nach (4.16). Bei einem Wassergehalt im Produktgas nach dem Wäscher von 8 % und einem Druck von 973 mbar darf eine Naphthalinkonzentration von 3103 mg m<sup>-3</sup><sub>N,d.b.</sub> nicht überschritten werden, um ein Resublimieren mit Sicherheit ausschließen zu können.

Dieser Wert liegt über der in [26] publizierten Konzentration im Produktgas vor dem Wäscher. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass für die zitierte Arbeit Daten aus stabilen, störungsfreien Betriebszuständen herangezogen worden sind. Nach dem Anfahren und im Fall von Störungen ist die Naphthalinkonzentration vor dem Wäscher größer. In [35] sind, nach dem Anfahren des BMHKW Oberwart Ende Dezember 2014 Naphthalinkonzentrationen von 5804 mg m<sup>-3</sup><sub>N,d.b.</sub> im ersten Monat nach dem Anfahren, 3822 mg m<sup>-3</sup><sub>N,d.b.</sub> im zweiten, und 2060 mg m<sup>-3</sup><sub>N,d.b.</sub> im dritten Monat genannt. Im vierten Monat, nach Störungen im Kraftwerksbetrieb, wurden wieder 2925 mg m<sup>-3</sup><sub>N,d.b.</sub> gemessen.

Bei einem Produktgasstrom von 2200 m<sup>3</sup><sub>N,d.b.</sub> h<sup>-1</sup> wäre somit im ersten Monat nach dem Anfahren ein Naphthalin-Abscheidegrad von 0,465, und im zweiten Monat von 0,188 erforderlich. Das entspricht einem Strom an frischem RME von 20,0 kg h<sup>-1</sup> im ersten, und 9,2 kg h<sup>-1</sup> im zweiten Monat nach dem Anfahren. Ab dem dritten Monat nach dem Anfahren wäre kein Entfernen von Naphthalin mehr erforderlich, um ein Resublimieren nach dem Wäscher auszuschließen.

Der Produktgaswäscher wird nach diesen Überlegungen vor allem zum Kondensieren von Wasser, und zum Entfernen von höhermolekularen Teerbestandteilen benötigt. Naphthalin muss im Wäscher nur abgeschieden werden, wenn die Eingangskonzentration außergewöhnlich groß ist, z.B. nach dem Anfahren oder bei Störungen.

Auf Basis der verfügbaren Teerkonzentrationen aus Oberwart und dem Abscheidegrad-Modell aus den Versuchen in Güssing ist zu empfehlen, dass die Zudosierung von frischem RME in Oberwart an die Betriebsstunden seit dem letzten längeren Stillstand des Kraftwerks angepasst wird:

- im ersten Betriebsmonat: **20 kg h<sup>-1</sup>**
- im zweiten Betriebsmonat: **9 kg h<sup>-1</sup>**

Danach ist theoretisch kein Entfernen von Naphthalin mehr notwendig. Es müsste kein RME mehr ausgetauscht werden. Dem steht entgegen, dass auch schwerere, gravimetrisch bestimmbare Teerbestandteile im Wäscher abgeschieden werden, die sich als Partikel an der Phasengrenze im Wäscherbecken anreichern. Auch dass Ammoniak, der mit dem kondensierten Wasser anfällt, stabile Biodiesel-in-Wasser Emulsionen begünstigt, darf nicht vergessen werden (siehe Kapitel 6), da die Verweilzeit des RME im Wäscher-System mit sinkender Zufuhr an frischem RME vergrößert wird, und Ammoniak Emulsionsbildung im Wäscherbecken begünstigt. Aus diesen Gründen wird ein gänzlichliches Einstellen des RME-Austauschs nach zwei Betriebsmonaten auf Grundlage der verfügbaren Information nicht empfohlen.

Eine Abschätzung des Einsparungspotentials durch eine an den Kraftwerksbetrieb angepasste RME-Zufuhr ist in Tabelle 9.11 vorgestellt. Die zugrundeliegenden Annahmen sind ein RME-Preis von  $1,10 \text{ € kg}^{-1}$ ,  $7500 \text{ h a}^{-1}$  Kraftwerksbetrieb mit zwei längeren Stillständen pro Jahr. Links in Tabelle 9.11 wird die bisherige Fahrweise mit  $17 \text{ kg h}^{-1}$  einer angepassten (rechts) mit  $20 \text{ kg h}^{-1}$  im ersten, und  $9 \text{ kg h}^{-1}$  in den weiteren Betriebsmonaten gegenübergestellt.

Tabelle 9.11.: Gegenüberstellung bisheriger mit vorgeschlagener angepasster RME-Zufuhr

	bisherige Fahrweise			angepasste Fahrweise		
	$t / \text{h}$	$\dot{V} / \text{kg h}^{-1}$	$m / \text{kg}$	$t / \text{h}$	$\dot{V} / \text{kg h}^{-1}$	$m / \text{kg}$
erste Monate	–	–	–	1440	20	28 800
Normalbetrieb	7500	17	127 500	6060	9	54 540
Kosten / €			140 250			91 674
Einsparung						48 546
						34,6 %

Durch die beinahe Verdoppelung der Verweilzeit des RME im Wäscher-Becken-Kreislauf würde sich die Wahrscheinlichkeit einer Emulsionsbildung erhöhen. Wie in Abschnitt 6.4 gezeigt, kann Emulsionsbildung durch Tensidzusatz verhindert werden. Ein permanenter Zusatz von 200 ppm SPAN 65 als „Versicherung“ gegen Emulsionsbildung würde bei der angepassten Fahrweise einen Verbrauch von  $16,67 \text{ kg}$ , bzw. Kosten von  $2025 \text{ € a}^{-1}$  bedeuten. Zieht man diesen Betrag von der Einsparung durch die angepasste Fahrweise ab, bliebe immer noch eine Einsparung von  $46 550 \text{ €}$ . Das entspricht einer Reduktion der RME-Kosten um  $33,2 \%$ .



## 10. Zusammenfassung

Angesichts des Klimawandels und der dadurch angestoßenen „Energiewende“ kommt Biomasse eine besondere Rolle zu: Sie ist die einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle. Bei der DFB-Dampfvergasung von Biomasse wird ein wasserstoff- und kohlenstoffmonoxidreiches Produktgas erzeugt, das auch für Synthesen interessant ist. An Verunreinigungen befinden sich im Produktgas unter anderem Staub und Teer. Während Staub gut mit einem Filter abgeschieden werden kann, ist die Abscheidung von Teer schwieriger, da ein organisches Lösungsmittel dazu notwendig ist, aber gleichzeitig Wasser als Kondensat anfällt, weshalb sich Emulsionen bilden können. Teer muss aber unbedingt aus dem Produktgas entfernt werden, um Ablagerungen in Leitungen oder die Beschädigung von Katalysatoren zu verhindern.

Das BMHKW Oberwart arbeitet nach dem DFB-Verfahren. Im Produktgaswäscher wird RME eingesetzt, um Teer aus dem Produktgas abzuscheiden. Dort soll der RME-Verbrauch optimiert oder ein besser geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Der Teergehalt soll mit möglichst geringem Lösungsmittelverbrauch so weit verringert werden, dass er nicht kondensiert oder resublimiert. Außerdem muss eine O/W Emulsion von RME im Kondensat verhindert werden, da dieses für die Dampferzeugung verwendet wird. Würde RME zum Kondensatverdampfer und Dampferzeuger gelangen, würden diese Apparate verschmutzt und ausfallen. Als mögliche Varianten wurden das Verhindern von Emulsionsbildung und das Trennen bereits gebildeter Emulsionen vor dem Kondensatverdampfer betrachtet.

In einem ersten Schritt wurden O/W-Emulsionen von RME untersucht. Je nach Analyseverfahren wurden Biodieselgehalte von 0,0169 % w/w mittels Partikelgrößenmessung durch Laserbeugung, und 0,0183 % w/w als Trockenrückstand gemessen.

Die Emulsionsbildung wird – bei sonst gleichen Bedingungen – durch Zusatz von  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  Ammoniumcarbonat zur wässrigen Phase begünstigt.  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  Phenolzusatz zur wässrigen Phase wirkten sich nicht störend aus. Von den untersuchten Lösungsmitteln trennten sich kommerziell erhältliche PME und RME am besten von Wasser bzw. Modell-Kondensat.

## 10. Zusammenfassung

Ammonium kann im Kondensat nicht vermieden werden, da beim Kondensieren des Wasserdampfes Ammoniak aus dem Produktgas absorbiert wird. Deshalb wurde nach Additiven gesucht, die die Bildung einer O/W Emulsion verhindern. Das Additiv sollte ungiftig sein und nicht schäumen. Außerdem soll es den pH des Kondensats nicht verringern, um Korrosion auszuschließen. Mit SPAN 65 wurde ein solches Additiv gefunden. 200 ppm dieses nichtionischen Tensids verhinderten in Entmischversuchen mit  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  Ammoniumcarbonatlösung, die sonst zu O/W-Emulsionen geführt hätten, zuverlässig die Bildung einer solchen Emulsion. Mit der Bancroft-Regel und dem HLB-System lässt sich erklären, warum dieses Tensid die gewünschten Eigenschaften aufweist, während andere Tenside aus derselben Stoffklasse diese nicht aufweisen. Durch den permanenten Zusatz von 200 ppm SPAN 65 würden dem BMHKW Oberwart, bei einer Frisch-RME-Zufuhr von  $17 \text{ kg h}^{-1}$  zusätzliche Kosten von 9,91 € pro Tag entstehen.

Die Rolle der Alterung von Biodiesel wurde untersucht. Der Mechanismus des Ranzigwerdens erklärt, dass Biodiesel mit einem möglichst hohen Anteil an gesättigten Fettsäuren wie PME von sich aus stabiler gegen Oxidation, und damit Emulsionsbildung, ist. Es wurden Alterungsversuche durchgeführt, um die Wirkung von BHT auf die Mischbarkeit von RME oder PME und Modell-Kondensat zu untersuchen. Sie zeigten, dass der Zusatz von Antioxidationsmittel die Bildung von Emulsionen nicht begünstigt. Aus der Betriebserfahrung von DFB-Dampfvergasungsanlagen war bekannt, dass alter Biodiesel zum Bilden einer stabilen O/W Emulsion im Wäscherbecken führt. In Proben von altem RME, der einen solchen Vorfall verursacht hatte, wurde eine erhöhte Anisidinzahl von 14,1 (als Indikator für Ranzigkeit) festgestellt. Da ranziger RME über einen größeren Anteil polarer Gruppen verfügt als frischer RME, kann er eher als Emulgator wirken.

Biodiesel sollte daher unter Zusatz eines Antioxidationsmittels möglichst kurz, vor Licht und Wärme geschützt, unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchte in inerten Behältern gelagert werden, um seine Alterung zu verlangsamen. Im Anlagenbetrieb kann ranziger RME leicht durch den Geruch erkannt werden. Er darf nicht im Produktgaswäscher verwendet werden.

Gebildete Emulsionen könnten auch erst in der Zuleitung zum Kondensatverdampfer getrennt werden. Dazu kommt der Einsatz einer Zentrifuge, einer Packung aus Stahlwolle oder eines Koaleszers in Frage. Ein Koaleszer ließe sich, bei moderaten Kosten, relativ einfach in die bestehende Anlage integrieren. Die Standzeit des Vorfilters könnte jedoch einen Kostenfaktor darstellen. Es ist nicht auszuschließen, dass der Vorfilter durch Staub- oder Teerpartikel, die mit der Emulsion zum Koaleszer gefördert werden könnten, verklebt würde.

Ohne apparativen Aufwand kann der bestehende Wäscher optimiert werden. Das geschieht durch eine an das Teeraufkommen angepasste Zudosierung von frischem RME, eventuell unter Tensidzusatz. Aus vorherigen Forschungsprojekten ist bekannt, dass sich die Teerkonzentration im Produktgas im Lauf der Betriebszeit eines DFB-Vergasers verringert. Daraus folgt, dass auch die Zudosierung von frischem RME mit der Zeit verringert werden kann. Dazu wurden Anreicherungsversuche bei RME-Temperaturen von (0–39) °C durchgeführt und der Abscheidegrad  $\eta$  als Funktion des Gasvolumens bezogen auf das eingesetzte RME-Volumen bestimmt. Als Analyten wurden Benzol, Toluol, Xylol, Thiophen, Styrol, 1*H*-Inden und Naphthalin untersucht. Es zeigte sich, dass die Abscheidung von Benzol und Thiophen am schnellsten zurückging, während 1*H*-Inden und vor allem Naphthalin am besten abgeschieden wurden.

Ein einfaches Modell zur Bestimmung des Abscheidegrads wurde entwickelt, und an Teermessungen aus Oberwart für Naphthalin, 1*H*-Inden und Styrol validiert. Es lieferte für Naphthalin und mit einem etwas größeren Fehler für 1*H*-Inden gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Für Styrol wurde keine Abscheidung vorhergesagt, aber 8 % Abscheidung gemessen. Grund dafür können, neben der nicht in das Modell eingehenden Wäschergeometrie, die unterschiedlichen Konzentrationen von 1*H*-Inden und Styrol im Produktgas in Oberwart und in Güssing sein. Durch unterschiedliche Konzentrationen im Produktgas verändert sich die Gleichgewichtsbeladung, und damit die Aufnahmekapazität des RME.

Schließlich wurde anhand der Naphthalinkonzentration, die nach dem Produktgaswäscher nicht überschritten werden darf, um ein Resublimieren zu verhindern, eine optimierte Zudosierung von frischem RME vorgeschlagen. Dadurch ließen sich ungefähr 50 000 € pro Jahr einsparen, was ca. 35 % der RME-Kosten entspricht. Wird zusätzlich Tensid zum Verhindern von Emulsionen eingesetzt, würden sich die Einsparungen immer noch auf in etwa 46 000 € pro Jahr belaufen, was ca. 33 % der RME-Kosten entspricht.

## 10.1. Ausblick

Die vorgeschlagene, an das Teeraufkommen angepasste, RME-Zudosierung stützt sich auf relativ wenige im Monatsintervall gemessene Daten. Eine engmaschigere Beprobung des Produktgases vor dem Wäscher wäre wünschenswert, um den Verlauf der Teerkonzentrationen im Lauf der Betriebszeit besser zu verstehen, und die Frisch-RME-Menge daran anpassen zu können.

## 10. Zusammenfassung

Nichtionische Tenside mit einem niedrigen HLB-Wert zeigten in einfachen Versuchen, dass sie O/W Emulsionen verhindern. Eine interessante Frage ist nun, ob mit SPAN 65 das optimale Tensid gefunden wurde, und falls ja, wie weit die Konzentration dieses Tensids verringert werden kann, ohne seine schützende Wirkung zu verlieren. In einer Serie von Dauerversuchen mit verschiedenen Tensidkonzentrationen könnte untersucht werden, ab welcher Verweilzeit von RME sich Emulsionen im Wäscherbecken bilden, damit nur die notwendige Menge an Tensid zugesetzt wird.

Es ist davon auszugehen, dass sich der Tensidzusatz auch auf die Trennung anderer FAME von Kondensat positiv auswirkt. Sollte sich diese Hypothese bewahrheiten, könnten durch die Wahl eines billigeren Biodiesels (z.B. UCOME) weitere Kosten gespart werden.

Soll das Produktgas für Synthesen oder als SNG verwendet werden, muss der Teergehalt stark verringert werden. Dazu müsste der RME in einem Stripper regeneriert werden, um sehr hohe Abscheidegrade zu erreichen. Die optimale Auslegung eines Strippers zur Regeneration von Biodiesel und seine Integration in die bestehende Anlage, wären ebenfalls eine interessante Fragestellung.

