



Fachbereich 8 – Technischer Umweltschutz

Masterstudiengang Environmental Planning and Management

MASTERARBEIT

zur Erlangung des Grades des
Master of Engineering

„Nachwachsende Kunststoffe - Ethen aus der Holzvergasung“

Vorgelegt von
Jörg Rodehuts Kors,
Matr.-Nr. 16036077

Referent: Herr Prof. Dr. phil. nat. M. Sietz
Co-Referentin: Frau Prof. Dr. agr. M. Grupe

Höxter, April 2006

„Planst Du für ein Jahr, so säe Korn, planst Du
für ein Jahrzehnt, so pflanze Bäume, planst Du
für ein Leben, so bilde Menschen.“

Kuan Tzu

Versicherung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Prüfungsarbeit eingereicht worden.

Jörg Rodehutsors

Höxter, April 2006

Danksagung

Danken möchte ich in erster Linie Herrn Prof. Dr. Sietz, der mir die Möglichkeit eröffnete, dieses interessante Thema zu bearbeiten und mich während meiner Masterarbeit und darüber hinaus unterstützend begleitet hat. Ebenso danke ich Frau Prof. Dr. Grupe für ihre Bereitschaft das Co-Referat dieser Arbeit zu übernehmen und für weitere freundliche Unterstützung.

Desweiteren möchte ich mich bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Fachhochschule Lippe und Höxter für die Unterstützung bedanken. Im Besonderen bei Dr. Andreas Sonnenberg und Friedhelm Rode.

Danken möchte ich ebenso dem Rektorat der Fachhochschule Lippe und Höxter für die Bereitstellung finanzieller Grundlagen.

Zudem gilt mein Dank der Firma proFagus, Bodenfelde, für die materielle und beratende Unterstützung.

Mein besonderer Dank gehört meiner Familie. Sie hat mir mein Studium ermöglicht und mich die ganze Zeit über unterstützt. Danke für alles!

Herzlichen Dank auch an meine Freundin und meine Freunde. Danke für eure Unterstützung und für die grossartige Zeit! Weitermachen.

Ihnen, und allen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei herzlichst gedankt.

Vergabe einer experimentellen Masterarbeit im Rahmen des Forschungsprojektes „Nachwachsende Kunststoffe - Ethen aus der Holzvergasung“.

Thema:

Optimierung der Ethenausbeute bei der Holzpyrolyse im Technikumsmaßstab

Wortlaut der Aufgabenstellung

Zu bearbeitende Inhaltsschwerpunkte:

Literaturrecherche, Verfahrensoptimierung bis hin zur Reproduzierbarkeit, Versuche zur Gastrennung, Gasanalytik, Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, Übertragbarkeit der gewonnenen Ergebnisse auf größere Technische Anlagen, Nachhaltigkeitsdiskussion

Inhaltsverzeichnis

I Inhaltsverzeichnis

II Abbildungsverzeichnis

III Tabellenverzeichnis

IV Abkürzungsverzeichnis

1.0 Einleitung 1

2.0 Forschungsrahmen, Projektziele, Vorgehensweise 3

Teil A

3. Einführung in die theoretischen Grundlagen 5

3.0 Thermische Holzzersetzung 5

3.1 Das Pyrolysemedium Holz 5

3.2 Die thermische Umsetzung des Holzes 9

3.2.1. Die Phasen der Holzzersetzung 11

3.2.2 Die Holzpyrolyse (Entgasung) 13

3.3 Die Reaktionsprodukte 16

3.3.1 Das Hauptprodukt der Pyrolyse: Das Holzgas 17

3.3.2 Die Nebenprodukte 19

3.2 Das Ethen 22

3.2.1 Eigenschaften 22

3.2.2 Verwendung 24

3.2.3 Herstellung 25

3.3 Kunststoffe 29

3.3.1 Einteilung der Kunststoffe nach ihren Eigenschaften 30

3.3.2. Polyolefine 34

3.3.2.1. Polyethylen	35
3.4 Gastrennung	38
3.4.1 Adsorptionstechnik	39
3.4.2 Die katalytische Gastrennung	48
3.5 Gasanalytik	53
Teil B	
4.0 Entwicklug der Labor-Pyrolyse-Anlage	60
5.0 Methodik und Ergebnisse	70
5.1 Die Versuchsreihen	71
5.2 Versuchsreihe 1.0 - Technische Daten und Verfahrensoptimierung	72
5.3 Versuchsreihe 2.0 - Gastrennung am Molekularsieb 4 Å	77
5.3.1 Versuchsreihe 3.0 - Erhöhung der Aufenthaltszeit	85
5.4 Versuchsreihe 4.0 - Ethenisolierung mittels Aktivkohle	90
5.5 Versuchsreihe 5.0 - Molekularsieb 4 A im Überdruckreaktor	93
5.6 Versuchsreihe 6.0 - Ethenisolierung mittels Nickel Pulver	101
5.7 Versuchsreihe 7.0 - Ethenisolierung mit Raney-Nickel-Katalysatoren	105
5.8 Versuchsreihe Z - zusätzliche Versuche	107
Teil C	
6.0 Übertragbarkeit auf großtechnische Anlagen	110
7.0 Der wirtschaftliche Rahmen	117
8.0 Nachhaltigkeitsdiskussion	121
9.0 Zusammenfassung und Diskussion	128
10.0 Ausblick	130
11.0 Quellenverzeichnis	131
12.0 Anhang	CD

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Aufbau eines Baumstammes / Holzes	7
Abbildung 3.2: Zusammensetzung nach Elementen	7
Abbildung 3.3: Makromolekulare Verbindungen	7
Abbildung 3.4: Thermische Holzzerersetzung	9
Abbildung 3.5: Phasen der Holzzerersetzung	11
Abbildung 3.6: Die Phasen der langsamen und schnellen Pyrolyse	14
Abbildung 3.7: Verteilung der Produktfraktionen nach Kister	16
Abbildung 3.8: Gasanteile bei der Holzpyrolyse	18
Abbildung 3.9: Schematische Zusammensetzung von Holz	19
Abbildung 3.10: Gewichts- und Energieanteil der festen und flüchtigen Stoffe im Holz	21
Abbildung 3.11: Strukturformel des Ethens	24
Abbildung 3.12: Katalytischer Kreislauf	49
Abbildung 3.13: IR-Spektrometer	53
Abbildung 3.14: Gasküvette	53
Abbildung 3.15: Drei verschiedene Drehachsen des Wassermoleküls	55
Abbildung 3.16: Eigenschwingungen des Wassermoleküls	55
Abbildung 3.17: Prinzip und Aufbau eines IR-Spektrometers	57
Abbildung 3.18: IR-Spektrum von Wasserdampf	58
Abbildung 4.1: Pyrolysereaktor	61
Abbildung 4.2: Wassergekühlter Metallschlauch	62
Abbildung 4.3: Legende zu den Verfahrensfliessbildern	66
Abbildung 5.1: Aufheizgeschwindigkeit des Pyrolyseprozesses	72
Abbildung 5.2: Temperaturverlauf aufgetragen auf die Dauer des Prozesses	73
Abbildung 5.3: Gasproduktion Im Bezug auf die Dauer und die Temperatur	74
Abbildung 5.4: Kondensatbildung im Bezug auf Temperatur und Zeit	75
Abbildung 5.5: Die prozentuale Partikeldichte im Holzgas	76
Abbildung 5.6: Verfahrensfliessbild Versuchsreihe 2.0	79
Abbildung 5.7: Probenahme mittels Gasküvette	81
Abbildung 5.8: IR-Spektrum des Holzgases	82
Abbildung 5.9: IR-Spektrum 1% Ethen in Stickstoff	83
Abbildung 5.10: IR-Spektrum Holzgas vor und nach Molekularsieb 4A	84

Abbildung 5.12: Versuchsaufbau zur Desorption	85
Abbildung 5.13: IR-Spektrum der Desorptionsversuche Molekularsieb 4A	86
Abbildung 5.14: Verfahrensfliessbild Versuchsreihe 3.0	88
Abbildung 5.15: IR-Spektrum der Versuchsreihe 3.0, Gaszirkulation	89
Abbildung 5.16: Verfahrensfliessbild Versuchsreihe 4.0	91
Abbildung 5.16: Aktivkohle und nachgeschaltete Gaswäsche	92
Abbildung 5.17: IR-Spektrum Gastrennung mittels Aktivkohle	92
Abbildung 5.18: Verfahrensfliessbild Versuchsreihe 5.0	94
Abbildung 5.19: Eingesetzter Überdruckreaktor mit Molekularsiebfüllung	95
Abbildung 5.20: IR-Spektrum Holzgas Überdruckreaktor bei 0,8 bar	96
Abbildung 5.21: Desorptionsspektrum der Versuchsreihe 5.0	97
Abbildung 5.22: Vorversuchs-Apparatur Nickel als Katalysator	98
Abbildung 5.23: Verfahrensfliessbild Versuchsreihe 6.0	99
Abbildung 5.24: IR-Spektrum des durch Nickel Pulver	101
Abbildung 5.25: Überdruckreaktor der Vorversuchsreihe mit Nickel Pulver	102
Abbildung 5.26: IR-Spektrum Nickel Pulver im Überdruckreaktor	102
Abbildung 5.28: IR-Spektrum des Synthesegases mit Raney-Nickel	104
Abbildung 5.29: Versuchsaufbau Raney-Nickel	105
Abbildung 5.30: IR-Spektrum Raney-Nickel	106
Abbildung 5.31: Trockenperlen vor und nach dem Versuch	108
Abbildung 5.32: IR-Spektrum der Desorption vom Silikagel	109
Abbildung 6.1: Verfahrensfliessbild der Firma proFagus	111
Abbildung 6.2: Rohrleitung zur Gasabfuhr aus der Retorte	113
Abbildung 6.3: alter Versuchsstand zur Holzaromenuntersuchung	114
Abbildung 6.4: Verfahrensfliessbild Bypass bei der Firma proFagus	115
Abbildung 7.1: Rohölförderung der einzelnen Regionen und Prognose]	118
Abbildung 8.1: Heizöl Preisentwicklung	122
Abbildung 8.2: Vergleich der Energieträger	122

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Edukte und Produkte der Holzpyrolyse	17
Tabelle 3.2: Produktionsentwicklung für Ethen	26
Tabelle 3.3: Anteile der Verfahren bei der Herstellung von PE und KEA	36
Tabelle 3.4: Technische Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder	42
Tabelle 3.5: Technische Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder	42
Tabelle 3.6: Technische Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder	43
Tabelle 3.7: Oberflächen ausgewählter Adsorbentien	46
Tabelle 5.1: Die Inhalte und Ziele der einzelnen Versuchreihen	71
Tabelle 5.2: Spezifische Molekulargröße ausgewählter Gasinhaltsstoffe	77
Tabelle 5.3: Bandenkatalog des Holzgases	82

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angstroem
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BTL	Biomass To Liquid
CAS	Chemical Abstract Service
EMAS	Environmental Management and Audit Scheme
HDPE	High Density Polyethylene
H _U	unterer Heizwert
Kat	Katalysator
IUCAP	International Union of Pure and Applied Chemistry
IR	Infrarot
ISO	International Organisation for Standardisation
KEA	Kumulierter Energieaufwand
KMU	Klein- und Mittelständige Unternehmen
LDPE	Low Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
MSR	Messen, Steuern, Regeln
NRW	Nordrhein Westfalen
NS	Normschliff
P	Produkt
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PR	Pyrolysereaktor
PS	Polystyrol
PSA	Pressure Swing Adsorption
PVC	Polyvinylchlorid
R	Reaktand
UNCED	United Nations Conference on Environment and Development

1.0 Einleitung

„Nachwachsende Kunststoffe“ - ist das Leitbild dieser innovativen Forschungsarbeit. Ethen, der wichtigste Ausgangsstoff der Kunststoffherstellung, kann langfristig aufgrund des verknappenden Erdöls, nur durch alternative Technologien sicher gestellt werden.

Die Erkenntnisse der 1972 einberufenen Stockholmer „Umweltschutzkonferenz“, der 1983 von der Internationalen Kommission für Umwelt und Entwicklung hervorgebrachte Brundtland-Report sowie die Ausführungen der Vereinten Nationen im Rahmen der Rio-Agenda 1992 haben dazu beitragen, dass die Forderungen des modernen Nachhaltigkeitsgedankens global immer mehr Akzeptanz finden. Ein wesentlicher Anspruch an eine zukunftsfähige Entwicklung besteht in der intergenerativen Verteilungsgerechtigkeit, d. h. der Befriedigung der Bedürfnisse heutiger Generationen ohne die Chancen zukünftiger Generationen zu gefährden.

Die Natur schenkt der Menschheit in Form der Biomasse ein nicht unbedeutendes Potenzial an erneuerbaren Energieträgern. Der verantwortungsbewusste Umgang mit natürlichen Rohstoffen stellt sich auf diese Weise als eine der essenziellsten Aufgaben der heutigen Zeit dar. Insbesondere betrifft dies den Umgang mit endlichen Ressourcen. Als um so dringlicher erscheint daher der (ökologische) Ansatz für eine langfristige Sicherung der menschlichen natürlichen Existenzgrundlagen durch die Schonung endlicher Rohstoffreserven und deren stetigen Substitution durch regenerative Ressourcen [1].

„Nach Jahren der Stagnation erleben wir zu unserer großen Besorgnis eine steigende Tendenz beim CO₂-Ausstoß“, warnt Richard Kinley, Leiter des Uno-Sekretariats für den Klimawandel in Bonn [2]. Die aktuellen Gesprächsrunden über Klimawandel, Treibhausgasemissionen und das Kyoto Protokoll unterstreichen die globale Bedeutung des Einsatzes CO₂-neutraler Energieträ-

[1] E.U. Weizsäcker u. a., Faktor Vier, Doppelter Wohlstand – halbiertes Naturverbrauch, 1996
[2] 28.11.2005, www.spiegel.de

ger. Holz zählt zu den CO₂-neutralen Energieträgern und kann durch dessen Einsatz, als nachwachsender Rohstoff, einen großen Teil zum Klimaschutz beitragen.

Im Einklang mit dem auch in diesem Kontext grundsätzlich überzeugenden Verursacherprinzip, müssen sich die Forderungen einer nachhaltigen Entwicklung vor allem an die nördlichen Industrienationen richten. Deren wirtschaftlich unterschiedlichste Zweige finden hinsichtlich ihrer ökonomischen und ökologischen Bedeutung in der chemischen Industrie nach wie vor einen der größten Repräsentanten.

Die Substanz Ethylen (Ethen) bildet massenmäßig das für diesen Industriezweig mit Abstand wichtigste Ausgangsprodukt. Da die Chemikalie annähernd vollständig aus fossilen Energieträgern (Erdöl und Erdgas) bezogen wird, ergibt sich vor dem Hintergrund des oben ausgeführten Sachverhalts ein erhebliches Optimierungspotenzial. Der genannte Tatbestand führt diesbezüglich zwingend zu der Aufgabe der Entwicklung alternativer Herstellungsverfahren. Diese Entwicklung sollte entsprechenderweise unter dem Leitmotiv erfolgen, die Substitution eines wesentlichen Teilbedarfs an fossilen Rohstoffen durch regenerative zu ermöglichen.

„Holz vs. Öl“ oder „Nachwachsende Kunststoffe“ sind Leitmotive der vorliegenden Arbeit. Die Studie hat den Grundgedanken der Substitution von endlichen Rohstoffen durch regenerative aufgegriffen und bietet der chemischen Industrie, durch die Holzvergasung, eine Alternativtechnik zur herkömmlichen Produktion der Massenchemikalie Ethen.

Holz wird mit effizienter Technik seit Jahrzehnten bereits erfolgreich zur Energiegewinnung eingesetzt. Es wird verbrannt, vergast und/oder verkohlt. Das entstehende Holzgas bietet, neben den energiereichen Inhaltsstoffen zur Verbrennung, auch andere, nämlich stoffliche Nutzungsmöglichkeiten.

2.0 Forschungsrahmen, Projektziele, Vorgehensweise

Die vorliegende Masterarbeit stellt eine weitere Teilstudie eines Forschungsprojektes des Arbeitskreises Chemie und Umweltmanagement an der Fachhochschule Lippe und Höxter im Fachbereich Technischer Umweltschutz dar.

Das Rahmenprojekt hat zum Ziel, die nachwachsende Ressource Holz zum Zwecke der Gewinnung der Massenchemikalie Ethen verstärkt zu nutzen. Die Forschungsansätze basieren dabei auf den allgemeinen Erkenntnissen über die Ethensynthese im Zuge der thermischen Holzzerersetzung. Diesbezüglich sollen technische Ansätze zur Extraktion des Ethens aus dem Holzgas sowie zur Steigerung des Ethengehalts in dem Selbigen erarbeitet werden. Die Forschung zielt weiterhin auf die direkte Nutzung des auf diese Weise gewonnenen Ethens zur Herstellung von Kunststoffen, vor allem Polyethylen, ab.

Die vorliegende Teilstudie erfolgt im Kontext des dargestellten Forschungsrahmens. Im Teil A werden die theoretischen Grundlagen der angewendeten Praktiken, sowie die Bedeutung des Ethens in der Industrie dargelegt.

Der Teil B der Arbeit hat die experimentellen Maßnahmen bezüglich der thermischen Holzzerersetzung zum Gegenstand. Dementsprechend wird als Ziel die Entwicklung einer geeigneten Versuchsanlage für eine Versuchsreihe zur Pyrolysegasproduktion aus dem Rohstoff Holz, bis hin zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, definiert. Die Vorgehensweise wird bestimmt durch die stufenweise Konstruktion und Implementierung der Labor-Pyrolyse-Anlage. Im Bezug zu bereits abgeschlossenen Vorversuchen im kleineren Maßstab, soll nun ein scale-up in den Technikumsmaßstab erfolgen. Dabei werden die Versuchsdimensionen vom bisherigen Gramm-Bereich in den Kilogramm-Bereich der Trockenmasse Holz erweitert. Des Weiteren wird als Aufgabenstellung die grundlegende Untersuchung der Isolierung einzelner Holzgasbestandteile definiert. Das formulierte Ziel, bekannte und neue Methoden zur Gastrennung einzuset-

zen und zu diskutieren, soll anhand spezifischer Modifikationen der Labor-Pyrolyse-Anlage erreicht werden. Die experimentelle Vorgehensweise ist festgelegt durch den Einsatz variierender Materialien und Methoden in unterschiedlichen Versuchsreihen. Entnommene Gasproben werden mittels IR-Spektrometer analysiert und die Ergebnisse anhand der individuellen Spektren bewertet. Dabei ging es um die Erarbeitung entsprechender Aussagen auf der qualitativ / halbquantitativen Ebene. Es werden dementsprechend erste Erkenntnisse über die Gewinnung von Ethen im Zuge der Holzpyrolyse gewonnen.

Der abschließende Teil C befasst sich mit der theoretischen Betrachtung der wirtschaftlichen Situation der Ethen- und Holzkohleherstellung, u.a. bezogen auf ein langfristiges Ziel des Rahmenprojektes, die gewonnenen Ergebnisse, in Zusammenarbeit mit dem in Bodenfelde ansässigen Holzkohle produzierenden Unternehmen *proFagus*, in Form eines „Ethen-Bypasses“ in den großtechnischen Maßstab zu übertragen. Vervollständigt wird die Arbeit durch eine themenübergreifende Nachhaltigkeitsdiskussion.

3. Einführung in die theoretischen Grundlagen

3.0 Thermische Holzzersetzung

Im Gegensatz zur konventionellen Ethenherstellung aus verknappendem Erdöl, befasst sich diese Arbeit mit Methoden, die Massenchemikalie Ethen durch ein alternatives Verfahren zu gewinnen. Holz als nachwachsender Rohstoff kann durch thermische Umsetzung (hier: Pyrolyse) in verschiedene Phasen aufgespalten werden. Die gasförmige Phase besteht zu einem geringen Prozentsatz aus Ethen und kann somit als alternative Quelle des Grundstoffes z.B. zur Kunststoffherstellung dienen.

3.1 Das Pyrolysemedium Holz

Holz ist seit Menschengedenken die Werkstoffquelle schlechthin. Es unterliegt der Nutzung wie kein anderes Material. Es gibt nahezu kein Handwerk, das ohne Holz auskommt: z.B. als Werkzeug, Werkbank, Werkstoff, Brennstoff, und Rohstoff. Massiv, gespalten, zerspant, zerrieben, aufgelöst und verbrannt ist Holz bis heute unverzichtbar. Es wärmt und kleidet uns, schützt vor Kälte und Hitze, als Papier trägt und bewahrt es Informationen, wir essen und trinken von hölzernen Tischen, sitzen auf hölzernen Stühlen und schlafen in hölzernen Betten. Wir spielen mit Holz und machen mit ihm Musik. Glattes Holz zu berühren ist warm und angenehm, einfach ein wohltuender unersetzbarer Rohstoff.

Produkte aus Holz sind schön und vielfältig, mehr als 25 heimische Holzarten werden in Europa nachhaltig genutzt, jede hat besondere Eigenschaften. Holz ist dauerhaft, anpassungsfähig, schön und praktisch. Seine Bearbeitung ist einfach und energiesparend, seine Reparaturfähigkeit hoch. Holzprodukte sind nachhaltige Zukunftsprodukte und somit ihren Preis wert. Holz besteht aus Millionen von Zellen, mit isolierenden Hohlräumen dazwischen und Zellwänden, die Feuchtigkeit aufnehmen und abgeben. Fußböden, Wände und Möbel aus Holz haben die gleichen Eigenschaften und sorgen in unseren Wohnungen für ein gesundes Wohnklima [1].

[1] Vgl.: <http://www.forst-hamburg.de/holz.htm>

Die in Deutschland und Europa vorhandenen Biomassepotenziale sind in einer Vielzahl von Studien abgeschätzt worden [2]. Das Biomassepotenzial besteht zum überwiegenden Teil aus holzartiger Masse (43%), wovon ein Viertel auf den ungenutzten Holzzuwachs entfällt [3]. Daraus wird ersichtlich, dass die weitergehende Nutzung von Holz und Altholz auch in größeren Maßstäben möglich ist. Jedes Jahr wachsen 60.000.000 m³ Holz bundesweit in unseren Wäldern hinzu. Genutzt werden hingegen nur 40.000.000 m³. Ein Drittel des jährlichen Zuwachses wird demnach derzeit nicht verwertet.

Das Kulturland Kreis Höxter ist die laubholz- und buchenreichste Region in NRW. Für diese rd. 35.000 ha Waldfläche ist das Staatliche Forstamt Bad Driburg grundsätzlich zuständig. Die Buche steht - wie das Energieholz auch - beispielhaft für den Agenda 21 Gedanken [4]. Aus den oben genannten Gründen der lokal ausreichend wachsenden Buchenholzvorkommen haben wir uns bei der Auswahl des Pyrolysemediums für die Buche bzw. Rotbuche entschieden. Darüber hinaus ist die Forschungsarbeit darauf ausgerichtet mittel- bis langfristig einen Ethen-Bypass bei der Firma proFagus, die ebenfalls überwiegend mit Buchenholz arbeitet, zu entwickeln und zu installieren.

Holz ist ein Pflanzenmaterial, das von den Holzgewächsen im Bereich des so genannten Kambiums [5] nach innen gebildet wird. Es ist chemisch und vom Aussehen her uneinheitlich. Das frisch geschlagene Holz enthält etwa 40-60% Wasser, das beim luftgetrockneten Holz nur noch etwa 20% ausmacht. Wegen des hohen Sauerstoffanteils ist der Energiegehalt nicht so groß wie bei anderen Heizmaterialien, so besitzt trockenes Holz einen Heizwert H_u zwischen 4,0 und 4,4 kWh/kg [6]. Die drei wesentlichen Bestandteile des Holzes sind Zellulose (53,5 %), Hemizellulose (25,9%) und Lignin (22,5%) und andere [6]. Die durchschnittliche Dichte von Buchenholz liegt bei 0,72 kg/dm³.

[2] Vgl.: z.B. Mantau, U. et al.: Holzrohstoffbilanz Deutschland, Bestandsaufnahme 2002

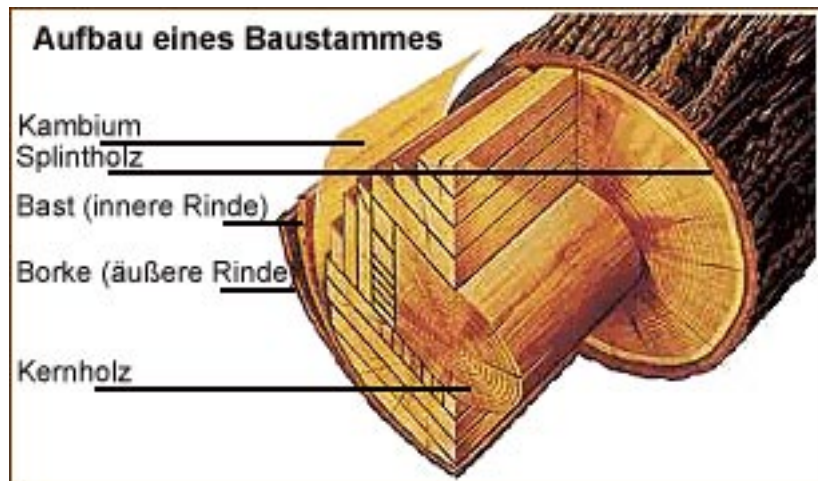
[3] Vgl.: Specht, M., Zuberbühler, U., Bandi, A.: Kraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen - Potenziale, Herstellung, Perspektiven - Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden Württemberg (ZSW), Stuttgart

[4] Vgl.: www.forstamt-baddriburg.nrw.de

[5] Kambium: Wachstumsschicht zwischen der Splintholzzone und der Rinde

[6] Vgl.: http://www.bhkw-anlage.de/bhkw_anwendung_holzgas.htm

Abbildung 3.1:
Aufbau eines
Baumstammes /
Holzes [7]



Es gibt verschiedene Arten von Hölzern, aber elementar besteht luftgetrocknetes Holz mit einer Restfeuchte von ca. 20% aus: etwa 49 bis 50 % Kohlenstoff, 43 bis 45 % Sauerstoff, 6 % Wasserstoff und geringe Mengen von Stickstoff, Kalium, Calcium, Phosphor, Natrium, Magnesium und Schwefel [8].

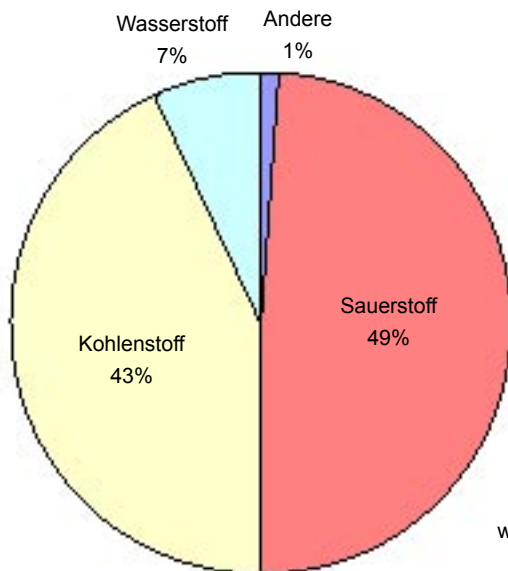


Abbildung 3.2: Zusammensetzung
nach Elementen

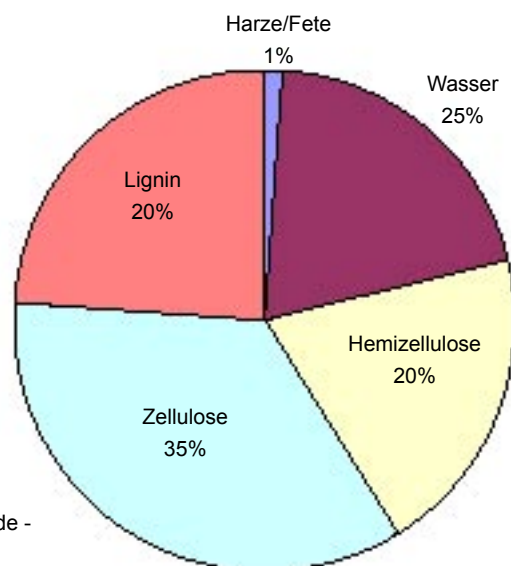


Abbildung 3.3: Makromolekulare
Verbindungen

[7] Vgl.: <http://www.kaminholz-mobil.de/holzinfo.htm>

[8] Vgl.: http://www.bhkw-anlage.de/bhkw_anwendung_holzgas.htm

Der Lebensweg des Rohstoffes Holz ist nach der stofflichen Verwertung noch nicht zuende, da Rest- und Althölzer noch zur Energiegewinnung genutzt werden können. Neben der energetischen Nutzung der „Abfallprodukte“, kann Holz allerdings auch stofflich weitergenutzt werden. Die Weiterverarbeitung von Rest- und Abfallholz als Festmaterial, wie z.B. zu Sperrholzplatten ist bekannt, die stoffliche Nutzung der gasförmigen Fraktion ist hingegen weitgehend unbekannt und ungenutzt. Bisher werden Holzgase, die bei der Pyrolyse entstehen, nahezu ausschließlich energetisch zur Wärme und Stromgewinnung genutzt.

Die stoffliche Nutzung der gasförmigen Fraktion eröffnet völlig neue Möglichkeiten und Arbeitsbereiche. Natürlich ist die derzeitige Nutzung des Festmaterials als Holzhackschnitzel oder Holzpellet und des Holzgases zur Gewinnung von Energie ein großer Fortschritt im Hinblick auf die Substitution von Erdöl, Erdgas und Kohle. Doch sehen wir nun die Möglichkeit, gleichzeitig energetisch und stofflich, fossile Rohstoffe zu schonen.

Die energetische Nutzung beschreibt die thermische Zersetzung des Holzes, u.a. zu Holzgas, zur Gewinnung von Wärme, Strom und Treibstoff. Im Gegensatz zur stofflichen Nutzung wird bei der energetischen Nutzung das Holz in molekulare Einzelbestandteile aufgespalten. Die Thermische Holzzersetzung wird im folgenden Abschnitt 3.2 detailliert beschrieben. Holz kann in verschiedenen Formen energetisch genutzt werden, die bekanntesten sind Scheitholz, Holzhackschnitzel und Holzpellets für Heizanlagen und Block-Heizkraftwerke.

Die thermische Zersetzung des Holzes ist Basis für die Gewinnung des hier untersuchten Holzgasbestandteils Ethen. Hier vermischt sich nun die Terminologie „stofflich“ und „energetisch“ ein wenig, denn mit dem entwickelten Zwischenschritt der Ethenisolierung aus dem Holzgas (siehe Teil B), kann ein Teil des Holzgases, das Ethen, stofflich und ein anderer, größerer Teil energetisch weiter genutzt werden. Daher schließt die partielle stoffliche Gasnutzung die energetische keineswegs aus, da energiereiche Gasbestandteile, wie Methan, auch nach der Isolation von Ethen, weiterhin zur Wärme- und Stromerzeugung zur Verfügung stehen. Infolgedessen hat eine zwischengeschaltete Ethenisolierung nur wenig Effekte auf den Energiegehalt bei der Fortführung zur energetischen Nutzung.

3.2 Die thermische Umsetzung des Holzes

Durch eine thermochemische Umwandlung der Biomasse (Verkohlung, Verflüssigung oder Entgasung) werden die organischen Stoffe in erster Linie unter dem Einfluss von Wärme, wie in Abbildung 4.3 beschrieben, in feste (10-15%), flüssige (bis zu 75%) und/oder gasförmige (15-20%) Energieträger mit bestimmten Eigenschaften umgewandelt. Je nach Bedarf und Ziel der Umsetzung unterliegt das Holz einer besonderen Vorbehandlung.

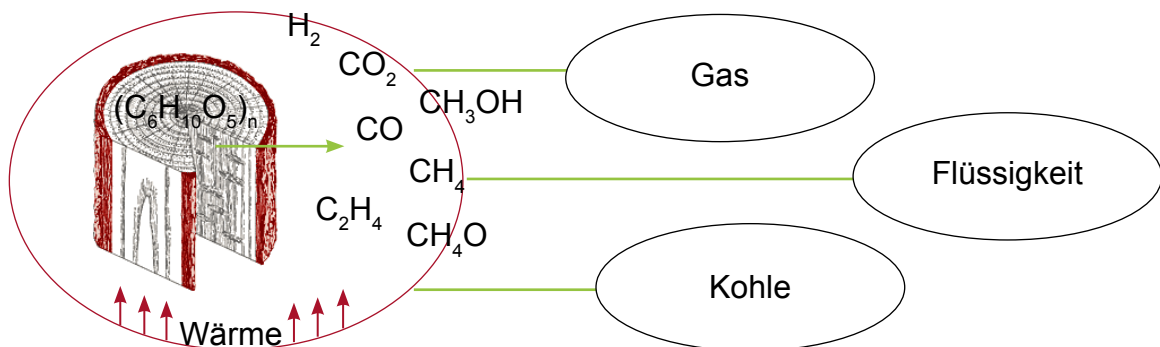


Abbildung 3.3: Thermische Holzersetzung

Bei dem Ziel der Verflüssigung, z.B. zur Essigsäureproduktion, von Holz zum Beispiel hat das Holz einen weitaus höheren Wassergehalt als bei der Verkohlung, hier gilt das Flüssigprodukt eher als Abfall. Je nach Ziel sind verschiedene Verfahren einzusetzen, die Holzverflüssigung mittels Flash-Pyrolyse zum Beispiel ist, im Gegensatz zur Holzverkohlung, ein modernes Verfahren, dessen spezielle Verfahrensparameter hohe Flüssigausbeuten ermöglichen. Die wesentlichen Merkmale der Flash-Pyrolyse sind sehr hohe Aufheiz- und Wärmeübertragungsraten und eine Temperaturkontrolle im Bereich von ca. 475 °C. Schnelles Abkühlen und Abscheiden der Produkte führen zur Erzielung hoher Flüssigausbeuten [9].

[9] Vgl.: <http://www.bfafh.de/inst5/51/index.htm>

Die Zersetzung von Biomasse wird im allgemeinen bestimmt durch mehrere erhebliche Einflussfaktoren. Der Prozess und die Prozessdauer ist im wesentlichen abhängig von der Temperatur, vom Wassergehalt des eingesetzten Stoffes, vom Sauerstoffgehalt der Umgebung, von der Prozessführung, sowie von der eingesetzten Technik (Ofen- oder Reaktortyp).

Die Temperatur wird unten in den einzelnen Phasen der Holzzersetzung beschrieben. Der Wassergehalt wird bezüglich der Gesamtmasse folgendermaßen definiert [10]:

$$Y_{H_2O} = \frac{m_{H_2O} [L]}{m_{Biomasse} [kg]} = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{TS}} * 100 \quad [\%] \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Letztendlich ist der Prozess aber grundlegend abhängig vom Sauerstoffgehalt der Umgebung, denn bei einem sehr geringen Sauerstoffgehalt wird die letzte Stufe der Holzzersetzung nicht erreicht. Der Sauerstoffgehalt, oder die stöchiometrische Luftmenge (Mindestluftbedarf) wird durch die Luftüberflussszahl λ definiert, sie ergibt sich aus dem Quotienten der tatsächlichen Luftmenge und der stöchiometrisch notwendigen Luftmenge [10]:

$$\lambda = \frac{m_{eff} [kg]}{m_{stoch} [kg]} = \frac{\text{effektive Luftmenge}}{\text{stöchiometrische Luftmenge}} \quad [-] \quad (\text{Gl. 3.2})$$

[10] Vgl.: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Technik erneuerbarer Energien, Teil 2, Biomasse - und: <http://www.ltnt.ethz.ch/teaching/Kapitel5-Biomasse.pdf>

3.2.1. Die Phasen der Holzzersetzung

Holz ist im Gegensatz zu flüssigen Energieträgern wie Gas oder Öl kein homogener Brennstoff. Daher werden bei der Holzverbrennung drei abzugrenzende Phasen unterschieden:

Die drei Phasen der Holzzersetzung [11]:

1. Trocknung
2. Entgasung
3. Verbrennung

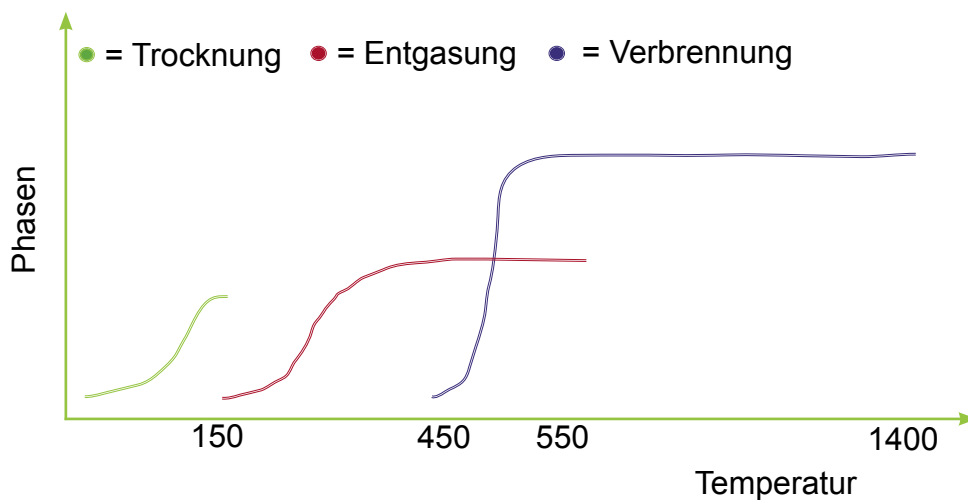


Abbildung 3.4: Phasen der Holzzersetzung

Trocknung (bis 150 °C)

Die Verdampfung des im Holz gebundenen Wassers ist bezeichnend für die erste Phase der Holzverbrennung. Der Feuchteanteil des Holzes ist ausschlaggebend für die Dauer der Trocknungsphase. Außerdem bestimmt die Holzfeuchte die benötigte Aktivierungsenergie, die von außen, in Form von

[11] Vgl.: FREITAG, THOMAS: Diplomarbeit: Entwurf einer Labor-Holzvergasungsanlage, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1994

Hitze, aufgebracht werden muss, um das gebundene Wasser zu verdampfen. Infolgedessen handelt es bei der Trocknung von Holz um einen endothermen Prozess.

Entgasung (Pyrolyse) (150-550 °C)

Flüchtige Holzbestandteile gehen in die Gasphase über. Etwa 20 % der Holzbestandteile bleiben als Holzkohle übrig, wenn die Kohlevergasungstemperatur (600 - 800 °C) nicht erreicht wird. Die Pyrolyse ist der Schwerpunkt dieses Projektes und wird daher im Abschnitt 4.2.2. detaillierter beschrieben.

Verbrennung (Oxidation, 400-1300 °C)

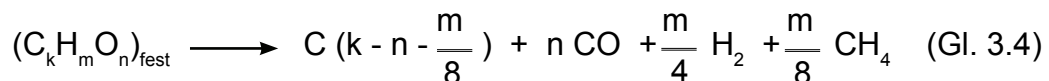
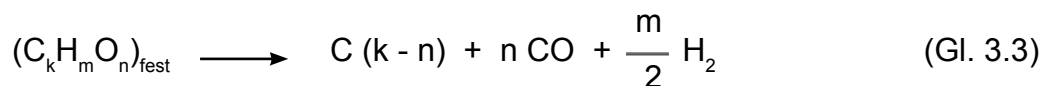
Ab der Zündtemperatur von ca. 400 °C reagieren die brennbaren Gase mit Luftsauerstoff. Man spricht hierbei von Oxidation oder Verbrennung. Relativ große Mengen Luftsauerstoff werden als Oxidationsmittel überstöchiometrisch ($\lambda > 1$), also mehr als benötigt, zur Verfügung gestellt. Es können Temperaturen bis zu 1300 °C erreicht werden. Gleichzeitig wird das Gas aus der Holzkohle oxidiert, wobei ebenfalls Energie frei wird und weiter mit Brennstoff reagiert - es entsteht eine Kettenreaktion. Die Verbrennung ist, im Gegensatz zu den anderen zwei Phasen exotherm. Übrig bleibt Asche (Rest-Kohlenstoff) [12].

