Mikrowellen-Spektroskopie für pyrolytische Bioslurries

Arndt GÖLLER [1], Björn JUNGSTAND [1], Nicolaus DAHMEN [2], Klaus RAFFELT [2]
[1] hf sensor GmbH, Leipzig[2] KIT, Eggenstein-Leopoldshafen

Kontakt E-Mail: sales@hf-sensor.de

Kurzfassung. Die elementare Zusammensetzung von Bioslurries als Zwischenstufe für die Herstellung nachhaltig erzeugter, qualitativ hochwertiger BTL-Kraftstoffe (Biomass-to-Liquid) im bioliq® Prozess des Karlsruher Instituts für Technologie, ihr Wassergehalt und ihr Heizwert müssen sorgfältig überwacht werden, um den nachfolgenden Prozess der Flugstromvergasung zu regulieren und die Qualität des Rohsynthesegases sicherzustellen. Dafür ist die kontinuierliche messtechnische Erfassung der Zusammensetzung der Bioslurries sehr wichtig.

Mikrowellenspektroskopische Messverfahren in Verbindung mit der multivariaten Datenanalyse sind für die Lösung derartiger Messaufgaben bestens geeignet, da darauf basierende Messsysteme zerstörungsfrei und in vielen Ausführungsformen ohne direkten Medienkontakt arbeiten können. Diese besonderen Eigenschaften waren die Motivation, Möglichkeiten des Einsatzes mikrowellenspektroskopischer Techniken für die Ermittlung der Eigenschaften von Bioslurries im bioliq® Prozess zu untersuchen.

1. Einleitung

Erneuerbare Kraftstoffe sind ein wichtiger Bestandteil der politischen Strategie für Energiesicherheit und zur Senkung der Treibhausgasemissionen. Das bioliq®-Verfahren des KIT (Karlsruher Institut für Technologie, Deutschland) wurde entwickelt, um kohlenwasserstoffbasierte Drop-in-Kraftstoffe aus landwirtschaftlichen Reststoffen wie Weizenstroh, Maisresten, Zuckerrohrbagasse usw. herzustellen. Dünnwandige Biomasse wird bei 500°C in Schnellpyrolyseöl und Holzkohlepulver und anschließend in eine pumpfähige Suspension umgewandelt. Dieser Bio-Slurry dient als verdichtetes Zwischenprodukt für Lagerung und Transport. Er besteht aus bis zu 90% der ursprünglichen Energie der Biomasse. Anschließend kann er in einem großtechnischen Flugstromvergaser zu Synthesegas umgesetzt werden und in den Reaktoren einer herkömmlichen Ölraffinerie verflüssigt werden. Das durch Schnellpyrolyse gewonnene biogene Bio-Öl hat im Vergleich zu Benzin schlechte Kraftstoffeigenschaften. Der Heizwert liegt aufgrund des hohen Sauerstoff- und Wassergehalts nur bei 40-50 % der konventionellen Kraftstoffe. Es enthält eine Vielzahl sauerstoffhaltiger Moleküle (Carbonsäuren, Ketone, Alkohole, Aldehyde, Phenolderivate), Oligomere auf Phenolbasis (pyrolytisches Lignin) und Wasser. Es zeigt eine geringe chemische Stabilität aufgrund von Aldolreaktionen und Veresterungen. Bei den Alterungsprodukten handelt es sich um unpolare Dimere oder Oligomere und Wasser, wodurch das gealterte Biocrude dazu neigt, sich in eine polare wässrige Phase und eine ölige mittelpolare Phase zu trennen. Zur Überwindung der spontanen Phasentrennung bedient sich

Lizenz: https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.de

das bioliq®-Verfahren einer stufenweisen Abkühlung von der Pyrolysetemperatur von 500 °C auf ein erstes Kondensationsniveau von 85 - 100 °C (ölige Phase) und ein zweites Niveau von 20 - 40 °C (wässrige Phase). Der Wassergehalt des Pyrolysekondensats ist wesentlich für die gesamte Prozesskette, reagiert aber sehr empfindlich auf schwankende Prozessparameter und muss daher kontinuierlich und in Echtzeit kontrolliert werden. Bio-Slurry wird durch Mischen von biogenem Pyrolyseöl mit Kohlepulver hergestellt und kann gelagert und transportiert werden. Elementarzusammensetzung, Wassergehalt und Heizwert müssen sorgfältig kontrolliert werden, um den Vergasungsprozess zu regulieren und die Vergasungsprodukte, insbesondere das Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, auf das richtige Verhältnis anzupassen. Ohne Kenntnis der aktuell zugeführten Zusammensetzung des Einsatzmaterials ist es unmöglich, eine definierte Vergasungsreaktion durchzuführen.