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Gegenüberstellung der CO <sub>2</sub> -Konzentration am Mauna Loa in Hawaii (a) mit der globalen Jahresmitteltemperatur der Land- und Wasseroberflächen (b). . . . .	2
1.2. Struktur des BIV 2014 (a) und detaillierte Aufschlüsselung des BIV der erneuerbaren Energien ohne Wasserkraft (b) [7]. . . . .	3
3.1. Grundtypen von Vergasungsreaktoren, von links: Gegenstrom- und Gleichstromvergaser, stationärer und zirkulierender Wirbelschichtvergaser, sowie Flugstromvergaser [16] (Nachdruck mit Genehmigung)	10
3.2. Durchschnittliche Zusammensetzung des Produktgases bei unterschiedlichen Vergasungsverfahren [14] (Nachdruck mit Genehmigung)	13
3.3. Fließbild des OLGA-Verfahrens [14] (Nachdruck mit Genehmigung)	17
3.4. Vereinfachtes Fließschema zur Biodieselherstellung . . . . .	21
3.5. Ansicht des BMHKW Oberwart (28.05.2014) . . . . .	24
3.6. Vereinfachtes Fließschema des BMHKW Oberwart mit Fokus auf Produktgaswäscher und Kondensataufbereitung . . . . .	24
4.1. Vorgänge bei der Vergasung eines Biomassepartikels [14] (Nachdruck mit Genehmigung) . . . . .	30
4.2. Veränderung der Teerzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur nach [58]. . . . .	34
4.3. Fettsäure-Zusammensetzung verschiedener Biodiesel [70]. Gesättigte Fettsäuren sind blau, einfach ungesättigte gelb, und mehrfach ungesättigte rot dargestellt. HO bezeichnet Sorten mit höherem Ölsäureanteil. . . . .	39
4.4. Prinzip der Autoxidation als radikalische Kettenreaktion . . . . .	40
4.5. Autoxidation von Ölsäuremethylester [76] . . . . .	42
4.6. Strukturformeln von zwei primären Antioxidantien: BHT (a) und Propylgallat (b) . . . . .	43
4.7. Die drei untersuchten nichtionischen Tenside . . . . .	49
5.1. O/W Emulsion von RME im Durchlichtmikroskop. Der Maßstabsbalken entspricht 500 µm. . . . .	53
5.2. Anzahlverteilung der wässrigen Emulsion von RME im Durchlichtmikroskop . . . . .	53
5.3. Volumenverteilung der RME-Phase in Abhängigkeit der Tröpfchengröße. . . . .	54

6.1. Schematischer Versuchsaufbau . . . . .	57
6.2. Entscheidungsbaum zur Ausreißereliminierung bei den Trennversuchen . . . . .	58
6.3. Übertragen der beobachteten Trennung in Diagramme im Fall klarer Trennung am Beispiel von Heizöl EL . . . . .	59
6.4. Übertragen der beobachteten Trennung in Diagramme im Fall von stabiler O/W Emulsion am Beispiel von SojaME. Der Kontrast der Abbildung wurde zur Verdeutlichung der Lage der Phasengrenzen verstärkt. . . . .	60
6.5. Phasentrennung von Heizöl EL und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	61
6.6. Phasentrennung von Shellsol D100 und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	62
6.7. Phasentrennung von PME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	63
6.8. Phasentrennung von RME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	64
6.9. Phasentrennung von SME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	65
6.10. Phasentrennung von SojaME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	65
6.11. Phasentrennung von UCOME und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	66
6.12. Phasentrennung von PME aus Thailand und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	67
6.13. Phasentrennung von RME (aus Oberwart) und Wasser sowie Einfluss von Ammoniumcarbonat- (N) und Phenolzusatz (P) . . . . .	67
6.14. Einfluss von Alter und BHT-Zusatz auf die Phasentrennung von RME und Wasser . . . . .	68
6.15. Einfluss von Alter und BHT-Zusatz auf die Phasentrennung von PME und Wasser . . . . .	69
6.16. Anteil der Alterungsversuche mit Emulsionsbildung . . . . .	69
6.17. Einfluss von Tensidzusatz auf die Phasentrennung von RME und Wasser mit Ammoniumcarbonat . . . . .	70
6.18. Anteil der Trennversuche, bei denen eine stabile Emulsion gebildet wurde, nach Biodieselsorte . . . . .	71
6.19. Trennverhalten verschiedener Waschmittel mit reinem Wasser und bei Ammoniumcarbonat- und Phenolzusatz . . . . .	74
7.1. Die vier analysierten RME-Proben, von links: RME-IBC, RME-S, RME-G und RME-O . . . . .	81
8.1. Biodieselgehalt als Trockenrückstand von unbehandelten und zentrifugierten Biodiesel-in-Wasser Emulsionen [110] . . . . .	87
8.2. Vergleich einer nicht zentrifugierten mit einer zentrifugierten Probe . . . . .	87

8.3.	Apparatur und schematischer Versuchsablauf zum Untersuchen des Effekts von Füllköpern und Packungen auf Emulsionen . . . . .	88
8.4.	Trockenrückstand von RME-in-Wasser Emulsionen nach Durchlaufen von 30 cm verschiedener Packungen bzw. Füllkörper . . . . .	90
8.5.	Kanalbildung von PME an Glaswolle [112] . . . . .	91
9.1.	Foto des Versuchswäschers (a) und R&I-Schema (b) . . . . .	97
9.2.	Löslichkeit von Naphthalin in RME: Vergleich von Literaturdaten aus [30] und eigenen Experimenten . . . . .	101
9.3.	Messwerte und Fit der Teerabscheidung im Wäscher bei 0,3 °C . . .	107
9.4.	Residuendiagramm zur Teerabscheidung im Wäscher bei 0,3 °C . .	107
9.5.	Messwerte und Fit der Teerabscheidung im Wäscher bei 8,2 °C . . .	108
9.6.	Residuendiagramm zur Teerabscheidung im Wäscher bei 8,2 °C . .	109
9.7.	Messwerte und Fit der Teerabscheidung im Wäscher bei 23,7 °C . .	110
9.8.	Residuendiagramm zur Teerabscheidung im Wäscher bei 23,7 °C .	110
9.9.	Messwerte und Fit der Teerabscheidung im Wäscher bei 39,3 °C . .	111
9.10.	Residuendiagramm zur Teerabscheidung im Wäscher bei 39,3 °C .	112
9.11.	Temperaturmodell der Anreicherungsexperimente: Jeder Datenpunkt stellt einen durch die Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Parameter $f$ einer Teerkomponente bei gegebener Temperatur dar, die Linien das sie verbindende Modell. . . . .	114
9.12.	Relative Abweichung der aus dem Modell berechneten Parameter $\hat{f}$ aus Abb. 9.11 von den aus Messungen gefitteten Parametern $f$ . . .	115
9.13.	Abscheidegrade (Punkte) und berechnete Abscheidegrade (Linien) in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 39,3 °C . . . . .	116
9.14.	Abweichung der berechneten Abscheidegrade von den Fits der Messwerte in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 39,3 °C	117
9.15.	Emulsion statt Kondensat während des 0 °C-Versuchs (a) und Kondensatproben des 8 °C-Versuchs nach 13,5 m <sup>3</sup> <sub>N,d.b.</sub> , 42,6 m <sup>3</sup> <sub>N,d.b.</sub> und 86,2 m <sup>3</sup> <sub>N,d.b.</sub> (b) . . . . .	118
9.16.	Naphthalinpartikel im Wäscherbecken während des 8 °C-Versuchs (a), die sich an der Phasengrenze anreichern (b) . . . . .	119
9.17.	Trennung Kondensat – Emulsion beim 24 °C-Versuch (a, Kontrast vergrößert) und beim 40 °C-Versuch (b) . . . . .	119
9.18.	Verlauf des Druckverlusts über die Wäscherpackung . . . . .	120
9.19.	Vergleich der gemessenen und der aus den Abscheidegraden berechneten Naphthalinbeladungen . . . . .	123
9.20.	Schematische Darstellung des Wäschers der Fischer-Tropsch Versuchsanlage . . . . .	124
A.1.	Phasentrennung von Heizöl L „Schwechat 2000“ und Wasser . . . .	165
A.2.	Abscheidegrade (Punkte) und berechnete Abscheidegrade (Linien) in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 0,3 °C . . . . .	190
A.3.	Abweichung der berechneten Abscheidegrade von den Fits der Messwerte in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 0,3 °C .	190

## Abbildungsverzeichnis

A.4. Abscheidegrade (Punkte) und berechnete Abscheidegrade (Linien) in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 8,2 °C . . . . .	191
A.5. Abweichung der berechneten Abscheidegrade von den Fits der Messwerte in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 8,2 °C .	191
A.6. Abscheidegrade (Punkte) und berechnete Abscheidegrade (Linien) in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 23,7 °C . . . . .	192
A.7. Abweichung der berechneten Abscheidegrade von den Fits der Messwerte in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 23,7 °C	192
A.8. Analysebericht RME+N-in-Wasser Emulsion . . . . .	194

# Tabellenverzeichnis

3.1. Leistungen des BMHKW Oberwart bei Nennlast (Auslegungsdaten) [47] . . . . .	25
3.2. Durchschnittliche Zusammensetzung des Produktgases im BMHKW Oberwart [47] . . . . .	25
3.3. Betriebsdaten Produktgaswäscher . . . . .	26
4.1. Teerklassen nach [56] . . . . .	33
4.2. Gegenüberstellung der Anforderungen an Biodiesel [42] mit Daten für PME und RME [70] sowie für Rapsöl [71] . . . . .	38
5.1. Biodieselgehaltbestimmung von O/W Emulsion als Trockenrückstand (RME + 1 g L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) . . . . .	52
6.1. Einfluss von Ammoniumcarbonat- und Phenolzusatz auf die Trennzeit	72
7.1. Die vier untersuchten RME . . . . .	79
7.2. pH der Extrakte der RME-Proben. Je älter die Probe, desto saurer war sie: RME-IBC < RME-S und RME-O < RME-G . . . . .	82
7.3. Probenmassen, Titerverbrauch und POZ der vier RME-Proben . . .	82
7.4. Probenmassen, Reaktionsdauer, Extinktionen und AnZ der vier Proben	83
8.1. Parameter der Zentrifugenversuche . . . . .	86
8.2. Parameter der Füllkörper- und Packungsversuche . . . . .	89
8.3. Vergleich der tauglichen Trennmethoden . . . . .	94
9.1. Übersicht der verbauten Wäscherkomponenten . . . . .	96
9.2. Daten des Produktgases am Wäschereingang . . . . .	98
9.3. Daten der eingesetzten Wäscherpackung . . . . .	100
9.4. Allgemeine Betriebsparameter der Anreicherungsversuche . . . . .	102
9.5. Daten der einzelnen Anreicherungsversuche . . . . .	102
9.6. Teerkonzentrationen am Wäschereingang . . . . .	104
9.7. Gemessene Naphthalinkonzentration im RME $\beta$ , daraus abgeleitete Beladung $X_\beta$ , aus den Abscheidegraden berechnete Beladung $X$ und das Verhältnis von $X_\beta$ zu $X$ . . . . .	123
9.8. Relevante Betriebsparameter des Wäschers der Fischer-Tropsch-Versuchsanlage [118, 119] . . . . .	125

9.9. Ergebnisse der Abschätzung von Teerkonzentration und Abscheidegraden für den Gaswäscher der Fischer-Tropsch Versuchsanlage im Technikum Güssing . . . . .	128
9.10. Teerkonzentrationen vor und nach dem Produktgaswäscher des BMHKW Oberwart in $\text{mg m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$ [26] und gemessene ( $\eta_{\text{gem}}$ ) sowie berechnete Abscheidegrade ( $\eta$ ) . . . . .	129
9.11. Gegenüberstellung bisheriger mit vorgeschlagener angepasster RME-Zufuhr . . . . .	131
A.1. Datentabelle Trennversuche Heizöl EL – Angaben in cm . . . . .	166
A.2. Datentabelle Trennversuche Heizöl L „Schwechat 2000“ – Angaben in cm . . . . .	167
A.3. Datentabelle Trennversuche Shellsol D100 – Angaben in cm . . . . .	168
A.4. Datentabelle Trennversuche PME – Angaben in cm . . . . .	169
A.5. Datentabelle Trennversuche RME – Angaben in cm . . . . .	170
A.6. Datentabelle Trennversuche SME – Angaben in cm . . . . .	171
A.7. Datentabelle Trennversuche SojaME – Angaben in cm . . . . .	172
A.8. Datentabelle Trennversuche UCOME – Angaben in cm . . . . .	173
A.9. Datentabelle Trennversuche PME-T – Angaben in cm . . . . .	174
A.10. Datentabelle Trennversuche RME-O – Angaben in cm . . . . .	175
A.11. Datentabelle Trennversuche Alterung RME – Angaben in cm . . . . .	176
A.12. Datentabelle Trennversuche Alterung RME mit $1 \text{ gL}^{-1}$ BHT – Angaben in cm . . . . .	177
A.13. Datentabelle Trennversuche Alterung PME – Angaben in cm . . . . .	178
A.14. Datentabelle Trennversuche Alterung PME mit $1 \text{ gL}^{-1}$ BHT – Angaben in cm . . . . .	179
A.15. Datentabelle Trennversuche RME mit nichtionischen Tensiden (1) – Angaben in cm . . . . .	180
A.16. Datentabelle Trennversuche RME mit nichtionischen Tensiden (2) – Angaben in cm . . . . .	181
A.17. Datentabelle Trennversuche RME mit nichtionischen Tensiden (3) – Angaben in cm . . . . .	182
A.18. Datentabelle Trennversuche mittels Zentrifuge . . . . .	183
A.19. Datentabelle Trennversuche mittels Füllkörpern und Packungen . . . . .	183
A.20. Datentabelle Gaszusammensetzung Hauptkomponenten in % v/v <sub>d.b.</sub> . . . . .	183
A.21. Datentabelle Teermessung GC beim 0 °C-Versuch . . . . .	184
A.22. Datentabelle Teermessung GC/MS beim 0 °C-Versuch . . . . .	184
A.23. Datentabelle Teermessung GC beim 8 °C-Versuch . . . . .	185
A.24. Datentabelle Teermessung GC/MS beim 8 °C-Versuch . . . . .	185
A.25. Datentabelle Teermessung GC beim 24 °C-Versuch . . . . .	186
A.26. Datentabelle Teermessung GC/MS beim 24 °C-Versuch . . . . .	186
A.27. Datentabelle Teermessung GC beim 39 °C-Versuch . . . . .	187
A.28. Datentabelle Teermessung GC/MS beim 39 °C-Versuch . . . . .	187
A.29. Fit-Parameter $f$ in $\text{L m}^{-3}_{\text{N}}$ und $\alpha$ der Anreicherungsversuche . . . . .	188
A.30. Modellparameter $a$ in $\text{L m}^{-3}_{\text{N}}$ und $b$ in $\text{K}^{-1}$ für Gleichung (9.13) . . . . .	189

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Anmerkung
AnZ	Anisidinzahl	DIN EN ISO 6885:2007
BHT	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- 4-hydroxytoluol	Antioxidationsmittel
BIP	Bruttoinlandsprodukt	
BIV	Bruttoinlandsverbrauch	
BMHKW	Biomasse-Heizkraftwerk	
BTX	Benzol, Toluol und Xylol	
CFPP	cold filter plugging point	Filtrierbarkeitsgrenze, EN 116
d.b.	dry base	auf trockenes Gas bezogen
D100	Shellsol D100	vollständig hydrierte C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> Alkane und Cycloalkane
DFB	dual fluidised bed	Zweibettwirbelschicht
DP-SCD	Dual Plasma Sulfur Chemoluminescence Detector	
ECN	Energy Research Center of the Netherlands	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	
FAME	fatty acid methyl ester	Fettsäuremethylester
FFA	free fatty acids	freie Fettsäuren
FID	Flammenionisationsdetektor	
GC	Gaschromatographie	
HETP	height equivalent to a theoretical plate	Höhe einer theoretischen Trennstufe
HLB	hydrophilic-lipophilic balance	
HO	High Oleic	Sorte mit hohem Ölsäureanteil
IBC	intermediate bulk container	Großpackmittel für Flüssigkeiten

Abkürzungsverzeichnis wird fortgesetzt.

Abkürzungsverzeichnis – fortgesetzt

Abkürzung	Bedeutung	Anmerkung
mbarg	mbar gauge	mbar Überdruck
MS	Massenspektrometrie	
O/W	Öl-in-Wasser	
ORC	Organic Rankine Cycle	
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	
PME	Palmölmethylester	
PMEB	PME mit 1 g L <sup>-1</sup> BHT	
PME-T	PME aus Thailand	
POZ	Peroxidzahl	DIN EN ISO 3960:2010
PP	Polypropylen	
R&I	Rohrleitung und Instrumentierung	
RME	Rapsölmethylester	
RMEB	RME mit 1 g L <sup>-1</sup> BHT	
RME-G	RME aus dem BMHKW Güssing	
RME-IBC	RME, der eine stabile Emulsion bildete	
RME-O	RME aus dem BMHKW Oberwart	
RME-S	RME, durch den RME-IBC ersetzt wurden ist	
SDS	sodium dodecylsulfate	Natriumlaurylsulfat
SME	Sonnenblumenölmethylester	
SNG	synthetic natural gas	synthetisches Erdgas
SOFC	solid oxide fuel cell	Festoxidbrennstoffzelle
SojaME	Sojaölmethylester	
SPA	solid-phase adsorption	
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung	
UCOME	used cooking oil methyl ester	Altspeiseölmethylester
% v/v <sub>d.b.</sub>	Volumenanteil in Prozent, bezogen auf trockenes Gas	
% w/w	Massenanteil in Prozent	

Abkürzungsverzeichnis wird fortgesetzt.

Abkürzungsverzeichnis – fortgesetzt

---

Abkürzung	Bedeutung	Anmerkung
W/O	Wasser-in-Öl	

---



# Symbolverzeichnis

Symbol	Dimension	Bedeutung
$\alpha$	–	Anteil Resublimierung Naphthalin
$\beta$	$\text{g L}^{-1}$	Massenkonzentration
$\beta_{aus}$	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	Massenkonzentration am Ausgang
$\beta_{ein}$	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	Massenkonzentration am Eingang
$\beta_{Mitte}$	$\text{g m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	Massenkonzentration in der Mitte
$\Gamma_i$	$\text{mol m}^{-2}$	Grenzflächenüberschuss der Spezies $i$
$\Gamma_2^{(1)}$	$\text{mol m}^{-2}$	Grenzflächenüberschuss der Spezies 2 bei festgelegtem Grenzflächenüberschuss der Spezies 1
$\gamma$	$\text{J m}^{-2}=\text{N m}^{-1}$	Oberflächenspannung
$\Delta H_{v,\text{H}_2\text{O}}^0$	$\text{J mol}^{-1}$	Verdampfungsenthalpie des Wassers
$\Delta H_{subl,\text{C}_{10}\text{H}_8}^0$	$\text{J mol}^{-1}$	Sublimierungsenthalpie des Naphthalins
$\Delta T$	K	Temperaturdifferenz
$\Delta T_G$	K	Temperaturdifferenz des Gases
$\Delta p$	Pa	Laplace-Druck
$\eta$	–	Abscheidegrad
$\hat{\eta}$	–	Abscheidegrad aus Fit berechnet
$\eta_{gem}$	–	Abscheidegrad aus Messungen berechnet
$\eta_{gesamt}$	–	Abscheidegrad über beide Packungen
$\eta_{Mitte}$	–	Abscheidegrad in der Mitte
$\eta_{oben}$	–	Abscheidegrad in der oberen Packung
$\eta_{unten}$	–	Abscheidegrad in der unteren Packung
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\lambda$	–	Luftüberschusszahl
$\mu_i$	$\text{J mol}^{-1}$	chemisches Potential der Spezies $i$
$\phi$	–	Volumenanteil
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte
$\rho_G$	$\text{kg m}^{-3}$	Gasdichte

Symbolverzeichnis wird fortgesetzt.

