

BayFORREST-Forschungsvorhaben F218

Erzeugung wasserstoffreicher Gase aus kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffen

ST. KUHN, S. KARELLAS, J. KARL, TH. METZ, D. HEIN

Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen mit Heizkraftwerk
Technische Universität München

1 Zusammenfassung

Im Rahmen des BayFORREST-Forschungsvorhabens F218 werden die Grundlagen für die Entwicklung eines allothermen Vergasers für die Erzeugung wasserstoffreicher Gase aus kohlenstoffhaltigen Reststoffen erarbeitet. Mit diesem Vergaser - dem allothermen Heatpipe-Reformer - soll dezentral aus unterschiedlichsten Reststoffen, die sonst deponiert oder verbrannt werden müssten, ein hochwertiges, wasserstoffreiches Brenngas erzeugt werden.

Das beantragte Forschungsvorhaben ordnet sich unmittelbar in den Bereich (4) (Gewinnung von Wertstoffen) des BayFORREST-Programmes ein. Durch den zu erwartenden hohen Wasserstoffanteil eignet es sich besonders für die gemeinsame Erzeugung von Strom und Wärme in Brennstoffzellen oder Gasturbinen. Dadurch können die Energiekosten und die Entsorgungskosten des Anlagenbetreibers erheblich gesenkt werden. Zusätzlich werden fossile Brennstoffe substituiert.

Das erzeugte Brenngas ist wegen seines hohen Wasserstoffanteils darüber hinaus ein hochwertiger Sekundärrohstoff, der neben der direkten energetischen Nutzung zur Stromerzeugung in Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen zusätzlich Nutzungsoptionen bietet.

Durch den Einsatz dieses neuen und innovativen Verfahrens sollen niedrige spezifische Investitionskosten erreicht werden, die es ermöglichen, auch relativ kleine Anlagen wirtschaftlich zu betreiben.

2 Ausgangslage bei Beginn der Forschungsarbeiten

In der Bundesrepublik Deutschland fallen allein in der lebensmittelverarbeitenden Industrie jährlich zwischen 15 - 25 Mio. t organischer Reststoffe an. Zusätzlich fallen pro Jahr ca. 34 Mio. Tonnen Resthölzer aus der Holzverarbeitenden Industrie (Industriehölzer) und ca. 8 Mio. t Altholz an, von denen derzeit nur etwa 10 % energetisch genutzt werden.

Die TA Siedlungsabfall verbietet ab 2005 die Deponierung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe. Dies bedeutet, dass gerade kleine und mittlere Unternehmen der Holz- und Lebensmittelverarbeitenden Industrie mit erheblichen Mehrkosten für die Entsorgung von Reststoffen zu rechnen haben. Da organische Reststoffe meist dezentral in kleinen Mengen anfallen, ist deren energetische Nutzung derzeit weitgehend auf die thermische Verwertung beschränkt.

Weit verbreitet – vor allem in der Holzverarbeitenden Industrie – ist bereits die thermische Nutzung von Reststoffen. Oft übersteigt allerdings das Reststoffaufkommen eines Betriebs die für die Wärmeerzeugung notwendige Einsatzmenge bei weitem [1]. Hier bietet sich daher die Stromerzeugung aus diesen Reststoffen an. Diese Stromerzeugung ist besonders attraktiv, da durch eine Eigenerzeugung teure Strombezugskosten reduziert werden können. Es ist davon auszugehen, dass die Erzeugung von Strom trotz der Liberalisierung des Strommarktes weiterhin lukrativ bleiben wird, da mit einer weiteren Förderung der Stromerzeugung aus biogenen Einsatzstoffen im Sinne des Stromeinspeisegesetzes auf nationaler und europäischer Ebene zu rechnen ist [2].

Nicht gelöst ist allerdings derzeit die technische Realisierung der Stromerzeugung aus biogenen Einsatzstoffen in kleinen, dezentralen Anlagen. Während bei Anlagen mit Feuerungsleistungen von mehr als 10 MW konventionelle Dampfkraftwerke eingesetzt werden können [3], steht für die Erzeugung von Strom in kleinen, dezentralen Anlagen keine wirtschaftliche Lösung zur Verfügung.

Die dezentrale, energetische Nutzung holzhaltiger Reststoffe ist also weitgehend auf die thermische Nutzung beschränkt [4].

Einzigste Ausnahme bilden Deponiegas- oder Biogasanlagen, bei denen durch anaerobe Vergärung saubere Gase mit vergleichsweise hohen Heizwerten erzeugt werden können, die zum Beispiel in Gasmotoren genutzt werden. Diese Anwendung ist allerdings auf Reststoffe beschränkt, die keine Ligninbestandteile und einen geringen Celluloseanteil enthalten. Holzhaltige oder holzartige Einsatzstoffe können derzeit durch anaerobe Vergärung nicht umgesetzt werden. [2] Aufgrund des großen Marktpotentials an holzartigen Reststoffen, wird seit vielen Jahren intensiv an der thermischen Vergasung von Holzhackschnitzeln und von Holzabfällen gearbeitet.