[12] Vgl.: FREITAG, THOMAS: Diplomarbeit: Entwurf einer Labor-Holzvergasungsanlage, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1994

3.2.2 Die Holzpyrolyse (Entgasung)

Die Pyrolyse oder Entgasung entspricht dem Prozess, der im Rahmen der Laborversuche zur thermischen Holzzersetzung praktiziert wurde. Aus diesem Grunde soll auf den Pyrolyseprozess des Holzes ausführlicher eingegangen werden. Grundsätzlich bezeichnet die Pyrolyse die thermische Zersetzung eines Stoffes unter Ausschluss von Sauerstoff ($\lambda = 0$).

In diesem Zusammenhang bedeutet die Zersetzung von Holz eine physikalische Aufspaltung makromolekularer Verbindungen wie Zellulose, Hemicellulose und Lignin in kleinere Verbindungen. Der Pyrolyseprozess kann nach Jüntgen durch die folgenden parallel ablaufenden allgemeinen Reaktionen beschrieben werden [13]. Dabei wird die Anwesenheit von Stickstoff im Pyrolysegut vernachlässigt. Die Gleichungen zeigen die Massenbilanz der einzelnen Bestandteile bei der thermischen Umsetzung von Holz.



mit $(C_k H_m O_n)_{\text{fest}}$ = Bruttoformel Holz in mol; m = Masse in kg

Der Pyrolysevorgang ist den meisten Fällen eine schwach endotherme Reaktion, deren Energiebedarf von Außen, d.h. durch kontinuierliches Beheizen des Brennguts, gedeckt werden muss. Der genaue Reaktionsablauf ist dabei stark von den Parametern Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit abhängig.

[13] Vgl.: Jüntgen, H., van Heek, K.: Kohlevergasung, Grundlagen und technische Anwendung, Verlag Karl Thieme, Münschen, 1981

Hinsichtlich der Aufheizgeschwindigkeit wird zwischen der schnellen und der langsamen Pyrolyse unterschieden. Die spezifischen Eigenschaften bzw. der Ablauf der schnellen und langsamen Pyrolyse werden im Folgenden verkürzt erläutert [14]:

Schnelle Pyrolyse

Aufheizgeschwindigkeit 5 – 100 K/s

Maximale Teerbildung im Bereich von 550 – 600 °C

Wesentlicher Unterschied zur langsamen Pyrolyse:

deutlich geringere Teerkonzentrationen aufgrund größerer Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Teerumsetzung

Die schnelle Pyrolyse kommt z.B. bei Vergasungsprozessen in der Wirbelschicht vor. Hinsichtlich der im Rahmen der Projektarbeit durchgeführten Pyrolyseversuche ist diese Form der Pyrolyse von untergeordneter Bedeutung. Der praktizierte Pyrolyseprozess entspricht der nun folgenden langsamen Pyrolyse. Die praktizierte mittlere Aufheizgeschwindigkeit liegt bei ca. 0,174 K/s.

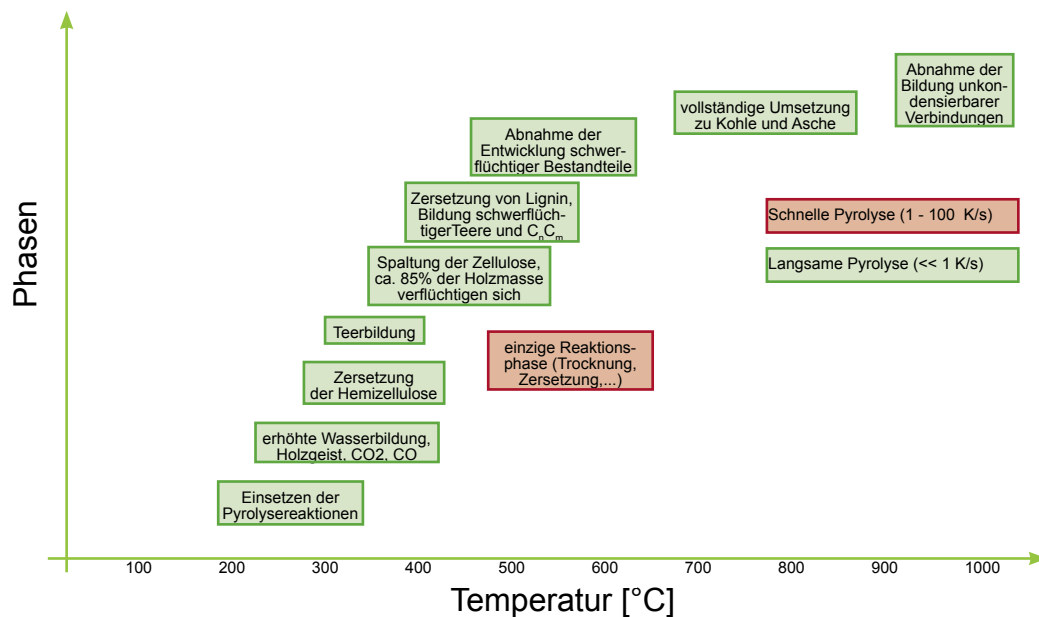


Abbildung 3.5: Die Phasen der langsamen [<< 1K/s] und schnellen [1-100K/s] Pyrolyse

[14] Vgl.: FREITAG, THOMAS: Diplomarbeit: Entwurf einer Labor-Holzvergasungsanlage, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1994

Langsame Pyrolyse [15]

Aufheizgeschwindigkeit $\ll 1 \text{ K/s}$

200 °C	Einsetzen der Pyrolysereaktionen
200-300 °C	Zersetzung der Hemicellulose
220-250 °C	Bildung größerer Mengen Wasser, Holzgeist, CO_2 und Kohlenmonoxid
280 °C	Teerbildung
325 – 375 °C	Spaltung der Zellulose unter Bildung von CO_2 und CH_3OH . Umsetzung von 80-85 % der Holzmasse in flüchtige Bestandteile (leichtflüchtige Teere und org. Säuren)
375 °C	Zersetzung von Lignin in kürzere Verbindungen. Bildung schwerflüchtiger Teere und Kohlenwasserstoffe
400 °C	Abnahme der Entwicklung schwerflüchtiger Verbindungen
> 700 °C	Kohlenstoff liegt vollständig als Holzkohle mit Ascheanteilen vor
bis 1000 °C	stetig abnehmende Bildung unkondensierbarer Verbindungen

[15] Vgl.: FREITAG, THOMAS: Diplomarbeit: Entwurf einer Labor-Holzvergasungsanlage, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1994

3.3 Die Reaktionsprodukte

Die im Zuge des Pyrolyseprozesses anfallenden Produkte sind, wie in Abbildung 3.6 verdeutlicht, bezüglich ihrer quantitativen Zusammensetzung von der jeweiligen Prozessführung abhängig. Prinzipiell entstehen die folgenden drei Hauptkomponenten:

1. Gasförmige Fraktion (Pyrolyse- oder Holzgas)
2. Flüssige Fraktion (Holzgeist)
3. Feste Fraktion (Holzkohle)

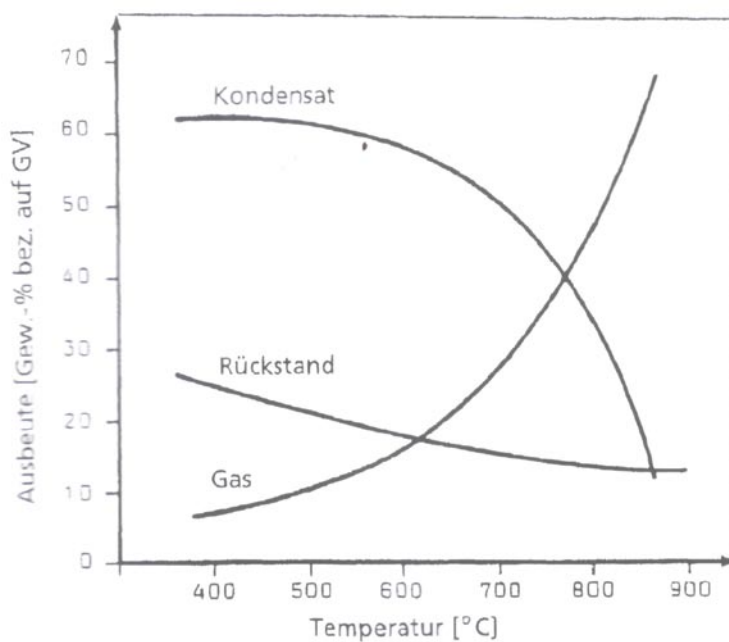


Abbildung 3.6: Verteilung der Produktfraktionen nach Kister [16]

Wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, besteht Holz aus drei wesentliche Bestandteilen: Cellulose, Lignin und Hemicellulose, die ja nach Holzart in unterschiedlichen Mengenanteilen vorliegen. Bei der Pyrolyse des Holzes laufen eine Vielzahl komplexer chemischer Zersetzungsreaktionen ab. Aus den drei Holzbestandteilen entstehen unter pyrolytischen Bedingungen jeweils unterschiedliche Produkte, die folgend in der Tabelle 3.1 gelistet sind.

[16] Vgl.: Kistler, R.: Das Verhalten der Schwermetalle bei der Pyrolyse von Klärschlamm, Diss ETH Nr. 7954, Zürich, 1986

Tabelle 3.1: Edukte und Produkte der Holzpyrolyse [17]

Holzbestandteil	Anteil %	Daraus entstehende Produkte
Lignin	20-30	Holzkohle, Holzteer, Wasserstoff, Methanol, Methan, Ethen, Wasser, Teeröle, phenolhaltige Kondensate
Cellulose	40-50	Holzkohle, Holzteer, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Essigsäure, Ameisensäure, Wasser
Hemicellulose	10-30	Essigsäure, Ameisensäure, Kohlenmonoxid, Methan, Furfural, Wasser, phenolhaltige Kondensate

3.3.1 Das Hauptprodukt der Pyrolyse: Das Holzgas

Der Gaserzeugungsprozess beruht auf den Effekt der unvollständigen Verbrennung. Im Gegensatz zur normalen, vollständigen Verbrennung bei der ausreichend Sauerstoff vorhanden sein muss, wird bei der Holzgaserzeugung weniger bis gar kein Sauerstoff zugegeben, als für die Verbrennung erforderlich ist (unterstöchiometrisches Verfahren). Statt der üblichen Verbrennungsprodukte Kohlendioxid und Wasser entstehen bei der Holzvergasung auch hohe Anteile an Kohlenmonoxid, Methan, Ethen und Wasserstoff.

Die quantitative Zusammensetzung des Holzgases ist neben der Prozessführung auch stark vom Temperaturverlauf abhängig. Grundsätzlich kann bei einer Pyrolysetemperatur von 350 °C von folgender Holzgaszusammensetzung ausgegangen werden [18]:

[17] Vgl.: Branchenbezogene Merkblätter zur Altlastenentsorgung, Hochschule für Technik und Wirtschaft im Auftrag des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie

[18] Vgl.: www.bhkw-anlage.de

- 49% Kohlendioxid
- 34% Kohlenmonoxid
- 13% Methan
- 2% Ethen (und andere Kohlenwasserstoffe)
- 2% Wasserstoff

Unter den dargestellten Voraussetzungen weist das Holzgas einen durchschnittlichen Heizwert (H_u) von $\approx 4 \text{ kWh/m}^3$ oder 4500 kJ/m^3 . Im Vergleich: Heizwert Erdgas $\approx 10 \text{ kWh/m}^3$.

Die Holzgaszusammensetzung schwankt je nach Stadium der Verkohlung, während anfangs mehr Kohlendioxid und Kohlenmonoxid produziert wird, kommt es gegen Ende zur erhöhten Methan (CH_4) - und Kohlenwasserstoffproduktion. Mengenmäßig relevant sind einerseits aliphatische Verbindungen, insbesondere Methan und Ethan (C_2H_6), aber auch Säuren wie z.B. Essigsäure [19]. Die Abbildung 3.7 stellt die Gaszusammensetzung im Bezug auf die Pyrolysetemperatur nach Kistler [20] dar.

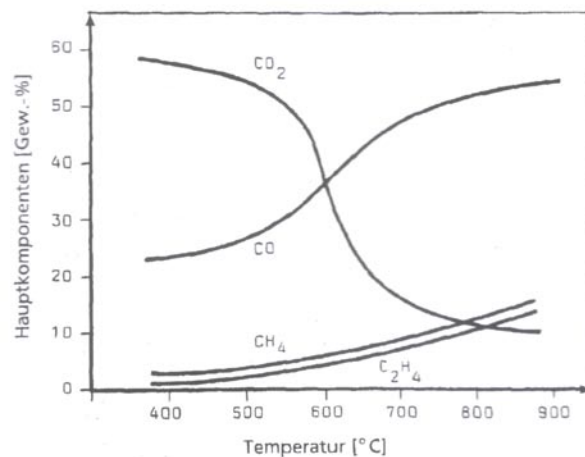


Abbildung 3.7: Gasanteile bei der Holzpyrolyse [20]

[19] Vgl.: Nussbaumer, T., Dioxin und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung, BUWAL, Bern, 2004

[20] Vgl.: Kistler, R.: Das Verhalten der Schwermetalle bei der Pyrolyse von Klärschlamm, Diss ETH Nr. 7954, Zürich, 1986

3.3.2 Die Nebenprodukte

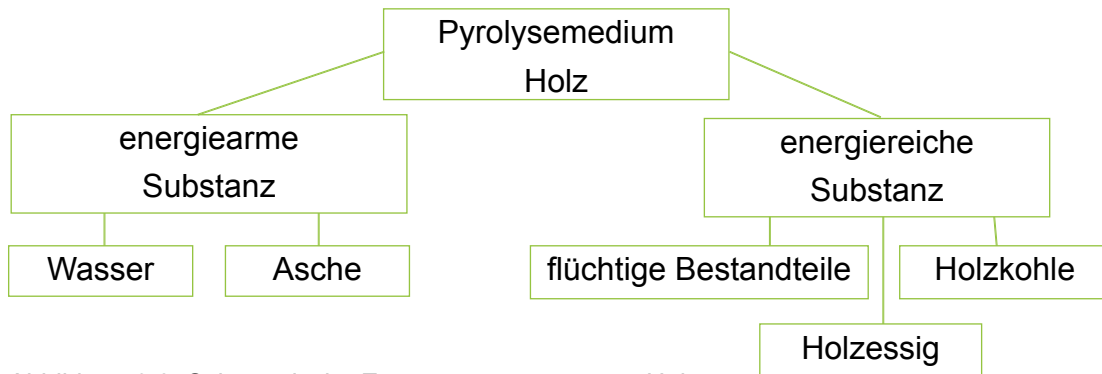


Abbildung 3.8: Schematische Zusammensetzung von Holz

3.3.2.1 Das Kondensat

Synonyme: Holzgeist, Holzsäure, Rohholzessig, Holzessig

Entgegen des üblichen Verständnisses von Holzgeist als Methylalkohol (Methanol) wird im Kontext der Holzpyrolyse unter Holzgeist ein kondensiertes Stoffgemisch bestimmter Zusammensetzung bezeichnet. Bei einer angenommenen Pyrolysetemperatur von 350 °C kann von der folgenden Zusammensetzung ausgegangen werden [21]:

- 75 - 80% Wasser
- 12% Essigsäure
- 1-2% Holzgeist - Gemisch aus Methanol, Aceton, Methylacetat und sog. Holzgeistölen
- 10% gelöster Teer - Gemisch aus, Lactonen, Phenolen, Phenolharzen u. a.

Essigsäure ist ein wichtiges industrielles Gut welches in großen Mengen hergestellt und verarbeitet wird. In der Industrie spricht man beim Herstellungsprozess von der „trockenen Destillation“ von Holz.

[21] Vgl.: Branchenbezogene Merkblätter zur Altlastenentsorgung LAWA und IHK

3.3.2.2 Holzkohle

Am Ende des Pyrolysevorgangs sind alle flüchtigen flambbildenden Gase und Bestandteile aus dem Pyrolysegut ausgetreten. Es liegt als Rückstand Holzkohle vor, der größtenteils aus Kohlenstoff besteht.

Die Holzkohle ist allerdings kein reiner Kohlenstoff, sondern ein komplexes Gemisch organischer Verbindungen [22]:

- 81-90% Kohlenstoff
- 6% Sauerstoff
- 3% Wasserstoff
- 1% Stickstoff
- 6% Feuchtigkeit
- 1-2% Asche

Holzkohle bildet ein lockeres, schwarzes Produkt, welchem wegen der vielen mikroskopisch kleinen Nischen, Vertiefungen, Kanäle usw. ein hohes Adsorptionsvermögen aufweist. Beim Anschlagen gibt sie einen klingenden Ton. Sie lässt sich verhältnismäßig leicht entzünden und brennt dann ohne Flamme aufgrund seiner feinen Poren sehr heiß weiter.

3.3.2.3 Holzasche

Holzasche entsteht im Gegensatz zur Holzverkohlung nur bei der Verbrennung von Holz. Sie besteht zum größten Teil aus Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat und Soda. Holzasche kann im Gegensatz zu fossiler Kohleasche im Garten eingesetzt werden, vorausgesetzt sie stammt von unbehandeltem Holz. Der Nährstoffgehalt ist unterschiedlich. Holzasche von Laubbäumen enthält viele Spurenelemente, bis zu 35% Kalium und 16% Magnesium, einige Prozente Phosphor. Nadelholzasche enthält bis zu 35% Kalk, Magnesium, Phosphor und Spurenelemente [22].

[22] Vgl.: www.bhkw-anlage.de

3.3.2.4 Holzteer

Holzteer ist ein komplexes Gemisch aus aliphatischen und aromatischen Verbindungen. Besonders Phenole bzw. substituierte Phenole und Phenoether sind hier zu nennen. Hervorzuheben ist das enthaltene Benzo(a)pyren, es ist erwiesenermaßen bei Hautkontakt stark krebserregend.

Die Produkte der Holzpyrolyse werden nahezu vollständig vermarktet. Die Abbildung 3.9, der Energie- und Gewichtsanteil der Produkte vervollständigt das Kapitel über die Produkte der Holzpyrolyse.

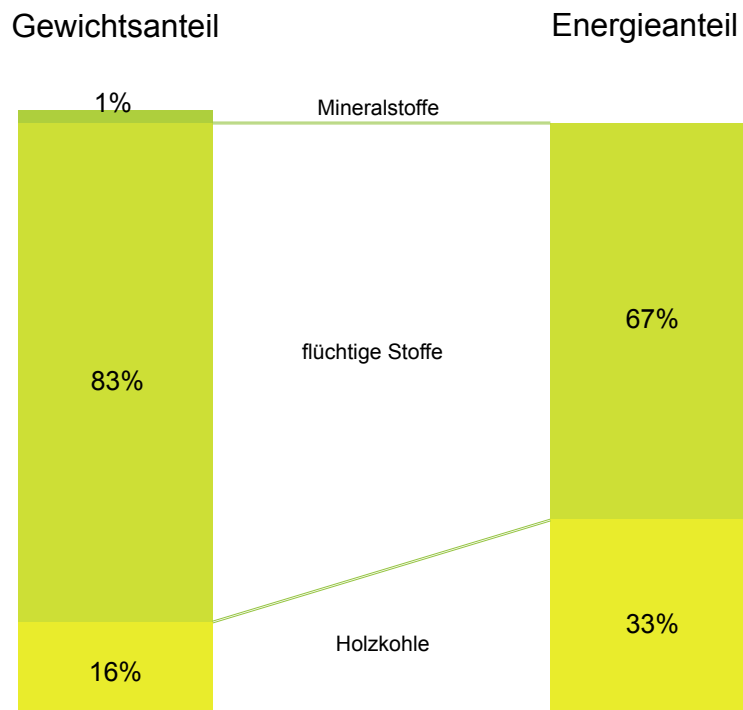


Abbildung 3.9: Gewichts- und Energieanteil der festen und flüchtigen Stoffe im Holz [23]

[23] Vgl.: Ebert, H.P.: Heizen mit Holz, Ökobuch, 6. Auflage, 1998

3.2 Das Ethen

Ethen ist, wie zuvor erklärt, ein Inhaltsstoff des Holzgases. Die Bedeutung der Sicherstellung des Ethens wird in den nächsten Abschnitten konkretisiert.

3.2.1 Eigenschaften

Ethen ist der wichtigste organische Rohstoff der chemischen Industrie. Es ist ein Grundstoff für unzählige verschiedenartige Produkte. Zudem hat das Ethen bei thermischen Anwendungen als Brenngas, wie Flammsspritzen oder Schweißen, hohe Bedeutung.

Literarisch liegen keine genauen Daten der Erstentdeckung des Ethens vor, allerdings wurde das Ethen, mit dem Trivialnamen Ethylen (früher Äthylen) 1785 erstmals von niederländischen Chemikern synthetisiert. Es wurde ab 1795 Olefingas genannt. Mitte des 19. Jahrhunderts wurde von dem Ethylrest (C_2H_5) das Gas Ethylen abgeleitet. 1866 wurde es von August Wilhelm von Hofmann in Ethen umgenannt. Diese Nomenklatur war schließlich auch Basis der IUPAC-Nomenklatur [24]. Folglich ist davon auszugehen, dass das Ethen schon mehrere Hundert Jahre bekannt ist. 1806 stellte John Dalton eine Strukturformel auf. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden erstmals organische Säuren wie Bernsteinsäure mittels Ethen synthetisiert [25].

Ethen gehört zu der Gruppe der Polyene, also zu den organischen Verbindungen die eine oder mehrere Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten. Polyene werden weiterhin unterteilt in Alkane, Alkene und Alkine. Während die Alkane die Stoffgruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe bezeichnen, die keine Mehrfachbindung zwischen den Atomen aufweisen und die Alkine ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung beschreiben, ist das Ethen das Einfachste der Alkene. Alkene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffdoppelbindung (siehe Abbildung 3.4) mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n} . Ausgehend vom historischen Olefingas (Ethen) wurden Alkene

[24] IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

[25] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Ethen>

früher auch Olefine genannt. Auch im heutigen Sprachgebrauch beschreiben Olefine noch die Gruppe der Alkene.

Allgemein ist Ethen aufgrund der hohen Elektronendichte zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen wesentlich reaktiver als zum Beispiel das Alkan Ethan. Das Ethen ist ein farbloses, hochentzündliches Gas mit süßlichem Geruch, die wichtigsten Stoffeigenschaften des Ethens sind im Folgenden aufgeführt:

Summenformel: C_2H_4

Rationelle Formel: $H_2C=CH_2$

CAS [26] Nummer: 74-85-1

Molmasse: 28,05 g/mol

Aggregatzustand bei Raumtemperatur: gasförmig

Dichte: 1,26 g/L

Siedepunkt: -104 °C

Schmelzpunkt: -169 °C

Löslichkeit: 250 mL/LH₂O (bei 0 °C)

Dampfdruck: 41000 hPa (bei 0°C)

Schmelzwärme: 3,35 kJ/mol

Verdampfungswärme: 13,9kJ/mol

MAK [27]: nicht festgelegt

Heizwert: 59.955 MJ/Nm³

Gefahrensymbol: F+
hochentzündlich



Ethen bildet ein zündfähiges Gemisch bei einem Luftvolumenanteil von 3 bis 36%, bei einem Zündpunkt von 450°C.

[26] CAS: Chemical Abstract Service

[27] MAK: Maximale Arbeitsplatz Konzentration

Strukturformel des Ethens

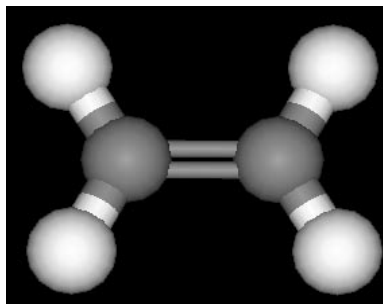
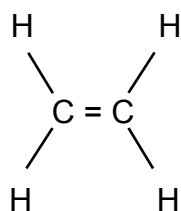


Abbildung 3.4: Strukturformel des Ethens [28]

3.2.2 Verwendung

Als Ausgangsbasis für rund 30% aller Petrochemikalien sowie weiterer organisch chemischer Produkte, wie z.B. Anthracen, 2-Chlorethanol, Chlorethan, Isopren, Vinylacetat, Propansäure, Buten oder Styrol findet Ethen in großen Mengen Verwendung. Diese Produkte werden z.B. als Färbungsmittel, Duftstoff, Arzneimittel, Waschmittel oder als Grundsubstanz für Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt.

Des Weiteren erfolgt die großtechnische Herstellung enormer Mengen an Aldehyden durch die Umsetzung von Ethen im Rahmen des Wacker-Verfahrens. Mit dieser Methode kann Ethen zu Acetaldehyd und weiter zu Essigsäure oxidiert werden.

Ethen ist gleichermaßen ein Phytohormon (Pflanzenhormon) und beeinflusst das Keimwachstum und die Alterung von Pflanzen. Es bewirkt die Fruchtreifung, die Entwicklung der Blüten, den Abwurf der Blätter im Herbst sowie das Absterben von Pflanzenteilen. In der Landwirtschaft wird der Effekt der Fruchtreife ausgenutzt, um unreif geerntete Früchte nachträglich zu Stoffwechselvorgängen zu veranlassen, welche die Früchte reifen lassen [29].

[28] Vgl.: <http://www.tomchemie.de/> - Wohlhaupter, T., Eggstätt, 2005

[29] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Ethen> - und:
<http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/Ethylen.php>

Seit Mitte der 90er Jahre werden z.B. besonders haltbare Tomaten durch gezielte Gentechnik produziert. Dabei wird das Gen zur Herstellung des Ethens ausgeschaltet, um dann bei späterem Bedarf die kontrollierte Fruchtreife durch die Zugabe von Ethen zu veranlassen. Häufig werden Früchte beabsichtigt nicht zum Reifen gebracht, dann transportiert, und erst am Zielort mit Hilfe von Ethen gereift.

Aufgrund seiner narkotischen Wirkung wurde Ethen auch bis vor wenigen Jahren neben Lachgas noch als Betäubungsmittel für leichte Narkosen eingesetzt. Allerdings wurde es durch andere Betäubungsmittel aufgrund der Brennbarkeit und des unangenehmen Geruchs ersetzt.

Weitere technisch wichtige Einsatzgebiete finden sich zudem in der Nutzung als Brenngas, wie z.B. beim Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Schweißen und Brennschneiden [30].

Im Wesentlichen dient Ethen der Herstellung vieler Kunststoffe, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyester und vor allem Polyethylen. Da die Herstellung und die Mengenangaben von Kunststoffen näher betrachtet werden sollen, wird hier auf das Kapitel 3.3 zur detaillierteren Erläuterung der Kunststoffherstellung verwiesen.

3.2.3 Herstellung

Die technische Herstellung des Ethens erfolgte früher vornehmlich durch Dehydratisierung von Alkoholen (im Wesentlichen Ethanol) sowie aus der Isolierung aus Kokereigas. Doch diese Verfahren können wirtschaftlich nicht mit der Ethenerzeugung durch die Kohlenwasserstoffpyrolyse konkurrieren, sie besitzen nur historisches Interesse. Heute wird Ethen fast ausschließlich (97%) aus den Crackgasen der Erdöldestillate mit Hilfe des Steam Cracking Verfahrens gewonnen [31].

[30] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Ethen>

[31] Vgl.: <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/Ethylen.php>

Bei einer weltweiten Produktion von über 70 Mio. Tonnen pro Jahr (Deutschland ist Europäischer Marktführer mit über 5 Mio. Tonnen pro Jahr), stellt Ethen das mit Abstand größte organische Massenprodukt der chemischen Industrie dar. Tabelle 3.2 zeigt die Produktionsentwicklung des Ethens. Von 1970 bis 1995 hat sich der globale Bedarf an Ethen um mehr als das vierfache erhöht.

Tabelle 3.2: Produktionsentwicklung für Ethen [32]

Kohlenwasserstoff	Produktion in Mio. Tonnen					
Jahr	1970	1975	1980	1985	1988	1995
Ethen	17	35	45	48	53	70

Der Prozess des Steam Crackings, dem im Hinblick auf die weltweite Ethenproduktion die technisch größte Bedeutung zukommt, soll in seinen Grundzügen im Folgenden erläutert werden.

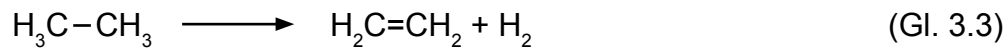
Das Steam Cracking

Der Steam Cracking Prozess ist ein thermisches Crackverfahren, das auf Pyrolysereaktionen von Kohlenwasserstoffgemischen (Rohbenzinen) basiert. Der Prozess wird bei 800 bis 1000°C und Normaldruck gefahren. Im Steamcracker werden die Einsatzstoffe Ethan, Flüssiggas und Gasöl zu Ethen, Propylen und einer Reihe weiterer Kohlenwasserstoffe aufgespalten. Insgesamt entstehen aus 3,2 kg Einsatzstoffen 1,0 kg Ethen, 0,5 kg Propylen und 1,7 kg and weiteren Kohlenwasserstoffen. Die Einsatzprodukte werden entweder direkt aus der Destillation von Rohöl oder über mehrere Prozessstufen gewonnen.

[32] aus: Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, G.: Technische Organische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1.Auflage, Leipzig, 1992
und: Graewe, B.: Metallo-Supramolekulare Substanzen als sensoraktive Schichten für die Mikroschwingquarzwage, Dissertation, Bonn, 2004 - verändert

Der Kumulierte Energieaufwand (KEA) zur Herstellung von Ethen errechnet sich, unter Berücksichtigung der Anteile der eingesetzten Stoffe, zu 56,2 MJ/kg. In diesem Wert geht neben den kumulierten Energieaufwendungen zur Bereitstellung der Inputstoffe (48,2 MJ/kg_{Ethen}) und den primärenergetischen Prozessenergieverbräuchen (7,6 MJ/kg_{Ethen}) auch der KEA für die Anlagen und Betriebsmittel (0,3 MJ/kg_{Ethen}) ein [33].

Die Weiterverarbeitung von Ethan zu Ethen erfolgt über die Dehydrierung. Die thermische Dehydrierung von Ethan liefert Ethen gemäß der folgenden Gleichung:

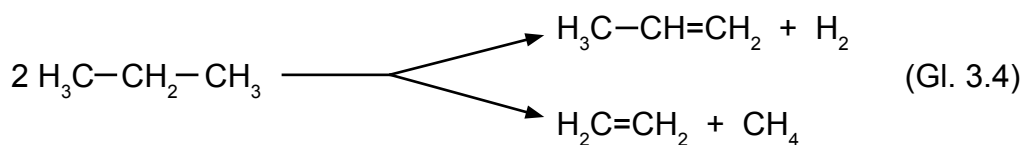


mit folgenden Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\ominus$ (800 K) [34]:

$$\text{C}_2\text{H}_6 = -99,663 \text{ KJ/mol} \quad (\text{nach Gibbs: } \Delta_f G^\ominus (800 \text{ K}): 46,800)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = 40,637 \text{ KJ/mol} \quad (\text{nach Gibbs: } \Delta_f G^\ominus (800 \text{ K}): 103,180)$$

Des Weiteren erfolgt die Bildung von Ethen aufgrund der bevorzugten Aufspaltung der C-C-Bindungen gegenüber den C-H-Bindungen mit steigender Kettenlänge der n-Paraffine, einem Gemisch aus Alkanen (gesättigte Kohlenwasserstoffe) mit der allgemeinen Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ [35]. Dies soll am Beispiel der Spaltung von Propan in Propen, Ethylen, Methan und Wasserstoff verdeutlicht werden:



mit folgenden Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\ominus$ (800 K):

$$\text{C}_4\text{H}_8 = -103,8 \text{ KJ/mol} \quad \text{CH}_4 = -74,9 \text{ KJ/mol} \quad \text{H}_2 = 0,0 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = 40,637 \text{ KJ/mol} \quad \text{C}_3\text{H}_6 = -123,0 \text{ KJ/mol}$$

[33] Vgl.: Forschungsstelle für Energiewirtschaft: Ganzheitliche Bilanzierung von Grundstoffen und Halbzeugen; Bearbeiter: P. Tzscheutschler, München, 1999

[34] Vgl.: <http://www.ir.ethz.ch/pci/u15.pdf>

[35] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Paraffin>

Neben Ethen entstehen weitere Produkte, die vor allem als Ausgangsstoffe für die petrochemische Weiterverarbeitung von großer Bedeutung sind. Die wichtigsten Produkte des Steam Crackings sind Ethen (überwiegend), Propen, Buten, Butadien, Methan, Wasserstoff, Acetylen, Aromaten u.a.

3.3 Kunststoffe

Wir befinden uns im Informationszeitalter, doch produktionstechnisch entspricht der derzeitige Zeitabschnitt dem Kunststoffzeitalter. Immer mehr natürliche und mineralische Werkstoffe sowie Metalle werden durch Kunststoffe ersetzt. Kunststoffe sind Werkstoffe, die i.a. aus organisch-chemischen Makromolekülen bestehen. Makromoleküle sind aus kleineren Molekülen aufgebaut, den Monomeren. Diese sind i.d.R. untereinander identisch und bilden durch verschiedene Bindungsarten und Verfahren Makromoleküle oder Polymere. Dieses Kapitel gibt einen grundsätzlichen Überblick über die allgemeine Kunststoffherstellung bis hin zur Betrachtung einzelner Produkte.

Der Kunststoffmarkt schreibt stetig steigende Zahlen, die die Bedeutung der Kunststoffe eindrucksvoll unterstreichen. Im Jahr 2004 wurden in Deutschland 17,5 Millionen Tonnen Kunststoff produziert. Das bedeutet gegenüber dem Vorjahr ein Plus von 4,2 Prozent. Der Umsatz stieg im Jahr 2004 im Vergleich zu 2003 um 10,1 Prozent auf 19,9 Milliarden Euro. Der Export von Kunststoffen lag 2004 bei 11,8 Millionen Tonnen (+ 12,2%), der Import bei 7 Millionen Tonnen (+ 10,4%). 3.650 Unternehmen in der Kunststoff-Industrie erzielten 2004 mit rund 379.000 Arbeitnehmern einen Gesamtumsatz von 71,1 Milliarden Euro [36].

Der stetig steigende Bedarf an zweckbestimmten Kunststoffen hat in den letzten Jahrzehnten viele verschiedene Kunststoffe hervorgebracht. Zwei grundlegende Eigenschaften von Kunststoffen sind zu unterscheiden, zum Einen das Verhalten gegenüber Erwärmung und zum Anderen die Elastizität. Im Folgenden wird deren Unterteilung, die grundsätzlichen Eigenschaften und Herstellungsverfahren näher erläutert [37].

[36] Vgl.: <http://www.vke.de/de/markt/produktion/index.php?PHPSESSID=efac3d47227ea1eb188b72d9e726398>

[37] Vgl.: Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, G.: Technische Organische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1.Auflage, Leipzig, 1992

3.3.1 Einteilung der Kunststoffe nach ihren Eigenschaften

Kunststoffe werden prinzipiell aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften in drei Hauptgruppen unterteilt [38]:

1. Duroplaste
2. Elastomere
3. Thermoplaste

Auf weitere detaillierte Untergruppierungen wird nicht weiter eingegangen, da sie in der aktuellen Studie keine wichtige Rolle spielen. Relevante Gruppen werden nachfolgend beschrieben. Weiterhin wird aus erwähntem Anlass vornehmlich auf die Gruppe der Thermoplaste näher eingegangen, da das Primärprodukt unseres Projektes, das Ethen, vorwiegend zu Thermoplasten weiterverarbeitet wird.

3.3.1.1. Duroplaste

Hitzebeständige Kunststoffe werden u.a. Duroplaste genannt. Im Gegensatz zu Thermoplasten können Duroplaste nach ihrer Aushärtung nicht mehr verformt werden. Sie sind Kunststoffe, die bei der Verarbeitung räumlich eng vernetzen. Diese Vernetzung erfolgt chemisch zwischen den Molekülen der Ausgangsmaterialien. Dieser Vorgang ist irreversibel und reagieren nach mechanischem oder thermischen Einwirken mit Rissen oder werfen Blasen bis sie letztendlich pulverisieren. Hier ist die molekulare Struktur so vernetzt, dass eine Verschiebung unmöglich ist. Der Kunststoff bleibt thermisch stabil. Duroplaste aus Kunstharzen (z.B. Epoxidharze) gehören zu den ersten industriell produzierten Kunststoffen. Sie werden u.a. für die Herstellung von Karosserieteilen, Schaltern oder Bodenbelägen verwendet [39].

[38] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Kunststoff>

[39] Vgl.: Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, G.: Technische Organische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1.Auflage, Leipzig, 1992

3.3.1.2. Elastomere

Elastomere sind weitmaschig vernetzte Polymere und daher flexibel. Sie sind, wie die Thermoplaste reversibel verformbar und besitzen eine hohe Dehnbarkeit und Kompressibilität. Zu den Elastomeren gehören alle Arten von vernetztem Kautschuk. Die Vernetzung erfolgt beispielsweise durch Vulkanisation mit Schwefel. Elastomere werden, vergleichbar mit Duroplasten, beim Erwärmen nicht weich. Sie sind in den meisten Lösemitteln nicht löslich, daher werden sie für Hygieneartikel oder Chemikalienhandschuhe verwendet. Die Gummimischung von Autoreifen ist ebenfalls ein Elastomer, diese erhält ihre Eigenschaften durch Vulkanisation. Die Makromoleküle bei Elastomeren bilden flexible Polymersegmente mit schwachen Wechselwirkungskräften, die bei Krafteinwirkung auseinandergezogen werden und danach wieder in den Ausgangszustand zurückkehren [40].

3.3.1.3. Thermoplaste

Die Mehrzahl der heute verwendeten Kunststoffe fallen unter die Hauptgruppe der Thermoplaste. Sie kommen in vielen industriellen Bereichen zum Einsatz. Thermoplaste werden u.a. für die Herstellung von Verpackungen oder in der Bauindustrie als Rohrmaterial oder als Korrosionsschutz (Teflon) verwendet. Thermoplaste sind aus wenig oder nicht verzweigten, also linearen Kohlenstoffketten aufgebaut, die nur durch schwache physikalische Bindungen miteinander verbunden sind. Sie sind Kunststoffe, die sich in einem bestimmten Temperaturbereich relativ einfach verformen lassen. Dieser Vorgang ist reversibel, das heißt er kann durch Abkühlung und Wiedererwärmung bis in den schmelzflüssigen Zustand beliebig oft wiederholt werden, solange nicht durch Überhitzung die sog. thermischen Zersetzung des Materials einsetzt. Darin unterscheiden sie sich von den Duroplasten und Elastomeren. Begründet liegt die thermische Verformbarkeit im molekularen Aufbau, da die Makromoleküle hier

[40] Vgl.: Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, G.: Technische Organische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Auflage, Leipzig, 1992

nebeneinander liegen und sie können somit bei der Erwärmung aneinander entlanggleiten und sich verformen. Beim Abkühlen erhärtet der Kunststoff zu einer neuen Form [41].

Thermoplaste lassen sich in fünf Untergruppen unterteilen [41]:

- Polyvinylverbindungen
- Polystyren (Polystyrol)
- Polyacrylate
- Polymethacrylate
- Polyolefine

Die für die Studie relevante Gruppe der Polyolefine wird im Folgenden detailliert erläutert, über die anderen wird dementsprechend nur eine Übersicht gegeben.

Polyvinylverbindungen

Polyvinylverbindungen werden hauptsächlich durch radikalisch initiierte Polymerisationsverfahren in Suspension hergestellt. Die Hauptprodukte sind Polyvinylchlorid, Polyvinylester und Polyvinylether.

Polyvinylchlorid

Vinylchlorid (Chlorethen) ist Ausgangsstoff für das Polyvinylchlorid (PVC) und polymerisiert unter Anwesenheit von Sauerstoff und Licht. Die eingesetzte Technik entspricht zu 80% dem Wackerverfahren, der Polymerisation in Suspension. Der Einsatz erfolgt in fast allen Industriezweigen, z.B. in der Elektroindustrie für Kabelisolierung. Bekannt ist PVC vor allem durch seine Verwendung in Fußbodenbelägen. Er spielt darüber hinaus eine wichtige Rolle in der Bauwirtschaft, wo er unter anderem in Form von Fensterprofilen und Rohren

[41] Vgl.: Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, G.: Technische Organische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1.Auflage, Leipzig, 1992

Verwendung findet. Es ist hart und spröde und wird erst durch Zugabe von Weichmachern und Stabilisatoren weicher, formbar und für technische Anwendungen geeignet [42].

Die in Deutschland produzierte Gesamtmenge von PVC war im vergangenen Jahr 1,95 Millionen Tonnen [43]. In Deutschland erwirtschaften etwa 150.000 Beschäftigte in über 5.000 Unternehmen 20 Milliarden Euro. Die PVC-Branche repräsentiert etwa ein Viertel der Kunststoffbranche.