Derzeit wird die Zusammensetzung des Bio-Slurries durch regelmäßige Probenahmen und Messungen mittels Karl-Fischer-Titration, Elementaranalyse und Bombenkalorimetrie während der Versuche in der bioliq®-Demonstrationsanlage gemessen. Dies ist zeitaufwendig und zu teuer für ein kommerzielles Verfahren im industriellen Maßstab. Daher wird versucht, die Mikrowellenspektroskopie für die kontinuierliche Verfolgung der Bio-Slurry Eigenschaften im bioliq®-Prozess einzusetzen. Als grobe Schätzung kann die komplexe Zusammensetzung des Bio-Slurries durch 3 Bestandteile wieder gegeben werden: Wasser, Biokohle und eine Mischung aus mittelpolaren organischen Flüssigkeiten. Ziel dieser Vorstudie ist es, abzuschätzen, ob diese 3 Hauptkomponenten durch Mikrowellenverfahren quantifiziert werden können. Als Flüssigkeiten wurden 4 Pyrolyseöle ausgewählt, die insbesondere Unterschiede in Polarität und Wassergehalt aufweisen (siehe Tabelle 1). Im ersten Kondensationsschritt des bioliq®-Verfahrens entsteht bei ca. 90 °C ein organisches Kondensat, das bei der Lagerung (Alterung) chemisch instabil ist und sich in eine schwere Phase (C) mit hohem Oligomergehalt und eine leichte Phase (B) mit hohem Zuckergehalt auftrennt. Bei einer Temperatur von 20 - 40 °C kondensieren die leichtflüchtigen Bestandteile, und es bildet sich eine wässrige Phase (A) mit hoher Polarität. Während diese 3 Pyrolysekondensate im bioliq®-Verfahren hergestellt werden, wurde als viertes Pyrolyseöl das organische Kondensat des Degussa-Verfahrens (D) verwendet, das ein kommerzielles Nebenprodukt der Holzkohleherstellung ist.

Tabelle 1. Typische Zusammensetzung von Kondensaten aus der Schnellpyrolyse (A, B, C) und der langsamen Pyrolyse (D), gemessen durch Gaschromatographie (GC), gerundet auf ganze Zahlen oder bei kleinen Werten auf 0,5 oder 0. Die nicht durch GC nachweisbaren Stoffe sind phenolhaltige Oligomere, die nicht in die Gasphase gehen und die Chromatographiesäule nicht passieren können.

composition in weight-%	A	B	C	D
water	80	37	22	18
acetic acid	5	5	4	5
propionic acid	0.5	1	1	0.5
hydroxyacetaldehyd	0	4	3	1
methanol	2	0	0	0
acetol	4	5	3	1
furan derivatives	1	2	2	4
phenol derivatives	0.5	3	7	15
sugars	0	9	4	13
non detectables	4	28	49	34

Die organische Matrix von Biokohle ist aufgrund ihres geringen Sauerstoffgehalts relativ unpolar, aber besteht je nach Art der Biomasse um die 40 % aus anorganischen Oxiden wie SiO2, K2O, CaO, bzw. KCl. In dieser Studie wurden die Pyrolyseöle B und C mit und ohne Kohlepulver sowie Pyrolyseöl D ohne Kohlepulver untersucht.

2. Mikrowellenspektroskopische Sensoren für pyrolytische Bioslurries

In vielen Prozessen in der Industrie, Landwirtschaft, Energieerzeugung und in Biokraftstoffen ist der Feststoff- bzw. TS-Gehalt bzw. weiterführend die Konzentration von Einsatzstoffen sowie Zwischen- und Endprodukten ein wichtiger Parameter für deren Charakterisierung. Die enge Verbindung des TS-Anteils mit verschiedenen weiteren Prozessparametern und Prozessanforderungen wie z.B. Pumpfähigkeit eines Mediums, Verschleissschutz bei Pumpen und Rührwerken, Gasproduktionsrate und organischer Stoffabbau, die Verfolgung des Prozessverlaufs und die Erlangung von Prozesssicherheit gestattet bei kontinuierlicher messtechnischer Erfassung der TS-Kennwerte eine stark verbesserte Prozesskontrolle. Oftmals erfolgt die TS-Beprobung auch heute nur manuell und stichprobenartig, wobei die Ergebnisse oft erst erst nach Tagen vorliegen. Dies stellt für den Einsatz von TS-Sensoren mit den richtigen Eigenschaften wie einfacher Einbau, Nutzer- und Wartungsfreundlichkeit und standardisierter Kalibrationsablauf eine große Chance dar.

Darüber hinaus gibt es Anwendungsfälle, bei denen in Mehrstoffgemischen zusätzlich auch der Wassergehalt oder andere Parameter interessieren. Die Erfassung zweier oder mehrerer solcher Parameter ist mit einem eindimensionalen Messverfahren ganz gleich welcher physikalischen Grundlage nicht möglich. Mikrowellenspektroskopische Messverfahren in Verbindung mit einem multivariaten Ansatz zur Datenauswertung sind für die Lösung derartiger Messaufgaben hingegen gut geeignet.

Mikrowellenspektroskopische Messverfahren in Verbindung mit einem multivariaten Ansatz zur Datenauswertung sind für die Lösung derartiger Messaufgaben hingegen gut geeignet. Die von hf sensor entwickelten Mikrowellen-Messsysteme MWTS T zur Aufnahme von skalaren Spektren der Mikrowellen-Transmission und –Reflexion in einer Rohrleitungsmesszelle und MWTS PP SPEC für die rein reflektive mikrowellen-spektroskopische Messung wurden in den vergangenen Jahren in verschiedenen solchen Anwendungen eingesetzt [7, 8].