Die meisten Forschungsarbeiten beschäftigen sich dabei mit der Optimierung von Festbettvergäsern die sich als Gleich-, Gegen – oder Querstromvergaser besonders für kleine Anlagen eignen.

Aus diesen Arbeiten sind verschiedenste Konzepte entstanden („Juchvergaser“, „Wamsler-vergaser“ u.a.) die allerdings stets nur autotherm betrieben werden, und nur Schwachgase mit Heizwerten um 5000 KJ/m³ erzeugen, die nur in Gasmotoren genutzt werden können.

Neben Festbettvergäsern werden vor allem auch stationäre oder zirkulierende Wirbelschichtvergaser diskutiert, die meist auch autotherm betrieben werden und wie die Flugstromvergaser überwiegend in Großanlagen eingesetzt werden sollen.

Zwar wurden Holzvergaser in Verbindung mit Gasmotoren in Kraftfahrzeugen bereits während des zweiten Weltkrieges eingesetzt; für eine stationäre Anwendung zur Stromerzeugung sind allerdings Betriebszeiten von mehreren tausend Betriebsstunden pro Jahr erforderlich, die bis heute nicht erreicht werden können.

Hauptproblem dabei ist die Teerproblematik [5]. Bei der thermischen Vergasung fallen unvermeidbar auch aromatische höhere Kohlenwasserstoffe an, die bei Temperaturen unterhalb von 200 – 250 °C auskondensieren und in Rohrleitungen oder im Motor dicke Teerschichten bilden. Bei herkömmlichen Kolbenmotoren müssen Brenngas und Verbrennungsluft auf deutlich unter 100 °C abgekühlt werden, wodurch Teere unvermeidbar auskondensieren.

Die von Motorenherstellern geforderten Teergehalte von 10 bis 100 mg/m³ konnten bisher nur mit kleinen Gleichstrom-Festbettreaktoren im Labormaßstab realisiert werden. Im technischen Maßstab lässt sich dagegen auch bei idealer Brennstoffstückigkeit eine Kanalbildung im Festbett nicht vermeiden, wodurch hohe Teerbelastungen auftreten. Allerdings ist auch bei Teergehalten unter 100 mg/m³ mit Kondensation der Teere zu rechnen, da auch schon einige niedermolekulare Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin bei Temperaturen von unter 100°C Partialdrücke von wenigen mbar aufweisen.

Die bei der thermischen Vergasung organischer Reststoffe ablaufenden Prozesse entsprechen weitgehend den Vorgängen bei der Kohlevergasung. Wesentlicher Unterschied ist der gegenüber der Kohle wesentlich erhöhte Anteil an flüchtigen Bestandteilen.

Neben den bei der Kohlevergasung ablaufenden heterogenen und homogenen Vergasungsreaktionen kommt daher der Pyrolyse der Reststoffe eine besondere Bedeutung zu.

Bei diesen Pyrolysereaktionen werden bei Temperaturen zwischen 300 °C und 700 °C die flüchtigen Bestandteile ausgetrieben. Insbesondere wird dabei die Ligninstruktur aufgebrochen und es entstehen vorwiegend hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe mit Siedetemperaturen zwischen 200°C und 300 °C, sogenannte Teere.

Bei Temperaturen über 700 °C werden diese Teere mit Wasserdampf in CO und H₂ umgesetzt.

Im erzeugten Brenngas liegen also vor allem H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ und ein geringerer Anteil an nicht umgesetzten Teeren vor.

Die sich einstellende Gleichgewichtszusammensetzung hängt im Wesentlichen von den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) ab. Die Verweilzeit des Brenngases im Reaktor bestimmt wesentlich den erreichten Umsatz und damit den Anteil der im Brenngas verbliebenen Teere.

Aktuelle Forschungsarbeiten beschäftigen sich vor allem damit, durch die Vergasungsführung, durch den Einsatz von Katalysatoren oder durch thermisches Cracken den Teergehalt im Brenngas zu vermindern, und damit die zulässigen Betriebszeiten von Gasmotoren zu erhöhen. Allerdings werden bisher meist nur Betriebszeiten von weniger als 100 Stunden erreicht. Daneben werden Wäscher untersucht, um die Teerkondensate abzuscheiden. Dieser Weg ist allerdings derzeit gerade für kleine Anlagen nicht praktikabel, da bei der Wäsche hochbelastete Abwässer entstehen, die erhebliche Entsorgungsprobleme mit sich bringen [6].