Symbolverzeichnis – fortgesetzt

Symbol	Dimension	Bedeutung
$\rho_{RME}$	$\text{kg L}^{-1}$	Dichte von RME
$A, B, C$	–	Parameter der Antoine-Gleichung
$A, B, C, D$	–	Parameter der Wagner-Gleichung
$A$	$\text{m}^2$	(Grenz-)Fläche
$A$	–	Extinktion
$A_0$	–	Extinktion vor Reaktion
$A_1$	–	Extinktion nach Reaktion
$A_2$	–	Extinktion Blindwert
$AnZ$	–	Anisidinzahl
$a$	$\text{mol m}^{-3}$	Aktivität
$a$	$\text{L m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	Modellparameter
$B$	$\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Flüssigkeitsbelastung
$b$	$\text{K}^{-1}$	Modellparameter
$C_{p,m,G}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Wärmekapazität des Produktgases
$C_{p,m,L}$	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Wärmekapazität des RME
$c$	$\text{mol L}^{-1}$	Stoffmengenkonzentration
$F$	$\text{Pa}^{0,5}$	Gasbelastungsfaktor
$F$	–	Faktor
$f$	$\text{L m}^{-3}_{\text{N,d.b.}}$	Fit-Parameter
$G^\sigma$	$\text{J}$	freie Grenzflächenenergie
$H$	$\text{mbar}$	Henry-Koeffizient
$HETP$	$\text{m}$	Höhe einer theoretischen Trennstufe
$HLB$	–	Hydrophilic-lipophilic balance
$m$	$\text{g}$	Masse
$m_{\text{unten}}$	$\text{g}$	Masse an Teer in der unteren Packung
$m_{\text{unten,alt}}$	$\text{g}$	Masse an Teer in der unteren Packung, voriger Iterationsschritt
$\dot{m}_{\text{akk}}$	$\text{g h}^{-1}$	Massenstrom an Naphthalin, das in den RME übertritt
$\dot{m}_{\text{aus}}$	$\text{g h}^{-1}$	Massenstrom an Naphthalin, das den Wäscher verlässt
$\dot{m}_{\text{ein}}$	$\text{g h}^{-1}$	Massenstrom an Naphthalin, das in den Wäscher eintritt
$\dot{m}_{L,\text{min}}$	$\text{kg h}^{-1}$	Mindestlösungsmittelumlauf

Symbolverzeichnis wird fortgesetzt.

Symbolverzeichnis – fortgesetzt

Symbol	Dimension	Bedeutung
$N_i^\sigma$	mol	Molekülzahl der Spezies $i$ an der Grenzfläche
$\dot{n}_G$	mol s <sup>-1</sup>	Stoffmengenstrom des Produktgases
$\dot{n}_{C_{10}H_8}$	mol s <sup>-1</sup>	Stoffmengenstrom des Naphthalins
$\dot{n}_{C_{10}H_8,s}$	mol s <sup>-1</sup>	Stoffmengenstrom des Naphthalins bei Sättigung
$\dot{n}_{H_2O}$	mol s <sup>-1</sup>	Stoffmengenstrom des Wassers
$\dot{n}_{H_2O,s}$	mol s <sup>-1</sup>	Stoffmengenstrom des Wassers bei Sättigung
$P$	–	Konfidenzniveau
$POZ$	meq <sub>O2</sub> kg <sup>-1</sup>	Peroxidzahl
$p_{krit}$	mbar	kritischer Druck
$p_s$	mbar	Sättigungsdampfdruck
$p_T$	mbar	Partialdruck der Komponente $T$
$pK_s$	–	–log der Säurekonstante
$Q$	g mL <sup>-1</sup>	Probengehalt
$Q$	J s <sup>-1</sup> = W	Wärme
$Q_D$	J s <sup>-1</sup> = W	Kondensationswärme des Dampfes
$Q_G$	J s <sup>-1</sup> = W	Wärme des Produktgases
$Q_T$	J s <sup>-1</sup> = W	Kondensations- und Resublimierungswärme des Teers
$R$	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	Ideale Gaskonstante, $R = 8,314$
$r$	m	Radius kugelförmiger Emulsionströpfchen
$r_1, r_2$	m	Hauptradien nicht-kugelförmiger Emulsionströpfchen
$T$	K	Temperatur
$T_{krit}$	K	kritische Temperatur
$T_r$	–	reduzierte Temperatur
$T_{RME}$	K	RME-Temperatur
$v_0$	m s <sup>-1</sup>	Leerrohrgeschwindigkeit
$V$	mL	Volumen
$V_0$	mL	Volumen Blindwert
$V_G$	g m <sup>-3</sup> <sub>N,d.b.</sub>	Gasvolumen
$V_{RME}$	L	RME-Volumen
$\dot{V}$	m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	Volumenstrom
$\dot{V}_G$	m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	Gasvolumenstrom
$\dot{V}_{L,min}$	L h <sup>-1</sup>	Mindestlösungsmittelumlauf

Symbolverzeichnis wird fortgesetzt.

Symbolverzeichnis – fortgesetzt

Symbol	Dimension	Bedeutung
$\dot{V}_{RME}$	$L h^{-1}$	Frisch-RME-Zufuhr
$w$	–	Massenanteil
$w_{RME}$	–	Massenanteil RME
$X$	$g kg^{-1}$	Beladung der Flüssigkeit
$X_{\beta}$	$g kg^{-1}$	Beladung der Flüssigkeit, aus $\beta$ berechnet
$X_N$	$g kg^{-1}$	Beladung der Flüssigkeit mit Naphthalin
$X_{unten}$	$g kg^{-1}$	Beladung der Flüssigkeit in der unteren Packung
$X_{unten,alt}$	$g kg^{-1}$	Beladung der Flüssigkeit in der unteren Packung, voriger Iterationsschritt
$x_T$	–	Stoffmengenanteile einer Übergangskomponente $T$ in der Flüssigphase

# Literaturverzeichnis

- [1] United Nations Department of Economic and Social Affairs Population Division. World Population Prospects: The 2015 Revision. Excel-Datenbank File POP/1-1: Total population (both sexes combined) by major area, region and country, annually for 1950-2100 (thousands), New York, 2015. URL: [https://esa.un.org/unpd/wpp/DVD/Files/1\\_Indicators%20\(Standard\)/EXCEL\\_FILES/1\\_Population/WPP2015\\_POP\\_F01\\_1\\_TOTAL\\_POPULATION\\_BOTH\\_SEXES.XLS](https://esa.un.org/unpd/wpp/DVD/Files/1_Indicators%20(Standard)/EXCEL_FILES/1_Population/WPP2015_POP_F01_1_TOTAL_POPULATION_BOTH_SEXES.XLS) (besucht am 24.02.2017).
- [2] Pieter Tans und Ralph Keeling. Atmospheric CO<sub>2</sub> at Mauna Loa Observatory. Technischer Bericht, U.S. Department of Commerce, National Oceanic & Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory, März 2017. URL: [https://www.esrl.noaa.gov/gmd/webdata/ccgg/trends/co2\\_data\\_mlo.pdf](https://www.esrl.noaa.gov/gmd/webdata/ccgg/trends/co2_data_mlo.pdf) (besucht am 21.03.2017).
- [3] J. Hansen, R. Ruedy, M. Sato und K. Lo. Global Surface Temperature Change. *Reviews of Geophysics*, 48(4), 2010. ISSN: 87551209. DOI: 10.1029/2010RG000345. (Besucht am 21.03.2017).
- [4] NASA Goddard Institute for Space Studies. Data.GISS: GISS Surface Temperature Analysis: Analysis Graphs and Plots, 2017. URL: <https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs/> (besucht am 21.03.2017).
- [5] Katja Pazdernik, Michael Anderl, Angela Friedrich, Simone Haider, Martin Kriech, Christoph Lampert, Lorenz Moosmann, Günther Pfaff, Marion Pinterits, Stephan Poupa, Maria Purzner, Carmen Schmid, Günther Schmidt, Barbara Schodl, Gudrun Stranner, Elisabeth Schwaiger, Bettina Schwarzl, Katrin Seuss, Michaela Titz, Peter Weiss, Manuela Wieser und Andreas Zechmeister. Austria's National Inventory Report 2016. Bericht REP0565, Umweltbundesamt, Wien, 2016. URL: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0565.pdf> (besucht am 21.03.2017).
- [6] Karina Bloche-Daub, Hans Hartmann, Hermann Hofbauer, Martin Kaltschmitt, Diana Pfeiffer, Lisa Thormann und Daniela Thrän. Einleitung und

- Zielsetzung. In Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann und Hermann Hofbauer, Herausgeber, *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Seiten 1–76. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016. ISBN: 9783662474389. DOI: 10.1007/978-3-662-47438-9\_1.
- [7] Energiestatus 2016. Bericht, Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft, Wien, 2016. URL: [http://www.bmwf.wg.v.at/EnergieUndBergbau/Energieeffizienz/Documents/Energiestatus\\_2016\\_barrierefrei\\_Impressum.pdf](http://www.bmwf.wg.v.at/EnergieUndBergbau/Energieeffizienz/Documents/Energiestatus_2016_barrierefrei_Impressum.pdf) (besucht am 15.02.2017).
- [8] Waldbericht 2015. Bericht, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, 2015. URL: <https://www.bmlfuw.gv.at/dam/jcr:aeb378dd-42d5-44fc-b75d-4a70023ed986/Waldbericht%202015%20Ansicht%20Doppelseiten.pdf> (besucht am 20.03.2017).
- [9] Christoph Pfemeter, Stefanie Kahr und Peter Liptay. *Bioenergie Atlas Österreich*. Österreichischer Biomasse-Verband, Wien, 2016. ISBN: 9783950438000.
- [10] AK Wien. AK zu Ökostromgesetz: Ambitionierter Ausbau nachhaltiger Energieversorgung statt Klientelpolitik! Pressemitteilung 20170222-0114, APA-OTS, Wien, Februar 2017. URL: [https://www.ots.at/presseaussendung/OTS\\_20170222\\_OTS0114/ak-zu-oekostromgesetz-ambitionierter-ausbau-nachhaltiger-energieversorgung-statt-klientelpolitik](https://www.ots.at/presseaussendung/OTS_20170222_OTS0114/ak-zu-oekostromgesetz-ambitionierter-ausbau-nachhaltiger-energieversorgung-statt-klientelpolitik) (besucht am 24.03.2017).
- [11] Kristina M. Holmgren, Thore S. Berntsson, Eva Andersson und Tomas Rydberg. The influence of biomass supply chains and by-products on the greenhouse gas emissions from gasification-based bio-SNG production systems. *Energy*, 90:148–162, 2015. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2015.03.098.
- [12] Mirjam Röder, Carly Whittaker und Patricia Thornley. How certain are greenhouse gas reductions from bioenergy? Life cycle assessment and uncertainty analysis of wood pellet-to-electricity supply chains from forest residues. *Biomass and Bioenergy*, 79:50–63, 2015. ISSN: 09619534. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.03.030.
- [13] E. Gnansounou, A. Dauriat, J. Villegas und L. Panichelli. Life cycle assessment of biofuels: Energy and greenhouse gas balances. *Bioresour Technol*, 100(21):4919–4930, 2009. ISSN: 09608524. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.05.067.

- [14] Hermann Hofbauer, Martin Kaltschmitt, Frerich Keil, Ulf Neuling und Hannes Wagner. Vergasung in der Gasatmosphäre. In Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann und Hermann Hofbauer, Herausgeber, *Energie aus Biomasse*, Seiten 1059–1182. Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. ISBN: 9783662474389. DOI: 10.1007/978-3-662-47438-9\_13.
- [15] Daniela Thrän, Oliver Arendt, Helmut Adwiraah und Martin Kaltschmitt. Nebenprodukte, Rückstände und Abfälle. In Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann und Hermann Hofbauer, Herausgeber, *Energie aus Biomasse*, Seiten 273–323. Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. ISBN: 9783662474389. DOI: 10.1007/978-3-662-47438-9\_6.
- [16] Reinhard Rauch, Jitka Hrbek und Hermann Hofbauer. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas: Biomass gasification for synthesis gas production. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(4):343–362, 2014. ISSN: 20418396. DOI: 10.1002/wene.97.
- [17] Vineet Singh Sikarwar, Ming Zhao, Peter Clough, Joseph Yao, Xia Zhong, Mohammad Zaki Memon, Nilay Shah, Edward J. Anthony und Paul S. Fennell. An overview of advances in biomass gasification. *Energy Environ. Sci.*, 9(10):2939–2977, 2016. ISSN: 17545706. DOI: 10.1039/C6EE00935B. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE00935B> (besucht am 12.05.2017).
- [18] Steffen Heidenreich und Pier Ugo Foscolo. New concepts in biomass gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 46:72–95, 2015. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2014.06.002.
- [19] Kentaro Umeki. Improving performances of entrained flow gasifiers, Vortrag, Wien, Mai 2017.
- [20] David Konlechner. *Aufbereitung von Wasserstoff aus der Biomassevergasung mittels Membrantechnologie*. Dissertation, TU Wien, Wien, 2015.
- [21] Silvester Fail, Nicolas Diaz, Florian Benedikt, Michael Kraussler, Julian Hinteregger, Klaus Bosch, Marius Hackel, Reinhard Rauch und Hermann Hofbauer. Wood Gas Processing To Generate Pure Hydrogen Suitable for PEM Fuel Cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(12):2690–2698, 2014. DOI: 10.1021/sc500436m.
- [22] Philipp Schindler. *H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> Abtrennung aus dem Produktgas einer Zweibett-Wirbelschicht-Biomasse-Dampfvergasung mittels Druckwechseladsorption*. Diplomarbeit, TU Wien, Wien, 2015.

- [23] Prabir Basu. Tar Production and Destruction. In *Biomass Gasification Design Handbook*, Seiten 97–116. Academic Press, Boston, 2010. ISBN: 9780123749888. DOI: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00004-0.
- [24] Lopamudra Devi, Krzysztof J. Ptasinski und Frans J.J.G. Janssen. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*, 24(2):125–140, Februar 2003. ISSN: 09619534. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [25] Samsudin Anis und Z.A. Zainal. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5):2355–2377, 2011. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2011.02.018.
- [26] Ute Wolfesberger-Schwabl. *Profiling tar behavior in dual fluidized bed biomass steam gasification*. Dissertation, TU Wien, Wien, 2013.
- [27] Sunil Thapa, Prakashbhai Bhoi, Ajay Kumar und Raymond Huhnke. Effects of Syngas Cooling and Biomass Filter Medium on Tar Removal. *Energies*, 10(3):349, 2017. ISSN: 19961073. DOI: 10.3390/en10030349.
- [28] Thana Phuphuakrat, Tomoaki Namioka und Kunio Yoshikawa. Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials. *Bioresource Technology*, 102(2):543–549, 2011. ISSN: 09608524. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.07.073.
- [29] Laura Malek, Christian Hulteberg und Helena Svensson. Scrubber liquid recovery in biomass gasification plants: centrifugation as a method for tar separation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 6(3):261–269, 2016. ISSN: 21906823. DOI: 10.1007/s13399-015-0196-0.
- [30] Hermann Hofbauer, Anton Friedl, Reinhard Rauch und Klaus Bosch. Zwischenbericht Wäscher. Bericht 12/2000, RENET Renewable Energy Network Austria, Güssing, 2000.
- [31] Klaus Jörg. *Abwasserfreie Abscheidung von Partikeln und Teeren aus Holzgas*. Dissertation, TU Wien, Wien, 2004.
- [32] Luc P. L. M. Rabou, Robin W. R. Zwart, Berend J. Vreugdenhil und Lex Bos. Tar in Biomass Producer Gas, The Energy Research Centre of The Netherlands (ECN) Experience: An Enduring Challenge. *Energy & Fuels*, 23(12):6189–6198, 2009. ISSN: 08870624. DOI: 10.1021/ef9007032.

- [33] Prakashbhai R. Bhoi, Raymond L. Huhnke, Kumar Singarapu, Ajay Kumar und Mark E. Payton. Solubility enhancement of producer gas tar compounds in water using sodium dodecyl sulfate as a surfactant. *Fuel Processing Technology*, 133:75–79, 2015. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.008.
- [34] S. V. B. van Paasen, Luc P. L. M. Rabou und R. Bär. Tar removal with a wet electrostatic precipitator (ESP); a parametric study. Bericht ECN-RX-04-029, ECN Energy Research Center of the Netherlands, Petten, 2004. URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.134.2442&rep=rep1&type=pdf#page=33> (besucht am 04.02.2017).
- [35] Matthias Binder. *Long term performance of an Fe/Cr based water gas shift catalyst processing tar-rich wood gas*. Diplomarbeit, TU Wien, Wien, 2015.
- [36] Michael Kraussler, Matthias Binder und Hermann Hofbauer. Behavior of GCMS tar components in a water gas shift unit operated with tar-rich product gas from an industrial scale dual fluidized bed biomass steam gasification plant. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7(1):69–79, 2017. ISSN: 21906823. DOI: 10.1007/s13399-016-0205-y.
- [37] Friedrich Kirnbauer, Veronika Wilk und Hermann Hofbauer. Performance improvement of dual fluidized bed gasifiers by temperature reduction: The behavior of tar species in the product gas. *Fuel*, 108:534–542, 2013. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.11.065.
- [38] Jon van Gerpen. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10):1097–1107, 2005. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
- [39] Robert Thaler und Heinz Bach. Biokraftstoffe im Verkehrssektor 2016. Bericht, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, 2016. URL: <https://www.bmlfuw.gv.at/dam/jcr:8ee3698c-8aff-405f-a03d-a64469cc8ab6/Biokraftstoffbericht-2016.pdf> (besucht am 02.02.2017).
- [40] Martin Kaltschmitt, Franziska Müller-Langer, Ulf Neuling, Edgar Remmele und Klaus Thuneke. Produktion und Nutzung von Pflanzenölkraftstoffen. In Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann und Hermann Hofbauer, Herausgeber, *Energie aus Biomasse*, Seiten 1339–1445. Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. ISBN: 9783662474389. DOI: 10.1007/978-3-662-47438-9\_16.
- [41] Gerhard Knothe, Jürgen Krahl und Jon van Gerpen, Herausgeber. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, Urbana, IL, 1. Auflage, 2005. ISBN: 9781893997622.