Die Elektronik des skalaren Transmissions-Messsystems wird auf zwei Einheiten verteilt, die gemeinsam über eine Steuereinheit MOIST CONTROL ausgewertet werden.

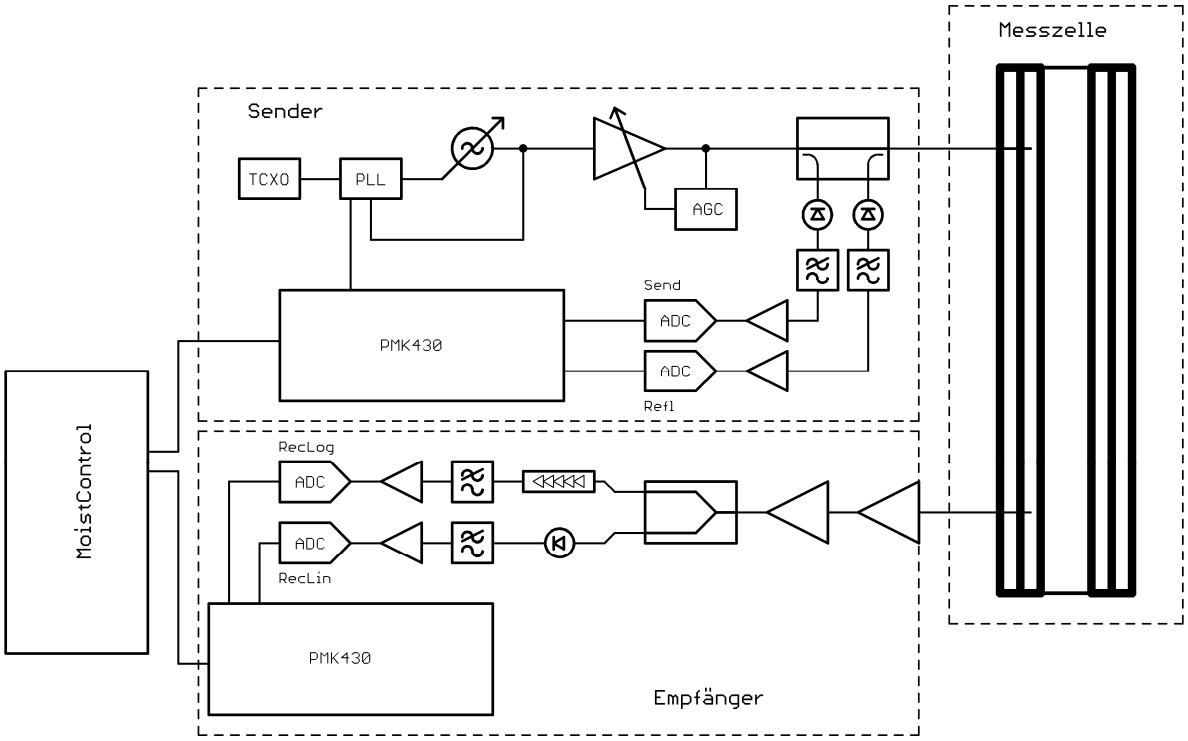

Abb. 1. Blockschaltbild des gesamten Messsystems

Die Sendeeinheit realisiert die Erzeugung des hochfrequenten Signals und die Messung der Sendeleistung. Der Frequenzbereich von 2 bis 3GHz wird mit einer integrierten PLL/VCO-Kombination abgedeckt. Durch die Verwendung einer PLL-basierten Signalquelle und eines TCXO wird ein reproduzierbares und spektral sehr reines Signal erzeugt. Die Einstellung der Frequenz erfolgt über eine digitale Schnittstelle des PLL-Synthesizers. Die Sendeleistung muss einstellbar sein um Anpassung an die Messtrecke gewährleisten zu können. Außerdem muss die Sendeleistung temperaturstabil sein. Diese beiden Anforderungen werden durch eine temperaturstabilisierte Verstärkungsregelung mit einstellbarem Sollwert erreicht. Die Messung der Sendeleistung wird durch einen Kanal des Reflektometers erreicht.

Die Empfängereinheit beinhaltet zwei verschiedene Baugruppen zur Messung der Leistung. Die eine misst die Leistung linear über eine Detektordiode, die andere logarithmisch mittels LOGAMP. Die logarithmische Messung ermöglicht eine Messung über einen sehr hohen Leistungsbereich. Die lineare Messung hingegen ermöglicht eine deutlich höhere Auflösung, benötigt aber eine präzise Anpassung an den erforderlichen Leistungsbereich. Die Detektorschaltung für die lineare Messung ist ebenfalls temperaturkompensiert ausgeführt. Auf Grund der hohen Dämpfungswerte (-60 ... -85dB) über die Messtrecke muss im Empfänger das Signal zunächst um ca. 40 dB mit zwei Verstärkerstufen vorverstärkt werden, um eine problemlose Messung der Leistung zu ermöglichen. Die Analogsignale beider Einheiten werden jeweils gefiltert, verstärkt und digitalisiert. Die AD-Wandlung erfolgt mit 16-Bit AD-Wandlern und Präzisionsreferenzspannungsquellen, um höchste Genauigkeit und Stabilität erreichen zu können. Die weitere digitale Datenverarbeitung wird mit einem im Sensor integrierten Mikrocontroller realisiert.

