

Kombiniertes Katalysator- und Sauerstoffträgersystem zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung via partielle Oxidation

D. Böhning*, M. Beckmann*, R. Kriegel**, J. Richter**, M. Müller***, M. Ma***, J. Glüsing****, N. Ruhe****

*Technische Universität Dresden, **Fraunhofer Institut IKTS, ***Forschungszentrum Jülich, ****Haase Energietechnik AG & Co. KG, Neumünster

Kurzfassung

Im Beitrag wird die partielle Oxidation als ein katalytisch thermo-chemisches Verfahren für die Teerentfernung bzw. -umwandlung in Brenngasen aus der Biomassevergasung unter Einsatz eines katalytisch aktiven Sauerstoffträgersystems vorgestellt. Die Bereitstellung des notwendigen Sauerstoffs kann auf unterschiedlichen Verfahrenswegen erfolgen. Mit dem Einsatz von Luft sind einige Nachteile verbunden, z.B. Brenngasverdünnung, ungleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs und Begünstigung der Totaloxidation. Im entwickelten Konzept wird der für die partielle Oxidation der Teere erforderliche Sauerstoffeintrag über einen keramischen Sauerstoffspeicher realisiert. Dieser Sauerstoffspeicher dient gleichzeitig als Träger für den Katalysator. Er wird bei Beaufschlagung mit Brenngas reduziert, gibt also Sauerstoff an das Brenngas ab. Bei Erschöpfung der Sauerstoffspeicherkapazität durch andauernde Reduktion wird auf einen Parallelreaktor mit bereits regeneriertem Sauerstoffspeicher umgeschaltet. Die Regeneration des ersten Sauerstoffspeichers erfolgt durch anschließende Oxidation im Luftstrom.

Im Rahmen von Screenings konnten geeignete Materialsysteme sowohl für den Einsatz als Sauerstoffspeicher als auch als Katalysator ermittelt werden. Es ist möglich, Sauerstoffspeicher herzustellen, die unter den gegebenen Prozessbedingungen die erforderlichen Mengen an Sauerstoff reversibel ein- und ausbauen und die Oxidation von Teeren katalysieren. Die Herstellung von Formkörpern aus Sauerstoffspeicher-Material und die Beschichtung mit dem identifizierten Katalysator wurden demonstriert. Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden verschiedene Sauerstoffspeicher-Materialien hergestellt und mittels TPD- und TG-Messungen auf ihre Sauerstoffspeicher-Charakteristik untersucht. Darüber hinaus wurden auch verschiedene Katalysator-Materialien synthetisiert. Bereits im Labormaßstab wurde auch der Einfluss von Spurenstoffen, wie z.B. HCl, H₂S und KCl auf die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren untersucht.

Auf Basis der experimentell ermittelten Materialkennwerte wurden Modellierungen und Prozesssimulationen durchgeführt. Diese zeigen, dass die Teerbestandteile bei geeigneter Verfahrensweise auf der Oberfläche des eingesetzten Materialsystems kondensieren. Somit ist eine partielle Oxidation des Teeres durch den aus dem Sauerstoffspeicher ausgebauten Sauerstoff direkt auf der Feststoffoberfläche möglich. Weitere Brenngasbestandteile, welche maßgeblich zum Heizwert beitragen, werden hingegen nicht oxidiert.

Auf Basis der Ergebnisse der Laboruntersuchungen und Modellierung erfolgt die Fertigung geeigneter Katalysator-Sauerstoffspeicher-Systeme für die Erprobung im kleintechnischen Maßstab. Die geplanten Untersuchungen müssen zeigen, ob sich die Ergebnisse im Technikumsmaßstab bestätigen. Die Eignung des neu zu entwickelnden Konzeptes wird am Versuchsstand zur Vergasung von Holz an der TU Dresden unter den realen Bedingungen der Biomassevergasung demonstriert.

Einleitung

Die stoffliche und energetische Nutzung von Brenngasen aus der Vergasung von Biomasse steht seit vielen Jahren im Mittelpunkt umfangreicher Forschungen. Ein großes, bislang nicht vollständig gelöstes Problem stellt dabei der hohe Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in den Brenngasen dar.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der Aufbereitung des Brenngases durch ein katalytisches Verfahren für den Einsatz in einem Verbrennungsmotor mit den erforderlichen Qualitätsparametern.