Polyvinylester

Die wohl wichtigsten Polyvinylester sind zum Einen das Polyethylenterephthalat (PET) und zum Anderen das Polyvinylacetat. PET ist ein durch Polykondensation hergestellter thermoplastischer Kunststoff und bekannt durch die Verwendung zur Produktion von Kunststoffflaschen. PET wurde im Jahr 2005 in einer Menge von 0,43 Millionen Tonnen hergestellt. Das Polyvinylacetat findet im Wesentlichen als Dispersion Anwendung für Anstrich- und Klebstoffe [43].

Polyvinylether

Polyvinylether werden, wie die Polyvinylester, vornehmlich zur Herstellung von Klebstoffen, Lacken oder Weichmachern verwendet. Der wesentliche Unterschied besteht in der höheren Beständigkeit gegenüber verdünnten Säuren und Basen [44].

Polystyren (Polystyrol)

Polystyrol (PS) gehört nach den Polyolefinen und dem PVC zu den mengenmäßig bedeutendsten thermoplastisch verarbeiteten Werkstoffen. Polystyrol erreichte im Jahr 2005 eine Produktionsmenge von 0,85 Millionen Tonnen. Polystyrol wird durch Polymerisation des Monomers Styrol gewonnen. Die wohl bekannteste Form des PS ist das Schaumpolystyrol, es ist besonders unter

[42] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polyvinylchlorid>

[43] Vgl.: <http://www.vke.de/de/markt/produktion/index.php?PHPSESSID=efac3d47227eaa1eb188b72d9e726398>

[44] Vgl.: Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, G.: Technische Organische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1.Auflage, Leipzig, 1992

dem Handelsnamen Styropor (® BASF) bekannt geworden. Wichtige Verwendungszwecke für PS sind außerdem Isolationswerkstoffe für die Elektroindustrie oder als Dämmstoff und Lebensmittelverpackung [45].

Polyacrylate

Polyacrylatdispersionen weisen sich insbesondere durch ihre UV-Beständigkeit aus und werden somit in der Bauwirtschaft als Anstrichstoff sehr geschätzt. Weitere Anwendungsgebiete finden sich in der Papier und Textilindustrie [46].

Polymethacrylate

Die wesentlichen Vorteile der Polymethacrylate ist die hervorragende Lichtdurchlässigkeit sowie Witterungsbeständigkeit. Sie finden vor allem Verwendung zur Produktion von bruch sicherem organischem Glas [46].

3.3.2. Polyolefine

Die zwei wichtigen Gruppen der Polyolefine sind einerseits das Polyethylen und andererseits das Polypropylen. Wesentliche Anteile an der in Deutschland produzierten Gesamtmenge von 17,5 Millionen Tonnen haben die Polymere des Ethylens, 2004 wurden rund 2,9 Millionen Tonnen produziert. Der ebenfalls bedeutsame Anteil des Polypropylens entspricht einer produzierten Menge von 1,8 Millionen Tonnen im Jahr 2004 [47].

Wie der Name verrät, werden Kunststoffe synthetisch hergestellt. Das Verfahren zur Herstellung folgt immer der Methode der Aneinanderreihung oder Verknüpfung einzelner Moleküle zu langkettigen Makromolekülen. Dies entspricht der Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition von Monomeren zu Polymeren.

[45] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polystyrol>

[46] Vgl.: Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, G.: Technische Organische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Auflage, Leipzig, 1992

[47] Vgl.: <http://www.vke.de/de/markt/produktion/index.php?PHPSESSID=efac3d47227eaa1eb188b72d9e726398>

Die zur Herstellung verwendeten Monomere stammen bisher nahezu ausschließlich aus der Petrochemie. Bei der Erdölaufbereitung werden neben der Kraftstoffgewinnung viele andere Produkte synthetisiert. Das massenmäßig wichtigste Produkt zur Kunststoffherstellung ist das Ethen. Es ist Ausgangsstoff für eine Reihe verschiedenartiger Kunststoffe.

3.3.2.1. Polyethylen

Da das Forschungsprojekt langfristig primär auf die Ethengewinnung zur Polyethylenherstellung zielt, wird im Folgenden näher auf das Polyethylen eingegangen.

Polyethylen (PE) gehört zu der Gruppe der Thermoplaste und das wichtigste und meistproduzierte Polymer in der Kunststoffindustrie. Im Jahr 2001 wurden 52 Millionen Tonne PE hergestellt. Dies entspricht einem Anteil von 29% an der gesamten Kunststoffproduktion [48].

Die Herstellung technischer Ethenpolymerisate begann Ende der 30er Jahre. Die eingesetzten Verfahren haben sich in den Jahren stetig weiterentwickelt, bis sich in der industriellen Massenproduktion letztendlich die katalytische Polymerisation nach Ziegler-Natta durchgesetzt hat.

Das Ziegler-Natta Verfahren arbeitet mit speziellen Katalysatoren und erlaubt es Ethen unter relativ niedrigem Druck zu polymerisieren. Diese Methode bietet die Möglichkeit ein Polymer mit vergleichbar höherer Dichte (High Density Polyethylene (HDPE), „Hart-Polyethylen“) und somit besonderer Härte zu produzieren. Die relativ hohe Dichte zwischen $0,94 \text{ g/cm}^3$ und $0,97 \text{ g/cm}^3$ resultiert aus schwach verzweigten Polymerketten [49]. Vorteil bei der Herstellung sind die niedrigen Temperaturen ($20 - 150^\circ\text{C}$) und Betriebsdrücke ($1 - 50 \text{ bar}$). Die Polymerisation unter Hochdruck (= Massepolymerisation bei $1000 - 3000 \text{ bar}$) im Temperaturbereich von $100 - 300^\circ\text{C}$ wird mit Sauerstoff als Initiator ausgelöst und zielt auf die Produktion von Kunststoffen niedrigerer Dichte

[48] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polyethylen>

[49] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Ziegler-Natta-Verfahren>

(Low Density Polyethylene (LDPE), „Weich-Polyethylen“) [50]. Hier resultiert die geringere Dichte zwischen $0,915 \text{ g/cm}^3$ und $0,935 \text{ g/cm}^3$ aus stark verzweigten Polymerketten. Zudem wird lineares Polyethylen niedrigerer Dichte (LLDPE; Dichte: $0,90 \text{ g/cm}^3$ bis $0,93 \text{ g/cm}^3$), dessen Polymermolekül nur sehr wenige und kurze Verzweigungen aufweist, hauptsächlich durch Niederdruckpolymerisation produziert.

Das Herstellungsverfahren nach Ziegler-Natta ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen über Ionen- oder Fällungspolymerisation. Ethylen wird unter Luft und Feuchtigkeitsausschluß in Dieselöl geleitet, in welchem die Partikel des unlöslichen Katalysators dispergiert sind. An der Katalysatoroberfläche erfolgt mit großer Geschwindigkeit die Polymerisation. Pro Liter Lösung werden stündlich 200l Ethylen umgesetzt. Polyethylen wird dann in Form von Flocken abgeschieden [51]. Die Anteile der Verfahren bei der Herstellung sind in Tabelle 3.3 dokumentiert.

Tabelle 3.3: Anteile der Verfahren bei der Herstellung von PE und KEA [52]

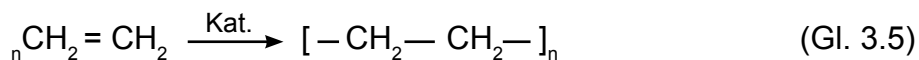
	LDPE	LLDPE	HDPE
Massepolymerisation	100%		
Niederdruckpolymerisation		60%	10%
Fällungspolymerisation		20%	75%
Andere		20%	15%
KEA	67,0 MJ	64,6 MJ	65,3 MJ

[50] Vgl.: <http://www.mpipks-dresden.mpg.de/mpi-doc/quantumchemistry/ChemieAlltag/Polyethylen/polyethylen.html>

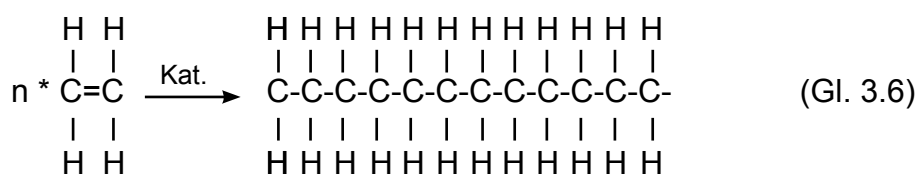
[51] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polyethylen>

[52] Vgl.: Forschungsstelle für Energiewirtschaft: Ganzheitliche Bilanzierung von Grundstoffen und Halbzeugen; Bearbeiter: P. Tzscheutschler, München, 1999

Die Polymerisation von Ethen zu Polyethylen erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:



Zur Veranschaulichung:



Die Anwendungsgebiete des PE sind, abhängig von der Dichte, Produktionsprozesse zur Herstellung von Verpackungsmaterial, Kabelummantelungen, Folien oder Rohren.

Polypropylen

Polypropylen (PP) wird durch Polymerisation des Monomers Propen mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren gewonnen. PP ist der Kunststoff mit der geringsten Dichte und damit der Leichteste. Allerdings besitzt das PP eine höhere Stärke und Festigkeit als das Polyethylen. Die erwähnten besonderen Eigenschaften von PP erlauben einen sehr breiten Einsatz dieses Kunststoffs. So wird es im Maschinen- und Fahrzeugbau für Innenausstattungen für PKW, Armaturenbretter und Batteriegehäuse eingesetzt. Bei Haushaltsartikel für kochfeste Folien, Flaschenverschlüsse, Innenteile für Geschirrspülmaschinen, wiederverwendbare Behälter. Im Bauwesen wird es für Armaturen und Rohrleitungen verwendet. In der Lebensmittelindustrie finden Trinkhalme aus PP ihren Einsatz bei Trinkpackungen. Seit einigen Jahren wird es auch für Kunststoffgeldscheine wie dem Australischen Dollar verwendet [53].

[53] Vgl.: Fedtke, M., Pritzkow, W., Zimmermann, G.: Technische Organische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Auflage, Leipzig, 1992 - und <http://de.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>

3.4 Gastrennung

Die selektive Isolierung der Holzgasbestandteile

Hintergrund

Durch die thermische Holzzerersetzung werden flüchtige Holzbestandteile ausgetrieben. Dieses Holzgas enthält den entscheidenden Inhaltsstoff Ethen. Wie im Forschungsrahmen erklärt, ist ein Schwerpunkt dieser Studie, Techniken zur selektiven Gastrennung zu recherchieren und praktisch umzusetzen. Demzufolge werden sowohl bekannte, als auch neue Verfahren und Materialien untersucht. Es bestehen bereits viele anerkannte Verfahren, aus denen Information zur Umsetzung herangezogen und weiterentwickelnd untersucht werden. Die allgemeine Gastrennung oder Gasgemischtrennung beschreibt die Aufspaltung eines Gasgemisches in seine Gasbestandteile. Je nach Problemstellung kann ein Gasgemisch durch verschiedene Verfahren in seine festen, flüssigen, und gasförmigen Bestandteile selektiv zerlegt werden.

Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist allerdings die Extraktion gasförmiger Bestandteile, primär des Ethens. Trennverfahren zur Feststoff- und Flüssigkeitsabscheidung sind ebenfalls Bestandteil dieser Arbeit und werden in diesem Dokument im Teil B, begleitend zur Entwicklung und Konstruktion der Laboranlage dargelegt.

Die Zielsetzung der Isolierung selektiver gasförmiger Bestandteile konzentriert sich grundsätzlich auf zwei Verfahren der Gastrennung. Zum Einen die Gastrennung durch physikalische Adsorption und zum Anderen die katalytische Ethenisolierung an Übergangsmetallen. Im Folgenden wird, beginnend mit der Adsorption, eine theoretische Einführung in die Verfahren zur Gastrennung gegeben. Die praktische Anwendung im Projekt wird in Teil B beschrieben.

3.4.1 Adsorptionstechnik

Fluide Komponenten (Flüssigkeiten und Gase) zeigen grundsätzlich die Tendenz, sich an festen Oberflächen anzureichern, dieses Phänomen bezeichnet man als Adsorption.

Historie

Die Adsorption gehört zu den ältesten technischen Prozessen, kommt ursprünglich aus der Medizin und beschreibt die Behandlung nässender Wunden durch Sand und Kohle. Erste wissenschaftliche Erforschung der Adsorption begann im 18. Jahrhundert durch Carl Wilhelm Scheele (Adsorption von Luftbestandteilen an Aktivkohle, 1773). Ein weiterer Meilenstein der Adsorptionstechnik ist die Inbetriebnahme großtechnischer PSA-Anlagen (PSA – Pressure Swing Adsorption) zur Luftzerlegung und Wasserstoff-Aufbereitung ab 1960 nach Skarstrom und Guerin/Domine (künstliche Zeolithe ab 1955 und Kohlenstoffmolekularsiebe ab 1970) [54].

Die Adsorption weist bis heute ein hohes Forschungspotenzial auf und ist ein schwer zu berechnendes sowie stets weiter zu entwickelndes Verfahren, dass im letzten Jahrhundert und in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnt. Selektive Trennungen sind in der Verfahrenstechnik unverzichtbar und führten zu zahlreichen Entwicklungen von Adsorbentien und industriellen Anwendungen.

3.4.1.1 Begriffsbestimmung [54]

Adsorption	Anlagerung eines Moleküls aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an einen Feststoff
Desorption	Entfernung eines adsorbierten Moleküls von einem Feststoff und Überführung in die freie fluide Phase (Umkehrung der Adsorption)

[54 Vgl.:] Bathen, D., Breitbach, M. (2001), Adsorptionstechnik, Springer Verlag, VDI-Buch, Berlin, Heidelberg, New York

Adsorbens	Feststoff, der das zu adsorbierende Molekül bindet
Adsorptiv	zu adsorbierendes Molekül, das sich in der fluiden Phase befindet
Adsorpt	Molekül, das an das Adsorbens gebunden ist
Adsorbat	Komplex aus Adsorpt und Adsorbens

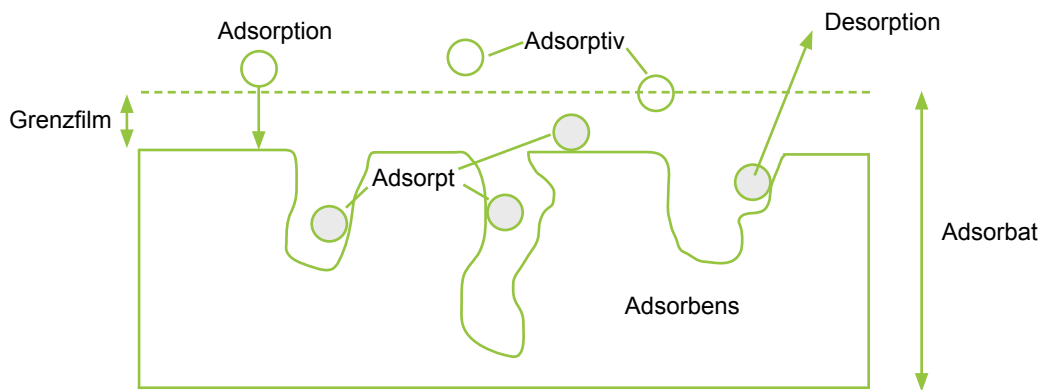


Abbildung 3.5: Begriffserklärung

3.4.1.2 Technische Anwendung und Methodik

Die Adsorption findet ihre technische Anwendung insbesondere bei Trennprozessen, bei heterogen katalysierten Reaktionen, bei Analyseverfahren, wie der Chromatographie, sowie bei Prozessen, bei denen die Benetzung eine wichtige Rolle spielt (Flotationsverfahren, Schmierung aufeinander gleitender Werkstücke u.a.) [55]. Es wird zwischen zwei Bindungsenthalpien, physikalischer und chemischer Adsorption, unterschieden.

[55] Brehm, A., Universität Oldenburg, Praktikum der technischen Chemie, Oldenburg

Während die chemische Adsorption (Chemisorption) für die heterogene Katalyse von großer Bedeutung ist, sind für Stofftrennungen im allgemeinen die physikalischen Adsorptionprozesse (Physisorption) dominierend. Aufgrund der hier praktizierten Physisorption wird nicht näher auf die Chemisorption eingegangen.

Adsorptions-Desorptions-Prozesse bestehen aus einem komplexen Zusammenspiel von verschiedenen konvektiven und diffusiven Stofftransportprozessen sowie diversen Wärmetransport- und Wärmeleitungsvorgängen die sich in der Regel aus sieben Teilschritten zusammensetzen [56] :

1. Stofftransport an die äußere Grenzschicht
2. Stofftransport durch die Grenzschicht
3. Stofftransport in den Poren des Adsorbens
4. Adsorption (exotherme Anlagerung des Adsorptivmoleküls an das Adsorbens)
5. Energietransport innerhalb des Adsorbens
6. Energietransport durch die Grenzschicht
7. Energietransport in der fluiden Phase

Eine weitere Möglichkeit Adsorptionsprozesse zu klassifizieren besteht darin die Trennwirkung zu definieren [56] :

- unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit
- unterschiedliche Adsorptionskinetik
- sterische Effekte,

[56] Vgl.: Bathen, D., Breitbach, M. (2001), Adsorptionstechnik, Springer Verlag, VDI-Buch, Berlin, Heidelberg, New York

wobei u.a. die Adsorptionsfähigkeit die Flüchtigkeit der Komponente beschreibt. Schwerflüchtige Verbindungen werden besser adsorbiert als Leichtflüchtige. Im Allgemeinen wird die Adsorptionsfähigkeit als Kenngröße für Filter und Molekularsiebe (Zeolithe) benutzt. Adsorptionskinetik beschreibt die Besetzung der Adsorptionsplätze aufgrund verschiedener Diffusionsgeschwindigkeiten. Gleichbedeutend steht der sterische Effekt für dieselbe Selektivität, da die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Molekülquerschnitt ist, bezeichnet der sterische Effekt also den Siebeffekt durch den Porendurchmesser.

Adsorbentien haben unterschiedliche Eigenschaften und werden in der technischen Anwendung entscheidend durch Wirtschaftlichkeit und Machbarkeit ausgewählt. Die nachfolgenden Tabellen 3.1 - 3.3 zeigt verschiedene Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder in Gasphasen [57] :

Tabelle 3.1: Technische Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder

Adsorbens	Anwendungsfeld Gasphase
1. Kohlenstoffadsorbentien	
Aktivkohle	Abluftreinigung
Aktivkoks	Dioxin- / Furan-Adsorption, SO _x -NO _x -Abscheidung
Kohlenstoff-Molekularsiebe	Adsorption polarer Stoffe, Luftzerlegung

Tabelle 3.2: Technische Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder

2. Oxidische Adsorbentien	
Zeolithe	Gastrocknung, Abluftreinigung, C _n H _m -Trennung
Kieselgel	Gastrocknung, Geruchsminderung
Tonminerale	Autoabgasreinigung, Gasentschwefelung
Aktivtonerde	Abluftreinigung, Gasreinigung

[57] Vgl.: Bathen, D., Breitbach, M. (2001), Adsorptionstechnik, Springer Verlag, VDI-Buch, Berlin, Heidelberg, New York, verändert

Tabelle 3.3: Technische Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder

3. Adsorberpolymere und -harze

Polystyrole, Polyarcylester	Lösungsmittelrückgewinnung, Abluftreinigung
--------------------------------	---

Adsorbentien lassen sich wie oben nach ihrer Zusammensetzung gruppieren. Sie können allerdings auch aufgrund ihrer Charaktereigenschaften klassifiziert werden. Im Folgenden wird die Unterteilung nach Partikelgröße, Dichte, Porosität und spezifischer Oberfläche vorgenommen [58].

3.4.1.3 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgröße beeinflusst den Stoffaustausch zwischen fluider und fester Phase sowie der Druck, bzw. Druckverlust. Im Allgemeinen gilt:

- je kleiner die Partikel, desto kürzer die Diffusionswege und desto größer der Stoffaustausch
- je kleiner die Partikel desto größer der Druckverlust

Bei Adsorbentien werden zur Charakterisierung der Partikelgröße folgende standardisierte Angaben gemacht:

- Modalwert (mengenmäßig häufigster auftretender Partikeldurchmesser)
- mittlerer Partikeldurchmesser
- Partikelgrößenbereiche (z.B. durch Standardsiebgrößen)

[58] Vgl.: Bathen, D., Breitbach, M. (2001), Adsorptionstechnik, Springer Verlag, VDI-Buch, Berlin, Heidelberg, New York, verändert

3.4.1.4 Dichte

Die Adsorptionstechnik gibt verschiedene Angaben der Dichte vor:

1. wahre Dichte
2. scheinbare Dichte
3. feuchte Dichte

Die wahre Dichte $\rho_{A,wahr}$

Die wahre Dichte ist der Quotient aus trockener Adsorbensmasse m_p und dem reinen Feststoffvolumen V_s , ohne Berücksichtigung des Porenvolumens [59].

$$\rho_{A,wahr} = \frac{m_p \text{ [g]}}{V_s \text{ [cm}^3\text{]}} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (\text{GL 3.7})$$

Die scheinbare Dichte ρ_s

Berechnung durch den Quotienten aus der Trockenmasse m_p und dem Gesamtvolumen des Adsorbenskorns V_p , also einschließlich des Porenvolumens V_{Pore} [59].

$$\rho_s = \frac{m_p \text{ [g]}}{V_p \text{ [cm}^3\text{]}} = \frac{m_p}{V_{\text{Pore}} + V_s} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (\text{GL 3.8})$$

[59] Vgl. DIN EN 12901

Die feuchte Dichte ρ_w

sie berechnet sich aus der feuchten Masse des Adsorbenskorns m_w und dem Gesamtvolumen des Adsorbenskorns V_p , also einschließlich des mit Flüssigkeit gefüllten Porenvolumens $V_{\text{Fl Pore}}$ [60].

$$\rho_w = \frac{m_w [\text{g}]}{V_p [\text{cm}^3]} = \frac{m_p + m_{\text{Fl.Pore}}}{V_{\text{Pore}} + V_s} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (\text{GL 3.9})$$

Porosität ϵ_p

Die innere Porosität oder Kornporosität ϵ_p gibt den Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen des Adsorptionspartikels an [60].

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\rho_s [\text{g/cm}^3]}{\rho_A [\text{g/cm}^3] \cdot 100} \quad [\%] \quad (\text{GL 3.10})$$

3.4.1.5 Spezifische Oberfläche

Die innere Oberfläche ist um ein vielfaches größer als die äußere Oberfläche eines Adsorbenskorns und bestimmt letztendlich den eigentlichen Adsorptionsprozess. Tabelle 5.4 zeigt einige spezifische Oberflächen verschiedener Adsorbentien.

[60] Vgl. DIN EN 12901

Tabelle 3.4: Oberflächen ausgewählter Adsorbentien [61]

Adsorbens	Oberfläche in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Aktivkohle (weitporig)	300 - 2500
Aktivkohle (engporig)	750 - 850
Silicagel	300 - 350
Aluminiumoxid	200 - 500
Molsiebe	500 - 1100

3.4.1.6 Thermodynamik der Adsorption

Triebkraft für die Adsorption ist ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht. Das System versucht im Laufe des Prozesses ein neues Gleichgewicht zu erreichen. Während die Lage des Gleichgewichts durch die Thermodynamik beschrieben wird, bestimmt die Kinetik die Geschwindigkeit, in der das neue Gleichgewicht erreicht wird.

Das Gleichgewicht kann theoretisch durch Adsorptionsisothermen, wie in Abbildung 5.4) beschrieben werden, d.h. die Beziehung zwischen adsorbierten Volumen (= Beladung x des Adsorbens) und Partialdruck p_A des Adsorptivs in der Gasphase. Hier können allgemein gültige Gleichungen (Henry, Langmuir, Gibbs) für theoretische Beschreibungen zu Hilfe genommen werden [62].

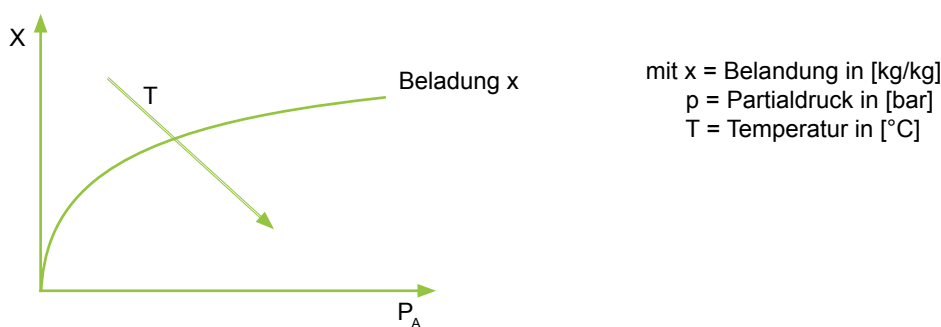


Abbildung 5.4: Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Adsorption (Isotherme)

[61] Vgl.: Brehm, A., Universität Oldenburg, Praktikum der technischen Chemie, Oldenburg

[62] Vgl.: Bathen, D., Breitbach, M. (2001), Adsorptionstechnik, Springer Verlag, VDI-Buch, Berlin, Heidelberg, New York, verändert

In der Gasphase ist die Isotherme die Darstellung der Asorptionsbeladung X [$\text{kg}_{\text{Adsorpt}}/\text{kg}_{\text{Adsorbens}}$] über dem Partialdruck P_A [bar] des Adsorptivs in der Gasphase. Dies bedeutet, dass die Beladung x mit fallender Temperatur T und steigendem Druck P zunimmt. Die Beladung x umfasst ausschließlich die adsorbierten Moleküle und vernachlässigt die in der Gasphase in den Poren des Adsorbens gelösten Adsorptiv-Moleküle.

3.5 Die katalytische Gastrennung

Wie beschrieben gibt es zwei Wege das reine Ethen zu gewinnen. Während sich die Adsorption eher damit beschäftigt, die restlichen Gasbestandteile aus dem Gasstrom zu extrahieren, dient die angewandte katalytische Gastrennung eher der gezielten Ethenisolierung aus dem Gasstrom.

Katalyse

Die Katalyse ist ein fachübergreifendes Gebiet der technischen Chemie. Katalysatoren werden seit über hundert Jahren in der chemische Industrie eingesetzt, viele großtechnische Verfahren sind sogar nur mit ihrer Hilfe durchführbar. Der Begriff „Katalyse“ wurde bereits 1836 durch Berzelius eingeführt, um damit verschiedene Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen zu erklären. Ostwald erklärte 1895: „Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, ohne die Gleichgewichtslage zu beeinflussen“. [63]. Ein Meilenstein in der Katalysator Historie ist unbestritten die Niederdruck - Ethen-Polymerisation zu Polyethylen von Ziegler und Natta 1954, siehe auch Teil A.

Ein Katalysator geht während des Reaktionsablaufes chemische Bindungen ein und bleibt nicht, wie früher angenommen, unverändert. Ein unveränderter Katalysator würde sich nicht verbrauchen, allerdings ist bei der industriellen Anwendung ein Austauschen der Katalysatoren nach gewisser Zeit unvermeidlich, da ansonsten die Konstanz des Produktionsprozess abnimmt. Katalysatoren müssen, genau so wie Adsorptionsmittel, regeneriert oder erneuert werden.

Desweiteren haben Katalysatoren eine zweite, für unsere Zwecke wichtige, Eigenschaft. Katalysatoren beeinflussen die Selektivität von chemischen Reaktionen. Das bedeutet, dass definierte Produkte gezielt durch katalytische Aktivität produziert werden können. Es bedeutet gleichermaßen ein hohes Potenzial an Produktvielfalt.

[63] Vgl.: Hagen, J.: Technische Katalyse: eine Einführung / Jens Hagen. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996

Die Aktivitäten während des Reaktionsablaufes lassen sich in einfachster Form als Zyklus wie folgt beschreiben:

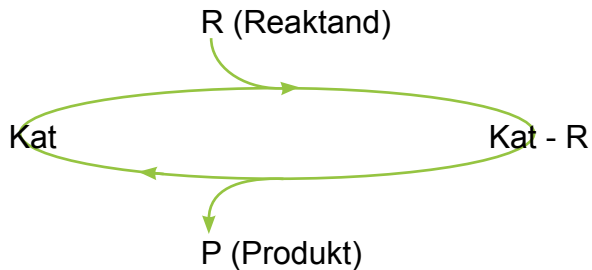


Abbildung 3.8: Katalytischer Kreislauf [64], verändert

Katalysatoren teilen sich grundsätzlich in heterogene und homogene Katalysatoren und lassen sich weiter nach unterschiedlichen Gesichtspunkten unterscheiden: nach ihrem Aufbau, der stofflichen Zusammensetzung, nach den Einsatzgebieten oder nach ihrem Aggregatzustand. Heterogene Katalysatoren zeigen immer eine Phasengrenze zwischen den Reaktanden, wohingegen bei der homogenen Katalyse Katalysator, Edukte und Produkte in derselben Phase vorliegen. Während bei heterogenen Katalysatoren nur die Oberflächenatome aktiv sind, ist theoretisch bei homogenen Katalysatoren jedes einzelne Atom aktiv. Die wichtigsten industriellen Katalysatoren sind die heterogenen Katalysatoren. Der Marktanteil von homogenen Katalysatoren liegt nur bei 10 - 15 %. Da innerhalb dieser Arbeit die heterogene Katalyse praktiziert wurde, wird die homogene Katalyse in der Dokumentation vernachlässigt.

Bei der heterogenen katalytischen Reaktion laufen neben der chemischen Bindung bedeutsame physikalische Reaktionen ab, die der oben beschriebenen Physisorption gleichen. Die Diffusions-, Adsorptions-, und Desorptionsvorgänge sind für den Transport der Edukte bei der Katalyse grundlegend Voraussetzung für die Chemisorption, die Katalyse. Die der Physisorption sehr ähnlichen sieben Reaktionsvorgänge sind in der nachfolgenden Abbildung erklärt.

[64] Vgl.: Hagen, J.: Technische Katalyse: eine Einführung / Jens Hagen. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996, verändert

Teilschritte der Katalyse im einfachsten Fall [65]:

1. Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht
2. Diffusion der Edukte in die Poren (Porendiffusion)
3. Adsorption der Reaktanden an der inneren Oberfläche der Poren
4. Ablauf der chemischen Reaktion an der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Oberfläche
6. Diffusion der Produkte aus dem Poreninneren
7. Diffusion der Produkte vom Katalysator weg durch die Grenzschicht

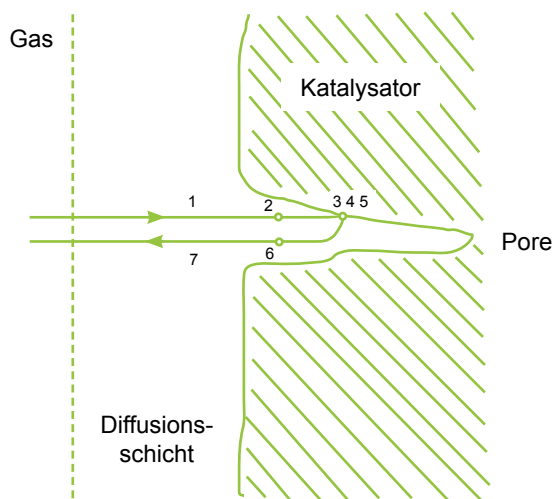


Abbildung 3.9: Teilschritte der heterogenen katalysierten Gasreaktion [65], verändert

Eine katalytische Reaktion wird letztendlich durch energetische Aspekte (Adsorption) in Gang gesetzt, das heißt, aktiviert. Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie herunter und erhöhen dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne dass das chemische Gleichgewicht beeinflusst wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der wesentliche und deshalb einzig aufgeführte Parameter bei der Katalyse. Die Reaktionsgeschwindigkeit r wird als zeitliche Änderung der

[65] Vgl.: Hagen, J.: Technische Katalyse: eine Einführung / Jens Hagen. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996, verändert

Stoffmenge n_A eines Reaktanden A bezogen auf das Reaktionsvolumen oder die Katalysatormasse wie folgt berechnet [66]:

$$r = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Reaktanden}}{\text{Volumen oder Katalysatormasse} \times \text{Zeit}} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{h}} \text{ oder } \frac{\text{mol}}{\text{kg} \times \text{h}} \right]$$

(Gl. 3.11)

Die wirtschaftliche Bedeutung ist unumstritten, denn der Einsatz von Katalysatoren resultiert zum Teil in einen 500fachen Mehrwert der Produkte. Weltweit werden Milliarden für Katalysatoren ausgegeben. Die marktwirtschaftliche Größenordnung und Bedeutung ist mit rund 12,5 Milliarden US Dollar im Jahr 2003 ersichtlich. Fast 85 % aller Chemieprodukte durchlaufen während ihrer Herstellung mindestens eine katalytische Stufe [66].

Die heterogene Katalyse wird, wegen der technischen Vielfalt, für unzählige Verfahren eingesetzt. Aufgrund der Komplexität der Katalyse wird hier nur die praktizierte Katalyse an Übergangsmetallen beschrieben.

Eine umfangreiche Literaturrecherche ergibt, dass die massenmäßige Anhäufung von Alkenen, hier Ethen, an Übergangsmetallen noch nicht weitgehend untersucht ist. Allerdings existieren mehrere hochvakuumierte, sensible Geometrieanalysen des Ethenmoleküls an Übergangsmetallen. Daher hat sich die Recherche auf drei bestimmte Metalle als Katalysator konzentriert. Die spezifischen Oberflächen von Nickel, Palladium und Platin weisen definierte kristallographische Teilchenanordnungen auf, die die Eigenschaft besitzen Ethen festzuhalten.

[66] Vgl.: Hagen, J.: Technische Katalyse: eine Einführung / Jens Hagen. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996

Ansatz zur katalytischen Ethen - Isolierung ist die Aufspaltung der Doppelbindung des Ethens. Der Einfachheit halber, ist nachfolgend die Aufspaltung der Doppelbindung anhand des Ablaufes einer Alken - Hydrierung, beispielhaft erklärt:

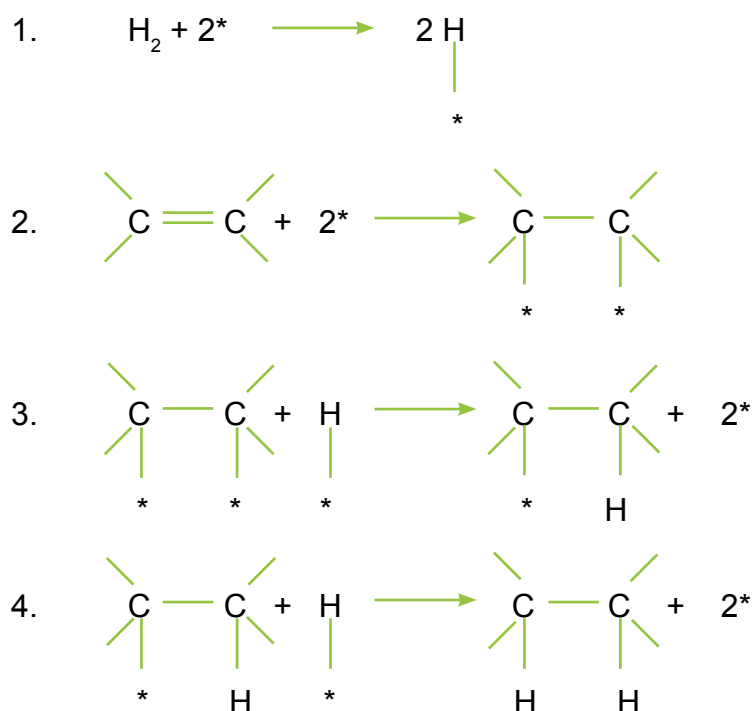


Abbildung 3.10: Mechanismus für die Aufspaltung einer Doppelbindung bei der Hydrierung eines Alkens [67], verändert, mit * = aktivierte Zentren

[67] Vgl.: Hagen, J.: Technische Katalyse: eine Einführung / Jens Hagen. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996

3.6 Gasanalytik

3.6.1 Einführung

Um die zuvor beschriebene Gastrennung analysieren zu können wird mit Hilfe einer Gasküvette, die aus dem Holz austretende Gasphase beprobt. Die Holzgaszusammensetzung wird dann mittels IR-Spektrometer bestimmt. Die Abbildungen 3.10 und 3.11 zeigen das IR-Spektrometer und die Gasküvette. Bevor die praktische Anwendung im Projekt beschrieben wird, sollen zunächst die theoretischen Grundlagen der spektrometrischen Analytik erklärt werden.



Abbildung 3.10: IR-Spektrometer



Abbildung 3.11: Gasküvette

Die Analytische Chemie befasst sich u.a. mit der Bestimmung der Zusammensetzung und Quantifizierung von Stoffen und Stoffgemischen. Experimentelle Forschungsarbeiten der organischen Chemie gehören genau so zum Einsatzbereich der Analyse mittels IR-Spektrometrie, wie Spurenanalysen im Umweltschutz, im Bereich der Arbeitssicherheit oder in der Werkstofftechnik [68].

[68] Vgl.: http://de.wikipedia.org/wiki/Analytische_Chemie

Die organische analytische Chemie beschäftigt sich mit dem Nachweis der Reinheit, der Zusammensetzung und der Strukturaufklärung von organischen Stoffen. Zielsetzung ist in der Regel die exakte Qualifizierung der Inhaltsstoffe von heterogenen Stoffproben. Dabei sind u.a. die Strukturformelbestimmung oder die Quantifizierung bekannter Substanzen hervorzuheben. Die wichtigsten Methoden dieser physikalischen Analyse sind die IR-Spektroskopie, die Photometrie oder die Atomabsorptions-Spektrometrie. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Methode der IR-Spektroskopie angewendet. Die Arbeitsweise der IR-Spektrometer lässt sich anhand an der Abbildung 3.14 erklären. Im allgemeinen funktioniert die IR-Spektroskopie unter Einsatz von Infrarot (IR) - Strahlung. Die IR-Strahlung wechselwirkt mit organischen Molekülen in der Probe, indem diese ganz oder bausteinbezogen zu Schwingungen und Rotationen angeregt werden. Die Strahlung wird absorbiert und dann in Form von schwingungs- und rotationsspezifischen Frequenzen im IR-Spektrum bestimmt.

3.6.2 Die IR-Spektroskopie

Im infraroten Bereich ist die Absorption von Photonen (Strahlung) mit der Anregung von Molekülschwingungen verbunden, die bei Zimmertemperatur im allgemeinen thermisch nicht angeregt sind. Neben der Schwingungen der an der Bindung beteiligten Atome werden ebenso Rotationen und Deformationsschwingungen auf verschiedenen Drehachsen angeregt, die am Beispiel des Wassermoleküles in den Abbildungen 3.11 und 3.12 verdeutlicht sind. Die Grundschwingungen liegen in einem Wellenzahlbereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$). Der IR - Spektrometrie liegt zusammenfassend die Absorption der Energie von Photonen zur Anregung von Moleküldeformationen zugrunde. Anhand von charakteristischen Frequenzen des Infrarot-Lichts, welche nötig sind um bestimmte Teile von Molekülen zur Schwingung anzuregen, können die Moleküle eindeutig identifiziert werden.

Wasser besitzt drei verschiedene, voneinander unabhängige Drehachsen. Die Rotation um jede dieser Drehachsen besitzt ein eigenes Trägheitsmoment. Deshalb benötigt die Anregung dieser verschiedenen Rotationen jeweils einen bestimmten, verschiedenen Energiebetrag. Korrespondierend ergeben sich jeweils drei Rotations-schwingungsbanden.