Eine Alternative zum Gasmotor ist die Gasturbine. Wesentlicher Vorteil ist hier, dass das Brenngas nicht unter die Kondensationstemperatur der Teere abgekühlt werden muss. Auch die Verbrennungsluft tritt systembedingt mit Temperaturen von deutlich über 300 °C in die Brennkammer ein.

Forschungsschwerpunkte sind hier die aufwendige Gasreinigung und die Erzeugung mittel- und hochkalorischer Brenngase [7]. Zwar wird auch die Modifikation von Brennkammern für niederkalorische Gase diskutiert; im Gegensatz zu Gasmotoren verlangen kommerziell

verfügbare Gasturbinen allerdings Brenngase mit Heizwerten über 10 000 kJ/kg. Diese Gasqualitäten können nicht mit herkömmlichen autothermen Festbett- oder Wirbelschichtvergäsern realisiert werden.

Die Brenngase müssen deshalb durch allotherme Vergasung erzeugt werden.

3 Ziele des Projekts

Ziel des im folgenden beschriebenen Konzeptes ist die Realisierung eines einfachen, kostengünstigen, allothermen Vergasers, der zum einen eine breite Brennstoffpalette verarbeiten kann und zum anderen die flexible Erzeugung von Wärme und Strom erlaubt.

Durch das gewählte Konzept kann auf vollständigen Umsatz im Vergaser verzichtet werden, da nicht umgesetzte Kohlenstoffpartikel oder Teere in der Brennkammer des Vergasers verbrannt werden. Dadurch werden die erforderliche Betthöhe und somit auch Investitionskosten und Betriebskosten (Druckverluste, Katalysatoren) reduziert.

Für die Realisierung eines allothermen Vergasers sind Wirbelschichtreaktoren besonders geeignet. Der Vergaser selbst besteht aus insgesamt drei Komponenten (Abbildung 1):

Die Festbrennstoffe werden über einen Fallschacht (1) in den eigentlichen Vergaser eingebracht (2). Dort wird der Brennstoff zunächst pyrolysiert und teilweise in CO und H₂ umgesetzt.

Die nicht umgesetzten Teere strömen mit dem erzeugten Brenngas in eine Filterkammer (3), in der mitgerissene Restkoks und Aschepartikel an einem Sandbett abgeschieden werden.

Die Regenerierung des Sandbettes und der Ascheaustrag wird über die Fluidisierung des Siphons so geregelt, dass der Druckverlust des Filterbettes weitgehend konstant gehalten wird. Der mit der Asche in die Brennkammer (4) ausgetragene Restkoks wird in der Brennkammer verbrannt, und stellt so einen Teil der benötigten Wärme bereit.

Das im Vergaser erzeugte Brenngas wird in der Filterschicht (3) aufgeteilt. Ein Teil wird in die Brennkammer geleitet und dort für die Wärmeerzeugung genutzt. Ein Teil der dabei freigesetzten Wärme wird mit den Heatpipes (5) in die Vergaserkammer übertragen.