Das Auslösen der Messungen sowie die Auswertung der verschiedenen kombinierten Daten erfolgt in der Steuereinheit MOIST CONTROL, einer Baugruppe zur Verwaltung und Verrechnung von Messdaten mehrerer Sensoren. Da die vorgesehene Auswertung der Spektren mehrerer Parameter, die bei unterschiedlichen Messfrequenzen gewonnen werden, bisher nicht verwendet wurde, musste diese Kalibrier- und Messmethode neu implementiert werden. Abb. 1 zeigt das Blockschaltbild des gesamten Messystems.

Die technischen Anforderungen an die Mikrowellen-Transmissions-Messzelle waren sehr hoch. Sie sollte Drücken bis zu 80 Bar und Temperaturen bis 100°C widerstehen. Die prinzipielle Konstruktion der Mikrowellen-Messzelle besteht aus einem Edelstahl-Aussenrohr genügend hoher Wandstärke, in das ein Kunststoff-Innenrohr eingebacht wird, in dem sich das Messmedium befindet und welches die stiftförmigen Koppelelemente aufnimmt. Diese Messanordnung kann prinzipiell sowohl reflektiv als auch transmittiv betrieben werden. Bei reflektiver Messung wäre nur einer der Anschlüsse mit einem Sensor versehen, bei transmittiver Messung alle beide. Die Messstrecke hat eine Länge von 10 cm.

Eine andere Herausforderung war der geringe innere Durchmesser des Außenrohrs, durch den bei Füllung mit Luft keine reguläre Wellenausbreitung von Hohlleiterwellen möglich ist, sondern nur die Ankopplung evaneszenter Felder erfolgen kann. Bei Füllung mit Bioslurries mit einem bestimmten Wassergehalt wird dieses Problem durch ein anderes ersetzt: Wenn der Wassergehalt in einem breiten Bereich variiert, führt dies innerhalb dieses Bereichs möglicherweise zu einem Übergang vom evaneszenten Feld hin zum Ausbreitungsfall, verbunden mit vollständig anderem Verhalten der Mikrowellensignale.

Um dieses Problem zu umgehen, besteht die Messzelle aus einem aus Edelstahl gefertigtem Außenrohr hoher Wandstärke mit einem Inndurchmesser von 40 mm. In dieses Edelstahlrohr wird ein Innenrohr aus Kunststoff (PEI) eingebracht. Die Einkopplung der Signale erfolgt über Metallstifte, die in das innere Kunststoffrohr, jedoch nicht in die Pyrolyseflüssigkeit hineinragen.

Diese Sensorkonstruktion kann in ein Rohrleitungssystem mit DN25 oder DN30 integriert werden, und es sind damit sowohl reflektive als auch transmittive Messungen möglich. Die Transmissionsmessung wird entlang der Messstrecke im Rohr durchgeführt. Vor allem diese Kombination liefert größtmögliche Flexibilität und vielfältige Möglichkeiten der Untersuchungen an den Pyrolyseschlämmen.