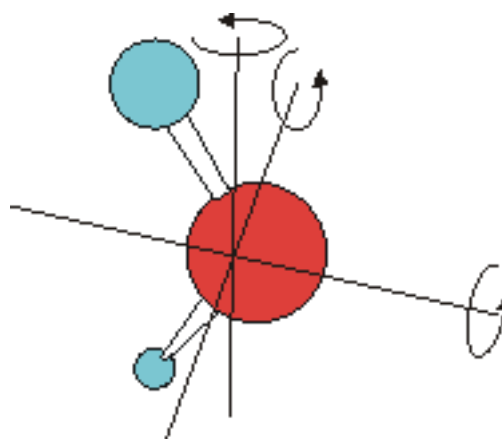
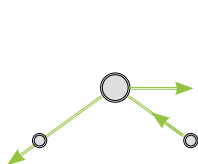
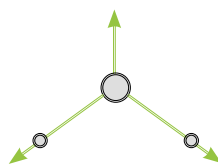


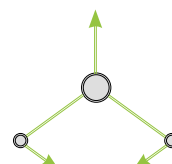
Abbildung 3.11: Drei verschiedene Drehachsen des Wassermoleküls [68]



asymmetrische
Valenzschwingung



symmetrische
Valenzschwingung



Deformations-
schwingung

Abbildung 3.12: Eigenschwingungen des Wassermoleküls [69], verändert

Die Schwingungsart bestimmt letztendlich die Frequenz, deren Änderung gegen die Zeit aufgezeichnet, in Form von Spektren dokumentiert werden. Valenzschwingungen liegen im allgemeinen bei höheren Frequenzen als Deformationsschwingungen. Als einfaches Modell für Molekülschwingungen wird die Spiralfeder verwendet. Kräfte sind Ursache von Formänderungen und innerhalb der Elastizitätsgrenze des Moleküls sind Kraft und Deformierung proportional.

[68] Vgl.: <http://www.ir-spektroskopie.de/>

[69] Vgl.: Schwetlick, K., et al.: Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, DDR-1080, Berlin, 1986 - verändert

Es gilt das *Hookesche* Gesetz:

$$k = \frac{f}{s} \quad [\text{N/m}] \quad (\text{Gl. 3.12})$$

mit k = Federkonstante in [N/m]

f = Kraftkonstante in [N] (als Maß für die Bindungsstärke)

s = Dehnung/Längenänderung in [m]

Der Proportionalitätsfaktor k wird Elastizitätsmodul oder Federkonstante genannt.

Zur Anregung von Valenzschwingungen sind größere Energiebeträge als zur Anregung von Deformationsschwingungen erforderlich. Damit gilt: Oberhalb von 1500 cm^{-1} treten vorwiegend Valenzschwingungen und bei kleineren Wellenzahlen insbesondere Deformationsschwingungen auf [70]. Schwingungen weisen im Spektrum so genannte spezifische Absorptionsbanden auf.

3.6.3 Die Funktionsweise eines IR-Spektrometers

Die Funktionsweise eines Infrarot-Spektrometers beruht auf der Transmission von Licht. Das Prinzip wird in Abbildung 3.14 verdeutlicht. Ein Infrarotspektrum einer fest installierten Strahlenquelle (IR-Lampe) wird zunächst als Referenz gemessen. Platziert man nun eine Probe in den Strahlengang, so wird bei bestimmten Frequenzen die Lichtintensität der einwirkenden Strahlung für Rotationen und Schwingungen verändert. Die Probe ist so angeordnet, dass die Strahlung sie passieren muss, so misst man ein Transmissionsspektrum der Probe.

[70] Vgl.: Schwetlick, K., et al.: Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, DDR-1080, Berlin, 1986 - verändert

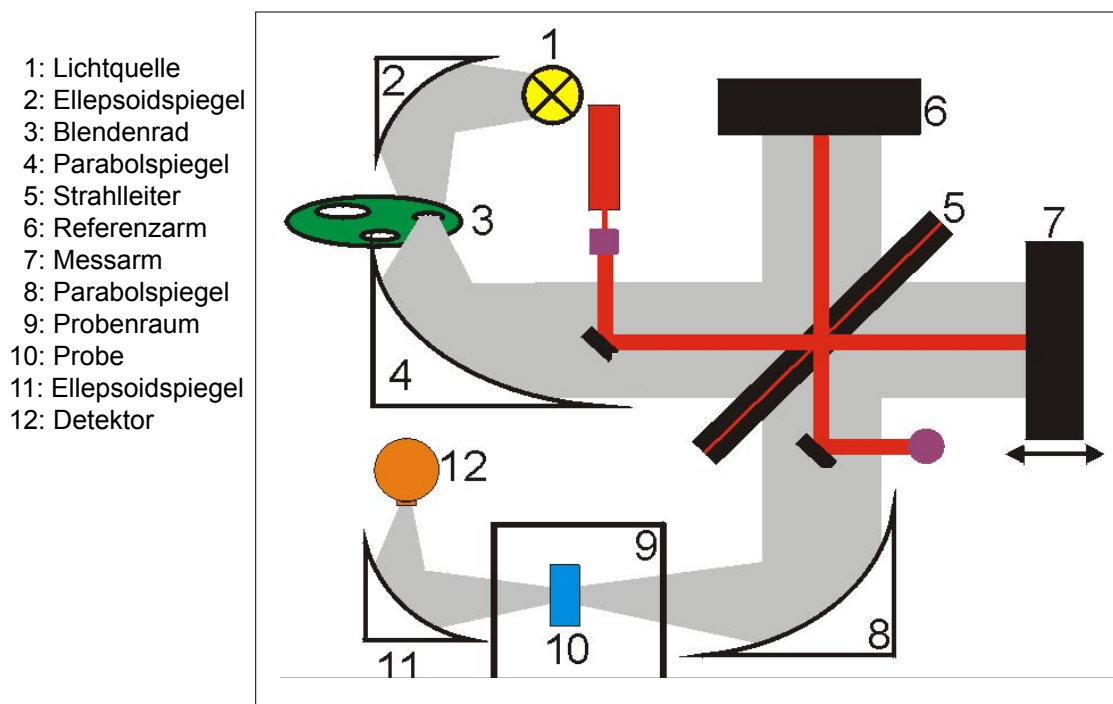


Abbildung 3.14: Prinzip und Aufbau eines IR-Spektrometers [71], veränd.

Das durch die Lichtquelle (1) erzeugte Licht wird mit Hilfe eines Ellipsoidspiegels (2) in eine Bildebene fokussiert, in der sich ein Blendenrad (3) mit Blenden unterschiedlicher Größe befindet. Das Blendenrad dient dazu, die Größe der Lichtquelle zu verändern. Dies ist notwendig, um die Größe der Lichtquelle der Auflösung des Spektrometers anzupassen. Anschließend wird das von der Blende (3) ausgehende Licht durch den Parabolspiegel (4) parallelisiert. Im Interferometer, bestehend aus Strahlteiler (5), Referenzarm (6) und Meßarm (7), erfolgt die Interferenz. Das Interferometer verlassende Licht wird mit einem Parabolspiegel (8) auf die im Probenraum (9) befindliche Probe (10) fokussiert. Das die Probe (10) verlassende Licht wird durch einen Ellipsoidspiegel (11) auf dem Detektor (12) abgebildet [71].

[71] Vgl.: <http://www.ir-spektroskopie.de/>

3.6.4 Interpretation von IR-Spektren

Ist mit einer Schwingung eine periodische Änderung des Dipolmomentes verbunden, so erfolgt die Absorption von IR-Strahlung. Im IR-Spektrum tritt eine Bande auf, deren Lage vielfach charakteristisch für die Gruppe der an der Schwingung beteiligten Atome ist. Diese Beobachtung kann für die Strukturaufklärung unbekannter Substanzen genutzt werden, da charakteristische Banden im Spektrum funktionellen Gruppen im Molekül zugeordnet werden können. Durch Vergleich mit Spektren bekannter Substanzen ist auch eine Identifizierung möglich. Im IR-Spektrum wird meist die Wellenzahl (cm^{-1}) als Abszisse und die Transmission (% Durchlässigkeit) als Ordinate angegeben. Maximale Durchlässigkeit (also keine Absorption) ist im IR-Spektrum oben. Absorptionen zeigen sich durch negative Peaks [72].

IR-Spektren werden dahin gehend interpretiert, dass man aus dem Spektrum die Molekülgestalt herauszufinden versucht. Dabei werden die verschiedenen Schwingungsvarianten der Moleküle gemessen. Dabei hinterlässt jedes Molekül ein typisches Muster. Zur Veranschaulichung zeigt die Abbildung 3.15 das IR-Spektrum von Wasserdampf. Wasser hat vor allem eine typische Kurvenform im Bereich von $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. Wasserdampf weist hier eine große Beule auf, die „Wasserbauch“ genannt wird.

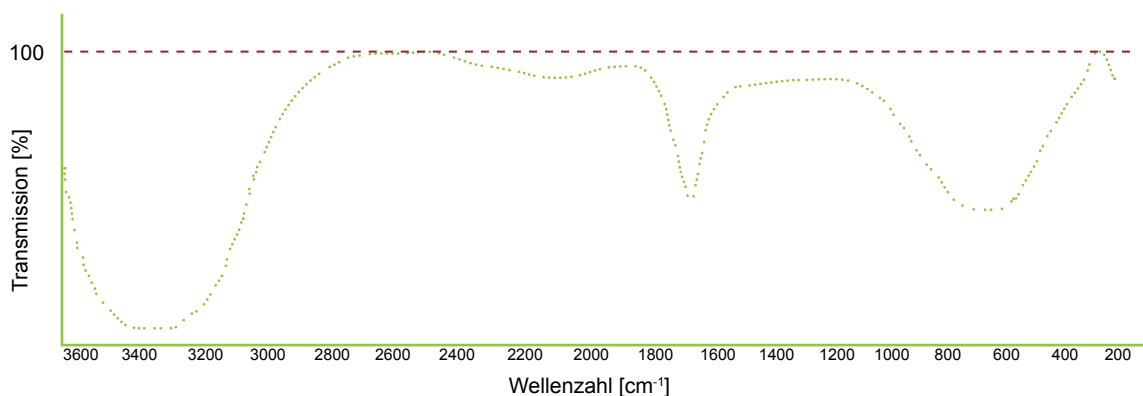


Abbildung 3.15: IR-Spektrum von Wasserdampf

[72] Vgl.: <http://www.uni-graz.at/~zanggerk/ir.html>

Da in der Praxis meist keine Reinsubstanzen, sondern Gemische vorliegen, kann aus einem IR-Spektrum oft keine exakte Zusammensetzung hergeleitet werden, da sich molekülspezifische Spektralkurven überlappen. Allerdings genügt es oft schon zu wissen um welche Stoffgruppe es sich handelt.

Banden im Bereich von 1600 und 1000 cm⁻¹ sind auf Gerüstschwingungen zurückzuführen. Sie charakterisieren letztendlich das Gesamtmolekül. Dieser Bereich wird daher auch als Fingerprint-Bereich bezeichnet.

Neben der beschriebenen qualitativen Analyse besteht die Möglichkeit, unter Berücksichtigung des *Lambert-Beerschen* Gesetzes, auch quantitative bzw. halbquantitative Bestimmungen durchzuführen. Das *Lambert-Beersche*-Gesetz ist eine Vereinigung des Gesetzes über die Schwächung der Strahlungsintensität mit der Weglänge beim Durchgang durch eine absorbierende Substanz über den Zusammenhang der Intensitätsschwächung mit der Konzentration der absorbierenden Substanz. Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes lässt sich jede Komponente eines Gemisches quantitativ bestimmen, solange man eine genügend intensive Absorptionsbande finden kann. Es gilt in der einfachen Fassung nur für monochromatische Strahlung, verdünnte Lösungen und konstante Wellenzahlen λ .

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} * c * d \quad (\text{Gl.3.13})$$

mit

E_{λ} = Extinktion (optische Dichte; Absorption an der Wellenlänge λ) [...]

I = Intensität des transmittierten Lichtes [W/m²]

I_0 = Intensität des einfallenden (eingestrahnten) Lichtes [W/m²]

c = Konzentration der absorbierenden Substanz [mol/l]

ϵ_{λ} = dekadischer molarer Extinktionskoeffizient bei Wellenlänge λ [l/mol]

d = Weglänge des Lichtes [m]

4.0 Entwicklung der Labor-Pyrolyse-Anlage

Zur Produktion ausreichender Mengen Holzgas, arbeitet diese Studie an der Entwicklung und Konstruktion einer Labor-Pyrolyse-Anlage zur Holzvergasung. Das Rahmenprojekt ist in mehrere Teilstudien unterteilt. Die erste Teilstudie hatte die vorbereitenden Untersuchungen bezüglich der thermischen Holzzerersetzung zum Gegenstand. Diesbezüglich wurde der Einfluss verschiedener Katalysatoren und Prozessparameter auf die Zusammensetzung des Holzgases, im Wesentlichen auf dessen Ethengehalt, untersucht. Dabei sollte in erster Linie der grundlegende Nachweis des erwarteten Ethengehaltes erbracht werden [73].

Die zweite Teilstudie befasste sich mit der anfänglichen Entwicklung der Labor-Pyrolyse-Anlage im Technikumsmaßstab und dient auch dieser vorliegenden Studie als Basis [74]. Die zweite Projektstudie und die vorliegende dritte knüpfen fließend einander an und verweben sich zum Teil in der Dokumentation. Daher wird die anfängliche Entwicklung der Anlage in diesem Absatz begleitend mit aufgegriffen.

Die Teilstudien I und II / III unterscheiden sich im Wesentlichen im untersuchten Maßstab des eingesetzten Pyrolysemediums Holz. Während sich die Studie I auf dem Gramm-Bereich konzentrierte, erfolgte in Studie II und III ein scale-up zum Kilogramm-Maßstab. Wie in der Aufgabenstellung formuliert, soll diese Arbeit Schwerpunkte der bisherigen Konstruktion aufgreifen und bis zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse weiterentwickeln.

Die Entwicklung und der Aufbau der Labor-Pyrolyse-Anlage beinhaltet viele unterschiedliche Konstruktionsphasen, die sich durch stetige Kontrollversuche, Analysen sowie anschließende spezifische Modifikationen kennzeichnen. Die nachfolgenden Kapitel beschreiben die einzelnen Phasen der Gesamtkonstruktion der Anlage.

[73] Vgl.: Projektarbeit „Ethen aus der Holzvergasung“ von Sebastian Massolle, Höxter, 2005

[74] Vgl.: Projektarbeit „Ethen aus der Holzvergasung“ von Jörg Rodehuts Kors, Höxter, 2005

4.1 Der Pyrolysereaktor

Nach einer umfangreichen Recherche über Pyrolyse- und Vergasungsreaktoren wird schnell ersichtlich, dass ein Standard- bzw. Endverbraucher Pyrolyseofen respektive Holzvergaser für den geforderten Zweck unnötige kostenintensive Bestandteile enthält. Die Entscheidung fiel letztlich auf einen Versuchsreaktor der Firma Chemviron Carbon (heute proFagus), Bodenfelde. Da unser Ziel nicht die optimierte Verkohlung von Holz ist, sondern die einfache Produktion von Holzgas, sind Holzvergaser nach technischem Standard (Wirbelschichtvergaser, Festbettvergaser) nicht notwendig.

Nach umfassender Reinigung und Wiederherstellung veralteter und unbrauchbar gewordener Verschleißteile ist nach einigen nötigen Modifikationen ein für unsere Projektziele völlig ausreichender Pyrolyse-Reaktor (PR) entstanden, siehe Abbildung 4.1.

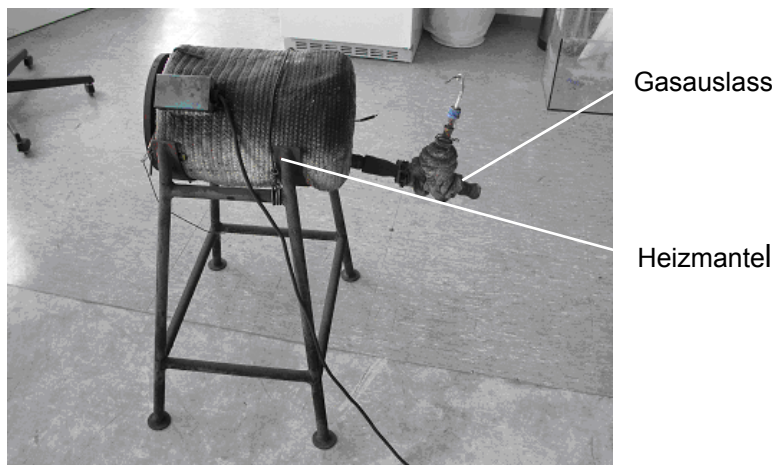


Abbildung 4.1: Die Abbildung unterstreicht die schlichte Unkompliziertheit des PR und die damit zusammenhängende einfache Handhabung

In Einzelteile zerlegt wird schnell ersichtlich, dass einige Modifikationen am Gasauslass des Pyrolysereaktors notwendig werden. Durch den intensiven Wärmeübergang, resultierend aus den hohen Temperaturen im metallischen Reaktorraum, ist der anschließende Glasbausatz aufgrund verschiedener Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Glas zerplatzt. Das verschweißte ebenfalls aus Metall bestehende Übergangsstück wurde ausgetauscht und durch eine Metallschlauchkonstruktion der Firma HansaFlex, Boffzen, mit integrierter Wasserkühlung in Schlangenform ersetzt. Durch den am Schlauchende angebrachten NS Metallschliff 29/32 ist ein zweckorientiertes Übergangsstück simpler Handhabung zur Fortführung der Gasleitung in die anschließende Glasapparatur entstanden.

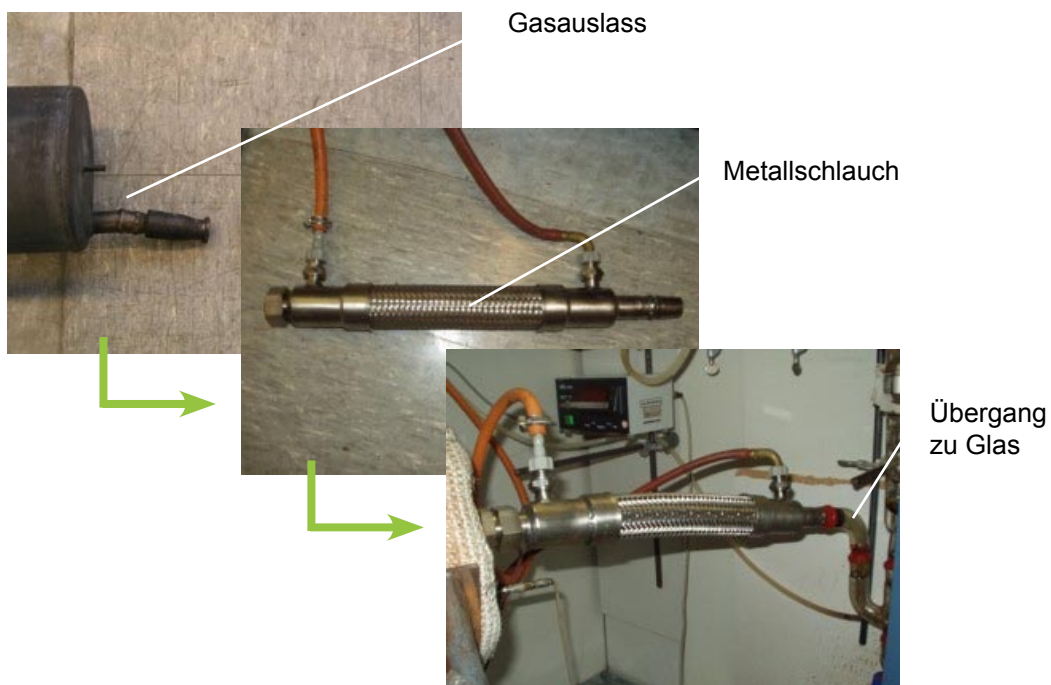


Abbildung 4.2: Modifikation des Metallauslasses mit wassergekühltem Metallschlauch

6.3 Der Heizmantel

Um den Prozess der Pyrolyse einzuleiten, muss Energie in Form von Wärme zugeführt werden. Der in Abbildung 4.3 aufgezeigte Heizmantel wurde speziell für diesen Pyrolyse-Reaktor angefertigt und hat folgende technische Daten:

Hersteller: PILZ® Heraeus – Wittmann, Heidelberg

Typ 61 337

220V / 2500 W

Fab. Nr. 224981



Abbildung 4.3: Heizmantel mit Stromversorgung

Aufgrund der zu unterscheidenden Aufheizgeschwindigkeiten beim Pyrolyseprozess (langsame $<1\text{K/s}$ und schnelle Pyrolyse $>1\text{K/s}$, siehe Teil A) ist der Heizmantel mehrfach Tests unterzogen worden in denen die Aufheizgeschwindigkeit, allgemeine Reaktionen sowie Temperaturen (außen und innen) ausgewertet und dokumentiert werden. Um reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erlangen, muss der Heizmantel jeweils beständige und vorhersehbare Temperaturverläufe aufzeigen. Durch den Einsatz eines Zwei-Punkt-Reglers besteht die Möglichkeit die geforderte Temperatur auf konstantem Niveau zu halten und manuell neuen kurzfristigen Anforderungen anzupassen. Weiterhin ist die Aufheizgeschwindigkeit regelbar und bei jedem Versuchsdurchgang gleich.

4.4 Versuchsaufbau

Wie das Fließbild (Abbildung 4.4) zeigt, handelt es sich bei dem grundlegenden Versuchsaufbau um eine, in klar abzugrenzende Phasen, gegliederte Prozesskette. Diese Kette wird technisch sowie chronologisch unterteilt in folgende sieben Phasen:

1. Pyrolyse
2. Abgaskühlung, inklusive Kondensatfalle
3. Gaswäsche
4. Gastrocknung
5. Gastrennung
6. Gaszählung
7. Gas-Absaugvorrichtung

Wichtigstes technisches Element der Prozesskette ist der Pyrolyse-Reaktor. Er steht am Anfang und dient der Gasproduktion aus dem eingesetzten Holz. Die in den Reaktor installierte Temperaturmessvorrichtung verfügt über ein PT 100 Thermoelement mit digitaler optischer Ablesung. Das entstehende Pyrolysegas verlässt den Reaktor und folgt dann der anschließenden Kühlschlauchkonstruktion zur Kondensatfalle. Der Kondensatfang ist, in Form eines zwei Liter fassenden Kolbens, unterhalb der zweiten Pyrolysegaskühlung installiert. Die Pyrolysegas-Kühlung erfolgt durch zwei aufeinander folgende Kühlapparaturen mit Normal- und Intensivkühlung (Rückflusskühler), beschickt mit Kranwasser. Daraufhin wird das durch Rußpartikel stark verschmutzte Pyrolysegas mit Hilfe einer in Reihe geschalteten Gaswäsche gesäubert. Daraufhin strömt das Gas durch die Gastrocknung zur Gastrennung bis zum Gaszähler. Das ausströmende Gas wird dann letztlich über Schläuche dem Laborabzug zugegeben.

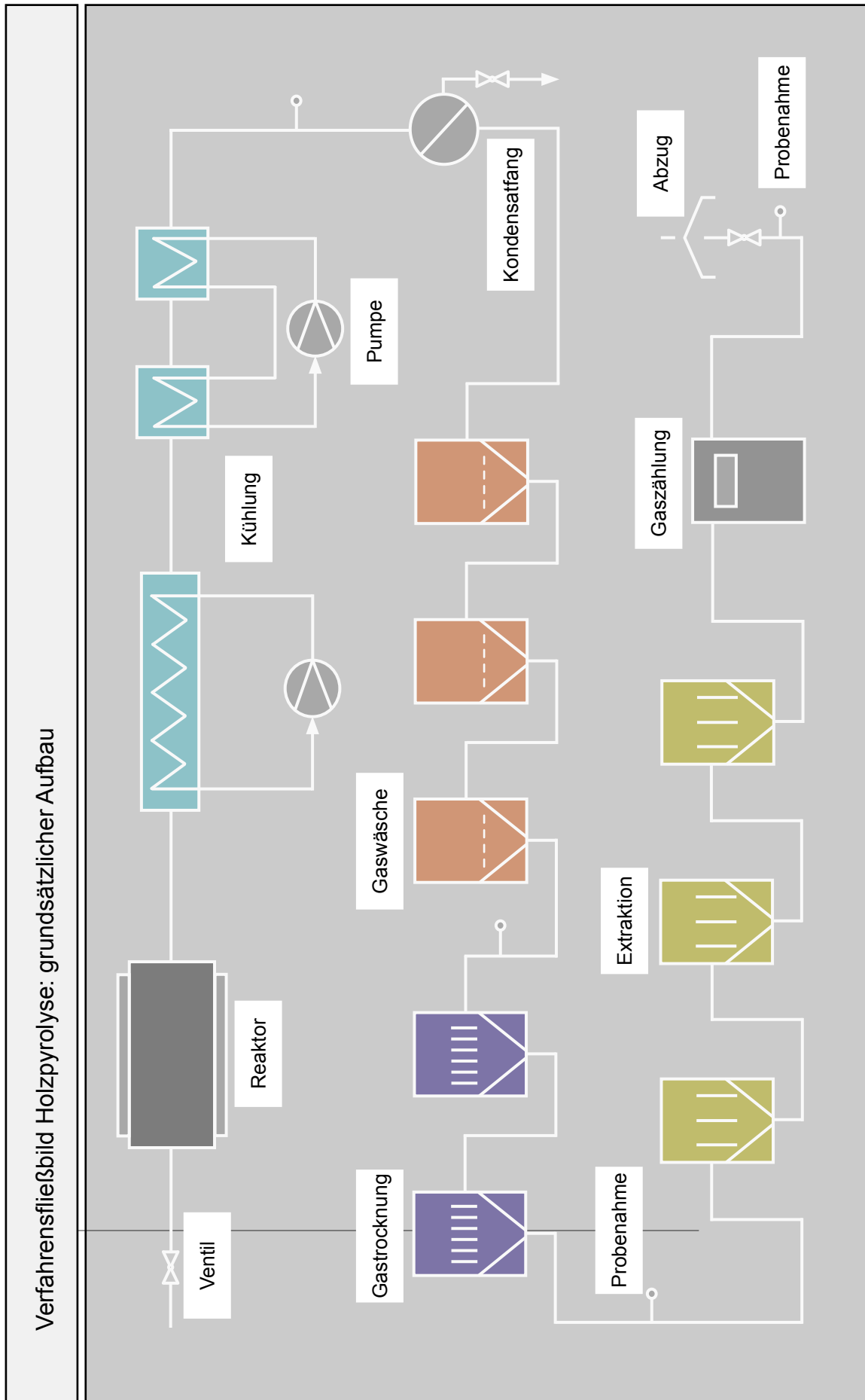


Abbildung 4.4: Verfahrensfließbild Holzpyrolyse, grundsätzlicher Aufbau; Legende auf der folgenden Seite

Legende zu den Verfahrenfliessbildern

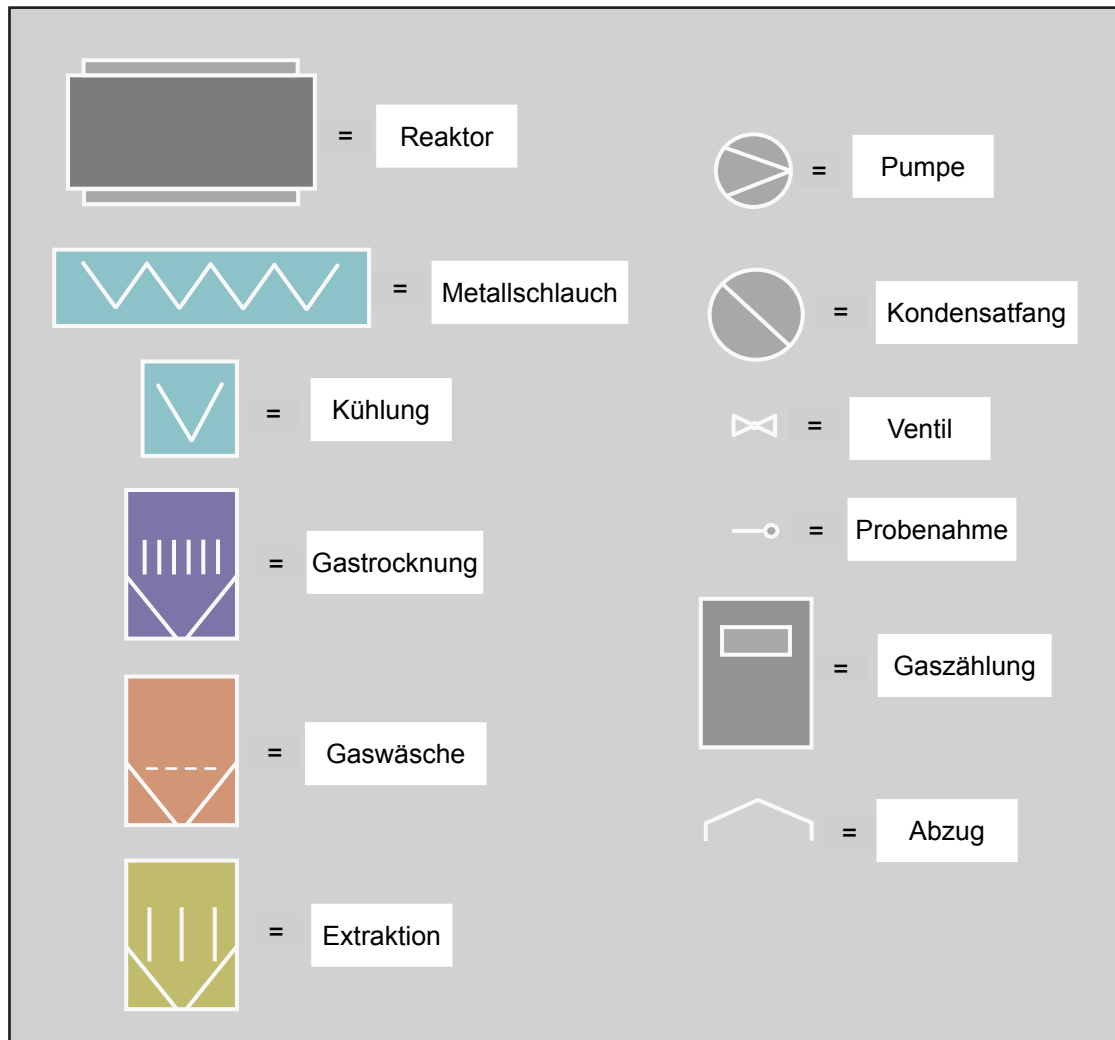


Abbildung 4.5: Legende zu den Verfahrenfliessbildern

Zahlreiche Temperaturmesseinrichtungen sind installiert und können innerhalb der Konstruktion versetzt werden. Ventile zur Probenahme sind an verschiedenen Stellen eingerichtet. Die Abbildung 4.6 zeigt den grundlegenden Versuchsaufbau der Pyrolyseanlage.

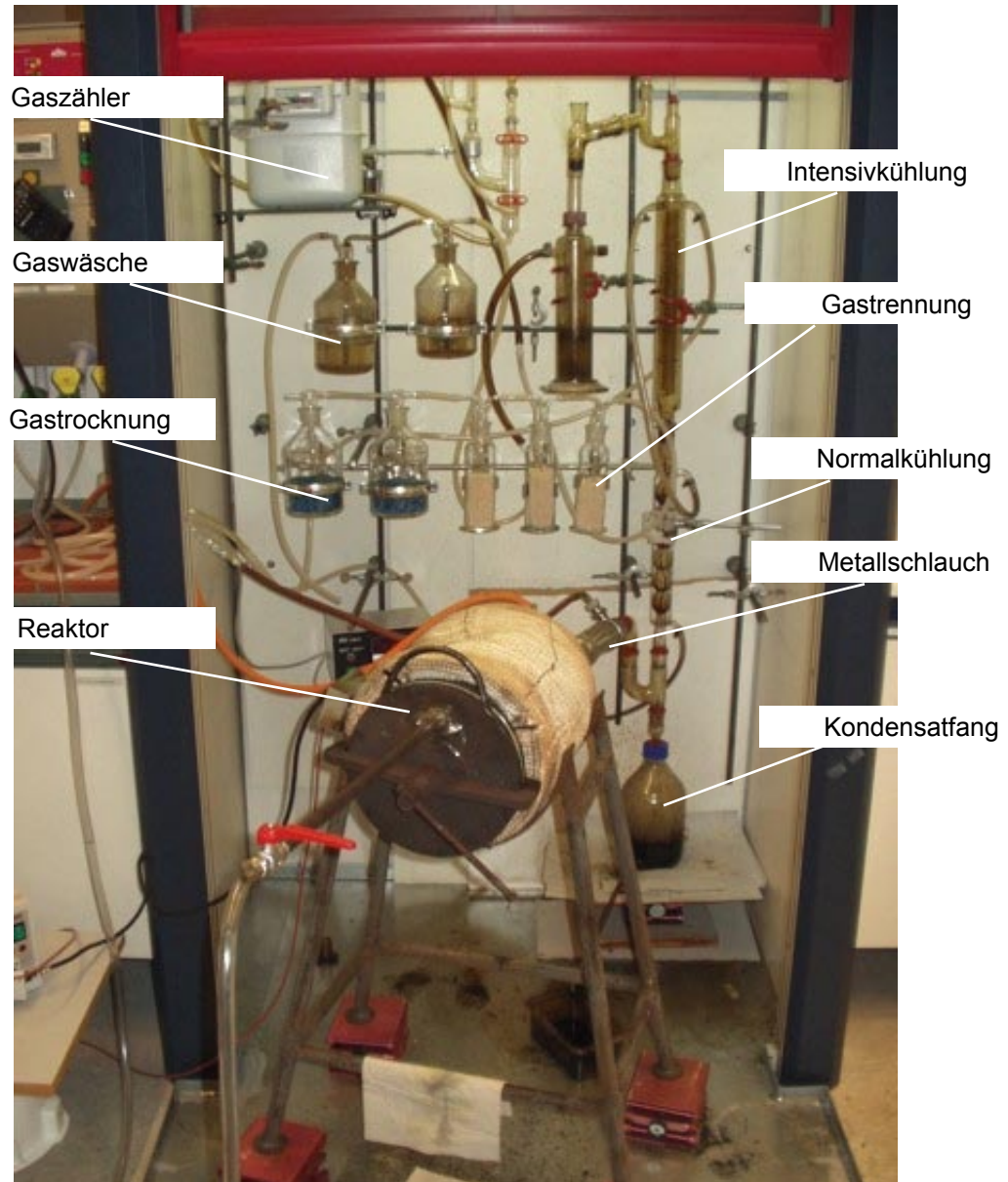


Abbildung 4.6: grundlegender Versuchsaufbau

4.5 Der grundlegende experimentelle Ablauf

Eine erfolgreiche Versuchsreihe besteht immer aus wichtigen bestimmten Vorkehrungen und Nachbereitungen. Es sind einige Grundeinstellungen vorzunehmen, wie die Einwaage der zu vergasenden Holzmenge sowohl vorher in Form eines unbehandelten Holzscheits als auch nachher als Holzkohle um Massenbilanzen ermitteln zu können. Selbiges gilt für den Kondensatfang. Die Gaswäsche wird mit demineralisiertem Wasser gefüllt. Nach einer letzten Gesamtabnahme, dem Auslösen des Kühlwasserkreislaufes und Starten der Stoppuhr kann der Heizmantel eingeschaltet und das Experiment begonnen werden.

Während des Versuches werden alle wesentlichen Daten sowie erwartete und außergewöhnliche Beobachtungen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur erhoben und dokumentiert. Weiterhin können zu jedem beliebigen Zeitpunkt an verschiedenen Stellen Gasproben genommen und anschließend analysiert werden.

Die Anlage ist so konzipiert, dass spontane Eingriffe in den Versuchsaufbau, kurzfristige Konstruktionsmodifikationen oder andere Änderungen am System spontan möglich sind.

Im allgemeinen ist der Versuch abgeschlossen sobald die Gasproduktion endet. Im Anschluss an das Experiment werden alle benötigten Parameter aufgenommen, berechnet und digital dokumentiert. Nachfolgend wird die teilweise verschmutzte Apparatur zerlegt und unter Einsatz von Wasser und Methylacetat gesäubert und wieder zusammengefügt. Die Versuche zeigen einen durchschnittlichen Zeitbedarf von ca. 75 Minuten.

4.6 Sicherheit

Aus Sicherheitsgründen sowie Motiven des eigenen Wohlbefindens wurde während des Versuchs ein Augen-, Hände-, Kleidungs- und Atemschutz getragen, denn einzelne Bestandteile des entstehenden Gases haben eine berauschende Wirkung und es kann zu Reizungen in den Atemwegen und Augen kommen. Weiterhin wurde als zusätzliche Sicherung ein Glasvorbau, wie in Abbildung 6.5, installiert, der eventuell auftretende Gasverluste in den Abzug leitet.

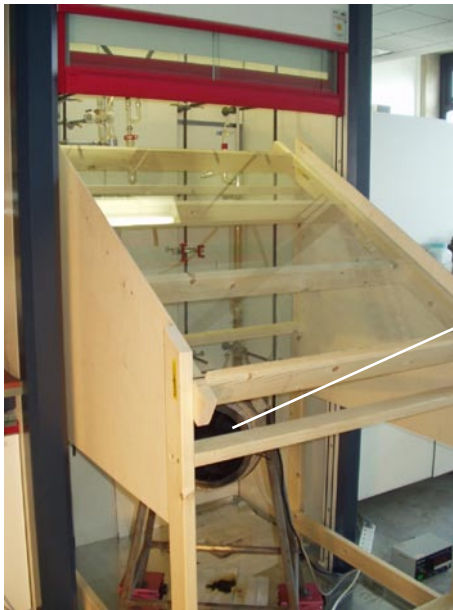


Abbildung 4.6: Glasvorbau

Reaktor

5.0 Methodik und Ergebnisse

Der elementare Bauplan der Pyrolyseanlage dient als Basis für die weiterführenden Versuchsreihen zur Gastrennung und zur Holzgasanalytik. Die in dieser Arbeit untersuchten Methoden und Techniken zur Verfahrensoptimierung werden im Folgenden beschrieben.

Die anfänglichen Schwierigkeiten der pyrolytischen Umsetzung des Holzes im technischen Maßstab können durch detaillierte Systemverbesserungen eliminiert werden. Zudem werden zusätzlich technische Hilfsmittel implementiert. Durch neu eingesetzte Prozessschritte muss der jeweils unterschiedlich, z.B. durch Gasaufstau, auftretende Druck ausgeglichen werden. Bis die richtigen Materialien und die technische Reihenfolge ermittelt wurde, sind immer wieder Störungen, meistens in Form von Undichtigkeiten, aufgetreten. In der Praxis bedeutet dies viele aufeinander aufbauende Versuchsreihen, in denen die unterschiedlichen Prozessstufen eingestellt und angepasst werden. Die angesprochenen Schwierigkeiten reichen von einfachen Gaslecks, die mit Hilfe spezieller Klebstoffe abgedichtet werden, bis hin zu Schweißarbeiten am Reaktor. Jede neue Versuchsreihe fordert zweckorientierte Prozesseingriffe, wie z.B. der unumgängliche Einbau von Überdruckventilen oder die Anpassung der Probenahmestellen.

Der Einsatz neuer Techniken wird zuerst an kleineren Apparaturen getestet. Hierzu werden zunächst größere Mengen Holzgas produziert und in Übergangsbehältern gesammelt. Die teilweise sensiblen Apparaturen können somit entweder mit geringeren Mengen Holzgas druckfrei, oder bei gefordertem Überdruck mittels zwischengeschalteter Pumpe, beschickt werden.

Das Ziel, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, wird durch stetige Weiterentwicklung erreicht. Alle Versuchsergebnisse sind repräsentativ mehrmals in Folge unverändert wieder aufgetreten. Zur Sicherstellung dienen Vergleichsversuche in denen genau eine Komponente geändert wird und sich die Ergebnisse dementsprechend angleichen. Bei jeder Systemmodifikationen werden

Änderungen entweder in der Menge oder in der Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte ersichtlich.

Diese Systemmodifikationen entsprechen den differenzierten Techniken zur Gasproduktion, Ethen-Isolierung und Gasanalytik. Die folgende Dokumentation der Versuchsreihen erklärt die praktische Umsetzung der in Teil A beschriebenen Theorie und die jeweiligen Ergebnisse.