- [42] DIN EN 14214 Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 14214:2012. Norm DIN EN 14214, DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, November 2012.
- [43] Manfred Baerns, Herausgeber. *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2012. ISBN: 9783527310005.
- [44] Sulzer Chemtech. Liquid-Liquid Separation Technology. URL: [http://www.sulzer.com/cs/-/media/Documents/ProductsAndServices/Separation\\_Technology/Coalescers/Brochures/Liquid\\_Liquid\\_Separation\\_Technology.pdf](http://www.sulzer.com/cs/-/media/Documents/ProductsAndServices/Separation_Technology/Coalescers/Brochures/Liquid_Liquid_Separation_Technology.pdf) (besucht am 20.01.2015).
- [45] Robert H. Perry und Don W. Green, Herausgeber. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, New York, 8. Auflage, 2008. ISBN: 9780071422949.
- [46] Alexander Radauer. *Testing and evaluation of pilot facilities for the treatment of produced water gained in oil production process in preparation for re-injection*. Diplomarbeit, TU Wien, Wien, 2007.
- [47] Jan Kotik. *Über den Einsatz von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen auf Basis der Wirbelschicht-Dampfvergasung fester Biomasse am Beispiel des Biomassekraftwerks Oberwart*. Dissertation, TU Wien, Wien, 2010.
- [48] Silvester Fail. *Biohydrogen production based on the catalyzed water gas shift reaction in wood gas*. Dissertation, TU Wien, Wien, 2014.
- [49] Nicolás Felipe Díaz Pérez. *Hydrogen separation from producer gas generated by biomass steam gasification*. Dissertation, TU Wien, Wien, 2013.
- [50] Tobias Pröll, Ingmar G. Siefert, Anton Friedl und Hermann Hofbauer. Removal of NH<sub>3</sub> from Biomass Gasification Producer Gas by Water Condensing in an Organic Solvent Scrubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(5):1576–1584, 2005. ISSN: 08885885. DOI: 10.1021/ie049669v.
- [51] Prabir Basu. Gasification Theory and Modeling of Gasifiers. In *Biomass Gasification Design Handbook*, Seiten 117–165. Academic Press, Boston, 2010. ISBN: 9780123749888. DOI: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00005-2.
- [52] Günter Baumbach, Hans Hartmann, Isabel Höfer, Hermann Hofbauer, Theresa Hülsmann, Martin Kaltschmitt, Volker Lenz, Ulf Neuling, Thomas Nussbaumer, Ingwald Obernberger, Anna-Lena Schulze, Veronika Wilk und Franz Winter. Grundlagen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe. In Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann und Hermann Hof-

- bauer, Herausgeber, *Energie aus Biomasse*, Seiten 579–814. Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. ISBN: 9783662474389. DOI: 10.1007/978-3-662-47438-9\_11.
- [53] Thomas A. Milne, Robert J. Evans und Nicolas Abatzoglou. Biomass gasifier "tars": their nature, formation, and conversion. Technischer Bericht NREL/TP-570-25357, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1998.
- [54] Vornorm DIN CEN/TS 15439 Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen - Probenahme und analytische Bestimmung; Deutsche Fassung CEN/TS 15439:2006. Technische Spezifikation DIN CEN/TS 15439, DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, August 2006.
- [55] Jürgen Warnatz, Ulrich Maas und Robert W. Dibble. *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. Springer, Berlin, 3. Auflage, 2001. ISBN: 9783642626586.
- [56] J. H. A. Kiel, S. V. B. van Paasen, J. P. A. Neeft, L. Devi, K. J. Ptasinski, FJJG Janssen, R. Meijer, R. H. Berends, H. M. G. Temmink, G. Brem u. a. Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. *ECN-C-04-014*, 2004. URL: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/c04014.pdf> (besucht am 27.07.2017).
- [57] Michael Kübel. *Teerbildung und Teerkonversion bei der Biomassevergasung: Anwendung der nasschemischen Teerbestimmung nach CEN-Standard*. Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2007.
- [58] Douglas C. Elliott. Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils. In *Pyrolysis Oils from Biomass*. Band 376, ACS Symposium Series, Seiten 55–65. American Chemical Society, 1988. ISBN: 9780841215367. DOI: 10.1021/bk-1988-0376.ch006.
- [59] Lopamudra Devi, Krzysztof J. Ptasinski und Frans J. J. G. Janssen. Decomposition of Naphthalene as a Biomass Tar over Pretreated Olivine: Effect of Gas Composition, Kinetic Approach, and Reaction Scheme. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(24):9096–9104, November 2005. ISSN: 15205045. DOI: 10.1021/ie050801g. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie050801g> (besucht am 05.02.2017).
- [60] O. Moersch, H. Spliethoff und K.R.G. Hein. Tar quantification with a new online analyzing method. *Biomass and Bioenergy*, 18(1):79–86, 2000. ISSN: 09619534. DOI: 10.1016/S0961-9534(99)00068-9.

- [61] Panagiotis Mitsakis. *Online analysis of the tar content of biomass gasification producer gas*. Dissertation, TU München, München, 2011. URL: <http://mediatum.ub.tum.de/doc/1071602/document.pdf> (besucht am 05.02.2017).
- [62] Ute Wolfesberger, Isabella Aigner und Hermann Hofbauer. Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification of wood—Influence of temperature and pressure. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3):372–379, 2009. ISSN: 19447450. DOI: 10.1002/ep.10387.
- [63] Claes Brage, Qizhuang Yu, Guanxing Chen und Krister Sjöström. Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel*, 76(2):137–142, 1997. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/S0016-2361(96)00199-8.
- [64] Mikael Israelsson, Martin Seemann und Henrik Thunman. Assessment of the Solid-Phase Adsorption Method for Sampling Biomass-Derived Tar in Industrial Environments. *Energy & Fuels*, 27(12):7569–7578, 2013. ISSN: 15205029. DOI: 10.1021/ef401893j.
- [65] Günter Adolphi. *Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 3. Auflage, 1973.
- [66] Ecn thersites homepage. URL: <http://www.thersites.nl/default.aspx> (besucht am 27.07.2017).
- [67] VDI e. V. *VDI-Wärmeatlas*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642199813. DOI:10.1007/978-3-642-19981-3.
- [68] Hugo Valin, Daan Peters, Maarten van den Berg, Stefan Frank, Petr Havlik, Nicklas Forsell, Carlo Hamelinck, Johannes Pirker, Aline Mosnier und J. Balkovič. The land use change impact of biofuels consumed in the EU: Quantification of area and greenhouse gas impacts. Bericht im Auftrag der EU-Kommission, Ecofys Netherland, Utrecht, 2015. URL: [https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/Final%20Report\\_GLOBIOM\\_publication.pdf](https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/Final%20Report_GLOBIOM_publication.pdf) (besucht am 13.03.2017).
- [69] Fangrui Ma und Milford A. Hanna. Biodiesel production: a review. *Biore-source technology*, 70(1):1–15, 1999.
- [70] Manfred Wörgetter, Heinrich Prankl, Josef Rathbauer und Dina Bacovsky. Local and Innovative Biodiesel. Projektbericht 47, HBLFA Francisco Josephinum, Wieselburg, 2006. URL: [http://www.josephinum.at/fileadmin/content/BLT/Publikationen/0964-00\\_E.pdf](http://www.josephinum.at/fileadmin/content/BLT/Publikationen/0964-00_E.pdf) (besucht am 12.03.2016).

- [71] Roman Przybylski. Canola/rapeseed oil. In Frank D. Gunstone, Herausgeber, *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*, Seiten 59–106. Wiley, Chichester, 2. Auflage, 2011. ISBN: 9781444339925.
- [72] María Jesús Ramos, Carmen María Fernández, Abraham Casas, Lourdes Rodríguez und Ángel Pérez. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 100(1):261–268, 2009. ISSN: 09608524. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.039.
- [73] Patricia Bogalhos Lucente Fregolente, Leonardo Vasconcelos Fregolente und Maria Regina Wolf Maciel. Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(6):1817–1821, 2012. ISSN: 00219568. DOI: 10.1021/jc300279c.
- [74] M.B. Oliveira, M.J. Pratas, A.J. Queimada und J.A.P. Coutinho. Another look at the water solubility in biodiesels: Further experimental measurements and prediction with the CPA EoS. *Fuel*, 97:843–847, 2012. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.03.022.
- [75] Andreas Schieber. *RÖMPP: Ranzigkeit, Ranzigwerden*. Thieme, Stuttgart, 2003. URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-18-00268> (besucht am 18. 12. 2015).
- [76] Werner Baltes und Reinhard Matissek. *Lebensmittelchemie*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. ISBN: 9783642165399. DOI: 10.1007/978-3-642-16539-9.
- [77] Ronghong Lin, Yiyang Zhu und Lawrence L. Tavlarides. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel. *Fuel*, 106:593–604, 2013. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.12.013.
- [78] Hermann Hofbauer, Reinhard Rauch, Klaus Bosch, Reinhard Koch und Christian Aichernig. Biomass CHP Plant Güssing - A Success Story. In *Proceedings of the Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Strasbourg*, 2002. URL: <http://members.aon.at/biomasse/strassbourg.pdf> (besucht am 20. 01. 2015).
- [79] Robert Bardolf, Catherine Thoma, Klaus Bosch, Reinhard Rauch und Hermann Hofbauer. Phase Separation Behaviour of FAME and Water. In *Proceedings of the 23rd European Biomass Conference and Exhibition*, Seiten 769–773, Wien. ETA Florence, 2015. DOI: 10.5071/23rdEUBCE2015-2DV.1.2.

- [80] M. Strigl, A. Hofmann und M.B. Huber. Qualitative and Quantitative Influence of Ammonia and Phenol on FAME in Water Emulsion Separation Out of Wood Gas Scrubbers. In *Proceedings of the 20th European Biomass Conference and Exhibition*, Seiten 1081–1085. ETA Florence, 2012. ISBN: 9788889407547. DOI: 10.5071/20thEUBCE2012-2BV.2.18.
- [81] Gerhard Knothe. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88(7):669–677, 2007. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.01.005.
- [82] Anaildes L. de Carvalho, Erica A. Cardoso, Gisele O. da Rocha, Leonardo S.G. Teixeira, Iuri M. Pepe und Daniel M. Grosjean. Carboxylic acid emissions from soybean biodiesel oxidation in the EN14112 (Rancimat) stability test. *Fuel*, 173:29–36, 2016. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.12.067.
- [83] Georgios Karavalakis, Despina Hilari, Lida Givalou, Dimitrios Karonis und Stamos Stournas. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. *Energy*, 36(1):369–374, 2011. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2010.10.029.
- [84] Patrícia T. Souza, Marina Ansolin, Eduardo A.C. Batista, Antonio J.A. Meirelles und Matthieu Tubino. Kinetic of the formation of short-chain carboxylic acids during the induced oxidation of different lipid samples using ion chromatography. *Fuel*, 199:239–247, 2017. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.02.093.
- [85] J. M. deMan, Fan Tie und L. deMan. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 64(7):993–996, 1987. ISSN: 15589331. DOI: 10.1007/BF02542435.
- [86] M. Loury. Possible mechanisms of autoxidative rancidity. *Lipids*, 7(10):671–675, 1972. ISSN: 15589307. DOI: 10.1007/BF02533075.
- [87] DIN EN 14112 Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Oxidationsstabilität (Beschleunigte Oxidationsprüfung); Deutsche Fassung EN 14112:2016. Norm DIN EN 14112, DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, Dezember 2016.
- [88] DIN EN ISO 3960 Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Bestimmung der Peroxidzahl - Iodometrische (visuelle) Endpunktbestimmung (ISO 3960:2007, korrigierte Fassung 2009-05-15); Deutsche Fassung EN ISO 3960:2010.

- Norm DIN EN ISO 3960, DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, August 2010.
- [89] DIN EN ISO 6885 Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Bestimmung der Anisidinzahl (ISO 6885:2006); Deutsche Fassung EN ISO 6885:2007. Norm DIN EN ISO 6885, DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, Oktober 2007.
- [90] Florence Lacoste und Lionel Lagardere. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105(3-4):149–155, 2003. ISSN: 14389312. DOI: 10.1002/ejlt.200390030.
- [91] Marta Serrano, Abderrahim Bouaid, Mercedes Martínez und José Aracil. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: Influence of commercial additives and purification step. *Fuel*, 113:50–58, 2013. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.078.
- [92] Jerome Bibette, Fernando Leal-Calderon, Veronique Schmitt und Philippe Poulin. *Emulsion science: basic principles: an overview*, Nummer 181 der Reihe Springer tracts in modern physics. Springer, New York, 2002. ISBN: 9783540436829.
- [93] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf und Michael Kappl. Surfactants, Micelles, Emulsions, and Foams. In *Physics and Chemistry of Interfaces*, Seiten 246–279. Wiley-VCH, Weinheim, 2003. ISBN: 9783527602315. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/3527602313.ch12>. DOI: 10.1002/3527602313.ch12.
- [94] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf und Michael Kappl. Thermodynamics of Interfaces. In *Physics and Chemistry of Interfaces*, Seiten 26–41. Wiley-VCH, Weinheim, 2003. ISBN: 9783527602315. DOI: 10.1002/3527602313.ch3.
- [95] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf und Michael Kappl. Liquid Surfaces. In *Physics and Chemistry of Interfaces*, Seiten 4–25. Wiley-VCH, Weinheim, 2003. ISBN: 9783527602315. DOI: 10.1002/3527602313.ch2.
- [96] Tharwat F. Tadros. Introduction. In *Applied Surfactants*, Seiten 1–17. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. ISBN: 9783527604814. DOI: 10.1002/3527604812.ch1.
- [97] Nastaran Hayati Roodbari, Alireza Badiei, Esmail Soleimani und Yeganeh Khaniani. Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, Supplement 1:S806–S811, 2016. ISSN: 18785352. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.08.009.

- [98] Tharwat F. Tadros. Applications of Surfactants in Emulsion Formation and Stabilisation. In *Applied Surfactants*, Seiten 115–185. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. ISBN: 9783527604814. DOI: 10.1002/3527604812.ch6.
- [99] The HLB SYSTEM - a time-saving guide to emulsifier selection. Technischer Bericht, ICI Americas, Inc., Wilmington, DE, 1980. URL: [http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/76\\_Book\\_HLB\\_ICI.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/76_Book_HLB_ICI.pdf) (besucht am 01.04.2016).
- [100] Ricardo C. Pasquali, Melina P. Taurozzi und Carlos Bregni. Some considerations about the hydrophilic–lipophilic balance system. *International Journal of Pharmaceutics*, 356(1):44–51, 2008. ISSN: 03785173. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2007.12.034.
- [101] Catherine Thoma. *Entmischverhalten von Lösungsmitteln für die Teerwäsche*. Bachelorarbeit, TU Wien, Wien, 2015.
- [102] Wolfgang Gottwald. *Statistik für Anwender*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, 2004. ISBN: 9783527297801.
- [103] Christian Kerschdorfer. *Emulsionstrennung mit Additiven bei der Teerwäsche*. Bachelorarbeit, TU Wien, Wien, 2016.
- [104] Sicherheitsdatenblatt\_heizoel\_el.pdf. URL: [http://www.wichelhaus.net/download/sicherheitsdatenblatt\\_heizoel\\_el.pdf](http://www.wichelhaus.net/download/sicherheitsdatenblatt_heizoel_el.pdf) (besucht am 03.06.2017).
- [105] W. Yuan, A.C. Hansen und Q. Zhang. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 84(7–8):943–950, 2005. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.01.007.
- [106] Cherg-Yuan Lin und Shiou-An Lin. Effects of emulsification variables on fuel properties of two- and three-phase biodiesel emulsions. *Fuel*, 86(1):210–217, 2007. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.06.007.
- [107] Sigma-Aldrich: Span® 65 85547. URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/85547> (besucht am 18.06.2017).
- [108] Marta Serrano, Mercedes Martínez und José Aracil. Long term storage stability of biodiesel: Influence of feedstock, commercial additives and purification step. *Fuel Processing Technology*, 116:135–141, 2013. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.05.011.