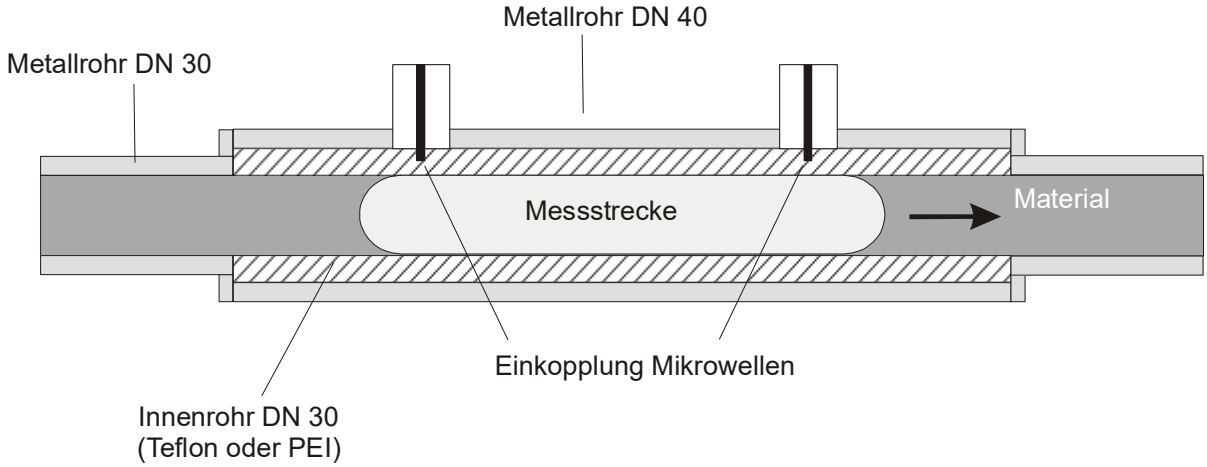

Abb. 2. Rohrleitungsmesszelle mit Mikrowellenankopplung

Mit diesem speziellen Messsystem werden komplette skalare Mikrowellenspektren aufgenommen und ausgewertet. Der Einfluss verschiedener individueller Eigenschaften der Substanzen in den Pyrolyseslurries auf Bereiche der Spektren sind unterschiedlich. Die Berechnung der Volumen-Konzentration einzelner Substanzen wird durch Auslesen eines oder mehrerer Parameter aus dem Spektrum und nachfolgender statistischer Untersuchung dieser Parameter mit Hilfe multivariater Methoden durchgeführt.

Abb. 3. Mikrowellen TS-Messzelle für kombinierte Reflexions-/Transmissionsmessung

Der Vorteil dieser Messmethode besteht darin, dass die Einflüsse verschiedener Effekte voneinander getrennt werden können. Die statistische Zuverlässigkeit ist signifikant höher als bei nicht-spektroskopischen Methoden.

Abb. 3 zeigt das mikrowellenspektroskopische Messsystem für die kombinierte Reflexions- / Transmissionsmessung in Pyrolyseschlämmen. Die Einbindung des Messsystems erfolgt in einer Rohrleitung DN25, wobei die Mikrowellen über in Blindlöchern endende Koppelstifte eingekoppelt werden. Damit ist ein direkter Kontakt der Koppeleinrichtungen mit dem Medium ausgeschlossen.

3. Mikrowellenspektroskopische Messungen

Mit dem Messsystem wurden im KIT erfolgreich mikrowellenspektroskopische Messungen durchgeführt. Aus diesen konnten die Wasser- und Feststoffgehalte der pyrolytischen Bioslurries berechnet werden, wobei die aufgenommenen Mikrowellenspektren mit Hilfe der PLSR-Methode ausgewertet wurden.

Bei multivariaten Auswertungen wird eine große Menge an Eingangsdaten auf eine oder mehrere Zielvariablen abgebildet. Diese Abbildung wird mit Hilfe statistischer Methoden umgesetzt. Dabei wird untersucht, welche Eingangsdaten oder welche Kombination von Eingangsdaten hohe Korrelationen mit den Zielvariablen aufweisen. Auf der Grundlage dieser Daten kann ein Vorhersagemodell (Kalibriermodell) aufgestellt werden. Die PLSR (partial least square regression) liefert ein solches Kalibriermodell. Die Optimierung dieses Modells wird mit Hilfe einiger statistischer Fehlervariablen – wie z.B. maximaler absoluter Fehler, RMSE usw. – mit einstellbarer Wichtung durchgeführt. Um die Aussagekraft dieses Kalibriermodells zu erhöhen, wird bei der Berechnung des Modells die Kreuzvalidierung angewendet. In den hier angestellten Berechnungen wurden 60% der Messdaten für die Kalibrierung und 40% der Messdaten für die Validierung verwendet. Die Kreuzvalidierung wird unterstützt durch eine Gruppierung der Messdaten. Diese Gruppierung stellt sicher, dass die Kreuzvalidierung immer den gesamten Datenbereich der Zielvariablen abdeckt.

Konkret wurde zunächst ein Kalibriermodell mit einem korrespondierenden Parameter-Set entwickelt und mit Hilfe weiterer aufgenommener Spektren validiert. In Abb.4 werden typische Mikrowellenspektren dargestellt.

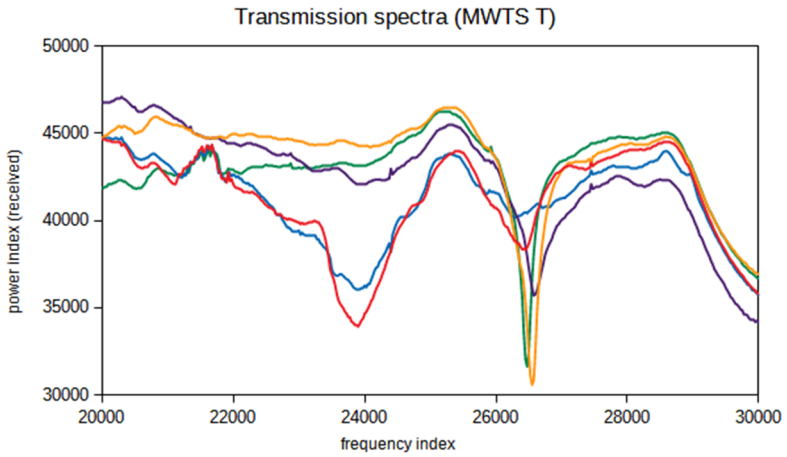

Abb. 4. Mikrowellen Transmissionsspektren von Bio-Slurries. Rote Linie: Phase C. Blaue Linie: Phase C mit 15% Koks. Gelbe Linie: Phase B. Grüne Linie: Phase B mit 15% Koks. Violette Linie: Phase D

Die Anwendung des optimalen Kalibriermodells auf die gemessenen Spektren der pyrolytischen Bio-Slurries führte, wie in Abb. 5 dargestellt, zu einer sehr guten

Übereinstimmung zwischen den berechneten und den Referenzwerten für den Wassergehalt. Die Referenzbestimmung des Wassergehalts erfolgte durch Karl-Fischer Titration.