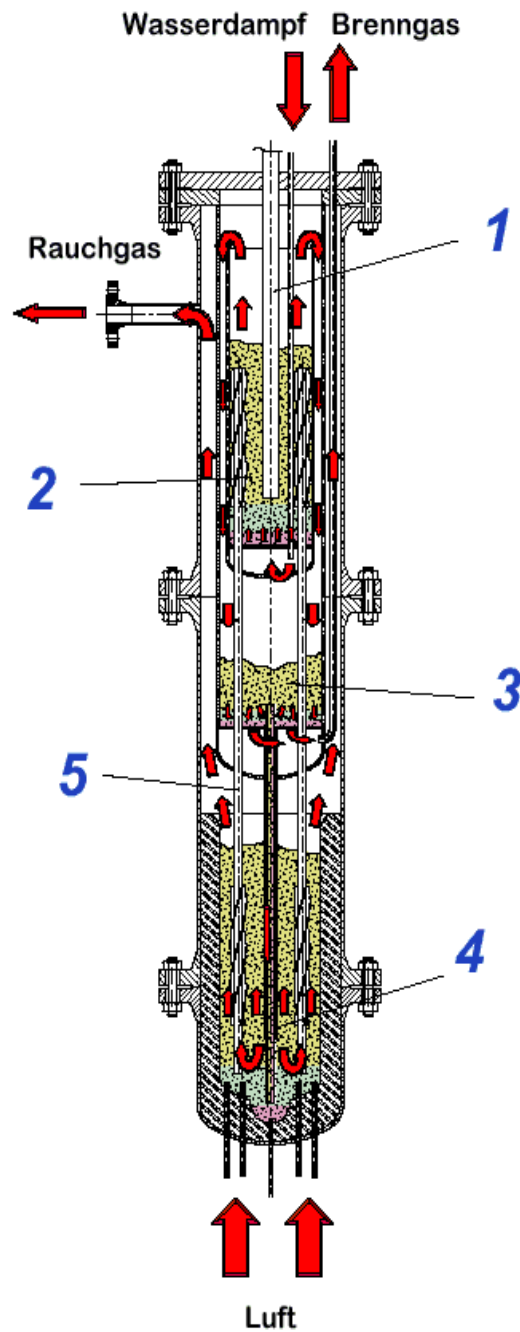


Abb. 2: Aufbau des Heat pipe-Reformers

Der Rest des vorgereinigten Brenngases wird nach außen abgeführt und kann in Gasturbinen oder in Brennstoffzellen genutzt werden.

Die Funktionsweise von Heat Pipes ist in Abb. 3 erklärt:

Ein geschlossenes Rohr ist mit einer Flüssigkeit gefüllt, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrem Dampf befindet. Wird an einem Ende Wärme zugeführt, verdampft die Flüssigkeit. Der entstandene Dampf strömt in eine Kondensationszone und wird dort kondensiert. Der Rücktransport erfolgt durch Schwerkraft oder auch durch Kapillarkräfte.

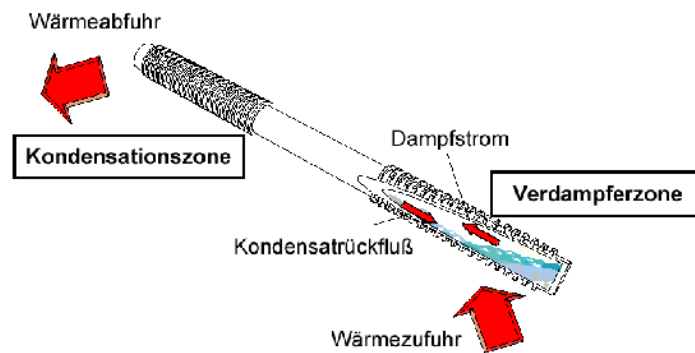


Abb. 3: Schematische Darstellung einer Heat Pipe

Auf diese Weise wird Wärme von der Verdampfungszone in die Kondensationszone transportiert.

Die Vorteile von Heatpipes liegen in der einfachen und robusten Konstruktion, da es keinerlei bewegte Teile gibt. Zusätzlich sind die Wärmeübergänge bei der Verdampfung und Kondensation sehr gut, so dass hohe Wärmestromdichten erreicht werden. Da die Fluide im Sättigungszustand vorliegen erfolgt der Wärmetransport in der Heatpipe ohne Temperaturdifferenz. Die Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und Wärmesenke ergibt sich also nur durch den Wärmeübergang in die Heatpipe hinein und hinaus, sie ist also sehr gering.

4 Vorgehensweise im Forschungsprojekt

Das Forschungsvorhaben beschränkt sich auf die Kernkomponente von Heatpipe-Reformer-Anlagen, dem eigentlichen Vergaser. Von besonderem Interesse ist der Einfluss verschiedener Parameter wie Druck, Temperatur und Durchmischung im Wirbelbett auf den Produktgasertrag und die Zusammensetzung. Es soll jeweils die optimale Fahrweise der Anlage für verschiedenen Brennstoffe und Lastzustände ermittelt werden. Die wichtigsten Teilschritte werden im Folgenden aufgezeigt.

Schwerpunkte der geplanten Untersuchungen sind

- das Betriebsverhalten des Vergasers und der Filterschicht
- Sicherheitstechnische Betrachtungen (in Zusammenarbeit mit hs-energieanlagen GmbH, Freising)
- die Fördertechnik (in Zusammenarbeit mit igs-Dosiertechnik, Gessertshausen)

und

- die Untersuchung der Gasqualität bei der Umsetzung unterschiedlicher Reststoffe

Darüber hinaus soll mit Hilfe laseroptischer Messverfahren die Online-Analyse des erzeugten Brenngases entwickelt werden.

Die im Rahmen des BayFORREST-Projektes erzielten Ergebnisse zum Betriebsverhalten des Heatpipe-Reformers sind die Grundlage für die Entwicklung eines kommerziell einsetzbaren Heatpipe-Reformer-Kleinkraftwerks mit Heißgasreinigung und Microturbine, das im Rahmen eines von der TU München koordinierten EU-Projektes mit 6 Partnerinstitutionen entwickelt werden soll.