- [109] Rousselet Robatel S.A. Liquid/Liquid Centrifugal Separators - Type BXP - Rousselet Robatel. URL: <http://www.rousselet-robatel.com/chemical-fine-chemical-pharmaceutical/liquidliquid-centrifugal-separators-type-bxp/> (besucht am 16. 09. 2015).
- [110] Robert Bardolf, Reinhard Rauch und Hermann Hofbauer. Centrifugation for Handling Emulsions in Biomass Steam Gasification Product Gas Scrubbers. In *Conference proceedings: 10-11 May, 2016, Malmö, Sweden*, Seiten 119–120, Malmö. Renewtec, 2016. ISBN: 9789198114928.
- [111] Thane Brown. *Engineering economics and economic design for process engineers*. CRC Press, Boca Raton, 2007. ISBN: 9780849382123.
- [112] Robert Bardolf, Klaus Bosch, Reinhard Rauch und Hermann Hofbauer. The Effect of Packings on the Separation of Solvent and Condensate in Biomass Gasification Product Gas Scrubbers. In *Proceedings of the 24th European Biomass Conference and Exhibition*, Seiten 480–483, Amsterdam. ETA Florence, 2016. DOI: 10.5071/24thEUBCE2016-2BO.2.4.
- [113] Verena Titzenthaler. Angebot Koaleszer [E-Mail], September 2015. URL: [verena\\_titzenthaler@europe.pall.com](mailto:verena_titzenthaler@europe.pall.com).
- [114] Verena Titzenthaler. Angebot Vorfilter [E-Mail], Oktober 2015. URL: [verena\\_titzenthaler@europe.pall.com](mailto:verena_titzenthaler@europe.pall.com).
- [115] Dominik Aschauer. *Untersuchung des Abscheideverhaltens ausgewählter Teer-komponenten aus der Biomasse-Dampfvergasung im Produktgaswäscher*. Diplomarbeit, TU Wien, Wien, 2017.
- [116] Sulzer Chemtech. Structured Packings. URL: [http://www.sulzer.com/cs/-/media/Documents/ProductsAndServices/Separation\\_Technology/Structured\\_Packings/Brochures/Structured\\_Packings.pdf](http://www.sulzer.com/cs/-/media/Documents/ProductsAndServices/Separation_Technology/Structured_Packings/Brochures/Structured_Packings.pdf) (besucht am 20. 01. 2015).
- [117] Ralf Goedecke. *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006. ISBN: 9783527332700.
- [118] Anca Sauciuc. *Biocombustible materials obtained from biomass using cobalt based catalysts*. Dissertation, Transilvania University of Brasov, Brasov, 2012.
- [119] Marco Lenzi. *Power-to-Liquids-Dieselproduktion aus Biomasse und Windenergie*. Diplomarbeit, FH Burgenland, Pinkafeld, 2016.



# A. Anhang

## A.1. Daten der Entmischversuche

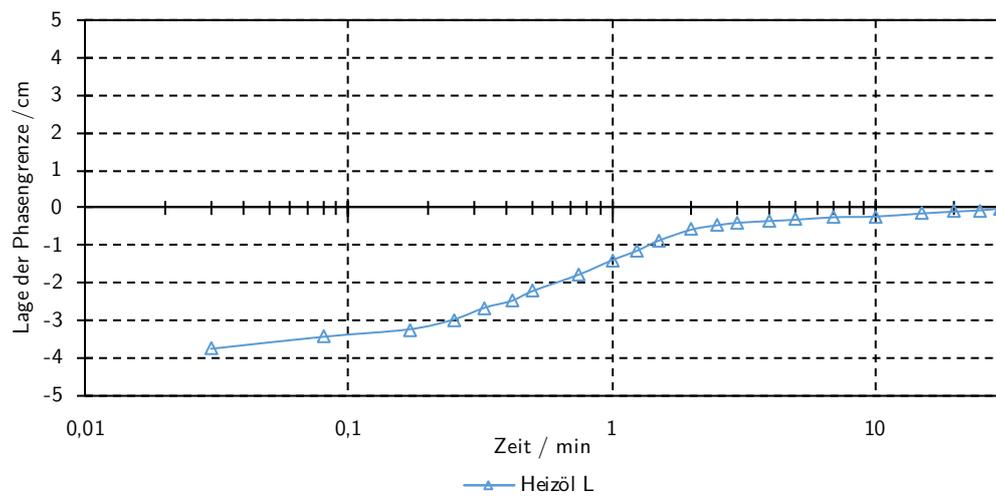


Abbildung A.1.: Phasentrennung von Heizöl L „Schwechat 2000“ und Wasser

Tabelle A.1.: Datentabelle Trennversuche Heizöl EL – Angaben in cm

t/ min	Reinstoff			Ammoniumcarbonat			Phenol		
	E./ges. 0/6	klar	Emulsion	E./ges. 4/6	Emulsion	E./ges. 0/6	klar	Emulsion	
	z+	z-	$\sigma(z+)$	z+	z-	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z-)$
0,00	-	-	-	3,9	-4,2	0,1	0,1	-	-
0,03	-	-	-	3,9	-3,9	0,1	0,2	-	-
0,08	-	-	-	3,9	-3,5	0,1	0,1	-	-
0,17	3,6	-2,5	0,5	3,9	-2,9	0,1	0,2	3,3	-3,6
0,25	3,0	-2,4	0,4	3,9	-2,6	0,1	0,1	2,9	-3,4
0,33	2,3	-2,1	0,2	3,8	-2,1	0,2	0,1	2,3	-3,2
0,42	1,6	-1,9	0,3	3,5	-1,8	0,3	0,1	1,7	-2,7
0,50	1,2	-1,6	0,4	2,8	-1,5	1,0	0,1	1,1	-2,1
0,75	0,6	-1,1	0,2	1,8	-0,9	0,8	0,2	0,4	-1,3
1,00	0,3	-0,6	0,1	1,0	-0,6	0,6	0,2	0,2	-0,8
1,25	0,1	-0,3	0,1	0,5	-0,3	0,4	0,2	0,0	-0,7
1,50	0,1	-0,2	0,1	0,3	-0,2	0,3	0,2	0,0	-0,4
2,00	0,1	-0,1	0,1	0,1	-0,1	0,1	0,1	0,0	-0,1
2,50	0,1	-0,1	0,1	0,0	-0,1	0,0	0,1	0,0	-0,1
3,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,1	0,0	-0,1
4,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,1	0,0	-0,1
5,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1
7,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1
10,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1
15,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1
20,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1
25,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1
30,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1

Tabelle A.2.: Datentabelle Trennversuche Heizöl L „Schwechat 2000“ – Angaben in cm

t / min	Reinstoff			Ammoniumcarbonat			Phenol				
	E./ges. 0/6	z-	z+	σ(z+)	σ(z-)	unbestimmt	E./ges. -/-	z+	z-	σ(z+)	σ(z-)
0,00	-	-4,0	-	0,0	0,2						
0,03	-	-3,8	-	0,0	0,2						
0,08	-	-3,4	-	0,0	0,2						
0,17	-	-3,2	-	0,0	0,2						
0,25	-	-3,0	-	0,0	0,3						
0,33	-	-2,7	-	0,0	0,3						
0,42	-	-2,5	-	0,0	0,2						
0,50	-	-2,2	-	0,0	0,2						
0,75	-	-1,8	-	0,0	0,0						
1,00	-	-1,4	-	0,0	0,1						
1,25	-	-1,1	-	0,0	0,2						
1,50	-	-0,9	-	0,0	0,2						
2,00	-	-0,6	-	0,0	0,1						
2,50	-	-0,5	-	0,0	0,1						
3,00	-	-0,4	-	0,0	0,1						
4,00	-	-0,4	-	0,0	0,1						
5,00	-	-0,3	-	0,0	0,1						
7,00	-	-0,3	-	0,0	0,1						
10,00	-	-0,2	-	0,0	0,1						
15,00	-	-0,2	-	0,0	0,1						
20,00	-	-0,1	-	0,0	0,1						
25,00	-	-0,1	-	0,0	0,1						
30,00	-	0,0	-	0,0	0,0						

Tabelle A.3.: Datentabelle Trennversuche Shellsol D100 – Angaben in cm

t/ min	Reinstoff			Ammoniumcarbonat			Phenol					
	E./ges. 1/8	klar	klar	E./ges. 0/6	klar	klar	E./ges. 0/6	klar	klar			
	z+	z-	$\sigma(z+)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	z+	z-	$\sigma(z-)$
0,00	4,1	-3,8	0,3	3,7	-4,0	0,2	4,3	-4,1	0,1	4,3	-4,1	0,2
0,03	4,1	-3,7	0,4	3,7	-3,7	0,2	4,3	-3,8	0,1	4,3	-3,8	0,3
0,08	4,0	-3,5	0,4	3,7	-3,5	0,2	4,3	-3,4	0,1	4,3	-3,4	0,2
0,17	4,0	-3,2	0,6	3,7	-3,2	0,2	4,3	-3,0	0,1	4,3	-3,0	0,2
0,25	3,9	-2,9	0,7	3,7	-2,8	0,2	4,3	-2,6	0,1	4,3	-2,6	0,2
0,33	3,7	-2,7	1,0	3,7	-2,6	0,2	4,3	-2,2	0,1	4,3	-2,2	0,2
0,42	3,6	-2,5	1,2	3,7	-2,3	0,2	4,3	-2,0	0,1	4,3	-2,0	0,2
0,50	3,6	-2,2	1,3	3,7	-2,1	0,2	4,3	-1,9	0,1	4,3	-1,9	0,2
0,75	3,3	-1,7	1,5	3,7	-1,7	0,2	4,3	-1,5	0,1	4,3	-1,5	0,1
1,00	2,9	-1,1	1,6	3,7	-1,5	0,2	4,1	-1,3	0,3	4,1	-1,3	0,1
1,25	2,5	-0,9	1,7	3,6	-1,3	0,2	4,1	-1,1	0,4	4,1	-1,1	0,1
1,50	2,3	-0,7	1,8	3,4	-1,1	0,3	4,0	-1,0	0,6	4,0	-1,0	0,1
2,00	2,0	-0,5	1,9	2,9	-0,8	0,5	3,8	-0,8	0,8	3,8	-0,8	0,1
2,50	1,9	-0,4	2,0	2,2	-0,6	0,4	3,4	-0,7	1,0	3,4	-0,7	0,2
3,00	1,9	-0,4	2,0	1,4	-0,4	0,3	3,1	-0,5	1,1	3,1	-0,5	0,2
4,00	1,8	-0,3	2,0	1,0	-0,2	0,2	2,9	-0,5	1,3	2,9	-0,5	0,2
5,00	1,8	-0,3	2,1	0,9	-0,2	0,2	2,6	-0,4	1,3	2,6	-0,4	0,2
7,00	1,8	-0,3	2,0	0,8	-0,2	0,2	2,1	-0,3	0,9	2,1	-0,3	0,2
10,00	1,6	-0,2	1,8	0,8	-0,2	0,2	1,8	-0,3	0,8	1,8	-0,3	0,2
15,00	1,4	-0,2	1,8	0,8	-0,1	0,2	1,5	-0,3	0,6	1,5	-0,3	0,2
20,00	1,4	-0,2	1,8	0,8	-0,1	0,2	1,3	-0,2	0,5	1,3	-0,2	0,2
25,00	1,4	-0,2	1,8	0,7	-0,1	0,2	1,1	-0,2	0,3	1,1	-0,2	0,1
30,00	1,4	-0,2	1,8	0,7	-0,1	0,2	1,1	-0,2	0,3	1,1	-0,2	0,1

Tabelle A.4.: Datentabelle Trennversuche PME – Angaben in cm

t / min	Reinstoff				Ammoniumcarbonat				Phenol			
	E./ges. 0/6		klar		E./ges. 4/6		Emulsion		E./ges. 0/6		klar	
	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	4,1	-4,0	0,1	0,1	-	-	-	-	4,1	-4,0	0,2	0,1
0,03	4,0	-4,0	0,2	0,3	-	-	-	-	4,0	-4,0	0,2	0,1
0,08	3,9	-4,0	0,4	0,3	-	-	-	-	4,0	-4,0	0,2	0,5
0,17	2,8	-3,4	1,7	1,2	-	-	-	-	3,1	-3,5	0,2	1,2
0,25	2,7	-3,1	1,8	1,5	-	-	-	-	2,7	-3,1	0,2	1,2
0,33	2,6	-3,1	1,8	1,6	-	-	-	-	2,5	-2,8	0,2	1,3
0,42	2,5	-3,0	1,7	1,6	-	-	-	-	2,4	-2,7	0,2	1,2
0,50	2,4	-3,0	1,6	1,6	-	-	-	-	2,3	-2,7	0,2	1,3
0,75	2,0	-3,0	1,4	1,7	-	-	-	-	2,0	-2,6	0,2	1,1
1,00	1,6	-2,9	1,1	1,7	-	-	-	-	1,7	-2,6	0,2	1,2
1,25	1,3	-2,9	0,9	1,7	-	-	-	-	1,4	-2,5	0,3	1,3
1,50	1,1	-2,8	0,8	1,7	-	-	-	-	1,1	-2,5	0,3	1,1
2,00	0,8	-2,7	0,6	1,6	-	-	-	-	0,8	-2,3	0,4	1,0
2,50	0,6	-2,5	0,4	1,5	-	-	-	-	0,6	-2,0	0,5	1,0
3,00	0,4	-2,1	0,3	1,3	4,3	-1,2	0,0	0,0	0,4	-1,8	0,5	1,0
4,00	0,1	-1,2	0,2	0,7	3,8	-1,0	0,0	0,0	0,1	-1,0	0,4	0,7
5,00	-0,1	-0,5	0,1	0,3	3,3	-0,9	0,0	0,1	-0,1	-0,5	0,1	0,3
7,00	-0,2	-0,3	0,2	0,1	2,2	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,2	0,0	0,1
10,00	-0,2	-0,3	0,2	0,1	1,8	-0,5	0,0	0,0	-0,2	-0,2	0,0	0,1
15,00	-0,2	-0,3	0,2	0,1	1,6	-0,4	0,1	0,1	-0,2	-0,2	0,0	0,1
20,00	-0,2	-0,3	0,2	0,1	1,6	-0,3	0,0	0,0	-0,2	-0,2	0,0	0,1
25,00	-0,2	-0,3	0,2	0,1	1,6	-0,3	0,0	0,0	-0,2	-0,2	0,0	0,1
30,00	-0,2	-0,3	0,2	0,1	1,6	-0,3	0,0	0,0	-0,2	-0,2	0,0	0,1

Tabelle A.5.: Datentabelle Trennversuche RME – Angaben in cm

t/ min	Reinstoff				Ammoniumcarbonat				Phenol			
	E./ges. 0/8		klar		E./ges. 6/6		Emulsion		E./ges. 0/6		klar	
	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,08	4,0	-3,9	0,1	0,1	-	-	-	-	4,1	-3,8	0,1	0,2
0,17	4,0	-3,9	0,1	0,1	4,1	-4,0	0,2	0,1	4,0	-3,8	0,1	0,2
0,25	3,9	-3,9	0,1	0,1	4,1	-4,0	0,2	0,2	4,0	-3,8	0,2	0,2
0,33	3,9	-3,8	0,1	0,1	4,1	-3,9	0,2	0,2	3,9	-3,8	0,2	0,2
0,42	3,8	-3,8	0,1	0,1	4,1	-3,9	0,2	0,2	3,9	-3,8	0,2	0,2
0,50	3,7	-3,8	0,1	0,1	4,1	-3,9	0,2	0,2	3,9	-3,8	0,2	0,2
0,75	3,5	-3,7	0,1	0,2	4,1	-3,8	0,2	0,1	3,6	-3,8	0,2	0,2
1,00	3,3	-3,6	0,1	0,2	4,1	-3,7	0,2	0,1	3,4	-3,6	0,2	0,2
1,25	3,0	-3,4	0,1	0,3	4,1	-3,6	0,2	0,1	3,1	-3,3	0,2	0,1
1,50	2,7	-3,2	0,2	0,3	4,1	-3,6	0,2	0,2	2,8	-3,0	0,2	0,2
2,00	1,9	-2,5	0,4	0,5	4,1	-3,5	0,2	0,2	1,9	-2,2	0,3	0,3
2,50	1,1	-1,8	0,5	0,5	4,1	-3,3	0,2	0,2	1,2	-1,3	0,4	0,4
3,00	0,5	-1,0	0,4	0,5	4,1	-3,1	0,2	0,2	0,5	-0,5	0,3	0,4
4,00	0,0	-0,1	0,0	0,1	4,1	-2,6	0,2	0,3	0,1	-0,1	0,1	0,0
5,00	0,0	-0,1	0,0	0,1	4,1	-2,1	0,2	0,1	0,1	-0,1	0,1	0,0
7,00	0,0	-0,1	0,0	0,1	4,0	-1,8	0,3	0,2	0,1	-0,1	0,1	0,0
10,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	4,0	-1,4	0,3	0,2	0,1	-0,1	0,1	0,0
15,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	3,6	-1,1	0,7	0,2	0,0	-0,1	0,1	0,0
20,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	3,3	-0,8	0,9	0,2	0,0	-0,1	0,0	0,0
25,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	2,9	-0,7	1,0	0,2	0,0	-0,1	0,0	0,0
30,00	0,0	-0,1	0,0	0,0	2,7	-0,5	1,0	0,1	0,0	-0,1	0,0	0,0