Durch unvollständig ablaufende Vergasungsreaktionen und Nebenreaktionen werden höher siedende Kohlenwasserstoffe, Phenole und Kohlenstoff gebildet, die für eine Weiternutzung des Gases - sieht man von der direkten stationären Verbrennung ab - gravierende Störkomponenten darstellen.

Es besteht die Möglichkeit der Reduzierung des Teergehalts in den Vergasungsgasen durch Primär- und Sekundärmaßnahmen. Als sekundäre Maßnahmen stehen physikalische und chemische Methoden zur Verfügung.

Im Fokus dieses Beitrages steht die partielle Oxidation zur Teerreduzierung bzw. -entfernung unter Einsatz von Katalysatoren. Dieses Verfahren gehört zur Gruppe der chemischen Methoden. Partielle Oxidation bedeutet, dass die Sauerstoffzugabe unterstöchiometrisch erfolgt, damit die CH- und CHO-Verbindungen (Teere) zu CO und H₂ reagieren und nicht vollständig zu CO₂ und H₂O oxidiert werden.

Die Reaktionen in der Gasphase können durch einen festen Katalysator unterstützt werden. Die katalytische Teerabscheidung wird bei Einsatz der Festbettvergasungstechnologie i. d. R. in einem dem Vergaser nachgeschalteten Reaktor realisiert. Durch die Reaktionen in einem externen Apparat besteht die Möglichkeit einer optimalen Temperatureinstellung und einer besseren Kontrolle des Zustandes des Katalysators (Deaktivierung, Zersetzung usw.).

Im untersuchten Konzept wird die Bereitstellung des Sauerstoffs mit der katalytischen Wirkung des Festbetts kombiniert. Der Sauerstoff ist in der gesamten Katalysatorschüttung anwesend. Über die Einstellung von Temperatur und Druck im System wird der Sauerstofffluss aus dem Feststoff an die Oberfläche, an der dann die chemischen Reaktionen mit den Teeren stattfinden, aktiviert.

Bei dieser Prozessweise werden die Systemtemperaturen so gewählt, dass der Teer an der Oberfläche des Katalysators kondensiert. Somit wird der direkte Kontakt der Teere mit dem aus dem Solid austretenden Sauerstoff gewährleistet und bei den entsprechenden Temperaturen zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt.

Zur reaktionskinetischen Charakterisierung des Sauerstoffausbaus aus einem Perowskit wurden TPD - Messungen (Temperatur - programmierte Desorption) zur Bestimmung der O₂ - Ausbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit durchgeführt.

Nach der Grundcharakterisierung der Sauerstoffträger mittels Magnetschwebewaage in „sauberen Gasen“ (Luft, Ar/H₂ und Synthesegas) wurden verschiedene Materialien für weitere Versuche mit gasförmigen Spurenstoffen (H₂S, KCl und HCl) eingesetzt, da diese Materialien eine gute Redox-Eigenschaft und Reversibilität besitzen.

Mit einem, auf den Ergebnissen der Laboruntersuchungen basierenden, entwickelten Reaktormodell wird der Prozess der katalytisch partiellen Oxidation polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in einem Festbettreaktor vorausberechnet und simuliert. Im Ergebnis der Modellierung werden die Wechselwirkungen der wesentlichen Haupteinflussgrößen abgebildet.

Auf Basis der mit dem Reaktormodell gewonnenen Daten wurden die Reaktoren zum Einsatz in der Versuchsanlage ausgelegt, konstruiert und gefertigt.

Laboruntersuchungen

Zur reaktionskinetischen Charakterisierung des Sauerstoffausbaus wurden TPD - Messungen (Temperatur - programmierte Desorption) zur Bestimmung der O_2 - Ausbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit mit „CSFM 5555“ durchgeführt. Es wurde eine definierte Probenmenge zunächst in einem Luftstrom mit Sauerstoff abgesättigt. Im Anschluss erfolgte die Aufheizung der Probe. Der während der Aufheizung desorbierende Sauerstoff wird über ein Signal quantitativ erfasst. Somit erhält man eine Desorptionstemperatur - O_2 - Mengen - Verteilung, woraus dann eine O_2 - Ausbaugeschwindigkeit als Funktion der Temperatur abgebildet wird.

In Abbildung 1 sind die Ausbaumenge als O_2 - Konzentration bezogen auf die Speichermasse und die eingestellten Temperatur während der TPD - Untersuchungen als Funktion der Zeit dargestellt.

