

Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbeseitigung bei der thermochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger

Dr. rer. nat. Christoph Unger, Dr.-Ing. Markus Ising,
Fraunhofer-Institut für Umwelt- Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
D-Oberhausen

1 Einleitung

Die Entstehung von Teer bei der thermischen Behandlung von Holz und die Nutzbarmachung dieser Eigenschaft stellt technisch genutztes Wissen der ältesten uns bekannten Zivilisationsansätze dar. So wurden Stämme von Pfahlbauten angekohlt bevor sie in (feuchtes) Erdreich getrieben wurden. Neben der, im Vergleich zu Holz, biologisch schlechteren Abbaubarkeit des Kohlenstoffes an der Oberfläche besteht ein wesentlicher Konservierungseffekt in der bioziden Wirkung des dabei entstehenden Teeres. Neben dieser frühesten eventuell nur halb bewussten Nutzung von Holzteer, ist z. B. im alten Ägypten Holzteer zur Mumifizierung gezielt eingesetzt worden.

Seit ca. 150 Jahren ist die Hauptquelle für Teer nicht mehr die pflanzliche Biomasse sondern ihr Umwandlungsprodukt, welches unter Druck, mäßiger Temperatur und extrem langer Reaktionszeit entsteht und welches wir heute Kohle nennen. Waren anfänglich Teer und Pech vorrangiges Zielprodukt, so fiel mit der Expansion der Stahlindustrie im späten 19-ten Jahrhundert der Steinkohlenteer bei der Koksherstellung in so großem Maß an, dass eine eigenständige Produktion nicht mehr nötig war. Für zahlreiche Teerinhaltstoffe existieren heute alternative Gewinnungs- bzw. Synthesewege auf petrochemischer Basis.

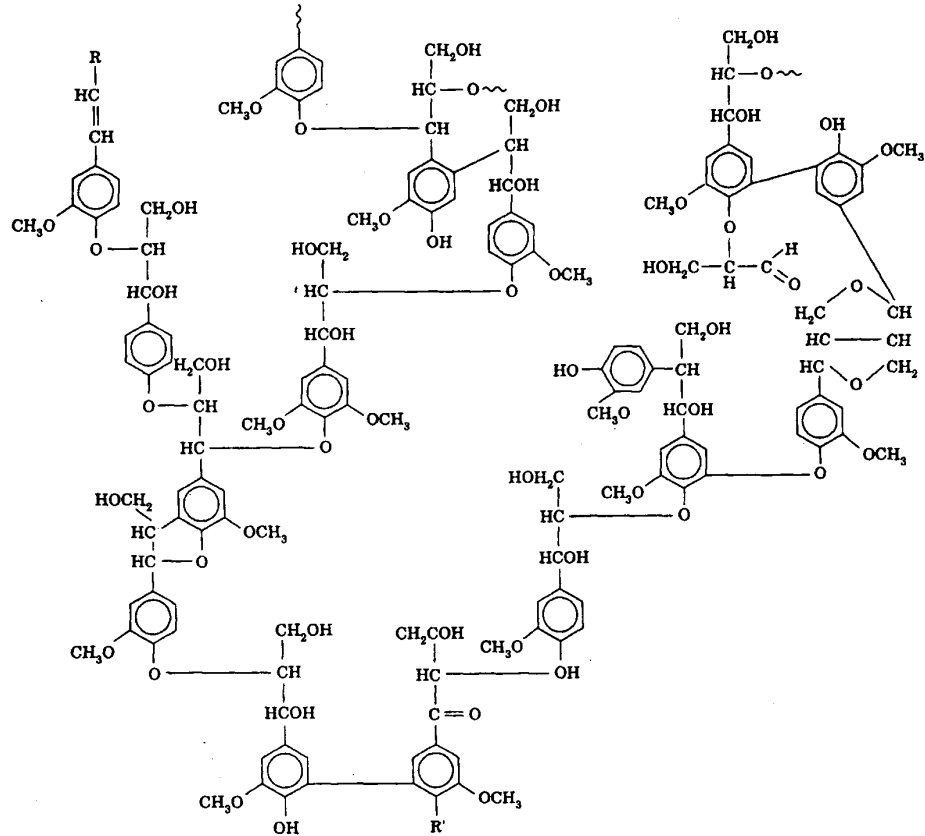
Über die heutige und zukünftige gezielte Darstellung und Nutzung flüssiger Produkte (Teere und Öle) der Thermolyse von Holz wird im Rahmen dieser Tagung in einem gesonderten Vortrag berichtet. Aber auch bei der Vergasung von Holz zum Zweck der Erzeugung H_2 -/CO-haltigen Wertgases entstehen -je nach Betriebsbedingungen- teerartige Kohlenwasserstoffe in verschiedener Menge und Zusammensetzung. In diesem Beitrag werden Bildung, Verarbeitung und Verwendung von Teeren aus anderen Quellen als Biomasse in erster Linie vergleichend zu Teer aus Biomasse betrachtet.

2 Aufbau fester Kohlenstoffträger

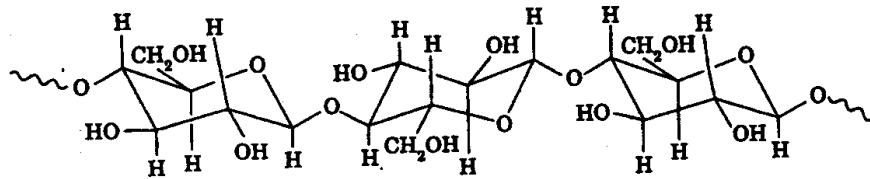
Zum besseren Verständnis von Gemeinsamkeiten und Unterschieden der Teerbildung sind die wesentlichen Bestandteile der Biomasse in ihrem molekularen Aufbau vergleichend der Steinkohle und Braunkohle gegenübergestellt.