5.1 Die Versuchsreihen

Die experimentelle Datenerhebung erfolgt durch eine Reihe von unterschiedlichen Versuchen. Die Versuchsreihen arbeiten an den in Tabelle 5.1 zusammengefassten Zielen:

Tabelle 5.1: Die Inhalte und Ziele der einzelnen Versuchsreihen

Versuchsreihe	Datenerhebung / Ziel
1.0	Technische Daten und Optimierung der Anlage
2.0	Gastrennung an Molekularsieben
3.0	Gastrennung an Molekularsieben mit verlängerter Aufenthaltszeit
4.0	Gastrennung an Aktivkohle
5.0	Gastrennung an Molekularsieben mit Überdruck
6.0	Gastrennung mittels Nickel Pulver
7.0	Gastrennung mittels Raney-Nickel
Z	Zusätzliche Versuche

5.2 Versuchsreihe 1.0 - Technische Daten und Verfahrensoptimierung

5.2.1 Entwicklung konstanter Anlagendaten

Die Versuchsreihe 1.0 umfasst die Konstruktionsphasen bis hin zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die folgenden Abbildungen sind repräsentativ für die Versuchsreihe. Der Prozess der Pyrolyse benötigt von außen zugeführte Energie in Form von Strom, umgewandelt in Wärme. Die Wärmeenergie wird durch den Heizmantel transformiert. Die Wärmequelle hat eine Leistung von 2500 W. Es werden für eine 75 minütige Versuchsreihe etwa 3,1 kWh oder 11,16 MJ Energie benötigt. Der Wärmeverlust, durch abstrahlende Wärme, muss im Hinblick auf die langfristige Übertragung auf großtechnische Anlagen minimiert, und dem Prozess wieder zugeführt werden.

Durch den Einsatz eines Zwei-Punkt-Reglers konnte der Temperaturverlauf und die Endtemperatur geregelt werden. Die Aufheizgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit und der Temperatur leicht ab. Letztendlich wurden die Versuche mit einer Aufheizgeschwindigkeit von durchschnittlich 0,174 K/s gefahren. Die Abbildung 5.1 zeigt die Aufheizgeschwindigkeit aufgetragen auf die Zeit.

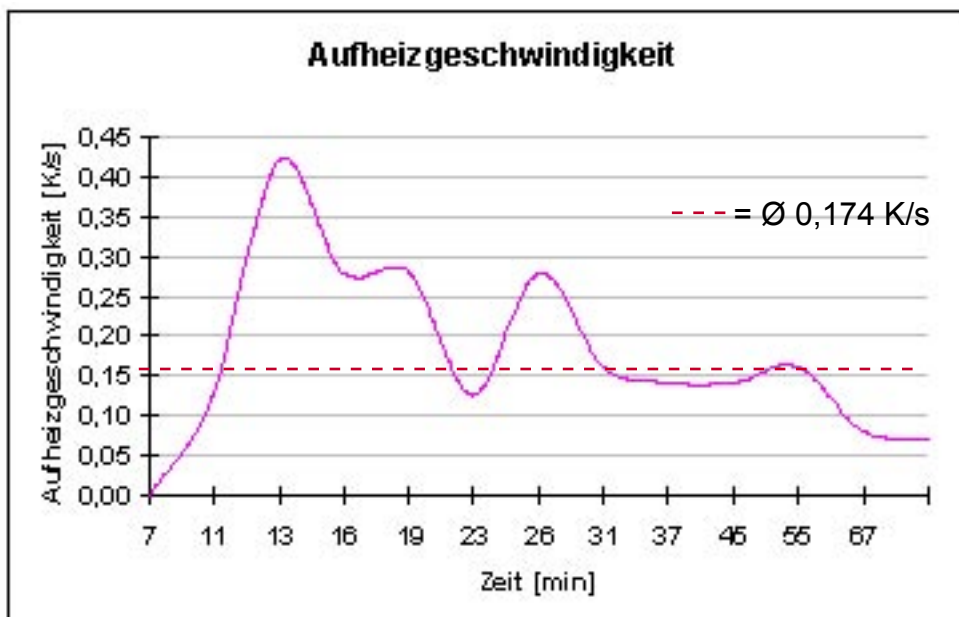


Abbildung 5.1: Aufheizgeschwindigkeit des Pyrolyseprozesses [K/s]

Im Reaktor wird die Obergrenze der Pyrolysetemperatur auf 580°C geregelt. Ab der Temperatur von 600°C würde eine Umsetzung und somit der Verlust des Ethens eintreten. Nach etwa 65 Minuten ist die Obergrenze von 580°C erreicht. Die Abbildung 5.2 verdeutlicht den Temperaturverlauf aufgetragen auf die Dauer des Prozesses.

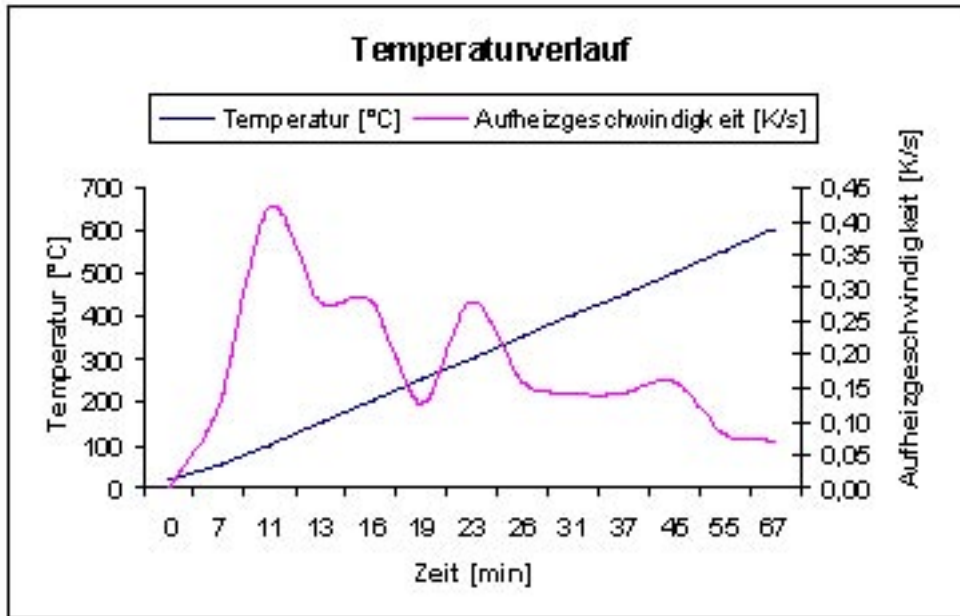


Abbildung 5.2: Temperaturverlauf aufgetragen auf die Dauer des Prozesses

Das Pyrolysegas verlässt den Reaktor mit einer Temperatur von 55 - 85°C, je nach Prozessstufe, mit einer rel. Luftfeuchte von > 90 %. Durch die Kühlapparatur wird die Temperatur um 30 - 50 °C auf 23 - 30 °C reduziert. Die Kühlapparatur in dreifacher Ausführung ist notwendig, um das Gasgemisch durch Kondensation vorzureinigen. Die Kühlapparatur ist in zwei Stufen zu unterteilen. Die erste Stufe, der wassergekühlte Metallschlauch, hat zweierlei Nutzen. Zum Einen ist er Hauptkomponente im Kondensationsprozess, und zum Anderen gilt er als Übergangsstück zwischen dem sehr heißen Reaktor und der anschließenden Glasapparatur.

Um die notwendige Temperaturminderung vom Reaktor auf die Glasapparatur unter Einsatz des wassergekühlten Metallschlauches, zu erreichen, wird ein Kühlwasserbedarf von 5,8 Liter pro Minute benötigt. Die zweite Stufe, bestehend aus Normal- und Intensivkühlung kommt mit wesentlich weniger Kühlwasser aus. Die hierzu benötigte Wassermenge liegt bei 0,43 Liter pro Minute. Der gesamte Kühlwasserverbrauch liegt noch nicht im Optimum, hat sich aber von Versuchsbeginn bis Ende um etwa 20% von 7,5 Litern pro Minute konnte auf 6,2 Liter pro Minute reduziert. Die Gasmenge kann, wie in Gleichung 5.1, mit 150 - 200 Liter pro Kilogramm eingesetztes Holz bilanziert werden. Der prozentuale Anteil der Gasbildung wird in Abbildung 5.3 im Bezug auf die Dauer und die Temperatur dargelegt.

$$\text{Gasmenge } g = m_{\text{TS}} + H \longrightarrow \frac{m_{\text{TS}} * m^2}{5} \quad [\text{Liter}] \quad (\text{Gl. 5.1})$$

mit m_{TS} = Trockenmasse Holz [g]; H = Wärme [KJ]; g = Gas [L]

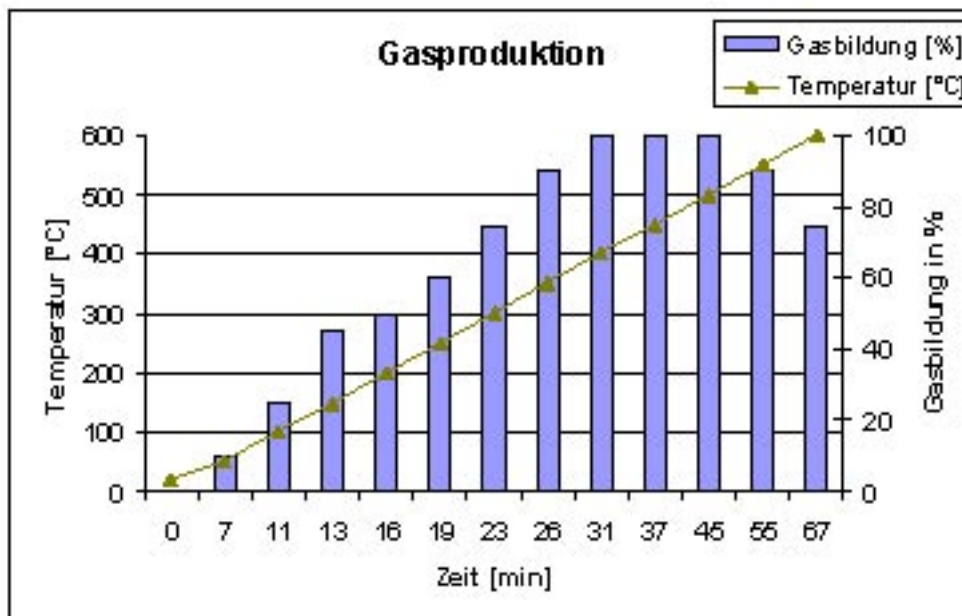


Abbildung 5.3: Gasproduktion Im Bezug auf die Dauer und die Temperatur

Die Kondensatmenge k wird in der Bilanz-(gleichung 5.2), bei einem Einsatz von einem Kilogramm Holz, mit ca. 18 - 20% Restfeuchte, auf 200 ml bemessen. Das heisst, unter Berücksichtigung der Dichte des Kondensates von $1,2 \text{ g/cm}^3$, fallen in etwa 25 Massenprozent an Kondensat an. Das Kondensat wird nicht gleichmäßig über den Versuchszeitraum gebildet, sondern steigt, wie in Abbildung 7.3 dokumentiert, mit der Temperatur und der Gasentwicklung.

$$\text{Kondensatmenge } k = m_{\text{TS}} + H \longrightarrow \frac{m_{\text{TS}} * m^2}{5} [\text{mL}] \quad (\text{Gl. 5.2})$$

mit m_{TS} = Trockenmasse Holz [g]; H = Wärme [KJ]; k = Kondensat [ml]

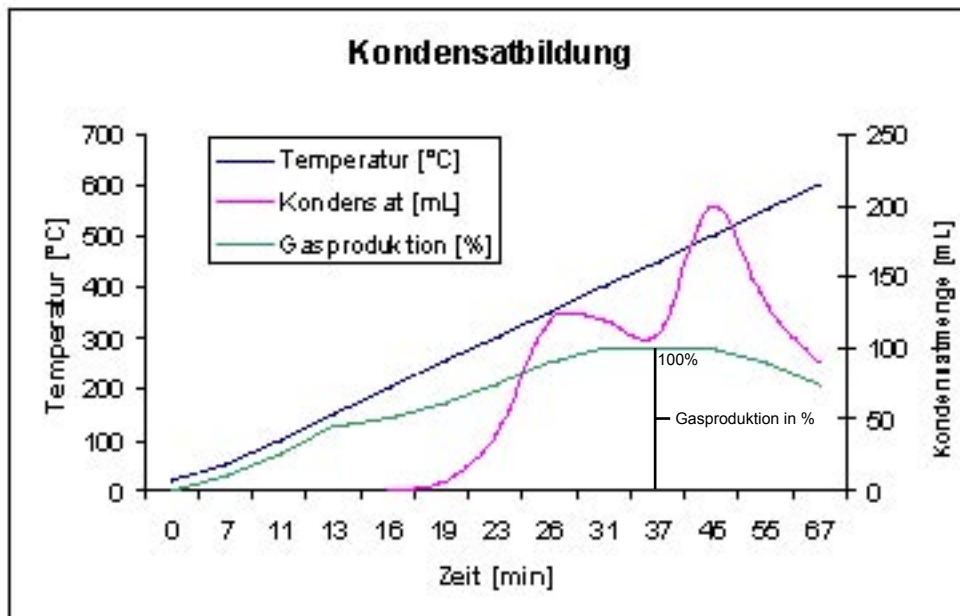


Abbildung 5.4: Kondensatbildung im Bezug auf Temperatur und Zeit

Die Festpartikeldichte im Gas nimmt mit der Temperatur und Zeit zu. Die Gaswäsche gibt Aufschluss über die Partikeldichte. Nach der Wäsche ist das Gas durchsichtig und hat die holzgastypische Gelbfärbung verloren. In Abbildung 5.5 wird die prozentual aufgetragene Partikeldichte auf die Temperatur

und auf die Zeit bezogen. Die Partikeldichte wird nicht genauer analysiert, daher handelt es sich um Schätzwerte.

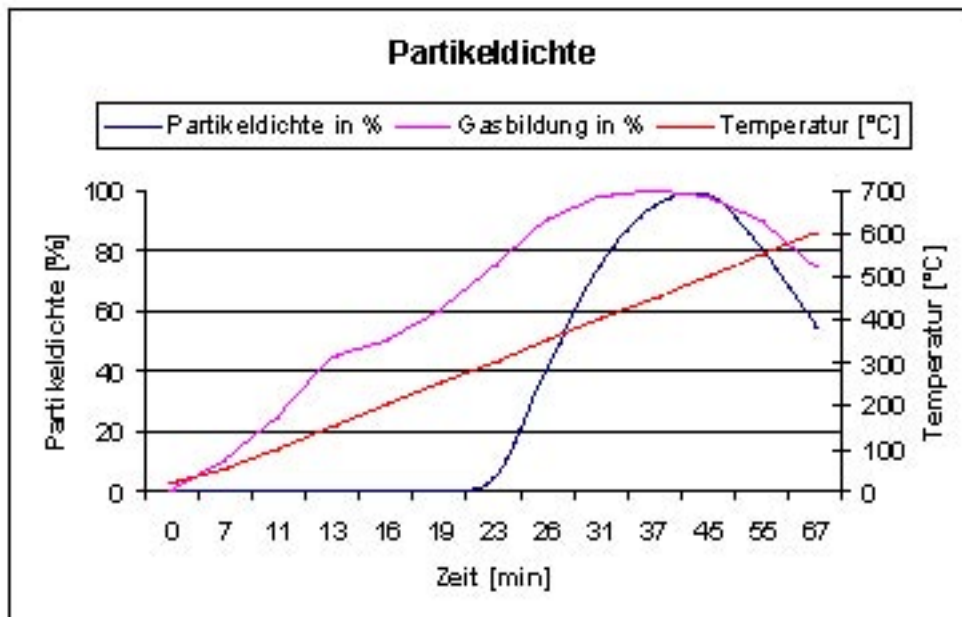


Abbildung 5.5: Die prozentuale Partikeldichte im Holzgas

5.2.2 Zusammenfassung

Den Anforderungen entsprechend produziert die störungsfreie Anlage ausreichende Mengen Holzgas zur Analyse. Reproduzierbare Ergebnisse sind erarbeitet, doch sind z.B. für weiterführende Untersuchungen Modifikationen vorzunehmen. Die Energie- und Wasserbilanzen sind ebenfalls zu optimieren. Es handelt sich um eine langsame Pyrolyse mit einer einfachen allgemeinen Massenbilanz:

$$m_{TS} \xrightarrow{w} \frac{m_G}{3} + \frac{m_K}{3} + \frac{m_F}{3} \quad [\text{kg/kg; m}^3/\text{kg}] \quad (\text{Gl.5. 3})$$

mit m_{TS} = Masse TS Holz [kg]; m_G = Volumen Gasphase [m^3]
 m_K = Volumen Kondensat [m^3]; m_F = Masse Kohle [kg]
 w = Wärme [KJ]

5.3 Versuchsreihe 2.0 - Gastrennung am Molekularsieb 4 Å

Grundlegend sind mehrere theoretische Ansätze zur Extraktion des Ethens möglich. Das Ethen kann aufgrund der spezifischen Eigenschaften, wie Polarität oder Molekülaufbau, durch verschiedene Methoden isoliert werden.

Der erste Ansatz zur Ethenisolierung führt zur Selektion des Ethens durch molekulare Größenunterschiede. Die spezifischen Molekulargrößen der zu selektierenden Komponenten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Ethen, mit der spezifischen Molekulargröße von 0,42 nm, ist das Größte aller Moleküle.

Tabelle 5.2 Spezifische Molekulargröße ausgewählter Gasinhaltsstoffe

Molekül/Verbindung	Molekulargröße [10^{-10}m]
Kohlendioxid (CO_2)	2,8
Kohlenmonoxid (CO)	2,8
Methan (CH_4)	4,0
Wasserstoff (H_2)	2,4
org. Säuren	< 4,0
Ethen (C_2H_4)	4,2

5.3.1 Adsorptive Gastrennung mittels Molekularsieb (4Å)

Molekularsieb ist die Bezeichnung für natürliche und synthetische Zeolithe, die ein starkes Adsorptionsvermögen für Gase, Dämpfe und gelöste Stoffe mit bestimmten Molekülgrößen haben. Durch eine geeignete Wahl des Molekularsiebes ist es möglich, Moleküle verschiedener Größen zu trennen. Das hier

eingesetzte Molekularsieb weist, aufgrund der definierten Porengröße von 4,0 Å (Angstroem, = 0,4 nm), die geforderte Selektivität auf, die benannten Gasinhaltsstoffe zu adsorbieren und damit aus dem Gasstrom zu extrahieren.

5.3.2 Eigenschaften des Molekularsiebes

Das eingesetzte Molekularsieb hat folgende technische Daten [75]:

Firma:	Carl Roth
Substanz:	Metall-Aluminosilikat, Typ 514
Porengröße:	4 Å (= 0,4 nm)
Kugelgröße:	1,6 - 2,5 mm
BET- Oberfläche:	500 - 1100 m ² /g

Molekularsiebe schöpfen ihre volle Adsorptionsfähigkeit unter bestimmten Umständen aus. So wird in der Theorie grundsätzlich davon ausgegangen, dass der Prozess der Adsorption unter niedrigen Temperaturen und hohen Drücken am effektivsten ist. Im Hinblick darauf werden verschiedene Verfahren/Methoden mit dem Molekularsieb untersucht.

5.3.3 Methodik

Die Abbildung 5.7, das Verfahrensfliessbild der Versuchsreihe 2.0 beschreibt u.a. den Einsatz des Molekularsiebes in dreifacher Ausführung. Die Perlen wurden zu je 120g auf Gaswaschflaschen aufgeteilt. Die Gesamt-BET-Oberfläche ist somit theoretisch bis zu 396km² groß.

Das Gas erreicht das Molekularsieb nach der Gastrocknung und weist eine Temperatur von 25 - 40 °C auf. Es ist, auch wenn das Gas optisch rein scheint, nicht auszuschließen, dass weiterhin Partikel im Gasstrom vorhanden sind, die Adsorptionsplätze blockieren können. Die folgende Abbildung 5.8 zeigt das installierte Molekularsieb.

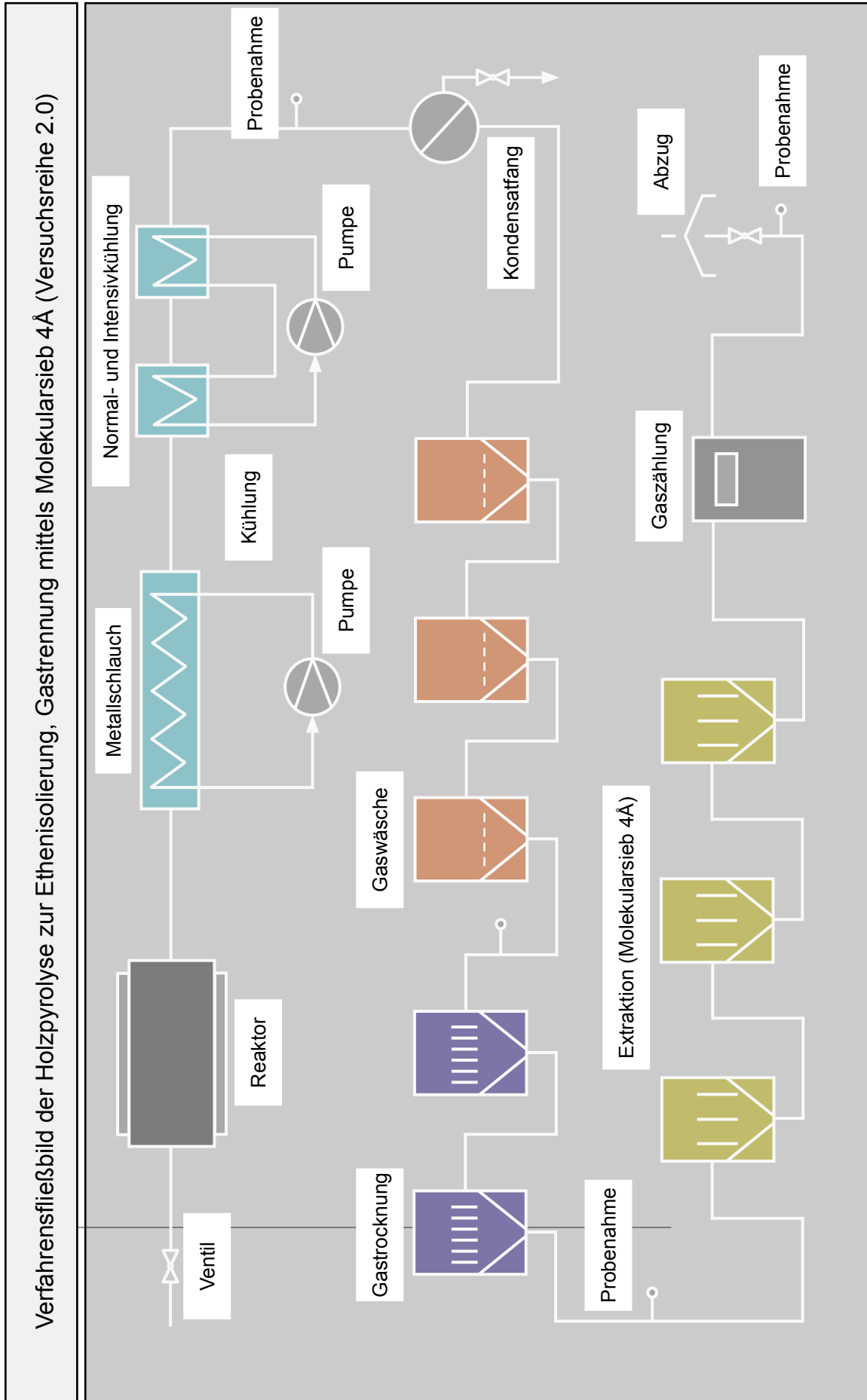


Abbildung 5.7: Verfahrensfließbild Holzpyrolyse zur Ethenisolierung, Gastrennung mittels Molekularsieb 4Å (Versuchsreihe 2.0), Legende siehe auf Seite 66

Standard - Gaswaschflaschen werden durch *Drehse*-Aufsätze von unten nach oben durchströmt. Bei einem Durchmesser von ca. 5 cm beträgt die Gesamtlänge der Kolonne ca. 30 cm und die Schüttdichte 1,1 - 2,1 g/m³.



Abbildung 5.8: Molekularsieb in Gaswaschflaschenkolonne

Beim experimentellen Ablauf wird das Molekularsieb erst zu dem Zeitpunkt als Bypass hinzugeschaltet, wenn sichergestellt ist, dass von dort an kontinuierlich die selbe Menge Ethen im Gas enthalten ist, kontrolliert durch IR-spektrale Probenanalyse. Somit kann ausgeschlossen werden, dass das Molekularsieb vor der eigentlichen Ethenproduktion schon mit irrelevanten Gasbestandteilen blockiert ist.

Die durchschnittliche Aufenthaltszeit eines Moleküls wird auf ca. 10 - 15 Sekunden geschätzt. Die Versuchsreihe 2.0 wird nahezu druckfrei gefahren, allerdings besteht die Möglichkeit, dass bei leichtem Aufstau während des Gasmaximums kurzzeitiger Druckaufbau herrschte.

Probenahme

IR-spektrometrische Analysen lassen sich grundsätzlich mit Stoffen aller Aggregatzustände durchführen. Die für unsere Zwecke relevante Analyse von gasförmigen Proben bedarf den Einsatz von IR-Küvetten. IR-Küvetten sind speziell angefertigte lichtdurchlässige Probebehälter, die mit definierten Kristallen

(Scheiben) aus z.B. NaCl hergestellt werden, zur Veranschaulichung dient Abbildung 5.9.



Abbildung 5.9: Probenahme mittels Gasküvette

Bevor der Einsatz des Molekularsiebes erleutert werden kann, soll zunächst zum Vergleich anhand der IR-Spektren in den Abbildungen 5.10 und 5.11 die natürliche Holzgaszusammensetzung des produzierten Holzgases, sowie die Referenzprobe des Ethens, mit 1% Ethen in Stickstoff, veranschaulicht werden. Da es sich bei Holzgas um ein komplexes Gemisch verschiedenartiger Gasbestandteile handelt, finden sich in den IR-Spektren Überlappungen der einzelnen Komponenten. Diese Tatsache erschwert die genaue Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Dazu ist erklärend hinzuzufügen, dass die Gasbestandteile immer mehrere Peaks in der gesamten Bandbreite aufweisen und nur durch die Geamtheit exakt bestimmt werden können.

Das IR-Spektrum von Holzgas lässt sich unter Nutzung eines Bandenkataloges folgendermaßen erklären:

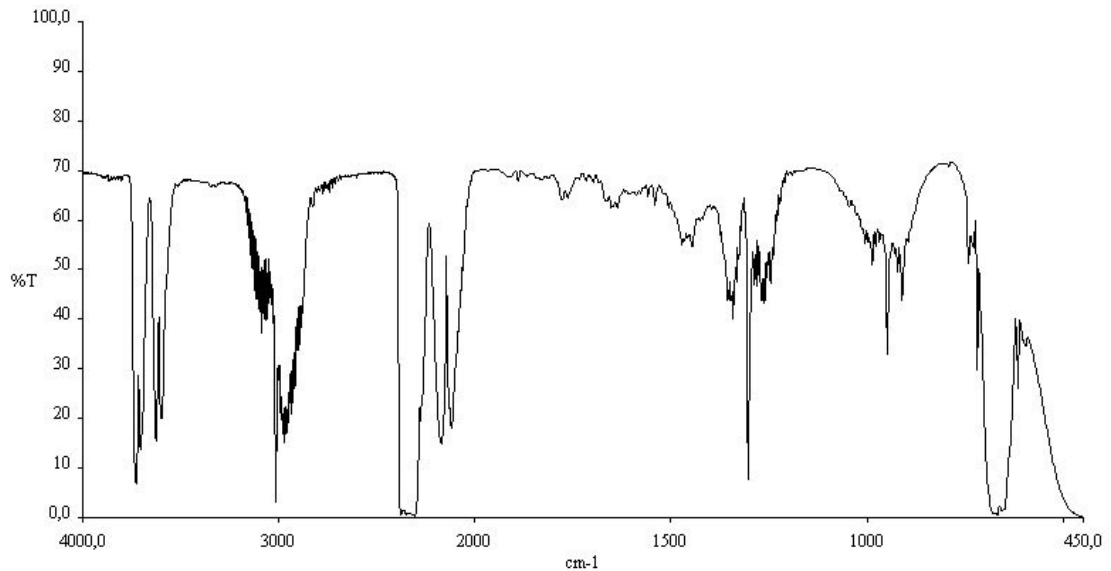


Abbildung 5.10: IR-Spektrum des Holzgases

Tabelle 5.3: Bandenkatalog des Holzgases

Charakteristische Gruppen- und Gerüstfrequenzen im IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungstyp	Verbindungen
3600 - 3700	-O-H-Valenz	Alkohole, Phenole, Säuren
3000 - 3100	=C-H-Valenz	Olefine, Aromaten
2800 - 3000	-C-H-Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2200 - 2300	X=C=Y-Valenz	Kohlendioxid
2000 - 2200	I C=X-Valenz	Kohlenmonoxid

Tabelle 5.3: Bandenkatalog des Holzgases, fortgeführt

Charakteristische Gruppen- und Gerüstfrequenzen im IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungstyp	Verbindungen
1500 - 1800	-C=O-Valenz	org. Säuren
1300 - 1400	-CH ₄ -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe, Methan
950	=C-H-Deform.	Ethen
< 700	=C-H-Deform.	Aromaten

Eine genauere Bestimmung ist wegen Überlappungen der Spektren nicht exakt möglich. Im Anhang finden sich alle zugehörigen IR-Spektren der jeweiligen Bestandteile. Die Abbildung 5.11 zeigt das IR-Spektrum des Ethens (1% Ethen in Stickstoff). Hier ist ebenfalls zu erkennen, dass sich ein Stoff nicht nur durch einen, sondern mehrere Peaks exakt zuordnen lässt.

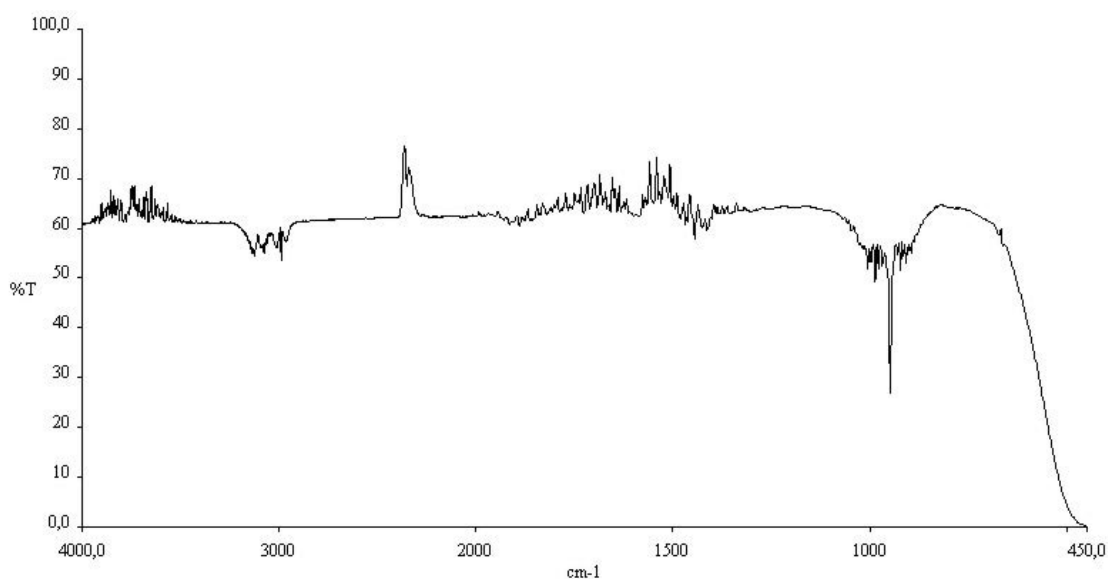


Abbildung 5.11: IR-Spektrum 1% Ethen in Stickstoff

Die Versuchsreihe 2.0 untersucht die Gastrennung mittels Molekularsieb mit dem definierten Porendurchmesser 4A. Die folgende Abbildung zeigt ein repräsentatives IR-Spektrum der Versuchsreihe.

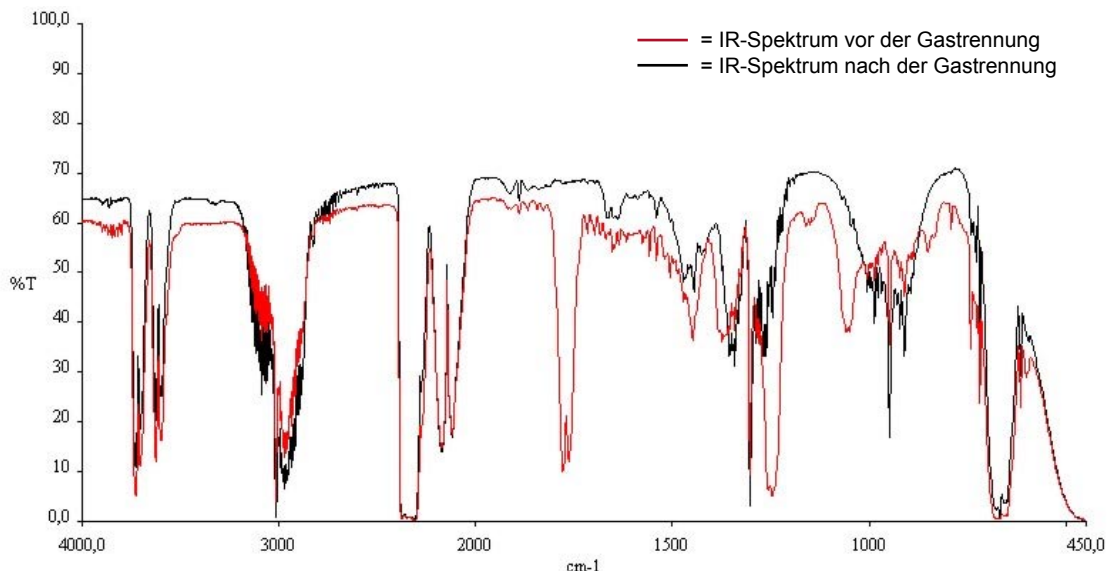


Abbildung 5.12: IR-Spektrum Holzgas vor und nach der Trennung mittels Molekularsieb 4A

Das IR-Spektrum zeigt die Auswirkungen des Einsatzes des Molekularsiebes. Während die rote Kurve die Holzgaszusammensetzung vor dem Molekularsieb beschreibt, ist die schwarze Kurve repräsentativ für die Gaszusammensetzung nachdem das Gas das Molekularsieb zur Gastrennung durchströmt hat. Beim Vergleich beider Spektren wird ersichtlich, dass beim schwarzen Spektrum mehrere Peaks fehlen. Dies ist darauf zurück zu führen, dass genau diese Bestandteile vom Molekularsieb adsorbiert werden. Die Banden im Wellenzahlbereich um 3000 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} , das Methan, sind nahezu unverändert, daher ist davon auszugehen, dass keine adsorptive Aktivität des Methans vorliegt. Gleiches gilt für die Banden von CO_2 und CO im Bereich von $2000 - 2300\text{ cm}^{-1}$, sowie für den Aromaten im Bereich $< 700\text{ cm}^{-1}$. Hingegen sind bei den Alkoholen und Phenolen im Bereich von $3600 - 3700\text{ cm}^{-1}$ und $1000 - 1250\text{ cm}^{-1}$ Veränderungen in der Frequenz offensichtlich.

Daraus kann eine adsorptive Aktivität dieser Gasbestandteile festgestellt werden. Eine vergleichbar höhere Adsorption zeigen die Bestandteile im Bereich von $1400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, die organischen Säuren und das Methylacetat [76] bei 1750 cm^{-1} . Das Molekularsieb isoliert daher die gesamten organischen Säuren aus dem Holzgas und führt zur intensiven Gassäuberung. Die Banden des Ethens bei 950 cm^{-1} lassen durch Überlappungen mehrerer Gasbestandteile keine eindeutige quantitative Bestimmung zu. Allerdings zeigen sich in den Spektren Unterschiede in der Peaklänge und -fläche. Schlussfolgernd hat sich die Konzentration des Ethens im Gasgemisch, durch Einsatz des Molekularsieves, erhöht.

Überprüfung der Ergebnisse durch Desorption

Teil A erklärt, dass die Adsorption unter hohem Drücken und niedrigen Temperaturen am effektivsten ist. Dagegen sind bei der Desorption (Regeneration) die gegensätzlichen Parameter, also Unterdruck und hohe Temperaturen am produktivsten. Unter Einsatz einer Heizplatte und einer Vakuumpumpe wird die Effektivität der Desorption erhöht. Bei Temperaturen um 150°C und Unterdruck können die adsorbierten Moleküle relativ einfach desorbiert werden. Die Abbildung 5.13 stellt den apparativen Aufbau der Desorptionsversuche dar.

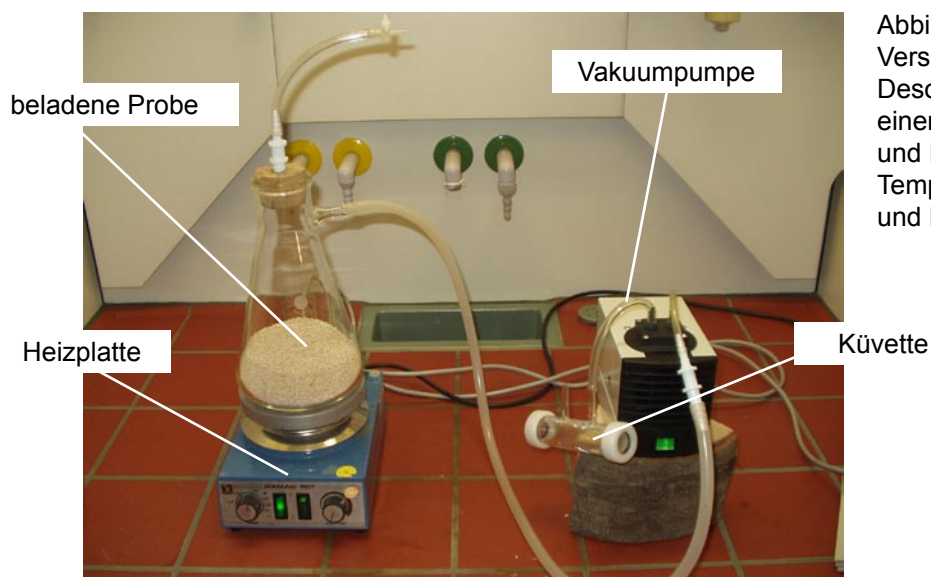


Abbildung 5.14:
Versuchsaufbau zur
Desorption ; Einsatz
einer Vakuumpumpe
und Heizplatte zur
Temperaturerhöhung
und Drucksenkung.

Bei der Regeneration des beladenen Molekularsiebes wird ersichtlich, dass doch auch diejenigen Bestandteile adsorbiert werden, die augenscheinlich im Adsorptionsspektrum keine adsorptiven Aktivitäten aufzeigen. Schlussfolgernd ist die eingesetzte Menge an Molekularsieb nicht ausreichend, um die gesamte Menge der Gasinhaltsstoffe zu binden. Aus materiellen Gründen konnten allerdings keine weiteren Versuche durchgeführt werden, die die benötigte Menge an Molekularsieb ermitteln, um die adsorbierten Bestandteile vollständig zu isolieren. Die Abbildung 5.13 gibt repräsentative IR-Desorptionsspektren der Versuchsreihe 2.0 bezüglich der zeitlichen Regenerationsabfolge wieder.