4.1 Detailplanung und Bau des Prototypen

Im ersten Schritt wurden die bereits vorliegenden Auslegungsrechnungen in die Detailplanung umgesetzt. Dazu wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Apparatebauer, ausgehend von den vorliegenden Auslegungsrechnungen Konstruktionszeichnungen und Detailzeichnungen erstellt.

4.2 Regelungskonzept

Um die Regelung der Anlage möglichst optimal zu gestalten werden neben numerischen Simulationen auch Betriebserfahrungen mit in die Regelkonzepte eingebunden. Das Ziel ist es, mit einer SPS die Anlage möglichst vollautomatisch zu betreiben. Während des Versuchsbetriebes dient die SPS auch zur Erfassung der Messdaten.

Es sollen für die verschiedenen Betriebszustände jeweils die optimalen Prozessparameter eingestellt werden um einen möglichst störungsfreien und wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen.

Dazu ist auch ein Notfallplan für die möglichen Störfälle wie Leckagen oder Komponentenversagen erforderlich.

4.3 Inbetriebnahme und Versuchsprogramm

Die Inbetriebnahme soll in zwei Schritten erfolgen. Im ersten Schritt wird nur der Vergaser in Betrieb genommen, im zweiten Schritt wird eine Filterschicht installiert.

Nach einigen Vorversuchen, bei denen die Anlage mit Luft betrieben wurde, erfolgt die Inbetriebnahme mit Dampf. Die Beheizung des Vergasers erfolgt zunächst mit elektrischen Heizstäben (Abb. 4) die von unten in den Reaktor hineinragen (Abb. 5).

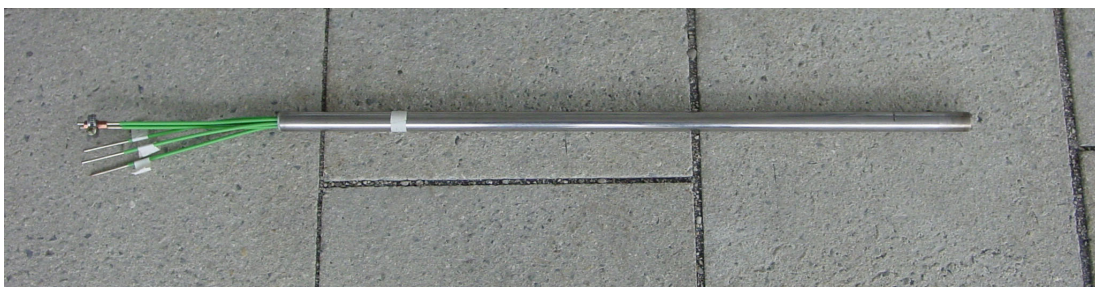


Abb. 4: Eine elektrische Heizpatrone

Die mit den Heizpatronen zugeführte Wärmeleistung ist identisch mit der aufgenommenen elektrischen Leistung. Diese kann stufenlos eingestellt und exakt gemessen werden. Damit kann das Verhalten des Vergasers bei verschiedenen Betriebszuständen ermittelt werden.

Die Geometrie der Heizpatronen entspricht der Geometrie von unberippten Heat-Pipes; die Ergebnisse können also unmittelbar übertragen werden.

In einem zweiten Schritt werden die Heizpatronen durch Heat-Pipes ersetzt. Um auch hier die Betriebspunkte möglichst einfach einstellen zu können und um Energiebilanzen zu bilden werden die Heat-Pipes in der Verdampfungszone elektrisch beheizt (Abb. 6).