Molekularer Aufbau
von Holzinhalt-
stoffen /1/

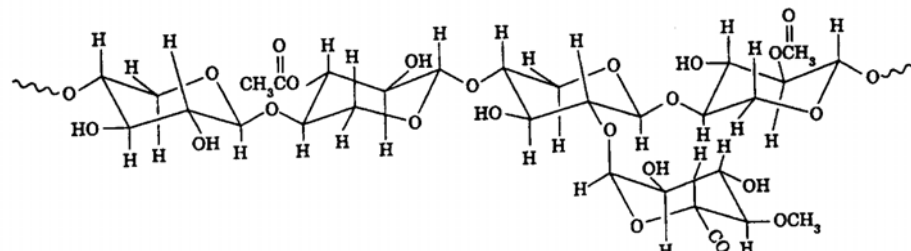
Lignin



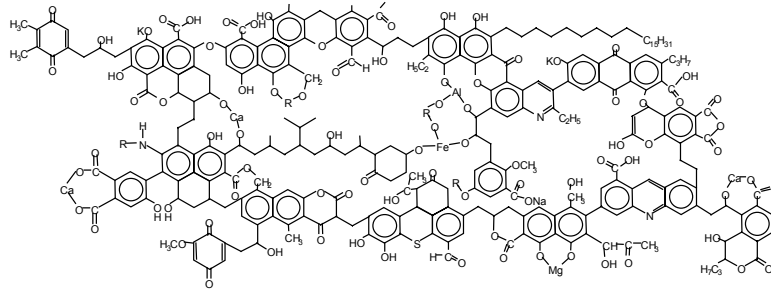
Cellulose



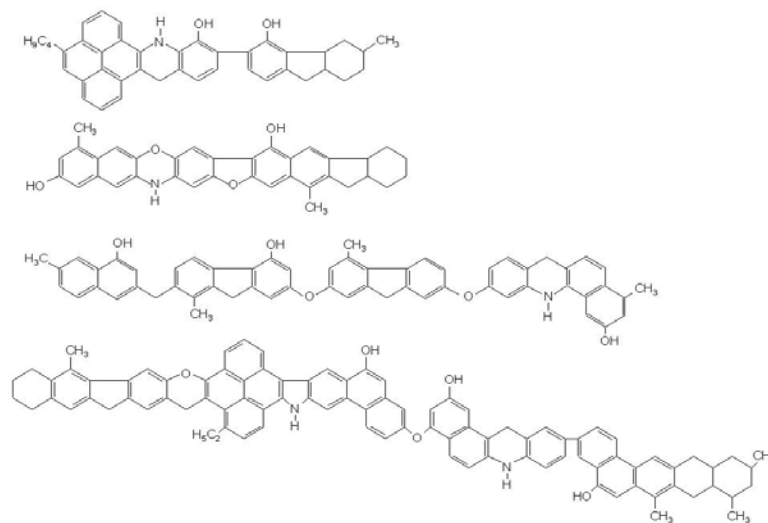
Hemicellulose



Rheinische Braunkohle (Modell /2/)



Nachgewiesener Bestandteil der Steinkohle /3/ (Kombinationen der Moleküle können als Kohle-Modell angesehen werden)



In der Literatur sind verschiedene Modelle für Steinkohlen beschrieben worden /4/5/. Sie lassen sich im Wesentlichen durch Kondensationsreaktionen der Moleküle aus den oben gezeigten Molekülen beschreiben. Innerhalb der Steinkohlen gibt es signifikante Unterschiede je nach geologischem Alter. Die beobachteten systematischen Tendenzen lassen sich über die Steinkohlen hinaus auf die gesamten Kohlungsprodukte der Biomasse anwenden. Charakteristisch ist die Zunahme (polykondensierter) aromatischer Strukturen mit zunehmendem Kohlungsgrad sowie eine starke Verschiebung der Zusammensetzung hin zu höherem C-Gehalt. So reduziert sich das O/C-Verhältnis von etwa 0,7 bei Biomasse auf etwa 0,02 bei Anthrazitkohlen. Analoges gilt auch für das H/C-Verhältnis /6/. Braunkohle weist bereits die Grundkörper von Naphthalin und Dibenzoheteroaromaten, Steinkohle auch Pyrengrundkörper auf, die bei der Pyrolyse dieser Kohlenstoffträger direkt freigesetzt werden. In diese Betrachtung lässt sich Torf zwischen Biomasse und Braunkohle einordnen.

Diese Unterschiede führen zu Pyrolyseprodukten, die sich in ihrer Zusammensetzung deutlich unterscheiden:

	Pyrolyse von		Steinkohle	Braunkohle	Holz
Vergleich der Eigenschaften der Pyrolyseprodukte verschiedener potenzieller Teer- quellen /7/	Dichte bei 20°C	[g/m ³]	1,05-1,14	0,95-1,05	1,08-1,2
	C-Gehalt	[%]	84-86	81-86	60-65
	H-Gehalt	[%]	6-8	9-11	6-8
	Naphthalin	[%]	2-4	0-1	0-0,5
	Phenol + Derivate	[%]	15-25	5-30	20-40
	(N-haltige) Basen	[%]	0,5-4	0,1-1,5	< 0,5
	feste Parafine	[%]	3-15	8-20	Spuren

Die verhältnismäßig große Variationsbreite spiegelt zum einen wieder, dass unter den Begriffen Stein- oder Braunkohle keine Substanzen mit streng definiertem Aufbau und Zusammensetzung zu verstehen sind, zum anderen zeigt sich der Einfluss von Variationen der Pyrolysebedingungen. In wieweit die Zusammensetzung der Pyrolyse von Holz charakteristisch für Teer aus der Holzvergasung ist, hängt von weiteren potenziellen Reaktionen im Prozess ab, die im nachfolgenden Kapitel beschrieben werden.

3 Teerbildung / Entstehung von Teeren

3.1 Definition von Teer

Kohlenwasserstoffhaltige Gemische, die durch Abkühlung der Gasphase auf Umgebungstemperatur flüssige oder hoch viskose bis feste Ablagerungen bilden können, werden i. Allg. als Teere (tar) bezeichnet. Neben C und H können sich auch die übrigen organisch gebundenen Elemente der eingesetzten bzw. ursprünglich vorhandenen Biomasse wie O, N, oder S im Teer in gebundener Form wiederfinden. Darüber hinaus agglomerieren die Teere bei ihrer Kondensation bzw. Resublimation häufig mit Feststoffen, die im Gas mitgeführt werden. Dabei handelt es sich überwiegend um Asche aus der Biomasse und um Holzkohlenstaub (char) bzw. Ruß (soot) als den kohlenstoffreichen Produkten der unvollständigen Biomasseumsetzung. Wenngleich diese Feststoffe nicht im eigentlichen Sinne Bestandteile des Teers darstellen, bestimmen sie jedoch seine makroskopischen Eigenschaften wesentlich mit.