Die Messdaten von 5 Materialien wurden mittels PLSR ausgewertet. Für jedes Material wurden mehrerer bei konstanter Temperatur aufgenommene Spektren genutzt, um Materialinhomogenitäten zu kompensieren. Abb. 4 zeigt ein Beispiel für die Spektren dieser 5 Materialien. Für die Berechnung des Wassergehalts aus den Spektren mittels PLSR konnten folgende Fehler ermittelt werden:

Maximaler absoluter Fehler:	0,17% Wassergehalt
RSME:	0,09% Wassergehalt

Für die Ermittlung des Koksgehalts aus den Spektren mittels PLSR erhält man:

Maximaler absoluter Fehler:	0,11% Koksgehalt
RSME:	0,07% Koksgehalt

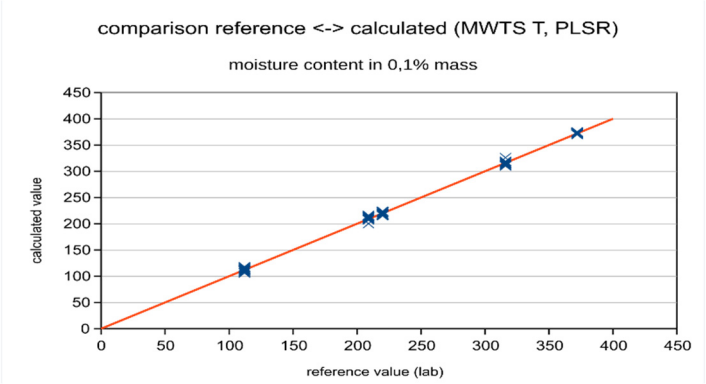

Abb. 5. Vergleich der berechneten und Referenzwerte für den Wassergehalt von Bio-Slurries bei Messung mit MWTS T

Der Bio-Slurry aus dem Degussa-Prozess (Phase D) wurde in das PLSR-Modell mit aufgenommen, obwohl sein Spektrum (violette Linie in Abb. 4) gegenüber den anderen Spektren eine leicht unterschiedliche Form aufwies. Eine mögliche Ursache dafür können die viel höheren Anteile von Phenolen und Zuckern sein (siehe Tabelle 1), die nicht als Parameter in das Modell aufgenommen wurden, in zukünftigen Studien aber darin aufgenommen werden können.

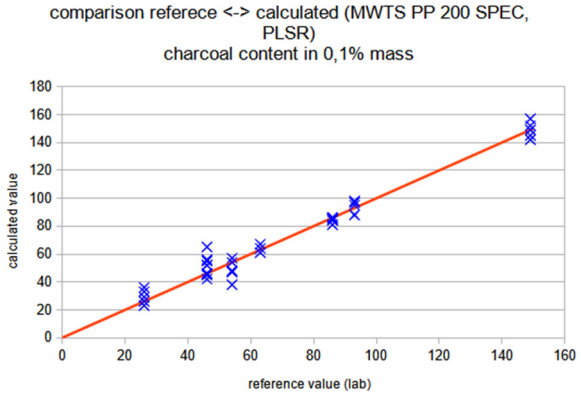

Abb. 6. Vergleich der berechneten und Referenzwerte für den Koksgehalt von Bio-Slurries bei Messung mit MWTS T

Weiterhin wurden Messungen zur Ermittlung des Temperaturverhaltens aufgenommen. Die Fehler blieben ausreichend klein über den gesamten Variationsbereich der Temperatur. Die Daten der Transmissionsmessung scheinen sehr gut geeignet für die Ermittlung der beiden Zielvariablen Wassergehalt und Koksgehalt. Andererseits ergibt sich, dass die PLSR nur in einem beschränkten Maß dafür geeignet ist, den Temperatureinfluss abzubilden.

Für TS-Messungen können reflektive Mikrowellensensoren eingesetzt werden, deren prinzipielle Konstruktion einfach ist. Sie beinhalten eine Mikrowellen-Signalquelle, einen Zirkulator oder ein Reflektometer und Mikrowellen-Detektoren.

Bei diesen wird aus einer Antenne eine elektromagnetische Welle sehr niedriger Energie ins Material eingestrahlt und zeitgleich der aus dem Material reflektierte Anteil der eingestrahlten Welle erfasst. Die Ausprägung des reflektierten Anteils ist abhängig von den dielektrischen Eigenschaften des untersuchten Materials und damit vom Wasser- bzw. Trockensubstanzgehalt.