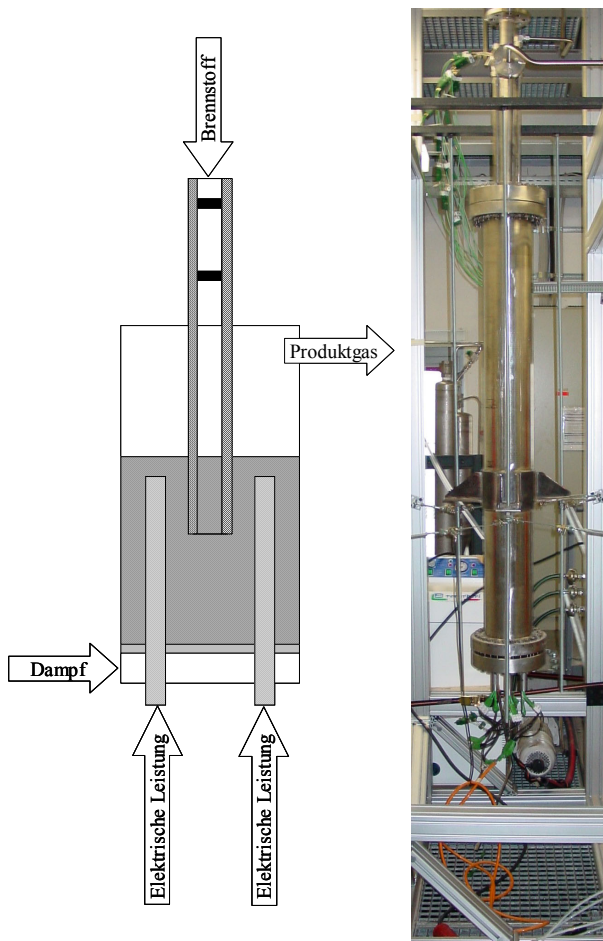


Abb. 5: Der Vergaser mit elektrischen Heizpatronen

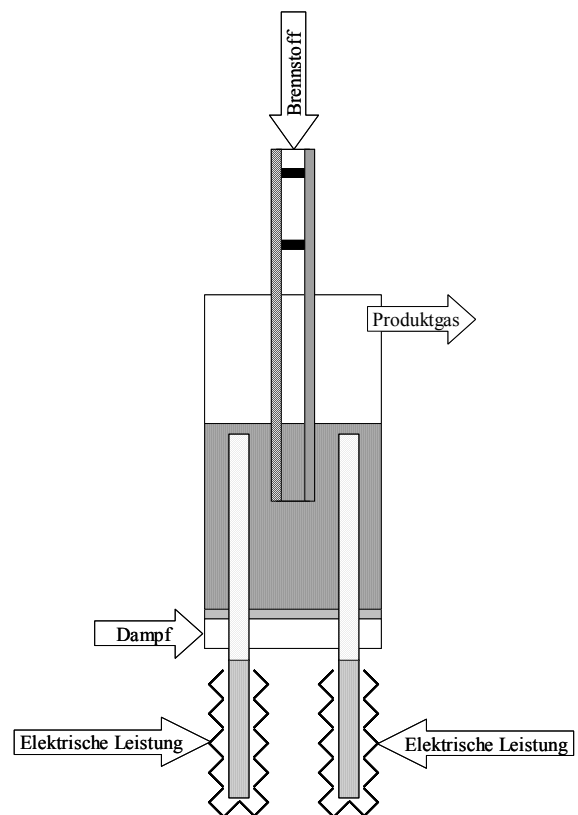


Abb. 6: Der Vergaser mit elektrisch beheizten Heatpipes

Mit dieser Anordnung kann zusätzlich das Verhalten der Heatpipes bei verschiedenen Temperaturen und Wärmeströmen untersucht werden.

Im Versuchsbetrieb sollen mehrere Gesichtspunkte experimentell untersucht werden:

- Erreichbare Gasqualität beim Einsatz unterschiedlicher Reststoffe

Von besonderem Interesse ist hier der Einsatz von

- Sägespäne
- Heupellets
- Kunststoffgranulat
- Frittierfetten

Daneben sollen aber auch eine Reihe anderer möglicher Einsatzstoffe, wie zum Beispiel Klärschlamm, auf ihre Verwendbarkeit hin geprüft werden.

- Gasertrag:

Es soll ermittelt werden welcher Gasertrag und welche Zusammensetzung erreicht werden und wie diese durch Veränderung der Anlagenparameter (Druck, Temperatur, Fluidisierung...) beeinflusst werden können.

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, ist eine Onlineanalyse des Produktgases angedacht. Dazu kann ein vorhandenes CCD-Kamerasystem und ein vorhandener Argon-ionenlaser eingesetzt werden.

Mit Hilfe der linearen Ramanspektroskopie soll die Gaszusammensetzung online gemessen werden. Der Raman Effekt beruht auf einer inelastischen Streuung von eigenstrahlten Lichtquanten.