3.2 Teere aus Biomasse

Sogenannte **primäre Teere** entstehen während des Pyrolysevorganges des Holzes, d. h. nach der ersten Trocknung, ohne Reaktanden von außen, bei Zufuhr von Wärme. Je nach Zielsetzung können durch Wahl der Pyrolysebedingungen zwischen wenigen Promille und bis zu 70 % des Holzes in Teer- bzw.

Pyrolyseöl umgewandelt werden. Die Problemstellung für die hier im Vordergrund stehende Vergasung ist eine möglichst geringe Teerkonzentration bei gleichzeitig hoher Kohlenstoffvergasungsrate zu erreichen.

Auch wenn bei dem jeweiligen zur Vergasung eingesetzten Anlagentyp ein räumlicher oder zeitlicher Pyrolyseabschnitt nicht definierbar ist, kann, da die Wärmeübertragung deutlich schneller als die oxidative Umsetzung verläuft, für jedes einzelne Holzpartikel eine Pyrolysephase beschrieben werden.

Die drei Hauptbestandteile der Biomasse Cellulose, Hemicellulose, Lignin lassen sich als Quellen der primären Holzteere mit unterschiedlichen Eigenschaften identifizieren /8/.

Die beiden Polyzucker Cellulose und Hemicellulose, die von Hause aus viel Sauerstoff enthalten ($C_6H_{10}O_5$)_n, bilden überwiegend sauerstoffreiche reaktive Primärteere mit Alkohol-, Keton-, Aldehyd- oder Carbonsäure-Funktionen. Die wichtigsten Vertreter dieser Substanzklasse sind Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Acetol, Furfural, Furfurol, Acethylfuran /9/.

Neben den beiden Polyzuckern aus Hexosen (Cellulose und Hemicellulose) enthalten die meisten Biomassen auch noch einen Anteil an Polypentosen (Pentosan). Ein Großteil der thermolytischen Reaktionen ist analog zur Umsetzung der Cellulose, doch soll auf eine spezielle Reaktion gesondert hingewiesen werden. Die dehydratisierende Cyclisierung führt bei Pentosen zur Bildung von Furfural. Treibende Kraft dieser Reaktion ist die energetische Stabilisierung des Furanrings durch seinen partiell aromatischen Charakter, der auch noch konjugationsstabilisierend auf die Aldehydfunktion wirkt. Begünstigt wird die Reaktion durch Anwesenheit von Säuren, die wie z. B. Essigsäure ebenfalls bei der Thermolyse von Polyzuckern entstehen.

Hingegen entstehen bei der Pyrolyse von Lignin meist bi- und trifunktionelle Monoaromaten überwiegend substituierte Phenole. Nachweisbare Pyrolyseprodukte sind z.B. Phenol, Cresol, Dimethylphenol, Guaiacol, Methoxymethylphenol, Eugenol, und Isoeugenol.

Durch gezieltes Abfangen der Zwischenstufen der Ligninzersetzung konnte gezeigt werden, dass der Zersetzungsprozess an den Aldehydfunktionen des Lignins beginnt /10/. Die Bildungstemperaturen für diese primären Teere liegen bei 200-500°C. Sie weisen eine gute Wasserlöslichkeit und eine gute Löslichkeit in polaren organischen Solvenzien auf.

Wenngleich die meisten dieser Substanzen Siedepunkte unter 250°C aufweisen, verursachen sie bei langsamer Abkühlung bereits bei deutlich höheren Temperaturen Probleme durch Bildung fester bzw. hochviskoser Ablagerungen. Diese erklären sich aufgrund der Bildung von Oligokondensationsprodukten mit

harzähnlichen Eigenschaften. Da es sich bei diesen Harzen um Reaktionsprodukte aus den Primärteeren handelt, werden Primärteere auch mitunter als Teervorläufer (tarprecursor) bezeichnet.

Bei weiterer Temperaturerhöhung in Anwesenheit von Oxidationsmitteln wie Sauerstoff, Luft oder Wasserdampf wird ein großer Teil insbesondere der cellulosebasigen primären Teere zu CO und H₂, CO₂ und H₂O umgesetzt. Es verbleiben bzw. bilden sich aus einem Teil der primären Teere sogenannte **sekundäre Teere**. Sie bestehen größtenteils aus teilweise alkylierten Mono- und Diaromaten einschließlich der Heteroaromaten wie Pyridin, Furan, Dioxin und Thiophen. Die wichtigsten Reaktionstypen der Umwandlung von Primär- in Sekundärteere zeichnen sich durch Abspaltung kleiner gasförmiger Moleküle aus. Zu nennen sind Dehydratisierungen, Decarbonylierungen und Decarboxylierungen. Ihre Löslichkeit in Wasser reicht im Allgemeinen nicht für eine vollständige Abscheidung aus der Gasphase aus.

Oberhalb von ca. 800°C findet man praktisch nur noch sogenannte **tertiäre Teere**, die auch als Hochtemperatur- oder Rekombinationsteere bezeichnet werden.

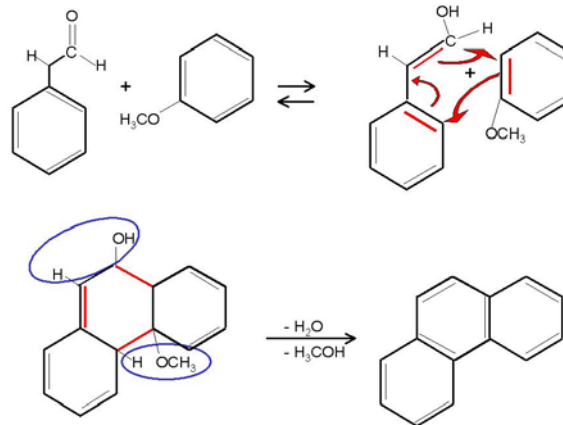
Typischer Tertiärteere sind Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Pyren, Benzopyren. Die Bezeichnung Rekombinationsteer verdeutlicht, dass es sich hier überwiegend um Moleküle handelt, deren Struktur nicht in der Biomasse vorgebildet ist. Sie können durch Rekombination kleiner energiereicher Molekülfragmente wie Ally-, Aryl- und Alkylradikale entstehen, die ihrerseits aus der homolytischen Spaltung der sekundären Teere herrühren. Für diesen Mechanismus sind sehr hohe Temperaturen erforderlich, um die energiereichen Spezies in hinreichender Konzentration verfügbar zu haben.