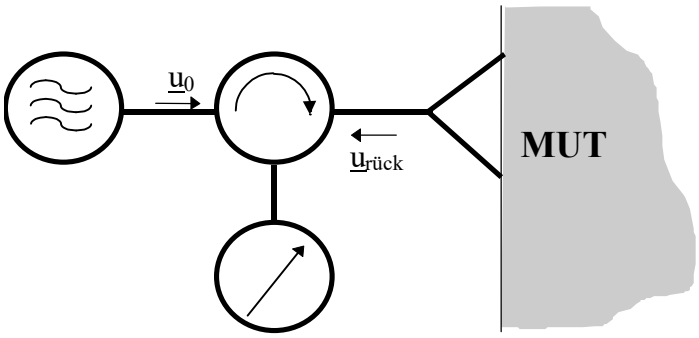

Abb. 7. Prinzip reflektive Mikrowellen-TS-Messung

Während der Messung wird der Quotient aus der reflektierten und der eingestrahlten Welle (Reflexionsfaktor ρ) gebildet, so dass die Messung unabhängig von der eingestrahlten Leistung ist.

$$\rho = \frac{u_{rück}}{u_{hin}}. \quad (1)$$

Die Ampliude des reflektierten Signals hängt von den dielektrischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials ab und damit vom Wasser- oder Feststoffgehalt.

Speziell für die TS-Messung optimierte Mikrowellenapplikatoren können ohne direkten Medienkontakt über dielektrische Koppelelemente von außen sowohl in Behälter als auch in Edelstahl-Rohrleitungen eingebracht werden. Die Mikrowellenstrahlung durchdringt das dielektrische Fenster im Führungsrohr oder Schauglas und erfasst ein repräsentatives Probenvolumen. Dies ist mit einer Eindringtiefe bis zu 8 cm deutlich größer als z.B. bei infrarotoptischen Messverfahren, bei denen die Eindringtiefe lediglich im Bereich einiger Millimeter liegt. Ein weiterer Vorteil ist wegen der Messfrequenz im Mikrowellenbereich die Nichtbeeinflussung des gesamten Vorgangs durch wechselnde pH-Werte.

Für zahlreiche Industrieanwendungen ist eine kontinuierliche Überwachung des Trockensubstanzgehalts von wässrigen Medien innerhalb hermetisch geschlossener Rohrleitungssysteme notwendig. Insbesondere bei der Herstellung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Erzeugnissen wird dabei auch die totraumfreie Auslegung aller Komponenten mit Medienkontakt gefordert. Für Messaufgaben in diesem

Anwendungsbereich können Mikrowellen-TS-Sensoren mit einer Schauglasarmatur z.B. aus der Serie VARINLINE® kombiniert werden. Zusätzliche Vorteile diesere Variante bestehen darin, dass keine Veränderungen an medienberührenden Teilen der Armatur notwendig sind und so die Zulassungen des Herstellers (bezüglich Hygiene, Lebensmittel usw.) erhalten bleiben.

Um die Aufnahme der spektroskopischen Messungen zu verbessern, wurden eine neue Steuereinheit und eine neue PC-Software entwickelt.

Abb. 8. Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP montiert an einer Schauglasarmatur VARINLINE®

In der bioliq-Technikumsanlage des KIT wurden zahlreiche Messungen durchgeführt. Deren Ziel war die Prüfung der Eignung des reflektiven spektroskopischen Messsystems MWTS PP 200 SPEC für die gleichzeitige Bestimmung des Wasser- und Koksgehalts.

Als Ausgangsmaterialien waren die Leichtfraktion (B), die schwere Fraktion (C) und zwei gemischte Proben verfügbar. An jedem Material wurden fünf Spektren aufgenommen.

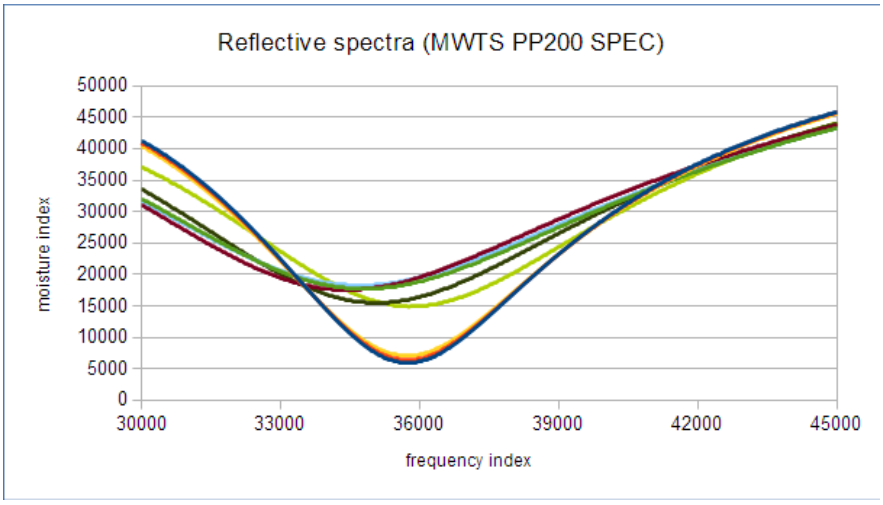

Abb. 9. Typische Reflexionsspektren für Bio-Slurries

Insgesamt wurden für die Testmessungen 12 verschiedene Materialmixturen verwendet. Davon wurde eine wegen einsetzender Phasentrennung verworfen. In den nachfolgenden Auswertungen wurden nur die acht Mischungen berücksichtigt, die Koks enthielten. Die Spektren dieser acht Mischungen sind in Abb. 9 zu sehen.