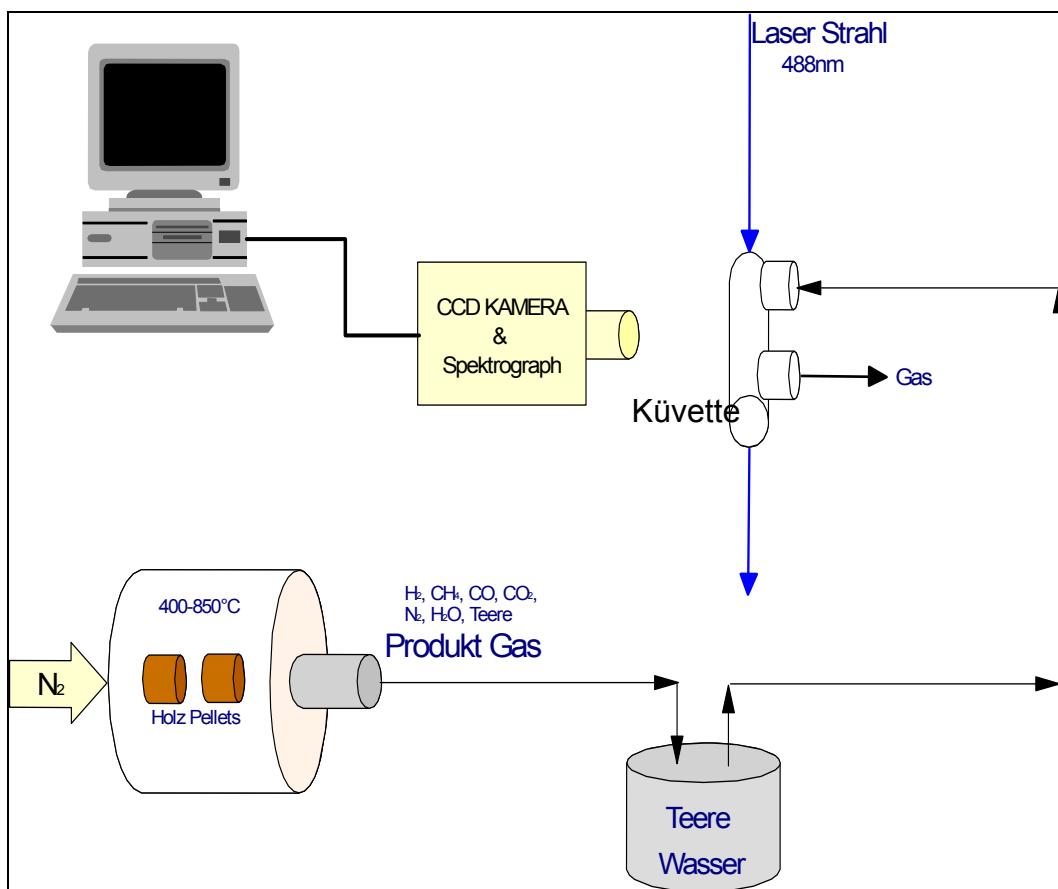


Abb. 8: Schematische Darstellung der Lasermessstrecke

In Abb. 8 ist der Aufbau eines Vorversuches schematisch dargestellt, mit dem die Eignung des vorhandenen Messsystems geprüft wird. Insbesondere soll dabei untersucht werden, inwieweit die Fluoreszenz von Teeren die Detektion der Ramansignale der Gaskomponenten H_2 , CO , CO_2 , H_2O und CH_4 behindert :

Ein Rohrofen wird verwendet um Holzpellets bei Temperaturen bis $900^\circ C$ zu vergasen. Als Carrier-Gas wird Stickstoff verwendet. Der Ofen ist dann frei von Sauerstoff, wodurch sichergestellt wird, dass die Pellets nicht verbrannt, sondern pyrolysiert und vergast werden.

In Abb. 9 ist ein Ergebnis eines solchen Vorversuches dargestellt. Die Starttemperatur für den Ofen ist $400^\circ C$. Die Temperatur wurde kontinuierlich erhöht, um ein Gasgemisch aus H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 und C_xH_y zu erzeugen.

Das Produktgas wird durch eine Küvette aus Glas geführt, die von einem Laser Strahl durchstrahlt wird. Mit einem Spektrograph und einer CCD- Kamera erhält man die Raman-Signale.

Um die Messungen zu kalibrieren, wird ein Prüfgas eingesetzt. Dieses Gas setzt sich aus H_2 , CO , CO_2 und CH_4 zusammen. Die Zusammensetzung dieses Gases ist bekannt, wodurch man die sogenannten Raman-Querschnitte berechnen kann.

Mit diesen Querschnitten und den Laser – Intensitäten, die sich im Produktgas ergeben, kann man die Zusammensetzung des Produktgases bestimmen.