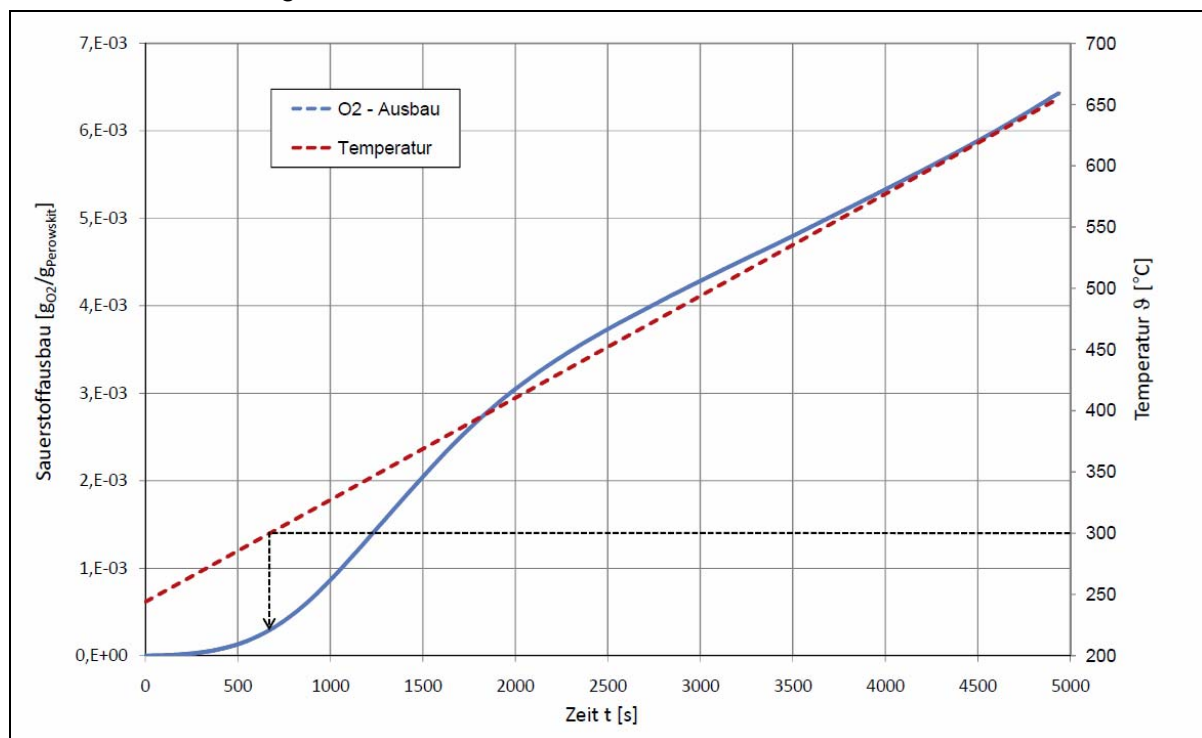


Abbildung 1: O_2 -Ausbau und Temperaturen während der TPD-Untersuchungen

Ab einer Temperatur von ca. 300 °C ist ein deutlicher Anstieg in der Funktion für den O_2 - Ausbau zu verzeichnen, d.h. ab dieser Temperatur beginnt der Reduktionsprozess. Die Maximaltemperatur lag während dieser Versuche bei 650 °C. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Sauerstoffausbau wird aus den TPD - Messungen der Temperaturbereich zwischen 300 °C und 343 °C betrachtet, da in diesem Bereich die Versuchsbedingungen denen für das Modell am ähnlichsten sind.

Der Ausbau des Sauerstoffs ist ein endothermer Prozess. Für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie stehen Ergebnisse aus Untersuchungen am IKTS zur Verfügung, welche sich eingehend mit dem Verhalten verschiedener Perowskite unter variierenden Betriebsparametern beschäftigt. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie wurde für den Prozesszyklus der Reoxidation der Materialien durchgeführt. Da der Sauerstoffeinbau wesentlich schneller abläuft als die Reduktion, wird für die Modellierung der Wärme- und Stofftransportprozesse ein mittlerer Wert von $\Delta_R h_{Red} = 200 \frac{kJ}{mol_{O_{xi}}}$ eingesetzt, wobei davon

ausgegangen wird, dass dieser Wert ausschließlich den chemischen Prozess des Freisetzens, aber nicht den Transport zur Oberfläche definiert.