Die Bildung von tertiären Teeren wird aber auch in Reaktoren beobachtet, die z. B. durch ihre gleichmäßige Temperaturverteilung keine Spitzen erwarten lassen, die für die Radikalspezies notwendig werden.

Ein möglicher Mechanismus, der für die gezielte Synthese von PAK bei niedrigeren Temperaturen beschrieben wurde, ist die 2 + 4-Cycloaddition nach Diels und Alder zum Aufbau zusätzlicher 6-Ringe mit anschließender aromatisierender Dehydrierung bzw. Dehydratisierung.

So kann aus Phenylacetaldehyd und Methylphenylethern unter Abspaltung von Wasser und Methanol Phenanthren gebildet werden.

Bildung von Phenanthren durch Phenylacetaldehyd als Dien- und Methylphenylether als Dienophil in der Diels-Alder Reaktion



Durch simulierte Vergasung (Temperatur + Oxidationsmittel im Unterschuss) im Labor konnte gezeigt werden, dass aus Phenol und substituierten Phenolen PAK in unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen /11/. Das Phenol selbst bildet dabei durch Decarbonylierung Cyclopentadien. Analog entsteht aus ortho-Methoxyphenol Cyclopentadienon. Beide Diene sind besonders geeignet, um in 2 + 4-Cycloadditionen weiter zu reagieren.

Solche Hochtemperaturteere entstehen auch bei der Vergasung von Kohle oder Kunststoffen. Sie zeichnen sich durch eine hohe kinetische Reaktionsträgheit aus. Thermodynamisch betrachtet sind alle Teere in Anwesenheit von Wasserdampf oder Kohlendioxid als potenziellem Oxidationsmittel bei Temperaturen über 750°C nicht stabil.

Die Differenzierung in sekundäre und tertiäre Teere wird nicht von allen Autoren geteilt. So findet sich häufig insbesondere in der Angelsächsischen Literatur der Begriff Sekundärteer, der dann aber die oben definierten Gruppen von sekundären und tertiären Teeren umfasst.

Ebenfalls hinsichtlich der Abgrenzung des Teerbegriffs von anderen Substanzklassen, z. B. hinsichtlich Molekülgrößen, existieren in der Literatur zahlreiche Vorschläge, wobei es für die jeweiligen Festlegungen meist gute Gründe gibt.

Benutzt man aber die Teergehalte als Gütemerkmal verschiedener Vergasungsprozesse, so muss immer beachtet werden, was von dem jeweiligen Autor unter dem Begriff *Teer* verstanden wird.

3.3 Ruß und Schwer(st)teere (large PAH)

Auch für diese Stoffe gibt es keine einheitliche Definition. Meist wird unter Ruß ein kohlenstoffreicher Feststoff mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 1000 nm verstanden. Geht man von einem Schichtaufbau aus polykondensierten A

romaten aus, so liegt die minimale Größe je nach postulierter Struktur etwa bei 15 - 40 benzoiden kondensierten Ringen. Die Lücke zwischen den gaschromatographisch noch erfassbaren PAK (mit max. 7 kondensierten Ringen) und dem Ruß wird von den Schwerstteeren (large PAH) geschlossen. Bereits ab 8 Ringsysteme existieren 1448 verschiedene mögliche PAK-Strukturen, die nicht mehr mit vertretbarem Aufwand separat bestimmbar sind. Da die Schwerstteere von ihren chemischen wie physikalischen Eigenschaften dem Ruß sehr ähnlich sind, sowie als Rußprecursor gelten, ist ihre gemeinsame Betrachtung zumindest für vergasungsrelevante Fragestellungen zulässig. Bei gravimetrischen Bestimmungen von Schwerteeren erfolgt die definitionsgemäße Bestimmung als Massenanteil des Rückstandes einer Verdunstung, der anschließend wieder durch Lösungsmittel eluierbar ist. Hierbei haben die Verdunstungsbedingungen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis, da davon abhängig verschieden große Anteile von PAK mit < 7 Ringen verbleiben. Nicht unerwähnt bleiben sollte, dass von einigen Autoren auch die Oligokondensations- und Polymerisationsprodukte der primären Teere aufgrund ihrer Molmasse und Flüchtigkeit als Schwer(st)teere bezeichnet werden. Auch hier haben Eindunstungsbedingungen signifikanten Einfluss auf die Oligomerisation und damit auf die Eluierbarkeit; daher können sie zu unterschiedlichen gravimetrischen Ergebnissen führen.

3.4 Teere aus der Kohleumwandlung

Die mit Abstand bedeutendste Quelle für Teer und Teerinhaltstoffe stellt der Steinkohlenteer dar /12/. Als Koppelprodukt der Koksproduktion (ca. 4-5 % der eingesetzten Kohle) werden an Steinkohlenteer ca. 20 Millionen Tonnen pro Jahr (inklusive Rohbenzol) gewonnen. Durch fraktionierte Destillation werden daraus bis zu 15 primäre Fraktionen von Siedebereichen < 80°C (Benzolvorlauf) bis zu 400°C (Pyrenöl) gewonnen. Der Rückstand der letzten Temperaturstufe weist keine Bestandteile mit Siedepunkten < 450°C mehr auf. Er wird als Steinkohlenteerpech bezeichnet und enthält etwa 50%_{mass} des gesamten Steinkohlenteers. Eine weitere destillative Auftrennung dieses Pechs gelingt nicht, doch kann durch weitere langandauernde thermale Behandlung bei 550°C das Pech in Koks und einen geringen Anteil von flüchtigen Kohlenwasserstoffen überführt werden. Ein Entwicklungsschwerpunkt ist die Produktion von Pechen mit definierten Eigenschaften, wobei vor allem geringe Restflüchtigkeiten und eine geringe Benz(a)pyrenkonzentration im Vordergrund stehen /13/. Einzelne höhersiedende Fraktionen dien(t)en als Stoffgemisch zur Imprägnierung z. B. von hölzernen Bahnschwellen. Im Vordergrund steht aber die weitere Aufarbeitung der Siedeschnitte zu Reinstoffen /14/. Hier zu werden die Siedeschnitte anderen Aufbereitungsverfahren zugeführt, bei denen Unterschiede im chemischen Verhalten der im Siedeschnitt enthaltenen Substanzen genutzt werden. So wird zur Abtrennung von Heteroaromaten bei Extraktivdestillationen Säure zugesetzt. Die basischere Komponente verbleibt als Addukt bzw. Salz im Sumpf. Azeotropdestillationen mit Schlepptmitteln und mehrstufige Kristallisationsverfahren

mit Lösungsmittelzusatz werden ebenfalls zur Aufarbeitung der Siedeschnitte genutzt.