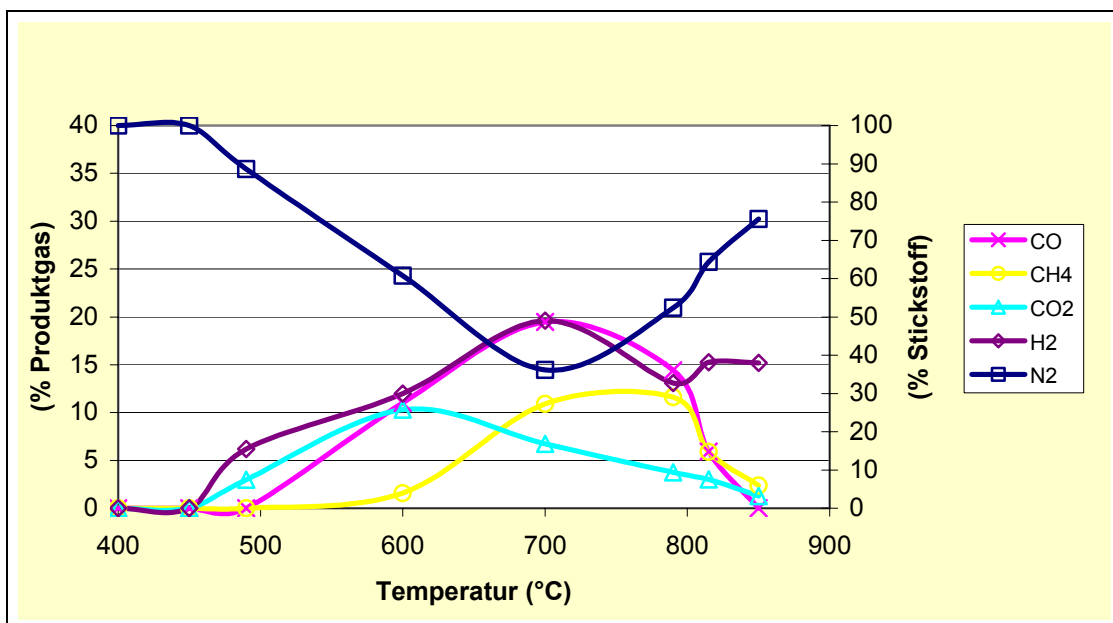


Abb. 9: Gaskonzentrationen in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur

Die in

Abb. 9 dargestellten Messungen, zeigen die Abhängigkeit des Volumenanteils jedes Gases im Produktgas von der Temperatur des Ofens. Die Temperatur des Ofens steigt um $100^\circ C$ je Minute.

Bei diesen Versuchen wurde das Produktgas vor der Küvette durch Wasser gekühlt und danach gefiltert. Die Teeren konnten so kondensieren und man konnte so die Zusammensetzungen ohne Teere bestimmen.

Im nächsten Schritt soll die Zusammensetzung des Produktgases ohne vorherige Filterung der Teere untersucht werden.

5 Abfallwirtschaftlicher Nutzen der Forschungsarbeit

Der Heatpipe-Reformer ermöglicht es, eine grosse Bandbreite anfallender Reststoffe direkt beim Erzeuger sinnvoll energetisch zu nutzen. Da auch kleine Leistungsbereiche wirtschaftlich realisiert werden können, ist der Reformer auch für kleinere und mittlere Unternehmen interessant. Die Reststoffe werden ökologisch sinnvoll genutzt und ersetzen sogar fossile Brennstoffe, so dass auch ein Beitrag zur Reduktion des CO₂-Ausstoßes geleistet wird.

Da sehr viele unterschiedliche Stoffe verwertet werden können, ist der Reformer auch dann einsetzbar wenn mehrere Stoffe in kleinen Mengen anfallen. Dadurch erhöht sich die Zahl möglicher Endnutzer.

Das Vergasungsverfahren bietet also die Möglichkeit, auch problematische Reststoffe sinnvoll und kostendeckend zu verwerten und daraus wasserstoffreiche Brenngase zu erzeugen, die entweder energetisch (Stromerzeugung in Microturbinen oder Brennstoffzellen) oder stofflich (Methanolsynthese, ‚Synthetic Fuels‘) genutzt werden können.

6 Literatur

- [1] Schaidhauf, R.: „Systemanalyse der energetischen Nutzung von Biomasse“. VDI Fortschrittsberichte, Nr. 404, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
- [2] European Comission: „Biomass Conversion Technologies“ EUR 18029 EN, Bruessels, 1998.
- [3] Wied, E., Steer, T.: Wirbelschichttechnologie für die thermisch Nutzung von Biomasse und Reststoffen. VDI-Berichte 1314, VDI Verlag, Düsseldorf, 1997.
- [4] Odernberger, I.: Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen. dbv-Verlag für die Technische Universität Graz, Graz, 1997.
- [5] Stassen H., Koele H.-J.: „The use of LCV-gas from biomass gasifiers in internal combustion engines“ in “Biomass Gasification and Pyrolysis”. cpl press, Newbury, 1997.
- [6] Kaltschmitt, M., Bridgewater, A.V.: Research, Developement and Demonstration needs for Biomass gasification and Pyrolysis. In “Biomass Gasification and Pyrolysis”, cpl press, Newbury, 1997.
- [7] Haselbacher, H.: “Gas Turbines for electricity Production from LCV Gas”. In “Biomass Gasification and Pyrolysis”, cpl press, Newbury, 1997.
- [8] Karl, J.: Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Partialkondensation mittels linearer Ramanspektroskopie. Herbert Ufz Verlag Wissenschaft, München, 1997.
- [9] Perkampus, H.: Spektroskopie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993.