Weiterhin wurden zyklische TG-Messungen der Sauerstoffträger mit Gaswechsel von Luft und Ar/H_2 durchgeführt. Ziel dieses Versuches war es, die Temperatur- und Formstabilität sowie Reversibilität der Proben zu überprüfen. Durch eine XRD-Analyse wurden die

Phasenänderungen der Proben nach den zyklischen Messungen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass alle Sauerstoffträger eine gute Reversibilität mit Gaswechsel von Luft und Ar/H₂ haben. Obwohl bei den Proben B3c und B4 in der ersten Voroxidationsphase fast kein Sauerstoff eingebaut wurde, zeigen sie in der Reoxidationsphase eine gute O₂-Einbaufähigkeit. Eine Übersicht über die zyklischen TG-Messungen der Sauerstoffträger in Luft und Ar/H₂ ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht über die zykl. TG-Messungen der Sauerstoffspeicher an Luft und Ar/H₂

Sauerstoffspeicher	Phase 1		Phase 2	Phase 3	Phase 4	XRD-Analyse (nach der Messung)
	Luft		Ar/H ₂	Luft	Ar/H ₂	
	mgO ₂ /g _{Probe}					
B1: Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O _{3-δ}	-7,29	+6,78	-81,49	+72,02	-69,08	Hauptphase: Sr ₃ Fe ₂ O ₇
B2: Ca _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{0,5} Mn _{0,5} O _{3-δ}	-8,28	+7,6	-64,41	+60,02	-56,75	Hauptphase: Sr ₃ Fe ₂ O ₇
B3: Sr ₃ Fe ₂ O _{6+δ}	-31,51	+18,75	-33,09	+32,81	-31,07	äußere Schicht: Sr ₃ Fe ₂ O ₇ Kern: Sr ₄ Fe ₃ O ₁₀
B3a: Sr _{2,25} Ca _{0,75} Fe ₂ O _{6+s}	-63,29	+17,73	-43,23	+36,17	-33,64	Hauptphase: Sr ₃ Fe ₂ O ₇ CaO, Ca(OH) ₂ und Fe
B3b: Sr _{1,5} Ca _{1,5} Fe ₂ O _{6+δ}	-43,91	+19,67	-41,26	+38,69	-34,41	Hauptphase: Ca ₂ Fe ₂ O ₅ Zusätzlich Ca(OH) ₂
B3c: Sr _{0,75} Ca _{2,25} Fe ₂ O _{6+δ}	-15,26	+0,39	-22,24	+24,55	-19,7	keine große Änderung Zusätzlich Fe
B4: Ca ₃ Fe ₂ O _{6+δ}	-13,84	+0,23	-54,45	+53,74	-30,78	keine große Änderung Zusätzlich Fe

Zusätzlich zu den Messungen unter Luft und Ar/H₂ wurden zyklische TG-Messungen der Sauerstoffspeicher mit Gaswechsel von Luft und Synthesegas und mit B1, B2 und Ilmenit (Fe₂O₃/TiO₂) mit gasförmigen Spurenstoffen (140 ppm H₂S, 1400 ppb KCl und 100 ppm HCl) durchgeführt. Die Messergebnisse zeigten, dass im Vergleich zu den Versuchen in „sauberen Gasen“ eine stärkere Karbonatisierung des B1 bei allen Spurenstoffen und des B2 bei H₂S sowie KCl verursacht wurde. Besonders hat B1 unter KCl-Zugabe eine schlechte O₂-Ausbaufähigkeit in der ersten reduzierenden Phase. Auf Ilmenit haben die Spurenstoffe einen sehr geringen Einfluss.

Reaktormodell

Mit dem Einsatz eines kombinierten Katalysator - Sauerstoffträger - Systems sind die Voraussetzungen

- Einsatz von Sauerstoff,
- gezielte Verteilung des Sauerstoffs im Reaktionsvolumen und
- Steuerung des Prozesses bzgl. Temperaturen und Konzentrationen über die Lauflänge der Reaktionen im Festbettreaktor.

für den Prozessablauf realisierbar. D.h. der für die Reaktionen der partiellen Oxidation der Kohlenwasserstoffe benötigte Sauerstoff wird direkt am Katalysator im gesamten Reaktionsvolumen bereitgestellt. Das Katalysator-Sauerstoffträger-System besteht im Reaktormodell aus einem Wabenkörper (sechseckig), welcher als Monolith im Reaktor angeordnet ist. In Abbildung 2 sind die Masse- und Energie- bzw. Enthalpieströme zur Aufstellung der Bilanzen für den Reaktor mit integriertem Katalysator - Sauerstoffträger schematisch dargestellt.