4 Verwendung und Nutzung von Teeren

Betrachtet man die Liste der Inhaltsstoffe des tertiären Holzteers, so finden sich praktisch alle industriell bedeutsamen aromatischen Kohlenwasserstoffe darin. Vom Benzol bis zum Naphthalin handelt es sich dabei um Grundchemikalien, die jeweils im Millionen Tonnen-Maßstab jährlich produziert werden. Ein bedeutender wenn auch rückläufiger Anteil hiervon wird durch die Aufbereitung von Steinkohlenteer gewonnen. Die typische Beladung des Kokereigases mit kondensierbaren Kohlenwasserstoffen liegt in der Größenordnung von etwa 100 g/Nm³. Auch die höheren Polyaromaten haben heute eine Bedeutung als Grundstoffe für die Herstellung von Pigmenten und anderen Farbstoffen. Weiterhin liefern (besonders S- und N-haltige) Polyaromaten den Grundkörper zu einer Reihe von Pflanzenschutzmitteln. In hohen Reinheiten finden z. B. Isochinolin und Inden Eingang in die Produktion innovativer Arzneimittel. Diese Produktklassen zeichnen sich durch hohe Wertschöpfung aus. Allerdings ist die anfallende Menge an den wichtigsten Polyaromaten aus der Steinkohlenteerdestillation mit einigen tausend Tonnen deutlich größer als die Nachfrage nach den oben genannten Produkten.

Generell besteht bei den im Teer enthaltenen Kohlenwasserstoffen eine weitgehende qualitative und quantitative Ähnlichkeit zwischen Steinkohlenteer und tertiärem Teer aus der Holz-/Biomassevergasung. Die Ähnlichkeit der relativen Produktverteilung ist dabei höher als die zur Festbettkohlevergasung, wie die nachfolgende Tabelle zeigt. Der Vergleich belegt die These, dass für die Zusammensetzung des Teers in erster Linie die Reaktionstemperatur verantwortlich ist /9/.

	Steinkohlenteer Kokung (850°C) /6/	Tertiärer Holzteer Wirbelschicht- Vergasung (880°-920°C) *	Schwelteer Kohle- vergasung (Fest- bett) (<600°C) **	
Relative Produktverteilung ausgewählter Teerinhaltstoffe.	Benzol	110 - 120	140 - 180	n. b.
	Toluol	25 - 30	10 - 18	n. b.
	Naphthalin	50	82	25
* Eigene Messungen	Biphenyl	2	3	1
** Sasolprozess	Acenaphthen	1	1	9
	Fluoren	9	3	11
	Phenanthren	23	18 - 25	16
	Anthracen	7	4 - 6	7
	Fluoranthren	15	5 - 12	4
	Pyren	13	7 - 12	3

Um vom Teergemisch zu den reinen Substanzen zu kommen, sind eine Vielzahl aufwendiger Trennoperationen notwendig. Insbesondere sind hierbei fraktionierte Destillationen, Extraktionen und Kristallisationen zu nennen. Der immense Aufwand, der dazu notwendig ist, verhindert eine separate Gewinnung der einzelnen Substanzen aus Holzteer. Generell ist aber eine Zugabe von tertiärem Holzteer zum Steinkohlenteer-Aufarbeitungsprozess denkbar. Auf die technischen Möglichkeiten und die Effektivität der hierzu notwendigen Separation des Holzteeres vom Vergasungsgas kann dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Auch die substituierten Phenolderivate, die in merklicher Konzentration im Sekundärteer enthalten sind, stellen ein potenzielles Wertstoffreservoir dar. Die Vielzahl der chemisch-ähnlichen Substanzen stellt jedoch noch höhere Anforderungen an Trennprozesse als die Aufarbeitung des Tertiärteers, so dass auch mittelfristig in den Sekundärteeren keine wirtschaftliche Rohstoffbasis gesehen werden kann. Einzelne dieser Substanzen können zudem in günstigerer Ausbeute und Reinheit aus bestimmten Pflanzen direkt gewonnen werden.

Hinsichtlich der biogenen Schwersteere bestehen derzeit nicht genügend Erkenntnisse um ihre Eignung zu Substitution vom Pechrückstand der Steinkohlenteerdestillationen beispielsweise als Graphitbindemittel zu beurteilen.

Aus dem vorher Gesagten ergibt sich, dass der Teer aus der Holzvergasung eher als Problemstoff, den es wenn möglich zu vermeiden gilt, denn als potenzieller Wertstoff betrachtet werden muss. Daher befasst sich der nachfolgende Abschnitt mit Möglichkeiten zu Vermeidung bzw. Verminderung des Teeranfalls bei der Holzvergasung.

5 Teerproblem bei energietechnischen Prozessen

Soll Wertgas aus der thermischen Umwandlung von Biomasse in Aggregaten zur Strom- und Wärmeproduktion eingesetzt werden, so müssen je nach Applikation bestimmte Anforderungen an das Gas gestellt werden. Wird teerhaltiges Gas vor seiner Nutzung abgekühlt und/oder komprimiert, so kann es zu Kondensations- oder Resublimationserscheinungen kommen, die zu festen oder zähflüssigen Ablagerungen führen und die Funktion nachgelagerter Anlagenkomponenten beeinträchtigen können. Gefährdet sind hierdurch Messfühler, Filter, Motoren, Turbinen oder sonstige bewegte mechanische Teile. Für BHKW-Motoren wird allgemein eine Restbeladung des Gases mit Teer von etwa 50 mg/Nm³ von den Herstellern als zulässig erachtet. Die Anforderungen an den Teergehalt sind bei Turbinen etwa analog zu Motoren. Für Verstromungsaggregate ohne bewegliche Teile wie Brennstoffzellen sind die Anforderungen nicht ganz eindeutig, doch liegen hier die Wünsche der Hersteller zumindest für kalte

Zellen im Bereich < 1 ppm. Daher sind Maßnahmen zu treffen, um Brenngas in der erforderlichen Qualität zur Verfügung zu stellen.