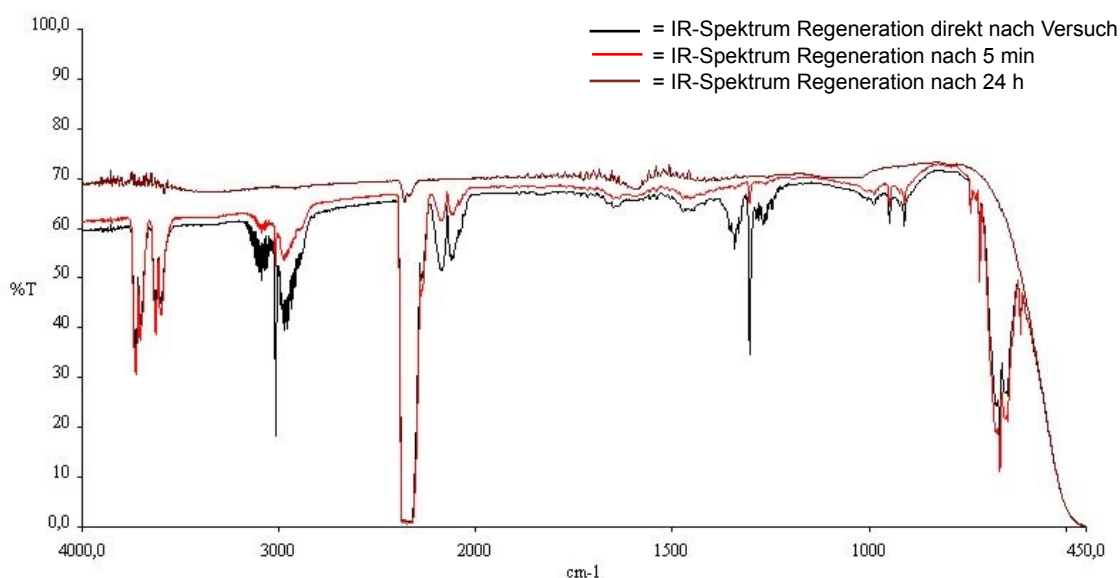


Abbildung 5.13: IR-Spektrum der Desorptionsversuche vom Molekularsieb 4A

Die Spektren zeigen diejenigen Peaks, von denen ausgegangen wird, dass die spezifischen Moleküle am Molekularsieb adsorbiert werden. Die Peaks der Alkohole, Phenole im Wellenzahlbereich $3600 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, des Methans bei 3000 cm^{-1} in Verbindung mit 1300 cm^{-1} , des Kohlendioxids und Kohlenmonoxids im Bereich von $2000 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ und der Aromaten $< 700 \text{ cm}^{-1}$ weisen auf adsorptive Aktivitäten der Moleküle am Molekularsieb hin. Gleiches gilt für den Peak bei 950 cm^{-1} , was bedeutet, dass das Ethen vom Molekularsieb mit definiertem Porendurchmesser von $0,4 \text{ nm}$ adsorbiert wird, obwohl die spezifische

Molekulargröße des Ethens größer ist, als der definierte Porendurchmesser des Adsorbens. Daher kann auf alternative Bindungsformen des Ethenmoleküls an der Adsorbensoberfläche geschlossen werden.

Zusammenfassend zeigt die Versuchsreihe 2.0, dass durch den einfachen Einsatz eines Molekularsiebes mit einem Porendurchmesser von 0,4 nm, unter atmosphärischen Bedingungen, wesentliche Elemente des Holzgases isoliert werden können. Doch ist das Ziel der Ethenextraktion noch nicht hinreichend erfasst. Der Holzgasstrom kann durch Molsiebe maßgeblich gereinigt werden und die Ethenkonzentration im Gemisch erhöhen, stellen aber noch keine zufriedenstellende Ethenisolierung dar.

5.3 Versuchsreihe 3.0 - Verlängerung der Aufenthaltszeit

Die grundsätzliche Orientierung der Versuchsreihen unterscheiden sich prinzipiell nicht. Daher untersucht die Reihe 3.0 eine weitere Methodik zur Ethenisolierung.

Verlängerung der Aufenthaltszeit

Die Versuchsreihe 3.0 ist ähnlich im Aufbau grundsätzlich der vorherigen, allerdings ist eine wesentliche Änderung die Zuschaltung einer Pumpe, um durch eine Kreislauflührung des Gases die Aufenthaltszeit am Molekularsieb zu verlängern. Die Prozessparameter wie Temperatur, Druck, etc. werden nicht verändert. Nachdem der Ethengehalt konstant war, wurde der Bypass zur Adsorption am Molekularsieb fünf Minuten mit Holzgas durchströmt. Die Luft wird dadurch verdrengt und der Bypass kann für die 180 minütige Zirkulation mittels Pumpe vom eigentlichen Prozesslauf abgeschlossen werden. Das Verfahrensbild in Abbildung 5.14 verdeutlicht den Einsatz des Zirkulations-Bypasses.

Verfahrensfließbild Holzpyrolyse zur Ethenisolierung, Erhöhung der Aufenthaltszeit am Molekularsieb 4Å (Versuchsreihe 3.0)

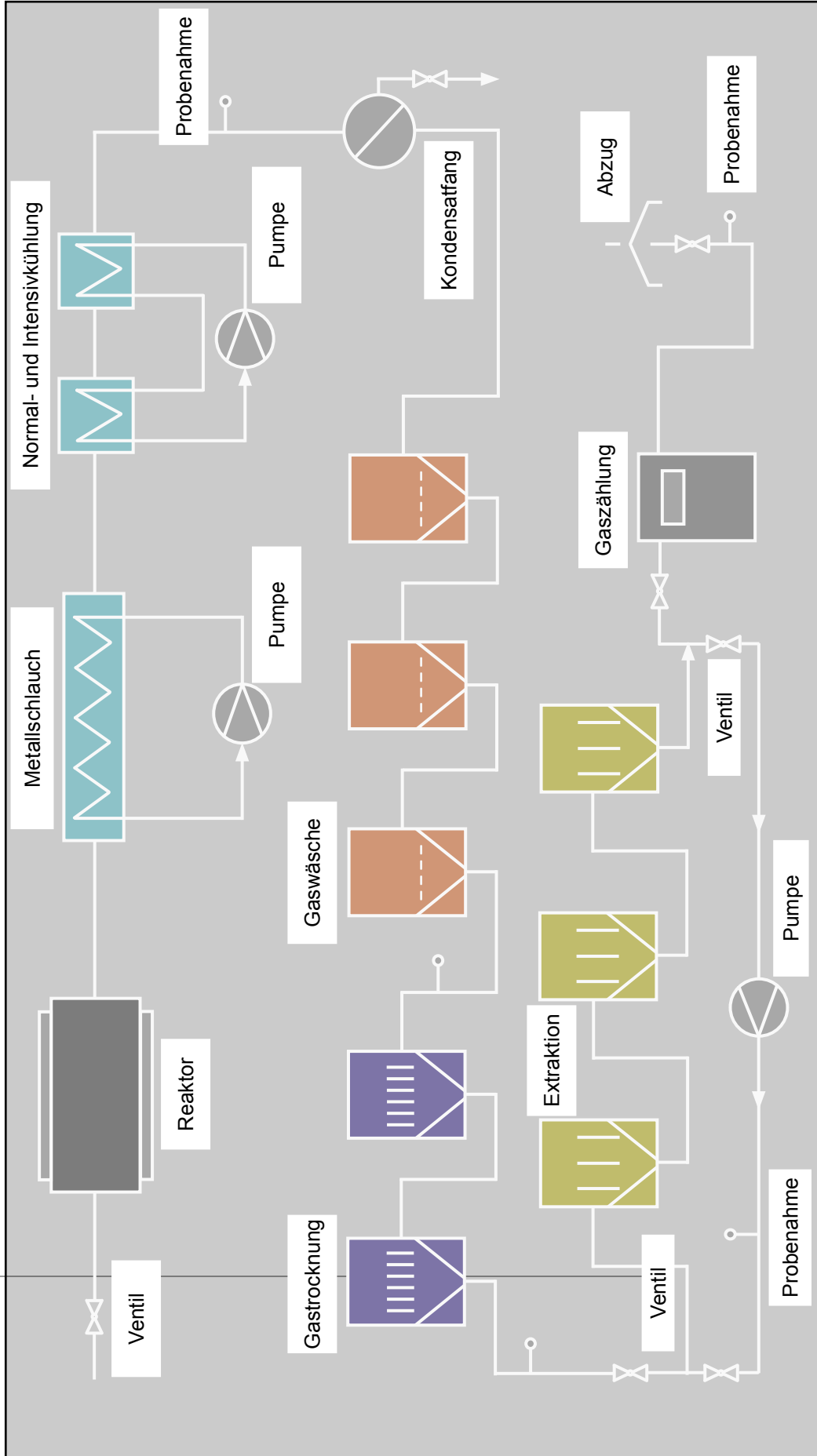


Abbildung 5.14: Verfahrensfließbild Holzpyrolyse zur Ethenisolierung, Erhöhung der Aufenthaltszeit am Molekularsieb 4Å (Versuchsreihe 3.0), Legende S. 66

Die Ergebnisse der Gaszirkulation unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht zu denen der einfachen Durchströmung. Die Abbildung 5.15 erklärt anhand der IR-Spektren die Unterschiede.

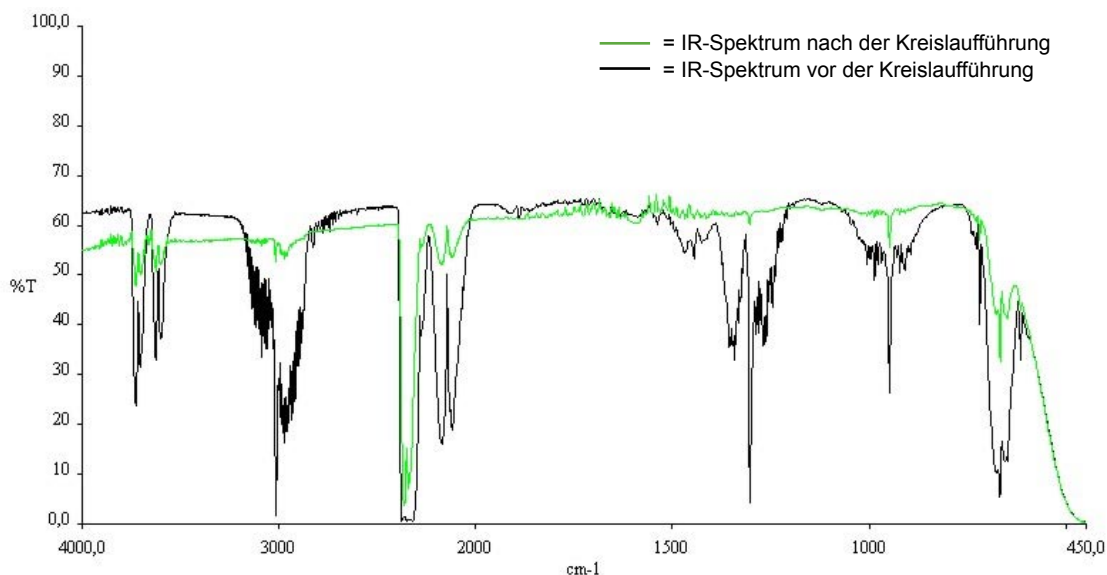


Abbildung 5.15: IR-Spektrum der Versuchsreihe 3.0, Gaszirkulation

Das schwarze Spektrum dokumentiert die Holzgaszusammensetzung vor der Kreislaufführung und das grüne Spektrum die wesentlich reinere Gaszusammensetzung danach. Die Erhöhung der Aufenthaltszeit erbrachte eine deutlich höhere Effektivität der Adsorption am Molekularsieb. Zwar konnten noch nicht alle Gasbestandteile vollständig isoliert werden, doch zu erkennen ist eine eindeutige Steigerung der adsorbierten Moleküle gegenüber der Versuchsreihe 2.0. Besonders ist die hohe Adsorption des Kohlenmonoxids und des Methans zu erwähnen. Die dazugehörigen Banden im Wellenbereich von 3000, 2100 und 1300 cm^{-1} sind fast vollständig entfernt. Im Bereich von 950 cm^{-1} ist eine Minderung des Peaks offensichtlich, das bedeutet, die Ethenkonzentration sinkt, aufgrund adsorbierter Ethenmoleküle am Molekularsieb. Theoretisch sind die Poren des Adsorbens jedoch zu klein zur Adsorption. Da das gleiche Ereignis schon in Versuchsreihe 2.0 aufgetreten ist, bestätigt sich die Annah-

me, dass die vergleichsweise großen Ethenmoleküle die Poren des Adsorbens blockieren. Auch die Anwesenheit von Ethen im Desorptionsspektrum im vorherigen Abschnitt kann dadurch erklärt werden.

Zusammenfassend wirkt sich eine Kreislaufführung des Gases positiv auf die gesamte adsorptive Aktivität aus. Genau so wie die anderen Bestandteile, wird allerdings auch das Ethen adsorbiert. Die Aufenthaltszeiten zu erhöhen führt daher nicht zur Problemlösung der Ethenisolierung. Doch wird ersichtlich, dass der Einsatz eines Molekularsiebes der Porengröße 0,4 nm, bei optimierten Aufenthaltszeiten, eine gute Produktivität in der Holzgasreinigung darstellt.

5.4 Versuchsreihe 4.0 - Ethenisolierung mittels Aktivkohle

Adsorptive Gastrennung mittels Aktivkohle

Die Versuchsreihe 4.0 untersucht den Einsatz von Aktivkohle als Adsorbens. Aktivkohle besteht überwiegend aus Kohlenstoff (meist > 90 %) mit stark poröser Struktur. Die spezifische Oberfläche liegt zwischen 500 und 2000 m²/g. Die Dichte von Aktivkohle liegt bei etwa 0,45 g/cm³. Das Verfahrensbild in Abbildung 5.16 zeigt den einzigen wesentlichen Unterschied zum Aufbau mit Molekularsieb, die vor- *und* nachgeschaltete Gaswäsche und Trocknung. Da es sich bei Aktivkohle um einen pulverartige Partikel, mit einem Durchmesser von 50 - 150 µm handelt, muss sichergestellt werden, dass das Gas keine Kohlepartikel aufnimmt und ableitet. Daher wurde neben dem Einsatz von Wolle als Partikelfilter auch eine Gaswäsche nachgeschaltet. Hier wurden eventuell aufgenommene Kohlepartikel ausgewaschen und sedimentiert. Nach der darauf folgenden Trocknung ist das Gas frei von Kohlepartikeln.

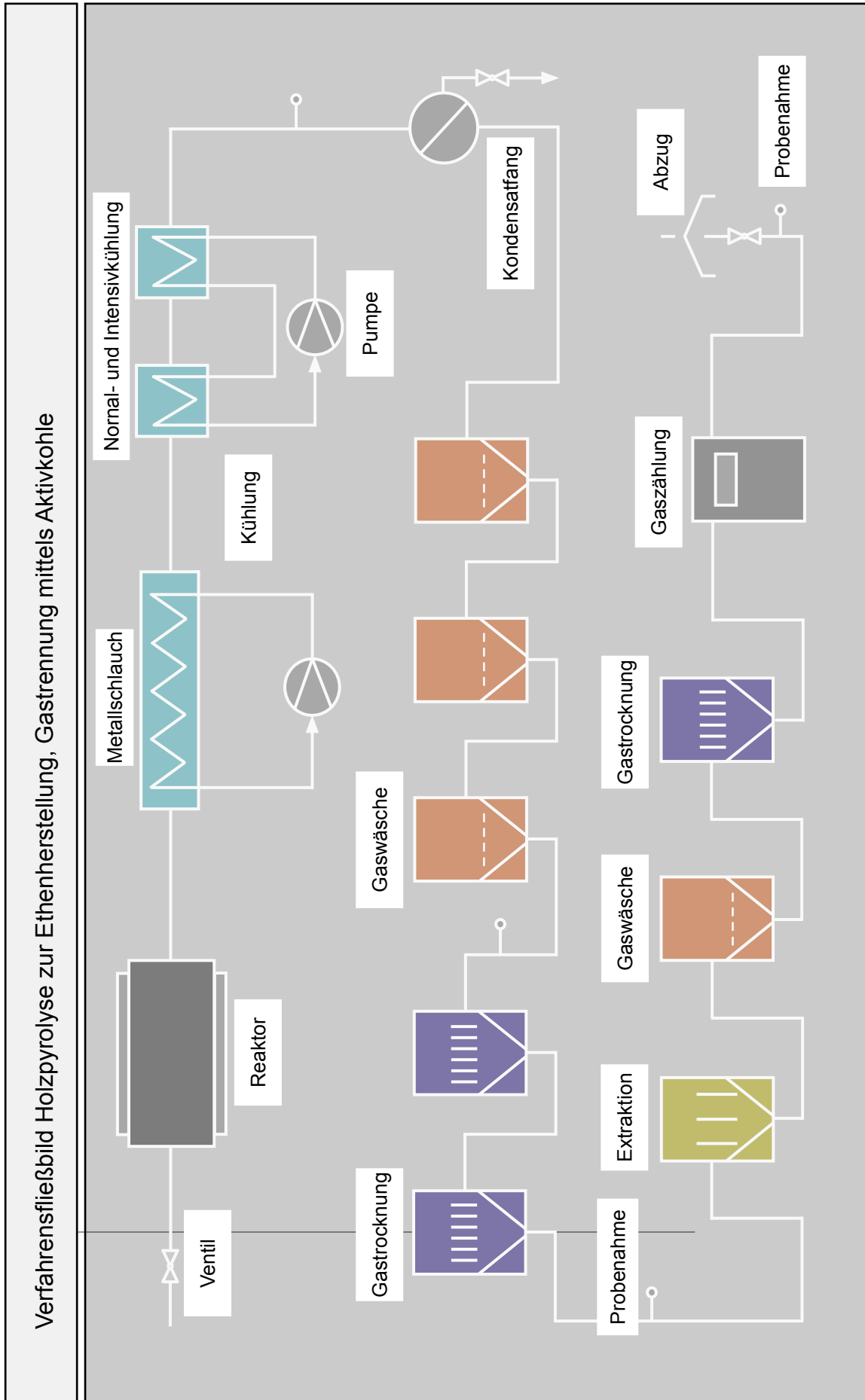


Abbildung 5.16: Verfahrensfließbild Holzpyrolyse zur Ethenherstellung, Gastrennung mittels Aktivkohle, Legende auf Seite 66

Die sonstigen Prozessparameter, wie Temperatur, Druck und Aufenthaltszeit sind mit der Versuchsreihe 2.0 zu vergleichen. Der experimentelle Ablauf, die Bypass-Zuschaltung nach Ethengehalts-Stabilisierung, bleibt ebenfalls unverändert. Die Abbildung 5.16 zeigt die zugeschaltete Gaswäsche und die Aktivkohle in Gaswaschflaschen.

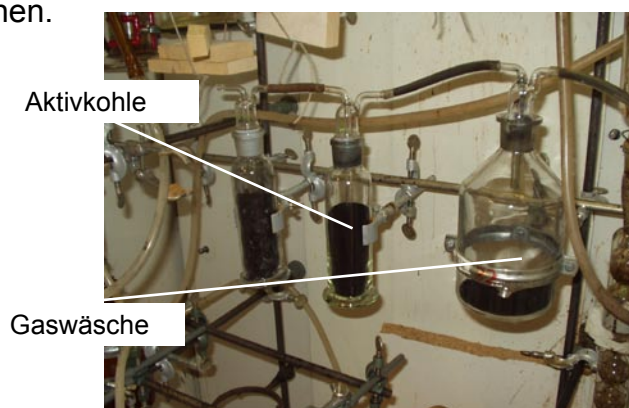


Abbildung 5.16: Aktivkohle und nachgeschaltete Gaswäsche

Die Ergebnisse der Untersuchung in Abbildung 5.17 zeigen, dass zu Beginn der Aktivkohlezuschaltung eine Phase der Ethenadsorption stattfindet (schwarzes Spektrum). Die anderen Spektren beschreiben, zum Einen in rot, die Gasmischung kurz vor der Zuschaltung der Aktivkohle und zum Anderen in grün, die Gasbestandteile nach ca. 40 Minuten Adsorptionsphase.

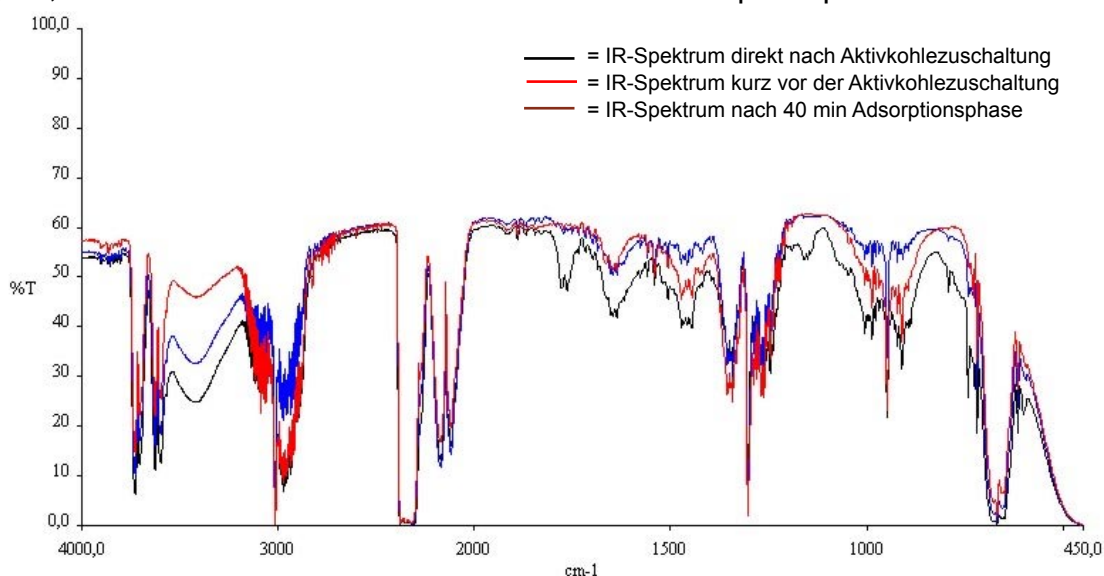


Abbildung 5.17: IR-Spektrum Gastrennung mittels Aktivkohle

Die anfängliche Adsorption von Ethenmolekülen kehrt sich mit der Zeit in eine vergleichbar höhere Konzentration des Ethens im Gasstrom. Ähnliche Aktivität zeigt auch das Methan bei 3000 und 1300 cm^{-1} . Besonders ist in diesen Spektren die breite Bande im Bereich von 3200 - 3400 cm^{-1} die auf wässrige Bestandteile und/oder Alkohole schliessen lässt. Zudem ist auch die Aktivkohle sehr effektiv, die org. Säuren im Wellenzahlbereich zwischen 1350 - 1600 cm^{-1} zu adsorbieren und den Gasstrom zu reinigen. Doch sind letztendlich noch viel zu viele verschiedene Gasbestandteile im Gasstrom. Im Vergleich zum Molekularsieb, erreicht die Aktivkohle nicht die Produktivität und auch ist der praktische Umgang mit Aktivkohle schwieriger und erfordert, durch z.B. die Installation der zusätzlichen Gaswäsche, eine aufwendigere Apparatur.

5.5 Versuchsreihe 5.0 - Molekularsieb 4 A im Überdruckreaktor

Adsorptive Gastrennung am Molekularsieb 4 A im Überdruckreaktor

Wie erwähnt, spielen die Prozessparameter bei der Adsorption an Oberflächen eine bedeutende Rolle. Die Theorie, siehe auch Teil A, beschreibt erhöhte adsorptive Aktivität, in Folge einer Steigerung des Umgebungsdruckes. Die Druckerhöhung stellt ein Problem für die zum Teil aus Glas bestehende Apparatur dar. Daher muss die Konstruktion der geforderten Druckerhöhung angepasst werden. Letztendlich wird ein stabiler 105 cm langer Überdruckreaktor mit 5 cm Durchmesser, siehe Abbildung 5.17, in die Prozesskette eingebracht, der die eingesetzte Menge von 800 g Molekularsieb mit dem Porendurchmesser 0,4 nm fasst. Wie das Fließbild in Abbildung 5.18 dokumentiert, ist der Überdruckbehälter nach der Gastrocknung und vor der Gaszählung installiert.

Verfahrensfließbild Holzpyrolyse zur Ethenherstellung, Gastrennung am Molekularsieb 4 Å (Überdruckreaktor)

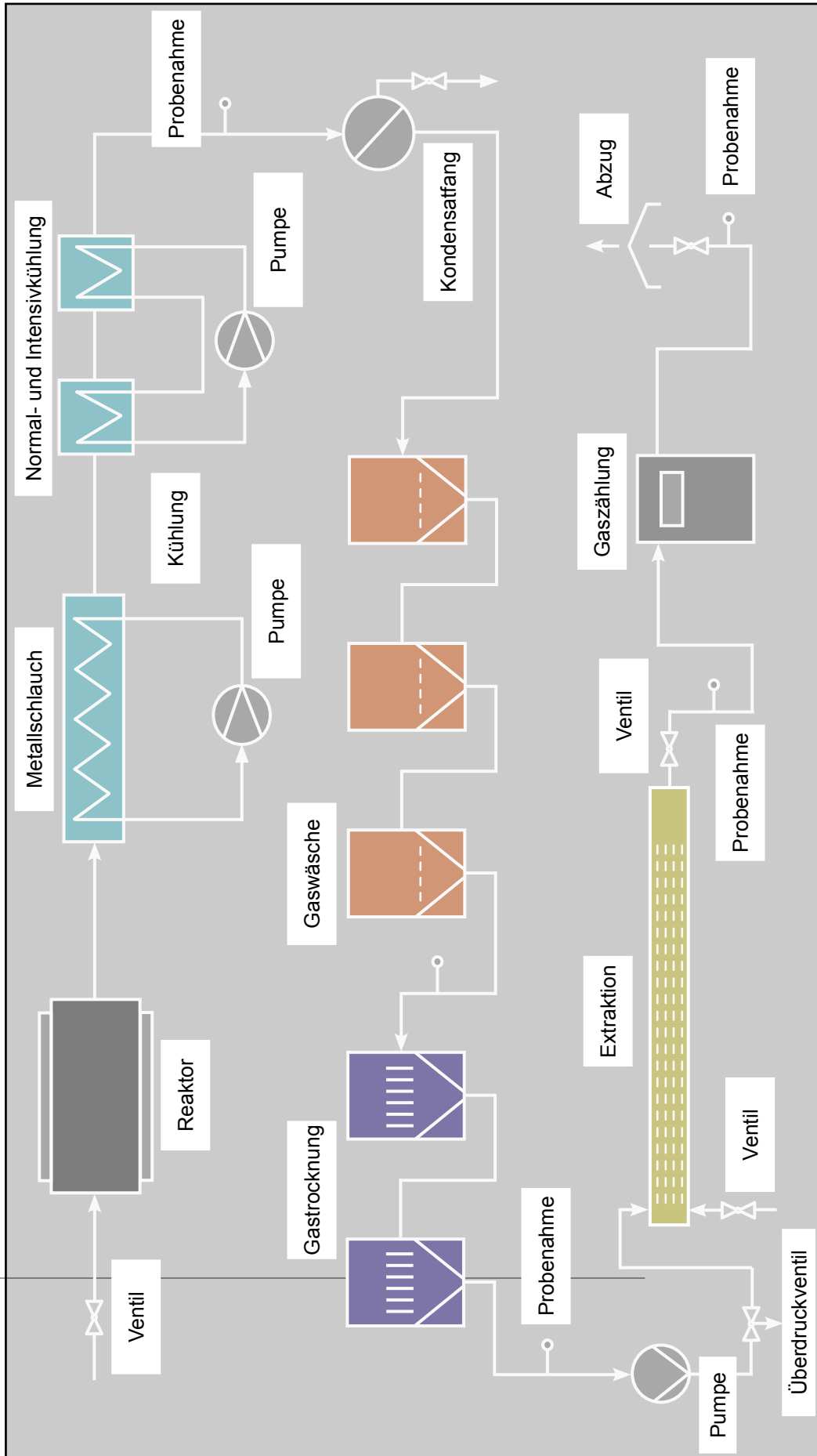
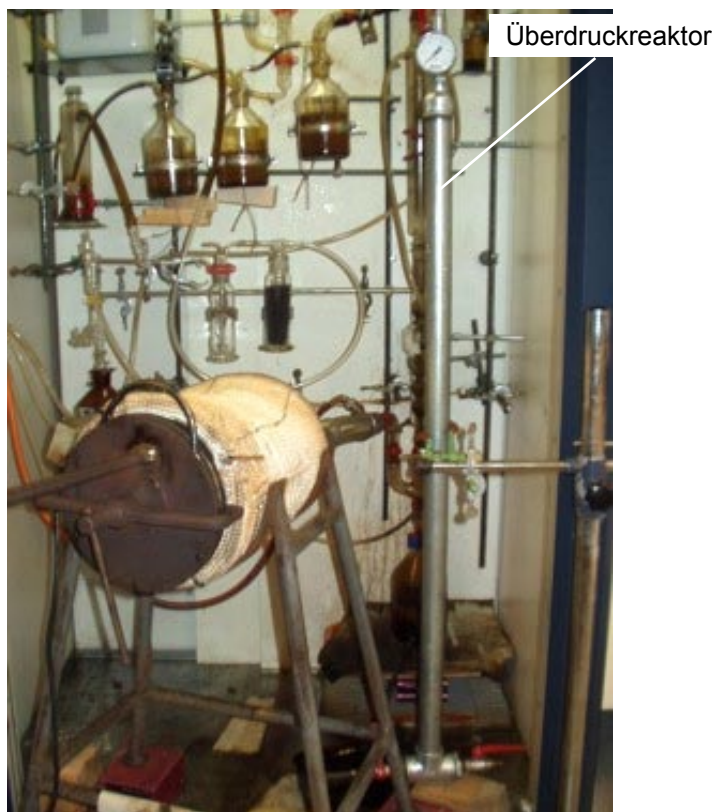


Abbildung 5. 18: Verfahrensfließbild Holzpyrolyse zur Ethenisolierung, Gastrennung am Molekularsieb 4 A, Überdruckreaktor, Legende auf Seite 66

Abbildung 5.19: eingesetzter Überdruckreaktor mit Molekularsiebfüllung



Durch die Erhöhung des Umgebungsdruckes um 0,8 bar weisen die Gasbestandteile erhöhte Adsorptionsaktivitäten auf. Die Abbildung 5.20 zeigt die vergleichenden IR-Spektren vor (rot) und nach (schwarz) der Einschaltung des Bypasses zum Überdruckreaktor. Diese relativ geringe Erhöhung des Umgebungsdruckes während des Adsorptionsprozesses am Molekularsieb, verändern die Ergebnisse enorm.

Die Alkohole und Phenole im Wellenzahlbereich von $3600 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ und $1250 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ sind vollständig adsorbiert. Im Bereich von 2200 cm^{-1} wird das Kohlendioxid ebenfalls als Ganzes adsorbiert. Der Methangehalt, sowie der Ethengehalt im Holzgas nimmt zu. Die jeweiligen Spektren zeigen einen größeren Peak nach dem Einsatz des Überdruckreaktors. Hieraus ist abzuleiten,

dass diese Gasmischung die interessanteste zur Energiegewinnung ist, da die nicht oder nur schwer entzündlichen Gasbestandteile isoliert sind und nur die hochreaktiven, brennbaren Gase zurückbleiben.

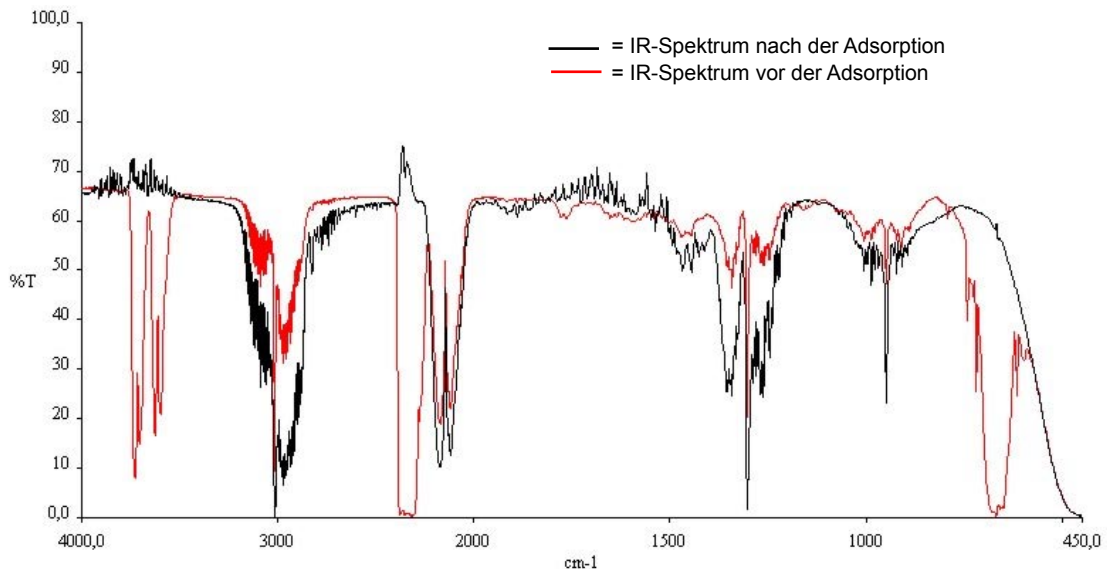


Abbildung 5.20: IR-Spektrum Holzgas vor (rot) und nach (schwarz) der Adsorption im Überdruckreaktor bei Druckerhöhung um 0,8 bar

Die Desorption vom Molekularsieb in Abbildung 5.21 verdeutlicht die effektive Adsorption bei Überdruck. Besonders die Spektren des Kohlendioxids im Wellenzahlbereich um 2200 cm^{-1} , der Alkohole und Phenole im Bereich um 3700 cm^{-1} und der Aromaten $< 700\text{ cm}^{-1}$ präzisieren die Adsorption. Der Peak des Kohlenmonoxids bei 2100 cm^{-1} lässt zwar auf adsorbierte Moleküle schließen, kann aber im Vergleich zu der Wirkung auf die Alkohole und auf das Kohlendioxid vernachlässigt werden.

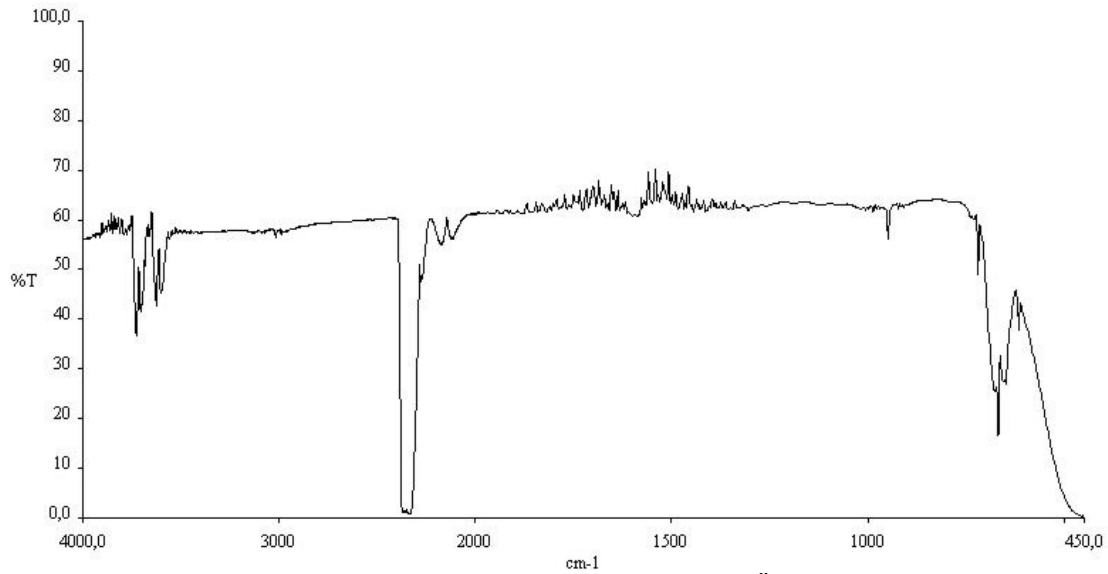


Abbildung 5.21: Desorptionsspektrum der Versuchsreihe 5.0, Überdruckreaktor

Zusammenfassend wird deutlich, dass die Ethenkonzentration im Holzgas durch die Erhöhung des Umgebungsdruckes am Molekularsieb steigt. Allerdings führen auch diese Ergebnisse nicht zum eigentlichen Ziel der Sicherstellung des reinen Ethens im Gasstrom. Die andere Erkenntnis ist, dass unter Einsatz des Molekularsiebes 4 A mit Umgebungsüberdruck, Inertgase adsorbiert werden und der Gehalt an energiereichen Gasen steigt.

5.6 Versuchsreihe 6.0 - Ethenisolierung an Nickel

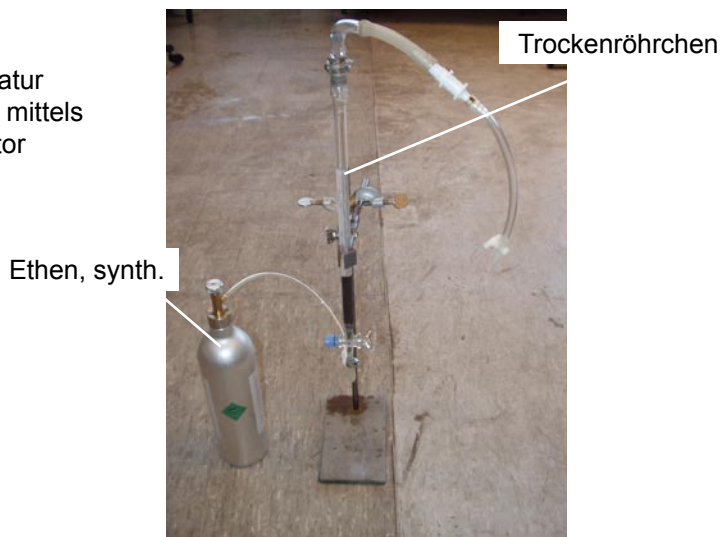
Katalytische Ethenisolierung am Übergangsmetall Nickel

Während die reine adsorptive Gastrennung der vorherigen Versuchsreihen eher auf die Extraktion der restlichen Gasbestandteile zielt, wird die Katalyse dahingehend eingesetzt, nur das Ethen aus dem Gasstrom zu isolieren.

Die Recherche hat sich, wie in Teil A erklärt, auf drei bestimmte Metalle als Katalysator konzentriert. Die spezifischen Oberflächen von Nickel, Palladium und Platin weisen besonderen Eigenschaften auf, die es ermöglichen Ethen festzuhalten. Aus zeitlichen und finanziellen Gründen ist in dieser Arbeit allerdings nur das Nickel als Katalysator zum Einsatz gekommen. Die Versuchsreihen zur Katalyse werden bislang nur an kleineren Vorversuchs-Laborapparaturen durchgeführt. Ansatz zur katalytischen Ethen - Isolierung ist die Aufspaltung der Doppelbindung des Ethens.

Die Vorversuche werden, wie die Abbildung 5.22 demonstriert, zunächst mit synthetischem Ethen, aus einer Gasflasche mit 1% Ethen in Stickstoff beschickt. Das Nickel Pulver wird in einem Trockenröhrchen von unten nach oben durchströmt und kann anschließend geprobt werden.

Abbildung 5.22:
Vorversuchs-Apparatur
zur Ethenisolierung mittels
Nickel als Katalysator



Die einfache Prozessführung der Experimente mit Nickel wird in Abbildung 5.23 anhand des Verfahrensfließbildes verdeutlicht.