Die Messdaten wurden in Form je einer Kalibration für den Koks- und den Wassergehalt ausgewertet. Diese Kalibriermodelle wurden mittels PLSR erstellt, wobei eine gruppenbasierte Vorklassifizierung und die Kreuzvalidierung dafür genutzt wurden.

Für die Auswertung wurden diese Kalibriermodelle auf die Messdaten angewendet und daraus die Fehler abgeleitet, d.h. die Abweichungen zwischen berechnetem Wert und im Labor ermitteltem Referenzwert. Hieraus wurden ebenfalls der maximale absolute Fehler und der RMSE bestimmt. Für die Berechnung des Wassergehalts mittels PLSR ergeben sich folgende Fehler:

Maximaler absoluter Fehler:	0,22% Wassergehalt
RSME:	0,11% Wassergehalt

Für den Koksgehalt erhält man:

Maximaler absoluter Fehler:	0,66% Koksgehalt
RSME:	0,33% Koksgehalt

Wenn die Messdaten der Materialmischungen ohne Koks in die Auswertung einbezogen werden, erhöhen sich die Fehler. Da im realen bioliq-Prozess aber keine Slurries ohne Koks auftreten, kann dies vernachlässigt werden.

Der Einfluss der Temperatur auf die Messungen ist sehr bedeutend, konnte jedoch bisher nicht detailliert untersucht werden. Erste überblicksweise Messungen zeigen jedoch, dass eine Temperaturkompensation mit Hilfe der PLSR nicht zielführend ist.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Generell können sowohl die mit dem Transmissions-Messsystem als auch die mit dem reflektiven Messsystem erzielten Ergebnisse als sehr gut bezeichnet werden. Die Anwendung des optimalen Kalibriermodells auf die gemessenen Spektren der pyrolytischen Bio-Slurries ergab hervorragend ausgeprägte Zusammenhänge zwischen den berechneten Werten für den Wasser- und Koksgehalt und den Referenzwerten.

Die Temperaturvariation hat einen hohen Einfluss auf die Messungen und muss daher weiter untersucht werden. Hierfür wird aktuell ein neu entwickelter Teststand realisiert, indem für beide Messsysteme weiterführende Messungen zur Ermittlung des Temperatureinflusses durchgeführt werden sollen.

Beide Messsystem-Typen haben ihr hohes Potential für die Untersuchung des Wassergehalts und anderer Materialparameter in wässrigen Multikomponentengemischen bewiesen.

Referenzen

[1] S. Czernik, D.K. Johnson, S. Black, “Stability of wood fast pyrolysis oil,” Biomass Bioenergy 1994, 7, pp. 187–192.

[2] N. Dahmen, J. Abeln, E. Mark, Th. Kolb, H. Leibold, J. Sauer, D. Stapf and B. Zimmerlin, “The bioliq process for producing synthetic transportation fuels,” WIREs Energy Environ 2016. doi: 10.1002/wene.236, pp. 1 – 10.

[3] A. Göller, „Biogasanlagen – Bilanzierung von Feststoffströmen mit Mikrowellen-TS-Sensorik“. Internationale Konferenz des IBBK ‚Fortschritt beim Biogas’, Stuttgart: (19. - 21.09.2007). Tagungsband-Poster (IBBK), S. 47ff. [Posterbeitrag]
[4] T. Nacke, A. Barthel, „Inline-Mikrowellen-Prozesssensorik zur Bestimmung des Trockenmasseanteils im Biogasfermenter“ Gülzower Fachgespräche, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, Bd. 27, S. 32-57
[5] T. Nacke, A. Barthel, „Online-Massebilanzierung der Prozesssubstrate und Gaserträge als Basis für eine automatisierte Prozessführung von Biogasanlagen“. VDI-Konferenz Prozessmesstechnik an Biogasanlagen 2011, Düsseldorf, Tagungsunterlagen
[6] A. Göller, S. Vogelei,T. Nacke,: „Mikrowellen-TS-Sensorik für Biogassubstrate – praktische Einsatzfälle“. VDI-Konferenz Prozessmesstechnik an Biogasanlagen 2012, Fulda, 09.-10.10.2012, Tagungsunterlagen
[7] A. Göller, B. Jungstand, „Mikrowellen-TS-Messung in wässrigen Flüssigkeiten,“ 3. Fachseminar des FA MTHz, Mikrowellen- und Terahertzprüftechnik in der Praxis; 5.April 2017, Würzburg, Vortrag 4
[8] A. Göller, B. Jungstand, „Mikrowellenspektroskopische TS-Sensorik für die kombinierte Bestimmung von Feststoff- und Wassergehalten in Mehrstofgemischen“, Berichtsband zur 9. CMM-Tagung „Innovative Feuchtemessung in Forschung und Praxis“, 20. September 2017, Karlsruhe, S. 157 ff.