Prinzipiell sind verschiedene Lösungswege zur Bereitstellung spezifikationsgerechter teearmer Gasqualitäten denkbar.

Durch schnelle Weiterreaktion auf dem Wege der nachgeschalteten katalytischen Umsetzung oder nachgeschalteten thermischen Umsetzung können die entstandenen primären Pyrolyse-Teere in Substanzen überführt werden, die auch bei Umgebungstemperatur gasförmig vorliegen.

Die rein thermische Umsetzung (Cracken) der Teere ist grundsätzlich möglich, erfordert aber praktisch Temperaturen $> 1400^{\circ}\text{C}$ /15/, was selbst bei einer Prozessführung, die weitgehend ohne eine Nettoerhöhung der Gasaustrittstemperatur auskommt (reversed flow reactor), zu erheblichen energetischen Einbußen führt.

Bei der katalytischen Umsetzung sind bisher Verbrauchskatalysatoren wie Dolomit /16/ und Dauerkatalysatoren auf Basis trägerfixierter Übergangsmetalle der 8-ten Nebengruppe (z. B. Nickel) /17/18/ erfolgreich getestet worden. Katalysiert wird hierbei entweder die endotherme Reformierung der Teerkomponenten mit Wasserdampf oder Kohlendioxid oder Crackreaktionen.

Der hohe Verbrauch an Dolomit ist hinsichtlich der Kosten für Ver- und Entsorgung ein Faktor, der die Wirtschaftlichkeit des Prozesses beeinträchtigt. Mit Dauerkatalysatoren auf Übergangsmetallbasis wurden bisher gute Erfolge erzielt, doch existiert noch kein kommerzielles Verfahren auf dieser Basis. Die Dauerbetriebstauglichkeit wird derzeit erprobt. Diese Verfahren ermöglichen auch die Nutzung der in den Teeren enthaltenen chemischen Energie.

Wirkungsgrad und Leistungsoptimierung nachgeschalteter Gasnutzungsaggregate lassen zukünftig eher noch niedrigere tolerierbare Restgehalte an Teer im Gas erwarten.

Klassische Abtrennverfahren geraten hier an Ihre Grenzen. Insbesondere die Wasch- und Quenchverfahren auf Wasserbasis können wenig bis unpolare, mittel bis leicht flüchtige Teerinhaltstoffe wie z.B. Naphthalin nicht hinreichend zurückhalten.

Mehrstufige Verfahren mit nachgeschalteten Wäschern auf Basis organischer Solventien könn(t)en prinzipiell die Anforderungen erfüllen. Der zu erwartende Aufwand für Aufarbeitung und/oder Entsorgung dürfte jedoch noch höher als bei den reinen Wasserwäschen sein.

Die angegebenen Konzentrationen gelten für die Sicherstellung des Betriebes der Nutzaggregate und dürfen nicht mit Emissionsgrenzwerten verwechselt werden. So liegt beispielsweise die maximale Emissionskonzentration für Teer

inhaltsstoffe und leichtere Kohlenwasserstoffe als Summe je nach Einstufung der Anlage bei $< 10 \text{ mg/Nm}^3$.

6 Toxikologische Aspekte

Bei der Biomassevergasung besteht das höchste akut toxische Potenzial im CO-Gehalt des Gases. Daher ist eine wirkungsvolle CO-Überwachung der beste Schutz für Bedienpersonal und Umwelt. Wenn aus dem Prozess Flüssigkeiten oder Feststoffe entnommen bzw. freigesetzt werden (Kondensatanfall, Staub, Beprobungsversuchen), ist das gesundheitsgefährdende Potenzial der Teere zu beachten. Auch hier ist die akute Toxizität der Teerinhaltstoffe nur bedingt ein Problem, da die Einstufung für die meisten bei nur »Gesundheitsschädlich« liegt. Allerdings können im Teer auch einzelne Substanzen der Kategorie »Giftig« enthalten sein.

Bedeutsamer als die akute Toxizität ist die Einstufung des Teers als *krebserzeugender Stoff*. Auch ohne Kenntnis einzelner Inhaltsstoffe, fällt der Teer als Pyrolyseprodukt aus organischem Material unter diese Einstufung.

Die im Teer enthaltenen PAK, die auch bei nicht optimaler Verbrennung in niedrigeren Konzentrationen entstehen, gehören zu den bedeutendsten Krebsverursachern, wobei das carcinogene Potenzial der einzelnen Substanzen sehr stark variiert. Die Ursachen hierfür sind inzwischen zu großen Teilen untersucht /19/. Da nahezu alle Teerinhaltstoffe eine hohe Persistenz, d. h. eine geringe biologische Abbaubarkeit aufweisen, ist auch ihr Schadenspotenzial für die Umwelt erheblich.

Literatur

- /1/ Serio, M. A., Wojtowicz, M. A., Charrenay, S.: Pyrolysis. In Bisio, A., Boots, S. (EDS.) : Encyclopedia of Energy Technology and the Environment; . Wiley, New York, (1995)
- /2/ Hüttinger, K. J., Michenfelder, A. W., Ein Molekülmodell rheinischer Braunkohle, Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff - Chemie, Bd. 40, Nr. 4, (1987), p. 166-171
- /3/ Gundermann, K. D. : Die chemische Konstitution der Steinkohle als Grundlage für die Erforschung ihres Reaktionsverhaltens; Erdöl, Erdgas, Kohle Bd.102, (1986), p.100 ff