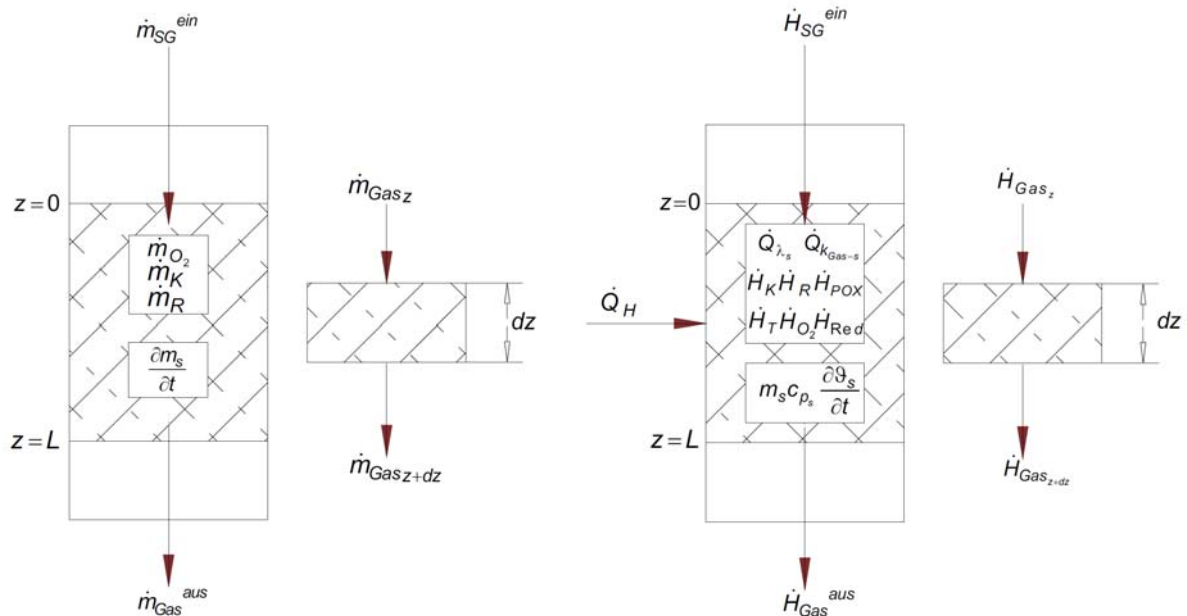


Abbildung 2: Masse- und Energiebilanz im Gas - Katalysator - Sauerstoffträger - System

Die Gleichungen für die Masse- und Energiebilanzen lauten:

Massebilanz solide Phase:

$$m_s(t) = m_s^0 + \int_0^t \dot{m}_K(t) \cdot dt - \int_0^t \dot{m}_{O_2}(t) \cdot dt - \int_0^t \dot{m}_R(t) \cdot dt$$

Energiebilanz solide Phase:

$$m_s \cdot c_{p_s} \cdot \frac{\partial \vartheta_s}{\partial t} = \dot{Q}_{\lambda_s} + \dot{Q}_{K_{Gas-s}} + \dot{Q}_H + \dot{H}_{Red} - \dot{H}_{O_2} - \dot{H}_R + \dot{H}_{POX} + \dot{H}_K + \dot{H}_T$$

Massebilanz fluide Phase:

$$0 = \dot{m}_{Gas}^{ein} - \dot{m}_K + \dot{m}_R - \dot{m}_{Gas}^{aus}$$

Energiebilanz fluide Phase:

$$0 = \dot{H}_{Gas}^{ein} - \dot{H}_K - \dot{Q}_{K_{Gas-s}} - \dot{H}_{Gas}^{aus}$$

Mit dem aufgestellten Reaktormodell können neben der Beschreibung des Kondensationsvorganges der Teere auf der Solidoberfläche die Temperatur- und Konzentrationsprofile in der fluiden und soliden Phase berechnet und abgebildet werden. Im vorliegenden Beitrag werden ausgewählte Resultate abgebildet und dokumentiert.

In Abbildung 3 sind die Temperaturverläufe im Solid über der Schütthöhe in Durchströmungsrichtung als Funktion der Betriebszeit aufgetragen.

Der Feststoff wird bei kontinuierlichem Durchströmen mit Brenngas langsam aufgewärmt. Nach einer Betriebszeit von 1250 s werden in den oberen Schichten (Gaseintritt) ca. 510 °C erreicht und am unteren Ende der Schüttung erreicht die Solidtemperatur einen Wert von 350 °C. Das Brenngas kühlt sich zu diesem Zeitpunkt über der Schütthöhe in Durchströmungsrichtung von 600 °C auf 430 °C ab.