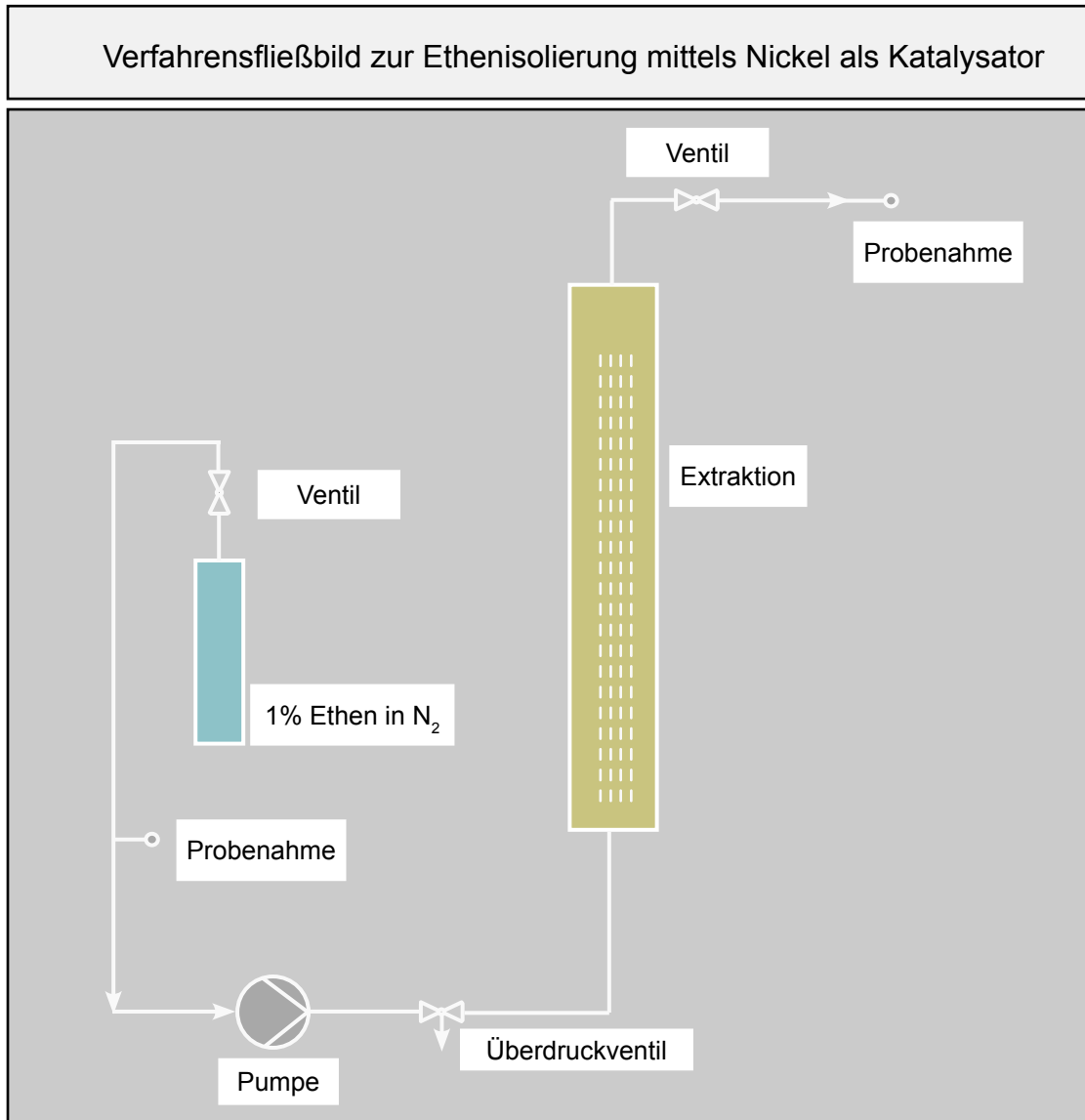


Abbildung 5.23: Verfahrensfließbild zur Ethenisolierung mittels Nickel als Katalysator, Legende auf Seite 66

Das eingesetzte Nickel Pulver hat folgende technische Daten [77]:

Firma:	Alfa Aesar
Name:	Nickel Powder, APS[78] 2.2-3.0 micron, 99.9% metal basis
BET-Oberfläche:	S.A. $\approx 0.68 \text{ m}^2/\text{g}$
Dichte:	$0.5 - 0.65 \text{ g/cm}^3$

Das Nickel Pulver soll in dieser Versuchsreihe unbehandelt, dass heisst, auf keine spezielle Weise aktiviert, untersucht werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass der allgemeine Ansatz der katalytischen Ethensolierung, die Aufspaltung der Doppelbindung, eher untergeordnet zu betrachten und die adsorptive Bindung an der Nickeloberfläche wahrscheinlicher ist.

Das Trockenröhrchen wird zu drei Viertel mit 20 g des Nickel Pulvers gefüllt. Das Ethen wird mit einer Durchflussmenge von etwa 0,3 mL/s von unten in das Trockenröhrchen geschickt. Nach einer Aufenthaltszeit von geschätzten drei Sekunden verlässt das Synthesegas die Apparatur und wird mittels Gasküvette beprobt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.24 anhand des IR-Spektrums dargestellt. Das schwarze Spektrum beschreibt den Ethengehalt im Synthesegas vor und das rote Spektrum nachdem es das Trockenröhrchen durchströmt hat. Die Spektren entgegen der Annahme, dass nicht aktiviertes Nickel Pulver keine Wirkung auf die Ethenisolierung hat. Offensichtlich verringert sich die Konzentration des Ethens, denn die charakteristischen Peaks bei 950 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} zeigen maßgebliche Größenunterschiede in Länge und Bandenbreite. Jedoch muss angemerkt werden, dass teilweise diese Größenunterschiede durch inkonstante Durchflussmengen hervorgerufen werden können. Daher sind weiterführende Experimente mit optimierter Prozessführung notwendig.

[77] Vgl.: Alfa Aesar Produktkatalog

[78] Vgl.: APS = Average Particle Size

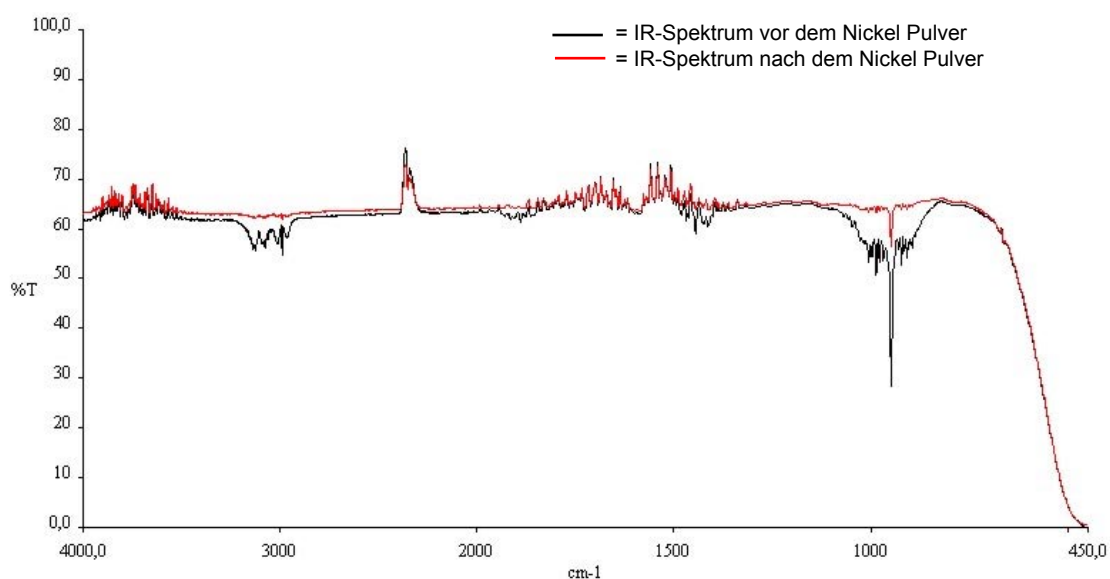


Abbildung 5.24: IR-Spektrum des durch Nickel Pulver geleitetes Synthesegas mit 1% Ethen

Ethenisolierung mittels Nickel Pulver im Überdruckreaktor

Vergleichbar mit der Versuchsreihe 5.0 wird auch die Ethenisolierung an Nickel Pulver bei erhöhtem Umgebungsdruck untersucht. Der Versuchsaufbau ändert sich nur dahingehend, dass das Trockenröhrchen mit einem Überdruckreaktor ausgetauscht wird. Die Abbildung 5.25 veranschaulicht die Ähnlichkeit des Überdruckreaktors der Versuchsreihe 5.0, prinzipiell ist nur der Maßstab gesunken. Der Überdruckreaktor für diese Vorversuchsreihe hat eine Länge von ca. 50 cm und misst ein Durchmesser von etwa 2,0 cm. Der Reaktor wird mit ca. 40 g des, auch hier unbehandelten, Nickel Pulvers gefüllt und während der Reaktionsphase mit ca. 1,2 bar Überdruck beanschlagt. Die Auswirkungen sind allerdings nicht mit den deutlichen Änderungen aus Versuchsreihe 5.0 zu vergleichen, denn die Ergebnisse zeigen keine Veränderungen des Ethengehaltes im Vergleich zur druckfreien Versuchsreihe. Die IR-Spektren in Abbildung 5.26 verdeutlichen die kaum erkennbaren Unterschiede.

Abbildung 5.25:
Überdruckreaktor der
Vorversuchsreihe mit
Nickel Pulver; Vergleich
Überdruckreaktor groß
und klein



Ethen, synth.

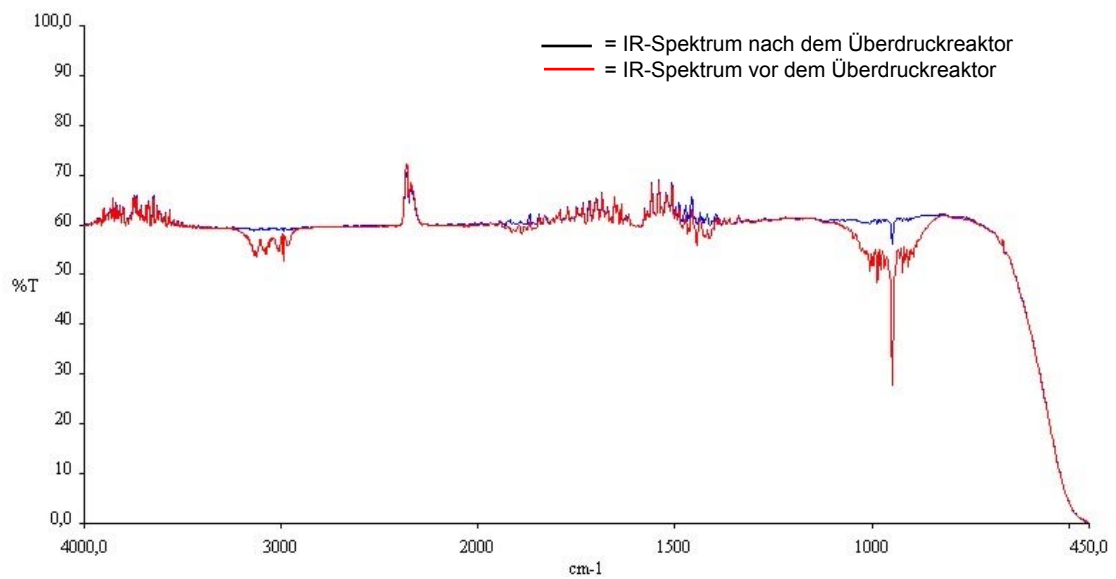
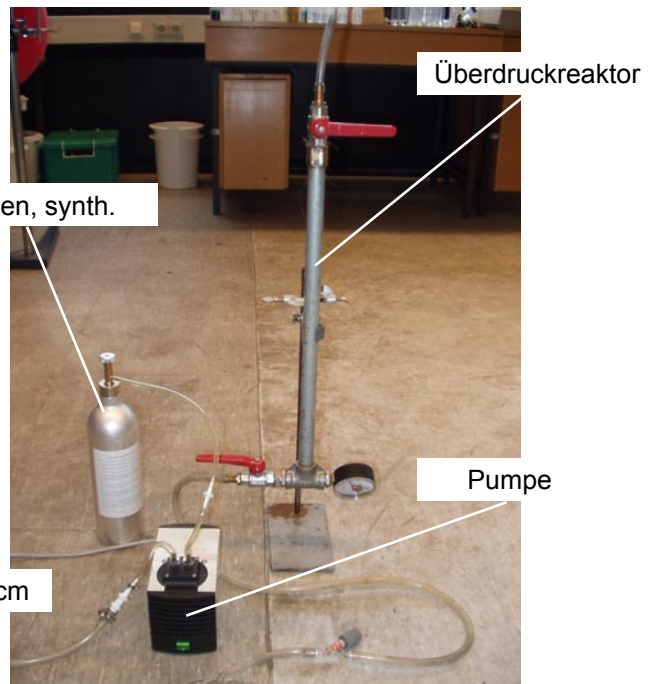


Abbildung 5.26: IR-Spektrum des Synthesegases vor und nach dem mit Nickel Pulver gefüllten Überdruckreaktor

5.7 Versuchsreihe 7.0 - Ethenisolierung mit Raney-Nickel

Ethenisolierung mit Raney-Nickel-Katalysatoren

Raney-Nickel ist eine amorphe Form metallischen Nickels. Durch die besondere Art der Herstellung kann sich keine Kristallstruktur ausbilden. Herstellung: Eine Legierung aus Aluminium und Nickel wird mit Natronlauge ausgelaugt. Dabei geht das Aluminium als Natriumaluminat in Lösung und das Nickel bleibt als Schwamm zurück. Dadurch hat er eine sehr große Oberfläche. Diese Form von Nickel ist katalytisch aktiv (speziell für Hydrierungen) und pyrophor, d.h. es beginnt bei Kontakt mit Sauerstoff zu glühen [78]. Der Einsatz von Raney-Nickel soll in unseren Untersuchungen allerdings nicht der Hydrierung, sondern der Anhäufung des Ethens an der Katalysator-Oberfläche dienen. Die Experimente werden zuerst mit reinem Ethen (Synthesegas: 1% Ethen in Stickstoff) und anschließend mit zuvor gesammeltem Holzgas durchgeführt. Der grundlegende Versuchsaufbau, siehe Abbildung 5.27, ist mit der Vorversuchs-Apparatur und dem Verfahrensfließbild aus Versuchsreihe 6.0 zu vergleichen.

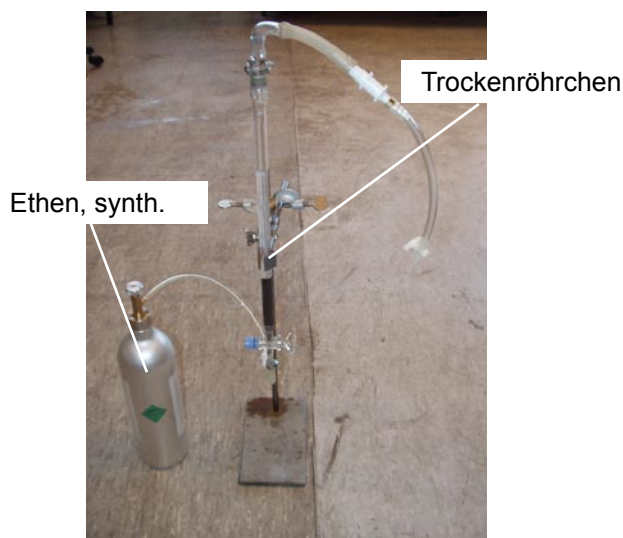
Die technischen Daten des Raney-Nickel-Katalysators:

Firma:	VWR International
Name:	Raney-Nickel-Katalysator, aktiviert für Hydrierungen (mit etwa 50% Wasser) zu Synthese
Zusammensetzung:	88% Nickel 12% Aluminium

Das mit etwa 50% Wasser aufgeschwemmte Raney-Nickel setzt sich schnell am unteren Ende des Trockenröhrchens ab, so dass sich eine wässrige Phase über dem Raney-Nickel bildet. Die eingesetzte Menge des Katalysators beträgt ca. 20 g.

[78] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Raney-Nickel>

Abbildung 5.27:
Versuchsaufbau
Raney-Nickel-Katalysator



Aufgrund des sensiblen Versuchsaufbaus konnte nur mit einer sehr geringen Ethen - Durchflussmenge von 0,17 mL/s gearbeitet werden. Daher sind die Peaks in den IR-Spektren zur Analyse relativ klein. Bei der Betrachtung der Spektren in Abbildung 5.28 ist eine leichte Abnahme der Peaklänge im schwarzen Spektrum, also nach der Reaktionsphase am Raney-Nickel, zu erkennen.

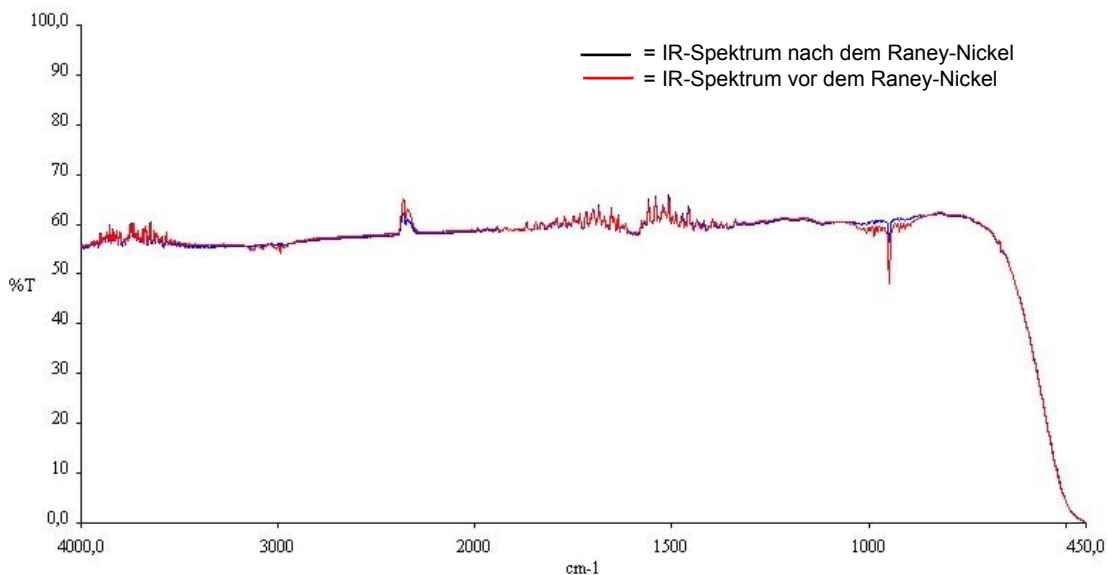


Abbildung 5.28: IR-Spektrum des Synthesegases vor und nach dem Raney-Nickel

Schlussfolgernd wäre von einer Ethenbindung am Katalysator auszugehen. Diese Annahme kann allerdings nicht anhand der Desorptionsspektren bestätigt werden. Die Desorption wird mit erhöhter Temperatur praktiziert. Doch schon bei 50°C entsteht Wasserdampf, der die spektrale Interpretation der Ergebnisse unmöglich macht, da die Banden des Wasserdampfes mit denen des Ethens überlappen.

Holzgas statt Synthesegas

Das Synthesegas wird in der letzten Versuchsreihe durch das natürliche Holzgas ersetzt. Das Holzgas durchströmt druckfrei und unter Raumtemperatur den Raney-Nickel-Katalysator im Trockenröhrchen. Der experimentelle Aufbau in Abbildung 5.29 ändert sich bis auf die Gasquelle nicht. Das Holzgas wird in der Labor-Pyrolyse-Anlage produziert und in einem Ballon gesammelt, der dann als Gasquelle für die Vorversuchs-Apparatur dient.

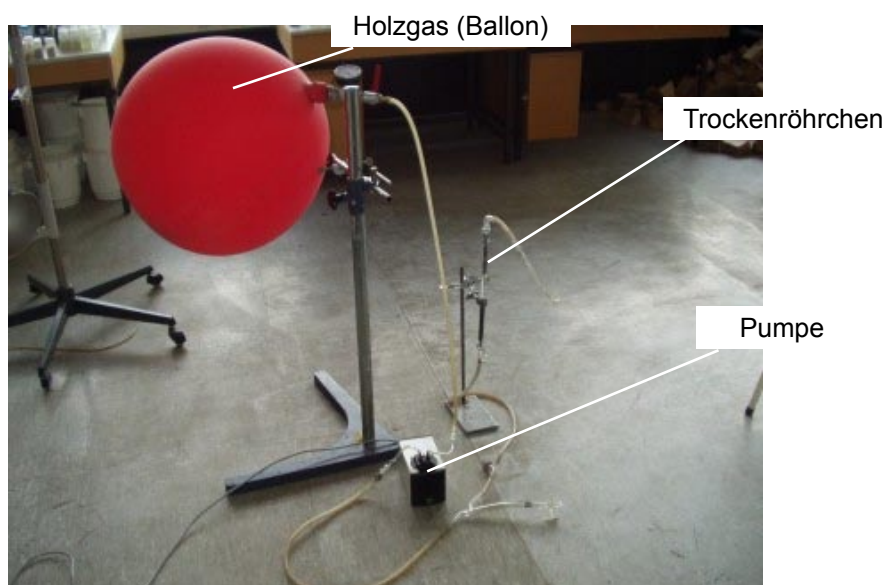


Abbildung 5.29: Versuchsaufbau Ethenisolierung; Holzgasstrom durch Raney-Nickel

Im Vergleich zu den Experimenten mit synthetischem Ethen, ist bei dem Einsatz von natürlichem Holzgas eine eindeutigere Dezymierung des Ethengehaltes erkennbar. Das rote Spektrum stellt die Holzgaszusammensetzung vor und das schwarze Spektrum nach der Reaktionsphase am Raney-Nickel dar. Der Peak bei 950 cm^{-1} weist im schwarzen Spektrum eine maßgebliche Änderung in Bandenbreite und Peaklänge auf. Infolgedessen ist die Ethenkonzentration im Gas, nach der Reaktion am Raney-Nickel, gestiegen. Doch ist neben dem erhöhten Ethengehalt auch eine leichte Steigerung des Methangehaltes im Bereich um 3000 cm^{-1} zu interpretieren.

In dieser Arbeit sind keine Desorptionsversuche von Raney-Nickel durchgeführt worden. Daher handelt es sich bei der Interpretation der Ergebnisse um Annahmen.

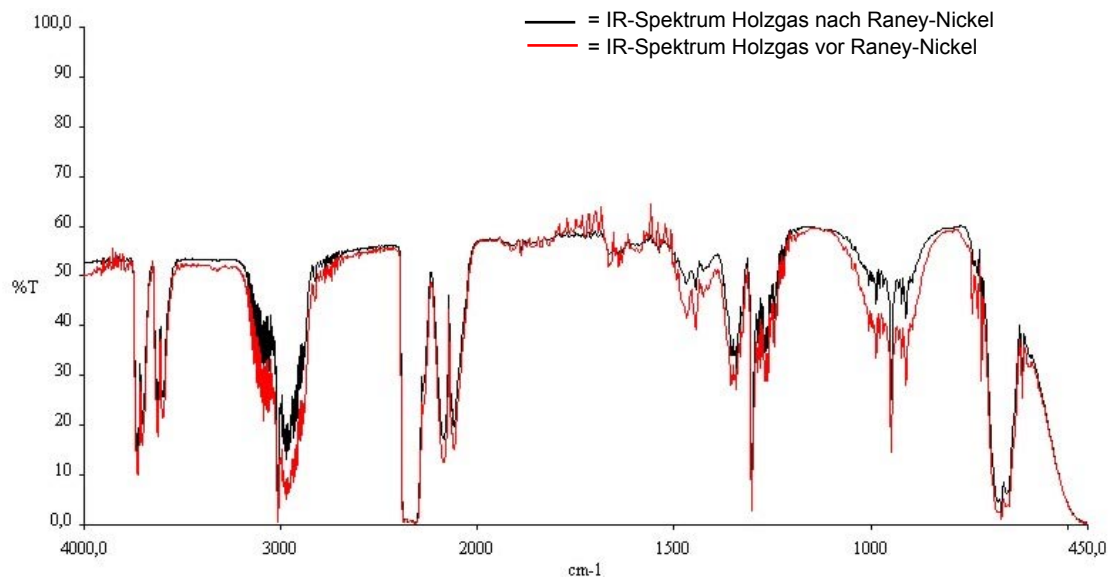


Abbildung 5.30: IR-Spektrum des Holzgases vor und nach dem Raney-Nickel

5.8 Versuchsreihe Z - zusätzliche Versuche

Aus den Zusatzexperimenten ist eine Versuchsreihe hervorzuheben.

Ein Bestandteil der Prozesskette der Pyrolyseanlage (Verfahrensfließbild in Abbildung 5.18), nämlich die Gastrocknung, stellt schon eine Vorabtrennung einzelner Bestandteile aus dem Gasstrom dar. Das eingesetzte Silikagel hat nicht nur die Feuchte, sondern auch andere Bestandteile aufgenommen. Der eigentliche Grundgedanke zum Einsatz von Trocknungsperslen (Kieselgel) ist neben des mechanischen Schutzes vor Korrosion, auch die Eliminierung der Feuchte aufgrund der Auswirkungen auf die repräsentative Gasanalytik. Ein hoher Feuchtegehalt im Gas macht die Interpretation der IR-Spektren aufgrund Überlappungen der Banden schwierig.

Die Gastrocknung ist nach der Gaswäsche und vor der eigentlichen Gas-trennung installiert. Nach der Gaswäsche hat das Gas Wasser aufgenommen, das möglicherweise ein Konkurrenzverhalten um Adsorptionsplätze an der Oberfläche der folgenden Gastrennung auslöst. Daraus folgt die Minderung der Adsorptionsfähigkeit gegenüber den relevanten Bestandteilen.

Das eingesetzte Trockenmittel hat folgende technische Daten [78]:

Firma:	Carl Roth
Bezeichnung:	Silica Gel Orange, Trockenmittel, Kieselgel
Korngröße:	1-3 mm
BET-Oberfläche [79]:	ca. 750 m ² /g
bei 20 % rel. Feuchte:	ca. 10,7 Gew.-%
bei 40 % rel. Feuchte:	ca. 22,7 Gew.-%
bei 80 % rel. Feuchte:	ca. 36,3 Gew.-%

[78] Vgl.: Carl Roth Produktkatalog

[79] BET: Brunauer, Emmett, Teller

Die Anordnung der Trockenperlen ist in allen Versuchsreihen gleich. Das Silikagel soll laut Hersteller einen Farbumschlag von orange zu farblos aufzeigen, sobald die Perlen gesättigt sind. Die Abbildung 5.31 zeigt allerdings, dass neben dem Wasser auch andere, farbintensive Moleküle festgehalten werden. In erster Linie ist davon auszugehen, dass sich die Färbung der Perlen durch feste Partikel des Holzgases einstellt.

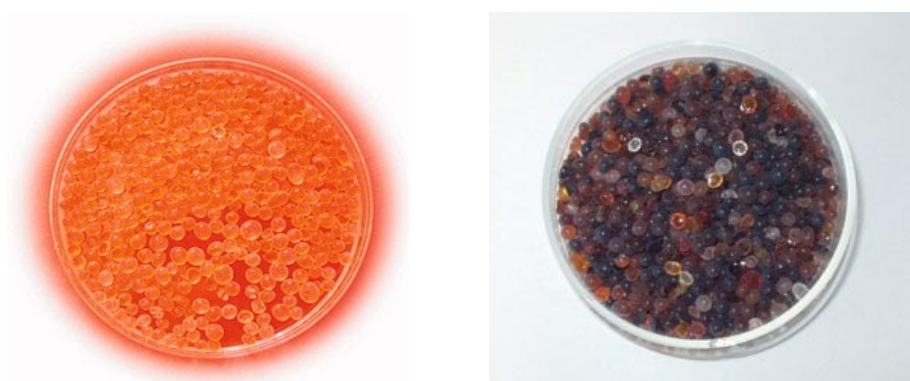


Abbildung 5.31: Trockenperlen vor und nach dem Versuch

Um die tatsächlich gebundenen Moleküle zu bestimmen, wird die Gaswaschflasche mit dem Silikagel direkt nach einem abgeschlossenen Versuch ausgebaut und analysiert. Das Trockengel wird, wie bei den anderen Versuchsreihen unter hohen Temperaturen und Unterdruck, desorbiert. Die Abbildung 5.32 dokumentiert den Vergleich zweier Spektren der Desorptionsversuche am Trockengel. Das schwarze Spektrum beschreibt die Beladung des Silikagels direkt nach dem Versuch und das blaue Spektrum die Beladung nach fünf Minuten Desorptionsvorgang. Es ist eindeutig, dass das Silikagel adsorptive Wirkung auf nahezu alle Holzgasinhaltsstoffe aufweist. Die vergleichsweise kurze Regenerationsdauer lässt den Schluss zu, dass die Bestandteile keine starke Bindung mit dem Trockengel eingegangen sind.

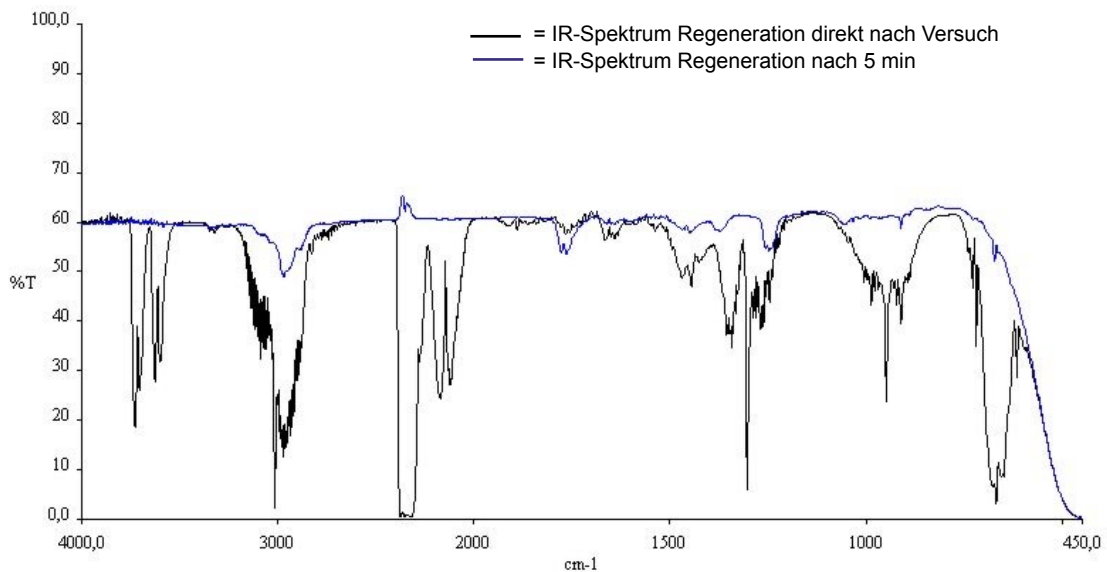


Abbildung 5.32: IR-Spektrum der Desorption vom Silikagel

7.8 Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihen

Beide Ansätze der Ethenisolierung zeigen Ausirkungen auf den Ethengehalt im Holzgas nach der Gastrennung. Ethen kann durch verschiedene Methoden isoliert werden, doch sind in weiterführenden Untersuchungen noch die genauen adsorbierten Mengen zu bestimmen. Die Adsorption an Molekularsieben mit dem definierten Porendurchmesser von 0,4 nm ist bei verlängerter Aufenthaltszeit und Umgebungsdruckerhöhung am effektivsten. Hypothetisch würde eine Kombination beider Verfahren dem Ziel der Ethenisolierung am Nächsten kommen. Die Aktivkohle ist im Vergleich zum Molekularsieb eher uneffektiv und die praktische Anwendung ist zudem komplizierter. Die katalytische Gastrennung mittels Nickel Pulver ist weniger produktiv als die mit Raney-Nickel. Beide zeigen Wirkung auf die Erhöhung des Ethengehaltes, jedoch sind weiterführende Untersuchungen zur Sicherstellung der Ergebnisse notwendig. Die noch zu untersuchende Desorption gibt hier eindeutigere Aufschlüsse.

6.0 Übertragbarkeit auf großtechnische Anlagen

Das Rahmenprojekt zielt auf die Übertragbarkeit der gewonnenen Ergebnisse auf großtechnische Anlagen. Wie zu Beginn erwähnt sollen die entwickelten Verfahrenstechniken und Methoden, nach weiteren Untersuchungen und Optimierung in Folgestudien, als Bypass im Holzkohle produzierenden Unternehmen proFagus in Bodenfelde installiert werden. Darüber hinaus wird die Übertragbarkeit auch auf andere bestehende und neue Anlagen bewertet. Allerdings sei vorher angemerkt, dass die angewandte Technik zwar eine Optimierung der Laboranlage für die Herstellung ausreichender Mengen Holzgas zu Analyse Zwecken darstellt, aber aus den bisher gewonnenen Ergebnissen und angewandten Methoden noch keine realistischen Berechnungen zur Übertragung auf großtechnische Anlagen zulässt. Die Übertragung setzt u.a. voraus, dass die momentane Glasapparatur durch ein metallisches Rohrleitungssystem ersetzt wird, um angepasste Wärme- und Reibungsverluste des Gases beurteilen zu können. Eine kontinuierliche Beschickung des Pyrolysereaktors ist zu ermöglichen, um aus dem konstanten Gasstrom exakte Mengen des Trennmittels zur Ethenisolierung berechnen zu können. Daher ist die nachfolgende Annahme zur Bypasskonstruktion noch auf ihre Richtigkeit zu überprüfen.

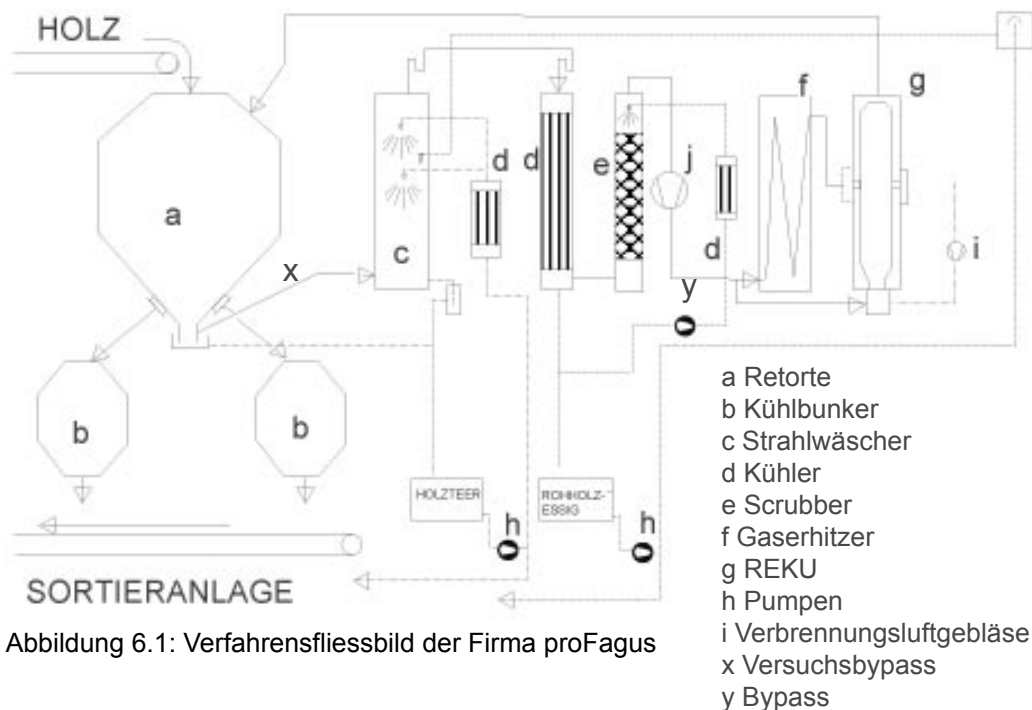
6.1 Übertragbarkeit auf die bestehende Anlage bei proFagus

ProFagus ist das einzige Holzkohle produzierende Unternehmen in Deutschland. Das Unternehmen arbeitet mit einem Durchsatz von ca. 75000 Tonnen Trockensubstanz Holz pro Jahr, daraus resultieren in etwa 15000 - 20000 Tonnen Holzkohle und 13,5 Mio. m³ Holzgas [79]. Somit sind theoretisch, selbst bei einem angenommenen geringen Anteil des Ethens von nur einem Prozentpunkt des Holzgas, Mengen von 135000 m³ gasförmigen isolierten Ethens pro Jahr möglich. Dies würde bedeuten, dass die gesamte anfallende Gasmenge durch die neue Prozessstufe geleitet werden muss. Da der nächste Schritt, die Konstruktion des Bypasses noch Forschungszwecken dient, sind vorerst nur Teilvolumen des Gases aus der primären Prozessreihe abzuziehen.

[79] Unternehmensleitung der Firma proFagus

Bezogen auf die Implementierung der Technik bei proFagus muss angemerkt werden, dass sich die Übertragung nur auf bestimmte Teile der Laboranlage bezieht. Da die Prozessführung bei proFagus vorerst nicht geändert werden kann und die Prozesse auf die Optimierung der Holzkohleproduktion ausgelegt sind. Da von der anfänglichen Holztrocknung über den Pyrolysereaktor bis hin zur Holzgaskühlung keine Modifikationen möglich sind, kann sich die Übertragung nur auf den Bereich nach der Holzgaskühlung konzentrieren. Theoretisch ist es von hier an möglich einen Bypass zur Ethenisolierung zu schalten. Die derzeitige Situation im Werk ist die, dass das Holzgas von dort an energetisch als Wärmeträger genutzt und zur Pyrolyse rückgeführt wird. Wie in der Studie beschrieben, hätte die Isolation des Ethens, aufgrund des niedrigen Anteils im Holzgas, theoretisch keinen nennenswerten Einfluss auf den Heizwert des Holzgases und könnte somit weiterhin energetisch mit genutzt werden. Das Verfahrensfliessbild in Abbildung 6.1 der Prozesskette des Unternehmens verdeutlicht die Position des möglichen Einsatzes des Ethen-Bypasses.

Schema der Verkohlung nach dem Gasumweltsverfahren



Die Technik zur Übertragung kann daher nicht auf die grundsätzliche Produktion des Holzgases einwirken, sondern nur mit dem bereits vorhandenen Holzgas weiterarbeiten. Die hierzu benötigten Techniken reduzieren sich daher auf den Einsatz der untersuchten Gastrennungsmethoden. Die Verfahrenstechnik betreffend heisst das, es würden zwei nebeneinander geschaltete Gastrennungsreaktoren installiert, in denen im Wechsel Adsorptions- und Desorptionsprozesse ablaufen, um die konstante Fortführung des Prozesses nicht zu unterbrechen. Dies bedeutet, es werden zwei gleichwertige Reaktoren eingesetzt, die je nach Prozess unterschiedlich betrieben werden. Bei der Adsorption müssen andere Bedingungen im Reaktorraum herrschen als bei der Desorption. Die physikalischen Parameter Druck und Temperatur, die bei Ad- und Desorption eine entscheidende Rolle spielen sind somit variabel den Reaktoren anzupassen. Es sind daher zwingend Techniken einzusetzen die diese Parameter regulieren. Auch die Reaktoren selber sind so auszulegen, dass sie den verschiedenen Bedingungen standhalten können.

Die gewonnenen Ergebnisse der Gastrennung liefern zwar Erfolge im Hinblick auf die Ethenisolierung, allerdings geben die Ergebnisse noch keine Auskunft über konkrete Mengen des einzusetzenden Adsorptionsmittels oder der Katalysatoren. Daher ist es zu diesem Zeitpunkt des Gesamtprojektes nicht möglich genaue Angaben zu Größe und Aufbau dieser Reaktoren zu formulieren. Dennoch müssen sie groß genug sein, um eine ausreichende Aufenthaltszeit sicherzustellen.

Letztlich ist anzumerken, dass Techniken zur anschließenden Sammlung des Ethens zu installieren sind. Dies beinhaltet eine Absaugtechnik die das desorbierte Ethen aus dem Reaktor in spezielle Sammelbehälter, wie Überdruckflaschen, pumpt.

Annahme: Konstruktion des Bypasses

Da eine Übertragung der Laboranlage aus oben genannten Gründen noch nicht möglich ist, liegt die folgende Konstruktion vorerst einer Annahme zugrunde.

Der Bypass zu weiteren Versuchszwecken wird, wie in Abbildung 6.2 beschrieben, direkt nach der Retorte geschaltet. Das Rohrleitungssystem zur Gasabfuhr aus der Retorte verfügt bereits über eine Anschlussmöglichkeit, um über ein zusätzliches Rohrleitungssystem den Bypass zu implementieren.

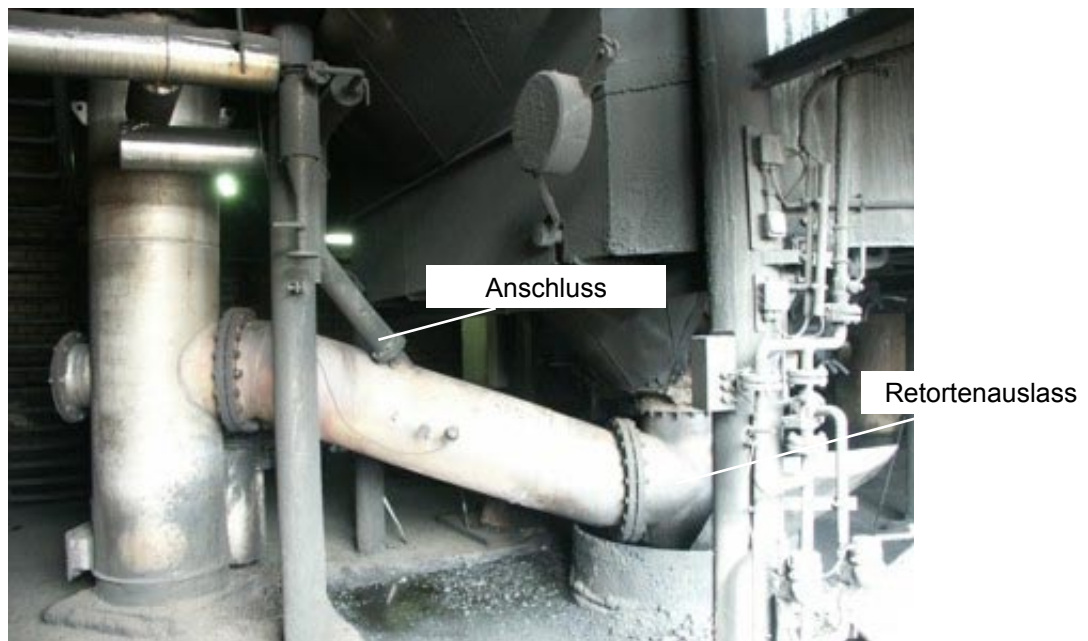


Abbildung 6.2: Rohrleitung zur Gasabfuhr aus der Retorte

Desweiteren besteht bereits eine alte Versuchskonstruktion (zur Holzaromenuntersuchung), die teilweise, nach einigen Modifikationen, genutzt werden kann. Wie die Abbildung 6.3 zeigt, kann zum Teil das Leitungssystem übernommen werden. Lediglich die Gaswäsche und -trocknung, die Reaktoren zur Gastrennung, die MSR-Technik und die Abfüllung des Ethens ist neu zu konstruieren.