- /4/ Solomon, P. R., Hamblen, D. G. Carangelo, R. M., Serio, M. A., Deshpande, G. V.: General Model of Coal Devolatilization, *Energy and Fuels*, 2, (1988), p.405-422
- /5/ Smoot, L. D., Smith, P. J.: *Coal Combustion and Gasification*, Plenum Press (1985)
- /6/ Franck, H. G., Stadelhofer, J. W.: *Industrielle Aromaten Chemie: Rohstoffe, Verfahren, Produkte*, Springer Berlin (1987)
- /7/ Collin, G.: Teer und Pech, in Bartholmé, E. Biekert, E. Hellmann, H. Ley, H., Weigert, W., Weise, E. (Eds.): *Encyklopädie der Technischen Chemie*, Bd.22, Verlag Chemie, Weinheim, (1982), p.411 ff
- /8/ Faix O., Fortmann, I., Bremer J., Meier, D. :Thermal degradation products of wood, *Holz als Roh- und Werkstoff* 49 (1991) p. 299ff
- /9/ Morf, P. O. :Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion, Diss. ETH No 14341 Zürich (2001)
- /10/ Tanczos, I, Rendl, K., Schmidt, H. : Benzenecarboxylic Acids in Pyrolysis Derivatization Analysis of Lignin, Symposium Chemie nachwachsender Rohstoffe , Wien 9/10 September 1997 Bundesministerium für Umwelt, Jugend, und Familie Österreich (1997)
- /11/ Egsgaard. H. Larsen E. : Thermal Transformation of Light Tar- Specific Routes to Aromatic Aldehydes and PAH, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June James& James (Science Publishers) Ltd, London, (2001) p. 1468ff
- /12/ Weissermel, K. Arpe, H.J. : *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, VCH Verlag Weinheim (1988)
- /13/ Blümer, G.-P., Sutton, M.: Tar – Only a By-Product of the Coke Plant? *COKEMAKING international*, Bd. 10 Heft 1 (1998) p. 55 ff
- /14/ Blümer, G.-P., Collin G. : *Moderne Steinkohlenteer-Raffination*, Erdöl und Kohle- Erdgas- Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, Bd. 36 Heft 1, (1983) p.22ff
- /15/ Jess, A. : Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels, *Fuel*, Vol. 75, No. 12, (1996) p. 1441ff
- /16/ H. Alden, B. G. Espenas, E. Rensfelt : Conversion of tar in pyrolysis gas from wood using a fixed dolomite bed, in Bridgwater, Kuester (Eds.): *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, (1988) p.1ff



- /17/ Simell, P. : Catalytic hot gas cleaning of gasification gas, Diss. Helsinki University of Technology Espoo (1998)
- /18/ Ising; M., Unger, Ch., Gil, J., Balke, U. : Gasification of biomass in a circulating fluidized bed for the generation of power and heat, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June James & James (Science Publishers) Ltd, London, p. (2001) 1793ff
- /19/ Harvey, R. G.: Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity, Cambridge Monographs on Cancer Research Cambridge University Press (1991)

Teerbildung und Teerbeseitigung bei festen C-Trägern

Bedeutung und Verwendung unterschiedlicher
Kohlenstoffträger

Kohlenstoffträger	globale Vorkommen in Mrd. t			globale Förderung in Mrd. t/a	
	gesichert	geschätzt	abbauwürdig	Strom- / Wärmeerzeugung	sonstige
Steinkohle	1200	4200	780	2,6	0,5
Braunkohle	1350	4500	430	0,9	0,01
Torf	260		30		
Biomasse	2000*		200**	0,2	

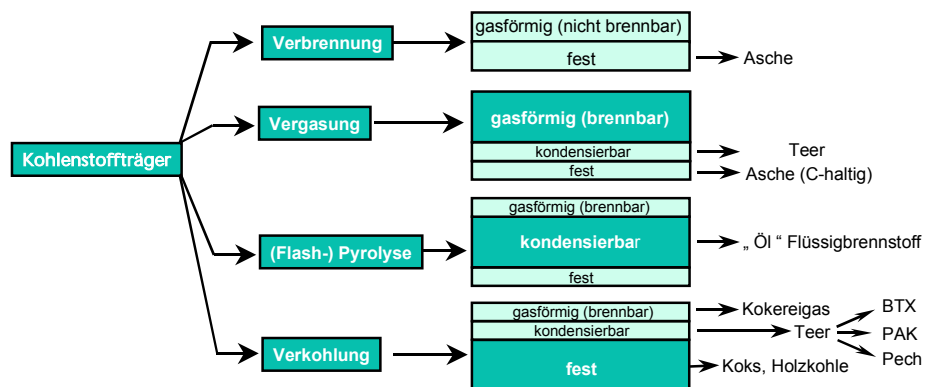
* jährlicher Zuwachs **Jährlicher Zuwachs auf allen Kulturlflächen

www.umsicht.fraunhofer.de

Velen V 22-24. 04/02 Unger/Ising

Teerbildung und Teerbeseitigung bei festen C-Trägern

Produkte der Umwandlung von Kohlenstoffträgern



www.umsicht.fraunhofer.de

Velen V 22-24. 04/02 Unger/Ising

Teerbildung und Teerbeseitigung bei festen C-Trägern

Auflistung nachgewiesener Teer Inhaltsstoffe aus der Biomasse

Organische Säuren	Gemischte	Furane	Monoaromaten	Pyren
Ameisensäure	Oxoverbindungen	Dimethylfuran	Benzol	Benzo(a,b,c)fluoren
Essigsäure	Glyoxal	Furfural	Toluol	Benzo(a)anthracen
Propionsäure	Hydroxyacetaldehyd	Methylfurfural	Xylole (o, m oder p)	Chrysen
Buttersäure	Propanol-2-on	Furfurylalkohol	Ethylbenzol	Benzo(b, j oder k)fluoranthren
Zucker	Acetol	Benzofuran	Styrol	Benzo(a oder e)pyren
Levoglucosan	Methoxybenzol	Methylbenzofurane	4-Methylstyrol	Dibenzo(a,h)anthracen
Alpha-D-Glucose	Dimethoxybenzole	Dimethylbenzofurane	Inden (1H-Inden)	Perylen
Beta-D-Fructose	Trimethoxybenzole	Dibenzofuran	Methylinden	Indeno(1,2,3-cd)pyren
Cellobiosan	Trimethoxyphenole	Methyldibenzofurane		Benzo(g,h,i)perylen
Alkohole	Vanillin		PAKs	Dibenzopyrene
Methanol		Phenole	Naphthalin	Anthanthren
Ethanol	Guaiaicole	Phenol	Methylnaphthaline	Coronen
Aldehyde und Ketone	Guaiaicol	Cresole (o, m oder p)	Biphenyl	Stickstoffhaltige Aromaten
Formaldehyd	Creosol	Xylenole	Acenaphthylen	Pyridin
Acetaldehyd	Ethylguaiaicol	Butylphenole	Acenaphthen	Methylpyridine, Picoline
Aceton	Eugenol	Methylbutylphenole	Fluoren	Quinolin
2-Cyclopenten-1-on	Isoeugenol	Naphtole	Phenanthren	Isoquinolin
Methylcyclopentenon		Methylnaphtole	Anthracen	
			Fluoranthren	