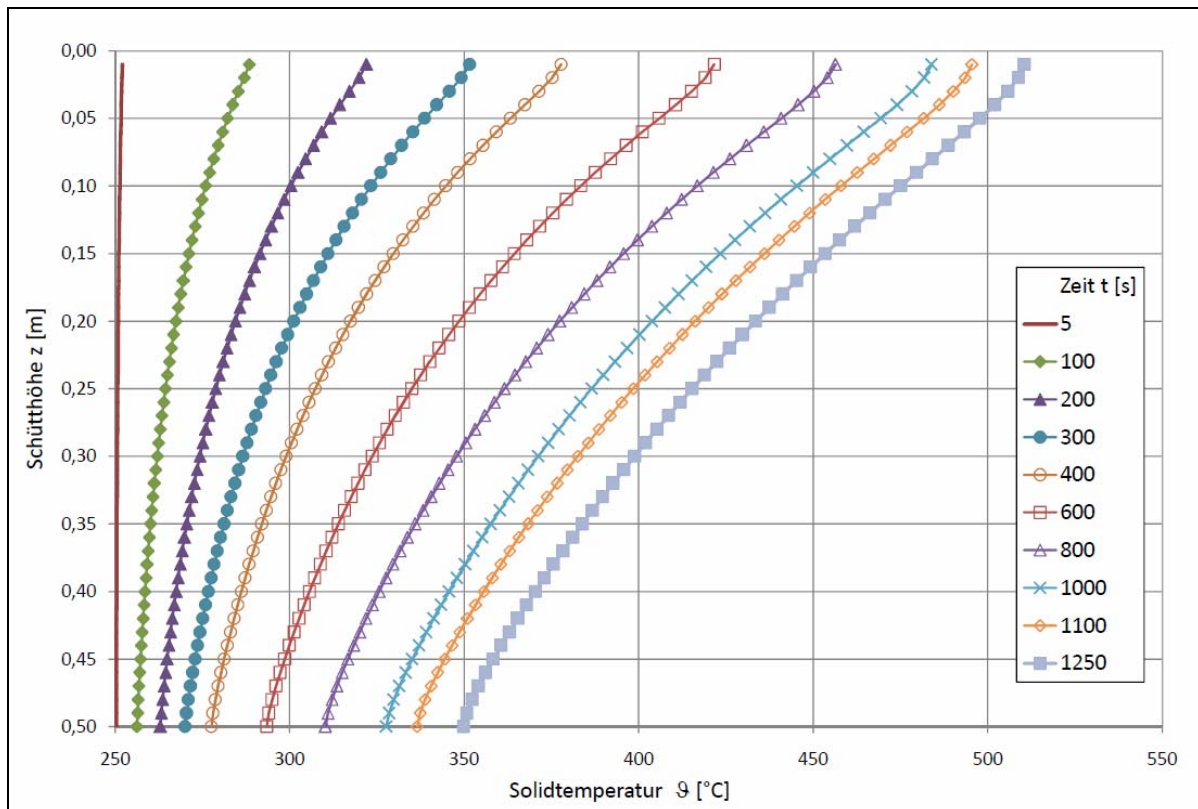


Abbildung 3: Solidtemperaturen über der Schütthöhe als Funktion der Betriebszeit

Die zeitlimitierende Größe für einen Zyklus der Reduktion des Feststoffes ist die Sauerstoffmenge im Solid. In Abbildung 4 ist die Abnahme des Sauerstoffgehalts im Feststoff in einem Volumenelement als Funktion der Zeit und der Schütthöhe des Feststoffes im Reaktor unter den in Abbildung 3 abgebildeten Temperaturverhältnissen aufgetragen.