Tabelle A.6.: Datentabelle Trennversuche SME – Angaben in cm

$t / \text{min}$	Reinstoff			Ammoniumcarbonat			Phenol			
	E./ges. 0/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	E./ges. 3/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	E./ges. 0/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	
0,00	4,3	-3,9	0,1	4,4	-3,8	0,3	4,2	-4,0	0,2	0,1
0,03	4,3	-3,9	0,1	4,4	-3,8	0,3	4,2	-4,0	0,2	0,1
0,08	4,2	-3,9	0,1	4,4	-3,8	0,3	4,2	-4,0	0,2	0,1
0,17	4,1	-3,9	0,1	4,4	-3,8	0,3	4,1	-4,0	0,2	0,1
0,25	4,0	-3,9	0,1	4,4	-3,8	0,3	4,0	-4,0	0,2	0,1
0,33	3,9	-3,9	0,1	4,4	-3,8	0,3	4,0	-4,0	0,2	0,1
0,42	3,9	-3,9	0,1	4,4	-3,8	0,3	3,9	-4,0	0,2	0,1
0,50	3,8	-3,9	0,1	4,3	-3,8	0,3	3,8	-4,0	0,2	0,1
0,75	3,7	-3,9	0,1	4,3	-3,8	0,3	3,7	-4,0	0,2	0,1
1,00	3,5	-3,8	0,1	4,2	-3,8	0,3	3,5	-3,9	0,2	0,1
1,25	3,3	-3,8	0,1	4,1	-3,8	0,3	3,4	-3,9	0,3	0,1
1,50	3,0	-3,7	0,1	4,1	-3,8	0,3	3,1	-3,8	0,3	0,2
2,00	2,5	-3,6	0,1	3,9	-3,6	0,5	2,6	-3,6	0,4	0,3
2,50	2,0	-3,5	0,1	3,8	-3,5	1,0	2,1	-3,1	0,5	0,3
3,00	1,6	-3,1	0,1	3,6	-3,2	1,1	1,7	-2,4	0,5	0,5
4,00	1,0	-1,9	0,2	3,2	-2,6	1,3	0,8	-0,9	0,4	0,5
5,00	0,5	-0,7	0,4	1,6	-1,9	0,6	0,1	-0,1	0,1	0,1
7,00	0,0	-0,1	0,0	0,9	-1,0	0,5	0,0	-0,1	0,0	0,0
10,00	0,0	-0,1	0,0	0,5	-0,6	0,3	0,0	-0,1	0,0	0,0
15,00	0,0	-0,1	0,0	0,3	-0,4	0,3	0,0	-0,1	0,0	0,1
20,00	0,0	-0,1	0,0	0,3	-0,3	0,3	0,0	-0,1	0,0	0,1
25,00	0,0	-0,1	0,0	0,3	-0,2	0,3	0,0	-0,1	0,0	0,1
30,00	0,0	-0,1	0,0	0,2	-0,2	0,2	0,0	-0,1	0,0	0,1

Tabelle A.7.: Datentabelle Trennversuche SojaME – Angaben in cm

t/ min	Reinstoff				Ammoniumcarbonat				Phenol			
	E./ges. 6/6		Emulsion		E./ges. 6/6		Emulsion		E./ges. 6/6		Emulsion	
	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	-	-	-	-	-	-3,9	-	-	0,1	-	-	-
1,00	-	-	-	-	-	-3,8	-	-	0,1	-	-	-
1,25	-	-	-	-	-	-3,8	-	-	0,1	-	-	-
1,50	-	-	-	-	-	-3,7	-	-	0,2	-	-	-
2,00	-	-	-	-	-	-3,6	-	-	0,2	-	-	-
2,50	-	-	-	-	-	-3,5	-	-	0,2	-	-	-
3,00	4,1	-1,5	0,1	0,3	-	-3,2	-	-	0,2	4,0	-1,5	0,1
4,00	4,1	-1,4	0,1	0,3	-	-3,0	-	-	0,3	4,0	-1,3	0,1
5,00	4,1	-1,2	0,1	0,2	-	-2,6	-	-	0,4	3,8	-1,2	0,1
7,00	3,7	-1,0	0,2	0,2	-	-2,2	-	-	0,4	3,1	-1,0	0,1
10,00	3,2	-0,8	0,2	0,2	-	-1,8	-	-	0,2	2,5	-0,8	0,0
15,00	2,8	-0,6	0,5	0,2	-	-1,4	-	-	0,2	1,6	-0,6	0,1
20,00	2,1	-0,5	0,4	0,2	-	-1,2	-	-	0,2	1,3	-0,4	0,1
25,00	1,8	-0,5	0,6	0,2	-	-1,1	-	-	0,2	1,2	-0,4	0,0
30,00	1,7	-0,5	0,5	0,2	-	-1,0	-	-	0,2	1,0	-0,3	0,1
					-	-1,0	-	-	0,2	0,9	-0,3	0,1

Tabelle A.8.: Datentabelle Trennversuche UCOME – Angaben in cm

t / min	Reinstoff				Ammoniumcarbonat				Phenol								
	E./ges. 7/8	z-	z+	$\sigma(z+)$	Emulsion	$\sigma(z-)$	z-	z+	E./ges. 6/6	Emulsion	$\sigma(z+)$	z-	z+	E./ges. 6/6	Emulsion	$\sigma(z-)$	
0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,25	-	-	-	-	-	-	-3,9	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
0,33	-	-	-	-	-	-	-3,9	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
0,42	-	-	-	-	-	-	-3,9	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
0,50	-	-	-	-	-	-	-3,8	-	-	0,1	-	-	-3,9	-	-	0,1	-
0,75	-	-	-3,3	-	-	0,3	-3,8	-	-	0,1	-	-	-3,7	-	-	0,0	-
1,00	-	-	-3,1	-	0,3	0,3	-3,8	-	-	0,1	-	-	-3,5	-	0,1	0,1	-
1,25	-	-	-2,9	-	0,3	0,3	-3,8	-	-	0,1	-	-	-3,3	-	0,1	0,1	-
1,50	-	-	-2,5	-	0,2	0,2	-3,8	-	-	0,1	-	-	-3,0	-	0,2	0,2	-
2,00	-	-	-2,0	-	0,4	0,4	-3,6	-	-	0,1	-	-	-2,7	-	0,3	0,3	-
2,50	-	-	-1,7	-	0,2	0,2	-3,5	-	-	0,2	-	-	-2,4	-	0,1	0,1	-
3,00	-	-	-1,5	-	0,1	0,1	-3,4	-	-	0,2	-	-	-2,2	-	0,1	0,1	-
4,00	-	-	-1,4	-	0,1	0,1	-3,1	-	-	0,3	-	-	-2,0	-	0,1	0,1	-
5,00	-	-	-1,3	-	0,1	0,1	-2,9	-	-	0,3	-	-	-1,8	-	0,1	0,1	-
7,00	-	-	-1,2	-	0,1	0,1	-2,4	-	-	0,2	-	-	-1,5	-	0,1	0,1	-
10,00	-	-	-1,0	-	0,1	0,1	-2,0	-	-	0,2	-	-	-1,3	-	0,1	0,1	-
15,00	-	-	-0,8	-	0,1	0,1	-1,6	-	-	0,1	-	-	-1,0	-	0,1	0,1	-
20,00	-	-	-0,7	-	0,1	0,1	-1,2	-	-	0,1	-	-	-0,9	-	0,1	0,1	-
25,00	-	-	-0,7	-	0,0	0,0	-1,0	-	-	0,0	-	-	-0,8	-	0,1	0,1	-
30,00	-	-	-0,7	-	0,0	0,0	-0,9	-	-	0,0	-	-	-0,8	-	0,1	0,1	-

Tabelle A.9.: Datentabelle Trennversuche PME-T – Angaben in cm

t / min	Reinstoff			Ammoniumcarbonat			Phenol		
	E./ges. 2/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	E./ges. 6/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	E./ges. 0/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,03	4,0	-3,9	0,0	-	-4,1	0,2	-	-3,8	0,1
0,08	4,0	-3,9	0,0	-	-4,1	0,2	-	-3,5	0,3
0,17	3,8	-3,8	0,1	-	-4,0	0,4	-	-1,9	0,4
0,25	3,3	-3,8	0,3	-	-3,9	0,7	-	-1,4	0,2
0,33	2,9	-3,7	0,3	-	-3,8	0,8	-	-1,0	0,1
0,42	2,0	-3,5	0,4	-	-3,5	0,9	-	-0,8	0,1
0,50	1,5	-3,2	0,5	-	-3,1	0,8	-	-0,7	0,1
0,75	0,7	-1,6	0,2	-	-2,9	0,8	-	-0,3	0,1
1,00	0,4	-1,1	0,1	-	-2,6	0,8	-	-0,2	0,0
1,25	0,3	-0,9	0,1	-	-2,4	0,9	-	-0,1	0,0
1,50	0,2	-0,7	0,1	-	-2,2	0,8	-	-0,1	0,1
2,00	0,2	-0,5	0,2	-	-1,6	0,7	-	-0,1	0,1
2,50	0,2	-0,4	0,2	-	-1,5	0,6	-	-0,1	0,1
3,00	0,1	-0,3	0,2	-	-1,2	0,4	-	-0,1	0,1
4,00	0,1	-0,2	0,1	-	-1,1	0,4	-	-0,1	0,1
5,00	0,0	-0,1	0,0	-	-0,9	0,3	-	-0,1	0,1
7,00	0,0	0,0	0,0	-	-0,8	0,3	-	-0,1	0,1
10,00	0,0	0,0	0,0	-	-0,6	0,3	-	-0,1	0,1
15,00	0,0	0,0	0,0	-	-0,5	0,2	-	-0,1	0,1
20,00	0,0	0,0	0,0	-	-0,4	0,2	-	-0,1	0,1
25,00	0,0	0,0	0,0	-	-0,4	0,2	-	-0,1	0,1
30,00	0,0	0,0	0,0	-	-0,3	0,2	-	-0,1	0,1

Tabelle A.10.: Datentabelle Trennversuche RME-O – Angaben in cm

$t / \text{min}$	Reinstoff			Ammoniumcarbonat			Phenol					
	E./ges. 0/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	klar	E./ges. 0/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	klar	E./ges. 1/6	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	klar
0,00	4,4	-3,9	0,1	0,1	4,3	-3,9	0,1	0,1	4,3	-3,9	0,1	0,2
0,03	4,3	-3,9	0,1	0,1	4,3	-3,9	0,1	0,1	4,3	-3,9	0,1	0,2
0,08	4,3	-3,9	0,1	0,1	4,2	-3,9	0,1	0,1	4,3	-3,9	0,1	0,2
0,17	4,2	-3,8	0,1	0,2	4,2	-3,8	0,2	0,1	4,2	-3,9	0,1	0,2
0,25	4,2	-3,8	0,1	0,2	4,0	-3,8	0,1	0,1	4,1	-3,9	0,2	0,2
0,33	4,1	-3,8	0,2	0,2	3,9	-3,8	0,1	0,1	4,0	-3,9	0,1	0,2
0,42	4,1	-3,8	0,2	0,2	3,9	-3,8	0,1	0,1	3,8	-3,8	0,1	0,2
0,50	3,9	-3,8	0,1	0,2	3,8	-3,7	0,2	0,1	3,8	-3,8	0,1	0,2
0,75	3,7	-3,7	0,1	0,1	3,7	-3,7	0,1	0,1	3,6	-3,8	0,1	0,2
1,00	3,4	-3,5	0,2	0,1	3,5	-3,6	0,2	0,2	3,4	-3,7	0,1	0,1
1,25	3,1	-3,4	0,3	0,2	3,2	-3,3	0,2	0,3	3,2	-3,5	0,1	0,2
1,50	2,8	-3,1	0,3	0,3	2,8	-3,0	0,2	0,3	2,9	-3,1	0,2	0,2
2,00	2,0	-2,3	0,4	0,4	2,1	-2,1	0,3	0,5	2,2	-2,3	0,2	0,2
2,50	1,2	-1,6	0,4	0,5	1,3	-1,4	0,4	0,6	1,3	-1,6	0,3	0,2
3,00	0,6	-0,9	0,3	0,5	0,6	-0,8	0,4	0,5	0,8	-1,0	0,2	0,2
4,00	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
25,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle A.11.: Datentabelle Trennversuche Alterung RME – Angaben in cm

t / min	1 Woche				10 Wochen				35 Wochen			
	E./ges. 4/6		Emulsion		E./ges. 5/6		Emulsion		E./ges. 6/6		Emulsion	
	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,00	-	-3,4	-	1,0	-	-3,7	-	1,0	-	-	-	-
2,50	-	-2,7	-	1,2	-	-2,0	-	1,1	-	-2,1	-	0,9
3,00	-	-2,0	-	1,0	-	-1,3	-	0,1	-	-1,5	-	0,1
4,00	-	-1,3	-	0,1	-	-1,2	-	0,2	-	-1,3	-	0,1
5,00	-	-1,1	-	0,1	-	-1,1	-	0,1	-	-1,2	-	0,1
7,00	-	-1,0	-	0,1	-	-0,9	-	0,2	-	-1,1	-	0,1
10,00	-	-0,8	-	0,1	-	-0,8	-	0,2	-	-0,9	-	0,1
15,00	-	-0,8	-	0,2	-	-0,7	-	0,2	-	-0,8	-	0,1
20,00	-	-0,8	-	0,2	-	-0,7	-	0,1	-	-0,8	-	0,1
25,00	-	-0,8	-	0,2	-	-0,7	-	0,1	-	-0,8	-	0,1
30,00	-	-0,8	-	0,2	-	-0,7	-	0,1	-	-0,7	-	0,1

Tabelle A.12.: Datentabelle Trennversuche Alterung RME mit  $1 \text{ gL}^{-1}$  BHT – Angaben in cm

$t / \text{min}$	1 Woche			10 Wochen			35 Wochen											
	E./ges. 4/6	$z-$	$z+$	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	Emulsion	E./ges. 4/6	$z-$	$z+$	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	Emulsion	E./ges. 5/6	$z-$	$z+$	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	
0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,50	4,2	-2,0	0,1	0,1	0,4	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,00	4,2	-1,8	0,1	0,1	0,3	0,3	4,1	-2,9	0,1	1,4	1,4	0,1	4,1	-2,3	0,1	0,1	0,9	0,9
2,50	4,2	-1,6	0,1	0,1	0,3	0,3	4,1	-1,5	0,1	0,2	0,2	0,1	4,1	-1,7	0,1	0,1	0,2	0,2
3,00	4,2	-1,5	0,1	0,1	0,2	0,2	3,0	-1,4	2,0	0,2	0,2	2,0	4,1	-1,5	0,1	0,1	0,1	0,1
4,00	0,9	-1,3	2,2	2,2	0,2	0,2	1,8	-1,2	2,3	0,2	0,2	2,3	1,4	-1,3	2,2	2,2	0,1	0,1
5,00	0,9	-1,1	2,2	2,2	0,1	0,1	0,7	-1,1	2,1	0,2	0,2	2,1	-0,4	-1,2	0,0	0,1	0,1	0,1
7,00	0,9	-0,9	2,2	2,2	0,0	0,0	-0,6	-1,0	0,1	0,2	0,2	0,1	-0,5	-1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10,00	-0,6	-0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,6	-0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,5	-0,8	0,0	0,1	0,1	0,1
15,00	-0,6	-0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,6	-0,7	0,2	0,2	0,2	0,2	-0,5	-0,7	0,1	0,1	0,0	0,0
20,00	-0,6	-0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,6	-0,7	0,2	0,2	0,2	0,2	-0,6	-0,7	0,1	0,1	0,0	0,0
25,00	-0,6	-0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,6	-0,7	0,2	0,2	0,2	0,2	-0,6	-0,7	0,1	0,1	0,1	0,1
30,00	-0,6	-0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,6	-0,7	0,2	0,2	0,2	0,2	-0,6	-0,7	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabelle A.13.: Datentabelle Trennversuche Alterung PME – Angaben in cm

t / min	1 Woche				10 Wochen				35 Wochen			
	E./ges. 0/6		klar		E./ges. 0/6		klar		E./ges. 0/6		klar	
	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,03	4,0	-4,2	0,2	0,3	3,9	-3,8	0,1	0,2	4,0	-4,0	0,1	0,1
0,08	3,9	-4,2	0,4	0,3	3,7	-3,6	0,2	0,1	3,9	-4,0	0,1	0,1
0,17	2,8	-3,6	1,7	1,2	2,3	-1,9	1,8	0,3	3,5	-3,8	0,4	0,2
0,25	2,7	-3,3	1,8	1,5	1,2	-1,3	1,7	0,1	2,5	-2,8	0,8	0,7
0,33	2,6	-3,3	1,8	1,6	0,0	-1,0	0,2	0,1	0,7	-1,7	0,3	0,3
0,42	2,5	-3,2	1,7	1,6	0,0	-0,9	0,2	0,0	0,3	-1,2	0,2	0,1
0,50	2,4	-3,2	1,6	1,6	-0,2	-0,9	0,3	0,1	0,0	-1,0	0,2	0,1
0,75	2,0	-3,2	1,4	1,7	-0,1	-0,7	0,1	0,1	-0,2	-0,7	0,1	0,2
1,00	1,6	-3,1	1,1	1,7	-0,1	-0,6	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
1,25	1,3	-3,1	0,9	1,7	-0,1	-0,6	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
1,50	1,1	-3,0	0,8	1,7	-0,1	-0,6	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
2,00	0,8	-2,9	0,6	1,6	-0,1	-0,6	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
2,50	0,6	-2,7	0,4	1,5	-0,1	-0,6	0,1	0,2	-0,2	-0,6	0,1	0,1
3,00	0,4	-2,3	0,3	1,3	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
4,00	0,1	-1,4	0,2	0,7	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
5,00	-0,1	-0,7	0,1	0,3	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
7,00	-0,2	-0,5	0,2	0,1	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
10,00	-0,2	-0,5	0,2	0,1	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
15,00	-0,2	-0,5	0,2	0,1	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
20,00	-0,2	-0,5	0,2	0,1	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
25,00	-0,2	-0,5	0,2	0,1	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1
30,00	-0,2	-0,5	0,2	0,1	-0,1	-0,5	0,1	0,1	-0,2	-0,6	0,1	0,1