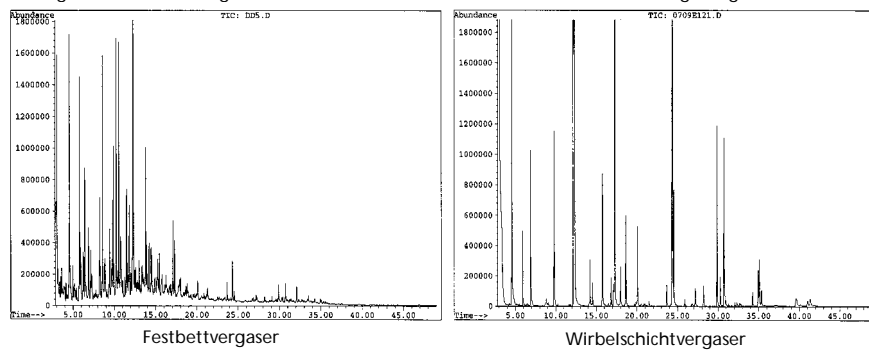
www.umsicht.fraunhofer.de

Velen V 22-24, 04/02 Unger/Ising

Teerbildung und Teerbeseitigung bei festen C-Trägern

Chromatogramme von Vergasungsteer

Vergleich der Verteilung von Teer Inhaltsstoffen zwischen Festbett- und WS-Vergasung von Holz




www.umsicht.fraunhofer.de

Velen V 22-24, 04/02 Unger/Ising

Teerbildung und Teerbeseitigung bei festen C-Trägern

Ausgewählte Produktverteilung von Teeren unterschiedlicher Herkunft

	Steinkohlenteer- Kokung (850°C) /6/	Tertiärer Holzteer Wirbelschicht- Vergasung (880°-920°C) *	Schwelteer Kohle- vergasung (Festbett) (<600°C) ** /6/
Benzol	110 - 120	140 - 180	n. b.
Toluol	25 - 30	10 - 18	n. b.
Naphthalin	50	82	25
Biphenyl	2	3	1
Acenaphthen	1	1	9
Fluoren	9	3	11
Phenanthren	23	18 - 25	16
Anthracen	7	4 - 6	7
Fluoranthren	15	5 - 12	4
Pyren	13	7 - 12	3

 **Schlussfolgerung:** Teerzusammensetzung hängt eher von Bildungsbedingungen ab, als dass sie spezifisch für einen bestimmten C-Träger oder ein Verfahren wäre!!!

www.umsicht.fraunhofer.de

Velen V 22-24, 04/02 Unger/Ising

Teerbildung und Teerbeseitigung bei festen C-Trägern

„Teerproblem“ am Beispiel eines Schlauchfilters



Teerablagerungen in einem Schlauchfilter (Reingasseite), Filterschläuche ausgebaut

Durch Teer verklebte, unbrauchbar gewordene Filterschläuche



www.umsicht.fraunhofer.de

Velen V 22-24, 04/02 Unger/Ising

Teerbildung und Teerbeseitigung bei festen C-Trägern

Beseitigung des Problemstoffs Teer (1)

Prinzipielle Verfahrenvarianten sind Entfernung oder Umwandlung der Teere

1) Entfernung durch Teerabscheidung
-> Methoden Kondensation, Waschung, Sorption

Vorteile: meist vergleichsweise niedrige Investkosten
konventionelle Bauteile

Nachteile: Verlagerung des Problems, keine Nutzung des Energieinhaltes der Teere,
meist hohe Betriebskosten z.B. für Entsorgung oder
bei Rückführung in den Prozess hohe Störanfälligkeit oder hoher Aufwand.
Abscheideleistung zum Teil nichtausreichend (Wasserwäschen, -quenchen) - insbesondere für
Wirkungsgradoptimierte Aggregate..

Teerbildung und Teerbeseitigung bei festen C-Trägern

Beseitigung des Problemstoffs Teer (2)

2) Teerumwandlung

Diese Verfahren ermöglichen auch die Nutzung der in den Teeren enthaltenen chemischen Energie

a) Die rein thermische Umsetzung (Cracken) der Teere ist bei Temperaturen > 1400°C möglich

Nachteile: selbst bei einer Prozessführung, die weitgehend ohne eine Nettoerhöhung der
Gasaustrittstemperatur auskommt (reversed flow reactor), entstehen erhebliche Verluste
Kaltgaswirkungsgrad und Heizwert sinken merklich

b) katalytischen Umsetzung durch endotherme Reformierung der Teerbestandteile mit Wasserdampf
oder Kohlendioxid oder durch Crackreaktionen

mit Verbrauchskatalysatoren wie Dolomit

Vorteil: Unempfindlich gegen Spurengase wie H₂S, HCl

Nachteil: hoher Verbrauch an Dolomit verursacht Kosten für Ver- und Entsorgung

mit Dauerkatalysatoren auf Basis trägerfixierter Übergangsmetalle der 8-ten Nebengruppe (z. B. Nickel).

Vorteile: Hoher Umsetzungsgrade kein ständiger Entsorgungsbedarf

Nachteil: Empfindlichkeit gegen Spurengase, Verkokungsgefahr

Zusammenfassung

Wirtschaftliche Bedeutung des Teers aus Biomasse als potentiell Wertstoff ist gering, für Technik und Funktion ist Teer als Problem bedeutsam, Lösungsmöglichkeiten sind gegeben, Langzeiterfahrungen sind begrenzt.

Da nachgeschaltete Aggregate wesentlichen Einfluss auf Invest- und ggf. Betriebskosten haben, sind Maßnahmen zur primären Teerreduktion i.a. vorteilhaft aber nicht hinreichend, d. h. Kombination primär / sekundär Maßnahmen sind notwendig.

Abschließend noch ein toxikologischer Aspekt:

Die im Teer enthaltenen PAK gehören zu den bedeutendsten Krebsverursachern, wobei das carcinogene Potenzial der einzelnen Substanzen sehr stark variiert. Entsprechende Schutzmaßnahmen z.B für den Umgang mit Kondensaten, bei Reinigungsmaßnahmen etc. sind zu treffen. Da nahezu alle Teerbestandteile eine hohe Persistenz, d. h. eine geringe biologische Abbaubarkeit aufweisen, ist auch ihr Schadenspotenzial für die Umwelt erheblich.