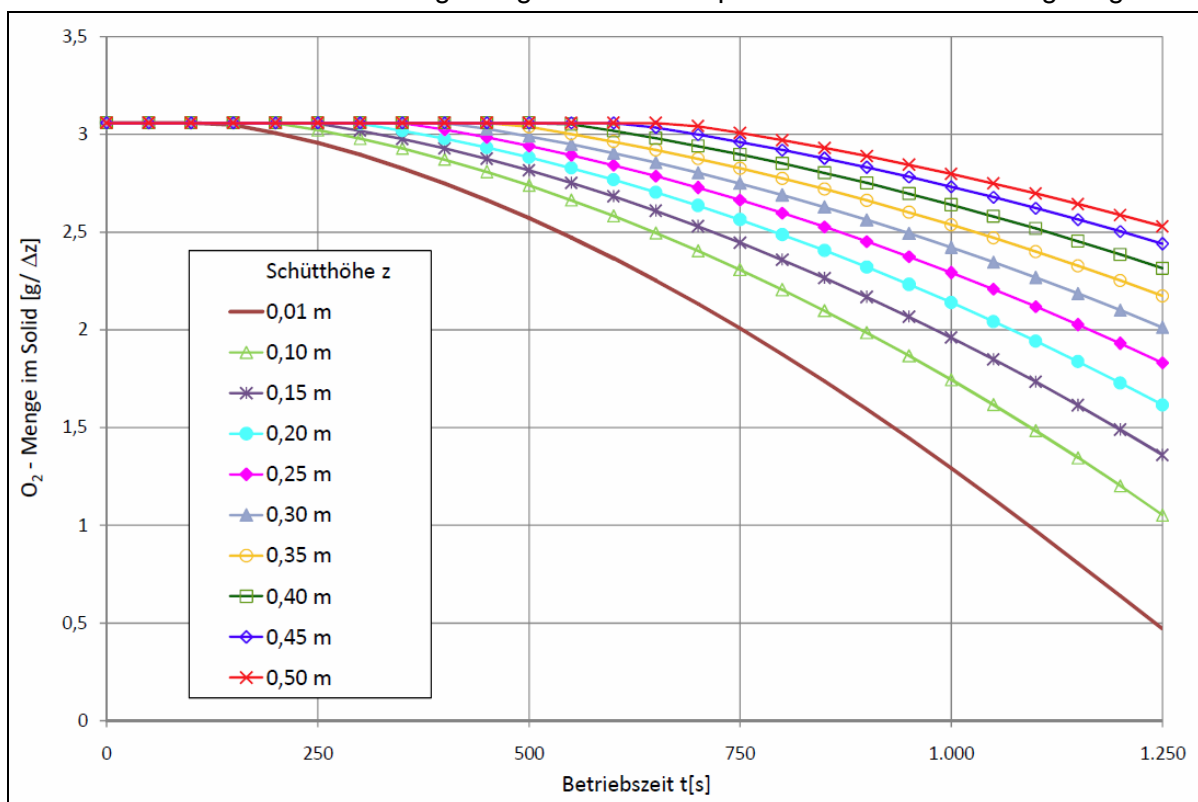


Abbildung 4: Sauerstoffmenge im Solid als Funktion der Betriebszeit und der Schütthöhe

Auf Basis der Ergebnisse der TPD - Messungen wurde für die Modellberechnung festgelegt, dass der Sauerstoffausbau ab einer Solidtemperatur von 300 °C beginnt und die effektive Reduktionsgeschwindigkeit dann in Abhängigkeit von der Temperatur linear ansteigt. Die Temperatur von 300 °C wird nach einer Betriebszeit von 135 s in den obersten Schichten der Schüttung (0,01 m) erreicht. Bis zu diesem Zeitpunkt wird zunächst kontinuierlich Teerkondensat auf den Wänden der Katalysatorwaben abgeschieden. Mit dem ausgebauten Sauerstoff wird dann ein Teil des auf der Feststoffoberfläche vorhandenen Kondensats in die Produkte CO und H₂ umgesetzt. Die Zunahme der Stärke der Kondensatschicht wird mit Einsetzen der Reaktion und mit Fortschreiten der Betriebszeit deutlich vermindert. Im weiteren Verlauf wird die Kondensatschichtstärke auf einem konstanten Niveau gehalten, d.h. es wird soviel Sauerstoff aus dem Solid ausgebaut, welcher für die Umsetzung des neu anfallenden Kondensats benötigt wird. Im weiteren Betrieb nimmt die Temperatur im Solid weiter zu, so dass der Massestrom des ausgebauten Sauerstoffs ansteigt. Die Stärke der Kondensatschicht wird verringert.