Tabelle A.14.: Datentabelle Trennversuche Alterung PME mit  $1 \text{ gL}^{-1}$  BHT – Angaben in cm

t / min	1 Woche				10 Wochen				35 Wochen			
	E./ges. 0/4		klar		E./ges. 0/4		klar		E./ges. 0/6		klar	
	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,17	-	-	-	-	3,3	-3,7	0,4	0,2	3,4	-3,6	0,3	0,1
0,25	-	-	-	-	1,9	-2,9	1,2	0,7	0,7	-2,1	0,1	0,2
0,33	-	-	-	-	0,9	-2,4	0,7	0,8	0,3	-1,5	0,0	0,1
0,42	-	-	-	-	0,3	-1,7	0,2	0,4	0,2	-1,3	0,1	0,1
0,50	-	-	-	-	0,1	-1,3	0,1	0,2	0,1	-1,1	0,0	0,1
0,75	-	-	-	-	-0,1	-1,0	0,1	0,0	0,0	-0,9	0,0	0,1
1,00	2,4	-4,3	0,3	0,1	-0,2	-0,8	0,2	0,0	-0,1	-0,8	0,1	0,1
1,25	1,9	-4,3	0,3	0,1	-0,2	-0,8	0,1	0,0	-0,1	-0,7	0,1	0,1
1,50	1,6	-4,2	0,3	0,1	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,1	-0,7	0,1	0,1
2,00	1,2	-4,2	0,3	0,2	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
2,50	0,9	-4,1	0,3	0,2	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
3,00	0,6	-3,7	0,2	0,2	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
4,00	0,3	-2,4	0,3	0,2	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
5,00	0,0	-1,5	0,2	0,2	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
7,00	0,1	-0,9	0,2	0,1	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
10,00	0,0	-0,6	0,2	0,1	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
15,00	-0,1	-0,5	0,2	0,1	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
20,00	-0,1	-0,5	0,2	0,1	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
25,00	-0,1	-0,5	0,2	0,1	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1
30,00	-0,1	-0,5	0,2	0,1	-0,3	-0,7	0,2	0,0	-0,2	-0,7	0,1	0,1

Tabelle A.15.: Datentabelle Trennversuche RME mit nichtionischen Tensiden (1) – Angaben in cm

t/ min	Reinstoff			Ammoniumcarbonat			+ 210 ppm SPAN 60					
	E./ges. 1/6	klar	Emulsion	E./ges. 4/6	Emulsion	E./ges. 0/6	klar	Emulsion	klar			
	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	z+	z-	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	4,1	-4,0	0,29	0,17	4,1	-4,1	0,12	0,04	4,1	-4,1	0,21	0,16
0,03	4,1	-4,0	0,30	0,22	4,1	-4,1	0,15	0,04	4,0	-4,1	0,19	0,16
0,08	4,0	-4,0	0,29	0,22	4,1	-4,1	0,15	0,04	4,0	-4,1	0,19	0,16
0,17	3,9	-4,0	0,29	0,24	4,1	-4,1	0,15	0,04	4,0	-4,1	0,17	0,16
0,25	3,9	-3,9	0,30	0,23	4,1	-4,1	0,15	0,04	3,9	-4,0	0,19	0,12
0,33	3,9	-4,0	0,32	0,24	4,1	-4,1	0,15	0,04	3,9	-4,0	0,15	0,12
0,42	3,8	-3,9	0,32	0,26	4,1	-4,1	0,15	0,04	3,8	-4,0	0,15	0,14
0,50	3,8	-3,9	0,28	0,26	4,1	-4,1	0,15	0,04	3,8	-4,0	0,17	0,13
0,75	3,6	-3,9	0,28	0,27	4,1	-4,1	0,15	0,04	3,5	-3,8	0,20	0,15
1,00	3,5	-3,9	0,26	0,26	4,1	-4,1	0,15	0,04	3,1	-3,3	0,19	0,20
1,25	3,3	-3,9	0,28	0,30	4,1	-4,1	0,15	0,04	2,5	-2,5	0,22	0,23
1,50	3,0	-3,6	0,27	0,28	4,1	-4,1	0,15	0,04	1,8	-1,8	0,19	0,19
2,00	2,4	-2,8	0,26	0,25	4,1	-4,1	0,15	0,04	0,2	-0,5	0,18	0,15
2,50	1,7	-2,1	0,26	0,26	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,18	0,15
3,00	1,1	-1,5	0,23	0,26	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15
4,00	0,3	-0,5	0,19	0,25	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15
5,00	-0,1	-0,2	0,24	0,22	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15
7,00	-0,1	-0,1	0,24	0,24	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15
10,00	-0,1	-0,1	0,24	0,24	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15
15,00	-0,1	-0,1	0,24	0,24	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15
20,00	-0,1	-0,1	0,24	0,24	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15
25,00	-0,1	-0,1	0,24	0,24	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15
30,00	-0,1	-0,1	0,24	0,24	4,1	-4,1	0,15	0,04	-0,1	-0,1	0,15	0,15

Tabelle A.16.: Datentabelle Trennversuche RME mit nichtionischen Tensiden (2) – Angaben in cm

$t / \text{min}$	+ 210 ppm SPAN 65				+ 210 ppm TWEEN 80				+ 526 ppm SPAN 60			
	E./ges. 0/6	klar	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	E./ges. 5/6	Emulsion	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$	E./ges. 0/6	klar	$\sigma(z+)$	$\sigma(z-)$
0,00	4,0	-4,1	0,15	0,10	4,1	-4,0	0,14	0,12	4,1	-4,0	0,21	0,16
0,03	4,0	-4,1	0,16	0,10	4,1	-4,0	0,14	0,12	4,0	-4,0	0,22	0,16
0,08	3,9	-4,1	0,17	0,10	4,1	-4,0	0,14	0,12	4,0	-4,0	0,24	0,16
0,17	3,9	-4,1	0,14	0,13	4,1	-4,0	0,14	0,12	4,0	-4,0	0,24	0,13
0,25	3,8	-4,0	0,17	0,12	4,1	-4,0	0,14	0,12	4,0	-4,0	0,22	0,12
0,33	3,8	-4,0	0,16	0,13	4,1	-4,0	0,14	0,12	3,9	-4,0	0,22	0,12
0,42	3,7	-4,0	0,20	0,13	4,1	-4,0	0,14	0,12	3,9	-4,0	0,25	0,15
0,50	3,6	-4,0	0,20	0,18	4,1	-4,0	0,14	0,12	3,8	-3,9	0,25	0,18
0,75	3,3	-3,8	0,26	0,27	4,1	-4,0	0,14	0,12	3,5	-3,6	0,29	0,16
1,00	2,9	-3,2	0,35	0,41	4,1	-4,0	0,14	0,12	3,0	-2,9	0,30	0,15
1,25	2,2	-2,6	0,42	0,49	4,1	-4,0	0,14	0,12	2,4	-2,1	0,21	0,18
1,50	1,5	-1,8	0,64	0,58	4,1	-4,0	0,14	0,12	1,7	-1,4	0,23	0,19
2,00	0,4	-0,8	0,47	0,52	4,1	-4,0	0,14	0,12	0,2	-0,3	0,24	0,14
2,50	-0,1	-0,3	0,16	0,19	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
3,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
4,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
5,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
7,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
10,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
15,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
20,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
25,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14
30,00	-0,2	-0,2	0,09	0,09	4,1	-4,0	0,14	0,12	-0,1	-0,1	0,14	0,14

Tabelle A.17.: Datentabelle Trennversuche RME mit nichtionischen Tensiden (3) – Angaben in cm

t / min	+ 526 ppm SPAN 65				klar				+ 526 ppm TWEEN 80				Emulsion					
	E./ges. 0/6		$\sigma(z+)$		$\sigma(z-)$		E./ges. 6/6		$\sigma(z+)$		$\sigma(z-)$		E./ges. -/-		$\sigma(z+)$		$\sigma(z-)$	
	z+	z-	z+	z-	z+	z-	z+	z-	z+	z-	z+	z-	z+	z-	z+	z-	z+	z-
0,00	4,0	-4,1	0,13	0,13	0,20	0,20	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
0,03	4,0	-4,1	0,13	0,13	0,20	0,20	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
0,08	4,0	-4,1	0,13	0,13	0,20	0,20	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
0,17	4,0	-4,0	0,16	0,16	0,20	0,20	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
0,25	3,9	-4,0	0,16	0,16	0,20	0,20	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
0,33	3,8	-4,0	0,17	0,17	0,18	0,18	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
0,42	3,8	-4,0	0,19	0,19	0,17	0,17	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
0,50	3,7	-3,9	0,21	0,21	0,22	0,22	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
0,75	3,4	-3,6	0,29	0,29	0,29	0,29	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
1,00	2,9	-3,1	0,30	0,30	0,36	0,36	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
1,25	2,4	-2,4	0,38	0,38	0,39	0,39	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
1,50	1,6	-1,5	0,60	0,60	0,38	0,38	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
2,00	0,2	-0,3	0,20	0,20	0,19	0,19	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
2,50	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
3,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
4,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
5,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
7,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
10,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
15,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
20,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
25,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11
30,00	-0,1	-0,1	0,11	0,11	0,11	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11	4,0	-4,0	0,12	0,11

## A.2. Daten der Trennversuche

Tabelle A.18.: Datentabelle Trennversuche mittels Zentrifuge

Probe ↓ Einheit →	$t_z$ min	$a_z/g$ –	$x$ % w/w	$\sigma$ % w/w	$x_{n.zent.}$ % w/w	$x_{rel}$ %
PME	10	8422	0,0028	0,0009	0,0254	11
PME	2	2000	0,0103	0,0019	0,0254	41
RME	10	8422	0,0026	0,0012	0,0224	11
RME	2	2000	0,0047	0,0025	0,0224	21
RME alt	2	2000	0,0221	0,0087	0,1039	21

Tabelle A.19.: Datentabelle Trennversuche mittels Füllkörpern und Packungen

Material ↓ Einheit →	RME			PME		
	$x$ % w/w	$\sigma$ % w/w	$x_{rel}$ %	$x$ % w/w	$\sigma$ % w/w	$x_{rel}$ %
(keine)	0,0101	0,0012	–	0,0101	0,0011	–
Mellapak	0,0026	0,0010	25,342	0,0024	0,0008	24,011
Pall-Ringe	0,0038	0,0006	37,533	0,0036	0,0005	36,019
Glaswolle	–	–	–	0,0570	0,0151	562,48
Stahlwolle	0,0003	0,0005	3,0429	0,0004	0,0005	4,1206

## A.3. Daten der Anreicherungsversuche

Tabelle A.20.: Datentabelle Gaszusammensetzung Hauptkomponenten in % v/v<sub>d.b.</sub>

Versuch	8 °C	$\sigma$	24 °C	$\sigma$	39 °C	$\sigma$	Mittel	$\sigma$
O <sub>2</sub>	0,2	0,1	0,5	0,3	0,7	0,3	0,5	0,2
CO	20,5	0,5	20,5	0,5	20,6	0,7	20,6	0,6
CO <sub>2</sub>	25,0	0,5	23,9	0,6	24,5	0,8	24,5	0,6
CH <sub>4</sub>	9,0	0,6	10,1	0,3	10,5	0,5	9,8	0,5
H <sub>2</sub>	39,6	1,3	34,8	1,1	33,2	1,2	35,8	1,2
Rest	5,6		10,1		10,6		8,8	

Tabelle A.21.: Datentabelle Teermessung GC beim 0 °C-Versuch

Pr.nahme	Datum Zeit	t h	V m <sup>3</sup> <sub>15°C</sub>	Benzol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Toluol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Xylol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Thiophen ppmv
vor	13.04.16 18:04	0,52	2,762	15,187	3,642	1,233	-
nach	13.04.16 18:04	0,52	2,762	1,064	0,085	0,014	-
nach	13.04.16 21:46	4,22	10,612	2,458	0,163	0,134	-
vor	14.04.16 09:36	16,05	18,892	13,290	3,259	1,063	-
nach	14.04.16 09:36	16,05	18,892	4,837	0,331	0,020	-
nach	14.04.16 11:15	17,70	24,802	5,946	0,399	0,022	-
vor	18.04.16 10:10	112,62	425,612	12,480	3,565	1,093	-
nach	18.04.16 10:10	112,62	425,612	15,958	2,565	0,229	-

Tabelle A.22.: Datentabelle Teermessung GC/MS beim 0 °C-Versuch

Pr.nahme	Datum Zeit	t h	V m <sup>3</sup> <sub>15°C</sub>	Benzol mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Styrol mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	1H-Inden mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Naphthalin mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Wasser %
nach	13.04.16 21:00	3,45	8	1634	5	1	2	1
nach	14.04.16 10:00	16,45	23,6	3789	11	3	1	1
vor	14.04.16 12:00	18,45	23,6	17711	552	645	1042	10
nach	14.04.16 14:45	21,2	44,3	6380	28	27	30	1
nach	18.04.16 13:00	115,45	457,5	16046	127	36	12	1
vor	18.04.16 14:00	116,45	457,5	17239	547	622	1003	10

Tabelle A.23.: Datentabelle Teermessung GC beim 8 °C-Versuch

Pr.nahme	Datum Zeit	t h	V m <sup>3</sup> <sub>15°C</sub>	Benzol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Toluol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Xylol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Thiophen ppmv
nach	27.04.16 10:26	0,27	0,9	0,513	0,101	0,022	0,317
vor	27.04.16 10:26	0,27	0,9	17,305	4,551	1,288	15,255
nach	27.04.16 14:34	4,40	18,95	4,598	0,409	0,029	4,413
nach	27.04.16 18:44	8,57	39,52	7,258	0,758	0,052	8,034
nach	28.04.16 09:14	23,07	113	11,952	1,767	0,135	12,751
vor	28.04.16 09:14	23,07	113	15,770	4,105	1,119	13,656
vor	02.05.16 08:54	118,73	652,04	15,544	4,063	1,234	17,392
nach	02.05.16 08:54	118,73	652,04	17,797	4,272	0,625	21,018

Tabelle A.24.: Datentabelle Teermessung GC/MS beim 8 °C-Versuch

Pr.nahme	Datum Zeit	t h	V m <sup>3</sup> <sub>15°C</sub>	Benzol mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Styrol mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	1H-Inden mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Naphthalin mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Wasser %
nach	27.04.16 11:55	1,75	7,2	1575	4	2	2	1
vor	27.04.16 13:55	3,75	16,3	12785	526	690	1115	9
nach	27.04.16 16:35	6,42	29,5	5197	23	29	34	1
vor	28.04.16 10:00	23,83	92,5	14795	441	584	983	9
nach	28.04.16 11:25	25,25	100	13653	87	43	39	1
nach	02.05.16 10:35	120,42	661,3	16945	361	104	27	1
vor	02.05.16 11:40	121,50	667,6	16916	836	1011	1308	8

Tabelle A.25.: Datentabelle Teermessung GC beim 24 °C-Versuch

Pr.nahme	Datum Zeit	t h	V m <sup>3</sup> <sub>15°C</sub>	Benzol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Toluol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Xylol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Thiophen ppmv
nach	30.06.16 09:09	0,22	1,027	0,990	0,117	0,057	0,721
vor	30.06.16 09:09	0,22	1,027	18,303	3,816	1,233	20,333
nach	30.06.16 09:56	1,00	4,082	2,813	0,208	0,046	2,454
nach	30.06.16 14:05	5,15	19,747	0,686	0,380	0,164	9,409
vor	01.07.16 08:53	23,95	106,737	21,923	4,101	1,230	17,265
nach	01.07.16 09:10	24,23	107,867	20,633	2,799	0,328	16,107
vor	05.07.16 10:30	121,57	631,501	24,634	4,769	1,405	33,978
nach	05.07.16 10:30	121,57	631,501	24,426	3,465	0,946	24,840

Tabelle A.26.: Datentabelle Teermessung GC/MS beim 24 °C-Versuch

Pr.nahme	Datum Zeit	t h	V m <sup>3</sup> <sub>15°C</sub>	Benzol mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Styrol mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	1H-Inden mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Naphthalin mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Wasser %
nach	30.06.16 10:26	1,50	5,6	5163	17	17	71	5
nach	30.06.16 15:19	6,38	25,7	13742	51	21	29	5
vor	30.06.16 20:11	11,25	50,6	18858	578	875	1437	10
nach	01.07.16 09:45	24,82	111,4	24942	203	83	63	4
nach	05.07.16 11:00	122,07	634,3	36244	761	343	124	6
vor	05.07.16 14:03	125,12	653,3	30174	831	1009	2002	11

Tabelle A.27.: Datentabelle Teermessung GC beim 39 °C-Versuch

Pr.nahme	Datum Zeit	t h	V m <sup>3</sup> <sub>15°C</sub>	Benzol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Toluol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Xylol g m <sup>-3</sup> <sub>80°C</sub>	Thiophen ppmv
nach	23.06.16 16:10	0,27	2,316	4,798	0,372	0,044	2,430
vor	23.06.16 16:10	0,27	2,316	31,880	5,875	2,029	13,085
nach	23.06.16 19:52	3,97	23,228	23,004	2,602	0,315	11,475
nach	23.06.16 22:34	6,67	40,438	27,449	3,403	0,475	14,650
vor	24.06.16 08:19	16,42	98,218	28,526	5,348	1,828	18,476
nach	24.06.16 09:53	17,98	107,968	29,223	4,825	0,947	18,106
nach	29.06.16 09:45	137,85	793,158	21,062	4,399	1,321	25,670
vor	29.06.16 09:45	137,85	793,158	20,937	4,124	1,385	26,692

Tabelle A.28.: Datentabelle Teermessung GC/MS beim 39 °C-Versuch

Pr.nahme	Datum Zeit	t h	V m <sup>3</sup> <sub>15°C</sub>	Benzol mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Styrol mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	1H-Inden mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Naphthalin mg m <sup>-3</sup> <sub>N.d.b.</sub>	Wasser %
nach	23.06.16 17:05	1,18	7,9	11 932	60	18	6	5
vor	23.06.16 19:15	3,35	20,6	23 497	674	754	1168	10
nach	23.06.16 22:05	6,18	37,4	25 621	212	99	62	5
vor	24.06.16 08:55	17,02	101,6	28 866	1003	1199	1476	11
nach	24.06.16 10:35	18,68	113,5	25 913	547	263	128	4
nach	29.06.16 10:40	138,77	801,6	21 340	704	544	246	6
vor	29.06.16 12:00	140,10	812,7	21 763	802	737	770	9