Abbildung 6.3: alter Versuchsstand zur Holzaromenuntersuchung

Bei einer angenommenen kontinuierlichen Bypass - Gaszufuhr von etwa 5 - 10 m³/h ist das bestehende Rohrleitungssystem ausreichend. Die Gaswäsche und die Trocknung sind in Reihe geschaltet. Die Gaswäsche wird als Strahlwäscher und die Trocknung als Kombination aus Destillation und Trocknungsmittel installiert. Die parallel geschalteten Reaktoren werden mit einem Volumen von jeweils 1 m³ bemessen. Die Reaktoren sind befüllt mit dem Adsorptionsmittel oder den Katalysatoren zur Gastrennung. Zur besseren Gasverteilung dienen Raschig-Ringe im Fussbett des Reaktors. Die Materialien der eingesetzten Elemente sind ausschließlich metallisch und bis 20 bar Überdruck belastbar. Die Ethensammlung in Form von Gasflaschen wird mit Hilfe einer Pumpe beschickt. Hieraus ergibt sich ein Platzbedarf, der in etwa dem der jetzigen Versuchskonstruktion entspricht. Das nachfolgende Verfahrensfliessbild in Abbildung 6.4 erklärt die Zusammenhänge im System. Die realistische Bypasskonstruktion wird dann Teil anschließender Projektstudien.

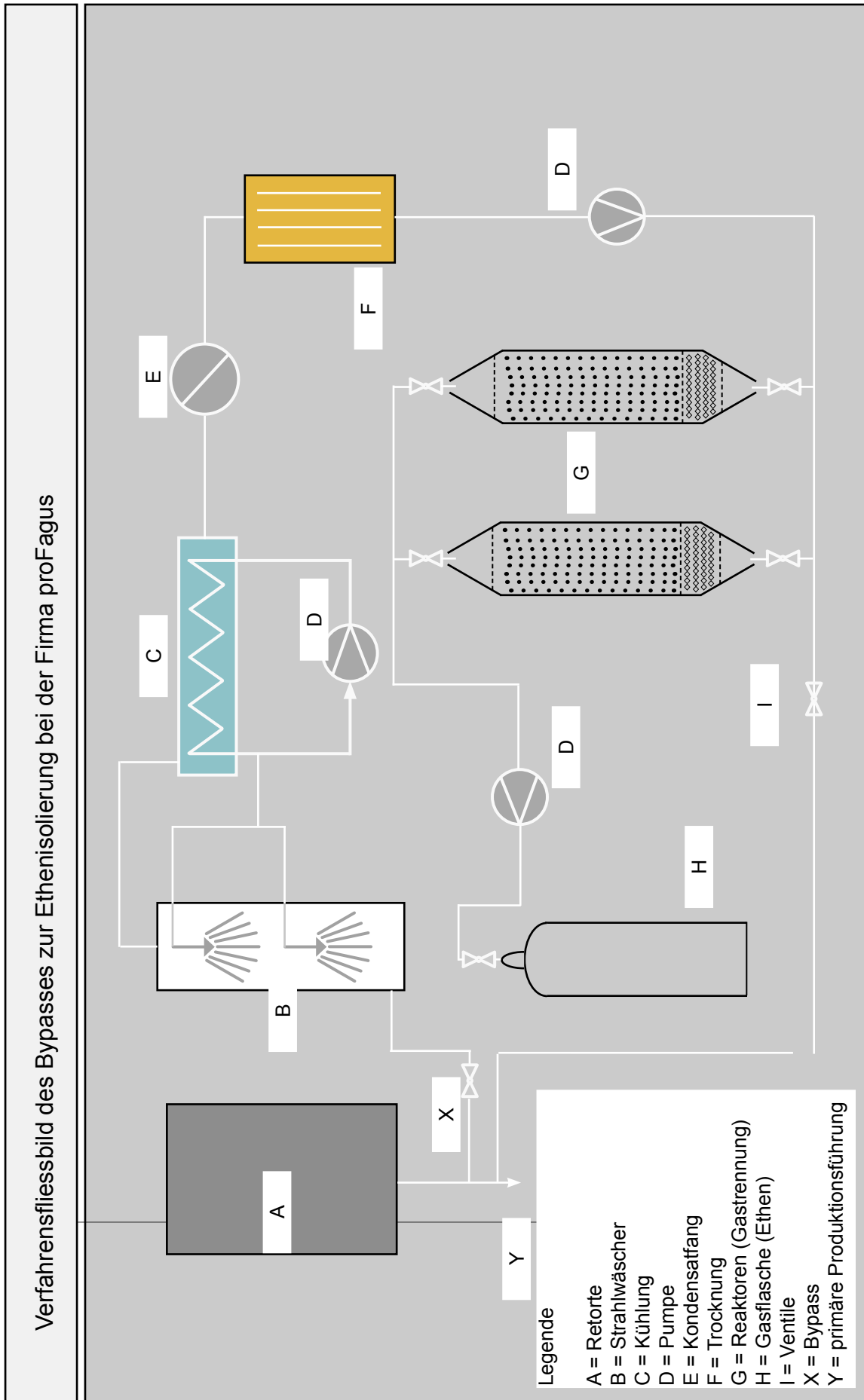


Abbildung 6.4: Verfahrensflussbild des Bypasses zur Ethenisolierung bei der Firma proFagus

Übertragbarkeit auf andere, bereits bestehende und neue Anlagen

Neben der Installation der Technik im Unternehmen proFagus, gibt es zusätzlich potenzielle andere Einsatzmöglichkeiten. Theoretisch ist eine Ethenisolierung bei allen Prozessen möglich, bei denen Holz thermisch zersetzt wird. Zu diesen Prozessen gehört z.B. das Blockheiz-Kraftwerk. Prinzipiell ist es möglich auch hier eine Gastrennung in die Prozesskette einzubinden. Allerdings ist hier anzumerken, dass aufgrund des, im Vergleich zu proFagus, relativ geringen Durchsatzes möglicherweise eine Minderung der energetischen Gasqualität zu erwarten ist. Die Technik ähnelt hier der oben beschriebenen, allerdings im kleineren Maßstab.

Weiterhin besteht die Möglichkeit die untersuchten Methoden auf ganz neue Verfahren der thermischen Zersetzung von Holz, zum Beispiel im Bereich der innovativen Kraftstofftechnik („Biomass To Liquid“), zu übertragen. Die erwähnte trockene Destillation von Holz zur Holzverflüssigung weist Möglichkeiten des Einsatzes der Ethenisolierung auf. Die Forschung in der Kraftstofftechnik arbeitet u.a. mit der thermischen Holzzerersetzung [79]. Theoretisch ist die Technik letztendlich bei nahezu allen Verfahren der thermischen Holzzerersetzung implementier- und anwendbar.

[79] Vgl.: <http://www.btl-plattform.de/>

7.0 Der wirtschaftliche Rahmen

Die große Bedeutung des Ethens für die chemische Industrie ist unumstritten. Wie in Teil A schon teilweise angedeutet, nimmt der Grundstoff Ethen im nationalen und internationalen Chemiehandel massenmäßig eine entscheidende Rolle ein. Die Weltjahresproduktion betrug 2004 etwa 100 Mio. Tonnen. Nach der Schwefelsäure ist es damit das in größter Tonnage hergestellte Produkt [80].

Bei vielen petrochemischen Prozessen fällt Ethen in großen Mengen als Nebenprodukt an, es ist daher billig. Der Marktpreis für Ethen wurde 1996 von Shell auf 850 DM pro Tonne deklariert [81]. Es ist daher davon auszugehen, dass die Ethenproduktion durch alternative Verfahren vergleichsweise aufwendig und kostspielig ist. Doch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Ethenproduktion abhängig von der Erdöl und Ergasförderung ist. Wie die Abbildung 7.1 zeigt, ist aber das Fördermaximum in diesem Jahrzehnt bereits erreicht. Das vorraussichtliche Förderungsende ist bei einer jährlichen Förderung von 30,4 Milliarden Barrel (2005) längst absehbar und wird auf verbleibende 50 Jahren, bei Reserven von 1,2 Milliarden Barrel (2004), geschätzt. Der Weltverbrauch steigt derzeit um 2,0 % pro Jahr an. Deutschland ist mit einem Verbrauch von 2,7 Millionen Barrel (2003) die Nr. 4 der Hauptverbraucher weltweit [82].

Die Tatsache, dass die Erdölreserven in absehbarer Zeit erschöpft sind, macht die Überlegung der Entwicklung von innovativen Techniken zur Ethenproduktion erforderlich und sinnvoll. Wie schon angedeutet, werden die Verfahren zur alternativen ökologischen Ethenproduktion, z.B. aus Holzgas, daher derzeit, aufgrund der Massenproduktion in der Petrochemie, noch nicht wirtschaftlich sein. Langfristig jedoch müssen Techniken und Verfahren entwickelt werden, um den elementaren Grundstoff Ethen sicherzustellen.

[80] Vgl.: http://www.vs-c.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu_organik/alkene/alkene_kiel.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/stoffklassen/systematik_struktur/acyclische_verbindungen/ungesaetigte_kohlenwasserstoffe/monoene_monoene/alkene/verwendung.vscml.html - und: Deutsche Bank AG, DB Research, Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland, 2005

[81] Vgl.: Deutsche Shell AG - Raffinerie Köln-Godorf, I&S Gesellschaft für partnerschaftliche Beziehungen zwischen Industrie und Schule/Öffentlichkeit, Bonn, 1997

[82] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Erd%C3%B6l>



Abbildung 7.1: Rohölförderung der einzelnen Regionen und Prognose [83]

Infolgedessen kann realistisch nur die Anwendung der innovativen Technik auf bereits bestehende Verfahren, wie z.B. bei der Holzkohleproduktion oder in Holzheizkraftwerken, als sekundäre Technik implementiert werden. Die Etablierung des Verfahrens bietet daraufhin den Holzgas produzierenden Unternehmen einen zusätzlichen Wirtschaftszweig und kann dann in Kombination, mit der primären Produktion, möglicherweise als wirtschaftlich angesehen werden.

Nach den ersten Erkenntnissen dieser Studie ist abzusehen, dass die einzusetzenden Verfahrensschritte keine großen Investitionen darstellen. Zwar sind mit den gewonnenen Ergebnisse noch keine endgültigen Berechnungen der gesamten Investitionssumme möglich. Die Erkenntnisse lassen aber absehen, dass sich letztendlich die Investition auf eine relativ einfache Verfahrenstechnik beläuft. Notwendig werden neben den, in Kapitel 6.0, beschriebenen parallel geschalteten Reaktoren nur ein angepasstes Rohrleitungssystem, die Mess- und Regeltechnik sowie die Bereitstellung von Energie.

[83] Vgl.: <http://www.bund-lemgo.de/59.html>

Die Amortisationszeit dürfte bei einem Marktpreis von derzeit ca. 500 € pro Tonne Ethen absehbar sein, so dass die ökologische Produktion von Ethen langfristig rentabel wird. Der Bau neuer Produktionsstätten zur ökologischen Ethenherstellung durch Holzvergasung wird realistisch gesehen so lange nicht wirtschaftlich sein bis die konservativen Methoden der Erdölindustrie genug Rohstoffe als Einsatz vorfinden aus denen Ethen als Massenprodukt hergestellt werden kann.

Zudem gewinnt die Entwicklung innovativer Produktionstechniken zur Ethengewinnung noch an ganz anderem Gewicht. Der nachfolgende Abschnitt erklärt anhand des globalen Chemiemarktes die Bedeutung innovativer Techniken, nicht nur im Bereich der ökologischen Substitution von Erdöl, sondern allgemein auf die Notwendigkeit neuartiger Technik für den wirtschaftlichen Markt in Europa.

Die chemische Industrie in Europa befindet sich in einem tief greifenden Wandel: Global vernetzte Märkte stellen an die Unternehmen immer neue Anforderungen, die immer schneller erfüllt werden müssen. Innovations- und Kostendruck steigen. Die Konkurrenz, vor allem die aus Asien, holt in Schwindel erregendem Tempo auf. Besonders die Produktion von Basischemikalien explodiert in Asien geradezu. So nahm die Chemieproduktion in China in den vergangenen zehn Jahren um 13,5 Prozent jährlich zu, in der EU dagegen nur um 3,1 Prozent. Die Verkaufspreise sind unter Druck, die Konkurrenz aus Ländern mit niedrigen Arbeitskosten und geringen Umweltauflagen bedroht die europäische Chemie. Schon heute ist die taiwanesisische Formosa Plastics der weltgrößte Hersteller des Kunststoffklassikers PVC (Polyvinylchlorid) [84].

Den Wettstreit der Arbeitskosten können die alten Industrienationen nicht gewinnen. Was bleibt, ist der technologische Vorsprung: **„Unsere Zukunft liegt in der Innovation, das heißt, wir müssen so viel besser werden, wie wir teurer sind“**, sagt der BASF-Vorstandsvorsitzende Hambrecht [84].

[84] Vgl.: Catherine Hoffmann und Winand von Petersdorff- Campen: Chemie in Europa - Eine Branche im Umbruch

„Das Land, das 27 Chemienobelpreisträger hervorbrachte, sollte sich auf seine Liebe zu Naturwissenschaft und Technik besinnen. Und es sollte Unternehmergeist fördern. „Deutschland muss raus aus dem Teufelskreis von Zukunftsängsten, Selbstzweifeln und Anspruchsdenken. **Wir brauchen Innovation statt Resignation**“, fordert VCI-Vorsitzender Jürgen Hambrecht“ [85].

[85] Vgl.: Catherine Hoffmann und Winand von Petersdorff- Campen: Chemie in Europa - Eine Branche im Umbruch

8.0 Nachhaltigkeitsdiskussion

In der Einleitung wurde das aktuelle Thema der nachhaltigen Entwicklung bereits kurz angeführt. In diesem Abschnitt wird der Gedanke der intergenerativen Verteilungsgerechtigkeit abschließend nochmals aufgegriffen und vertieft. Zum einen wird der allgemeine Grundgedanke, sowie die Bedeutung der Nachhaltigkeit diskutiert, zum anderen wird dieses Projekt, die Substitution von Erdöl durch Holz zur alternativen Ethengewinnung, auf die Kriterien der Generationengerechtigkeit geprüft.

Das Prinzip der Nachhaltigkeit wurde in der Forstwirtschaft entwickelt und hat eine über zweihundertjährige Tradition. Der Begriff der „Nachhaltigkeit“ wurde in Sachsen zu Beginn des 18. Jahrhunderts vom Oberberghauptmann Hans Carl von Carlowitz begründet. Dieser verstand die Zusammenhänge, die zur Holzknappeheit führten und formulierte sein Nachhaltigkeitskonzept in seinem Werk „*Sylvicultura Oeconomica, oder Hausswirthliche Nachricht und Naturmäßige Anweisung zur wilden Baumzucht*“. Der von ihm postulierte Leitsatz „nur soviel Holz schlagen, wie durch Wiederaufforstung nachwachsen kann“ ist mittlerweile eine der Handlungsmaximen der Forstwirtschaft. Somit ist gewährleistet, daß jede Generation dieselben Leistungen des Waldes, wie Holz, Erholung und Schutzfunktionen für Boden, Wasser und Luft, erhält [86]. Die Folge dieser Nachhaltigkeit ist eine seit zweihundert Jahren nahezu unveränderte Waldfläche in Deutschland, mit holzvorratsreichen und leistungsfähigen Wäldern. In den letzten 50 Jahren hat die Waldfläche bundesweit sogar zugenommen [87].

Technischer Fortschritt ist ein, wenn nicht der bedeutsamste Schwerpunkt einer dauerhaften Sicherung menschlicher Bedürfnisse. In den letzten Jahren oder Jahrzehnten ist der Forderung nach ökologischen Alternativtechniken im technischen Bereich in vieler Hinsicht revolutionär Folge geleistet worden. Speziell im Bereich Energiegewinnung haben zukunftsorientierte Forschungsprojekte bahnbrechende Ergebnisse geliefert. In der Automobiltechnik z.B. wird

[86] Vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Nachhaltigkeit>

[87] Vgl.: <http://www.cambium-allgaeu.de/index.php?plink=nachhaltigkeit&l=1&fs=&fs=>

Wasserstoff als Antriebskraft entdeckt, mit relativ unkomplizierten Prinzip: In der Brennstoffzelle reagieren Wasserstoff und Sauerstoff und verbinden sich über eine dünne, durchlässige Trennwand (Membran) zu Wasser. Bei diesem Vorgang wird Energie in Form von Elektrizität frei. Die Brennstoffzellen setzen also die chemische Energie eines Oxidationsprozesses, der so genannten „kalten Verbrennung“, direkt in elektrische Energie um. Als „Abfallprodukt“ fällt nur Wasserdampf an [88]. Oder auf dieses Projekt bezogen, z.B. die Holzhackschnitzelheizung. Hier hat sich eine altbewährte Technik weiterentwickelt und bietet mittlerweile auch wirtschaftlich eine rentable Alternative zum immer teurer werdenen Heizöl.

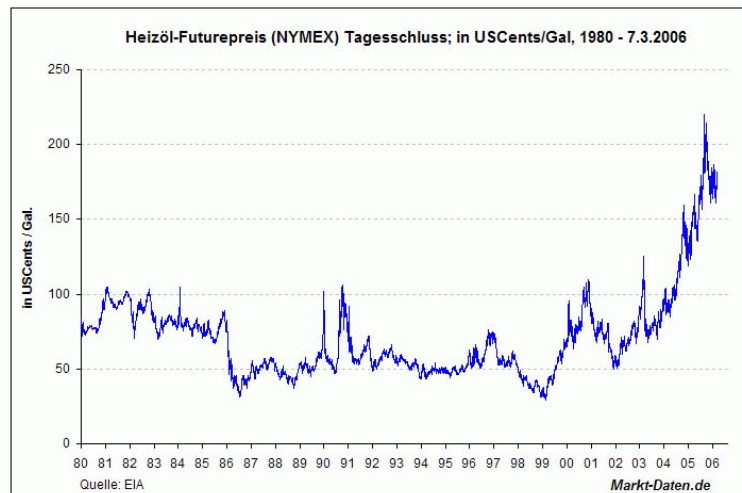


Abbildung 8.1: Heizöl Preisentwicklung [89]

Ein Raummeter Holz
(450 kg) = 2000 kWh
Dies entspricht:

210 l Heizöl,
262 kg Steinkohle
oder 210 m³ Erdgas



Abbildung 8.2: Vergleich der Energieträger Holz, Heizöl, Steinkohle und Erdgas [90]

[88] Vgl.: <http://www.solarserver.de/solarmagazin/artikeloktober2000.html>

[89] Vgl.: <http://www.markt-daten.de/Chartbook/images/rohoel-heizoel-future.gif>

[90] Vgl.: <http://www.cambium-allgaeu.de/index.php?plink=energietraeger&l=1&fs=&fs=>

Bei den angesprochenen Technologien handelt es sich u.a. um ein breites Spektrum regenerativer Verfahren zur dauerhaften Bedarfsdeckung im Bereich Energie. Aber nicht nur der energetische Bereich wurde nachhaltig revolutioniert, auch der ökonomische und soziale Faktor hat sich teilweise grundlegend geändert. Im Management haben sich ökologische und soziale Zertifizierungsmechanismen etabliert, die sich letztendlich in den meisten aller Fälle auch ökonomisch auszahlen. EMAS II und ISO 14001 sind Akzente die sich mittlerweile im Umweltmanagement gefestigt und bewährt haben. Die Global Player, aber auch Klein- und Mittelständige Unternehmen (KMU) setzten Nachhaltigkeit in ihren Unternehmen um. Sicher sind die Ziele noch nicht endgültig erreicht, wie Nachhaltigkeitsberichte, als Produktbeispiel dieser Entwicklung, zeigen.

Abfallwirtschaftssysteme, Kindertagesstätten oder ökologischer Landbau, um nur einige zu nennen, sind Schlagwörter der lokalen Agenda 21, die sich umfassend dem Nachhaltigkeitsgedanken widmet. Die Agenda 21 ist wie in der Einleitung bereits angedeutet, ein entwicklungs- und umweltpolitisches Aktionsprogramm für das 21. Jahrhundert, ein Leitpapier zur nachhaltigen Entwicklung, beschlossen von 180 Staaten auf der „Konferenz für Umwelt und Entwicklung der Vereinten Nationen“ (UNCED) in Rio de Janeiro (1992) [91]. Unter dem Motto „Global denken - lokal handeln!“ ist jede Kommune der 180 Beitrittsländer zu einer eigenen („lokalen“) Agenda-21-Gruppe verpflichtet, die sich hier um die lokale Umsetzung kümmern soll.

Eine nachhaltige Entwicklung braucht Visionen, Ziele und vor allem Mut zum Wechsel. Die Implementierung alternativer Techniken im industriellen und privaten Bereich dient als Basis für ressourcenschonende Verfahren zur Versorgung der Menschheit mit dem Nötigsten (nach mitteleuropäischem Standard). Diese Visionen zeigen sich in unzähligen Forschungsprojekten in ganz Europa und in der internationalen Welt. Ohne Visionen und Ziele werden schlussfolgernd keine neuen und innovativen Technologien entwickelt werden können um Nachhaltigkeit zu leben, siehe hierzu auch den Kommentar vom BASF-Vorstandsvorsitzenden Hambrecht in Kapitel 7.0.

[91] Vgl.: http://de.wikipedia.org/wiki/Agenda_21

Strom aus Wind oder Biomasse? Irdisch gebundene Wärmeenergie der Sonne? Eine beheizte Wohnung aus 100m Tiefe? All dies waren mal Visionen zukunftsorientierter Wissenschaftler die mittlerweile einen nicht unerheblichen Teil der benötigten Energien bereitstellen. Die folgende beispielhafte Auflistung nachhaltiger Technologien zeigen den Wandel der forschenden Wissenschaft:

- Solaranlagen: Umwandlung von Sonnenstrahlen in Wärme in Sonnenkollektoren, meist für Warmwasserbereitstellung
- Fotovoltaikanlagen: direkte Umwandlung von Lichtstrahlung in elektrischen Strom in Solarzellen (meist aus Silizium)
- Windkraftanlagen: Umwandlung der Bewegungsenergie des Windes in elektrischen Strom mithilfe von Windrädern
- Holzvergaser: Nutzung des nachwachsenden Rohstoffes Holz für die Wärme- und Stromgewinnung
- Biogasanlagen: Das bei der anaeroben Vergärung von Biomasse entstehende Methan wird in einem Blockheizkraftwerk verbrannt und zur Wärme- und Stromgewinnung genutzt
- Erdwärmeanlagen: Erschließung von Dampf, Heiß- oder Warmwasser aus dem Erdinneren für Heizzwecke oder zur Stromerzeugung
- Hackschnitzelheizungen: Holznutzung für die Wärmeengewinnung; als Brennmaterial dient grob zerspanntes Holz – eine Möglichkeit der Nutzung von Altholz aus der Waldpflege [92]
- Abfallaufbereitungsanlagen: Wiederverwendung nutzbarer Materialien die ansonsten der Abfallbeseitigung zukommen würden

[92]: http://www.oekolandbau.nrw.de/fachinfo/energie/erneuerbare_energien/index.html

- Kompostierungsanlagen: Lagerung und Aufbereitung organischer Abfälle zur Wiederverwertung im Landschaftsbau und/oder in der Landwirtschaft
- Abwasseraufbereitung: Technologien zur Aufbereitung und Wiederverwertung industrieller und privater Abwässer

8.1 Industrielle Nutzung von Biomasse

Allgemeiner Hintergrund ist die zunehmende Verknappung fossiler Rohstoffe (Erdöl, Erdgas, Kohle) und die bisher überwiegende energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Die Schonung der Ressourcen ist eine der bedeutensten Aspekte und Aufgabenstellungen der modernen Technik bezüglich der Berdarfsdeckung von Energie aber auch industrieller Güter, insbesondere Massengüter.

Vergleichbar mit dem Grundgedanken der Umstellung der Energiewirtschaft auf erneuerbare Energieträger im Privatbereich, muss gleichermaßen der industrielle Zweig langfristig auf erneuerbare Rohstoffe umsatteln. Allein die Petrochemie versorgt heute die Industrie mit den nötigen Grundchemikalien zur Produktion der Erzeugnisse. Wie in Teil A beschrieben werden z.B. 97% des Ethens aus der Raffinerie gewonnen.

Dieser Grundgedanke verbindet die dauerhafte Sicherstellung mit einer umweltfreundlichen, emissionsarmen Versorgung von Grundchemikalien, ohne konventionelle Ressourcen zu verbrauchen. Allerdings steckt die stoffliche Nutzung von Biomasse im Vergleich zur energetischen Nutzung noch in den Kinderschuhen. Zwar nehmen international Forschungsprojekte in diesem Gebiet zu, aber Marktchancen, wirtschaftliche Potenziale und Verbraucherakzeptanz sind noch zu hinterfragen [93].

[93] Dr. Dagmar Oertel, Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, Juni 2005

Für die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe gibt es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, ausschlaggebend sind die Materialeigenschaften. Eingesetzte Materialien müssen mindestens die Eigenschaften des zu substituierenden Materials mitbringen und technische Anforderungen erfüllen, besser noch übertreffen, um Akzeptanz zu finden. So bieten z.B. Pflanzenfasern beim Einsatz in faserverstärkten Kunststoffen diverse Vorteile, z.B. in der einfacheren Handhabung, gegenüber Glasfasern [94]. Ein weiteres Beispiel für den Einsatz von Bio-Werkstoffen ist Zellulose oder Hanf im Baugewerbe z.B. als Dämmmaterial. Sie leisten durch den Einsatz in Wohnhäusern nicht nur einen Beitrag zum Klimaschutz und nachhaltigen Wirtschaften, sie verbessern sogar das Raumklima.

8.2 Ist Holzvergasung nachhaltig?

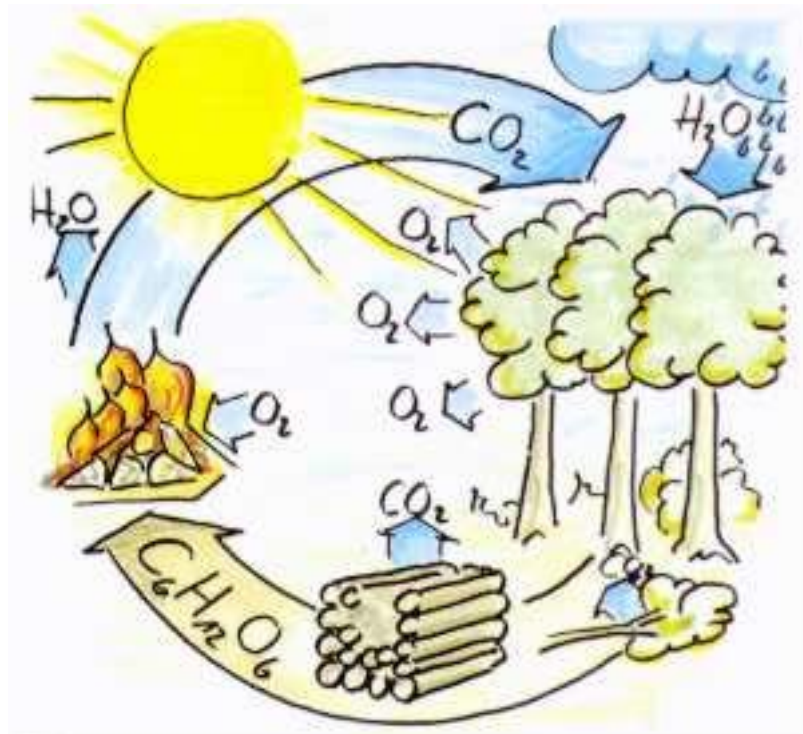
„Weg vom Öl“ - ist neben der politischen Forderung auch Hintergrund dieser Studie und umfasst die Entwicklung einer Alternativtechnik zur petrochemischen Ethengewinnung.

Holz wächst ständig nach, wir können es nachhaltig nutzen. Der Wald produziert gleichzeitig Holz und Sauerstoff, schützt den Boden, sorgt für sauberes Wasser, bietet Lebensraum für Tiere und andere Pflanzen und den Menschen Erholungsraum. Auf rund 1,4 Millionen Hektar wachsen nachwachsende Rohstoffe (2005), das sind etwa 12 Prozent der Ackerflächen Deutschlands. Zusätzlich liefern die 11,1 Millionen Hektar Wald - die immerhin ein Drittel der bundesdeutschen Fläche ausmachen - Holz für die Industrie und die Energieversorgung [11]. Darüber hinaus bindet der Wald das Treibhausgas CO₂. Wie die nachfolgende Graphik in Abbildung 8.1 verdeutlicht, ist der Einsatz von Holz als Pyrolysemedium CO₂-neutral und unterstreicht damit die ökologische Bedeutung der Entwicklung innovativer naturschonender Verfahren, denn die derzeitige Produktion der Treibhausgase, u.a. durch die Ethenherstellung aus Erdöl, ist ein Grundstein des globalen Klimawandels.

[94] Vgl.: http://www.albaufstieg.de/stoffliche_nutzung.php

[95] Vgl.: <http://www.fnr.de/>

Abbildung 8.3:
CO₂ Kreislauf -
Holzvergasung ist
CO₂ neutral [96]



Holzvergasung ist praktisch CO₂ neutral, weil sie bei der Verbrennung nur so viel CO₂ abgeben, wie der Baum im Wachstum vorher der Atmosphäre entzogen hat. Durch die vergleichsweise kurzfristigen Zyklen ergibt sich ein geschlossener Kreislauf. Die verschiedenen Energieträger haben unterschiedlichste CO₂ Ausstoßraten. Während Holzpellets mit 62 g/kWh extrem gut abschneiden so liegt dieser Wert für Heizöl bereits bei 352 g/kWh, für Erdgas bei 362 g/kWh, und steigt bei Stromdirektheizungen auf 693 g/kWh an [99].

Wie in dem neuen Bericht des Club of Rome „Faktor Vier“ schon dargelegt, ist der Naturverbrauch (hier: fossile Ressourcen) einzuschränken, damit die gesamte Menschheit von der Energie dieser Rohstoffe einen neuen Wohlstand erlebt [100]. Langfristig und weiterentwickelt ergibt sich aus dieser untersuchten Studie in Kombination mit anderen innovativen Techniken, wie z.B. der Biokraftstoff, ein enormes Einsparpotenzial an Erdöl.

[96] Vgl.: <http://www.kachelofenzentrum-hinke.de/oefenundkamine/10.html>

[99] Vgl.: <http://www.cambium-allgaeu.de/index.php?plink=co2bilanz&l=1&fs=&fs=>

[100] Vgl.: von Weizsäcker, E.U.; et.al.: Faktor Vier - Doppelter Wohlstand - halbiertes Verbrauch, der neue Bericht an den Club of Rome, München, 1997

9.0 Zusammenfassung und Diskussion

Die 3. Teilstudie des Rahmenprojektes „Nachwachsende Kunststoffe - Ethen aus der Holzvergasung“ ist abgeschlossen. Die experimentelle Aufgabe der Entwicklung und Implementierung einer geeigneten Labor-Pyrolyse-Anlage im Technikumsmaßstab zur Holzgasproduktion ist erfolgreich beendet. Die Problemstellung der Optimierung der Verfahrenstechnik bis hin zur Reproduzierbarkeit ist zufriedenstellend gelöst. Alle anfänglichen Schwierigkeiten und Störungen sind eliminiert und es kann von einer störungsfreien und konstanten Holzgasproduktion gesprochen werden. Die geforderte und produzierte Menge von mehreren Hundert Litern Holzgas lässt erste Untersuchungen zur Gastrennung und anschließender Gasanalytik zu. Ebenfalls stellte sich bei jeder Probenahme heraus, dass das produzierte Holzgas den Anforderungen entspricht und den erwarteten Anteil an Ethen enthält.

Zwei Ansätze zur Isolierung des Ethens aus dem Holzgasstrom sind untersucht worden. Zum Einen die Adsorption der restlichen Holzgasbestandteile und zum Anderen die direkte Ethenisolation. Die Ergebnisse der ersten Versuche zur Gastrennung weisen insbesondere im Bereich der katalytischen Gastrennung an Raney-Nickel-Katalysatoren interessante Erfolge auf. Zielgerichtet können nun Folgestudien insbesondere an der Optimierung der katalytischen Gastrennung arbeiten. Besonders sind die einzusetzenden Mengen an Trennmittel zu bestimmen.

Die Gasanalyse mittels IR-Spektrometer ist für die grundsätzliche Fragestellung der qualitativen Untersuchung der Holzgasbestandteile vor und nach der Gastrennung ausreichend, doch sollte der Einsatz von Chromatographen zur eindeutigeren quantitativen Analyse der Gasbestandteile erfolgen.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung liefert die erwarteten Ergebnisse. Aktuell wird die alternative Gewinnung von Ethen durch die thermische Holzzerlegung, aufgrund der gewonnenen Massen in der Petrochemie, nicht ökonomisch arbeiten. Doch kann in Folgearbeiten hieraus ein Verfahren entwickelt werden, welches das Potenzial aufweist, Ethen langfristig, auch nachdem „fossile Ethen-

quellen“ versiegen, sicherzustellen. Die generationsübergreifende Sicherstellung von elementar wichtigem Ethen ist primäres Ziel der Untersuchung und unterstreicht den nachhaltigen Prozess der Holzvergasung.

10.0 Ausblick

Durch einen erfolgreichen Abschluss dieser Teilstudie können mithilfe der gewonnenen Ergebnisse aussichtsreiche Folgearbeiten anschließen. Grundlegende Untersuchungen zur Gastrennung liefern eine gute Basis für Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Ethenisolierung. Das geplante nächste scale-up zum Bypass bei der Firma proFagus verspricht aussichtsreiche Erkenntnisse unter realistischeren Bedingungen.

Das Rahmenprojekt zielt insbesondere auf eine Steigerung des Ethengehaltes im Holzgas, daher sind umfangreiche Untersuchungen besonders auf diesem Gebiet notwendig. Erste Vorversuche, am Rande dieser Arbeit, zeigen, dass durch relativ einfache Modifikation (Wasserdampfeinspeisung in den Reaktorraum) erhebliche Steigerungen um nahezu 50% möglich sind. Diese Erkenntnisse lassen ein erfolgreiches Rahmenprojekt abschätzen. Doch für die Entwicklung von marktreifen Techniken und Methoden ist eine langfristige Forschungsarbeit anzusetzen. Der Einsatz der Technik in anderen Biomassevergasungsanlagen und Heizwerken erschließt alternative Kombinationsmöglichkeiten vor allem im Bereich der regenerativen Kraftstoffentwicklung. Durch die Zuführung von Wasser oder Wasserdampf erhöht sich nicht nur die Ethenausbeute, sondern auch der Anteil an Holzessig, der möglicherweise zu hochwertigem Biokraftstoff weiterverarbeitet werden kann. Wie die Recherche [100] zeigt, sind neue potenzielle Forschungsbereiche zu involvieren, zum Beispiel die Direktpolymerisation von Ethen an bestimmten Metall-Komplexen als Katalysator. Hieraus könnten z.B. völlig neuartige Kunststoffe mit verbesserten Eigenschaften durch Copolymerisation mehrerer Holzgasbestandteile entstehen.

Im allgemeinen besitzen alle Produkte der Holzvergasung ein hohes Potenzial als hochwertige Alternativstoffe weiterverarbeitet zu werden. Das Holzgas, wie diese Arbeit verdeutlicht, energetisch sowie stofflich, der Holzessig zu Kraftstoffen und Produkten für die chemische oder Lebensmittelindustrie. Die Kohle kann, natürlich in erster Linie energetisch, aber auch stofflich zu hochwertigen Filtern, wie die Aktivkohle, weiterverarbeitet werden. Ziel sollte sein eine abfallfreie Prozessführung zu entwickeln die alle Produkte der thermischen Holzzersetzung höherwertig weiterverwertet.

[100] Vgl.: Held, A.: Wässrige katalytische Polymerisation von Olefinen durch kationische Palladium(II)-Komplexe, Dissertation, Freiburg, 2001

Literatur

Bücher

- Bathen, D., Breitbach, M. (2001), Adsorptionstechnik, Springer Verlag, VDI-Buch, Berlin, Heidelberg, New York
- Brehm, A., Universität Oldenburg, Praktikum der technischen Chemie, Oldenburg
- Deutsche Shell AG - Raffinerie Köln-Godorf, I&S Gesellschaft für partnerschaftliche Beziehungen zwischen Industrie und Schule/Öffentlichkeit, Bonn, 1997
- Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Technik erneuerbarer Energien, Teil 2, Biomasse - und:
<http://www.ltnt.ethz.ch/teaching/Kapitel5-Biomasse.pdf>
- Freitag, T.: Diplomarbeit: Entwurf einer Labor-Holzvergasungsanlage, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1994
- Hagen, J.: Technische Katalyse: eine Einführung / Jens Hagen. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996
- Held, A.: Wässrige katalytische Polymerisation von Olefinen durch kationische Palladium(II)-Komplexe, Dissertation, Freiburg, 2001
- Catherine Hoffmann und Winand von Petersdorff- Campen: Chemie in Europa - Eine Branche im Umbruch
- Jüntgen, H., van Heek, K.: Kohlevergasung, Grundlagen und technische Anwendung, Verlag Karl Thieme, München, 1981
- Mantau, U. et al.: Holzrohstoffbilanz Deutschland, Bestandsaufnahme 2002
- Dr. Dagmar Oertel, Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, Juni 2005
- Specht, M., Zuberbühler, U., Bandi, A.: Kraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen - Potenziale, Herstellung, Perspektiven - Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden Württemberg (ZSW), Stuttgart
- Schwetlick, K., et al.: Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, DDR - 1080, Berlin, 1986

-
- von Weizsäcker, E.U.; et.al.: Faktor Vier - Doppelter Wohlstand - halbiertes Verbrauch, der neue Bericht an den Club of Rome, München, 1997

Internet

- http://www.albaufstieg.de/stoffliche_nutzung.php
- http://www.bhkw-anlage.de/bhkw_anwendung_holzgas.htm
- <http://www.bfafh.de/inst5/51/index.htm>
- <http://www.btl-plattform.de/>
- <http://www.bund-lemgo.de/59.html>
- <http://www.cambium-allgaeu.de/index.php?plink=nachhaltigkeit&l=1&fs=&fs=>
- <http://www.forst-hamburg.de/holz.htm>
- <http://www.forstamt-baddriburg.nrw.de>
- <http://www.fnr.de/>
- <http://www.ir-spektroskopie.de/>
- <http://www.kachelofenzentrum-hinke.de/oefenundkamine/10.html>
- <http://www.markt-daten.de/Chartbook/images/rohoel-heizoel-future.gif>
- http://www.oekolandbau.nrw.de/fachinfo/energie/erneuerbare_energien/index.html
- <http://www.solarserver.de/solarmagazin/artikeloktober2000.html>
- <http://www.uni-graz.at/~zanggerk/ir.html>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Analytische_Chemie
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Erd%C3%B6l>
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Nachhaltigkeit>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Agenda_21
- http://www.vs-c.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu_organik/alkene/alkene_kiel.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/stoffklassen/systematik_struktur/acyclische_verbindungen/ungesättigte_kohlenwasserstoffe/monoene_monoene/alkene/verwendung.vscml.html

„Der Ruhm des Kolumbus bestand nicht darin,
dass er angekommen, sondern dass er abgefah-
ren ist.“

Jules Verne