Experimente

Auf Basis der mit dem Reaktormodell gewonnenen Ergebnisse wurden die Reaktoren zum Einsatz in der Versuchsanlage zur Aufbereitung der Brenngase ausgelegt. Mit Hilfe eines Entwurfs zum Versuchsplan wurden die Details im Aufbau der Reaktoren diskutiert. Wesentlich waren hier die Bestimmung der Gasqualität während der Versuche und die Beprobung der Perowskitschüttung nach einer Versuchskampagne. Der Aufbau der einzelnen Reaktoren ermöglicht die Entnahme der Keramikschüttung, ohne die Ordnung dieser zu beeinflussen. Insgesamt werden drei dieser Reaktoren in den Gesamtaufbau integriert. Jeder Reaktor kann mit Prozessgas von oben nach unten und von unten nach oben durchströmt werden. Zur Regeneration mit Luft wird der Reaktor von oben nach unten durchströmt. In der Abluft wird der O₂-Gehalt bestimmt, um die erfolgreiche Regeneration erkennen zu können. Jeweils am Prozessgasein- und -austritt sind Probenahmestellen für die Messung der Gasqualität, der Temperatur und des Druckes angeordnet. In Abbildung 5 ist die Versuchsanlage abgebildet.



Abbildung 5: Versuchsanlage zur Erprobung der katalytisch partiellen Oxidation von Teeren mit einem kombinierten Katalysator-Sauerstoffträgersystem

Zusammenfassung

Bei der Vergasung von fester Biomasse wird ein Brenngas erzeugt, welches in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse und der verwendeten Vergasungstechnologie verschiedene höher molekulare Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlich hohen Konzentrationen enthält. Diese Gaskomponenten, auch als Teere bezeichnet, müssen vor einer Nutzung, z.B. in einem Verbrennungsmotor, aus dem Gas eliminiert werden.

Im Beitrag wurde ein Verfahrenskonzept basierend auf einer chemischen Methode, der partiellen Oxidation der Teere, vorgestellt. Hauptschwerpunkt lag auf der Entwicklung eines kombinierten Katalysator-Sauerstoffträgersystems.

Nach einer Grundcharakterisierung der Sauerstoffträgermaterialien wurden diese mittels Laboruntersuchungen in TPD- und TG-Messungen hinsichtlich ihres Verhaltens beim Sauerstoffausbau und -einbau in „sauberen Atmosphären“ und unter Einsatz von teerbeladenem Synthesegas versetzt mit Spurenstoffen an H_2S , KCl und HCl untersucht.

Es wurde ein Reaktormodell entwickelt, mit dem es möglich ist, Temperatur- und Konzentrationsprofile unter Variation verschiedener Prozessparameter und der Anlagenkonfiguration abzubilden.

Die Idee, welche mit der Anwendung eines kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystems verfolgt wurde, war zum einen die Bereitstellung des Sauerstoffs direkt am Katalysator gleichmäßig verteilt im gesamten Reaktionsraum und des weiteren ausschließlich einen Kontakt zwischen dem Teer und dem Sauerstoff zu realisieren, um so Verbrennungsreaktionen mit dem Permanentgas zu vermeiden. Dies gelingt, indem im System solche Temperaturverhältnisse eingestellt werden, bei denen der Teer aus der Gasphase heraus auf der Oberfläche des Feststoffs kondensiert.

Im Ergebnis der Modellierung konnte die positive Aussage getroffen werden, dass diese Idee umsetzbar ist. Es gelingt den Teer nach seiner Kondensation auf der Feststoffoberfläche partiell mit dem durch das Katalysator - Sauerstoffträger - System bereitgestellten Sauerstoff in CO und H_2 umzusetzen und somit die Teerkonzentration im Brenngas auf einen Wert von nahezu Null zu minimieren, sowie den Heizwert des Brenngases zu erhöhen bzw. auf einem konstanten Niveau zu halten.

Mit den Ergebnissen und den für die Reaktormodellierung getroffenen Annahmen erscheint auch eine Umsetzung vor dem Hintergrund der wirtschaftlichen und technologischen Machbarkeit als praktikabel.

Die Gültigkeit der Aussagen, welche im Ergebnis der Berechnungen mit diesem Modell getroffen wurden, muss mit experimentellen Untersuchungen geprüft und ggf. muss das Reaktormodell modifiziert werden.

Danksagung

Die vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen folgender Förderprojekte durchgeführt.

- *Entwicklung und Erprobung eines kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystems zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung mittels der partiellen Oxidation*; gefördert durch die Friedrich-und-Elisabeth-Boysen-Stiftung; FZ: Kz. BOY08-Nr.58 (04/2009 bis 03/2011)
- *Verbundvorhaben Entwicklung und Erprobung eines kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystems zur Aufbereitung teerhaltiger Brenngase aus der Biomassevergasung mittels der partiellen Oxidation*; gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt; FZ: 27087; (Laufzeit Projektphase I und II: 09/2009 bis 06/2013)

Für die finanzielle Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken wir uns recht herzlich.