Tabelle A.29.: Fit-Parameter  $f$  in  $\text{L m}^{-3}$  und  $\alpha$  der Anreicherungsversuche

	Benzol (GC)	Toluol	Xylol	Thiophen	Benzol	Styrol	1H-Inden	Naphthalin
0,3 °C								
$\alpha$	0	0	0	-	0	0	0	0,755
$f$	$4,347 \cdot 10^{-1}$	$1,017 \cdot 10^{-1}$	$1,810 \cdot 10^{-2}$	-	$2,042 \cdot 10^{-1}$	$1,176 \cdot 10^{-2}$	$2,742 \cdot 10^{-3}$	$2,761 \cdot 10^{-3}$
8,3 °C								
$\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0,559
$f$	$2,377 \cdot 10^{-1}$	$8,545 \cdot 10^{-2}$	$1,918 \cdot 10^{-2}$	$3,436 \cdot 10^{-1}$	$3,888 \cdot 10^{-1}$	$1,797 \cdot 10^{-2}$	$3,532 \cdot 10^{-3}$	$1,874 \cdot 10^{-3}$
23,7 °C								
$\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0
$f$	$7,035 \cdot 10^{-1}$	$2,218 \cdot 10^{-1}$	$3,928 \cdot 10^{-2}$	$6,144 \cdot 10^{-1}$	1,031	$5,198 \cdot 10^{-2}$	$1,316 \cdot 10^{-2}$	$2,156 \cdot 10^{-3}$
39,3 °C								
$\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0
$f$	1,100	$4,627 \cdot 10^{-1}$	$1,376 \cdot 10^{-1}$	1,826	1,707	$1,398 \cdot 10^{-1}$	$3,623 \cdot 10^{-2}$	$1,007 \cdot 10^{-2}$

Tabelle A.30.: Modellparameter  $a$  in  $\text{L m}^{-3}\text{N}$  und  $b$  in  $\text{K}^{-1}$  für Gleichung (9.13)

	Benzol (GC)	Toluol	Xylol	Thiophen
$a$	$2,09 \cdot 10^{-7}$	$2,26 \cdot 10^{-8}$	$4,11 \cdot 10^{-10}$	$7,58 \cdot 10^{-8}$
$b$	$4,97 \cdot 10^{-2}$	$5,39 \cdot 10^{-2}$	$6,27 \cdot 10^{-2}$	$5,43 \cdot 10^{-2}$

	Benzol	Styrol	1H-Inden	Naphthalin-NT	Naphthalin-HT
$a$	$8,50 \cdot 10^{-8}$	$2,02 \cdot 10^{-10}$	$1,57 \cdot 10^{-11}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-16}$
$b$	$5,40 \cdot 10^{-2}$	$6,51 \cdot 10^{-2}$	$6,90 \cdot 10^{-2}$	0	$1,01 \cdot 10^{-1}$

A. Anhang

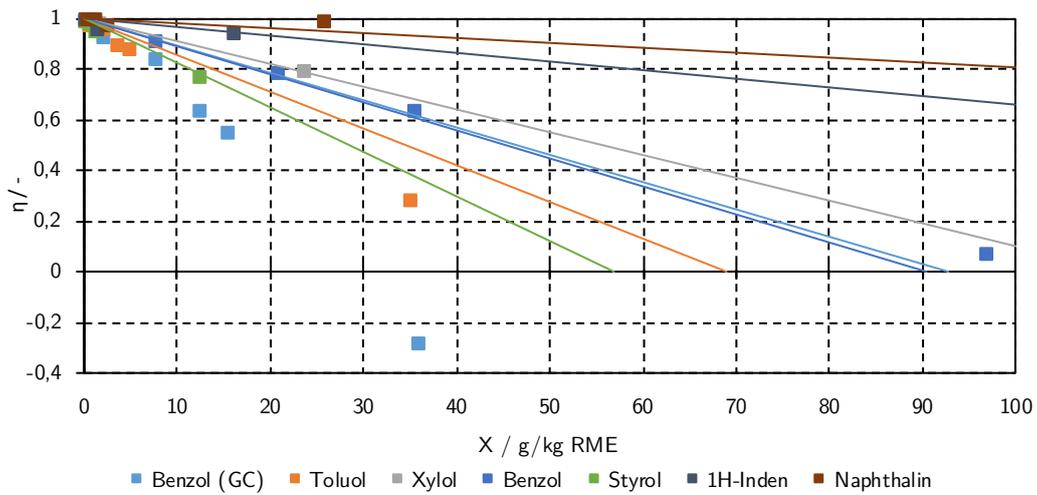


Abbildung A.2.: Abscheidegrade (Punkte) und berechnete Abscheidegrade (Linien) in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 0,3 °C

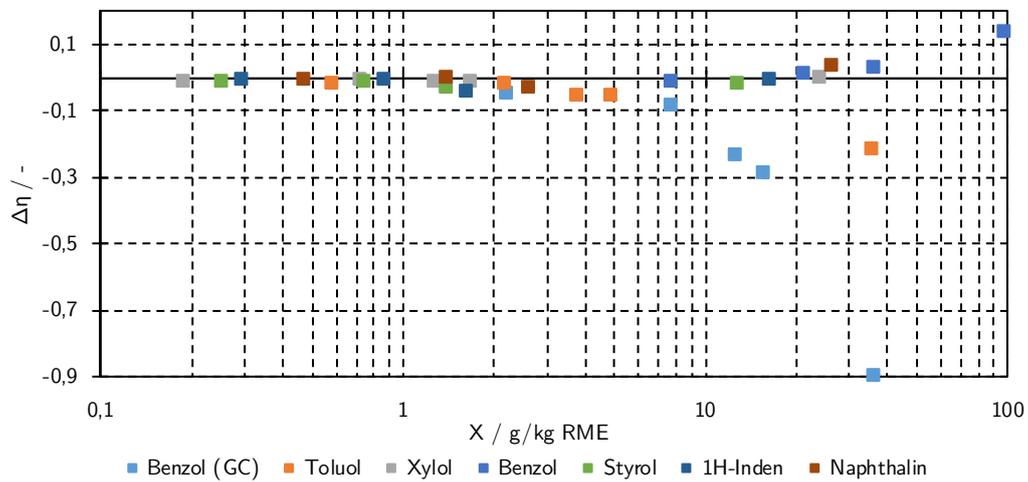


Abbildung A.3.: Abweichung der berechneten Abscheidegrade von den Fits der Messwerte in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 0,3 °C

### A.3. Daten der Anreicherungsversuche

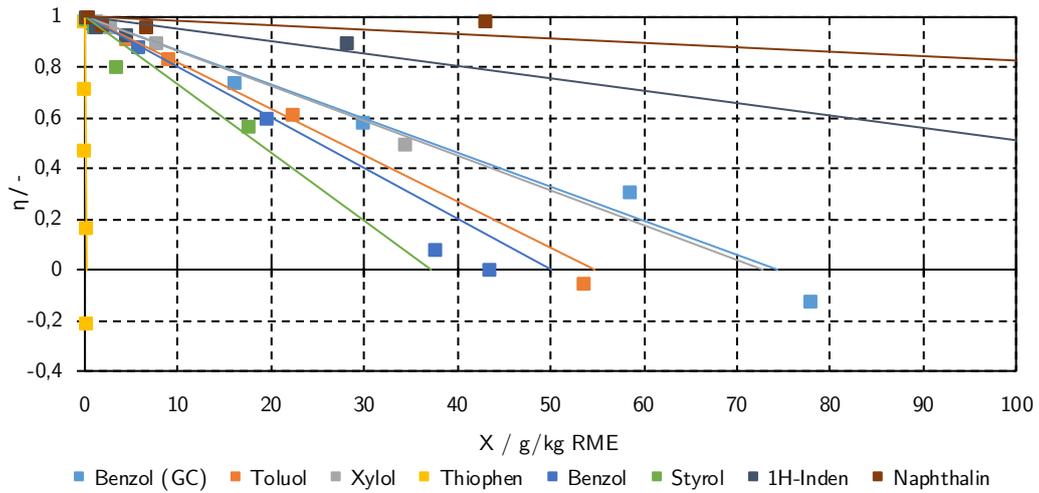


Abbildung A.4.: Abscheidegrade (Punkte) und berechnete Abscheidegrade (Linien) in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 8,2°C

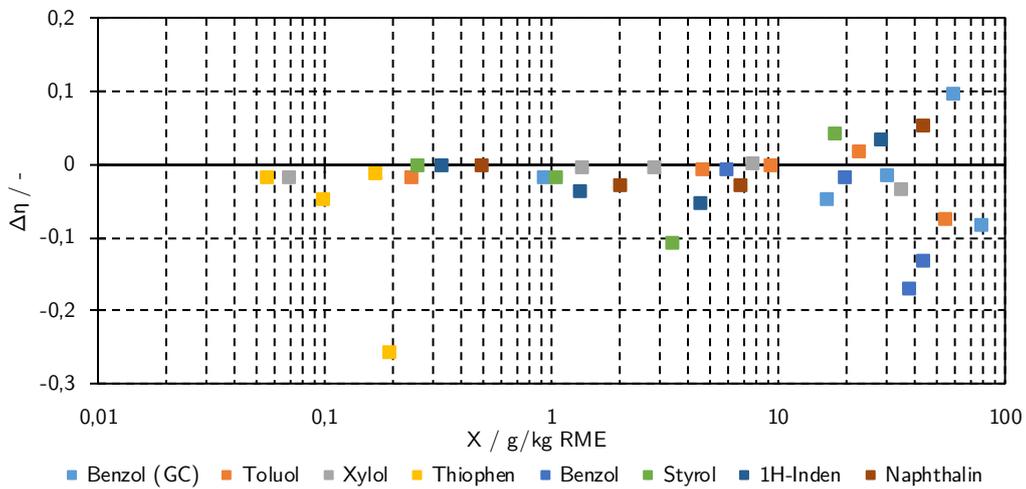


Abbildung A.5.: Abweichung der berechneten Abscheidegrade von den Fits der Messwerte in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei 8,2°C

A. Anhang

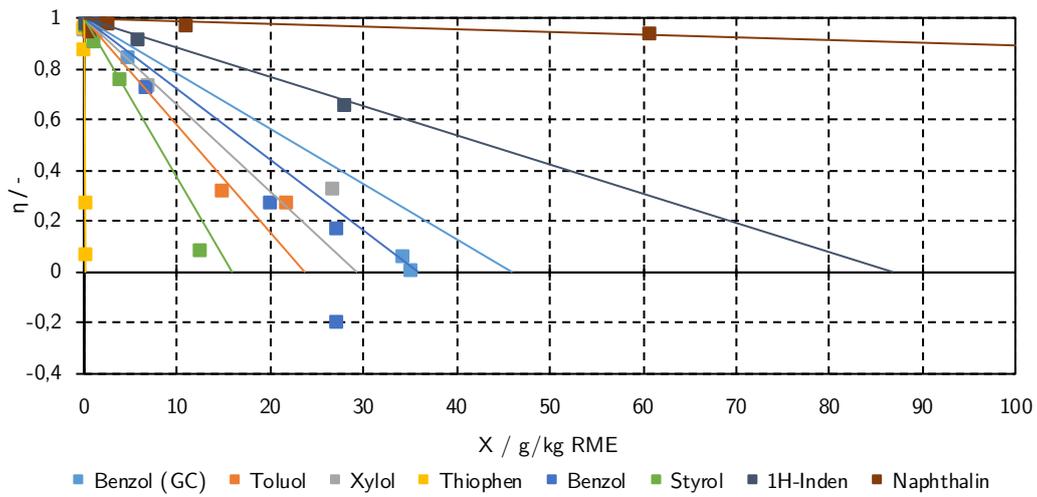


Abbildung A.6.: Abscheidegrade (Punkte) und berechnete Abscheidegrade (Linien) in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei  $23,7^\circ\text{C}$

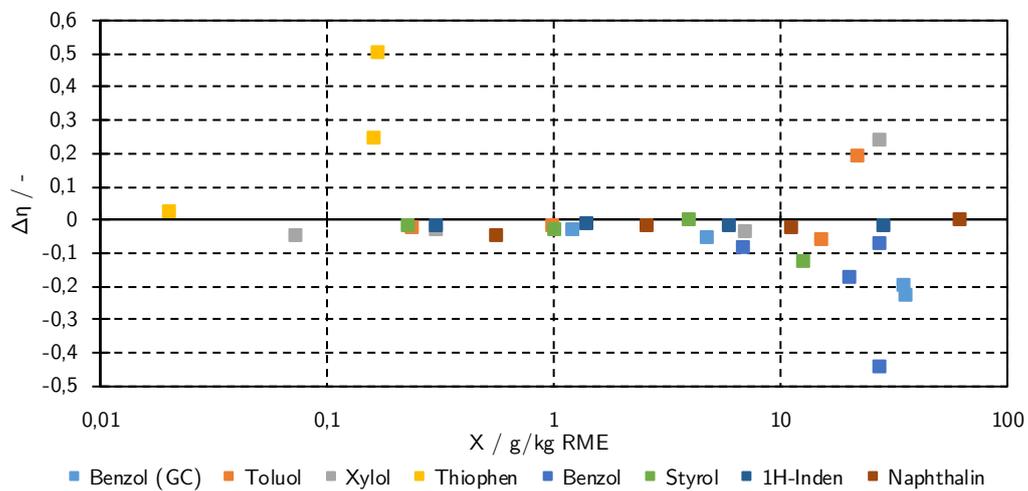


Abbildung A.7.: Abweichung der berechneten Abscheidegrade von den Fits der Messwerte in Abhängigkeit von der Beladung des RME bei  $23,7^\circ\text{C}$

## **A.4. Daten Biodieselgehaltbestimmung**



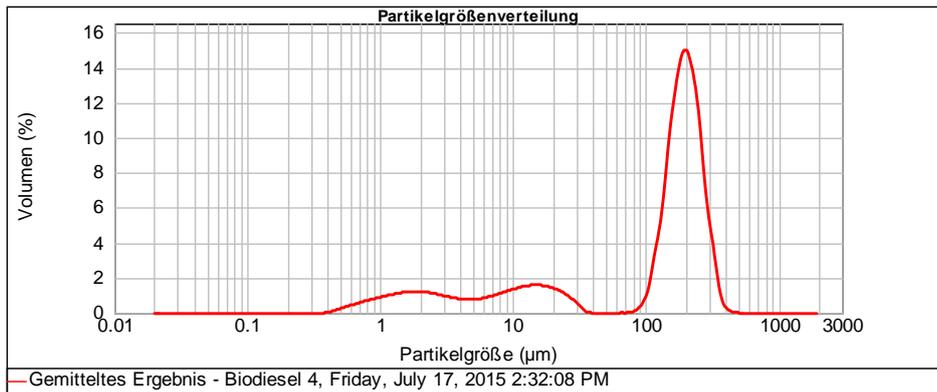
### Analyse Report

**Probenname:** Gemittelttes Ergebnis - Biodiesel 4      **SOP:** Oleic Acid\_Biodiesel      **Gemessen:** Friday, July 17, 2015 2:32:08 PM  
**Probenherkunft:** Factory      **Operator:** tlaminger      **Berechnet:** Friday, July 17, 2015 2:32:08 PM  
**Probenreferenz:**      **Datenursprung:** Gemittelt

**Probenmaterial:** Oleic Acid      **Dispergiermodul:** Hydro 2000S (A)      **Abschattung:** 11.22 %  
**Partikel RI:** 1.458      **Absorption:** 0.1      **Analysemodell:** Universal  
**Dispergierfluid:** Wasser      **Meßbereich:** 0.020 to 2000.0... um      **Fit(gewichtet):** 1.999 %  
**Fluid RI:** 1.330      **Emulatio...** Aus

**Konzentration:** 0.0192 %Vol      **Vol. Mittelwert D[4,3]:** 146.615 um      **Spezifische Oberfläche:** 0.67 m<sup>2</sup>/g  
**Breite :** 1.550      **Gleichförmigkeit:** 0.48      **D[3,2]:** 8.958 um  
**Verteilungsart:** Volumen

d(0.1): 2.648 um      d(0.5): 167.329 um      d(0.9): 261.982 um



Größen-	Häufigkeit (%)	Größen-	Häufigkeit (%)								
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.71	7.096	0.78	50.238	0.00	355.656	0.41
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.77	7.962	0.88	56.368	0.00	399.052	0.09
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.83	8.934	0.97	63.246	0.00	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.89	10.024	1.06	70.963	0.00	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.88	11.247	1.06	79.621	0.01	563.677	-0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.91	12.619	1.13	89.337	0.13	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.92	14.159	1.18	100.237	0.44	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.90	15.887	1.20	112.468	1.33	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.86	17.825	1.17	126.191	3.01	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.81	20.000	1.11	141.589	4.78	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.05	3.170	0.74	22.440	1.01	158.866	7.83	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.13	3.557	0.68	25.179	0.87	178.250	9.93	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.24	3.991	0.63	28.251	0.67	200.000	11.27	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	0.32	4.477	0.59	31.698	0.43	224.404	10.96	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.41	5.024	0.58	35.566	0.14	251.785	9.44	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.49	5.637	0.59	39.905	0.00	282.508	6.44	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	0.57	6.325	0.64	44.774	-0.00	316.979	3.86		
0.142	0.00	1.002	0.64	7.096	0.70	50.238	0.00	355.656	1.86		

Kommentar:

Abbildung A.8.: Analysebericht RME+N-in-Wasser Emulsion